

Funktionale Koordinationspolymere und MOFs
aus Reaktionen der Lanthanide und des
Bariums mit Azol-Liganden

—

Synthese und Charakterisierung mit dem
Fokus der Strukturbestimmung anhand von
Röntgenpulverbeugungsdaten

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

vorgelegt von
M.Sc. Jens-Christoph Rybak

aus Berlin

Würzburg 2012

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit

Prof. Dr. Klaus Müller-

1. Gutachter: _____ Buschbaum

Prof. Dr. Holger

2. Gutachter: _____ Braunschweig

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

Prof. Dr. Klaus Müller-

1. Prüfer: _____ Buschbaum

Prof. Dr. Holger

2. Prüfer: _____ Braunschweig

Prof. Dr. Volker Engel

3. Prüfer: _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

Zusammenfassung

Die hier vorliegende Arbeit behandelt die Darstellung und Charakterisierung von Koordinationspolymeren und MOFs der Lanthanide und des Bariums mit verschiedenen, azolischen, N-Heterozyklen. Es können insgesamt 18 neue organisch-anorganische Hybridmaterialien sowie eine Reihe von co-dotierten Verbindungen präsentiert werden. Neben der strukturellen Charakterisierung dieser Materialien anhand von Röntgenpulverbeugungsdaten steht die Betrachtung der thermischen und photolumineszenzspektroskopischen Eigenschaften im Fokus.

Die Lanthanide von La bis Lu, mit den Ausnahmen Eu und Pm ergeben durch Reaktion mit 1*H*-1,2,3-Triazol die Reihe der isotypen dichten 3D-MOFs $\mathbb{3}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$. Die photolumineszenzspektroskopische Untersuchung dieser Verbindungen offenbart eine große Bandbreite verschiedener Lumineszenzphänomene inklusive eines so erstmals beobachteten intrinsischen *inner-filter*-Effektes der Ln^{3+} -Ionen. Die Strukturen dieser isotypen Reihe von Verbindungen wurden anhand von Röntgenpulverbeugungsdaten gelöst und verfeinert. Ein 2D-Polymorph dieser Verbindungen, $\mathbb{2}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$, wird für Ln = Sm, Tb beschrieben und anhand von Einkristallbeugungsdaten charakterisiert.

Die Reaktion von Eu mit 1*H*-Benzotriazol ergibt das 1D-Koordinationspolymer $\mathbb{1}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$, welches das erste Beispiel eines zweiwertigen Seltenerd-benzotriazolats darstellt. Die Analyse der thermischen Eigenschaften dieser Verbindung weist auf die Umwandlung in das 3D-MOF $\mathbb{3}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ hin, dessen Struktur ebenfalls aus Röntgenpulverbeugungsdaten bestimmt wurde.

Die Untersuchung der Photolumineszenzeigenschaften der Verbindungen der Mischkristallreihe $\mathbb{3}[\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$, welche aus Reaktionen der salzartigen Hydride BaH_2 und EuH_2 mit Imidazol dargestellt wurden, zeigen, dass die Synthese lumineszenter MOFs durch Co-Dotierung nicht lumineszenter Netzwerke mit geeigneten Lumineszenzcentren möglich ist. Die Struktur dieser Materialien wurde anhand der undotierten Verbindung $\mathbb{3}[\text{BaEu}(\text{Im})_2]$ aus Röntgenpulverbeugungsdaten bestimmt.

Die strukturelle Charakterisierung von Materialien anhand von Röntgenpulverbeugungsdaten nimmt einen besonderen Stellenwert innerhalb dieser Arbeit an. Es wird ein Verfahren präsentiert, das über Indizierung des Diffraktogramms, Intensitätsextraktion und Strukturlösung über *charge-flipping*-Methoden eine Möglichkeit darstellt *ab initio*

die Struktur eines unbekanntes Materials ausschließlich anhand von Röntgenpulverbeugungsdaten zu bestimmen. Des Weiteren wird aufgezeigt, wie die Strukturen dieser Materialien, mit einem hohen Anteil schwach streuender Leichtatome, durch die Verwendung von *rigid body constraints* verfeinert werden können. Die Strukturlösungen von $\mathbb{3}[\text{Ga}(\text{Tz})_2]$, $\mathbb{3}[\text{Sr}(\text{Im})_2]:\text{Ce}$ und $\mathbb{3}[\text{Yb}(\text{Im})_3]\text{ImH}$ aus Röntgenpulverbeugungsdaten stellen weitere Beispiele für die erfolgreiche Anwendung der im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Methode dar.

Abstract

This thesis deals with the synthesis and characterization of coordination polymers and MOFs of the lanthanides and barium with different azolic N-heterocycles. A total of 18 new organic-inorganic hybrid materials, as well as a series of co-doped compounds is presented. Besides the structural characterization of these materials from X-ray diffraction powder data, the focus of the investigations is on the thermal and photoluminescence spectroscopic properties.

The lanthanides La – Lu, except Eu and Pm, can be reacted with 1*H*-1,2,3-triazole to give the series of the isotypic dense 3D-MOFs $\mathbb{3}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$. Investigation of the photoluminescence properties of these compounds reveals a broad range of different luminescence phenomena, including the first observation of an intrinsic inner-filter effect of the Ln^{3+} -ions. The structure of this isotypic series of compounds was solved and refined from X-ray powder diffraction data. A 2D-polymorph of these compounds $\mathbb{2}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$, is observed for Ln = Sm, Tb and was characterized by single crystal data.

The reaction of Eu with 1*H*-benzotriazole yields the 1D-coordination polymer $\mathbb{1}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$, which is the first example of a divalent rare earth benzotriazolate. Analysis of the thermal properties reveals the transformation to the 3D-MOF $\mathbb{3}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ at higher temperatures. The structure of this material was also solved from X-ray powder diffraction data.

Investigation of the photoluminescence properties of the co-doped compounds $\mathbb{3}[\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$, which were obtained from reaction of the salt-like hydrides BaH_2 and EuH_2 with imidazole, show that the synthesis of luminescent MOF materials by co-doping of non-luminescent networks with luminescence centers is possible. The structure of these materials was solved from X-ray powder diffraction data of the undoped compound $\mathbb{3}[\text{BaEu}(\text{Im})_2]$.

Structural characterization of materials from X-ray powder diffraction data is an important aspect of this thesis. A method is presented, which allows, by indexing a diffractogram, intensity extraction and structure solution by charge flipping, to solve the structure of a material, *ab initio*, from X-ray powder diffraction data exclusively. Moreover it is shown how to refine structures with a high amount of weakly scattering atoms, using rigid body constraints. The structure solutions of $\mathbb{3}[\text{Ga}(\text{Tz})_2]$, $\mathbb{3}[\text{Sr}(\text{Im})_2]:\text{Ce}$ and

$\mathbb{3}[\mathbf{Yb}(\mathbf{Im})_3]\mathbf{ImH}$ from X-ray powder diffraction data are further examples for the successful application of the method presented within this thesis.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum danke ich für die Überlassung eines interessanten Forschungsthemas, die Gewährung von Freiheiten bezüglich des Setzens eigener Schwerpunkte innerhalb desselben und für die gute fachliche Betreuung während der Anfertigung dieser Doktorarbeit. Des Weiteren möchte ich mich für die herzliche Aufnahme in den Arbeitskreis, das stets gute und freundschaftliche Miteinander und sein Engagement auch über die Zeit meiner Anstellung hinaus bedanken.

Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Herrn Prof. Dr. Volker Engel möchte ich für seine Bereitschaft danken, sich als dritter Prüfer für mein Promotionskolloquium zur Verfügung zu stellen.

Dank gebührt außerdem meinen Kollegen Dr. Alexander Zurawski, Dr. Christoph Höller, Fabian Schönfeld, Philipp Matthes, Larissa Meyer, Nicole Dannenbauer und Franziska Brede für Unterstützung, Hilfe, Rat und vor allem eine wunderbare freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.

Auch allen anderen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie der Uni Würzburg, sowie des Lehrstuhls für Anorganische Festkörperchemie des Departments Chemie und Biochemie der LMU München möchte ich für diverse Hilfestellungen, die Übernahme von Messtätigkeiten und die Schaffung eines kollegialen Arbeitsumfeldes danken.

Besonderer Dank geht an Dr. Marcus Tegel für seine Einführung in die Arbeit mit Röntgenpulverbeugungsdaten und die unentgeltliche Zurverfügungstellung und konsequente Weiterentwicklung der von Topas Academic verwendeten Steuerdateien.

Larissa Meyer möchte ich noch einmal besonders dafür danken, dass ich auf sie als Ansprechpartnerin nach dem Ende meiner Tätigkeit am Institut für Anorganische Chemie jederzeit zählen konnte und sie mit meinen vielen kleinen Hilfesuchen belästigen durfte.

Meinen Freunden und meiner Familie danke ich für die Unterstützung im persönlichen Bereich, auch schon während des Studiums, insbesondere meinen Eltern, die den ganzen Spaß schlussendlich bezahlt haben.

Lilli, dir danke ich für alles, nicht nur für die Korrektur dieser Arbeit in Bezug auf Rechtschreibfehler und Grammatik.

Vincent, danke dass du nur ein einziges Mal den *reset*-Knopf gedrückt hast, während ich an dieser Arbeit geschrieben habe :o)

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung	- 10 -
B	Allgemeiner Teil	- 18 -
	1. Experimentelle Methoden.....	- 18 -
	1.1. Glasampullen	- 18 -
	1.2. Handschuhkästen.....	- 20 -
	1.3. Vakuumanlage	- 21 -
	1.4. Öfen.....	- 22 -
	1.5. Aufreinigung der Rohprodukte	- 23 -
	1.6. Verwendete Chemikalien.....	- 24 -
	2. Analytische Methoden.....	- 26 -
	2.1. Röntgenbeugungsmethoden	- 26 -
	2.1.1. Einkristallstrukturanalyse.....	- 27 -
	2.1.2. Pulverdiffraktometrie.....	- 30 -
	2.2. Differenzielle Thermoanalyse und Thermogravimetrie.....	- 31 -
	2.3. Schwingungsspektroskopie.....	- 32 -
	2.4. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen und EDX.....	- 34 -
	2.5. Elementaranalyse.....	- 35 -
	2.6. Photolumineszenzspektroskopie	- 35 -
	2.7. ¹⁵¹ Eu-Mößbauer-Spektroskopie	- 36 -
	3. Strukturlösungen aus Röntgenpulverbeugungsdaten.....	- 38 -
	3.1. Indizierung	- 38 -
	3.2. Zellverfeinerung und Intensitätsextraktion nach Pawley	- 40 -
	3.3. Strukturlösung durch <i>charge flipping</i>	- 41 -
	3.4. Strukturmodellierung.....	- 45 -
	3.5. Verfeinerung nach der Rietveld-Methode	- 51 -
C	Spezieller Teil	- 53 -
	1. Verbindungen mit den Liganden 1 <i>H</i> -1,2,3- und 1 <i>H</i> -1,2,4-Triazol	- 53 -

1.1.	Synthese und Charakterisierung der Lanthanid-1,2,3-Triazolate- ${}^2_{\infty}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$ (α -Form, Ln = Sm, Tb)	53 -
1.1.1.	Synthese.....	54 -
1.1.2.	Strukturelle Charakterisierung.....	55 -
1.2.	Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften der Lanthanid-1,2,3-Triazolate ${}^3_{\infty}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$ (β -Form, Ln = La – Lu außer Pm, Eu)	60 -
1.2.1.	Synthese.....	61 -
1.2.2.	Strukturelle Charakterisierung.....	62 -
1.2.3.	Thermische Eigenschaften	75 -
1.2.4.	Photolumineszenzeigenschaften	77 -
1.3.	Strukturelle Charakterisierung des Gallium-1,2,4-Triazolates ${}^3_{\infty}[\text{Ga}(\text{Tz})_3]$	84 -
2.	Verbindungen mit dem Ligand 1 <i>H</i> -Benzotriazol – Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften der Europiumbenzotriazolate ${}^1_{\infty}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ und ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$	91 -
2.1.	${}^1_{\infty}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$	92 -
2.1.1.	Synthese.....	92 -
2.1.2.	Strukturelle Charakterisierung.....	92 -
2.1.3.	UV/VIS-Spektroskopische Untersuchung.....	96 -
2.2.	Thermische Eigenschaften der Europiumbenzotriazolate.....	99 -
2.3.	${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$	102 -
2.3.1.	Synthese.....	103 -
2.3.2.	Strukturelle Charakterisierung.....	104 -
2.3.3.	${}^{151}\text{Eu}$ -Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen	110 -
3.	Verbindungen mit dem Ligand Imidazol.....	112 -
3.1.	Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften von ${}^3_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$	113 -
3.1.1.	Synthese.....	113 -
3.1.2.	Strukturelle Charakterisierung.....	114 -
3.1.3.	Thermische Eigenschaften	122 -
3.2.	Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften der Mischkristallreihe ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ($x = 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2$).....	124 -
3.2.1.	Verwendung der Hydride BaH_2 und EuH_2 als Edukte in der Imidazolatsynthese und pulverdiffraktometrische Charakterisierung Reaktionsprodukte.....	124 -
3.2.2.	Synthese.....	125 -
3.2.3.	Strukturelle Charakterisierung.....	127 -

3.2.4.	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung.....	- 127 -
3.2.5.	Photolumineszenzeigenschaften	- 130 -
3.3.	Strukturelle Charakterisierung weiterer Lanthanid- und Erdalkalimetall Imidazolate -	134
	-	
3.3.1.	Strukturelle Charakterisierung von ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3]\text{ImH}$	- 134 -
3.3.2.	Strukturelle Charakterisierung von ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]:\text{Ce}$	- 141 -
4.	Schwingungsspektroskopische Analyse.....	- 146 -
D	Zusammenfassung und Ausblick	- 148 -
	Anhang.....	- 153 -
	Anhang 1: Synthesevorschriften und Analyseergebnisse	- 153 -
	Anhang 2: Pulverdiffraktometrische Untersuchungen	- 165 -
	Anhang 3: Lage- und Auslenkungsparameter	- 170 -
	Anhang 4: DTA/TG-Untersuchungen.....	- 195 -
	Anhang 5: Photolumineszenzspektroskopie	- 198 -
	Anhang 6: IR-Spektroskopie	- 204 -
	Literaturverzeichnis.....	- 210 -

A Einleitung

Seit Ende der 1990er Jahre gerät eine Klasse von Verbindungen immer stärker in den Fokus des wissenschaftlichen Interesses: die sogenannten „*Metal Organic Frameworks*“, oder kurz MOFs (siehe Abb. 1): Hybridmaterialien, bestehend aus einem anorganischen Bestandteil, meist in Form von Metallkationen oder Metallclustern, auf der einen, und verschiedensten organischen Molekülen auf der anderen Seite.

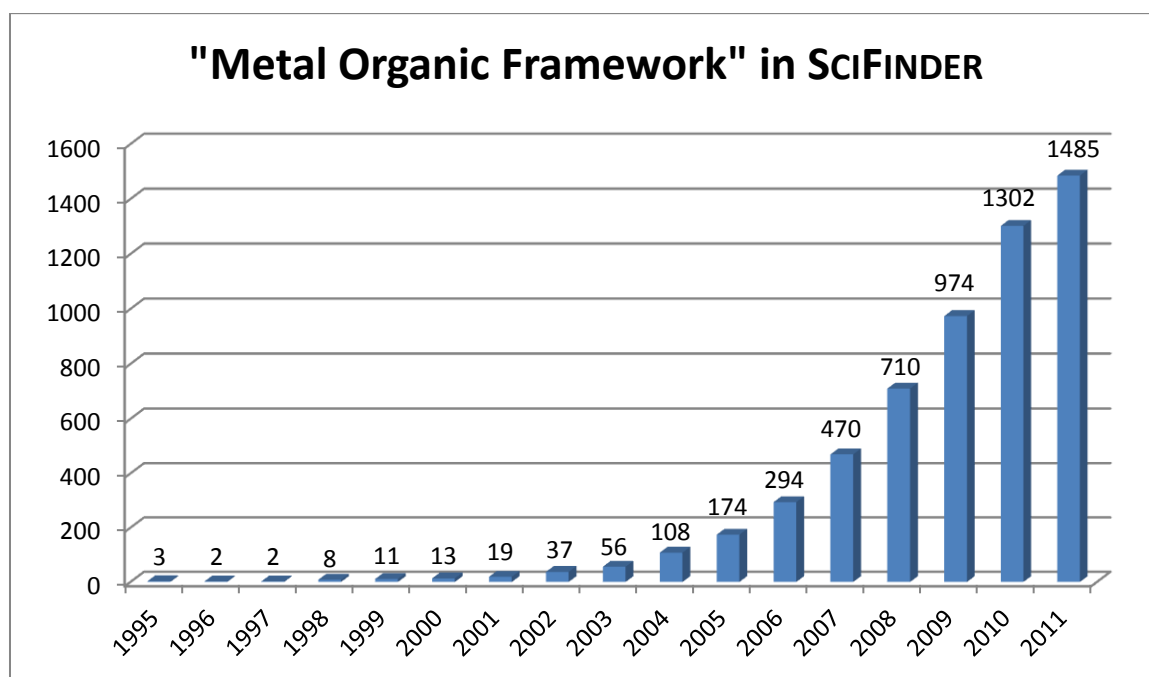


Abbildung 1: Anzahl der in der SciFinder-Datenbank gelisteten wissenschaftlichen Fachpublikationen welche das Schlagwort „Metal Organic Framework“ enthalten.¹

Gemeinsames Merkmal dieser Verbindungen ist dabei eine ein-, zwei- oder dreidimensionale Verknüpfung der Metallzentren durch organische Donor-Liganden (siehe Abb. 2). Es entstehen polymere, quasi unendliche Strukturen, weshalb man auch oft die Bezeichnung „Koordinationspolymere“ zur Beschreibung dieser Verbindungsklasse verwendet. Die Begriffe „MOF“ und „Koordinationspolymer“ werden oft synonym behandelt [1a]), eine eindeutige Festlegung existiert nicht. Erst 2013 soll eine bindende Konvention von der IUPAC veröffentlicht werden [1b)].

¹ Stand 07. 08. 2012, Auswertung anhand von 6954 doublettenbereinigten Suchergebnissen, welche die Suchfunktion anhand des Begriffes „Metal Organic Framework“ über Stichwort- und Textsuche finden konnte.

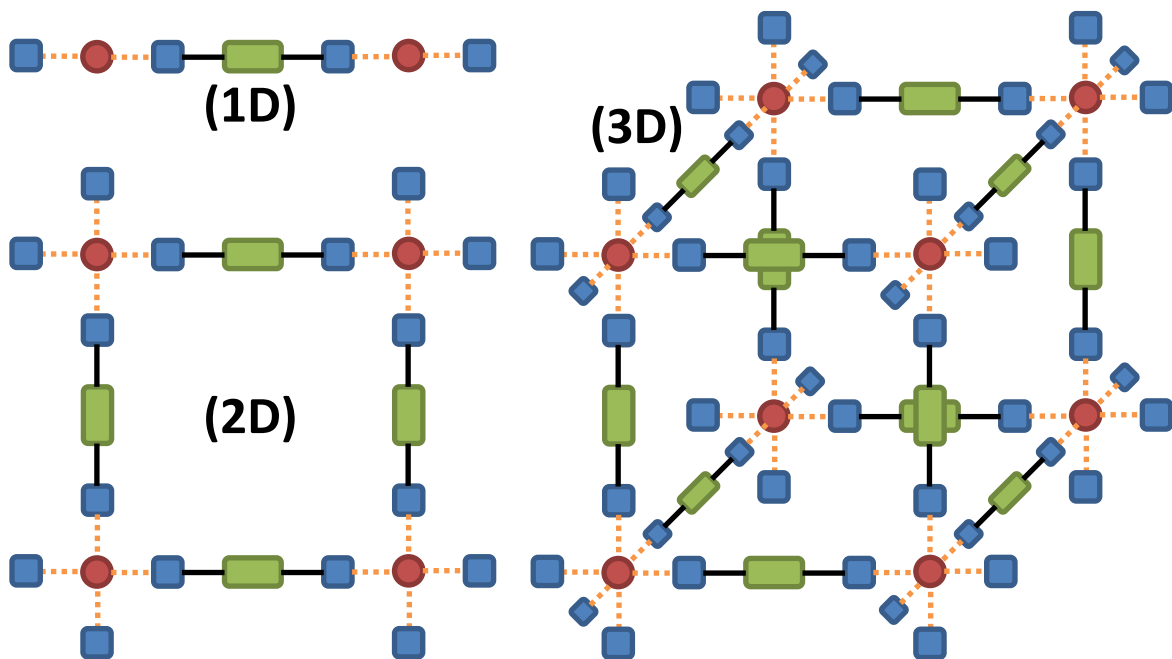


Abbildung 2: Schematische Darstellung von 1D-, 2D- und 3D-Koordinationspolymeren. Die Metallzentren sind als rote Kreise, die organischen Liganden durch grüne Rechtecke mit blauen Quadraten als Donorgruppen dargestellt. Schwarze Linien kennzeichnen die kovalenten Bindungen innerhalb des Liganden, während die orange gestrichelten Linien koordinative Bindungen zwischen Liganden und Metallzentren darstellen.

Die so gebildeten Verbindungen weisen eine außerordentliche strukturelle Vielfalt auf, welche von einfachen kubischen Strukturen mit gut zugänglichen Hohlräumen wie in MOF-5 [2], einem der prominentesten Vertreter der Materialklasse der *Metal Organic Frameworks*, bis zu komplexen dichten Strukturen wie beispielsweise der der in dieser Arbeit vorgestellten Lanthanid-1,2,3-Triazolate reicht (siehe Abb. 3).

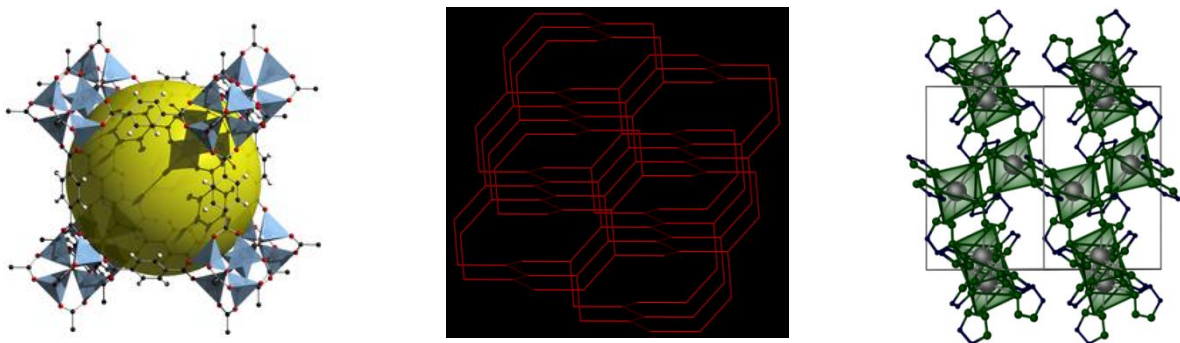


Abbildung 3: Ein Ausschnitt aus der Struktur von MOF-5 (ZnO_4 -bdc) mit gelb gekennzeichnetem Hohlraum² (links) lässt sich ohne Vereinfachung der Darstellung das Erkennen der zugrundeliegenden einfachen kubischen Topologie zu. Die Topologie der Kristallstruktur der β -Ln(Tz*)₃ (mitte), einer dichten Struktur, kann von einem Wells'schen (10,3)-b-Netz abgeleitet werden und ist für das ungeübte Auge nicht auf den ersten Blick anhand der Darstellung der Kristallstruktur (rechts) zu erkennen.

² Bildnachweis: Tony Boehle, Wikimedia Commons, gemeinfrei veröffentlicht, URL: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/7/74/IRMOF-1_wiki.png/241px-IRMOF-1_wiki.png aufgerufen am 24.11.2012

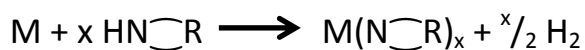
Maßgeblich initiiert durch die Arbeiten von R. ROBSON *et al.* [3] und vorangetrieben durch die Forschung der Arbeitsgruppen um S. KITAGAWA [4], O. M. YAGHI [5] und G. FÉREY [6] beschäftigt sich heute eine Vielzahl von Wissenschaftlern auf der ganzen Welt mit der Erforschung dieser metallorganischen Gerüstverbindungen und ihrer Eigenschaften. Die verschiedenen Forschungsarbeiten weisen dabei eine enorme Diversität an Interessenschwerpunkten auf: Neben der Synthese und Charakterisierung [7] dieser Materialien stehen Eigenschaftsuntersuchungen vor allem in den Bereichen Gasspeicherung [8] und -trennung [9] und heterogene Katalyse [10] im Vordergrund. Für verschiedene multifunktionale MOFs wird auch eine potentielle Anwendung als Sensormaterial [11] diskutiert. Verschiedene Übersichtsartikel [12] und themenbezogene Ausgaben unterschiedlicher Zeitschriften [13] geben einen guten Einblick in die Entwicklung und den aktuellen Stand der Forschung auf dem Gebiet der *Metal Organic Frameworks*. Eine gewisse wirtschaftliche Relevanz dieser Materialklasse zeigt sich darin, dass beispielsweise die Firma BASF unter den Produktgruppennamen BASOCUBE und BASOLITE verschiedene MOFs mit einem Produktionsumfang von mehreren Tonnen pro Jahr vertreibt [14a)]. Eine Hauptanwendung dieser im industriellen Maßstab vertriebenen MOFs liegt in der Verwendung als Speichermaterial für Brenngase wie Methan oder Propan. Gasbehälter, welche mit den entsprechenden Materialien gefüllt werden, können unter gleichen Druckbedingungen mehr Gas aufnehmen, als im leeren Zustand [14b)].

Bei der Synthese neuer MOF-Materialien und der Untersuchung ihrer Eigenschaften spielt die Porosität als zentrales Merkmal oftmals eine vorherrschende Rolle. Verbindungen dieser Materialklasse weisen aber auch interessante Eigenschaften auf, welche sich nicht ursächlich aus der Porosität als zwingend zugrundeliegender Eigenschaft ergeben. Dazu zählt auch die Lumineszenz von MOFs. Sie beruht nicht auf der Porosität des Materials und kann auch bei sog. „dense MOFs“ [15] auftreten. Die Lumineszenz von Koordinationspolymeren kann dabei ligandenbasiert sein [16], durch *charge transfer*-Prozesse zwischen Ligand und Metall verursacht werden [17], oder, bei porösen Materialien, auch durch die Einlagerung einer lumineszenten Gastspezies, wie Lanthanidionen oder Fluoreszenzfarbstoffen, entstehen [18]. In den meisten Fällen wird die Lumineszenz jedoch durch das Vorhandensein von Lanthanidionen (Ln^{3+}) bedingt [19]. Ein bekanntes Beispiel für ein solches Material stellt das MIL-78 (*Matériaux Institut Lavoisier*) dar.

sier no. 78), $M((C_6H_3)-(CO_2)_3)$, $M = Ln, Y$, $Ln = Eu, Tb, Dy$, dar [20], welches je nach vorliegendem Lanthanidion rote (Eu), grüne (Tb) oder blaue (Dy) Lumineszenz bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht zeigt. Eine große Anzahl weiterer Beispiele lumineszenter MOF-Materialien sind bekannt [19, 21-23], darunter viele, die aufgrund einer ebenfalls vorhandenen Porosität der Struktur Multifunktionalität aufweisen und beispielsweise, wie eingangs erwähnt, als potentielle Sensormaterialien Beachtung finden. Das von MÜLLER-BUSCHBAUM beschriebene Terbiumimidazolat $\text{[Tb(Im)}_3\text{]@NH}_3$ [24] ist ein Beispiel eines solchen multifunktionalen Materials. Durch Übertragung der aus der Festkörperchemie bekannten Strategie der ampullentechnikbasierten solvensfreien Synthese auf Systeme, die eher der klassischen Koordinationschemie zuzuordnen sind [25], gelang die Synthese dieser im UV-Licht grün lumineszierenden Verbindung. Die Struktur des Materials weist zudem Hohlräume auf, die groß genug sind um Ammoniakmoleküle einzulagern, welche wiederum, ohne dass Zersetzung der Gerüststruktur stattfindet, über thermische Behandlung des Materials entfernt werden können [24] – ein Prozess der im Zusammenhang mit MOF-Materialien als „Aktivierung“ bezeichnet wird. $\text{[Tb(Im)}_3\text{]}$ kann somit ebenfalls als Vertreter eines, wie zuvor erwähnten, potentiellen Sensormaterials angesehen werden.

Die Synthese hochkondensierter, homoleptischer Seltenerd-Stickstoff-Koordinationsverbindungen wie $\text{[Tb(Im)}_3\text{]@NH}_3$ ist nicht trivial. Die Metalle besitzen neben einer hohen Affinität zu Sauerstoff auch eine hohe Reaktionsbereitschaft gegenüber Halogenen. Über die in der klassischen Koordinationschemie gängigen Syntheserouten, welche oftmals den Einsatz sauerstoff- oder halogenhaltiger Lösemittel beinhalten, beobachtet man deswegen häufig die zusätzliche Koordination von Lösemittelmolekülen. Bis auf wenige Ausnahmen [26] wird deswegen in aller Regel die Bildung heteroleptischer Komplexverbindungen beobachtet, welche oftmals neben einer geringeren Dimensionalität, bzw. einem niedrigeren Kondensationsgrad, auch lediglich monomere bis oligomere Struktur aufweisen [27]. Homoleptische, polymere Strukturen können auf diesem Weg meist nicht dargestellt werden. Ein naheliegender und einfach erscheinender Lösungsansatz für dieses Problem ist der Verzicht auf Lösemittel. Das, nach ersten Arbeiten von G. B. DEACON et al. [28] in der Arbeitsgruppe um K. MÜLLER-BUSCHBAUM [25] zur vollwertigen Darstellungsmethode für homoleptische Seltenerd-Stickstoffkoordinationspolymere weiterentwickelten Verfahren der solvensfreien Schmelzsynthese wählt

genau diesen Ansatz. Die Verwendung der sich selbst verzehrenden Schmelze eines organischen Liganden als Reaktionspartner für Seltenerdmetalle ermöglichte die erfolgreiche Erstsynthese vieler homoleptischer Seltenerdmetall-Stickstoff-Koordinationsverbindungen [25]. Die Reaktion von stickstoffhaltigen, heterozyklischen, redoxaktiven, organischen Liganden und elementaren Metallen läuft nach folgendem allgemeinem Schema ab:

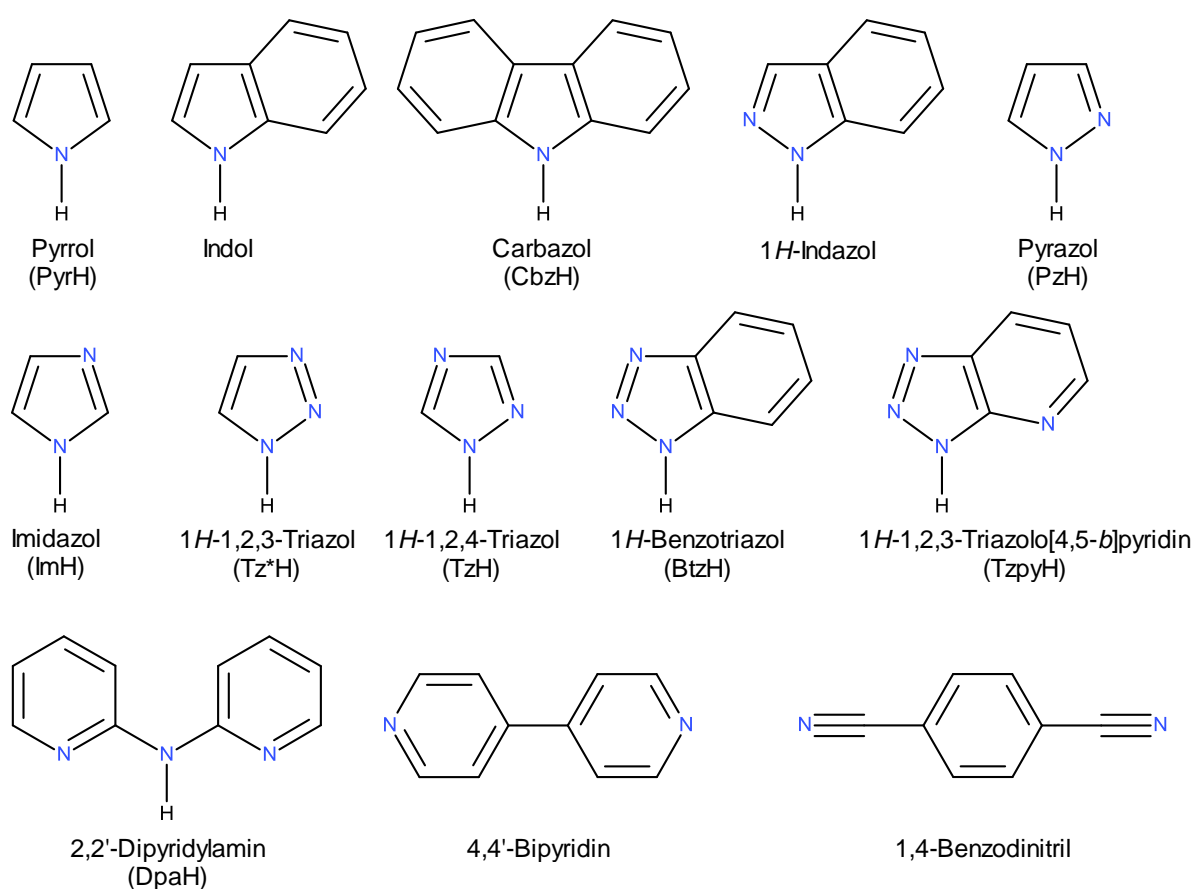


Schema 1: Die Reaktion eines Metalls M mit einem organischen, heterozyklischen Amid unter Abspaltung von elementarem Wasserstoff.

Bei der solvensfreien Schmelzreaktion von Metallen mit Aminliganden entsteht durch Abspaltung der aminischen Protonen elementarer Wasserstoff [25]; das Metall wird dabei oxidiert, und eine Komplexverbindung, in der amidischer Stickstoff an das Metallkation koordiniert, wird gebildet. Um die Reaktionstemperatur in Bereichen zu halten, in denen die verwendeten organischen Materialien stabil sind, ist es bisweilen nötig die Reaktion durch teilweise Amalgamierung des Metalls über Zugabe geringer Mengen Quecksilber zu katalysieren [25, 29, 30]. Bei nicht ausreichender thermischer Stabilität des aminischen Liganden, konnten auch andere Aktivierungsmethoden wie die Bildung von Elektriden und Mikrowellenstrahlung [30] erfolgreich verwendet werden.

Die Verwendung von 1N-Liganden wie Pyrrol, Carbazol oder Indol, 2N-Liganden wie Pyrazol, Indazol oder Imidazol und 3N-Liganden wie den beiden Triazolen 1H-1,2,3-Triazol und 1H-1,2,4-Triazol, Benzotriazol oder Dipyridylamin (siehe Schema 2) als Reaktionspartner für Seltenerdmetalle eröffnet den Zugang zu einer Vielfalt verschiedener Verbindungen, welche eine enorme strukturelle Diversität aufweisen. Man beobachtet außer Verbindungen mit isolierten Baueinheiten, wie $[\text{Sm}(\text{NH}_3)_9][\text{Sm}(\text{Pyr})_6]$ [31], $\text{Pyr}^- = \text{Pyrrolat-Anion}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}^-$, $[\text{Ln}_2(\text{Dpa})_6]$, $\text{Ln} = \text{Ce, Nd, Sm, Ho, Er, Tm, Yb, Sc}$ [30], $\text{Dpa}^- = \text{Dipyridylamid-Anion}$, $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{N}^-$, oder $[\text{Nd}_3(\text{Pz})_9(\text{PzH})_2]$ [32], $\text{Pz}^- = \text{Pyrazolat-Anion}$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2^-$, $\text{PzH} = \text{Pyrazol}$, $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$, auch polymere Verbindungen. Neben 1D-Strängen, wie $\text{[Sm}_2(\text{Cbz})_5](\text{CbzH})$ [33], $\text{Cbz}^- = \text{Carbazolatanion}$, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}^-$, $\text{CbzH} = \text{Carbazol}$, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}$, $\text{[Eu}_2(\text{Pyr})_4(\text{PyrH})_2(\text{NH}_3)] \cdot \text{PyrH}$ [34], $\text{PyrH} = \text{Pyrrol}$, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, oder $\text{[Ln}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$ [35], $\text{Ln} = \text{Ce, Pr}$, $\text{Btz}^- = \text{Benzotriazolatanion}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3^-$, $\text{BtzH} = 1\text{H-Benzotriazol}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$, treten auch 2D-Schichtstrukturen, wie $\text{[Ho}(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]\text{TzH}$ [36], $\text{Tz}^- = 1,2,4\text{-Triazolatanion}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3^-$, $\text{TzH} = 1\text{H-1,2,4-Triazol}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$, $\text{[Yb}_2(\text{NH}_2)_2(\text{Pz})_4]$ -

[Yb(NH₃)₂(Pz)₃PzH] [37], oder $\mathbb{3}$ [Eu(Im)₂(ImH)₂] [38], Im⁻ = Imidazol-Anion, C₃H₃N₂⁻, ImH = Imidazol, C₃H₄N₂, und 3D-Netzwerke wie $\mathbb{3}$ [Eu(Tzpy)₂] [39], Tzpy⁻ = Triazolopyridinat-Anion, C₅H₅N₄⁻, $\mathbb{3}$ [Ln(Btz)₃] [40], Ln = La, Ce, oder $\mathbb{3}$ [Eu₃(Tz*)₆(Tz*H)₂] [41], Tz*⁻ = 1,2,3-Triazol-Anion, C₂H₂N₃⁻, Tz*H = 1H-1,2,3-Triazol, C₂H₃N₃, auf. Reaktionen mit redoxinaktiven Liganden wie Nitrilen oder Pyridinderivaten sind ebenfalls möglich. Das Lanthanid muss in diesen Fällen aber in bereits oxidiert Form, z.B. als entsprechendes Lanthanidtrichlorid, angeboten werden. Arbeiten hierzu stammen von C. HÖLLER, der sich unter anderem mit der Synthese neuartiger Ln-N-MOFs auf Basis von Ln(III)-chloriden mit den Liganden 1,4-Benzodinitril und 4-4'-Bipyridin [42] beschäftigte.



Schema 2: Auswahl verschiedener, im Rahmen der solvensfreien Schmelzsynthese zur Synthese von Ln-N-Koordinationsverbindungen erfolgreich verwendeten, N-Heterozyklen

Von besonderem Interesse sind, im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit, die von A. ZURAWSKI im Bereich der durch solvensfreie Schmelzsynthese dargestellten Seltenerd-Imidazolate [43] angestellten Untersuchungen. Die Frage, ob die Synthesestrategie auch auf Hauptgruppenelemente, insbesondere der zweiten Hauptgruppe, übertragen werden kann [44], gab auch für Teile der hier vorliegenden Arbeit entscheidende Impulse.

Im Zuge der Entdeckung des intensiv grün lumineszierenden Europiumimidazolats $\text{[Eu(Im)}_2\text{]}$ wurde auch das isostrukturelle $\text{[Sr(Im)}_2\text{]}$, sowie eine Mischkristallreihe der Zusammensetzung $\text{[Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{(Im)}_2\text{]}$, $x = 0.01 - 1.0$, dieser beiden Verbindungen synthetisiert [38]. Bei einem Eu-Gehalt von 5% weist die Quantenausbeute der Lumineszenz einen Wert von über 90 % auf³, was nach aktuellem Stand die höchste Quantenausbeute darstellt, die bei einem MOF-Material bis zum heutigen Tage gemessen wurde. Da die Lumineszenz von Eu^{2+} nicht wie bei den Ln^{3+} -Kationen auf $f-f$, sondern auf $f-d$ -Übergängen beruht [45a, b)], wird sie durch die chemische Umgebung, sprich die Koordination des Eu-Atoms mitunter maßgeblich beeinflusst [45c)]. Ein Aspekt der hier vorliegenden Arbeit sollte deswegen die Übertragung dieses Forschungsansatzes auf ein Imidazolat-MOF darstellen, in dem Eu-Atome nicht in ein isostrukturelles Wirtsgitter, sondern in eine Struktur, welche von Atomen abweichender Größe gebildet wird, dotiert werden und die Auswirkung auf die Eu^{2+} -basierte Lumineszenz untersucht werden. Es bot sich an, Untersuchungen dieser Art zunächst am Bariumimidazolat „ Ba(Im)_2 “ [43] durchzuführen. Neben der strukturellen Aufklärung dieser lediglich konstitutionell quantifizierten Verbindung stand die Untersuchung der Auswirkung eines veränderten experimentellen Ansatzes, basierend auf der Verwendung von Metallhydriden als Edukten, im Fokus.

Weitere Anregungen für die hier vorliegende Arbeit entstammen den Arbeiten von Y. MOKADDEM. Er befasste sich unter anderem mit den Reaktionen von Seltenerdmetallen mit dem Liganden Benzotriazol [35, 40, 46] und beschrieb innerhalb dieser Substanzklasse anhand der Verbindungen $\text{[Ln(Btz)}_3\text{(BtzH)]}$ und $\text{[Ln(Btz)}_3\text{]}$ das interessante Phänomen der thermischen Umwandlung von strangartigen 1D-Koordinationspolymeren in 3D-MOFs [40]. Dieses Verhalten kann auch bei den in dieser Arbeit vorgestellten, zuvor nicht bekannten Benzotriazolaten des Europiums beobachtet werden, die zudem die ersten Vertreter zweiwertiger Lanthanid-Benzotriazolate darstellen. Das von MOKADDEM synthetisierte 1,2,3-Triazol des Europiums $\text{[Eu(Tz}^*\text{)}_6\text{(Tz}^*\text{H)}_2\text{]}$ ist die erste Verbindung dieses Liganden mit einem Seltenerdmetall. Die Synthese und Charakterisierung von Verbindungen der anderen Lanthanide mit dem Liganden 1H-1,2,3-Triazol bildet den größten Teil der in dieser Arbeit zusammengefassten Forschungser-

³ Diese Angabe beruht auf nicht veröffentlichten neuen Messwerten aus einer Kooperation mit Prof. C. FELDMANN, KIT Karlsruhe.

gebnisse, welcher in einer Betrachtung des Lumineszenzverhaltens dieser Verbindungen seinen Abschluss findet.

In Zusammenhang mit der Synthese der Lanthanid-1,2,3-Triazolate ergab sich zudem ein Problem im analytischen Bereich, dessen Lösung letztendlich ebenfalls zu einem wichtigen Bestandteil dieser Arbeit werden sollte. Da die 1,2,3-Triazolate der Lanthanide mit Ausnahme des Europiums stets nur in mikrokristalliner Form entstanden, schied die Einkristallstrukturanalyse als Methode zur Strukturlösung aus. Nur die Röntgenpulverdiffraktometrie stand als Methode zur Strukturaufklärung zu Verfügung. Zwar ist dieses Verfahren auch im Bereich der Forschung an MOF-Materialien schon seit längerer Zeit bekannt und findet auch gelegentlich Anwendung [20, 47], die Kenntnis um die potentiellen Möglichkeiten dieser Methode ist jedoch wenig verbreitet. Oft liegt dies auch an fehlender praktischer Erfahrung im Bereich der Anwendung der Röntgenpulverdiffraktometrie als Methode nicht nur zur vergleichenden Strukturanalyse, sondern auch zur strukturellen Charakterisierung eines neuen Materials. Die in dieser Arbeit erläuterte Vorgehensweise zur Strukturlösung aus Röntgenpulverdaten stellt bei Erfüllung bestimmter Grundvoraussetzungen, wie möglichst hoher röntgenographischer Phaseneinheit der untersuchten Probe und einer entsprechenden Qualität der verfügbaren Beugungsdaten, eine zuverlässige Methode dar, *ab initio* die Struktur eines strukturell bisher nicht charakterisierten Materials bestimmen zu können, ohne auf das Vorhandensein von Einkristallbeugungsdaten oder die Ergebnisse anderer analytischer Methoden angewiesen zu sein. Eine detaillierte Beschreibung dieses Verfahrens inklusive der wesentlichen praktischen Schritte in dessen Umsetzung soll dazu dienen, das Wissen um die Anwendung und das Potential dieser Methode einem weiteren Kreis interessierter Forscherinnen und Forscher zugänglich zu machen.

B Allgemeiner Teil

1. Experimentelle Methoden

Die Darstellung der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen erfolgte durch solvensfreie Schmelzsynthese. Dabei werden Metalle mit der Schmelze eines organischen Liganden umgesetzt. Dieses Syntheseprinzip wurde auf Metalle der Lanthanidenreihe und das Erdalkalimetall Barium, sowie die Hydride BaH_2 und EuH_2 angewendet. Als organische Liganden kamen die stickstoffhaltigen Heterozyklen Imidazol, 1*H*-Benzotriazol und 1*H*-1,2,3-Triazol zum Einsatz. Die hohe Sauerstoff- und Hydrolyseempfindlichkeit eines Großteils der eingesetzten Metalle und der gebildeten Koordinationspolymere erfordert das Arbeiten unter Schutzgasbedingungen. Um dies zu gewährleisten kamen Ampullen- und moderne Schlenktechniken zum Einsatz; die Handhabung der synthetisierten Verbindungen, sowie die Präparation der Reaktionsansätze und der Proben für die verschiedenen Analyseverfahren erfolgte unter *Glove-Box*-Bedingungen.

1.1. Glasampullen

Eine in der Festkörperchemie etablierte Methode um Synthesen unter Luft- und Wasserausschluss durchführen zu können ist die Arbeit mit Ampullen. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen wurden DURAN-Glasampullen, bestehend aus einem Borosilikatglas, verwendet. Diese können bis zu einem Maximum von etwa 500 °C eingesetzt werden, was bedingt durch die thermische Stabilität der verwendeten organischen Liganden, mehr als ausreichend ist. Die Erweichungstemperatur von DURAN-Glas liegt bei ca. 550 °C und ermöglicht die Herstellung und Bearbeitung der Ampullen mit einem einfachen Sauerstoff-Erdgas-Gebläsebrenner.

Die Ampullenrohlinge werden aus DURAN-Glasrohren mit einem Außendurchmesser von 10 mm gefertigt. Die Rohre werden in ca. 30 cm lange Stücke zerlegt und anschließend mit dem Gebläsebrenner in der Mitte getrennt. Bei den so gefertigten Ampullenrohlingen wird nun etwa in der Mitte eine Verjüngung von ca. 5 mm Durchmesser erzeugt. Die

Fertigung von Zweikammerampullen geschieht analog, es werden jedoch etwas längere Rohlinge verwendet, in die zwei Verjüngungen eingearbeitet werden. Abschließendes Tempern in der reinen Erdgasflamme, dient der Verminderung von bei der Bearbeitung des Rohlings entstandenen Spannungen im Glas und verbessert somit die Stabilität der Ampullen.

Die Anbringung der Ampullen an die Hochvakuumanlage findet mittels sogenannter „Quick-Fits“ (siehe Abb. 4) statt, Gewinderohren (1) mit rechtwinklig angesetztem Hahn (2) und Schliffhülse (3), auf die ein Schraubdeckel (4) mit Loch aufgesetzt ist. Die Ampulle (5) wird mittels zweier gelochter Silikondichtungsscheiben (6), die zwischen Gewinderohr und Schraubdeckel eingespannt sind gegenüber der umgebenden Atmosphäre abgedichtet. Alternativ kann die Dichtung auch durch die Kombination einer dünnen Metallscheibe und einer dickeren Teflonscheibe ersetzt werden.

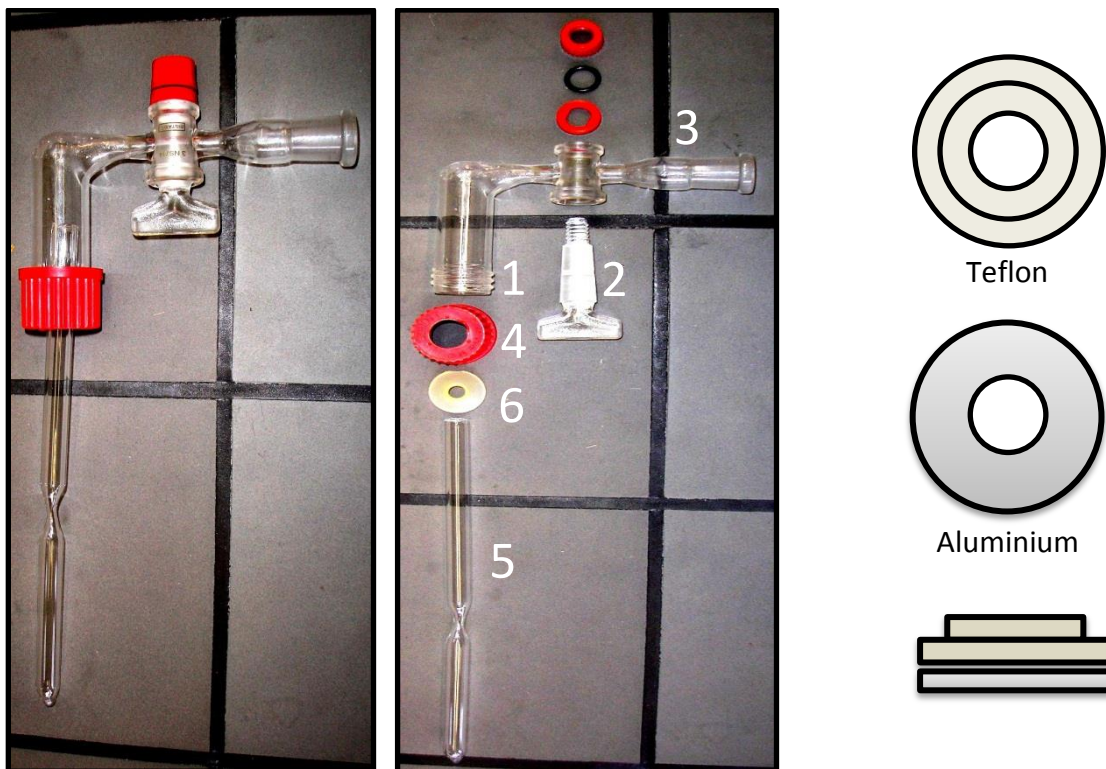


Abbildung 4: Quick-Fit mit Ampulle im montierten Zustand (links) und in Einzelteilen (mitte). Rechts ist die alternative Dichtung schematisch dargestellt.

In der Glove-Box befüllte Ampullen werden über den Quick-Fit an die Vakuumanlage angeschlossen, mit Schutzgas gespült und evakuiert. Der Druck sollte dabei auf Werte im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-2} mbar verringert werden. Die evakuierten Ampullen werden

schließlich mit dem Sauerstoff-Erdgas-Gebläsebrenner an der Verjüngung abgeschmolzen.

1.2. Handschuhkästen

Die Lagerung luftempfindlicher Edukte und Produkte sowie die die Präparation von Reaktionsansätzen und Proben für verschiedene Analysen erfolgte im Handschuhkasten (engl. „glove box“). In einer *PureLab HE* Glovebox der Firma INNOVATIVE TECHNOLOGIES wurden die Synthesen vorbereitet. Die Handhabung der Produkte und die Analysenvorbereitung erfolgte in einem *LABMaster SP* Handschuhkasten der Firma MBRAUN INERTGASSYSTEME



Abbildung 5: Handschuhkästen – LABMaster SP von MBRAUN (links) und PureLab HE von INNOVATIVE TECHNOLOGIES (rechts).

GMBH (siehe Abb. 5). Ein eingebautes *KH 1300* Digitalmikroskop der Firma HIROX konnte unter anderem zur Auswahl von geeigneten Einkristallen für die Strukturanalyse genutzt werden.

Über Schleusen können Substanzen und Arbeitsmaterialien in die Handschuhkästen

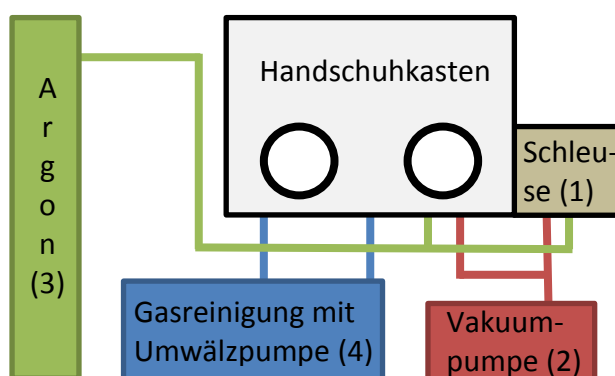


Abbildung 6: Vereinfachter schematischer Aufbau eines Glove-Box-Systems

eingebracht werden (siehe Abb. 6, (1)). Die Schleusen werden über die Vakuumpumpe (2) evakuiert und anschließend wieder mit Argon-Schutzgas (3) geflutet. Die innere Atmosphäre des Handschuhkastens wird durch eine Umwälzpumpe stets in Bewegung gehalten und kontinuierlich durch eine Gasreinigungseinheit (4) mit Molsieb

und BTS-Katalysator geleitet. Die Partialdrücke von Wasser und Sauerstoff werden durch dieses Reinigungsverfahren dauerhaft unter 0.1 ppm gehalten, was durch stetige

Analyse der Innenatmosphäre des Handschuhkastens mittels Sensoren kontrolliert wird.

1.3. Vakuumanlage

Eine Vakuumanlage (siehe Abb. 7) dient allgemein dazu Glasapparaturen, Reaktionsgefäße und Ampullen zu evakuieren, bzw. mit Schutzgas zu füllen. Über die Hähne kann abwechselnd Vakuum oder Schutzgas angelegt werden (vgl. Abb. 8). Das Schutzgas Argon wird vor

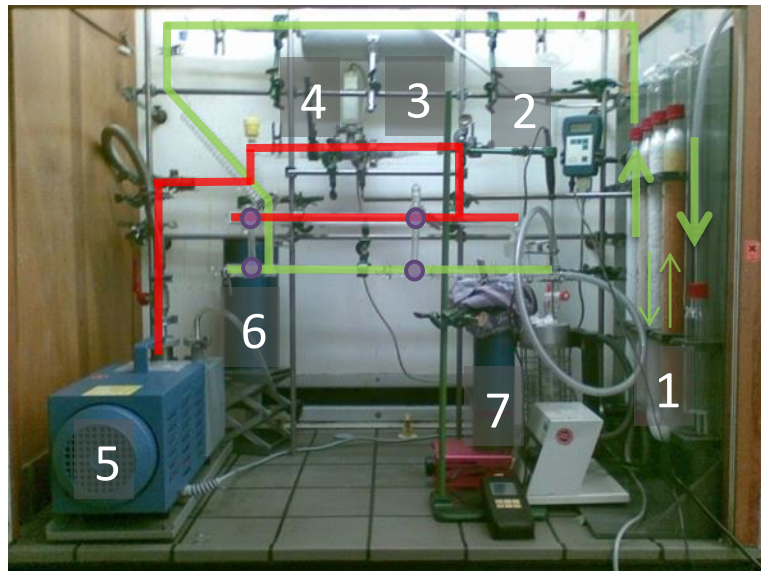
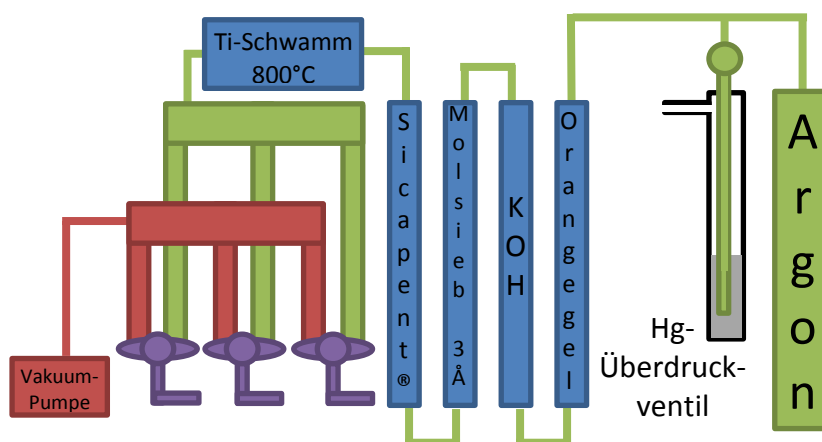


Abbildung 7: Eine HV-Anlage mit Gastrockentürmen und Blasenzähler (1), Quecksilberüberdruckventil (2), Röhrenofen mit Titanschwamm (3), Vakuummessgerät (4) und Vakuumpumpe (5), Kühlfalle (6) und einem Büchi-Ofen mit vorgeschalteter Kühlfalle im Vordergrund (7). Die Ar-führenden Leitungen sind grün gekennzeichnet, die Vakuum-führenden rot. Die Hähne zum Anlegen von Vakuum oder Schutzgas an den Anschlüssen sind violett gekennzeichnet.

Verwendung durch vier aneinander gereihete Trockentürme geleitet. Diese enthalten Orangegel (Kieselgel mit Feuchtigkeitsindikator), Kaliumhydroxidplättchen, ein 3 Å Molsieb und schließlich Sicapent® - Phosphorpentoxid als Trockenmittel auf einem inerten Träger-



material mit Feuchtigkeitsindikator. Ein auf 800 °C geheizter Titanschwamm beseitigt Kontaminationen des Schutzgases mit Stickstoff und Sauerstoff. Ein mit

Abbildung 8: Schematische Darstellung einer Vakuumanlage. An den Hähnen (violett) kann wechselseitig Vakuum (rot) oder Schutzgas (grün) abgegriffen werden.

Quecksilber gefülltes Steigrohr dient als Überdruckventil. Eine Kühlfalle entfernt leichtflüchtige Substanzen vor Erreichen der Vakuumpumpe aus dem Gasstrom um Kontamination der Vakuumpumpe zu vermeiden.

1.4. Öfen

Die Reaktionen wurden in zwei verschiedenen Arten von Öfen durchgeführt. Bei den standardmäßig verwendeten Modellen handelte es sich um senkrecht stehende asymmetrisch gewickelte Korundröhrenöfen mit Widerstandsheizung (siehe Abb. 9). Die Temperaturkontrolle erfolgte über NiCr/Ni-Thermoelemente, welche mit EURO THERM 2416 Temperaturreglern verbunden sind. Die Temperatursteuerung bzw. Erstellung der Temperaturprogramme konnte entweder manuell direkt an den Reglern, oder über einen externen Steuerrechner mit Hilfe des Programmes iTools [48] vorgenommen werden. Durch die aufrechte Stellung und die asymmetrische Wicklung des Heizdrahtes weisen die Öfen einen Temperaturgradienten auf, wobei sich die kälteste Zone des Ofens an dessen unterem Ende befindet. Dieser Temperaturgradient ist notwendig, um zu verhindern, dass flüchtige Substanzen aus der Reaktionszone diffundieren. Läge kein oder ein entgegengesetzt gerichteter Temperaturgradient in den Öfen vor, könnte, insbesondere bei den unter Synthesebedingungen in der Regel flüssig vorliegenden organische Liganden, ein Abdampfen des Liganden aus der Reaktionszone und Kondensieren im kälteren Ampullenbereich beobachtet werden.

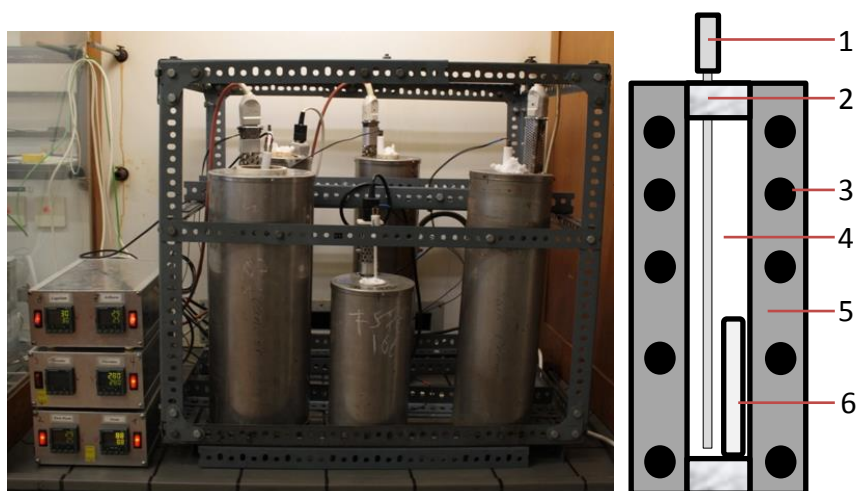


Abbildung 9: links: Korundröhrenöfen mit EURO THERM 2416 Temperaturreglern; rechts: Schematischer Aufbau eines Korundröhrenofens: NiCr/Ni-Thermoelement mit Korundhülse (1), Steinwolle (2) zur thermischen Isolierung, asymmetrisch gewickelter Heizdraht (3), Korundrohr (4), äußerer Mantel mit Dämmmaterial (5), Ampulle (6).

Außer den Korundröhrenöfen kamen auch BÜCHI B-585 Glasöfen (siehe Abb. 10) zum Einsatz. Bauartbedingt erlauben diese Öfen eine direkte Beobachtung der in der Ampulle ablaufenden Prozesse. Wichtig zu beachten bei der Durchführung von Reaktionen im BÜCHI-Ofen ist die unbedingte Notwendigkeit einer externen Kontrolle der Temperatur. Gerade in höheren Temperaturbereichen kann, aufgrund der mittigen Positionierung des geräteeigenen Temperaturfühlers, teilweise eine Abweichung von bis über 30 K zwischen der eingestellten und der am Boden des Ofens gemessener Temperatur festgestellt werden. Zur Überprüfung der realen Temperatur eignen sich sowohl konventionelle Thermometer sofern sie für den zu untersuchenden Temperaturbereich ausgelegt sind, wie auch die in Abb. 10 abgebildeten GREISINGER GMH 3210 Digitalthermometer mit Ni/CrNi Temperaturfühlern.

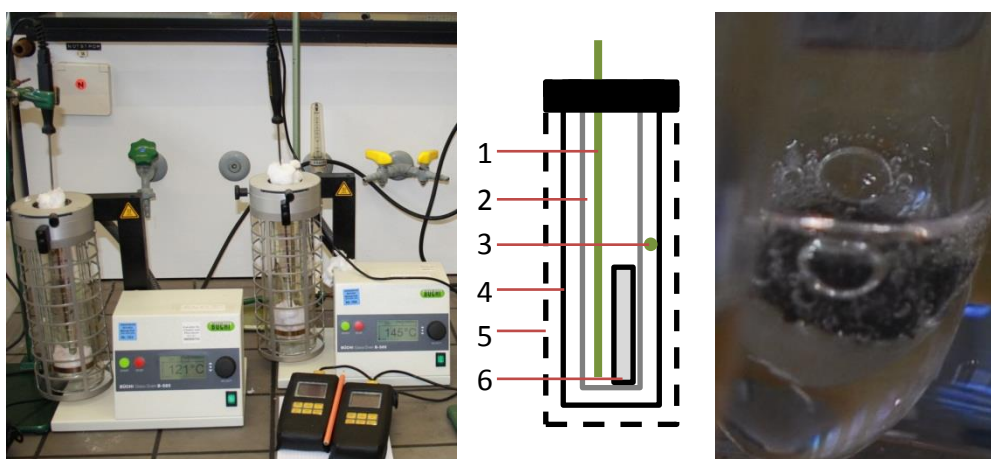


Abbildung 10: Links: Zwei BüCHI-Glasöfen mit Digitalthermometern; mitte: Schematischer Aufbau eines BüCHI-Glasofens, bestehend aus einem auf der Außenseite mit einem leitenden Material beschichteten inneren Glaszylinder (2), einem nicht leitenden äußeren Glaszylinder (4) und einem Schutzgitter (5), im Inneren befinden sich ein interner Temperaturfühler (3), ein Thermometer (1) zur externen Temperaturüberwachung und eine Reaktionsampulle (6); rechts: Detailaufnahme einer Ampulle im Glasofen, Reaktion durch Gasbildung und das Entstehen eines Reaktionsprodukts durch Trübung der Ligandschmelze sind deutlich zu erkennen.

1.5. Aufreinigung der Rohprodukte

Vor einer analytischen Betrachtung der Reaktionsprodukte ist es zunächst notwendig, den Ansatz von etwaigen überschüssigen Resten nicht umgesetzter Edukte, sowie des ggf. zugesetzten Quecksilbers zu befreien. Während größere Metallreste manuell entfernt werden können, werden Ligandreste und Quecksilber nach Überführen des Rohproduktes in eine Zweikammerampulle im Ofen vom Reaktionsprodukt abgetrennt. Die Zweikammerampullen werden in einem waagerechten Ofen so platziert, dass die

Ampulle mit der Seite in der sich nicht das unaufgereinigte Rohprodukt befindet einige Zentimeter aus dem Ofen hinaus ragt. Die Temperatur wird dann auf einen Wert oberhalb des Schmelzpunktes des abzutrennenden Liganden eingestellt. Reste von nicht umgesetztem Ligand und andere flüchtige Bestandteile können so im kalten Ende der Ampulle kondensiert und vom Reaktionsprodukt abgetrennt werden. Nach Abschluss dieses Reinigungsschrittes wird die Zweikammerampulle durch Abschmelzen geteilt und das aufgereinigte Produkt kann dem analytischen Prozess zugeführt werden.

Dieses Verfahren eignet sich zur Abtrennung von Resten aller drei im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Liganden. Während bei der Aufreinigung von Ansätzen der 1,2,3-Triazolate aufgrund des flüssigen Aggregatzustands des Liganden schon vergleichsweise niedrige Temperaturen von 60 °C ausreichen um eine zufriedenstellende Ligandabtrennung zu erreichen, werden zur Abtrennung von Imidazol Temperaturen oberhalb von 90 °C benötigt. Zur Entfernung von Benzotriazol bietet es sich an, obwohl der Schmelzpunkt von Benzotriazol bei ca. 100 °C liegt, die Temperatur deutlich höher (160 – 180 °C) zu wählen, da sich die Abtrennung des Liganden schwieriger gestaltet. Auch die Verwendung eines Glasofens ist zu empfehlen, da es nötig ist das Voranschreiten der Ligandabtrennung regelmäßig zu kontrollieren. Gerade bei relativ geringen Temperaturen ist die Kondensation im kalten Bereich der Ampulle oft unzureichend. Im Zweifelsfall ist eine auch mehrfache Wiederholung des Reinigungsschrittes zu empfehlen.

1.6. Verwendete Chemikalien

Die zur Synthese der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten Verbindungen verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 1 aufgelistet. Anhand der an den Reaktionsprodukten durchgeführten Analysen ergaben sich keine Hinweise auf die Notwendigkeit einer weiteren Aufreinigung der Edukte. Sie wurden deswegen wie erworben eingesetzt. Sofern einzelne Edukte vor ihrer Verwendung einer gesonderten Bearbeitung bedurften, ist dies bei den Synthesevorschriften der einzelnen Verbindungen vermerkt. Die verwendeten Substanzen wurden in der Glovebox mit einer METTLER TOLEDO Waage, Modell AG204, und einer SOEHNLE PROFESSIONAL Waage abgewogen.

Tabelle 1: Verwendete Chemikalien

Substanz	Quelle	Reinheit	Beschaffenheit*)	Schmelzpunkt	Siedepunkt
1H-Benzotriazol	ACROS	98 %	Voluminöser Feststoff	100 °C	350 °C
Imidazol	ACROS	99 %	Feststoffplättchen	91 °C	257 °C
1H-1,2,3-Triazol	ACROS	97 %	Flüssigkeit	23 °C	203 °C
Quecksilber	FLUKA	99.9 %	Flüssigkeit	-39 °C	357 °C
	Riedel-de Haën	99.99 %			
Lanthan	CHEMPUR	99.9 %	Späne	920 °C	3470 °C
Cer	CHEMPUR	99.9 %	Späne	1068 °C	3470 °C
Praseodym	STREM Chemicals	99.9 %	Grobes Pulver	935 °C	3130 °C
Neodym	Strem Chemicals	99.9 %	Pulver	1024 °C	3030 °C
Samarium	CHEMPUR	99.9 %	Späne	1072 °C	1900 °C
Europium	Smart Elements	99.99 %	Barren	826 °C	1440 °C
Gadolinium	STREM Chemicals	99.9 %	Grobes Pulver	1312 °C	3000 °C
Terbium	STREM Chemicals	99.9 %	Grobes Pulver	1356 °C	3123 °C
Dysprosium	Haraeus	99.9 %	Pulver	1407 °C	2600 °C
Holmium	CHEMPUR	99.9 %	Späne	1734 °C	2600 °C
Erbium	CHEMPUR	99.9 %	Späne	1529 °C	2900 °C
Thulium	CHEMPUR	99.9 %	Späne	1545 °C	1950 °C
Ytterbium	CHEMPUR	99.9 %	Späne	824 °C	1430 °C
Lutetium	Smart Elements	99.999 %	Barren	1652 °C	3330 °C
Barium	Sigma Aldrich	99.99 %	Stücke	727 °C	1637 °C
Calciumhydrid [†]	PD Dr. H. Kohlmann	-	Pulver	-	-
Strontiumhydrid [†]	PD Dr. H. Kohlmann	-	Pulver	-	-
Europiumhydrid [†]	PD Dr. H. Kohlmann	-	Pulver	-	-
Bariumhydrid [†]	PD Dr. H. Kohlmann	-	Pulver	-	-

*) bei Raumtemperatur

†) Die Hydride der Erdalkalimetalle und des Europiums wurden von PD Dr. H. Kohlmann, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, synthetisiert und zur Verfügung gestellt.

2. Analytische Methoden

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen wurden hinsichtlich ihrer Struktur, sowie ihrer thermischen Eigenschaften, der elementaren Zusammensetzung und ihren Schwingungs- und photolumineszenzspektroskopischen Eigenschaften analysiert.

2.1. Röntgenbeugungsmethoden

Die beiden wichtigsten Methoden, die im Rahmen dieser Arbeit zur Strukturaufklärung neuer Verbindungen genutzt wurden, die Einkristallstrukturanalyse und die Röntgenpulverdiffraktometrie, basieren auf dem Prinzip der Röntgenbeugung: Trifft ein Röntgenstrahl auf ein periodisch geordnetes dreidimensionales Gitter, in dem sich die Netzebenenabstände in der gleichen Größenordnung wie die Wellenlänge der Röntgenstrahlung (1 pm – 10 nm) bewegen, wird der Röntgenstrahl gebeugt. Durch positive und negative Interferenz der gebeugten Strahlung ergibt sich ein Beugungsbild punktförmiger Reflexe, von denen ein jeder über die Miller-Indizes hkl einer bestimmten Netzebenenschar des beugenden Gitters zugewiesen werden kann. Die Intensität eines Reflexes hkl ist dabei direkt proportional zum Quadrat des Betrages des Strukturformfaktors F_{hkl} , welcher wiederum mit den realen Koordinaten xyz der Atome der Elementarzelle in Korrelation steht [49a)].

Während die Einkristallstrukturanalyse, wie der Name bereits impliziert, Röntgenbeugungsdaten verwendet, die durch Beugung eines Röntgenstrahls an einem einzelnen kristallinen Individuum gesammelt werden, beruht die Röntgenpulverdiffraktometrie auf Untersuchungen an pulverförmigen, mikrokristallinen Proben in denen die Beugung des Röntgenstrahls nicht durch ein, sondern durch eine quasi unendliche Anzahl kristalliner Individuen geschieht. Beide Methoden sind zwar prinzipiell dazu geeignet, die Struktur eines kristallinen Materials zu bestimmen, die Einkristallstrukturanalyse ist in diesem Punkt aber die mit Abstand verbreitetere Methode, erlaubt einen deutlich tieferen Einblick bezüglich komplizierter kristallographischer Fragestellungen und ist im Regelfall mit einem erheblich geringeren Zeitaufwand verbunden. Die Anwendung der Pulverdiffraktometrie, die üblicherweise eher zur Charakterisierung bekannter Materi-

alien, strukturell isotyper Verbindungen oder zur Phasenanalyse von Substanzgemengen verwendet wird, als Methode zur Strukturlösung mag folglich auf den ersten Blick wenig sinnvoll erscheinen. Ein entscheidender Vorteil ist jedoch, dass sie als Methode nicht an das Vorhandensein geeigneter Einkristalle gebunden ist. Gelingt es mit vertretbarem experimentellen Aufwand nicht, einen messbaren Einkristall zu synthetisieren, kann der Versuch der Strukturlösung aus röntgenpulverdiffraktometrischen Daten eine erfolgversprechende Alternative sein.

2.1.1. Einkristallstrukturanalyse

Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können oftmals schon allein durch lichtmikroskopische Betrachtung identifiziert werden. Neben glatten, reflektierenden Oberflächen und Kanten des Individuums, stellt ein einheitlicher Habitus ohne Verzweigungen und Verwinkelungen ein wesentliches Charakteristikum von Einkristallen dar. Die Präparation der Kristalle erfolgte in der *Glove-Box*. Unter dem Digitalmikroskop wurden geeignete Individuen ausgewählt, mit einem mit Perfluorpolyether benetzten Glasfaden aufgenommen und in Kapillarröhrchen aus Lindemannglas mit einem Innendurchmesser von 0.1 – 0.2 mm eingebracht. Die Kristalle wurden, falls nötig, mit etwas Schliff fett in der Kapillare fixiert, diese anschließend auf etwa 2.5 cm Länge gekürzt, mit Picein verschlossen und auf Messingpins montiert.

Die so präparierten Kristalle wurden hinsichtlich einer Eignung für die Einkristallstrukturanalyse unter Laue-Bedingungen auf einer Buerger-Präzessionskammer (*Buerger Präzessionskammer 205*, HUBER DIFFRAKTIONSTECHNIK GMBH) mit weißer Mo-Röntgenstrahlung (Röntgengenerator *Kristalloflex 760*, SIEMENS; Mo-Röntgenröhre, Mo-K α , $\lambda = 71.075$ pm, FN MO 4RE, SIEMENS) bestrahlt. Die Aufnahme der Beugungsbilder erfolgte mittels Imaging-Plate-Technik [50]. Die mit einem photosensitiven Material (BaBrF:Eu $^{2+}$) beschichteten Platten wurden mit einem Scanner (*BAS-2500 Bio Imaging Analyser*, FUJI PHOTO FILM CORPORATION) ausgelesen und mit den Programmen *BAS Reader* [51a]) und *Tina* [51b]) (beide RAYTEST ISOTOPENMESSGERÄTE GMBH) ausgewertet. Anhand der ausgewerteten Aufnahmen konnte die Qualität und die Streukraft der präparierten Kristalle beurteilt werden.

Die Datensammlung der ausgewählten Einkristalle erfolgte mit einem Einkristalldiffraktometer IPDS-I (Imaging Plate Diffraction System) der Firma STOE & CIE GMBH und einem Nonius Kappa-CCD der Firma BRUKER AXS. Beide Diffraktometer verwenden Mo-K α -Strahlung mit einer Wellenlänge von 71.075 pm, diese wird beim IPDS-I aus weißem Röntgenlicht mittels eines Graphit-Monochromators erzeugt, beim Nonius Kappa-CCD geschieht dies durch eine Vielschichtströntgenoptik. Da die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen bedingt durch die organischen Liganden hohe Librationsanteile bei Raumtemperatur aufweisen, war es nötig, die Datensammlungen bei tiefen Temperaturen bis 140 K durchzuführen. Um dies zu ermöglichen waren beide Geräte mit einer Stickstoffkühlung ausgestattet. Datensammlungen bei tiefen Temperaturen dienen zur Minimieren der thermischen Auslenkungsparameter und führen somit zu Strukturverfeinerungen mit besseren Gütefaktoren, also zu einer höheren Qualität der Verfeinerung.

Die aus der Datensammlung hervorgegangenen Beugungsbilder wurden mit der entsprechenden Gerätesoftware (*X-Area* [52a]), STOE & CIE GMBH; *Scalpack* [52b])) indiziert und integriert. Mit dem Programm *XPREP V6.12* [53] der Firma BRUKER AXS wurden die so erhaltenen Datensätze analysiert. Anhand der Auslöschungsbedingungen wurden das Kristallsystem und mögliche Raumgruppen bestimmt. Die Strukturlösung erfolgte unter Verwendung direkter Methoden mit dem Programm *SHELXS-97* [54a, b)], mit dem Programm *SHELXL-97* [54b), c)] wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Struktur verfeinert. Das Programm *X-Seed v2.05* [55] diente dabei als graphische Oberfläche zur Bedienung dieser beiden Programme.

Die Lageparameter der Atome wurden mittels wiederholter Differenz-Fourier-Synthesen durch Zuordnen der Elektronendichtemaxima zu den verschiedenen Atomsorten bestimmt. Ist das Modell bezüglich der Schweratomlagen und der Positionen der Kohlenstoff- und Stickstoffatome vollständig und plausibel, werden die Positionen der Wasserstoffatome bestimmt. Dies erfolgt entweder ebenfalls anhand der Zuweisung von Elektronendichtemaxima aus der Fourier-Karte, oder, falls dies nicht möglich ist, durch geometrische Berechnung der Wasserstoffatompositionen nach dem Reitermodell. Die Verfeinerung der thermischen Auslenkungsparameter aller Atome, außer Wasserstoff, erfolgt dabei nach Möglichkeit immer anisotrop.

Die Lanthanide und das schwerere Erdalkalimetall Barium zeigen aufgrund ihres Atomgewichtes eine relativ hohe Röntgenabsorption. Diese macht sich abhängig von der Weglänge des Röntgenstrahls durch den Kristall in den gemessenen Reflexintensitäten bemerkbar. Eine Korrektur wird nötig, wenn eine starke Anisotropie des Kristalls vorliegt und diese zu unterschiedlichen Intensitäten symmetrieäquivalenter Reflexe führt. Die auf dem *IPDS-I* gemessenen Kristalle wurden zu diesem Zweck auf dem Diffraktometer vermessen, mit dem Programm *X-Shape* [56] (STOE & CIE GMBH) angepasst, und die Datensätze einer Datenreduktion mit dem Programm *X-Red 32* [57] (ebenfalls STOE & CIE GMBH) unterzogen. Schließlich wurde erneut mit *X-Shape* eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt. Die abschließende finale Verfeinerung der Struktur wurde wie bereits zuvor mit *SHELXL-97* durchgeführt. Im Falle der durch Datensammlung mit dem *Kappa-Nonius-CCD*-Einkristalldiffraktometer erhaltenen Daten wurden sowohl die sphärische Absorptionskorrektur, als auch die Datenreduktion mit dem Programm *Sadabs* [58] durchgeführt.

Ein Kriterium für die Beurteilung der Qualität bzw. Güte einer Strukturlösung, oder -verfeinerung, bilden verschiedene Gütefaktoren, die sog. *R*-Werte. Man unterscheidet dabei zwischen dem „konventionellen“ *R1*-Wert und dem „gewogenen“ *wR2*-Wert. Diese sind wie folgt definiert [49b]):

$$R1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w \cdot F_o^4}}$$

mit:

F_o = beobachteter Strukturfaktor

F_c = berechneter Strukturfaktor

w = Gewichtungsfaktor

Im Unterschied zum *R1*-Wert, bei dem die Berechnung des Gütefaktors aus dem direkten Vergleich der berechneten und beobachteten Strukturfaktoren erfolgt, werden diese beiden Werte bei der Berechnung des *wR2* nicht nur quadriert, sondern auch mit einem Gewichtungsfaktor versehen, der sich an der Intensität der zugehörigen Reflexe orientiert, so dass die Anpassung der schwachen Reflexe bei der Berechnung dieses Gütefaktors stärker berücksichtigt wird als die der Starken. Bei beiden Gütefaktoren

wird noch einmal ein Unterschied getroffen je nachdem ob diese auf Basis aller unabhängigen Reflexe berechnet werden, oder ob nur jene Reflexe berücksichtigt werden, die mindestens eine Intensität entsprechend dem Vierfachen ihrer Standardabweichung aufweisen. In der Regel wird der $R1$ -Wert für alle Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ und der $wR2$ -Wert für alle unabhängigen Reflexe angegeben um eine Aussage über die Qualität der Verfeinerung zu treffen.

2.1.2. Pulverdiffraktometrie

Pulverdiffraktometrische Untersuchungen dienen, wie eingangs bereits erwähnt, hauptsächlich dazu, strukturelle Vergleiche zwischen einem Material unbekannter Zusammensetzung oder Struktur und Stoffen bekannter Struktur anzustellen. Man bezeichnet diesen Vorgang auch als „Phasenanalyse“, da die Zusammensetzung einer bestimmten unbekannt Phase anhand des Vergleichs mit den Pulverdiffraktogrammen bekannter Substanzen ermittelt wird. So können beispielsweise die qualitative und quantitative Zusammensetzung von Substanzgemengen, strukturelle Isotypen oder die Frage, ob die Strukturen eines aus einem Ansatz isolierten Einkristalls und die der zugehörigen Bulksubstanz übereinstimmen, geklärt werden. Zusätzlich zu diesen Anwendungen soll im Rahmen dieser Arbeit eine Methode vorgestellt werden, wie ausschließlich anhand von Röntgenpulverbeugungsdaten die Struktur neuartiger Verbindungen *ab initio* aufgeklärt werden kann. Auf dieses Verfahren wird in Kapitel 3 dieses Teils der Arbeit genauer eingegangen.

Proben der zu untersuchenden Materialien wurden unter Schutzgasbedingungen (Ar-Glove-Box) vorsichtig im Achatmörser verrieben und in Markröhrchen mit 0.2 – 0.3 mm Innendurchmesser eingefüllt. Die Kapillaren werden auf etwa 3 cm Länge abgeschnitten und mit Picein verschlossen. Die Diffraktogramme wurden an STOE STADI P Pulverdiffraktometern mit Debye-Scherrer-Geometrie gemessen. Als Strahlung standen $MoK_{\alpha 1}$ ($\lambda = 70.932$ pm) und $CuK_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 154.059$ pm) zur Verfügung. An beiden Diffraktometern wurden zu Monochromatisierung der Röntgenstrahlung gebogene Ge(111)-Monochromatoren verwendet. Die Erfassung der gebeugten Strahlung erfolgte mittels linearer PSDs (*position sensitive detectors*). Diese verwenden als Zählgas, je nach Strahlung, Gemische aus Kr und CH₄ (Mo) und Ar und CH₄ (Cu). Die Auswertung der

Pulverdiffraktogramme erfolgte mit dem Programmpaket *WinXPow* [59] und dem darin enthaltenen Programm *THEO* (Simulation von Pulverdiffraktogrammen aus Einkristalldaten), der ebenfalls integrierten Suchroutine aus der JCPDS-ICDD-Datenbank und dem direkten Vergleich mit selbst gemessenen Diffraktogrammen. Das Programm *Origin* [60] wurde zur graphischen Aufarbeitung der Beugungsdaten verwendet. Das Programm *TOPAS Academic* [61] wurde für Rietveldverfeinerungen und die Strukturlösung aus Pulverdaten verwendet. Die Bestimmung der Diffraktometerparameter sowie die Erstellung und Bereitstellung der von *TOPAS* benötigten Steuerdateien erfolgte durch M. TEGEL. Aktuelle Versionen der Dateien sind unter <http://mtegel.eu/topas/topas.html> zum Download verfügbar. Die im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit durchgeführten Verfeinerungen und Strukturlösungen bedienten sich stets der zum entsprechenden Zeitpunkt aktuellsten verfügbaren Version.

2.2. Differenzielle Thermoanalyse und Thermogravimetrie

Das unter der Bezeichnung DTA/TG zusammengefasste kombinierte Analyseverfahren von Differenz-Thermoanalyse und Thermogravimetrie dient der Aufklärung der thermischen Eigenschaften eines Materials und kann durch Untersuchung zweier miteinander reagierender Edukte auch eingesetzt werden, um Reaktionsabläufe zu verfolgen. Es werden Masseänderung und Wärmefluss im Probengefäß gemessen, so dass sich nach Auswertung der Daten ein detailliertes Bild darüber bietet, wie sich die Masse der Probe bei steigenden Temperaturen verhält und gleichzeitig darüber informiert, ob diese Prozesse endothermer oder exothermer Natur sind. Änderungen des Aggregatzustandes, chemische Reaktionen, Phasenumwandlungen und Zersetzungsreaktionen können mit dieser Methode erfasst und analysiert werden.

