

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Imidazolat-Koordinationspolymere und MOFs der Selten-Erd-  
Elemente, Erdalkali-Metalle und des Galliums sowie  
Beiträge zu multifunktionalen Liganden

Alexander Zurawski  
aus  
Mönchengladbach

2010

## Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Herrn Prof. Dr. K. Müller-Buschbaum betreut.

## Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 17.05.2010

---

Alexander Zurawski

Dissertation eingereicht am: 19.05.2010

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

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Schnick

Mündliche Prüfung am: 18.06.2010

*Für meine Eltern*



## **Danksagung**

Herrn Prof. Dr. K. Müller-Buschbaum danke ich recht herzlich für den großen Freiraum innerhalb meines Dissertationsthemas - die Offenheit dafür, jeglicher Kreativität freien Lauf lassen zu können. Die außergewöhnlich gute Betreuung und das stets offene Ohr bei Problemstellungen jeder Art hatten großen Anteil an der Schaffung einer entspannten und vor allem sehr familiären Arbeitsatmosphäre, in der das Forschen jederzeit großen Spaß gemacht hat.

Herrn Prof. Dr. W. Schnick danke ich für die Übernahme des Koreferats, die herzliche Aufnahme an der LMU München und im Besonderen für die Möglichkeit, im Rahmen eines Postdoc-Projekts Eindrücke und Erfahrungen auf einem neuen Thema sammeln zu können.

Frau Prof. Dr. B. Lotsch, Herrn Prof. Dr. H. Huppertz, Herrn Prof. Dr. D. Johrendt und Herrn Priv.-Doz. Dr. H.-C. Böttcher danke ich für die Bereitschaft, als weitere Prüfer zu fungieren.

Herrn Prof. Dr. D. Johrendt danke ich für die sehr nette Aufnahme im Nachbarbüro und die Möglichkeit, meine Dissertation dort zu finalisieren.

Herrn Priv.-Doz. Dr. O. Oeckler danke ich für das immer offene Ohr bezüglich kristallographischer Fragen und die überaus nette Bereitschaft, nicht nur einmal bis in den späten Abend hinein Problemstellungen gemeinsam zu lösen.

Bei C. Höller möchte ich mich für die langjährige sehr gute Zusammenarbeit sowohl in Köln als auch in München und vor allem für seine große Herzlichkeit bedanken. Er hat es mit seiner permanent guten Laune und Hilfsbereitschaft geschafft, zu einem Arbeitsklima beizutragen, wie ich es mir besser nicht vorstellen kann. Wo auch immer Dich Dein Weg hinführen mag, lieber Christoph, bleib ganz genau so, wie Du bist!

Ein ganz besonderer Dank gilt Dr. M. Zeuner und Dr. S. Pagano. Was irgendwo in der Nähe von Paderborn auf einem Kristallographie-Workshop begonnen hat und zwischenzeitlich zu einer Kooperation der Arbeitskreise Schnick und Müller-Buschbaum geführt hat, ist mittlerweile in ganz, ganz tolle Freundschaften gemündet, die für mich nicht mehr wegzudenken sind. Darüber hinaus danke ich Euch herzlich für Euer immer offenes Ohr - sowohl auf fachlicher als auch auf privater Ebene - und natürlich für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

C. Rybak danke ich für die große Unterstützung bezüglich Rietveld-Verfeinerungen und die Strukturlösung einer Verbindung aus Pulverdaten.

Bei W. Wünschheim möchte ich mich herzlich für die unzähligen Gefälligkeiten bedanken. Binnen kürzester Zeit hast Du, lieber Wolfgang, nahezu jedes Problemchen beheben können.

T. Miller und C. Minke danke ich für die zahlreichen Einkristallmessungen bzw. EDX-Analysen, die sie sehr engagiert und mit großer Sorgfalt durchgeführt haben.

Für zahlreiche analytische Messungen (DTA, MIR, FIR, Elementaranalyse, Einkristallstrukturanalyse, Lumineszenzspektroskopie) möchte ich mich bei folgenden Personen in alphabetischer Reihenfolge bedanken: Prof. Dr. C. Feldmann (Uni Karlsruhe), C. Höller, G. Käser, W. Kinkelin, M. Mai (Uni Karlsruhe), P. Matthes, Dr. S. Pagano, I. Peter, Dr. P. Mayer, Dr. J. Schmedt auf der Günne, E. Wirnhier und Dr. M. Zeuner.

A. Sattler und den Drs. S. Pagano und M. Zeuner danke ich für die fruchtbare Zusammenarbeit im Rahmen einer DFG-Kooperation, die in einer gemeinsamen Publikation der Arbeitskreise Schnick, Senker und Müller-Buschbaum mündete.

Meinen ehemaligen Bacheloranden D. Baumann und T. Reich sowie meinen ehemaligen F-Praktikantinnen und mittlerweile selbst Doktorandinnen F. Hintze und E. Wirnhier danke ich für die tatkräftige Unterstützung und ihren überdurchschnittlichen Fleiß.

Allen Mitgliedern der AKs Schnick, Johrendt, Huppertz, Lotsch, Oeckler, Schmedt a. d. Günne und Müller-Buschbaum danke ich herzlich für den tollen Zusammenhalt und die großartige Atmosphäre, die ich in den letzten Jahren sehr genießen durfte.

Meinen herzlichsten Dank möchte ich allerdings auf privater Ebene aussprechen - meinen Eltern, M. Joerißen und J. Hütz! Jeden einzelnen Punkt aufzuzählen, für den ich mich bei Euch Lieben bedanken möchte, würde an dieser Stelle sicher den Rahmen sprengen. Aber fest steht, dass ohne Euch und Eure Unterstützung und Herzlichkeit mein Werdegang und diese Arbeit definitiv nicht möglich gewesen wären.

*„Der beste Weg eine gute Idee zu bekommen, ist es, viele zu haben.“*

(Linus Pauling)





## Abstract

The thesis presented here deals with the systematic development of rare earth imidazolate chemistry based on the imidazolate MOFs  ${}^3_{\infty}[\text{Pr}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  and  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]\cdot\text{NH}_3$ . The concept of solvent-free melt syntheses led to the three-dimensional coordination polymers  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (RE = Ce, Nd),  ${}^3_{\infty}[\text{Sm}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2]\cdot 2\text{ImH}$ ,  ${}^3_{\infty}[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1.5}]\cdot 0.5\text{ImH}$ ,  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3]$  (RE = Y, Dy - Lu), as well as  ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3]\cdot\text{ImH}$ . These compounds exhibit cavities, which are in some cases occupied by imidazole molecules. Thermal-induced removal of these intercalations results in free space up to 26.7 % of the cell volume counting only the accessible void based on the van-der-Waals spheres. Apart from trivalent imidazolates, the divalent europium coordination polymers  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  and  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  could also be obtained. The latter compound shows highly efficient luminescence. All three-dimensional imidazolates of the rare earth elements exhibit high thermal stabilities up to 660 °C, thus significantly exceeding comparable coordination compounds like carboxylates in this respect. Furthermore, the combined properties porosity and luminescence in one and the same compound could render  ${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  attractive as a chemical sensor.

In order to apply the strategy of oxidizing non-noble metals in self-consuming amine melts from rare earth chemistry to other non-noble metals, the low melting third main group element Gallium and the alkaline earths Mg, Ca, Sr and Ba were used. The reaction of Ga with imidazole yielded the microporous compound  ${}^3_{\infty}[\text{Ga}_2(\text{Im})_6\text{ImH}]$ , which is the first example utilizing a metal melt for a MOF synthesis. The oxidation of alkaline earth metals in imidazole melts yielded the one-, two- and three-dimensional coordination polymers  ${}^1_{\infty}[\text{Mg}(\text{Im})_2(\text{ImH})_3]$ ,  ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ ,  ${}^2_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ ,  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ , and  ${}^1_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ . The one- and two-dimensional imidazolates adopt well-known halide structure types of transition metals and main group elements. The isotopy of the MOFs  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$  and  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  along with the luminescence properties of the europium compound are the basis for the formation of luminescent mixed crystals with the formula  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$  ( $x = 0.01 - 1.0$ ). For hybrid materials high quantum efficiencies up to 78 % were achieved. Moreover, the wavelength is tuneable in the range from 495 to 508 nm as a function of the europium concentration.

The transfer of solvent-free synthesis from rare earth imidazolate chemistry to an expanded linker succeeded in the formation of the MOF  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Me}_4\text{BpzH})_3(\text{Me}_4\text{BpzH}_2)]$ , which was refined from systematically eightfold twinned crystals.

In order to introduce further functional groups, the expertise in amine melts was utilized to combine the chemistry of rare earth amides and thiolates. The reaction of rare earth metals with melts of 2-mercaptobenzimidazole using mercury as an activator yielded  ${}^1_{\infty}[\text{RE}_2(\text{Mbim})_4(\text{Bbim})]$  (RE = Ho, Yb) and  $(\text{BimH}_2)^+ [\text{La}(\text{BbimH})_4]^-$  via a Hg-induced in-situ ligand synthesis. The amount of the in-situ formed ligand and the resulting dimensionality depends on the amount of mercury.

# Inhaltsverzeichnis

<b>A Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>B Allgemeiner Teil</b> .....	<b>4</b>
<b>1 Arbeits- und Synthesemethoden</b> .....	<b>4</b>
1.1 Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre .....	4
1.2 Präparation von Ampullen .....	6
1.3 Synthese in Theorie und Praxis .....	7
<b>2 Physikalische Methoden</b> .....	<b>14</b>
2.1 Auswahl von Kristallen .....	14
2.2 Röntgenographische Methoden .....	15
2.3 Elementaranalyse .....	18
2.4 Elektronenmikroskopie / EDX-Analyse .....	18
2.5 DTA / TG .....	19
2.6 Spektroskopische Methoden .....	20
2.7 Sorptionsmessung (Poren- / Oberflächenanalyse) .....	21
2.8 Verwendete Geräte .....	22
2.9 Verwendete Computerprogramme .....	23
<b>C Spezieller Teil</b> .....	<b>25</b>
<b>1 Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften von Selten-Erd(III)-Imidazolaten     und eine Übertragung der Synthesestrategie auf Gallium</b> .....	<b>25</b>
1.1 Einleitung .....	25
1.2 Synthese und Charakterisierung von $\infty$ [RE(Im) <sub>3</sub> (ImH)]·ImH (RE = Ce ( <b>1</b> ), Nd ( <b>2</b> )).	26
1.3 Synthese und Charakterisierung von $\infty$ [Sm <sub>3</sub> (Im) <sub>9</sub> (ImH) <sub>2</sub> ]·2ImH ( <b>3</b> ) .....	41
1.4 Synthese und Charakterisierung von $\infty$ [Gd <sub>2</sub> (Im) <sub>6</sub> (ImH) <sub>1,5</sub> ]·0,5ImH ( <b>4</b> ) .....	49
1.5 Synthese und Charakterisierung von $\infty$ [RE(Im) <sub>3</sub> ] (RE = Y ( <b>5</b> ), Dy - Tm ( <b>6 - 9</b> ), Lu ( <b>10</b> )) und $\infty$ [Yb(Im) <sub>3</sub> ]·ImH ( <b>11</b> ) .....	58
1.6 DTA / TG-Untersuchungen der Selten-Erd(III)-Imidazolate .....	72
1.7 Übertragung der Synthesestrategie auf Gallium anhand des Beispiels der Synthese und Charakterisierung von $\infty$ [Ga <sub>2</sub> (Im) <sub>6</sub> (ImH)] ( <b>12</b> ) .....	75
1.8 Schwingungsspektroskopie von Selten-Erd(III)-Imidazolaten und Ga-Imidazolat ...	84

1.9 Sorption .....	85
1.10 Zusammenfassung und Diskussion .....	89
<b>2 Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften der Europium(II)-Imidazolate.....</b>	<b>92</b>
2.1 Einleitung .....	92
2.2 Synthese und Charakterisierung von ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ ( <b>13</b> ) .....	93
2.3 Synthese und Charakterisierung von ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ ( <b>14</b> ).....	101
2.4 Schwingungsspektroskopie .....	107
2.5 DTA / TG .....	108
2.6 Zusammenfassung und Diskussion .....	110
<b>3 Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften von Erdalkaliimidazolaten.....</b>	<b>111</b>
3.1 Einleitung .....	111
3.2 Synthese und Charakterisierung von ${}^1_{\infty}[\text{Mg}(\text{Im})_2(\text{ImH})_3]$ ( <b>15</b> ) .....	112
3.3 Synthese und Charakterisierung von ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ ( <b>16</b> ) .....	120
3.4 Synthese und Charakterisierung von ${}^2_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ ( <b>17</b> ) .....	127
3.5 Synthese und Charakterisierung von ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ ( <b>18</b> ).....	133
3.6 Synthese und Charakterisierung von ${}^1_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ ( <b>19</b> ) .....	138
3.7 Schwingungsspektroskopie .....	145
3.8 DTA / TG .....	146
3.9 Zusammenfassung und Diskussion .....	149
<b>4 Bildung einer Mischkristallreihe von <math>{}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]</math> (<b>18</b>) und <math>{}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]</math> (<b>14</b>) .....</b>	<b>151</b>
4.1 Einleitung .....	151
4.2 Synthese und Charakterisierung der Mischkristallreihe ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ ( $x = 0,01, 0,02, 0,03, 0,05, 0,5$ ) ( <b>20</b> ) .....	152
4.3 Zusammenfassung und Diskussion .....	163
<b>5 Übertragung der Synthesestrategie auf das ausgedehnte Linkermolekül 3,3',5,5'- Tetramethyl-4,4'-bipyrazol und den multifunktionalen Liganden</b>	
<b>2-Mercaptobenzimidazol .....</b>	<b>165</b>
5.1 Einleitung .....	165
5.2 Übertragung der Synthesestrategie auf einen ausgedehnten Linker am Beispiel der Synthese und Charakterisierung von ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Me}_4\text{BpzH})_3(\text{Me}_4\text{BpzH}_2)]$ ( <b>21</b> ) .....	166
5.3 Übertragung der Synthesestrategie auf einen multifunktionalen Liganden am Beispiel der Synthese und Charakterisierung von ${}^1_{\infty}[\text{RE}_2(\text{Mbim})_4(\text{Bbim})]$ ( $\text{RE} = \text{Ho}$ ( <b>22</b> ), $\text{Yb}$ ( <b>23</b> )) und $(\text{BimH}_2)^+[\text{La}(\text{BbimH})_4]^-$ ( <b>24</b> ) .....	174

5.4 Zusammenfassung und Diskussion .....	184
<b>D Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>186</b>
<b>E Anhang.....</b>	<b>192</b>
1 Lage- und Auslenkungsparameter sowie Abstände und Winkel zwischen Atomen von $\infty^3[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$ (1) .....	192
2 Lage- und Auslenkungsparameter, Abstände und Winkel zwischen Atomen sowie Pulverdiffraktometrie von $\infty^3[\text{Nd}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$ (2) .....	201
3 Lage- und Auslenkungsparameter von $\infty^3[\text{Sm}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2]\cdot 2\text{ImH}$ (3).....	206
4 Lage- und Auslenkungsparameter von $\infty^3[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}]\cdot 0,5\text{ImH}$ (4) .....	210
5 Pulverdiffraktogramme inklusive Differenzkurven der Rietveldverfeinerungen von $\infty^3[\text{RE}(\text{Im})_3]$ (RE = Y (5), Dy (6), Ho (7), Tm (9), Lu (10)) und zugehörige Mess- und Verfeinerungsdaten von 5 - 10 .....	214
6 Lage- und Auslenkungsparameter von $\infty^3[\text{Yb}(\text{Im})_3]\cdot\text{ImH}$ (11) .....	218
7 Lage- und Auslenkungsparameter von $\infty^3[\text{Ga}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})]$ (12) .....	219
8 Lage- und Auslenkungsparameter von $\infty^2[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (13) .....	221
9 Lage- und Auslenkungsparameter von $\infty^3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (14).....	223
10 Lage- und Auslenkungsparameter von $\infty^2[\text{Mg}(\text{Im})_2(\text{ImH})_3]$ (15) .....	224
11 Lage- und Auslenkungsparameter von $\infty^2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (16) .....	227
12 Lage- und Auslenkungsparameter von $\infty^2[\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (17) .....	228
13 Lage- und Auslenkungsparameter von $\infty^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ (18) .....	230
14 Lage- und Auslenkungsparameter von $\infty^1[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (19) .....	231
15 Lage- und Auslenkungsparameter sowie Pulverdiffraktogramme inklusive Differenzkurven der Rietveldverfeinerungen von $\infty^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ (x = 0,01, 0,02, 0,03, 0,05, 0,5) (20) .....	233
16 Lage- und Auslenkungsparameter von $\infty^3[\text{Eu}(\text{Me}_4\text{bpzH})_3(\text{Me}_4\text{bpzH}_2)]$ (21) .....	237
17 Lage- und Auslenkungsparameter von $\infty^1[\text{Ho}_2(\text{Mbim})_4(\text{Bbim})]$ (22).....	238
18 Lage- und Auslenkungsparameter von $\infty^1[\text{Yb}_2(\text{Mbim})_4(\text{Bbim})]$ (23).....	240

19 Lage- und Auslenkungsparameter von $(\text{BimH}_2)^+[\text{La}(\text{BbimH})_4]^-$ (24) .....	242
<b><i>F Publikationen, Tagungsbeiträge</i></b> .....	<b>245</b>
<b><i>G Literaturverzeichnis</i></b> .....	<b>248</b>
<b><i>H Lebenslauf</i></b> .....	<b>257</b>

## A Einleitung

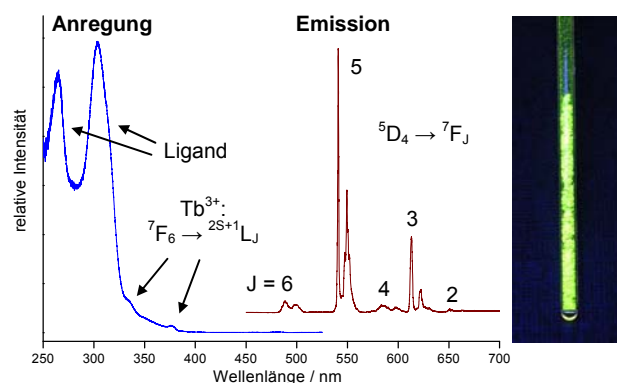
Die Entwicklung von Koordinationspolymeren und MOFs (*Metal-Organic Frameworks*) rückte durch schier unbegrenzte Variationsmöglichkeiten von Metallen und funktionalisierten organischen Linkern im Sinne eines Baukastenprinzips und die zahlreichen potentiellen Anwendungsmöglichkeiten in der letzten Dekade in den Fokus sowohl akademischen als auch industriellen Interesses. Gasspeicherung, -trennung, -reinigung, (enantioselektive) Katalyse, langsame Freisetzung von Wirkstoffen oder der Einsatz als chemischer Sensor sind nur einige der viel diskutierten Einsatzgebiete dieser noch jungen Substanzklasse. Die oft porösen Materialien weisen spezifische Oberflächen von bis zu 6000 m<sup>2</sup>/g auf (MIL-101). Ein Teelöffel MIL-101 besitzt demzufolge die innere Oberfläche in der Größenordnung eines Fußballfeldes.<sup>[1]</sup> Für den mobilen Einsatz der Brennstoffzelle ist eine effiziente Speicherung von Wasserstoff fundamentale Voraussetzung. Neben Metallhydriden gelten MOFs aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberflächen als vielversprechende Kandidaten für eine Speicherung dieses alternativen Energieträgers bei erhöhten Drücken oder niedrigen Temperaturen. Die Vorgaben für 2010 der US-Energiebehörde (DoE, *Department of Energy*) bezüglich eines Wasserstoff-Speichersystems betragen 6,0 Gewichts-% bzw. 45 kg H<sub>2</sub> pro m<sup>3</sup>. Während diese Vorgaben selbst von MOFs mit den derzeit höchsten gewichtsspezifischen Speicherdichten wie beispielsweise MIL-53 aus der Arbeitsgruppe von FERREY mit 3,8 Gewichts-% bei weitem noch nicht erreicht sind,<sup>[2]</sup> findet mit MOF-5 einer der prominentesten Vertreter der anorganisch-organischen Gerüstmaterialien bereits Anwendung im Bereich der Kohlenwasserstoffspeicherung.<sup>[3]</sup> Eine mit MOF-5 Pellets (BASOCUBE<sup>TM</sup>) gefüllte Druckgasflasche weist bei einem Druck von 10 bar die dreifache Speicherkapazität der leeren Flasche auf und eignet sich daher gerade für den portablen Einsatz.<sup>[4]</sup> Ebenso können MOFs zur Verringerung des Speicherdrucks bei gleich bleibender Speicherkapazität genutzt werden. Aufgrund der geringeren Druckbelastung können deutlich leichtere Druckbehälter für die Speicherung von Gasen verwendet werden.

Neben guten Sorptionseigenschaften bietet der Bereich der Koordinationspolymere und MOFs auf Basis von Selten-Erd-Metallen die Möglichkeit, Lumineszenz in diese Substanzklasse einzuführen. Unter Beteiligung von Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> und in manchen Fällen auch Dy<sup>3+</sup> können trotz paritätsverbotener *f-f*-Übergänge mitunter sehr effiziente Lumineszenzeigenschaften beobachtet werden.<sup>[5-8]</sup> Dank gezielter Anregung der Liganden und Energieübertragung in die emittierenden Niveaus der RE-Leuchtzentren (RE = *Rare Earth*), dem so genannten Antenneneffekt, wurde bereits über Quantenausbeuten in MOFs von 39 % berichtet.<sup>[9]</sup> Die

Kombination aus Porosität und Lumineszenz kann in einigen Fällen zu sorptions- oder intercalationsabhängigem Lumineszenzverhalten führen. Wenngleich solche Materialien in aktuellen Sensorikbauteilen noch keine Rolle spielen, verdeutlichen verschiedene jüngst erschienene Publikationen das Potential von lumineszierenden MOFs als chemische Sensoren.<sup>[10-20]</sup>

In der Regel fußen Selten-Erd-Koordinationspolymere und -MOFs auf Carboxylat-funktionalisierten Linkern. Obschon derartige Liganden neben guten Koordinationseigenschaften große Variationsmöglichkeiten bieten, stellen sie zugleich den Schwachpunkt dieser Hybridmaterialien dar. Aufgrund von Decarboxylierungs-Mechanismen liegt die thermische Belastbarkeit meist unter 300 °C. MIL-78 bildet mit einem Zersetzungspunkt von 450 °C eine absolute Ausnahme.<sup>[5]</sup>

Koordinationspolymere und -MOFs auf Basis N-heterozyklischer Liganden sind zwar ob der hohen Oxophilie der Selten-Erd-Elemente meist hydrolyseempfindlich, zeigen aber faktisch durchgängig eine erheblich höhere thermische Stabilität als deren Carboxylat-haltige Pendants. Der bisherige Rekordhalter  ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]\cdot\text{NH}_3$  (Im = Imidazol-Anion) weist einen Zersetzungspunkt von 640 °C auf.<sup>[21]</sup> Ein Zugang von Selten-Erd-N-Koordinationsverbindungen wie  ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]\cdot\text{NH}_3$  ist mit gängigen Synthesemethoden aus der Koordinationschemie nicht zu erwarten. Aufgrund der hohen Oxo- und Halogenophilie der Selten-Erd-Elemente führen diese Syntheserouten mit oft sauerstoff- oder halogenhaltigen Lösemitteln auf dem Gebiet der RE-N-Koordinationschemie mit nur wenigen Ausnahmen<sup>[22-26]</sup> zu heteroleptischen, monomeren bis oligomeren Einheiten. Nach ersten Arbeiten von DEACON et al. bauten MÜLLER-BUSCHBAUM et al. zur Vermeidung ungewollter Lösemittelkonkurrenz festkörperchemische Synthesemethoden wie das Arbeiten in sich selbst verzehrenden Ligandschmelzen zu einer vollwertigen Synthesestrategie aus.<sup>[27,28]</sup> Diese bietet Zugang zur Darstellung neuartiger, homoleptischer RE-N-Koordinationsverbindungen mit hohem Drang zu hoch aggregierten Systemen. In Abhängigkeit von Funktionalität und sterischem Anspruch der Liganden sowie der Größe der Selten-Erd-Kationen verschafft diese Vorgehensweise nahezu unbegrenzte Kombinationsmöglichkeiten der organischen und anorganischen Komponenten. Neben der bereits beschriebenen hohen thermischen Ausdauerfähigkeit können weitere Eigenschaften mit material-



**Abb. A-1:** Anregungs- und Emissionsspektrum (links) und Lumineszenz von  ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]\cdot\text{NH}_3$  (rechts).



wissenschaftlichem Interesse, wie molekularer Magnetismus oder Lumineszenz in solche anorganisch-organischen Hybride eingeführt werden.<sup>[29-31]</sup> So zeigt das aufgrund seines hohen Zersetzungspunktes bereits erwähnte dreidimensionale Koordinationspolymer  ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]\cdot\text{NH}_3$  durch Antenneneffekte verstärkte und dadurch effiziente  $f-f$ -Emission im grünen Spektralbereich (Abb. 1).<sup>[21]</sup> Eine zweite Arbeit über ein RE-Imidazolat von MÜLLER-BUSCHBAUM deutet an, dass die Chemie der Selten-Erd-Imidazolate einen strukturell ähnlich großen Facettenreichtum bergen könnte wie die Chemie der von YAGHI et al. geprägten ZIFs (*Zeolitic Imidazolate Frameworks*).<sup>[32,33]</sup>  ${}^3[\text{Pr}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  weist eine gänzlich andere Netzwerktopologie als Tb-Imidazolat auf.<sup>[34]</sup>

Daher bestand ein Ziel dieser Arbeit darin, die Chemie der Selten-Erd-Imidazolate aufbauend auf die beiden zitierten Verbindungen auszubauen und nach struktureller Charakterisierung anhand von Eigenschaftsuntersuchungen unter materialwissenschaftlichen Gesichtspunkten zu beleuchten. Dabei zeigt sich, dass aus der Übergangsmetall- und RE-Carboxylat-MOF-Chemie bekannte Aspekte wie Porosität, selektives Sorptionsverhalten oder Sensorik durchaus Einzug in die Selten-Erd-N-MOF-Chemie erhalten können. Ferner lässt sich von Hochtemperaturphosphoren bekannte paritätserlaubte  $d-f$ -Breitbandemission in diese Systeme einbringen.<sup>[35]</sup>

Im zweiten Teil dieser Arbeit soll eine Übertragung der solvensfreien Schmelzsynthese aus der Selten-Erd-Chemie heraus auf weitere unedle Metalle des Periodensystems zeigen, dass diese Synthesestrategie durchaus auch abseits von dritter Nebengruppe und Lanthanoidenreihe etabliert werden kann. Die ersten Ga- und Erdalkali-Koordinationspolymere und -MOFs mit reinen Imidazol(at)-Koordinationen und teilweise materialwissenschaftlich interessanten Eigenschaften werden vorgestellt und unterstreichen das hohe Potential dieser festkörperchemischen Synthesemethode.<sup>[36]</sup>

Darüber hinaus befasst sich ein interdisziplinäres Kapitel mit der Bildung einer Mischkristallreihe von Sr- und Eu-Imidazolat, in welcher Lumineszenzeigenschaften mit für MOFs herausragend hohen Quantenausbeuten beobachtet werden können.

Abgeschlossen wird die vorliegende Dissertation mit einem Kapitel, in dem das Amin (Imidazol) durch einen ausgedehnten Linker einerseits und ein multifunktionales System andererseits ersetzt wird.

## B Allgemeiner Teil

### 1 Arbeits- und Synthesemethoden

#### 1.1 Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre

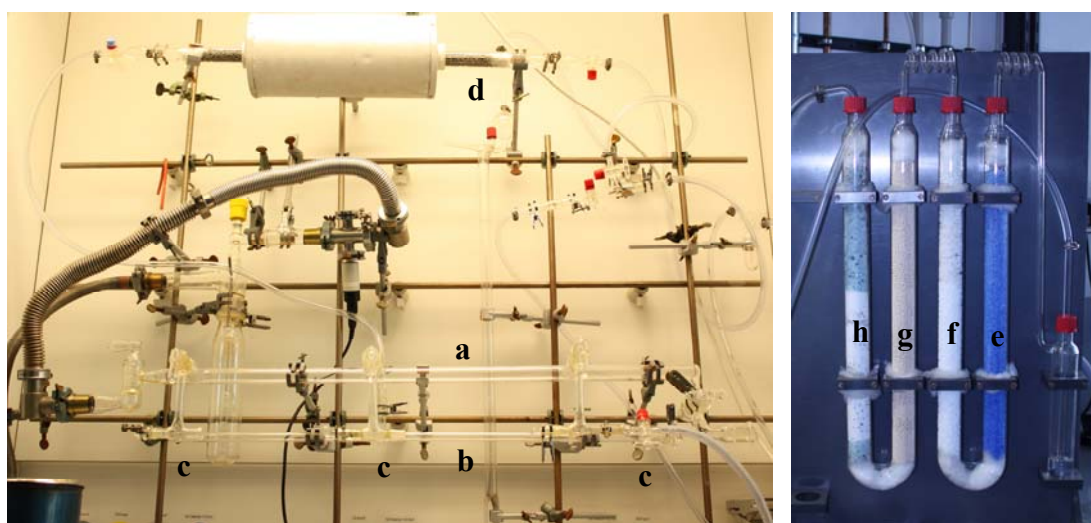
Die Sauerstoff- und Hydrolyseempfindlichkeit der Selten-Erd- und Erdalkalimetalle sowie ihrer korrespondierenden Stickstoff-Koordinationsverbindungen machen ein Arbeiten unter Inertgasatmosphäre unumgänglich. Hierzu wurden sowohl die Probenpräparation als auch die Handhabung aller im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen in einer Handschuhbox LABmaster SP der Firma MBRAUN Inertgassysteme GmbH (Abb. 1-1) durchgeführt.



**Abb. 1-1:** Handschuhbox LABmaster SP (Fa. MBRAUN), ausgestattet mit zwei Vakuumschleusen (rechts), Multifunktionsdisplay (rechts), digitalem Lichtmikroskop KH-1300 (Mitte) und zugehöriger Steuereinheit (links; Fa. Hirox), Steuerrechner (links) und TFT-Diplay (Mitte).

Das Schutzgas (Argon) wird durch ständiges Umwälzen durch zwei Patronen mit Molsieb und BTS-Katalysator geleitet, um so den Sauerstoff- und Wassergehalt unter 0,1 ppm zu halten. Beide Parameter werden mit Hilfe eines Sauerstoff- und Wasser-Analysators überwacht und können neben der Differenz zwischen Innen- und Außendruck jederzeit auf einem Multifunktionsdisplay abgelesen werden. Das Einbringen von Chemikalien sowie Arbeitsgeräten in die Handschuhbox kann sowohl durch eine kleine als auch eine große Vakuumschleuse (Abb. 1-1) erfolgen. Diese werden nach dem Befüllen mehrfach abwechselnd evakuiert und mit Argon geflutet. Drei fünfzehnminütige Evakuierungsschritte sollen die Entfernung des Sauerstoffs und vor allem des adsorbierten Wassers auf den Oberflächen der einzuführenden Arbeitsgeräte sicherstellen. Überdies wurden alle Glasgeräte wie Schlenkkolben, Petrischalen, Glaskapillaren oder Pipetten und Präparierbesteck aus Metall wie Spatel, Präpariernadeln oder Pinzetten vor der Benutzung in einem Trockenschrank bei 110 °C ausgeheizt.

Arbeiten unter inerten Bedingungen außerhalb des Handschuhkastens wurden mit Hilfe moderner Schlenktechnik an einer Vakuumschutzgasanlage (Abb. 1-2) durchgeführt.

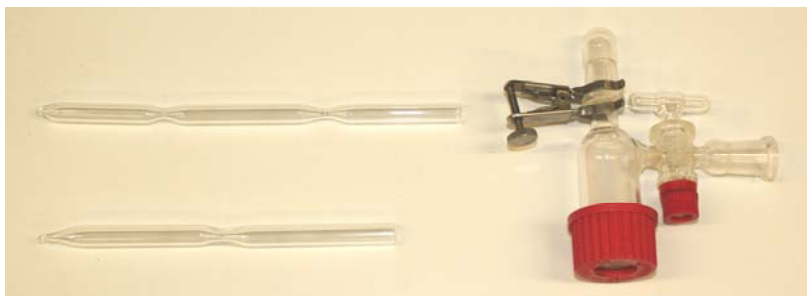


**Abb. 1-2:** Vakuumschutzgasanlage: Vakuumlinie (a), Argonlinie (b), drei Abgriffe (c), mit Titanschwamm gefülltes Kieselglasrohr umschlossen von einem Röhrenofen (d) und Trockentürme (e-h).

Vor Eintritt in die Argonlinie (b) durchströmt das Edelgas zunächst zur Beseitigung geringster Spuren Wasser nacheinander mehrere Trockentürme, die mit Cobalt(II)chlorid (e), Kaliumhydroxid (f), Molekularsieb (g) und schließlich mit einem Gemisch aus Silicagel, Phosphorpentoxid und einem Indikator (SICAPENT®, with indicator; h) gefüllt sind. Zusätzlich zur Sauerstoffentfernung passiert das Gas ein mit Titanschwamm gefülltes Kieselglasrohr, welches mittels eines Röhrenofens (d) auf 700 °C erhitzt wird.

## 1.2 Präparation von Ampullen

Um den Ausschluss von Sauerstoff und Wasser während der Synthese gewährleisten zu können, ist es essentiell, in geschlossenen Reaktionsbehältern zu arbeiten. Die Synthese in Glasampullen ist hierzu in der Festkörperchemie eine bekannte Methode. Sie bietet die Möglichkeit, Synthesen bis jenseits von 1200 °C (Quarzglas; Max. Gebrauchstemperatur: ca. 1250 °C; Erweichungstemperatur: ca. 1660 °C) auch unter erhöhten Drücken durchzuführen. Die Stabilität der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten organischen Liganden (< 500 °C) bildet hier den limitierenden Faktor im Bezug auf die Synthesetemperaturen. So bietet sich für die Darstellung von Selten-Erd-, und Erdalkali-N-Koordinationsverbindungen die Verwendung von Glasampullen aus DURAN® (Max. Gebrauchstemperatur: ca. 500 °C; Erweichungstemperatur: ca. 825 °C) an, ein Borosilikatglas, welches sich im Gegensatz zu Quarzglas bereits bei Temperaturen, die mit Hilfe eines Erdgas-Sauerstoff-Brenners erreicht werden können, gut verarbeiten lässt. Alle Ampullen wurden eigenhändig angefertigt. Dazu wurden für die Herstellung von Reaktionsampullen (Abb. 1-3) zurechtgeschnittene DURAN®-Glasrohre (ca. 19 cm;  $\varnothing = 1,0$  cm) einseitig abgeschmolzen und mittig mit einer Verjüngung versehen.



**Abb. 1-3:** Zweikammer- (links oben) und Reaktionsampulle (links unten) vor dem Befüllen und Abschmelzen; Quick-Fit (rechts).

Zur Herstellung von Zweikammerampullen (Abb. 1-3) wurden die Glasrohre entsprechend länger gewählt (ca. 25 cm) und mit zwei Verjüngungen versehen. Vor dem Einsatz wurden sämtliche Ampullen mit einem Quick-Fit (Abb. 1-3) ausgestattet und an der Vakuumschutzgasanlage mehrmals mit Hilfe eines Bunsenbrenners unter Vakuum ausgeheizt und mit trockenem Argon gespült. Nach Befüllen mit den jeweiligen Reaktanden in der Handschuhbox wurden die mit Quick-Fit ausgestatteten Ampullen evakuiert und an der Verjüngung abgeschmolzen. Um Spannungen im Glas zu minimieren, wurden alle mit einem Erdgas-

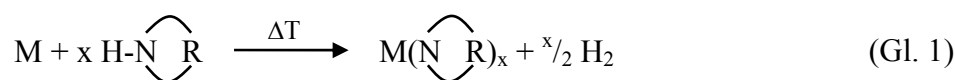
Sauerstoff-Brenner bearbeiteten Bereiche der Ampullen bei niedrigeren Temperaturen getempert (Transformationstemperatur (DURAN®: 525 °C).

### 1.3 Synthese in Theorie und Praxis

#### 1.3.1 Die solvensfreie Schmelzsynthese

Die hohe chemische Affinität der Selten-Erd-Elemente zu Halogenen und vor allem zu Sauerstoff erschwert die Darstellung homoleptischer Selten-Erd-Stickstoff-Koordinationsverbindungen über gängige lösemittelchemische Syntheserouten der Koordinationschemie. Die auf diese Art und Weise durchgeführten Reaktionen führen bis auf wenige Ausnahmen<sup>[22-26]</sup> aufgrund von Co-Koordination der meist halogen- oder sauerstoffhaltigen Lösemittelmoleküle zu heteroleptischen Koordinationsverbindungen.

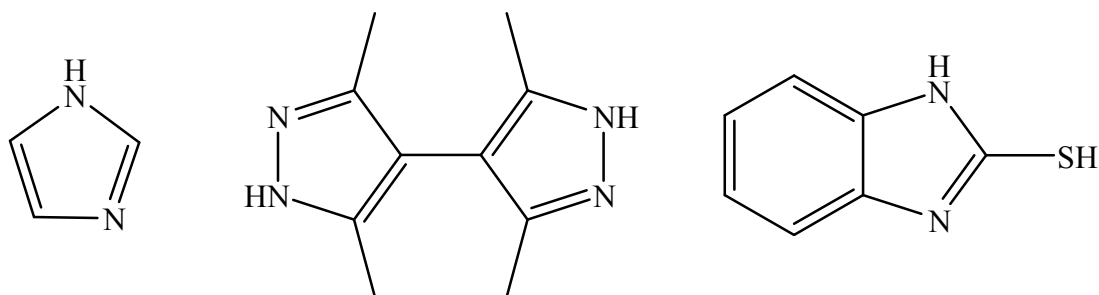
Um diese Konkurrenzsituation zwischen Amin und Lösemittel aufzuheben, beschrieben MÜLLER-BUSCHBAUM et al. eine Übertragung einer aus der Festkörperchemie bekannten Synthesestrategie auf die Selten-Erd-Stickstoff-Koordinationschemie,<sup>[28]</sup> die es zulässt, lösemittelfrei zu arbeiten. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, diese Synthesestrategie darüber hinaus für die Stickstoff-Koordinationschemie der Erdalkalielemente und einem Element der dritten Hauptgruppe (Ga) nutzbar zu machen. In der so genannten solvensfreien Schmelz- oder Solvothermalsynthese wird das Metall direkt in einer sich selbst verzehrenden Ligandschmelze gemäß Gleichung 1 oxidiert. Als entsprechende Redoxpartner werden amini-



mit: M = unedles Metall

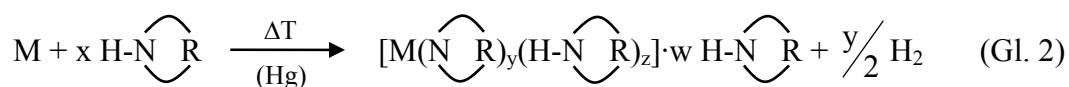
R = aromatischer Rest

sche Protonen unter Bildung aromatischer, heterozyklischer Amid-Anionen zu elementarem Wasserstoff reduziert. Durch Koordination der Amid-Anionen an die bi- oder trivalenten Metall-Kationen können Koordinationsverbindungen verschiedenster Art erhalten werden. Das Spektrum reicht von monomeren, molekularen oder ionischen Einheiten<sup>[37-42]</sup> über dimere und oligomere Verbindungen<sup>[40,43-46]</sup> bis hin zu ein-, zwei- oder dreidimensionalen Koordinationspolymeren.<sup>[21,34,40,42,44,46-57]</sup>



**Abb. 1-4:** Im Rahmen dieser Arbeit verwendete Liganden, von links nach rechts: Imidazol, 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-bipyrazolyl und 2-Mercaptobenzimidazol.