Die Messungen wurden mit zwei verschiedenen Geräten durchgeführt: Zum einen mit einer kombinierten DTA-TG-Thermowaage der Typs *TG-DTA 92-1600* der Firma SETARAM mit Heliumatmosphäre, zum anderen mit einem Gerät der Firma NETZSCH mit der Bezeichnung STA 409, das mit einer Ar/N₂-Atmosphäre (Volumenverhältnis 1:1) arbeitet. Beide Geräte verwenden Probeniegel aus Korund, die auf einen Probenträger aus dem gleichen Material aufgesetzt werden. Während bei dem Gerät der Firma SETARAM der Probenträger über einen Torsionsfaden hängend an die Thermowaage gekoppelt ist,

steht der Probenträger bei dem Gerät der Firma NETZSCH direkt auf der Waage. In beiden Geräten wird der Probenträger zur Messung vollständig in ein von der Umgebungsatmosphäre abschließbares Ofenrohr eingeführt und mit Heizraten von üblicherweise 5 – 10 K /min auf Temperaturen von 800 bis 1000 °C aufgeheizt. Während des Heizens strömt das jeweilige Schutzgas, bzw. Schutzgasgemisch mit einer Rate von 20 ml/min (NETZSCH) bzw. 50 ml/min (SETARAM) durch den Ofen. Während die Waage der NETZSCH STA 409 die Massenänderungen des Probenträgers und des darauf befestigten Probenriegels direkt detektiert, wird bei dem Gerät der Firma SETARAM die durch eine Massenabnahme hervorgerufene Auslenkung des Probenträgers über eine Photodiode erfasst. Die Waage wird in diesem Fall im Gleichgewicht gehalten, indem die auslenkende Kraft über einen Elektromagneten kompensiert wird. Der Wärmefluss in den untersuchten Proben wird durch Temperaturvergleich mit dem Referenztiegel erfasst. Läuft in der Probe ein exothermer Prozess ab, erhöht sich die Temperatur im Probenriegel kurzzeitig stärker als im Referenztiegel, und bei endothermen Prozessen entsprechend umgekehrt. Dieser Temperaturunterschied wird von Thermoelementen aufgezeichnet. Die Auswertung erfolgte mit den gerätespezifischen Programmen der Hersteller. Zur grafischen Darstellung der ausgewerteten Ergebnisse wurde das Programm Origin [60] verwendet.

2.3. Schwingungsspektroskopie

Verschiedene Schwingungs- und Rotationszustände von Molekülen und Ionen können durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums angeregt werden. Dabei gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten diese Anregungen zu messen: Als direkte Absorptionsbanden im Infrarot- oder IR-Spektrum und indirekt als Streustrahlung im Raman-Spektrum [62]. Die Lage der Schwingungsbanden wird in der Einheit der Wellenzahl ($1/\lambda$, λ = Wellenlänge) angegeben. Diese Einheit ist direkt proportional zur Energie. Ändert sich die Lage einer Schwingungsbande, kann daraus auf eine Änderung der Energie und damit auf eine Änderung der Bindungsstärke zurückgeschlossen werden [62]. Dies kann zum Beispiel dann beobachtet werden, wenn ein organisches Ligandmolekül an ein Metallatom koordiniert und Elektronendichte von der Bindung im Molekül zur Bindung zwischen

Metall und Ligand transferiert wird. Durch den Vergleich der IR- und Raman-Spektren des reinen Liganden und der entsprechenden Koordinationspolymere kann geklärt werden, ob eine Wechselwirkung koordinativer Art zwischen Metall und Ligand vorliegt. Ein weiterer Hauptanwendungsbereich der IR- und Raman-Spektroskopie im Rahmen dieser Arbeit liegt in der Überprüfung auf das Vorhandensein bestimmter, eindeutig zuzuordnender Schwingungsbanden, wie sie für viele funktionelle Gruppen organischer Moleküle typisch sind. Bestimmte Molekülschwingungen sind weitestgehend auf die entsprechende funktionelle Gruppe beschränkt und werden vom Rest des Moleküls bzw. Ions nicht beeinflusst [62]. Insbesondere die Beobachtung der typischen N-H-Valenzschwingung bei etwa 3360 cm^{-1} ist im Rahmen dieser Arbeit von Interesse, da an ihrem Auftreten das Vorhandensein, bzw. die Abwesenheit neutraler, nicht deprotonierter Liganden wie Imidazol, 1*H*-Benzotriazol oder 1*H*-1,2,3-Triazol erkannt werden kann.

Wie bereits erwähnt gibt es zwei verschiedene analytische Verfahren, die in der Molekülschwingungsspektroskopie Anwendung finden: Die IR- und die Raman-Spektroskopie. Während über IR-Spektroskopie jene Schwingungszustände erkennbar sind, bei denen eine Änderung des Dipolmomentes des Moleküls in den beiden Schwingungsextremen vorliegt, tritt der Raman-Effekt auf, wenn die beiden Extreme der Schwingung eine unterschiedliche Polarisierbarkeit aufweisen [62]. In einer etwas anschaulicheren Formulierung bedeutet dies, dass Schwingungen, die in einem Molekül mit Symmetriezentrum symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen IR-inaktiv sind, da sich das Dipolmoment des Moleküls nicht ändert, während sie Raman-aktiv sind, da sie eine unterschiedliche Polarisierbarkeit des Moleküls in den Schwingungsextremen bewirken. Umgekehrt sind jene Schwingungen, die nicht symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen IR-aktiv, während sie im Raman-Spektrum nicht beobachtet werden können[62].

Zur Aufnahme der IR-Spektren im MIR-Bereich von $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ standen zwei verschiedene IR-Spektrometer zur Verfügung: Ein FTIR-Spektrometer *IFS 66v/S* der Firma BRUKER AXS mit 15-fachem Autosampler und evakuierbarer Probenkammer sowie ein THERMO *NICOLET 380 FT-IR*. Beide Spektrometer erfordern die Präparation von KBr-Presslingen der zu untersuchenden Substanzen. Dazu wurden 1-2 mg Substanz mit ca. 300 mg trockenem KBr in der *Glove-Box* im Achatmörser gründlich miteinander ver-

mahlen. Die Presslinge wurden mit einer hydraulischen Presse mit 10 kN Druck erzeugt. Das FIR-Spektrum von $\frac{2}{3}[\text{Tb}(\text{Tz}^*)_3]$ wurde im Bereich von 650 bis 50 cm^{-1} ebenfalls mit dem Gerät der Firma BRUKER unter Verwendung eines DLATGS-Detektors aufgenommen. Auch hier erfolgte die Messung anhand eines Presslings, als Trägermaterial wurden 100 mg PE verwendet, die Beimengung an Analysesubstanz betrug etwa 1 mg.

Die Raman-Spektren wurden mit einem BRUKER *FRA 106-S* Spektrometer (1064 nm Nd-YAG-Laser, 400 mW) aufgenommen. Die Analyse der Substanzen erfolgte ohne Beimengung eines Trägermaterials. Die zu untersuchenden Substanzen wurden unter *Glove-Box*-Bedingungen im Achatmörser fein vermahlen, in Kapillarröhrchen gefüllt und mit Picein verschlossen. Die Aufnahme der Spektren erfolgte im Wellenzahlenbereich von 3500 – 100 cm^{-1} in einer 180° Rückstreuungsanordnung mit einem stickstoff-gekühlten Ge-Detektor.

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der gerätespezifischen Software der Hersteller, bzw. mit den Programmen OPUS [63] und Origin [60].

2.4. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen und EDX

Mittels Rasterelektronenmikroskopie konnte die Morphologie von Substanzen bis zu Auflösungen im Nanometer-Bereich untersucht werden. Über elektronendispersive Röntgenfluoreszenz konnten zudem qualitative und elementaranalytische Untersuchungen in diesem Auflösungsbereich durchgeführt werden. Dies ermöglicht morphologisch unterschiedliche Bestandteile einer Probe auf Unterschiede in ihrer Zusammensetzung zu untersuchen.

Für diese Untersuchungen stand ein Rasterelektronenmikroskop (REM) JSM-6500F der Firma JEOL (Feldemissionsquelle, Beschleunigungsspannung bis 30 kV) mit energiedispersivem Röntgendetektor (EDX) Modell 7418 der Firma OXFORD INSTRUMENTS zur Verfügung. Die Präparation der Proben erfolgte in der *Glove-Box*. Einzelne Kristalle oder kleine Mengen der zu untersuchenden Substanz wurden auf selbstklebende Kohlenstoffplättchen (Fa. PLANO) aufgebracht, welche wiederum auf einem Probenträger aus Messing befestigt waren. Da elektronische Leitfähigkeit eine Grundvoraussetzung für die

Untersuchung einer Probe im Elektronenmikroskop darstellt, die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Substanzen aber nicht über elektronische Leitfähigkeit verfügen, mussten die Proben vor der Untersuchung im REM mit einer dünnen Kohlenstoffschicht (ca. 0,5 bis 1.5 nm) besputtert werden. Dazu diente ein Sputtergerät *BAL-TEC MED 020* der Firma BAL-TEC AG. Bedingt durch den Aufbau dieses Gerätes konnte nicht immer eine Kontamination der Probe durch die Umgebungsatmosphäre ausgeschlossen werden, weswegen die Auswertungen der EDX-Analyse gelegentlich auf geringe Mengen an Sauerstoff in der Substanz hinweisen. Die Auswertung dieser Messungen erfolgte mit der gerätespezifischen Software *INCA* [64] der Firma OXFORD INSTRUMENTS. Die dabei erhaltenen Prozentwerte für die Anteile der einzelnen Elemente sind dabei nicht absolut sondern relativ anzusehen. Methodenbedingt kann der Gehalt an Wasserstoff und Kohlenstoff nicht erfasst werden und wird deswegen in der Auswertung auch nicht berücksichtigt. Elemente mit Ordnungszahlen kleiner fünf, wie Wasserstoff, können mittels EDX nicht erfasst werden. Die Messung des Kohlenstoffgehaltes ist durch vorhergehendes Besputtern der Probe mit ebendiesem Element redundant. Auch ist die Bestimmung von leichten Elementen wie Stickstoff mit einem hohen Fehler behaftet [65].

2.5. Elementaranalyse

Die Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehaltes der im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit synthetisierten und charakterisierten Verbindungen erfolgte durch Verbrennungsanalyse. Die Analyse erfolgte vollautomatisch mit *ELEMENTAR Vario El* und *Vario Micro Cube* Analysen. Als Träger- und Spülgas wurde Helium verwendet.

2.6. Photolumineszenzspektroskopie

Photolumineszenz bezeichnet das Phänomen der Emission eines Lichtquants aus einem System, welches vorher durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung, meist im UV-Bereich des Spektrums, angeregt wurde. Die Emission kann dabei durch den Wellenlängenunterschied zwischen absorbiertes und emittierter Strahlung im sichtbaren

Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegen [45d)]. Durch die Messung von Anregungs- und Emissionsspektren ist nicht nur eine quantitative Untersuchung dieser Phänomene, beispielsweise hinsichtlich Farbpunkt oder Intensität der Emission möglich, auch Fragen bezüglich der Art der elektronischen Übergänge können geklärt werden. So wird in Teil C, Kapitel 1.2.4 anhand der photolumineszenzspektroskopischen Untersuchung verschiedener Lanthanid-1,2,3-Triazolate gezeigt, wie durch die Auswertung von Absorptions- und Emissionsspektren verschiedene Lumineszenzphänomene charakterisiert werden können.

Zur Aufnahme von Anregungs- und Emissionsspektren von lumineszierenden Verbindungen wurde ein JOBIN YVON HORIBA *Fluorolog 3* Spektrometer mit 450 W Xenon-Lampe, Doppelmonochromatoren in Anregungs- und Emissionsstrahlengang und einem Fotomultiplier als Detektor verwendet. Im Bereich von 250 bis 600 nm wurden die Anregungsspektren aufgrund der Spektralverteilung der Strahlungsquelle über eine Photodiode als Referenzdetektor korrigiert. Die Korrektur der Emissionsspektren, welche aufgrund der über den untersuchten Spektralbereich schwankenden Empfindlichkeit der Monochromatoren und des Detektors erforderlich ist, geschah durch vom Hersteller zur Verfügung gestellte Korrekturspektren. Um Beugungseffekte erster Ordnung zu vermeiden, wurden, falls nötig, Spektralanteile unterhalb von 400 nm durch die Verwendung entsprechender Kantenfilter (REICHMANN-OPTIK 400 GG) entfernt.

2.7. ¹⁵¹Eu-Mößbauer-Spektroskopie

Die Mößbauer-Spektroskopie nutzt das als Mößbauer-Effekt bezeichnete Phänomen der rückstoßfreien Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen. Sie beruht auf der Absorption von γ -Quanten, die von einer Mößbauer-Quelle, welche Atomkerne des entsprechenden Elements im angeregten Zustand enthält, ausgesendet werden, und von der zu untersuchenden Probe, dem Absorber, welcher Atomkerne des gleichen Elements im Grundzustand enthält, absorbiert werden. Dabei wird die Transmission der γ -Quanten als Absorptionsspektrum gemessen. Die Energie der γ -Quanten wird unter Ausnutzung des Dopplereffektes durch Modulation der Relativgeschwindigkeit zwischen Quelle und Absorber innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert, durch Synchronisation der

Relativbewegung mit dem Detektor erfolgt eine geschwindigkeits- und damit energieaufgelöste Detektion der transmittierten γ -Quanten. Der durch ein Minimum in der Transmission angezeigte Bereich maximaler Resonanz kann so einer bestimmten Relativgeschwindigkeit v zugewiesen werden, diese entspricht der sogenannten Isomeriewerschiebung δ , welche eine äußerst empfindliche Sonde für Veränderungen in der Valenzschale der untersuchten Atomkerne darstellt. Änderungen im Oxidationszustand oder in den Bindungsverhältnissen können über die Isomeriewerschiebung δ bestimmt werden. Über die im Mößbauer-Spektrum beobachtete Quadrupolaufspaltung können zudem Rückschlüsse auf die Molekülsymmetrie und Ligandenfeldeffekte gezogen werden. Die Linienbreite Γ ist ein Parameter, der vor allem bei Untersuchungen an Festkörpern von Interesse ist. Er wird beispielsweise durch Atombewegungen im Kristall infolge von Diffusion oder durch Gitterfehlstellen beeinflusst. [80]

Die ^{151}Eu -Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen an $\frac{2}{3}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ wurden im Arbeitskreis von R. PÖTTGEN von I. SCHELLENBERG vorgenommen. Der 21.53 keV Übergang von ^{151}Eu mit einer Aktivität von 130 MBq (2% der Gesamtaktivität einer $^{151}\text{Sm}:\text{EuF}_3$ Quelle) wurde für das mößbauerspektroskopische Experiment verwendet, welches in der üblichen Transmissionsgeometrie durchgeführt wurde. Die Messung wurde mit einem kommerziellen Heliumbad-Kryostaten durchgeführt. Die Temperatur des Absorbers wurde bei 77 K gehalten, während die Quelle bei Raumtemperatur gehalten wurde. Die Temperatur wurde mit einem Widerstandsthermometer mit einer Genauigkeit von ± 0.5 K kontrolliert. Die Probe wurde in einem kleinen Glasbehälter mit einer Dicke die etwa 15 mg des mößbaueraktiven Elementes pro Quadratzentimeter entspricht, eingeschlossen. 62.5 mg $\frac{2}{3}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ wurden für die Mößbauer-spektroskopischen Experimente verwendet, was einem reinen Europiumgehalt von etwa 25 mg entspricht. Die zu analysierende Substanz wurde in der Glove-Box mit einer passenden Menge getrocknetem feinpulverigen SiO_2 im Achatmörser vermengt, in den Glasbehälter gefüllt und mit Picein verschlossen. Zum Transport wurde der Glasbehälter in der Glove-Box in ein mit Zellstoff gepolstertes Schraubglas gegeben, welches nach Zuschrauben zusätzlich mit Parafilm abgedichtet wurde.

3. Strukturlösungen aus Röntgenpulverbeugungsdaten

Wie eingangs bereits erwähnt, stellt die Strukturlösung aus Röntgenpulverbeugungsdaten zwar keine neue, aber eine nicht weit verbreitete Methode zur Strukturbestimmung von MOFs und Koordinationspolymeren dar. Bei der im Folgenden beschriebenen Methode handelt es sich um ein solches Verfahren. Der überwiegende Teil der Arbeitsschritte verwendet das Programm *Topas Academic* [61]. Die Software wird im Wesentlichen über Steuerdateien (*.inp-files*) bedient, die mit einer modifizierten Version des Programmes *jEdit* [66] bearbeitet werden. Ergänzend zu *Topas Academic* kommt das Programmpaket *Materials Studio* [68] von ACCELRY'S SOFTWARE zum Einsatz. Diese Software stellt ein leistungsfähiges Werkzeug zur Strukturmodellierung dar und bietet zudem die Möglichkeit, die Geometrie erstellter Strukturmodelle über *force-field*-Methoden zu optimieren. Die zur Bedienung von *Topas Academic* verwendeten Steuerdateien wurden von M. TEGEL erstellt und zur Verfügung gestellt. Ihre genaue Funktionsweise wird umfassend in seiner Dissertation [67] erläutert. Im Folgenden finden sich inhaltliche Erläuterungen zu den Steuerdateien deswegen nur dann, wenn im Zuge der in dieser Arbeit dargestellten Verfahren Änderungen oder Ergänzungen an den entsprechenden Dateien vorgenommen wurden.

Ein wesentlicher Punkt im Rahmen der Verfeinerung der Strukturen von Koordinationspolymeren ist die Formulierung entsprechender *rigid bodies*. Diese definieren eine Gruppe von Atomen als zusammengehöriges geometrisches Konstrukt, dessen Atompositionen nicht mehr unabhängig voneinander verfeinert werden, sondern stets als Gesamtkonstrukt angesehen werden. Verschiedene Arten der Formulierung eines *rigid body* sind möglich. In Kapitel 3.4 wird anhand konkreter Beispiele gezeigt, welche Faktoren für die Entscheidung, welche Art der Formulierung des *rigid body* praktikabel ist, relevant sind.

3.1. Indizierung

Die korrekte Indizierung eines gemessenen Diffraktogramms stellt den ersten und auch den wichtigsten Schritt bei der Strukturlösung aus Pulverbeugungsdaten dar, da alle weiteren Schritte von diesem abhängen. Als erstes müssen dabei die zu indizierenden

Reflexe im Diffraktogramm ausgewählt werden. Dies erfolgt nach Einlesen des Diffraktogramms in *Topas Academic*, entweder automatisiert oder manuell. Die ausgewählten Reflexlagen und -intensitäten werden in *Topas Academic* angezeigt und in eine Steuerdatei zur Indizierung übertragen. Das Programm nutzt ein von A. COELHO entwickeltes Verfahren zur Zellindizierung. Basierend auf einem *SVD-Index* genannten iterativen Algorithmus werden unter Verwendung eines *Monte-Carlo-Ansatzes* mögliche Lösungen berechnet [69].

Eine kritische Betrachtung der vorgeschlagenen Zellen ist in jedem Fall nötig. Einen ersten Hinweis auf die Güte einer Lösung bietet ein Gütefaktor, der sog. *goodness of fit*, kurz GOF. Dieser sollte einen möglichst hohen Wert aufweisen; aufgrund eigener Erfahrungen kann davon ausgegangen werden, dass Ergebnisse mit einem GOF unter 10 selten verwendbar sind. Auch die Anzahl der unindizierten Reflexe (UNI) ist von Bedeutung. Idealerweise liegen nach der Indizierung keine unindizierten Reflexe vor. Weisen alle ansonsten plausibel erscheinenden Indizierungsvorschläge unindizierte Reflexlagen auf, muss eine kritische Betrachtung der unindizierten Reflexlagen erfolgen, um zu entscheiden, ob der Indizierungsvorschlag angenommen werden kann, oder ob die Suche nach passenden Zellparametern fortgesetzt werden muss. Allgemein gilt, je stärker die Intensität des nicht indizierten Reflexes, desto weniger kann über die nicht erfolgte Indizierung hinweg gesehen werden.

Auch wenn die Indizierung ein formal befriedigendes Ergebnis geliefert hat, kann noch nicht davon ausgegangen werden, dass die sie in allen Fällen korrekt ist. Oft kann das Auftreten chemisch nicht sinnvoller, da zu kleiner oder zu großer, Gitterparameter beobachtet werden. So können beispielsweise Lösungen mit einem Zellvolumen welches geringer ist, als es dem minimalen Platzbedarf der kleinsten zu erwartenden denkbaren Formeleinheit des untersuchten Materials entspricht, kategorisch als mögliche Lösung ausgeschlossen werden. Das Auftreten ungewöhnlich großer Gitterparameter deutet häufig auf ein durch die Auswahl der Reflexlagen bedingtes Problem hin. Durch Wahl sehr großer Gitterparameter, ggf. in Kombination mit trikliner Kristallsymmetrie, können auch schon in niedrigen Beugungswinkelbereichen in hoher Dichte mögliche Reflexpositionen erzeugt werden, sodass praktisch jede Reflexlage indiziert werden kann, ohne dass das Ergebnis zu einer sinnvollen Elementarzelle führt. Eine Beschränkung der Reflexauswahl auf Reflexe mit einer bestimmten Mindestintensität oder eine

Beschränkung des Auswahlbereichs auf niedrigere Beugungswinkel kann in diesem Fall hilfreich sein (vgl. Abb. 11).

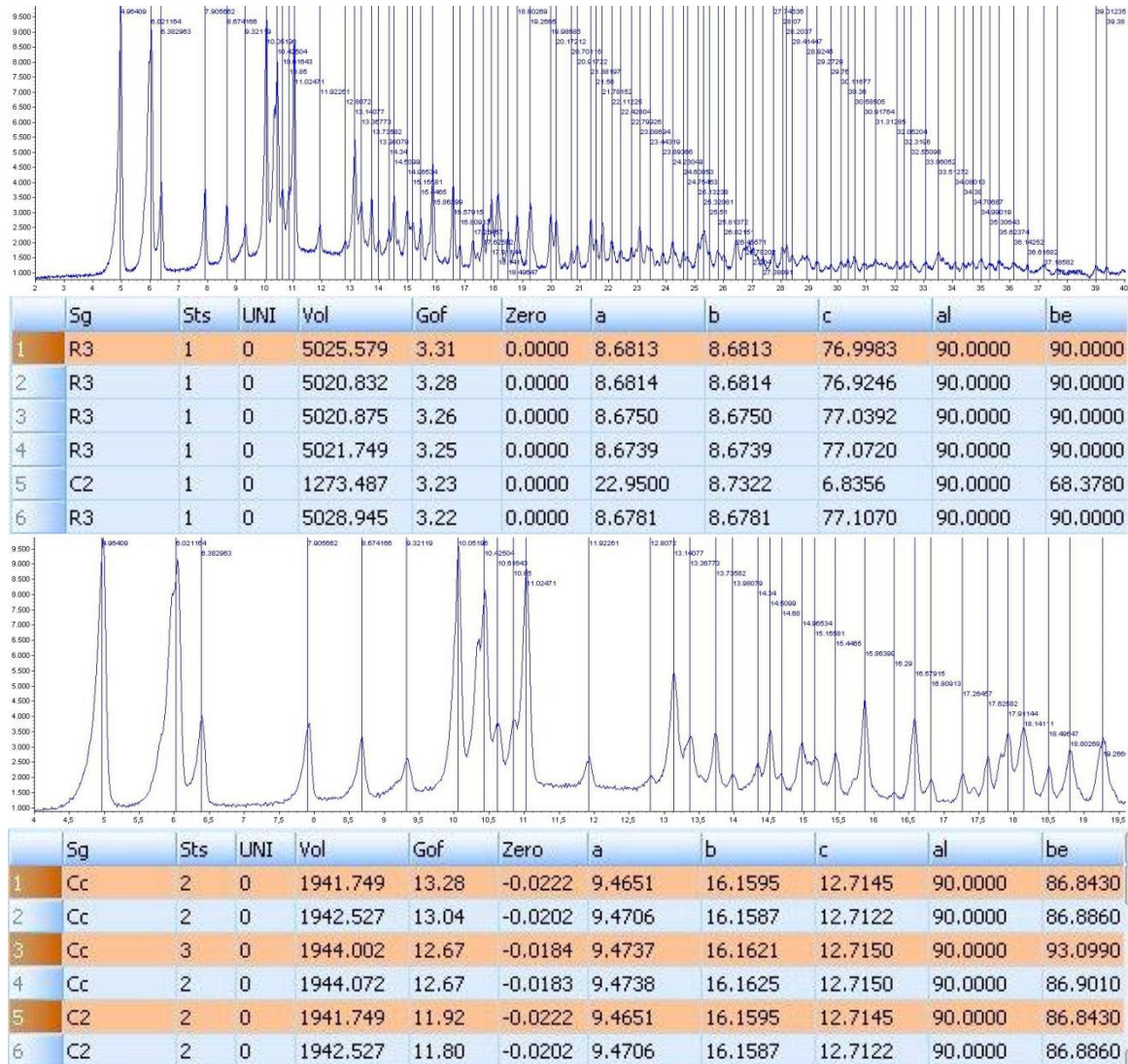


Abbildung 11: Die Indizierung eines Pulverdiffraktogramms von ${}^3[\text{Tb}(\text{Tz}^*)_3]$ anhand des gesamten Diffraktogramms (oben) und anhand der Reflexe bei niedrigeren Beugungswinkeln (unten). In beiden Fällen können alle markierten Reflexlagen indiziert werden (UNI = 0), im oberen Fall liegt jedoch neben einem deutlich schlechteren GOF auch ein in diesem Fall nicht plausibler Gitterparameter ($c \approx 77 \text{ \AA}$) vor, während die Indizierungsvorschläge im unteren Fall deutlich bessere Gütefaktoren und vollständig plausible Gitterparameter aufweisen.

3.2. Zellverfeinerung und Intensitätsextraktion nach Pawley

Könnte das Diffraktogramm mit zufriedenstellendem Ergebnis indiziert werden, stellt die Verfeinerung der Zellparameter den nächsten Schritt in diesem Verfahren der Struk-

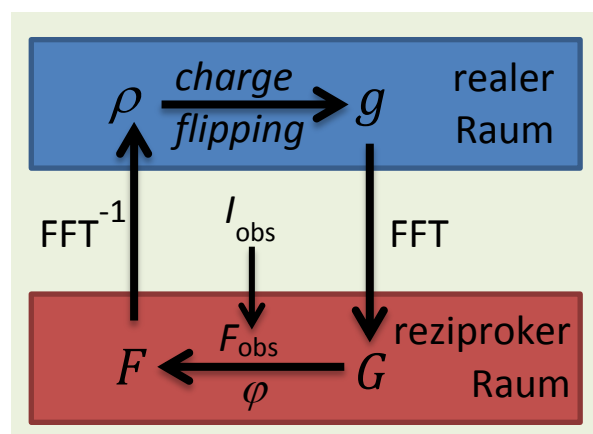
turlösung aus Röntgenpulverdaten dar. Die zu diesem Zweck verwendete, in *Topas Academic* implementierte Methode folgt dem von PAWLEY entwickelten Verfahren zur Zellverfeinerung anhand von Röntgenpulverbeugungsdaten [70]. Die Zellparameter werden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert, wobei die Reflexprofile, wie in RIETVELDS Verfahren zur Strukturverfeinerung [71], über eine Gaußfunktion beschrieben und verfeinert werden. Die Intensität eines jeden Reflexes ist im Unterschied zur Rietveld-Methode in dieser Berechnung jedoch nicht an die Kristallstruktur gebunden, da diese zu diesem Zeitpunkt in der Regel auch noch nicht bekannt ist. Stattdessen wird davon ausgegangen, dass die Intensität jedes Reflexes unabhängig von anderen Reflexintensitäten variiert werden kann. Ohne die Struktur des Materials zu kennen kann auf diese Weise die Elementarzelle verfeinert werden. Man erhält zudem am Ende dieser Verfeinerung einen Datensatz indizierter Intensitätswerte, welcher als Basis für eine Strukturlösung verwendet werden kann. Bei diesem Arbeitsschritt soll darauf hingewiesen werden, dass gelegentlich Probleme bei der Verfeinerung des Untergrundes auftreten. Es ist auf jeden Fall anzuraten, in diesem Schritt den angepassten Untergrund über die entsprechende Option in *Topas Academic* mit zu berücksichtigen. Tritt bei hohen Beugungswinkeln eine immer stärkere Abweichung des angepassten Untergrunds vom anhand der experimentellen Daten ersichtlichen Basislinienverlauf auf, muss die Anzahl der Parameter zur Untergrundanpassung soweit reduziert werden, bis dieser Fehler nicht mehr auftritt. Eine andere Lösungsmöglichkeit für dieses Problem konnte leider bisher nicht gefunden werden. Ungenauigkeiten in der Anpassung des Untergrundes aufgrund zu weniger Parameter sind für den folgenden Arbeitsschritt weniger gravierend, als die Annahme von um ein Vielfaches überhöhten Reflexintensitäten in den höheren Beugungswinkelbereichen, da die Reflexintensitäten direkten Einfluss auf die berechneten Strukturparameter im nächsten Schritt des Verfahrens haben. Wird dieser Fehler nicht behoben, kann dies dazu führen, dass die im nächsten Arbeitsschritt durchgeführte Strukturlösung keine sinnvollen Ergebnisse mehr liefern kann.

3.3. Strukturlösung durch *charge flipping*

Bei den im Rahmen dieser Arbeit anhand von Röntgenpulverdaten bestimmten Strukturen erfolgte die Strukturlösung unter Verwendung des von Oszlányi und Sütő entwickel-

ten *charge flipping*-Algorithmus. Dieser stellt eine einfache *ab initio* Methode zur Strukturlösung aus Röntgenbeugungsdaten dar. Eine detaillierte Beschreibung dieses Iterationsverfahrens findet sich in den entsprechenden Publikationen [72], im Folgenden soll nur kurz die grundlegende Funktionsweise erläutert werden.

Den Ausgangspunkt bildet der im vorherigen Schritt erzeugte Datensatz indizierter Intensitäten I_{obs} . Die Streufaktorbeträge F_{obs} können aus den beobachteten Reflexintensitäten berechnet werden. Im ersten Schritt des nun folgenden iterativen Prozesses wird unter Annahme eines zunächst zufälligen Satzes von Phasenwinkeln φ in Kombination mit F_{obs} durch eine inverse, schnelle Fourier-Transformation (FFT⁻¹) eine Elektronendichtekarte ρ erzeugt. Im nächsten Iterationsschritt werden sämtliche Elektronendichten unterhalb eines bestimmten Grenzwertes einem Vorzeichenwechsel unterzogen (*charge flipping*). So wird eine neue temporäre Elektronendichteverteilung g erzeugt. Über eine schnelle Fourier-Transformation (FFT) wird ein Satz neuer temporärer Strukturformfaktoren G berechnet. Von diesen neuen Strukturformfaktoren werden die Phasenwinkel übernommen und mit den ursprünglichen Strukturformfaktoren F_{obs} kombiniert um die neuen Strukturformfaktoren F für den nächsten Iterationsschritt zu bilden. Der Fortschritt des Iterationsprozesses kann über verschiedene Gütefaktoren [72c)] verfolgt werden. Schema 3 skizziert den Ablauf dieses Iterationsprozesses.



Schema 3: Der *charge-flipping*-Algorithmus nach Oszlányi und Sütő.

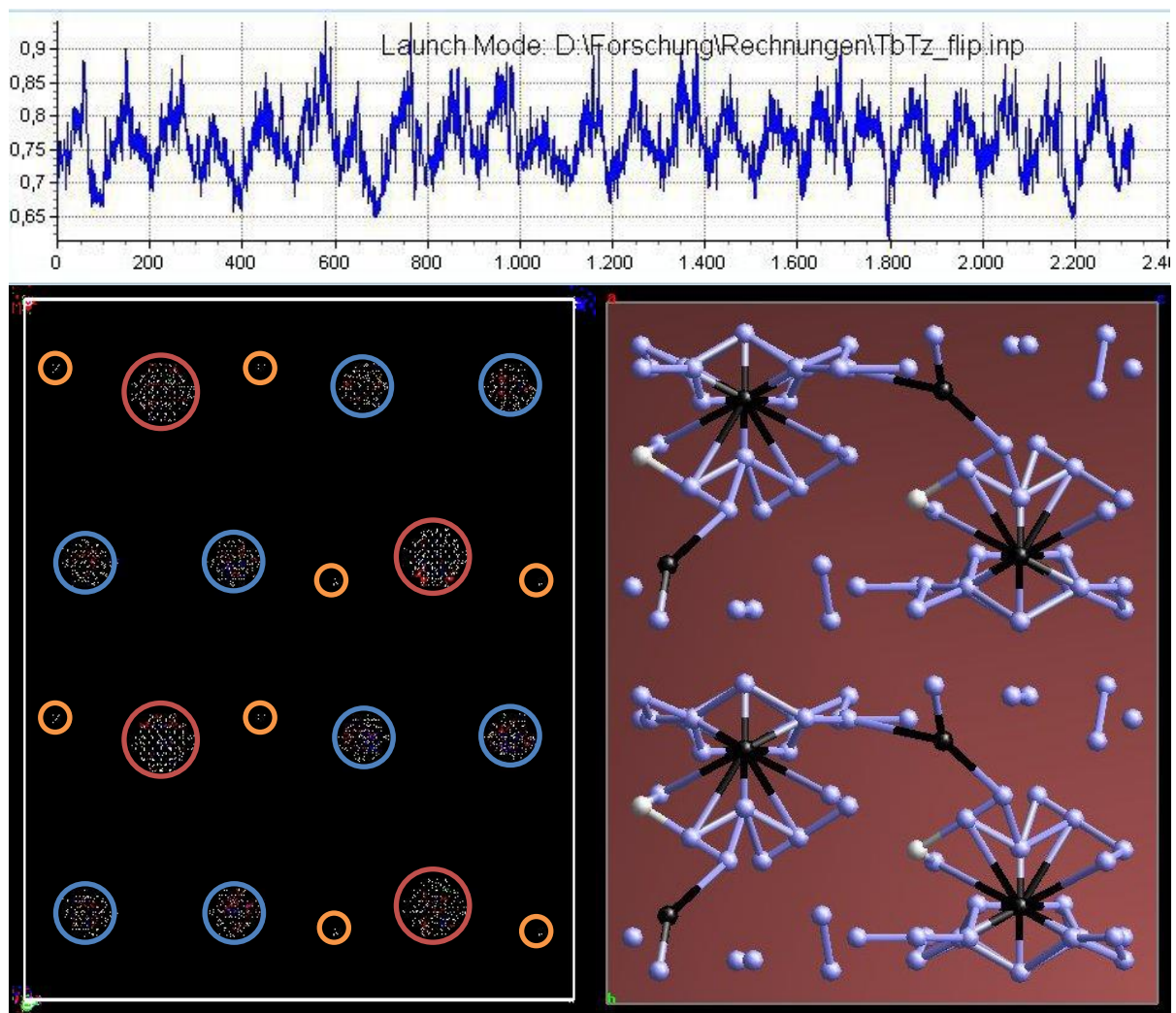


Abbildung 12: Plot zur Darstellung des R -Wertes während eines laufenden charge-flipping-Prozesses (oben). Zugehörige Elektronendichteverteilung in der Elementarzelle beim kleinsten erreichten R -Wert (unten links), die Maxima der Elektronendichteverteilung sind zur besseren Anschaulichkeit farblich nach Intensität (rot: stark, blau: mittel, gelb: schwach) hervorgehoben; daneben dieselbe Elementarzelle nachdem den Elektronendichtemaxima Atome zugewiesen wurden. Beim dargestellten Beispiel handelt es sich um die Strukturlösung des Terbium-1,2,3-Triazolates $\infty[\text{Tb}(\text{Tz}^*)_3]$.

Das Voranschreiten des Iterationsverfahrens kann in *Topas Academic* durch einen Plot des R -Wertes, sowie durch die graphische Darstellung der Elektronendichteverteilung in der Elementarzelle verfolgt werden (siehe Abb. 12). Der Prozess endet nicht automatisch, sondern startet erneut, nachdem eine Lösung gefunden wurde. Es wird stets nur die Lösung mit dem niedrigsten R -Wert gespeichert und nach manuellem Abbruch des Iterationsverfahrens angezeigt. Im Anschluss werden den Maxima der Elektronendichte Atome zugewiesen. Die Lageparameter aller Atome, inklusive ihrer symmetrieäquivalenten Positionen, sowie Hinweisen auf etwaige spezielle Lagen, werden in einem neuen Fenster angezeigt (siehe Abb. 13) und müssen von Hand, beispielsweise durch Übertragen in ein externes Textverarbeitungsprogramm, eigens gesichert werden. Der Prozess

der Strukturlösung sollte stets mehrfach durchgeführt werden, um die sich ergebenden Lageparameter auf Konsistenz überprüfen zu können. Die Ergebnisse von drei bis fünf unter denselben Bedingungen gestarteten Iterationsprozessen sollten miteinander verglichen werden um sicher zu sein, dass die gefundenen Atompositionen einem reproduzierbaren Ergebnis und damit einem echten Minimum entsprechen. Auch plausibel

```

Temporary output
----- Picked atoms -----
Maximum number of atoms to be picked 128
str
a 9.46322
b 16.18124
c 12.72861
al 90
be 93.2299
ga 90
site TB1 x 0.00000 y 0.63790 z 0.25000 occ Tb 1.000 beq 1
' site TB1 x 0.00000 y 0.36210 z 0.75000 occ Tb 1.000 beq 1
' site TB1 x 0.50000 y 0.13790 z 0.25000 occ Tb 1.000 beq 1
' site TB1 x 0.50000 y 0.86210 z 0.75000 occ Tb 1.000 beq 1
' site TB1 x 1.00000 y 0.63790 z 0.25000 occ Tb 0.099 beq 1
' site TB1 x 1.00000 y 0.36210 z 0.75000 occ Tb 0.099 beq 1
' site TB1 x 0.50000 y 0.13790 z 0.25000 occ Tb 0.099 beq 1
' site TB1 x 0.50000 y 0.86210 z 0.75000 occ Tb 0.099 beq 1
site TB2 x 0.28112 y 0.12525 z 0.61034 occ Tb 0.527 beq 1
' site TB2 x 0.28112 y 0.87475 z 0.11034 occ Tb 0.527 beq 1
' site TB2 x 0.78112 y 0.62525 z 0.61034 occ Tb 0.527 beq 1
' site TB2 x 0.78112 y 0.37475 z 0.11034 occ Tb 0.527 beq 1
' site N2 x 0.71888 y 0.12525 z 0.88966 occ N 0.527 beq 1
' site N2 x 0.71888 y 0.87475 z 0.38966 occ N 0.527 beq 1
' site N2 x 0.21888 y 0.62525 z 0.88966 occ N 0.527 beq 1
' site N2 x 0.21888 y 0.37475 z 0.38966 occ N 0.527 beq 1
site N3 x 0.65655 y 0.59445 z 0.43721 occ N 0.393 beq 1
' site N3 x 0.65655 y 0.40555 z 0.93721 occ N 0.394 beq 1
' site N3 x 0.15655 y 0.09445 z 0.43721 occ N 0.393 beq 1
' site N3 x 0.15655 y 0.90555 z 0.93721 occ N 0.394 beq 1
' site N3 x 0.34345 y 0.59445 z 0.06279 occ N 0.394 beq 1
' site N3 x 0.34345 y 0.40555 z 0.56279 occ N 0.394 beq 1
' site N3 x 0.84345 y 0.09445 z 0.06279 occ N 0.394 beq 1
' site N3 x 0.84345 y 0.90555 z 0.56279 occ N 0.394 beq 1

```

Abbildung 13: Die Lageparameter der Atome in der Elementarzelle aus dem in Abb. 12 gezeigten Beispiel in dem Format, wie sie für die von Topas Academic verwendeten Steuerdateien benötigt werden.

erscheinende abweichende Lösungen sollten hinsichtlich etwaiger Probleme bei den folgenden Schritten nicht verworfen werden, sondern als mögliche Startpunkte für eine Neubetrachtung der Struktur behalten werden. Unterliegen die Ergebnisse der Strukturlösung starken Schwankungen kann nicht davon ausgegangen werden, dass es sich bei Ihnen um verwertbare Ergebnisse handelt. Der Fehler liegt in einem solchen Fall in aller Regel bereits in einer fehlerhaften Indizierung, oder bei übersehenen Problemen in der Zellverfeinerung und Intensitätsextraktion. Der charge-flipping-Prozess selbst konnte bei den im Rahmen dieser Arbeit unternommenen Strukturlösungen aus Pulverdaten in keinem Fall als ursächlicher Grund für das Scheitern einer Strukturlösung festgestellt werden. Um mit dem Ergebnis der Strukturlösung erfolgversprechend weiter arbeiten zu können, sollte dieses reproduzierbar mindestens die Positionen der Schweratome sowie idealerweise auch die Positionen einiger Leichtatome enthalten. Diese bilden für den nun folgenden Schritt der Strukturmodellierung wertvolle Ausgangspunkte für die Positionierung der Ligandmoleküle.

3.4. Strukturmodellierung

Da die Strukturlösung in den seltensten Fällen bereits die vollständige und korrekte Struktur des Materials ergibt, wird anhand der vorhandenen strukturellen Informationen ein passendes Strukturmodell erstellt. Ein erster Schritt der Rietveld-Verfeinerung dient dazu, das Ergebnis der Strukturlösung zu überprüfen indem jene Atompositionen entfernt werden an denen sich kein Atom befindet, bzw. Atompositionen denen ein zu schweres Atom zugewiesen wurde ein Leichtatom zuzuweisen. Um dies zu erreichen wird in

diesem Schritt als einziger Atomparameter der isotrope thermische Auslenkungsparameter aller Atome zur Verfeinerung frei gegeben. Die Lageparameter der Atome sollten an diesem Punkt noch festgehalten und nicht verfeinert werden. Nach Beendigung dieses Schrittes werden alle Atome, bei denen der Auslenkungsparameter den Maximalwert (*Topas* setzt die Grenze bei $beq = 20$) erreicht, aus der Atomliste entfernt, oder, falls möglich, durch ein leichteres Nicht-Wasserstoffatom ersetzt (vgl. Abb. 14). Auch eine kritische Betrachtung der Atomabstände sollte erfolgen, um Atome, die physikalische nicht sinnvolle Abstände zu einander aufweisen, zu entfernen. Ein zweiter Verfeinerungsschritt, in dem keine weiteren Parameter zur Verfeinerung freigegeben werden, sollte idealerweise nun nicht dazu führen, dass weitere isotrope Auslenkungsparameter Maximalwert annehmen. Die verbleibenden Atompositionen dienen als Ausgangspunkte für die Erstellung des Strukturmodells.

Zur Vervollständigung des Strukturmodells stehen nun zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Im ersten Fall wird das Strukturmodell ohne Zuhilfenahme weiterer Programme über die *Topas*-Steuerdateien konstruiert, eine zweite, sehr viel weniger zeitintensive und benutzerfreundlichere Alternative stellt die Konstruktion eines Strukturmodells mit *ACCELRY'S Materials Studio* [68] dar, einem Programmpaket, welches neben der einfachen

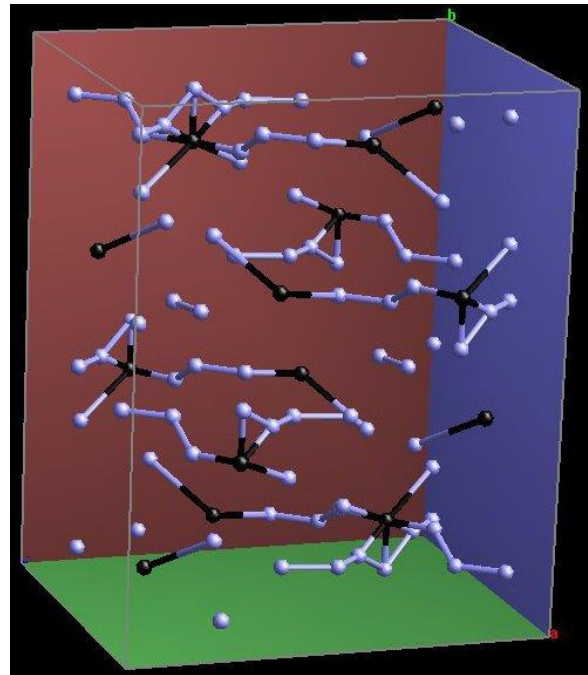


Abbildung 14: Das Ergebnis der Strukturlösung aus dem vorangegangenen Beispiel nach Bereinigung des Modells. Die Ansatzpunkte für die Positionierung der Triazolatanionen sind nun deutlich erkennbar.

Konstruktion und Modifikation von Strukturen auch die Möglichkeit bietet, die Geometrie vollständiger Strukturmodelle und deren Bausteinen über *force-field*-Methoden, mittels des Moduls *Forcite*, zu optimieren. Hierbei empfiehlt es sich, zunächst die entsprechenden Liganden in *Materials Studio* zu konstruieren und diese einer Geometrieoptimierung zu unterziehen, bevor diese in die Struktur eingefügt werden. Eine Verwendung von nicht-geometrieoptimierten Ligandmodellen ist nicht zu empfehlen, da die von der Software beim Zeichnen des Liganden standardmäßig gesetzten Bindungslängen und -winkel in der Regel nicht den realen Werten entsprechen. Sind im Modell allen Atompositionen die richtigen Elemente zugewiesen und wurde auch die Wertigkeit der Bindungen entsprechend berücksichtigt, kann davon ausgegangen werden, dass eine mit Standardeinstellungen mit dem Modul *Forcite* vorgenommene Geometrieoptimierung über *force field*-Methoden das Ligandmolekül in einer realistischen Geometrie ergibt.

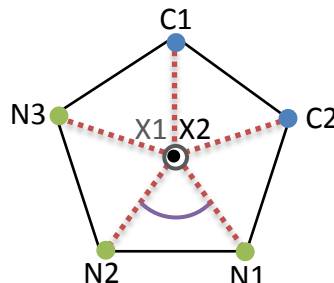
Ein zentraler Punkt bei der Modellierung und Verfeinerung von Strukturen der im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Koordinationspolymere anhand von Röntgenpulverbeugungsdaten ist die Notwendigkeit der Beschreibung der Struktur der anionischen Liganden über geeignete *rigid body constraints*. Bei der strukturellen Charakterisierung der in dieser Arbeit präsentierten Verbindungen kamen dabei drei verschiedene Methoden zum Einsatz einen solchen *rigid body* zu definieren. Im Folgenden sollen diese drei Methoden anhand ausgewählter Beispiele beschrieben werden.

i) Beschreibung über Z-Matrizen:

In einer Z-Matrix beschreibt jede Zeile der Matrix eine Atomposition relativ zu einer in einer vorangegangenen Zeile definierten Atomposition [73]. Ausnahmen bilden die erste Zeile, die das Atom im Ursprung des Koordinatensystems beschreibt, und die zweite Zeile, die das zweite Atom um einen bestimmten Betrag vom Ursprung entfernt auf der z-Achse, daher der Name Z-Matrix, positioniert. Die erste Spalte nennt die Atome, die über die Z-Matrix zu einem rigid body zusammengefasst werden. In der dritten Spalte jeder Zeile (außer der ersten) wird der Abstand zu den in der ersten und zweiten Spalte genannten Atomen definiert. Die fünfte Spalte jeder Zeile außer den ersten beiden bestimmt den Winkel, der von den Atomen in der ersten, zweiten und vierten Spalte gebildet wird, wobei sich das Atom in der zweiten Spalte im Scheitelpunkt des Winkels befindet. In jeder Reihe außer der ersten, zweiten und dritten wird in der siebten Spalte

der Wert des Diederwinkels, der von den Atomen in den Spalten eins, zwei, vier und sechs (in dieser Reihenfolge) gebildet wird, definiert. Schema 4 zeigt die zur Beschreibung des 1,2,3-Triazolatanions verwendete Z-Matrix.

x1						
x2	x1	0.1				
C1	x1	1.15	x2	90		
C2	x1	1.15	x2	90	C1	72
N1	x1	1.15	x2	90	C2	72
N2	x1	1.15	x2	90	N1	72
N3	x1	1.15	x2	90	N2	72



Schema 4: Die Z-Matrix-Notation eines 1,2,3-Triazolatanions ohne Wasserstoffatome

In diesem Schema zeigt sich eine Besonderheit, die bei der Konstruktion von Z-Matrizen zyklischer Moleküle zu beachten ist: Um einen Ring über eine Z-Matrix korrekt definieren zu können, müssen zwei Dummy-Atome im Zentrum des Rings definiert werden, um die herum die Atome des Ringes positioniert werden. Vereinfacht beschrieben wird in dieser Darstellung das Triazolatanion durch eine planare sternförmige Anordnung der Atome um eine durch X1 und X2 gebildete Achse gebildet. Auch für die Dummy-Atome muss in der Steuerdatei eine Zuweisung von Lageparametern stattfinden, für die Strukturverfeinerung sollen sie jedoch nicht berücksichtigt werden. Man erreicht dies, indem die Besetzungsfaktoren der entsprechenden Atomlagen gleich null gesetzt werden. Die ersten beiden Zeilen der oben dargestellten Z-Matrix definieren die beiden Dummy-Atome. Die erste Zeile definiert im Ursprung das Atom X1, die zweite Zeile in 0.1 \AA in Richtung der z-Achse des Koordinatensystems das Dummy-Atom X2. In der dritten Zeile wird im Abstand von 1.15 \AA von X1 das Atom C1 definiert, wobei der Winkel C1-X1-X2 90° beträgt. Die Definition des Atoms C2 in der vierten Zeile geschieht analog, hier wird durch die letzten beiden Spalten zusätzlich noch der Diederwinkel zwischen den durch die Atome C2-X1-X2 und C1-X2-X1 aufgespannten Ebenen zu 72° definiert. Alle Zahlenwerte der Z-Matrix können auch durch Parameter ersetzt werden, was eine Verfeinerung der Zahlenwerte ermöglicht. So könnten im oben skizzierten Beispiel die rot markierten Werte der dritten Zeile, welche den Abstand der Atome vom Mittelpunkt des Anions definieren, durch einen eigens zu verfeinernden Parameter ersetzt werden, welcher dann, ggf. unter der Einschränkung von definierten Minimal- und Maximalwer-

ten, beispielsweise die Möglichkeit der Anpassung des Ringdurchmessers als Variable in die Verfeinerung der Struktur einbringen würde. Eine weitere Möglichkeit zusätzliche Verfeinerungsoptionen in dieses System einzuführen wäre, die Diederwinkel durch eine Umstellung der Zeilen der Z-Matrix und das Einführen zweier Parameter für die Diederwinkel zwischen C- und N-Atomen sowie zwischen zwei N-Atomen aufzuteilen. Somit würde man indirekt eine Verfeinerungsmöglichkeit für die C-N- N-N- und C-C-Abstände im Ring einführen. Die Z-Matrix-Notation stellt folglich eine zwar nicht ganz einfache, aber vielseitig einsetzbare und flexible Möglichkeit dar, im Zuge einer Rietveld-Verfeinerung Leichtatome zusammenzufassen, so dass nicht mehr die Position jedes einzelnen Atoms, sondern nur noch die des gesamten Liganden verfeinert wird. Zudem bietet sich durch die Möglichkeit der Einführung von Parametern die Möglichkeit, eine gewisse Variabilität gegenüber einem völlig starren Modell in die Verfeinerung mit einfließen zu lassen.

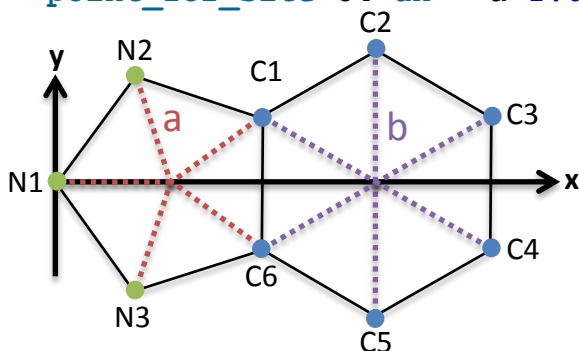
ii) Darstellung als geometrische Konstruktion:

Eine weitere Möglichkeit der Beschreibung eines *rigid body* liegt in darin, ihn in einem Koordinatensystem zu konstruieren. Wie dies geschehen kann, ist in Schema 5 skizziert. Durch den Befehl „*point_for_site*“ wird dem genannten Atom über die Attribute „*ux* =“ und „*uy* =“ eine x- und eine y-Koordinate, zugewiesen. Die Werte der Attribute ergeben sich dabei aus den Sinus- und Cosinus-Werten zwischen den Atompositionen, den gedachten Zentroiden der beiden Ringe und der x-Achse, multipliziert mit dem jeweiligen, den Radius des Ringes beschreibenden Parameters. Die x- und y- Koordinaten eines jeden Atoms könnten natürlich auch durch Angabe einfacher Zahlenwerte beschrieben werden, die hier gewählte Formulierung soll dazu dienen, eine gewisse Flexibilität des Modells hinsichtlich der Strukturverfeinerungen zuzulassen. Das hier vorgestellte Verfahren ist dabei im Übrigen nicht auf die Darstellung planarer Systeme beschränkt. Durch Hinzufügen einer z-Koordinate über das Argument „*uz* =“ können auch dreidimensionale Systeme beschrieben werden.

```
prm !a 1.15
prm !b 1.38
```

```
rigid
```

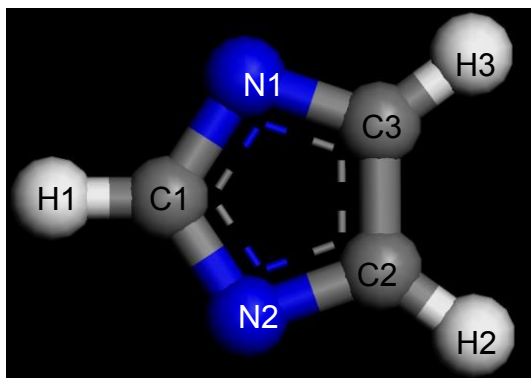
```
point_for_site N1 ux = 0; uy = 0;
point_for_site N2 ux = a .691; uy = a .951;
point_for_site N3 ux = a .691; uy = - a .951;
point_for_site C1 ux = a 1.809; uy = a .588;
point_for_site C6 ux = a 1.809; uy = - a .588;
point_for_site C2 ux = a 1.809 + b Sqrt(3) .5; uy = b;
point_for_site C5 ux = a 1.809 + b Sqrt(3) .5; uy = - b;
point_for_site C3 ux = a 1.809 + b Sqrt(3); uy = b .5;
point_for_site C4 ux = a 1.809 + b Sqrt(3); uy = - b .5;
```



Schema 5: Ein rigid body zur Beschreibung des Benzotriazolatanions ohne Wasserstoffatome in der Formulierung, wie sie von den von Topas Academic verwendeten Steuerdateien verwendet wird. Die durch die Parameter a und b und die in der Skizze durch sie beschriebenen Abstände sind zur besseren Anschaulichkeit farblich hervorgehoben.

iii) Definition über kartesische Koordinaten:

Die einfachste Möglichkeit einen *rigid body* zu definieren, besteht darin, die kartesischen Koordinaten der Atome, welche Bestandteile des Systems sind, konstant zu halten. Die Berechnung der einzelnen Lageparameter selbstständig durchzuführen ist allerdings eine äußerst langwierige Aufgabe, die in den seltensten Fällen in vertretbarer Relation zu ihrem Nutzen steht. Es bietet sich folglich an, auf diese Methode nur dann zurückzugreifen, wenn die Darstellung eines bestimmten Moleküls oder Liganden in kartesischen Koordinaten bereits verfügbar ist, oder einfach gewonnen werden kann, beispielsweise durch die Nutzung verschiedener kostenfrei nutzbarer Anwendungen wie einer unter <http://www.shodor.org/chemviz/zmatrices/babel.html> verfügbaren Anwendung zur Transformation einer Z-Matrix in kartesische Koordinaten. Eine weitere Möglichkeit besteht darin die Lageparameter aus einem CIF-File oder einem ähnlichen Format zu übernehmen. Dies ist zum Beispiel möglich, wenn isotype Verbindungen miteinander verglichen werden, oder wenn zuvor in *Materials Studio* ein Strukturmodell erstellt



`rigid`

```
Point_for_site(N1, 0.14533, 0.95205, 0.06774) in_FC
Point_for_site(N2, 0.32320, 0.89163, 0.18858) in_FC
Point_for_site(C1, 0.18018, 0.90047, 0.15626) in_FC
Point_for_site(H1, 0.10094, 0.86917, 0.19742) in_FC
Point_for_site(C2, 0.27312, 0.97692, 0.04312) in_FC
Point_for_site(H2, 0.28644, 1.01929, -0.02435) in_FC
Point_for_site(C3, 0.38131, 0.94017, 0.11663) in_FC
Point_for_site(H3, 0.49564, 0.94823, 0.11778) in_FC
```

```
Rotate_about_axes(@ 0, @ 0, @ 0)
Translate(@ 0, @ 0, @ 0)
```

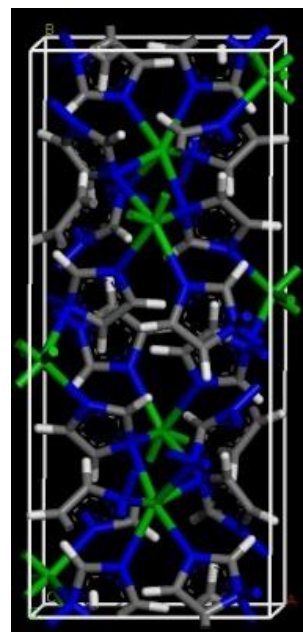


Abbildung 15: oben links: Darstellung eines Imidazolatanions in *Materials Studio*; unten links: die Formulierung eines *rigid body*s für das Imidazolatanion anhand der fraktionellen Koordinaten aus dem *.cif*-File des in *Materials Studio* erstellten Strukturmodells (rechts) mit den zur Verfeinerung von Position und Orientierung des *rigid body*s benötigten Befehlszeilen.

wurde. Bei der Übernahme von Lageparametern ist jedoch darauf zu achten, dass bei der Verfeinerung der Struktur keine starken Schwankungen bei der Verfeinerung der Gitterparameter auftreten, da die Geometrie eines anhand fraktioneller Koordinaten definierten *rigid body*s direkt von der Größe der Gitterparameter abhängt. Während dies bei der Verfeinerung von Strukturen, die zuvor in *Materials Studio* modelliert wurden in der Regel kein Problem darstellt, da die Gitterparameter durch die vorhergehenden Schritte der Indizierung und Zellverfeinerung in der Regel schon sehr genau bestimmt sind und kaum noch Schwankungen unterliegen, kann dies bei dem Vergleich isotyper Strukturen mit beispielsweise unterschiedlicher Größe des Zentralatoms sehr wohl ein Problem darstellen. Wird bei der Verfeinerung isotyper Strukturen die Formulierung des *Rigid Body*s über fraktionelle Koordinaten gewählt, so muss auf jeden Fall streng darauf geachtet werden, ob die Änderung der Gitterparameter einen negativen Einfluss auf den *rigid body* hinsichtlich Größe und etwaigen Verzerrungen mit sich bringt. Tritt nur eine geringe Änderung der Gitterparameter auf, kann es durchaus sein, dass diese keine merkliche Auswirkung auf die Geometrie des *rigid body*s hat und somit ignoriert werden kann. Abbildung 15 zeigt die Formulierung eines *rigid body*s anhand von fraktionellen Koordinaten. In dem dargestellten Beispiel wurden die Lageparameter der

Atome nach Konstruktion eines Strukturmodells in *Materials Studio* direkt zur Definition eines *rigid body*s für ein Imidazolanion verwendet.

3.5. Verfeinerung nach der Rietveld-Methode

Das erstellte Strukturmodell wird nun durch Verfeinerung nach der Rietveld-Methode [71] auf seine Plausibilität überprüft, gegebenenfalls angepasst und verfeinert. Wenn nötig werden Korrekturen in das Strukturmodell eingearbeitet und dieses anschließend erneut verfeinert. Diese zwei Schritte werden so lange wiederholt, bis ein zufriedenstellendes Ergebnis der Strukturverfeinerung vorliegt.

Die Beschreibung der Reflexprofile erfolgte nach dem Fundamentalparameteransatz durch Überlagerung entsprechender Emissionsprofile der Strahlungsquelle mit axialen Anteilen des Messinstruments, sowie Mikrostruktureffekten der Kristallite. Die Vorzugsorientierung der Kristallite wurde durch Kugelflächenfunktionen beschrieben. Die Proben wurden hinsichtlich Absorption mit einer geschätzten Pulverdichte von 50 bis 70 % und dem berechneten linearen Absorptionskoeffizienten korrigiert. Die Beschreibung des Untergrundes erfolgt über Tschebyschow-Polynome erster Art. Die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der geringsten Fehlerquadrate und wird außer über den graphischen Vergleich des berechneten und des gemessenen Diffraktogramms über verschiedene Gütefaktoren [74] verfolgt.

Der R_p -Wert („*R-pattern*“) wird aus dem direkten Vergleich von den beobachteten („*observed*“) und berechneten („*calculated*“) Daten $Y_{o,m}$ und $Y_{c,m}$ am Datenpunkt m berechnet:

$$R_p = \sqrt{\frac{\sum |Y_{o,m} - Y_{c,m}|}{\sum Y_{o,m}}}$$

Bei der Berechnung des R_{wp} -Wertes („*R-weighted pattern*“) gehen diese Werte in quadrierter Form ein, und werden zudem mit einem Gewichtungsfaktor w_m multipliziert, der sich aus der Standardabweichung $\sigma(Y_{o,m})$ ergibt:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_m (Y_{o,m} - Y_{c,m})^2}{\sum w_m Y_{o,m}^2}} \text{ mit } w_m = \frac{1}{\sigma^2(Y_{o,m})}$$

Durch diese Gewichtung werden bei der Berechnung des R_{wp} -Wertes die Anpassungen in den Flankenregionen der Reflexe stärker berücksichtigt, als bei der Berechnung des R_p -Wertes. Die R -Werte sollten am Ende der Verfeinerung zwischen 10 und 20 % liegen, wobei gute Verfeinerungen Werte im Bereich von 2 – 10 % erreichen [75a)]. Der Erwartungswert R_{exp} („ R -expected“), errechnet sich nach

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{\sum M - P}{\sum w_m Y_{o,m}^2}}$$

wobei M die Anzahl der Datenpunkte und P die Anzahl der Parameter in der Verfeinerung beschreibt. R_{exp} stellt eine Abschätzung für den geringsten zu erwartenden Wert von R_{wp} dar. In einer guten Verfeinerung sollte R_{wp} nicht mehr als den doppelten Wert von R_{exp} annehmen [75a)]. Ein weiterer wichtiger Gütefaktor ist der sog. „goodness of fit“, kurz GOF, oder X^2 , der sich aus dem Quotient von R_{wp} und R_{exp} ergibt:

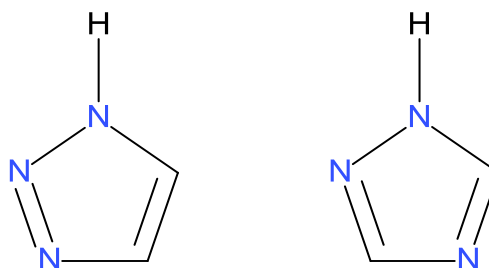
$$X^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum w_m (Y_{o,m} - Y_{c,m})^2}{M - P}}$$

Der GOF sollte idealerweise im Bereich von 1.0 bis 1.3 liegen. Größere Werte deuten meist auf Schwierigkeiten bei der Anpassung des Strukturmodells hin, können aber durch die Zählstatistik bedingt auch durch zu lange Messzeiten verursacht werden. Nimmt der GOF Werte unter 1 an, impliziert dies, dass die Modellfehler gegenüber dem statistischen Fehler der Messung, bedingt durch zu kurze Messzeiten, kaum noch ins Gewicht fallen, oder redundante Parameter gleichzeitig verfeinert wurden [75b)]. Als weitere Gütefaktoren finden der R_{bragg} -Wert zur Beurteilung der Anpassung der Einzelintensitäten und der gewichtete Durbin-Watson-Parameter d [76] zur Überprüfung des Auftretens serieller Korrelation (Häufung von nur positiven oder nur negativen Differenzen bei der Anpassung der Reflexprofile, z. B. durch falsche Temperaturfaktoren [75c)]), Betrachtung. Von diesen Gütefaktoren stellen der R_{wp} -Wert und der GOF die beiden wichtigsten Vertreter dar, da in diese beiden die zu minimierende gewichtete Summe der Fehlerquadrate direkt einfließt [75b)].

C Spezieller Teil

1. Verbindungen mit den Liganden 1H-1,2,3- und 1H-1,2,4-Triazol

Der Ligand 1H-1,2,3-Triazol (Tz^*H , $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$, Schema 6) bildet mit Samarium und Terbium Verbindungen der Zusammensetzung $\mathbb{2}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$, der α -Form der Lanthanid-1,2,3-Triazolate [77, 78]. Mit den dreiwertigen Kationen auch der anderen Lanthanide wird zudem eine Reihe isomorpher Verbindungen der Zusammensetzung



Schema 6: Die Liganden 1H-1,2,3-Triazol (links) und 1H-1,2,4-Triazol (rechts)

zung $\mathbb{3}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$, Ln = La – Lu ohne Eu und Pm, Tz^{*-} = 1,2,3-Triazol-Anion, $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3^-$ [78, 79], die β -Form, gebildet. Eine Ausnahme stellt das bereits bekannte gemischtvalente 1,2,3-Triazol des Europiums, das in der Zusammensetzung $\mathbb{3}[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*\text{H})_{1-2}(\text{Tz}^*)_{6-7}]$ [41] vorliegt, dar. Verbindungen des Lanthanids Promethium konnten nicht untersucht werden, da das Metall aufgrund seiner Radioaktivität besondere Ansprüche an seine Handhabung stellt, welche im Rahmen der zur Verfügung stehenden Möglichkeiten nicht erfüllt werden konnten. Ein 1,2,4-Triazol des Hauptgruppenmetalls Gallium konnte anhand von Röntgenpulverbeugungsdaten strukturell charakterisiert werden.

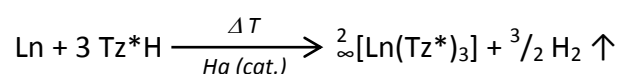
1.1. Synthese und Charakterisierung der Lanthanid-1,2,3-Triazolate $\mathbb{2}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$ (α -Form, Ln = Sm, Tb)

Verbindungen der Zusammensetzung $\mathbb{2}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$ konnten für Ln = Sm und Tb charakterisiert werden. Hinweise auf das Auftreten weiterer Vertreter der α -Form der Lanthanid-1,2,3-Triazolate finden sich in den Pulverdiffraktogrammen von $\mathbb{3}[\text{Yb}(\text{Tz}^*)_3]$ und $\mathbb{3}[\text{Lu}(\text{Tz}^*)_3]$. Dort lässt sich jeweils eine Nebenphase beobachten, welche sich als das

entsprechende 2D-Polymorph verfeinern lässt. Eine Separation und isolierte analytische Betrachtung der α -Phase war in diesen Fällen jedoch nicht möglich.

1.1.1. Synthese

Die α -Lanthanid-1,2,3-Triazolate $\frac{2}{3}[\text{Sm}(\text{Tz}^*)_3]$ (**1**) und $\frac{2}{3}[\text{Tb}(\text{Tz}^*)_3]$ (**2**) konnten durch Reaktion der Metalle mit dem Ligand 1H-1,2,3-Triazol nach folgendem Schema dargestellt werden:



Bei den Reaktionen von Samarium und Terbium konnte die Bildung einzelner Kristalle an der Grenzlinie zwischen der Wand der Ampulle, der Oberfläche des flüssigen Liganden und der Gasphase in der Ampulle beobachtet werden, wobei der überwiegende Teil der Edukte unverändert blieb. Bei Betrachtung des Reaktionsverlaufs der Bildung von **2** im Glasofen konnte festgestellt werden, dass Produktbildung ab 180 °C, erkennbar an einer schwachen Bläschenbildung durch den bei der Reaktion entstehenden Wasserstoff, eintritt. Die Gasentwicklung konnte nach einigen Stunden nicht mehr beobachtet werden, was auf einen starken Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit, bzw. das vollständige zum Erliegen kommen der Reaktion hindeutete. Aufgrund dieses Abflauens der Reaktion war es nicht möglich größere Mengen der α -Phasen zu synthetisieren und über die Einkristallstrukturanalyse hinausgehende Eigenschaftsuntersuchungen an diesen beiden Substanzen vorzunehmen.

Der Habitus der Kristalle war in beiden Fällen identisch. Es handelte sich um trigonale transparente Plättchen (siehe Abb. 16). Mittels Einkristallstrukturanalyse konnten die Zusammensetzung und Struktur dieser Phase als $\frac{2}{3}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$ bestimmt werden. Wie bereits angesprochen konnte für keine der beiden Verbindungen eine makroskopisch fassbare Menge an einkrist-

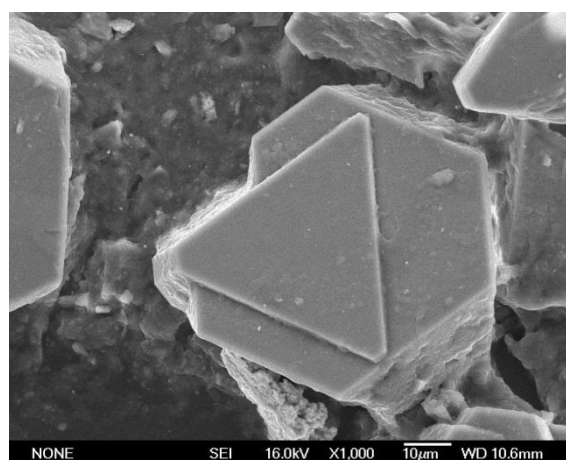


Abbildung 16: REM-Aufnahme einiger Kristalle von α -[Tb(Tz*)]. Anhand des Kristallhabitus lassen sich bereits Hinweise auf das trigonale Kristallsystems ableiten.

tallinem Material synthetisiert werden, weshalb außer den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse und elektronenmikroskopischen Untersuchungen keine weiteren analytischen Daten vorliegen. Die in [77] publizierten Ergebnisse von IR, DTA/TG und Elementaranalyse mussten nach Erhalt aussagekräftiger Pulverdiffraktogramme, welche zum Zeitpunkt der Publikation in Ermangelung von Proben ausreichender Kristallinität nicht vorlagen, der β -Phase zugeordnet werden.

Auf verschiedenen Wegen wurde versucht größere Mengen der α -Phase zu erzeugen um umfassendere Eigenschaftscharakterisierungen vornehmen zu können. Leider war keiner dieser Versuche erfolgreich. Eine längere Reaktionszeit führte trotz wiederholten mehrwöchigen Temperschritten zu keiner sichtbaren Steigerung des Stoffumsatzes. Die Reaktion scheint folglich nach relativ kurzer Zeit vollständig zum Erliegen zu kommen. Der Grund dafür mag in einer mit der Reaktion fortschreitenden Abnahme der Metallaktivität, durch zunehmende Passivierung der Metalloberflächen durch gebildetes Produkt, oder durch die Abnahme des chemischen Potentials aufgrund der Verringerung der gut zugänglichen Ecken und Kanten auf der Metalloberfläche bedingt sein. Die Versuche dies durch eine höhere Reaktionstemperatur zu beheben führte ebenso zur ausschließlichen Bildung der β -Phase, wie die Erhöhung der Metallaktivität durch die Verwendung der Metalle in Form von Pulvern statt Spänen.

1.1.2. Strukturelle Charakterisierung

Die Kristallstruktur von $\mathbb{Z}[\text{Sm}(\text{Tz}^*)_3]$ (**1**) und $\mathbb{Z}[\text{Tb}(\text{Tz}^*)_3]$ (**2**) konnte durch Einkristallstrukturanalyse bestimmt werden. Hierzu wurden geeignete Einkristalle ausgewählt und unter Glove-Box-Bedingungen in Glaskapillaren präpariert. Die Datensammlung erfolgte mit einem STOE IPDS-I Röntgendiffraktometer (Mo- K_α -Strahlung, $\lambda = 71.075$ pm) bei einer Temperatur von 140 K. Die Struktur wurde über direkte Methoden [54a)] bestimmt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert [54c)]. Die Atompositionen der Wasserstoffatome konnten aus der Elektronendichtekarte bestimmt werden und wurden isotrop verfeinert. Die beiden Verbindungen kristallisieren isotyp in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}$. Die Struktur wurde mit dem Programm Platon [81]

auf das Vorliegen einer höheren Symmetrie überprüft. Die kristallographischen Daten der Verbindungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Tabellen mit vollständigen Lageparametern und anisotropen Auslenkungsfaktoren befinden sich im Anhang.

Tabelle 2: Kristallographische Daten von ${}^2_{\infty}[\text{Sm}(\text{Tz}^*)_3]$ (1) und ${}^2_{\infty}[\text{Tb}(\text{Tz}^*)_3]$ (2)

Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_9\text{Sm}$ (1)	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_9\text{Tb}$ (2)	
Molare Masse / g mol^{-1}	354.53	363.11	
Raumgruppe	$R\bar{3}$		
Gitterparameter	a / pm	863.86(4)	855.5(1)
	c / pm	2380.7(2)	2392.2(5)
Zellvolumen / nm^3	1538.6(2)	1516.4(4)	
Röntgenographische Dichte / g cm^{-3}	2.296	2.386	
Absorptionskoeffizient μ / cm^{-1}	57.13	69.8	
Z	6		
Diffraktometer	STOE IPDS I		
Temperatur / K	140(2)		
Röntgenstrahlung	Mo K_{α} , $\lambda = 71.075$ pm		
Reflexe	3636 gesamt, 1006 unabhängige	1937 gesamt, 972 unabhängige	
	$2.85 \leq 2\theta \leq 30.31$	$6.5 \leq 2\theta \leq 59.7$	
	$-12 \leq h \leq 12$;	$0 \leq h \leq 11$	
Datenbereich	$-12 \leq k \leq 11$;	$-11 \leq k \leq 5$;	
	$-33 \leq l \leq 17$	$-33 \leq l \leq 33$	
	$\Delta\varphi = 0.8$	$\Delta\varphi = 1,5^\circ$	
Anzahl der Parameter	57	57	
Reflexe / Parameter	18	17	
R_1 für n Reflexe mit $F > 4\sigma(F_0)$; n	0.031 ; 893	0.0156; 817	
R_1 (alle)	0.035	0.024	
wR_2^b (alle)	0.075	0.026	
Restelektronendichte / $e(\text{pm}10^6)^{-1}$	+1.28 / -0.99	+0.64 / -0.50	

Die Kristallstruktur von $\frac{2}{3}[\text{Sm}(\text{Tz}^*)_3]$ (**1**) und $\frac{2}{3}[\text{Tb}(\text{Tz}^*)_3]$ (**2**) kann als zweidimensionale Schichtstruktur beschrieben werden. Sie adaptiert den AlCl_3 -Strukturtyp, indem die Al^{3+} -Ionen durch Ln^{3+} -Ionen ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Tb}$) und die Cl^- -Ionen durch Tz^{*-} -Ionen ($\text{Tz}^{*-} = 1,2,3\text{-Triazolatanion}, \text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3^-$) ersetzt werden (vgl. Abb. 17). Die Triazolatanionen bilden eine Art kubische Packung, in welcher die Lanthanidkationen $\frac{2}{3}$ der Oktaederlücken in jeder zweiten Schicht der Packung besetzen. Daraus ergeben sich Schichten sechsgliedriger Ringe von Tz^{*-} -Oktaedern, wie in Abb. 18 dargestellt. Das Lanthanidion ist dabei von sechs Triazolatligenanden verzerrt oktaedrisch koordiniert (siehe Abb. 19). Die Koordinationszahl des Lanthanidions ist jedoch höher als sechs, da jedes Tz^{*-} -Ion drei Stickstoffatome enthält, welche alle an der Koordination der Ln^{3+} -Ionen beteiligt sind. Das Lanthanidion befindet sich in einer Neunfach-Koordination durch Stickstoffatome aus drei $\mu\text{-}\kappa\text{N}^3:(1-2)\eta$ -verbrückenden und drei $\mu\text{-}(1-2)\eta:\kappa\text{N}^3$ -verbrückenden Tz^{*-} -Ionen in einer *fac*-Anordnung der verschiedenen Koordinationsmodi an den Ecken von sich gegenüberliegenden Dreiecksflächen des Oktaeders (vgl. Abb. 19). Diese $\mu\text{-}\kappa\text{N}^3:(1-2)\eta$ - und $\mu\text{-}(1-2)\eta:\kappa\text{N}^3$ -Verknüpfungsmodi der Tz^{*-} -Ionen können auch in dem eingangs bereits erwähnten Europium-1,2,3-Triazol $\frac{3}{8}[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{Tz}^*\text{H})_2]$ [41] sowie in Seltenerd-Benzotriazolaten wie $\frac{3}{8}[\text{Ln}(\text{Btz})_3]$, ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$; $\text{Btz}^- = \text{Benzotriazolatanion}, \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3^-$) [40] oder in dem Pyridinotriazol $\frac{3}{8}[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$ ($\text{Tzpy}^- = \text{Triazolopyridinatanion}, \text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4^-$) [39] beobachtet werden. Von diesen Beispielen zeigen nur die homoleptischen Verbindungen $\frac{3}{8}[\text{Ln}(\text{Btz})_3]$ eine vollständig oktaedrische Anordnung der Liganden. Wie in $\frac{2}{3}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$ beobachtet man auch dort ein *fac*-Arrangement der zwei Koordinationsmodi, allerdings ohne Ausbildung der AlCl_3 -Struktur. Stattdessen wird ein Untertyp der Wells'schen (10,3)-a-Netzes adaptiert [82]. Die *fac*-Anordnung der 1,2,3-Triazolatligenanden in

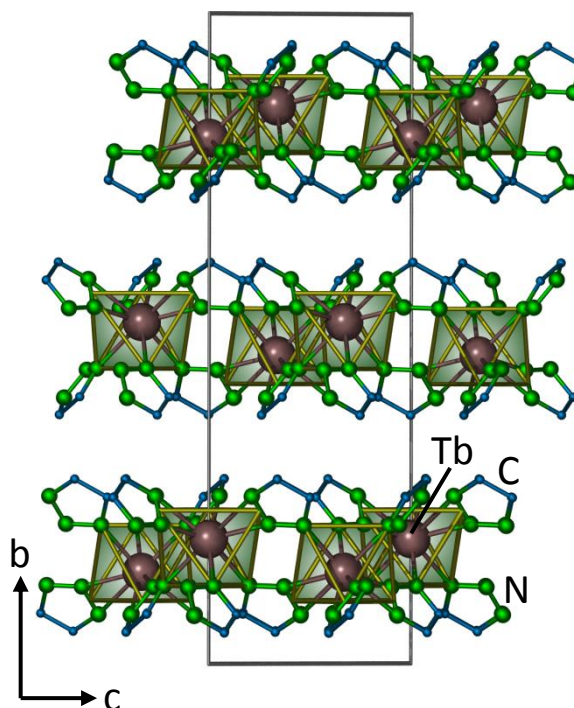


Abbildung 18: Die Struktur von $\alpha\text{-}[\text{Tb}(\text{Tz}^*)_3]$ mit Blick entlang $[100]$. Tb-Atome sind braun, N-Atome Grün und C-Atome blau dargestellt. H-Atome sind für eine bessere Übersichtlichkeit nicht dargestellt, die Kanten der eingezeichneten Polyeder stellen keine Bindungen dar.

den zwei Koordinationsmodi kann also zur Bildung von sowohl 2D- als auch 3D-Netzwerken führen.

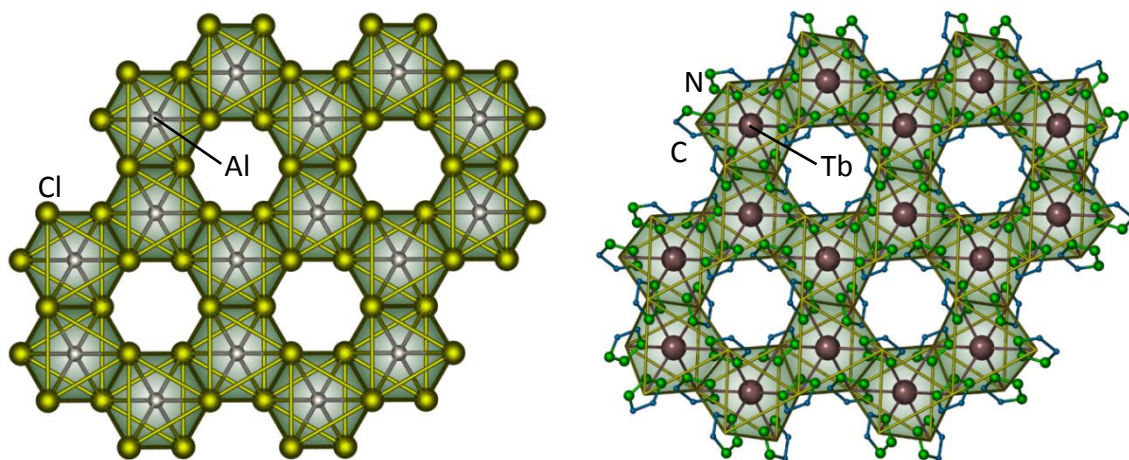


Abbildung 17: Vergleich der Strukturen von AlCl_3 (links) und $\alpha\text{-[Tb(Tz}^*)_3]$ (rechts), Blick auf eine Schicht entlang $[001]$, Wasserstoffatome wurden zur Verbesserung der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Kanten der eingezeichneten Polyeder stellen keine Bindungen dar.

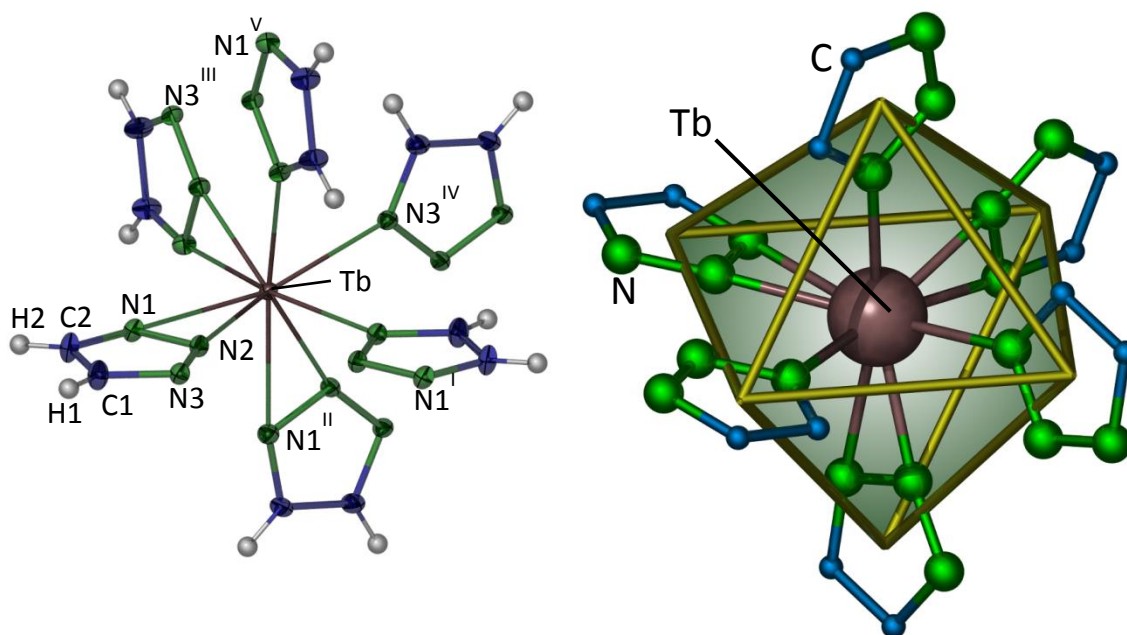


Abbildung 19: links: Die koordinative Umgebung um Tb in $\alpha\text{-[Tb(Tz}^*)_3]$ als Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Symmetrieoperationen: I: $-x+\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$; II: $-y+1, x-y, z$; III: $-x+y+1, -x+1, z$; IV: $y+\frac{1}{2}, -x+y+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$; V: $x-y+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$. Rechts: Das oktaedrische Koordinationspolyeder um Tb in $\alpha\text{-[Tb(Tz}^*)_3]$

Die Tb–N-Abstände in $\frac{2}{3}\text{[Tb(Tz}^*)_3]$ (**2**) weisen Werte von 236.3(2) – 259.7(2) pm auf und liegen damit im Bereich der Atomabstände in anderen Koordinationsverbindungen, wie 235 – 236 pm in $[\text{Tb(NCS)}_3(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{OP})_3]$ [83a)], 245 pm in $[\text{Tb}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$

[83b)] oder 261 pm in [Tb(NTA)(H₂O)], NTA = Nitrilotriacetatanion [83c)]. Koordinationspolymere, welche Terbium in einer vollständigen Stickstoffkoordination enthalten, wie das homoleptischen Netzwerk $\frac{2}{3}$ [Tb(Im)₃] (Im⁻ = Imidazolatanion, C₃N₃N₂⁻) [24], weisen Tb–N-Abstände von 240 bis 242 pm für die Tb–N-σ-Bindung auf. Die größeren Tb–N-Abstände in **2** entsprechen der η²-Koordinatation und entsprechen vom Betrag her gut Werten, wie man sie beispielsweise von Ln-Pyrazolaten [32] kennt, welche ebenfalls diesen Koordinationsmodus zeigen. Die Sm–N-Abstände in $\frac{2}{3}$ [Sm(Tz*)₃] (**1**) reichen von 240.7(3) bis 261.1(4) pm und stimmen gut mit den Sm–N-Abständen im Bereich von 237.1 bis 266.0 pm überein, wie man sie beispielsweise in {[–(CH₂)₅–]₄-Calix-tetrapyrrole}Sm^{III}]₂(μ-C₂Li₄)·Et₂O [84a)] beobachtet. Auch der Vergleich mit anderen Sm–N-Koordinationsverbindungen wie [Sm(MeCN)₉][AsF₆]₃ mit Sm–N-Abständen von 252 – 255 pm [84b)] und [(Me₃Si)₂N]₂Sm(THF)₂, mit 243 – 259 pm [84c)] zeigt gute Übereinstimmung mit den für **1** bestimmten Atomabständen auf. Die Ln–N-Abstände in **1** sind insgesamt ein wenig länger, als in **2**, was der durch die Lanthanoidenkontraktion bedingten erwarteten Abnahme der Ln–N-Abstände in Folge der Abnahme der Atomradii von Sm³⁺ zu Tb³⁺ [85] Rechnung trägt. Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel von **1** und **2** sind in Tabelle 3 aufgelistet. Abb. 19 zeigt die asymmetrische Einheit von **2** mit vervollständigter Koordinationssphäre als Darstellung der Schwingungsellipsoide.

Die Topologie der $\frac{2}{3}$ [Ln(Tz*)₃]-Netzwerke kann als System coplanarer zweidimensionaler (6,3)-Netze beschrieben werden (vgl. Abb. 20). Da es sich bei allen Brücken um Doppelbrücken aus zwei Triazolatligenanden handelt, kann die Topologie auch als (6,6)-Netz bezeichnet werden. Obwohl die Kristallstruktur den Raum nur zu 73.5 % erfüllt, sind laut Berechnung mit *Platon* [81] nur etwa 8 % für die Sorption von Molekülen zugänglich. Dieser Wert ist in Hinsicht auf Massenspeicherung wenig interessant, muss aber in Hinblick auf etwaige zukünftige Untersuchungen des Materials in Bezug auf Selektivität der Sorption oder sog. „breathing“-Effekte der zweidimensionalen Schichten kein Ausschlusskriterium darstellen. Die Untersuchung dieser Phänomene bedarf jedoch einer weitergehenden Analytik, die im Rahmen die-

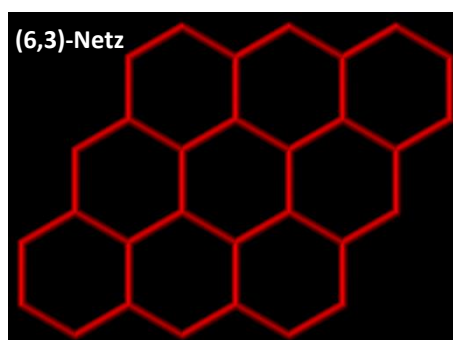


Abbildung 20: Topologiedarstellung der Struktur der α-Lanthanid-1,2,3-Triazolate $\frac{2}{3}$ [Ln(Tz*)₃], Ln = Sm (**1**), Tb (**2**).

ser Arbeit aufgrund der zu geringen zugänglichen Produktmenge nicht erfolgen konnte.

Tabelle 3: Ausgewählt Abstände und Winkel zwischen Atomen in **1** und **2**. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atome	Abstände /pm	Atome	Winkel / °
Sm1 – N1	261.1(4)	N1 – Sm1 – N1 ^{II}	88.4(1)
Sm1 – N2	240.7(3)	N1 – Sm1 – N3 ^I	105.9(1)
Sm1 – N3 ^I	253.9(4)	N1 – Sm1 – N3 ^{IV}	165.4(1)
N – N (Bereich)	132.5(5) – 133.9(5)	N1 – Sm1 – N3 ^V	89.4(1)
C – N (Bereich)	133.9(6) – 135.5(5)	N1 – Sm1 – N2 ^{III}	88.8(1)
Tb1 – N1	259.7(2)	N1 – Tb1 – N1 ^{II}	87.19(7)
Tb1 – N2	236.3(2)	N1 – Tb1 – N3 ^I	106.32(7)
Tb1 – N3 ^I	248.7(2)	N1 – Tb1 – N3 ^{IV}	166.02(6)
N – N (Bereich)	133.6(3) – 133.9 (3)	N1 – Tb1 – N3 ^V	89.87(7)
C – N (Bereich)	134.5(4) – 135.5(3)	N1 – Tb1 – N2 ^{III}	88.33(7)

Symmetrieoperationen:

I: $-x+\frac{2}{3}, -y+\frac{1}{3}, -z+\frac{1}{3}$; II: $-y+1, x-y, z$; III: $-x+y+1, -x+1, z$; IV: $y+\frac{2}{3}, -x+y+\frac{1}{3}, -z+\frac{1}{3}$; V: $x-y+\frac{2}{3}, x+\frac{1}{3}, -z+\frac{1}{3}$.

1.2. Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften der Lanthanid-1,2,3-Triazolate $\infty[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$ (β -Form, Ln = La – Lu außer Pm, Eu)

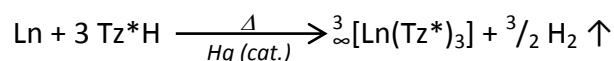
Alle Elemente von Lanthan bis Lutetium, mit den Ausnahmen Promethium und Europium, bilden mit dem Ligand 1*H*-1,2,3-Triazol eine isotype Reihe von Verbindungen der Zusammensetzung $\infty[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$. Sie zeigen eine zu den von Terbium und Samarium erfolgreich charakterisierten einkristallinen Phasen identische Konstitution, weshalb zur besseren Unterscheidbarkeit bei den in diesem Abschnitt beschriebenen Verbindungen auch von der „ β -Form“ der Lanthanid-1,2,3-Triazolate gesprochen wird, während „ α -Form“ das zweidimensionale Polymorph bezeichnet.

Neben der strukturellen Charakterisierung liegt ein Hauptaugenmerk bei der Untersuchung dieser Verbindungen in der Analyse ihres Lumineszenzverhaltens. Bei der photolumineszenzspektroskopischen Untersuchung dieser Reihe isotyper Verbindungen

konnten sechs verschiedene Arten von Lumineszenzeigenschaften beobachtet werden. Das Lumineszenzverhalten des Großteils dieser Verbindungen beruht auf den Photolumineszenzeigenschaften des organischen Linkermoleküls. Davon abweichendes Lumineszenzverhalten zeigen $\text{[Yb(Tz}^*)_3]$, dessen Lumineszenzeigenschaften auf *charge transfer*-Übergängen zwischen Ligand und Yb^{3+} -Ionen beruhen, sowie $\text{[Ce(Tz}^*)_3]$ und $\text{[Tb(Tz}^*)_3]$, bei denen sich die Lumineszenzeigenschaften aus einer Kombination von Ligand und Lanthanidion ergeben. Zusätzlich zeigen sich starke Einflüsse eines *inner filter*-Effekts in den Ligandemissionsbanden, die aus einer Reabsorption emittierten Lichts durch die dreiwertigen Lanthanidionen resultieren. Antenneneffekte unterschiedlicher Effizienz liegen vor, welche sich durch einen Energietransfer auf das Lanthanidion nach Anregung des Liganden zeigen. $\text{[Ce(Tz}^*)_3]$ zeigt blaue Lumineszenz bei Anregung mit ultraviolettem Licht, während $\text{[Tb(Tz}^*)_3]$ Emission im grünen Bereich des sichtbaren Spektrums zeigt.

1.2.1. Synthese

Die Reaktionen zur Bildung der β -Lanthanid-1,2,3-Triazolate folgen dem Schema:



Es soll darauf hingewiesen werden, dass die Reaktionstemperatur in einigen Fällen massiv durch die Beschaffenheit des verwendeten Metalls beeinflusst wird. So konnte beispielsweise die Synthesetemperatur von $\text{[Tb(Tz}^*)_3]$ von anfangs 220°C durch die Verwendung von im Stahlmörser frisch zu einem feinen Pulver vermahlenem Terbium anstelle feiner Tb-Späne auf bis zu 140°C gesenkt werden. Auch die parallele Entstehung von nicht flüchtigen Verunreinigungen, vermutlich aus der beginnenden Zersetzung des Liganden, die bei Temperaturen über 220°C in fast allen Systemen auftrat, ließ sich auf diese Weise vermeiden. Ein besonders deutliches Beispiel für den Einfluss der Metallaktivität stellt das Samarium dar, wo erst durch die Verwendung von feinem Sm-Pulver anstelle der ursprünglich verwendeten Plättchen Reaktion zum gewünschten Produkt erfolgte, und nicht nur die Zersetzung des Liganden bei Temperaturen ab 220°C beobachtet werden konnte. Gerade bei den schweren Lanthaniden Thulium und Lutetium machte sich außerdem der Effekt einer schwindenden

Reaktionsfreudigkeit bemerkbar. Hier war es unabdingbar die Reaktionstemperatur möglichst schnell zu erreichen. Bei einer langsamen Steigerung der Temperatur enthielten die Reaktionsprodukte große Mengen an schwerflüchtigen Verunreinigungen, welche vermutlich aus der Zersetzung des organischen Liganden stammten. Nur wenn die Temperatur relativ zügig, mit Aufheizraten um 50 K/h, erhöht wurde bildeten sich die gewünschten Produkte, obwohl auch mit dieser Methode die Kontamination mit den erwähnten Zersetzungsprodukten, deren genaue Zusammensetzung nicht ermittelt wurde, nicht vermieden werden konnte.

1.2.2. Strukturelle Charakterisierung

Die Struktur der isotypen Reihe der Lanthanid-1,2,3-Triazolate $\infty[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$, Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, $\text{Tz}^{*-} = 1,2,3\text{-Triazolot-Anion, C}_2\text{H}_2\text{N}_3^-$, konnte durch pulverdiffraktometrische Untersuchungen an $\infty[\text{Tb}(\text{Tz}^*)_3]$ bestimmt werden.

Mit dem Programm *Topas Academic* [61] konnte eine erfolgreiche Zellindizierung durchgeführt werden. Die Indizierung erfolgte anhand der Reflexe im 2θ -Bereich von 4 bis 12.5° und ergab eine monokline, c -zentrierte Zelle mit den Gitterparametern $a = 948$, $b = 1619$, $c = 1273$ pm und einem monoklinen Winkel $\beta = 93.2^\circ$ (siehe Abb. 21).

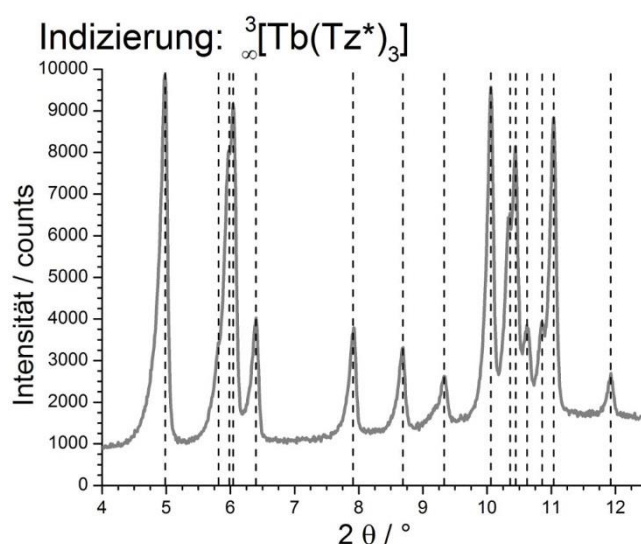


Abbildung 21: Zellindizierung anhand der Reflexe von 4 bis 12.5° in 2θ in einem Pulverdiffraktogramm von $\infty[\text{Tb}(\text{Tz}^*)_3]$ (9), das gemessene Diffraktogramm ist grau dargestellt, gestrichelte schwarze Linien kennzeichnen die berechneten Reflexlagen; verwendete Strahlung: $\text{Mo K}\alpha_1$, $\lambda = 70.932$ pm

Die Intensitätsextraktion nach der Pawley-Methode [70] ergab verfeinerte Zellparameter von $a = 946.32$, $b = 1618.15$, $c = 1272.86$ pm und $\beta = 93.229^\circ$ und bestätigte die Übertragbarkeit der Indizierung anhand der Reflexe bei niedrigen 2θ -Werten auf das gesamte gemessene Diffraktogramm. Die anhand der gefundenen Auslöschungsbedingungen möglichen Raumgruppen sind $C2$, $C2/m$, Cc und $C2/c$. Da es sich bei $C2/c$ um die höchstsymmetrische der genannten Raumgruppen handelt, wurden die folgenden Schritte zuerst auf Basis dieser Raumgruppe ausgeführt.

Anhand der extrahierten Reflexintensitäten wurde unter Verwendung des *charge flipping*-Algorithmus [72] die Strukturlösung durchgeführt. Diese ergab für das Terbiumatom eine allgemeine Lage mit den fraktionellen Koordinaten $x = 0.620$, $y = 0.872$ und $z = 0.575$, sowie diverse Leichtatompositionen. Ungefähre mögliche Positionen der Triazolatanionen konnten nach Validierung der anhand des Ergebnisses der Strukturlösung bestimmten Leichtatompositionen aus den verbliebenen Atomlagen bestimmt werden. Die Beschreibung der 1,2,3-Triazolatanionen erfolgte unter Verwendung Z-Matrix-basierter *rigid body constraints* (siehe Teil B, Kap. 3.4). Die Z-Matrix zur Beschreibung eines einzelnen Triazolatanions ist in Schema 7 dargestellt.

```

rigid
load z_matrix
{
X1
X2 X1 0.1
N2 X1 1.15 X2 90
N3 X1 1.15 X2 90 N2 72
C2 X1 1.15 X2 90 N3 72
C1 X1 1.15 X2 90 C2 72
N1 X1 1.15 X2 90 C1 72
H2 X1 2.15 X2 90 N3 72
H1 X1 2.15 X2 90 C2 72
}
Rotate_about_axes(@ 0, @ 0, @ 0)
Translate(@ 0, @ 0, @ 0)

```

Schema 7: Die Z-Matrix zur Beschreibung eines 1,2,3-Triazolatanions mit den in TOPAS benötigten Befehlen zur Verfeinerung der Position und Orientierung des Anions

Die vorgegebenen Parameter in der Z-Matrix orientieren sich dabei an Werten, wie sie aus der Einkristallstrukturanalyse des 2D-Polymorphs gewonnen werden konnten. Die Rietveld-Verfeinerung der Strukturen der β -Lanthanid-1,2,3-Triazolate $\mathbb{3}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$ erfolgte mit dem Programm *Topas Academic*. Die Reflexprofile wurden über den Fundamentalparameteransatz beschrieben. Die Vorzugsorientierung der Kristallite wurde durch eine Kugelflächenfunktion vierter oder achter Ordnung beschrieben. Alle Temperaturfaktoren wurden isotrop verfeinert. Die Lageparameter der Lanthanidatome wurden frei verfeinert, während die Verfeinerung der Lageparameter der 1,2,3-Triazolatanionen über die Verfeinerung von Position und Orientierung der durch die

erwähnten *rigid body constraints* zusammengefassten Atomlagen erfolgte. Die unabhängige freie Verfeinerung einer großen Menge an schwach streuenden Atomen stellt hinsichtlich der beobachteten Zelldimensionen und Symmetrie der Verbindung eine nicht durchführbare Aufgabe dar. Aus diesem Grund war es auch nicht möglich die thermischen Auslenkungsparameter für alle Leichtatome individuell zu verfeinern. Je nach Qualität des vorliegenden Diffraktogramms, war es nötig zu verfeinernde Parameter durch unterschiedlich starke *constraints* bei der Rietveld-Verfeinerung zusammenzufassen. Für die Verbindungen **5, 6, 8, 9, 12** und **14** war es ausreichend bei der Verfeinerung der Temperaturfaktoren diese respektive für alle Kohlenstoff- und Stickstoffatome zusammenzufassen. So wurde nicht mehr für jedes Stickstoff- oder Kohlenstoffatom ein Temperaturfaktor verfeinert, sondern nur noch ein Parameter für jeweils alle Kohlenstoff- und Stickstoffatome der gesamten Struktur. Für die Verbindungen **10, 11** und **15** war es sogar nötig, diesen *constraint* weiter zu verschärfen, sodass nur ein Parameter für die Temperaturfaktoren aller Leichtatome, mit Ausnahme von Wasserstoff, verfeinert wurde. Für die Verbindungen **3, 4, 7** und **13** war aufgrund des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses des Diffraktogramms eine Verfeinerung der Temperaturfaktoren der Leichtatome nicht möglich, es konnte lediglich der Temperaturfaktor des Lanthanidions verfeinert werden. Die Verfeinerung der Temperaturfaktoren der Leichtatome ergab in diesen Fällen keine sinnvollen Ergebnisse. Aufgrund des sehr schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses des Diffraktogramms von **7**, resultierend aus der Verwendung von Cu-, anstelle von Mo-Röntgenstrahlung, wie bei den anderen Verbindungen, welche zum einen eine geringere Energie und zum anderen eine stärkere Absorption aufweist, war hier auch eine Verfeinerung des isotropen Auslenkungsparameters für das Lanthanidion, in diesem Fall Sm^{3+} möglich. Für keine der Verbindungen wurden die Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome verfeinert. Für die Verbindungen **6, 8, 13, 14** und **15** mussten Beschränkungen, welche der Vermeidung von Ringorientierungen mit unverhältnismäßig kurzen Ln-N-Abständen dienen, eingeführt werden. Um zu geringe Abstände zwischen einzelnen Triazolatanionen zu vermeiden wurden für die Verbindungen **5, 6** und **7** entsprechende Ausschlusskriterien für alle H-H und einzelne N-N-Abstände definiert.

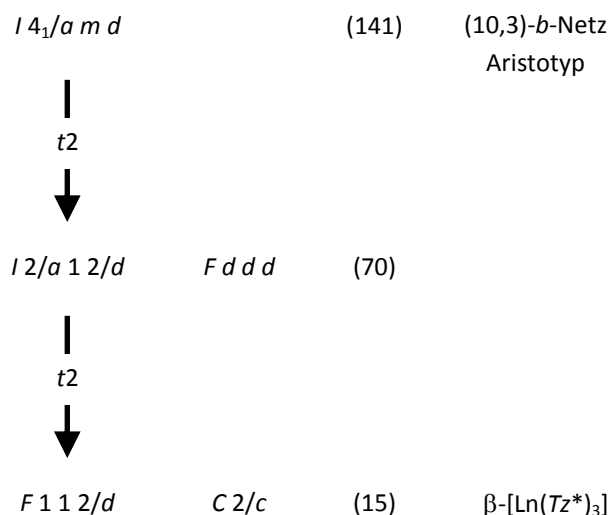
Mehrere untersuchte Proben wiesen geringe Anteile an Nebenphasen auf. Obwohl diese Phasen nicht mit absoluter Bestimmtheit identifiziert werden konnten, wiesen die pul-

verdiffraktometrischen Daten, je nach Fall, auf das Vorhandensein verschiedener Di- und Trihydride, oder Oxide des eingesetzten Lanthanids, oder auf das 2D-Polymorph des entsprechenden Lanthanid-1,2,3-Triazolats als Nebenphase hin. Das Auftreten von Tb_2O_3 als Nebenphase in der Bulksubstanz von $\mathfrak{z}[Tb(Tz^*)_3]$ (**9**) ist wahrscheinlich auf eine Kontamination mit Luftsauerstoff während der Präparation des Reaktionsansatzes oder der Vorbereitung der pulverdiffraktometrischen Untersuchung zurückzuführen. In den Pulverdiffraktogrammen von **3**, **5** und **6** wurden Reflexe beobachtet, welche den entsprechenden Lanthaniddihydriden zugeordnet werden können. **8** zeigt zusätzliche Reflexe von Gadoliniumtrihydrid, während bei **13** sowohl das entsprechende Di- als auch das Trihydrid als Nebenphase beobachtet werden können. Das Auftreten der Lanthanidhydride als Nebenphase ist nicht ungewöhnlich in Systemen welche von der Verwendung der Lanthanide als Edukt ausgehen. Reaktion mit Wasserstoff, welcher bei der Reaktion gebildet wird, kann bereits bei Raumtemperatur erfolgen [86]. Es ist außerdem bekannt, dass Lanthanidhydride als Verunreinigung in kommerziell erhältlichen Lanthaniden auftreten, oder durch Kontamination der Metalle mit Spuren von Luftfeuchtigkeit leicht gebildet werden können [86a]), wobei Kontrollanalysen der Edukte keine Hinweise auf eine dergestaltete Kontamination ergaben [87]. In den Diffraktogrammen von **14** und **15** konnte eine Nebenphase beobachtet werden, welche sich als zu den bekannten 2D-Polymorphen α -[Sm(Tz^{*})₃] und α -[Tb(Tz^{*})₃] isotype Strukturen verfeinern ließen.

Innerhalb der Genauigkeit dieser Verfeinerungen zeigen alle untersuchten Verbindungen die gleiche Struktur und kristallisieren isotyp in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die Strukturverfeinerungen geben die Anpassung der Struktur an die durch die Lanthanoidenkontraktion verursachten veränderten Atomgrößen der Zentralteilchen wieder. Eventuell auftretende Überstruktureffekte können aber aufgrund der methodenbedingten Einschränkungen in diesem System nicht festgestellt werden. Die Auswahl der Raumgruppe wurde separat mit dem Programm *Platon* [81] auf seine Korrektheit und das Vorliegen einer anderen oder höheren Symmetrie überprüft. Die Ergebnisse der Verfeinerungen und die kristallographischen Daten sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Tabellen mit den Atomkoordinaten und isotropen Auslenkungsparametern der Verbindungen sowie die vektoriellen Translationen und Rotationen der über „*rigid bodies*“ verfeinerten 1,2,3-Triazolatanionen inklusive Standardabweichungen sind im Anhang

aufgeführt. Abbildung 22 zeigt exemplarisch die Pulverdiffraktogramme von **4**, **9** und **12**, inklusive berechnetem Diffraktogramm sowie der zugehörigen Differenzkurve. Entsprechende Darstellungen für die anderen Lanthanid-1,2,3-Triazolate sind im Anhang abgebildet.

Die Kristallstruktur der $\frac{2}{3}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$ kann als dreidimensionale Netzwerkstruktur beschrieben werden (vgl. Abb. 23). Sie bildet ein (10,3)-Netz welches von einem Wells'schen (10,3)-*b*-Netz [82], wie es beispielsweise auch von P_4O_{10} gebildet wird, abgeleitet werden kann. Die beiden Netzwerke stehen strukturell über eine zweistufige Obergruppe-Untergruppe-Beziehung miteinander in Beziehung [88] (siehe Schema 8). Die Ln^{3+} -Ionen werden in den β -Lanthanid-1,2,3-Triazolaten von sechs Triazolatligan- den verzerrt oktaedrisch koordiniert (siehe Abb. 24). Wie auch schon in der α -Form (siehe Kap. 1.1.2) beträgt die Koordinationszahl jedoch nicht sechs, sondern neun, da jedes Tz^* -Ion drei Stickstoffatome enthält, welche über $\mu\text{-}\kappa\text{N}^3\text{:}(1\text{-}2)\eta$ -verbrückende und $\mu\text{-}(1\text{-}2)\eta\text{:}\kappa\text{N}^3$ -verbrückende Koordinationsmodi alle an der Koordination der Ln^{3+} -Ionen beteiligt sind. Im Unterschied zur α -Form beobachtet man hier jedoch keine *fac*-, sondern eine *mer*-Anordnung der κN^3 - und $(1\text{-}2)\eta$ -koordinierenden 1,2,3-Triazolatanionen in der Koordinationssphäre des Lanthanidions (vgl. Abb. 24). Die dreidimensionale Netzwerkstruktur ergibt sich schließlich aus der Verknüpfung der verzerrt oktaedrischen Koordinationspolyeder mit drei weiteren Oktaedern über nicht benachbarte Kanten.



Schema 8: Obergruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen dem (10,3)-*b* Netzwerk-Aristotyp und der Struktur der $\beta\text{-}[\text{LnTz}^*_3]$. Die Transformation beinhaltet zwei translationengleiche Übergänge vom Index zwei.

Tabelle 4: Kristallographische Daten der Lanthanid-1,2,3-Triazolate ${}^3_{\infty}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$ (**3** – **7**)

		$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_9\text{La}$ (3)	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_9\text{Ce}$ (4)	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_9\text{Pr}$ (5)	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_9\text{Nd}$ (6)	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_9\text{Sm}$ (7)
Molare Masse / g mol^{-1}		343.08	344.29	345.08	348.41	354.53
Raumgruppe		C2/c				
Kristallsystem		monoklin				
Gitterparameter	a /pm	963.56 (8)	958.84 (6)	956.76 (8)	955.16(8)	951.19 (11)
	b /pm	1668.43 (12)	1661.50 (10)	1655.07 (11)	1649.29 (11)	1637.21 (14)
	c /pm	1316.39 (11)	1307.81 (9)	1300.86 (10)	1295.37 (10)	1286.83 (13)
	β /°	94.166 (6)	94.115 (5)	93.981 (6)	93.845 (6)	93.659 (7)
Zellvolumen / nm^3		2.1107 (3)	2.0781 (2)	2.0598 (3)	2.0361 (3)	1.9999 (3)
Röntgenographische Dichte / g cm^{-3}		2.1593 (3)	2.2008 (2)	2.2309 (3)	2.2733 (3)	2.3550 (4)
μ / cm^{-1}		44.220(6)	48.011 (5)	51.876 (7)	55.861 (8)	443.46 (7) ^{*)}
Z		8				
Datensammlung		STOE STADI P				
Strahlung		Mo $K\alpha_1$, $\lambda = 70.932$ pm				Cu $K\alpha_1$, $\lambda = 154.059$ nm ^{*)}
Reflexe		710	1021	1149	1141	231 ^{*)}
Datenpunkte		3101	3601	4000	3900	4900
d -Werte		1.164–8.342	1.024–8.307	0.979–8.275	0.979–8.251	1.655–8.212
Verfeinerte Parameter (Untergrund)		69 (24)	65 (24)	79 (36)	82 (36)	67 (36)
Gew. Durbin-Watson		1.260	1.317	1.376	0.426	1.816
R_{bragg}		0.009	0.007	0.006	0.025	0.009
R_p		0.039	0.036	0.036	0.053	0.055
wR_p		0.050	0.046	0.046	0.069	0.070
χ^2		1.154	1.090	1.077	1.887	0.916

^{*)} Die im Vergleich mit den entsprechenden Werten der anderen Verbindungen deutlichen Abweichungen der für **7** angegebenen Werte für den Absorptionskoeffizient μ und die Anzahl der beobachteten Reflexe resultieren aus Messung mit Cu- $K\alpha_1$ - anstelle von Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung.

Tabelle 4: Kristallographische Daten der Lanthanid-1,2,3-Triazolate ${}^3_{\infty}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$ (**8** – **11**)

		$\text{C}_6\text{N}_9\text{H}_6\text{Gd}$ (8)	$\text{C}_6\text{N}_9\text{H}_6\text{Tb}$ (9)	$\text{C}_6\text{N}_9\text{H}_6\text{Dy}$ (10)	$\text{C}_6\text{N}_9\text{H}_6\text{Ho}$ (11)
Molare Masse / g mol^{-1}		361.42	363.09	366.67	369.10
Raumgruppe		C2/c			
Kristallsystem		monoklin			
Gitterparameter	a /pm	948.61(3)	946.47(2)	944.94(4)	942.68(6)
	b /pm	1625.89(5)	1618.40(3)	1612.26(6)	1605.14(10)
	c /pm	1277.71(4)	1272.86(2)	1268.30(5)	1262.55(8)
	β /°	93.373(3)	93.239(2)	93.121(3)	93.005(5)
Zellvolumen / nm^3		1.9672(1)	1.94662(7)	1.9294(1)	1.9078(2)
Röntgenographische Dichte / g cm^{-3}		2.44(1)	2.48(1)	2.52(1)	2.57(1)
μ / cm^{-1}		74.05(1)	79.38(1)	84.87(1)	90.87(1)
Z		8			
Datensammlung		STOE STADI P			
Strahlung		Mo $K\alpha_1$, $\lambda = 70.932$ pm			
Reflexe		1484	951	1655	930
Datenpunkte		4261	3806	4501	3601
d -Werte		0.888 – 8.183	1.024 – 8.160	0.847 – 8.143	1.024 – 8.119
Verfeinerte Parameter (Untergrund)		78 (30)	88 (30)	67 (30)	88 (30)
Gew. Durbin-Watson		0.826	1.418	1.174	0.861
R_{bragg}		0.01136	0.00459	0.01117	0.01029
R_p		0.03230	0.02037	0.03297	0.03858
wR_p		0.04113	0.02576	0.04175	0.04974
χ^2		1.418	1.077	1.135	1.411

Tabelle 4: Kristallographische Daten der Lanthanid-1,2,3-Triazolate ${}^3[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$ (**12** – **15**)

	$\text{C}_6\text{N}_9\text{H}_6\text{Er}$ (12)	$\text{C}_6\text{N}_9\text{H}_6\text{Tm}$ (13)	$\text{C}_6\text{N}_9\text{H}_6\text{Yb}$ (14)	$\text{C}_6\text{N}_9\text{H}_6\text{Lu}$ (15)	
Molare Masse / g mol^{-1}	371.43	373.10	377.21	379.14	
Raumgruppe	C2/c				
Kristallsystem	monoklin				
Gitterparameter	a /pm	942.34(4)	939.81(9)	940.45(8)	939.02(8)
	b /pm	1599.91(6)	1592.1(1)	1588.9(1)	1583.5(1)
	c /pm	1259.87(5)	1255.6(1)	1254.7(1)	1250.0(1)
	β /°	92.835(3)	92.695(7)	9255.1(6)	9239.3(6)
Zellvolumen / nm^3	1.8971(1)	1.8766(3)	1.8729(3)	1.8570(2)	
Röntgenographische Dichte / g cm^{-3}	2.60(1)	2.64(1)	2.68(1)	2.71(1)	
μ / cm^{-1}	96.67(1)	103.25(2)	109.23(1)	116.35(2)	
Z	8				
Datensammlung	STOE STADI P				
Strahlung	Mo $K\alpha_1$, $\lambda = 70.932$ pm				
Reflexe	1064	1005	1054	1044	
Datenpunkte	3801	3776	3900	3801	
d -Werte	0.978–8.111	0.995–8.086	0.978–8.087	0.979–8.071	
Verfeinerte Parameter (Untergrund)	73 (30)	96 (30)	99 (30)	78 (30)	
Gew. Durbin-Watson	1.139	1.392	0.592	1.247	
R_{bragg}	0.00706	0.00745	0.00851	0.00701	
R_p	0.02680	0.04136	0.03816	0.03007	
wR_p	0.03404	0.05259	0.05071	0.03818	
χ^2	1.170	1.067	1.695	1.138	

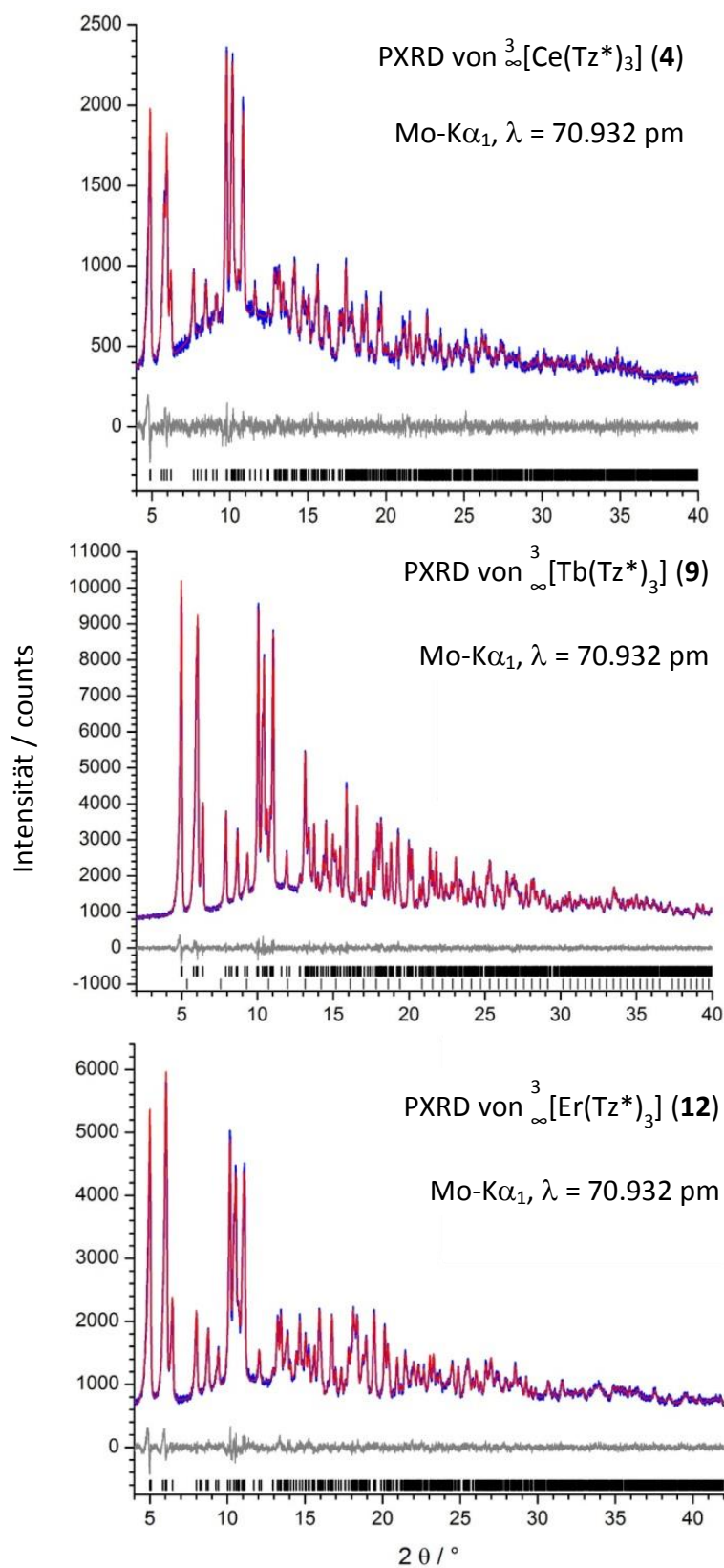


Abbildung 22: Gemessene (blau) und berechnete (rot) Pulverdiffraktogramme von ${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Tz}^*)_3]$ (**4**), ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Tz}^*)_3]$ (**9**) und ${}^3_{\infty}[\text{Er}(\text{Tz}^*)_3]$ (**12**). Die Differenzkurven sind grau dargestellt, die möglichen Reflexpositionen von **4**, **9** und **12** sind durch schwarze, die des als Nebenphase im Diffraktogramm von **9** beobachteten Tb_2O_3 durch graue Marker gekennzeichnet.

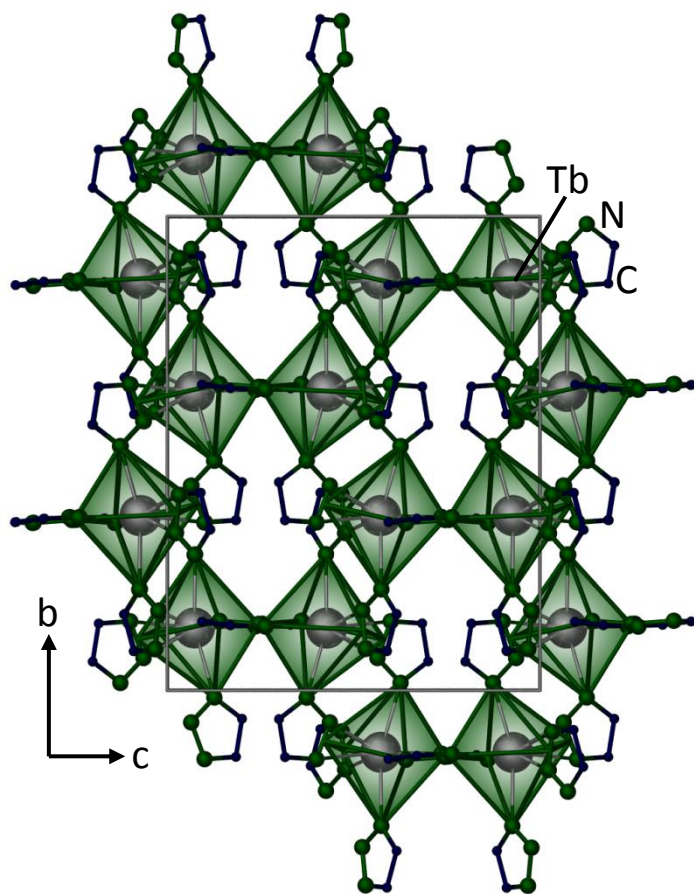


Abbildung 23: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von ${}^3\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3$, Blickrichtung entlang[100]; die Ln-Atome sind in grau, die C-Atome in dunkelblau und die N-Atome in grün dargestellt. H-Atome sind für eine bessere Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Kanten der Polyeder stellen keine Bindungen dar.

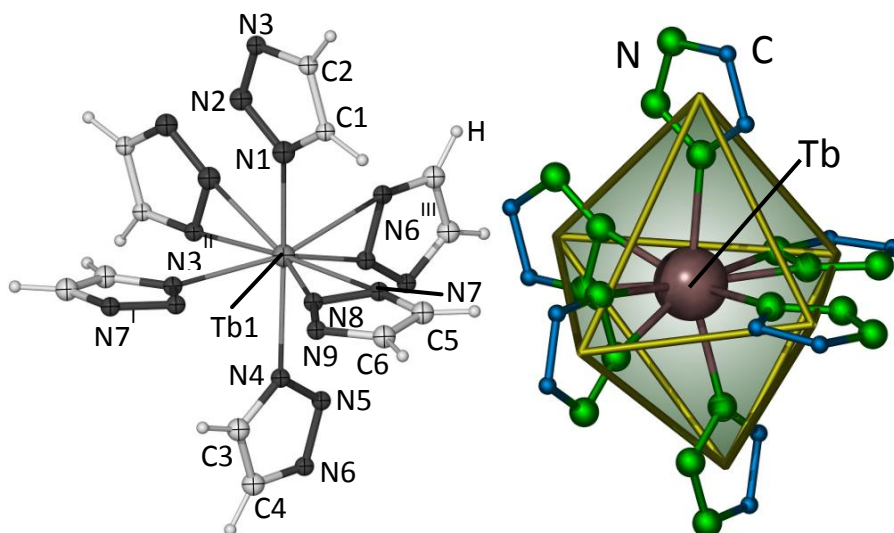


Abbildung 24: Links: Die Koordinationssphäre um Tb in ${}^3\text{Tb}(\text{Tz}^*)_3$ als Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Symmetrieoperationen: I: $-x, y, \frac{1}{2}-z$; II: $-x, -y, -z$; III: $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, -z$. Rechts: Sechs Liganden bilden eine oktaedrische Umgebung um das Lanthanidion in ${}^3\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3$. H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; die Kanten des Polyeders stellen keine

Die Lanthanid-Stickstoff-Abstände der Verbindungen **3** – **15** tragen der Lanthanoidenkontraktion entsprechend der Radien der Ln³⁺-Kationen Rechnung [85]. Es muss jedoch festgehalten werden, dass die Ergebnisse einer Strukturverfeinerung auf Basis von Pulverdaten nicht die Präzision und Verlässlichkeit einer Verfeinerung anhand von Einkristalldaten erreichen, weswegen sich die Diskussion auf jene Fälle beschränkt, welche frei von Einschränkungen hinsichtlich der Verfeinerung von Atomabständen sind. Die La–N-Abstände in **3** reichen von 235(3) pm bis 277(4) pm und befinden sich somit im Bereich von La–N-Abständen wie man sie von anderen Koordinationsverbindungen kennt, z. B. La[CyNC(SiMe₃)NCy]-(N(SiMe₃)₂)₂ (237.7 pm – 248.6 pm) [89a)], [{"(iPrN)₂C[NLi(THF)₃(C₆H₉p-Cl)]}]₂La(μ-Cl₂)Li(THF)₂·2THF (245.3 pm – 251.4 pm) [89b)] oder [LaCl₂(Tp^{Me2})(bipy)] (260.0 pm – 269.9 pm) [89c)]. $\frac{3}{2}$ [La(Btz)₃] (Btz⁻ = Benzotriazolanion, C₆H₄N₃⁻), wo das La³⁺-Kation ebenfalls von einer oktaedrischen Koordinationssphäre aus neun Stickstoffatomen über κN- und η²-Koordinationsmodi umgeben ist, zeigt La – N Abstände von 251 bis 296 pm [40]. Für **4** wurden Ce–N-Abstände von 237(3) bis 270(3) pm beobachtet, welche in guter Übereinstimmung mit anderen Koordinationspolymeren sind. Diese weisen Ce–N-Abstände von beispielsweise 251.4 pm in {[Ce₂(Hpimda)₂(μ₄-C₂O₄)·2H₂O]_n [90a)] oder 261.8 pm – 278.5 pm in {[Ce₂(bpm)(dmf)8(H₂O)₂]-[W(CN)₈]₂]_n [90b)] auf. Der dimere Ce-Komplex [Ce₂(Dpa)₆] zeigt Ce–N-Abstände im Bereich von 241 bis 273 pm [30], was ungefähr den gleichen Bereich von Atomabständen wie in **4** darstellt. In $\frac{3}{2}$ [Tb(Tz*)₃] (**9**) beobachtet man im Vergleich mit der einkristallinen Phase $\frac{2}{3}$ [Tb(Tz*)₃] (**2**) [77] (Kap. 1.1.2) bedingt durch eine etwas stärkere Verkipfung der Ligandringe einen größeren Bereich der Ln–N-Abstände von 229(1) – 265(2) pm, im Vergleich zu 236 bis 260 pm in der einkristallinen Phase. Andere Ln–N-Abstände, beispielsweise in $\frac{3}{2}$ [Dy(Tz*)₃] (**10**), $\frac{3}{2}$ [Ho(Tz*)₃] (**11**) oder $\frac{3}{2}$ [Er(Tz*)₃] (**12**) liegen im Mittel bei 246 pm für die Dy-, 244 pm für die Ho- und bei 243 pm für die Er-Verbindung und stehen somit in guter Übereinstimmung mit den Werten, welche in der entsprechenden Fachliteratur für Ln³⁺–N-Abstände gefunden werden können: 239 – 242 pm in {Dy[MeC(=NH)NEt₂]₆}³⁺ [91], 238 – 251 pm in $\frac{2}{3}$ [Ho(Tz)₃(TzH)₂], TzH = 1H-1,2,4-Triazol, Tz⁻ = 1,2,4-Triazolat [92], und 228 – 239 pm in [Er(APySiMe₃)₃], APy²⁻ = Aminopyridinat [93]. Die Verfeinerung der Strukturen von **6**, **8**, **13**, **14** und **15** rechtfertigt keine Diskussion von Atomabständen, da sie Einschränk-

kungen direkt hinsichtlich der Ln–N-Abstände beinhalten, was eine Diskussion dieser Parameter redundant macht.

Trotz der Unterschiede in der α - und β -Form der Lanthanid-1,2,3-Triazolate finden sich doch Ähnlichkeiten zwischen diesen beiden polymorphen Strukturen. Die Primär- und Sekundärstrukturen dieser beiden MOFs weisen starke Ähnlichkeiten miteinander auf. In beiden Fällen findet man eine oktaedrische Koordinationssphäre von sechs 1,2,3-Triazolanionen um die Metallzentren, sowie drei η^2 - und drei κN -koordinierende Liganden, was in einer Neunfachkoordination der Lanthanidatome resultiert. Ein Unterschied zwischen α - und β -Form ergibt sich allerdings bei der Anordnung der zwei unterschiedlichen Koordinationsmodi. Während in der α -Form eine faciale (*fac*) Anordnung von κN - und η^2 -koordinierenden Liganden beobachtet werden kann, wird in der β -Form eine meridiale (*mer*) Anordnung ausgebildet (vgl. Abb. 25). Betrachtet man die Verknüpfung der Koordinationspolyeder, zeigen sowohl α - als auch β -Form oktaedrische Koordinationspolyeder welche zu jeweils drei weiteren Oktaedern über nicht benachbarte Kanten verknüpft sind. Aufgrund des bereits erwähnten Unterschieds in der Anordnung der Liganden in den beiden unterschiedlichen Koordinationsmodi ergibt sich im Falle der α -Form die bereits erwähnte, zu AlCl_3 analoge zweidimensional verknüpfte Struktur, während die β -Form ein dreidimensionales (10,3)-Netzwerk ausbildet (vgl. Abb. 26). Die Strukturen der α - und der β -Form der Lanthanid-1,2,3-Triazolate unterscheiden sich zudem in ihrer Packungsdichte. Während die α -Form laut *Platon* [81] 8 % zugängliches freies Volumen in der Struktur aufweist, zeigt die β -Form praktisch überhaupt keinen freien Raum. Im Falle von Terbium führt dies zu einem Anstieg der Dichte des Materials von 2.39 gcm^{-1} in der α -Form zu 2.48 gcm^{-1} in **9**.

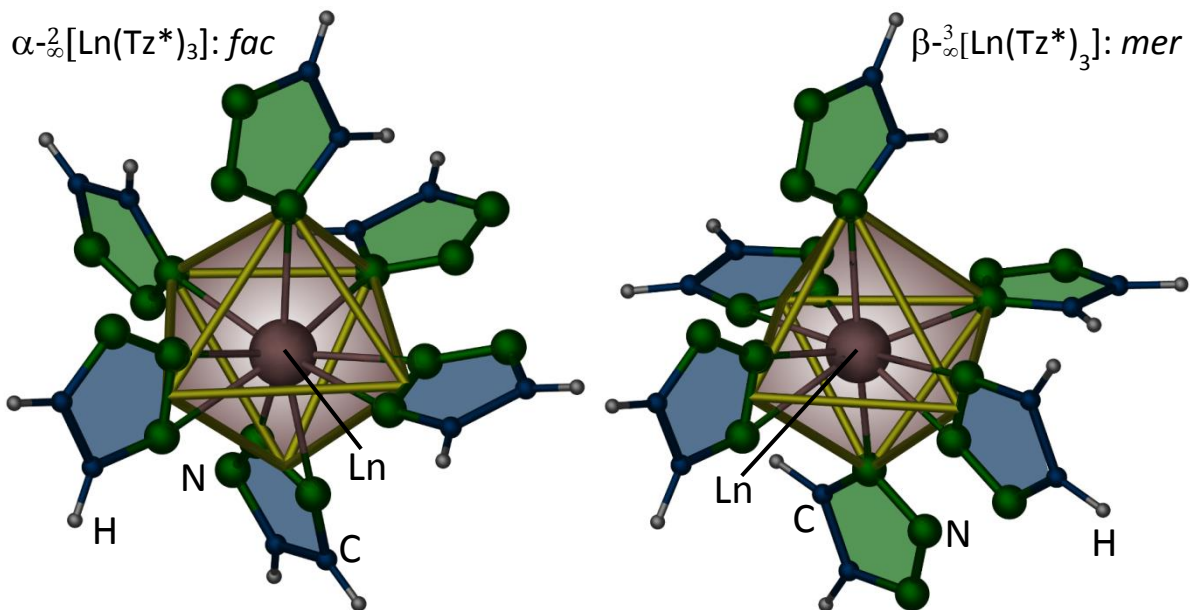


Abbildung 25: Anordnung der Liganden mit unterschiedlichen Koordinationsmodi in den Lanthanid-1,2,3-Triazolaten. Während in der α -Form $^2_{\infty}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$ (rechts) eine faciale Anordnung von κN - (grün eingefärbt) und η^2 -koordinierenden Liganden (blau eingefärbt) beobachtet wird, bildet sich in der Struktur der β -Form $^3_{\infty}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$ eine meridiale Anordnung aus. Die Tb-Atome sind braun, N-Atome grün, C-Atome blau und H-Atome grau dargestellt. Die Kanten der Polyeder stellen keine Bindungen dar.

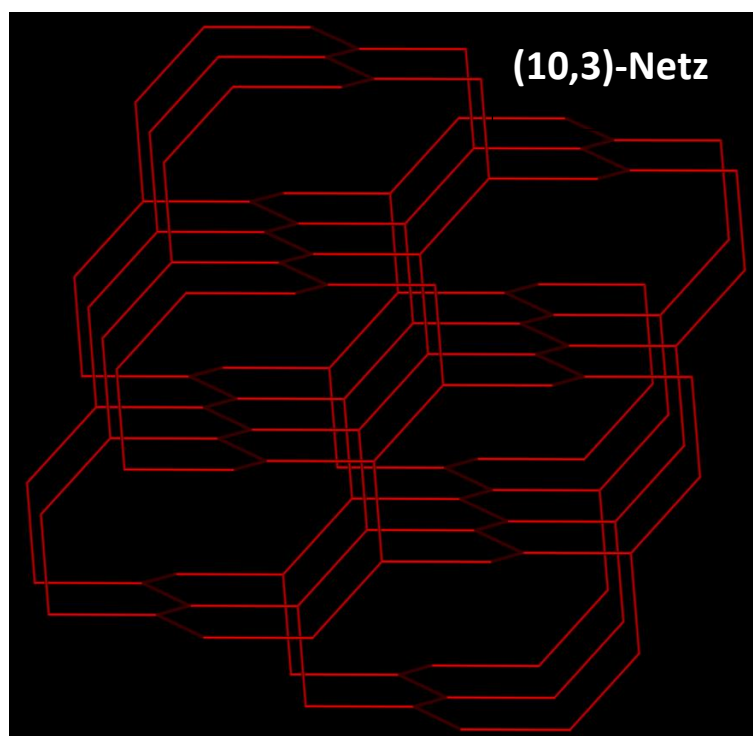


Abbildung 26: Topologiedarstellung der Struktur der $^3_{\infty}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$. Das dichte MOF nimmt eine (10,3)-b Netzwerkstruktur an, auch wenn in C2/c nicht alle Winkel zwischen den Bindungen 120° betragen.

1.2.3. Thermische Eigenschaften

Die thermischen Eigenschaften der Verbindungen der isotypen Reihe $\frac{2}{3}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$ wurden mittels simultaner DTA/TG im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 800 bzw. 1000 °C anhand von **3** (La), **5** (Pr), **7** (Sm), **9** (Tb), **10** (Dy), Er (**12**), Yb (**14**) und **15** (Lu) beispielhaft untersucht. Alle untersuchten MOFs zeigen nur ein einzelnes, scharfes, exothermes Signal (*1*), welches von 350 °C bei **3**, über 365 °C (**5, 7**), 375 °C (**9, 10**), 390 °C (**12**) und 370 °C (**14**) bis 380 °C bei **15** variiert. Bei allen Verbindungen geht das Signal einher mit einem Massenverlust von bis zu 30 % der Probenmasse, welcher auf eine Zersetzung der Netzwerkstruktur hindeutet. Von einer Abgabe neutraler 1*H*-1,2,3-Triazolmoleküle ist aufgrund des homoleptischen Charakters der Gerüstverbindung nicht auszugehen, da nur formal anionische und keine neutralen Liganden in der Struktur vorhanden sind. Der Vergleich mit den thermischen Eigenschaften des freien Liganden [94] deutet darauf hin, dass die schlagartige und stark exotherme Zersetzung der Koordinationspolymere durch die Zersetzung des Liganden unter Bildung von N₂ bedingt wird. Der freie Ligand 1*H*-1,2,3-Triazol weist einen Zersetzungspunkt von 317 °C auf, der aromatische Charakter des 1,2,3-Triazolatligen, sowie dessen Bindung im Festkörper bewirken die erkennbare höhere thermische Stabilität der β -Lanthanid-1,2,3-Triazolate $\frac{2}{3}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$. Im Falle des Liganden 1*H*-Benzotriazol und den Benzotriazolaten verschiedener Seltenerdmetalle können vergleichbare thermische Eigenschaften beobachtet werden [35, 40]. Auch hier findet der exotherme Zersetzungsschritt durch Bildung von N₂, im Falle des im Koordinationspolymer gebundenen anionischen Liganden, bei deutlich höheren Temperaturen als bei ungebundenem Benzotriazol statt. Abb. 27 zeigt exemplarisch die Ergebnisse der DTA/TG-Untersuchung von **3**, **9** und **14**, entsprechende Darstellungen der Messungen an den anderen $\frac{2}{3}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$ sind im Anhang abgebildet.

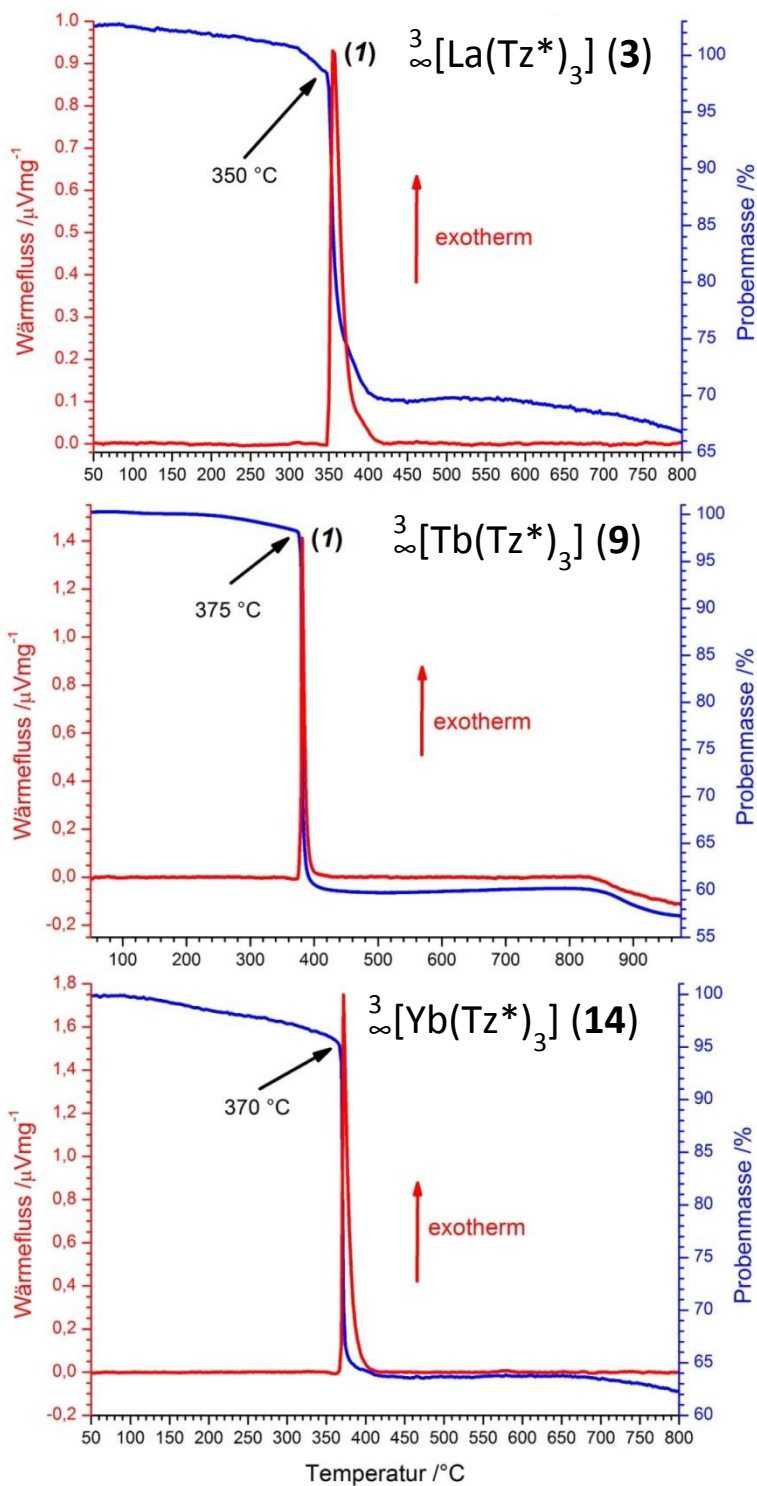


Abbildung 27: Simultane DTA/TG-Untersuchung von 20.7 mg ${}^3_{\infty}[\text{La}(\text{Tz}^*)_3]$ (3), 18.0 mg ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Tz}^*)_3]$ (9) und 27.0 mg ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Tz}^*)_3]$ (14). Das Signal der DTA ist rot, das der TG blau dargestellt.

1.2.4. Photolumineszenzeigenschaften

Die Photolumineszenzeigenschaften der Verbindungen **4 – 12** und **14, 15** wurden hinsichtlich Anregung und Emission untersucht. Die Emissions- und Anregungswellenlängen der abgebildeten Anregungs- und Emissionsspektren, sowie die Farbpunkte der Emissionen sind in Tabelle 5 aufgelistet. Die genauen Messparameter, sowie weitere Anregungs- und Emissionsspektren finden sich im Anhang. Abbildung 28 zeigt die in ein Farbdigramm eingetragenen Farbpunkte der Emission der untersuchten Verbindungen, sowie Fotografien der intensiven blauen Lumineszenz von ${}^3_0[\text{Ce}(\text{Tz}^*)_3]$ (**4**) und des grün lumineszierenden ${}^3_0[\text{Tb}(\text{Tz}^*)_3]$ (**9**).

Tabelle 5: Untersuchung der Photolumineszenzeigenschaften der Lanthaid-1,2,3-Triazolate **4 – 12** und **14, 15**.

Verbindung	Anregungsspektrum		Emissionsspektrum		
	λ_{Em}	$\lambda_{\text{max}}^{\#)}$	λ_{Ex}	$\lambda_{\text{max}}^{\S)}$	Farbpunkt
${}^3_0[\text{Ce}(\text{Tz}^*)_3]$ (4)	487	288 / 312	288	488	x = 0.159; y = 0.287
${}^3_0[\text{Pr}(\text{Tz}^*)_3]$ (5)	530	285 / 310 / 360	360	531	x = 0.365; y = 0.383
${}^3_0[\text{Nd}(\text{Tz}^*)_3]$ (6)	426	285 / 310 / 360	362	426	x = 0.290; y = 0.288
${}^3_0[\text{Sm}(\text{Tz}^*)_3]$ (7)	455	355	365	454	x = 0.277; y = 0.323
${}^3_0[\text{Gd}(\text{Tz}^*)_3]$ (8)	528	285 / 310 / 360	365	521	x = 0.307; y = 0.372
${}^3_0[\text{Tb}(\text{Tz}^*)_3]$ (9)	543	283 / 303 – 378	283	487/ 543 /584/620	x = 0.327; y = 0.558
${}^3_0[\text{Dy}(\text{Tz}^*)_3]$ (10)	574	285/310/325/351/365	365	560 / 572	x = 0.355; y = 0.389
${}^3_0[\text{Ho}(\text{Tz}^*)_3]$ (11)	560	285/310/350/365	365	562	x = 0.360; y = 0.401
${}^3_0[\text{Er}(\text{Tz}^*)_3]$ (12)	600	285 / 310 / 360	285	585	x = 0.389; y = 0.397
${}^3_0[\text{Yb}(\text{Tz}^*)_3]$ (14)	412	354	354	417	x = 0.204; y = 0.209
${}^3_0[\text{Lu}(\text{Tz}^*)_3]$ (15)	530	285 / 310 / 350	350	525	x = 0.315; y = 0.357

^{#)} Lokale Maxima über 250 nm. ^{§)} fett = Hauptmaximum.

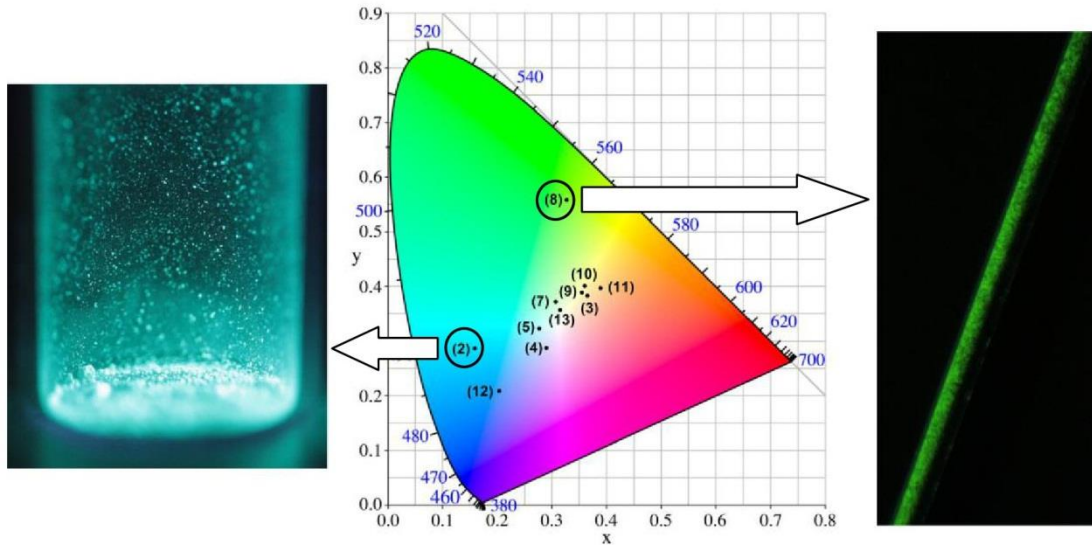


Abbildung 28: Farbpunkte und Farbdigramm nach CIE [95] der Emission der untersuchten Lanthanid-1,2,3-Triazolate (mitte) und Abbildungen der Lumineszenzphänomene von ${}^3\text{Ce}(\text{Tz}^*)_3$ (**4**, links) und $of^3\text{Tb}(\text{Tz}^*)_3$ (**9**, rechts).

Die spektralen Eigenschaften des in der Struktur der isotypen Netzwerke gebundenen anionischen Liganden können von den Photolumineszenzmessungen von ${}^3\text{[Gd}(\text{Tz}^*)_3$] (**8**) abgeleitet werden, da sich die anregbaren Energieniveaus des Gd^{3+} -Ions im Bereich über 32000 cm^{-1} befinden und somit nur Anregung und Emission im ultravioletten Bereich des Spektrum beeinflussen. Im Anregungsspektrum von **8** kann man ein deutliches Maximum bei 360 nm erkennen, sowie zwei Schultern bei 285 und 310 nm , welche durch Vergleich mit den Anregungs- und Emissionsspektren des freien Liganden (siehe Abb. 30) als q -Bande des Liganden zusätzlich zur p -Bande unterhalb von 280 nm identifiziert werden können. Das Emissionsspektrum zeigt ein sehr breites Signal, das sich fast über den gesamten untersuchten Wellenlängenbereich erstreckt, mit einem Maximum bei 521 nm und einer sehr breiten Schulter um 460 nm . Diese Emission kann einem $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$ Übergang der 1,2,3-Triazolatanionen zugeordnet werden.

${}^3\text{[Pr}(\text{Tz}^*)_3$] (**5**), ${}^3\text{[Nd}(\text{Tz}^*)_3$] (**6**), ${}^3\text{[Sm}(\text{Tz}^*)_3$] (**7**), ${}^3\text{[Ho}(\text{Tz}^*)_3$] (**11**), ${}^3\text{[Er}(\text{Tz}^*)_3$] (**12**) und ${}^3\text{[Lu}(\text{Tz}^*)_3$] (**15**) zeigen qualitativ relativ ähnliche Anregungs- und Emissionsspektren. Sie weisen alle breite Anregungsbanden auf, mit einem absoluten Maximum unterhalb von 280 nm , einem mehr oder weniger stark ausgeprägten Maximum bei 360 nm sowie den Schultern bei 310 und 285 nm , die wiederum den p - und q -Banden des Triazolatligen zugewiesen werden können. Die Emissionsspektren zeigen ebenfalls sehr breite

Signale, welche $T_1 \rightarrow S_0$ Übergängen der 1,2,3-Triazolatanionen zugewiesen werden können. Die Profile der Spektren und die Lage der Maxima zeigen jedoch Abweichungen verglichen mit dem dichten Gd-MOF **8**. Die Maxima bewegen sich im Bereich von 426 nm (**6**) und 585 nm (**12**) und bewirken eine Verschiebung des Farbpunkts der organischen Fluoreszenz (siehe Abb. 28).

Die Emissionsspektren von **5**, **6**, **7**, **11** und **12** (Abb. 29) zeigen Anzeichen für eine Beteiligung der Ln^{3+} -Ionen. Während es sich bei den Emissionskurven von **8** und **15** in beiden Fällen um glatte Spektren handelt, zeigen die Spektren der erwähnten Verbindungen Einkerbungen, die den Eindruck eines das Emissionsspektrum überlagernden Absorptionsspektrums ergeben. Diese Beobachtung kann dem Auftreten eines *inner-filter*-Effektes der Lanthanidionen zugeschrieben werden, da den entsprechenden Wellenlängen Anregungen von verschiedenen Energieniveaus der Ln^{3+} -Ionen zugewiesen werden können, was auf eine Reabsorption von Licht, welches vom organischen Liganden emittiert wurde, durch die Ln^{3+} -Ionen, hinweist [96]. Während der *inner-filter*-Effekt ursprünglich in Fluoreszenzspektren von Pyren beobachtet wurde, nachdem Pyren mit Natriumoxidiacetato-holmat(III) vermengt wurde [97], konnte hier dieser Effekt im Emissionssignal des 1,2,3-Triazolatligen der das Lanthanidion enthaltenden Verbindungen beobachtet werden. Soweit bekannt, stellt dies das erste Beispiel eines solchen Typs eines *inner-filter*-Effektes dar. Die Wellenlängen und entsprechende mögliche Energieniveaus bezüglich dieses Phänomens sind für jede dieser Verbindungen in Abb. 29 eingezeichnet.

Das Spektrum von ${}^3[\text{Dy}(\text{Tz}^*)_3]$ (**10**) (Abb. 30) zeigt eine andere Form der Lanthanid-Beteiligung. Das Anregungsspektrum zeigt einige zusätzliche Spitzen bei 315, 325 und 365 nm auf einer Kurve, die ansonsten den Anregungsspektren der bereits erwähnten Verbindungen entspricht. Diese Wellenlängen entsprechen mehreren Anregungen vom ${}^6H_{15/2}$ Grundzustand zu höheren $4f$ -Energieniveaus des Dy^{3+} -Ions [98]. Das Emissionsspektrum zeigt ein breites Signal mit einer ausgeprägten zusätzlichen scharfen Bande bei 572 nm, welche dem ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ Übergang im Dy^{3+} -Ion zugeordnet werden kann, sowie ein weiteres zusätzliches Signal auf der Kurve bei etwa 480 nm, welche dem ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ Übergang entspricht. Diese zusätzlichen Signale im Emissionsspektrum können unabhängig von der Anregungswellenlänge beobachtet werden, so dass in diesem Falle das Auftreten eines Antenneneffekts durch *ligand to metal*-Energietransfer in der Lumi-

neszenz von ${}^3[\text{Dy}(\text{Tz}^*)_3]$ festgehalten werden kann. Die Emission des organischen Anteils dieses Hybridmaterials dominiert jedoch deutlich das Emissionsverhalten als Ganzes.

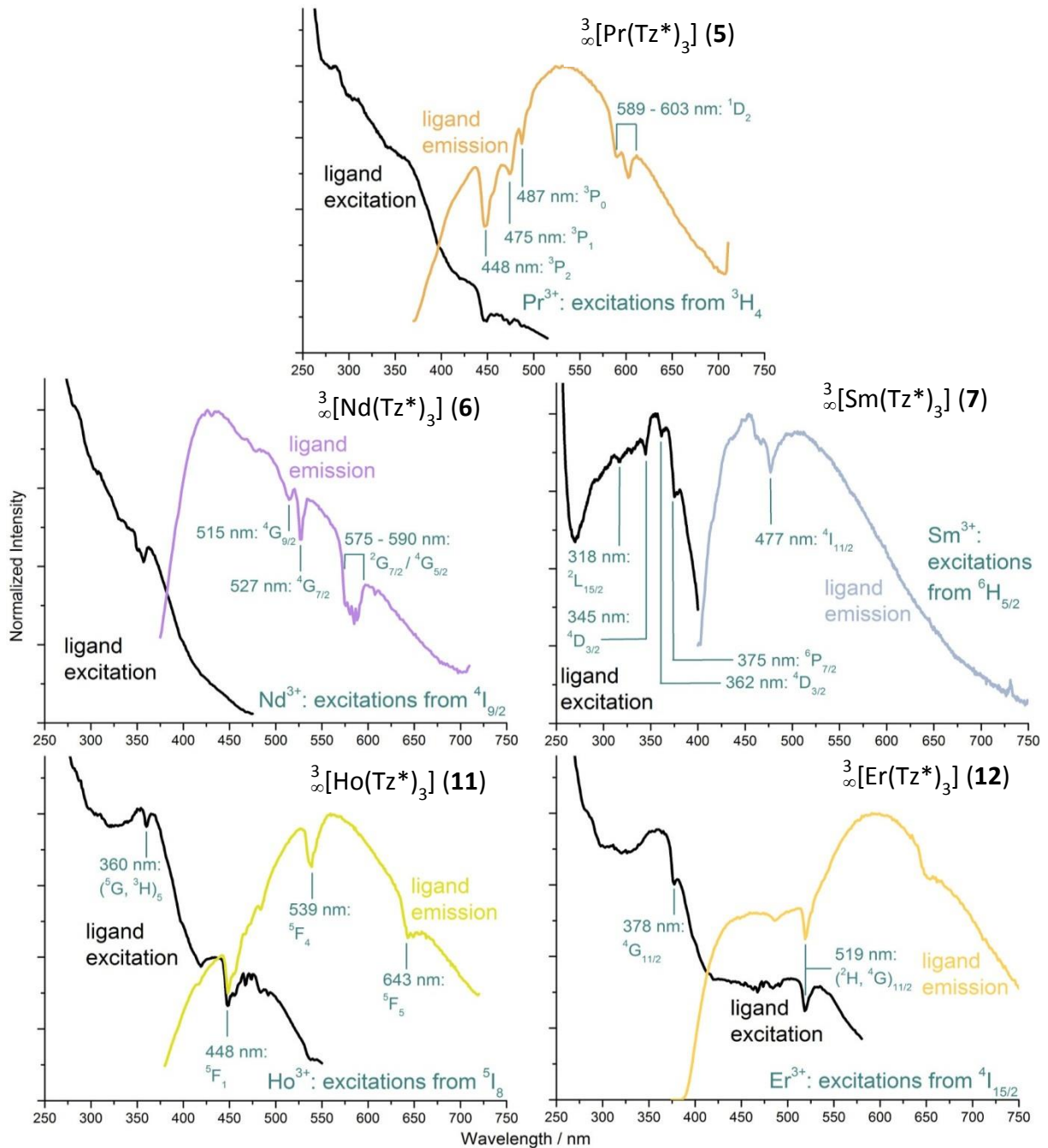


Abbildung 29: Normierte Anregungs- und Emissionsspektren der Lanthanid-1,2,3-Triazolate **5** (Pr), **6** (Nd), **7** (Sm), **11** (Ho) und **12** (Er). Die grüne Beschriftung zeigt den durch Reabsorption der Ligandstrahlung durch die Ln³⁺-Ionen verursachten inner-filter-Effekt auf.

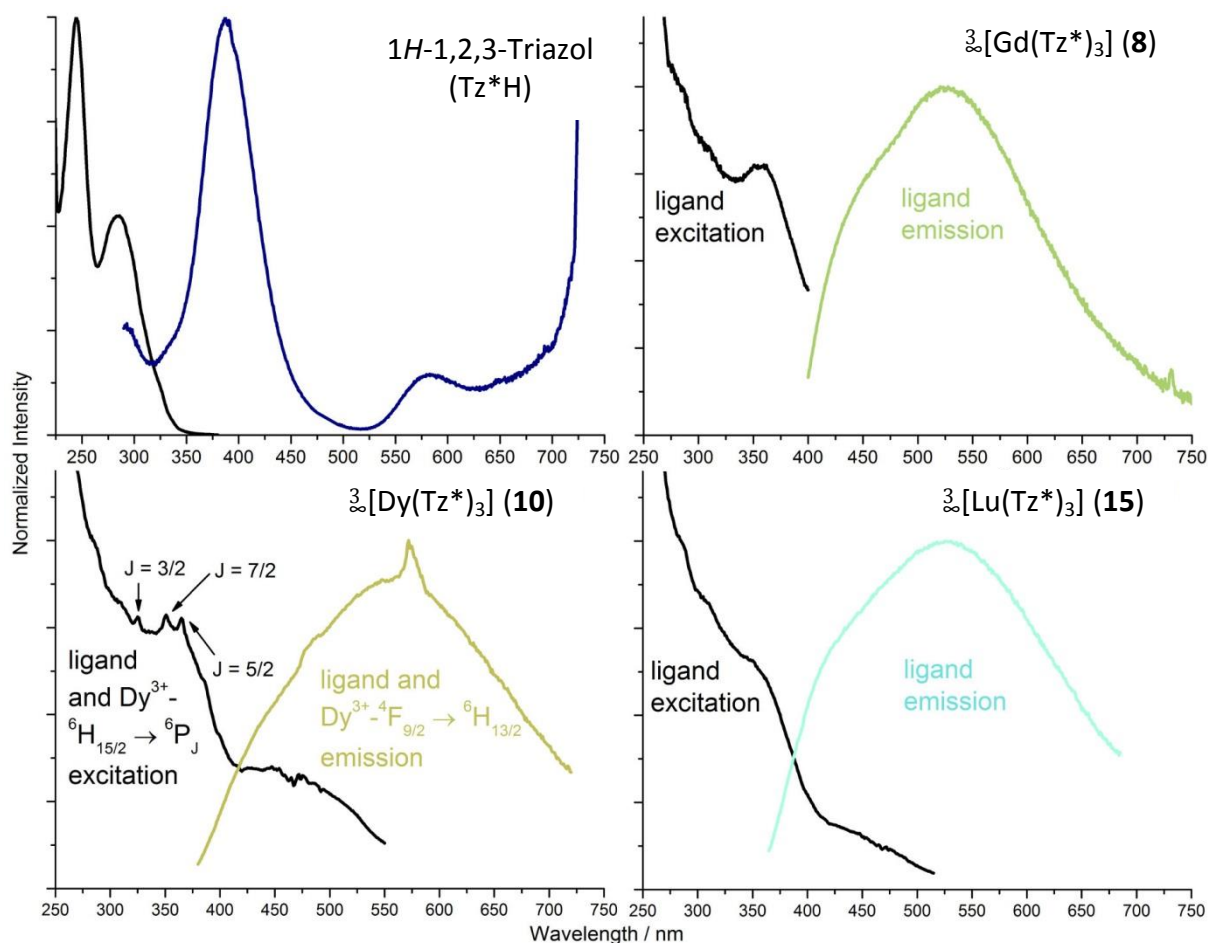


Abbildung 30: Normierte Anregungs- und Emissionsspektren des Liganden 1H-1,2,3-Triazol und der Lanthanid-1,2,3-Triazolate **8** (Gd), **10** (Dy) und **15** (Lu).

Im Vergleich mit den bereits beschriebenen Verbindungen zeigen die Spektren von ${}^3\text{[Yb(Tz}^*)_3]$ (**14**) (Abb. 31) eine deutlich geringere Bandbreite. Zusätzlich zur *p*-Bande unterhalb von 280 nm zeigt das Anregungsspektrum ein deutlich verstärktes, der *q*-Bande zuzuordnendes Signal von 285 bis 400 nm mit einem Maximum bei 354 nm. Das Emissionsspektrum zeigt eine Bande welche bei 370 nm beginnt, ein Maximum bei 417 nm und eine Schulter bei 470 nm aufweist und sich bis 550 nm erstreckt. Beide Signale können nicht den Yb^{3+} -*f-f*-Übergängen zugewiesen werden, sondern entsprechen eher *charge-transfer*-Übergängen zwischen dem Liganden und den 4*f*-Zuständen des Yb^{3+} -Ions. Verbindungen wie $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Yb}^{3+}$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Yb}^{3+}$ [99a)] oder $\text{KLa}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{PO}_3)_4$ ($x = 5 - 20\%$) [99b)] zeigen Anregungs- und Emissionsspektren mit Maxima zwischen 270 und 310 nm für die Anregung und 300 bis 430 nm für die Emission. Der *charge-transfer*-Prozess wird von einer Vielzahl an Parametern beeinflusst, wie der Temperatur, oder der Elektronenaffinität des Liganden [99a)], was dazu führt, dass der Energietransfer in ei-

nem sehr breit gefächerten Wellenlängenbereich auftreten kann, abhängig davon, welches spezifische System unter welchen Bedingungen gerade beobachtet wird. Unter diesen Voraussetzungen sind die für **14** beobachteten Maxima von Anregung und Emission in guter Übereinstimmung mit den aus der Literatur bekannten Werten [99] für die *charge-transfer*-Übergänge in Yb³⁺-haltigen Koordinationsverbindungen zu sehen. Die Interpretation, dass das Absorptions.- und Emissionsverhalten von $\text{[Yb(Tz}^*)\text{]}_3$ auf Yb³⁺-*charge-transfer*-Übergängen beruht, scheint folglich legitim.

Von allen hier betrachteten Verbindungen zeigt $\text{[Ce(Tz}^*)\text{]}_3$ (**4**) die mit Abstand stärkste Intensität der Lumineszenz. Die intensive hellblaue Emission der Verbindung ist in Abb. 28 gezeigt. Sie basiert auf einem breiten Emissionssignal von 415 bis 600 nm mit einem Emissionsmaximum bei 482 nm. Die Anregung zeigt zwei Maxima, ein kleineres bei 288 und ein etwas höheres bei 312 nm. Das Photolumineszenzverhalten dieser Verbindung ist in guter Übereinstimmung mit anderen lumineszenten Ce³⁺-haltigen Substanzen wie Lu₂CaMg₂(Si,Ge)₃O₁₂:Ce³⁺ oder dem System Y_{1.98}Ce_{0.02}Si_{3-x}Al_xO_{3+x}N_{4-x} [100] und insbesondere mit MOFs die ebenfalls im blauen Bereich emittieren, wie $\text{[Ce(Im)}_3\text{(ImH)]}\cdot\text{ImH}$ [43] oder $\text{[Sr(Im)}_2\text{(ImH)}_2\text{]}\cdot\text{Ce}$ [44]. Aus dem Vergleich mit anderen Azolaten zeigt sich also, dass die 1,2,3-Triazolate und Imidazolate des Cers gleiches Lumineszenzverhalten zeigen. Ce³⁺ ist das einzige trivalente Lanthanidion welche eine Reduzierung der Energie der 5*d*-Zustände durch Aufspaltung des Kristall- und Ligandenfeldes zeigt, welche 4*f*→5*d*-Anregung im UV- bis fast sichtbaren Bereich und 5*d*→4*f*-Emission im sichtbaren Bereich des Spektrums ermöglicht [45]. Die Beteiligung der 5*d*-Zustände ist auch für die Breitbandübergänge verantwortlich, da der Grundzustand und die beteiligten angeregten Zustände positionsabhängig zwischen kernnahen und Valenzelektronen variieren. Die Anregung von 5*d*-Zuständen bedingt auch eine Beeinflussung des Lumineszenzverhaltens durch die chemische Umgebung, was im Falle von **4** zu einer blauen Emission wie in $\text{[Ce(Im)}_3\text{(ImH)]}\cdot\text{ImH}$ oder $\text{[Sr(Im)}_2\text{(ImH)}_2\text{]}\cdot\text{Ce}$ führt, und sich deutlich von der gelben Emission beispielsweise eines Ce-YAG-Lasers [101] unterscheidet. Das Verschwinden der organischen Emissionsbande gegenüber der 5*d*→4*f*-Emission des Cers zeigt auf, dass hier ein effektiver *ligand-to-metal*-Energietransfer beobachtet werden kann, und somit ein starker Antenneneffekt in $\text{[Ce(Tz}^*)\text{]}_3$ (**4**) auftritt.

Die Photolumineszenzspektren von ${}^3\infty[\text{Tb}(\text{Tz}^*)_3]$ (**9**) zeigen eine für Tb^{3+} typische Lumineszenz [102], sowie einen Antenneneffekt des organischen Liganden. Das von 250 bis 530 nm aufgenommene Anregungsspektrum zeigt ein breites Anregungsband von 280 bis 300 nm, welches von der q -Bande der organischen Liganden sowie einer Schulter bei 283 nm stammt. Das Spektrum zeigt zudem mehrere scharfe Signale zwischen 300 und 385 nm, sowie ein weiteres scharfes Signal bei 487 nm. Alle scharfen Anregungssignale können direkten Tb^{3+} -Anregungen

zugeordnet werden [102]: Die Anregungsmaxima bei 303, 317, 325, 340 und 352 nm können ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ -Übergängen zugewiesen werden, die Signale bei 358, 370 und 379 nm entsprechen ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ -Anregungen, das Signal bei 488 nm stammt von einem ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ -Übergang. Das Emissions-spektrum der Verbindung zeigt die typischen f - f -basierten ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ -Übergänge ($J = 6 - 3$) bei 488, 543, 585 und 619 nm als scharfe Signale, mit der ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ -Emission als Emissionsmaximum. Die ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ -Übergänge mit $J = 2 - 0$ bei etwa 650, 667 und 680 nm sind zwar vorhanden, aber von sehr schwacher Intensität. Während die Anregung bei 283 nm erfolgte, also innerhalb des Anregungsbandes des organischen Liganden, beobachtet man im Emissionsspektrum ausschließlich Tb^{3+} -Emission und keine detektierbare Emission des organischen Liganden, was den

Antenneneffekt des organischen Liganden bestätigt. Die Emissionsspektren der Verbindungen **4** (Ce) und **14** (Yb) zeigen ebenfalls Antenneneffekte. Bei **4** (Ce) wird die Anregung durch die $4f \rightarrow 5d$ und Ligandenanregung bewirkt, was zu einer $5d \rightarrow 4f$ Emission führt. Bei **14** (Yb) erfolgt die Anregung durch die Liganden- und Yb^{3+} - $4f$ -Anregung, was zu einer Yb^{3+} - $4f$ Emission führt.

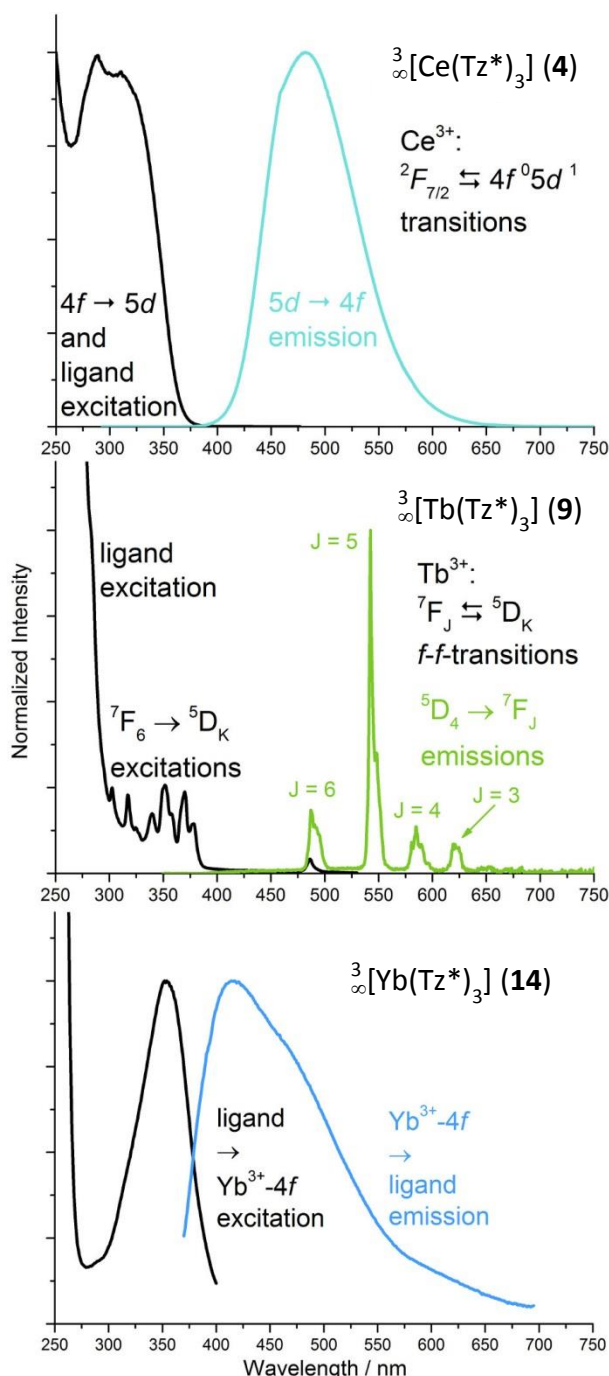


Abbildung 31: Die normierten Anregungs- und Emissionsspektren der Lanthanid-1,2,3-Triazolate **4** (Ce), **9** (Tb) und **14** (Yb) zeigen 4f-5d- (**4**), 4f-4f- (**9**) und CT-Übergänge (**14**).

effizienten Antenneneffekt in der Lumineszenz von ${}^3\text{[Tb(Tz}^*)_3]$ bestätigt. Eine Abbildung der grünen Lumineszenz von der Verbindung findet sich in Abb. 28.