Bei den in dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten Verbindungen handelt es sich mit nur einer Ausnahme (Kap. C 5.3) um Koordinationspolymere.<sup>[35,36,58,59]</sup> Da die Anzahl der Anionen begrenzt durch den einzuhaltenden Ladungsausgleich entsprechend der Kationenvaleanz oft nicht ausreicht, die Koordinationssphäre der Kationen zu sättigen, bedarf es in vielen Fällen einer Co-Koordination ladungsneutraler Aminliganden (Gl. 2; Abb. 1-4). Dies gilt im



mit: M= Selten-Erd- / Erdalkali-Metall, Gallium

x = Summe aus y, z, w

y = 2, 3; z = 0 - 3; w = 0 - 1

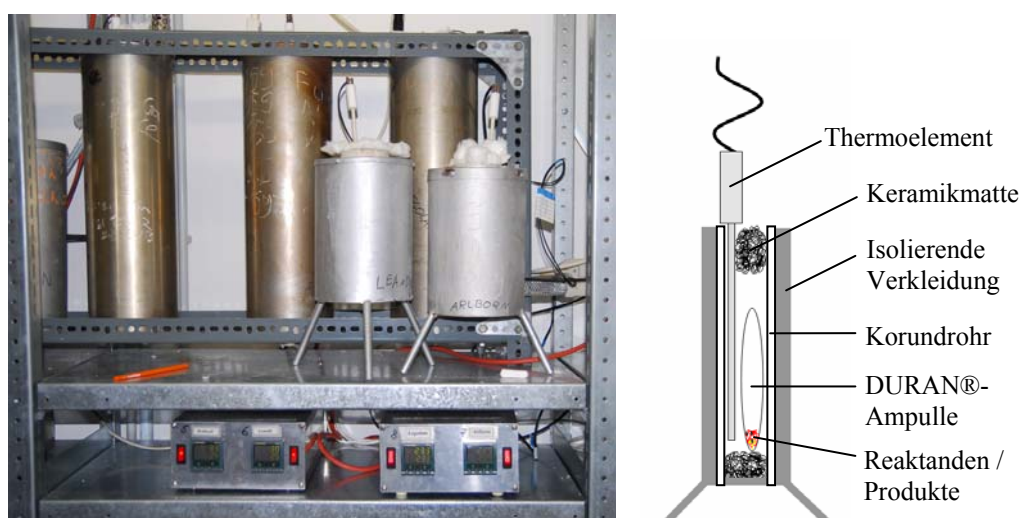
R = aromatischer Rest bestehend aus C, H, N, S-Atomen

Besonderen für Kationen mit sehr großen Ionenradien wie die der zweiwertigen und der frühen dreiwertigen Selten-Erd- sowie die der schweren Erdalkali-Elemente.<sup>[60]</sup> Ferner kann niedrige Dimensionalität zu verstärkter Co-Koordination führen.<sup>[38,39,41,42,46,48,50,51,55,56]</sup> Zusätzlich können nicht koordinierende, neutrale Amin-Moleküle in die Netzwerkstrukturen der dreidimensionalen Koordinationspolymere eingelagert sein (Gl. 2).<sup>[21,34,56]</sup>

Liegt die Reaktionstemperatur oberhalb der Stabilitätsgrenze des organischen Liganden oder des amidischen Produktes, bedarf es einer zusätzlichen Aktivierung des Metalls. Hierzu beschrieben MÜLLER-BUSCHBAUM et. al für die Verwendung von Selten-Erd-Metallen drei verschiedene Möglichkeiten: die Aktivierung durch Mikrowellen, durch Amalgamierung oder für die Elemente Eu und Yb ein Auflösen in flüssigem Ammoniak.<sup>[45]</sup> Letzteres führt über die Bildung pulverförmiger Metalle zu einer Reaktivitätssteigerung durch große spezifi-

sche Metalloberflächen und wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Aktivierung und Vororganisation von Eu und Sr für die Synthese von Mischkristallen genutzt (Kap. 1.3.3; Kap. C 4). Während die Aktivierung durch Mikrowellen in der vorliegenden Arbeit nicht genutzt wurde, erwies sich die Zugabe einer katalytischen Menge Quecksilber in einigen Fällen als geeignet. Die Bildung eines Amalgams auf der Oberfläche der Metallpartikel und die resultierende Ausbildung eines Lokalelementes kann die Oxidation des unedleren Metalls erleichtern und die Reaktionstemperatur zum Teil erheblich herabsetzen.<sup>[45]</sup>

In der Praxis wurden die Reaktanden (Kap. 1.3.4) in der Handschuhbox, wenn notwendig gemeinsam mit einer katalytischen Menge Quecksilber (0,02 - 0,05 mmol, 4 - 10 mg), in eigens präparierte DURAN®-Ampullen (Kap. 1.2) gefüllt, mit Quick-Fit ausgestattet und wie in Kapitel 1.2 beschrieben evakuiert und an der Verjüngung abgeschmolzen. Die so bereiteten Ampullen wurden dann einem auf jeden Versuch individuell abgestimmten Temperaturprogramm in asymmetrisch gewickelten Korund-Röhrenöfen mit Induktionsheizung (Abb. 1-5) unterzogen. Diese können manuell an Reglern (Fa. Eurotherm), die mit in den Öfen positionierten Thermoelementen verbunden sind, oder an einem über Steuereinheiten mit den Reglern verbundenen Steuerrechner mit Hilfe des Programms iTools<sup>[61]</sup> (Fa. Eurotherm) programmiert werden. Die Öfen sind senkrecht aufgestellt und weisen durch ihre asymmetrische Wicklung einen von unten nach oben positiv verlaufenden Temperaturgradienten auf. Dies hat zur Folge, dass hierin erhitzte Ampullen im oberen Teil eine höhere Temperatur erreichen, als im Reaktionsbereich. Dadurch wird verhindert, dass sich der Ligand in der oberen Hälfte der Ampulle niederschlagen und somit nicht mehr an der Reaktion teilnehmen kann.



**Abb. 1-5:** Asymmetrisch gewickelte Korund-Röhrenöfen mit Thermoelement (oben) und zugehörigen Reglereinheiten (unten); Skizze des Aufbaus eines Korund-Röhrenofens (rechts).

Einige der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurden statt in den oben beschriebenen Röhrenöfen zur besseren Beobachtbarkeit in Glasöfen B-585 der Firma Büchi (Abb. 1-6) durchgeführt. Diese bieten die Möglichkeit, den Reaktionsverlauf kontinuierlich zu verfolgen, die Reaktionstemperatur genau zu bestimmen und für den weiteren Verlauf der Reaktion halten zu können. So ist es möglich, die Zahl der Kristallisationskeime möglichst niedrig zu halten und die Kristallitgröße zu fördern. Darüber hinaus kann durch die gute Beobachtbarkeit des Reaktionsbeginns die Entdeckung von Phasen, die nur in einem schmalen Temperaturbereich stabil sind, erleichtert werden.



Abb. 1-6: Glasofen B-585 (Fa. Büchi).

### 1.3.2 Aufarbeitung der Produkte

Zur vollständigen Trennung der innerhalb dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten Imidazol(at)-Verbindungen von überschüssigem Imidazol macht man sich den relativ niedrigen Schmelzpunkt des Amins (Smp.: 86 - 90 °C) zu Nutze. Erhitzt man das gesamte Reaktionsgemenge nach der Synthese in einer evakuierten Zweikammerampulle aus DURAN® (Abb. 1-3) über den Schmelzpunkt von Imidazol, so bildet sich ein erhöhter Imidazol-Dampfdruck. Unterzieht man die Ampulle zusätzlich einem Temperaturgradienten, sodass die Temperatur eines ausreichend großen Bereichs den Schmelzpunkt von Imidazol nicht übersteigt, so scheidet sich der überschüssige Ligand an der kältesten Position in Form von farblosen, nadelförmigen Kristallen ab. Hierzu wurden die im Handschuhkasten präparierten und,



wie in Kapitel 1.2 beschrieben, unter Vakuum abgeschmolzenen Ampullen in einem waagrecht aufgestellten Korund-Röhrenofen derart positioniert, dass sich das obere Ende ca. 2 cm außerhalb des Ofens befand. Je nach Stabilität des Produktes wurde das unreaktierte, überschüssige Imidazol bei 90 - 140 °C geschmolzen und durch Kondensation und anschließendes Erstarren vollständig in die obere Kammer der Ampulle überführt. Ferner eignet sich diese Methode zur Aktivierung der Hohlräume von MOFs (*Metal-Organic Frameworks*) durch Entfernung intercalierter Spezies (Kap. C 1.2).

### 1.3.3 Vororganisation von Strontium und Europium

Zur Bildung einer Mischkristallreihe isotyper Strontium-, bzw. Europiumkoordinationspolymere (Kap. C 4) sollte eine möglichst gute Vororganisation der Metalle auf atomarer Ebene erreicht werden. Strontium und Europium weisen, wie die Alkali-Metalle, die Eigenschaft auf sich unter Bildung solvatisierter Elektronen in flüssigem Ammoniak zu lösen.<sup>[45,62,63]</sup> Bei hinreichend großem Ammoniak-Überschuss geschieht dies vollständig. Durch langsames Verdampfen des Lösemittels kann man auf diese Weise fein verteilte Pulver der Metalle erhalten.

Zur Vororganisation von Strontium mit Europium in jedem gewünschten Stoffmengenverhältnis erwies sich das gemeinsame Auflösen der Metalle in flüssigem Ammoniak als sehr geeignet. Diese Methode bietet gegenüber einem Aufschmelzen der Metalle in Quarzampullen deutliche Vorteile. Zum einen ist sie mit einer Durchlaufdauer von < 1 h nicht zeitaufwendig, und zum anderen erhält man das vororganisierte Metall bereits in fein verteilter Form, was aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche einer Reaktivitätssteigerung zuträglich ist. Durch gemeinsames Aufschmelzen erhaltene Legierungen müssten, um ähnliche Reaktivitäten zu zeigen, in einem Folgeschritt aufwendig zerkleinert werden.

In der Praxis wurden Strontium und Europium in der Handschuhbox in eine DURAN®-Ampulle ( $\varnothing = 1,8$  cm) ohne Verjüngung gefüllt, mit einem Quick-Fit versehen und an eine Vakuumschutzgasanlage gebracht. Anschließend wurden ca. 4 mL Ammoniak einkondensiert und mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Nach Schmelzen des Ammoniaks lösten sich die Metalle vollständig und konnten unter ständigem Schwenken der Ampulle auf atomarer Ebene durchmischt werden. Nachdem  $\text{NH}_3$  durch Temperaturerhöhung gänzlich entfernt wurde, konnte ein fein verteiltes, pulverförmiges Gemenge aus Strontium und Europium erhalten werden. Dieses wurde im Anschluss wie in Kapitel 1.3.1 beschrieben mit dem heterozyklischen Amin Imidazol zur Reaktion gebracht. EDX-Analysen der amidischen Pro-

dukte deuten auf die homogene Verteilung von Sr und Eu hin. Untersuchungen verschiedener Bereiche der Bulk-Substanzen ergaben stets im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmende Sr/Eu-Verhältnisse.

#### 1.3.4 Verwendete Substanzen

Zur Synthese der in dieser Arbeit charakterisierten Verbindungen wurden die in Tabelle 1-1 aufgeführten Chemikalien verwendet. Diese wurden, wenn nicht in den individuellen Synthesvorschriften der einzelnen Verbindungen anders beschrieben, wie käuflich erworben eingesetzt.

**Tab. 1-1:** Verwendete Substanzen mit Bezugsquellen (inkl. Reinheit), Schmelz- und Siedepunkten.

<b>Substanz</b>	<b>Bezugsquelle</b>	<b>Reinheit</b>	<b>Smp. / °C</b>	<b>Sdp. / °C</b>
Yttrium	ChemPur	99,9 %	1552	3337
Cer	Smart Elements	99,9 %	798	3257
Praseodym	Strem Chemicals	99,9 %	935	3017
Neodym	Strem Chemicals	99,9 %	1016	3127
Samarium	ChemPur	99,9 %	1072	1900
Europium	Smart Elements	99,99 %	826	1439
Gadolinium	Strem Chemicals	99,9 %	1312	3000
Terbium	Smart Elements	99,95 %	1356	2480
Dysprosium	ChemPur	99,9 %	1407	2335
Holmium	ChemPur	99,9 %	1470	2720
Erbium	ChemPur	99,9 %	1522	2510
Thulium	ChemPur	99,9 %	1545	1725
Ytterbium	ChemPur	99,9 %	816	1193
Lutetium	Smart Elements	99,999 %	1675	3315
Magnesium	Merck-Schuchardt	99 %	650	1105
Calcium	Sigma Aldrich	99,99 %	845	1483
Strontium	Sigma Aldrich	99,99 %	771	1385
Barium	Sigma Aldrich	99,99 %	726	1696

<b>Substanz</b>	<b>Bezugsquelle</b>	<b>Reinheit</b>	<b>Smp. / °C</b>	<b>Sdp. / °C</b>
Gallium	Ingal Interanional Gallium GmbH	99,9 %	30	2403
Quecksilber	Riedel-de-Haen	99,998 %	-39	357
Ammoniak	Linde	99,99999 %	-78	-33
Imidazol	Acros Organics	99 %	86 - 90	255 - 256
3,3',5,5'-Tetramethyl- 4,4'-bipyrazolyl	Prof. Dr. J. Sieler, Universität Leipzig	-	> 400	-
2-Mercaptobenzimidazol	Acros	98 %	298 - 304	-

## 2 Physikalische Methoden

### 2.1 Auswahl von Kristallen

Einkristalle können unter einem Lichtmikroskop im besten Fall bereits an ihrem Habitus ausgemacht werden. Alle Flächen der Kristalle sollten durch scharfe Kanten begrenzt sein. Eine genauere Aussage über die Güte eines Kristalls lässt sich allerdings erst durch eine Betrachtung unter polarisiertem Licht tätigen. Kristalle drehen die Polarisationssebene des polarisierten Lichts und erscheinen unter gekreuzten Polarisatoren hell vor dunklem Hintergrund, wenn sie nicht gerade kubische Symmetrie besitzen und somit optisch isotrop sind oder die Blickrichtung der  $c$ -Achse eines tetragonalen oder hexagonalen Kristallsystems entspricht.<sup>[64]</sup> Verändert man den Winkel zwischen Polarisator und Analysator, so erscheint der Kristall bei geeigneter Stellung dunkel und wird bei weiterer Drehung wieder hell. Auf diese Weise lassen sich „Mehrlinge“, d.h. aus mehreren Individuen bestehende Kristalle, identifizieren. Die einzelnen Bereiche des Kristalls drehen die Polarisationssebene bei verschiedenen Drehwinkeln und erscheinen somit unterschiedlich hell oder dunkel.

In der Praxis wurden die synthetisierten Produkte im Handschuhkasten auf eine Petrischale gebracht und unter einem digitalen Lichtmikroskop KH-1300 (Fa. Hirox) mit CCD-Kamera (Abb. 1-1, Kap. 1.1) betrachtet. Kristalle lassen sich hier mit Hilfe einer Präpariernadel isolieren und unter bis zu 160-facher Vergrößerung untersuchen. Als einkristallin identifizierte Kristalle wurden mit Perfluorpolyether oder Schliff fett benetzten Glasfäden aufgenommen und in Kapillarröhrchen aus Lindemannglas (Fa. Hilgenberg) mit einem Innendurchmesser von 0,1 - 0,5 mm eingeführt. Diese wurden auf eine Länge von ca. 2,5 cm gekürzt und mit Pizein luftdicht verschlossen. Vor der Datensammlung wurden die auf diese Weise präparierten Kristalle mit Buerger-Präzessions-Kammern (Fa. Rich. Seifert & Co; Fa. Huber Diffraktionstechnik GmbH) unter Laue-Bedingungen auf ihre Qualität und Streukraft überprüft. Dazu wurde der Kristall mit weißer Röntgenstrahlung, die von einem Röntgenerators Kristalloflex 760 (Fa. Siemens) und einer Mo-Röntgenröhre (Mo- $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 71,07$  pm) FN MO 4RE (Fa. Siemens) geliefert wurde, bestrahlt. Die gebeugte Röntgenstrahlung wurde mit *Imaging Plates* detektiert,<sup>[65]</sup> mit einem Scanner BAS 2500 Bio Imaging Analyser (Fa. Fuji Photo Film Corporation) und dem Programm BAS Reader<sup>[66]</sup> (Fa. Raytest Isotopenmessgeräte GmbH) ausgelesen und mit Hilfe des Programms TINA<sup>[67]</sup> (Fa. Raytest Isotopenmessgeräte GmbH) ausgewertet.

## 2.2 Röntgenographische Methoden

### 2.2.1 Einkristallstrukturanalyse

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten der wie in Kapitel 2.1 beschrieben ausgewählten Einkristalle kamen die Einkristalldiffraktometer IPDS-I und IPDS-II (**I**maging **P**late **D**iffraction **S**ystem) der Firma STOE & Cie GmbH, ein Xcalibur der Firma Oxford Diffraction sowie ein Nonius Kappa-CCD (Fa. Bruker AXS) zum Einsatz. All diese Einkristalldiffraktometer verwenden Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71,07$  pm). Während diese bei den IPDS- und Xcalibur-Geräten durch einen Graphit-Monochromator aus weißem Röntgenlicht erzeugt wird, ist bei dem Nonius Kappa-CCD-Diffraktometer eine Vielschichtröntgenoptik hierfür verantwortlich. Durch eine Stickstoffkühlung an allen drei Geräten können die Datensammlungen bei Temperaturen bis herab zu 140 K durchgeführt werden. Gerade bei der Analyse von Strukturen mit hohem Leichtatomanteil kann die Temperaturniedrigung erheblich zur Minimierung der Temperaturfaktoren und somit auch der Gütefaktoren beitragen.

Nach Indizierung und Integration mit entsprechender Gerätesoftware (X-Area,<sup>[68]</sup> Fa. STOE & Cie GmbH; CrysAlis Red,<sup>[69]</sup> Fa. Oxford Diffraction; Scalpack<sup>[70]</sup>) wurden alle so erhaltenen Datensätze mit der Software XPREP V6.12<sup>[71]</sup> (Fa. Bruker AXS) analysiert, um anhand des Kristallsystems und systematischer Auslöschungen mögliche Raumgruppen zu bestimmen. Mit den somit gewonnen Informationen wurde die Strukturlösung mit Hilfe des Programms SHELXS-97<sup>[72,73]</sup> - je nach Bedarf unter Verwendung direkter Methoden oder der Patterson-Methode - durchgeführt. Das daraus erhaltene Strukturmodell wurde mit Hilfe des Programms SHELXL-97<sup>[73,74]</sup> nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Durch wiederholte Differenz-Fourier-Synthesen wurden die Ortsparameter der Leichtatome (C, N, H) ermittelt. Dazu wurden die berechneten Elektronendichtemaxima entsprechend ihrer Höhe den verschiedenen Atom-Sorten zugeordnet. Anhand kristallchemischer Überlegungen wie Abstandsberechnungen zwischen den Elektronendichtemaxima und chemischen Plausibilitätsüberlegungen wurde schließlich ein Strukturmodell erhalten. Für den Fall, dass die Wasserstoff-Atome nicht der Fourier-Karte entnommen werden konnten, wurden ihre Positionen mit Hilfe des Reitermodells geometrisch berechnet. Die Auslenkungsparameter aller Nicht-Wasserstoffatome wurden mit nur zwei Ausnahmen (Kap. C 1.2, Kap. C 2.2) anisotrop verfeinert.

Die Reflexintensität hängt gerade bei Kristallen mit stark absorbierenden Elementen (bzgl. dieser Arbeit: Selten-Erd-Elemente, Sr, Ba) von der Weglänge des Röntgenstrahls

durch den Kristall ab. Demzufolge können symmetrieäquivalente Reflexe bei stark anisotroper Kristallgestalt erheblich unterschiedliche Intensitäten aufweisen und müssen daher korrigiert werden. Hierzu wurde der Habitus eines jeden gemessenen Kristalls direkt auf dem Diffraktometer vermessen und im Falle der IPDS-Daten mit dem Programm X-Shape<sup>[75]</sup> (Fa. Stoe & Cie GmbH) angepasst. Nach Datenreduktion mit dem Programm X-Red 32<sup>[76]</sup> (Fa. Stoe & Cie GmbH) wurden die Datensätze wiederum mit dem Programm X-Shape<sup>[75]</sup> einer numerischen Absorptionskorrektur unterzogen und anschließend mit SHELXL-97<sup>[73,74]</sup> final verfeinert. Unter Verwendung von Nonius Kappa-CCD-Daten wurden sowohl die Datenreduktion, als auch eine sphärischen Absorptionskorrektur mit dem Programm Sadabs<sup>[77]</sup> durchgeführt.

Die Güte von Strukturösungen, bzw. -verfeinerungen wird anhand unterschiedlicher Gütefaktoren, so genannte *R*-Werte, angegeben. Dabei wird zwischen *R*1-Wert (Gl. 2) und gewichtetem *wR*2-Wert (Gl. 3) unterschieden.<sup>[64]</sup>

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad (\text{Gl. 2}) \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w \cdot F_o^4}} \quad (\text{Gl. 3})$$

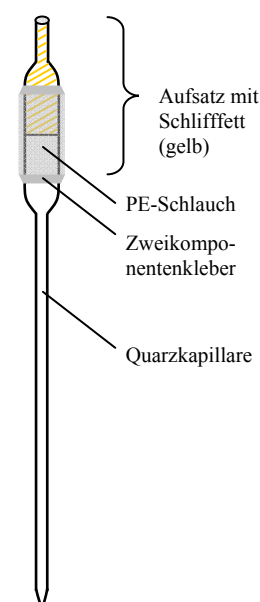
mit:  $F_o$  = beobachteter Strukturfaktor  
 $F_c$  = berechneter Strukturfaktor  
 $w$  = Wichtungsfaktor

Während die beobachteten, bzw. berechneten Strukturfaktoren ( $F_o$ , bzw.  $F_c$ ) direkt zur Berechnung des *R*1-Wertes herangezogen werden, gehen sie im Falle des *wR*2-Wertes quadratisch in die Berechnung mit ein. Zusätzlich werden hier starke Reflexe mit Hilfe eines Wichtungsfaktors ( $w$ ) höher gewichtet als schwache. Innerhalb dieser beiden Typen von *R*-Werten wird noch einmal unterschieden, indem jeweils ein Wert für alle unabhängigen Reflexe (bzw. Strukturfaktoren  $F_o$ ) und ein Wert nur für solche Reflexe, die größer als das 4-fache ihrer Standardabweichung sind ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ ), berechnet wird. Üblicherweise werden in wissenschaftlichen Arbeiten und Publikationen der *R*1-Wert für alle Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$  und der *wR*2-Wert für alle unabhängigen Reflexe angegeben.

### 2.2.2 Pulverdiffraktometrie

Im Rahmen dieser Dissertation dienten Röntgenbeugungsexperimente an Pulvern in erster Linie der Überprüfung der Reinheit kristalliner Produkte sowie der Übereinstimmung der Identität von Einkristall und Bulk-Substanz, indem gemessene Diffraktogramme mit aus Einkristalldaten simulierten verglichen wurden. Die Untersuchungen erfolgten an Stadi P Pulverdiffraktometern (Fa. Stoe & Cie GmbH) mit parafokussierender Transmissionsgeometrie (Debye-Scherrer-Geometrie). Hierzu wurden die kristallinen Proben unter Schutzgasbedingungen im Achatmörser behutsam gemörsert und in Kapillarröhrchen aus Lindemannglas (Fa. Hilgenberg) mit einem Innendurchmesser von 0,1 - 0,3 mm gefüllt. Diese wurden auf ca. 2,5 cm Länge gekürzt und mit Pizein luftdicht verschlossen. Die auf diese Art präparierten Proben wurden mit Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 70,93$  pm) bzw. Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 154,05$  pm) vermessen. Zur Monochromatisierung werden in beiden Fällen gebogene Ge(111)-Monochromatoren verwendet. Die Streustrahlung wird über lineare PSDs (position sensitive detector) registriert, die mit Kr / CH<sub>4</sub>- (Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung) bzw. Ar / CH<sub>4</sub>-Gemisch (Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung) als Löschgas gefüllt sind. Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme erfolgte mit dem Programm WinXPOW<sup>[78]</sup> (Fa. Stoe & Cie GmbH) und die Indizierungen und anschließenden Rietveld-Verfeinerungen der Strukturen mit dem Programm TOPAS-Academic.<sup>[79]</sup> Mit letzterem gelang zudem unter Verwendung von *charge-flipping*-Methoden<sup>[80]</sup> eine Strukturlösung und anschließende Rietveld-Verfeinerung anhand von Pulverdaten (Kap. C 1.5).

Mit der in-situ-Pulverdiffraktometrie fand eine weitere Röntgenbeugungsmethode Anwendung in dieser Arbeit. Durch einen Hochtemperaturaufsatz (Fa. Stoe & Cie GmbH) können an einem Mo-Pulverdiffraktometer Messungen entsprechend präparierter Proben bis hin zu 1000 °C durchgeführt werden. Hierbei ist es möglich Temperaturprogramme mit Heiz-, bzw. Abkühlraten bis herab zu 1 °C / min durchzuführen und einzelne Pulverdiffraktogramme bei beliebigen Temperaturen zwischen RT und 1000 °C aufzunehmen. Diese Methode eignet sich zur Untersuchung und Aufklärung etwaiger Phasenumwandlungen. Um während des Experiments auf der einen Seite Schutzgasbedingungen zu gewährleisten und auf der anderen Seite einen möglichen Überdruck, hervorgerufen durch Temperaturerhöhung, ablassen zu können, muss-



**Abb. 2-1:** Konstruktionsprinzip der Probenpräparation für die in-situ-Pulverdiffraktometrie unter inerten Bedingungen.

te die Probenpräparation entsprechend angepasst werden (Abb. 2-1). Dazu wurden Quarz-Kapillaren (Fa. Hilgenberg) mit einem Innendurchmesser von 0,3 - 0,5 mm zunächst in der Handschuhbox mit den gemörserten, kristallinen Proben ca. 2 cm hoch gefüllt und an der Vakuumschutzgasanlage im Ar-Gegenstrom mit einem zuvor präparierten Aufsatz geschlossen und mit Zweikomponentenkleber verklebt. Der Aufsatz wurde aus einem Köcher eines Kapillarröhrchens gefertigt, indem dieses mit Schliff fett gefüllt, ca. 0,5 cm tief in ein ca. 1 cm langes, von seinem Durchmesser genau passendes PE-Schlauchstück gesteckt und mit diesem durch Zweikomponentenkleber verklebt wurde. Mit Hilfe dieser Konstruktion konnte der Druck während der Messungen über den gesamten Temperaturbereich nahezu konstant gehalten werden, da das System Druckänderungen durch das Herausdrücken, bzw. Hereinziehen des Schliff fetts selbstständig regulieren konnte.

### **2.3 Elementaranalyse**

Der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt der innerhalb dieser Dissertation synthetisierten und charakterisierten Verbindungen wurde durch Verbrennungsanalysen im Labor für Mikroanalyse des Departments bestimmt. Dazu wurden die vollautomatischen Elementaranalysatoren Vario Microcube und Vario EL (Fa. Elementar) verwendet, welche mit Helium als Träger- und Spülgas arbeiten.

### **2.4 Elektronenmikroskopie / EDX-Analyse**

Morphologische und elementaranalytische Untersuchungen, im speziellen Metallanalysen, wurden an einem Rasterelektronenmikroskop (REM) JSM-6500F der Firma Jeol mit einer maximalen Beschleunigungsspannung von 30 kV, welches mit einem energiedispersiven Röntgendetektor (EDX) Modell 7418 (Fa. Oxford Instruments) ausgestattet ist, durchgeführt.

Zu diesem Zwecke wurden die luftempfindlichen Proben in einem Handschuhkasten auf eine leitende Folie aufgeklebt, auf einen Messingprobenträger aufgebracht und im Anschluss unter Verwendung einer „Stickstoff-Dusche“ in ein Sputtergerät BAL-TEC MED 020 (Fa. BAL-TEC AG) gebracht und im Vakuum mit Kohlenstoff bedampft. Hierbei wird durch eine aus wenigen Atomlagen bestehende Kohlenstoffschicht auf der Probe eine für rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen hinreichende Leitfähigkeit generiert. Nach Ein-



schleusen der bedampften Proben konnten qualitative und halbquantitative EDX-Analysen sowie elektronenmikroskopische Aufnahmen an Einkristallen und Kristalliten der Bulk-Substanzen vorgenommen werden. Die Genauigkeit bezüglich der Quantität ist dabei maßgeblich von Beschaffenheit der Probenoberfläche und Einfallswinkel des Elektronenstrahls abhängig. Die maximale Auflösung des Geräts liegt im Bereich von 0,1 - 1  $\mu\text{m}$ . Die Auswertungen der Messungen wurden mit dem gerätespezifischen Programm INCA<sup>[81]</sup> (Fa. Oxford Instruments) durchgeführt.

Das Auftreten von Sauerstoff in mit nur einer Ausnahme allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten EDX-Analysen ist auf einsetzende Hydrolyse durch Luftkontakt der Proben während der Überführungen in Sputtergerät und Elektronenmikroskop zurückzuführen. Die für die einzelnen Verbindungen gefundenen prozentualen Atom-Anteile sind Angaben unter Nichtberücksichtigung von Wasserstoff und Kohlenstoff. Während Elemente mit Ordnungszahlen  $< 5$  wie Wasserstoff unterhalb der Nachweisgrenze der EDX-Analyse liegen, kann Kohlenstoff aufgrund des Sputtervorgangs nicht quantifiziert werden. Alle Angaben prozentualer Atom-Anteile werden demnach unter Nichtberücksichtigung von H und C aufgestellt. Da alle in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen Wasserstoff und Kohlenstoff enthalten, stimmen anhand von EDX-Analysen gefundene und erwartete prozentuale Atom-Anteile nicht mit Werten überein, die man aus der realen Konstitution anhand der Summenformel erwarten würde. Ferner weichen die prozentualen Atom-Anteile der Metalle und Stickstoff durch oben erwähnte einsetzende Hydrolyse und dem damit verbundenen Einbezug von Sauerstoff in die Prozentrechnung meist vom Erwartungswert ab. Die prozentualen Stickstoff-Anteile sind durch Hydrolyse-induzierte Zersetzung der organischen Liganden und die damit einhergehende Bildung teilweise flüchtiger Zersetzungsprodukte wie  $\text{NH}_3$  dabei zu niedrigeren Werten verfälscht. Daraus ergeben sich für die Metall-Stickstoff-Verhältnisse bei allen hydrolyseempfindlichen Proben ebenfalls Abweichungen von den Erwartungswerten.

## 2.5 DTA / TG

Simultane differenzthermoanalytische (DTA) und thermogravimetrische (TG) Messungen wurden an einer kombinierten DTA-TG-Thermowaage des Typs TG-DTA 92-1600 (Fa. Setaram) unter Heliumatmosphäre durchgeführt. Der Wägebalken der Thermowaage ist an einem Torsionsfaden aufgehängt. An diesem hängen wiederum zwei mit Thermoelementen ausgestattete Probenträger ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), auf welche Proben-, bzw. Referenztiegel ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) aufgesetzt wer-

den. Bei der Messung werden Probe und Referenz in einem elektrischen Graphitrohrföfen erhitzt (2 - 10 °C / min; max. bis 1600 °C) und die aufgrund von Masseänderung hervorgerufene Auslenkung mit Hilfe einer Photodiode detektiert. Die auslenkende Kraft wird dabei mittels eines Elektromagneten kompensiert, sodass die Waage stets im Gleichgewicht bleibt. Auftretende Änderungen des Wärmeflusses zwischen Ofen und Probe aufgrund von Energie liefernden oder verbrauchenden Prozessen werden über die entstehenden Temperaturunterschiede in Probe und Referenz angezeigt. Bei endothermen Ereignissen bleibt die Temperatur der Probe kurzzeitig hinter der Referenz zurück. Dies wird über Thermolemente detektiert und vom Ofen ausgeglichen. Exotherme Prozesse laufen entsprechend umgekehrt ab. Auf diese Weise können beispielsweise Änderungen des Aggregatzustands, Phasenumwandlungen oder chemische Reaktionen mit einer Temperaturgenauigkeit von  $\pm 2$  °C quantitativ detektiert werden. Die Genauigkeit der Masseänderung liegt im Bereich von  $\pm 1$  %.

DTA/TG-Untersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit mit einer Heizrate von 10 °C / min in einem konstanten Heliumstrom von 50 mL / min durchgeführt.

## 2.6 Spektroskopische Methoden

### 2.6.1 Schwingungsspektroskopie

Die Differenzen verschiedener Energiezustände von Molekülschwingungen oder -rotationen, bei welchen sich das Dipolmoment während der Schwingung oder Rotation ändert, liegen im Energiebereich infraroter elektromagnetischer Strahlung. Durch Absorption von IR-Strahlung geeigneter Wellenlänge werden demnach Molekülschwingungen oder -rotationen energetisch angeregt.

Im Rahmen dieser Arbeit dienten Mittlere IR- (MIR) und Ferne IR-Spektroskopie (FIR) zur Charakterisierung und Unterscheidung von Amin- und Amid-Liganden sowie nicht koordinierenden Molekülen. So wurden die gemessenen Spektren im Besonderen auf Existenz, Intensität und Halbwertsbreite diesbezüglich charakteristischer Absorptionsbanden wie N-H- oder RE-N-Valenzschwingungen untersucht.

Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wurden an einem FTIR-Spektrometer IFS 66v/S der Firma Bruker AXS unter Vakuum durchgeführt. MIR-Spektren wurden im Bereich von 4400 - 400  $\text{cm}^{-1}$ , Spektren im FIR-Modus im Bereich von 650 - 50  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen (DLATGS-Detektor). Ein Autosampler erlaubt hier die Aufnahme von Spekt-

ren 15 verschiedener Proben direkt hintereinander. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm OPUS<sup>[82]</sup> (Fa. Bruker AXS).

Die Präparation der KBr- (MIR), bzw. PE-Presslinge (FIR) luftempfindlicher Proben wurde in einem Argon-Handschuhkasten durchgeführt, indem die zu untersuchende Probe und das jeweilige IR-transparente Trägermaterial im Massenverhältnis von 1-2 : 300 mg (MIR), bzw. 1 : 100 mg (FIR) im Achatmörser innig verrieben und mit Hilfe einer hydraulischen Presse mit 10 kN unter Vakuum zu einer Tablette gepresst wurden.

### 2.6.2 Lumineszenzspektroskopie

Anregungs- und Emissionsspektren der im Rahmen dieser Dissertation synthetisierten und charakterisierten lumineszierenden Verbindungen wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. C. Feldmann (Universität Karlsruhe) mit einem Fotolumineszenzspektrometer Horiba Jobin Yvon Spex Fluorolog 3 aufgenommen, das mit einer 450 W Xe-Lampe, Doppelmonochromatoren in Anregungs- und Emissionsstrahlengang, einer Ulbricht-Kugel und einem Fotomultiplier als Detektor ausgestattet ist. Die Quantenausbeute wurde relativ zu einem Referenzleuchtstoff mit bekannter Quantenausbeute bestimmt.<sup>[83]</sup> Hierzu wurde der Lampenleuchtstoff BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu,Mn (BAM:Mn) verwendet, der bei  $\lambda_{\text{exc.}} = 366$  nm eine Quantenausbeute von 80 % aufweist.<sup>[84]</sup> Darüber hinaus wurde die Quantenausbeute unabhängig von der zuvor genannten Methode und zur weiteren Absicherung zusätzlich voraussetzungslos nach der Methode von FRIEND bestimmt.<sup>[85]</sup> Zunächst wurde die diffuse Reflexion der Probe unter Anregungsbedingungen ( $\lambda_{\text{exc.}} = 366$  und 450 nm) bestimmt. Danach wurde die Emission der Probe bei der jeweiligen Anregungswellenlänge detektiert. Die mittels Ulbricht-Kugel erfolgende Integration über alle reflektierten bzw. alle emittierten Photonen liefert - nach Korrektur der spektralen Leistung der Anregungsquelle, des Reflexionsverhaltens der Ulbricht-Kugel und der Empfindlichkeit des Detektors - schließlich die absolute Quantenausbeute.<sup>[83]</sup>

## 2.7 Sorptionsmessung (Poren- / Oberflächenanalyse)

Zur Bestimmung der Porosität und spezifischen Oberfläche einiger im Rahmen dieser Dissertation synthetisierten und charakterisierten Verbindungen sowie dem aktivierten MOF  $^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  wurden Sorptionsmessungen verschiedener Gase mit Hilfe einer volumetrischen Sorptionsapparatur Autosorb-1 (Fa. Quantachrome GmbH & Co. KG) von Dr. R. Köhn

(LMU München) durchgeführt. Vor jeder Messung erfolgte die Aktivierung des Adsorbens über Nacht bei Raumtemperatur unter Vakuum. Zur Ermittlung des sorbierten Gasvolumens wurden Sorptionsisothermen aufgenommen. Hierzu wurde das jeweilige Messgas (Adsorptiv) inkrementweise in die gekühlte Messzelle (77 K, nur im Falle von CO<sub>2</sub> 296 K) dosiert. Nach Einstellung des Sorptionsgleichgewichts wurde der entsprechende Gleichgewichtsdruck in der Messzelle bestimmt. Die einzelnen Punkte der Sorptionsisothermen konnten durch stufenweise Erhöhung des Drucks (Zugabe des Messgases) ermittelt werden. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche mit Hilfe der BET-Theorie wurde durch Auftragung von  $p/n(p_0-p)$  gegen den relativen Druck  $p/p_0$  ein BET-Plot erstellt. Da die BET-Theorie streng genommen nur für  $p \sim 0$  gilt, beschränkt man sich bei der Auftragung näherungsweise auf Werte von  $p/p_0 \leq 0,3$  und legt in einem möglichst linearen Bereich eine Ausgleichsgerade durch die aufgetragenen Werte. Aus Achsenabschnitt und Steigung der Geraden kann schließlich die spezifische Oberfläche berechnet werden.

## 2.8 Verwendete Geräte

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen und Charakterisierungen wurden folgende Geräte verwendet:

- Handschuhbox LABmaster SP (Fa. MBRAUN).
- Digitales Lichtmikroskop KH-1300 mit zugehöriger Steuereinheit (Fa. Hirox).
- Asymmetrisch gewickelte Korund-Röhrenöfen mit Induktionsheizung (Eigenbauten) mit zugehörigen Reglern (Fa. Eurotherm).
- Glasöfen B-585 (Fa. Büchi).
- Lichtmikroskop MZ6 (Fa. Leica).
- Buerger-Präzessions-Kammern (Fa. Rich. Seifert & Co; Fa. Huber Diffraktionstechnik GmbH).
- IPDS-I und IPDS-II (Imaging Plate Diffraction System) (Fa. STOE & Cie GmbH).
- Xcalibur-Einkristalldiffraktometer (Fa. Oxford Diffraction).
- Nonius Kappa-CCD-Einkristalldiffraktometer (Fa. Bruker AXS).
- Stadi P Pulverdiffraktometer (Fa. Stoe & Cie GmbH).
- Elementaranalysatoren Vario Microcube und Vario EL (Fa. Elementar).