Die Photolumineszenzeigenschaften von ${}^3\text{[La(Tz}^*)_3]$ (**3**) und ${}^3\text{[Tm(Tz}^*)_3]$ (**13**) werden nicht detailliert besprochen. Während die Lanthanverbindung Spuren von Ce^{3+} enthält, welche das Anregungs- und Emissionsverhalten dominieren, weist ${}^3\text{[Tm(Tz}^*)_3]$ relativ hohe Anteile nicht-flüchtiger Zersetzungsprodukte des organischen Liganden auf, die aus der höheren Reaktionstemperatur bei der Synthese dieser Verbindung resultieren, und die jede weitere Analytik außer der Pulverdiffraktometrie verfälschen, und unter anderem zu einem *quenching* jeglicher Lumineszenzphänomene führen.

Schlussendlich zeigt sich das Lumineszenzverhalten der Lanthanid-1,2,3-Triazolate äußerst facettenreich. Es deckt einen großen Bereich der Seltenerdionen ab und untermauert ähnliche Beobachtungen bei anderen Azolaten, wie den Lanthanid-Imidazolaten. Es ist stark von den spezifischen Lanthanidionen abhängig, ob $4f$ - $4f$ -Emission, $4f$ - $5d$ - oder *charge-transfer*-Übergänge oder organische Fluoreszenz auftreten. Das 1,2,3-Triazolatanion zeigt sich dabei als gut geeignete Antenne für einen *ligand-to-metal*-Energietransfer. Der bei einigen Vertretern dieser isotypen Reihe lumineszenter Verbindungen auftretende intrinsische inner-filter-Effekt innerhalb einer homogenen Verbindung konnte so das erste Mal anhand verschiedener Koordinationspolymere beobachtet werden.

1.3. Strukturelle Charakterisierung des Gallium-1,2,4-Triazolates ${}^3\text{[Ga(Tz)}_3]$

Im Zuge der Übertragung der in unserer Arbeitsgruppe, im Bereich der Synthese von Lanthanid-Stickstoff-Koordinationspolymeren, erfolgreich angewendeten Strategie der solvensfreien Synthese auf Reaktionen mit Hauptgruppenmetallen, wurde von A. REKAWKA eine Verbindung des Galliums mit dem Liganden 1*H*-1,2,4-Triazol dargestellt. Die Verbindung fiel als mikrokristallines Pulver an, Einkristalle waren nicht verfügbar. Die Struktur des Materials sollte deswegen anhand von Röntgenpulverdaten gelöst werden.

Eine Pulverprobe von $\text{Ga}(\text{Tz})_3$ wurde unter Glove-Box-Bedingungen für die röntgenpulverdiffraktometrische Analyse vorbereitet und in einer Glaskapillare von 0.2 mm Durchmesser versiegelt. Die Datensammlung erfolgte mit einem STOE STADI P Röntgenpulverdiffraktometer (Mo-K α_1 -Strahlung, $\lambda = 70.932$ pm, Ge-111 Monochromator, Debye-Scherrer Geometrie) bei 297 K. Die Indizierung [69] des Diffraktogramms anhand der Reflexe im 2θ -Bereich von $5 - 50^\circ$ ergab eine kubische Zelle mit einem Gitterparameter $a = 1232.50$ pm und die anhand der gefunden Auslöschungsbedingungen möglichen Raumgruppen $I23$, $I2_13$, $Im\bar{3}$, $I432$, $I\bar{4}3m$ und $Im\bar{3}m$. Nach Zellverfeinerung und Intensitätsextraktion nach der Pawley-Methode [70] in der Raumgruppe $I23$ ergab sich ein verfeinerter Gitterparameter $a = 1232.65$ pm. Die Strukturlösung erfolgte unter Verwendung von *charge-flipping*-Methoden [72] in der Raumgruppe $I23$ unter der Annahme einer Zusammensetzung gemäß der Summenformel $\text{GaC}_6\text{N}_9\text{H}_6$ ($\triangleq \text{Ga}(\text{Tz})_3$) und sechs Formeleinheiten pro Elementarzelle, entsprechend einem durchschnittlichen Nicht-Wasserstoff-Atom-Volumen von rund 19.5 \AA^3 . Die Strukturlösung ergab für das Galliumatom die möglichen Lageparameter $x = 0.25037$, $y = 0.74963$ und $z = 0.25037$ entsprechend der Wyckoff-Position $8c$ (\bar{x}, x, \bar{x}). Einige der berechneten Elektronendichtemaxima ließen sich zudem sinnvoll als mögliche ungefähre Positionen für Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatome bestimmen. Die Ergebnisse der Strukturlösung konnten direkt als Basis einer Rietveld-Verfeinerung mit dem Programm Topas verwendet werden. Die Beschreibung der Reflexprofile erfolgte gemäß dem Fundamentalparameteransatz, eine mögliche Vorzugsorientierung der Kristallite wurde mit einer Kugelflächenfunktion vierter Ordnung beschrieben.

$\text{Ga}(\text{Tz})_3$ kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $I23$. Die Lageparameter der Galliumatome wurden im Rahmen der durch die spezielle Lage auf der Wyckoff-Position $8c$ vorgegebenen Einschränkungen frei verfeinert. Die asymmetrische Einheit enthält nur ein einzelnes 1,2,4-Triazolatanion. Die Geometrie des Anions wird über einen *rigid body constraint* beschrieben. Die Konstruktion des in diesem Fall verwendeten *rigid bodies*, sowie die Erläuterung dessen exakter Funktionsweise als Bestandteil der von *Topas Academic* verwendeten Steuerdatei, ist in Abbildung 32 umfassend erläutert. Eine Besonderheit stellt dabei die Beschreibung der Atome auf den Positionen 1 und 2 dar. Aufgrund der Anordnung und Konnektivität der Atome des Anions, ist anhand einer rein chemischen Betrachtung nicht erkennbar, ob es sich bei den Atomen auf dieser Position

um ein Kohlenstoff-, oder ein Stickstoffatom handeln muss. Lediglich die Tatsache, dass sich nur jeweils eines der beiden Elemente auf einer dieser beiden Positionen befinden kann, ist sicher. Die Entscheidung, welches Element nun aber konkret auf welcher Ringposition liegt, kann anhand dieser Informationen nicht getroffen werden. Auch der sehr geringe Unterschied in der Streukraft der Elemente, der durch den Unterschied von nur einem Elektron verursacht wird, führt schon im Falle der Einkristallstrukturanalyse bisweilen zu dem Problem, dass nicht eindeutig entschieden werden kann, ob sich auf einer bestimmten Atomposition nun ein Kohlenstoff- oder ein Stickstoffatom befindet. Anhand von röntgenpulverdiffraktometrisch gewonnenen Daten ist diese Entscheidung noch einmal um ein Vielfaches erschwert, da die Signifikanz der Daten bei weitem nicht mit der Genauigkeit einer Einkristallstrukturanalyse konkurrieren kann. Im zur Beschreibung des Anions genutzten Modell werden die Positionen 1 und 2 deswegen mit jeweils einem halben Kohlenstoff und Stickstoffatom besetzt. Wasserstoffatome wurden im Rahmen dieser Verfeinerung nicht berücksichtigt. Die Verfeinerung der Lageparameter konnte ohne Abstandsbeschränkungen durchgeführt werden. Die thermischen Auslenkungsparameter der Galliumatome wurden isotrop verfeinert. Eine sinnvolle freie Verfeinerung der thermischen Auslenkungsparameter der Leichtatome war nicht möglich.

```

prm a 1.13738`_0.00300 min 1.0 max 1.2
rigid
point_for_site N1 ux = -a;
point_for_site C2 ux = -a .3090; uy = a .9511;
point_for_site N3 ux = a .8090; uy = a .5878;
point_for_site N4 ux = -a .3090; uy = -a .9511;
point_for_site C5 ux = a .8090; uy = -a .5878;

```

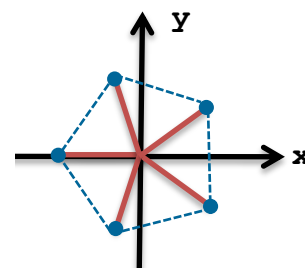


Abbildung 32: Die Formulierung des rigid bodies zur Beschreibung des 1,2,4-Triazolatanions in ${}^3[\text{Ga}(\text{Tz})_3]$ mit dazugehöriger Konstruktionsskizze. Die Befehlszeilen zur Verfeinerung von Position und Orientierung des Anions sind nicht enthalten. In dieser Schreibweise wird die Position der Atome des Anions über die Zuweisung einer x- und einer y-Koordinate vorgenommen (Befehle „ux =“ und „uy =“). Die Zahlenwerte ergeben sich dabei anhand der Sinus- bzw. Cosinus-Werte der Winkel zwischen Atom, Koordinatenursprung und der x-Achse multipliziert mit einem frei verfeinerten Skalierungsfaktor a .

Die Integrität von Symmetrie und Geometrie wurde mit dem Programm PLATON [81] überprüft, wobei sich keine Hinweise auf eine notwendige Änderung der Raumgruppe ergaben. Die Ergebnisse der Verfeinerung und die kristallographischen Daten sind in Tabelle 6 zusammengefasst, Abb. 33 zeigt das gemessene und berechnete Pulverdiffrak-

togramm von $\text{[Ga(Tz)}_3\text{]}$, sowie deren Differenzkurve. Eine vollständige Tabelle der Lageparameter und der thermischen Auslenkungsparameter befindet sich im Anhang. Der Ga–N-Abstand beträgt 210(17) pm und liegt im Bereich anderer Komplexverbindungen mit Gallium-Stickstoffkoordination [103].

Tabelle 6: Kristallographische Daten und Ergebnisse der Verfeinerung von $\text{[Ga(Tz)}_3\text{]}$. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_6\text{GaN}_9$
Molare Masse / g mol^{-1}	279.90
Kristallsystem, Raumgruppe	Kubisch, $I23$
Gitterparameter / pm	12.3280(3)
Zellvolumen / nm^3	1873.6(1)
Z	8
Röntgenographische Dichte / g/cm^3	1.8991(1)
μ / cm^{-1}	32.053(2)
Röntgenstrahlung	Mo-K α_1 , $\lambda = 70.932$ pm
Diffraktometer	STOE STADI P
d-Werte	0.70475-8.71723
Datenpunkte	5800
Reflexe	537
Verfeinerte Parameter	30 (12 Background)
R_p	0.0396
wR_p	0.0510
R_{bragg}	0.0256
χ^2	1.247
Gew. Durbin-Watson	0.957

Das Galliumatom ist in $\text{[Ga(Tz)}_3\text{]}$ oktaedrisch von sechs Stickstoffatomen sechs verschiedener 1,2,4-Triazolatanionen umgeben (siehe Abb. 34). Das sich ergebende Koordinationspolyeder entspricht fast einem perfekten Oktaeder. So betragen die Winkel zwischen dem Zentralatom und den Zentroiden zweier gegenüberliegender Liganden fast exakt 180° , lediglich die Winkel zwischen Metallatom und den Zentroiden benachbarter Anionen weisen mit 88° und 92° leichte Abweichungen vom idealen 90° -Winkel auf. Jedes Anion bildet eine μ - $\kappa\text{N}^1:\kappa\text{N}^2$ -Verknüpfung zwischen zwei Galliumatomen aus, sodass sich insgesamt ein 3D-Netz aus eckenverknüpften Oktaedern ergibt (siehe Abb.

35). Benachbarte Oktaeder sind gegeneinander verdreht, für den Winkel zwischen zwei Zentralteilchen über den Zentroiden eines verbrückenden Liganden ergibt sich ein Wert von 145° .

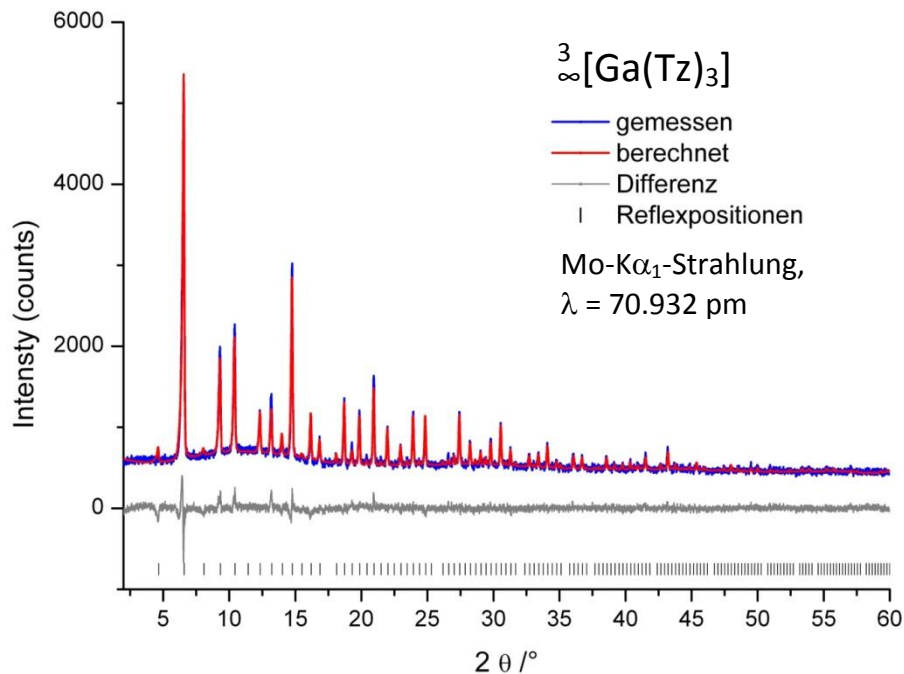


Abbildung 33: Das Pulverdiffraktogramm von $^3[\text{Ga}(\text{Tz})_3]$. Das berechnete Diffraktogramm ist rot dargestellt, das gemessene blau, die Differenzkurve grau. Mögliche Reflexpositionen sind durch schwarze Marker gekennzeichnet.

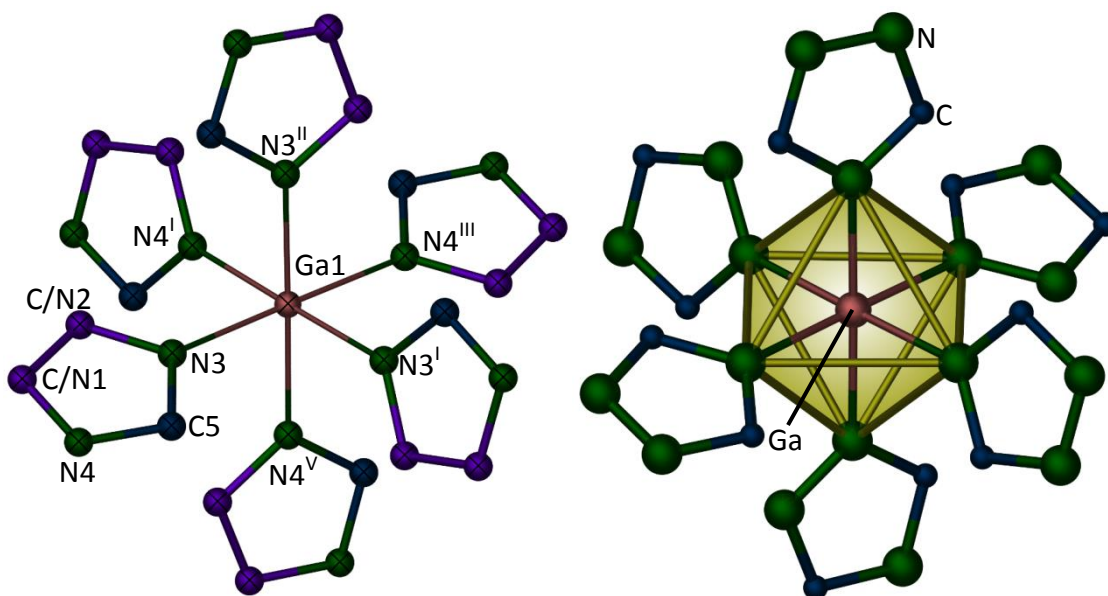


Abbildung 34: rechts: Die asymmetrische Einheit von $^3[\text{Ga}(\text{Tz})_3]$ mit vervollständigter Koordinationssphäre von Ga1 als Darstellung der isotropen Schwingungssphären mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieeoperationen: I: $\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}-x$; II: $1-z, 1-x, y$; III: $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$; IV: $1-y, z, 1-x$; V: $\frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y$. Links: Darstellung des oktaedrischen Koordinationspolyeders um Ga1. Ga-Atome sind orange, C-Atome blau und N-Atome grün dargestellt. Die als mischbesetzt verfeinerten Atome sind in der linken Darstellung violett gefärbt. In der rechten Darstellung wurde zur besseren Anschaulichkeit der

Ringposition 1 ein Stickstoff-, und der Ringposition 2 ein Kohlenstoffatom zugewiesen. Die Kanten des Polyeders stellen keine Bindungen dar.

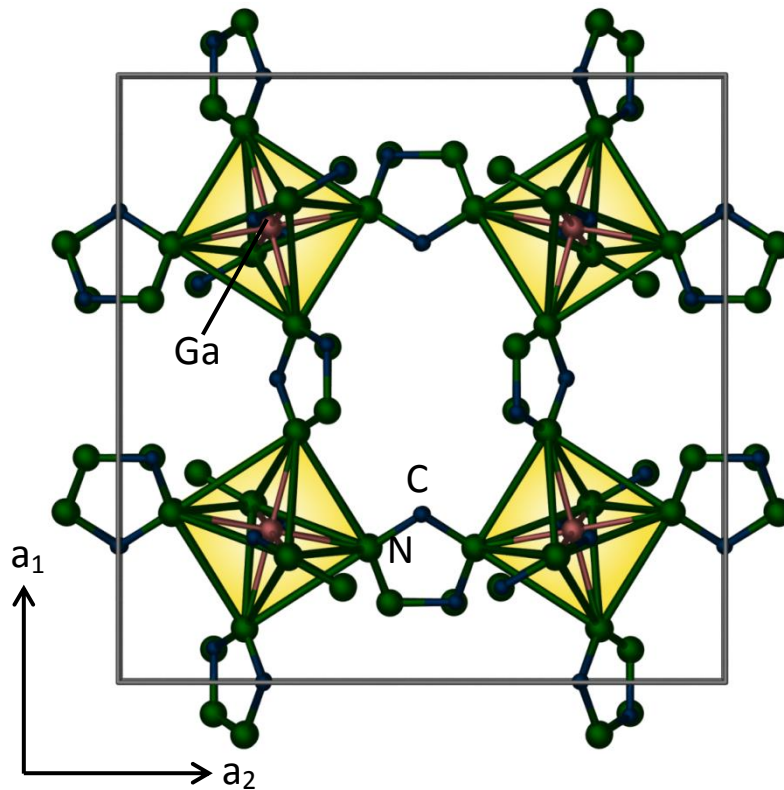


Abbildung 35: Die Struktur von ${}^3\infty[\text{Ga}(\text{Tz})_3]$ mit Blick entlang (001). Die Ga-Atome sind orange, N-Atome grün und C-Atome blau dargestellt. Die oktaedrischen Koordinationspolyeder sind durch Einfärbung hervorgehoben. Die Kanten der Polyeder stellen keine Bindungen dar.

Die Topologie des Netzwerkes kann als (4,6)-Netz beschrieben werden (siehe Abb. 36). Diese Topologie tritt auch bei einem 1,2,4-Triazolot des Seltenerdmetalls Ytterbium auf. Die Struktur von ${}^3\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$ [104] besteht auch aus eckenverknüpften Oktaedern, die Verbrückung über die $\mu\text{-(1-2)}\eta^2\text{:}\kappa\text{N}^4\text{-}$ koordinierenden Anionen weist bei dieser Verbindung aber Winkel von 180° auf. Betrachtet man die ringförmigen Liganden als Äquivalente zu kugelförmigen Anionen, erkennt man, dass ${}^3\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$ eine zu ReO_3 analoge Struktur ausbildet [105]. Das hier betrachtete ${}^3\infty[\text{Ga}(\text{Tz})_3]$ weist im Vergleich mit dieser Struktur neben den unterschiedlichen Koordinationsmodi die bereits erwähnte Verdrehung der Oktaeder als zusätzlichen Unterschied auf. ReO_3 scheidet aufgrund der schiefen Anordnung der Koordinationspolyeder als Struktur analogon aus. Dem geeigneten Leser mag sich nun der Schluss aufdrängen, dass es sich bei einer Struktur aus gegeneinander verdrehten, in alle Richtungen eckenverknüpften Oktaedern um ein Analogon zur Vanadiumtrifluorid-Struktur handeln mag, jedoch stellt sich bei genauerer

Betrachtung heraus, dass dies hier nicht der Fall ist. U. MÜLLER bietet in [106] einen umfassenden Überblick über dem ReO_3 -Typ verwandte Strukturen mit verdrehten Oktaedern: Zur Beurteilung welcher Strukturtyp vorliegt wird zunächst die Art der Verdrehung klassifiziert. Hierzu wird ein System verwendet, welches ursprünglich zur strukturellen Begutachtung von Perowskit-Varianten verwendet wird, das die Verkipfung der Koordinationsoktaeder anhand einer Symbolschreibweise nach GLAZER [107] beschreibt. Mittels dieser Methode lässt sich einfach ausdrücken, ob die Oktaeder der Struktur entlang der kristallographischen a -, b - und c -Achse in dieselbe Richtung, oder abwechselnd in entgegengesetzte Richtungen verdreht sind. So gibt die Bezeichnung $a^+a^+c^-$ eine gleichgerichtete Verkipfung der Oktaeder um den gleichen Betrag entlang a und b , sowie eine wechselseitige Verdrehung um einen anderen Betrag entlang c an, während mit $a^0b^+c^+$ eine gleichgerichtete Verdrehung um unterschiedliche Beträge entlang b und c , während entlang a keine Verkipfung stattfindet, bezeichnet. Die in $\frac{1}{3}[\text{Ga}(\text{Tz})_3]$ beobachtete Verkipfung der Koordinationspolyeder ist entlang aller drei kristallographischen Achsen gleichgerichtet und beträgt immer 34° . Die zugehörige Bezeichnung lautet folglich $a^+a^+a^+$. Hier wird der Unterschied zur Vanadiumtrifluorid-Struktur deutlich, dort wird die Verdrehung der Oktaeder durch die Bezeichnung $a^-a^-a^-$ beschrieben. Schlussendlich kann festgehalten werden, dass die in $\frac{1}{3}[\text{Ga}(\text{Tz})_3]$ beobachtete Anordnung der Koordinationsoktaeder der Struktur des Minerals Skutterit entspricht [107]; der adaptierte Strukturtyp ist somit der CoAs_3 -Typ.

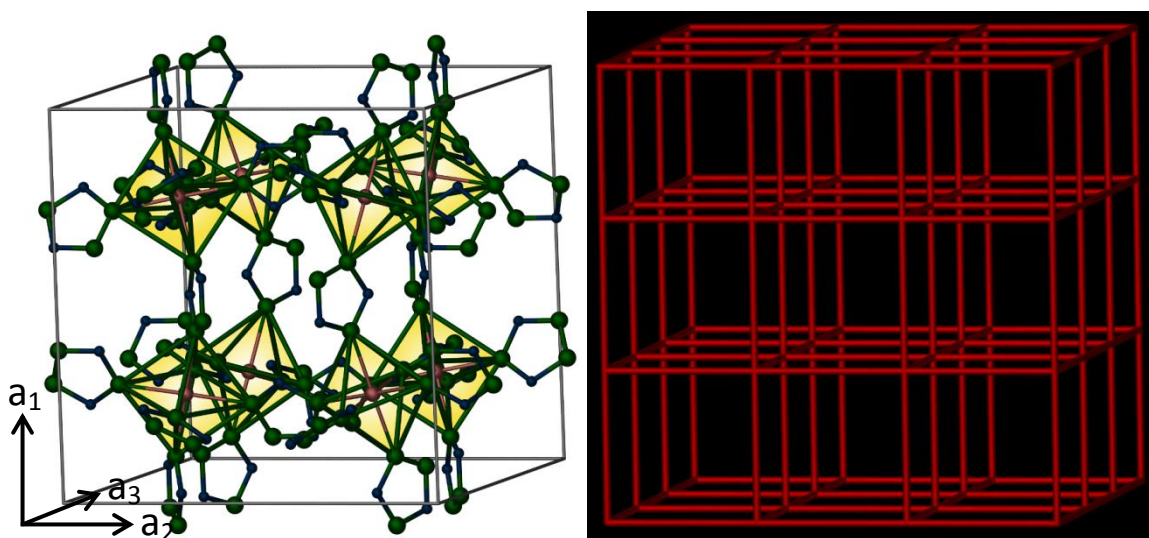


Abbildung 36: Bei schrägem Blick in die Elementarzelle von $\frac{1}{3}[\text{Ga}(\text{Tz})_3]$ wird die gleichgerichtete Verdrehung der Koordinationspolyeder entlang der kristallographischen Achsen ersichtlich (links). Die Topologie entspricht einem (4,6)-Netz (rechts).

2. Verbindungen mit dem Ligand 1H-Benzotriazol – Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften der Europiumbenzotriazolate $\frac{1}{\infty}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ und $\frac{3}{\infty}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$

Das 1D-Koordinationspolymer $\frac{1}{\infty}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ (**16**), $\text{Btz}^- = 1,2,3\text{-Benzotriazolatanion}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3^-$, $\text{BtzH} = 1H\text{-}1,2,3\text{-Benzotriazol}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$, entsteht durch Reaktion von Europiummetall mit einer Schmelze des organischen Stickstoffheterozyklus 1H-Benzotriazol. Es stellt das erste Koordinationspolymer eines zweiwertigen Lanthanidions mit Benzotriazol dar. Zwar konnten, unter anderem in unserer Arbeitsgruppe, schon mehrere Koordinationsverbindungen mit divalentem oder gemischtvalentem Seltenerdmetall und verschiedenen stickstoffhaltigen Heterozyklen hergestellt und charakterisiert werden, dazu zählen Verbindungen mit Eu^{II} wie $\frac{1}{\infty}[\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$, $\text{Pz}^- = \text{Pyrazolat}$, $\text{PzH} = \text{Pyrazol}$ [108], $\frac{3}{\infty}[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$, $\text{Tzpy}^- = \text{Pyridinotriazol}$ [109c] oder $\frac{1}{\infty}[\text{Eu}(\text{Cbz})_2]$, $\text{Cbz}^- = \text{Carbazolat}$ [109a]), mit Yb^{II} wie $\frac{1}{\infty}[\text{Yb}(\text{Cbz})_2]$ [34], $[\text{Yb}_2(\text{Pyr})_2(\text{NH}_3)_8]$ $[\text{Yb}(\text{Pyr})_5(\text{NH}_3)]$ oder $\frac{1}{\infty}[\text{Yb}_5(\text{Pyr})_{12}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)] \cdot 2\text{PyrH}$, $\text{Pyr}^- = \text{Pyrolat}$ [110], und Sm^{II} wie $\frac{1}{\infty}[\text{Sm}_2(\text{Cbz})_5] \cdot \text{CbzH}$ [33], mit dem starken UV-Absorber [111] 1H-Benzotriazol als Liganden waren aber bisher nur Koordinationspolymere der dreiwertigen Seltenerd-Elemente bekannt [35, 40, 46]. Das im Folgenden präsentierte Europiumbenzotriazol $\frac{1}{\infty}[\text{Eu}(\text{BtzH})_2(\text{Btz})_2]$ ist das erste, welches ein zweiwertiges Lanthanidion enthält. Europium besitzt mit $E_{\text{Eu}(\text{II}/\text{III})} = -0.35 \text{ V}$ das am wenigsten günstige Redoxpotential aller Lanthanide für den Übergang vom zweiwertigen in den dreiwertigen Zustand [112], was erklärt, warum man für Europium am ehesten die Bildung einer Verbindung mit zweiwertigem Lanthanidion erwarten kann. Schon das Seltenerd-Metall mit dem nächsthöheren entsprechenden Potential, Ytterbium mit $E_{\text{Yb}(\text{III}/\text{II})} = 0.76 \text{ V}$, bildet eine Verbindung mit ausschließlich dreiwertigen Metallkationen, $\frac{1}{\infty}[\text{Yb}(\text{Btz})_3\{\text{Ph}(\text{NH}_2)_2\}]$ [35].

Bei der Betrachtung der Benzotriazolate dreiwertiger Lanthanidionen konnte in mehreren Fällen interessantes thermisches Verhalten festgestellt werden. Strangartige Koordinationspolymere der Zusammensetzung $\frac{1}{\infty}[\text{Ln}(\text{Btz})_3(\text{L})]$ [35], $\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$, $\text{L} = \text{NH}_3$, Py , BtzH , $\text{Ph}(\text{NH}_2)_2$, zeigen unter Abgabe der Ligandmoleküle L eine Umwandlung in homoleptische, dreidimensionale MOF-Strukturen der Formel $\frac{3}{\infty}[\text{Ln}(\text{Btz})_3]$ [40]. Dieses Verhalten konnte anhand der Umwandlung des eindimensionalen Koordinationspolymers $\frac{1}{\infty}[\text{Eu}(\text{BtzH})_2(\text{Btz})_2]$ in das dreidimensionale MOF $\frac{3}{\infty}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ (**17**) erstmalig auch

für ein zweiwertiges Lanthanidion beschrieben werden. Diese Umwandlung geht nicht mit einer Oxidation des Europiumkations einher, welches in seiner zweiwertigen Oxidationsstufe verbleibt. Neben den thermischen Eigenschaften dieser Koordinationspolymere, mit dem besonderen Fokus der Betrachtung der Umwandlung der 1D- in die 3D-Phase, stand die strukturelle Charakterisierung der Hochtemperaturphase anhand von Röntgenpulverbeugungsdaten im Vordergrund der Untersuchungen.

2.1. $^1_{\infty}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$

2.1.1. Synthese

Bei der Reaktion von Europium mit einer Schmelze von 1H-Benzotriazol entsteht ab Temperaturen von 100 °C, kurz oberhalb des Schmelzpunktes des organischen Liganden, unter Abgabe von elementarem Wasserstoff, das eindimensionale Koordinationspolymer $^1_{\infty}[\text{Eu}(\text{BtzH})_2(\text{Btz})_2]$ (**16**) (siehe Schema 9).



*Schema 9: Die Bildung von $^1_{\infty}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ (**16**)*

Während bei Synthesetemperaturen kurz oberhalb des Schmelzpunktes die Bildung einzelner transparenter orangefarbener Kristalle in oberen Bereichen der Ampullenwand beobachtet werden kann, resultieren Synthesen bei höheren Temperaturen um 180 °C zwar in gesteigerten Ausbeuten von bis zu 80 %, ergeben aber nur mikrokristalline Pulver.

2.1.2. Strukturelle Charakterisierung

Ein geeigneter Einkristall von **16** wurde zur Einkristallröntgenstrukturanalyse unter Glove-Box-Bedingungen ausgewählt und in einer Glaskapillare versiegelt. Die Datensammlung erfolgte bei 200 K mit einem Kappa CCD Diffraktometer mit Drehanode (Enraf-Nonius, Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 71.075$ pm). Die Struktur wurde über direkte Methoden [54a)] gelöst. Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert [54c)]. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden der Elektronendichtekarte entnommen und isotrop verfeinert. $^1_{\infty}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$

kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c [113]. Auch wenn die Auslöschungsbedingungen auf eine kleinere Unterzelle mit halbiertes *c*-Achse hindeuten, ist in der kleineren Zelle nur eine Strukturbeschreibung mit Pseudofehlordnung möglich. Eine geordnete Anordnung der Liganden erfordert die Verfeinerung in einer größeren Superzelle mit verdoppelter *c*-Achse. Das Ergebnis der Kristallstrukturuntersuchung wurde hinsichtlich des Vorliegens einer höhersymmetrischen Raumgruppe mit dem Programm *Platon* [81] separat auf Plausibilität überprüft, wobei keine Notwendigkeiten für eine Annahme eines modifizierten Strukturmodells festgestellt wurden. Die Ergebnisse der Verfeinerung und die kristallographischen Daten sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Die Kristallstruktur von $\frac{1}{8}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ besteht aus eindimensionalen Strängen der durch die Summenformel wiedergegebenen Zusammensetzung. Die Europiumatome sind entlang [001] wie Perlen auf einer Schnur aneinandergereiht und werden sowohl von Benzotriazolanionen, wie auch Benzotriazolmolekülen miteinander verknüpft (siehe Abb. 37). Jeweils vier Anionen und Moleküle umgeben die Europiumatome, wobei jeder Ligand zwei Europiumatome über eine $\mu\text{-}\kappa\text{N}^1\text{:}\kappa\text{N}^2$ -Bindung verknüpft. Daraus ergibt sich eine verzerrt quadratisch antiprismatische Stickstoffkoordination von Europium mit

Tabelle 7: Die kristallographischen Daten von $\frac{1}{8}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ (**16**). Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Summenformel	C ₂₄ H ₁₈ N ₁₂ Eu
Molmasse /gmol ⁻¹	626.45
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2/c
<i>a</i> / pm	2056.4(8)
<i>b</i> / pm	1508.0(3)
<i>c</i> / pm	1730.8(3)
β	120.30(2)°
<i>V</i> / (10 ⁶ pm ³)	4634.1
<i>Z</i>	8
<i>d</i> _{calc.} / (gcm ⁻³)	1.796
ρ / cm ⁻³	27.5
Diffraktometer	Kappa CCD
<i>T</i> / K	200
Datenbereich	6.3 ≤ 2 θ ≤ 52.11
Strahlung	MoK α , λ = 71.075 pm
Unabhängige Reflexe	4352
Anzahl Parameter	405
Verhältnis	11
Reflexe / Parameter	
<i>R</i> ₁ für <i>n</i> Reflexe	0.0368; 2459
mit $F_o > 4\sigma(F_o)$; <i>n</i>	
<i>R</i> ₁ (alle)	0.0868
w <i>R</i> ₂ (alle)	0.0748
Restelektronendichte	+ 0.73 /- 1.01 e/pm ⁶

einer Koordinationszahl von acht (siehe Abb. 38), wie sie beispielsweise auch bei Phthalocyaninkomplexen der Seltenerdelemente auftritt [114].

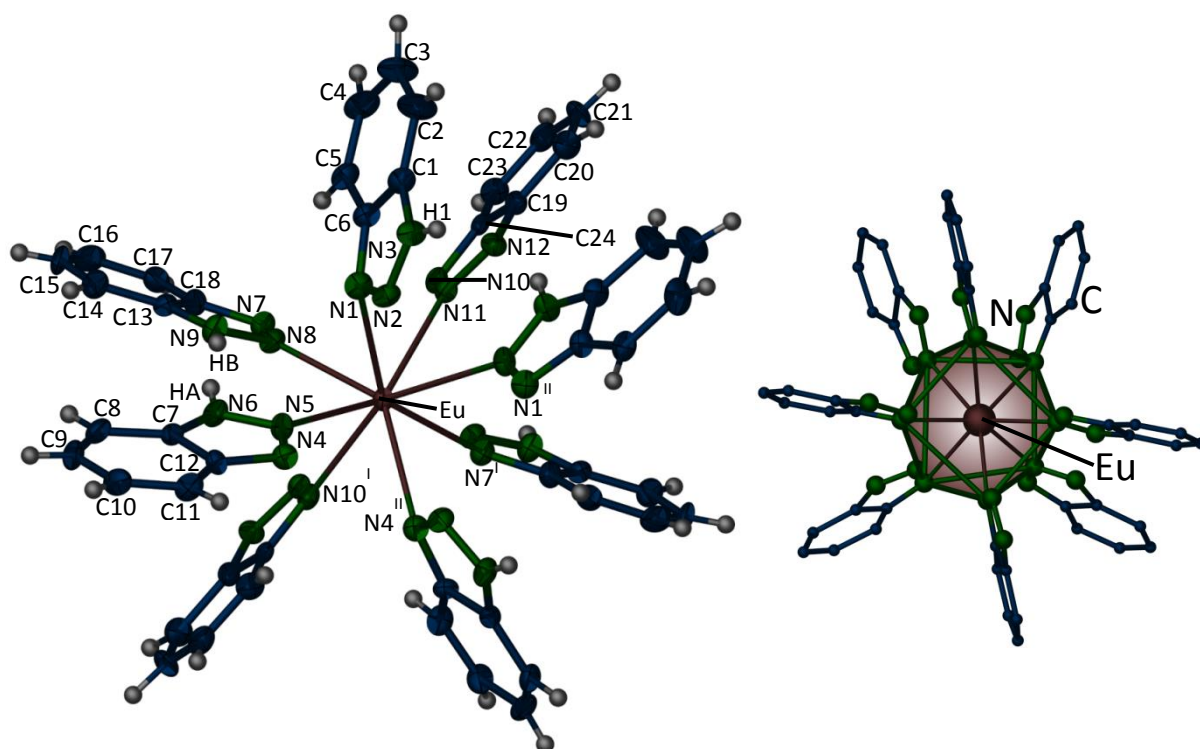


Abbildung 38: Links: Die vervollständigte Koordinationssphäre von Eu in $[\infty Eu(Btz)_2(BtzH)_2]$ (**16**) als Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Symmetrieoperationen: I: $-x, -y, -z+1$, II: $-x, y, -z+1/2$. Rechts: Das Koordinationspolyeder um Eu **16**. Acht N-Atome bilden ein verzerrtes quadratisches Antiprisma. Die Kanten des Polyeders stellen keine Bindungen dar; Wasserstoffatome wurden nicht dargestellt.

In allen bekannten Benzotriazolaten der Lanthanide [35, 40, 46] bilden die koordinierenden Liganden stattdessen eine oktaedrische Anordnung der Liganden um die Lanthanidatome. Ein weiterer Unterschied findet sich im Koordinationsmodus bei dem es sich nicht um die übliche $\mu-(1-2)\eta^2:\kappa N^3$ -verbrückende Koordination der Benzotriazol(at)liganden handelt [35, 40, 46]. Beide Abweichungen treten unabhängig davon auf, ob man Europium mit größeren oder mit kleineren Ln^{III} -Ionen vergleicht [85]. Da die Eu–N-Abstände in **16** zudem signifikant länger sind als für alle anderen Ln^{III} -Benzotriazolate inklusive $\frac{3}{2}[La(Btz)_3]$ und $\frac{1}{2}[La(Btz)_3Py]$ [40, 46], in **16** reichen sie von 260.1(5) bis 287.3(6) pm, ist ein Vergleich nur mit bekannten Eu^{II} -N-Abständen sinnvoll. Diese können sich über einen weiten Bereich erstrecken und decken Koordinationszahlen von sechs bis zwölf ab. Die Eu^{II} -N-Abstände die dabei beobachtet werden können sind beispielsweise 252 – 268 pm in $\frac{1}{2}[Eu(Cbz)_2]$ [109a)], 255 – 257 pm in $[Eu(Cbz)_2(thf)_4]$

[109b)], 258 – 311 pm in $\frac{3}{2}[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$ [109c)] oder 283 pm in $[\text{EuCl}(\text{bpm})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cl}]\text{H}_2\text{O}$ [109d)].

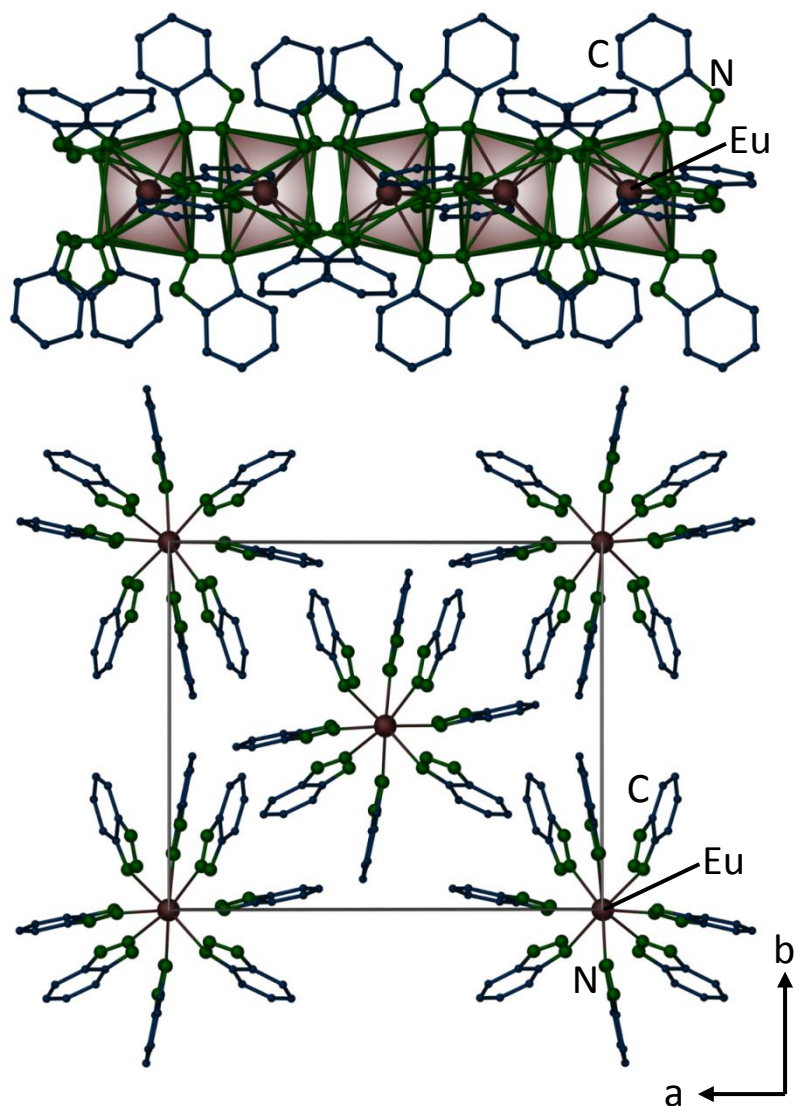


Abbildung 37: Oben: Ein einzelner Strang aus der Kristallstruktur von $\frac{1}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ (**16**). Unten: Die Kristallstruktur von $\frac{1}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ in Richtung [001]. Eu-Atome sind rotbraun, N-Atome grün und C-Atome blau dargestellt. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Kanten der Polyeder in der oberen Abbildung stellen keine Bindungen dar.

Der Vergleich mit den erkennbar geringeren $\text{Eu}^{\text{III}}\text{-N}$ -Abständen anderer Komplexverbindungen des Europiums welche sich in Bereichen von 258-259 pm in $\text{Eu}(\text{btfa})_3\cdot\text{bipy}$ [115a)], 260 pm in $\text{Eu}(p\text{-MOBA})_3\text{bpy}\cdot\frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ oder 254 pm in $\text{Eu}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [80c)] bewegen gibt folglich deutliche Hinweise, dass in der hier vorgestellten Verbindung zweiwertiges Europium vorliegt und die Zusammensetzung der Verbindung als $\frac{1}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ und nicht $\frac{1}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_3\text{BtzH}]$, was einem dreiwertigen Europium entsprechen würde, zu beschreiben ist. Weitere Hinweise auf das Vorliegen zweiwertigen

Europiums in dieser Verbindung werden im weiteren Verlauf der Diskussion bei der Analyse der spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindung angeführt. Das quadratisch antiprismatische Koordinationspolyeder ist stark verzerrt und zeigt Winkelabweichungen von bis zu 20° gegenüber dem idealen Polyeder, so dass nur die grundlegende Form dieses Polyeders adaptiert wird. Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel von $\frac{1}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ sind in Tabelle 8 aufgelistet. Eine vollständige Liste von Lageparametern und thermischen Auslenkungsparametern ist im Anhang zu finden.

Tabelle 8: Ausgewählte Abstände und Winkel zwischen den Atomen von $\frac{1}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atome	Abstände / pm	Atome	Winkel / °
Eu – N1	274.9 (6)	N1 – Eu – N5	65.9 (2)
Eu – N5	274.6 (6)	N1 – Eu – N8	82.2 (2)
Eu – N8	267.2 (5)	N1 – Eu – N11	80.6 (2)
Eu – N11	276.1 (6)	N1 – Eu – N2 ^{II}	65.6 (2)
Eu – N2 ^{II}	287.2 (6)	N1 – Eu – N4 ^{II}	116.4 (2)
Eu – N4 ^{II}	272.2 (6)	N1 – Eu – N7 ^I	140.9 (2)
Eu – N7 ^I	260.1 (5)	N1 – Eu – N10 ^I	139.0 (2)
Eu – N10 ^I	265.5 (6)		
N – N(Bereich)	130.7(8)-134.2(7)		
N – C(Bereich)	132.8(7)-136.2(9)		

^I Symmetrieoperation: -x, -y, -z + 1

^{II} Symmetrieoperation: -x, y, -z+1/2

2.1.3. UV/VIS-Spektroskopische Untersuchung

Zur weiteren Untersuchung einer möglichen Divalenz des Europiums in $\frac{1}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ (**16**) sollte die Substanz mittels UV/VIS-Spektroskopie untersucht werden. Dazu wurde die Verbindung sowohl im Zustand als Festkörper, sowie als Dispersion in Cyclohexan, und in Form von Lösungen in Ethanol und Dichlormethan untersucht. Die Ergebnisse wurden mit den Ergebnissen aus den Untersuchungen des

divalenten Koordinationspolymers $\frac{1}{2}[\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$ [108], der trivalenten Verbindung $(\text{NH}_4)_3\text{EuCl}_6$ und des Oxidationsproduktes von $\frac{1}{2}[\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$ in Ethanol (siehe Abb. 39), sowie dem freien Liganden Benzotriazol und dem trivalenten Benzotriazol $\frac{1}{2}[\text{Tb}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$ [35] verglichen (siehe Abb. 40). Die UV/VIS-Spektren der Lösungen in Ethanol und Dichlormethan wurden mit einem VARIO CARY 50 UV/VIS Spektrometer aufgenommen. Zur Aufnahme der Festkörper-UV/VIS-Spektren wurde ein VARIO CARY 500 Spektrometer mit Quarzglasplatten verwendet.

Die zweiwertige und die dreiwertige Oxidationsstufe von Europium können durch eine Absorptionsbande von Eu^{III} bei 395 nm, welche von dem $f-f$ -Übergang ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ stammt [45, 116], unterschieden werden. In Eu^{II} , welches in diesem Bereich eine große Bandlücke aufweist [45, 116], kann dieser Übergang nicht beobachtet werden, wodurch das Vorhandensein, bzw. die Abwesenheit dieser Absorptionsbande als eindeutiger Indikator für die Valenz des Europiums in der Verbindung angesehen werden kann. In der in Abbildung 39 gezeigten Vergleichsmessung kann die Absorptionsbande nur für $(\text{NH}_4)_3\text{EuCl}_6$ und das Oxidationsprodukt von $\frac{1}{2}[\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$ in Ethanol beobachtet werden. Sie fehlt beim divalenten $\frac{1}{2}[\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$ ebenso wie bei **16** sowie bei Eu^{II} -

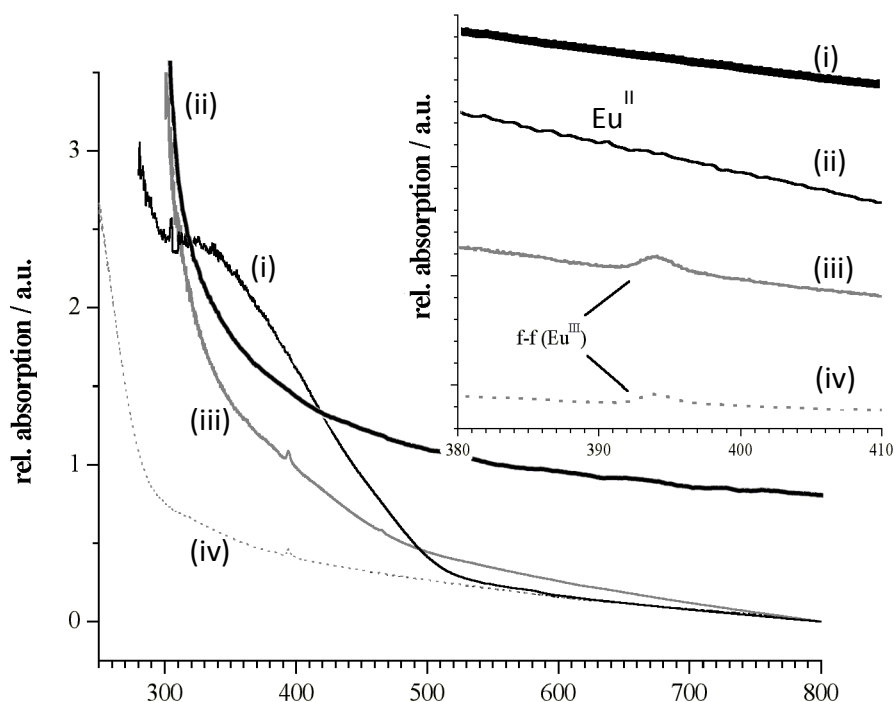


Abbildung 39: Das UV/Vis-Spektrum (in CH_2Cl_2) von $\frac{1}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ (**16**) (i), von $\frac{1}{2}[\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$ (ii), von dessen Oxidationsprodukt in EtOH (iii) und von $(\text{NH}_4)_3\text{EuCl}_6$ (iv) im Bereich von 250 – 800 nm. Die eingefügte Grafik zeigt einen $f-f$ -Übergang von Eu^{III} , welcher weder für **16** noch für $\frac{1}{2}[\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$ beobachtet werden kann. Abbildung übernommen aus J.-C. Rybak, K. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **2010**, 636, 126-131.

Verbindungen im Allgemeinen. Zusammen mit den Ergebnissen aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse liefert die absorptionsspektroskopische Analyse somit den Beweis der Zweiwertigkeit des Europiums in $\frac{1}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$.

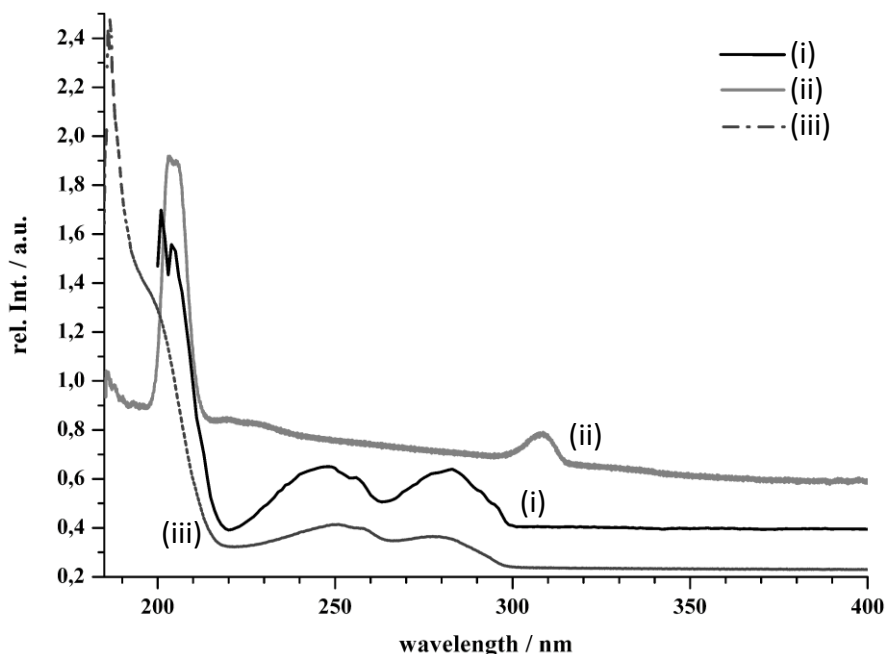


Abbildung 40: Die UV/VIS-Spektren von festem $\frac{1}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ (**16**) (i), $\frac{1}{2}[\text{Tb}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH})_2)_2]$ (ii) und von 1H-1,2,3-Benzotriazol (iii) im Bereich von 185 – 400 nm zeigen starke Absorptionsbanden der Btz⁻- und BtzH-Liganden. Abbildung übernommen aus J.-C. Rybak, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 126–131.

Der Vergleich der UV/VIS-Spektren von festem $\frac{1}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ mit den Spektren des freien Liganden 1H-Benzotriazol (BtzH) und dem ebenfalls strangartigen Koordinationspolymer $\frac{1}{2}[\text{Tb}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)_2]$ [35] zeigt, dass es sich bei Benzotriazol und Benzotriazolaten um starke UV-Absorber handelt [111] (siehe Abb. 40). Die Maxima der Absorption finden sich für **16** bei 200, 250 und 280 nm. Im Vergleich liegen die Absorptionsmaxima von $\frac{1}{2}[\text{Tb}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)_2]$ bei 205 und 310 nm und die des freien Liganden Benzotriazol bei 180, 255 und 270 nm. Diese Banden stammen von den *p*- und *q*-Banden des aromatischen Liganden. Die stärkste Ligandabsorption wird bei allen Messungen im kurzwelligen UV-Bereich beobachtet. $\frac{1}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ verfügt in seiner Struktur sowohl über anionische Benzotriazolatligenanden, Btz⁻, als auch über Benzotriazolmoleküle als Neutralliganden. Für die *p*-Bande kann im Vergleich mit dem freien Liganden eine Rotverschiebung beobachtet werden, welche auch für das Terbiumbenzotriazol beobachtet wird, und somit dem anionischen Liganden Btz⁻ zugeordnet

werden kann. Die q -Bande von **16** zeigt hingegen immer noch die zwei Maxima, die auch der freie Ligand Benzotriazol zeigt, $\frac{1}{3}[\text{Tb}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$, welches keine neutralen Benzotriazolmoleküle enthält, zeigt hingegen nur eine einzelne, rotverschobene Bande. Das Vorliegen von sowohl neutralen Benzotriazolmolekülen, wie auch Benzotriazolatanionen als Liganden in $\frac{1}{3}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ wird damit anhand einer weiteren Methode bestätigt.

2.2. Thermische Eigenschaften der Europiumbenzotriazolate

Die thermischen Eigenschaften der Reaktion von Europium mit 1*H*-Benzotriazol, von $\frac{1}{3}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ (**16**) und von $\frac{3}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ (**17**) wurden mittels simultaner DTA/TG (SETARAM TG-DTA 92-16) untersucht. 3.7 mg Eu (0.0243 mmol) und 15.3 (0.129 mmol) mg BtzH wurden von 20 bis 1000 °C in einem konstanten Heliumstrom von 50 ml/min mit einer Rate von 5 K/min erhitzt. 17.1 mg von kristallinem $\frac{1}{3}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ sowie 17.2 mg $\frac{3}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ wurden mit einer Heizrate von 10 K/min untersucht.

Wie schon in der Synthesebeschreibung erwähnt, beginnt die Reaktion von Europium mit einer Schmelze von 1*H*-Benzotriazol bereits am Schmelzpunkt des Liganden, bei 97 – 99 °C. Diese Reaktionstemperatur ist, verglichen mit den Bedingungen zur solvensfreien Schmelzsynthese von anderen Ln–N-Koordinationspolymeren und -MOFs, relativ gering und zudem weit vom thermischen Zersetzungspunkt des Liganden entfernt. Dies sind gute Voraussetzungen um den Verlauf dieser Reaktion mittels thermischer Analyse eingehend zu untersuchen. Simultane DTA/TG-Messungen wurden an einer Mischung von Europiummetall und 1*H*-Benzotriazol im Stoffmengenverhältnis 1:5 durchgeführt. Der Ligand wurde im Überschuss eingesetzt um eine vollständige Umsetzung des Metalls zu ermöglichen. Die Bildungstemperatur, das thermische Verhalten und die thermische Stabilität von **16** konnten so, ebenso wie die Vollständigkeit der Reaktion, untersucht werden (siehe Abb. 41).

Die thermische Untersuchung zeigt in der Wärmeflusskurve fünf endotherme Signale, auf die abschließend ein exothermes Signal folgt. Das scharfe und starke Signal (1) bei ca. 95 °C markiert den Schmelzpunkt von BtzH, das breite endotherme Signal (2) zeigt die Umsetzung des Metalls mit der Schmelze des Liganden an. Anders als die anderen

Signale der DTA-Kurve wird die Reaktion wird nicht von einem Masseverlust begleitet. Signal (3) bei 210 °C kann mit der Freisetzung überschüssigen Benzotriazols identifiziert werden. Der genaue Masseverlust ist allerdings nicht exakt quantifizierbar, da sie durch einen weiteren Prozess, die Umwandlung in die im Folgenden beschriebene Hochtemperaturphase, überlagert wird. Diese wird angezeigt durch die Signale (4) und (5) in der Wärmeflusskurve bei etwa 235 und 260 °C, und wird der zweistufigen Abgabe der zwei neutralen Benzotriazolmoleküle von $\frac{1}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ zugeschrieben. Der gesamte Masseverlust über den Bereich der Signale (1 – 5) von 52 % der Probenmasse entspricht 3.4 Äquivalenten Benzotriazol und stimmt gut mit der berechneten zusammengenommenen Menge an überschüssig eingesetztem, sowie koordinierendem, Benzotriazol von 3.5 Äquivalenten überein.

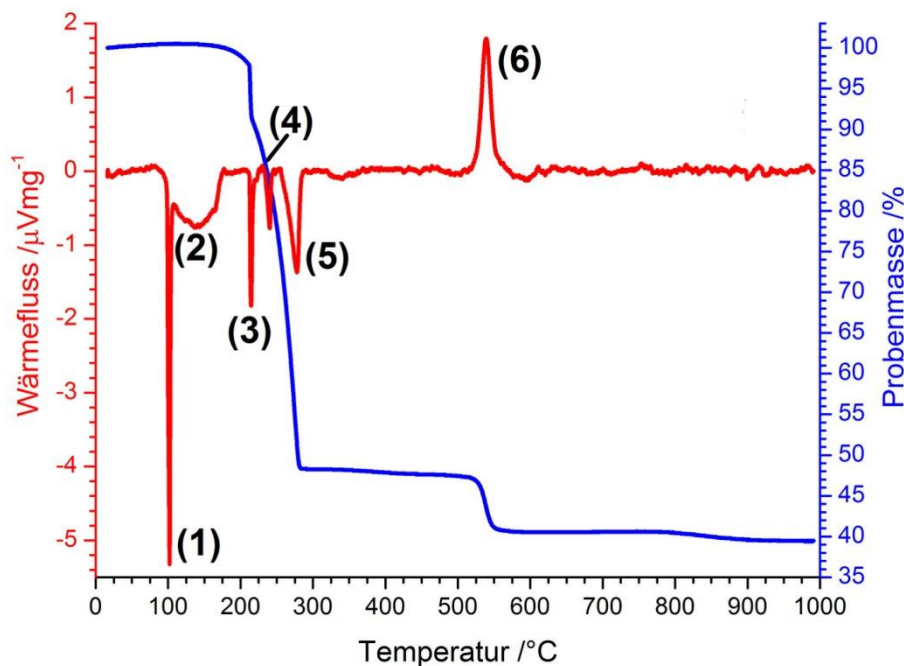


Abbildung 41: Simultane DTA/TG-Untersuchung der Reaktion von Eu-Metall mit 1H-Benzotriazol im Temperaturbereich von 25 – 1000 °C

Die Beobachtungen aus der DTA/TG-Untersuchung dieser Reaktion geben an dieser Stelle bereits den Hinweis, dass es sich bei der bei dieser Temperatur vorliegenden Verbindung um eine Verbindung mit zwei verbleibenden Äquivalenten Benzotriazol als Ligand handelt, wobei der Ligand aus Gründen der Ladungsneutralität deprotoniert, also in Form von Benzotriazolanionen vorliegen muss, was durch die später erfolgte Lösung der Kristallstruktur aus Röntgenpulverdaten bestätigt wurde. Auch andere Lanthanidbenzotriazolate zeigen eine solche zweistufige Abgabe von neutralen Ben-

zotriazolmolekülen [35, 40, 46]. Wie für Lanthan und Cer in $\frac{1}{3}[\text{Ln}(\text{Btz})_3\text{BtzH}]$ und deren Umwandlung in die höher kondensierten Netzwerke $\frac{3}{2}[\text{Ln}(\text{Btz})_3]$ [40] gezeigt wurde, kann auch hier die Bildung eines entsprechenden homoleptischen Netzwerkes der Zusammensetzung $\frac{3}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ aus dem eindimensionalen Koordinationspolymer $\frac{1}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ oberhalb von 260 °C beobachtet werden. $\frac{1}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ ist folglich nur in einem begrenzten Temperaturbereich stabil. Das Kondensationsprodukt $\frac{3}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ zeigt eine außergewöhnlich hohe thermische Stabilität bis zu einer Temperatur von 525 °C, was über der thermischen Stabilität der Seltenerd-Benzotriazolate $\frac{3}{2}[\text{La}(\text{Btz})_3]$ von 465 °C und $\frac{3}{2}[\text{Ce}(\text{Btz})_3]$ von 479 °C [40] liegt. Wie für alle anderen

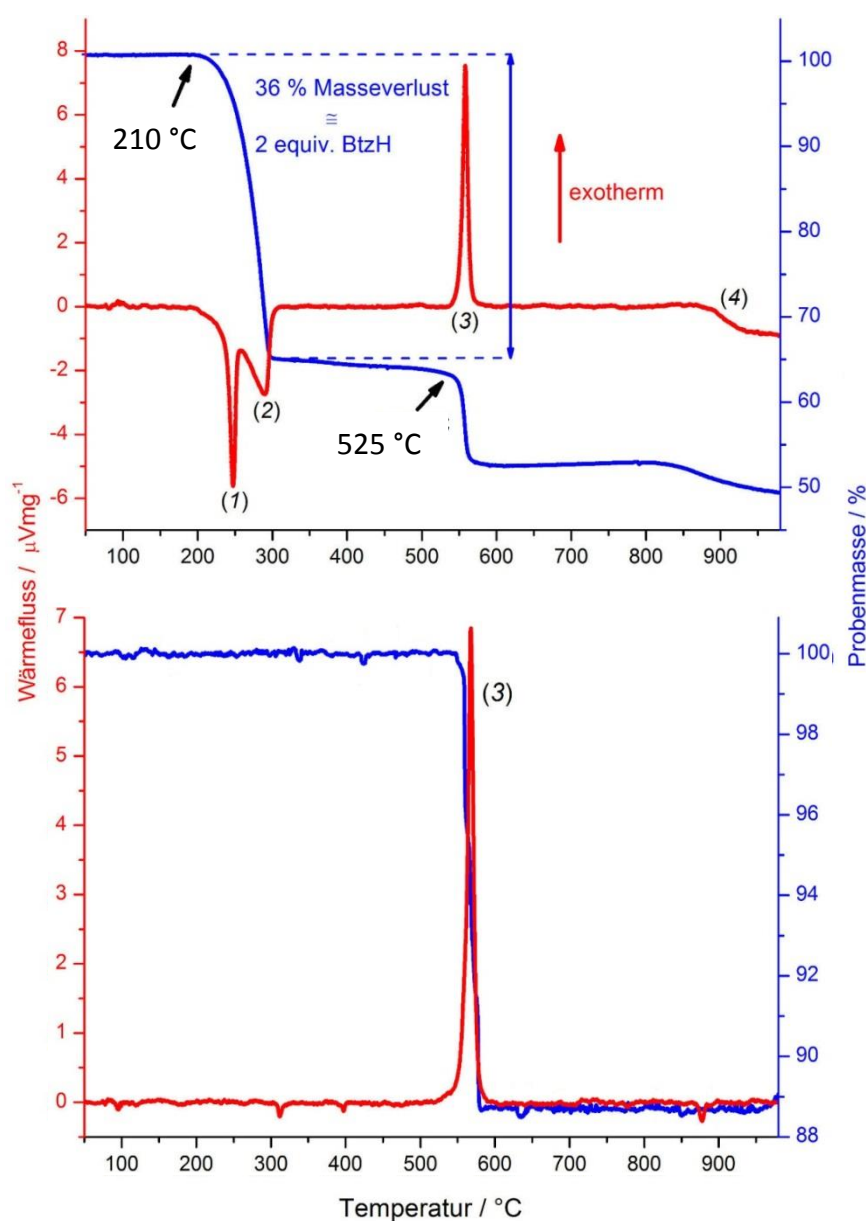


Abbildung 42: Simultane DTA/TG Untersuchung $\frac{1}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ (oben) und von $\frac{3}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ (unten). Die Kurve des Wärmeflusses ist rot, die der Probenmasse blau dargestellt.

untersuchten Lanthanidbenzotriazolate auch ist der finale Zersetzungsschritt der 3D-Gerüstverbindung aufgrund der Bildung von N₂ exotherm [35, 40, 46].

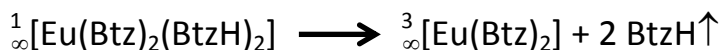
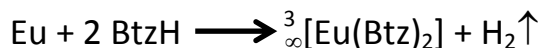
Außer der Reaktion von Europium und 1*H*-Benzotriazol wurden auch die beiden in diesem System auftretenden charakterisierbaren Koordinationsverbindungen hinsichtlich ihres thermischen Verhaltens untersucht. Abb. 42 zeigt die Ergebnisse der DTA/TG-Untersuchungen von $\frac{1}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ und $\frac{3}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$. Die Signale (1) und (2) können der Umwandlung von $\frac{1}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ zu $\frac{3}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ unter Abgabe zweier Äquivalente Benzotriazol zugeordnet werden. Signal (3) zeigt die exotherme Zersetzung des $\frac{3}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ -Netzwerkes unter N₂-Abgabe an. Signal (4) ist der Verflüchtigung hochsiedender Zersetzungsprodukte zuzuordnen.

2.3. $\frac{3}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$

Die Bildung des 3D-MOFs $\frac{3}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ (**17**) stellt den finalen thermischen Schritt im System Europium/1*H*-Benzotriazol vor dessen Zersetzung dar. Es ist durch Reaktion des Metalls mit einer Schmelze des Liganden Benzotriazol bei Temperaturen über 230 °C oder durch thermische Behandlung des 1D-Koordinationspolymers $\frac{1}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$, zugänglich. Neben den Koordinationspolymeren der dreiwertigen Seltenerdionen zeigt also auch Eu^{II} mit Benzotriazol die Umwandlung vom 1D-Koordinationspolymer zum 3D-MOF. Das homoleptische Netzwerk $\frac{3}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ weist eine außerordentlich hohe thermische Stabilität (525 °C) für eine sich exotherm zersetzende Koordinationsverbindung auf. Da $\frac{3}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ immer als mikrokristallines Produkt anfällt, wurde die Strukturlösung anhand von Röntgenpulverdaten durchgeführt. Die Charakterisierung der Eu-Valenz erfolgte in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von R. PÖTTGEN über ¹⁵¹Eu-Mößbauer-Spektroskopie.

2.3.1. Synthese

Wie bereits erwähnt kann die Bildung des 3D-MOFs $\frac{3}{\infty}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ (17) auf zwei verschiedenen Syntheserouten erreicht werden (siehe Schema 10):



Schema 10: Mögliche Reaktionen zur Bildung von $\frac{3}{\infty}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ (17).

Die direkte Umsetzung des Metalls mit dem organischen Liganden bei Temperaturen oberhalb 230 °C hat dabei den Nachteil, dass stets Verunreinigungen, wahrscheinlich durch die beginnende Zersetzung von Benzotriazol, mit auftreten. Auch wenn der Zersetzungspunkt reinen Benzotriazols bei etwa 320 °C [94] liegt, kann es sein, dass das Vorhandensein des Metalls Europium auf diesen Prozess katalytisch wirkt, so dass auch schon bei niedrigeren Temperaturen Zersetzungserscheinungen auftreten. Entsprechende Beobachtungen konnten im Rahmen dieser Arbeit bei mehreren Reaktionen, unabhängig von eingesetztem Ligand und Metall gemacht werden: Ligandschmelzen von Benzotriazol, ebenso wie von 1,2,3-Triazol zeigten bei Erreichen von Temperaturen jenseits der 200 °C in mehreren Fällen, verstärkt Zersetzungserscheinungen, die gebildeten Verbindungen wiesen oft starke Verunreinigungen auf. Erfolgte bei diesen Temperaturen noch keine Reaktion, konnte nur die langsame Zersetzung der Liganden, bis zur vollständigen Verkohlung der Ligandschmelzen beobachtet werden. Bei der thermoanalytischen Betrachtung des Systems Europium/1H-Benzotriazol fanden sich keine Hinweise auf Zersetzungsreaktionen bei Temperaturen unterhalb von 525 °C. Dies liegt daran, dass im Unterschied zur Reaktion in der Ampulle bei Untersuchungen mittels DTA/TG methodenbedingt ein offenes System vorliegt. Da, wie in Kapitel 2.2 dargelegt, ab 210 °C Verdunstung des freien Liganden eintritt, wird dieser aus dem System entfernt, bevor die Zersetzung stattfinden kann.

Ein Weg die Kontamination mit Zersetzungsprodukten zu umgehen, bildet das zweite zur Synthese von $\frac{3}{\infty}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ angewendete Verfahren. Als Edukt wird das, nach dem in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Verfahren synthetisierte, 1D-Koordinationspolymer $\frac{1}{\infty}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ verwendet. Dieses wird in einer Zweikammerampulle, welche nicht

vollständig in einen Röhrenofen eingeführt wird, langsam auf Temperaturen erhitzt, welche sich im, anhand der thermischen Analyse identifizierten, Stabilitätsbereich von $\frac{2}{3}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ befinden. Bei Erreichen von Temperaturen oberhalb ca. 230 °C beginnt die Abgabe der koordinierenden Neutralliganden aus $\frac{1}{3}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$. Diese gelangen zunächst in die Gasphase, wo sie aufgrund der hohen Temperaturen oberhalb des Siedepunktes von BtzH zunächst weiter gasförmig vorliegen. Da ein Ende der Ampulle außerhalb der heißen Zone des Ofens platziert ist, kondensiert gasförmiges Benzotriazol im kalten Teil der Ampulle, außerhalb des temperaturtechnisch kritischen Bereiches. Es kommt folglich nicht zu einer Zersetzung des Liganden und somit auch nicht zur Kontamination des Reaktionsproduktes. Bestünde keine Möglichkeit diesem Druck auszuweichen, würde man, gerade bei Erreichen noch höherer Temperaturen, auch hier die langsam einsetzende Zersetzung von Benzotriazol erwarten. Zwar liegt der angegebene Zersetzungspunkt, wie schon erwähnt, oberhalb 300 °C, betrachtet man aber exakte DSC-Messungen der Zersetzung [94], so fällt auf, dass das der Zersetzung von Benzotriazol zugeordnete Messsignal seinen Anfang bereits bei Temperaturen um 240 °C nimmt. Es kann folglich davon ausgegangen werden, dass auch bei Temperaturen deutlich unter dem definierten Zersetzungspunkt von Benzotriazol die Zersetzung des Liganden beobachtet werden kann, wenn diese nur lange genug gehalten werden. Dies zu verhindern ist der Sinn hinter dem Einsatz der Zweikammerampulle bei der Durchführung dieser Reaktion.

2.3.2. Strukturelle Charakterisierung

Eine pulverförmige Probe von $\frac{2}{3}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ wurde unter Glove-Box-Bedingungen für die röntgenpulverdiffraktometrische Analyse vorbereitet und in einer Glaskapillare mit 0.3 mm Durchmesser versiegelt. Die Datensammlung erfolgte mit einem STOE STADI P Röntgendiffraktometer (Mo-K α_1 -Strahlung, $\lambda = 70.932$ pm, Ge-111-Monochromator, Debye-Scherrer-Geometrie) bei 297 K. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm *Topas Academic* [61] unter Verwendung des *charge-flipping*-Algorithmus von Sütő und Oszlányi [72] nach Indizierung und Intensitätsextraktion nach der Pawley-Methode [70]. Das Strukturmodell wurde mit *Topas Academic* nach der Rietveld-Methode verfeinert, die Beschreibung der Reflexprofile erfolgte über den Fundamentalparameteransatz, eine

mögliche Vorzugsorientierung der Kristallite wurde mit einer Kugelflächenfunktion achter Ordnung beschrieben.

$\frac{3}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $Fd\bar{3}m$. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte zunächst in der Raumgruppe $Fd\bar{3}$, die Überprüfung von Symmetrie und Geometrie der Struktur mit dem Programm *Platon* [81] ergab jedoch Hinweise auf das Vorliegen der genannten höhersymmetrischen Raumgruppe. Die Diffraktogramme wurden hinsichtlich des Vorliegens eines niedersymmetrischeren Kristallsystems auf mögliche Reflexaufspaltungen und die Halbwertsbreiten der Reflexe mit der Anpassung der Strukturverfeinerung gegengeprüft, wobei beide Verfahren keinen Hinweis auf das Vorliegen eines anderen Kristallsystems ergaben. Die Europiumatome wurden isotrop verfeinert. Die thermischen Auslenkungsparameter der Kohlenstoff- und Stickstoffatome wurden isotrop mit einem *constraint* für alle Atome eines Elements verfeinert. Es wurde nur ein Parameter für alle Auslenkungsparameter eines Elements verfeinert. Wasserstoffatome wurden im Rahmen dieser Strukturverfeinerung nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse aus der Analyse der mittels Pulverdiffraktometrie gewonnenen Daten geben in ihrer momentan vorliegenden Form eine vollständige Beschreibung der Kristallstruktur von $\frac{3}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$. Trotz alledem erlaubt die bisher erreichte Kristallinität des Materials keine vollständig zufriedenstellende Qualität der Verfeinerung hinsichtlich der Gütefaktoren

Tabelle 9: Kristallographische Daten von $\frac{3}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ (17). Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{EuN}_6$
Molare Masse / g mol^{-1}	388.20
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Fd\bar{3}m$
Gitterparameter / pm	$a = 1994.3(1)$
Zellvolumen / nm^3	7931(1)
Z	24
Dichte / g cm^{-3}	1.91
μ / cm^{-1}	51.9
Strahlung	$\text{MoK}\alpha_1, \lambda = 70.932 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE STADI P
d-Werte	1.27670 – 11.51392
Datenpunkte	3000
Reflexe	123
Verfeinerte Parameter	38
R_p	0.0703
wR_p	0.0933
R_{bragg}	0.0442
χ^2	1.915
Gew. Durbin-Watson	0.435

und einer weniger eingeschränkten Verfeinerung der Auslenkungsparameter. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 9 zusammengefasst, Abb. 43 zeigt das gemessene und berechnete Diffraktogramm von $\frac{3}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$, sowie deren Differenzkurve.

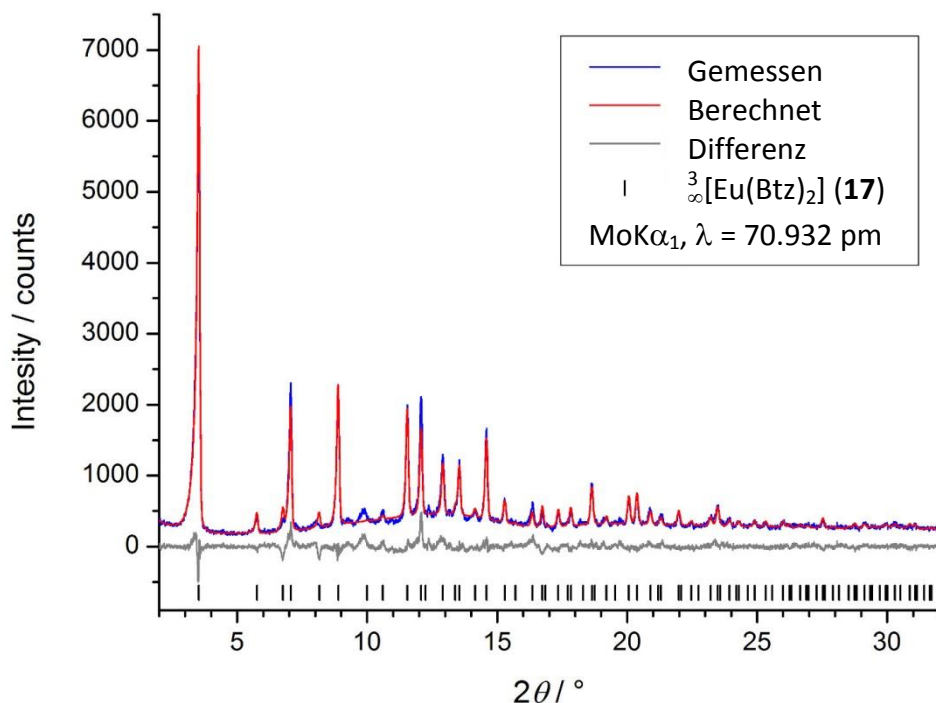


Abbildung 43: Pulverdiffraktogramm von $\frac{3}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ (17). Das gemessene Diffraktogramm ist blau, das berechnete rot dargestellt, die Differenzkurve grau. Schwarze Marker kennzeichnen die möglichen Reflexpositionen.

Im Unterschied zur Kettenstruktur von $\frac{1}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ handelt es sich bei der Kristallstruktur von $\frac{3}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ um eine homoleptische Verbindung mit dreidimensionaler Netzwerkstruktur (siehe Abb. 44). Die Europiumatome besetzen in der Struktur zwei unabhängige kristallographische Lagen. Auf beiden Positionen werden sie oktaedrisch von sechs Stickstoffatomen sechs unterschiedlicher Benzotriazolatligenanden koordiniert (siehe Abb. 45). Jedes Benzotriazolatanion koordiniert über seine drei Stickstoffatome an drei verschiedene Metallzentren und bildet somit eine $\mu_3\text{-}\kappa\text{N}^1\text{:}\kappa\text{N}^2\text{:}\kappa\text{N}^3$ -Verbrückung aus. Die oktaedrischen Koordinationspolyeder um Eu1 und Eu2 unterscheiden sich in der sich aus der Verbrückung der Metallzentren über die Liganden ergebenden Verknüpfung zu benachbarten Koordinationspolyedern. Während das Oktaeder um Eu1 über vier nicht benachbarte Flächen zu vier verschiedenen Oktaedern um Eu2 verknüpft ist, wird das Koordinationspolyeder um Eu2 über zwei gegenüberliegende Dreiecksflächen des Oktaeders zu zwei Koordinationspolyedern um Eu1 verknüpft. Betrachtet man die sich daraus ergebende Anordnung der Metallzentren, erkennt man, dass Eu1 über

die anionischen Liganden zu vier Eu2 verbrückt ist, deren Anordnung den Ecken eines Tetraeders mit Eu1 im Zentrum entspricht. Eu2 wird über die Liganden zu zwei Eu1 verbrückt, wobei der Winkel Eu1-Eu2-Eu1 genau 180° beträgt.

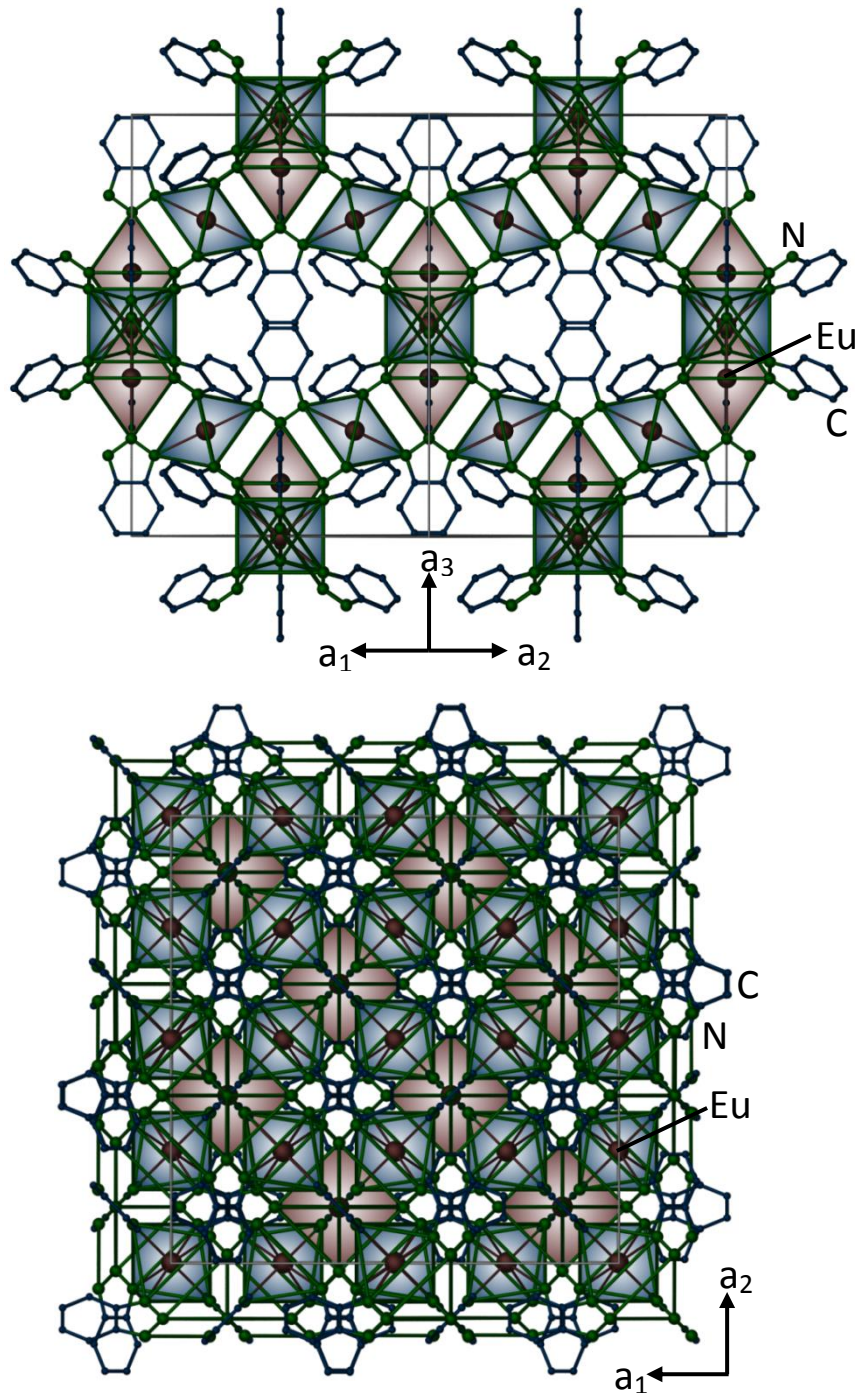


Abbildung 44: Die Kristallstruktur von $\frac{3}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ als Darstellung der Koordinationspolyeder mit Blickrichtung entlang $[110]$ (oben) und $[001]$ (unten). Die Eu-Atome sind rotbraun, N-Atome grün und C-Atome blau dargestellt. Die Kanten der Polyeder stellen keine Bindungen dar. H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

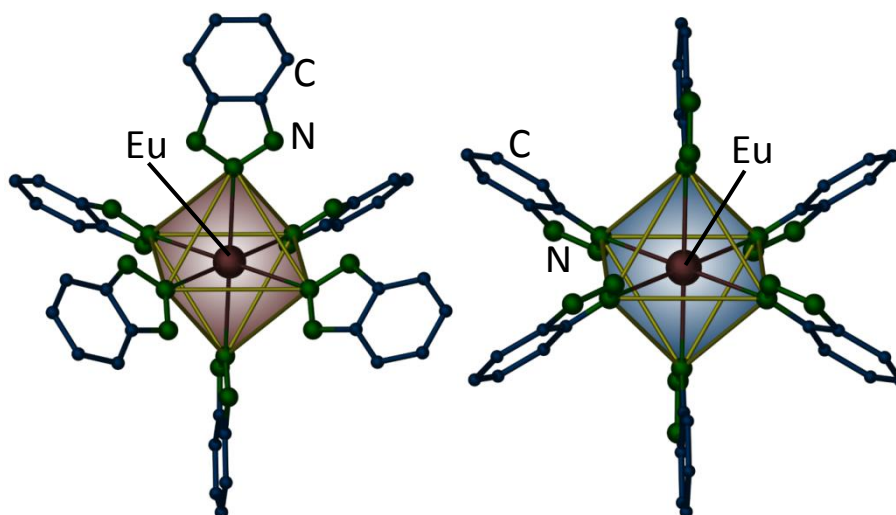


Abbildung 45: Die Koordinationspolyeder um Eu1 (rechts) und Eu2 (links) in ${}^3_{II}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$.

Betrachtet man die Topologie der Netzwerkstruktur [82], erkennt man die komplizierte Topologie eines (12,12)-Netzes. Es gibt jedoch einen einfacheren Weg die Topologie des Netzwerkes zu beschreiben, welches von einer der Diamantstruktur entsprechenden Anordnung der Eu1-Atome als Verknüpfungszentren ausgeht. Auf den Mitten der Verbindungslinien zwischen den als Verknüpfungszentren agierenden Eu1-Atomen befinden sich die Eu2-Atome, die als zusätzliche Verknüpfungszentren gesehen werden können. Dies entspräche der Diamantstruktur mit einem zusätzlichen interstitiellen Atom in jeder Bindung.

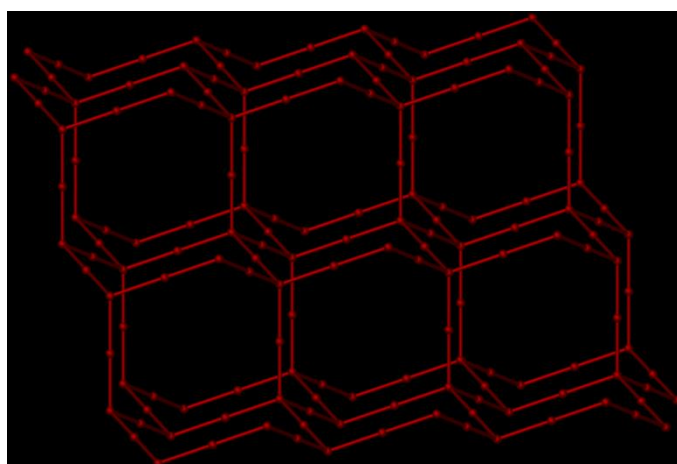


Abbildung 46: Schematische Darstellung der Netzwerktopologie von ${}^3_{II}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ als (12,4)-Netz.

Tabelle 10. Ausgewählte Atomabstände (in pm) und Winkel zwischen den Atomen von ${}^3_{II}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ (17). Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atome	Abstände / pm	Atome	Winkel / °
Eu1–N1	277.4(22)	N1–Eu1–N1 ^{II/IV/VIII/XIV}	90
Eu2–N2	269.5(11)	N1–Eu1–N1 ^{VI}	180
Eu1–Eu2	431.0(1)	N2–Eu2–N2 ^X	180
		N2–Eu2–N2 ^{XIV/XVII}	85.7(6)
		N2–Eu2–N2 ^{VIII/XII}	94.3(6)

Symmetrieeoperationen: II: $\frac{3}{4} - y, z, \frac{3}{4} - x$; IV: $z, \frac{3}{4} - x, \frac{3}{4} - y$; VI: $\frac{3}{4} - x, \frac{3}{4} - y, z$; VIII: y, z, x ; X: $-x, -z, -y$; XII: $-y, -x, -z$; XIV: z, x, y ; XVII: $-z, -y, -x$.

2.3.3. ¹⁵¹Eu-Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen

Anhand ¹⁵¹Eu-Mößbauer-spektroskopischer Untersuchungen sollte die Valenz der Europiumatome in $\frac{3}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ (**17**) bestimmt und die aufgrund der Strukturanalyse gezogene Schlussfolgerung, dass in dieser Verbindung ausschließlich Eu^{II} vorliegt, bestätigt werden. Die Messungen wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von R. PÖTTGEN an der WWU Münster von Frau I. SCHELLENBERG durchgeführt.

Das bei 77 K aufgenommene Mößbauerspektrum von **17** ist in Abb. 48 dargestellt, zusammen mit den Anpassungen der Transmissionsintegrale. Die entsprechenden Anpassungsparameter für die Hauptkomponente des Spektrums sind eine isomere Verschiebung von $\delta = -12.44(3)$ mm/s, eine experimentelle Linie mit $\Gamma = 4.0(2)$ mm/s und ein Quadrupolaufspaltungsparameter von $\Delta E_Q = 3.4(6)$ mm/s. Dieses Signal entspricht eindeutig zweiwertigem Europium. Die isomere Verschiebung von -12.44 mm/s liegt im Bereich von zweiwertigem Europium und ist vergleichbar mit anderen europiumhaltigen MOFs und Koordinationsverbindungen: Für $\frac{3}{2}[\text{Eu}(\text{TzPy})_2]$ [39] beobachtet man beispielsweise eine isomere Verschiebung von -12.9 mm/s, für $\text{Ln}[(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2\text{Li}(\text{thf})]_2$ -11.7 mm/s [118a]) und im Falle von $[\text{Eu}(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{AlCl}_4)_2]_4$ [118b]) -10.9 mm/s. Eine weitere spektrale Komponente kann in der Nähe von 0.8 mm/s gemessen werden, und deutet auf das Vorhandensein von etwas Eu³⁺ hin. Dieses Signal wurde als einfache Lorentzkurve in die Anpassung mit aufgenommen. Das sich ergebende Verhältnis von Eu²⁺/Eu³⁺ beträgt 83:17. Aufgrund der hohen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit von **17** kann der geringe Eu^{III}-Anteil anhand einer beginnenden Hydrolyse der Probe und einer daraus folgenden, mit der Oxidation in den dreiwertigen Zustand einhergehenden, Bildung von Europium(III)-oxid oder -hydroxid erklärt werden. Die Ergebnisse der Kristallstrukturuntersuchung (siehe Kap. 2.1.2 und 2.3.2) weisen auf das ausschließliche Vorhandensein von Eu^{II} hin, sodass eine teilweise Hydrolyse der Probe die wahrscheinlichste Erklärung für das Vorliegen geringer Eu^{III}-Anteile darstellt.

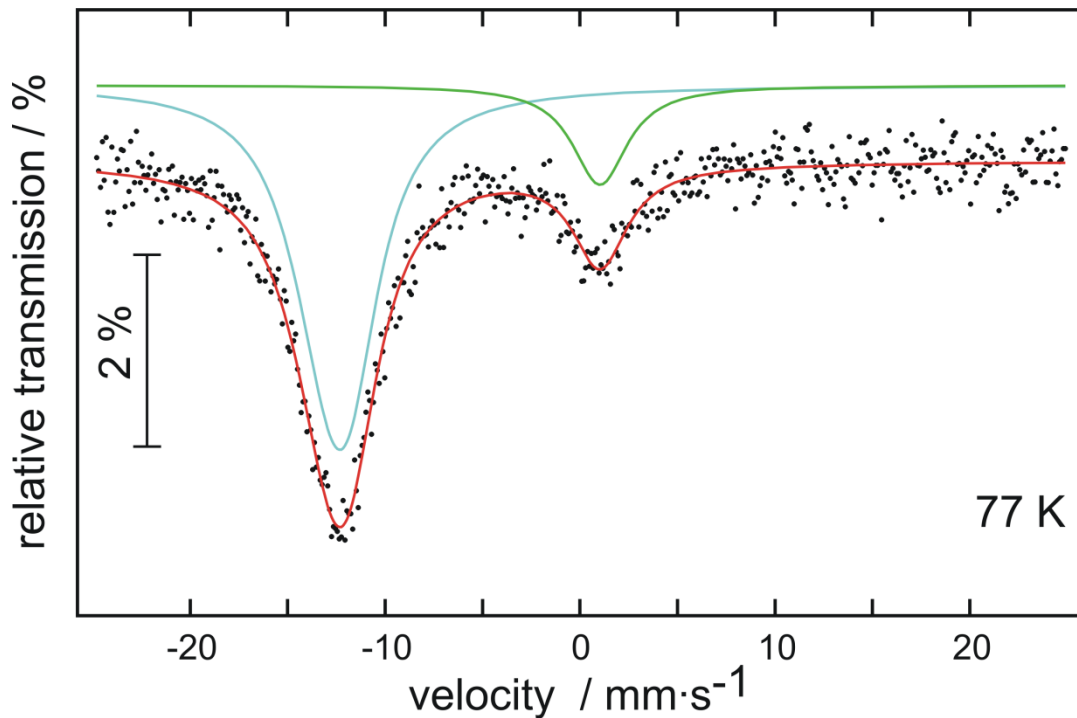


Abbildung 48: Gemessenes und simuliertes ^{151}Eu Mößbauer-Spektrum von $^3\text{[Eu(Btz)}_2\text{]} (17)$ bei 77 K.

Die experimentelle Linienbreite von 4.0 mm/s des Eu(II)-Signal ist relativ hoch. Die Verbreiterung resultiert aus den zwei kristallographisch unabhängigen Europiumpositionen, die von den kristallographischen Daten bestätigt werden. Aufgrund der großen Ähnlichkeit der chemischen Umgebung des Europiums auf diesen zwei kristallographischen Lagen, war es nicht möglich, eine Differenzierung zwischen diesen beiden Atomen zu treffen. Trotz des Vorliegens geringer Eu^{III} -Anteile, welche wahrscheinlich das Ergebnis einer teilweisen Hydrolyse der untersuchten Probe sind, bestätigt die mößbauerspektroskopische Untersuchung den zweiwertigen Charakter beider Europiumlagen.

3. Verbindungen mit dem Ligand Imidazol

Der stickstoffhaltige Heterozyklus Imidazol bildet über solvensfreie Reaktionen mit Seltenerd- und Erdalkalimetallen eine Reihe von Verbindungen mit teilweise außerordentlich interessanten Eigenschaften [43]. Ein Vertreter ist das grün emittierende MOF $\text{[Eu(Im)}_2\text{]}_3$, welches isotyp zum Erdalkali-MOF $\text{[Sr(Im)}_2\text{]}_3$ ist und mit diesem eine Mischkristallreihe der Zusammensetzung $\text{[Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{(Im)}_2\text{]}_3$ bildet [38]. Bei diesen Verbindungen handelt es sich ebenfalls um effektive Grünemitter: Sie zeigen mit Quantenausbeuten von bis über 90 % die bisher höchste Quantenausbeute eines lumineszierenden MOF-Materials und bilden einen vielversprechenden Ansatzpunkt für die Erforschung neuer Materialien im Bereich der Leuchtmittelentwicklung. Auch durch Dotierung mit anderen Seltenerd-Kationen ergeben sich lumineszierende Materialien: durch Co-dotierung mit Cer erhält man das blau emittierende Hybridmaterial $\text{[Sr(Im)}_2\text{(ImH)}_2\text{]}_2\text{:Ce}^{3+}$, während bei Zusatz von Tb^{3+} das ebenfalls grün emittierende MOF $\text{[Sr(Im)}_2\text{]}_3\text{:Tb}^{3+}$ entsteht [44]. Neben den beiden erwähnten Imidazolaten des Strontiums kennt man noch eine Reihe weiterer Imidazolate der Erdalkalimetalle. Dazu gehören $\text{[Mg(Im)}_2\text{(ImH)}_3\text{]}_6$, $\text{[Ca(Im)}_2\text{(ImH)}_2\text{]}_8$ und $\text{[Ba(Im)}_2\text{(ImH)}_2\text{]}_6$ [44]. Vom Erdalkalimetall Barium konnte zudem eine bis dato strukturell nicht charakterisierte Phase der mutmaßlichen Zusammensetzung „ Ba(Im)_2 “ beobachtet werden, welche als mikrokristallines Bulkprodukt bei der Bildung des einkristallinen $\text{[Ba(Im)}_2\text{(ImH)}_2\text{]}_6$ anfällt [43].

Ziel der im Folgenden beschriebenen Untersuchungen war es, das Prinzip der Dotierung mit Eu auf ähnliche Systeme zu übertragen und die entstehenden Verbindungen hinsichtlich ihrer Lumineszenzeigenschaften zu charakterisieren. Dazu sollte zunächst die Struktur des bisher nicht charakterisierten „ Ba(Im)_2 “ aus Röntgenpulverbeugungsdaten gelöst werden. Die anhand von elementaranalytischen Daten formulierte mutmaßliche Zusammensetzung wurde dabei bestätigt, das Material konnte als $\text{[Ba(Im)}_2\text{]}_3$ charakterisiert werden. Die Dotierung von $\text{[Ba(Im)}_2\text{]}_3$ mit Eu^{2+} -Ionen ergab eine Reihe intensiv leuchtender Gelbemitter.

Das folgende Kapitel beschreibt die erfolgreiche Charakterisierung von $\text{[Ba(Im)}_2\text{]}_3$ als homoleptische 3D-Netzwerkstruktur, dessen erfolgreiche Dotierung mit Eu^{2+} und die Bildung eines seltenen Beispiels für ein dichtes MOFs, das Emission im sogenannten „*yellow gap*“ zeigt. Die Ergebnisse einer Kooperation mit dem Fraunhofer ISC, welche die

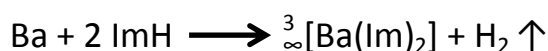
Begutachtung der dotierten Verbindungen hinsichtlich der Verteilung der Lumineszenzzentren zum Ziel hatte, sollen ebenfalls vorgestellt werden. Da Ba^{2+} und Eu^{2+} nicht den gleichen Kationenradius besitzen und die beiden Imidazolnetzwerke $\text{Ba}(\text{Im})_2$ und $\text{Eu}(\text{Im})_2$ nicht isostrukturell sind, sollte mittels rasterelektronenmikroskopischer Methoden anhand der co-dotierten Verbindung $\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{Im})_2$ untersucht werden, ob das Material eine homogene Verteilung der Metalle auch auf mikroskopischer Ebene aufweist, oder ob Phasenseparation auftritt.

Die Co-dotierung des $\text{Ba}(\text{Im})_2$ -Wirtsgitters sollte anders als bei vorhergehenden Dotierungsversuchen weder über Lösen der Metalle in flüssigem Ammoniak [38], noch über mechanische Vermengung der Metallpulver [44] erreicht werden. Für die Synthese von $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2$ wurden die von H. KOHLMANN synthetisierten und zur Verfügung gestellten salzartigen Hydride BaH_2 und EuH_2 im entsprechenden Stoffmengenverhältnis als Edukte verwendet. Zusätzlich zu den beiden erwähnten Verfahren konnte so eine weitere Methode zur Synthese co-dotierter Koordinationspolymere experimentell erschlossen werden.

3.1. Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften von $\text{Ba}(\text{Im})_2$

3.1.1. Synthese

Die Synthese von $\text{Ba}(\text{Im})_2$ (**18**) erfolgte durch Reaktion von elementarem Barium mit Imidazol bei 120 °C:



*Schema 11: Die Bildung von $\text{Ba}(\text{Im})_2$ (**18**)*

Das Produkt bildet sich als weißer mikrokristalliner Feststoff. Die Bildung nadelförmiger Kristalle von $\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2$, wie sie von ZURAWSKI bei Reaktionstemperaturen kurz oberhalb des Schmelzpunktes von Imidazol (91 °C) beobachtet wurde [43] konnte durch die im Vergleich leicht erhöhte Reaktionstemperatur vermieden werden. Auch in den folgenden analytischen Untersuchungen ergaben sich keine Hinweise auf das Vorliegen von $\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2$ neben dem gewünschten Reaktionsprodukt.

3.1.2. Strukturelle Charakterisierung

Eine Probe von $\frac{2}{3}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ wurde im Handschuhkasten für die röntgenpulverdiffraktometrische Analyse vorbereitet und in einer Glaskapillare von 0.2 mm Durchmesser versiegelt. Die Datensammlung erfolgte mit einem STOE *Stadi P* Röntgendiffraktometer (Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 154.059$ pm, Ge-111 Monochromator, Debye-Scherrer Geometrie) bei 297 K. Die Struktur wurde mit dem Programm *Topas Academic 4.1* [61] bestimmt und verfeinert. Die Indizierung des Diffraktogramms erfolgte nach der im Programm implementierten Methode *SVD-Index* [69] anhand der Winkel im 2θ -Bereich von 10 – 35 ° und ergab eine monokline Zelle mit den Gitterparametern $a = 9.33$, $b = 22.07$, $c = 7.64$ und einem monoklinen Winkel $\beta = 95.6$ °. Die gefundenen Auslöschungsparameter deuten auf $P2_1/c$ als einzige mögliche Raumgruppe hin. Nach Zellverfeinerung und Intensitätsextraktion nach der Pawley-Methode [70] erfolgte die Strukturlösung mittels *charge flipping*-Methoden [72]. Die Strukturlösung enthielt die Positionen der Schweratome, sowie die Positionen einiger Kohlenstoff- und Stickstoffatome der Imidazolanionen. Basierend auf diesen Daten konnte mit *Materials Studio* [68] ein Strukturmodell erstellt werden. Die Rietveld-Verfeinerung des Strukturmodells erfolgte wieder mit dem Programm *Topas Academic*. Die Beschreibung der Reflexprofile erfolgte nach dem Fundamentalparameteransatz durch Überlagerung entsprechender Emissionsprofile der Strahlungsquelle mit axialen Anteilen des Messinstrumentes, und Mikrostruktureffekten der Kristallite. Eine mögliche Vorzugsorientierung der Kristallite wurde mit einer Kugelflächenfunktion vierter Ordnung beschrieben.

$\frac{2}{3}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Integrität von Symmetrie und Geometrie wurde mit dem Programm *Platon* [81] überprüft, wobei sich keine Hinweise auf eine notwendige Änderung der Raumgruppe ergaben. Die Lageparameter der Bariumatome wurden frei verfeinert. Die Position der Imidazolanionen wurde unter Verwendung eines *rigid body constraints* verfeinert. Abstandseinschränkungen wurden nur verwendet um physikalisch nicht sinnvoll kurze Ba-H und H-H-Abstände zu vermeiden. Weitere Abstandseinschränkungen wurden bei der Verfeinerung dieser Struktur nicht benötigt, was in einer freien Verfeinerung der Ba-N-Abstände resultiert. Die Bariumatome wurden isotrop verfeinert. Auslenkungsparameter für die Kohlenstoff und Stickstoffatome wurden ebenfalls isotrop, anhand eines einzelnen Parameters für die Auslenkungsparameter eines jeden Elementes, verfeinert. Die

Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert. Die Ergebnisse der Verfeinerung und die kristallographischen Daten sind in Tabelle 11 zusammengefasst, Abb. 49 zeigt das gemessene und berechnete Pulverdiffraktogramm von $\frac{3}{8}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$, sowie deren Differenzkurve. Eine vollständige Tabelle der Lageparameter und der thermischen Auslenkungsparameter befindet sich im Anhang.

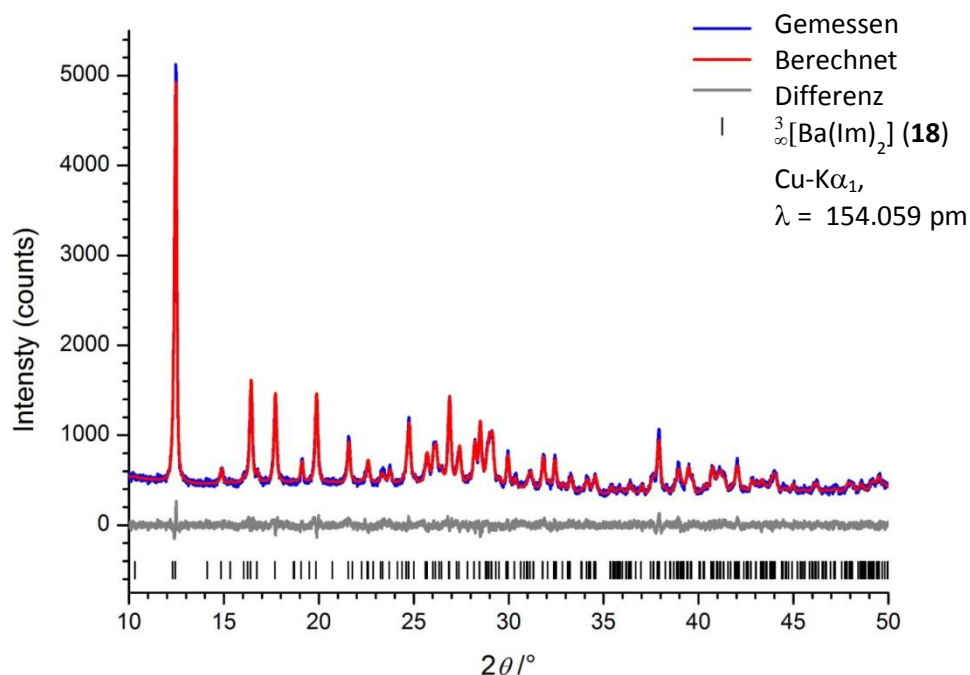


Abbildung 49: Gemessenes (blau) und berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm von $\frac{3}{8}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$. Die Differenzkurve ist grau dargestellt, schwarze Markierungen zeigen die möglichen Reflexpositionen an.

Die Struktur von $\frac{3}{8}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ enthält Ba auf zwei kristallographisch unabhängigen Lagen, sowie vier Imidazolanionen (siehe Abb. 50). Jedes der beiden kristallographisch unabhängigen Bariumatome ist von sechs Anionen in Form eines oktaedrischen Koordinationspolyeders umgeben (siehe Abb. 51).

Tabelle 11: Kristallographische Daten und Ergebnisse der Verfeinerung von ${}^3_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ (**18**). Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_6\text{BaN}_4$
Molare Masse / g/mol	271.48
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
	$a = 934.21(5)$
Gitterparameter / pm	$b = 2209.82(9)$
	$c = 764.54(3)$
Monokliner Winkel / °	$\beta = 95.597(3)$
Zellvolumen / nm^3	1570.84(12)
Z	8
Röntgenographische Dichte / g/cm^3	2.2957(2)
μ / cm^{-1}	38.941
Röntgenstrahlung	$\text{Cu-K}_{\alpha 1}$, $\lambda = 154.059$ pm
Diffraktometer	STOE STADI P
d-Werte	1.80643– 9.29765
Datenpunkte	4000
Reflexe	276
Verfeinerte Parameter	70 (18 Background)
R_p	0.038
wR_p	0.047
R_{bragg}	0.009
χ^2	1.120
Gew. Durbin-Watson	1.288

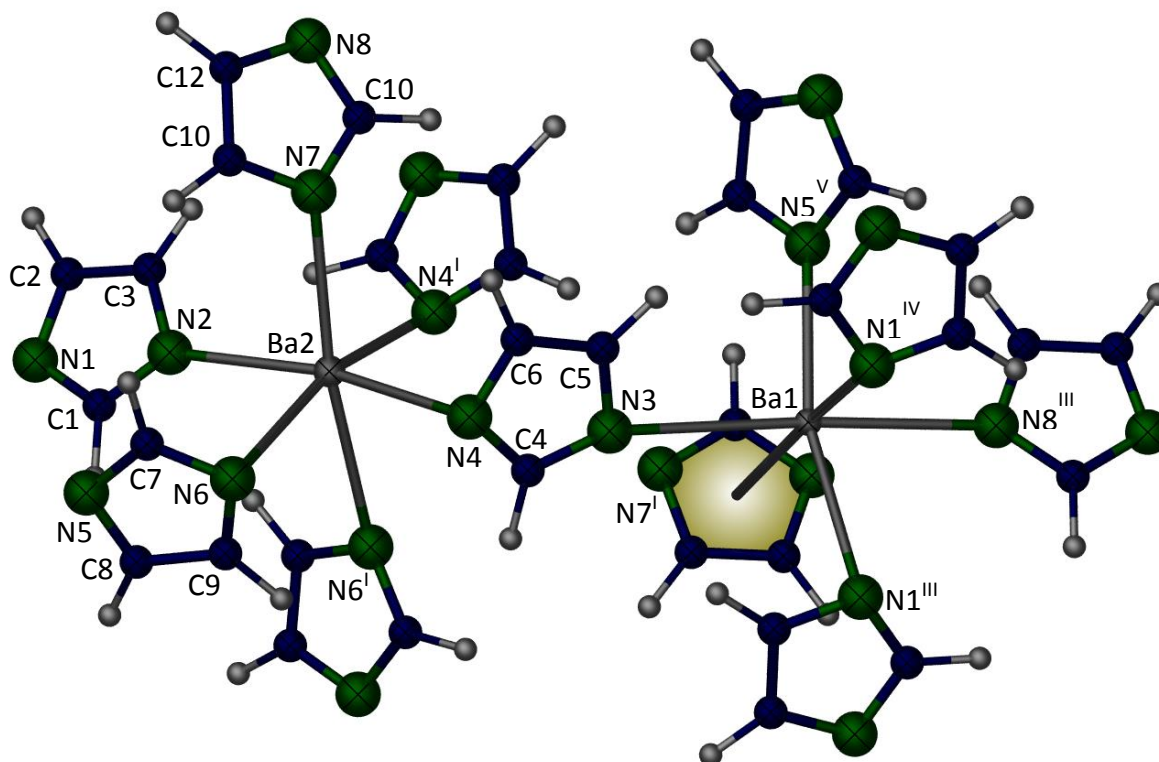


Abbildung 50: Die vollständige Koordinationssphäre von Ba1 und Ba2 in ${}^3_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ als Darstellung der isotropen thermischen Schwingungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Ba-Atome sind dunkelgrau, C-Atome blau, N-Atome grün und H-Atome hellgrau dargestellt. Die η^5 -Koordination ist durch Einfärbung hervorgehoben. Symmetrieeoperationen: I: $x, 3/2-y, z-1/2$; II: $1-x, y-1/2, 1/2-z$; III: $2-x, y-1/2, 1/2-z$; IV: $1+x, 3/2-y, 1/2+z$; V:

Ba2 wird von sechs Stickstoffatomen sechs verschiedener Anionen σ -koordiniert. Bei Ba1 kann diese Art der Koordination nur bei fünf von sechs Liganden beobachtet werden, da der sechste Ring η^5 -Koordination aufweist. Jeder der vier kristallographisch unabhängigen anionischen Ringe koordiniert zu drei verschiedenen Ba-Positionen, wobei drei der Ringe eine $\mu_3\text{-}\kappa\text{N}:\kappa\text{N}:\kappa\text{N}'$ σ -N Koordination zeigen, wohingegen der vierte Ring einen T-förmigen, $\mu_3\text{-}\kappa\text{N}:\eta^5:\kappa\text{N}'$ σ - π verbrückenden Koordinationsmodus zu den Bariumatomen aufweist. Bariumatome auf der gleichen kristallographischen Lage sind entlang der c -Achse über zwei verbrückende Stickstoffatome miteinander verbunden. Betrachtet man die sich aus diesen Koordinationsmodi ergebende Anordnung der Koordinationspolyeder, ergibt sich ein Bild von entlang der kristallographischen c -Achse zu zick-zack-förmigen Strängen, über gemeinsame Kanten, verknüpfter Oktaeder. Diese sind untereinander über jene Stickstoffatome der Imidazolatliganden, welche nicht an der Verbrückung der Bariumatome innerhalb eines solchen Stranges beteiligt sind, verknüpft (siehe Abb. 52).

Wie bereits erwähnt, wurden im Rahmen der Strukturverfeinerung dieser Verbindung keine Einschränkungen implementiert, welche direkt die Barium-Stickstoff-Abstände betreffen. Eine Diskussion der Atomabstände ist demzufolge legitim. Eine dem hier präsentierten Material sehr ähnliche Verbindung bezüglich der koordinativen Umgebung der Bariumatome ist das 1D-Koordinationspolymer $\frac{1}{2}[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ [44], welches als Nebenphase bei der Synthese von $\frac{3}{2}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ bei Temperaturen kurz über dem Schmelzpunkt von Imidazol auftreten kann. In diesem 1D-Koordinationspolymer befinden sich die Ba-N-Abstände im Bereich von 279 bis 333 pm, die Zentren der η^5 -koordinierten Ringe weisen Abstände von 295 bis 298 pm zu den Ba-Atomen auf. In $\frac{3}{2}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ können Ba-N-Abstände von 270(2) bis 311(2) pm für die N-Atome der σ -koordinierten Imidazolat-anionen beobachtet werden, das Zentrum des η^5 -koordinierten Ringes weist einen Abstand von 286 pm zu Ba1 auf. Die in $\frac{3}{2}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ beobachteten Atomabstände weisen folglich eine gute Übereinstimmung mit den Atomabständen $\frac{1}{2}[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ auf. Auch Vergleiche mit den Ba-N-Abständen anderer Verbindungen zeigen gute Übereinstimmung mit den für $\frac{3}{2}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ bestimmten Werten: In $\text{Ba}[\text{CN}_4(\text{NMe}_2)]_2$ (18-Krone-6) [119a)] liegen diese beispielsweise bei 277 und 285 pm, in $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5\text{F}_3\text{O}_2)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_4)$ [119b)] im Bereich von 296 bis 302 pm, in $[\text{Ba}_2\text{Co}(\text{acac})_4(\text{dmae})_3(\text{dmaeH})]$ [119c)] bei 294, 306 und 308 pm und in $(\text{N-carbazolyl})_2\text{Ba}(\text{DME})_3$ [119d)] bei 275 pm. Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel von **18** sind in Tabelle 12 angegeben.

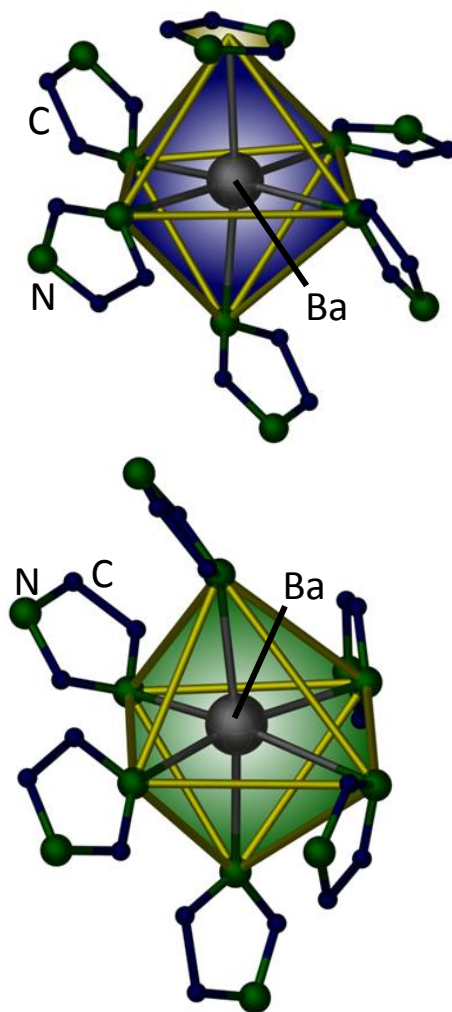


Abbildung 51: Die vollständige Koordinationssphäre der Atome Ba1 (oben) und Ba2 (unten) in $\frac{3}{2}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ als Darstellung der Koordinationssphäre. Ba-Atome sind grau dargestellt, N-Atome grün und C-Atome blau. H-Atome sind nicht dargestellt. Die Kanten der Polyeder stellen keine Bindungen dar.

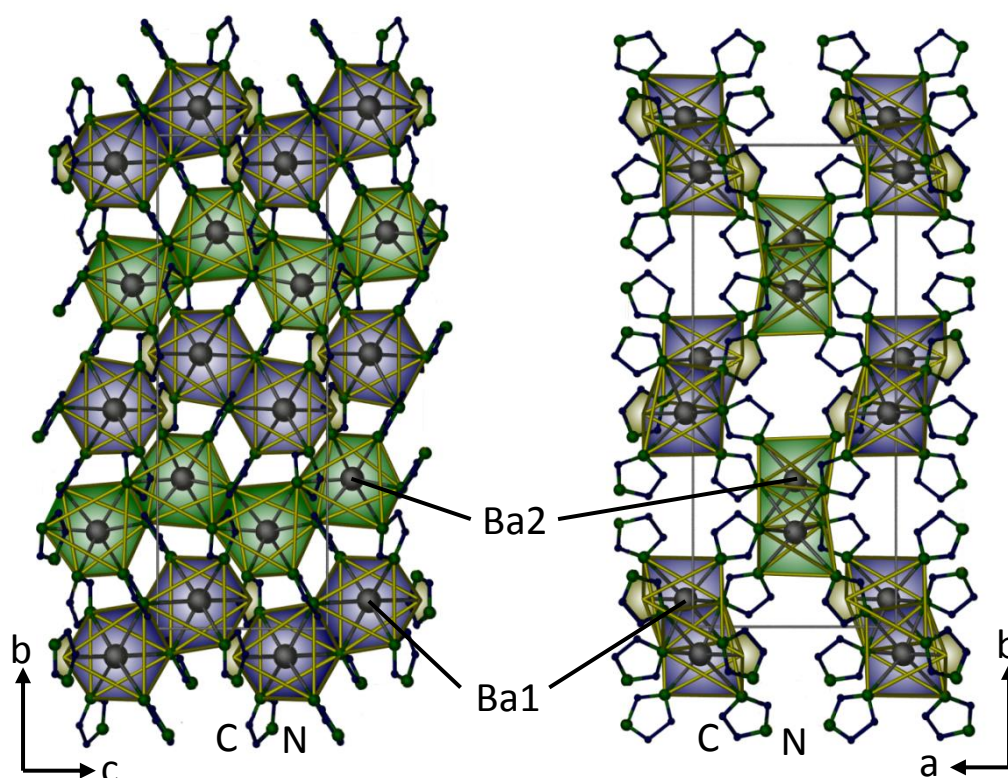


Abbildung 52: Die Kristallstruktur von $3[\text{Ba}(\text{Im})_2]$. Blickrichtung entlang $[100]$ (links) und $[001]$ (rechts). Ba-Atome sind grau dargestellt, N-Atome grün und C-Atome blau. H-Atome sind zu Gunsten einer besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Kanten der Polyeder stellen keine Bindungen dar. Die $\eta^5-\pi$ (N, C)-Ba/Eu Wechselwirkung ist durch Einfärbung hervorgehoben.

Auch wenn die beobachteten Atomabstände in **18** im Vergleich mit anderen Ba-N-Koordinationsverbindungen plausibel erscheinen, so scheint eine oktaedrische Koordination mit einer Koordinationszahl von sechs, bzw. acht bei entsprechender Berücksichtigung der π -Koordination an Ba1, auf den ersten Blick ungewöhnlich gering für ein mit einem durchschnittlichen Radius von 135 pm [85] relativ großes Kation wie Ba^{2+} . So beobachtet man in verschiedenen Koordinationspolymeren des Bariums in der Regel höhere Koordinationszahlen von beispielsweise zehn in $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [120a)], $[\text{Ba}(\text{terephthalate})(\text{H}_2\text{O})_4]$ [120c)], $[\text{Ba}(4\text{-TPA})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 3.5(\text{H}_2\text{O})]_n$ [120d)], und $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3]\{(\text{UO}_2)_3[\text{C}_6\text{H}_4(\text{PO}_3)_2]_2(\text{O})\} \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ [120e)], neun und zehn in $[\text{Ba}(\text{Hpdc})(\text{H}_2\text{O})]$ [120a)] oder acht und neun in $[\{\text{Ba}_2(\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{SS}\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$ [120b)]. Die Koordinationszahl sechs wird beispielsweise in dem tetranuklearen Chelatkomplex $\text{Ba}_4(\text{thd})_8$ [121c)] etabliert. Auch Bariumkomplexverbindungen mit deutlich geringeren Koordinationszahlen von fünf wie in $\text{Ba}_2(\text{OCPh}_3)_4(\text{THF})_3$ [121a)], vier in $\text{Ba}_2(\text{OSi}^t\text{Bu}_3)_4(\text{THF})$ [121a)] oder $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})$ [121b)] und sogar drei in $\{\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ [121b)] sind bekannt. Die in $3[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ beobachteten Koordinations-

zahlen sind folglich zwar nicht typisch für dieses Erdalkalimetal, liegen aber im Bereich von Koordinationszahlen, wie sie auch in anderen Bariumkoordinationsverbindungen auftreten. Die π -Koordination eines Liganden wie an Ba1 in $\frac{3}{2}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ konnte ebenfalls auch bei vergleichbaren Verbindungen bereits beobachtet werden. Sie ist sowohl für monomere Komplexverbindungen wie $(\text{Ind}^{2i})_2\text{Ba}(\text{thf})_2$ [122a)], als auch Koordinationspolymere wie $\{[(\text{Cp}^{3\text{Si}})\text{Ba}(\text{thf})_2] \cdot 1/2\text{C}_7\text{H}_8\}_\infty$ [122b)] bekannt. Der Vergleich mit dem bei der Synthese von $\frac{3}{2}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ teilweise als Nebenphase auftretenden eindimensionalen Koordinationspolymer $\frac{1}{2}[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ [44] zeigt, dass auch hier Ba in oktaedrischer Koordination vorliegt, wobei in dieser Verbindung durch die π -Koordination zweier Imidazolanionen formal die Koordinationszahl zehn an den Ba-Atomen etabliert wird, und weist somit eine bezüglich der Koordination der Metallatome große Ähnlichkeit zur Struktur von $\frac{3}{2}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ auf.

Tabelle 12: Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in $\frac{3}{2}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ (**18**), Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atomlagen	Abstand /pm	Atomlagen	Winkel /°
Ba1 – N5 ^V	279(2)	N3 – Ba1 – Cent1 ^{I*}	86.1
Ba1 – Cent1 ^{I*}	286	N3 – Ba1 – N1 ^{II}	93.8(5)
Ba1 – N1 ^{IV}	287(2)	N1 ^{II} – Ba1 – Cent1 ^{I*}	96.9
Ba1 – N8 ^{III}	290(1)	N1 ^{II} – Ba1 – N5 ^V	164.6(5)
Ba1 – N1 ^{II}	293(3)	N1 ^{IV} – Ba1 – Cent1 ^{I*}	173.8
Ba1 – N3	309(2)	N3 – Ba1 – N8 ^{III}	176.4(4)
Ba2 – N4 ^I	269(2)	N2 – Ba2 – N7	90.6(6)
Ba2 – N2	270(2)	N2 – Ba2 – N6	91.3(8)
Ba2 – N4	277(1)	N6 – Ba2 – N7	99.7(4)
Ba2 – N7	282(1)	N2 – Ba2 – N4	166.8(8)
Ba2 – N6 ^I	300(1)	N6 – Ba2 – N4 ^I	167.6(4)
Ba2 – N6	310(2)	N7 – Ba2 – N6 ^I	169.6(6)

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

*) Cent1: Zentroid der Atome N7-C10-N8-C12-C11

Die durch Rietveld-Verfeinerung erhaltene Struktur von $\frac{2}{3}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ sollte außerdem bezüglich der Ba-Koordination einer zusätzlichen Überprüfung durch entsprechende Modifikation des Strukturmodells unterzogen werden. Während durch die η^5 -Koordination eines Imidazolatligenanden an Ba1 formal eine Koordinationszahl von acht vorliegt, verbleibt Ba2 in der ungewöhnlich niedrigen Koordinationszahl sechs. Durch eine anpassende Modellierung der Struktur in *Materials Studio* sollte auch in der koordinativem Umgebung von Ba2 eine solche π -Koordination etabliert werden und durch anschließende erneute Rietveld-Verfeinerung überprüft werden. In diesem Zusammenhang soll noch einmal betont werden, dass das Strukturmodell ausschließlich anhand von Röntgenpulverdaten erstellt wurde. Die Bestimmung der Lageparameter von schwach streuenden Atomen wie Kohlenstoff und Stickstoff ist in Folge dessen nur unter Verwendung starker Beschränkung der Freiheiten bei der Verfeinerung dieser Parameter möglich, wie den in Teil B, Kap. 3.4 beschriebenen *rigid body constraints*, die auch hier Anwendung fanden. Sogar für die Verfeinerung der Position und Orientierung dieser *rigid bodies* war in frühen Stadien der Strukturverfeinerung die zusätzliche Verwendung von *restraints* notwendig, da leichte Veränderungen in Orientierung und Position der anionischen Ringe teilweise nur geringe bis kaum detektierbare Effekte auf das simulierte Diffraktogramm haben. Sollen die Auswirkungen einer geringen strukturellen Änderung beurteilt werden, ist folglich kein Verlass darauf, dass dies eindeutige und deutlich sichtbare Änderungen in der Anpassung des berechneten Diffraktogrammes nach sich zieht. Umso wichtiger ist die kritische Begutachtung aller zur Verfügung stehenden Faktoren zur Beurteilung der Güte und Plausibilität einer Strukturanpassung angefangen bei den R-Werten und anderen Gütefaktoren sowie vor allem der sich ergebenden Atomabstände. Die Erstellung eines Strukturmodells, in dem an beiden Bariumatomen eine η^5 -Koordination vorlag führte dabei nicht zu einem sinnvollen Ergebnis, da unter dieser Voraussetzung keine sinnvolle Positionierung der Imidazolatligenanden möglich war. Versuchte man in der koordinativem Umgebung von Ba2 ein Imidazolatanion so zu positionieren, dass η^5 -Koordination möglich wäre, führte dies stets zu nicht realistisch verlängerten Abständen zwischen den Stickstoffatomen des entsprechenden Imidazolatanions und dem Bariumatom im Zentrum des benachbarten Koordinationspolyeders. Die Verfeinerung des Strukturmodells bedurfte auch starker zusätzlicher Abstandseinschränkungen um die η^5 -Koordination beizubehalten

und zeichnete sich zudem durch eine deutliche Verschlechterung der Gütefaktoren aus. Zudem war eine Verfeinerung der thermischen Auslenkungsparameter der Leichtatome nicht mehr möglich. Im Gegenzug sollte zu Kontrollzwecken auch ein Modell überprüft werden, in dem an keinem der beiden Bariumatome π -koordinierte Imidazolatligenanden vorliegen. Beim Versuch dies durch die Definition geeigneter Abstandsminima zu erzwingen war eine Verschlechterung aller Gütefaktoren zu beobachten. Zudem mussten auch hier weitere Einschränkungen bezüglich der Freiheit der Verfeinerung der Temperaturfaktoren der Kohlenstoff- und Stickstoffatome aufgenommen werden, so dass sich auch dieses Strukturmodell gegenüber der ursprünglich bestimmten Struktur von $\frac{3}{2}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ als eindeutig schlechtere Alternative darstellt. Die Plausibilität der Struktur von $\frac{3}{2}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ kann folglich nicht nur durch den Vergleich mit anderen literaturbekannten Verbindungen, sondern auch durch Überprüfung alternativer Strukturmodelle belegt werden.

3.1.3. Thermische Eigenschaften

Die Reaktion von Barium mit 2.5 Äquivalenten Imidazol wurde mittels simultaner DTA/TG mit einem Gerät der Fa. NETZSCH, Typ *STA 409*, verfolgt (Abb. 53): 14.0 mg Ba und 17.3 mg ImH wurden bei einer Heizrate von 5 °C/min von 20 °C auf 800 °C im konstanten Ar/N₂-Strom von 20 ml/min erhitzt.

Das scharfe endotherme Signal (1) bei 90 °C zeigt den Schmelzpunkt von Imidazol an. Die exothermen Signale (2) und (3) resultieren aus der Bildung von $\frac{3}{2}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ über $\frac{1}{2}[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ in zwei Reaktionsschritten. Wie in Abbildung 53 dargestellt erkennt man bei der Bestimmung der *onset*-Punkte der Signale (2) und (3), dass diese sehr nah beieinander, in einem Bereich um 140 °C, liegen. Dies kann dahingehend interpretiert werden, dass $\frac{3}{2}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ bereits bei Temperaturen entsteht, die nur wenig über den zur Bildung von $\frac{1}{2}[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ benötigten Temperaturen liegen. Der Befund bestärkt die von ZURAWSKI aufgrund von Beobachtung der Reaktion von Barium mit Imidazol im Glasofen geäußerte Vermutung, dass die alleinige Bildung von $\frac{1}{2}[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ nur in einem sehr engen Temperaturbereich möglich ist [43]. Das endotherme Signal (4) bei 225 °C kann der Verdampfung überschüssigen Imidazols zugewiesen werden und wird

von einem Verlust von 28 % der Probenmasse begleitet. Entsprechend 1.25 Äquivalenten Imidazol bedeutet dies in Bezug auf die in diesem Ansatz verwendete Menge Barium eine Ausbeute von 63 % unter diesen speziellen Reaktionsbedingungen. Die von einem weiteren Masseverlust begleiteten endothermen Signale (5) und (6) bei 500 und 660 °C zeigen die Zersetzung des Netzwerks an.

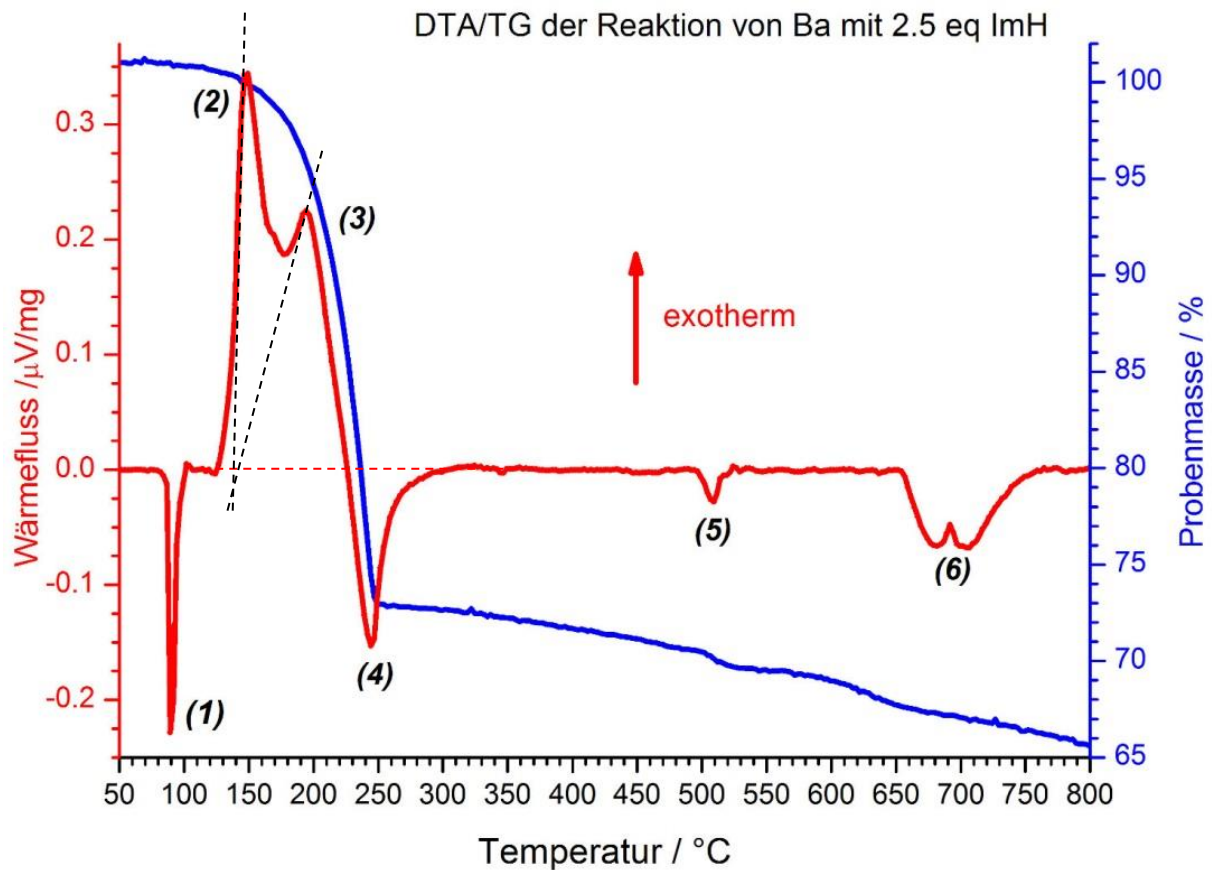


Abbildung 53: Simultane DTA/TG Untersuchung der Reaktion von 14.0 mg Ba mit 17.3 mg Imidazol. Das DTA-Signal ist rot, das TG-Signal blau dargestellt. Die als schwarze, gestrichelte Linien eingezeichneten Tangenten an die Wendepunkte der DTA-Kurve dienen zur Bestimmung der onset-Punkte der Signale (2) und (3).

3.2. Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften der Mischkristallreihe $\frac{3}{\infty}[\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ($x = 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2$)

3.2.1. Verwendung der Hydride BaH_2 und EuH_2 als Edukte in der Imidazolatsynthese und pulverdiffraktometrische Charakterisierung Reaktionsprodukte

Im Rahmen einer Kooperation mit PD DR. H. KOHLMANN wurden unserem Arbeitskreis Proben des Erdalkalimetallhydrids BaH_2 , sowie des Europiumhydrids EuH_2 zur Verfügung gestellt, um diese als Edukte in der solvensfreien Schmelzsynthese von Koordinationspolymeren und MOFs einzusetzen. Unter anderem sollte untersucht werden, ob sich durch einfache mechanische Vermengung des Erdalkalimetallhydrides mit Europiumhydrid im Achatmörser geeignete Eduktspezies zur Synthese Eu-dotierter Bariumimidazolate herstellen lassen. Dies würde neben den bereits erfolgreich angewendeten Methoden des Lösens der Metalle in flüssigem Ammoniak [38] sowie der mechanischen Vermengung der Metallpulver [44] eine weitere Möglichkeit zur Vororganisation der metallhaltigen Spezies bei der Synthese co-dotierter Erdalkalikoordinationspolymere schaffen. Zunächst sollte jedoch geklärt werden, ob die Verwendung der Hydride als Edukte in der Imidazolatsynthese zur Bildung anderer Produkte als die Synthese ausgehend von den Metallen führt.

Die Hydride wurden mit Imidazol bei 95 °C zu Reaktion gebracht. Unter diesen Bedingungen beobachtet man bei Verwendung der elementaren Metalle als Edukte die Bildung von $\frac{2}{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ und $\frac{3}{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ [38, 44]. In beiden Systemen tritt die Reaktion dabei kurz nach Erreichen des Schmelzpunktes von Imidazol (90-91 °C) ein. Durch pulverdiffraktometrische Charakterisierung und Vergleich mit den simulierten Diffraktogrammen von $\frac{2}{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ und $\frac{3}{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ (siehe Abb. 54) konnte bestätigt werden, dass unter diesen Bedingungen bei Verwendung der Hydride die gleichen Verbindungen wie bei der Verwendung der elementaren Metalle entstehen.

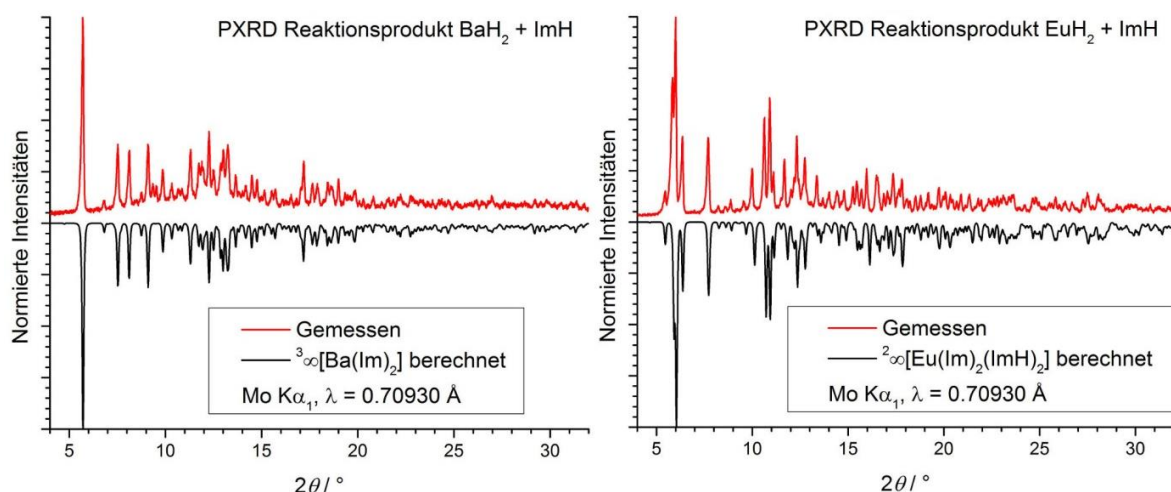
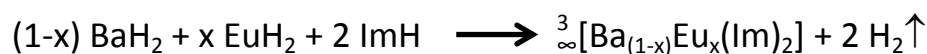


Abbildung 54: Die Pulverdiffraktogramme der Reaktionsprodukte der Umsetzungen der Hydride BaH_2 und EuH_2 mit Imidazol. Die gemessenen Diffraktogramme sind rot, die berechneten Diffraktogramme schwarz dargestellt.

3.2.2. Synthese

Zur Synthese der co-dotierten Verbindungen $\overset{3}{\infty}[\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ wurden BaH_2 und EuH_2 im entsprechenden Stoffmengenverhältnis mit Imidazol zur Reaktion gebracht (siehe Schema 12).



Schema 12: Bildung von $\overset{3}{\infty}[\text{Ba}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$, $x = 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2$

Die Synthesebedingungen orientieren sich dabei an den Erkenntnissen aus den thermischen Analysen der Reaktion von Barium mit Imidazol (siehe Kap. 3.1.3) und den thermischen Eigenschaften des Europiumimidazولات $\overset{2}{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ [38, 43]. Während sich das Bariumimidazolat $\overset{3}{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ direkt durch Reaktion des Metalls bzw. des Metallhydrids mit Imidazol bildet, beobachtet man bei der Reaktion von Europium, bzw. Europiumhydrid, mit Imidazol zunächst die Bildung von $\overset{2}{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$, welches sich erst ab einer Temperatur von 160 °C in $\overset{3}{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ umwandelt [38, 43]. Um das Risiko zu minimieren, dass es bei gleichzeitiger Reaktion von Barium- und Europiumhydrid mit Imidazol zu einer Phasenseparation und der Bildung zweier unterschiedlicher Produkte kommt, wurde entschieden die Reaktionen zur Synthese der co-dotierten Verbindungen $\overset{3}{\infty}[\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ohne Aufheizphase direkt bei 200 °C zu starten. Bei dieser

Temperatur liegen in beiden Systemen Verbindungen der Zusammensetzung $\infty_3[M(\text{Im})_2]$, $M = \text{Ba}, \text{Eu}$, vor, die zwar nicht isotyp sind, aber, wie anhand Abbildung 55 ersichtlich, strukturelle Ähnlichkeiten aufweisen.

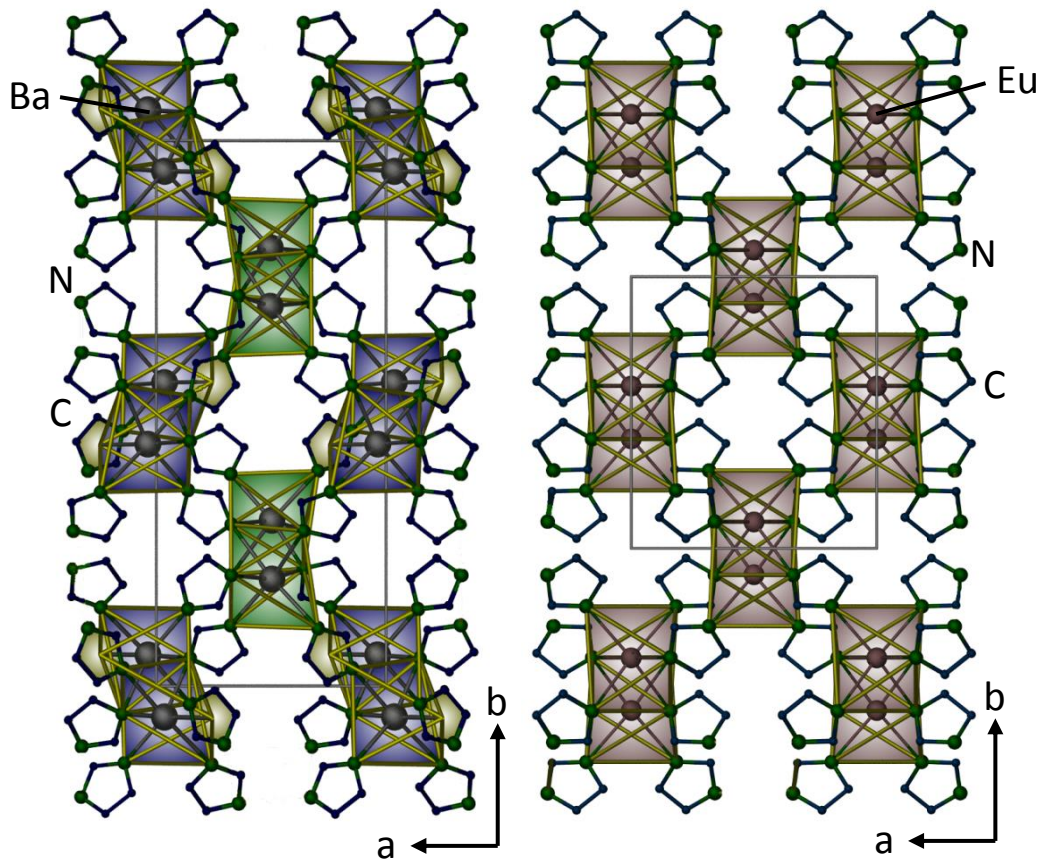


Abbildung 55: Vergleich der Strukturen von $\infty_3[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ (links) und $\infty_3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (rechts). Die große Ähnlichkeit der Strukturen wird durch den Blick entlang $[001]$ deutlich.

Die photolumineszenzspektroskopische und pulverdiffraktometrische Untersuchung der Produkte bestätigte das ausschließliche Vorliegen der co-dotierten Phasen. In den Pulverdiffraktogrammen der co-dotierten Verbindungen sind erst bei der Verbindung mit dem höchsten Dotierungsgrad von 20 % erste Anzeichen einer beginnenden Phasenseparation zu beobachten (siehe Kap. 3.2.3). In den Photolumineszenzspektren zeigt sich kein Hinweis auf das Vorliegen der reinen Eu-Verbindung (siehe Kap. 3.2.5), die ein, gegenüber den Verbindungen mit Eu-dotiertem Ba-Wirtsgitter, deutlich blauverschobenes Emissionsmaximum aufweist [38]. Die Verbindungen der formalen Zusammensetzung $\infty_3[\text{Ba}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ zeigen bei Anregung mit ultraviolettem Licht intensive gelbe Lumineszenz.

3.2.3. Strukturelle Charakterisierung

Die erhaltenen Produkte wurden pulverdiffraktometrisch untersucht. Dabei ergab sich strukturelle Übereinstimmung der Eu-dotierten Verbindungen der formalen Zusammensetzungen $\frac{3}{8}[\text{Ba}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ (**19** – **23**), $x = 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2$, mit der undotierten Ausgangsverbindung $\frac{3}{8}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$, bis einschließlich zu einem Eu Gehalt von 20 % (siehe Abb. 56). Im Diffraktogramm der Verbindung mit der formalen Zusammensetzung $\frac{3}{8}[\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{Im})_2]$ können zwar anhand von Reflexaufspaltungen und –verbreiterungen erste Anzeichen für Phasenseparation festgestellt werden, der Vergleich mit simulierten Diffraktogrammen von $\frac{3}{8}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ und $\frac{2}{3}[\text{Eu}(\text{ImH})_2(\text{Im})_2]$ zeigt jedoch, dass es nicht zur Bildung einer entsprechenden Fremdphase gekommen ist. Im Bereich der Hauptreflexe der beiden Eu-Imidazolate treten im Diffraktogramm von $\frac{3}{8}[\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{Im})_2]$ keine zusätzlichen Reflexe auf, weshalb das Vorliegen pulverdiffraktometrisch fassbarer Mengen von $\frac{3}{8}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ und $\frac{2}{3}[\text{Eu}(\text{ImH})_2(\text{Im})_2]$ ausgeschlossen werden kann. Die in Kapitel 3.2.4 beschriebenen rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen, sowie die in Kapitel 3.2.5 beschriebene Analyse der photolumineszenzspektroskopischen Eigenschaften ergaben ebenfalls keine Hinweise auf das Vorliegen von $\frac{3}{8}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$. Die Phasenreinheit der co-dotierten Verbindungen der Zusammensetzung $\frac{3}{8}[\text{Ba}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ kann folglich als erwiesen angesehen werden.

3.2.4. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung

Um quantitativ zu erfassen in welchem Maße Eu^{2+} -Ionen auf den Ba^{2+} -Positionen des $\frac{3}{8}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ -Wirtsgitters akzeptiert werden, wurde eine Probe der formalen Zusammensetzung $\frac{3}{8}[\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{Im})_2]$ beispielhaft mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und elektronendispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von G. SEXTL am Fraunhofer ISC untersucht. Das Gesamtverhältnis von Ba:Eu von 4:1 wurde dabei bestätigt, es zeigen sich jedoch Abweichungen von diesem Verhältnis abhängig von der Größe der analysierten Partikel. Größere Kristallite von 10 – 400 μm weisen mit einem abweichenden Ba-Eu-Verhältnis von bis zu 8.7 : 1 einen höheren Barium- und niedrigeren Europiumanteil auf, während kleinere Kristallite von 50

nm – 10 µm ein Ba-Eu-Verhältnis von bis zu 3.6 : 1, also einen im Vergleich zur Einwaage leicht erhöhten Eu-Gehalt, aufweisen (Siehe Abb. 57).

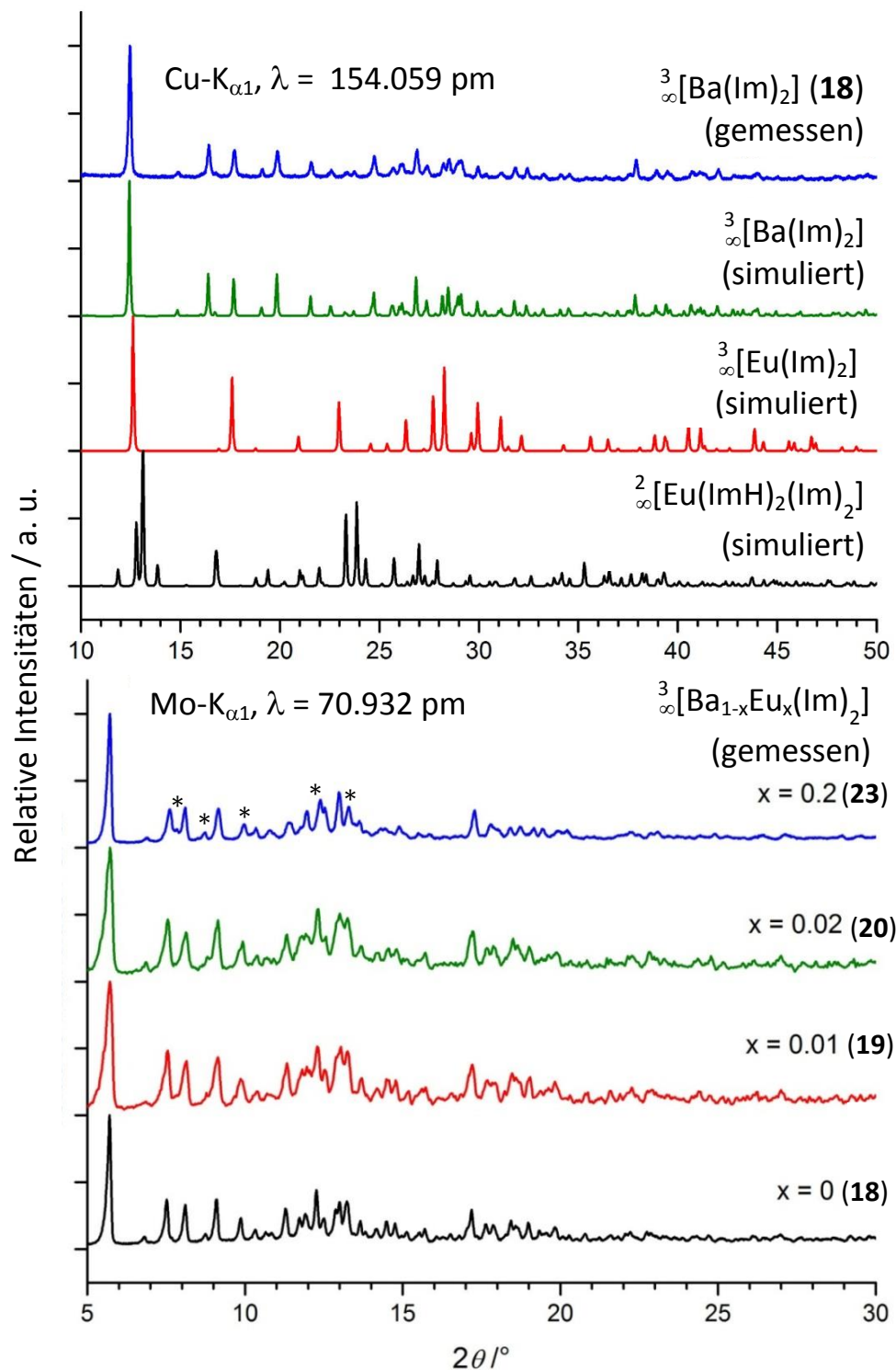


Abbildung 56: oben: Vergleich der simulierten Pulverdiffraktogramme von ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$, ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{ImH})_2(\text{Im})_2]$ und ${}^3_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ (18) mit einem gemessenen Diffraktogramm von ${}^3_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$; unten: gemessene Pulverdiffraktogramme der Verbindungen ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ($x = 0.01, 0.02, 0.2$) (19, 20, 23) und ${}^3_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$, die Diffraktogramme der Verbindungen mit 5 % und 10 % Eu-Gehalt sind aufgrund der schlechten Kristallinität der untersuchten Proben nicht abgebildet, Sternchen kennzeichnen aufgesplante Reflexlagen in ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{Im})_2]$.

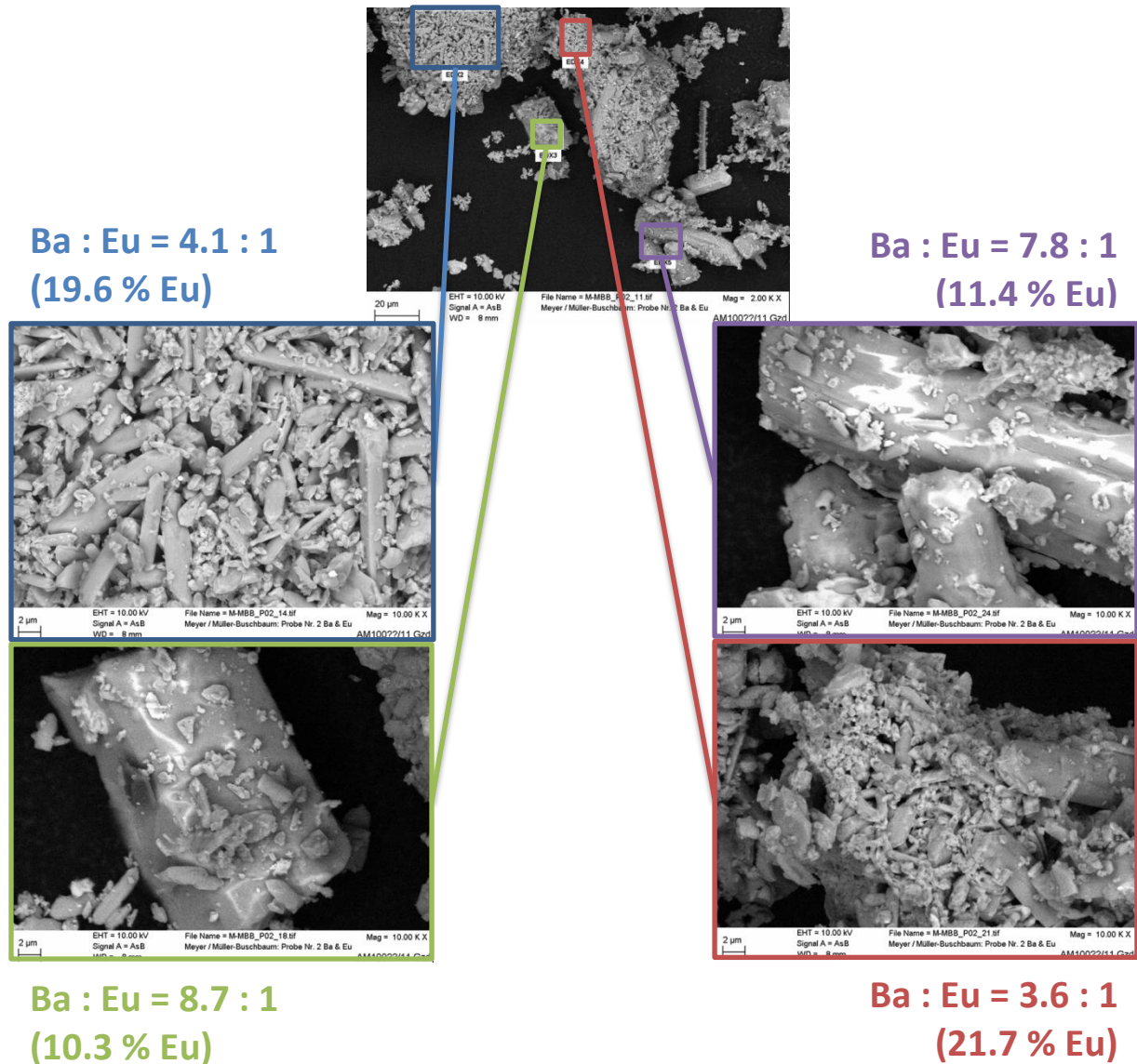


Abbildung 57: REM-Aufnahme von $\infty_3[\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{Im})_2]$ (**23**) und Ergebnisse der EDX-Untersuchungen. Während bei kleineren Partikel ein leicht erhöhter Eu-Gehaltin Bezug auf die Gesamtmenge von Ba und Eu von bis zu 22 % festgestellt wird, liegt der Eu-Gehalt des Metallanteils in den größeren Partikeln teilweise bei nur 10 %.

Die Ursache für die ungleichmäßige Verteilung der Metallgehalte ist dabei in der Art und Weise der Vororganisation der metallhaltigen Eduktspezies, also den beiden Hydriden zu suchen. Diese werden, wie in Kap. 3.2.2 beschrieben, zur Synthese von Verbindungen der Mischkristallreihe $\infty_3[\text{Ba}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$, per Hand im Achatmörser zu einem feinen Pulver zermahlen. Diese Art der Homogenisierung führt nicht zu einer gleichmäßigen Verteilung der Metalle auf atomarer Ebene, sondern schafft nur ein Gemenge ionenreiner Partikel von EuH_2 und BaH_2 . Diese bilden dann die Startpunkte der Reaktion. Die Bildung der MOFs $\infty_3[\text{Ba}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ erfolgt also zunächst in Form von Partikeln mit stark erhöhtem Ba-Gehalt auf der einen, und Partikeln mit stark erhöhtem Eu-Gehalt auf der anderen Seite. Der Konzentrationsgradient zwischen bariumreichen und europium-

reichen Bereichen wird dann im Laufe der Reaktion über Migration der Kationen ausgeglichen. Wie die orts aufgelösten EDX-Untersuchungen zeigen, wird über diesen Prozess allerdings keine gleichmäßige Verteilung der Kationen erreicht. Die Partikelgrößen der Eu-reichen und der Ba-reichen Bestandteile lassen darüberhinaus den Schluss zu, dass sich der Einbau von Eu^{2+} -Kationen in das $\frac{3}{2}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ -Wirtsgitter negativ auf das Wachstum der Kristallite auswirkt, da die Partikel mit höheren Eu-Gehalten deutlich kleiner sind als die bariumreichen Partikel. Partikel, welche ausschließlich eines der beiden Metalle enthalten konnten im Rahmen der an $\frac{3}{2}[\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{Im})_2]$ durchgeführten orts aufgelösten EDX-Untersuchungen nicht beobachtet werden. Folglich wird bestätigt, dass keine Phasenseparation stattgefunden hat und die Verbindungen der isotypen Reihe auch bei dem höchsten im Rahmen dieser Untersuchungen realisierten Europiumgehalt von 20 % noch korrekt durch die Formel $\frac{3}{2}[\text{Ba}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ beschrieben werden.

3.2.5. Photolumineszenzeigenschaften

Die Dotierung der selbst nicht lumineszierenden Verbindung $\frac{3}{2}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ (**18**) mit Eu^{2+} -Ionen ergibt lumineszierende Verbindungen der Zusammensetzung $\frac{3}{2}[\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ (**19 – 23**, $x = 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2$) die bei Anregung mit ultraviolettem Licht eine intensive gelbe Emission zeigen (siehe Abb. 58). Das Absorptions- und Emissionsverhalten dieser Verbindungen wurde photolumineszenzspektroskopisch untersucht. Zudem fand eine Bestimmung der Quantenausbeute von Proben mit 1, 2 und 5 % Eu-Gehalt statt. Aufgrund des relativ großen, für diese Messungen benötigten Probenvolumens und der sehr begrenzten Menge zur Verfügung stehendem EuH_2 konnte diese Untersuchung an Proben mit höheren Eu-Gehalten nicht durchgeführt werden.

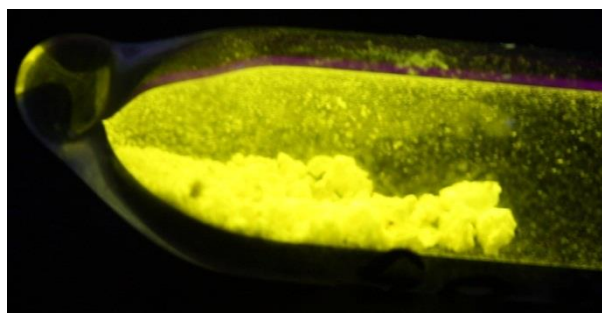


Abbildung 58: Die intensive gelbe Lumineszenz von $\frac{3}{2}[\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{Im})_2]$ bei Anregung mit ultraviolettem Licht

Die gelbe Emission hat ihren Ursprung in den $t_{2g} 4f^6 5d^1 \rightarrow {}^8S_{7/2} 4f^7$ Übergängen von Eu^{2+} . Im Unterschied zu den $4f-4f$ -Übergängen in Eu^{3+} sind diese nicht paritätsverboten [45b, c)]. Die Übergänge besitzen eine höhere Wahrscheinlichkeit und finden infolgedessen häufiger statt was sich in einer stärkeren Intensität der zugehörigen Emission äußert. Durch die Beteiligung der $5d$ -Niveaus sind die Übergänge im Unterschied zu den Linienbanden der $4f-4f$ -Übergänge in Eu^{3+} verbreitert. Da die kernnahen f -Orbitale in Eu^{3+} durch die außen liegenden $5s$ -, $5p$ - und $5d$ -Orbitale abgeschirmt werden ändert sich der Gleichgewichtsabstand beim Übergang vom Grund- zum angeregten Zustand kaum, die Schwingungsankopplung nachdem Franck-Condon-Prinzip ist sehr klein und die Linien in den Spektren sind sehr schmal [123, 45e)]. Bei Beteiligung der weiter außen liegenden $5d$ -Orbitale ist dies nicht der Fall, Grund- und angeregte Zustände variieren als Funktion des Elektron-Kern-Abstandes und unterscheiden sich deshalb in den Gleichgewichtsabständen, die Schwingungsankopplung ist damit größer. Für Eu^{2+} werden deswegen breitbandige Übergänge beobachtet [45e), f)]. Die Lage des Maximums eines solchen Übergangs ist dabei von der Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand abhängig. Da die Lage der d -Niveaus aufgrund der energetischen Aufspaltung im Ligandenfeld stark von der chemischen Umgebung abhängig ist, haben Art und Anordnung der anionischen Liganden um das Lumineszenzzentrum einen starken Einfluss auf die Lage des Emissionsmaximums, genauso wie der Abstand zwischen dem Kation und den Liganden. Kleinere Abstände zwischen Lanthanidion und Ligand führen dabei zu einer größeren Kristallfeldaufspaltung, somit zu einem energetischen Absinken des niedrigsten $5d$ -Zustandes und einer geringeren Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand, was schlussendlich zur Beobachtung einer längerwelligen Absorption bzw. Emission in den entsprechenden Photolumineszenzspektren führt.

Das Maximum der Emission bewegt sich innerhalb der Reihe der Verbindungen **19** – **23** im Bereich von 557 nm für **19** mit 1% Eu-Co-dotierung bis 561 nm für **23** mit 20 % Eu-Anteil. Der Unterschied in der Koordination der Metallkationen zwischen $\frac{3}{2}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ und $\frac{3}{2}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ sowie der unterschiedliche Ionenradius von Eu^{2+} und Ba^{2+} sind aus oben genannten Gründen verantwortlich für die bathochrome Verschiebung der Emission von $\frac{3}{2}[\text{Sr}(\text{Im})_2]:\text{Eu}^{2+}$ (grün, Maximum bei 510 nm, [38]) zu $\frac{3}{2}[\text{Ba}(\text{Im})_2]:\text{Eu}^{2+}$ (gelb).

Eine Anregung des dichten MOFs ist sowohl durch direkte $4f-5d$ Eu^{2+} -Anregung, als auch durch Anregung des Imidazolatliganden, gefolgt von einem Energietransfer auf das Metallzentrum möglich. Somit ist $\text{}^3[\text{Ba}(\text{Im})_2]:\text{Eu}^{2+}$ ebenfalls ein Beispiel für eine Reihe von Verbindungen, die einen Antenneneffekt über Ligand-zu-Metall-Energietransfer aufweisen [124]. Die Anregungsspektren zeigen zwei große und eine kleine Anregungsbande. Die Bande bei 365 nm kann einer kombinierten Anregung des Imidazolatliganden sowie der $4f-5d$ Anregung des Europiums zugewiesen werden. Die darunterliegende Anregungsbande hat ihr Maximum bei 250 nm welches als Singulett $S_0 \rightarrow S_1$ Übergang des Liganden identifiziert werden kann [125]. Die dritte und schwächere Anregungsbande kann ausschließlich Eu^{2+} zugewiesen werden, da sie an Intensität mit steigendem Europiumgehalt des Netzwerkes zunimmt (siehe Abb. 59).

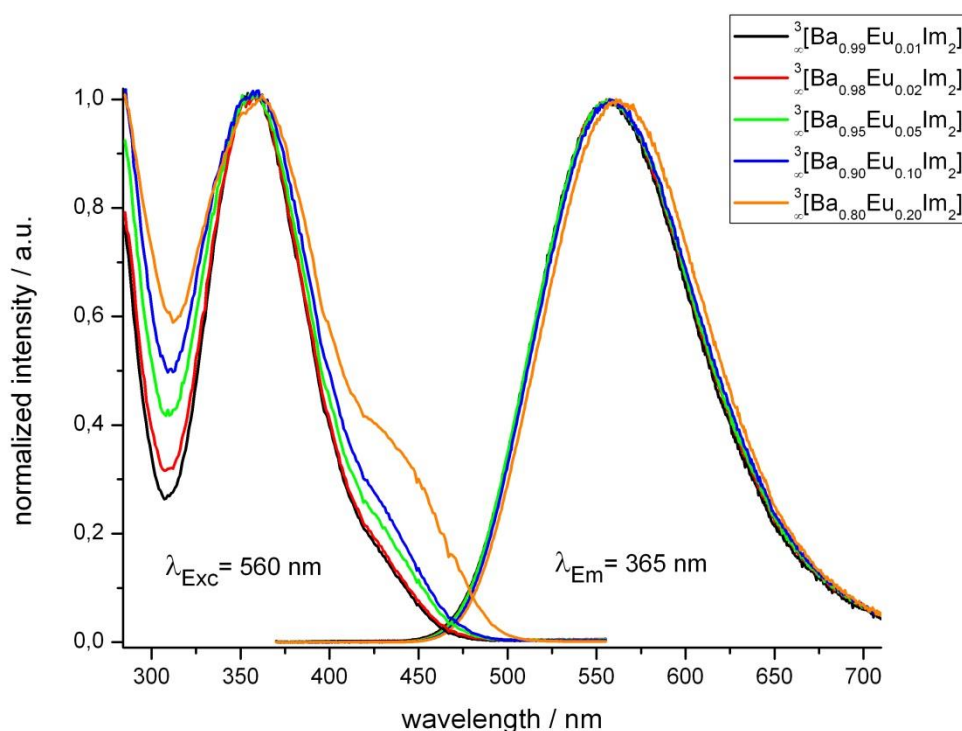


Abbildung 59: Anregungs- und Emissionsspektren von $\text{}^3[\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$. Die Anregungsspektren wurden bei einer Emissionswellenlänge von 560 nm, die Emissionsspektren bei einer Anregungswellenlänge von 365 nm aufgenommen.

Um die Effizienz des Lumineszenzprozesses zu quantifizieren wurde für **19**, **20** und **21**, mit formalen Eu-Gehalten von 1 %, 2% und 5 %, die Quantenausbeute absolut und gegen einen Standardphosphor mit bekannter Quantenausbeute ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu},\text{Mn}$) bestimmt. Die Messungen erfolgten in der Arbeitsgruppe von C. FELDMANN in Karlsruhe. Für die Messung wurde ein HORIBA YBON JOVIN *Fluorolog 3* verwendet, welches zusätzlich

mit einer Ulbrichtkugel ausgestattet ist. Die Quantenausbeute reicht von 0.28(1) bis 0.32(1) mit einem Maximum für einen Europiumgehalt von 2 % (20, siehe Tab. 13). Sie variiert somit in Abhängigkeit vom Europiumgehalt innerhalb des untersuchten Bereichs geringer, als dies für ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]:\text{Eu}^{2+}$ der Fall ist, wobei die gemessene Quantenausbeute deutlich geringer als bei zweitgenannter Verbindung ist. Ein Grund für die geringere Abhängigkeit der Quantenausbeute vom Dotierungsgrad der co-dotierten Verbindungen ${}^3[\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ gegenüber ${}^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]:\text{Eu}^{2+}$ liegt in der in Kap. 3.2.4 beschriebenen inhomogenen Verteilung der Lumineszenzzentren. Strahlungslose Relaxation zwischen Eu^{2+} -Zentren wird durch Clusterbildung der Lumineszenzzentren begünstigt und Konzentrationsquenching tritt dadurch unabhängig vom Grad der Dotierung auf [45g)].

Tabelle 13: Die Ergebnisse der Quantenausbeutebestimmung der Verbindungen ${}^3[\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ($x = 0.01, 0.02, 0.05$).

Eu ²⁺ -Gehalt, x	0.01	0.02	0.05
max. Emission/ nm	560	560	560
($\lambda_{\text{exc.}}=365$ nm)			
CIE Farbpunkt			
x	0.417	0.414	0.419
y	0.556	0.556	0.555
absolute QY*) / %	28(1)	32(1)	30(1)
($\lambda_{\text{exc.}}=365$ nm)			
relative QY*) / %	25(1)	26(1)	25(1)
($\lambda_{\text{exc.}}=365$ nm)			

*) QY: *quantum yield*, Quantenausbeute

3.3. Strukturelle Charakterisierung weiterer Lanthanid- und Erdalkalimetall Imidazolate

3.3.1. Strukturelle Charakterisierung von ∞ [Yb(Im)₃]ImH

ZURAWSKI beschreibt in seiner Dissertation [43] die Struktur eines Ytterbiumimidazolates. Während in seiner Arbeit die Ergebnisse der Elementaranalyse, DTA/TG-Messungen und einer temperaturabhängigen pulverdiffraktometrischen Untersuchung dahingehend interpretiert werden, dass eine Verbindung der mutmaßlichen Zusammensetzung ∞ [Yb(Im)₃](ImH) vorliegt, bestätigen die von ZURAWSKI präsentierten Ergebnisse einer Strukturlösung dieses Materials anhand von Röntgenpulverbeugungsdaten lediglich die Struktur des ∞ [Yb(Im)₃]-Wirtsgitters. Zudem weist die zitierte Strukturlösung einige nicht plausible Orientierungen der Ligandringe auf. Aus diesen Gründen sollte eine kritische Neubetrachtung der Strukturlösung erfolgen. Durch die Verwendung des Programms *Materials Studio* sollte zudem ein besseres Strukturmodell erstellt werden. Auch sollte die Frage geklärt werden, ob eine sinnvolle Verfeinerung eines Strukturmodells, welches ein in das ∞ [Yb(Im)₃]-Wirtsgitter inkorporiertes neutrales Imidazolmolekül enthält, möglich ist, da die Diskussion des bisherigen Strukturmodells diese Frage offen lässt. Grundlage für die neue Strukturlösung bieten dabei die gleichen, wie auch von Zurawski verwendeten, Beugungsdaten [43].

Zur pulverdiffraktometrischen Analyse wurde eine Probe von ∞ [Yb(Im)₃]ImH im Achatmörser fein vermahlen, und in einer Glaskapillare von 0.1 mm Durchmesser mit Picein versiegelt. Die Datensammlung erfolgte mit einem STOE *Stadi P* Röntgenpulverdiffraktometer (Cu-K_{α1}-Strahlung, $\lambda = 154.059$ pm, Ge-111 Monochromator, Debye-Scherrer Geometrie) bei 297 K. Die Strukturanalyse mit dem Programm *Topas Academic* [61] orientierte sich an der in Teil B, Kapitel 3 beschriebenen Vorgehensweise. Die Indizierung des Diffraktogramms erfolgte anhand der Beugungsreflexe im 2θ -Bereich von 10 – 60° und ergab eine trigonale Zelle mit den Gitterparametern $a = 1937.29$ pm und $c = 1074.07$ pm. Die gefundenen Auslöschungsbedingungen wiesen auf die möglichen Raumgruppen $R\bar{3}$, $R\bar{3}$, $R32$, $R3m$ und $R\bar{3}m$ hin. Nach Zellverfeinerung und Intensitätsextraktion nach PAWLEY [70] erfolgte die Strukturlösung über *charge flipping* [72]. Die Validierung der anhand der Maxima der Elektronendichterverteilung bestimmten Atompositionen erfolgte über freie Verfeinerung der isotropen Auslenkungsparameter. Anhand der nach diesem Schritt verbleibenden Atome wurde in *Materials Studio* [68] ein

Strukturmodell erstellt. Die Imidazolanionen wurden in *Materials Studio* konstruiert und mit dem Modul *Forcite* über *force field*-Methoden geometrieoptimiert. Die fraktionellen Koordinaten der Imidazolanionen im Strukturmodell dienten zur Formulierung der *rigid bodies* in der folgenden Strukturverfeinerung. Das Strukturmodell wurde nach der Rietveld-Methode [71] mit *Topas Academic* [61] verfeinert. Die Beschreibung der Reflexprofile erfolgte über den Fundamentalparameteransatz. Eine erste Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte wie in ZURAWSKIS Arbeit in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $R3$. Die Verfeinerung der Struktur ist in dieser Raumgruppe an die Verwendung zusätzlicher Einschränkungen bezüglich der Verfeinerung der Lageparameter gebunden, da andernfalls nicht plausible Orientierungen und Positionen der Liganden auftreten. Ausgehend von den Ergebnissen der Indizierung des Diffraktogramms wurden weitere Strukturlösungen, -modellierungen und -verfeinerungen in den anderen möglichen Raumgruppen durchgeführt. Das hinsichtlich Gütefaktoren und Freiheit der Verfeinerung beste Ergebnis erhielt man schließlich in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $R\bar{3}$, in der außer den *rigid body constraints* zur Beschreibung der Imidazolanionen keine weiteren einschränkenden Parameter bezüglich der Verfeinerung der Lageparameter benötigt wurden. Die Integrität von Symmetrie und Geometrie der Struktur wurde zum Abschluss mit dem Programm *Platon* [81] überprüft, wobei sich keine Hinweise auf die Notwendigkeit einer erneuten Änderung der Raumgruppe ergaben.