- Sputtergerät BAL-TEC MED 020 (Fa. BAL-TEC AG).
- Rasterelektronenmikroskop JSM-6500F (Fa. Jeol) mit energiedispersivem Röntgende-  
tektor Modell 7418 (Fa. Oxford Instruments).
- DTA-TG-Thermowaage TG-DTA 92-1600 (Fa. Setaram).
- FTIR-Spektrometer IFS 66v/S mit DLATGS-Detektor (Fa. Bruker AXS).
- Fotolumineszenzspektrometer Jobin Yvon Spex Fluorolog 3 (Fa. HORIBA).
- Sorptionsmessgerät Autosorb-1 (Fa. Quantachrome GmbH & Co. KG).

## 2.9 Verwendete Computerprogramme

Folgende Computerprogramme wurden im Rahmen dieser Arbeit verwendet und dienen zur Ofensteuerung, Bestimmung von Kristallstrukturen, Auswertung und Darstellung weiterer analytischer Messdaten sowie zur Erstellung von Grafiken, Strukturformeln und Skizzen:

- iTools V7.00<sup>[61]</sup>  
Programm zur Steuerung von Eurotherm-Reglern (Fa. Eurotherm).
- BAS Reader V2.13a<sup>[66]</sup>  
Programm zum Auslesen von imaging plates (Fa. Raytest Isotopenmessgeräte GmbH).
- TINA V2.10g<sup>[67]</sup>  
Programm zur Auswertung von Beugungsbildern (Fa. Raytest Isotopenmessgeräte GmbH).
- X-Area V1.16<sup>[68]</sup>  
Programm zur Erzeugung eines hkl-files aus IPDS-Daten (Fa. STOE & Cie GmbH).
- CrysAlis Red V1.171.32.29<sup>[69]</sup>  
Programm zur Erzeugung eines hkl-files aus Xcalibur-Daten.
- Scalpack (Implementiert in HKL 2000 V0.97.638)<sup>[70]</sup>  
Programm zur Erzeugung eines hkl-files aus Nonius Kappa-CCD-Daten.
- XPREP V6.12<sup>[71]</sup>  
Programm zur Analyse und Bearbeitung von Beugungsdaten (Fa. Bruker AXS).
- SHELXS-97<sup>[72,73]</sup>  
Programm zur Lösung von Kristallstrukturen.
- SHELXL-97<sup>[73,74]</sup>

Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen.

- X-Shape V1.05<sup>[75]</sup>

Programm zur Optimierung der Kristallgestalt und zur Durchführung einer Absorptionskorrektur (Fa. Stoe & Cie GmbH).

- X-Red 32 V1.03<sup>[76]</sup>

Programm zur Datenreduktion von IPDS-Daten (Fa. Stoe & Cie GmbH).

- Sadabs V2008/1<sup>[77]</sup>

Programm zur Datenreduktion sowie zur Durchführung einer sphärischen Absorptionskorrektur von Nonius Kappa-CCD-Daten.

- WinXPOW V2.12<sup>[78]</sup>

Programm zur Auswertung von Pulverdiffraktogrammen (Fa. Stoe & Cie GmbH).

- TOPAS-Academic V4.1<sup>[79]</sup>

Programm zur Indizierung, Strukturlösung und Rietveld-Verfeinerung anhand von Pulverdaten.

- INCA V4.07<sup>[81]</sup>

Programm zur Auswertung von EDX-Analysen (Fa. Oxford Instruments).

- OPUS V3.1<sup>[82]</sup>

Programm zur Auswertung von Schwingungsspektren (Fa. Bruker AXS).

- X-SEED V2.05<sup>[86]</sup>

Oberfläche zur Strukturlösung, -verfeinerung und graphischen Bearbeitung.

- POV-Ray V3.1<sup>[87]</sup>

Raytracing-Software zur Darstellung von Kristallstrukturen.

- Paint Shop Pro V6.02<sup>[88]</sup>

Programm zur Bildbearbeitung (Fa. Jasc Software).

- Origin V6.1<sup>[89]</sup>

Programm zur graphischen Auswertung von Messdaten (Fa. Microcal).

- ChemDraw Pro V10.0<sup>[90]</sup>

Programm zur Visualisierung von Molekülen und Koordinationsverbindungen (Fa. CambridgeSoft).

- PLATON V1.07<sup>[91]</sup>

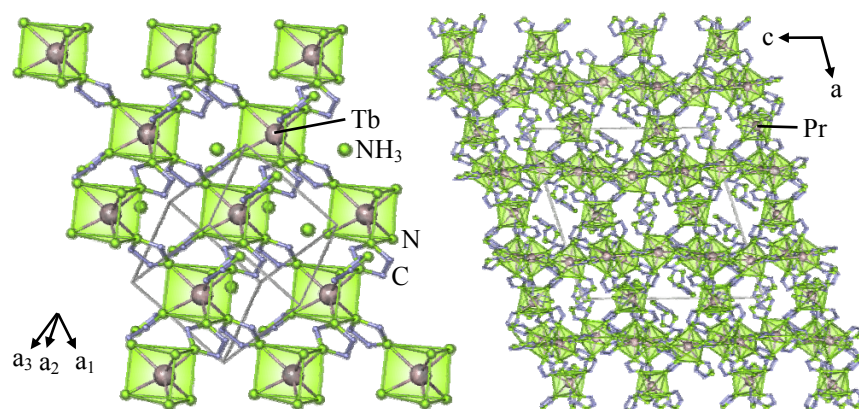
Ein Multizweck-Kristallographie-Tool, das beispielsweise zur Überprüfung der Symmetrie gelöster und verfeinerter Kristallstrukturen oder zur Berechnung des freien Volumens von MOFs verwendet wurde.

## C Spezieller Teil

### 1 Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften von Selten-Erd(III)-Imidazolaten und eine Übertragung der Synthesestrategie auf Gallium

#### 1.1 Einleitung

Die auf Übergangsmetall-Imidazolaten basierende Chemie der von YAGHI et al. geprägten ZIFs (*Zeolitic Imidazolate Frameworks*)<sup>[32,33]</sup> zeigt einen ungewöhnlich großen Facettenreichtum. Die Arbeiten über die Selten-Erd-Imidazolate des Terbiums<sup>[21]</sup> und Praseodyms<sup>[34]</sup> von MÜLLER-BUSCHBAUM et al. deuten an, dass die Chemie der Selten-Erd(III)-Imidazolate ebenfalls eine gewisse strukturelle Vielfalt bergen sowie unter materialwissenschaftlichen Aspekten bedeutsam werden könnte. Die bislang bekannten MOFs weisen unterschiedliche Zusammensetzungen und Netzwerk-Topologien auf. Während  $\infty[\text{Tb}(\text{Im})_3]\cdot\text{NH}_3$  wie IRMOF-1 bis -16<sup>[92]</sup> (IR = isoretikulär = auf demselben Netz basierend) ein 4,6-Netzwerk bildet, kristallisiert  $\infty[\text{Pr}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  in einer deutlich komplizierteren Struktur (3,6-Netzwerk, Abb. 1-1). Die Unterschiede in Zusammensetzung und Topologie spiegeln sich in der Größe der Kavitäten, die mit  $\text{NH}_3$ - bzw. Imidazol-Molekülen besetzt sein können sowie in der thermischen Belastbarkeit wieder.



**Abb. 1-1:** Kristallstrukturen der vor dieser Arbeit bekannten Imidazolate des Terbiums (links) und Praseodyms (rechts).

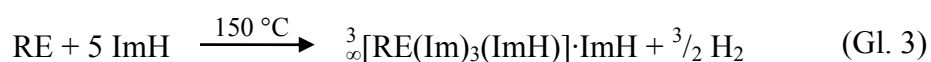
Das folgende Kapitel behandelt den systematischen Ausbau der Chemie der Selten-Erd(III)-Imidazolate ausgehend von Tb- und Pr-Imidazolat und soll strukturelle Tendenzen und Unterschiede innerhalb der Lanthanoidenreihe (einschließlich Yttrium) aufzeigen. Ferner wird anhand von Eigenschaftsuntersuchungen das materialwissenschaftliche Potential einzelner Verbindungen beleuchtet.

Die Übertragung solvensfreier Synthesen auf das Element Gallium als Vertreter der Borgruppe wird im entsprechenden Unterkapitel eingeleitet (Kap. 1.7).

## 1.2 Synthese und Charakterisierung von ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$ (RE = Ce (1), Nd (2))

### 1.2.1 Experimentelles

Cer / Neodym-Metall (1 mmol, 140 / 144 mg) wurde jeweils zusammen mit Imidazol (3 mmol, 204 mg) und im Falle des Neodyms einer katalytischen Menge Quecksilber (0,02 - 0,05 mmol, 4 - 10 mg) in eine Duran®-Ampulle gefüllt und diese unter Vakuum abgeschmolzen (Kap. B 1.3.1). Das jeweilige Reaktionsgemenge wurde in einem Korund-Röhrenofen innerhalb von 25 h auf 150 °C erhitzt, 336 h bei dieser Temperatur gehalten, innerhalb von 350 h auf 80 °C und in weiteren 10 h auf RT abgekühlt (Gl. 3). Überschüssiges Imidazol wurde im Anschluss in einer Zweikammerampulle aus Duran® entsprechend Kap. B 1.3.2 bei 100 °C vom Produkt abgetrennt.  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (RE = Ce (1), Nd (2)) wurde in Form farbloser, rautenförmiger Kristalle erhalten. Die Cer-Verbindung zeigt Lumineszenz bei Anregung durch ultraviolettes Licht ( $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$ ) (Abb. 1-2; Kap. 1.2.4).



mit: ImH = Imidazol

Im<sup>-</sup> = Imidazolat-Anion

RE = Ce, Nd

### ${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$ (1)

**Ausbeute (ImH):** 276 mg (96 %). Dieser Wert sowie die gefundenen Werte der CHN-Analyse sind durch Nebenphasen verfälscht (siehe Kap. 1.2.2).

**CHN-Analyse:** C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>10</sub>Ce, M = 477,51 g·mol<sup>-1</sup>, gefunden: (C 23,05, H 3,27, N 23,05) %, berechnet: (C 37,73, H 3,59, N 29,33) %.

**MIR (KBr):** (3352 m, 3124 m, 3026 w, 2923 w, 2835 w, 1676 w, 1597 w, 1528 w, 1489 wsh, 1455 vs, 1416 wsh, 1320 m, 1304 m, 1255 m, 1231 s, 1140 m, 1078 vs, 1062 ssh, 955 w, 932 vs, 840 s, 752 s, 676 s, 661 ssh, 620 w, 598 m) cm<sup>-1</sup>.



**FIR (PE):** (192 w, 157 w, 142 w, 130 w, 116 vs)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EDX-Analyse:** (Ce 12,20, O 40,86, N 22,89) Atom %, Erwartungswert (Ce): 9,09 Atom %.

${}^3_{\infty}[\text{Nd}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (**2**)

**Ausbeute (ImH):** 285 mg (98 %). Dieser Wert sowie die gefundenen Werte der CHN-Analyse sind durch Nebenphasen verfälscht (siehe Kap. 1.2.2).

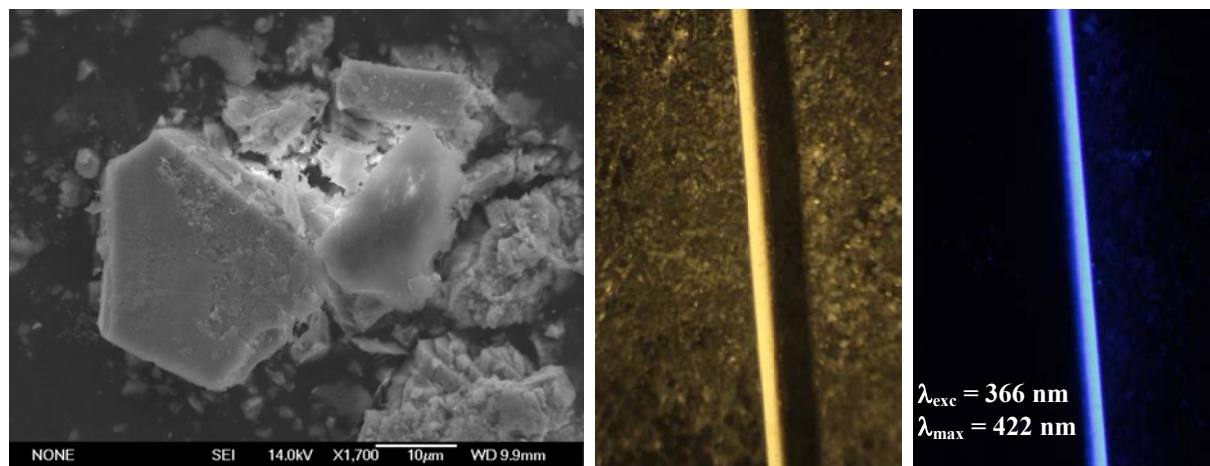
**CHN-Analyse:**  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_{10}\text{Nd}$ ,  $M = 481,63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , gefunden: (C 25,89, H 3,10, N 20,43) %, berechnet: (C 37,41, H 3,56, N 29,08) %.

**MIR (KBr):** (3358 m, 3123 m, 3025 w, 2925 w, 2834 w, 2703 w, 2620 w, 1682 w, 1597 w, 1528 w, 1489 wsh, 1458 vs, 1419 wsh, 1322 m, 1305 m, 1253 msh, 1233 s, 1142 m, 1079 vs, 1062 ssh, 956 w, 934 vs, 838 s, 752 s, 675 s, 662 ssh, 598 m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FIR (PE):** (220 s, 163 w, 157 w, 149 w, 135 w, 116 vssh)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EDX-Analyse:** (Nd 17,15, O 45,29, N 37,56) Atom %, Erwartungswert (Nd): 9,09 Atom %.

Das Auftreten von Sauerstoff in den EDX-Analysen von **1** und **2** ist auf einsetzende Hydrolyse durch Luftkontakt der Proben während der Überführungen in Sputtergerät und Elektronenmikroskop und im Falle von **1** zusätzlich auf oxidische Nebenphasen zurückzuführen (Diskussion bzgl. Differenz zwischen Erwartungs- und Messwerten siehe Kap. B 2.4).



**Abb. 1-2:** Elektronenmikroskopische Aufnahme der Kristalle von  ${}^3_{\infty}[\text{Nd}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (**2**) (links), mikroskopische Aufnahme der Bulk-Substanz von  ${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (**1**) in einem Kapillarröhrchen bei Beleuchtung mit weißem Licht (Mitte) und Anregung durch UV-Licht ( $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$ , rechts). Die Verbindung luminesziert im blauen Spektralbereich mit einem Emissionsmaximum von  $\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ nm}$ .

### 1.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Für die Einkristallstrukturanalysen von  ${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (**1**) und  ${}^3_{\infty}[\text{Nd}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (**2**) wurden Kristalle mit den Abmessungen  $0,5\cdot 0,4\cdot 0,2\text{ mm}^3$  (**1**) und  $0,3\cdot 0,2\cdot 0,1\text{ mm}^3$  (**2**) ausgewählt. Die Datensammlung wurde jeweils auf einem Einkristalldiffraktometer IPDS-I (Fa. STOE & Cie GmbH) bei 130 K (**1**), bzw. 140 K (**2**) durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS-97)<sup>[72,73]</sup> im monoklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/n$ , die Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL-97)<sup>[73,74]</sup> für alle unabhängigen Reflexe gegen  $|F^2|$ . In **1** wurden die an C- und N-Atome gebundenen Wasserstoffatome der Liganden der Fourierkarte entnommen. Die H-Atome der eingelagerten Imidazol-Moleküle in **1** sowie alle Wasserstoffatome in **2** wurden in geometrisch vorgegebenen Positionen entsprechend dem 1,2-fachen isotropen Auslenkungsparameter der benachbarten C/N-Atome (AFIX43) berechnet. In **1** wurden alle Nicht-H-Atompositionen anisotrop verfeinert. Aufgrund der niedrigen Reflexintensitäten und dem daraus folgenden geringen  $I/\sigma$ -Verhältnis (1,6) des Datensatzes konnten in **2** lediglich die Nd-Atome anisotrop verfeinert werden, was sich in einer geringen Zahl der verfeinerten Parameter und einem hohen Reflex/Parameter-Verhältnis äußert (Tab. 1-1). Kristalle von **2** neigen dazu schon bei RT und Normaldruck eingelagertes Imidazol partiell unter Verlust der Kristallinität abzugeben. Dieser Vorgang verläuft derart schnell, dass es auch mit mehrmaligen Versuchen nicht gelang, einen Datensatz besserer Qualität aus der Einkristallmessung zu erhalten. Zwar findet während der Messung bei 140 K keine Abgabe von Imidazol statt, jedoch reicht die Zeit der Präparation bei RT, vom Öffnen der Ampulle über die Kristallauswahl und Präparation in ein Kapillarröhrchen bis hin zum Einbringen in die Kühlvorrichtung des Diffraktometers zum partiellen Verlust der Fernordnung innerhalb des Kristalls aus. Die Stabilität von **2** in der Reaktionsampulle hingegen ist auf eine gesättigte Imidazol-Atmosphäre im geschlossenen System zurückzuführen. Imidazol besitzt selbst deutlich unter seinem Schmelzpunkt einen gewissen Dampfdruck. Die Integrität von Symmetrie und Kristallsystem von **1** und **2** wurde mit Hilfe des Programms PLATON V1.07<sup>[91]</sup> gesondert überprüft. Die wichtigsten Daten der Einkristallstrukturanalysen sind in Tabelle 1-1 zusammengefasst. Die Lageparameter sowie äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Atome von **1** sind im Anhang (Kap. E 1) in Tabelle 1-1, die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 1-2 aufgelistet, entsprechend von **2** in Kapitel E 2 Tabelle 2-1 und 2-2.

**Tab. 1-1:** Ausgewählte kristallographische Daten von  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (RE = Ce (**1**), Nd (**2**)).

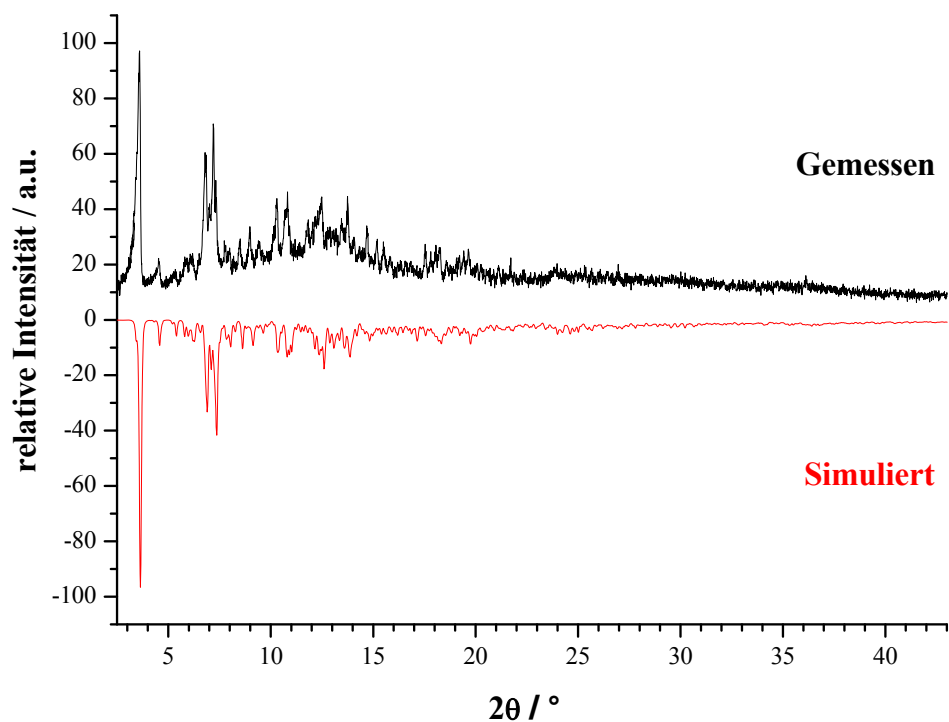
Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N <sub>10</sub> Ce	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N <sub>10</sub> Nd
Gitterparameter / pm	$a = 2325,3(5)$ $b = 1402,4(3)$ $c = 2345,5(5)$	$a = 2328,4(5)$ $b = 1384,4(3)$ $c = 2325,4(5)$
Winkel / °	$\beta = 107,7(1)$	$\beta = 107,4(3)$
Zellvolumen / $10^6 \cdot \text{pm}^3$	7288(3)	7154(3)
Z		16
Meßtemperatur / K	130(2)	140(2)
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	477,51	481,63
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $_{\alpha}$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07$ pm)	
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System I	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$ (14)	
Dichte (berechnet) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,741	1,789
Absorptionskoeffizient, $\mu$ / $\text{cm}^{-1}$	25,2	29,3
F(000)	3760	3792
Scan-Modus	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$ , $\varphi = 0^\circ$ , $\Delta\omega = 0,7$	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$ , $\varphi = 0^\circ$ , $\Delta\omega = 0,9$
Messbereich / °	$5,20 \leq 2\theta \leq 61,02$	$4,14 \leq 2\theta \leq 55,92$
Indexbereich	$-33 \leq h \leq 33$ $-19 \leq k \leq 20$ $-31 \leq l \leq 33$	$-30 \leq h \leq 29$ $-17 \leq k \leq 18$ $-30 \leq l \leq 30$
Anzahl der Bilder	257	200
Detektorabstand / mm; Belichtungszeit / min	50; 2	60; 20
Zahl der gemessenen Reflexe	77635	59561
Zahl der unabhängigen Reflexe; $R(\text{int})$	22006; 0,0623	16834; 0,2550
Absorptionskorrektur	numerisch	-
Strukturlösung	SHELXS-97, <sup>[72,73]</sup> direkte Methoden	
Verfeinerung*	SHELXL-97 <sup>[73,74]</sup>	
Zahl verfeinerter Parameter	1145	252
Verhältnis Reflexe / Parameter	19	67
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ ; n	$R1 = 0,0436$ , $wR2 = 0,1129$ ; 17400	$R1 = 0,0581$ , $wR2 = 0,1162$ ; 5655
Gütefaktoren für alle n unabhängigen Reflexe; n	$R1 = 0,0529$ , $wR2 = 0,1167$ ; 22066	$R1 = 0,1858$ , $wR2 = 0,1521$ ; 16834
Max, / min, Restelektronendichte / $e/(10^6 \cdot \text{pm}^3)$	1,40 / -1,56	1,46 / -1,10

$F_o$  und  $F_c$  entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren.

Es gilt:  $R1 = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|$ ,  $wR2 = [ \sum w ( |F_o|^2 - |F_c|^2 )^2 / \sum w ( |F_o|^2 )^2 ]^{1/2}$ .

\* Die Lagen der an C- und N-Atomen gebundenen H-Atome des Netzwerkes in **1** wurden der Fourierkarte entnommen, die Lagen der an C- und N-Atomen gebundenen H-Atome der eingelagerten Imidazolmoleküle in **1**, sowie alle H-Atome in **2** wurden geometrisch berechnet.

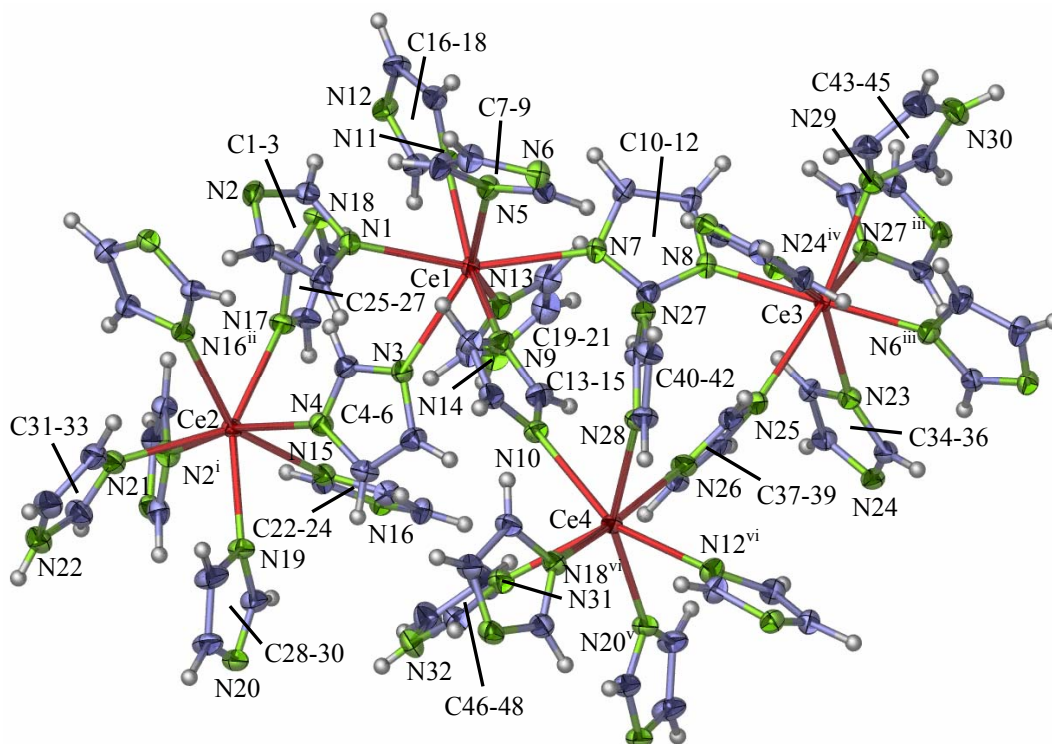
Die Bulk-Substanzen von **1** und **2** wurden gesondert mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie auf Identität und Reinheit überprüft (Mo-K $\alpha_1$ ,  $\lambda = 70,93$  pm). Pulverdiffraktogramme der Bulksubstanz von **1** deuten auf die Nebenphasen CeO<sub>2</sub> und Ce<sub>7</sub>O<sub>12</sub> hin (vgl. Abb. 1-7). In Abbildung 1-3 sind ein aus Enkristalldaten von **1** simuliertes Diffraktogramm und ein gemessenes Diffraktogramm von gemörserten Einkristallen von **1** gegenübergestellt. Diese stimmen in ihren Reflexlagen überein. Die Gegenüberstellung des aus Enkristalldaten von **2** simulierten Diffraktogramms und dem der Bulk-Substanz von **2** ist im Anhang (Kap. E 2) in Abbildung 2-1 zu finden. Dort liegen neben den Reflexen der entsprechenden Neodymimidazol-Phase zusätzliche Reflexe vor. Diese deuten auf die Anwesenheit hydridischer Nebenphasen hin. Reflexe des Hydrids Nd<sub>2</sub>H<sub>5</sub> stimmen in ihren Positionen und Intensitäten gut überein. Durch den stetig steigenden Wasserstoffpartialdruck in der Reaktionsampulle ist dessen Bildung bei 150 °C durchaus denkbar. Allgemein reagieren die Selten-Erd-Metalle schon bei Drücken  $p \leq 1$  bar mit elementarem Wasserstoff bei 100 - 500 °C zu Hydriden. Die genaue Reaktionstemperatur sowie Zusammensetzung dieser Einlagerungsverbindungen (nur EuH<sub>2</sub> und YbH<sub>2</sub> besitzen ionischen Charakter) ist von mehreren Faktoren wie Druck und Beschaffenheit der Metalloberfläche abhängig. Im vorliegenden Fall könnte der in-situ gebildete Wasserstoff einen weiteren Faktor darstellen und einen reaktivitätssteigernden Einfluss ausüben.



**Abb. 1-3:** Pulverdiffraktogramm von gemörserten Einkristallen von  $\frac{3}{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$  (**1**) (oben) im Vergleich zum aus Enkristalldaten simulierten Diffraktogramm von **1** (unten) (Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 70,93$  pm).

### 1.2.3 Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur

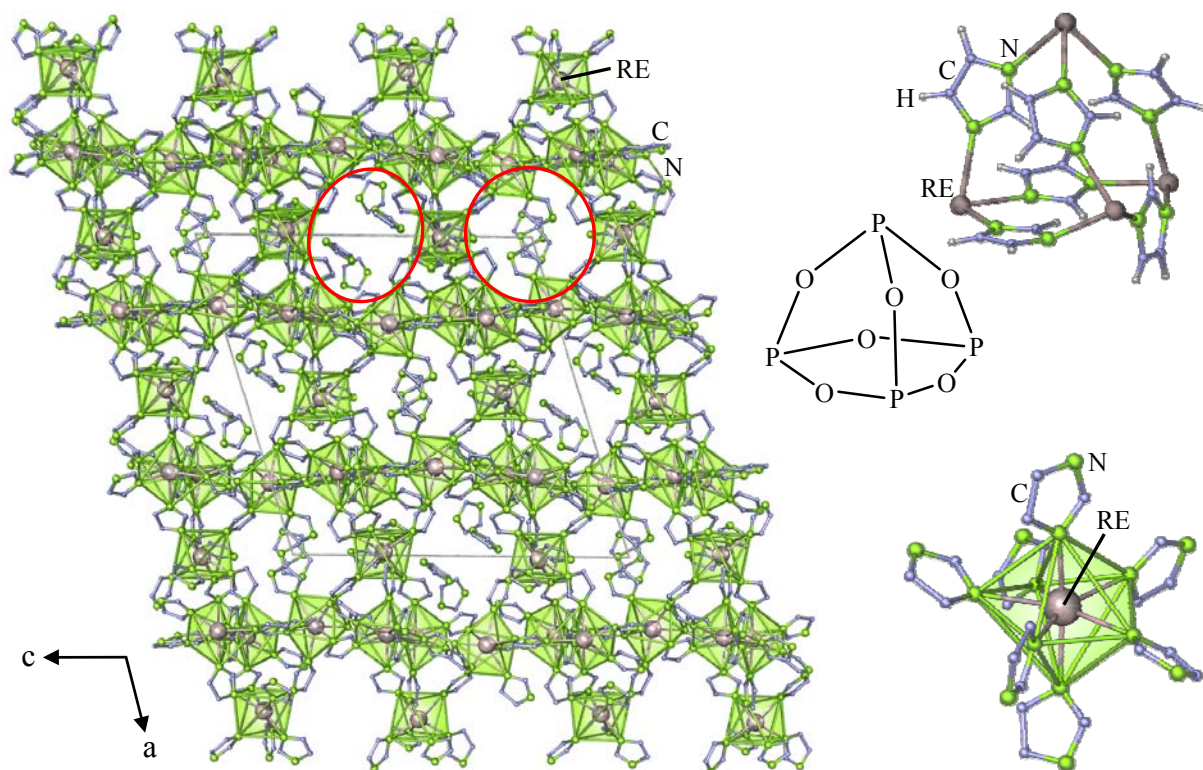
${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (RE = Ce (**1**), Nd (**2**)) kristallisieren jeweils im monoklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/n$  isotyp zum Imidazolat des im Periodensystem zwischen Ce und Nd positionierten Praseodyms  ${}^3_{\infty}[\text{Pr}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$ .<sup>[34]</sup> Die vier kristallographisch unabhängigen RE-Atome sind unterschiedlich stark verzerrt pentagonalbipyramidisch von N-Atomen umgeben. Sechs Ecken der Polyeder sind von jeweils  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -verbrückenden Imidazolat-Anionen und eine Ecke von einem endständigen Imidazol-Molekül besetzt, sodass sich für die Selten-Erd-Kationen eine dreiwertige Valenz ergibt. Abbildung 1-4 zeigt diese  $\text{RE}(\text{Im})_{6/2}(\text{ImH})$ -Einheiten in der Darstellung der Atome als Schwingungsellipsoide der thermischen Auslenkungsparameter am Beispiel von **1**.



**Abb. 1-4:** Koordinationssphäre der RE-Atome in  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (RE = Ce (**1**), Nd (**2**)) am Beispiel von **1**. Die Atome sind als Schwingungsellipsoide der thermischen Auslenkungsparameter mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Auf die Beschriftung der H-Atome wurde aus Übersichtsgründen verzichtet. Symmetrieeoperationen: i:  $0,5-x, -0,5+y, 0,5-z$ ; ii:  $0,5-x, 0,5+y, 0,5-z$ ; iii:  $1,5-x, -0,5+y, 0,5-z$ ; iv:  $1,5-x, 0,5+y, 0,5-z$ ; v:  $1-x, 1-y, 1-z$ ; vi:  $0,5+x, 1,5-y, 0,5+z$ .

Jedes Imidazolat-Anion koordiniert über einen  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -Bindungsmodus zu je einem weiteren RE-Atom. Sechs Anionen verknüpfen vier Kationen derart, dass eine  $\text{P}_4\text{O}_6$ -artige Baueinheit

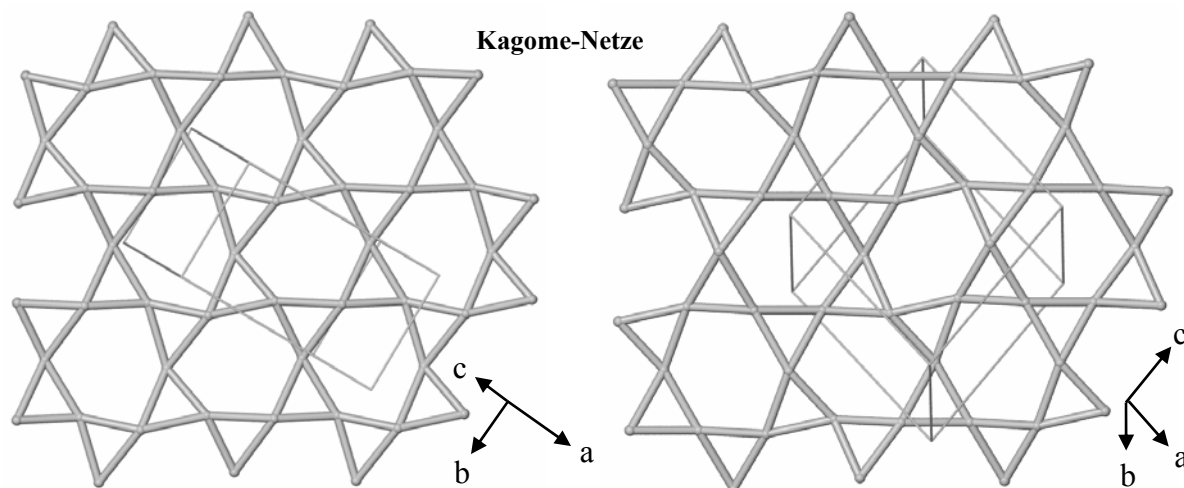
resultiert (Abb. 1-5). Diese  $RE_4(Im)_6$ -„Tetraeder“ sind allseitig über gemeinsame RE-Atome zu einem dreidimensionalen Netzwerk eckenverknüpft (Abb. 1-5).



**Abb. 1-5:** Kristallstruktur von  $\frac{3}{2}[RE(Im)_3(ImH)] \cdot ImH$  (RE = Ce (1), Nd (2)) entlang  $[0\bar{1}0]$  als Polyederdarstellung (links). Die RE-Atome sind grau, die N-Atome grün und die C-Atome blau eingefärbt. Zwei kristallographisch unterschiedliche, mit Imidazol besetzte Kanäle sind exemplarisch rot markiert. Herausgezeichnetes  $RE_4(Im)_6$ -„Tetraeder“ im Vergleich zu  $P_4O_6$  (rechts oben) und beispielhaft eines der vier kristallographisch unterschiedlichen pentagonal-bipyramidalen  $RE(Im)_{6/2}(ImH)$ -Polyeder (rechts unten). Auf die Darstellung der H-Atome wurde der Übersicht halber verzichtet.

Zur topologischen Betrachtung werden alle Leichtatome der besseren Übersicht halber ausgeblendet und sämtliche durch Liganden verbrückten Metallatome miteinander verknüpft. Das resultierende Topologiebild kann durch vier zweidimensionale, kagomeartige 3,4-Netzwerke (kleinster Umlauf: 3, Konnektivität: 4) beschrieben werden. Ausgehend von einem parallel zur  $a,b$ -Ebene stehenden 3,4-Netz (Abb. 1-6 links) sind drei weitere solcher verschieden verzerrten Kagome-Netze in Winkeln von  $126^\circ$ ,  $115^\circ$  und  $112^\circ$  zu dieser unter Teilung gemeinsamer Konnektivitätspunkte angeordnet. Aus diesem Aufbau ergeben sich die bereits beschriebenen  $RE_4(Im)_6$ -„Tetraeder“ (Abb. 1-5 rechts oben). Jede Fläche eines solchen „Tetraeders“ ist Teil eines unterschiedlichen zweidimensionalen 3,4-Netzes. Für die dreidimensionale Topologie resultiert aus dieser gegenseitigen Anordnung schlussendlich ein 3,6-Netzwerk, d.h. eine Struktur, die aus Dreiringen (kleinster Umlauf) aufgebaut ist und in

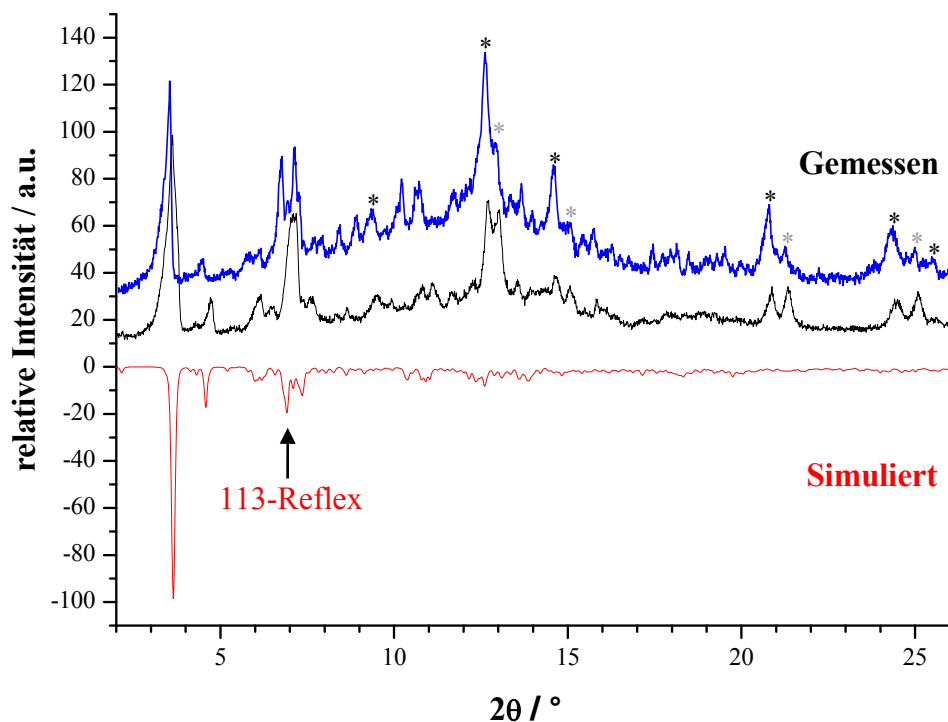
der jedes RE-Atom die Konnektivität 6 aufweist. Aus der Anordnung der Dreiringe ergeben sich zusätzlich Sechsringe, sodass der Aufbau dieser Struktur über gemeinsam vorliegende Drei- und Sechsringe beschrieben werden kann.