Die Struktur des $\frac{1}{3}[\text{Yb}(\text{Im})_3]$ -Wirtsgitter konnte, wie gesagt, in der Raumgruppe $R\bar{3}$ beschrieben werden. Die zur Beschreibung der Imidazolanionen verwendeten *rigid body constraints* wurden anhand der Lageparameter der entsprechenden Atome aus dem in *Materials Studio* erstellten Strukturmodell definiert. Die Yb-Atome befinden sich in dieser Struktur auf speziellen Lagen entsprechend den Wyckoff-Positionen $3b$ und $9d$. Ihre Lageparameter wurden deswegen nicht verfeinert. Die Lageparameter der Leichtatome konnten durch Verfeinerung von Position und Orientierung der *rigid bodies* ohne weitere Einschränkungen verfeinert werden. Die thermischen Auslenkungsparameter der Nicht-Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert. Dabei wurden ein gemeinsamer Parameter für beide Yb- Atome, sowie ein Parameter für alle C- und N- Atome verfeinert. Die thermischen Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert. Die Ergebnisse der Verfeinerung und die kristallographischen Daten sind in Tabelle 14

zusammengefasst. Eine vollständige Tabelle der Lageparameter und der thermischen Auslenkungsparameter befindet sich im Anhang. Abbildung 60 zeigt das gemessene und berechnete Pulverdiffraktogramm von $\text{Yb}(\text{Im})_3$, sowie deren Differenzkurve. Die Struktur einer Nebenphase mit einem berechneten Masseanteil von 7.2 % konnte als zum $\text{Tb}(\text{Im})_3$ [24] isotype Modifikation von $\text{Yb}(\text{Im})_3$ beschrieben werden. Abbildung 61 zeigt die asymmetrische Einheit von $\text{Yb}(\text{Im})_3$ mit vervollständigten Koordinationssphären der Yb-Atome als Darstellung der isotropen thermischen Schwingungsparameter.

Tabelle 14: Kristallographischen Daten von $\text{Yb}(\text{Im})_3$. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Summenformel	$\text{YbC}_9\text{H}_9\text{N}_6$
Molare Masse / g mol^{-1}	374.2507
Kristallsystem, Raumgruppe	Trigonal, $R\bar{3}$
Gitterparameter /pm	a = 19.3931(5) b = 10.7457(4)
Zellvolumen / nm^{-3}	3500.0(2)
Z	12
Dichte / g cm^{-3}	2.1307(1)
μ / cm^{-1}	146.863(9)
Röntgenstrahlung	Cu $K_{\alpha 1}$ = 154.059 pm
Diffraktometer	STOE Stadi P
d-Werte	1.52874 – 9.69655
Datenpunkte	5015
Reflexe	48
Verfeinerte Parameter (Untergrund)	60 (24)
R_p	0.1241
wR_p	0.1603
R_{bragg}	0.0352
χ^2	1.034
Gew. Durbin-Watson	1.499

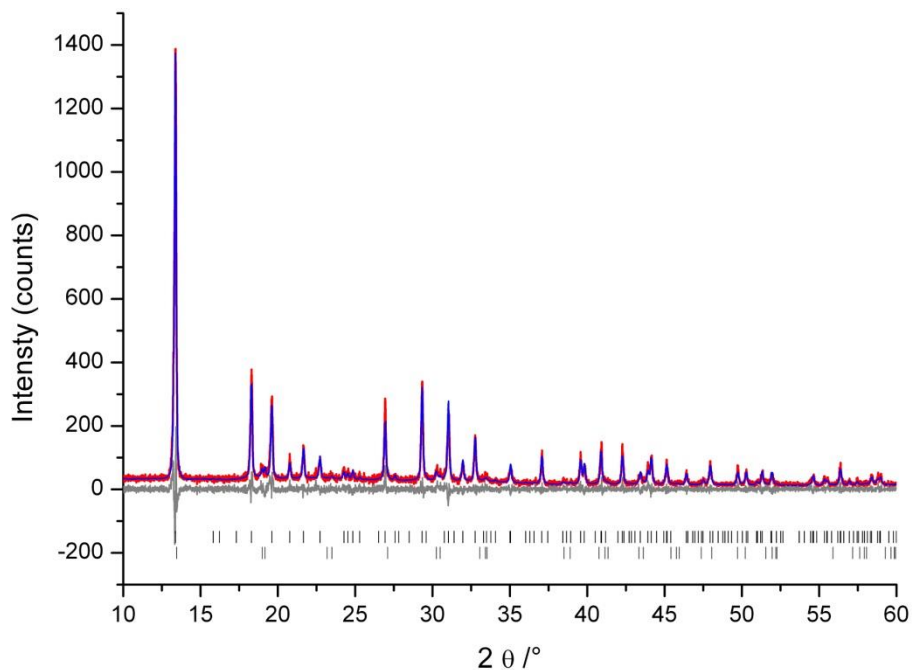


Abbildung 60: Gemessenes (rot) und berechnetes (blau) Pulverdiffraktogramm von ${}^3[\text{Yb}(\text{Im})_3]\text{ImH}$. Die Differenzkurve ist grau dargestellt. Schwarze Marker kennzeichnen mögliche Reflexpositionen der Hauptphase, graue Marker zeigen die möglichen Reflexlagen des als Nebenphase mit 7.2 % Massenanteil vorliegenden ${}^3[\text{Yb}(\text{Im})_3]$ in ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ -Struktur an.

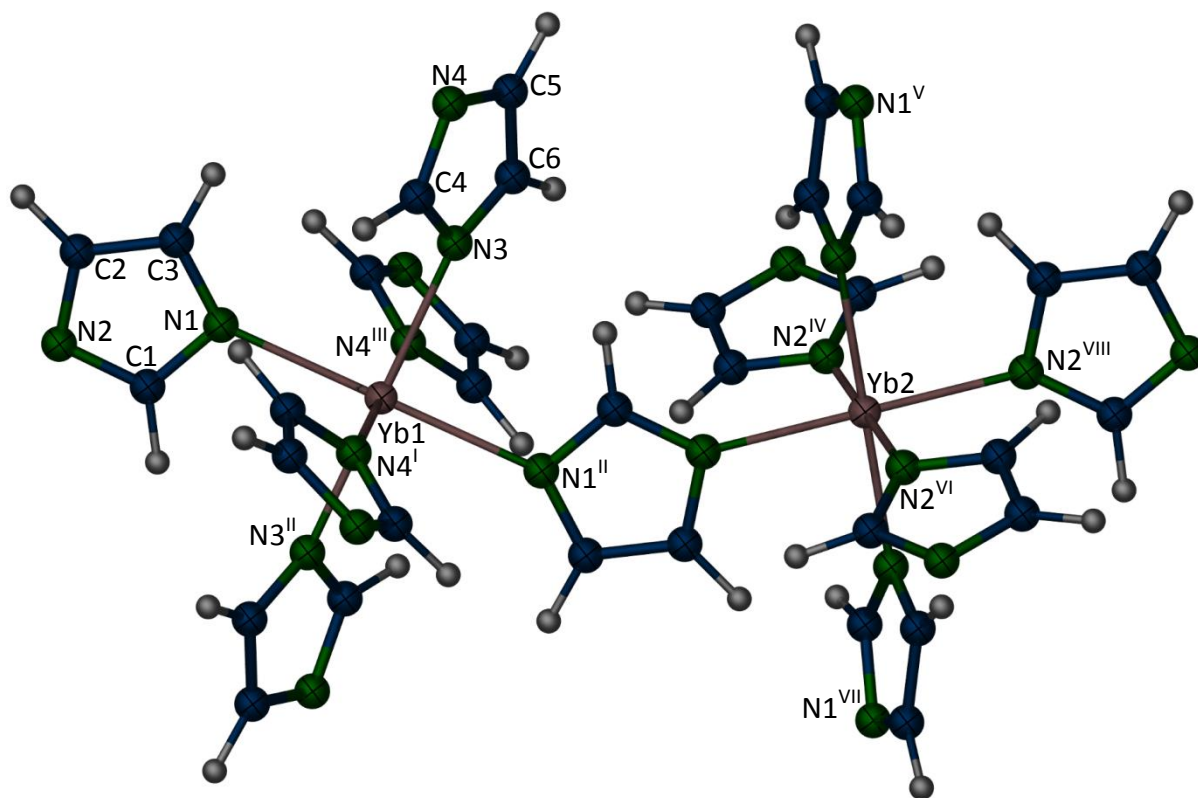


Abbildung 61: Die asymmetrische Einheit von ${}^3[\text{Yb}(\text{Im})_3]$ mit vervollständigten Koordinationssphären als Darstellung der isotropen thermischen Schwingungsparameter entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Symmetrioperationen: I: $y, -x+y, -z$; II: $2/3-x, 1/3-y, 1/3-z$; III: $2/3-y, 1/3+x-y, 1/3+z$; IV: $1/3-x+y, 2/3-x, 2/3+z$; V: $y-1/3, 1/3-x+y, 1/3-z$; VI: $x-y-1/3, x-2/3, 1/3-z$; VII: $1/3-y, x-y-1/3, 2/3+z$; VIII: $x-2/3, y-1/3, 2/3+z$.

Das verfeinerte Strukturmodell beschreibt ausschließlich die Struktur des $\infty^3[\text{Yb}(\text{Im})_3]$ -Wirtsgitters und bestätigt den von ZURAWSKI vorgestellten Strukturvorschlag. Die Yb-Atome weisen eine verzerrt oktaedrische Koordination durch sechs Stickstoffatome sechs unterschiedlicher Imidazolatliganden auf (siehe Abb. 62). Jeder der Liganden bildet eine $\mu\text{-}\kappa\text{N}:\kappa\text{N}'$ -Verknüpfung zu einem benachbarten Metallzentrum aus, so dass sich insgesamt ein Netzwerk aus in allen drei Raumrichtungen eckenverknüpften Oktaedern ausbildet (siehe Abb. 63). Die Yb-N-Abstände liegen im Bereich von 230(3) – 242(3) pm und stimmen gut mit anderen Yb-N-Abständen, z.B. in $\infty^3[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$ [104] mit 235 – 241 pm, überein. Die Verfeinerung in der höher symmetrischen Raumgruppe $R\bar{3}$ gestattet anders als im ursprünglichen Strukturmodell eine freie Verfeinerung der Lageparameter der Imidazolanionen und ist deswegen als deutlicher Fortschritt in der Strukturaufklärung dieses Materials zu sehen. Ausgewählte Atomabstände und Winkel sind in Tab. 15 aufgelistet.

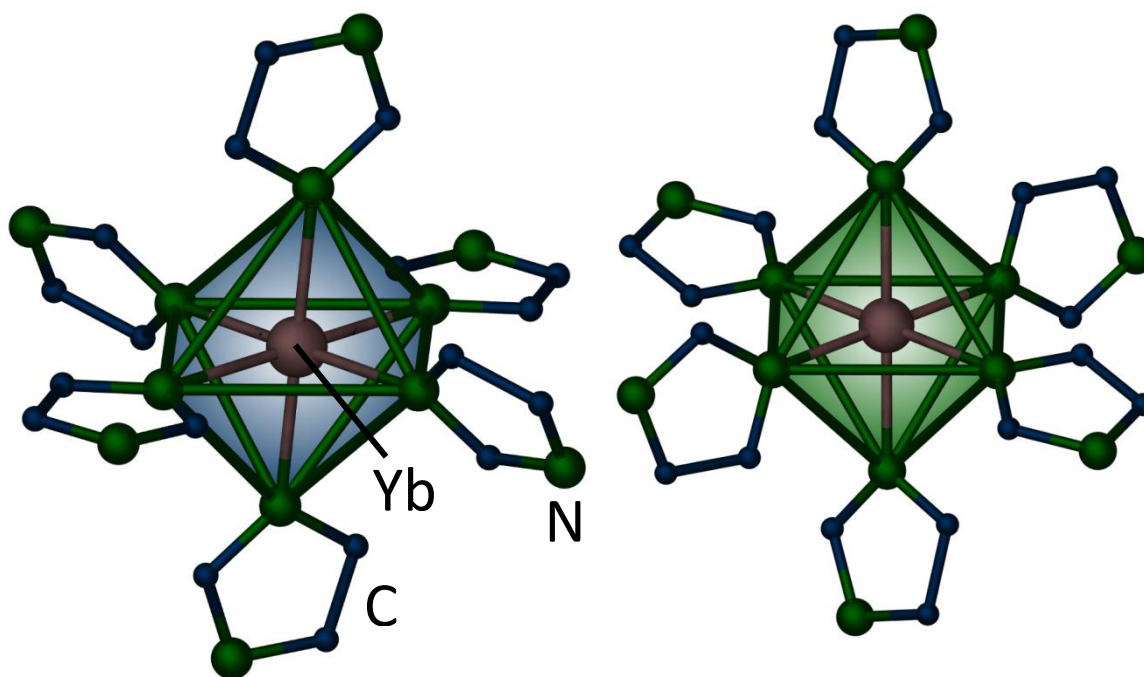


Abbildung 62: Die Koordinationspolyeder um Yb1 (links) und Yb2 (rechts) in $\infty^3[\text{Yb}(\text{Im})_3]$. Yb-Atome sind braun, N-Atome grün und C-Atome blau dargestellt. Auf die Darstellung von H-Atomen wurde zur besseren Übersichtlichkeit der Darstellung verzichtet, die Kanten der Polyeder stellen keine Bindungen dar.

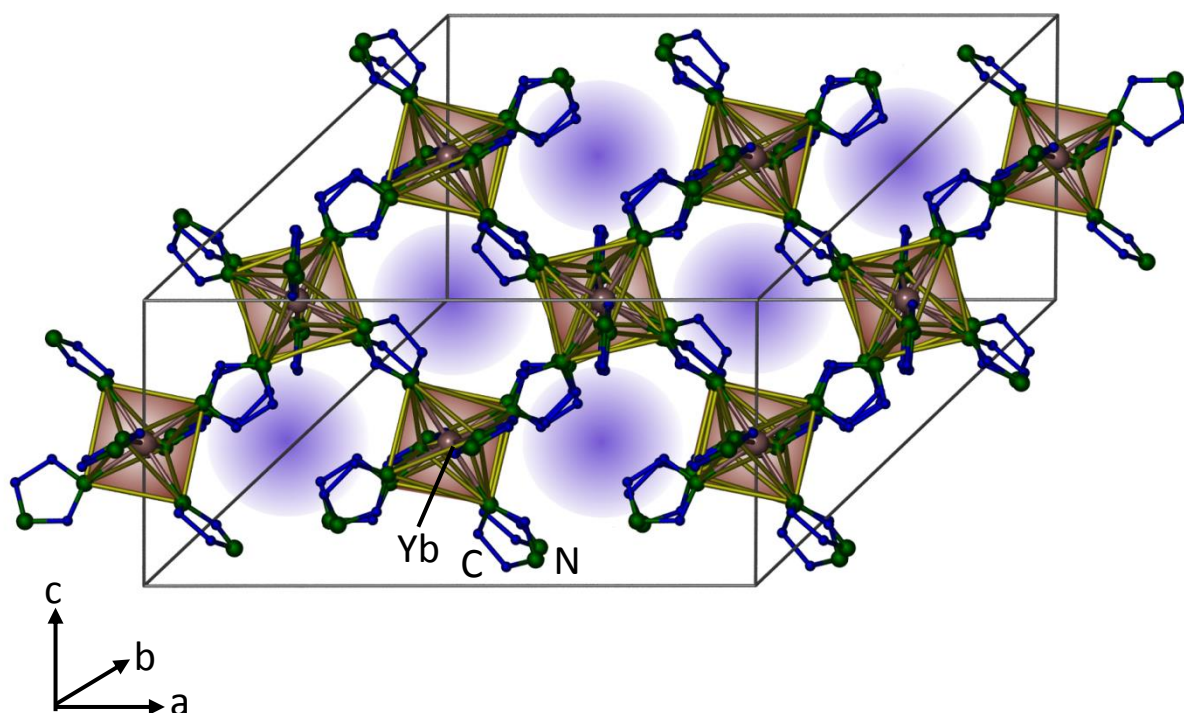


Abbildung 63: Die Struktur des $\overset{3}{\infty}$ [Yb(Im) $_3$]-Wirtsgitters. Die violett hinterlegten Hohlräume in der Struktur würden ausreichend Platz für die Einlagerung neutraler Imidazolmoleküle bieten. Yb-Atome sind braun, N-Atome grün und C-Atome blau dargestellt. H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit der Darstellung nicht abgebildet. Die Kanten der Polyeder stellen keine Bindungen dar.

Tabelle 15: Ausgewählte Abstände und Winkel zwischen den Atomen von $\overset{3}{\infty}$ [Yb(Im) $_3$]. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atome	Abstände / pm	Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
Yb1 – N1 ^{0,II}	242(3)	N1 – Yb1 – N3	91(3)	N2 ^{II} – Yb2 – N2 ^{IV,V}	91.4(5)
Yb1 – N3 ^{0,II}	240(14)	N1 – Yb1 – N3 ^{II}	89(3)	N2 ^{II} – Yb2 – N2 ^{VI,VII}	88.6(5)
Yb1 – N4 ^{I,III}	240(13)	N1 – Yb1 – N4 ^{III}	90(3)	N2 ^{II} – Yb2 – N2 ^{VIII}	180
		N1 – Yb1 – N4 ^I	90(3)		
Yb2 – N2 ^{II,IV,V,VI,VII,VIII}	230(3)	N1 – Yb1 – N1 ^{II}	180		

Symmetrioperationen: I: $y, -x+y, -z$; II: $2/3-x, 1/3-y, 1/3-z$; III: $2/3-y, 1/3+x-y, 1/3+z$; IV: $1/3-x+y, 2/3-x, 2/3+z$; V: $y-1/3, 1/3-x+y, 1/3-z$; VI: $x-y-1/3, x-2/3, 1/3-z$; VII: $1/3-y, x-y-1/3, 2/3+z$; VIII: $x-2/3, y-1/3, 2/3+z$.

Ein weiterer wichtiger Punkt, der im Zuge der Neubetrachtung der Struktur von $\overset{3}{\infty}$ [Yb(Im) $_3$]ImH erörtert werden sollte, ist die Frage, ob das $\overset{3}{\infty}$ [Yb(Im) $_3$]-Wirtsgitter die Einlagerung von neutralen Imidazolmolekülen gestattet, wie sie anhand der elementaranalytischen Daten, DTA/TG-Untersuchungen und temperaturabhängiger pulverdiffraktometrischer Untersuchungen postuliert wurde [43]. Der Versuch dieses Postulat durch ein entsprechend modifiziertes Strukturmodell zu überprüfen stellt sich jedoch

als problematisch dar. Da sich die Zentren der Hohlräume auf einer speziellen Lage (Wyckoff-Position 3a) befinden, ist die auf diesen Positionen vorliegende Symmetrie nicht mit der Symmetrie des Imidazolmoleküls vereinbar. Bei der Positionierung eines Imidazolmoleküls in den Hohlräumen kommt es in egal welcher Orientierung des Moleküls stets zu einer symmetriebedingten Vervielfachung von Atompositionen die zu physikalisch nicht sinnvollen, da zu kurzen, Atomabständen führt. Beim Versuch dieses Problem durch Strukturmodellierung in einer niedersymmetrischen Raumgruppe zu lösen, stellte sich heraus, dass erst in der triklinen Raumgruppe $P1$ keine symmetriebedingten Probleme mehr auftreten. Die Struktur lässt sich in dieser Raumgruppe verfeinern, ein sinnvoller Vergleich mit der in $R\bar{3}$ verfeinerten Struktur des Wirtsgitters ist jedoch nicht mehr möglich. Die Verfeinerungen divergieren hinsichtlich der Anzahl der verfeinerbaren Parameter zu stark, als dass ein Vergleich der Gütefaktoren darüber Auskunft geben könnte, welches Strukturmodell die tatsächliche Struktur des Materials besser beschreibt. Eine Strukturverfeinerung, welche die Struktur des $\mathbb{3}[\text{Yb}(\text{Im})_3]$ -Wirtsgitters unverändert ließ und ausschließlich eine eingeschränkte Verfeinerung von Position und Orientierung der Imidazolmoleküle zuließ, ergab für die Verfeinerung dieser Parameter Standardabweichungen, die einem Vielfachen des Wertebereichs entsprachen und ist deswegen als nicht sinnvoll anzusehen. Anhand des Versuchs der Strukturverfeinerung von $\mathbb{3}[\text{Yb}(\text{Im})_3]\text{ImH}$ in der Raumgruppe $P1$ kann lediglich festgestellt werden, dass Imidazolmoleküle in die Struktur des Wirtsgitters formal aufgenommen werden können, ohne dass zwischen Imidazolmolekülen und den Atomen des Wirtsgitters zu kurze Atomabstände auftreten.

Um dennoch Aufschluss darüber zu erhalten, ob die Aufnahme eines Gastmoleküls eine Verbesserung des Strukturmodells darstellt, wurde anstelle eines Imidazolmoleküls ein sechsgliedriger planarer Ring aus Kohlenstoffatomen, vergleichbar dem Kohlenstoffgerüst eines Benzolrings, gewählt um die Einlagerung eines Moleküls in den Hohlraum zu simulieren. In vertretbarer Näherung stellt dies die Einlagerung eines statistisch fehlgeordneten Imidazolmoleküls in die Hohlräume der Struktur dar und ein sinnvoller Vergleich der Ergebnisse der Strukturverfeinerung des Wirtsgitters, mit und ohne eingelagertem Imidazol, bei ansonsten gleichbleibenden Parametern wird möglich. Der Vergleich der Verfeinerungen des mit der Zusammensetzung $\mathbb{3}[\text{Yb}(\text{Im})_3]\text{C}_6$ beschriebenen Strukturmodells und des $\mathbb{3}[\text{Yb}(\text{Im})_3]$ -Wirtsgitters zeigt eine kleine, wenn auch sig-

nifikante Verbesserung aller Gütefaktoren für das Strukturmodell mit eingelagertem Gastmolekül. Insbesondere in Zusammenhang mit den bereits erwähnten Ergebnissen der elementaranalytischen Betrachtungen, der thermischen Analyse und der temperaturabhängigen pulverdiffraktometrischen Untersuchungen [43] ist die Tatsache, dass die Aufnahme eines Gastmoleküls in die Verfeinerung der Struktur des Wirtsgitters zu einer Verbesserung der Gütefaktoren der Verfeinerung führt ein weiteres Indiz dafür, dass das untersuchte Material mit der Zusammensetzung $\mathbb{3}[\text{Yb}(\text{Im})_3]\text{ImH}$ korrekt beschrieben wird.

3.3.2. Strukturelle Charakterisierung von $\mathbb{3}[\text{Sr}(\text{Im})_2]:\text{Ce}$

Beim Vergleich der von ZURAWSKI anhand Einkristallbeugungsdaten bestimmten Struktur des Europiumimidazolates $\mathbb{3}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ [38, 43] mit den experimentellen Pulverdiffraktogrammen der Bulksubstanzen konnte das systematische Auftreten von Reflexen beobachtet werden, welche nicht der Einkristallstruktur des Produktes, aber auch keinem der Edukte oder einer plausiblen Nebenphase, zugeordnet werden konnten. Zudem wurde ein *offset π -stacking* zwischen benachbarten Imidazolanionen, mit einem extrem kurzen Abstand von 277 pm postuliert [43]. Insbesondere aufgrund des systematischen Auftretens nicht der Einkristallstruktur zuzuordnender zusätzlicher Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen der Bulksubstanzen, nicht nur des Europiumimidazolates $\mathbb{3}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$, sondern auch in denen der isotypen Verbindung $\mathbb{3}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$, sowie der Mischkristallreihe $\mathbb{3}[\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}(\text{Im})_2]$ ($x = 0 - 1$), sollte die von Zurawski präsentierte Strukturlösung einer kritischen Neubetrachtung durch Strukturlösung aus Röntgenpulverbeugungsdaten unterzogen werden.

Ein geeignetes Diffraktogramm guter Qualität konnte von der Verbindung $\mathbb{3}[\text{Ce}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}(\text{Im})_2]$ erhalten werden. Diese von L. MEYER synthetisierte Verbindung erweist sich durch Vergleich der Pulverdiffraktogramme als isotyp zu $\mathbb{3}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ und $\mathbb{3}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ und kann deswegen zur Analyse der Kristallstruktur dieser Verbindungen genutzt werden. Eine pulverförmige Probe des Materials wurde im Handschuhkasten im Achatmörser fein verrieben und in einer Glaskapillare mit 0.2 mm Durchmesser präpariert. Die Datensammlung erfolgte mit einem STOE *Stadi P* Röntgenpulverdiffraktometer (Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 154.059$ pm, Ge-111 Monochromator,

Debye-Scherrer Geometrie) bei 297 K. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit dem Programm *Topas Academic* [61]. Das Diffraktogramm konnte anhand der Beugungsreflexe im 2θ -Bereich von $10 - 60^\circ$ mit einer orthorhombischen Zelle mit den Gitterparametern $a = 943.33$ pm, $b = 1045.37$ pm und $c = 723.65$ pm indiziert werden. Die Auslöschungsbedingungen wiesen auf die Raumgruppe *Pbcn* hin. Nach Zellverfeinerung und Intensitätsextraktion nach der Pawley-Methode [70] ergab die Strukturlösung über *charge-flipping*-Methoden [72] für die Metallposition eine spezielle Lage auf der Wyckoff-Position $4c$, sowie die Positionen der Leichtatome. Die Ergebnisse der Strukturlösung konnten ohne weitere Strukturmodellierung direkt als Basis der Rietveld-Verfeinerung genutzt werden. Die Beschreibung der Reflexprofile erfolgte nach dem Fundamentalparameteransatz. Die Lageparameter des Metallatoms wurden, soweit dies durch die spezielle Lage möglich war, frei verfeinert. Für die Besetzung der Metallposition wurde ein der Einwaage entsprechendes Sr/Ce-Verhältnis von 90/10 angenommen. Die Lageparameter der Leichtatome konnten ohne Verwendung von *rigid body constraints* vollständig frei verfeinert werden. Eine Verfeinerung der thermischen Auslenkungsparameter war nicht möglich. Wasserstoffatome wurden in der Verfeinerung nicht berücksichtigt. Das gemessene und berechnete Pulverdiffraktogramm von $\infty[\text{Ce}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}(\text{Im})_2]$, sowie deren Differenzkurve sind in Abb. 64 dargestellt. Tabelle 16 enthält die kristallographischen Daten der Strukturverfeinerung. Die vollständigen Lageparameter und thermischen Auslenkungsparameter sind im Anhang aufgelistet.

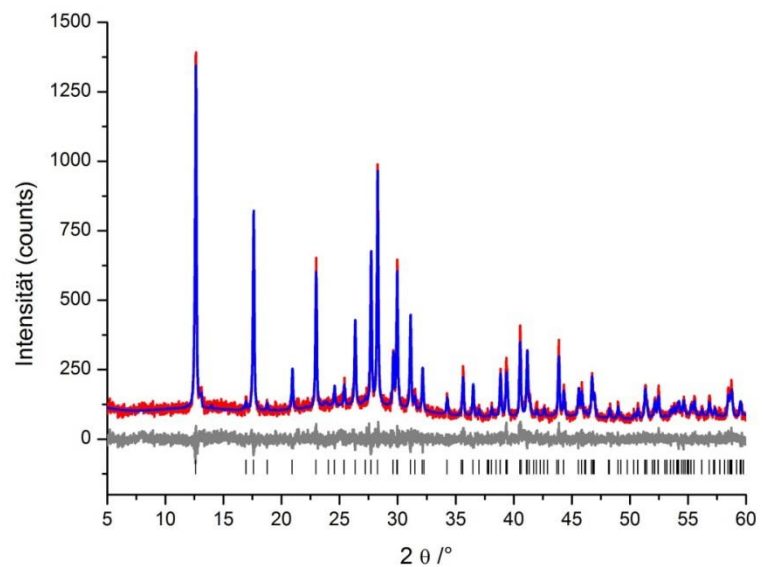


Abbildung 64: Gemessenes (rot) und berechnetes (blau) Pulverdiffraktogramm von $\infty[\text{Ce}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}(\text{Im})_2]$. Die Differenzkurve ist grau dargestellt, schwarze Marker kennzeichnen die möglichen Reflexpositionen.

Tabelle 16: Kristallographische Daten und Ergebnisse der Verfeinerung von $\infty^3[\text{Ce}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}(\text{Im})_2]$. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Summenformel	$\text{C}_6\text{Ce}_{0.1}\text{N}_4\text{Sr}_{0.9}$
Molare Masse / g/mol	220.96
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pbcn</i>
	a = 944.20(3)
Gitterparameter / pm	b = 1046.27(4)
	c = 724.33(2)
Zellvolumen / nm ³	715.56(4)
Z	4
Röntgenographische Dichte / g/cm ³	2.0511(1)
μ / cm ⁻¹	138.204(8)
Röntgenstrahlung	Cu-K α_1 , λ = 154.059 pm
Diffraktometer	STOE <i>Stadi P</i>
d-Werte	1.53050 – 7.00964
Datenpunkte	5500
Reflexe	60
Verfeinerte Parameter	44 (12 Untergrund)
R _p	0.071
wR _p	0.089
R _{bragg}	0.028
χ^2	1.016
Gew. Durbin-Watson	1.470

Das Metallatom ist in $\infty^3[\text{Ce}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}(\text{Im})_2]$ oktaedrisch von sechs Stickstoffatomen sechs unterschiedlicher Imidazolatligenanden koordiniert (siehe Abb. 65). Die anionischen Ringe koordinieren drei verschiedenen Metallzentren über eine $\mu_3\text{-}\kappa\text{N}:\kappa\text{N}:\kappa\text{N}'$ $\sigma\text{-N}$ Koordination. Ein $\pi\text{-stacking}$ zwischen benachbarten Imidazolatanionen kann in dieser Strukturbeschreibung nicht mehr beobachtet werden da die Ringe nun orthogonal zuei-

nander angeordnet sind (siehe Abb. 66). Die Metallatome sind entlang der *c*-Achse über zwei verbrückende Stickstoffatome mit einander verbunden. Betrachtet man die Koordinationspolyeder, führt dies zu Bildung zick-zack-förmiger Stränge kantenverknüpfter Oktaeder. Die Stränge werden untereinander in den verbleibenden beiden Raumrichtungen über die nicht-verbrückenden Stickstoffatome der Imidazolanionen miteinander verbunden (siehe Abb. 67). Die Metall-Stickstoffabstände liegen im Bereich von 272.6(2) bis 282.6(2) pm und sind somit etwas länger, als die im ursprünglichen Strukturmodell beobachteten Atomabstände. Das strukturell ähnliche Bariumimidazol $\mathfrak{z}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ weist teilweise längere Metall-Stickstoff-Abstände von 269 bis 310 pm auf, was gut mit der Tatsache, dass das in dieser Struktur vorliegende Sr-Atom als hauptsächlich vorliegende Metallspezies über einen geringeren Atomradius verfügt [85], korrespondiert. Ausgewählte Atomabstände und Winkel zwischen den Atomen in $\mathfrak{z}[\text{Ce}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}(\text{Im})_2]$ sind in Tabelle 17 aufgelistet.

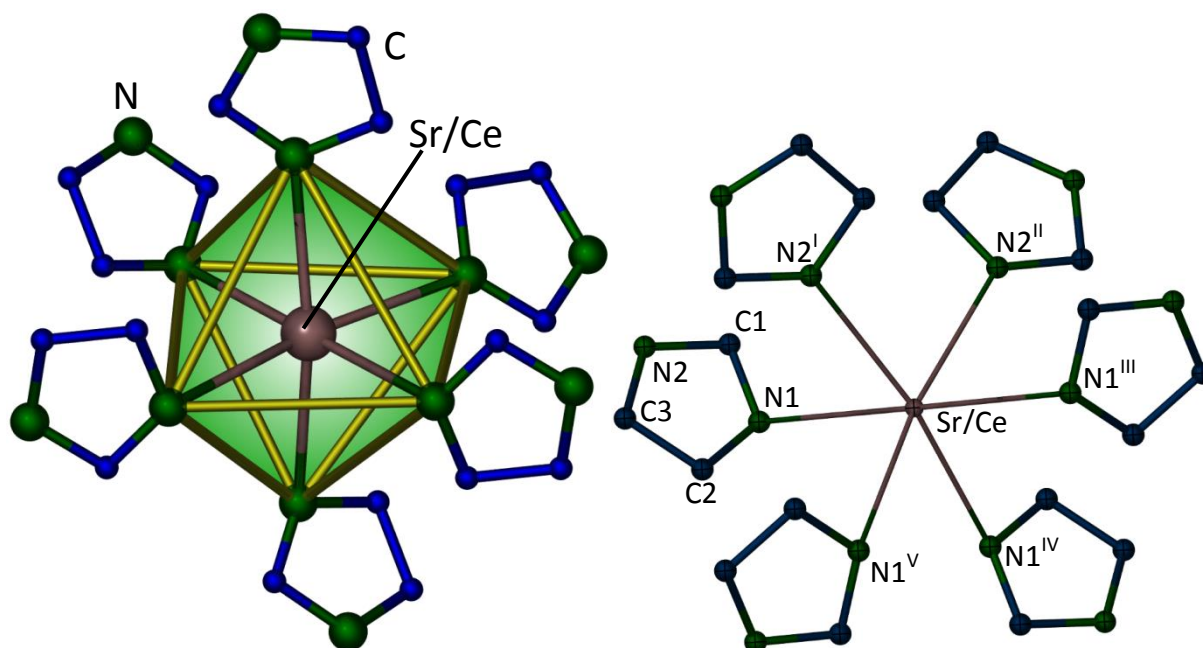


Abbildung 65: Das Koordinationspolyeder um das Metallzentrum in $\mathfrak{z}[\text{Ce}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}(\text{Im})_2]$ (links) und die asymmetrische Einheit mit vervollständigter Koordinationssphäre des Metallatoms (rechts). Die Metallatome sind braun, N-Atome grün und C-Atome blau dargestellt. Die Kanten des Polyeders stellen keine Bindungen dar. Symmetrieoperationen: I: $\frac{1}{2}-x, \frac{3}{2}-y, z-\frac{1}{2}$; II: $x-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}-y, 1-z$; III: $-x, y, \frac{1}{2}-z$; IV: $-x, 1-y, 1-z$; V: $x, 1-y, z-\frac{1}{2}$.

Tabelle 17: Ausgewählte Abstände und Winkel zwischen den Atomen in ${}^3_{\infty}[\text{Ce}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}(\text{Im})_2]$. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atome	Abstände / pm	Atome	Winkel / °
M – N1 ^{0,III}	281(2)	N1 – M – N2 ^I	83.3(6)
M – N2 ^{I,II}	273(2)	N1 – M – N2 ^{II}	96.5(6)
M – N1 ^{IV,V}	282(2)	N1 – M – N1 ^{III}	179.7(1)
		N1 – M – N1 ^{IV}	85.0(6)
		N1 – M – N1 ^V	95.2(5)

M = Sr/Ce, Symmetrieeoperationen: I: $\frac{1}{2}-x, \frac{3}{2}-y, z-1/2$; II: $x-1/2, \frac{3}{2}-y, 1-z$; III: $-x, y, \frac{1}{2}-z$; IV: $-x, 1-y, 1-z$; V: $x, 1-y, z-1/2$.

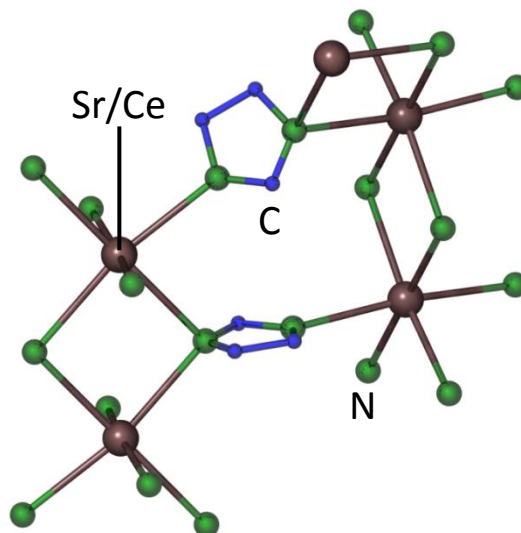


Abbildung 66: Die Verknüpfung der Metallzentren über die Imidazolatligenanden in ${}^3_{\infty}[\text{Ce}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}(\text{Im})_2]$.

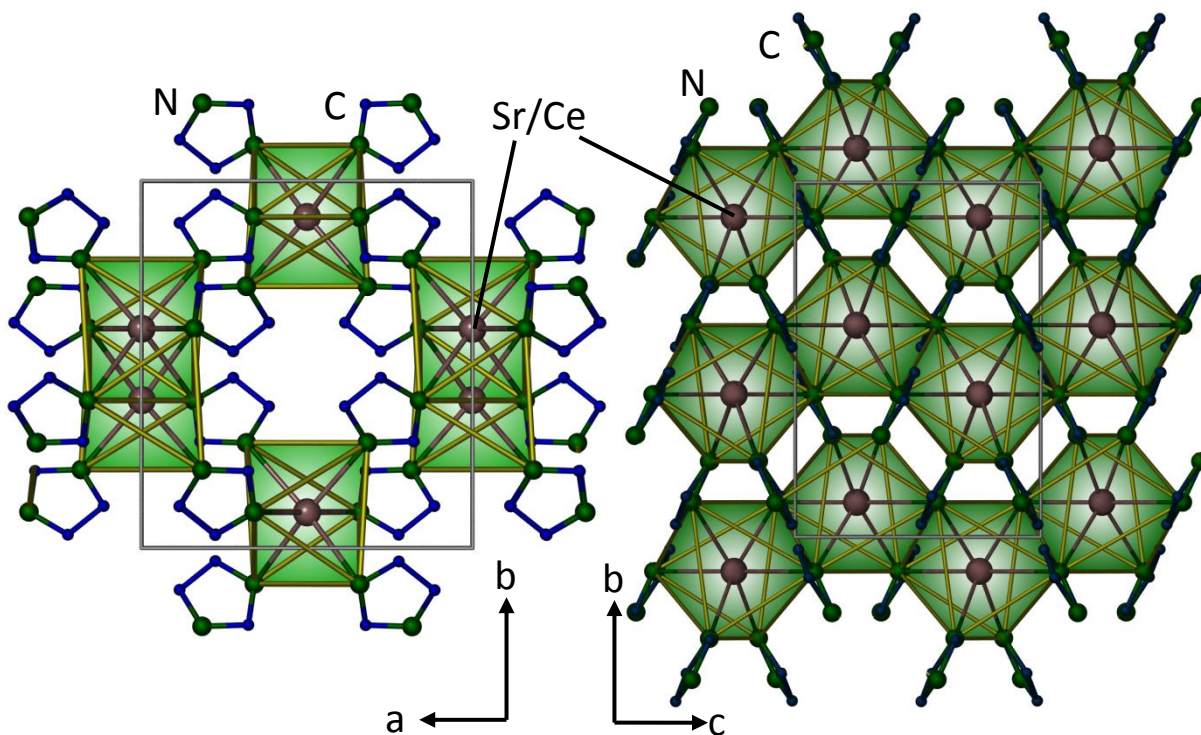


Abbildung 67: Die Struktur von ${}^3_{\infty}[\text{Ce}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}(\text{Im})_2]$ mit Blickrichtung entlang [001] (links) und [100] (rechts). Metallatome sind braun, N-Atome grün und C-Atome blau dargestellt. Die Kanten der Polyeder stellen keine Bindungen dar.

4. Schwingungsspektroskopische Analyse

Die schwingungsspektroskopische Untersuchung der Verbindungen **3** bis **23** erfolgte mittels IR-Spektroskopie im MIR Bereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, die entsprechenden Spektren sind im Anhang abgebildet. Von den Verbindungen **3**, **5**, **8** und **9** konnten Raman-Spektren zufriedenstellender Qualität im Bereich von $3500 - 100 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen werden. Von **9** erfolgte zudem eine IR-spektroskopische Untersuchung im FIR-Bereich von $650 - 50 \text{ cm}^{-1}$.

Verglichen mit den Spektren der freien Liganden *1H*-1,2,3-Triazol, *1H*-Benzotriazol und Imidazol [126] zeigen die IR-Spektren der untersuchten Verbindungen Aufspaltungen sowie leichte Verschiebungen mehrerer Banden, was auf bindende Wechselwirkung der Liganden mit den Metallkationen hinweist. Der beschriebene Effekt ist bei Beteiligung von Stickstoffatomen stärker ausgeprägt, da diese an das Metallzentrum koordinieren. Die Banden der C-N- und C-C-Streckschwingungen treten bei den freien Liganden in Bereichen von $1525 - 953 \text{ cm}^{-1}$ (*1H*-1,2,3-Triazol [126a]), $1622 - 1048 \text{ cm}^{-1}$ (*1H*-Benzotriazol [126d]) und $1530 - 1127 \text{ cm}^{-1}$ (Imidazol [126e]) auf. In den untersuchten Verbindungen wiesen die entsprechenden Schwingungsbanden bathochrome Verschiebungen auf. Dies weist auf Koordination der Liganden an die Zentralatome hin, da diese zu einer Verringerung der Elektronendichte im aromatischen Ring und damit zu einer Verschiebung der Absorptionsbanden zu geringeren Wellenzahlen führt. C-H-*in-plane*- und -*out-of-plane*-Schwingungen sind von diesem Effekt nicht beeinflusst und werden in den selben Bereichen wie bei den freien Liganden, $1114 - 786 \text{ cm}^{-1}$ in *1H*-1,2,3-Triazol [126a]), $1280 - 743 \text{ cm}^{-1}$ in *1H*-Benzotriazol [126d]) und $1260 - 723 \text{ cm}^{-1}$ in Imidazol [126e]) beobachtet.

Die Reinheit der Proben und der homoleptische Charakter des Netzwerks der Lanthanid-1,2,3-Triazolate **3** – **15** wurde durch die Abwesenheit der $\nu(\text{NH})$ -Schwingungsbande bei 3357 cm^{-1} [126a]) bestätigt. Die schwingungsspektroskopische Analyse ergab keine Hinweise auf das Vorhandensein neutraler *1H*-1,2,3-Triazolmoleküle. Die Beobachtung der $\nu(\text{NH})$ -Schwingungsbande bei 3360 cm^{-1} [127] bestätigt das Vorhandensein neutraler Benzotriazolmoleküle in $\frac{1}{3}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ (**16**). Bei der FT-IR-Untersuchung von $\frac{2}{3}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ (**17**) zeigt sich als einziger wesentlicher Unterschied zum Spektrum von **16**

das Fehlen dieser der $\nu(\text{NH})$ -Schwingungsbande, was den anhand der Analyse der Kristallstruktur angenommenen homoleptischen Charakter der Verbindung, in dem keine neutralen Ligandmoleküle mehr vorkommen, bestätigt. Die Analyse der Molekülschwingungen von $\frac{3}{2}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ (**18**) und den Verbindungen der Mischkristallreihe $\frac{3}{2}[\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ (**19 – 23**) ergab, dass keine neutralen Imidazolmoleküle in der Struktur vorhanden sind. Dieser Schluss konnte aus der Abwesenheit von N–H-Streckschwingungsbanden gezogen werden. Die starken Schwingungsbanden, welche für reines Imidazol in der Region von 3126 bis 2467 cm^{-1} beobachtet werden [126c)] traten bei der Untersuchung der Verbindungen nicht auf, auch die typische N–H-Streckschwingungsbande der freien NH-Funktion bei 3448 cm^{-1} [128] konnte nicht beobachtet werden.

Die in den Raman-Spektren von **3**, **5**, **8** und **9** beobachteten Banden im Bereich von 1440 – 970 cm^{-1} können C–C-, C–N-, und N–N-Streck- und *in-plane*-Beugungsschwingungen zugeordnet werden [129] und bestätigen das Vorliegen des 1,2,3-Triazolatanions. Die in den Spektren von **8** und **9** auftretenden schwachen bis mittelstarken Banden oberhalb von 3100 cm^{-1} weisen auf C–H-Streckschwingungen hin [129]. Zusätzliche Banden im Bereich um 160 cm^{-1} können Gerüstschwingungen zugewiesen werden [130].

Im FIR-Spektrum von **9** konnte im Wellenzahlenbereich von 260 – 166 cm^{-1} eine Reihe von Banden beobachtet werden, welche sich im Bereich bekannter Ln–N-Streckschwingungen [126b), 127, 114d)-f)] bewegen. Zudem treten im Bereich von 130 – 70 cm^{-1} Gerüstschwingungen auf.

D Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der hier vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuartiger funktionaler Koordinationspolymere und MOFs auf Basis von Verbindungen der Lanthanidmetalle mit verschiedenen organischen, stickstoffhaltigen Heterozyklen. Neben Reaktionen der Lanthanidmetalle mit den triazolischen Liganden 1*H*-1,2,3-Triazol und 1*H*-Benzotriazol sollte die Reaktion der salzartigen Hydride BaH₂ und EuH₂ mit Imidazol als neue Variation der etablierten Methode der solvensfreien Schmelzsynthese betrachtet werden. Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit konnten so insgesamt 18 neue organisch-anorganische Hybridmaterialien als Verbindungen der Lanthanide und des Bariums mit verschiedenen organischen Stickstoffheterozyklen synthetisiert und charakterisiert werden. Zudem gelang die Darstellung einer Reihe von co-dotierten Verbindungen. Neben der strukturellen Charakterisierung dieser Materialien anhand von Röntgenpulverbeugungsdaten stand die Untersuchung der thermischen und photolumineszenzspektroskopischen Eigenschaften im Fokus.

Die Reihe der Lanthanide von Lanthan bis Lutetium ergibt zwei- und dreidimensionale Netzwerke durch Reaktion mit 1*H*-1,2,3-Triazol. Mit Ausnahme des Europiums welches eine gemischtvalente Verbindung bildet, erhält man von allen anderen Lanthaniden homoleptische, trivalente 1,2,3-Triazol-Verbindungen. Die Reihe der isotypen dichten MOFs $\frac{3}{2}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$ zeigt eine außergewöhnliche Bandbreite unterschiedlicher Photolumineszenzeigenschaften. In Abhängigkeit vom Lanthanidion können insgesamt sechs verschiedene Arten von Lumineszenzphänomenen beobachtet werden: Ligandenbasierte Fluoreszenz, *f-f*- oder *f-d*-Emission, *charge transfer*-basierte Photolumineszenzeigenschaften sowie ligandenbasierte Antenneneffekte von unterschiedlicher Effizienz. Zusätzlich beobachtet man in den Ligandemissionsbanden *inner filter*-Effekte die der Reabsorption von emittiertem Licht durch die trivalenten Lanthanidionen zugewiesen werden können. Die dichten Netzwerke $\frac{3}{2}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$ stellen somit eine Reihe funktionaler Hybridmaterialien mit bemerkenswerten Photolumineszenzeigenschaften dar.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an der Mischkristallreihe $\frac{3}{2}[\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ zeigen, dass die Emission lumineszenter MOFs sogar den Bereich des sogenannten *yellow gap* von primären LED-Phosphoren abdecken kann. Das Verfahren der Co-Dotierung eines nicht lumineszierenden Erdalkalimetall-Imidazolat-Netzwerkes mit Eu²⁺-Kationen als

Lumineszenzzentren führte bereits im Fall von $\frac{3}{8}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ [38] zu Verbindungen mit intensiver und effektiver Emission variabler Wellenlänge. Die Übertragung dieses Dotierungsprinzips auf ein nicht isotopes Wirtsgitter führte zur Verschiebung des Emissionsmaximums der Eu^{II} -Lumineszenz in den längerwelligen Bereich. Trotz der strukturellen Unterschiede zwischen $\frac{3}{8}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ und $\frac{3}{8}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$, den beiden Endpunkten dieser Mischkristallreihe, zeigen sich erst bei einem Dotierungsgrad von 20 %, was dem im Rahmen dieser Arbeit maximalen realisierten Dotierungsgrad entspricht, erste Anzeichen von Phasenseparation. Der Versuch der Übertragung der in dieser Arbeit angewendeten Synthesestrategie auf das System $\text{CaH}_2/\text{EuH}_2$ -Imidazol, bei dem untersucht werden sollte, wie sich die Eu^{II} -Emission verändert, wenn Eu^{2+} -Kationen auf die Position der kleineren Ca^{2+} -Kationen dotiert werden, führte leider nicht zu einem verwertbaren Ergebnis. Bereits bei geringen Eu^{2+} -Anteilen tritt Phasenseparation auf, was durch photolumineszenzspektroskopische Analyse zu erkennen war. Es wäre interessant herauszufinden, ob Änderungen in der Synthesestrategie zum Erfolg führen würden. So könnte beispielsweise das bei der Synthese von $\frac{3}{8}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ [38] angewendete Verfahren des Lösens der Metalle in flüssigem Ammoniak zur Erzeugung entsprechender Mischmetalle als Edukte Anwendung finden. Auch die Synthese anderer lumineszenter, imidazolotbasierter Koordinationspolymere anhand co-dotierter Verbindungen durch weitere Variationen, sowohl des Wirtsgitters, als auch der Lumineszenzzentren wären denkbar. Das Cer-dotierte Strontiumimidazolot $\frac{3}{8}[\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}(\text{Im})_2]$, dessen Strukturlösung in dieser Arbeit präsentiert wurde, ist ein Beispiel dafür, dass auch dreiwertige Kationen in das Wirtsgitter eines zweiwertigen Metalls dotiert werden können. Durch die Variation des Wirtsgitters auf der einen, und der Lumineszenzzentren auf der anderen Seite, bietet sich so ein neuer Ansatz zur gezielten Synthese neuartiger funktioneller Hybridmaterialien.

Die Umwandlung des 1D-Koordinationspolymers $\frac{1}{8}[\text{Eu}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})_2]$ (**16**) in das 3D-MOF $\frac{3}{8}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$ (**17**) konnte so das erste Mal für ein zweiwertiges Seltenerd-Kation beobachtet werden. Sie stellt ein weiteres Beispiel eines Seltenerd-Benzotriazolats, das eine solche thermisch induzierte Umwandlung vollzieht, wie sie zuvor auch schon bei den Benzotriazolaten des Lanthans und des Cers [40] beobachtet werden konnte, dar. Dies kann als Indiz dafür gesehen werden, dass eine solche Umwandlung auch bei noch weiteren 1D-Koordinationspolymeren der Seltenerd-Benzotriazolote auftreten könnte.

Da die bei höheren Temperaturen gebildeten 3D-Strukturen teilweise zugängliche Kavitäten aufweisen [40] bietet sich hier ein Ansatz für die gezielte Suche nach neuen porösen Materialien auf Basis von Seltenerd-Stickstoff-Koordinationspolymeren. Verbindungen wie das grün emittierende Terbium-Benzotriazolot [35] stellen dabei vielversprechende Ausgangspunkte für die Synthese neuer multifunktionaler MOFs dar. Unveröffentlichte Untersuchungsergebnisse in diesem Bereich, welche nicht Teil dieser Arbeit sind, legen den Schluss nahe, dass bei einem Großteil der Benzotriazolote der anderen Lanthanide, auch jenen die bisher nicht strukturell aufgeklärt werden konnten, die Bildung stabiler Hochtemperaturphasen auftritt, welche sich aber bisher einer strukturellen Charakterisierung entziehen.

In der Reihe der homoleptischen MOFs der Zusammensetzung $[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$, $\text{La} = \text{La} - \text{Lu}$, konnte für Verbindungen des Samariums und des Terbiums Polymorphismus beobachtet werden. Die α -Form $\frac{2}{3}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$, $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Tb}$, bildet eine zum Aluminiumtrichlorid, AlCl_3 , analoge, zweidimensionale Schichtstruktur, wohingegen die β -Form, $\frac{3}{2}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$, der 1,2,3-Triazolote der gesamten Lanthanidenreihe von Lanthan bis Lutetium, mit den Ausnahmen Europium und Promethium, eine dreidimensionale (10,3)-*b*-Netzwerkstruktur ausbildet. Während die α -Form einen signifikanten Anteil zugänglichen Raumes in der Struktur aufweist, zeigt die β -Form praktisch kein freies Volumen, was sich auch in einem leichten Dichteanstieg zeigt. Unterschiedliche Reaktionsbedingungen führen so von einer offenen zu einer dichten Netzwerkstruktur, wobei die Reaktions-temperatur entscheidenden Einfluss darauf hat, welches Produkt gebildet wird. Der erwähnte Anstieg der Dichte des Netzwerkes zeigt ein Problem auf, das bei den in der MOF-Chemie üblichen Verfahren zur Verdampfung von Lösemittel- und Templatmolekülen zur Aktivierung des freien Raumes potentiell poröser Netzwerke auftritt, aber in der Regel kaum Beachtung findet. Die Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen der Lanthanid-1,2,3-Triazolote zeigen auf, dass bei Betrachtung der möglichen Konsequenzen der thermischen Behandlung von MOF-Materialien, zusätzlich zur Gefahr des Kollabierens der Netzwerkstrukturen, auch die mögliche Bildung dichter Phasen in Betracht gezogen werden muss.

Durch die erfolgreiche Bestimmung der Kristallstrukturen von $\frac{3}{2}[\text{Tb}(\text{Tz}^*)_3]$, $\frac{3}{2}[\text{Eu}(\text{Btz})_2]$, $\frac{3}{2}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$, $\frac{3}{2}[\text{Ga}(\text{Tz})_3]$, $\frac{3}{2}[\text{Yb}(\text{Im})_3]\text{ImH}$ und $\frac{3}{2}[\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}(\text{Im})_2]$ konnte mehrfach gezeigt werden, dass zufriedenstellende Strukturösungen von MOFs und Koordinationspoly-

meren auch dann möglich sind, wenn nur Röntgenpulverbeugungsdaten zur strukturellen Analyse zur Verfügung stehen. Die verwendeten Diffraktogramme konnten dabei sowohl auf Basis von Mo- als auch Cu-K_{α1}-Strahlung gewonnen werden. Neben einer möglichst hohen Reinheit der Proben, um störende Einflüsse von Nebenphasenreflexen zu vermeiden, zeigte sich vor allem eine ausreichend lange Messdauer als kritischer Faktor bei der Gewinnung geeigneter Diffraktogramme. Das in dem zur Strukturlösung und -verfeinerung verwendeten Programm *Topas Academic* [61] implementierte Verfahren zur Zellindizierung [69] hat sich im Rahmen der hier vorgestellten Strukturlösungen als zuverlässige Methode bewährt. Der *charge flipping*-Prozess stellte sich auf Basis der durch Intensitätsextraktion nach PAWLEY gewonnenen Daten als geeignete Methode für die Strukturlösung der untersuchten Koordinationspolymere heraus. In den Fällen, wo eine Strukturlösung nach diesem Verfahren nicht gelang, traten bereits in früheren Schritten der Strukturlösung Probleme auf. Neben nicht eindeutig indizierbaren Diffraktogrammen waren es vor allem Diffraktogramme mit geringen Reflexintensitäten und schlechtem Signal-Rausch-Verhältnis, die in diesem Schritt der Strukturlösung Probleme bereiteten. Das Ausweichen auf andere Strukturlösungsmethoden wie *simulated annealing*, die ebenfalls in *Topas Academic* implementiert werden können, oder die Anwendung anderer Programme, wie des kostenfrei erhältlichen *Expo 2009* [131], könnten Ansatzpunkte bieten, die im Rahmen dieser Arbeit adaptierte Methodik zur Strukturlösung von Koordinationspolymeren und MOFs anhand von Röntgenpulverbeugungsdaten weiter auszubauen und noch leistungsfähiger zu gestalten.

Bei der abschließenden Rietveld-Verfeinerung der auf Basis der Strukturlösungen erstellten Strukturmodelle kamen verschiedene *rigid bodies* zum Einsatz. Die Zusammenfassung mehrerer Leichtatomlagen zu einem zusammenhängenden Verbund von Atomen, dessen Atompositionen nicht mehr isoliert voneinander verfeinert werden können, stellt dabei in den meisten Fällen eine absolute Notwendigkeit dar. Die Verfeinerung von Strukturen mit einem hohen Anteil schwach streuender Atome ist selbst bei Diffraktogrammen hervorragender Qualität, mit hohen Reflexintensitäten und hohem Signal-Rausch-Verhältnis oft nicht möglich. Verschiedene Methoden einen solchen *rigid body* zu definieren wurden in dieser Arbeit vorgestellt und erfolgreich angewendet. Die Strukturlösungen und -verfeinerungen aus Röntgenpulverdaten benötigen zwar im Vergleich mit Strukturlösungen aus Einkristallbeugungsdaten einen teilweise erheblich höheren Arbeitsaufwand und ermöglichen in der Regel auch nur einen deutlich weniger detail-

lierten Einblick in die Struktur des zu charakterisierenden Materials, bieten aber auch einige entscheidende Vorteile. Neben der Möglichkeit über diese Methode auch mikrokristalline Materialien strukturell zufriedenstellend charakterisieren zu können, konnte in dieser Arbeit nachgewiesen werden, dass die Bulksubstanzen neu synthetisierter Materialien nicht zwingend strukturell mit den anhand von Einkristallen bestimmten Strukturen übereinstimmen müssen. So zeigten die Strukturlösungen von $\frac{3}{2}[\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}(\text{Im})_2]$ und $\frac{3}{2}[\text{Tb}(\text{Tz}^*)_3]$ anhand von Röntgenpulverbeugungsdaten, dass in diesen Fällen die Strukturen der Bulkmaterialien nicht mit der Struktur der untersuchten Einkristalle übereinstimmen. Die Gründe dafür können zum einen im Auftreten von Polymorphie, wie zwischen $\beta\text{-}\frac{3}{2}[\text{Tb}(\text{Tz}^*)_3]$ und $\alpha\text{-}\frac{2}{3}[\text{Tb}(\text{Tz}^*)_3]$, oder einer vermeintlichen Phasenumwandlung im bei tiefen Temperaturen vermessenen Einkristall von $\frac{3}{2}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ [132], anhand dessen die ursprüngliche Aufklärung dieses Strukturtyps erfolgte [43], liegen. Insgesamt konnte das Verfahren der Strukturlösung anhand von Röntgenpulverbeugungsdaten, im Rahmen der in dieser Arbeit zusammengefassten Forschungsergebnisse, zur Aufklärung von insgesamt sechs neuen Strukturen und Strukturtypen angewendet werden, was eindrucksvoll darlegt, dass diese Methode nicht nur im Einzelfall, sondern auch systematisch zur strukturellen Aufklärung neuer Materialien aus der Gruppe der Koordinationspolymere und MOFs angewendet werden kann.

Anhang

Anhang 1: Synthesevorschriften und Analyseergebnisse

Anmerkung: Kursiv gestellte Absätze beschreiben allgemeine Synthesevorschriften für mehrere, am Beginn des entsprechenden Absatzes genannte Verbindungen. Die konkreten Synthesevorschriften für die einzelnen Verbindungen folgen in normaler Schrift im direkten Anschluss.

$\frac{2}{3}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$ (**1 – 2**). Zur Synthese der Verbindungen wurden zu jeweils 0.5 mmol Metall 1.5 mmol 1H-1,2,3-Triazol gegeben und mit 10–20 mg Quecksilber versetzt. Die Ansätze wurden in der Glove-Box abgefüllt, mit Quick-Fits verschlossen, nach Ausschleusen dreimal an der Hochvakuumanlage entgast, evakuiert und abgeschmolzen. Eine Aufreinigung der Reaktionsprodukte fand wegen dem äußerst geringen Stoffumsatz nicht statt, ebenso wie eine über die Charakterisierung der Einkristallstruktur hinausgehende Analytik.

$\frac{2}{3}[\text{Sm}(\text{Tz}^*)_3]$ (**1**). Der Ansatz aus 75 mg (0.5 mmol) Samarium, 104 mg (1.5 mmol) 1H-1,2,3-Triazol und ca. 10 – 20 mg Quecksilber wurde in 4 Stunden auf 150 °C erwärmt und 475 Std bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde innerhalb von 4 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt fiel in Form einiger farbloser trigonaler Kristallplättchen an, während der überwiegende Teil der Edukte nach wie vor in nicht reagierter Form vorlag.

$\frac{2}{3}[\text{Tb}(\text{Tz}^*)_3]$ (**2**). 80 mg (0.5 mmol) Terbium und 104 mg (1.5 mmol) 1H-1,2,3-Triazol wurden mit einer katalytischen Menge Quecksilber in einer evakuierten Duran-Glasampulle abgeschmolzen und in 7.5 Std auf 175° C erhitzt. Der Ansatz wurde bei dieser Temperatur 48 Stunden getempert. Im Anschluss wurde während weiterer 7.5 Std auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion ergab einzelne farblose Einkristalle des Produktes sowie nicht reagierte Edukte.

$\frac{3}{2}[\text{Ln}(\text{Tz}^*)_3]$ (**3 – 15**). Zur Synthese der Verbindungen **3 – 15** wurden jeweils 0.5 mmol Metall mit 1.8 mmol 1H-1,2,3-Triazol versetzt. Ein geringer Überschuss des Liganden wurde zugegeben um mögliche Verluste beim Evakuieren der Ampulle und Entgasen des flüssigen Liganden auszugleichen. Des Weiteren wurden die Ansätze mit 10–20 mg Quecksilber versetzt. Die Ampullen wurden in der Glove-Box mit Quickfits verschlossen und

nach dem Ausschleusen an der Vakuumlinie evakuiert und entgast. Dazu wurde die Ampulle mitsamt dem flüssigen Liganden mit flüssigem Stickstoff eingefroren und evakuiert. Nach vollständigem Auftauen des Liganden wurde erneut eingefroren. Die Prozedur wurde dreimal wiederholt. Die Synthese der Produkte erfolgte in senkrecht stehenden Korundröhrenöfen. Die Aufreinigung erfolgte durch Abkondensieren von Ligandresten und Quecksilber in Zweikammerampullen bei 100 – 120 °C in waagrecht stehenden Röhrenöfen.

$\text{La}(\text{Tz}^*)_3$ (3). 69 mg La (0.5 mmol) und 124 mg (1.8 mmol) 1H-1,2,3-Triazol wurden entsprechend der oben beschriebenen Methode vorbereitet. Der Ansatz wurde in 5 Stunden auf 210 °C erhitzt, die Temperatur für 72 Stunden gehalten und dann innerhalb von 10 Stunden auf Raumtemperatur abgesenkt. Die Reaktion ergab 158 mg (91 %) eines schwach rosafarbenen, mikrokristallinen Pulvers.

C/H/N-Analyse $\text{C}_6\text{H}_6\text{LaN}_9$ (3): Berechnet: C, 21.00; N, 36.70; H, 1.80 %. Gemessen: C, 21.2; N, 36.1; H, 1.9 %.

MIR (KBr): (3119 m, 2415 w, 1748 w, 1680 w, 1626 w, 1439 w, 1429 m, 1413 w, 1211 s, 1156 vs, 1085 vs, 985 s, 956 vs, 877 w, 825 s, 812 vs, 715 w) cm^{-1} .

Raman: (1440 w, 1215 w, 1161 w, 156 w) cm^{-1} .

$\text{Ce}(\text{Tz}^*)_3$ (4). 70 mg Ce (0.5 mmol) und 124 mg (1.8 mmol) 1H-1,2,3-Triazol wurden entsprechend der oben beschriebenen Methode vorbereitet. Der Ansatz wurde in 10 Stunden auf 100 °C und in weiteren 20 Stunden auf 160 °C erhitzt. Die Temperatur wurde 500 Stunden gehalten und anschließend innerhalb von 27 Stunden auf 80 °C abgesenkt. Anschließend wurde die Ampulle in 6 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die zweistufige langsame Aufheizrate sowie die lange Temperphase dienten zur Verbesserung der Reaktionsbedingungen für die Bildung von Einkristallen, was aber nicht erfolgreich war. Die Reaktion ergab 168 mg (98 %) eines farblosen, mikrokristallinen Pulvers..

C/H/N-Analyse $\text{C}_6\text{H}_6\text{CeN}_9$ (4): Berechnet: C, 20.90; N, 36.60; H, 1.74 %. Gemessen: C, 20.6; N, 35.0; H, 2.1 %.

MIR (KBr): (3119 m, 2417 w, 2174 w, 2120 w, 1748 w, 1680 w, 1626 w, 1439 w, 1428 m, 1412 w, 1213 s, 1158 vs, 1088 vs, 986 s, 956 vs, 878 w, 825 s, 809 vs, 715 m) cm^{-1} .

$\text{[Pr(Tz*)}_3\text{]} \text{ (5)}$. 70 mg Pr (0.5 mmol) und 124 mg (1.8 mmol) 1*H*-1,2,3-Triazol wurden wie oben beschrieben in eine Glasampulle eingewogen, evakuiert und abgeschmolzen. Der Ansatz wurde innerhalb von 9 Stunden auf 110 °C und in weiteren 20 Stunden auf 170 °C erhitzt. Die Temperatur wurde 500 Stunden gehalten und dann innerhalb von 27 Stunden auf 90 °C abgesenkt. Im Anschluss wurde die Ampulle in 7 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die zweistufige langsame Aufheizrate sowie die lange Temperphase dienten zur Verbesserung der Reaktionsbedingungen für die Bildung von Einkristallen, was aber nicht erfolgreich war. Die Reaktion ergab 144 mg (83 %) eines hellgrünen, mikrokristallinen Pulvers.

C/H/N-Analyse $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_9\text{Pr}$ (5): Berechnet: C, 20.88; N, 36.53; H, 1.75 %. Gemessen: C, 20.75; N, 35.95; H, 1.61 %.

MIR (KBr): (3120 m, 2499 vw, 2418 vw, 2299 vw, 2244 vw, 2179 vw, 1747 w, 1686 w, 1651 w, 1543 w, 1439 s, 1211 s, 1161 vs, 1092 vs, 987 s, 957 s, 879 w, 814 vs, 714 w) cm^{-1} .

Raman: (1441 m, 1429 w, 1414 vw, 1215 m, 1165 m, 1095 w, 987 vw, 958 w, 160 m, 130 m) cm^{-1} .

$\text{[Nd(Tz*)}_3\text{]} \text{ (6)}$. 72 mg Nd (0.5 mmol) und 124 mg (1.8 mmol) 1*H*-1,2,3-Triazol wurden gemäß oben stehende Anleitung präpariert. Der Ansatz wurde in 6.5 Stunden auf 150 °C erhitzt. Die Temperatur wurde 50 Stunden gehalten und dann in weiteren 6.5 Stunden auf Raumtemperatur abgesenkt. Die Reaktion ergab 155 mg (89 %) eines farblosen, mikrokristallinen Pulvers.

C/H/N-Analyse $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_9\text{Nd}$ (6): Berechnet: C, 20.70; N, 36.20; H, 1.70 %. Gefunden: C, 21.0; N, 36.6; H, 2.3 %.

MIR (KBr): (3120 m, 2420 w, 1750 w, 1687 w, 1628 w, 1439 m, 1429 w, 1413 w, 1214 s, 1160 vs, 1099 s, 1092 vs, 988 s, 956 vs, 878 w, 826 m, 814 vs, 715 w, 431 w) cm^{-1} .

⌘[Sm(Tz*)₃] (7). 75 mg Sm (0.5 mmol) und 124 mg (1.8 mmol) 1*H*-1,2,3-Triazol wurden entsprechen oben stehender Vorgehensweise vorbereitet. Das Reaktionsgemisch wurde in 164 Stunden auf 167 °C erhitzt. Die Temperatur wurde 191 Stunden gehalten und im Anschluss in 5 Stunden auf Raumtemperatur abgesenkt. Die geringe Aufheizrate sowie die lange Temperphase sollten das Wachstum von Einkristallen begünstigen, was aber nicht erfolgreich war. Die Reaktion ergab 154 mg (87 %) eines farblosen, mikrokristallinen Pulvers.

C/H/N-Analyse C₆H₆N₉Sm (7): Berechnet: C, 20.33; N, 35.56; H, 1.71 %. Gemessen: C, 20.7; N, 35.2; H, 1.7 %.

MIR (KBr): (3155 w, 3120 s, 2648 vw, 2499 vw, 2420 w, 2299 vw, 2253 vw, 2187 vw, 1751 w, 1686 w, 1628 w, 1533 vw, 1439 vs, 1429 s, 1413 m, 1215 vs, 1165 vs, 1093 vs, 989 vs, 957 vs, 879 m, 816 vs, 715 m) cm⁻¹.

⌘[Gd(Tz*)₃] (8): 78.6 mg (0.5 mmol) Gd und 124 mg (1.8 mmol) 1*H*-1,2,3-Triazol wurden in 9.5 h auf 190 °C erhitzt. Die Temperatur wurde 9.5 Stunden gehalten und in weiteren 9.5 Stunden auf Raumtemperatur abgesenkt. Man erhielt 168 mg (93 %) eines mikrokristallinen, farblosen Pulvers.

C/H/N-Analyse C₆N₉H₆Gd (8): Berechnet: C, 19.94; N, 34.88; H, 1.67; gemessen: C, 19.4; N, 34.5; H, 1.9 %.

MIR (KBr): (3157.8 w, 3138.7 w, 3120.5 m, 2423.4 w, 2193.7 w, 1752.0 w, 1687.9 w, 1628.2 w, 1440.5 s, 1430.4 m, 1413.8 w, 1251.5 s, 1165.8 vs, 1105.0 s, 1097.9 vs, 1092.4 vs, 991.0 s, 956.9 vs, 879.4 m, 828.3 m, 819.3 vs, 814.2 vs, 808.1 s, 715.9 w) cm⁻¹.

Raman: (3141 m, 3125 m, 1443 m, 1214 s, 1171 s, 1100 w, 958 w, 175 m, 134 m) cm⁻¹.

⌘[Tb(Tz*)₃] (9): Zu 79.5 mg (0.5 mmol) Tb wurden 124 mg (1.8 mmol) 1*H*-1,2,3-Triazol gegeben. Das Tb-Pulver wurde zuvor im Achatmörser fein zermahlen. Der Ansatz wurde in 11 Stunden auf 220 °C erhitzt. Die Temperatur wurde 24 gehalten, anschließend wurde in 11 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion ergab 170 mg (94 %) eines farblosen mikrokristallinen Pulvers.

C/H/N-Analyse C₆N₉H₆Tb (**9**): Berechnet: C, 19.84; N, 34.71; H, 1.67; gemessen: C, 20.2; N, 34.1; H, 1.8.

MIR (KBr): (3159 w, 3140 w, 3120 m, 2424 w, 1753 w, 1689 w, 1629 w, 1441 s, 1430 m, 1414 w, 1216 s, 1168 vs, 1107 s, 1099 vs, 1093 s, 992 s, 957 s, 880 s, 828 m, 820s, 815 s, 808 s, 716 w, 550 vw) cm⁻¹.

FIR (PE): (528 vw, 260 m, 244 m, 203 m, 194 msh, 170 m, 166 msh, 153 w, 138 w, 133 w, 117 m, 115 m, 108 m, 103 m, 95 m, 83 m, 76 m) cm⁻¹.

Raman: (3241 m, 3145 m, 1444 m, 1213 s, 1173 s, 1098 w, 957 w, 177 m, 154 m) cm⁻¹.

⌘[Dy(Tz*)₃] (**10**): 81.3 mg (0.5 mmol) Dy-Metall wurden vor der Reaktion im Achatmörser zerrieben und mit 124 mg (1.8 mmol) 1*H*-1,2,3-Triazol versetzt. Die Temperatur wurde in 11 Stunden auf 220 °C erhöht und für 48 Stunden gehalten. Anschließend wurde in 11 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion ergab ein mikrokristallines Bulk-Produkt (Ausbeute: 155 mg, 85 %) von hellbrauner Färbung. Die Verfärbung resultiert wahrscheinlich aus dem Vorhandensein nichtflüchtiger Zersetzungsrückstände des Liganden.

C/H/N-Analyse C₆N₉H₆Dy (**10**): Berechnet: C, 19.65; N, 34.38; H, 1.65; gemessen: C, 20.5; N, 33.8; H, 1.9.

MIR (KBr): (3160.0 w, 3140.1 w, 3120.5 m, 2424.7 w, 2199.7 w, 1753.0 w, 1689.0 w, 1628.3 w, 1441.3 s, 1430.9 m, 1414.3 w, 1215.9 s, 1169.1 vs, 1107.9 s, 1100.6 vs, 1094.0 vs, 992.3 s, 957.1 vs, 880.2 w, 828.6 m, 819.9 vs, 814.3 vs, 808.2 vs, 716.0 w) cm⁻¹.

⌘[Ho(Tz*)₃] (**11**): Der Ansatz, bestehend aus 82.5 mg (0.5 mmol) Ho und 124 mg (1.8 mmol) 1*H*-1,2,3-Triazol, wurde in 10 Stunden auf 200 °C erhitzt und die Temperatur für 72 Stunden gehalten, bevor innerhalb von 10 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Das mikrokristalline Produkt wies eine hellbraune Färbung auf, welche wahrscheinlich von nichtflüchtigen organischen Rückständen auf der Oberfläche des Bulkmaterials stammt, die ihren Ursprung in der beginnenden Zersetzung des Liganden haben (Ausbeute: 161 mg, 87 %).

C/H/N-Analyse $C_6N_9H_6Ho$ (**11**): Berechnet: C, 19.52; N, 34.15; H, 1.64; gemessen: C, 20.4; N, 33.7; H, 2.2.

MIR (KBr): (3161.3 w, 3120.9 m, 2998.7 w, 2863.8 w, 2425.3 w, 1753.3 w, 1689.0 w, 1511.0 w, 1441.6 m, 1431.5 m, 1414.5 w, 1216.3 m, 1170.1 s, 1109.1 s, 1101.4 vs, 1094.4 s, 992.8 s, 957.2 s, 880.4 w, 828.8 m, 820.3 s, 814.2 s, 808.0 s, 716.3 w, 699.3 w) cm^{-1} .

$\mathbb{3}[Er(Tz^*)_3]$ (**12**): 83.6 mg (0.5 mmol) Er Pulver wurden vor der Reaktion in einem Achatmörser fein verrieben und mit 124 mg (1.8 mmol) 1*H*-1,2,3-Triazol versetzt. Die Reagenzien wurden in 11 Stunden auf 220 °C erhitzt. Die Temperatur wurde 60 Stunden gehalten und dann innerhalb von 11 Stunden auf Raumtemperatur abgesenkt. Die Reaktion ergab 172 mg (93 %) eines braun gefärbten mikrokristallinen Bulk-Produktes. Auch hier deutet die braune Verfärbung des Reaktionsproduktes wahrscheinlich auf eine bereits beginnende Zersetzung des Liganden hin.

C/H/N-Analyse $C_6N_9H_6Er$ (**12**): Berechnet: C, 19.40; N, 33.94; H, 1.63; gemessen: C, 20.6; N, 33.6; H, 1.8.

MIR (KBr): (3162.2 w, 3141.4 w, 3121.5 m, 2425.9 w, 1754.0 w, 1689.9 w, 1626.7 w, 1442.3 m, 1432.1 m, 1414.8 w, 1216.5 s, 1171.6 vs, 1110.2 s, 1102.3 vs, 1095.3 s, 993.1 s, 957.3 vs, 880.8 w, 828.8 m, 820.4 s, 814.3 vs, 808.2 s, 716.6 w, 413.7 w) cm^{-1} .

$\mathbb{3}[Tm(Tz^*)_3]$ (**13**): Der Ansatz aus 84.5 mg (0.5 mmol) Tm und 125 mg (1.8 mmol) 1*H*-1,2,3-Triazol wurde in 5.5 Stunden auf 220 °C erhitzt. Die Temperatur wurde 72 Stunden gehalten und dann in 11 Stunden auf Raumtemperatur abgesenkt. Die Reaktion ergab ein inhomogenes Produkt welches aus farblosen, sowie dunkelbraunen bis schwarzen Agglomeraten eines mikrokristallinen Bulk-Materials bestand (Ausbeute: 164 mg, 88%).

Die IR-spektroskopischen Daten sowie die Ergebnisse der C/H/N-Analyse weichen aufgrund nichtflüchtiger Zersetzungsrückstände des Liganden, welche auch für die Verfärbung des Bulk-Materials verantwortlich sind, leicht von den Analyseergebnissen der anderen Lanthanidtriazolate ab.

C/H/N-Analyse $C_6N_9H_6Tm$ (**13**): Berechnet: C, 19.32; H, 1.62; gemessen: C, 19.1; H, 2.09.

MIR (KBr): (3163.3 w, 3142.3 w, 3121.5 m, 2426.3 w, 1755.1 w, 1690.6 w, 1626.8 w, 1442.7 m, 1432.4 m, 1415.1 w, 1345.3 w, 1216.9 m, 1173.7 vs, 1111.2 s, 1103.5 vs, 1096.3 s, 994.0 s, 957.5 vs, 881.4 w, 829.0 m, 820.7 vs, 814.5 vs, 808.6 s, 716.5 w) cm^{-1} .

$\text{[Yb(Tz*)}_3\text{]}$ (**14**): Ein Ansatz aus 86.5 mg (0.5 mmol) Yb und 125 mg (1.8 mmol) 1*H*-1,2,3-Triazol wurde zunächst in 9 Stunden auf 180 °C erwärmt, dann auf 200 °C in weiteren 20 Stunden. Die Temperatur wurde 72 gehalten und dann innerhalb von 12 Stunden auf 140 °C abgesenkt. Innerhalb weiterer 7 Stunden wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion ergab 174 mg (92 %) eines rot-violetten mikrokristallinen Produktes.

C/H/N-Analyse $\text{C}_6\text{N}_9\text{H}_6\text{Yb}$ (**14**): Berechnet: C, 19.10; N, 33.42; H, 1.60; gefunden: C, 20.1; N, 33.2; H, 1.9.

MIR (KBr): (3157.0 m, 3127.7 m, 2428.0 w, 1755.7 w, 1690.2 w, 1627.8 w, 1447.7 m, 1443.5 m, 1433.1 m, 1415.5 w, 1217.5 m, 1174.1 vs, 1111.1 vs, 1104.1 vs, 1097.2 vs, 995.4 s, 957.1 vs, 881.7 w, 814.7 vs, 716.7 w, 516.3 w, 437.9 w, 410.2 w) cm^{-1} .

$\text{[Lu(Tz*)}_3\text{]}$ (**15**): 87.5 mg (0.5 mmol) Lu und 125 mg (1.8 mmol) 1*H*-1,2,3-Triazol wurden in 5.5 Stunden auf 220 °C erhitzt. Die Temperatur wurde 72 Stunden gehalten und dann innerhalb von 11 Stunden auf Raumtemperatur abgesenkt. Die Reaktion ergab ein inhomogenes Produkt von farbloser, brauner und schwarzer Färbung (Ausbeute: 165 mg, 87 %).

Wie bei **13** treffen die Einschränkungen hinsichtlich der Genauigkeit der analytischen Methoden, außer der Pulverdiffraktometrie, auch hier zu.

C/H/N-Analyse $\text{C}_6\text{N}_9\text{H}_6\text{Lu}$ (**15**): Berechnet: N, 33.25; H, 1.60; gemessen: N, 33.4; H, 2.2.

MIR (KBr): (3158.3 w, 3128.6 m, 2428.7 w, 1756.0 w, 1688.5 w, 1598.6 w, 1448.3 m, 1443.0 m, 1433.8 m, 1416.1 w, 1217.9 m, 1174.9 vs, 1112.5 vs, 1104.6 vs, 1097.5 vs, 995.3 s, 957.5 vs, 882.0 w, 821.2 vs, 814.7 vs, 717.2 m, 537.3 w) cm^{-1} .

$\text{[Eu(Btz)}_2\text{(BtzH)}_2\text{]}$ (**16**): 76.0 mg (0.5 mmol) Europium, 179 mg (1.5 mmol) 1*H*-Benzotriazol und eine katalytische Menge Quecksilber (10-20 mg) wurden in einer

evakuierten Glasampulle abgeschmolzen und innerhalb von 12 Stunden auf 120 °C erhitzt. Nachdem die Temperatur 120 Stunden gehalten wurde wurde zunächst innerhalb von 200 Stunden auf 80 °C, dann in 30 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion ergab ein mikrokristallines oranges Bulkprodukt, welches von einer Schicht festem, überschüssigem Benzotriazols bedeckt war. Reste von nicht reagiertem Europium wurden manuell entfernt. Der überschüssige Ligand wurde bei 110 °C in einer Zeikammerampulle abgetrennt (Ausbeute 102 mg, 52 %).

C/H/N-Analyse $C_{24}H_{18}N_{12}Eu$ (**16**): Berechnet: C, 46.02; N, 26.83; H, 2.90; gemessen: C, 45.8; N, 26.9; H, 3.0.

MIR (KBr): (3360 br, 3148 w, 3065 m, 3046 m, 2957 w, 1936 vw, 1902 vw, 1810 vw, 1779 vw, 1683 vw, 1623 w, 1592 m, 1528 w, 1482 w, 1472 vw, 1442 m, 1389 w, 1301 m, 1286 m, 1278 m, 1262 m, 1209 m, 1163 m, 1152 msh, 1138 s, 1129 ssh, 1120 s, 1113 ssh, 1033 w, 1002 m, 994 msh, 974 w, 940 w, 914 s, 845 w, 782 s, 769 m, 753 s, 743 s, 739 ssh, 700 m, 696 msh, 634 m, 569 w, 547 m, 538 w, 435 m, 423 s) cm^{-1} .

$\frac{3}{2}[Eu(Btz)_2]$ (**17**):

a) $\frac{1}{2}[Eu(Btz)_2(BtzH)_2]$ (248 mg = $4.0 \cdot 10^{-4}$ mol) wurden in einer evakuierten Zweikammerampulle abgeschmolzen. Die Probenkammer, welche die Substanz enthielt wurde in 3 Stunden im waagerechten Korundröhrenofen auf 350 °C erhitzt. Die andere Kammer wurde außerhalb des Ofens positioniert. Der so in der Ampulle entstandene Temperaturgradient führte zu Kondensation des abgegebenen Liganden in der zweiten Kammer außerhalb des Ofens. Die Temperatur wurde 73 Stunden gehalten, anschließend wurde in 3 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion ergab 153 mg (98 % Ausbeute) eines gelb-orangen mikrokristallinen Pulvers von **17**. Das Reaktionsprodukt wies geringe Anteile schwarzer Verunreinigungen auf, welche wahrscheinlich von der Zersetzung abgegebener Benzotriazolmoleküle stammten.

b) 76 mg Europium (0.5 mmol), 179 mg 1H-Benzotriazol (1.5 mmol), und Quecksilber (20 mg) wurden in einer evakuierten Glasampulle abgeschmolzen. Der Ansatz wurde in 23 Stunden auf 230 °C erhitzt. Die Temperatur wurde 120 Stunden gehalten. Die Schmelze wurde in 150 Stunden auf 80 °C und in weiteren 24 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion ergab 178 mg (Ausbeute 92 %) eines gelb-

oranigen mikrokristallinen Produktes (**17**) mit geringen Anteilen eines schwarzen Zersetzungsproduktes.

C/H/N-Analyse $C_{12}H_8EuN_6$ (**17**): Berechnet: C, 37.13; H, 2.08; Gemessen: C, 37.5; H, 2.1.

MIR (KBr): (3061.6 w, 2258.2 vw, 1611.3 w, 1573.8 w, 1483.9 m, 1447.1 m, 1392.6 w, 1282.4 m, 1260.3 m, 1163.1 m, 144.0 vs, 1124.0 s, 993.2 w, 984.7 w, 912.4 m, 778.9 s, 744.3 vs, 694.0 m, 632.2 m, 546.7 m, 477.8 vw, 438.1 w, 418.5 w) cm^{-1} .