**Abb. 1-6:** Zwei aus der 3-dimensionalen Topologie von **1** und **2** herausgezeichnete 3,4-Netze. Innerhalb der 3D-Gesamttopologie stehen drei solcher verschiedenen verzerrten 3,4-Netze (rechts) in Winkeln von  $126^\circ$ ,  $115^\circ$  und  $112^\circ$  zu einem parallel zur  $a,b$ -Ebene angeordneten zweidimensionalen 3,4-Netz (links) und bilden so schlussendlich ein 3,6-Netzwerk aus. Jede Kugel repräsentiert ein RE-Atom und jede Verbindungslinie zwischen diesen einen verbrückenden Liganden. Alle übrigen Liganden oder Intercalationen werden in einer Topologiebetrachtung generell nicht berücksichtigt.

Das auf diese Weise kompliziert aufgebaute MOF (*Metal-Organic Framework*) verfügt über ein in alle Raumrichtungen unendlich ausgedehntes, gewundenes Kanalsystem ähnlich wie in Zeolithen. In die Kanäle sind Imidazol-Moleküle aus der Schmelze intercaliert (pro Formeleinheit eines), die Wasserstoffbrückenbindungen untereinander und zu den Liganden des Netzwerks ausbilden. DTA/TG-Untersuchungen von  ${}^3_\infty[\text{RE}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (RE = Ce (**1**), Nd (**2**), Kap. 1.6) ergeben, dass diese Einlagerungen thermisch unter Normaldruck bei Temperaturen von  $170^\circ\text{C}$  für **1** und  $155^\circ\text{C}$  für **2** quantitativ entfernt werden können. Die für **2** in Kapitel 1.2.2 beschriebene partielle Abgabe von eingelagertem Imidazol schon bei RT unter Argon-Atmosphäre ist unter DTA-Messbedingungen nicht zu beobachten. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass sich im DTA-Tiegel aufgrund eines locker aufliegenden Deckels eine gewisse Imidazol-Atmosphäre aufbaut, die ein Entweichen von Imidazol aus dem MOF verhindert. Anders als in  ${}^3_\infty[\text{Pr}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$ ,<sup>[34]</sup> bei dem die thermisch induzierten Abgaben von eingelagertem und koordinierendem Imidazol auf der Temperaturskala nicht klar getrennt werden können, wird der Verlust von Neutral-Liganden in **1** und **2** erst bei  $230^\circ\text{C}$ ,

bzw. 250 °C beobachtet. Die thermische Behandlung der Bulk-Substanzen von **1** und **2** in Zweikammerampullen aus Duran® entsprechend Kap. B 1.3.2 haben gezeigt, dass intercaliertes Imidazol unter Vakuum bereits bei 120 °C im Falle von **1** und 90 °C im Falle von **2** quantitativ vertrieben werden kann. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen der auf diese Weise behandelten Bulk-Substanzen deuten darauf hin, dass der Verlust der Intercalationen unter Erhaltung der beschriebenen Netzwerkstruktur verläuft. In Abbildung 1-7 sind das gemessene Diffraktogramm der Bulk-Substanz von **1** (blau) und der bei 120 °C behandelten Bulk-Substanz von **1** (schwarz) sowie ein aus Einkristalldaten simuliertes Diffraktogramm gegenübergestellt. Vor der Simulation wurden die Atomlagen eingelagerten Imidazols entfernt. Die Sterne markieren Nebenphasenreflexe, die in ihren Positionen und Intensitäten auf die Anwesenheit der Oxide  $\text{CeO}_2$  und  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  hindeuten. Die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse der Reflexe beider Nebenphasen beim Vergleich der beiden Diffraktogramme (blau und schwarz) sind auf Inhomogenität der Bulk-Substanz zurückzuführen. Das Auftreten der Oxide wurde generell in allen, stets unter Schutzgasatmosphäre durchgeführten Synthesen von **1**, auch unter Verwendung unterschiedlicher Cer-Chargen, beobachtet und wird auf oxidverun-

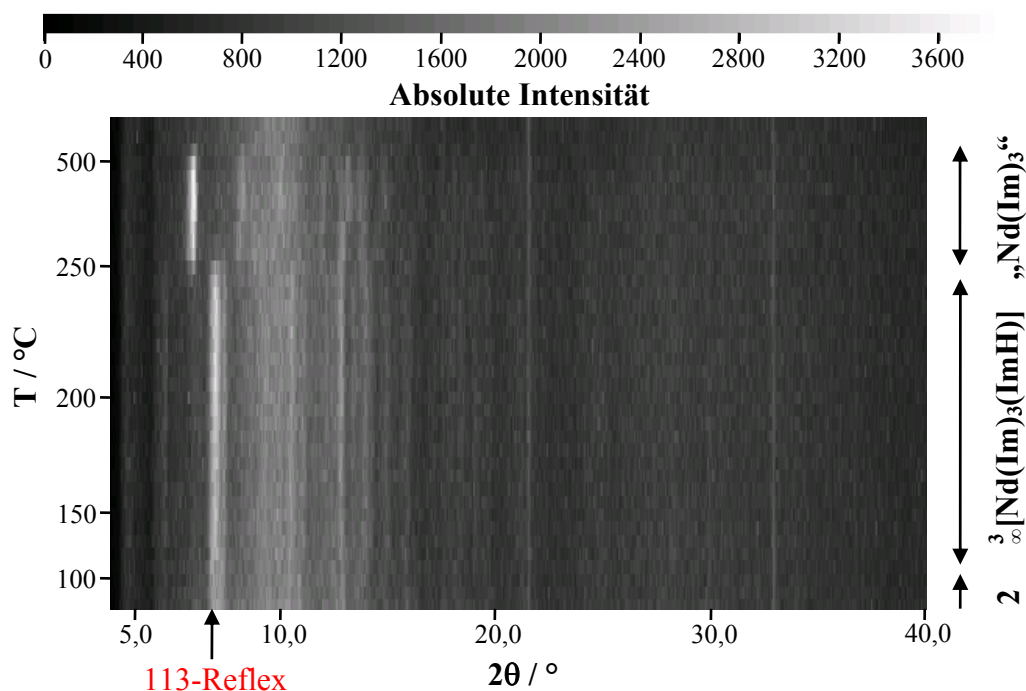


**Abb. 1-7:** Pulverdiffraktogramm der Bulk-Substanz von **1** (blau) und der ausgeheizten Bulk-Substanz  $\frac{3}{8}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$  (schwarz, oben) im Vergleich zum aus Einkristalldaten unter Nichtberücksichtigung der Imidazol-Intercalationen simulierten Diffraktogramm von **1** (unten) (Mo- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 70,93$  pm). Die Sterne markieren die Reflexlagen der möglichen Nebenphasen  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  (schwarz) und  $\text{CeO}_2$  (grau).



reinigtes Cer zurückgeführt. Nebenphasenreflexe gleicher Positionen und Intensitäten in Systemen wie Cer / Triazol(at), für deren Synthesen dieselben Cer-Chargen verwendet wurden, stützen diese Deutung. Eine phasenreine Darstellung von **1** konnte im Rahmen dieser Arbeit nur in kleinen Mengen durch Aussortieren von Einkristallen erreicht werden (siehe Abb. 1-3).

Die zu höheren Winkeln verschobenen Reflexlagen des Diffraktogramms des ausgeheizten MOFs  ${}^3_{}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$  (schwarz) im Vergleich zu dem von **1** (schwarz) und dem aus Einkristalldaten von **1** unter Nichtberücksichtigung der Imidazolat-Intercalationen simulierten Diffraktogramm (rot) resultieren aus einer Volumenabnahme der Elementarzelle, die bei der Simulation nicht berücksichtigt wurde. Eine Indizierung des gezeigten Pulverdiffraktogramms des ausgeheizten MOFs  ${}^3_{}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$  (schwarz) ergab eine Zelle mit den Gitterparametern ( $a = 2358(3)$ ,  $b = 1396(3)$ ,  $c = 2236(3)$ ) pm,  $\beta = 106,45(12)^\circ$  und einem Zellvolumen von  $7057(15) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ . Dies entspricht 97 % des Volumens des mit Imidazol beladenen Netzwerks. Ein solcher Effekt ist im Bereich der MOFs als *breathing*-Effekt bekannt.<sup>[93]</sup> Im MOF ASU-16 zeigt sich diese Strukturflexibilität beispielsweise anhand einer Volumenabnahme von 6 % durch Dehydrierung.<sup>[94]</sup>



**Abb. 1-8:** Röntgenographische in-situ-Untersuchung (Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 70,93$  pm) von  ${}^3_{}[\text{Nd}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\text{-ImH}$  (**2**). Anhand der Intensitätsänderung des 113-Reflexes ist der Übergang von **2** über  ${}^3_{}[\text{Nd}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$  in „Nd(Im) $_3$ “ und letztlich die Zersetzung von „Nd(Im) $_3$ “ röntgenographisch zu verfolgen (Anführungszeichen aufgrund der ungeklärten Struktur).

In Einklang mit thermogravimetrischen Messungen (Kap. 1.6) kann mit Hilfe einer in-situ-pulverdiffraktometrischen Untersuchung von  ${}^3_{\infty}[\text{Nd}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (**2**) anhand des 113-Reflexes ( $2\theta = 7,0^\circ$ ) der Verlauf der Abgabe von Imidazol dokumentiert werden (Abb. 1-8). Die Intensität dieses Reflexes nimmt von RT bis 240 °C stetig zu. Hier geht **2** unter Abgabe der Intercalationen in  ${}^3_{\infty}[\text{Nd}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$  über. Bei 250 - 260 °C verschwindet dieser Reflex. Unter Abgabe der Neutral-Liganden bildet sich hier eine Verbindung mit der aus DTA/TG-Daten zu erwartenden Zusammensetzung  $\text{Nd}(\text{Im})_3$  (Kap. 1.6), die sich bei 550 °C zersetzt. Die DTA/TG-Untersuchungen der Selten-Erd(III)-Imidazolate werden geschlossen in Kapitel 1-6 besprochen.

Eine Berechnung des freien Volumens mit dem Programm PLATON V1.07<sup>[91]</sup> auf Basis von Molekülgrößen wie Wasser oder Toluol ergibt für **1** 26,7 % des Gesamtvolumens und für **2** 26,3 %, sodass beide Verbindungen unter Berücksichtigung des beschriebenen Struktur-erhalts bei Entfernung der Intercalationen als poröse MOF-Strukturen klassifiziert werden können. Für **1** wird in Kapitel 1.9 ein entsprechender Beleg für Porosität mit Hilfe von Sorptionsuntersuchungen geliefert. Die kritischen Porenfenster der Kanäle weisen Durchmesser von 576 - 675 pm (**1**) und 564 - 653 pm (**2**) für Sorptionsprozesse von Atomen oder kleinen Molekülen auf (bezogen auf van-der-Waals-Abstände).

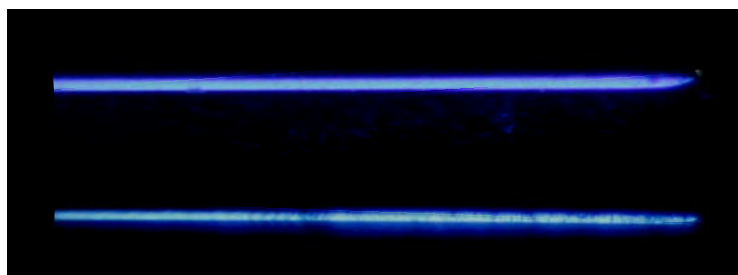
Die Nd-N-Abstände in  ${}^3_{\infty}[\text{Nd}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (**2**) sind entsprechend der Lanthanoidenkontraktion um 1 - 6 pm kürzer als die Ce-N-Abstände in  ${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (**1**, Tab. 1-2). Die Länge der amidischen RE-Imidazolat-Bindungen beider Verbindungen weisen entsprechend ihres höheren Coulomb-Anteils um 8 - 14 pm geringere Werte als die amini-schen RE-Imidazol-Bindungen auf. Gemäß der Stellung von Praseodym im Periodensystem liegen die Pr-N-Abstände der zu **1** und **2** isotypen Verbindung  ${}^3_{\infty}[\text{Pr}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$ <sup>[34]</sup> zwischen den RE-N-Abständen von **1** und **2**. Die N-RE-N-Winkel aller drei isotypen Verbindungen liegen im gleichen Bereich und weichen nur geringfügig voneinander ab. Die RE-N-Abstände in **1** stimmen gut mit denen in  ${}^1_{\infty}[\text{Ce}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$ <sup>[50]</sup>, die in **2** mit denen in  ${}^1_{\infty}[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$ <sup>[50]</sup> und  $\text{NH}_4[\text{Nd}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ <sup>[37]</sup> einem ionisch aufgebauten Pyridylbenzimidazolat des Neodyms, überein. Beispiele für Ce- oder Nd-Imidazol(at)-Koordinationen waren bislang nicht bekannt.

**Tab. 1-2:** Ausgewählte Abstände / pm und Winkel / ° zwischen Atomen von  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (RE = Ce (1), Nd (2)). Standardabweichungen in Klammern. Der besseren Übersicht halber sind hier ausschließlich beispielgebend Abstände und Winkel unter Beteiligung von RE1 angegeben. Die übrigen Abstände und Winkel von 1, bzw. 2 sind im Anhang (Kap. E 1, bzw. F2) in Tabelle 1-3, bzw. 2-3 zu finden.

Atom 1 - Atom 2	Abstand / pm		Atom 1 - Atom 2 - Atom 3	Bindungswinkel / °	
	Ce (1)	Nd (2)		Ce (1)	Nd (2)
RE1 - N1	258,1(3)	256,7(12)	N1 - RE1 - N13	121,9(1)	125,5(4)
RE1 - N3	255,3(3)	250,8(10)	N3 - RE1 - N1	72,2(1)	74,0(3)
RE1 - N5	256,2(3)	252,7(11)	N3 - RE1 - N13	74,1(1)	74,1(3)
RE1 - N7	256,1(3)	253,4(10)	N3 - RE1 - N5	135,3(1)	136,3(3)
RE1 - N9	254,5(3)	250,8(11)	N3 - RE1 - N7	128,5(1)	129,7(3)
RE1 - N11	253,2(3)	249,7(11)	N5 - RE1 - N1	77,9(1)	76,7(4)
RE1 - N13	265,7(3)	265,0(11)	N5 - RE1 - N13	150,5(1)	149,3(3)
			N7 - RE1 - N1	158,7(1)	155,7(3)
C - N (Bereich)	131,2(7)	124,9(13)	N7 - RE1 - N13	74,2(1)	73,2(3)
	bis	bis	N7 - RE1 - N5	82,1(1)	80,5(3)
	140,1(5)	152,9(14)	N9 - RE1 - N1	96,3(1)	98,2(4)
		N9 - RE1 - N13	119,6(1)	115,1(4)	
C - C (Bereich)	134,8(6)	133,8(4)	N9 - RE1 - N3	76,4(1)	75,9(4)
	bis	bis	N9 - RE1 - N5	74,8(1)	76,9(4)
	137,4(5)	141,7(7)	N9 - RE1 - N7	85,4(1)	84,7(3)
			N11 - RE1 - N1	79,7(1)	79,0(4)
			N11 - RE1 - N3	120,2(1)	116,9(4)
			N11 - RE1 - N5	85,0(1)	88,0(3)
			N11 - RE1 - N7	91,4(1)	91,9(3)
		N11 - RE1 - N9	159,8(1)	164,9(4)	
		N11 - RE1 - N13	78,3(1)	77,7(3)	

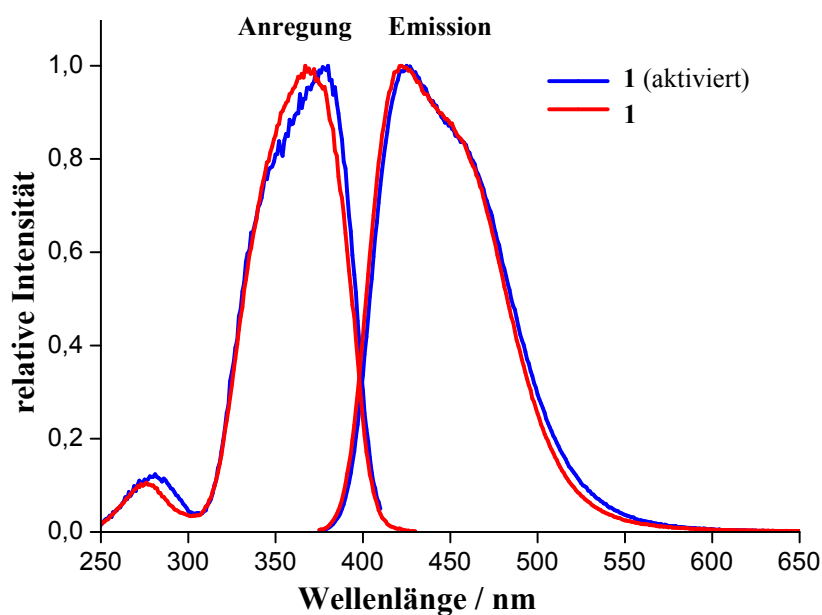
## 1.2.4 Lumineszenzspektroskopie

Das MOF  ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (**1**) zeigt sowohl mit Intercalation von Imidazol-Molekülen als auch in aktivierter Form  ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$  intensive Lumineszenz bei Anregung mit ultraviolettem Licht (Abb. 1-9).



**Abb. 1-9:** Emission des MOFs **1** mit Intercalation,  ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$ , (oben) und in aktivierter Form  ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$  (unten) bei Anregung mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$ ).

Das Anregungsspektrum von  ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (**1**) zeigt ein Anregungsmaximum bei  $\lambda = 367 \text{ nm}$  und ein Nebenmaximum bei  $\lambda = 276 \text{ nm}$  (Abb. 1-10, Tab. 1-3). Die maximale Emission liegt im blauen Spektralbereich bei  $\lambda_{\text{max}} = 422 \text{ nm}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$ ). Die absolute Quantenausbeute weist einen Wert von  $\text{QE} = 50 \%$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$ ) auf. Im Vergleich dazu zeigen sowohl Anregungsmaxima als auch Emissionsmaximum des aktivierten MOFs  ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$  eine bathochrome Verschiebung (solvochromatischer *Shift*) bei gleicher Halbwertsbreite. Haupt- und Nebenmaximum der Anregung weisen Werte von  $\lambda = 380 \text{ nm}$  und  $\lambda = 281 \text{ nm}$  auf, das Emissionsmaximum liegt bei  $\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ nm}$ . Die absolute Quantenausbeute sinkt im Vergleich zum beladenen Netzwerk auf  $\text{QE} = 29 \%$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$ ).



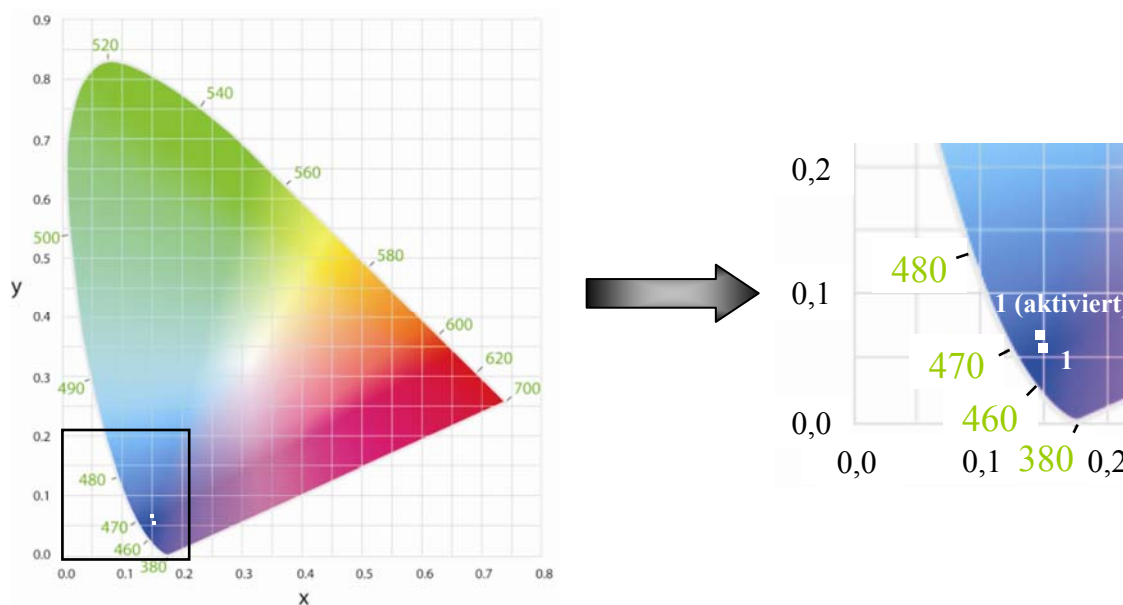
**Abb. 1-10:** Normierte Anregungs- und Emissionsspektren von  ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (**1**) mit Intercalation (rot) und  ${}^3[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$ , der aktivierter Form von **1** (blau). Die Emissionsspektren wurden bei  $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$  aufgenommen.

**Tab. 1-3:** Lumineszenzeigenschaften von  ${}^3_{}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (**1**) und der aktivierten Form von **1**,  ${}^3_{}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$ .

Verbindung	${}^3_{}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$	${}^3_{}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$
max. Emission / nm ( $\lambda_{\text{exc}} = 366$ nm)	422	425
max. Anregung / nm	367	380
CIE-Farbpunkt <sup>[95]</sup>		
x	0,150	0,149
y	0,059	0,066
Halbwertsbreite / nm	80	80
absolute QE* / % ( $\lambda_{\text{exc}} = 366$ nm)	50	29

\*Die absoluten Quantenausbeuten wurden bei Anregung mit  $\lambda_{\text{exc}} = 366$  nm voraussetzungslos (absolute QE) bestimmt.

Die jeweiligen Farbpunkte nach CIE (Commission Internationale de l'Eclairage)<sup>[95]</sup> zeigen analog zu den Emissionsmaxima eine bathochrome Verschiebung (Tab. 1-3). Die Einordnung in das CIE-Farbdigramm ist in Abbildung 1-11 dargestellt.



**Abb. 1-11:** Einordnung von  ${}^3_{}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (**1**) und  ${}^3_{}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$  in das CIE-Farbdigramm.

$\text{Ce}^{3+}$  zeigt ähnlich wie  $\text{Eu}^{2+}$   $d-f$ -Übergänge (vergleiche Kap. 4.2.3). Überwiegend liegen  $d-f$ -Übergänge von  $\text{RE}^{3+}$ -Ionen im UV-Bereich. Für  $\text{Ce}^{3+}$  können diese paritätserlaubten und intensitätsstarken Übergänge je nach chemischer Umgebung bei niedrigeren Energien bis in den

sichtbaren Spektralbereich liegen, wie im Falle des Gelb-Emitters  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (YAG:Ce).<sup>[96]</sup> Die Anregung erfolgt vom  $4f^1$ -Grundzustand in das  $4f^05d^1$ -Niveau. Die  $5d$ -Zustände sind analog dem  $\text{Eu}^{2+}$  durch das Kristallfeld im Vergleich zum freien  $\text{Ce}^{3+}$  abgesenkt (nephelauxetischer Effekt) und aufgespalten (Kristallfeldaufspaltung). Aus den  $4f^05d^1$ -Zuständen kommt es zur Breitbandemission in eines der durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen  $4f^1$ -Niveaus ( $^2F_{5/2}$  und  $^2F_{7/2}$ ).

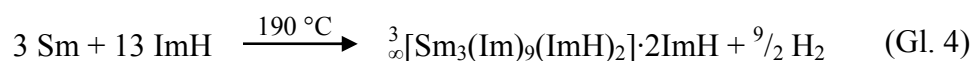
Für  $^3[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (**1**) und das aktivierte Netzwerk  $^3[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$  liegen die  $d-f$ -Übergänge wie beschrieben im blauen Spektralbereich. Die bathochrome Verschiebung des Farbpunkts von  $^3[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$  im Vergleich zu **1** (Abb. 1-11) kann auf leichte Veränderung des Kristallfelds zurückgeführt werden (vergleiche unterschiedliche Gitterparameter von **1** und des aktivierten MOFs, Kap. 1.2.3). Für die Absenkung der Quantenausbeute kann eine weniger effiziente Energieübertragung verantwortlich sein. Während im beladenen MOF ein Energietransfer zusätzlich über die  $\pi$ -Systeme der eingelagerten Imidazol-Moleküle denkbar ist, kann dieser im aktivierten MOF nur über Bindungen stattfinden. Für N-H-Bindungen bekannte *quenching*-Effekte spielen offenbar in diesem System keine oder nur eine geringe Rolle. Ein ähnliches Verhalten zeigen die von ZHU et al. berichteten wasserhaltigen MOFs  $\text{Ln}_2(\text{fum})_2\text{ox}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ).<sup>[97]</sup> OH-Schwingungen sind ebenfalls als starke *Quencher* bekannt. Während jedoch die wasserhaltigen Verbindungen Lumineszenz im roten (Eu), bzw. grünen (Tb) Spektralbereich aufweisen, kann keine Emission der dehydratisierten MOFs beobachtet werden.

Mit der Abhängigkeit sowohl des Emissionsmaximums (solvochromatischer *Shift*) als auch der Emissionsintensität von der Intercalation bietet **1** gleich zwei Parameter, die mit einfachen Photonen-zähltechniken detektierbar sind. Diese Eigenschaft könnte  $^3[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$  im Bereich der chemischen Sensorik interessant machen.

### 1.3 Synthese und Charakterisierung von ${}^3_{}[\text{Sm}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2]\cdot 2\text{ImH}$ (**3**)

#### 1.3.1 Experimentelles

Samarium-Metall (0,3 mmol, 50 mg) wurde zusammen mit Imidazol (1 mmol, 68 mg) und einer katalytischen Menge Quecksilber (0,02 - 0,05 mmol, 4 - 10 mg) in eine Duran®-Ampulle gefüllt und diese unter Vakuum abgeschmolzen (Kap. B 1.3.1). Das Reaktionsgemenge wurde in einem Korund-Röhrenofen innerhalb von 8 h auf 180 °C und weiteren 50 h auf 190 °C erhitzt, 168 h bei dieser Temperatur gehalten, innerhalb von 150 h auf 175 °C und in weiteren 15 h auf RT abgekühlt (Gl. 4). Überschüssiges Imidazol wurde im Anschluss in einer Zweikammerampulle aus Duran® entsprechend Kap. B 1.3.2 bei 140 °C vom Produkt abgetrennt.  ${}^3_{}[\text{Sm}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2]\cdot 2\text{ImH}$  (**3**) wurde in Form gelber, dreieckiger Kristalle erhalten (Abb. 1-12).



mit: ImH = Imidazol

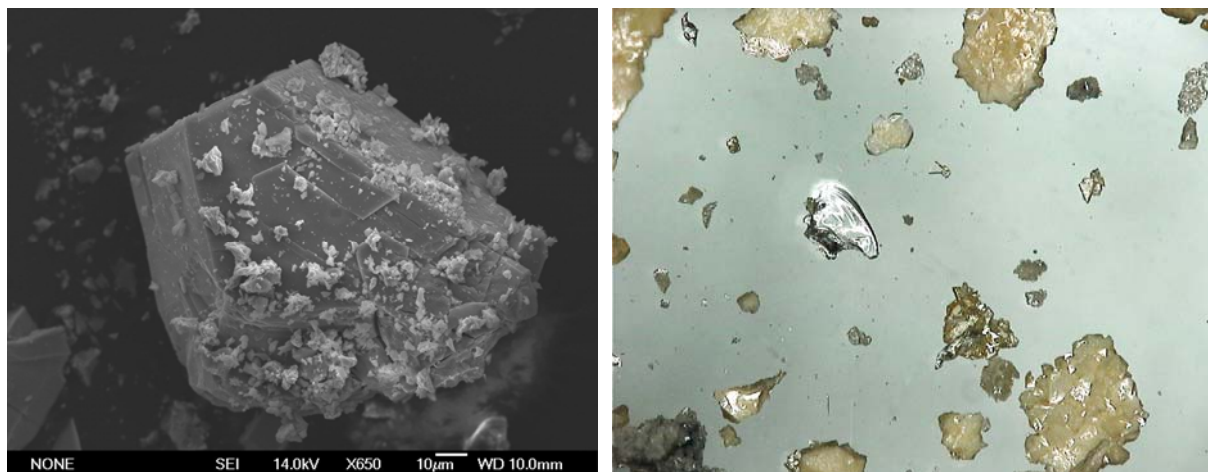
$\text{Im}^-$  = Imidazolat-Anion

**Ausbeute (ImH):** 60 mg (59 %). Dieser Wert ist durch eine Nebenphase verfälscht (siehe Kap. 1.3.2).

**MIR (KBr):** (3124 m, 3023 m, 2914 m, 2828 m, 2700 w, 2615 w, 1541 m, 1481 msh, 1458 s, 1323 m, 1305 wsh, 1256 m, 1232 m, 1147 m, 1079 vs, 1062 vs, 934 vs, 842 s, 756 s, 661 vs, 620 w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FIR (PE):** (192 w, 185 w, 180 w, 175 w, 151 w, 141 w, 134 w, 121 vs, 116 vs, 102 vs)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EDX-Analyse:** (Sm 15,63, O 39,62, N 44,76) Atom %, Erwartungswert (Sm): 10,34 Atom %. Das Auftreten von Sauerstoff ist auf einsetzende Hydrolyse durch Luftkontakt der Proben während der Überführungen in Sputtergerät und Elektronenmikroskop zurückzuführen (Diskussion bzgl. Differenz zwischen Erwartungs- und Messwerten siehe Kap. B 2.4).



**Abb. 1-12:** Elektronenmikroskopische Aufnahme gestapelter Kristalle von  ${}^3_6[\text{Sm}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2]\cdot 2\text{ImH}$  (**3**) (links), mikroskopische Aufnahme gelber Kristalle von **3** in verwachsener und isolierter Form (rechts).

### 1.3.2 Röntgenographische Charakterisierung

Für die Einkristallstrukturanalyse von  ${}^3_6[\text{Sm}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2]\cdot 2\text{ImH}$  (**3**) wurde ein Kristall mit den Abmessungen  $0,2\cdot 0,15\cdot 0,1\text{ mm}^3$  ausgewählt. Die Datensammlung wurde auf einem Einkristalldiffraktometer Nonius Kappa-CCD (Fa. Bruker AXS) bei 200 K durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS-97)<sup>[72,73]</sup> im monoklinen Kristallsystem in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe *Cc*, die Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL-97)<sup>[73,74]</sup> für alle unabhängigen Reflexe gegen  $|F^2|$ . Die an C- und N-Atome gebundenen Wasserstoffatome wurden in geometrisch vorgegebenen Positionen entsprechend dem 1,2-fachen isotropen Auslenkungsparameter der benachbarten C-Atome (AFIX43) berechnet. Die Integrität von Symmetrie und Kristallsystem wurde mit Hilfe des Programms PLATON V1.07<sup>[91]</sup> gesondert überprüft. Die wichtigsten Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 1-4 zusammengefasst. Die Lageparameter sowie äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Atome sind im Anhang (Kap. E 3) in Tabelle 3-1, die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 3-2 aufgelistet.



**Tab. 1-4:** Ausgewählte kristallographische Daten von  ${}^3[\text{Sm}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2] \cdot 2\text{ImH}$  (**3**).

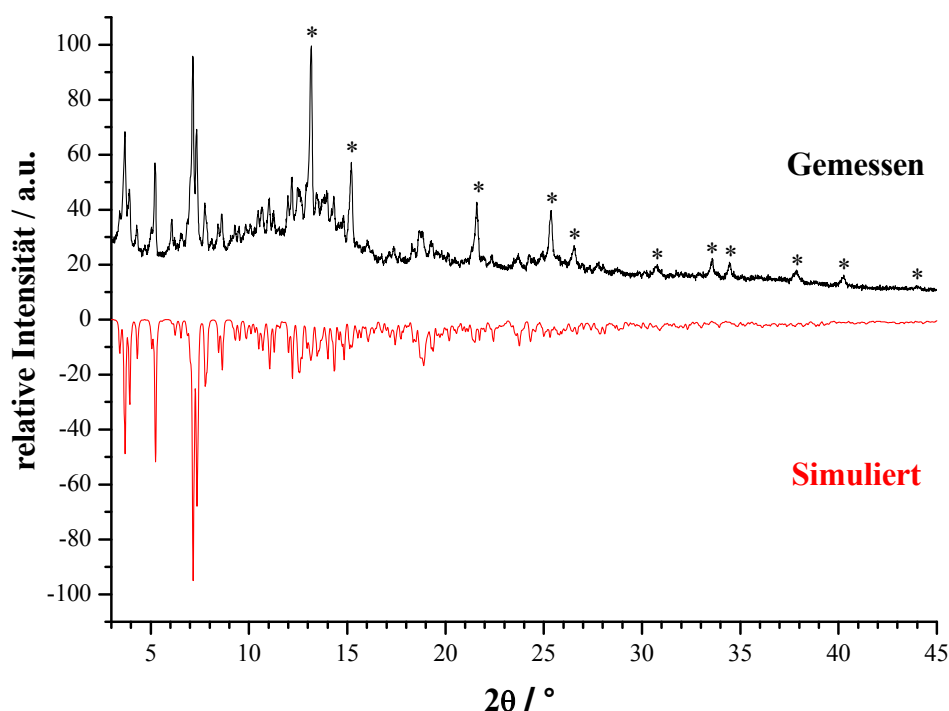
Summenformel	$\text{C}_{39} \text{H}_{43} \text{N}_{26} \text{Sm}_3$
Gitterparameter / pm	$a = 1301,4(3)$ $b = 2369,5(5)$ $c = 1621,4(3)$
Winkel / °	$\beta = 107,0(1)$
Zellvolumen / $10^6 \cdot \text{pm}^3$	4780(2)
Z	4
Meßtemperatur / K	200(2)
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1327,04
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo- $K_\alpha$ (Vielschichtströntgenoptik, $\lambda = 71,07$ pm)
Messgerät	Nonius Kappa CCD
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, Cc (9)
Dichte (berechnet) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,844
Absorptionskoeffizient, $\mu$ / $\text{cm}^{-1}$	37,0
F(000)	2580
Scan-Modus	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$ , $\varphi = 0^\circ$ , $\Delta\omega = 1,8$
Messbereich / °	$6,28 \leq 2\theta \leq 65,22$
Indexbereich	$-19 \leq h \leq 19$ $-35 \leq k \leq 35$ $-15 \leq l \leq 24$
Anzahl der Bilder	100
Detektorabstand / mm; Belichtungszeit / sek	30; 5,4
Zahl der gemessenen Reflexe	53631
Zahl der unabhängigen Reflexe; R(int)	12988; 0,0622
Absorptionskorrektur	sphärisch
Strukturlösung	SHELXS-97, <sup>[72,73]</sup> direkte Methoden
Verfeinerung*	SHELXL-97 <sup>[73,74]</sup>
Zahl verfeinerter Parameter; Verhältnis Reflexe / Parameter	587; 22
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ ; n	$R1 = 0,0401$ , $wR2 = 0,0751$ ; 9762
Gütefaktoren für alle n unabhängigen Reflexe; n	$R1 = 0,0692$ , $wR2 = 0,0824$ ; 12988
Flack-x-Parameter <sup>[98]</sup>	-0,009(13)
Max. / min. Restelektronendichte / $\text{e}/(10^6 \cdot \text{pm}^3)$	2,43 / -1,76

$F_o$  und  $F_c$  entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren.

Es gilt:  $R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ ,  $wR2 = [\Sigma w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \Sigma w (|F_o|^2)^2]^{1/2}$ .

\* Die Lagen der an C- und N-Atomen gebundenen H-Atome wurden geometrisch berechnet.

Die Bulk-Substanzen von **3** wurden gesondert mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie auf Identität und Reinheit überprüft (Mo-K $\alpha_1$ ,  $\lambda = 70,93$  pm). In Abbildung 1-13 sind das gemessene und ein aus Einkristalldaten von **3** simuliertes Diffraktogramm gegenübergestellt. Diese stimmen sowohl in Reflexlagen als auch -intensitäten überein. Neben den Reflexen von **3** werden in erheblichem Maße zusätzliche Reflexe beobachtet, die auf die Anwesenheit einer hydridischen Nebenphase deuten. Die Reflexlagen und -intensitäten des Hydrids Sm $_3$ H $_7$  zeigen gute Übereinstimmung (zur Erklärung der möglichen Bildung von Hydriden vgl. Kap. 1.2.2).

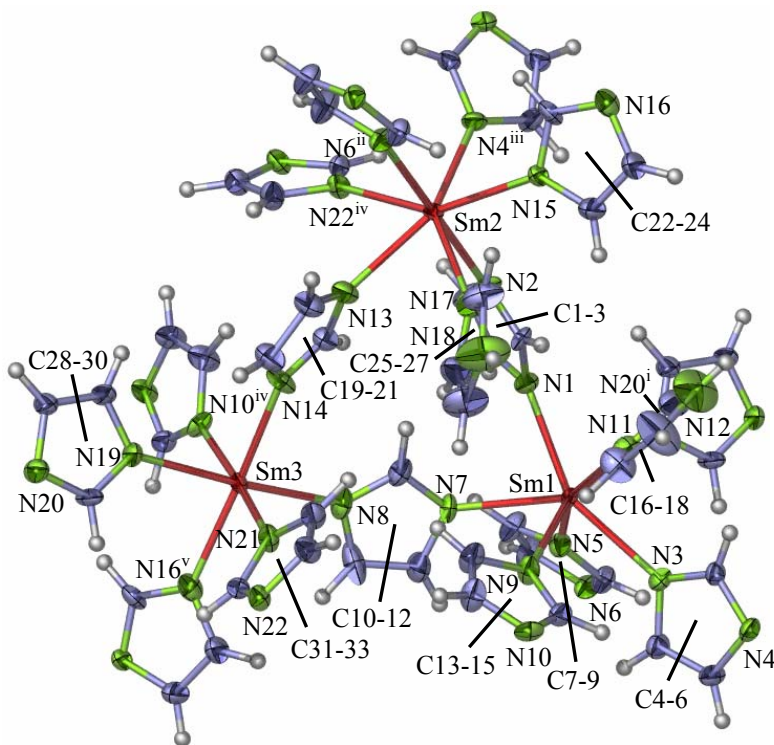


**Abb. 1-13:** Pulverdiffraktogramm der Bulk-Substanz von  ${}^3_\infty[\text{Sm}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2] \cdot 2\text{ImH}$  (**3**) (oben) im Vergleich zum aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm von **3** (unten) (Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 70,93$  pm). Die Sterne markieren die Reflexlagen der möglichen Nebenphase Sm $_3$ H $_7$ .

### 1.3.3 Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur

${}^3_\infty[\text{Sm}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2] \cdot 2\text{ImH}$  (**3**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe Cc. Zwei der drei kristallographisch unabhängigen Sm-Atome besitzen die Koordinationszahl CN 7 und sind verzerrt einfach überkappt trigonalprismatisch (Sm1) und verzerrt pentagonal-bipyramidisch (Sm2) von N-Atomen umgeben.

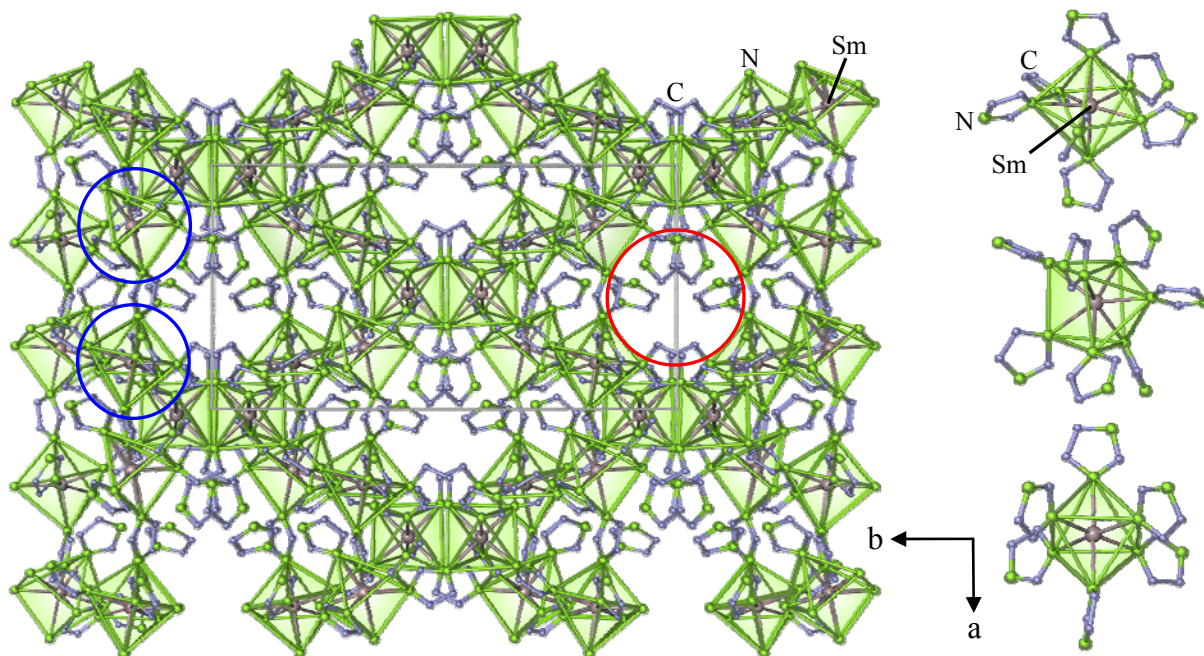
Das dritte kristallographisch unabhängige Sm-Atom (Sm3) besitzt die Koordinationszahl CN 6 und ist leicht verzerrt oktaedrisch von N-Atomen umgeben. Da sich alle kristallographisch unabhängigen Sm-Atome auf allgemeinen Lagen befinden, ergibt sich daraus ein Verhältnis von Siebenfach-Polyedern zu oktaedrischen Koordinationspolyedern von 2 : 1. Sechs Ecken der Siebenfach-Polyeder sind von jeweils  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -verbrückenden Imidazolat-Anionen und eine Ecke von einem endständigen Imidazol-Molekül besetzt, sodass sich für die Sm-Kationen eine dreiwertige Valenz ergibt. Die Ecken des oktaedrisch umgebenen Sm-Atoms sind alle von  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -verbrückenden Imidazolat-Anionen besetzt. Abbildung 1-14 zeigt die beschriebenen  $\text{Sm}(\text{Im})_{6/2}(\text{ImH})$ - und  $\text{Sm}(\text{Im})_{6/2}$ -Einheiten in der Darstellung der Atome als Schwingungsellipsoide der thermischen Auslenkungsparameter.



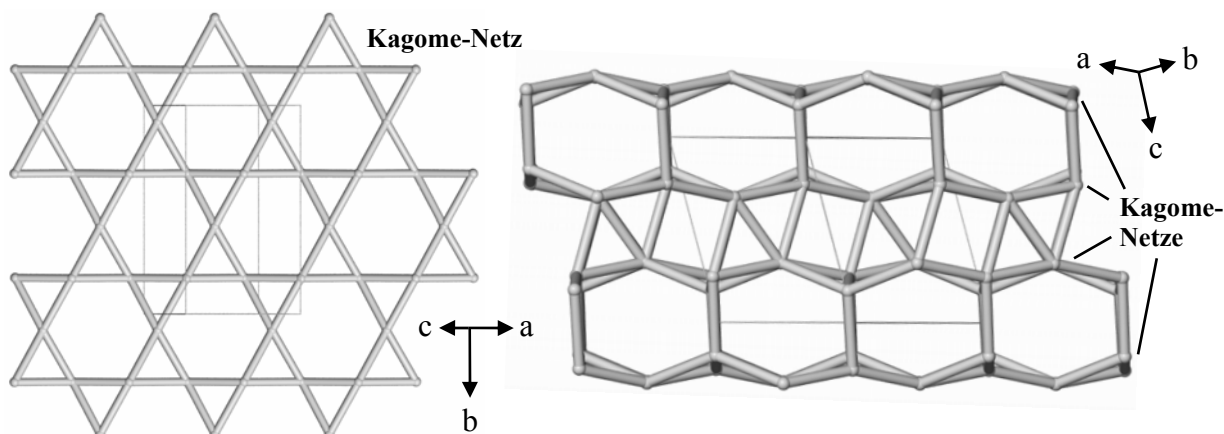
**Abb. 1-14:** Koordinationssphäre der Samarium-Atome in  ${}^3_2[\text{Sm}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2]\cdot 2\text{ImH}$  (**3**). Die Atome sind als Schwingungsellipsoide der thermischen Auslenkungsparameter mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Auf die Beschriftung der H-Atome wurde aus Übersichtsgründen verzichtet. Symmetrioperationen: i:  $0,5+x, -0,5+y, z$ ; ii:  $-1+x, y, z$ ; iii:  $-0,5+x, 0,5-y, 0,5+z$ ; iv:  $x, 1-y, 0,5+z$ ; v:  $0,5+x, 0,5+y, z$ .

Die drei unterschiedlichen Koordinationspolyeder sind untereinander über  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -verbrückende Imidazolat-Anionen zu Dreiringen (pseudo)-eckenverknüpft (Abb. 1-14). Diese sind ihrerseits allseitig über gemeinsame Sm-Atome zu einem dreidimensionalen Netzwerk eckenverknüpft (Abb. 1-15). In der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C2/c$  würde entlang der kristallographischen  $b$ -Achse unter anderem durch den Punkt  $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{4}]$  eine zweizählige Achse verlaufen. In der vorliegenden Struktur wird diese zweizählige Achse durch die unterschiedliche Form der Siebenfach-Polyeder verhindert. In Abbildung 1-15 sind eine pentagonale Bypyramide und ein einfachüberkapptes trigonales Prisma blau umrandet. Zwischen diesen Polyedern verschiedener Geometrie würde die beschriebene zweizählige Achse entlang

der kristallographischen  $b$ -Achse verlaufen. Ferner wird die Nicht-Zentrosymmetrie durch einen Flack- $x$ -Parameter von  $-0,009(13)$  und durch eine Überprüfung auf höhere Symmetrie mit dem Programm PLATON V1.07<sup>[91]</sup> bestätigt.



**Abb. 1-15:** Kristallstruktur von  ${}^3_6[\text{Sm}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2]\cdot 2\text{ImH}$  (**3**) entlang  $[001]$  als Polyederdarstellung (links) und die drei verschiedenen Koordinationspolyeder (rechts). Die Sm-Atome sind grau, die N-Atome grün und die C-Atome blau eingefärbt. Die mit Imidazol besetzten Kanäle sind exemplarisch rot markiert. Eine in der Raumgruppe  $C2/c$  vorliegende zweizählige Achse wird hier durch die unterschiedlichen Koordinationsgeometrien der Siebenfach-Polyeder (blau, pentagonale Bipyramide und einfachüberkapptes trigonales Prisma) verhindert, und damit auch die Zentrosymmetrie. Auf die Darstellung der H-Atome wurde der Übersicht halber verzichtet.



**Abb. 1-16:** Gewelltes Kagome-Netz (3,4-Netz, links) aus der Struktur von **3** und die Verknüpfung einzelner Netze senkrecht dazu über Dreiringe. Für die 3D-Gesamttopologie ergibt sich daraus ein 3,6-Netzwerk. Jede Kugel repräsentiert ein RE-Atom und jede Verbindungslinie zwischen diesen einen verbrückenden Liganden. Alle übrigen Liganden oder Intercalationen werden in einer Topologiebetrachtung generell nicht berücksichtigt.

Topologisch betrachtet liegen in der *a,b*-Ebene gewellte Kagome-Netze (3,4-Netz) vor, die untereinander entlang der kristallographischen *c*-Achse wiederum über Dreiringe verknüpft werden. Die Hälfte der so verknüpfenden Dreiringe zeigt dabei mit ihren Flächen entlang [110], die andere Hälfte senkrecht dazu entlang [-110] (Abb. 1-16). Für die dreidimensionale Topologie resultiert aus dieser Anordnung ein 3,6-Netzwerk, d.h. eine Struktur, die aus Dreiringen aufgebaut ist und in der jedes Sm-Atom die Konnektivität 6 aufweist.

Das auf diese Weise aufgebaute MOF verfügt über unendlich ausgedehnte Kanäle entlang der kristallographischen *c*-Achse, in die pro Formeleinheit zwei Imidazol-Moleküle aus der Schmelze intercaliert sind (Verhältnis Sm zu Intercalation = 3 : 2). Wie in  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (RE = Ce (**1**), Nd (**2**), Kap. 1.2.3) bilden die eingelagerten Imidazol-Moleküle Wasserstoffbrückenbindungen untereinander und zu den Liganden des Netzwerks aus. Eine Berechnung des Volumens der Kanäle mit dem Programm PLATON V1.07<sup>[91]</sup> auf Basis von Molekülgrößen wie Wasser oder Toluol nach theoretischer Entfernung der Einlagerungen ergab 21,1 % des Gesamtvolumens. DTA/TG-Untersuchungen von  ${}^3_{\infty}[\text{Sm}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2]\cdot 2\text{ImH}$  (**3**, Kap. 1.6) deuten darauf hin, dass die Intercalationen thermisch wie in **1** und **2** ohne Verlust der beschriebenen Netzwerkstruktur entfernt werden können. Die kritischen Porenfenster der Kanäle weisen Durchmesser von 509 - 682 pm für Sorptionsprozesse von Atomen oder kleinen Molekülen auf (bezogen auf van-der-Waals-Abstände).

Die Sm-N-Abstände in  ${}^3_{\infty}[\text{Sm}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2]\cdot 2\text{ImH}$  (**3**) reichen für die Sm-Atome mit CN 7 von 246,2(7) bis 263,8(8) pm und liegen für die mit CN 6 entsprechend der kleineren Koordinationszahl bei geringeren Werten von 242,6(12) bis 247,9(10) pm (Tab. 1-5). All diese Abstände befinden sich damit im Bereich der Sm-N-Abstände im trivalenten ionischen Pyridylbenzimidazol-Komplex  $[\text{Sm}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2][\text{Sm}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2]$ .<sup>[38]</sup> Die Länge der amidischen Sm-Imidazol-Bindungen besitzen dabei entsprechend ihres höheren Coulomb-Anteils geringere Werte (242,6(12) - 253,9(10) pm) als die aminischen Sm-Imidazol-Bindungen (258,5(7), 263,8(8) pm). Zwar weist der monomere, ebenfalls trivalente Komplex  $[\text{Sm}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2]\cdot 8/3\text{Phpip}$ <sup>[99]</sup> deutlich kürzere Sm-N-Bindungen als **3** auf, jedoch kann als Erklärung die kleinere Koordinationszahl CN 5 genannt werden. Schließlich kann aus chemischen Plausibilitätsbetrachtungen eine Divalenz der Sm-Kationen in **3** aufgrund der Sechsfach-Koordination von  $\mu_2$ -verbrückenden Liganden ausgeschlossen werden. Da Imidazol-Liganden aufgrund des aminischen Protons nicht verbrücken können, muss es sich um Imidazol-Anionen handeln. Daraus ergibt sich die dreiwertige Valenz. Ferner wird diese Argumentation durch einen Vergleich der Sm-N-Abstände in **3** und im gemischtvalenten Ko-

ordinationspolymer  ${}^1_{\infty}[\text{Sm}(\text{Cbz})_5]$  gestützt.<sup>[44]</sup> Während die Sm<sup>III</sup>-N-Abstände im Bereich derer in **3** liegen, weisen die Sm<sup>II</sup>-N-Abstände mit 272 - 282 pm deutlich größere Werte auf.

**Tab. 1-5:** Ausgewählte Abstände / pm und Winkel / ° zwischen Atomen von  ${}^3_{\infty}[\text{Sm}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2] \cdot 2\text{ImH}$  (**3**). Standardabweichungen in Klammern.

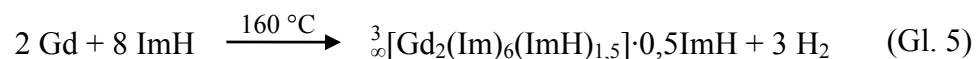
Atom 1 - 2	Abstand / pm	Atome 1 - 2 - 3	Winkel / °	Atome 1 - 2 - 3	Winkel / °
Sm1 - N1	249,6(7)	N1 - Sm1 - N3	152,2(2)	N6 <sup>ii</sup> - Sm2 - N2	178,2(2)
Sm1 - N3	250,8(7)	N1 - Sm1 - N7	74,6(3)	N6 <sup>ii</sup> - Sm2 - N4 <sup>iii</sup>	96,1(2)
Sm1 - N5	249,5(7)	N1 - Sm1 - N9	116,2(3)	N6 <sup>ii</sup> - Sm2 - N13	87,5(3)
Sm1 - N7	249,8(9)	N1 - Sm1 - N11	78,7(2)	N6 <sup>ii</sup> - Sm2 - N15	83,7(3)
Sm1 - N9	252,4(10)	N1 - Sm1 - N20 <sup>i</sup>	76,5(3)	N6 <sup>ii</sup> - Sm2 - N17	96,0(3)
Sm1 - N11	258,5(7)	N3 - Sm1 - N9	77,0(3)	N6 <sup>ii</sup> - Sm2 - N22 <sup>iv</sup>	88,4(3)
Sm1 - N20 <sup>i</sup>	252,0(10)	N3 - Sm1 - N11	80,9(2)	N13 - Sm2 - N4 <sup>iii</sup>	146,8(3)
Sm2 - N2	248,4(7)	N3 - Sm1 - N20 <sup>i</sup>	81,7(3)	N13 - Sm2 - N15	136,9(4)
Sm2 - N4 <sup>iii</sup>	250,2(7)	N5 - Sm1 - N1	109,1(2)	N13 - Sm2 - N17	67,4(3)
Sm2 - N6 <sup>ii</sup>	246,2(7)	N5 - Sm1 - N3	83,8(2)	N13 - Sm2 - N22 <sup>iv</sup>	72,3(3)
Sm2 - N13	248,1(10)	N5 - Sm1 - N7	76,4(3)	N15 - Sm2 - N17	71,6(3)
Sm2 - N15	251,3(10)	N5 - Sm1 - N9	115,2(3)	N15 - Sm2 - N22 <sup>iv</sup>	149,0(3)
Sm2 - N17	263,8(8)	N5 - Sm1 - N11	157,5(2)	N22 <sup>iv</sup> - Sm2 - N17	139,2(3)
Sm2 - N22 <sup>iv</sup>	253,9(10)	N5 - Sm1 - N20 <sup>i</sup>	80,5(3)	N10 <sup>iv</sup> - Sm3 - N8	86,6(4)
Sm3 - N8	247,9(10)	N7 - Sm1 - N3	133,1(3)	N10 <sup>iv</sup> - Sm3 - N14	91,1(3)
Sm3 - N10 <sup>iv</sup>	246,2(10)	N7 - Sm1 - N9	74,0(3)	N14 - Sm3 - N8	92,6(3)
Sm3 - N14	245,3(9)	N7 - Sm1 - N11	126,0(3)	N16 <sup>v</sup> - Sm3 - N8	92,9(4)
Sm3 - N16 <sup>v</sup>	244,7(10)	N7 - Sm1 - N20 <sup>i</sup>	134,3(4)	N16 <sup>v</sup> - Sm3 - N10 <sup>iv</sup>	93,5(4)
Sm3 - N19	244,1(9)	N9 - Sm1 - N11	77,3(3)	N16 <sup>v</sup> - Sm3 - N14	173,1(3)
Sm3 - N21	242,6(12)	N20 <sup>i</sup> - Sm1 - N9	151,6(3)	N16 <sup>v</sup> - Sm3 - N19	87,8(2)
		N20 <sup>i</sup> - Sm1 - N11	81,0(3)	N19 - Sm3 - N8	172,0(4)
C - N (Bereich)	129,0(14)	N2 - Sm2 - N4 <sup>iii</sup>	85,5(2)	N19 - Sm3 - N10 <sup>iv</sup>	85,4(4)
	bis	N2 - Sm2 - N13	91,7(3)	N19 - Sm3 - N14	87,4(4)
	140,1(16)	N2 - Sm2 - N15	95,8(3)	N21 - Sm3 - N8	98,3(3)
		N2 - Sm2 - N17	82,2(3)	N21 - Sm3 - N10 <sup>iv</sup>	175,1(3)
C - C (Bereich)	129,1(14)	N2 - Sm2 - N22 <sup>iv</sup>	92,9(3)	N21 - Sm3 - N14	88,4(4)
	bis	N4 <sup>iii</sup> - Sm2 - N15	76,3(3)	N21 - Sm3 - N16 <sup>v</sup>	86,6(3)
	138,7(13)	N4 <sup>iii</sup> - Sm2 - N17	144,1(2)	N21 - Sm3 - N19	89,7(3)
		N4 <sup>iii</sup> - Sm2 - N22 <sup>iv</sup>	74,9(3)		

Symmetrieoperationen: i: 0,5+x, -0,5+y, z; ii: -1+x, y, z; iii: -0,5+x, 0,5-y, 0,5+z; iv: x, 1-y, 0,5+z; v: 0,5+x, 0,5+y, z.

## 1.4 Synthese und Charakterisierung von ${}^3_{}[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5\text{ImH}$ (4)

### 1.4.1 Experimentelles

Gadolinium-Metall (1 mmol, 157 mg) wurde zusammen mit Imidazol (3 mmol, 204 mg) und einer katalytischen Menge Quecksilber (0,02 - 0,05 mmol, 4 - 10 mg) in eine Duran®-Ampulle gefüllt und diese unter Vakuum abgeschmolzen (Kap. B 1.3.1). Das Reaktionsgemenge wurde in einem Korund-Röhrenofen innerhalb von 27 h auf 160 °C erhitzt, 336 h bei dieser Temperatur gehalten, innerhalb von 400 h auf 80 °C und in weiteren 10 h auf RT abgekühlt (Gl. 5). Überschüssiges Imidazol wurde im Anschluss in einer Zweikammerampulle aus Duran® entsprechend Kap. B 1.3.2 bei 140 °C vom Produkt abgetrennt.  ${}^3_{}[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5\text{ImH}$  (4) wurde in Form farbloser, rautenförmiger, plättchenförmiger Kristalle erhalten (Abb. 1-17).



mit: ImH = Imidazol

$\text{Im}^-$  = Imidazolat-Anion

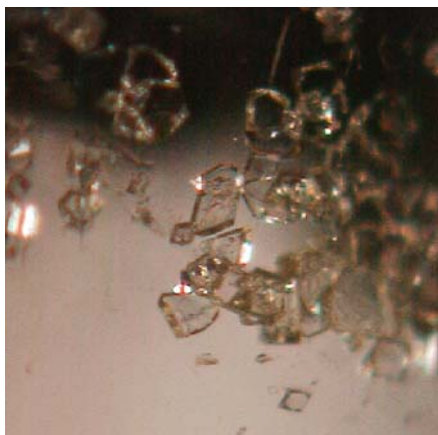
**Ausbeute (ImH):** 270 mg (84 %). Dieser Wert ist durch eine Nebenphase verfälscht (siehe Kap. 1.4.2).

**CHN-Analyse:**  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_{16}\text{Gd}$ ,  $M = 853,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , gefunden: (C 14,64, H 2,14, N 11,31) %, berechnet: (C 33,79, H 3,07, N 26,27) %.

**MIR (KBr):** (3233 s, 3116 s, 3037 msh, 2917 m, 2835 m, 2695 m, 2610 m, 1527 m, 1481 m, 1455 m, 1324 m, 1256 m, 1146 m, 1062 vs, 933 s, 908 w, 838 s, 751 s, 664 vs, 616 m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FIR (PE):** (194 w, 135 m, 122 m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EDX-Analyse:** (Gd 10,77, O 59,58, N 28,39) Atom %, Erwartungswert (Gd): 11,11 Atom %. Das Auftreten von Sauerstoff ist auf einsetzende Hydrolyse durch Luftkontakt der Proben während der Überführungen in Sputtergerät und Elektronenmikroskop zurückzuführen.



**Abb. 1-17:** Mikroskopische Aufnahme farbloser, rautenförmiger Kristalle von  ${}^3_{}[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5\text{ImH}$  (**4**) in verwachsener und isolierter Form.

#### 1.4.2 Röntgenographische Charakterisierung

Für die Einkristallstrukturanalyse von  ${}^3_{}[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5\text{ImH}$  (**4**) wurde ein Kristall mit den Abmessungen  $0,2 \cdot 0,2 \cdot 0,1 \text{ mm}^3$  ausgewählt. Die Datensammlung wurde auf einem Einkristalldiffraktometer IPDS-I (Fa. STOE & Cie GmbH) bei 140 K durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS-97)<sup>[72,73]</sup> im monoklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C2/c$ , die Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL-97)<sup>[73,74]</sup> für alle unabhängigen Reflexe gegen  $|F^2|$ . Die an C- und N-Atome gebundenen Wasserstoffatome wurden in geometrisch vorgegebenen Positionen entsprechend dem 1,2-fachen isotropen Auslenkungsparameter der benachbarten C/N-Atome (AFIX43) berechnet. Die Kohlenstoffatome C14 und C15 und die entsprechenden, an die C-Atome gebundenen H-Atome wurden unter Hinzunahme zweier zusätzlicher freier Variablen als Fehlordnung verfeinert. Diese Atome sind Teil eines  $\mu_2$ -verbrückenden Imidazolat-Anions. Als Ergebnis der Verfeinerung zeigt sich anhand der Besetzungsfaktoren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung C14 zu C14A, bzw. C15 zu C15A von ca. 60 zu 40 %. Die Integrität von Symmetrie und Kristallsystem wurde mit Hilfe des Programms PLATON V1.07<sup>[91]</sup> gesondert überprüft. Die wichtigsten Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 1-6 zusammengefasst. Die Lageparameter sowie äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Atome sind im Anhang (Kap. E 4) in Tabelle 4-1, die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 4-2 aufgelistet.



**Tab. 1-6:** Ausgewählte kristallographische Daten von  ${}^3_{}[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5\text{ImH}$  (4).

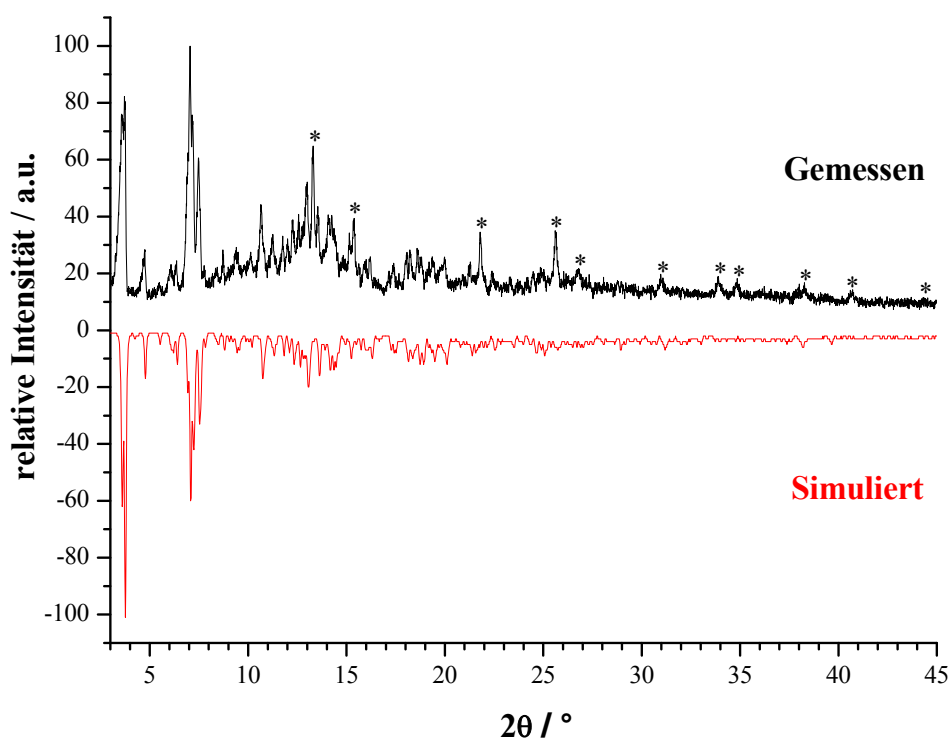
Summenformel	$\text{C}_{24} \text{H}_{26} \text{N}_{16} \text{Gd}_2$
Gitterparameter / pm	$a = 2351,8(5)$ $b = 1329,7(3)$ $c = 2258,1(5)$
Winkel / °	$\beta = 106,7(1)$
Zellvolumen / $10^6 \cdot \text{pm}^3$	6762(2)
Z	8
Meßtemperatur / K	140(2)
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	853,11
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo- $\text{K}_\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07$ pm)
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System I
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $C2/c$ (15)
Dichte (berechnet) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,672
Absorptionskoeffizient, $\mu$ / $\text{cm}^{-1}$	39,3
F(000)	3264
Scan-Modus	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$ , $\varphi = 0^\circ$ , $\Delta\omega = 0,9$
Messbereich / °	$5,54 \leq 2\theta \leq 60,54$
Indexbereich	$-33 \leq h \leq 33$ $-16 \leq k \leq 18$ $-31 \leq l \leq 27$
Anzahl der Bilder	200
Detektorabstand / mm; Belichtungszeit / min	50; 16
Zahl der gemessenen Reflexe	34661
Zahl der unabhängigen Reflexe; $R(\text{int})$	9855; 0,0570
Absorptionskorrektur	numerisch
Strukturlösung	SHELXS-97, <sup>[72,73]</sup> direkte Methoden
Verfeinerung*	SHELXL-97 <sup>[73,74]</sup>
Zahl verfeinerter Parameter; Verhältnis Reflexe / Parameter	406; 17
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ ; n	$R1 = 0,0393$ , $wR2 = 0,0825$ ; 7077
Gütefaktoren für alle n unabhängigen Reflexe; n	$R1 = 0,0652$ , $wR2 = 0,0888$ ; 9855
Max. / min. Restelektronendichte / $\text{e}/(10^6 \cdot \text{pm}^3)$	1,64 / -1,27

$F_o$  und  $F_c$  entsprechen den beobachteten und berechneten Struktur Faktoren.

Es gilt:  $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ,  $wR2 = [ \sum w ( |F_o|^2 - |F_c|^2 )^2 / \sum w ( |F_o|^2 )^2 ]^{1/2}$ .

\* Die Lagen der an C- und N-Atomen gebundenen H-Atome wurden geometrisch berechnet.

Die Bulk-Substanz von **4** wurde gesondert mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie auf Identität und Reinheit überprüft (Mo-K $\alpha_1$ ,  $\lambda = 70,93$  pm). In Abbildung 1-18 sind das gemessene und ein aus Einkristalldaten von **4** simuliertes Diffraktogramm gegenübergestellt. Diese stimmen in den Reflexlagen überein. Neben den Reflexen von **4** werden in erheblichem Maße zusätzliche Reflexe beobachtet, die auf die Anwesenheit einer hydridischen Nebenphase deuten. Die Reflexe des Hydrids GdH<sub>2</sub> zeigen in ihren Positionen und Intensitäten gute Übereinstimmung (zur Erklärung der möglichen Bildung von Hydriden vgl. Kap. 1.2.2).

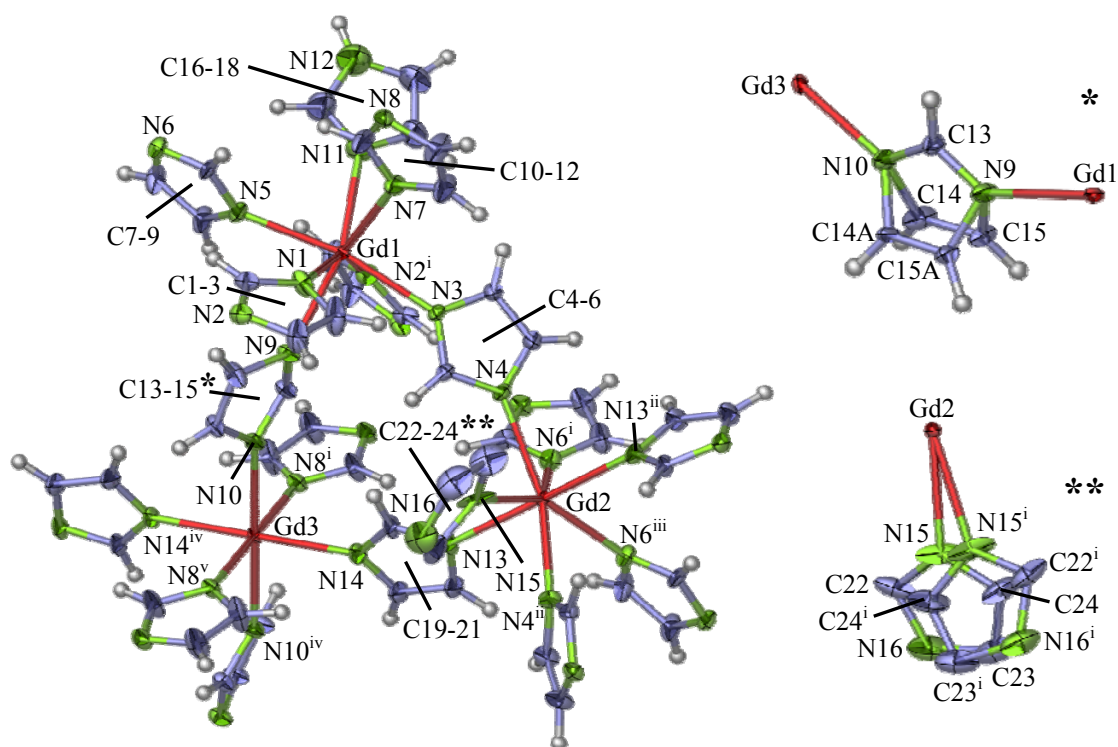


**Abb. 1-18:** Pulverdiffraktogramm der Bulk-Substanz von  ${}^3[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5\text{ImH}$  (**4**) (oben) im Vergleich zum aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm von **4** (unten) (Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 70.93$  pm). Die Sterne markieren die Reflexlagen der möglichen Nebenphase GdH<sub>2</sub>.

### 1.4.3 Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur

${}^3[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5\text{ImH}$  (**4**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C2/c$ . Zwei der drei kristallographisch unabhängigen Gd-Atome besitzen die Koordinationszahl CN 7 und sind verzerrt pentagonal-bipyramidisch von N-Atomen umgeben, wobei sich eines der beiden Gd-Atome (Gd1) auf einer allgemeinen Lage

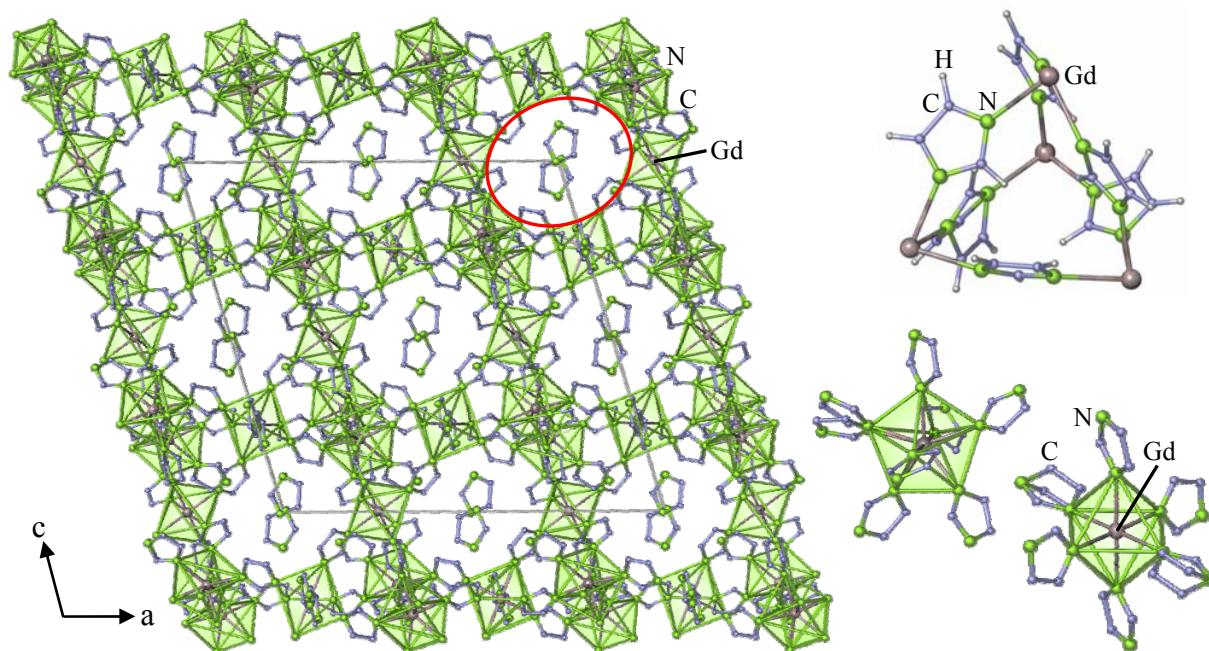
und eines (Gd2) auf einer speziellen Lage befindet (zweizählige Drehachse). Das dritte kristallographisch unabhängige Gd-Atom (Gd3) besitzt die Koordinationszahl CN 6, ist oktaedrisch von N-Atomen umgeben und befindet sich ebenfalls auf einer speziellen Lage (c-Gleitspiegelebene). Daraus ergibt sich ein Verhältnis von pentagonal-bipyramidalen zu oktaedrischen Koordinationspolyedern von 3 : 1. Sechs Ecken der Siebenfach-Polyeder sind von jeweils  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -verbrückenden Imidazolat-Anionen und eine Ecke von einem endständigen Imidazol-Molekül besetzt. Die Ecken des oktaedrisch umgebenen Gd-Atoms sind alle von  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -verbrückenden Imidazolat-Anionen besetzt. Abbildung 1-19 zeigt die beschriebenen Gd(Im)<sub>6/2</sub>(ImH)- und Gd(Im)<sub>6/2</sub>-Polyeder, sowie die aus Übersichtsgründen separat gezeichneten fehlgeordneten Ringe in der Darstellung der Atome als Schwingungsellipsoide der thermischen Auslenkungsparameter. Einer der Brücken-Liganden und das an Gd2 koordinierende Imidazol-Molekül sind fehlgeordnet. Während das Imidazolat-Anion unter Hinzunahme zweier zusätzlicher freier Variablen als Fehlordnung verfeinert wurde (Kap. 1.4.2), wird der Neutral-Ligand durch die zweizählige Drehachse entlang der kristallographischen *b*-Achse



**Abb. 1-19:** Koordinationspolyeder der Gd-Atome in  $3[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5\text{ImH}$  (**4**, links). Der besseren Übersicht halber wurde nur eine Stellung der fehlgeordneten Ringe eingezeichnet. Jeweils beide Stellungen sind rechts separat abgebildet. Die Atome sind als Schwingungsellipsoide der thermischen Auslenkungsparameter mit 30%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Auf die Beschriftung der H-Atome wurde aus Übersichtsgründen verzichtet. Symmetrieeoperationen: i: 0,5-x, 0,5+y, 0,5-z; ii: 1-x, y, 0,5-z; iii: 0,5+x, 0,5+y, z; iv: 0,5-x, 1,5-y, -z; v: x, 1-y, -0,5+z.

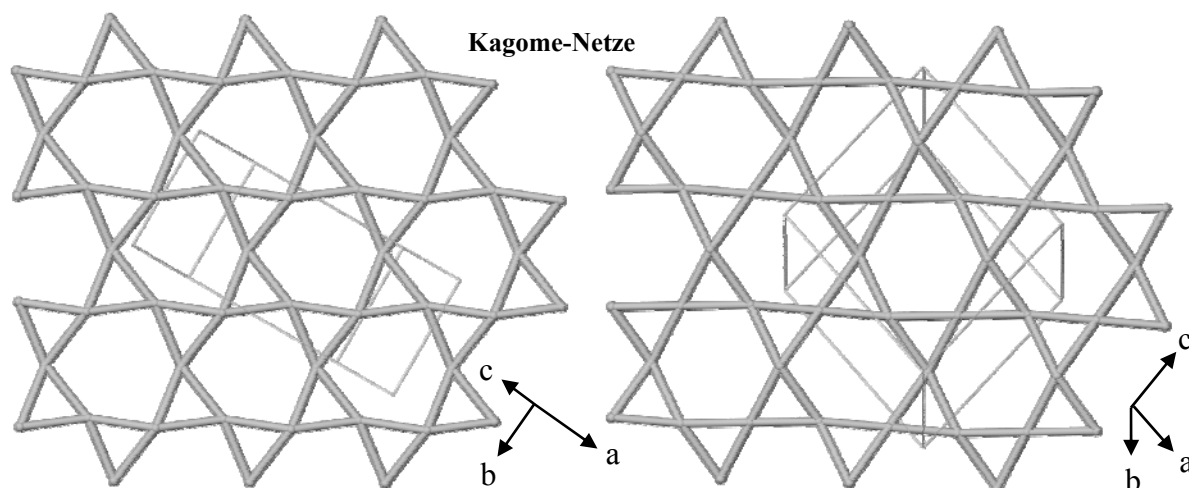
dupliziert und wurde daher nur halb besetzt (*s.o.f.* 0,5). Aufgrund der kurzen Abstände zwischen beiden Ringen und der daher auftretenden nicht realen Bindungen untereinander konnten keine H-Atome in geometrisch vorgegebenen Positionen an die entsprechenden C/N-Atome verfeinert werden. Dies würde formal eine Überschreitung der Edelgasregel bedeuten und ist unter SHELXL-97<sup>[73,74]</sup> nicht möglich. Der Atomabstand zwischen dem jeweiligen nicht koordinierenden N-Atom (N16 / N16<sup>i</sup>) des fehlgeordneten Imidazol-Liganden und einem N-Atom der jeweils benachbarten Imidazol-Intercalation weist einen Wert von 278(3) pm auf. Dieser deutet auf Wasserstoffbrücken hin und liefert eine mögliche Erklärung für die beschriebene Fehlordnung. Aufgrund der Möglichkeit Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei unterschiedlichen Imidazol-Intercalationen zu bilden wird keine der beiden Stellungen des Imidazol-Liganden bevorzugt.