RAMAN: (3063.0 w, 1572.3 w, 1448.6 vw, 1393.1 w, 1283.6 vw, 1165.4 vw, 1138.9 vw, 1029.2 w, 780.8 w, 633.9 vw) cm^{-1} .

$\frac{2}{3}[Ba(Im)_2]$ (**18**): 71.4 mg (0.52 mmol) Ba und 74.8 mg (1.1 mmol) Imidazol wurden in einer evakuierten Glasampulle abgeschmolzen. Der Ansatz wurde in 6 Stunden auf 120 °C im aufrecht stehenden Korundröhrenofen erhitzt. Die Temperatur wurde 72 gehalten und in weiteren 2.5 Stunden auf Raumtemperatur abgesenkt. Die Reaktion ergab 133.5 mg (94 %) eines farblosen mikrokristallinen Pulvers.

C/H/N-Analyse $BaC_6H_6N_4$ (**18**): Berechnet: C, 26.56; H, 2.27; N, 20.65 %; gemessen: C, 26.9; H, 2.2; N, 20.6 %.

MIR (KBr): (3084 m, 2688 w, 2543 w, 2440 w, 1674 m, 1531 w, 1484 w, 1455 vs, 1446 vs, 1303 m, 1245 wsh, 1234 m, 1222 s, 1214 vs, 1138 s, 1096 ssh, 1075 vs, 942 m, 924 vs, 856 ssh, 841 s, 827 ssh, 795 s, 775 vs, 683 vs, 657 wsh) cm^{-1} .

$\frac{2}{3}[Eu(Im)_2(ImH)_2]$, $\frac{2}{3}[Ba(Im)_2]$ aus EuH_2 und BaH_2 : Jeweils 0.25 mmol des entsprechenden Metallhydrides (38.5 mg EuH_2 , 34.8 mg BaH_2) wurden mit 1.25 mmol Imidazol in einer Duranglasampulle von ca. 7 cm Länge und 10 mm Durchmesser unter Vakuum abgeschmolzen. Die Ansätze wurden in senkrecht stehenden Korundröhren zunächst innerhalb von 6.5 Stunden auf 85 °C und in weiteren 30 Stunden auf 95 °C erhitzt. Die Temperatur wurde 120 Stunden gehalten und anschließend in 50 Stunden auf 80 °C abgesenkt. In weiteren 7 Stunden wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Die

Rohprodukte wurden in Zweikammerampullen überführt und überschüssiges Imidazol bei 80 °C in waagrecht stehenden Röhrenöfen durch Sublimation abgetrennt.

$\frac{3}{2}$ [Ba_{1-x}Eu_x(Im)₂] (x = 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2) (19 – 23):

Eine Gesamtmenge von etwa 0.25 mmol Bariumhydride und Europiumhydride wurden im Achatmörser gründlich miteinander verrieben. Die Menge der jeweils verwendeten Hydride wurde entsprechend des gewünschten stöchiometrischen Verhältnisses der Metalle in der Zielverbindung gewählt (**19**: 34.5 mg (0.2475 mmol) BaH₂ und 0.45 mg (0.0029 mmol) EuH₂, **20**: 34.1 mg (0.245 mmol) BaH₂ und 0.9 mg (0.0058 mmol) EuH₂, **21**: 33.1 mg (0.2375 mmol) BaH₂ und 1.9 mg (0.0125 mmol) EuH₂, **22**: 31.3 mg (0.225 mmol) BaH₂ und 4.2 mg (0.027 mmol) EuH₂, **23**: 27.9 mg (0.2 mmol) BaH₂ und 7.7 mg (0.05 mmol) EuH₂). 37.4 mg (0.55 mmol) Imidazol wurden hinzugefügt. Die Ansätze wurden in evakuierten Glasampullen abgeschmolzen und diese dann in auf 200 °C vorgeheizte, senkrecht stehende Korundröhrenöfen platziert. Nach 18 bis 80 Stunden wurden die Schmelzen innerhalb von 4 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Aufreinigung der Rohprodukte erfolgte durch Sublimation überschüssigen Ligandes in Zweikammerampullen bei 100 °C. Die Reaktionen ergaben hellgelbe mikrokristalline Produkte in Ausbeuten von 86 bis 93 %.

C/H/N-Analysen:

Ba_{0.99}Eu_{0.01}C₆H₆N₄ (**19**): Berechnet: C, 26.54; H, 2.23; N, 20.64 %; gemessen: C, 27.0; H, 2.3; N, 20.4 %.

Ba_{0.98}Eu_{0.02}C₆H₆N₄ (**20**): Berechnet: C, 26.53; H, 2.23; N, 20.63 %; gemessen: C, 26.5; H, 2.2; N, 20.8 %.

Ba_{0.95}Eu_{0.05}C₆H₆N₄ (**21**): Berechnet: C, 26.49; H, 2.23; N, 20.60 %; gemessen: C, 28.8; H, 2.1; N, 20.8 %.

Ba_{0.90}Eu_{0.10}C₆H₆N₄ (**22**): Berechnet: C, 26.42; H, 2.22; N, 20.54 %; gemessen: C, 27.7; H, 2.1; N, 20.0 %.

Ba_{0.80}Eu_{0.20}C₆H₆N₄ (**23**): Berechnet: C, 26.27; H, 2.21; N, 20.43 %; gemessen: C, 26.6; H, 2.2; N, 20.0 %.

MIR (KBr)

19: (3432 vw br, 3106 vw, 3097 vw, 3082 vw, 3072 vw, 2679 vw, 2543 vw, 2442 vw, 1457 s, 1445 s, 1303 w, 1234 w, 1222 m, 1215 m, 1138 m, 1096 m, 1080 s, 1074 vs, 942 w, 924 vs, 857 w, 841 m, 826 w, 796 s, 774 s, 683 vs) cm^{-1} .

20: (3105 vw, 3097 vw, 3088 w, 3083 w, 3072 vw, 2688 vw, 2542 vw, 2440 vw, 1456 s, 1445 s, 1303 m, 1245 w, 1240 w, 1234 m, 1222 s, 1214 s, 1138 s, 1104 m, 1095 m, 1080 vs, 1074 vs, 958 w, 942 m, 924 vs, 856 m, 840 s, 826 m, 796 s, 773 vs) cm^{-1} .

21: (3106 vw, 3096 w, 3088 w, 3084 w, 3072 vw, 2688 vw, 2543 vw, 2441 vw, 1456 s, 1445 s, 1303 m, 1244 m, 1240 m, 1234 m, 1221 s, 1214 s, 1138 s, 1096 m, 1073 vs, 942 m, 924 vs, 856 m, 840 s, 827 m, 796 s, 772 vs) cm^{-1} .

22: (3097 w, 3081 w, 3072 w, 2928 vw, 2688 vw, 2531 vw, 2442 vw, 1456 s, 1444 s, 1303 m, 1234 m, 1221 s, 1213 s, 1137 s, 1096 m, 1071 vs, 942 m, 923 vs, 855 m, 839 s, 826 m, 795 s, 769 vs) cm^{-1} .

23: 3083 w, 2688 vw, 2543 vw, 2441 vw, 1456 vs, 1445 vs, 1304 m, 1245 w, 1234 w, 1222 s, 1214 s, 1137 s, 1095 s, 1072 vs, 942 m, 924 vs, 851 m, 840 s, 827 m, 796 s, 773 vs, 683 vs) cm^{-1} .

⌘[Ga(Tz)₃] (aus [133]): Im Handschuhkasten wurden 69.7 mg (1 mmol) Gallium durch leichtes Erwärmen verflüssigt mit 276.3 mg (4 mmol) 1,2,4-Triazol sowie einer katalytischen Menge Quecksilber in einer evakuierten Glasampulle abgeschmolzen und in einem Korundröhrenofen innerhalb von 2 Stunden auf 100 °C erhitzt. Anschließend wurde in 12 Stunden weiter auf 180 °C erwärmt und die Temperatur für 288 Stunden gehalten. Abschließend wurde das Reaktionsgemisch innerhalb von 22 Stunden auf 100 °C und in weiteren 7 Stunden bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Überschüssiges 1,2,4-Triazol wurde im Röhrenofen bei 125 °C in einer Zweikammerampulle entfernt. Man erhielt das Produkt in Form eines bräunlichen Pulvers (Ausbeute: 156 mg, 57 %).

C/H/N-Analyse: C₆H₆GaN₉; Berechnet: C, 26.31; H, 2.36; N, 46.03; gemessen: C, 26.77, H, 2.38, N, 46.39.

MIR (KBr): (3151 w, 3128 m, 2369 w, 1569 vw, 1559 w, 1511 s, 1504 s, 1301 w, 1275 s, 1212 m, 1139 s, 1062 s, 1005 s, 989 m, 887 m) cm^{-1} .

$\text{[Yb(Im)}_3\text{]ImH}$ (aus [43]): 57.1 mg Yb (0.33 mmol) wurden zusammen mit 68.1 mg Imidazol (1 mmol) und einer katalytischen Menge Quecksilber in eine Glasampulle gefüllt und diese unter Vakuum abgeschmolzen. Im Korund-Röhrenofen wurde der Reaktionsansatz zunächst in 8 Stunden auf 140 °C, und in weiteren 200 Stunde auf 160 °C erhitzt. Die Temperatur wurde 1 Stunde gehalten. Anschließend wurde in 200 Stunden auf 140 °C und in weiteren 14 Stunden auf 25 °C abgekühlt. Überschüssiges Imidazol wurde im Anschluss in einer Zweikammerampulle vom Produkt abgetrennt. $\text{[Yb(Im)}_3\text{]ImH}$ wird in Form eines farblosen, mikrokristallinen Pulvers erhalten (Ausbeute 63 mg, 57 %).

C/H/N-Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_8\text{Yb}$: Berechnet: C, 32.58; N, 25.33; H, 2.96; gemessen: C, 32.83; N, 24.94; H, 5.51.

MIR (KBr): (3439 m, 3122 m, 2831 w, 2480 w, 1687 w, 1598 m, 1497 msh, 1463 vs, 1309 m, 1258 m, 1236 s, 1228 s, 1140 s, 1115 ssh, 1103 s, 1080 vs, 966 m, 944 vs, 862 msh, 841 s, 778 ssh, 760 s, 674 vs, 553 w) cm^{-1} .

FIR (PE): (246 w, 143 w, 130 w, 125 wsh, 121 wsh, 118 vs) cm^{-1} .

$\text{[Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{(Im)}_3\text{]ImH}$ (aus [132]): 78.9 mg Strontium (0.90 mmol) und 14.0 mg frisch gefeiltes Cer (0,10 mmol) wurden in einem Stahlmörser miteinander vermengt und anschließend mit 204 mg Imidazol (3.00 mmol) in einer Glasampulle unter Vakuum abgeschmolzen. Das Reaktionsgemenge wurde in einem Korundröhrenofen innerhalb von 9 h auf 225°C erhitzt, 72 h bei dieser Temperatur gehalten, und anschließend innerhalb von 45 h auf 110°C und in weiteren 8 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Überschüssiges Imidazol wurde im Anschluss in einer Zweikammerampulle vom Produkt abgetrennt. Das Produkt wurde in Form eines leicht braunen Pulvers erhalten.

C/H/N-Analyse: $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}$: Berechnet: C, 30.92; N, 24.05; H, 2.58; gemessen: C, 33.7; N, 25.7, H, 2.9.

Die Abweichungen der berechneten und experimentell gefundenen Daten der Elementaranalyse sind auf noch vorhandenen überschüssigen Liganden zurückzuführen.

MIR (KBr): (3086 w, 1482 w, 1435 vw, 1304 w, 1247 m, 1134 m, 1103 w, 1072 s, 948 w, 924 s, 854 w, 831 w, 786 m, 776 s, 683 vs, 667 vw, 648 w) cm^{-1} .

Anhang 2: Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

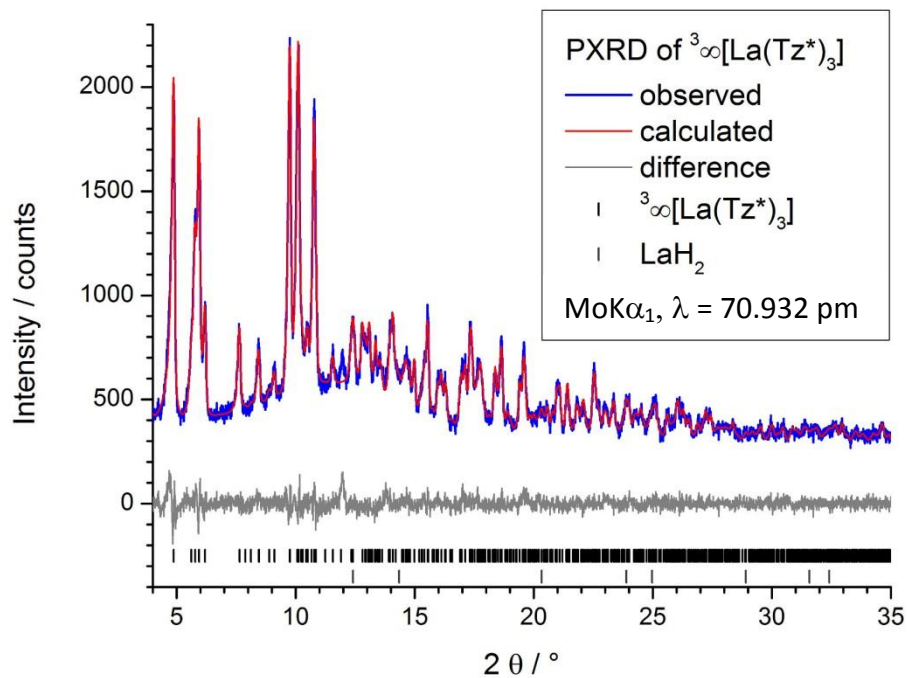


Abbildung A1: Gemessenes (blau) und berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm von ${}^3_{\infty}[\text{La}(\text{Tz}^*)_3]$ (3). Die Differenzkurve ist grau dargestellt, die möglichen Reflexpositionen von 3 sind durch schwarze, die der als LaH_2 verfeinerten Nebenphase durch dunkelgraue Marker gekennzeichnet.

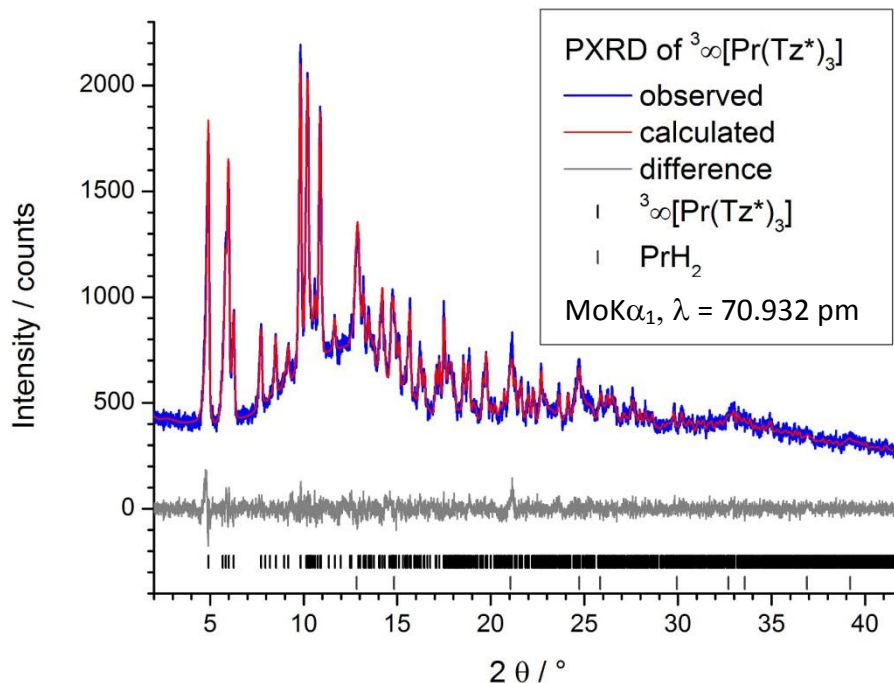


Abbildung A2: Gemessenes (blau) und berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm von ${}^3_{\infty}[\text{Pr}(\text{Tz}^*)_3]$ (5). Die Differenzkurve ist grau dargestellt, die möglichen Reflexpositionen von 5 sind durch schwarze, die der als PrH_2 verfeinerten Nebenphase durch dunkelgraue Marker gekennzeichnet.

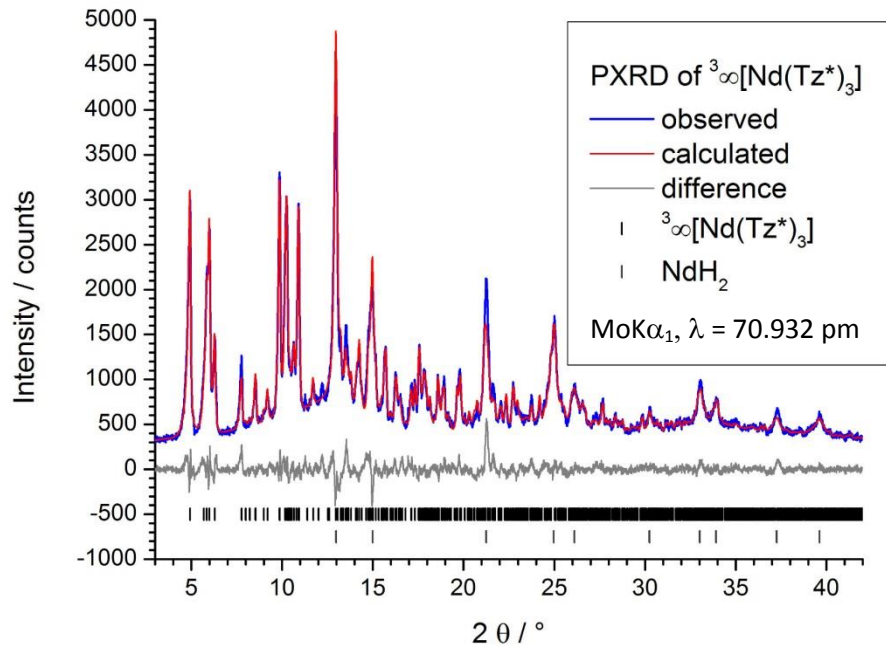


Abbildung A3: Gemessenes (blau) und berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm von ${}^3_{\infty}[\text{Nd}(\text{Tz}^*)_3]$ (**6**). Die Differenzkurve ist grau dargestellt, die möglichen Reflexpositionen von **6** sind durch schwarze, die der als NdH_2 verfeinerten Nebenphase durch dunkelgraue Marker gekennzeichnet.

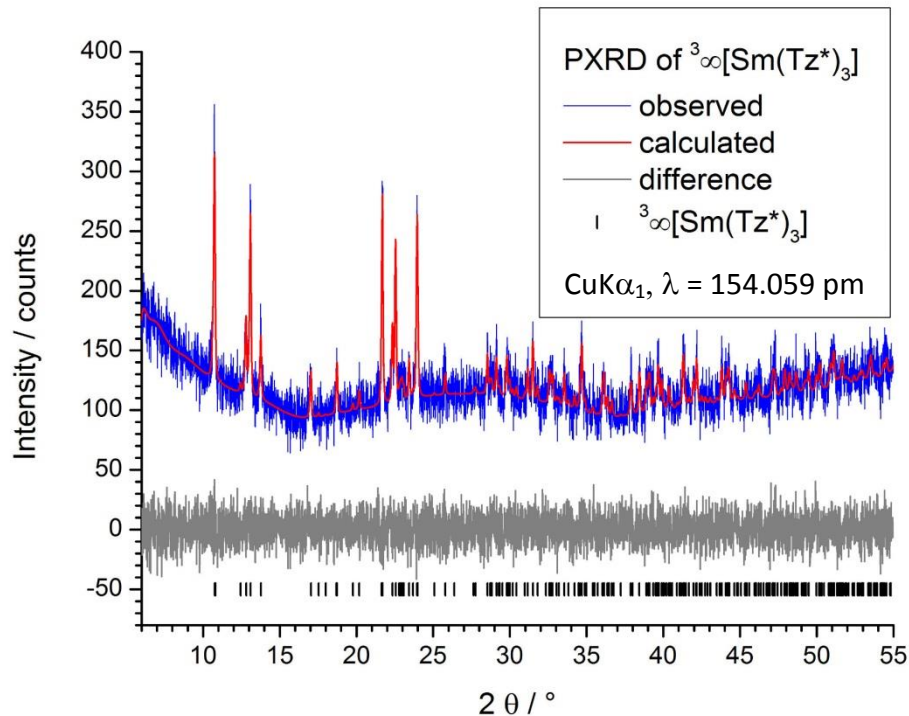


Abbildung A4: Gemessenes (blau) und berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm von ${}^3_{\infty}[\text{Sm}(\text{Tz}^*)_3]$ (**7**). Die Differenzkurve ist grau dargestellt, die möglichen Reflexpositionen von **7** sind durch schwarze Marker gekennzeichnet.

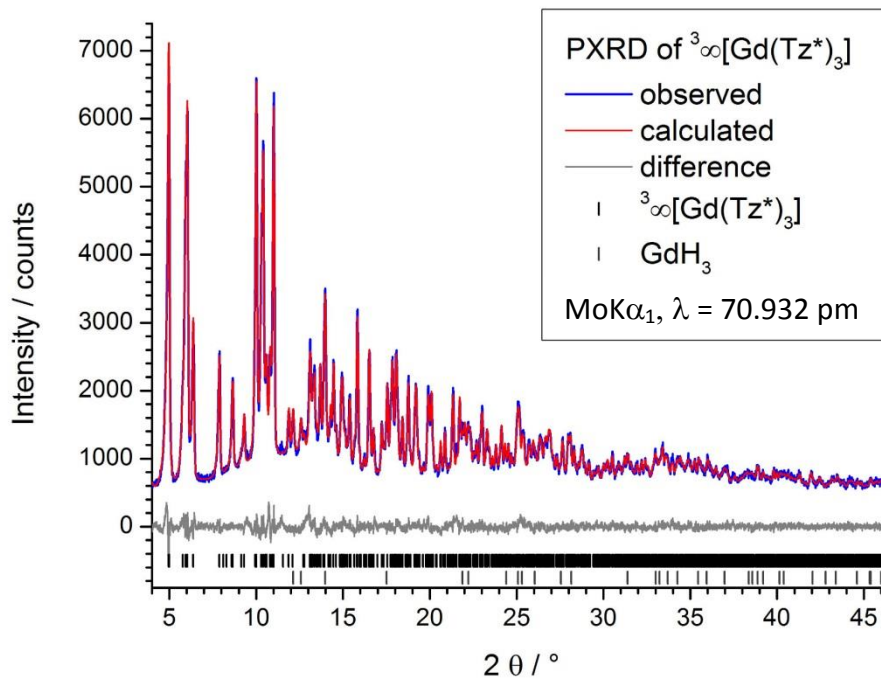


Abbildung A5: Gemessenes (blau) und berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm von ${}^3_{\infty}[\text{Gd}(\text{Tz}^*)_3]$ (**8**). Die Differenzkurve ist grau dargestellt, die möglichen Reflexpositionen von **8** sind durch schwarze, die der als GdH_3 verfeinerten Nebenphase durch dunkelgraue Marker gekennzeichnet.

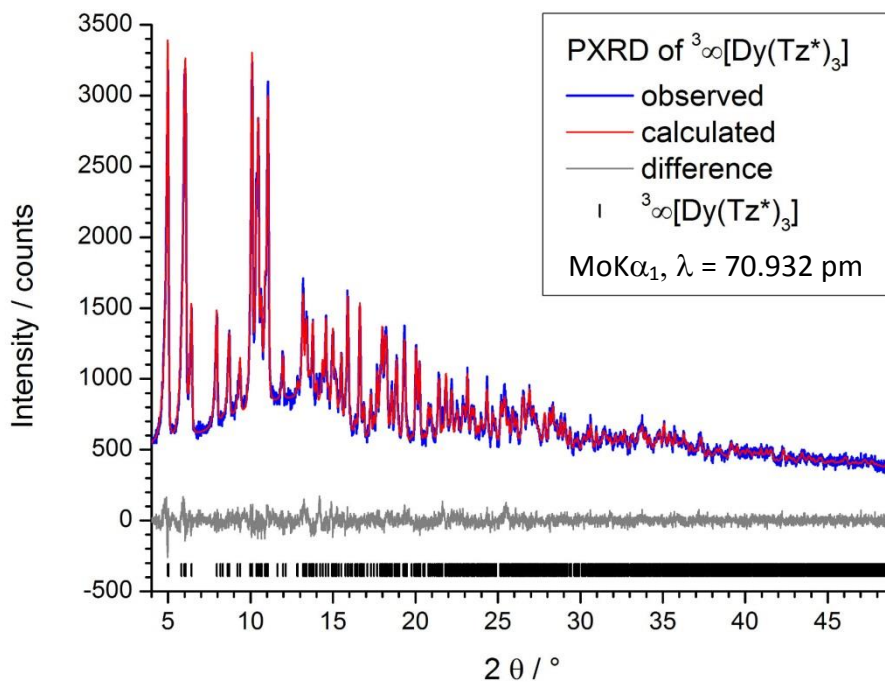


Abbildung A6: Gemessenes (blau) und berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm von ${}^3_{\infty}[\text{Dy}(\text{Tz}^*)_3]$ (**10**). Die Differenzkurve ist grau dargestellt, die möglichen Reflexpositionen von **10** sind durch schwarze Marker gekennzeichnet.

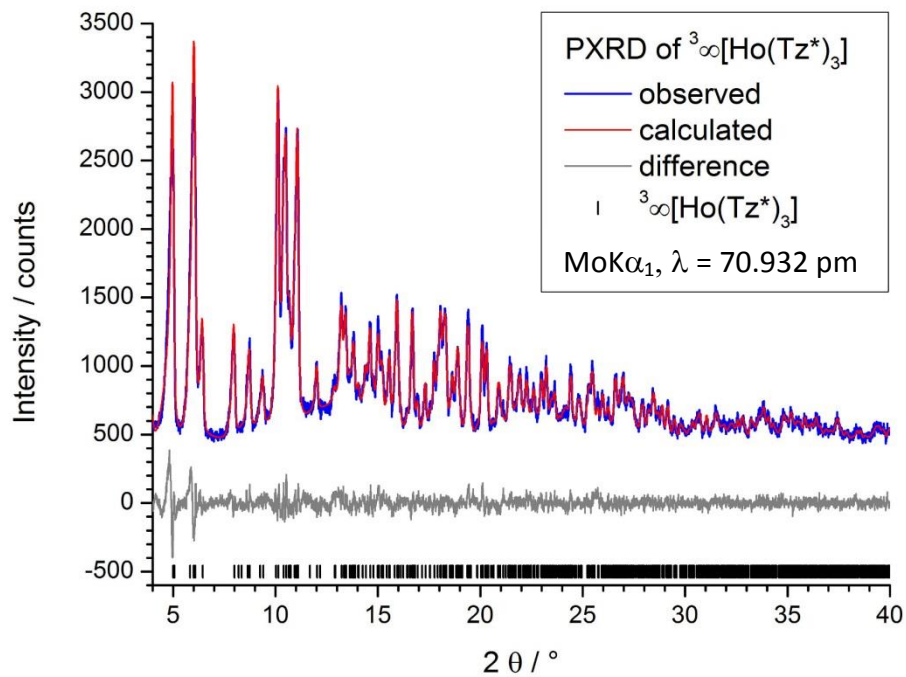


Abbildung A7: Gemessenes (blau) und berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm von ${}^3_{\infty}[\text{Ho}(\text{Tz}^*)_3]$ (**11**). Die Differenzkurve ist grau dargestellt, die möglichen Reflexpositionen von **11** sind durch schwarze Marker gekennzeichnet.

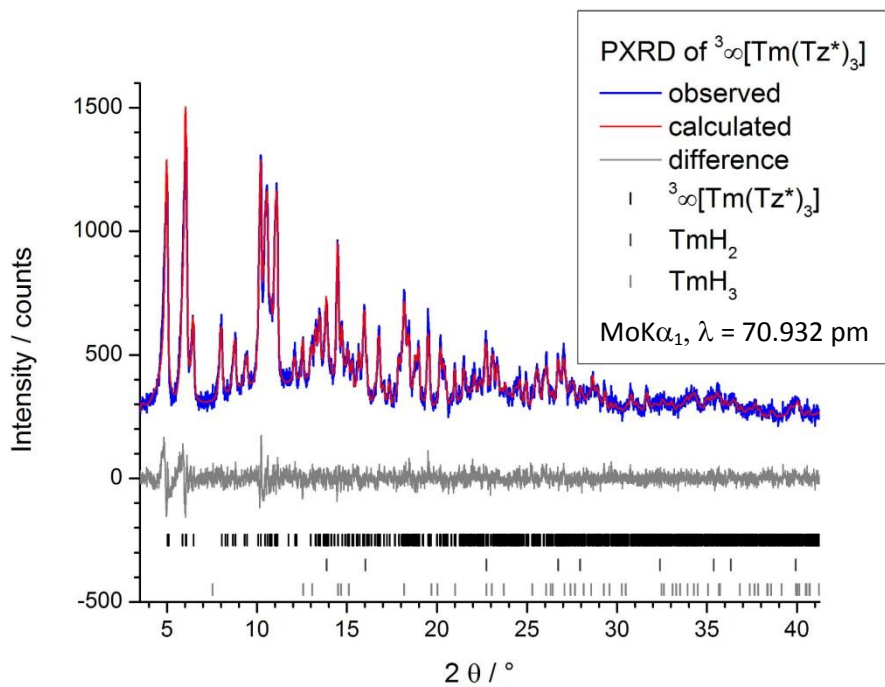


Abbildung A8: Gemessenes (blau) und berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm von ${}^3_{\infty}[\text{Tm}(\text{Tz}^*)_3]$ (**13**). Die Differenzkurve ist grau dargestellt, die möglichen Reflexpositionen von **13** sind durch schwarze, die der als TmH_2 und TmH_3 verfeinerten Nebenphase durch dunkelgraue, bzw. hellgraue Marker gekennzeichnet.

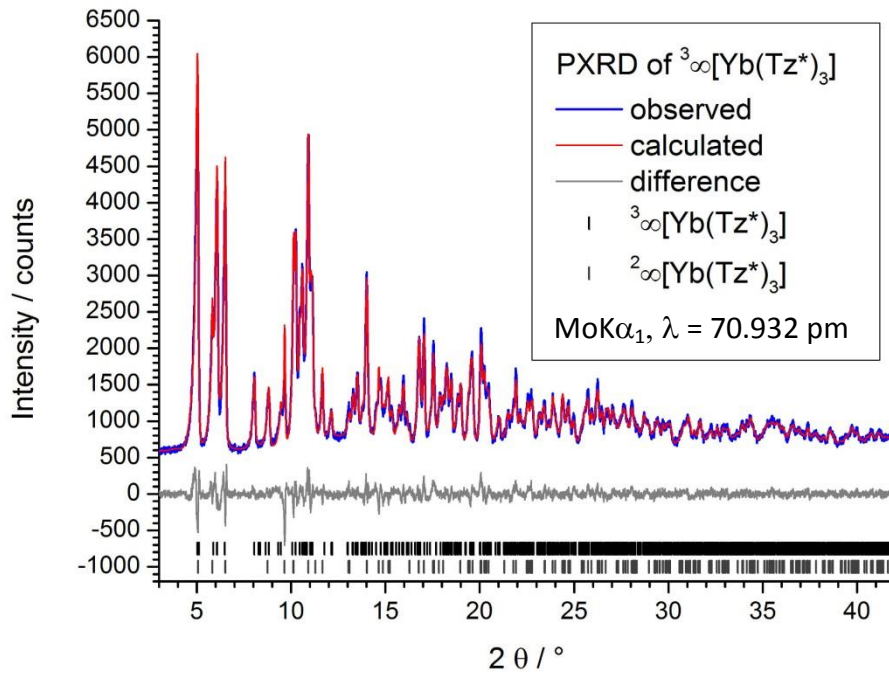


Abbildung A9: Gemessenes (blau) und berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm von ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Tz}^*)]_3$ (**14**). Die Differenzkurve ist grau dargestellt, die möglichen Reflexpositionen von **14** sind durch schwarze, die einer als ${}^2_{\infty}[\text{Yb}(\text{Tz}^*)]_3$ verfeinerten Nebenphase durch dunkelgraue Marker gekennzeichnet.

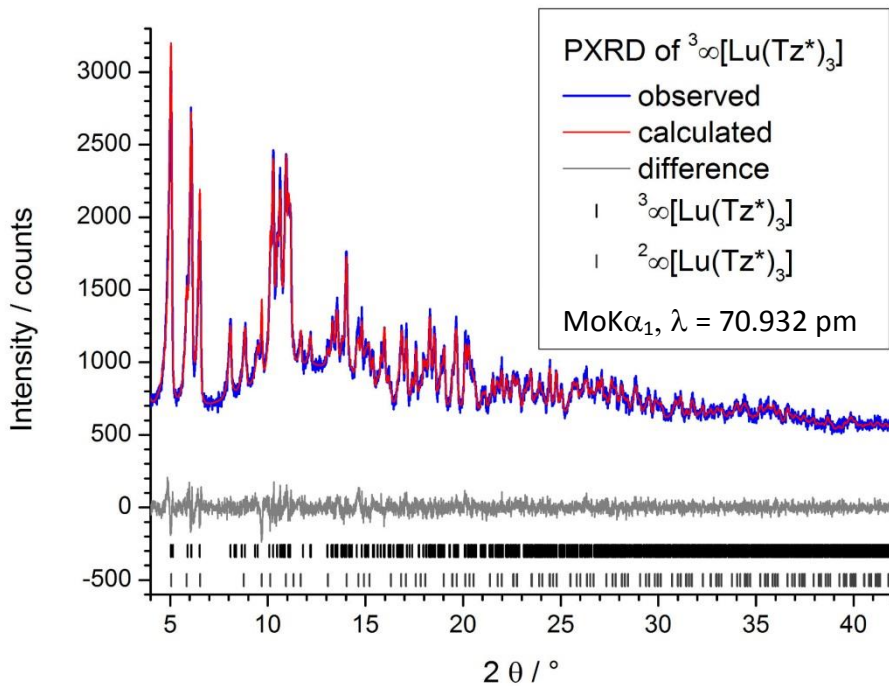


Abbildung A10: Gemessenes (blau) und berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm von ${}^3_{\infty}[\text{Lu}(\text{Tz}^*)]_3$ (**15**). Die Differenzkurve ist grau dargestellt, die möglichen Reflexpositionen von **15** sind durch schwarze, die einer als ${}^2_{\infty}[\text{Lu}(\text{Tz}^*)]_3$ verfeinerten Nebenphase durch dunkelgraue Marker gekennzeichnet.

Anhang 3: Lage- und Auslenkungsparameter

Tabelle A1: Fraktionelle Atomkoordinaten, äquivalente isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter ($/10^{-1} \text{pm}^2$) von **1**. Standardabweichungen in Klammern.

C ₆ H ₆ N ₉ Sm (1)						
Atom	x	y	z	U_{eq}/U_{iso}		
Sm1	0.6667	0.3333	0.140202(14)	0.01146(12)		
N1	0.4528(5)	0.0686(5)	0.07518(16)	0.0172(7)		
N2	0.3694(5)	0.0982(5)	0.11770(15)	0.0150(6)		
N3	0.1980(5)	-0.0260(5)	0.11932(16)	0.0164(7)		
C1	0.3278(6)	-0.0794(6)	0.0482(2)	0.0207(8)		
C2	0.1688(6)	-0.1382(6)	0.0766(2)	0.0223(9)		
H1	0.363(10)	-0.124(10)	0.020(4)	0.04(2)		
H2	0.052(8)	-0.245(8)	0.068(3)	0.022(14)		
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sm1	0.01071(14)	0.01071(14)	0.01295(18)	0.000	0.000	0.00535(7)
N1	0.0145(14)	0.0174(15)	0.0190(17)	-0.0013(13)	0.0021(12)	0.0075(12)
N2	0.0156(15)	0.0154(14)	0.0146(16)	-0.0027(12)	-0.0004(12)	0.0082(12)
N3	0.0148(15)	0.0168(15)	0.0169(17)	-0.0008(12)	0.0011(12)	0.0074(12)
C1	0.0200(18)	0.0193(18)	0.020(2)	-0.0075(16)	0.0028(16)	0.0077(16)
C2	0.0161(18)	0.0196(19)	0.024(2)	-0.0045(16)	0.0024(16)	0.0038(15)

Tabelle A2: Fraktionelle Atomkoordinaten, äquivalente isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter ($/10^{-1}\text{pm}^2$) von **2**. Standardabweichungen in Klammern.

C ₆ H ₆ N ₉ Tb (2)						
Atom	x	y	z	U_{eq}/U_{iso}		
Tb1	0.6667	0.3333	0.141378(11)	0.01090(5)		
N1	0.3729(3)	0.2730(3)	0.11857(8)	0.0143(4)		
N2	0.1973(3)	0.2223(3)	0.12041(9)	0.0144(4)		
N3	0.4547(3)	0.3846(3)	0.07569(9)	0.0161(4)		
C1	0.3289(4)	0.4077(4)	0.04932(12)	0.0202(6)		
C2	0.1676(4)	0.3057(4)	0.07697(11)	0.0203(5)		
H1	0.350(3)	0.471(3)	0.0188(11)	0.004(6)		
H2	0.062(4)	0.300(4)	0.0696(12)	0.025(8)		
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tb1	0.00986(6)	0.00986(6)	0.01298(8)	0.000	0.000	0.00493(3)
N1	0.0139(10)	0.0144(10)	0.0146(10)	0.0024(8)	0.0011(8)	0.0069(9)
N2	0.0125(10)	0.0146(10)	0.0164(10)	0.0014(8)	0.0002(8)	0.0069(8)
N3	0.0157(11)	0.0149(11)	0.0182(11)	0.0030(9)	0.0018(8)	0.0080(9)
C1	0.0195(13)	0.0231(14)	0.0205(14)	0.0094(11)	0.0037(11)	0.0125(12)
C2	0.0158(12)	0.0246(13)	0.0230(13)	0.0074(10)	0.0016(10)	0.0119(11)

Tabelle A3: Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von **3**, sowie vektorielle Translationen der Zentren der „rigid bodies“ bestehend aus t_x , t_y und t_z in fraktionellen Koordinaten und den Rotationen r_a , r_b und r_c um die Achsen durch die Zentren der „rigid bodies“ und entsprechend parallel zur a-, b- oder c-Achse. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Wegen der Verfeinerung als Teil eines „rigid bodies“ können keine Standardabweichungen für die Lageparameter der Leichtatome angegeben werden.

C ₆ N ₉ H ₆ La (3)						
Atom	x	y	z	U_{iso}		
La1	0.6110(4)	0.86851(25)	0.5723(3)	0.0291(24)		
N1	0.580	0.709	0.574	0.0317 ^{*)}	t_x	0.604(2)
N2	0.681	0.681	0.518	0.0317 ^{*)}	t_y	0.643(1)
N3	0.676	0.600	0.520	0.0317 ^{*)}	t_z	0.560(1)
C1	0.572	0.578	0.577	0.0317 ^{*)}	r_a	-2(2)°
C2	0.512	0.646	0.611	0.0317 ^{*)}	r_b	35(1)°
H1	0.543	0.522	0.592	0.0317 ^{*)}	r_c	-3(3)°
H2	0.432	0.648	0.655	0.0317 ^{*)}		
N4	0.448	0.852	0.394	0.0317 ^{*)}	t_x	0.404(2)
N5	0.465	0.926	0.437	0.0317 ^{*)}	t_y	0.912(1)
N6	0.399	0.980	0.374	0.0317 ^{*)}	t_z	0.360(1)
C3	0.341	0.940	0.292	0.0317 ^{*)}	r_a	-38(3)°
C4	0.371	0.861	0.304	0.0317 ^{*)}	r_b	-52(2)°
H3	0.285	0.964	0.233	0.0317 ^{*)}	r_c	37(3)°
H4	0.342	0.817	0.256	0.0317 ^{*)}		
N7	0.801	0.866	0.740	0.0317 ^{*)}	t_x	0.748(2)
N8	0.663	0.861	0.750	0.0317 ^{*)}	t_y	0.862(1)
N9	0.643	0.857	0.850	0.0317 ^{*)}	t_z	0.815(2)
C5	0.768	0.860	0.902	0.0317 ^{*)}	r_a	-87(3)°
C6	0.867	0.866	0.835	0.0317 ^{*)}	r_b	-49(2)°
H5	0.786	0.858	0.978	0.0317 ^{*)}	r_c	1(2)°
H6	0.969	0.869	0.851	0.0317 ^{*)}		

^{*)} nicht verfeinert

Tabelle A4: Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von **4**, sowie vektorielle Translationen der Zentren der „rigid bodies“ bestehend aus t_x , t_y und t_z in fraktionellen Koordinaten und den Rotationen r_a , r_b und r_c um die Achsen durch die Zentren der „rigid bodies“ und entsprechend parallel zur a-, b- oder c-Achse. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Wegen der Verfeinerung als Teil eines „rigid bodies“ können keine Standardabweichungen für die Lageparameter der Leichtatome angegeben werden.

C ₆ N ₉ H ₆ Ce (4)						
Atom	x	y	z	U_{iso}		
Ce1	0.6134(4)	0.8688(2)	0.5727(3)	0.032(2)		
N1	0.5885	0.7121	0.5741	0.0317 ^{*)}	t_x	0.6001(20)
N2	0.6888	0.6737	0.5254	0.0317 ^{*)}	t_y	0.6435(12)
N3	0.6666	0.5936	0.5330	0.0317 ^{*)}	t_z	0.5662(12)
C1	0.5525	0.5826	0.5865	0.0317 ^{*)}	r_a	-6(2)°
C2	0.5043	0.6559	0.6119	0.0317 ^{*)}	r_b	31(1)°
H1	0.5111	0.5296	0.6041	0.0317 ^{*)}	r_c	-13(2)°
H2	0.4209	0.6665	0.6516	0.0317 ^{*)}		
N4	0.4474	0.8527	0.3980	0.0317 ^{*)}	t_x	0.3928(19)
N5	0.4623	0.9299	0.4294	0.0317 ^{*)}	t_y	0.9077(12)
N6	0.3813	0.9765	0.3644	0.0317 ^{*)}	t_z	0.3596(13)
C3	0.3163	0.9280	0.2929	0.0317 ^{*)}	r_a	-25(2)°
C4	0.3572	0.8515	0.3137	0.0317 ^{*)}	r_b	-50(1)°
H3	0.2498	0.9456	0.2349	0.0317 ^{*)}	r_c	25(2)°
H4	0.3261	0.8026	0.2737	0.0317 ^{*)}		
N7	0.7849	0.8641	0.7406	0.0317 ^{*)}	t_x	0.7352(15)
N8	0.6465	0.8604	0.7538	0.0317 ^{*)}	t_y	0.8579(9)
N9	0.6307	0.8532	0.8552	0.0317 ^{*)}	t_z	0.8177(15)
C5	0.7593	0.8525	0.9048	0.0317 ^{*)}	r_a	-83(2)°
C6	0.8546	0.8592	0.8340	0.0317 ^{*)}	r_b	-46(1)°
H5	0.7803	0.8478	0.9806	0.0317 ^{*)}	r_c	-3(2)°
H6	0.9585	0.8604	0.8482	0.0317 ^{*)}		

^{*)} nicht verfeinert

Tabelle A5: Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von **5**, sowie vektorielle Translationen der Zentren der „rigid bodies“ bestehend aus t_x , t_y und t_z in fraktionellen Koordinaten und den Rotationen r_a , r_b und r_c um die Achsen durch die Zentren der „rigid bodies“ und entsprechend parallel zur a-, b- oder c-Achse. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Wegen der Verfeinerung als Teil eines „rigid bodies“ können keine Standardabweichungen für die Lageparameter der Leichtatome angegeben werden.

C ₆ N ₉ H ₆ Pr (5)						
Atom	x	y	z	U_{iso}		
Pr1	0.6111(4)	0.8689(3)	0.5736(3)	0.032(2)		
N1	0.6246	0.7054	0.5512	0.046(6)	t_x	0.6182(17)
N2	0.7003	0.6544	0.4958	0.046(6)	t_y	0.6360(10)
N3	0.6625	0.5780	0.5179	0.046(6)	t_z	0.5529(6)
C1	0.5635	0.5817	0.5870	0.065(11)	r_a	-18.2(10)°
C2	0.5401	0.6604	0.6076	0.065(11)	r_b	38.5(6)°
H1	0.5159	0.5345	0.6175	0.0443 ^{*)}	r_c	-28.5(22)°
H2	0.4722	0.6817	0.6560	0.0443 ^{*)}		
N4	0.4335	0.8577	0.3952	0.046(6)	t_x	0.3882(23)
N5	0.4641	0.9348	0.4224	0.046(6)	t_y	0.9147(14)
N6	0.3898	0.9841	0.3562	0.046(6)	t_z	0.3548(15)
C3	0.3133	0.9375	0.2882	0.065(11)	r_a	-20.5(28)°
C4	0.3403	0.8593	0.3122	0.065(11)	r_b	-49.3(17)°
H3	0.2481	0.9573	0.2302	0.0443 ^{*)}	r_c	27.8(33)°
H4	0.2986	0.8111	0.2752	0.0443 ^{*)}		
N7	0.7841	0.8701	0.7500	0.046(6)	t_x	0.7526(12)
N8	0.6522	0.8595	0.7786	0.046(6)	t_y	0.8594(12)
N9	0.6590	0.8487	0.8818	0.046(6)	t_z	0.8326(5)
C5	0.7951	0.8528	0.9171	0.065(11)	r_a	-80.7(9)°
C6	0.8724	0.8660	0.8356	0.065(11)	r_b	-37.5(11)°
H5	0.8321	0.8470	0.9905	0.0443 ^{*)}	r_c	±0.0(6)°
H6	0.9767	0.8718	0.8382	0.0443 ^{*)}		

^{*)} nicht verfeinert

Tabelle A6: Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von **6**, sowie vektorielle Translationen der Zentren der „rigid bodies“ bestehend aus t_x , t_y und t_z in fraktionellen Koordinaten und den Rotationen r_a , r_b und r_c um die Achsen durch die Zentren der „rigid bodies“ und entsprechend parallel zur a-, b- oder c-Achse. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Wegen der Verfeinerung als Teil eines „rigid bodies“ können keine Standardabweichungen für die Lageparameter der Leichtatome angegeben werden.

C ₆ N ₉ H ₆ Nd (6)						
Atom	x	y	z	U _{iso}		
Nd1	0.6077(4)	0.8681(2)	0.5742(3)	0.032(2)		
N1	0.6135	0.7072	0.5393	0.080(7)	t _x	0.6062(10)
N2	0.6795	0.6540	0.4798	0.080(7)	t _y	0.6377(9)
N3	0.6443	0.5783	0.5085	0.080(7)	t _z	0.5436(6)
C1	0.5564	0.5847	0.5857	0.128(14)	r _a	-25.1(6)°
C2	0.5374	0.6644	0.6047	0.128(14)	r _b	42.7(7)°
H1	0.5131	0.5386	0.6223	0.1013 ^{*)}	r _c	-33.8(11)°
H2	0.4775	0.6876	0.6578	0.1013 ^{*)}		
N4	0.4334	0.8613	0.3824	0.080(7)	t _x	0.3924(10)
N5	0.4441	0.9363	0.4243	0.080(7)	t _y	0.9205(7)
N6	0.3841	0.9894	0.3552	0.080(7)	t _z	0.3439(7)
C3	0.3364	0.9472	0.2705	0.128(14)	r _a	-40.9(10)°
C4	0.3668	0.8681	0.2873	0.128(14)	r _b	-56.6(18)°
H3	0.2872	0.9705	0.2067	0.1013 ^{*)}	r _c	-39.3(13)°
H4	0.3441	0.8225	0.2381	0.1013 ^{*)}		
N7	0.7667	0.8855	0.7675	0.080(7)	t _x	0.7482(7)
N8	0.6407	0.8683	0.8040	0.080(7)	t _y	0.8605(10)
N9	0.6634	0.8403	0.9017	0.080(7)	t _z	0.8483(6)
C5	0.8033	0.8402	0.9257	0.128(14)	r _a	-66.7(7)°
C6	0.8672	0.8681	0.8427	0.128(14)	r _b	-29.9(12)°
H5	0.8512	0.8226	0.9930	0.1013 ^{*)}	r _c	-7.2(7)°
H6	0.9706	0.8746	0.8378	0.1013 ^{*)}		

^{*)} nicht verfeinert

Tabelle A7: Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von **7**, sowie vektorielle Translationen der Zentren der „rigid bodies“ bestehend aus t_x , t_y und t_z in fraktionellen Koordinaten und den Rotationen r_a , r_b und r_c um die Achsen durch die Zentren der „rigid bodies“ und entsprechend parallel zur a-, b- oder c-Achse. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Wegen der Verfeinerung als Teil eines „rigid bodies“ können keine Standardabweichungen für die Lageparameter der Leichtatome angegeben werden.

C ₆ N ₉ H ₆ Sm (7)						
Atom	x	y	z	U_{iso}		
Sm1	0.6071(13)	0.8661(8)	0.5727(10)	0.0089 ^{*)}		
N1	0.602	0.706	0.586	0.0127 ^{*)}	t_x	0.607(6)
N2	0.698	0.667	0.531	0.0127 ^{*)}	t_y	0.637(2)
N3	0.668	0.586	0.532	0.0127 ^{*)}	t_z	0.572(2)
C1	0.554	0.576	0.588	0.0127 ^{*)}	r_a	-2(7)°
C2	0.513	0.650	0.621	0.0127 ^{*)}	r_b	34(2)°
H1	0.508	0.522	0.602	0.0127 ^{*)}	r_c	-13(9)°
H2	0.432	0.661	0.664	0.0127 ^{*)}		
N4	0.437	0.856	0.388	0.0127 ^{*)}	t_x	0.399(4)
N5	0.438	0.926	0.443	0.0127 ^{*)}	t_y	0.919(3)
N6	0.385	0.986	0.380	0.0127 ^{*)}	t_z	0.657(3)
C3	0.351	0.953	0.285	0.0127 ^{*)}	r_a	-57(2)°
C4	0.383	0.873	0.290	0.0127 ^{*)}	r_b	-54(4)°
H3	0.310	0.983	0.223	0.0127 ^{*)}	r_c	51(4)°
H4	0.369	0.832	0.232	0.0127 ^{*)}		
N7	0.793	0.886	0.748	0.0127 ^{*)}	t_x	0.747(4)
N8	0.656	0.870	0.761	0.0127 ^{*)}	t_y	0.863(2)
N9	0.645	0.845	0.860	0.0127 ^{*)}	t_z	0.824(2)
C5	0.775	0.845	0.909	0.0127 ^{*)}	r_a	-66(2)°
C6	0.867	0.870	0.839	0.0127 ^{*)}	r_b	-44(4)°
H5	0.800	0.829	0.982	0.0127 ^{*)}	r_c	-7(2)°
H6	0.971	0.877	0.853	0.0127 ^{*)}		

^{*)} nicht verfeinert

Table A8: Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von **8**, sowie vektorielle Translationen der Zentren der „rigid bodies“ bestehend aus t_x , t_y und t_z in fraktionellen Koordinaten und den Rotationen r_a , r_b und r_c um die Achsen durch die Zentren der „rigid bodies“ und entsprechend parallel zur a-, b- oder c-Achse. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Wegen der Verfeinerung als Teil eines „rigid bodies“ können keine Standardabweichungen für die Lageparameter der Leichtatome angegeben werden.

C ₆ N ₉ H ₆ Gd (8)						
Atom	x	y	z	U_{iso}		
Gd1	0.61121(15)	0.86927(11)	0.57218(10)	0.0226(9)		
N1	0.6048	1.0162	0.6209	0.028(3)	t_x	0.5978(4)
N2	0.5293	1.0709	0.5608	0.028(3)	t_y	1.0858(3)
N3	0.5484	1.1462	0.6041	0.028(3)	t_z	0.6356(2)
C1	0.6706	1.0578	0.7014	0.034(4)	r_a	-8.0(14)°
C2	0.6357	1.1381	0.6910	0.034(4)	r_b	-56.3(7)°
H1	0.7276	1.0359	0.7529	0.0089 ^{*)}	r_c	20.6(16)°
H2	0.6655	1.1791	0.7343	0.0089 ^{*)}		
N4	0.6113	0.7095	0.5802	0.028(3)	t_x	0.6049(5)
N5	0.6986	0.6629	0.5249	0.028(3)	t_y	0.6393(5)
N6	0.6564	0.5837	0.5314	0.028(3)	t_z	0.5696(3)
C3	0.5151	0.6591	0.6208	0.034(4)	r_a	-5.6(13)°
C4	0.5430	0.5814	0.5906	0.034(4)	r_b	34.4(6)°
H3	0.4449	0.6746	0.6609	0.0089 ^{*)}	r_c	-20.7(14)°
H4	0.4946	0.5360	0.6071	0.0089 ^{*)}		
N7	0.7693	0.8642	0.7304	0.028(3)	t_x	0.7366(9)
N8	0.6356	0.8614	0.7613	0.028(3)	t_y	0.8633(8)
N9	0.6414	0.8612	0.8673	0.028(3)	t_z	0.8156(8)
C5	0.8578	0.8658	0.8173	0.034(4)	r_a	-89.7(12)°
C6	0.7787	0.8639	0.9019	0.034(4)	r_b	-37.0(8)°
H5	0.9527	0.8678	0.8186	0.0089 ^{*)}	r_c	1.9(10)°
H6	0.8117	0.8644	0.9694	0.0089 ^{*)}		

^{*)} nicht verfeinert

Tabelle A9: Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von **9**, sowie vektorielle Translationen der Zentren der „rigid bodies“ bestehend aus t_x , t_y und t_z in fraktionellen Koordinaten und den Rotationen r_a , r_b und r_c um die Achsen durch die Zentren der „rigid bodies“ und entsprechend parallel zur a-, b- oder c-Achse. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Wegen der Verfeinerung als Teil eines „rigid bodies“ können keine Standardabweichungen für die Lageparameter der Leichtatome angegeben werden.

C ₆ N ₉ H ₆ Tb (9)						
Atom	x	y	z	U_{iso}		
Tb1	0.61108(14)	0.86879(8)	0.57244(9)	0.0216(6)		
N1	0.5997	1.0154	0.6260	0.016(2)	t_x	0.5958(8)
N2	0.5214	1.0679	0.5640	0.016(2)	t_y	1.0861(5)
N3	0.5459	1.1456	0.5998	0.016(2)	t_z	0.6348(5)
C1	0.6726	1.0606	0.7001	0.019(3)	r_a	-12.1(8)°
C2	0.6394	1.1410	0.6839	0.019(3)	r_b	-51.7(5)°
H1	0.7394	1.0384	0.7569	0.0089 ^{*)}	r_c	22.7(10)°
H2	0.6773	1.1888	0.7267	0.0089 ^{*)}		
N4	0.6067	0.7133	0.5743	0.016(2)	t_x	0.6074(9)
N5	0.7010	0.6679	0.5230	0.016(2)	t_y	0.6425(5)
N6	0.6660	0.5874	0.5323	0.016(2)	t_z	0.5669(6)
C3	0.5134	0.6608	0.6153	0.019(3)	r_a	-7.2(8)°
C4	0.5500	0.5830	0.5894	0.019(3)	r_b	32.2(4)°
H3	0.4316	0.6767	0.6575	0.0089 ^{*)}	r_c	-18.4(9)°
H4	0.5001	0.5312	0.6090	0.0089 ^{*)}		
N7	0.7805	0.8654	0.7366	0.016(2)	t_x	0.7337(6)
N8	0.6415	0.8598	0.7549	0.016(2)	t_y	0.8592(4)
N9	0.6100	0.8535	0.8600	0.016(2)	t_z	0.8177(6)
C5	0.8549	0.8625	0.8304	0.019(3)	r_a	-84.6(8)°
C6	0.7619	0.8551	0.9066	0.019(3)	r_b	-43.9(6)°
H5	0.9602	0.8653	0.8414	0.0089 ^{*)}	r_c	-0.6(7)°
H6	0.7863	0.8515	0.9840	0.0089 ^{*)}		

^{*)} nicht verfeinert

Tabelle A10: Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von **10**, sowie vektorielle Translationen der Zentren der „rigid bodies“ bestehend aus t_x , t_y und t_z in fraktionellen Koordinaten und den Rotationen r_a , r_b und r_c um die Achsen durch die Zentren der „rigid bodies“ und entsprechend parallel zur a-, b- oder c-Achse. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Wegen der Verfeinerung als Teil eines „rigid bodies“ können keine Standardabweichungen für die Lageparameter der Leichtatome angegeben werden.

C ₆ N ₉ H ₆ Dy (10)						
Atom	x	y	z	U_{iso}		
Dy1	0.6119(3)	0.8692(2)	0.5722(2)	0.0211(10)		
N1	0.6009	1.0173	0.6201	0.013(3)	t_x	0.5975(15)
N2	0.5307	1.0727	0.5566	0.013(3)	t_y	0.6369(10)
N3	0.5528	1.1491	0.5982	0.013(3)	t_z	0.5689(11)
C1	0.6664	1.0595	0.7009	0.013(3)	r_a	-11.3(17)°
C2	0.6367	1.1409	0.6874	0.013(3)	r_b	-57.1(10)°
H1	0.7203	1.0372	0.7543	0.0089 ^{*)}	r_c	12.2(19)°
H2	0.6674	1.1824	0.7302	0.0089 ^{*)}		
N4	0.6058	0.7081	0.5709	0.013(3)	t_x	0.6070(18)
N5	0.7045	0.6615	0.5253	0.013(3)	t_y	0.6369(10)
N6	0.6685	0.5809	0.5358	0.013(3)	t_z	0.5659(11)
C3	0.5088	0.6563	0.6095	0.013(3)	r_a	-7.6(15)°
C4	0.5475	0.5777	0.5878	0.013(3)	r_b	28.6(7)°
H3	0.4319	0.6715	0.6437	0.0089 ^{*)}	r_c	-18.7(15)°
H4	0.5009	0.5314	0.6050	0.0089 ^{*)}		
N7	0.7799	0.8573	0.7336	0.013(3)	t_x	0.7321(13)
N8	0.6403	0.8608	0.7514	0.013(3)	t_y	0.8619(9)
N9	0.6275	0.8658	0.8569	0.013(3)	t_z	0.8148(11)
C5	0.8534	0.8603	0.8280	0.013(3)	r_a	-94.4(16)°
C6	0.7592	0.8655	0.9042	0.013(3)	r_b	-44.3(10)°
H5	0.9484	0.8590	0.8383	0.0089 ^{*)}	r_c	1.3(14)°
H6	0.7804	0.8683	0.9741	0.0089 ^{*)}		

^{*)} nicht verfeinert

Tabelle A11: Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von **11**, sowie vektorielle Translationen der Zentren der „rigid bodies“ bestehend aus t_x , t_y und t_z in fraktionellen Koordinaten und den Rotationen r_a , r_b und r_c um die Achsen durch die Zentren der „rigid bodies“ und entsprechend parallel zur a -, b - oder c -Achse. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Wegen der Verfeinerung als Teil eines „rigid bodies“ können keine Standardabweichungen für die Lageparameter der Leichtatome angegeben werden.

C ₆ N ₉ H ₆ Ho (11)						
Atom	x	y	z	U_{iso}		
Ho1	0.6120(4)	0.8697(2)	0.5726(2)	0.018(2)		
N1	0.611	1.015	0.625	0.021(5)	t_x	0.594(2)
N2	0.553	1.066	0.550	0.021(5)	t_y	1.086(2)
N3	0.552	1.144	0.590	0.021(5)	t_z	0.633(2)
C1	0.646	1.062	0.712	0.021(5)	r_a	-26(4)°
C2	0.610	1.141	0.690	0.021(5)	r_b	-67(2)°
H1	0.687	1.043	0.773	0.0089 ^{*)}	r_c	39(4)°
H2	0.622	1.185	0.734	0.0089 ^{*)}		
N4	0.593	0.707	0.566	0.021(5)	t_x	0.610(2)
N5	0.700	0.669	0.518	0.021(5)	t_y	0.637(2)
N6	0.682	0.586	0.526	0.021(5)	t_z	0.559(2)
C3	0.509	0.647	0.605	0.021(5)	r_a	-6(2)°
C4	0.564	0.573	0.580	0.021(5)	r_b	30(1)°
H3	0.430	0.656	0.640	0.0089 ^{*)}	r_c	-10(3)°
H4	0.528	0.522	0.596	0.0089 ^{*)}		
N7	0.791	0.861	0.727	0.021(5)	t_x	0.749(2)
N8	0.653	0.866	0.751	0.021(5)	t_y	0.861(1)
N9	0.648	0.863	0.858	0.021(5)	t_z	0.811(2)
C5	0.871	0.856	0.818	0.021(5)	r_a	-88(2)°
C6	0.783	0.857	0.899	0.021(5)	r_b	-41(1)°
H5	0.966	0.853	0.825	0.0089 ^{*)}	r_c	-5(2)°
H6	0.809	0.855	0.969	0.0089 ^{*)}		

^{*)} nicht verfeinert

Tabelle A12: Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von **12**, sowie vektorielle Translationen der Zentren der „rigid bodies“ bestehend aus t_x , t_y und t_z in fraktionellen Koordinaten und den Rotationen r_a , r_b und r_c um die Achsen durch die Zentren der „rigid bodies“ und entsprechend parallel zur a-, b- oder c-Achse. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Wegen der Verfeinerung als Teil eines „rigid bodies“ können keine Standardabweichungen für die Lageparameter der Leichtatome angegeben werden.

C ₆ N ₉ H ₆ Er (12)						
Atom	x	y	z	U_{iso}		
Er1	0.6100(2)	0.8691(1)	0.5721(1)	0.023(1)		
N1	0.6050	1.0158	0.6316	0.021(3)	t_x	0.5990(13)
N2	0.5263	1.0663	0.5658	0.021(3)	t_y	1.0872(9)
N3	0.5483	1.1460	0.5980	0.021(3)	t_z	0.6362(8)
C1	0.6755	1.0644	0.7044	0.018(4)	r_a	-15.8(13)°
C2	0.6405	1.1449	0.6836	0.018(4)	r_b	-51.2(8)°
H1	0.7420	1.0443	0.7633	0.0089 ^{*)}	r_c	26.3(15)°
H2	0.6765	1.1948	0.7245	0.0089 ^{*)}		
N4	0.6064	0.7133	0.5727	0.021(3)	t_x	0.6095(14)
N5	0.7039	0.6693	0.5208	0.021(3)	t_y	0.6416(8)
N6	0.6710	0.5873	0.5281	0.021(3)	t_z	0.5636(9)
C3	0.5132	0.6585	0.6120	0.018(4)	r_a	-5.5(13)°
C4	0.5531	0.5806	0.5844	0.018(4)	r_b	31.9(6)°
H3	0.4294	0.6731	0.6540	0.0089 ^{*)}	r_c	-16.4(15)°
H4	0.5041	0.5275	0.6026	0.0089 ^{*)}		
N7	0.7729	0.8644	0.7320	0.021(3)	t_x	0.7297(12)
N8	0.6346	0.8595	0.7551	0.021(3)	t_y	0.8618(8)
N9	0.6278	0.8578	0.8620	0.021(3)	t_z	0.8158(9)
C5	0.8516	0.8658	0.8247	0.018(4)	r_a	-88.7(13)°
C6	0.7619	0.8617	0.9050	0.018(4)	r_b	-41.5(9)°
H5	0.9576	0.8692	0.8324	0.0089 ^{*)}	r_c	2.4(11)°
H6	0.7899	0.8616	0.9826	0.0089 ^{*)}		

^{*)} nicht verfeinert

Tabelle A13: Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von **13**, sowie vektorielle Translationen der Zentren der „rigid bodies“ bestehend aus t_x , t_y und t_z in fraktionellen Koordinaten und den Rotationen r_a , r_b und r_c um die Achsen durch die Zentren der „rigid bodies“ und entsprechend parallel zur a-, b- oder c-Achse. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Wegen der Verfeinerung als Teil eines „rigid bodies“ können keine Standardabweichungen für die Lageparameter der Leichtatome angegeben werden.

C ₆ N ₉ H ₆ Tm (13)						
Atom	x	y	z	U_{iso}		
Tm1	0.6090(4)	0.8686(3)	0.5725(3)	0.023(2)		
N1	0.5882	1.0162	0.6267	0.0089 ^{*)}	t_x	0.5804(9)
N2	0.5043	1.0693	0.5679	0.0089 ^{*)}	t_y	1.0876(8)
N3	0.5256	1.1477	0.6066	0.0089 ^{*)}	t_z	0.6384(5)
C1	0.6614	1.0618	0.7017	0.0089 ^{*)}	r_a	-9(3)
C2	0.6227	1.1431	0.6893	0.0089 ^{*)}	r_b	-51(2)
H1	0.7247	1.0416	0.7513	0.0089 ^{*)}	r_c	22(3)
H2	0.6557	1.1866	0.7291	0.0089 ^{*)}		
N4	0.5976	0.7129	0.5609	0.0089 ^{*)}	t_x	0.6055(10)
N5	0.7003	0.6662	0.5176	0.0089 ^{*)}	t_y	0.6408(11)
N6	0.6720	0.5844	0.5364	0.0089 ^{*)}	t_z	0.5626(7)
C3	0.5059	0.6599	0.6065	0.0089 ^{*)}	r_a	-12(3)
C4	0.5519	0.5805	0.5914	0.0089 ^{*)}	r_b	29(2)
H3	0.4279	0.6749	0.6409	0.0089 ^{*)}	r_c	-18(3)
H4	0.5099	0.5334	0.6139	0.0089 ^{*)}		
N7	0.7959	0.8686	0.7307	0.0089 ^{*)}	t_x	0.7548(31)
N8	0.6585	0.8755	0.7569	0.0089 ^{*)}	t_y	0.8656(21)
N9	0.6542	0.8687	0.8641	0.0089 ^{*)}	t_z	0.8155(22)
C5	0.8765	0.8575	0.8217	0.0089 ^{*)}	r_a	-84(3)
C6	0.7890	0.8576	0.9041	0.0089 ^{*)}	r_b	-40(2)
H5	0.9718	0.8513	0.8265	0.0089 ^{*)}	r_c	-10(3)
H6	0.8157	0.8513	0.9734	0.0089 ^{*)}		

^{*)} nicht verfeinert

Tabelle A14: Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von **14**, sowie vektorielle Translationen der Zentren der „rigid bodies“ bestehend aus t_x , t_y und t_z in fraktionellen Koordinaten und den Rotationen r_a , r_b und r_c um die Achsen durch die Zentren der „rigid bodies“ und entsprechend parallel zur a-, b- oder c-Achse. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Wegen der Verfeinerung als Teil eines „rigid bodies“ können keine Standardabweichungen für die Lageparameter der Leichtatome angegeben werden.

C ₆ N ₉ H ₆ Yb (14)						
Atom	x	y	z	U_{iso}		
Yb1	0.6095(3)	0.8675(2)	0.5716(2)	0.010(2)		
N1	0.5930	1.0167	0.6259	0.010(6)	t_x	0.5837(8)
N2	0.5152	1.0719	0.5655	0.010(6)	t_y	1.0879(6)
N3	0.5321	1.1491	0.6094	0.010(6)	t_z	0.6410(5)
C1	0.6580	1.0599	0.7072	0.044(13)	r_a	-8(4)°
C2	0.6204	1.1418	0.6969	0.044(13)	r_b	-56(2)°
H1	0.7161	1.0381	0.7589	0.0089 ^{*)}	r_c	22(4)°
H2	0.6490	1.1839	0.7407	0.0089 ^{*)}		
N4	0.6081	0.7152	0.5703	0.010(6)	t_x	0.6099(9)
N5	0.6955	0.6707	0.5088	0.010(6)	t_y	0.6432(8)
N6	0.6645	0.5881	0.5201	0.010(6)	t_z	0.5615(7)
C3	0.5232	0.6602	0.6196	0.044(13)	r_a	-89(4)°
C4	0.5581	0.5817	0.5886	0.044(13)	r_b	39(2)°
H3	0.4553	0.6735	0.6651	0.0089 ^{*)}	r_c	-18(4)°
H4	0.5175	0.5335	0.6098	0.0089 ^{*)}		
N7	0.8228	0.8651	0.7340	0.010(6)	t_x	0.7681(31)
N8	0.6819	0.8742	0.7479	0.010(6)	t_y	0.8624(18)
N9	0.6602	0.8670	0.8533	0.010(6)	t_z	0.8141(21)
C5	0.8882	0.8523	0.8307	0.044(13)	r_a	-82(3)°
C6	0.7877	0.8535	0.9045	0.044(13)	r_b	-46(2)°
H5	0.9821	0.8444	0.8438	0.0089 ^{*)}	r_c	-13(3)°
H6	0.8030	0.8465	0.9753	0.0089 ^{*)}		

^{*)} nicht verfeinert

Tabelle A15: Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von **15**, sowie vektorielle Translationen der Zentren der „rigid bodies“ bestehend aus t_x , t_y und t_z in fraktionellen Koordinaten und den Rotationen r_a , r_b und r_c um die Achsen durch die Zentren der „rigid bodies“ und entsprechend parallel zur a-, b- oder c-Achse. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Wegen der Verfeinerung als Teil eines „rigid bodies“ können keine Standardabweichungen für die Lageparameter der Leichtatome angegeben werden.

C ₆ N ₉ H ₆ Lu (15)						
Atom	x	y	z	U_{iso}		
Lu1	0.6074(4)	0.8684(3)	0.5714(2)	0.024(2)		
N1	0.5877	1.0177	0.6262	0.044(7)	t_x	0.5913(11)
N2	0.5142	1.0746	0.5650	0.044(7)	t_y	1.0899(8)
N3	0.5474	1.1526	0.6022	0.044(7)	t_z	0.6362(6)
C1	0.6662	1.0606	0.7013	0.044(7)	r_a	-11(3)°
C2	0.6414	1.1440	0.6864	0.044(7)	r_b	-51(2)°
H1	0.7248	1.0377	0.7522	0.0089 ^{*)}	r_c	19(4)°
H2	0.6805	1.1863	0.7257	0.0089 ^{*)}		
N4	0.6027	0.7138	0.5661	0.044(7)	t_x	0.6134(10)
N5	0.6963	0.6695	0.5090	0.044(7)	t_y	0.6415(10)
N6	0.6753	0.5864	0.5280	0.044(7)	t_z	0.5641(9)
C3	0.5239	0.6582	0.6205	0.044(7)	r_a	-14(4)°
C4	0.5688	0.5795	0.5970	0.044(7)	r_b	38(4)°
H3	0.4539	0.6713	0.6646	0.0089 ^{*)}	r_c	-18(4)°
H4	0.5338	0.5310	0.6227	0.0089 ^{*)}		
N7	0.8118	0.8710	0.7373	0.044(7)	t_x	0.7497(20)
N8	0.6692	0.8624	0.7440	0.044(7)	t_y	0.8725(25)
N9	0.6378	0.8678	0.8483	0.044(7)	t_z	0.8147(7)
C5	0.8686	0.8816	0.8376	0.044(7)	r_a	-98(4)°
C6	0.7610	0.8796	0.9062	0.044(7)	r_b	-50(2)°
H5	0.9616	0.8887	0.8556	0.0089 ^{*)}	r_c	12(4)°
H6	0.7699	0.8852	0.9778	0.0089 ^{*)}		

^{*)} nicht verfeinert

Tabelle A16a: Fraktionelle Atomkoordinaten, und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($/10^{-1}\text{pm}^2$) von **16**. Standardabweichungen in Klammern.

C₂₄H₁₈EuN₁₂ (16)				
Atom	x	y	z	$U_{eq}^{*})$
Eu1	0.001373(18)	-0.00048(3)	0.379787(16)	0.01865(8)
N1	0.0953(3)	0.1093(4)	0.3538(4)	0.0280(15)
N2	0.0748(3)	0.1184(4)	0.2693(4)	0.0259(15)
N3	0.0880(3)	0.2012(4)	0.2547(4)	0.0281(14)
N4	0.0849(3)	-0.1144(4)	0.2559(4)	0.0253(14)
N5	0.0933(3)	-0.0874(4)	0.3323(4)	0.0256(14)
N6	0.1577(3)	-0.1144(4)	0.3989(4)	0.0270(14)
N7	0.1275(2)	-0.0008(5)	0.6259(3)	0.0249(10)
N8	0.1206(3)	-0.0094(5)	0.5451(3)	0.0267(12)
N9	0.1839(3)	-0.0309(4)	0.5491(4)	0.0288(14)
N10	-0.0074(3)	0.1532(4)	0.5406(4)	0.0243(14)
N11	-0.0108(3)	0.1510(4)	0.4612(4)	0.0238(14)
N12	-0.0258(3)	0.2306(4)	0.4226(3)	0.0243(12)
C1	0.1168(4)	0.2490(5)	0.3294(4)	0.0284(16)
C2	0.1408(5)	0.3370(6)	0.3506(5)	0.046(2)
C3	0.1684(5)	0.3618(6)	0.4371(5)	0.049(2)
C4	0.1739(5)	0.3002(6)	0.5024(5)	0.042(2)
C5	0.1523(4)	0.2143(5)	0.4833(4)	0.0307(17)
C6	0.1222(4)	0.1882(5)	0.3930(4)	0.0265(15)
C7	0.1932(3)	-0.1614(4)	0.3647(4)	0.0235(14)
C8	0.2626(4)	-0.2029(5)	0.4040(5)	0.0313(17)
C9	0.2819(4)	-0.2407(5)	0.3472(5)	0.0361(18)
C10	0.2362(4)	-0.2398(5)	0.2551(5)	0.0343(19)
C11	0.1684(4)	-0.2016(5)	0.2164(4)	0.0293(17)
C12	0.1471(4)	-0.1615(4)	0.2735(4)	0.0215(14)
C13	0.2340(4)	-0.0377(5)	0.6367(4)	0.0271(15)
C14	0.3097(4)	-0.0583(5)	0.6788(5)	0.0390(19)
C15	0.3454(4)	-0.0571(6)	0.7692(6)	0.047(2)

Atom	x	y	z	$U_{eq}^{*})$
C16	0.3097(5)	-0.0396(6)	0.8177(5)	0.044(2)
C17	0.2368(4)	-0.0216(4)	0.7782(4)	0.0321(19)
C18	0.1989(3)	-0.0194(4)	0.6852(4)	0.0250(17)
C19	-0.0325(4)	0.2867(4)	0.4788(4)	0.0229(14)
C20	-0.0483(4)	0.3794(5)	0.4714(5)	0.0368(18)
C21	-0.0530(4)	0.4173(5)	0.5410(5)	0.0379(19)
C22	-0.0423(4)	0.3684(6)	0.6149(5)	0.0340(18)
C23	-0.0263(4)	0.2805(5)	0.6230(4)	0.0303(17)
C24	-0.0207(3)	0.2391(4)	0.5530(4)	0.0195(14)
H1	0.072(4)	0.222(4)	0.208(4)	0.017(18)
HA	0.174(8)	-0.088(10)	0.441(9)	0.020
HB	0.182(7)	-0.040(8)	0.496(9)	0.020
H2	0.137(4)	0.366(5)	0.311(5)	0.03(2)
H3	0.192(4)	0.411(5)	0.458(4)	0.025(19)
H4	0.188(4)	0.330(5)	0.558(5)	0.03(2)
H5	0.154(3)	0.172(4)	0.530(4)	0.020
H8	0.292(4)	-0.205(5)	0.465(4)	0.026(19)
H9	0.322(4)	-0.268(4)	0.364(4)	0.018(17)
H10	0.259(5)	-0.261(5)	0.222(5)	0.08(3)
H11	0.138(4)	-0.197(4)	0.159(4)	0.021(17)
H14	0.335(5)	-0.078(6)	0.649(5)	0.06(3)
H15	0.386(4)	-0.073(5)	0.792(4)	0.022(19)
H16	0.331(4)	-0.047(5)	0.884(5)	0.07(2)
H17	0.219(4)	-0.024(4)	0.814(4)	0.023(19)
H20	-0.059(3)	0.415(4)	0.418(4)	0.019(16)
H21	-0.068(3)	0.472(4)	0.537(4)	0.020
H22	-0.041(4)	0.391(5)	0.658(4)	0.03(2)
H23	-0.024(4)	0.258(5)	0.659(4)	0.020

*) $U_{eq} = 1/3 \cdot (U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Tabelle A16b: Anisotrope Auslenkungsparameter ($/10^{-1} \text{pm}^2$) von **16**. Standardabweichungen in Klammern.

C ₂₄ H ₁₈ EuN ₁₂ (16)						
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Eu1	0.01930(12)	0.02222(14)	0.01621(13)	0.00077(19)	0.01027(9)	0.0017(2)
N1	0.033(4)	0.034(4)	0.020(3)	0.000(3)	0.016(3)	-0.001(3)
N2	0.026(3)	0.031(4)	0.021(3)	-0.005(3)	0.013(2)	-0.007(3)
N3	0.036(3)	0.030(4)	0.019(3)	0.003(3)	0.014(3)	-0.005(3)
N4	0.027(3)	0.029(4)	0.026(3)	-0.001(3)	0.017(3)	0.000(3)
N5	0.023(3)	0.031(4)	0.027(3)	0.000(3)	0.016(3)	0.004(3)
N6	0.020(3)	0.037(4)	0.022(3)	-0.002(3)	0.009(2)	0.001(3)
N7	0.024(2)	0.031(3)	0.021(2)	-0.001(4)	0.0117(18)	0.000(4)
N8	0.022(2)	0.032(4)	0.025(2)	0.000(3)	0.0118(19)	-0.004(3)
N9	0.024(3)	0.040(4)	0.023(3)	-0.002(2)	0.013(2)	0.001(2)
N10	0.020(3)	0.032(4)	0.018(3)	-0.003(3)	0.007(2)	0.002(3)
N11	0.021(3)	0.028(4)	0.022(3)	-0.003(3)	0.011(2)	0.001(3)
N12	0.030(3)	0.022(3)	0.022(3)	0.004(2)	0.014(2)	-0.001(3)
C1	0.030(4)	0.033(4)	0.023(3)	-0.004(3)	0.014(3)	-0.002(3)
C2	0.070(6)	0.031(5)	0.032(4)	0.001(4)	0.021(4)	-0.012(4)
C3	0.066(6)	0.036(5)	0.040(5)	-0.011(4)	0.023(4)	-0.016(5)
C4	0.042(5)	0.052(6)	0.027(4)	-0.020(4)	0.013(3)	-0.011(4)
C5	0.026(4)	0.039(5)	0.024(3)	-0.003(3)	0.010(3)	-0.005(3)
C6	0.027(4)	0.031(4)	0.024(3)	-0.003(3)	0.015(3)	-0.004(3)
C7	0.020(3)	0.022(4)	0.026(3)	0.002(3)	0.010(3)	-0.002(3)
C8	0.021(4)	0.035(4)	0.028(4)	-0.002(3)	0.005(3)	-0.005(3)
C9	0.020(4)	0.039(5)	0.041(4)	-0.005(4)	0.009(3)	0.006(4)
C10	0.028(5)	0.035(5)	0.047(4)	-0.013(4)	0.024(4)	-0.001(4)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C11	0.029(4)	0.040(5)	0.023(3)	-0.007(3)	0.016(3)	-0.002(3)
C12	0.024(3)	0.021(4)	0.022(3)	0.003(3)	0.014(3)	0.005(3)
C13	0.022(3)	0.025(4)	0.030(3)	-0.004(3)	0.010(3)	-0.002(3)
C14	0.027(4)	0.037(5)	0.051(5)	0.006(4)	0.019(4)	-0.001(3)
C15	0.014(4)	0.037(5)	0.063(6)	0.014(4)	-0.001(4)	0.004(4)
C16	0.044(5)	0.036(4)	0.030(4)	0.003(3)	0.001(4)	-0.008(4)
C17	0.036(4)	0.027(5)	0.021(3)	-0.002(3)	0.005(3)	0.002(3)
C18	0.025(3)	0.028(5)	0.019(3)	0.000(3)	0.010(2)	0.003(3)
C19	0.022(3)	0.024(4)	0.021(3)	0.003(3)	0.010(2)	0.001(3)
C20	0.037(4)	0.036(5)	0.025(3)	0.004(3)	0.006(3)	0.001(4)
C21	0.038(4)	0.022(4)	0.042(4)	-0.003(3)	0.011(3)	0.009(3)
C22	0.025(4)	0.044(5)	0.029(4)	-0.012(4)	0.011(3)	0.000(3)
C23	0.032(4)	0.034(5)	0.023(3)	-0.001(3)	0.013(3)	-0.003(3)
C24	0.012(3)	0.024(4)	0.020(3)	-0.001(3)	0.006(2)	0.000(3)

Tabelle A17: Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von **17** sowie vektorielle Translationen der Zentren der „rigid bodies“ bestehend aus t_x , t_y und t_z in fraktionellen Koordinaten und den Rotationen r_a , r_b und r_c um die Achsen durch die Zentren der „rigid bodies“ und entsprechend parallel zur a-, b- oder c-Achse. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Wegen der Verfeinerung als Teil eines „rigid bodies“ können keine Standardabweichungen für die Lageparameter der Leichtatome angegeben werden.

C ₁₂ H ₈ EuN ₆ (17)						
Atom	x	y	z	U _{iso}		
Eu1	0.50000	0.00000	0.00000	0.081(4)		
Eu2	0.37500	0.87500	0.12500	0.081(4)		
N1	0.64378	0.50000	0.50000	0.0127*)	t_x	0.693(1)
N2A	0.68370	0.53885	0.53885	0.0127*)	t_y	0.5*)
C1A	0.74828	0.52402	0.52402	0.0127*)	t_z	0.5 *)
C2A	0.80832	0.54902	0.54902	0.0127*)	r_a	45° *)
C3A	0.86835	0.52451	0.52451	0.0127*)	r_b	0° *)
					r_c	0° *)

*) nicht verfeinert

Table A18: Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von **18** sowie vektorielle Translationen der Zentren der „rigid bodies“ bestehend aus t_x , t_y und t_z in fraktionellen Koordinaten und den Rotationen r_a , r_b und r_c um die Achsen durch die Zentren der „rigid bodies“ und entsprechend parallel zur a-, b- oder c-Achse. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Wegen der Verfeinerung als Teil eines „rigid bodies“ können keine Standardabweichungen für die Lageparameter der Leichtatome angegeben werden.

C ₆ H ₆ BaN ₄ (18)						
Atom	x	y	z	U _{iso}		
Ba1	0.9640(5)	0.55651(28)	0.2539(7)	0.018(4)		
Ba2	0.5036(6)	0.8037(3)	0.3524(6)	0.023(3)		
N1	0.14698	0.94918	0.07875	0.047(10)	t_x	0.0134(9)
N2	0.32408	0.88859	0.20064	0.047(10)	t_y	-0.0028(13)
C1	0.18120	0.89723	0.16567	0.026(9)	t_z	-0.0322(16)
C2	0.27503	0.97451	0.05799	0.026(9)	r_a	0.87(2)°
C3	0.38276	0.93765	0.13214	0.026(9)	r_b	-1.01(50)°
H1	0.10161	0.86552	0.20371	0.0317*)	r_c	0.35(2)°
H2	0.28885	1.01726	-0.00727	0.0317*)		
H3	0.49715	0.94600	0.13610	0.0317*)		
N3	0.75932	0.64411	0.42162	0.047(10)	t_x	0.0067(9)
N4	0.64107	0.71530	0.56318	0.047(10)	t_y	-0.0054(4)
C4	0.63171	0.66366	0.46862	0.026(9)	t_z	0.0030(11)
C5	0.85385	0.68563	0.49021	0.026(9)	r_a	-1.00(3)°
C6	0.78192	0.72892	0.57632	0.026(9)	r_b	-2.32(9)°
H4	0.53138	0.64016	0.43378	0.0317*)	r_c	0.065(3)°
H5	0.96823	0.68436	0.47809	0.0317*)		
H6	0.82916	0.76808	0.64457	0.0317*)		

Atom	x	y	z	U _{iso}		
N5	0.13847	0.85886	0.60778	0.047(10)	t _x	0.0077(8)
N6	0.32691	0.79637	0.67601	0.047(10)	t _y	-0.0039(5)
C7	0.27259	0.85259	0.68867	0.026(9)	t _z	0.0242(11)
C8	0.10682	0.80370	0.54077	0.026(9)	r _a	-0.51(2)°
C9	0.22144	0.76569	0.58228	0.026(9)	r _b	0.84(20)°
H7	0.33102	0.88919	0.75718	0.0317*)	r _c	1.02(2)°
H8	0.00625	0.79196	0.46621	0.0317*)		
H9	0.22787	0.71846	0.54646	0.0317*)		
N7	0.70393	0.89410	0.47056	0.047(10)	t _x	0.0002(8)
N8	0.85393	0.96781	0.39593	0.047(10)	t _y	0.0031(5)
C10	0.82558	0.90797	0.39759	0.026(9)	t _z	0.0171(19)
C11	0.65316	0.94805	0.51723	0.026(9)	r _a	-0.40(2)°
C12	0.74440	0.99288	0.47182	0.026(9)	r _b	-1.13(7)°
H10	0.89391	0.87428	0.34535	0.0317*)	r _c	-0.38(2)°
H11	0.55553	0.95426	0.58049	0.0317*)		
H12	0.73194	1.04095	0.49271	0.0317*)		

*) nicht verfeinert

Tabelle A19: Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $^3[\text{Ga}(\text{Tz})_3]$, sowie vektorielle Translationen der Zentren der „rigid bodies“ bestehend aus t_x , t_y und t_z in fraktionellen Koordinaten und den Rotationen r_a , r_b und r_c um die Achsen durch die Zentren der „rigid bodies“ und entsprechend parallel zur a-, b- oder c-Achse. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Wegen der Verfeinerung als Teil eines „rigid bodies“ können keine Standardabweichungen für die Lageparameter der Leichtatome angegeben werden.