Jedes Imidazolat-Anion koordiniert über einen  $\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1$ -Bindungsmodus zu je einem weiteren RE-Atom. Sechs Anionen verknüpfen vier Kationen derart, dass wie in  ${}^3[\text{RE}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (RE = Ce (**1**), Nd (**2**)) eine  $\text{P}_4\text{O}_6$ -artige Baueinheit resultiert (Abb. 1-20). Diese  $\text{Gd}_4(\text{Im})_6$ -„Tetraeder“ sind ebenfalls wie in **1** und **2** allseitig über gemeinsame Gd-Atome zu einem dreidimensionalen Netzwerk eckenverknüpft. Daraus ergibt sich für



**Abb. 1-20:** Kristallstruktur von  ${}^3[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}]\cdot 0,5\text{ImH}$  (**4**) entlang [010] in Polyederdarstellung (links). Die RE-Atome sind grau, die N-Atome grün und die C-Atome blau eingefärbt. Ein mit Imidazol besetzter Kanal ist exemplarisch rot markiert. Herausgezeichnetes  $\text{Gd}_4(\text{Im})_6$ -„Tetraeder“ (rechts oben) und beispielhaft eines der beiden kristallographisch unterschiedlichen pentagonal-bipyramidalen  $\text{Gd}(\text{Im})_{6/2}(\text{ImH})$ -Polyeder und das  $\text{Gd}(\text{Im})_{6/2}$ -Oktaeder (rechts unten). Auf die Darstellung der H-Atome wurde der Übersicht halber verzichtet.

${}^3[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5\text{ImH}$  (**4**) die gleiche Topologie wie für **1** und **2** (Kap. 1.2.3). Ausgehend von einem parallel zur  $a,b$ -Ebene stehenden Kagome-Netz (Abb. 1-21 links) sind die drei weiteren verschieden verzerrten 3,4-Netze in Winkeln von  $125^\circ$ ,  $123^\circ$  und  $107^\circ$  zu dieser unter Teilung gemeinsamer Konnektivitätspunkte angeordnet, woraus für die dreidimensionale Topologie ein 3,6-Netzwerk (kleinster Umlauf: 3, Konnektivität: 6) resultiert. Die Abweichung in den Winkeln der Anordnung der einzelnen Kagome-Netze zueinander (**1, 2**:  $126^\circ$ ,  $115^\circ$ ,  $112^\circ$ ) kann auf das gemeinsame Auftreten der Koordinationszahlen CN 6 und 7 in **4** zurückgeführt werden. Während in **1** und **2** das Netzwerk ausschließlich durch pentagonale Bipyramiden aufgebaut wird, fließen in **4** zu einem Viertel oktaedrische Koordinationspolyeder in den Strukturaufbau ein, d.h. ohne endständige Imidazol-Liganden.



**Abb. 1-21:** Zwei aus der 3-dimensionalen Topologie von **4** herausgezeichnete 3,4-Netze. Innerhalb der 3D-Gesamttopologie stehen drei solcher verschieden verzerrten 3,4-Netze (rechts) in Winkeln von  $125^\circ$ ,  $123^\circ$  und  $107^\circ$  zu einem parallel zur  $a,b$ -Ebene angeordneten zweidimensionalen 3,4-Netz (links) und bilden so schlussendlich ein dreidimensionales 3,6-Netzwerk aus. Jede Kugel repräsentiert ein Gd-Atom und jede Verbindungslinie zwischen diesen einen verbrückenden Liganden. Alle übrigen Liganden oder Intercalationen werden in einer Topologiebetrachtung generell nicht berücksichtigt.

Das auf diese Weise komplex aufgebaute MOF verfügt wie  ${}^3[\text{RE}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$  (RE = Ce (**1**), Nd (**2**), Kap. 1.2.3) über ein in alle Raumrichtungen unendlich ausgedehntes, gewundenes Kanalsystem ähnlich wie in Zeolithen. In diese Kanäle ist pro doppelter Formeleinheit ein Imidazol-Molekül aus der Schmelze intercaliert (Verhältnis Gd zu Intercalation = 4 : 1), welches ausschließlich Wasserstoffbrückenbindungen zu den Liganden des Netzwerks ausbildet. Eine Berechnung des Volumens der Kanäle mit dem Programm PLATON V1.07<sup>[91]</sup> auf Basis von Molekülgrößen wie Wasser oder Toluol nach theoretischer Entfernung der Einlage-

rungen und Berücksichtigung nur einer Stellung des fehlgeordneten Imidazolat-Anions ergab 24,9 % des Gesamtvolumens. DTA/TG-Untersuchungen von  ${}^3_{\infty}[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5\text{ImH}$  (**4**, Kap. 1.6) zeigen allerdings, dass die Intercalationen thermisch nicht wie in **1**, **2** und **3** ohne Verlust der beschriebenen Netzwerkstruktur entfernt werden können. Wie in  ${}^3_{\infty}[\text{Pr}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}^{[34]}$  können auch hier die thermisch induzierten Abgaben von eingelagertem und koordinierendem Imidazol auf der Temperaturskala nicht klar getrennt werden, so dass **4** bei 215 °C durch Abgabe von zwei Imidazol-Äquivalenten in eine Verbindung mit der Zusammensetzung  $\text{Gd}(\text{Im})_3$  übergeht.

Die Gd-N-Abstände in  ${}^3_{\infty}[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5\text{ImH}$  (**4**) reichen für die Gd-Atome mit CN 7 von 243,5(6) bis 253,1(8) pm und liegen für die mit CN 6 entsprechend der kleineren Koordinationszahl bei geringeren Werten von 241,6(5) bis 242,3(6) pm (Tab. 1-7). All diese Abstände befinden sich im Bereich der Gd-N-Abstände in  $[\text{Gd}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ ,<sup>[43]</sup> einem dimeren Dipyridylamid-Komplex, und den Pyridylbenzimidazolat-Verbindungen  $\text{NC}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2[\text{Gd}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$  und  $[\text{Gd}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_3(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)] \cdot \text{PhCN}$ .<sup>[39]</sup> Beispiele für röntgenographisch charakterisierte Gd-Imidazol(at)-Verbindungen waren zuvor nicht bekannt.<sup>[100]</sup>

**Tab. 1-7:** Ausgewählte Abstände / pm und Winkel / ° zwischen Atomen von  ${}^3_{\infty}[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5\text{ImH}$  (4). Standardabweichungen in Klammern.

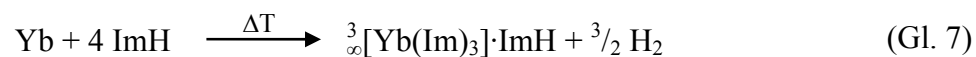
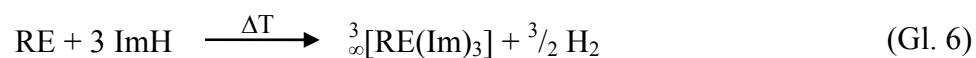
Atom 1 - 2	Abstand / pm	Atome 1 - 2 - 3	Winkel / °	Atome 1 - 2 - 3	Winkel / °
Gd1 - N1	246,1(6)	N1 - Gd1 - N11	133,2(3)	N6 <sup>i</sup> - Gd2 - N15 <sup>ii</sup>	142,4(6)
Gd1 - N2 <sup>i</sup>	245,5(6)	N1 - Gd1 - N7	73,6(2)	N6 <sup>iii</sup> - Gd2 - N4 <sup>ii</sup>	74,3(2)
Gd1 - N3	244,8(5)	N1 - Gd1 - N9	76,1(2)	N6 <sup>iii</sup> - Gd2 - N4	137,8(2)
Gd1 - N5	243,5(6)	N2 <sup>i</sup> - Gd1 - N1	152,3(2)	N6 <sup>iii</sup> - Gd2 - N6 <sup>i</sup>	72,1(3)
Gd1 - N7	249,1(7)	N2 <sup>i</sup> - Gd1 - N7	130,4(2)	N6 <sup>iii</sup> - Gd2 - N15	142,4(6)
Gd1 - N9	250,9(6)	N2 <sup>i</sup> - Gd1 - N9	76,9(2)	N6 <sup>iii</sup> - Gd2 - N15 <sup>ii</sup>	144,1(7)
Gd1 - N11	253,1(8)	N2 <sup>i</sup> - Gd1 - N11	73,5(2)	N13 - Gd2 - N4	95,2(2)
Gd2 - N4	247,8(6)	N3 - Gd1 - N1	91,5(2)	N13 - Gd2 - N4 <sup>ii</sup>	84,3(2)
Gd2 - N6 <sup>i</sup>	246,8(6)	N3 - Gd1 - N2 <sup>i</sup>	80,9(2)	N13 - Gd2 - N6 <sup>i</sup>	78,9(2)
Gd2 - N13	246,0(6)	N3 - Gd1 - N7	80,9(2)	N13 - Gd2 - N6 <sup>iii</sup>	102,5(2)
Gd2 - N15	250,7(13)	N3 - Gd1 - N9	86,9(2)	N13 - Gd2 - N13 <sup>ii</sup>	178,3(3)
Gd3 - N8 <sup>i</sup>	242,3(6)	N3 - Gd1 - N11	113,7(2)	N13 - Gd2 - N15	82,3(6)
Gd3 - N10	241,7(6)	N5 - Gd1 - N1	82,0(2)	N13 - Gd2 - N15 <sup>ii</sup>	96,0(6)
Gd3 - N14	241,6(5)	N5 - Gd1 - N2 <sup>i</sup>	100,6(2)	N13 <sup>ii</sup> - Gd2 - N4 <sup>ii</sup>	95,2(2)
		N5 - Gd1 - N3	168,7(2)	N13 <sup>ii</sup> - Gd2 - N15	96,0(6)
C - N (Bereich)	127,9(12)	N5 - Gd1 - N7	105,8(2)	N13 <sup>ii</sup> - Gd2 - N15 <sup>ii</sup>	82,3(6)
	bis	N5 - Gd1 - N9	82,6(2)	N13 <sup>ii</sup> - Gd2 - N4	84,3(2)
	143,8(13)	N5 - Gd1 - N11	77,3(3)	N13 <sup>ii</sup> - Gd2 - N6 <sup>i</sup>	102,5(2)
		N7 - Gd1 - N11	72,5(3)	N13 <sup>ii</sup> - Gd2 - N6 <sup>iii</sup>	78,9(2)
C - C (Bereich)	129,8(15)	N7 - Gd1 - N9	146,9(2)	N8 <sup>i</sup> - Gd3 - N8 <sup>v</sup>	180,0(3)
	bis	N9 - Gd1 - N11	140,1(2)	N10 - Gd3 - N8 <sup>i</sup>	88,4(2)
	137,0(10)	N4 - Gd2 - N4 <sup>ii</sup>	146,2(3)	N10 - Gd3 - N8 <sup>v</sup>	91,6(2)
		N4 - Gd2 - N15	77,3(5)	N10 - Gd3 - N10 <sup>iv</sup>	180,00(17)
		N4 - Gd2 - N15 <sup>ii</sup>	69,2(5)	N14 - Gd3 - N8 <sup>i</sup>	89,3(2)
		N4 <sup>ii</sup> - Gd2 - N15	69,2(5)	N14 - Gd3 - N8 <sup>v</sup>	90,7(2)
		N4 <sup>ii</sup> - Gd2 - N15 <sup>ii</sup>	77,3(5)	N14 - Gd3 - N10	92,7(2)
		N6 <sup>i</sup> - Gd2 - N4	74,3(2)	N14 - Gd3 - N10 <sup>iv</sup>	87,3(2)
		N6 <sup>i</sup> - Gd2 - N4 <sup>ii</sup>	137,8(2)	N14 <sup>iv</sup> - Gd3 - N8 <sup>i</sup>	90,7(2)
		N6 <sup>i</sup> - Gd2 - N15	144,1(7)	N14 <sup>iv</sup> - Gd3 - N14	180,0(3)

Symmetrieoperationen: i: 0,5-x, 0,5+y, 0,5-z; ii: 1-x, y, 0,5-z; iii: 0,5+x, 0,5+y, z; iv: 0,5-x, 1,5-y, -z; v: x, 1-y, -0,5+z; vi: 0,5-x, -0,5+y, 0,5-z; vii: -0,5+x, -0,5+y, z.

### 1.5 Synthese und Charakterisierung von ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3]$ (RE = Y (5), Dy - Tm (6 - 9), Lu (10)) und ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3]\cdot\text{ImH}$ (11)

#### 1.5.1 Experimentelles

Das jeweilige Selten-Erd-Metall (RE = Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; 0,33 mmol) wurde zusammen mit Imidazol (1 mmol, 68,1 mg) und einer katalytischen Menge Quecksilber (0,02 - 0,05 mmol, 4 - 10 mg) in eine Duran®-Ampulle gefüllt und diese unter Vakuum abgeschmolzen (Kap. B 1.3.1). Das jeweilige Reaktionsgemenge wurde in einem Korund-Röhrenofen einem Tabelle 1-8 zu entnehmenden Temperaturprogramm unterzogen. Überschüssiges Imidazol wurde im Anschluss in einer Zweikammerampulle aus Duran® entsprechend Kap. B 1.3.2 bei 140 °C vom jeweiligen Produkt abgetrennt. Alle gemäß Gleichung 6 und 7 gebildeten Produkte  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3]$  (RE = Y (5), Dy - Tm (6 - 9), Lu (10)), sowie  ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3]\cdot\text{ImH}$  (11) wurden in Form mikrokristalliner Pulver erhalten (Abb. 1-22). Bis auf die rosafarbene Erbium-Verbindung (8) sind alle Produkte farblos.



mit: ImH = Imidazol

$\text{Im}^-$  = Imidazolat-Anion

RE = Y, Dy, Ho, Er, Tm, Lu

**Tab. 1-8:** Einwaagen der RE-Metalle Y, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Yb und Temperaturprogramme ihrer Umsetzungen mit Imidazol zu den Produkten 5 - 11.

RE	m(RE) / mg	Heizrampe T / °C; Zeit / h		Haltezeit	Abkühlrampe T / °C; Zeit / h	
		1	2		1	2
Y	30	150; 25	-	336 h	80; 350	25; 11
Dy	54	145; 25	-	336 h	80; 325	25; 11
Ho	55	140; 23	-	336 h	80; 325	25; 11
Er	56	145; 25	-	336 h	80; 325	25; 11
Tm	56	145; 25	-	336 h	80; 325	25; 11
Lu	58	140; 8	160; 200	1 h	140; 200	25; 14
Yb	58	140; 8	160; 200	1 h	140; 200	25; 14



${}^3_{\infty}[\text{Y}(\text{Im})_3]$  (5)

**Ausbeute (Y):** 55 mg (57 %).

**CHN-Analyse:**  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6\text{Y}$ ,  $M = 290,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , gefunden: (C 37,12, H 4,21, N 28,72) %, berechnet: (C 37,26, H 3,13, N 28,97) %.

**MIR (KBr):** (3440 w, 3109 w, 3025 w, 2916 w, 2834 w, 2616 w, 1593 w, 1464 vs, 1324 w, 1309 m, 1255 m, 1230 s, 1138 s, 1109 msh, 1076 vs, 965 m, 941 vs, 858 m, 842 m, 760 s, 677 s, 662 msh, 621 w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FIR (PE):** (263 vs, 230 m, 160 m, 136 m, 129 m, 123 m, 116 m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EDX-Analyse:** (Y 16,77, O 65,44, N 14,80) Atom %, Erwartungswert (Y): 14,29 Atom %.

 ${}^3_{\infty}[\text{Dy}(\text{Im})_3]$  (6)

**Ausbeute (Dy):** 76 mg (64 %).

**CHN-Analyse:**  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6\text{Dy}$ ,  $M = 363,71 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , gefunden: (C 29,59, H 3,47, N 23,05) %, berechnet: (C 29,72, H 2,49, N 23,11) %.

**MIR (KBr):** (3134 w, 3107 m, 2710 w, 2558 w, 2475 w, 1689 m, 1617 msh, 1591 m, 1503 msh, 1462 vs, 1309 s, 1254 msh, 1229 vs, 1137 s, 1108 ssh, 1074 vs, 964 m, 940 vs, 856 s, 760 s, 751 s, 676 vs, 643 wsh)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FIR (PE):** (233 vs, 192 m, 147 m, 131 w, 126 w, 122 m, 118 vs)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EDX-Analyse:** (Dy 12,04, O 53,74, N 32,17) Atom %, Erwartungswert (Dy): 14,29 Atom %.

 ${}^3_{\infty}[\text{Ho}(\text{Im})_3]$  (7)

**Ausbeute (Ho):** 63 mg (52 %).

**CHN-Analyse:**  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6\text{Ho}$ ,  $M = 366,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , gefunden: (C 29,41, H 4,41, N 23,15) %, berechnet: (C 29,52, H 2,48, N 22,95) %.

**MIR (KBr):** (3134 w, 3108 w, 2559 w, 2476 w, 1689 w, 1591 m, 1504 msh, 1462 vs, 1309 s, 1254 msh, 1229 vs, 1138 s, 1109 ssh, 1074 vs, 964 m, 941 vs, 857 s, 760 s, 751 s, 676 vs, 643)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FIR (PE):** (235 vs, 196 s, 151 w, 141 w, 136 s, 128 wsh, 123 msh, 117 vs)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EDX-Analyse:** (Ho 15,94, O 54,97, N 21,35) Atom %, Erwartungswert (Ho): 14,29 Atom %.

${}^3_{\infty}[\text{Er}(\text{Im})_3]$  (8)

**Ausbeute (Er):** 68 mg (55 %).

**CHN-Analyse:**  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6\text{Er}$ ,  $M = 368,47 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , gefunden: (C 29,19, H 3,73, N 22,72) %, berechnet: (C 29,34, H 2,46, N 22,81) %.

**MIR (KBr):** (3438 vw, 3135 w, 3110 m, 2714 w, 2561 w, 2477 w, 1689 m, 1617 msh, 1593 m, 1490 msh, 1463 vs, 1309 s, 1255 ssh, 1230 vs, 1138 vs, 1109 ssh, 1074 vs, 965 m, 941 vs, 859 s, 841 ssh, 760 vs, 751 vs, 677 vs, 644 wsh, 552 w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FIR (PE):** (242 w, 139 m, 135 w, 131 w, 116 vs)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EDX-Analyse:** (Er 11,70, O 61,17, N 24,89) Atom %, Erwartungswert (Er): 14,29 Atom %.

 ${}^3_{\infty}[\text{Tm}(\text{Im})_3]$  (9)

**Ausbeute (Tm):** 86 mg (70 %).

**CHN-Analyse:**  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6\text{Tm}$ ,  $M = 370,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , gefunden: (C 28,98, H 4,39, N 22,75) %, berechnet: (C 29,20, H 2,45, N 22,71) %.

**MIR (KBr):** (3111 m, 2916 w, 2832 w, 2714 w, 2561 w, 2478 w, 1690 w, 1592 m, 1463 vs, 1324 wsh, 1309 s, 1256 msh, 1230 vs, 1139 s, 1109 ssh, 1075 vs, 965 m, 942 vs, 860 s, 760 s, 751 s, 677 vs, 621 w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FIR (PE):** (240 vs, 202 w, 157 w, 135 w, 128 m, 122 m, 116 m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EDX-Analyse:** (Tm 10,61, O 72,09, N 14,72) Atom %, Erwartungswert (Tm): 14,29 Atom %.

 ${}^3_{\infty}[\text{Lu}(\text{Im})_3]$  (10)

**Ausbeute (Lu):** 69 mg (55 %).

**CHN-Analyse:**  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6\text{Lu}$ ,  $M = 376,18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , gefunden: (C 28,59, H 2,96, N 22,10) %, berechnet: (C 28,74, H 2,41, N 22,34) %.

**MIR (KBr):** (3113 w, 2564 w, 2480 w, 1691 w, 1593 w, 1465 vs, 1310 s, 1257 msh, 1231 s, 1140 s, 1111 ssh, 1078 vs, 966 msh, 943 vs, 862 s, 760 s, 751 ssh, 678 vs)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EDX-Analyse:** (Lu 13,53, O 36,91, N 49,55) Atom %, Erwartungswert (Lu): 14,29 Atom %.

 ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3]\cdot\text{ImH}$  (11)

**Ausbeute (ImH):** 63 mg (57 %).

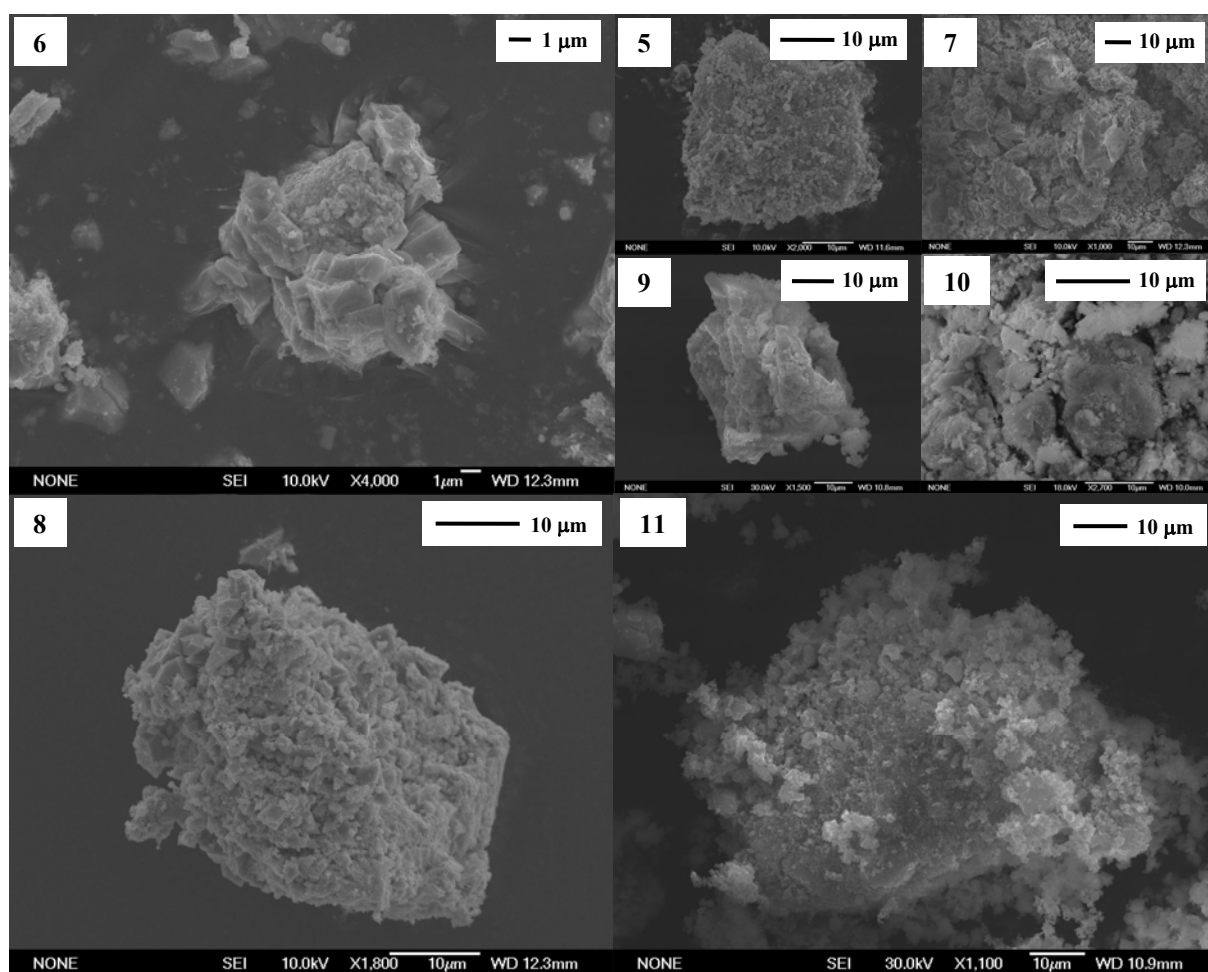
**CHN-Analyse:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_8\text{Yb}$ ,  $M = 442,33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , gefunden: (C 32,83, H 5,51, N 24,94) %, berechnet: (C 32,58, H 2,96, N 25,33) %.

**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)  $\text{cm}^{-1}$ .

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

**EDX-Analyse:** (Yb 9,04, O 38,37, N 51,22) Atom %, Erwartungswert (Yb): 14,29 Atom %.

Das Auftreten von Sauerstoff in den EDX-Analysen aller Verbindungen **5 - 11** ist auf einsetzende Hydrolyse durch Luftkontakt der Proben während der Überführungen in Sputtergerät und Elektronenmikroskop zurückzuführen (Diskussion bzgl. Differenz zwischen Erwartungs- und Messwerten siehe Kap. B 2.4). Die angegebenen Werte für die Ausbeuten von **5 - 10** sind durch eine nicht röntgenographisch charakterisierte Nebenphase (Kap. 1.5.2, 1.5.3 und Kap. E 5) und teilweise durch eine Nebenphase, die zu **11** isotyp ist, verfälscht (siehe Kap. 1.5.2). Die Ausbeute von **11** ist ihrerseits durch eine zu **5 - 10** isotype Nebenphase verfälscht (siehe ebenfalls Kap. 1.5.2 und 1.5.3).



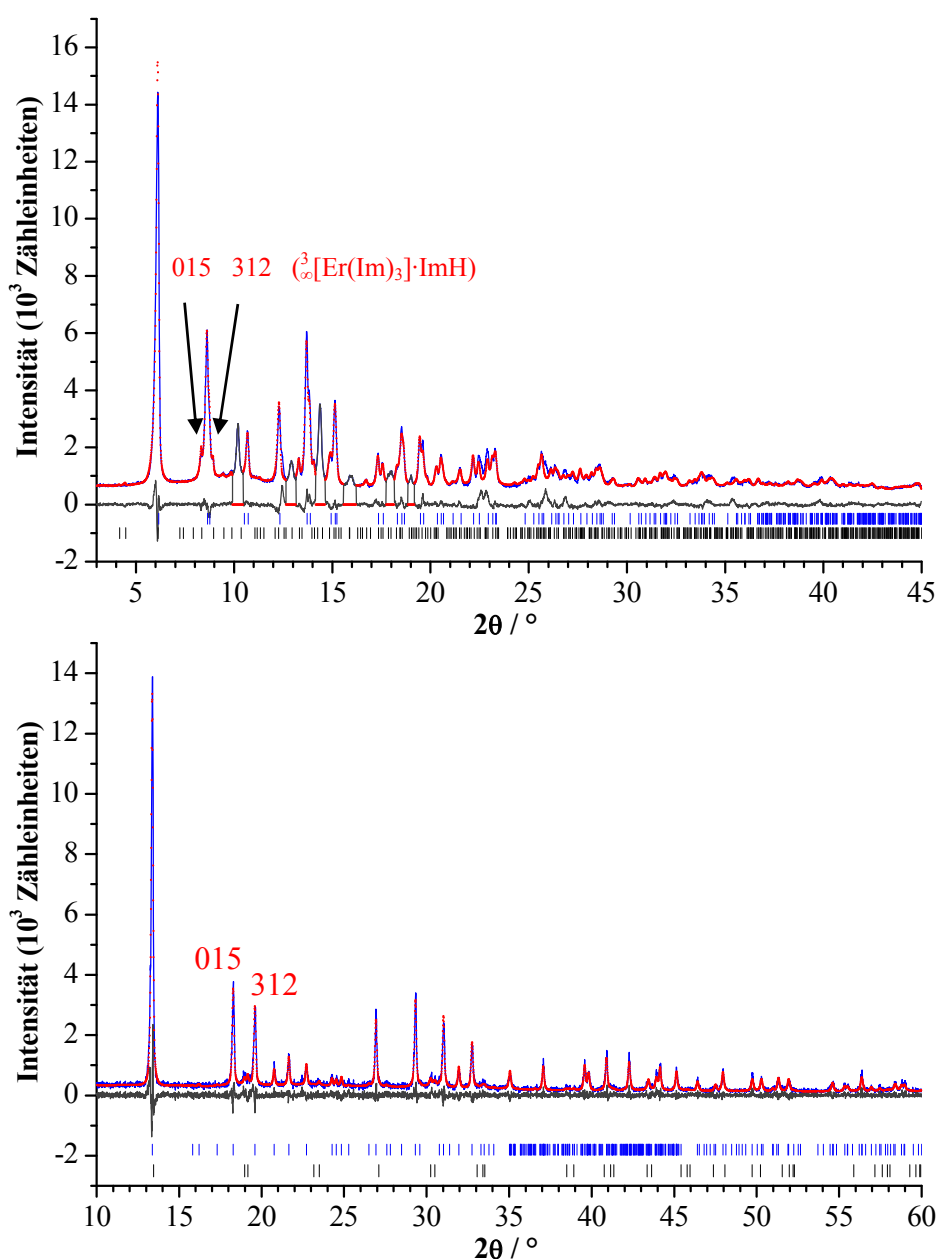
**Abb. 1-22:** Elektronenmikroskopische Aufnahme von  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3]$  (RE = Y (**5**), Dy - Tm (**6 - 9**), Lu (**10**)), sowie  ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3] \cdot \text{ImH}$  (**11**).

### 1.5.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die Verbindungen  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3]$  (RE = Y (**5**), Dy - Tm (**6 - 9**)) konnten nicht anhand von Einkristallen geeigneter Größe charakterisiert werden, sondern wurden mit einem Stadi P Pulverdiffraktometer (Mo-K $\alpha_1$ ,  $\lambda = 70,93$  pm; Fa. Stoe & Cie GmbH) in Debye-Scherrer-Geometrie untersucht.  ${}^3_{\infty}[\text{Lu}(\text{Im})_3]$  (**10**), sowie  ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3]\cdot\text{ImH}$  (**11**) wurden in einem (0,1 mm)-Kapillarröhrchen auf einem äquivalenten Pulverdiffraktometer in gleicher Geometrie mit Hilfe von Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 154,05$  pm) analysiert. Im Falle von  ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3]\cdot\text{ImH}$  (**11**) gelang unter Verwendung von *charge-flipping*-Methoden<sup>[80]</sup> eine Strukturlösung aus den so erhaltenen Pulverdaten, welche im Anschluss als Startmodell für die Rietveldverfeinerung diente. Für die Rietveldverfeinerungen von **5 - 10** wurde vom Strukturmodell von  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  ausgegangen.<sup>[21]</sup> Aufgrund eindeutiger Hinweise aus DTA/TG-Messungen (Kap. 1.6) auf Abwesenheit intercalierten Ammoniaks in **5 - 10** wurde dessen Lage für die Erstellung des Startmodells manuell entfernt. Zur Strukturverfeinerung von **5 - 11** mit Hilfe von Rietveldmethoden wurde das Programm TOPAS-Academic V4.1<sup>[79]</sup> verwendet. Die Abstände und Winkel innerhalb der Imidazolat-Anionen wurden durch *rigid body constraints* auf aus  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  bekannte, konstante Werte gesetzt und fixiert. Diese Herangehensweise kann aufgrund der sp<sup>2</sup>-Hybridisierung der C- und N-Atome des aromatischen Heterozyklus und die damit vorgegebenen Winkel rechtfertigt werden. Auch eine Abweichung der C-C- und C-N-Abstände innerhalb des Ringes zu ihren entsprechenden Pendants in  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]\cdot\text{NH}_3$  ist aufgrund der identischen Elektronegativitäten der Schweratome Y und Tb - Lu (EN = 1,1) nicht zu erwarten. Eine solche Fixierung der Liganden erleichtert die Strukturverfeinerung durch die Herabsetzung der Freiheitsgrade auf lediglich drei translations- und drei winkelabhängige Gesamtfreiheitsgrade für alle Atomlagen eines jeweiligen Imidazolat-Anions. Abbildung 1-23 zeigt exemplarisch für die Verbindungen **5 - 10** das beobachtete und berechnete Pulverdiffraktogramm sowie die Differenzkurve der Rietveldverfeinerung von  ${}^3_{\infty}[\text{Er}(\text{Im})_3]$  (**8**) und entsprechende Diffraktogramme und die Differenzkurve der Verfeinerung von  ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3]\cdot\text{ImH}$  (**11**). Die Diffraktogramme der übrigen Verbindungen, sowie zugehörige Mess- und Verfeinerungsdaten von **5 - 10** sind in den Abbildungen 5-1 bis 5-3 und der Tabelle 5-1 im Anhang (Kap. E 5) zu finden.

In den Pulverdiffraktogrammen der Verbindungen  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3]$  (RE = Y (**5**), Dy - Tm (**6 - 9**), Lu (**10**)) tauchen jeweils Reflexe einer unidentifizierten Nebenphase auf, die im Diffraktogramm von  ${}^3_{\infty}[\text{Y}(\text{Im})_3]$  (**5**) ihr Maximum erreichen (siehe hierzu auch DTA/TG-Messung in Abb. 1-28 und zugehörige Diskussion). Diese Reflexe wurden bei der Verfeine-

rung soweit möglich ausgeschlossen (siehe Differenzkurve in Abb. 1-23,  $2\theta = 10,2, 12,9, 14,4, 15,9, 18,0, 19,0^\circ$ ). Darüber hinaus können in den Diffraktogrammen von  ${}^3_{}[\text{Y}(\text{Im})_3]$  (**5**),  ${}^3_{}[\text{Ho}(\text{Im})_3]$  (**7**),  ${}^3_{}[\text{Er}(\text{Im})_3]$  (**8**) und  ${}^3_{}[\text{Lu}(\text{Im})_3]$  (**10**) jeweils Nebenphasenreflexe einer Y/Ho/Er/Lu-Verbindung beobachtet werden, die zu  ${}^3_{}[\text{Yb}(\text{Im})_3]\cdot\text{ImH}$  (**11**) isotyp ist (siehe 015- und 312-Reflex von **11** in Abb. 1-23). Aufgrund des schlechten Signal/Rausch-



**Abb. 1-23:** Beobachtete (blau) und berechnete Pulverdiffraktogramme (rot) sowie Differenzkurven der Rietveldverfeinerungen (schwarz) von  ${}^3_{}[\text{Er}(\text{Im})_3]$  (**8**) (oben, Mo- $K\alpha_1$ ,  $\lambda = 70,93$  pm) und  ${}^3_{}[\text{Yb}(\text{Im})_3]\cdot\text{ImH}$  (**11**) (unten, Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 154,05$  pm). Die vertikalen Linien kennzeichnen Reflexpositionen der Verbindungen (blau) sowie im Falle von **8** Nebenphasenreflexe von einer zu **11** isotypen Er-Verbindung und umgekehrt im Falle von **11** Nebenphasenreflexe einer zu **5 - 10** isotypen Yb-Verbindung (schwarz). Im Diffraktogramm von **8** sind die isolierbaren Reflexe einer nicht röntgenographisch charakterisierten Nebenphase ausgeschnitten.

Verhältnis dieser Nebenphase in den Diffraktogrammen von  ${}^3_{\infty}[\text{Y}(\text{Im})_3]$  (**5**) und  ${}^3_{\infty}[\text{Lu}(\text{Im})_3]$  (**10**) konnte diese lediglich bei den Verfeinerungen von  ${}^3_{\infty}[\text{Ho}(\text{Im})_3]$  (**7**) und  ${}^3_{\infty}[\text{Er}(\text{Im})_3]$  (**8**) mit einbezogen werden. Das Phasenverhältnis von  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3]$  (RE = Ho (**7**), Er (**8**)) zu der zu **11** jeweils isotypen Verbindung liegt im Falle des Systems Holmium/Imidazol(at) bei 85 zu 15 Massen-% und im Falle des Systems Erbium/Imidazol(at) bei 83 zu 17 Massen-%. Umgekehrt wurde im Diffraktogramm von **11** die zu **5 - 10** isotype Nebenphase  ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3] \cdot \text{ImH}$  mit einem prozentualen Massenanteil von etwa 7 % gefunden. Wie aus der Summenformel ersichtlich, enthält diese im Gegensatz zu **5 - 10** ein Äquivalent intercaliertes Imidazol pro Formeleinheit. Dies kann aus komplementären röntgenographischen in-situ- und DTA/TG-Untersuchungen (Kap. 1.5.3) sowie der IR-Spektroskopie (Kap. 1.8) geschlussfolgert werden. Ausgewählte kristallographische Daten der isotypen Reihe **5** bis **10** sowie der Verbindung **11** sind in Tabelle 1-9 und 1-10 aufgeführt.

**Tab. 1-9:** Ausgewählte kristallographische Daten der isotypen Verbindungen  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3]$  (RE = Y (**5**), Dy - Tm (**6 - 9**), Lu (**10**)).

Verbindung	$\text{C}_9 \text{H}_9 \text{N}_6 \text{Y}$	$\text{C}_9 \text{H}_9 \text{N}_6 \text{Dy}$	$\text{C}_9 \text{H}_9 \text{N}_6 \text{Ho}$
Gitterparameter / pm	$a = 928,4(4)$ $c = 1163,1(4)$	$a = 930,40(4)$ $c = 1169,38(7)$	$a = 930,12(3)$ $c = 1164,08(5)$
Winkel / °		$\gamma = 120$	
Zellvolumen / $10^6 \cdot \text{pm}^3$	868,1(6)	876,65(7)	872,15(5)
Z		3	
Kristallsystem, Raumgruppe		trigonal, $R3$ (146)	
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	290,11	363,71	366,14
Dichte (berechnet) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,664	2,067	2,091
Verbindung	$\text{C}_9 \text{H}_9 \text{N}_6 \text{Er}$	$\text{C}_9 \text{H}_9 \text{N}_6 \text{Tm}$	$\text{C}_9 \text{H}_9 \text{N}_6 \text{Lu}$
Gitterparameter / pm	$a = 927,18(6)$ $c = 1159,66(9)$	$a = 924,89(6)$ $c = 1156,40(11)$	$a = 919,9(2)$ $c = 1151,6(3)$
Winkel / °		$\gamma = 120$	
Zellvolumen / $10^6 \cdot \text{pm}^3$	863,35(10)	856,68(11)	844,0(3)
Z		3	
Kristallsystem, Raumgruppe		trigonal, $R3$ (146)	
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	368,47	370,14	376,18
Dichte (berechnet) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2,126	2,152	2,220
Strukturlösung	Strukturmodell von ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ <sup>[21]</sup> verwendet		
Verfeinerung	TOPAS-Academic V4.1 <sup>[79]</sup>		

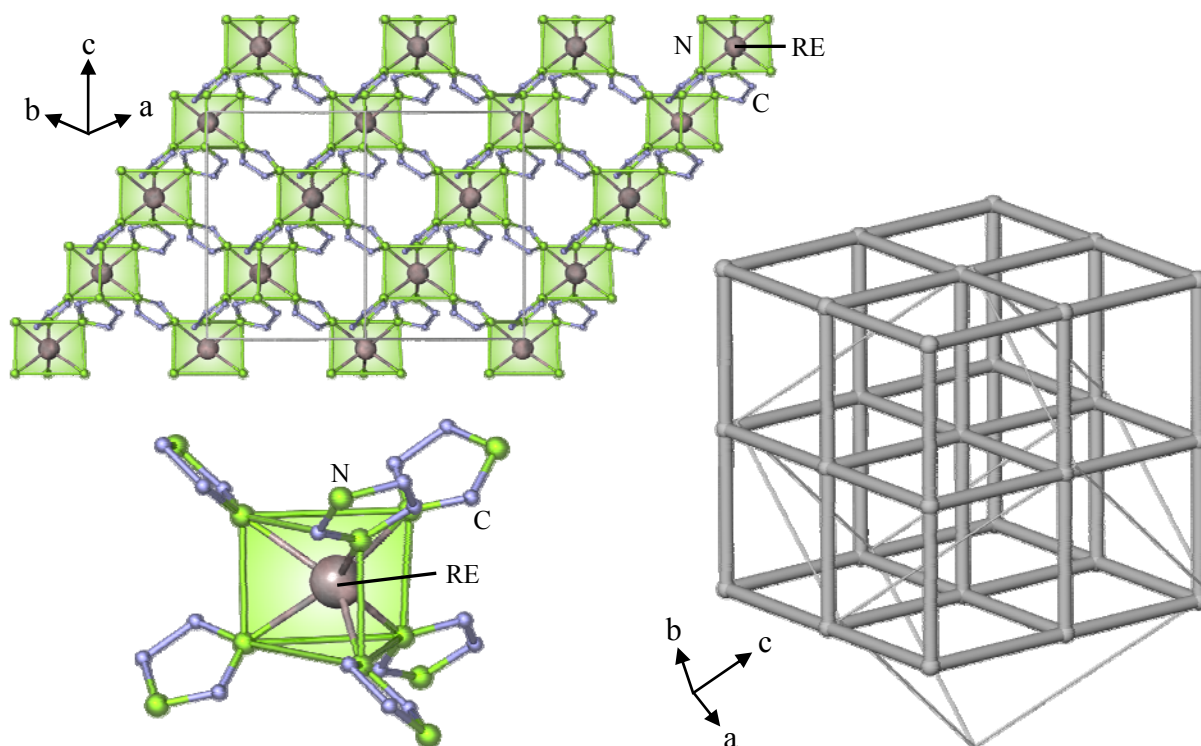
**Tab. 1-10:** Ausgewählte kristallographische Daten von  ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3] \cdot \text{ImH}$  (11).

Summenformel	$\text{C}_{12} \text{H}_{13} \text{N}_8 \text{Yb}$
Gitterparameter / pm	$a = 1938,75(5)$ $c = 1074,26(5)$
Winkel / °	$\gamma = 120$
Zellvolumen / $10^6 \cdot \text{pm}^3$	3496,9(2)
Z	12
Meßtemperatur / K	297
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	442,33
Verwendete Röntgenstrahlung	Cu- $K_{\alpha 1}$ ( $\lambda = 154,05$ pm)
Messgerät	Stadi P Pulverdiffraktometer
Messtyp	Debye-Scherrer-Geometrie mit $\Delta\theta = 0,01^\circ$
Messbereich / °	$10,00 \leq 2\theta \leq 60,14$
Kristallsystem, Raumgruppe	trigonal, $R3$ (146)
Dichte (berechnet) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2,520
Gemessene Datenpunkte	5015
Zahl der gemessenen Reflexe	229
Strukturlösung	<i>charge-flipping</i> -Methoden <sup>[80]</sup>
Verfeinerung	TOPAS-Academic V4.1 <sup>[79]</sup>
Zahl verfeinerter Parameter	79
Gütefaktoren	$R_p = 0,1283$ , $wR_p = 0,1632$ $R_{\text{IF}}^2 = 0,0298$ , $\chi^2 = 1,054$ weighted Durbin Watson = 1,454

### 1.5.3 Beschreibung und Diskussion der Kristallstrukturen

${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3]$  (RE = Y (5), Dy - Tm (6 - 9), Lu (10)) kristallisieren jeweils im trigonalen Kristallsystem in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe  $R3$  isotyp zu  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3] \cdot \text{NH}_3$ .<sup>[21]</sup> Die RE-Atome sind trigonal-prismatisch von N-Atomen umgeben (Abb. 1-24). Alle sechs Ecken dieses Polyeders sind von jeweils  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -verbrückenden Imidazolat-Anionen besetzt, sodass sich für die Selten-Erd-Kationen eine dreiwertige Valenz ergibt. Die trigonalen Prismen sind untereinander allseitig über gemeinsame Imidazolat-Anionen zu einem dreidimensionalen Netzwerk (pseudo)-eckenverknüpft (Abb. 1-24). Topologisch betrachtet liegen in der [012]-Ebene zweidimensionale 4,4-Netze vor. In einem Winkel von  $90,5^\circ$ , also nahezu senkrecht dazu, sind unter Teilung gemeinsamer Konnektivitätspunkte ebenfalls zweidimensionale

4,4-Netze angeordnet. Für die 3-dimensionale Topologie resultiert daraus ein 4,6-Netzwerk, d.h. eine Struktur, die aus Vierringen aufgebaut ist und in der jedes RE-Atom die Konnektivität 6 aufweist (Abb. 1-24). Das auf diese Weise aufgebaute MOF verfügt über ein in alle Raumrichtungen unendlich ausgedehntes Kanalsystem ähnlich wie in Zeolithen. Diese Kanäle sind nicht wie in  ${}^3_{}[\text{Tb}(\text{Im})_3]\cdot\text{NH}_3$  mit Ammoniak-Molekülen besetzt (siehe DTA-TG-Untersuchungen in Kap. 1.6). Eine Berechnung des Volumens der Kanäle von  ${}^3_{}[\text{Tb}(\text{Im})_3]\cdot\text{NH}_3$  mit dem Programm PLATON V1.07<sup>[91]</sup> auf Basis von Molekülgrößen wie Wasser oder Toluol nach theoretischer Entfernung der  $\text{NH}_3$ -Einlagerungen ergab 9,4 % des Gesamtvolumens. Eine solche Berechnung ist für die isotypen Verbindungen **5** - **10** nicht sinnvoll, da hier einerseits keine H-Atome an die Imidazolat-Anionen verfeinert wurden und andererseits die aus der Verfeinerung erhaltenen Stellungen der Ringe chemisch teilweise nicht zwingend plausibel sind (siehe unten). Anhand der Gitterparameter ist jedoch von ähnlichen Größenordnungen des freien Volumens wie in  ${}^3_{}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  auszugehen. Sorptionsmessungen an  ${}^3_{}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  in Kap. 1.9 zeigen, dass Hohlräume dieser Größenordnung hinreichend



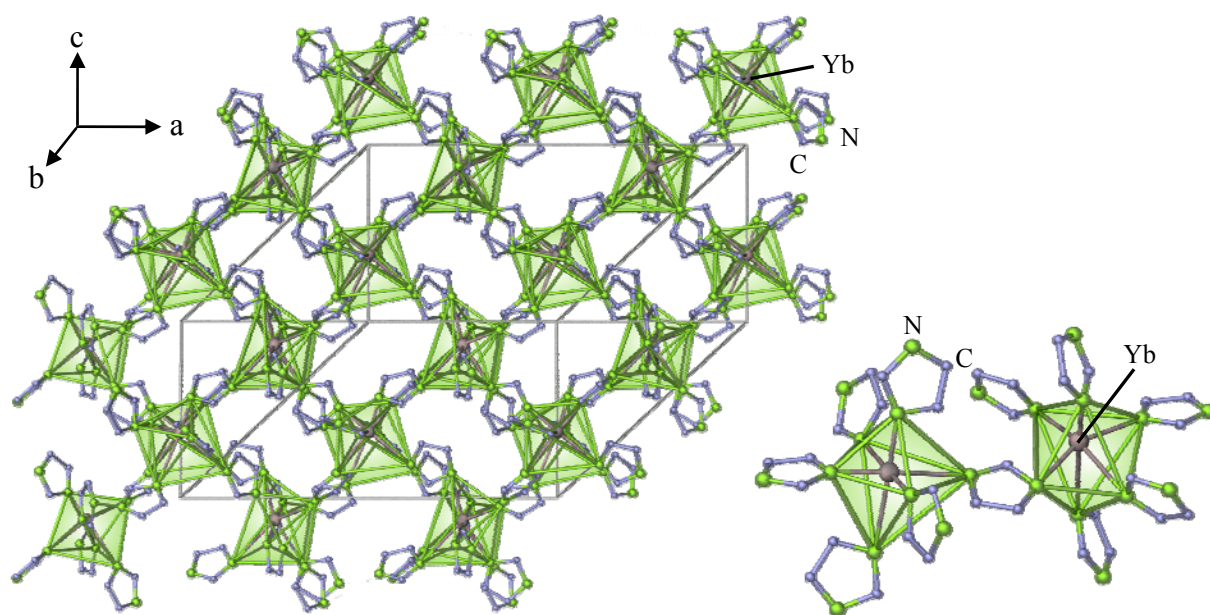
**Abb. 1-24:** Kristallstruktur  ${}^3_{}[\text{RE}(\text{Im})_3]$  (RE = Y (**5**), Dy - Tm (**6** - **9**), Lu (**10**)) entlang [110] als Polyederdarstellung (links). Die RE-Atome sind grau, die N-Atome grün und die C-Atome blau eingefärbt. Herausgezeichnetes trigonal-prismatisches  $\text{RE}(\text{Im})_{6/2}$ -Polyeder (links unten). 4,6-Topologie von **5** - **10** (rechts), die sich aus zwei nahezu senkrecht aufeinander stehenden 4,4-Netzen ( $90,5^\circ$ ) ergibt. Jede Kugel repräsentiert ein RE-Atom und jede Verbindungslinie zwischen diesen einen verbrückenden Liganden.



für die Sorption von Atomen oder kleinen Molekülen sind. Die kritischen Porenfenster der Kanäle weisen in  ${}^3_{}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  Durchmesser von 252 - 643 pm (bezogen auf van-der-Waals-Abstände) für Sorptionsprozesse auf und sollten in **5** bis **11** nur unwesentlich kleiner sein. Der kurze Abstand von 252 pm ergibt sich durch ein in den Kanal hineinragendes Imidazolat-Anion. Eine Aufweitung dieses Nadelöhrs durch einen so genannten Drehtüreffekt ist aufgrund einer Drehbarkeit des verbrückenden Linkers denkbar.

Die freie Verfeinerung der Lageparameter der Imidazolat-*rigid-bodies* in **5** - **10** mündete aufgrund der teilweise schlechten Signal/Rausch-Verhältnisse der Diffraktogramme und der Anwesenheit der Nebenphasenreflexe in chemisch wenig plausiblen Stellungen der Ringe. Eine Abstands- und Winkel-Diskussion ist daher an dieser Stelle nicht sinnvoll. Anhand der stetigen Abnahme der verfeinerten Gitterparameter der isotypen Verbindungsreihe **5** - **10** in der Reihenfolge **6**, **7**, **5**, **8** - **10** kann eine Verringerung der RE-N-Abstände entsprechend der Lanthanoidenkontraktion abgelesen werden.

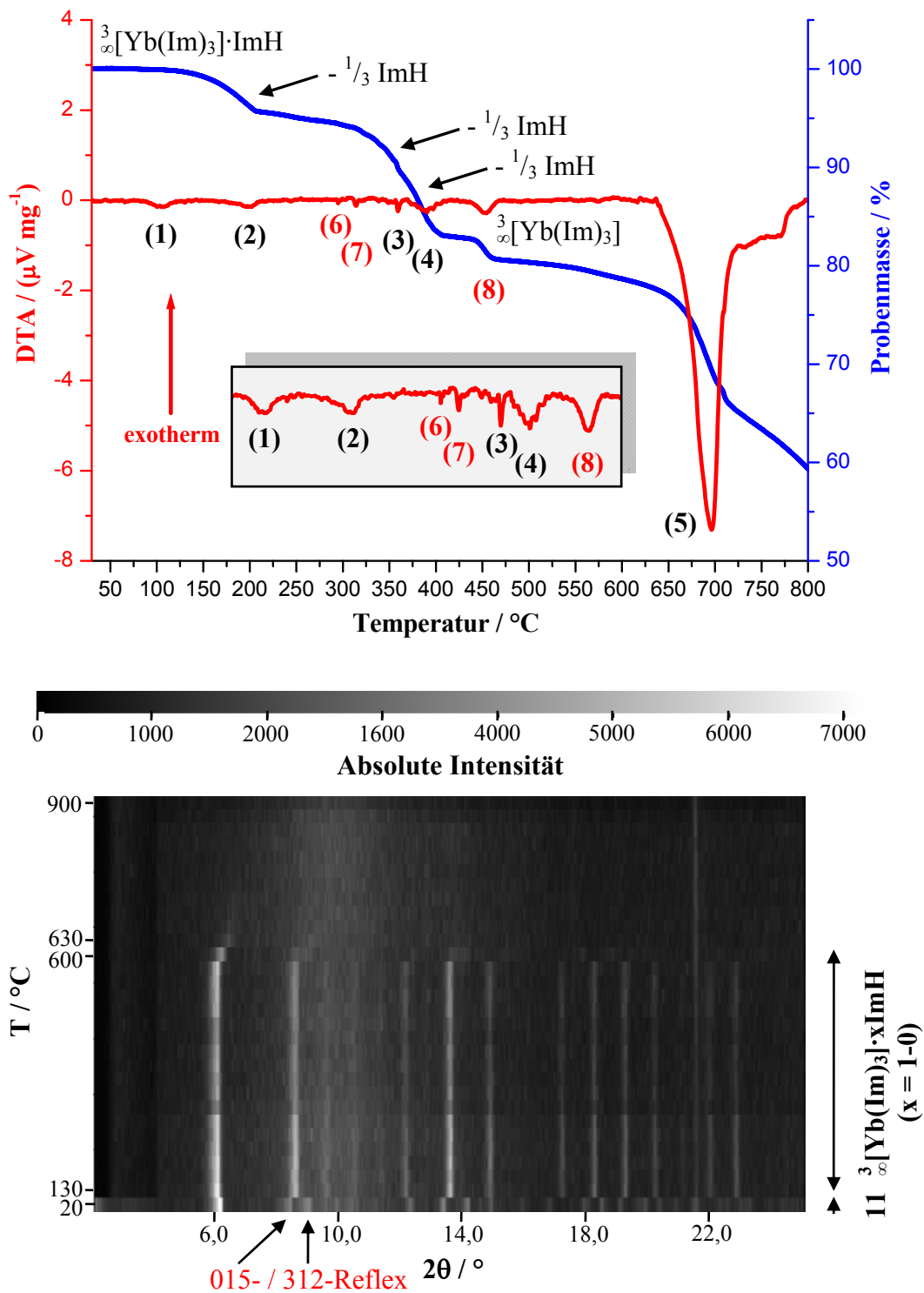
Auch die freie Verfeinerung der Lageparameter der Imidazolat-*rigid-bodies* in  ${}^3_{}[\text{Yb}(\text{Im})_3]\cdot\text{ImH}$  (**11**) ergibt teilweise chemisch nicht plausible Stellungen der Ringe (Tab. 6-1, Kap. E 6). Die folgende Strukturbeschreibung ist darum diesbezüglich eher als Strukturvorschlag zu sehen.  ${}^3_{}[\text{Yb}(\text{Im})_3]\cdot\text{ImH}$  (**11**) kristallisiert wie  ${}^3_{}[\text{RE}(\text{Im})_3]$  (RE = Y (**5**), Dy - Tm (**6** - **9**), Lu (**10**)) ebenfalls in der trigonalen, nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe  $R\bar{3}$ . Auch hier besitzen die Yb-Atome die Koordinationszahl CN 6 und sind von jeweils



**Abb. 1-25:** Kristallstruktur von  ${}^3_{}[\text{Yb}(\text{Im})_3]\cdot\text{ImH}$  (**11**) entlang  $[122]$  als Polyederdarstellung (links). Die Yb-Atome sind grau, die N-Atome grün und die C-Atome blau eingefärbt. Herausgezeichnete unterschiedlich verzerrte  $\text{Yb}(\text{Im})_{6/2}$ -Oktaeder (rechts).

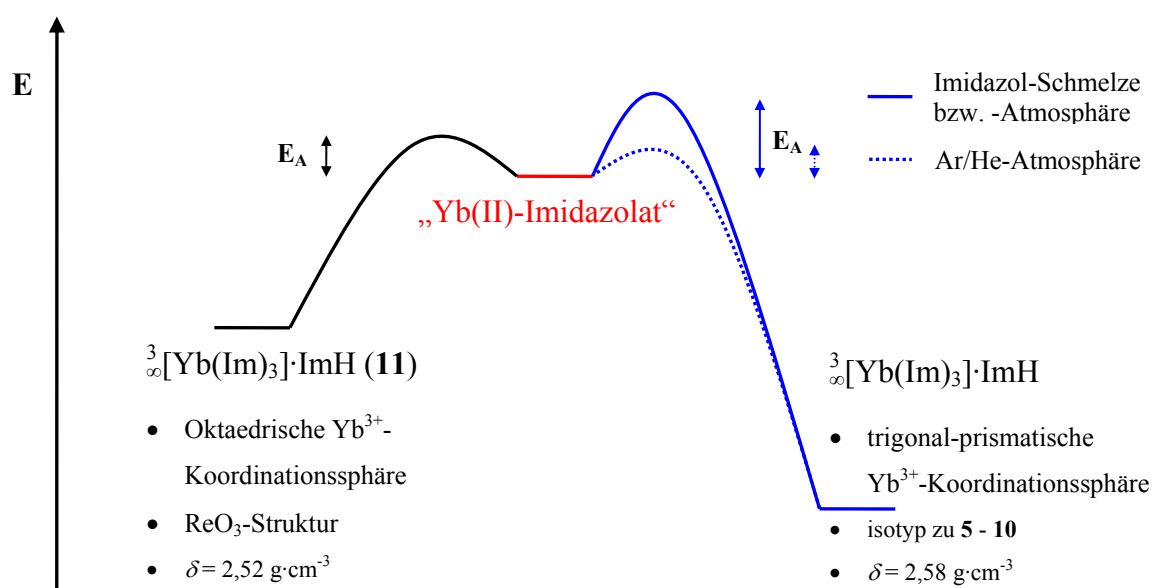
sechs  $\mu_2$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ -verbrückenden Imidazolat-Anionen umgeben, sodass sich für die Selten-Erd-Kationen eine dreiwertige Valenz ergibt. Im Gegensatz zu **5** - **10** liegen in **11** zwei kristallographisch unabhängige RE-Atome vor, die nicht wie in **5** - **10** trigonal-prismatisch sondern unterschiedlich verzerrt oktaedrisch von N-Atomen umgeben sind (Abb. 1-25). Durch eine allseitige (pseudo)-Eckenverknüpfung der Oktaeder über gemeinsame Imidazolat-Anionen ergibt sich eine dreidimensionale Netzwerkstruktur, die die  $\text{ReO}_3$ -Struktur<sup>[101]</sup> in leicht verzerrter Variante adaptiert (Abb. 1-25) und in die, aus einer DTA/TG-Untersuchung (Abb. 1-26) ersichtlich, pro Formeleinheit ein Imidazol-Molekül eingelagert ist. Topologisch macht dies keinen Unterschied zu **5** - **10**, weswegen hier auf ein eigenes Topologiebild von **11** verzichtet wird. Allein der Winkel, in dem die beiden zweidimensionalen 4,4-Netze unter Teilung gemeinsamer Konnektivitätspunkte zueinander stehen, weicht mit ca.  $94^\circ$  in größerem Maße von einem rechten Winkel als in **5** - **10** ab. Das auf diese Weise aufgebaute MOF verfügt wie die Struktur von **5** - **10** über ein in alle Raumrichtungen unendlich ausgedehntes Kanalsystem. Eine sinnvolle Besetzung des Kanalsystems mit Imidazol-Molekülen konnte allein aus den Pulverdaten nicht vorgenommen werden.

Abbildung 1-26 zeigt eine DTA/TG- sowie eine röntgenographische in-situ-Untersuchung (Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 70,93$  pm) von  ${}^3_{}[\text{Yb}(\text{Im})_3] \cdot \text{ImH}$  (**11**). Das erste DTA-Signal (1) bei  $90^\circ\text{C}$  ohne gleichzeitigen Massenverlust weist auf eine Phasenumwandlung hin. Dieser Hinweis korreliert mit dem röntgenographischen Befund. Während das bei  $20^\circ\text{C}$  aufgenommene Diffraktogramm die Reflexe von **11** aufweist, zeigt Diffraktogramm 2, aufgenommen bei  $130^\circ\text{C}$ , die vollständige Umwandlung in eine zu  ${}^3_{}[\text{RE}(\text{Im})_3]$  (RE = Y (**5**), Dy - Tm (**6** - **9**), Lu (**10**)) isotype Struktur. Bei  $180^\circ\text{C}$  (DTA-Signal 2) und  $360^\circ\text{C}$  (Signal 3) erfolgen jeweils Massenverluste von 5 %, bei  $370^\circ\text{C}$  (Signal 3) von 7 %. Dieser Befund deutet auf die Abgabe von intercaliertem Imidazol (15,4 %) in drei Stufen von je einem Drittel hin. Erst bei einer Temperatur von  $660^\circ\text{C}$  (Signal 5) wird  ${}^3_{}[\text{Yb}(\text{Im})_3]$  zersetzt und übertrifft damit die thermische Stabilität von  ${}^3_{}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ , einem der thermisch beständigsten Koordinationspolymere überhaupt (vgl. auch Kap. 1.6). Der Massenverlust von 3 % bei  $435^\circ\text{C}$  (Signal 8) sowie die Abweichung vom Theoriewert bei der beschriebenen Massenabnahme durch Abgabe des letzten Drittels intercalierten Imidazols (7 % statt 5%) könnten ein Indiz für die Anwesenheit einer weiteren Phase in der Bulk-Substanz von **11** sein. Eine Abgabe von Imidazol und anschließende Zersetzung unter Massenabnahme einer solchen Phase könnten für die beschriebenen Diskrepanzen verantwortlich sein. Ferner könnten Signal 6 und 7 zusätzliche Indizien für thermische Ereignisse in einem Nebenphasensystem darstellen.



**Abb. 1-26:** Simultane DTA / TG von  ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3] \cdot \text{ImH}$  (**11**, Einwaage: 28,7 mg) im Bereich von 30 °C bis 800 °C mit einer Heizrate von 10 °C / min in einem konstanten Heliumstrom von 50 mL / min (oben). Röntgenographische in-situ-Untersuchung (Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 70,93$  pm) von **11** (unten). Der Übergang von **11** in eine zu **5 - 10** isotype Verbindung ist hier röntgenographisch zu verfolgen. Auch die Zersetzung dieser Phase mit verschieden großem Imidazol-Gehalt wird durch die schwindenden Reflexe angezeigt. Exemplarisch sind zwei der charakteristischen Reflexe von **11** markiert und benannt.

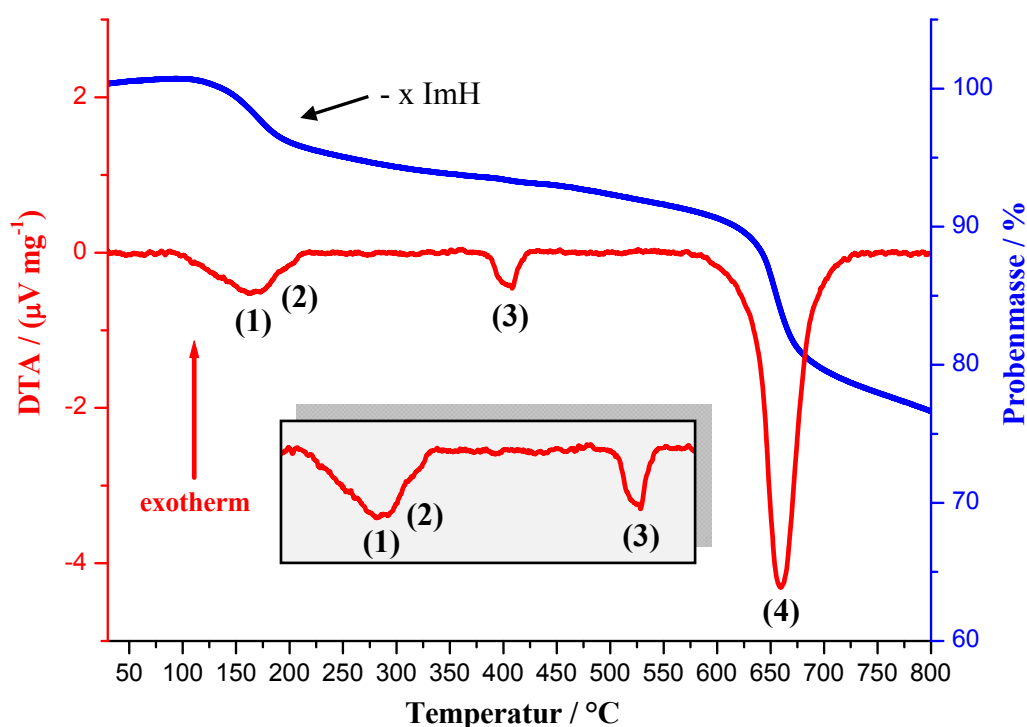
Mit Hilfe komplementärer Analysemethoden, in-situ-Pulverdiffraktometrie und Differenzthermoanalyse / Thermogravimetrie, konnte also das System Ytterbium / Imidazol näher beleuchtet werden. Dabei fällt auf, dass Yb als einziges Element der späten Selten-Erd-Elemente unter vergleichbaren Synthesebedingungen (160 °C, Tab. 1-8) die  $\text{ReO}_3$  adaptierende Struktur als Hauptphase bildet. Eine Durchführung der Reaktion von Yb mit Imidazol in einem Glasofen B-585 (Fa. Büchi) erbrachte den Hinweis, dass Yb zunächst die zweiwertige Oxidationsstufe durchläuft: Sofort nach Einsetzen der Reaktion bildete sich ein für Yb(II)-N-Koordinationsverbindungen typisches rotes Produkt, bevor die farblose dreiwertige Verbindung **11** gebildet wurde. Nach ca. einer Stunde konnte keine Rotfärbung mehr beobachtet werden. Ein Durchlaufen der zweiwertigen Valenz könnte eine mögliche Erklärung für die Sonderstellung des Ytterbiums sein. Ausgehend von einer zweiwertigen Phase wäre ein Unterschied in den Aktivierungsbarrieren (Abb. 1-27) zu den besagten dreiwertigen Phasen zugunsten der  $\text{ReO}_3$  adaptierenden Struktur unter Synthesebedingungen, d.h. in einem geschlossenen System in einer Imidazol-Schmelze bzw. bei der Reinigung des Produktes in einer Imidazol-Atmosphäre (Zweikammerampulle), durchaus denkbar (kinetisches Produkt). Unter diesen Bedingungen reichen selbst 200 °C nicht aus, eine Phasenumwandlung in die Struktur mit trigonal-prismatischer Koordinationssphäre des dreiwertigen Ytterbiums hervorzurufen. In einem offenen System, unter DTA/TG-Bedingungen (He-Atmosphäre) bzw. Bedingungen der röntgenographischen in-situ-Untersuchung (Ar-Atmosphäre, siehe hierzu auch Präparation der Proben in Kap. B 2.2.2), bildet sich das thermodynamisch stabilere Produkt bereits bei ca. 90 °C. Dies kann als Herabsetzung der Aktivierungsenergie für dessen Bildung



**Abb. 1-27:** Denkbare Energiediagramm des Systems Ytterbium / Imidazol.

interpretiert werden (Abb. 1-27). Welche Rolle die Imidazol-Schmelze oder der Imidazol-Dampfdruck hier genau einnehmen, bleibt allerdings an dieser Stelle ungeklärt.

Neben diesen beiden strukturell charakterisierten Phasen weisen die Pulverdiffraktogramme der Verbindungen  $\infty[\text{RE}(\text{Im})_3]$  (RE = Y (**5**), Dy - Tm (**6 - 9**), Lu (**10**)) wie schon erwähnt Reflexe einer unidentifizierten Phase auf. Das Diffraktogramm von **5** zeigt, dass diese im System Yttrium/Imidazol(at) sogar als Hauptphase vorliegt. Neben dem MIR-Spektrum, das bei  $3440\text{ cm}^{-1}$  eine N-H-Valenzschwingung anzeigt, lässt auch die DTA/TG-Untersuchung (Abb. 1-28) auf eine Verbindung mit Imidazol-Intercalation schließen, da bei  $100\text{ °C}$  (Signal 1) 5 % der eingewogenen Masse an die Umgebung abgegeben werden. Bis zur Zersetzung der organischen Liganden bei  $635\text{ °C}$  (Signal 4) kann ein schleichender Massenverlust von weiteren 4 % beobachtet werden. Signal 2 (ca.  $180\text{ °C}$ ) und Signal 3 ( $390\text{ °C}$ ) deuten darauf hin, dass dieser Massenverlust der zu  $\infty[\text{Yb}(\text{Im})_3]\cdot\text{ImH}$  (**11**) isotypen Phase (vgl. Abb. 1-26) zugeordnet werden kann. Deren Existenz ist ebenfalls aus dem Pulverdiffraktogramm von **5** in deutlich unterrepräsentierter Form zu deuten.

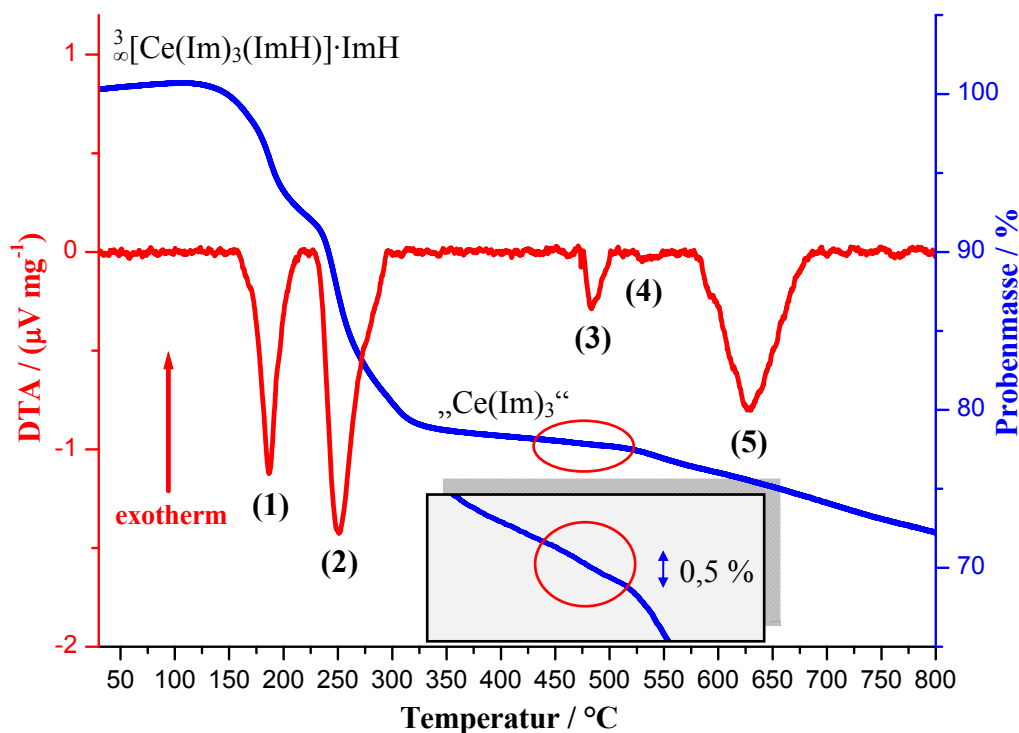


**Abb. 1-28:** Simultane DTA / TG vom System Yttrium / Imidazol (Einwaage: 27,3 mg) im Bereich von  $30\text{ °C}$  bis  $800\text{ °C}$  mit einer Heizrate von  $10\text{ °C / min}$  in einem konstanten Heliumstrom von  $50\text{ mL / min}$ .

## 1.6 DTA / TG-Untersuchungen der Selten-Erd(III)-Imidazolate

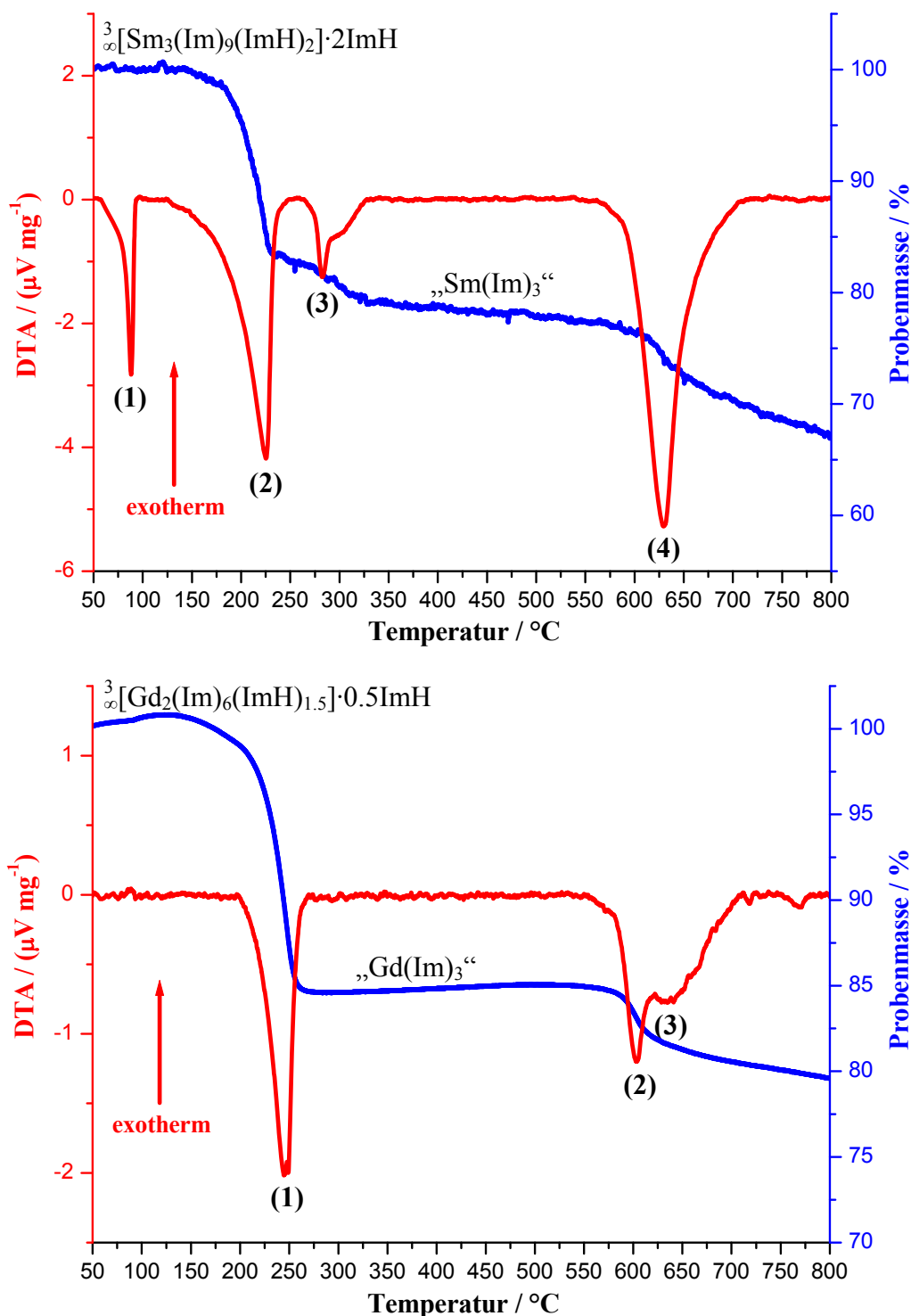
Das folgende Kapitel behandelt DTA/TG-Untersuchungen der Selten-Erd(III)-Imidazolate, die nicht bereits aufgrund des besseren Verständnisses einzelner Phasenzusammenhänge in den jeweiligen Kapiteln besprochen wurden.

Die simultane differenzthermoanalytische (DTA) und thermogravimetrische (TG) Messung von  $\frac{3}{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (**1**) weist bei 170 und 230 °C jeweils ein endothermes Signal mit gleichzeitiger Massenabnahme von 7, bzw. 14 % (Abb. 1-29, Signal 1 und 2) auf, die zunächst die Abgabe von eingelagertem, dann von koordinierendem Imidazol anzeigen. Die Abweichung der ersten Massenabnahme vom Theoriewert eines Äquivalents Imidazol (14 %) könnte darauf hinweisen, dass beim Aufreinigen des Produkts bei 100 °C bereits ein halbes Äquivalent ImH aus der MOF-Struktur entfernt wurde. Für die isotype Nd-Verbindung **2** liegen die entsprechenden Signale 1 und 2 bei 155 und 250 °C. Die resultierenden Verbindungen mit der Zusammensetzung  $\text{REIm}_3$  (RE = Ce, Nd) zersetzen sich ab 475 °C (Ce), bzw. 505 °C (Nd) schrittweise unter weiterem Massenverlust (Signal 3 bis 5). Eine solche thermische Belastbarkeit deutet auf eine dreidimensionale Netzwerkstruktur von „ $\text{REIm}_3$ “ hin (Anführungszeichen aufgrund der ungeklärten Struktur).



**Abb. 1-29:** Simultane DTA / TG von  $\frac{3}{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (**1**, Einwaage: 16,9 mg) im Bereich von 30 °C bis 800 °C mit einer Heizrate von 10 °C / min in einem konstanten Heliumstrom von 50 mL / min.

Für die DTA/TG-Messung von  ${}^3_{\infty}[\text{Sm}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2] \cdot 2\text{ImH}$  (**3**) (Abb. 1-30 oben) wurde das aus der Synthese erhaltene Rohprodukt eingesetzt. Der Schmelzpunkt des darin enthaltenen



**Abb. 1-30:** Simultane DTA / TG der Verbindungen  ${}^3_{\infty}[\text{Sm}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2] \cdot 2\text{ImH}$  (**3**, Einwaage: 33,3 mg oben) und  ${}^3_{\infty}[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1.5}] \cdot 0,5\text{ImH}$  (**4**, Einwaage: 15,8 mg, unten) im Bereich von 50 °C bis 800 °C mit einer Heizrate von 10 °C / min in einem konstanten Heliumstrom von 50 mL / min.

überschüssigen Imidazols wird durch ein endothermes Signal bei 80 °C (Signal 1) ohne simultane Massenabnahme angezeigt. Ein breites endothermes Signal (2) bei 185 °C mit simultanem Massenverlust deutet einerseits auf die Verdampfung überschüssigen Imidazols (schon weit unterhalb seines Siedepunkts (255 °C) flüchtig) und andererseits auf die gleichzeitige Abgabe der Imidazol-Intercalationen in  ${}^3_{\infty}[\text{Sm}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2] \cdot 2\text{ImH}$  (**3**) hin. Bei 275 °C folgt ein weiteres endothermes Signal (3) mit Massenabnahme, das auf die Abgabe koordinierenden Imidazols und den Übergang in eine Verbindung mit der Zusammensetzung  $\text{Sm}(\text{Im})_3$  schließen lässt. Diese homoleptische Verbindung zersetzt sich schließlich bei 595 °C (Signal 4). Die thermische Belastbarkeit deutet wie im Falle von „ $\text{RE}(\text{Im})_3$ “ (RE = Ce, Nd) auf eine dreidimensionale Netzwerkstruktur von „ $\text{SmIm}_3$ “ hin. Da in **3** ein Verhältnis von eingelagertem zu koordinierendem Imidazol von 1 : 1 vorliegt, kann aus der Differenz der Massenverluste bei Signal 2 (17 %) und Signal 3 (5 %) geschlossen werden, dass die Masse überschüssigen Imidazols ca. 12 % der für die DTA/TG-Messung verwendeten Einwaage betrug.

Die DTA/TG-Messung von  ${}^3_{\infty}[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5\text{ImH}$  (**4**) (Abb. 1-30 unten) weist bei 215 °C (Signal 1) ein endothermes Signal mit simultaner Massenabnahme von 16 % auf, die exakt den Massenprozenten der eingelagerten und koordinierenden Imidazol-Äquivalente in **4** entspricht. Dabei ist in der TG-Kurve keine Stufe zu erkennen. Die Abgabe koordinierender Neutral-Liganden ist demnach untrennbar von der der Intercalationen. Die resultierende Verbindung mit der Zusammensetzung  $\text{GdIm}_3$  zersetzt sich ab 580 °C schrittweise unter weiterem Massenverlust (Signal 2 und 3). Auch hier deutet die thermische Belastbarkeit auf eine dreidimensionale Netzwerkstruktur von „ $\text{GdIm}_3$ “ hin.