C ₆ N ₉ H ₆ Ga						
Atom	x	y	z	U_{iso}		
Ga1	0.7501 (7)	0.2450(7)	0.2450(7)	0.0164(8)		
N1/C1	0.4471	0.3441	0.1301	0.0189*)	t_x	0.5003(121)
C2/N2	0.5556	0.3433	0.1315	0.0189*)	t_y	0.3070(5)
N3	0.5876	0.2923	0.2217	0.0189*)	t_z	0.1959(3)
N4	0.4121	0.2937	0.2195	0.0189*)	r_a	-46(8)°
C5	0.4989	0.2616	0.2761	0.0189*)	r_b	-45(8)°
					r_c	-36(9)

*) nicht verfeinert

Tabelle A20: Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3]$, sowie vektorielle Translationen der Zentren der „rigid bodies“ bestehend aus t_x , t_y und t_z in fraktionellen Koordinaten und den Rotationen r_a , r_b und r_c um die Achsen durch die Zentren der „rigid bodies“ und entsprechend parallel zur a-, b- oder c-Achse. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Wegen der Verfeinerung als Teil eines „rigid bodies“ können keine Standardabweichungen für die Lageparameter der Leichtatome angegeben werden.

C ₉ H ₉ N ₆ Yb						
Atom	x	y	z	U_{iso}		
Yb1	1/3	1/6	1/6	0.025(2)		
Yb2	0	0	1/2	0.025(2)		
N1	0.43882	0.26668	0.03939	0.029(8)	t_x	0.015(9)
N2	0.56034	0.31425	-0.04609	0.029(8)	t_y	-0.064(10)
C1	0.50466	0.25949	0.03064	0.029(8)	t_z	-0.010(10)
H1	0.51144	0.21378	0.07572	0.025*)	r_a	-22(3)°
C2	0.52860	0.35802	-0.08621	0.029(8)	r_b	-14(3)°
H2	0.55665	0.40669	-0.15151	0.025*)	r_c	4(3)°
C3	0.45423	0.32863	-0.03455	0.029(8)		
H3	0.41404	0.35108	-0.04952	0.025*)		
N3	0.25405	0.22914	0.13693	0.029(8)	t_x	-0.03(3)
N4	0.20890	0.28811	0.00548	0.029(8)	t_y	-0.04(5)
C4	0.24276	0.24187	0.01704	0.029(8)	t_z	0.14(11)
H4	0.26168	0.22006	-0.06014	0.025*)	r_a	-5(4)°
C5	0.19887	0.30537	0.12273	0.029(8)	r_b	-9(4)°
H5	0.17460	0.34294	0.14794	0.025*)	r_c	-3(4)°
C6	0.22677	0.26955	0.20304	0.029(8)		
H6	0.22735	0.27289	0.30343	0.025*)		

*) nicht verfeinert

Tabelle A21: Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}(\text{Im})_2]$. Standardabweichungen in Klammern.

$\text{C}_6\text{N}_4\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}$				
Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso}
Sr1/Ce1	0	0.5974(3)	1/4	0.0089*)
N1	0.159(2)	0.598(3)	0.578(2)	0.01270*)
N2	0.317(2)	0.713(2)	0.650(2)	0.01270*)
C1	0.177(2)	0.710(2)	0.652(3)	0.01270*)
C2	0.277(2)	0.536(2)	0.513(3)	0.01270*)
C3	0.385(2)	0.614(3)	0.556(2)	0.01270*)

*) nicht verfeinert

Anhang 4: DTA/TG-Untersuchungen

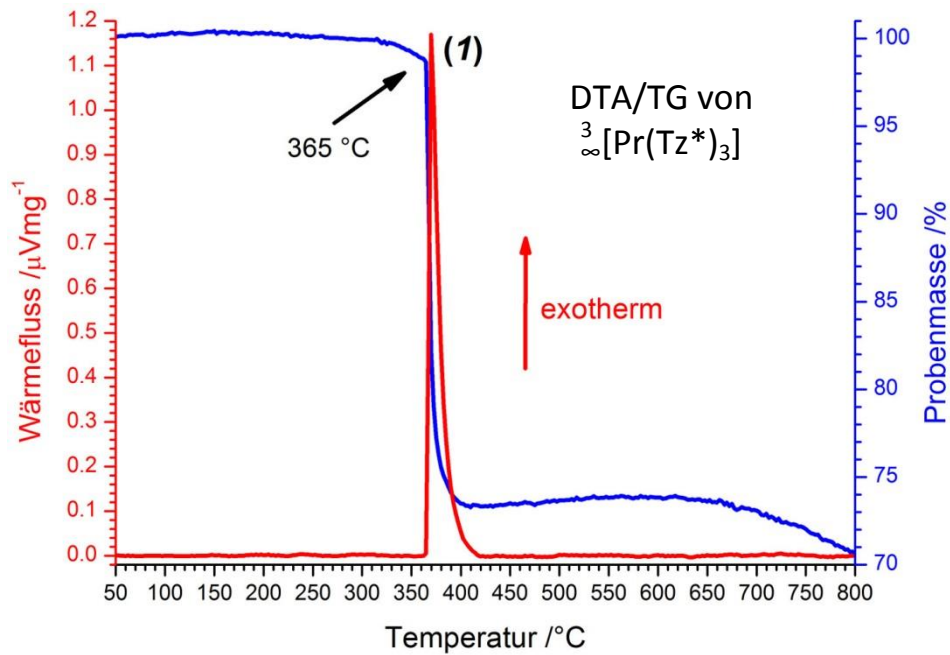


Abbildung A11: Simultane DTA/TG-Untersuchung von 27.0 mg **5**. DTA-Signal in rot, TG-Signal in blau.

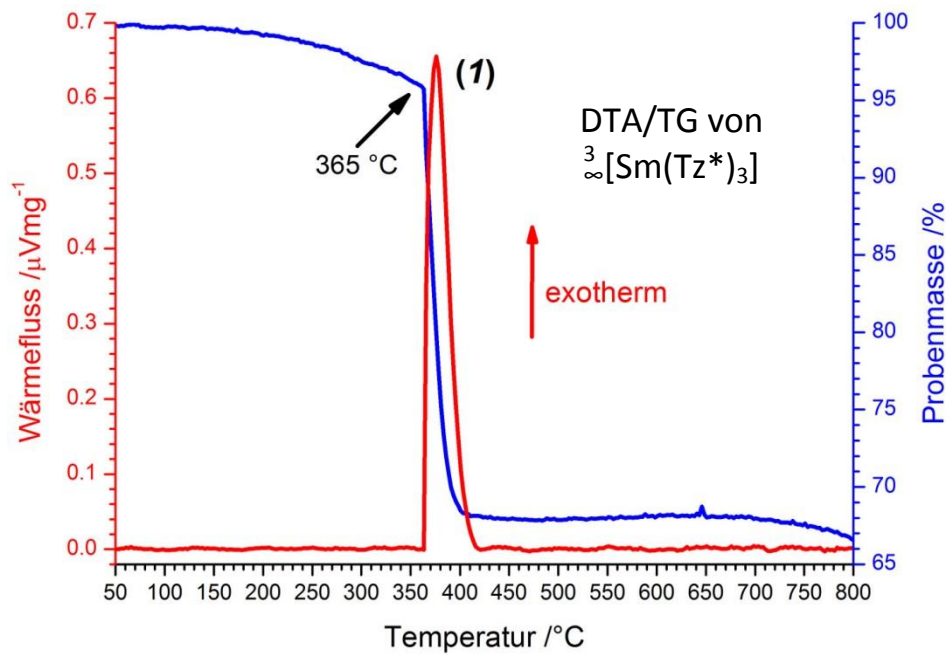


Abbildung A12: Simultane DTA/TG-Untersuchung von 30.3 mg **7**. DTA-Signal in rot, TG-Signal in blau.

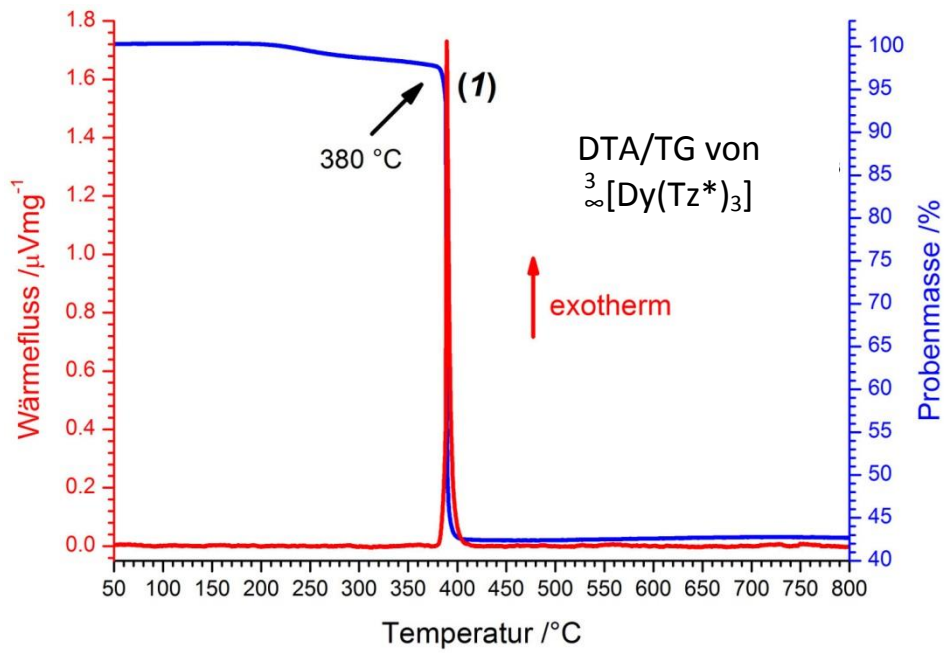


Abbildung A13: Simultane DTA/TG-Untersuchung von 16.0 mg **10**. DTA-Signal in rot, TG-Signal in blau.

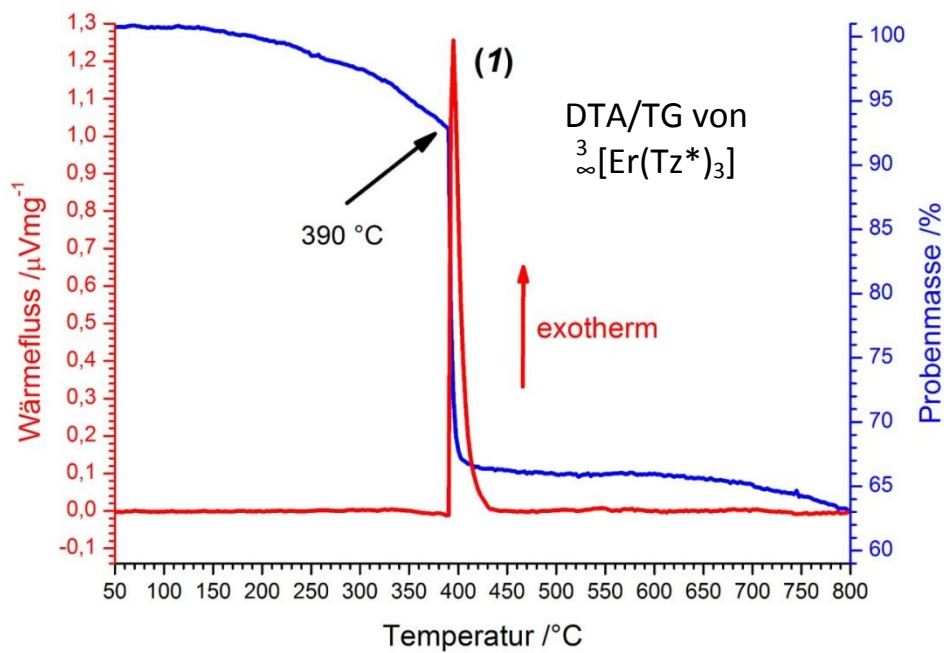


Abbildung A14: Simultane DTA/TG-Untersuchung von 22.6 mg **12**. DTA-Signal in rot, TG-Signal in blau.

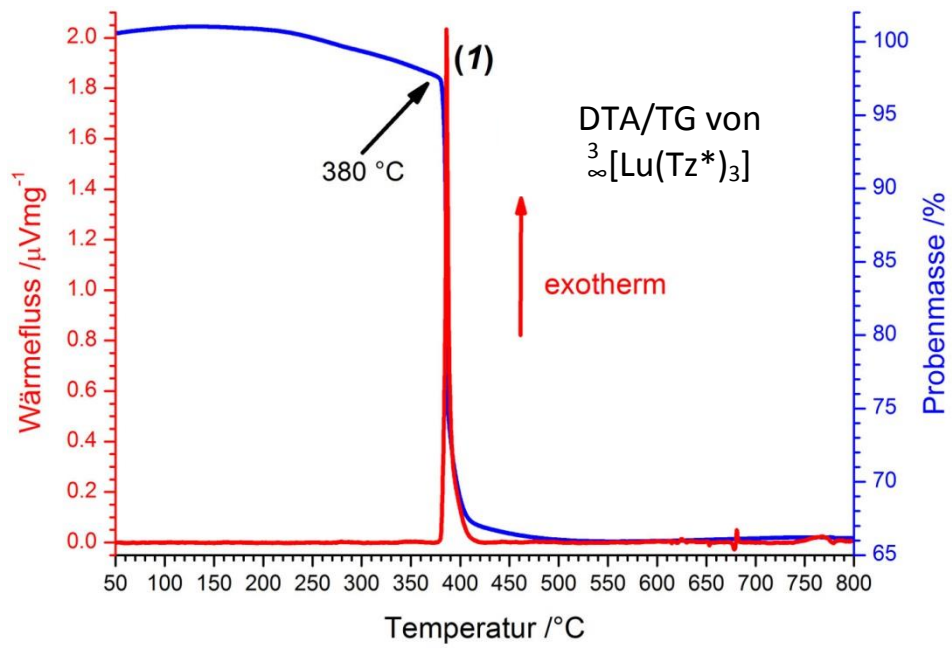


Abbildung A15: Simultane DTA/TG-Untersuchung von 18.5 mg **15**. DTA-Signal in rot, TG-Signal in blau.

Anhang 5: Photolumineszenzspektroskopie

Tabelle A22: Messparameter der Photolumineszenzmessungen. Im vorderen Teil der Arbeit abgebildete Spektren sind mit einem Stern markiert.

Verbindung	Messung	Detektor-/ Anregungs- wellenlänge / nm	Kantenfilter / nm	Schlitzbreite / nm
${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Tz}^*)_3]$ (4)	Anregung	482*	-	0.5
	Emission	288*	-	0.5
${}^3_{\infty}[\text{Pr}(\text{Tz}^*)_3]$ (5)	Anregung	530*	400	1.2
	Emission	285	400	1.5
	Emission	360*	-	1.5
${}^3_{\infty}[\text{Nd}(\text{Tz}^*)_3]$ (6)	Anregung	426	-	1.0
	Anregung	486*	-	1.0
	Emission	285	400	1.3
	Emission	362*	-	1.3
$\beta\text{-}{}^3_{\infty}[\text{Sm}(\text{Tz}^*)_3]$ (7)	Anregung	455*	-	0.5
	Emission	365*	400	0.5
	Emission	285	400	1.0
${}^3_{\infty}[\text{Gd}(\text{Tz}^*)_3]$ (8)	Anregung	528*	-	0.5
	Emission	365*	400	0.5
	Emission	285	400	1.2
${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Tz}^*)_3]$ (9)	Anregung	543*	-	0.7
	Emission	283	400	0.5
	Emission	370*	-	0.5
${}^3_{\infty}[\text{Dy}(\text{Tz}^*)_3]$ (10)	Anregung	574*	400	1.0
	Emission	350	-	1.0
	Emission	365*	-	1.0
	Emission	300	400	1.0
${}^3_{\infty}[\text{Ho}(\text{Tz}^*)_3]$ (11)	Anregung	560*	400	1.0
	Emission	365*	-	1.0
	Emission	285	400	1.5
${}^3_{\infty}[\text{Er}(\text{Tz}^*)_3]$ (12)	Anregung	600*	400	1.3
	Emission	358*	400	1.3
	Emission	285	400	1.5
${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Tz}^*)_3]$ (14)	Anregung	412*	-	1.0
	Emission	354*	-	1.0
	Emission	285	400	2.0
${}^3_{\infty}[\text{Lu}(\text{Tz}^*)_3]$ (15)	Anregung	530*	400	1.0
	Emission	350*	-	1.0
Tz*H	Anregung	387*	-	0.8
	Emission	244*	-	0.8

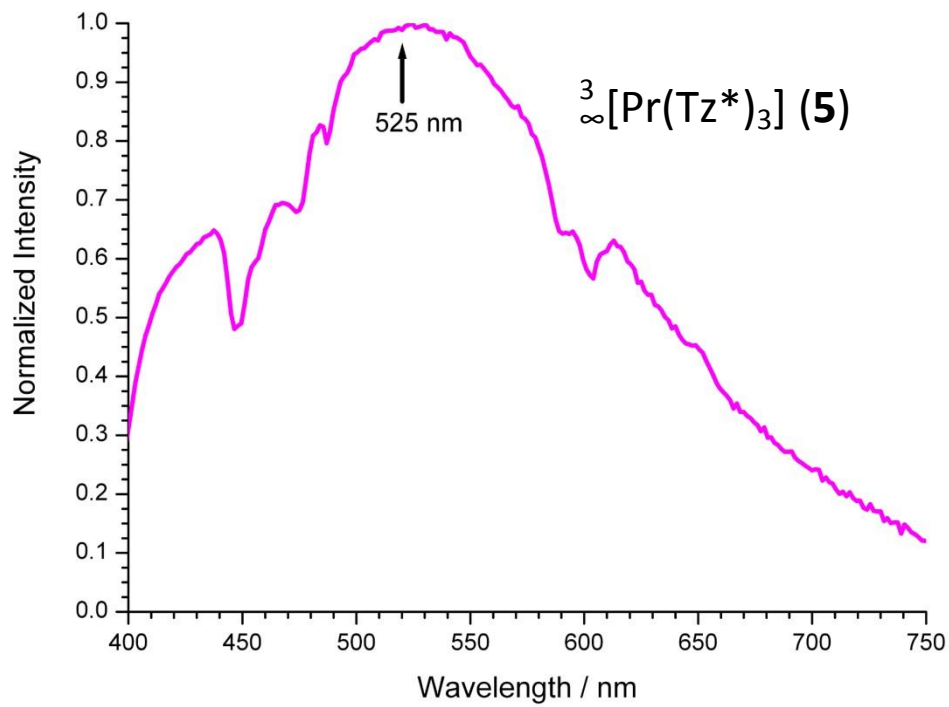


Abbildung A16: Emissionsspektrum von **5** mit 285 nm Anregungswellenlänge.

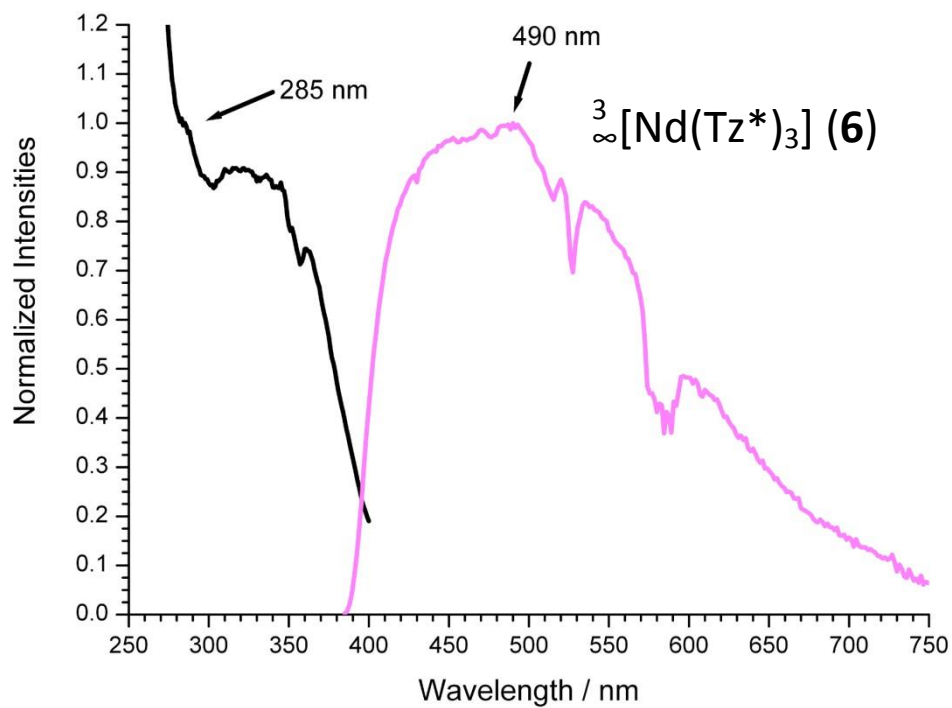


Abbildung A17: Anregungs- und Emissionsspektrum von **6** mit 426 nm Detektor- und 285 nm Anregungswellenlänge.

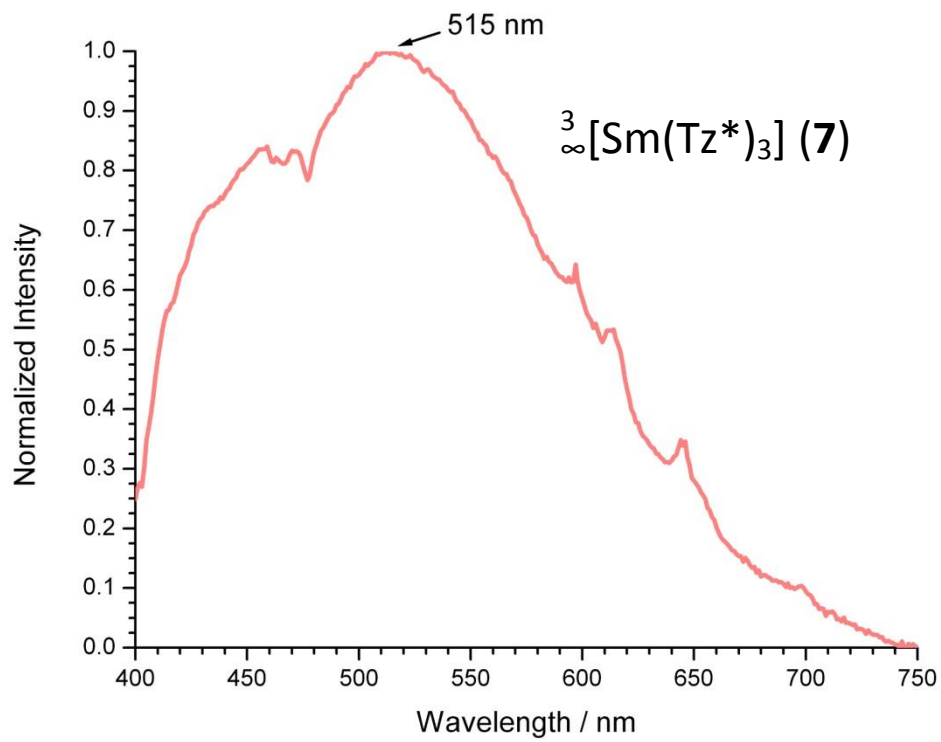


Abbildung A18: Emissionsspektrum von **7** mit 285 nm Anregungswellenlänge.

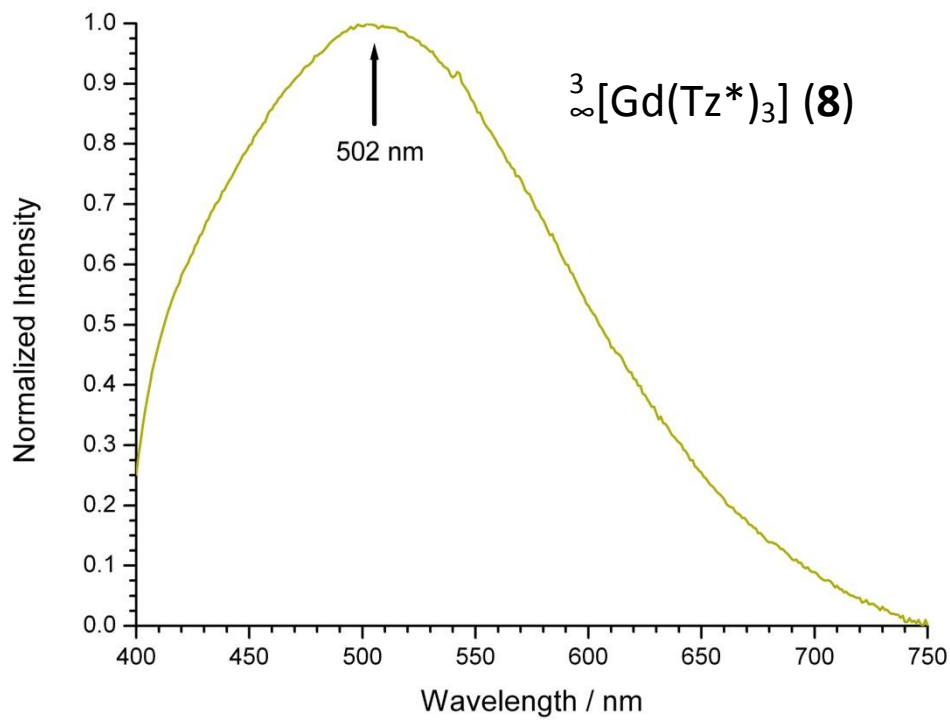


Abbildung A19: Emissionsspektrum von **8** mit 285 nm Anregungswellenlänge.

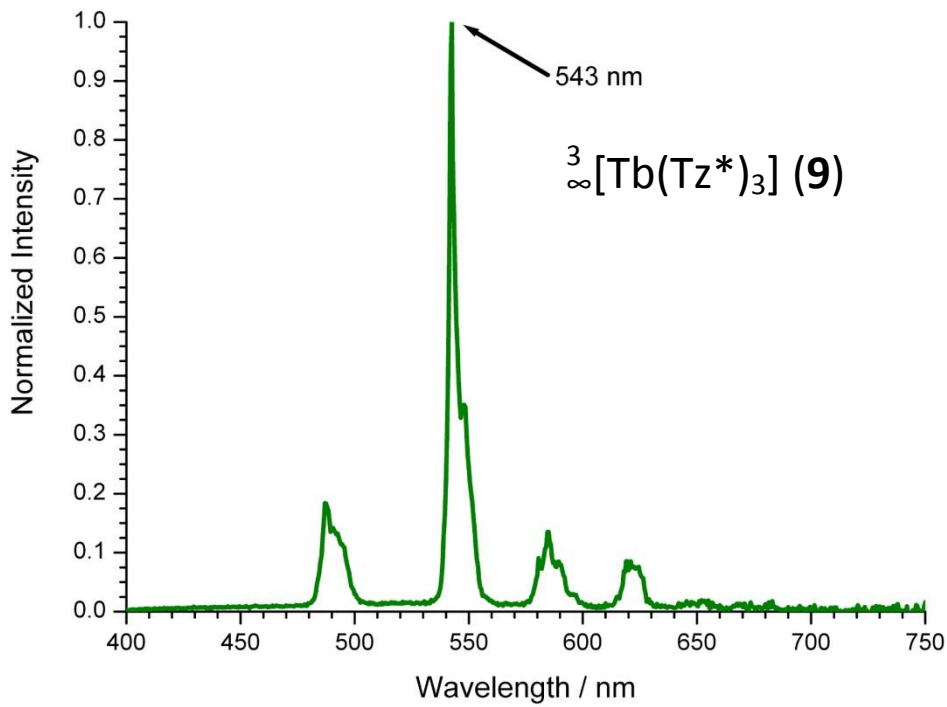


Abbildung A20: Emissionsspektrum von **9** mit 283 nm Anregungswellenlänge.

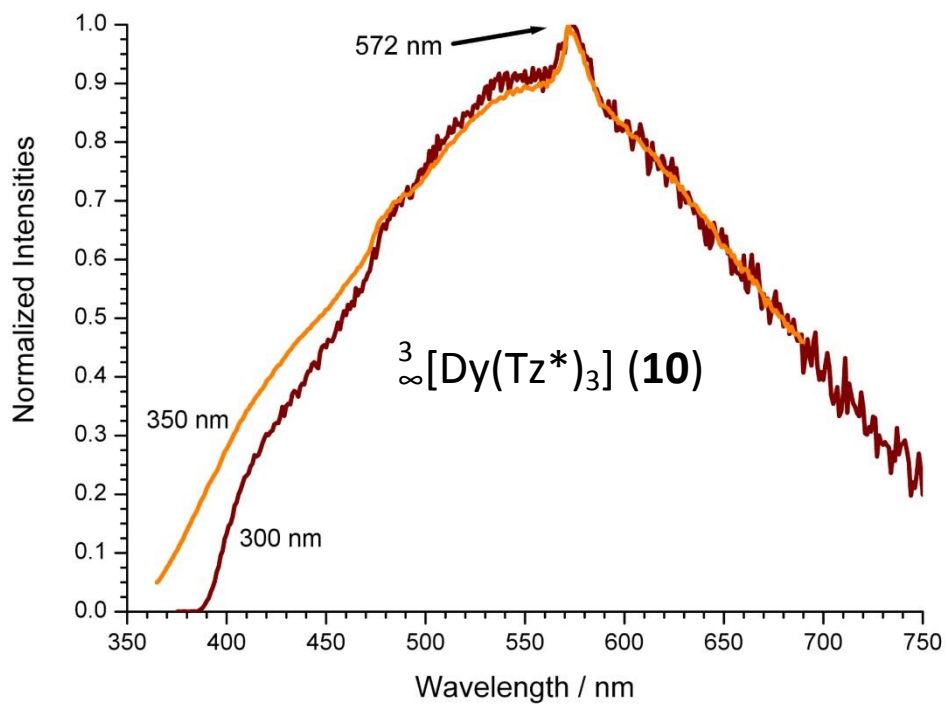


Abbildung A21: Emissionsspektren von **10** mit 300 und 350 nm Anregungswellenlänge.

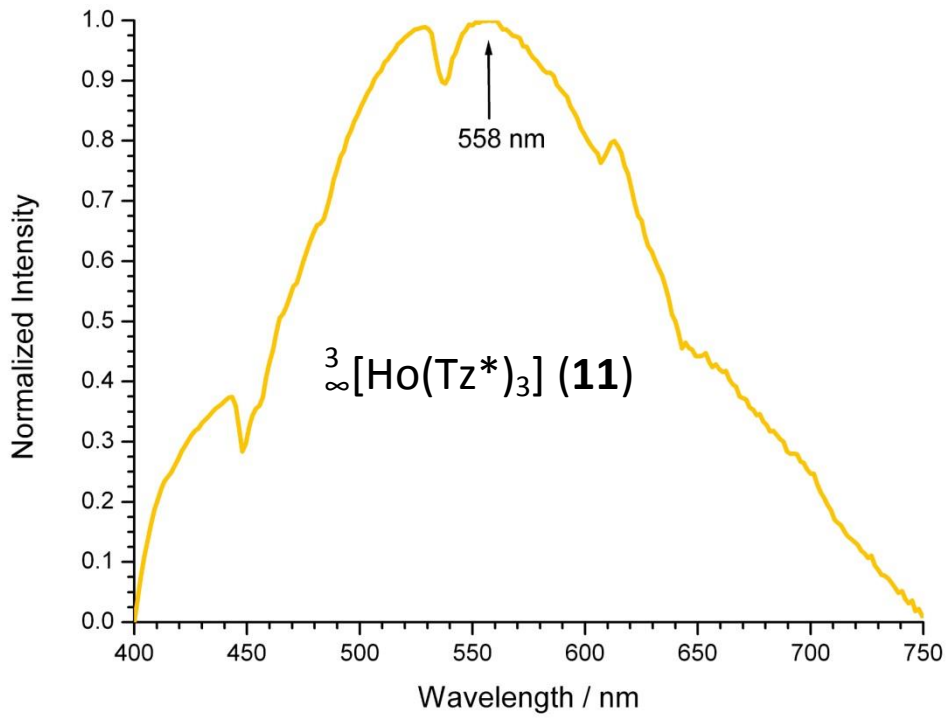


Abbildung A22: Emissionsspektrum von **11** mit 285 nm Anregungswellenlänge.

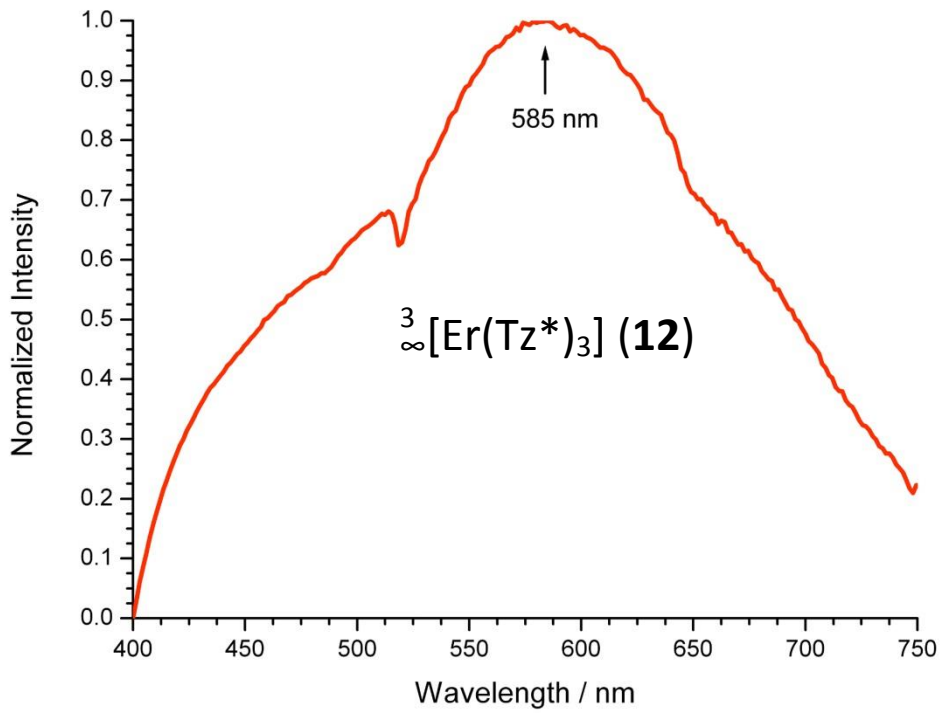


Abbildung A23: Emissionsspektrum von **12** mit 285 nm Anregungswellenlänge.

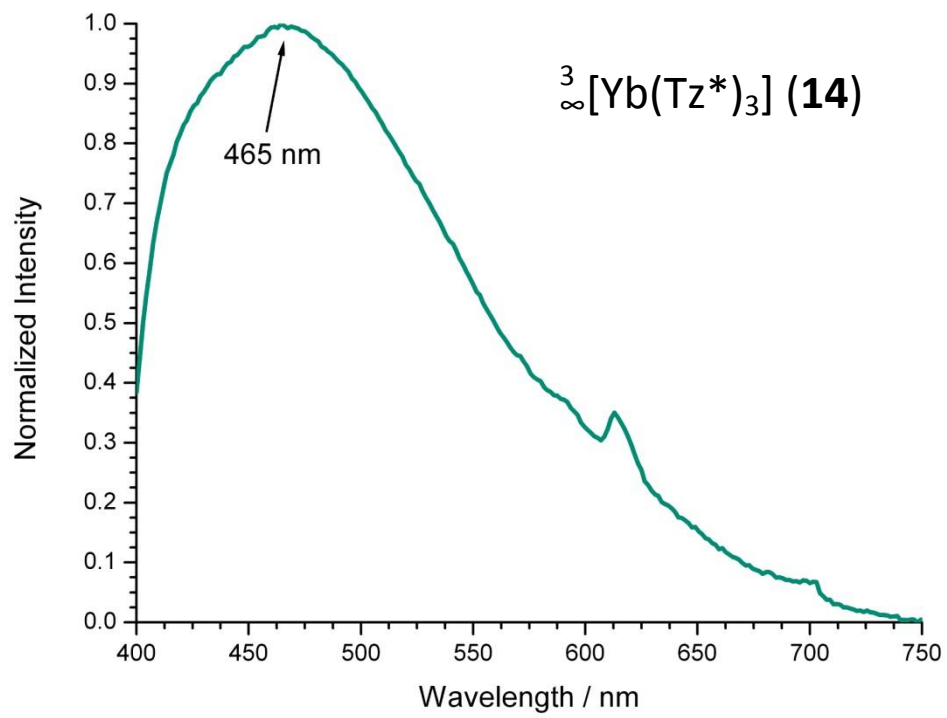


Abbildung A24: Emissionsspektrum von **14** mit 285 nm Anregungswellenlänge

Anhang 6: IR-Spektroskopie

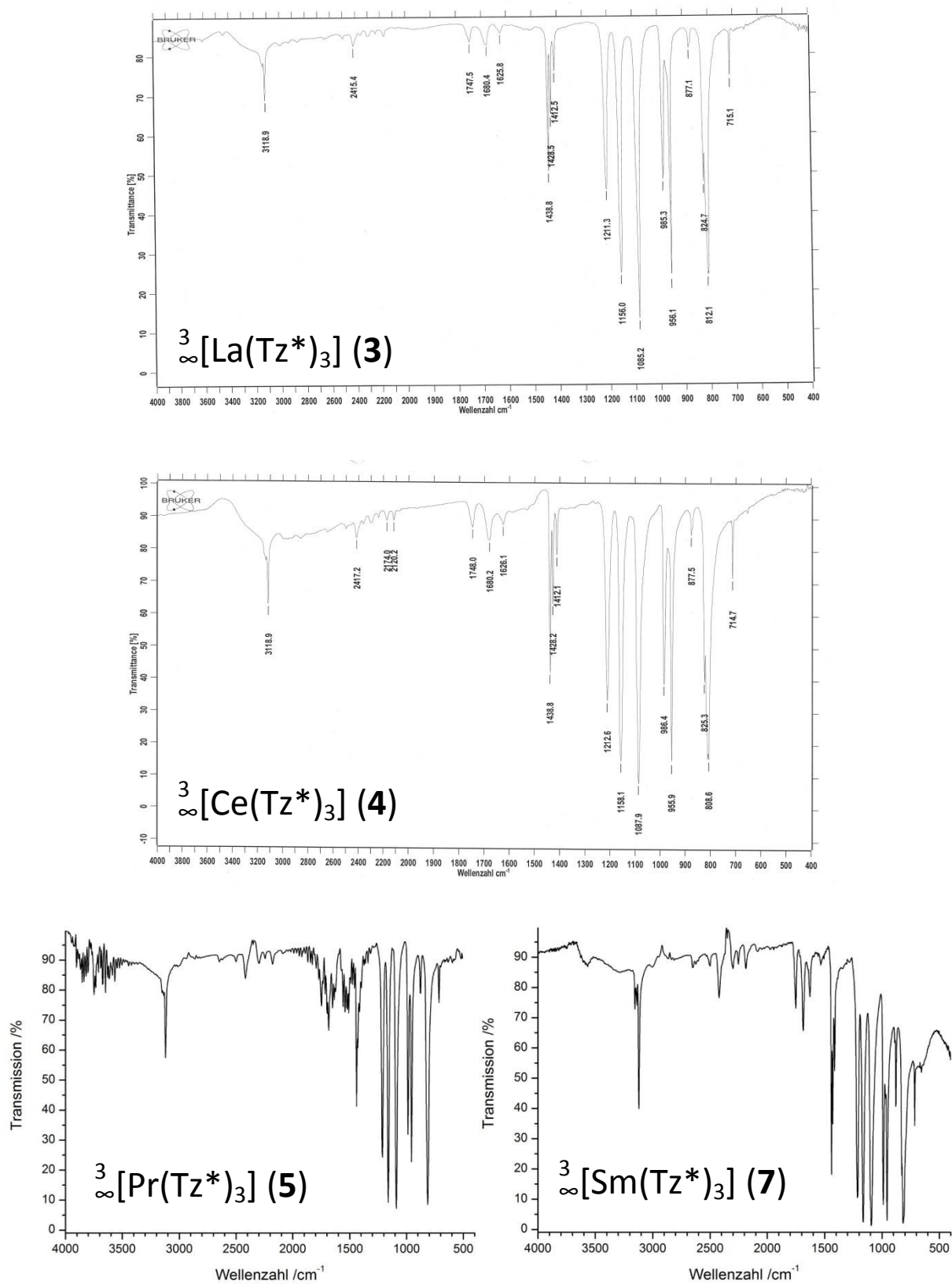


Abbildung A25: IR-Spektren von 3, 4, 5 und 7.

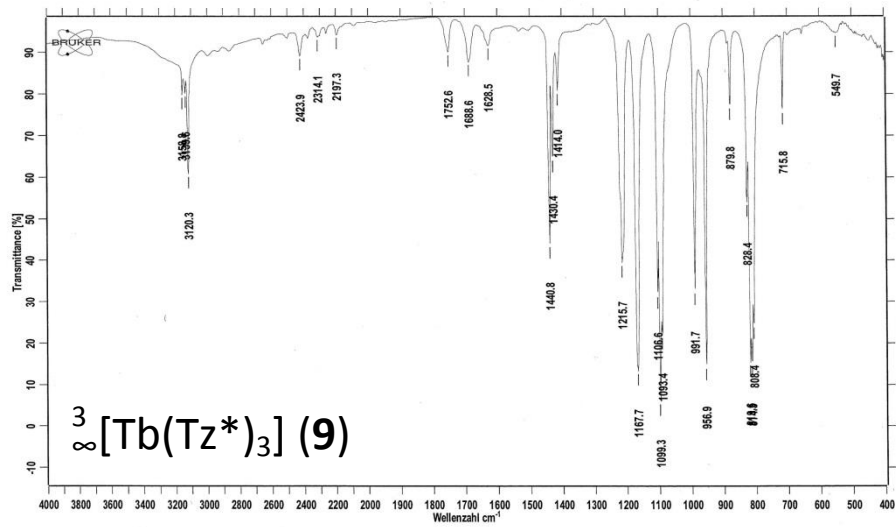
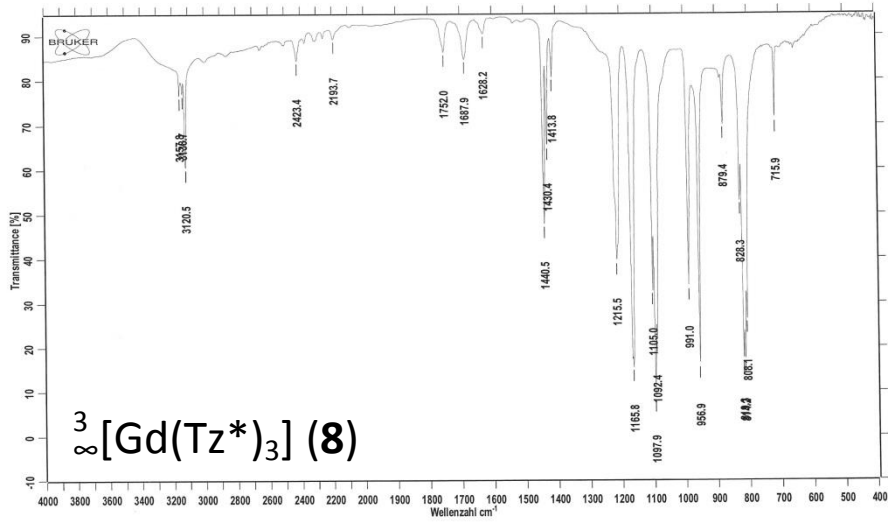
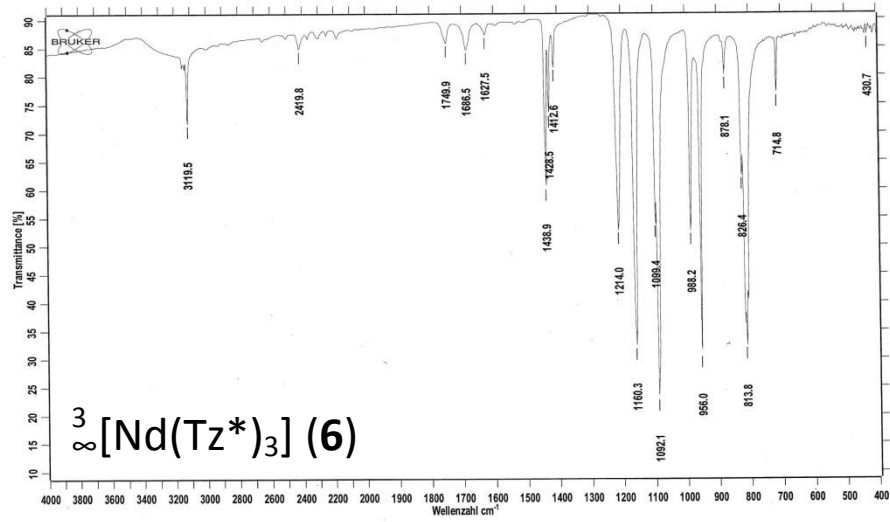


Abbildung A26: IR-Spektren von 6, 8 und 9.

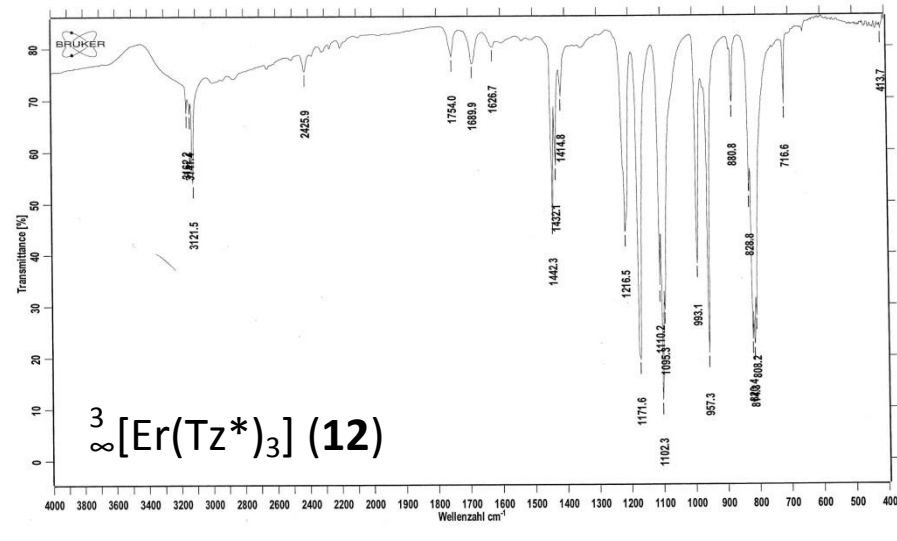
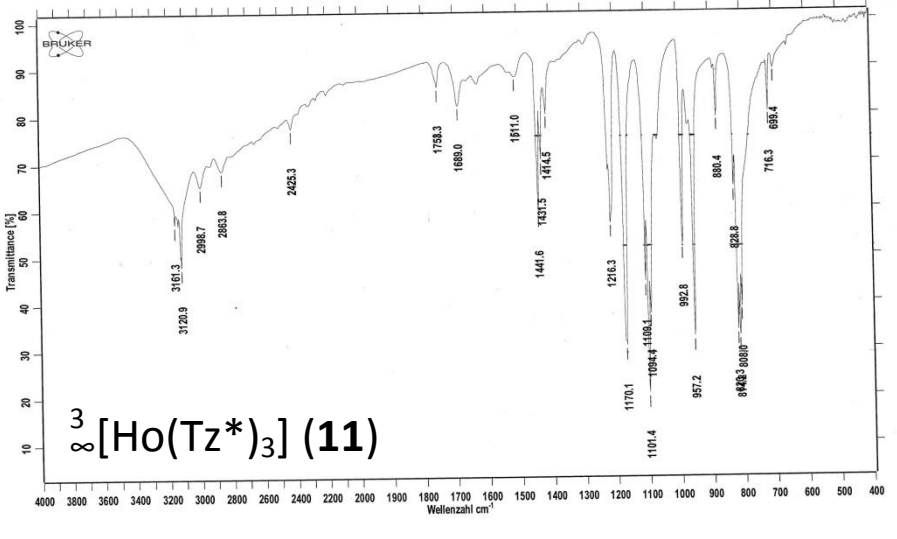
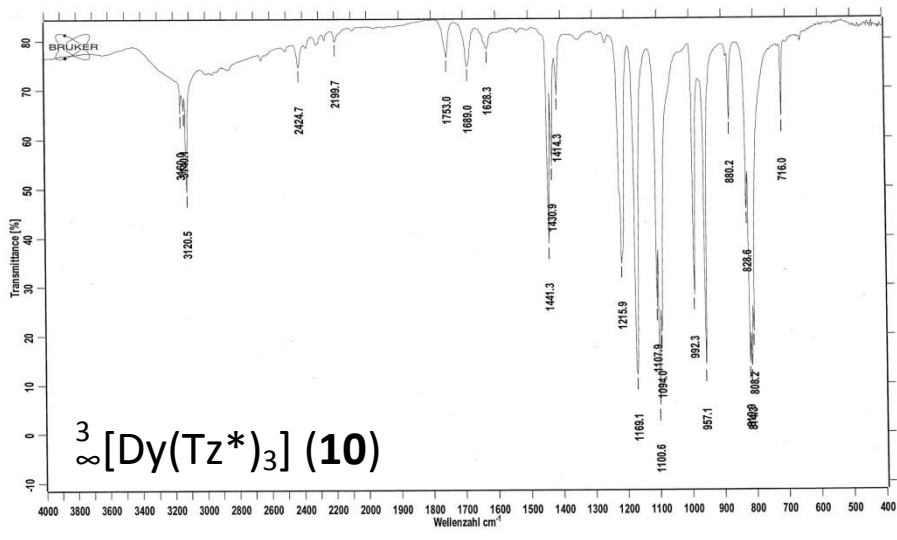


Abbildung A27: IR-Spektren von 10, 11 und 12.

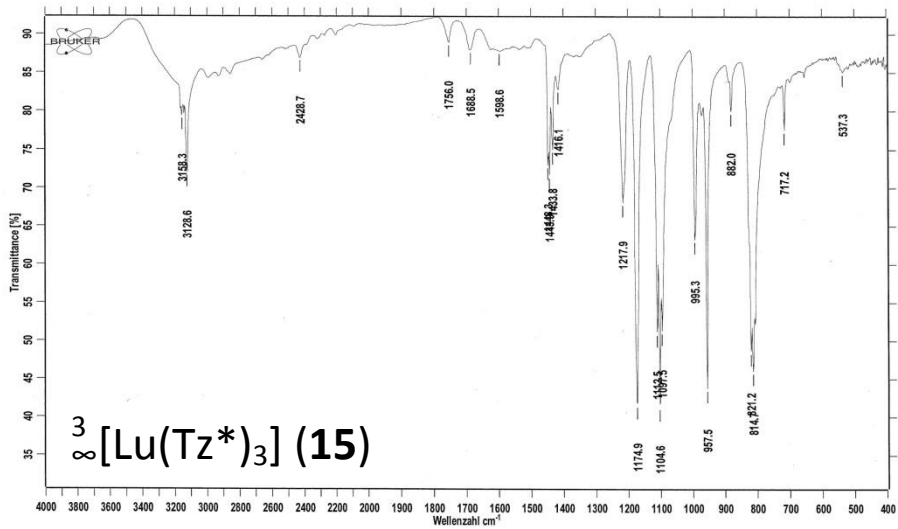
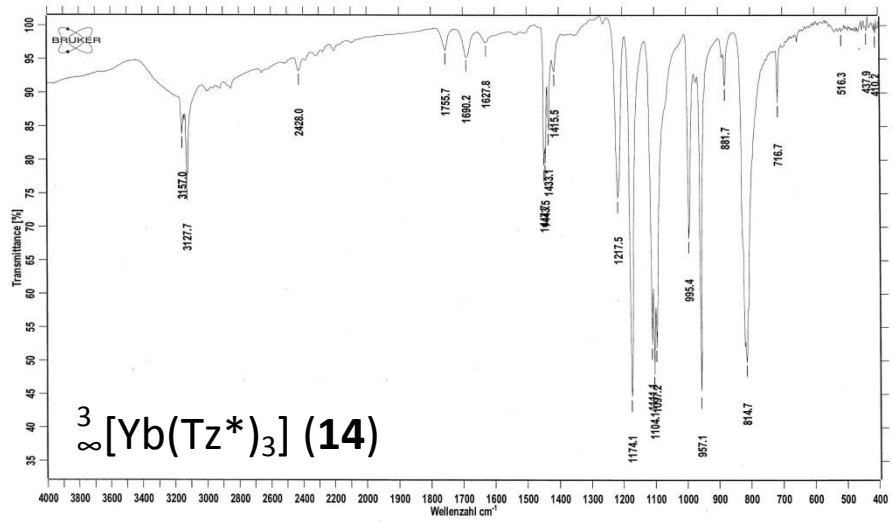
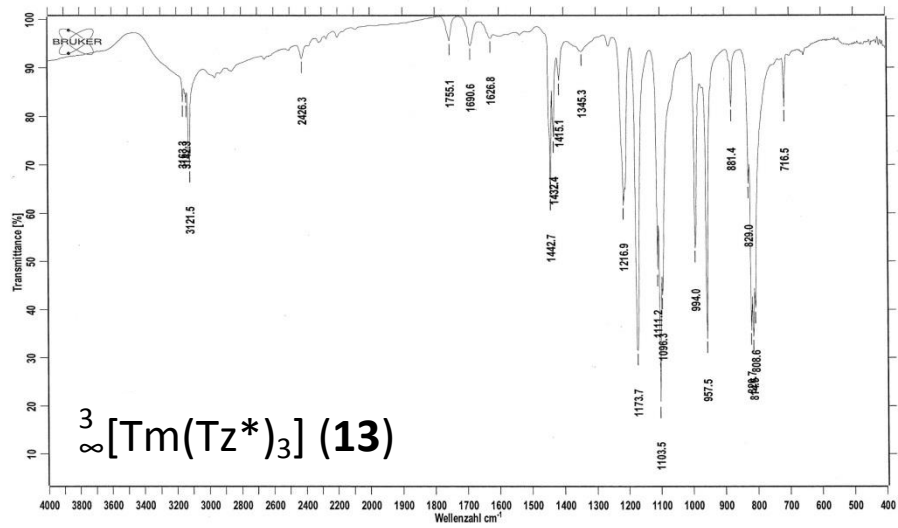


Abbildung A28: IR-Spektren von 13, 14 und 15.

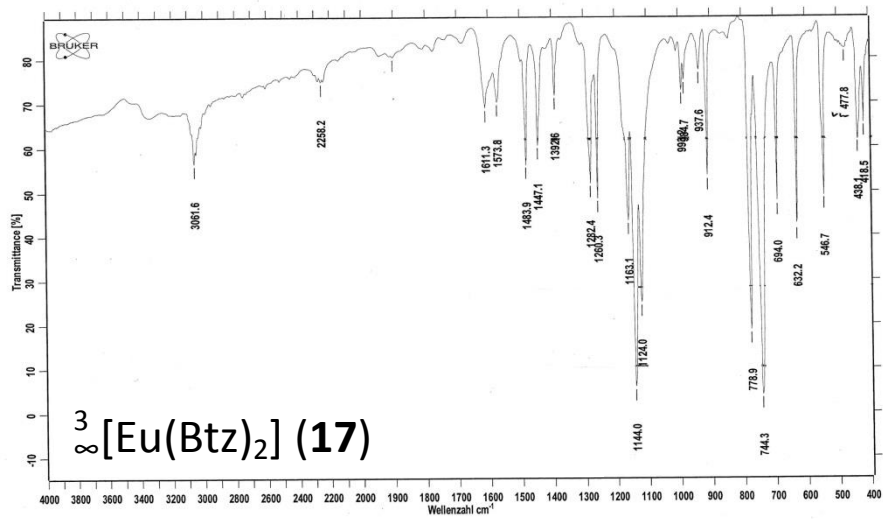
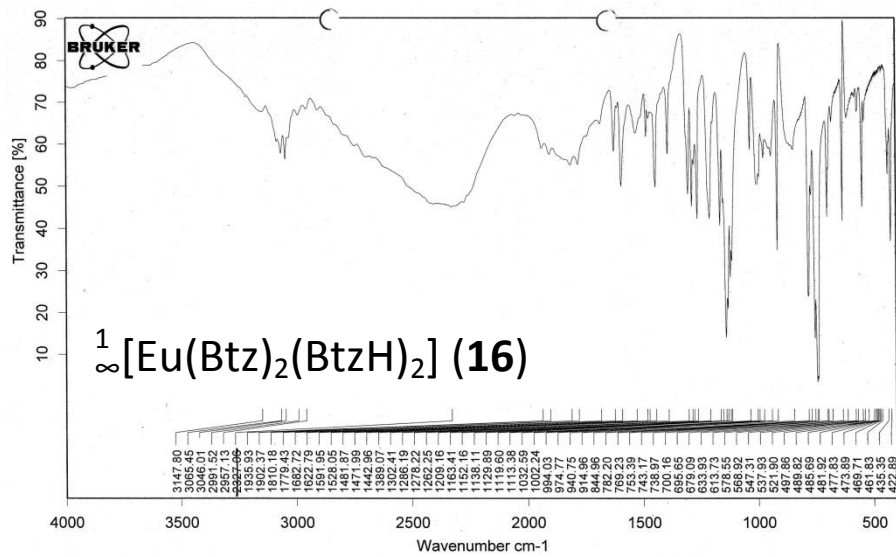


Abbildung A29: IR-Spektren von 16 und 17.

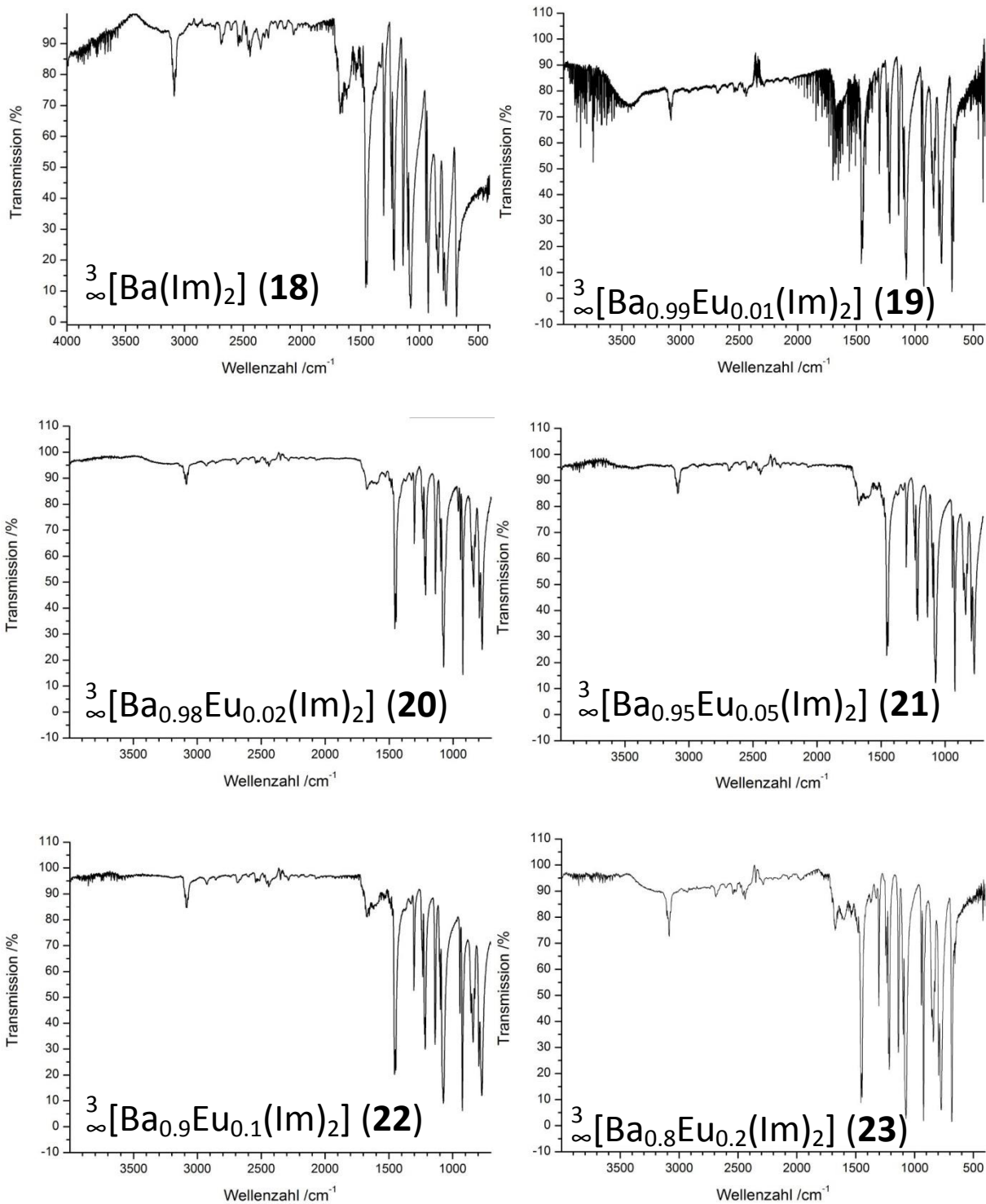


Abbildung A30: IR-Spektren von 18 - 23.

Literaturverzeichnis

- [1] a) C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781–2804; b) [http://www.iupac.org/nc/home/projects/project-db/project-details.html?tx_wfqbe_pi1\[project_nr\]=2009-012-2-200](http://www.iupac.org/nc/home/projects/project-db/project-details.html?tx_wfqbe_pi1[project_nr]=2009-012-2-200) aufgerufen am 10.08.2012.
- [2] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, 276–279.
- [3] a) R. Robson, *Dalton Trans.* **2008**, 5113–5131; b) B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546–1554; c) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, *369*, 727–729; d) B. F. Hoskins, R. Robson, D. A. Slizys, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2952–2953.
- [4] a) S. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *39*, 2082–2084; b) S. Noro, R. Kitaura, M. Kondo, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, M. Yamashita *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*(11), 2568–2583; c) R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, K. Kindo, Y. Mita, A. Matsuo, M. Kobayashi, H.-C. Chang, T. C. Ozawa, M. Suzuki, M. Sakata, M. Takata, *Science* **2002**, *298*, 2358–2361.
- [5] a) O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703–706; b) O.M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401–10402; c) O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 295–296; d) O. M. Yaghi, H. Li, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9096–9101; e) O. M. Yaghi, C. E. Davis, G. Li, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* 2861–2868; f) H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571–8572.
- [6] a) C. Livage, C. Egger, G. Férey, *Chem. Mater.* **1999**, 1546–1550; b) C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519–13526; c) K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*(2), 281–284.
- [7] a) Y.-Q. Lan, H.-L. Jiang, S.-L. Li, Q. Xu, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7484–7491; b) E. A. Flügel, A. Ranft, F. Haase, B. V. Lotsch, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10119–10133; c) N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933–969.

- [8] a) C. Tan, S. Yang, N. R. Champness, X. Lin, A. J. Blake, W. Lewis, M. Schröder, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 4487–4489; b) L. J. Murray, M. Dincă, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1294–1314.
- [9] a) J.-R. Li, Y. Ma, M. C. McCarthy, J. Sculley, J. Yu, H.-K. Jeong, P. B. Balbuena, H.-C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1791–1823; b) J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1477–1504.
- [10] a) P. Aguirre, K. Brown, D. Venegas-Yazigi, V. Paredes-García, E. Spodine, *Macromol. Symp.* **2011**, 304, 65–71; b) J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1450–1459.
- [11] a) L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Alledorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1105–1125; b) Z.-Z. Lu, R. Zhang, Y.-Z. Li, Z.-J. Guo, H.-G. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4172–4174; c) B. Chen, S. Xiang, G. Qian, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, 43(8), 1115–1124; d) S. Achmann, G. Hagen, J. Kita, I. M. Malkowsky, C. Kiener, R. Moos, *Sensors* **2009**, 9, 1574–1589; e) B. Chen, L. Wang, F. Zapata, G. Qian, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6718–6719.
- [12] a) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334–2375; b) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 73, 3–14; c) G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 191–214.
- [13] a) *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 5, 1201–1508; b) *Chem. Rev.* **2012**, 112(2), 673–1268; c) *Dalton Trans.* **2012**, 14, 3845–4264.; d) *J. Mater. Chem.* **2012**, 20, 10079–10364.
- [14] a) M. Gaab, N. Trukhan, S. Maurer, R. Gummaraju, U. Müller, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 157, 131–136; b) U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt J. Pastré, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 626–636.
- [15] a) J. C. Tan, A. K. Cheetham, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1059–1080; b) J. D. Furman, A. Y. Warner, S. J. Teat, A. A. Mikhaolkovsky, A. K. Cheetham, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 2255–2260.

- [16] a) B. Joarder, A. K. Chaudhari, S. K. Gosh, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4644–4649; b) X. Li, X.-W. Wang, Y.-H. Zhang, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 832–834; c) Q. Fang, G. Zhu, M. Xue, J. Sun, F. Sun, S. Qiu, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3582–3587.
- [17] a) X. Zhang, J.-K. Cheng, M.-J. Zhang, Y.-G. Yao, *Inorg. Chem. Comm.* **2012**, *20*, 101–104; b) G.-H. Wang, Z.-G. Li, H.-Q. Jia, N.-H. Hu, J.-W. Xu, *Cryst. Eng. Comm.* **2009**, *11*, 292–297; c) Y. Wei, Y. Yu, K. Wu, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 2087–2089.
- [18] a) C.-X. Chen, Q.-K. Liu, J.-P. Ma, Y.-B. Dong, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 9027–9033; b) J. An, C. M. Shade, D. A. Chengelis-Czegana, S. Petoud, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1220–1223; c) Q.-R. Fang, G.-S. Zhu, Z. Jin, Y.-Y. Ji, J.-W. Ye, M. Xue, H. Yang, Y. Wang, S.-L. Qiu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6638–6642.
- [19] a) Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1126–1162.
- [20] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, N. Gardant, F. Pellé, G. Férey, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1540–1543.
- [21] a) M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bakhta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 130–1352; b) P. Falcaro, S. Furukawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8431–8433; c) J. Rocha, L. D. Carlos, F. A. Almeida Paz, D. Ananias, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 956–940; d) C. L. Cahill, D. T. de Lill, M. Frisch, *Cryst. Eng. Comm.* **2007**, *9*, 15–26.
- [22] a) C. Zhu, W. Xuan, Y. Cui, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3928–3932; b) P. R. Matthes, C. J. Höller, M. Mai, J. Heck, S. J. Sedlmaier, S. Schmiechen, C. Feldmann, W. Schnick, K. Müller-Buschbaum, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10179–10187; c) Y. Li, S. Zhang, D. Song, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, DOI: 10.1002/anie.201207610; d) L.-J. Li, X.-L. Wang, K.-Z. Shao, Z.-M. Su, *Inorg. Chem. Comm.* **2012**, *26*, 42–45; e) S. Dang, J.-H. Zhang, Z.-M. Sun, H. Zhang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11139–11141; f) F. Luo, G.-M. Sun, A. Zhang, S. Lian, Y. Liu, X. Feng Feng, Y. Chu, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13280–13283.
- [23] B. Chen, L. Wang, F. Zapata, G. Qian, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6718–6719; b) B. Chen, Y. Yang, F. Zapata, G. Lin, G. Qian, E. B. Lobkovsky, *Adv. Mater* **2007**, 1693–1696; c) A. Lan, K. Li, H. Wu, D. H. Olson, T. J. Emge, W. Ki, M.

- Hong, J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2334–2338; d) C. A. Bauer, T. V. Timofeeva, T. B. Settersten, B. D. Patterson, V. H. Liu, B. A. Simmons, M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7136–7144.
- [24] K. Müller-Buschbaum, S. Gomez-Torres, P. Larsen, C. Wickleder, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 655–659.
- [25] K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 81–828.
- [26] a) A. Darovsky, L. Y. Wu, P. Lee, H. S. Sheu, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1991**, *47*, 1836–1838; b) M. S. Haghghi, C. L. Teske, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *608*, 73–80; c) C.-Y. Su, B.-S. Kang, H.-Q. Liu, Q.-G. Wang, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **1998**, 1551–1552; d) R. Wietzke, M. Mazzanti, J.-M. Latour, J. Pecaut, *Chem. Commun.* **1999**, 209–210; e) Z. Wang, N. Hu, K. Sakata, M. Hashimoto, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1999**, 1695–1700.
- [27] a) J. H. Forsberg, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 195–226; b) L. Zhang, Y. Ji, X. Xu, Z. Liu, J. Tang, *J. Lumin.* **2012**, 1906–1909; c) A. M. Ajlouni, Z. A. Taha, K. A. Al-Hassan, A. M. Abu Anzeh, *J. Lum.* **2012**, 1357–1363; d) A. Bellusci, G. Barberio, A. Crispini, M. Ghedini, M. La Deda, D. Pucci, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1818–1825; e) S. L. Cai, S. R. Zheng, J. Fan, J. B. Tan, T. T. Xiao, W.-G. Zhang, *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 3172–3178.
- [28] G. B. Deacon, A. Gitlits, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Commun.* **1999**, 1213–1214
- [29] B. Magyar, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*(7), 1457–1458.
- [30] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2678–2687.
- [31] C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 564–568.
- [32] C. C. Quitmann, V. Bezugly, F. R. Wagner, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1173–1186.
- [33] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4330–4337.
- [34] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 158–165.

- [35] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2000–2010.
- [36] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, C. J. Höller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2973–2977.
- [37] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, A. Zurawski, *Monatsh. Chem.* **2007**, *138*, 813–817.
- [38] A. Zurawski, M. Mai, D. Baumann, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 496–498.
- [39] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, *Angew.Chem.* **2007**, *119*, 4463–4466.
- [40] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2360–2366.
- [41] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 416–420.
- [42] a) C. J. Höller, K. Müller-Buschbaum, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10141–10149; b) C. J. Höller, M. Mai, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 461–468.
- [43] A. Zurawski, *Imidazolot-Koordinationspolymere und MOFs der Selten-Erd-Elemente, Erdalkali-Metalle und des Galliums sowie Beiträge zu multifunktionalen Liganden*, Dissertation, LMU München, **2010**.
- [44] 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.
- [45] (a) G. Blasse, B. C. Grabmeier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1994**, S. 40 ff; (b) a. a. o., S. 47 ff; c) a. a. o., S. 46 f; d) a. a. o., S. 1; e) a. a. o., S. 13 ff; f) a. a. o., S. 27f; g) a. a. o., S. 95.
- [46] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 521–523.
- [47] a) V. Colombo, C. Montoro, A. Maspero, G. Palmisano, N. Masciocchi, S. Galli, E. Barea, J. A. R. Navarro, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12830–12834; b) P. Silva, F.

- Vieira, A. C. Gomes, D. Ananias, J. A. Fernandes, S. M. Bruna, R. Soares, A. A. Valente, J. Rocha, F. A. Almeida Paz, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15120-15138; c) D. M. Töbrens, M. Hummel, R. Kaindl, H. Schottenberger, V. Kahlenberg, *Cryst. Eng. Comm.* **2007**, *10*, 327-334.
- [48] Eurotherm invensys, *iTools V.7.00*, **2007**.
- [49] a) W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner, Wiesbaden, **2007**, 5. Auflage, S. 43–58; b) a. a. o., S. 157.
- [50] Y. Amemiya, J. Miyahara, *Nature* **1988**, *336*, 89–90.
- [51] a) Raytest Isotopenmessgeräte GmbH, *BAS Reader V2.13a*, **1994**; b) Raytest Isotopenmessgeräte GmbH, *Tina V2.10g*, **1993**.
- [52] a) Stoe & Cie GmbH, *X-Area V1.16*, **2002**; b) Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307–326.
- [53] G. M. Sheldrick, Bruker AXS, *XPREP V6.12*, **2001**.
- [54] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Universität Göttingen, **1997**; b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122; c) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Universität Göttingen, **1997**.
- [55] L. J. Barbour, *X-Seed v2.05*, **1999**.
- [56] Stoe & Cie GmbH, *X-Shape V1.01*, **1999**.
- [57] Stoe & Cie GmbH, *X-Red V1.31*, **2005**.
- [58] G. M. Sheldrick, *SADABS - Multi-Scan Absorption Correction V2*, **2001**.
- [59] Stoe & Cie GmbH, *WinXPOW Version 2.21*, **2007**.
- [60] OriginLab Corporation, *OriginPro 8.6 OG*, **2011**.
- [61] A. Coelho, *TOPAS-Academic*, Version 4.1, Coelho Software, Brisbane, **2007**.

- [62] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6. Auflage, Thieme, Stuttgart, New York, **2002**, S. 31ff.
- [63] Bruker AXS, *OPUS V3.1*, **2000**.
- [64] Oxford Instruments Analytical Ltd., *INCA V4.07*, **2006**.
- [65] C. Minke, persönliche Mitteilung.
- [66] http://www.dur.ac.uk/john.evans/topas_academic/jedit_setup.htm
- [67] M. Tegel, *Iron Pnictide Superconductors*, Disstertation, LMU München, **2011**.
- [68] Accelrys Software Inc., *Materials Studio v.5.5.0.0*, Cambridge, UK **2010**.
- [69] A. Coelho, *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 86–95.
- [70] G. S. Pawley, *J. Appl. Cryst.* **1981**, 14, 357–361.
- [71] H. M. Tietveld, *J. Appl. Cryst.* **1969**, 2, 65-71.
- [72] a) G. Oszlányi, A. Sütő, *Acta Cryst.* **2004**, A60, 134–141; b) G. Oszlányi, A. Sütő, *Acta Cryst.* **2005**, A61, 147–152; c) G. Oszlányi, A. Sütő, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112–134.
- [73] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, **2000**, 5. Auflage, S. 552 f.
- [74] A. Coelho, *TOPAS-Academic Technical Reference, 4.1*, **2007**.
- [75] a) R. Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **2003**, 1. Auflage, S. 153; b) a. a. o., S. 223; c) a. a. o., S. 224.
- [76] R. J. Hill, H. D. Flack, *J. Appl. Cryst.* **1987**, 20, 356–361.
- [77] J.-C. Rybak, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1134–1138.
- [78] J.-C. Rybak, L. V. Meyer, J. Wagenhöfer, G. Sextl, K. Müller-Buschbaum, *Inorg. Chem.* **2012**, doi:10.1021/IC301482e.

- [79] J.-C. Rybak, M. Tegel, D. Johrendt, K. Müller-Buschbaum, *Z. Kristallogr.* **2010**, *225*, 187-194.
- [80] P. Gütlich, *Chem. Unserer Zeit* **1970**, *4*, 133-144.
- [81] A. L. Spek, *PLATON-2000 – A Multipurpose Crystallographic Tool, V1.07*, Utrecht, **2003**.
- [82] A. F. Wells, *Three-dimensional nets and polyhedra*, Wiley-Interscience, New York **1977**.
- [83] a) L. N. Pham, A. T. Thames, F. D. White, K. R. Xiang, R. E. Sykora, *Acta Crystallogr.* **2012**, *E68*, m1531; b) W. Liao, C. Hu, R. Dronskowski, *Acta Crystallogr.* **2003**, *E59*, m1124-m1126; c) Z. Chen, B. Zhao, Y. Zhang, W. Shi, P. Cheng, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 2291-2298.
- [84] a) T. Dubé, J. Guan, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 374-381; b) G. B. Deacon, B. Görtler, P. C. Junk, E. Lork, R. Mews, J. Petersen, B. Zemva, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3887-3891; c) W. J. Evans, D. K. Drummond, H. Zhang, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 575-579.
- [85] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751-767.
- [86] a) A. Simon, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, DOI: 10.1002/ange.201108558; b) W. L. Korst, J. C. Warf, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*(10), 1719-1726; c) R. N. R. Mulford, C. E. Holley, *J. Phys. Chem.* **1955**, *59*(12), 1222-1226.
- [87] L. V. Meyer, persönliche Mitteilung
- [88] H. Bärnighausen, *Commun. Math. Chem.* **1980**, *9*, 139-175.
- [89] a) G. R. Giesbrecht, G. D. Whitener, J. Arnold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 923-927. b) X. Zhang, C. Qian, C. Wang, Y. Zhang, Y. Wang, Y. Yao, Q. Shen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 847-858. c) D. Roitershtein, Â. Domingos, L. C. J. Pereira, J. R. Ascenso, N. Marques, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7666-7673.

- [90] a) X. Feng, B. Liu, L.-Y. Wang, J.-S. Zhao, J. G. Wang, N. S. Weng, X.-G. Shi *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 8038–8049; b) M. Kozieł, R. Pełka, M. Rams, W. Nitek, B. Sieklucka *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 4268–4277.
- [91] M. N. Bochkarev, T. V. Balashova, A. A. Maleev, A. A. Fagin, G. K. Fukin, E. V. Baranov, *Inorganica Chimica Acta* **2007**, 360, 2368–2378.
- [92] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, C. J. Höller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2973–2977.
- [93] J. Baldamus, M. L. Cole, U. Helmstedt, E.-M. Hey-Hawkins, C. Jones, P. C. Junk, F. Lange, N. A. Smithies, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 665, 33–42.
- [94] M. Malow, K. D. Wehrstedt, S. Neuenfeld, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 1233–1235.
- [95] T. Smith, J. Guild, *Trans. Opt. Soc.* **1931**, 33, 73. doi:10.1088/1475-4878/33/3/301
- [96] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 4424–4442.
- [97] L. C. Thompson, J. R. Marvin, N. C. Bettenberg, *J. Alloys Comp.* **1992**, 180, 229–234.
- [98] M. Yin, J.-C. Krupa, E. Antic-Fidancev, A. Lorriaux-Rubbens, *A. Phys. Rev. B* **2000**, 61(12), 8073–8080.
- [99] a) E. Nakazawa, *J. Lumin.* **1979**, 18/19, 272–276; b) M. Ferhi, K. Horchani-Naifer, S. Hraiech, M. Férid, Y. Guyot, G. Boulon, *Opt. Commun.* **2012**, 285, 2874–2878.
- [100] a) A. A. Setlur, W. J. Heward, Y. Gao, A. M. Srivastava, R. G. Chandran, M. V. Shankar, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 3314–3322; b) J. W. H. van Krevel, H. T. Hintzen, R. Metselaar, *Mater. Res. Bull.* **2000**, 35, 747–754.
- [101] V. Bachmann, C. Ronda, A. Meijerink, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 2077–2084.
- [102] K. S. Thomas, S. Singh, G. H. Dieke, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38(9), 2180–2190.
- [103] R. J. Wright, M. Brynda, J. C. Fettinger, A. R. Betzer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12498–12509.

- [104] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, *Chem. Commun.* **2006**, 2060–2062.
- [105] K. Meisel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, 207, 121–128.
- [106] O. Bock, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 987–992.
- [107] A. M. Glazer, *Acta Cryst.* **1972**, B28, 3384–3392.
- [108] C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **2004**, 59b, 562.
- [109] a) K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1610; b) G. B. Deacon, C. M. Forsyth, B. M. Gatehouse, P. A. White, *Aust. J. Chem.* **1990**, 43, 795 c) K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, F. Schappacher, R. Pöttgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4385, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4463; d) G. Zucchi, P. Thuéry, E. Rivière, M. Ephritikhine, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 9143-9145.
- [110] C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 360, 2422–2430.
- [111] a) BASF Technical Information, *Uvinul Lichtschutzmittel*, EVP 004605 d, **2005**; b) UMID, UmweltMedizinischerDienst, *Abschlussbericht zur multizentrischen MCS-Studie*, Bundesamt für Strahlenschutz, Umwelt Bundesamt, **2005**.
- [112] L. R. Morss, *Chem. Rev.* **1976**, 76, 827–841.
- [113] Bruker-AXS, *XPREP – Reciprocal space exploration – Version 6.12*, **2001**.
- [114] a) A. Darovsky, L. Y. Wu, P.; Lee, H. S. Sheu, *Acta Crystallogr.* **1991**, C47, 1836-1838; b) M. S. Haghghi, M. Rath, H. W. Rotter, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1887; c) M. S. Haghghi, C. L. Teske, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 608, 73; d) A. De Cian, M. Moussavi, J. Fischer, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3162; e) M. S. Haghghi, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1278; f) G. Ostendorp, H. W. Rotter, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 235.
- [115] a) H. J. Batista, A. V. M. de Andrade, R. L. Longo, A. M. Simas, G. F. de Sá, N. K. Ito, L. C. Thompson, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3542–3547; b) L. Jin, R. Wang, L. Li, S. Lu, S.

- Huang, *Polyhedron* **1999**, *18*, 487–491; c) Z. Assefa, R. J. Staples, J. P. Fackler, H. H. Patterson, G. Shankle, *Acta Cryst.* **1995**, *C51*, 2527–2529.
- [116] G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Wiley Interscience, New York, **1968**.
- [117] D.-L. Long, A. J. Blake, N. R. Champness, C. Wilson, M. Schröder, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2444; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2510.
- [118] a) G. W. Rabe, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3212–3215; b) Y. Q. Jia, H. Z. Liang, Q. Shen, M. Z. Jin, M. L. Liu, X. W. Liu, *Phys. Stat. Sol.* **1995**, *147*, 249–255.
- [119] a) L. Kobrsi, J. E. Knox, M. J. Heeg, H. B. Schlegel, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4894–4896; b) S. R. Drake, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, S. A. S. Miller, D. J. Otway, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4464–4471; c) A. A. Tahir, K. C. Molloy, M. Mazhar, G. Kociok-Köhn, M. Hamid, S. Dastgir, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9207–9212; d) G. Mösges, F. Hampel, M. Kaupp, P. von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10880–10889.
- [120] a) L. Pan, T. Freydel, M. B. Sander, X. Huang, J. Li, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1271–1283; b) R. Murugavel, K. Baheti, G. Anantharaman, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6870–6978; c) R. H. Groeneman, J. L. Atwood, *Cryst. Eng.* **1999**, *2*, 241–249; d) D.-W. Fu, J. Dai, J.-Z. Ge, H.-Y. Ye, Z.-R. Qu, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 282–285; e) P. O. Adelani, T. E. Albrecht-Schmitt, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 5800–5805.
- [121] a) S. R. Drake, W. E. Streib, K. Folting, M. H. Chisholm, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3205–3210; b) B. A. Vaartstra, J. C. Huffmann, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 121–125; c) A. A. Drozdov, S. I. Trojanov, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2877–2882.
- [122] a) J. S. Overby, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1996**, *15*, 2205–2212; b) M. J. Harvey, T. P. Hanusa, *Organometallics* **2000**, *19*, 1556–1566.
- [123] G. Meyer, *ChiuZ* **2001**, *2*, 116–123.

- [124] a) S. I. J. Weissman, *Chem. Phys.* **1942**, *10*, 214-217; b) H. J. Batista, A. V. M. de Andrade, R. L. Longo, A. M. Simas, G. F. de Sa, N. K. Ito and L. C. Thompson, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3542-3547; c) N. Sabbatini, M. Guardigli, J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 201-228.
- [125] a) K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4283-4374; b) F. B. C. Machado, E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 1881-1891.
- [126] a) F. Billes, H. Endredi, G. Keresztury, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2000**, *530*, 183-200; b) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Edition, Wiley VCH **1978**; c) SDBSWeb: <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), aufgerufen am 15. 12. 2012; d) J. Rubim, I. G. R. Gutz, W. J. Orville-Thomas, *J. Mol. Struct.* **1983**, *100*, 571-583; e) S. T. King, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 2133-2138.
- [127] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II, Nebengruppenelemente*, Georg Thieme Verlag **1986**.
- [128] W. Otting, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 2887.
- [129] Pergolese, B.; Muniz-Miranda, M.; Bigotto, A. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5698-5702.
- [130] I. Richman, R. A. Satten, E. Y. Wong, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1833-1843.
- [131] A. Altomare, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giacobazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 1197-1202.
- [132] L. V. Meyer, *Neue Ln-N-Koordinationspolymere und -MOFs mit intrinsischer Lumineszenz durch Co-Dotierung*, Diplomarbeit, Uni Würzburg, **2011**.
- [133] A. Rekawka, persönliche Mitteilung