Die Zersetzungspunkte der Imidazolate  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3]$  (RE =, Dy - Tm (**6 - 9**)) liegen bei 625 °C, die von  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3]$  (RE = Y (**5**), Lu (**10**)) bei 635 °C und von  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ <sup>[21]</sup> bei 640 °C. Die Spitze der thermischen Beständigkeit bildet  ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3]$  mit einem Zersetzungspunkt von 660 °C. Alle homoleptischen Selten-Erd(III)-Imidazolate der späten Selten-Erd-Elemente sind thermisch ausdauerfähiger als die entsprechenden aufgrund der DTA/TG-Untersuchungen postulierten homoleptischen Verbindungen „ $\text{REIm}_3$ “ (RE = Ce, Pr,<sup>[34]</sup> Nd, Sm, Gd) der frühen Selten-Erd-Elemente. Ein Grund hierfür könnte eine der Lanthanoidenkontraktion folgende, höhere Dichte der Strukturen durch geringere RE-N-Abstände sein. Alle homoleptischen Selten-Erd(III)-Imidazolate inklusive der postulierten Phasen der Cerit-erd-Elemente „ $\text{REIm}_3$ “ gehören zu den stabilsten Koordinationspolymeren überhaupt.<sup>[21,34]</sup>

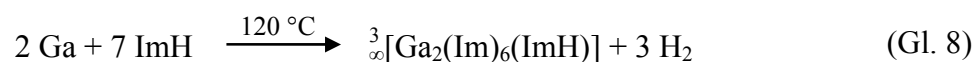


## 1.7 Übertragung der Synthesestrategie auf Gallium anhand des Beispiels der Synthese und Charakterisierung von ${}^3_{\infty}[\text{Ga}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})]^{[36]}$ (12)

In den vorangegangenen Kapiteln 1.1 bis 1.5 wurden dreidimensionale Koordinationspolymere bzw. MOFs mit unterschiedlichen Topologien und verschieden großen Kavitäten beschrieben, die mit Hilfe einer solvensfreien Synthesemethode und Variation der Kationenzradien generiert werden können. Nach weitgehender Ausschöpfung der Variationsmöglichkeiten des kationischen Synthesebausteins im Bereich der dreiwertigen Valenz von Selten-Erd-Elementen soll nun dieses Kapitel zeigen, dass die beschriebene Synthesestrategie aus der Selten-Erd-Chemie heraus auf weitere unedle Metalle des Periodensystems übertragbar ist und etabliert werden könnte. Für möglichst gute Vergleichbarkeit mit den Selten-Erd(III)-Imidazolaten bietet sich ein leicht oxidierbares Metall an, dessen Kation bevorzugt in der Oxidationsstufe +3 vorliegt. Das Element Gallium erfüllt diese Kriterien und besitzt darüber hinaus die reaktivitätssteigernde Eigenschaft eines niedrigen Schmelzpunktes (30 °C).

### 1.7.1 Experimentelles

Gallium-Metall (1 mmol, 70 mg) wurde zusammen mit Imidazol (3 mmol, 204 mg) in eine Duran®-Ampulle gefüllt und diese unter Vakuum abgeschmolzen (Kap. B 1.3.1). Das Reaktionsgemenge wurde in einem Glasofen B-585 (Fa. Büchi) innerhalb von 24 h schrittweise erhitzt, bis anhand von H<sub>2</sub>-Entwicklung und Produktbildung gemäß Gleichung 8 bei 120 °C die einsetzende Reaktion zu beobachten war. Bei dieser Temperatur wurde 1850 h gehalten und innerhalb von 1 h auf RT abgekühlt. Überschüssiges Imidazol wurde im Anschluss in einer Zweikammerampulle aus Duran® entsprechend Kap. B 1.3.2 bei 90 °C vom Produkt abgetrennt.  ${}^3_{\infty}[\text{Ga}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})]^{[36]}$  (12) wurde in Form farbloser, trapezförmiger Kristalle erhalten (Abb. 1-31).



mit: ImH = Imidazol

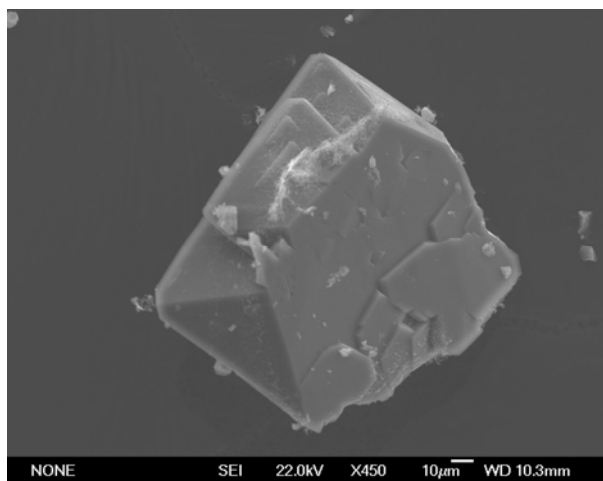
Im<sup>-</sup> = Imidazolat-Anion

**Ausbeute (ImH):** 181 mg (69 %).

**CHN-Analyse:**  $C_{21}H_{22}N_{14}Ga_2$ ,  $M = 609,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , gefunden: (C 41,76, H 3,79, N 32,17) %, berechnet: (C 41,35, H 3,64, N 32,15) %.

**MIR (KBr):** (3231 s, 3121 s, 3037 m, 3925 m, 2838 m, 2697 w, 2609 w, 1682 w, 1600 w, 1526 w, 1496 s, 1479 s, 1416 w, 1323 s, 1295 w, 1257 s, 1238 wsh, 1164 m, 1087 vs, 1062 vs, 949 s, 933 ssh, 907 w, 840 s, 764 ssh, 751 s, 664 vs, 615 m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EDX-Analyse:** (Ga 14,87, O 5,20, N 72,45) Atom %, Erwartungswert (Ga): 12,50 Atom %. Das Auftreten von Sauerstoff ist auf einsetzende Hydrolyse durch Luftkontakt der Probe während der Überführungen in Sputtergerät und Elektronenmikroskop zurückzuführen (Diskussion bzgl. Differenz zwischen Erwartungs- und Messwerten siehe Kap. B 2.4).



**Abb. 1-31:** Elektronenmikroskopische Aufnahme eines trapezförmigen Kristalls von  ${}^3_{\infty}[Ga_2(Im)_6(ImH)]$  (12) mit Aufwachsungen.

### 1.7.2 Röntgenographische Charakterisierung

Für die Einkristallstrukturanalyse von  ${}^3_{\infty}[Ga_2(Im)_6(ImH)]$  (12) wurde ein Kristall mit den Abmessungen  $0,3 \cdot 0,2 \cdot 0,2 \text{ mm}^3$  ausgewählt. Die Datensammlung wurde auf einem Einkristalldiffraktometer IPDS-I (Fa. STOE & Cie GmbH) bei 140 K durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS-97)<sup>[72,73]</sup> im monoklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C2/c$ , die Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL-97)<sup>[73,74]</sup> für alle unabhängigen Reflexe gegen  $|F^2|$ . Die an C- und N-Atome gebundenen Wasserstoffatome wurden der Fourierkarte entnommen. Die Integrität von Symmetrie und Kristallsystem wurde mit Hilfe des Programms PLATON V1.07<sup>[91]</sup> gesondert überprüft. Die wichtigsten Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 1-11 zusammengefasst. Die Lageparameter sowie äquivalenten isotropen Auslen-

kungsparameter der Atome sind im Anhang (Kap. E 7) in Tabelle 7-1, die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 7-2 aufgelistet.

**Tab. 1-11:** Ausgewählte kristallographische Daten von  ${}^3[\text{Ga}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})]$  (12).

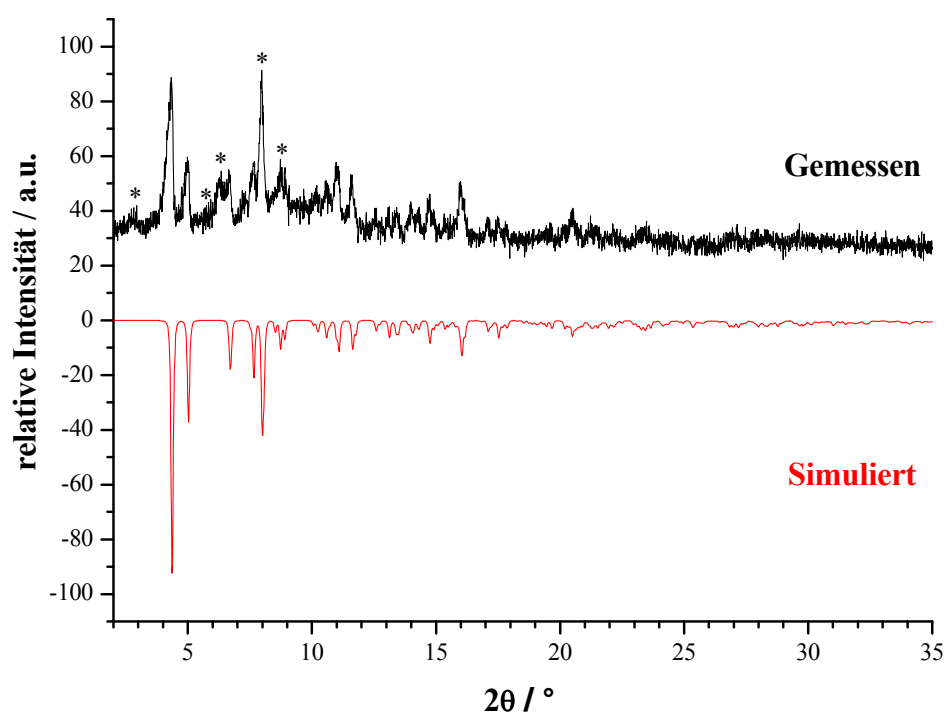
Summenformel	$\text{C}_{21} \text{H}_{22} \text{N}_{14} \text{Ga}_2$
Gitterparameter / pm	$a = 2185,7(4)$ $b = 1082,1(2)$ $c = 1216,9(2)$
Winkel / °	$\beta = 123,3(1)$
Zellvolumen / $10^6 \cdot \text{pm}^3$	2405,3(8)
Z	4
Meßtemperatur / K	140(2)
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	609,94
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo- $K_\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$ )
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System I
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c (15)
Dichte (berechnet) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,682
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	22,83
F(000)	1228
Scan-Modus	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$ , $\varphi = 0^\circ$ , $\Delta\omega = 0,7$
Messbereich / °	$6,70 \leq 2\theta \leq 60,80$
Indexbereich	$-31 \leq h \leq 27$ $-15 \leq k \leq 15$ $-15 \leq l \leq 15$
Anzahl der Bilder	257
Detektorabstand / mm; Belichtungszeit / min	50; 10
Zahl der gemessenen Reflexe	12711
Zahl der unabhängigen Reflexe; $R(\text{int})$	3365; 0,0535
Absorptionskorrektur	numerisch
Strukturlösung	SHELXS-97, <sup>[72,73]</sup> direkte Methoden
Verfeinerung*	SHELXL-97 <sup>[73,74]</sup>
Zahl verfeinerter Parameter; Verhältnis Reflexe / Parameter	213; 16
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ ; n	$R1 = 0,0381$ , $wR2 = 0,1085$ ; 2694
Gütefaktoren für alle n unabhängigen Reflexe; n	$R1 = 0,0505$ , $wR2 = 0,1126$ ; 3365
Max. / min. Restelektronendichte / $e/(10^6 \cdot \text{pm}^3)$	0,92 / -0,84

$F_o$  und  $F_c$  entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturparametern.

Es gilt:  $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ,  $wR2 = [ \sum w ( |F_o|^2 - |F_c|^2 )^2 / \sum w ( |F_o|^2 )^2 ]^{1/2}$ .

\* Die Lagen der an die C-Atomen gebundenen H-Atome wurden der Fourierkarte entnommen.

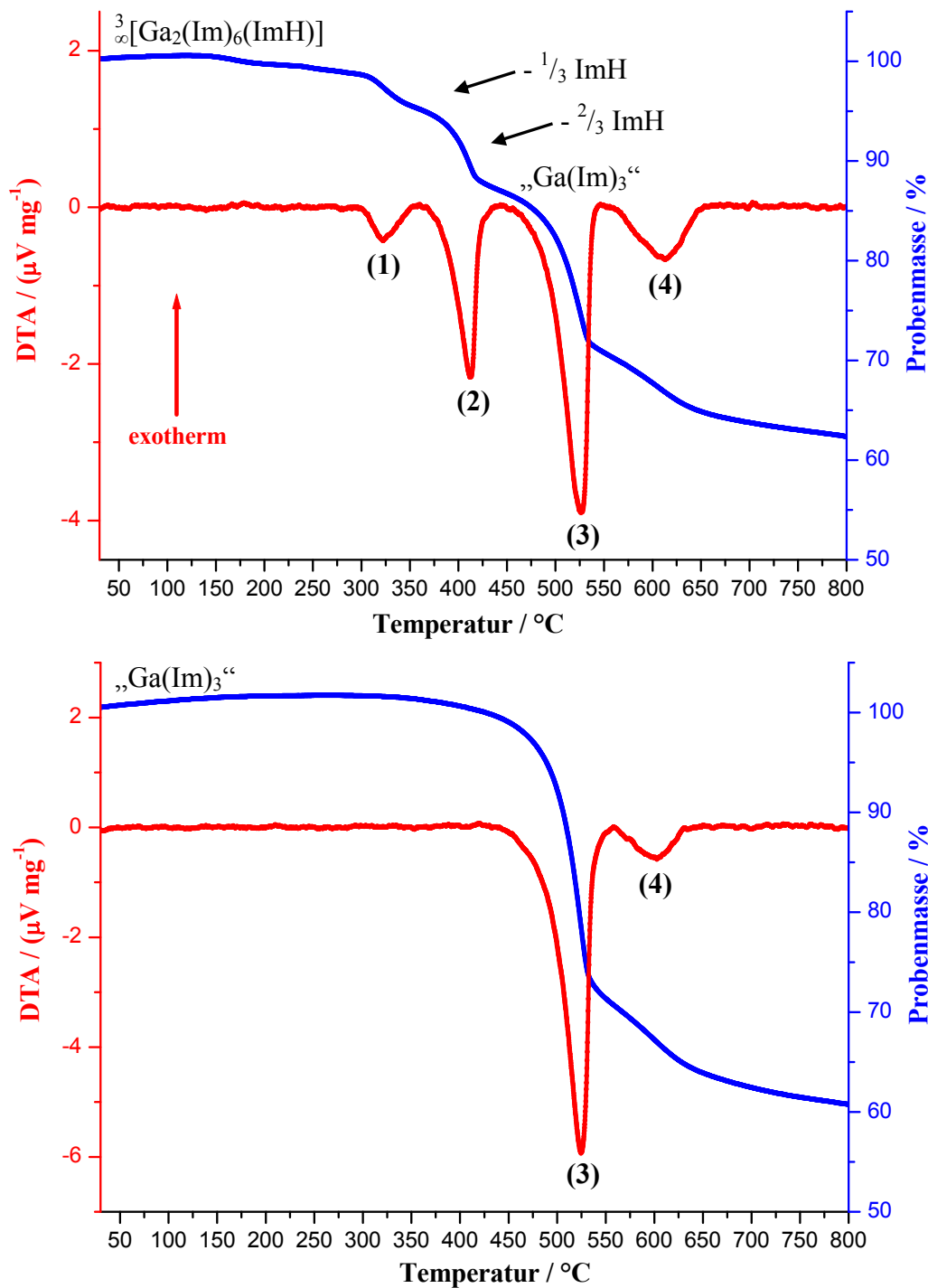
Die Bulk-Substanz von **12** wurde gesondert mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie auf Identität und Reinheit überprüft (Mo-K $\alpha_1$ ,  $\lambda = 70,93$  pm). In Abbildung 1-32 sind das gemessene und ein aus Einkristalldaten von **12** simuliertes Diffraktogramm gegenübergestellt. Diese stimmen in den Reflexlagen überein. Neben den Reflexen von **12** werden zusätzliche Reflexe einer Nebenphase beobachtet, die die Intensitäten der Reflexe von **12** teilweise durch Überlappung erheblich verstärken. Hierbei handelt es sich um eine Verbindung, die bei Synthesetemperaturen jenseits der 120 °C ausschließlich gebildet wird.



**Abb. 1-32:** Pulverdiffraktogramm der Bulk-Substanz von  ${}^3_\infty[\text{Ga}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})]$  (**12**) (oben) im Vergleich zum aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm von **12** (unten) (Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 70,93$  pm). Die Sterne markieren die Reflexlagen der Nebenphase „GaIm<sub>3</sub>“.

Aus DTA/TG-Untersuchungen (Abb. 1-33) kann auf eine Zusammensetzung von GaIm<sub>3</sub> geschlossen werden. Signal 1 (300 °C) und Signal 2 (385 °C) gehen mit einem Massenverlust von 12 % einher und zeigen die schrittweise Abgabe des Neutral-Liganden (ImH) an, zunächst ein, dann zwei Drittel. Das resultierende „GaIm<sub>3</sub>“ (Anführungszeichen aufgrund der ungeklärten Struktur) zersetzt sich ab 490 °C in zwei Schritten (Signal 3 und 4). Das Pulverdiffraktogramm des Produktes der Umsetzung von Ga mit Imidazol bei 125 °C zeigt ausschließlich die Reflexe der bei 120 °C anfallenden Nebenphase (Abb. 1-32). Die DTA/TG-Messung dieser Verbindung (Abb. 1-33 unten) weist unter 490 °C kein Signal auf und belegt

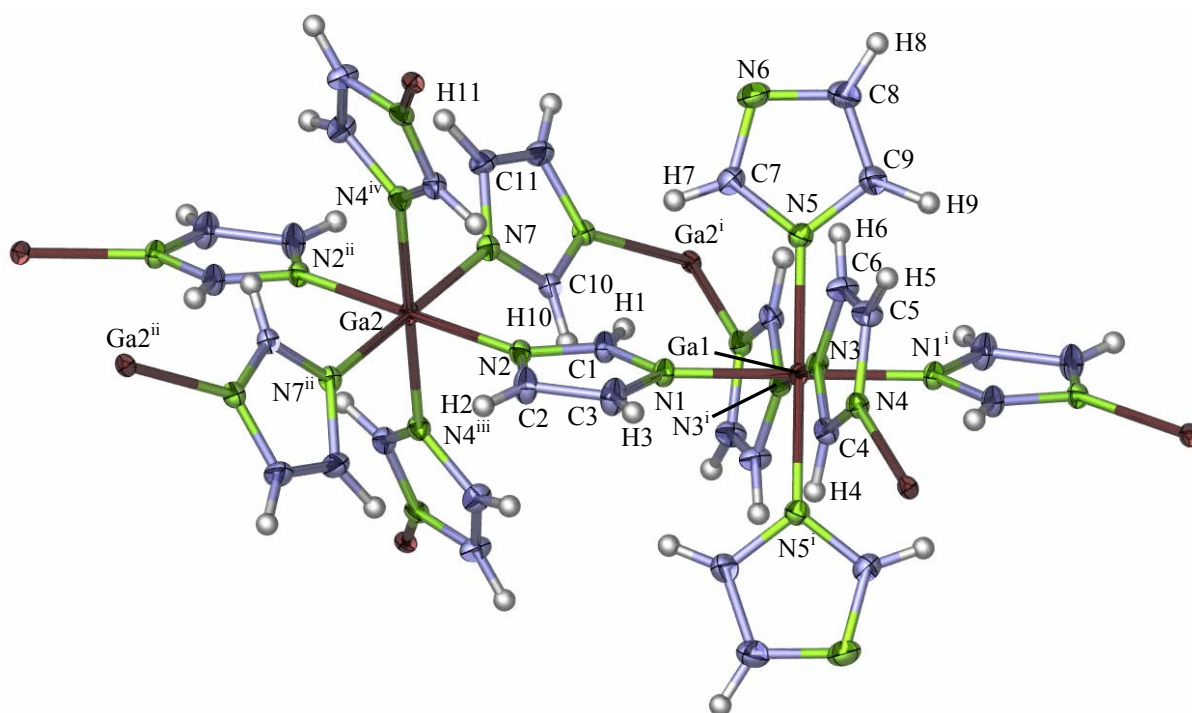
damit, dass es sich hierbei um „GaIm<sub>3</sub>“ handelt. Die schrittweise Umwandlung von **12** in das thermodynamische Produkt „GaIm<sub>3</sub>“ (300 °C, 385 °C) sollte demnach kinetisch gehemmt sein. Führt man dem System jedoch zu Beginn der Synthese ausreichend Energie zu, so wird die anscheinend zur Bildung ungünstige Vororganisation (Struktur von **12**) umgangen.



**Abb. 1-33:** Simultane DTA / TG von  ${}^3_{\infty}[\text{Ga}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})]$  (**12**, Einwaage: 19,0 mg, oben) und „GaIm<sub>3</sub>“ (Einwaage: 17,2 mg, unten) im Bereich von 30 °C bis 800 °C mit einer Heizrate von 10 °C / min in einem konstanten Heliumstrom von 50 mL / min.

### 1.7.3 Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur

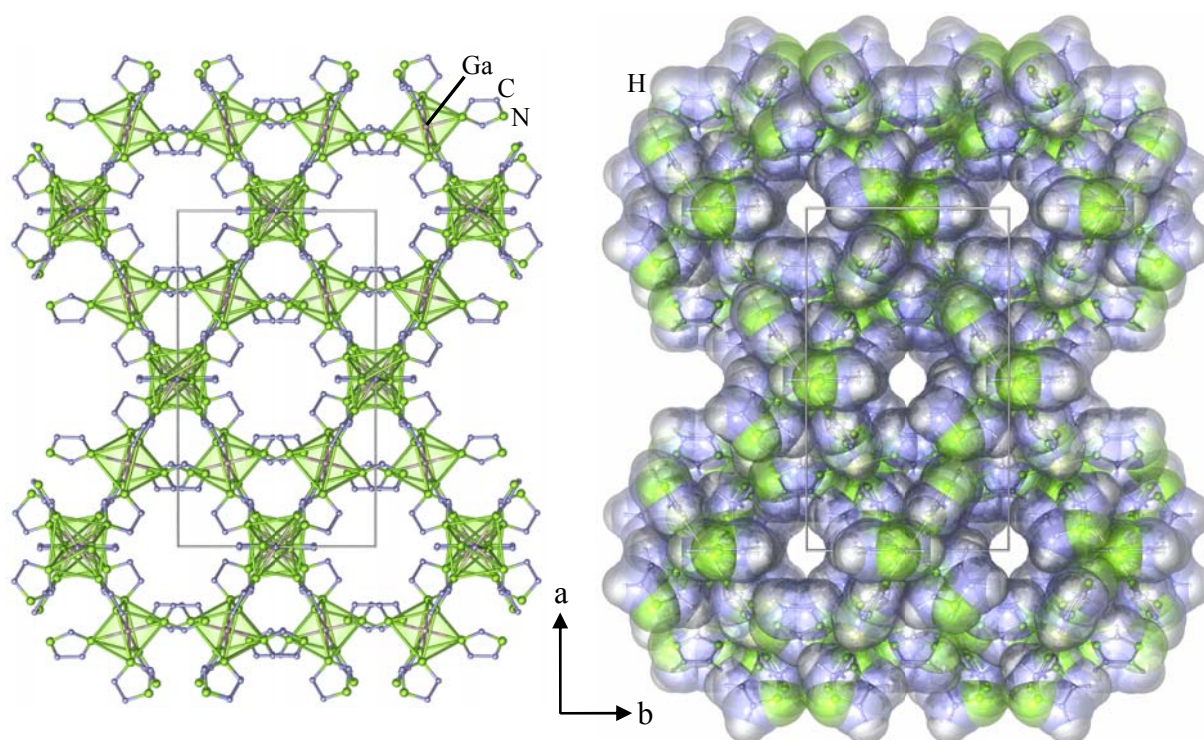
${}^3_{\infty}[\text{Ga}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})]$  (**12**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C2/c$ . Die beiden kristallographisch unabhängigen Ga-Atome sind oktaedrisch von N-Atomen umgeben. Die Taille des Oktaeders um Ga1 wird von vier  $\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1$ -verbrückenden Imidazolat-Anionen und die Oktaederspitzen von je einem endständigen Imidazolat-Anion sowie einem neutralen Imidazol-Liganden besetzt, während Ga2 von sechs  $\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1$ -verbrückenden Imidazolat-Anionen koordiniert wird. Beide Ga-Atome befinden sich auf speziellen Lagen (Ga1: Inversionszentrum, Ga2: C-Zentrierung). Abbildung 1-34 zeigt die beschriebenen  $\text{Ga}(\text{Im})_{6/2}$ - und  $\text{Ga}(\text{Im})_{4/2}(\text{ImH})_2$ -Einheiten in der Darstellung der Atome als Schwingungsellipsoide der thermischen Auslenkungsparameter.



**Abb. 1-34:** Koordinationssphäre der Ga-Atome in  ${}^3_{\infty}[\text{Ga}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})]$  (**12**). Die Atome sind als Schwingungsellipsoide der thermischen Auslenkungsparameter mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetrieoperationen: i: 0,5-x, 0,5-y, 1-z; ii: -x, 1-y, 1-z; iii: -0,5+x, 0,5-y, -0,5+z; iv: 0,5-x, 0,5+y, 1,5-z.

In dieser Darstellung (Abb. 1-34) koordinieren zwei endständige Imidazolat-Anionen an Ga1. Dies ist chemisch nicht plausibel, da sich daraus für Ga1 die Oxidationszahl +4 ergeben würde. Hierbei handelt es sich um ein kristallographisches Problem. Jeder Imidazol(at)-Ligand wird durch ein Inversionszentrum auf der Ga1-Lage, welches sich aus einer zweizähligen

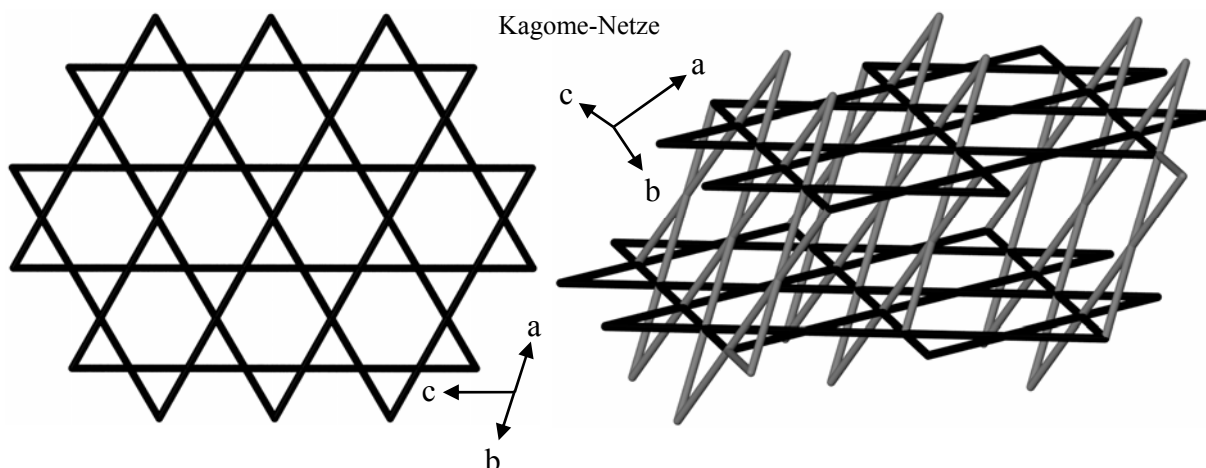
Drehachse entlang der kristallographischen *b*-Achse und senkrecht dazu verlaufender *c*-Gleitspiegelebene ergibt, auf die gegenüberliegende Oktaederecke invertiert. Die Besetzung eines im Abstand von 79,4 pm von N6 gefundenen Restelektronendichtemaximums mit einem H-Atom würde durch die angesprochenen Symmetrieoperationen zwei neutrale Imidazol-Liganden an Ga1 erzeugen und damit die chemisch ebenfalls nicht plausible Oxidationsstufe +2 für Ga1 suggerieren. Ob dieses kristallographische Problem auf eine Fehlordnung des entsprechenden H-Atoms oder den geringen Einfluss eines einzelnen H-Atoms an der Gesamtsymmetrie zurückzuführen ist, bleibt an dieser Stelle ungeklärt. Da eine Halbbesetzung von Einelektronen-Lagen von SHELXL-97<sup>[73,74]</sup> nicht angeboten wird, kann eine mögliche Fehlordnung hier nicht mit in die Verfeinerung einbezogen werden.



**Abb. 1-35:** Kristallstruktur von  ${}^3_{}[\text{Ga}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})]$  (**12**) entlang [001] als Polyederdarstellung (links). Die Ga-Atome sind grau, die N-Atome grün und die C-Atome blau eingefärbt. Auf die Darstellung der H-Atome wurde der Übersicht halber verzichtet. Kristallstruktur von **12** in gleicher Projektion mit eingezeichneten van-der-Waals-Wolken zur Visualisierung Kanäle entlang der kristallographischen *c*-Achse (rechts).

Die einzelnen Koordinationspolyeder sind ähnlich wie in  ${}^3_{}[\text{Sm}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2] \cdot 2\text{ImH}$  (**3**, Kap. 1.3.3) untereinander über  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -verbrückende Imidazolat-Anionen zu nahezu gleichwinkligen Dreiringen (pseudo)-eckenverknüpft (Abb. 1-34). Diese sind allseitig über gemeinsame Ga-Atome zu einem dreidimensionalen Netzwerk eckenverknüpft (Abb. 1-35). Topologisch betrachtet liegen in der Ebene, die zusammen von der kristallographischen *c*-Achse und

der  $a, b$ -Diagonalen aufgespannt wird, regulär planare Kagome-Netze (3,4-Netz) vor. In einem Winkel von  $119^\circ$  dazu ist ein zweites Kagome-Netz gleicher Geometrie unter Teilung gemeinsamer Konnektivitätspunkte angeordnet, woraus für die dreidimensionale Topologie ein 3,6-Netzwerk (kleinster Umlauf: 3, Konnektivität: 6) resultiert (Abb. 1-36). Damit unterscheidet sich **12** topologisch sowohl von **3**, dessen Kagome-Netze nur in einer Ebene ausgebildet sind, als auch von  $\infty[\text{RE}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (RE = Ce (**1**), Nd (**2**)) und  $\infty[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1.5}]\cdot 0.5\text{ImH}$  (**4**), die gleich vier verschieden gewinkelt zueinander stehende Kagome-Netze aufweisen. Die Verbindungen  $\infty[\text{RE}(\text{Im})_3]$  (RE = Y (**5**), Dy - Tm (**6 - 9**), Lu (**10**)) und  $\infty[\text{Yb}(\text{Im})_3]\cdot\text{ImH}$  (**11**) weisen mit ihren 4,6-Netzwerkstrukturen eine gänzlich andere Topologie auf.



**Abb. 1-36:** Aufsicht auf ein aus der 3-dimensionalen Topologie von **12** herausgezeichnetes Kagome-Netz in der Ebene, die von der kristallographischen  $c$ -Achse und der  $a, b$ -Diagonalen aufgespannt wird (links). Dreidimensionale Gesamtopologie (3,6-Netzwerk), die sich durch die Anordnung eines zweiten Kagome-Netzes gleicher Geometrie in einem Winkel von  $119^\circ$  unter Teilung gemeinsamer Konnektivitätspunkte ergibt. Die Verbindungslinien zwischen den Konnektivitätspunkten (Ga-Atome) repräsentieren einen verbrückenden Liganden. Alle übrigen Liganden werden in einer Topologiebetrachtung generell nicht berücksichtigt.

Das wie oben beschrieben aufgebaute MOF verfügt wie  $\infty[\text{Sm}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2]\cdot 2\text{ImH}$  (**3**) über unendlich ausgedehnte Kanäle nur entlang der kristallographischen  $c$ -Achse und unterscheidet sich damit von  $\infty[\text{RE}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (RE = Ce (**1**), Nd (**2**), Kap. 1.2.3),  $\infty[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1.5}]\cdot 0.5\text{ImH}$  (**4**, Kap. 1.4.3) und den Imidazolaten der späten Selten-Erd-Elemente **5** bis **11** (Kap. 1.5.3), die alle über dreidimensionale Kanalsysteme verfügen. Im Gegensatz zu **1 - 4** und **11** sind diese Kanäle wie in **5 - 10** nicht mit Imidazol-Molekülen besetzt. Eine Berechnung des Volumens der Kanäle mit dem Programm PLATON V1.07<sup>[91]</sup> auf Basis von Molekülgrößen wie Wasser oder Toluol ergab 8,5 % des Gesamtvolumens. Damit



reicht sich **12** bezüglich seines freien Raums entsprechend des kleineren Ionenradius von  $\text{Ga}^{3+}$  (62 pm bei CN 6)<sup>[60]</sup> gegenüber  $\text{RE}^{3+}$  hinter den Selten-Erd(III)-Imidazolaten ein. Sorptionsmessungen in Kapitel 1.9 zeigen, dass diese Hohlräume hinreichend groß für Sorptionsprozesse von Atomen oder kleinen Molekülen sind. Somit kann diese Verbindung ebenfalls wie **1 - 3** und **5 - 10** als poröse MOF-Struktur klassifiziert werden. Die kritischen Porenfenster der Kanäle weisen Durchmesser von 380 - 510 pm (bezogen auf van-der-Waals-Abstände) für Sorptionsprozesse von Gasatomen oder -molekülen auf.

Die Ga-N-Abstände in  ${}^3_{}[\text{Ga}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})]$  (**12**, Tab. 1-12) reichen von 204,7(2) bis 209,8(3) pm und liegen damit im Bereich der Ga-N-Abstände in  $[\text{Ga}(\text{pypepH})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>[102]</sup> einem Ga-Komplex auf Basis eines Pyridin- und Imidazol-Substituenten enthaltenden Aminosäure-Liganden, und der ionischen Methylpyridin-Koordinationsverbindung  $[(5\text{-mpyr})_4\text{GaCl}_2][\text{GaCl}_4]$ .<sup>[103]</sup> Die zuvor publizierten Ga-Imidazol(at)-Verbindungen  $[\text{GaCl}(\text{Im})_2(\text{H}_2\text{O})]$  und  $[\text{Ga}(\text{ImH})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ <sup>[104]</sup> wurden nicht röntgenographisch charakterisiert.

**Tab. 1-12:** Ausgewählte Abstände / pm und Winkel / ° zwischen Atomen von  ${}^3_{}[\text{Ga}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})]$  (**12**). Standardabweichungen in Klammern.

Atom 1 - Atom 2	Abstand / pm	Atom 1 - Atom 2 - Atom 3	Bindungswinkel / °
Ga1 - N1	204,7(2)	N1 - Ga1 - N3	90,6(1)
Ga1 - N3	209,8(3)	N1 - Ga1 - N3 <sup>i</sup>	89,4(1)
Ga1 - N5	208,3(2)	N1 - Ga1 - N5	90,5(1)
Ga2 - N2	208,7(2)	N1 - Ga1 - N5 <sup>i</sup>	89,5(1)
Ga2 - N4 <sup>iii</sup>	208,9(2)	N1 <sup>i</sup> - Ga1 - N1	180,0
Ga2 - N7	206,7(3)	N2 - Ga2 - N2 <sup>ii</sup>	180,0
		N2 - Ga2 - N4 <sup>iii</sup>	90,4(1)
C - N (Bereich)	133,4(4) - 138,4(4)	N2 - Ga2 - N4 <sup>iv</sup>	89,6(1)
C - C (Bereich)	135,7(7) - 136,7(4)	N3 <sup>i</sup> - Ga1 - N3	180,0
		N4 <sup>iii</sup> - Ga2 - N4 <sup>iv</sup>	180,0(1)
		N5 - Ga1 - N3	89,2(1)
		N5 - Ga1 - N3 <sup>i</sup>	90,8(1)
		N5 <sup>i</sup> - Ga1 - N5	180,0
		N7 - Ga2 - N2	91,3(1)
		N7 - Ga2 - N2 <sup>ii</sup>	88,7(1)
		N7 - Ga2 - N4 <sup>iii</sup>	89,1(1)
		N7 - Ga2 - N4 <sup>iv</sup>	90,9(1)
		N7 <sup>ii</sup> - Ga2 - N7	180,0

Symmetrieoperationen: i: 0,5-x, 0,5-y, 1-z; ii: -x, 1-y, 1-z; iii: -0,5+x, 0,5-y, -0,5+z; iv: 0,5-x, 0,5+y, 1,5-z.

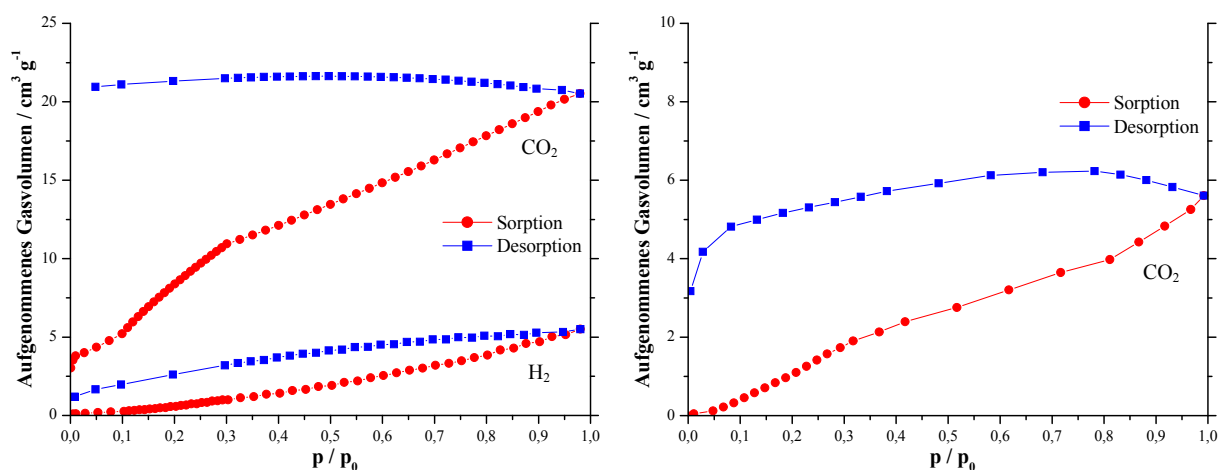
### 1.8 Schwingungsspektroskopie von Selten-Erd(III)-Imidazolaten und Ga-Imidazol

Die MIR-Spektren der Verbindungen  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (RE = Ce (**1**), Nd (**2**)),  ${}^3_{\infty}[\text{Sm}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2]\cdot 2\text{ImH}$  (**3**),  ${}^3_{\infty}[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}]\cdot 0,5\text{ImH}$  (**4**),  ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3]\cdot\text{ImH}$  (**11**) und  ${}^3_{\infty}[\text{Ga}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})]$  (**12**) zeigen im Gegensatz zum MIR-Spektrum von festem Imidazol charakteristische N-H-Valenzschwingungen ( $\tilde{\nu} = 3439 - 3231 \text{ cm}^{-1}$ ). Diese sind auf die Neutral-Liganden (Imidazol) zurückzuführen und stellen hier einen indirekten Nachweis für Selten-Erd-, bzw. Ga-Imidazol-Koordinationen dar. Reines Imidazol weist diese Bande nicht auf, da es als Zwitterion (Imidazol-Anion und Imidazolium-Kation) kristallisiert. Anstatt der aromatischen N-H-Valenzschwingung findet man dort die typischen N-H-Schwingungen von Immonium-Kationen ( $\tilde{\nu} = 2353, 1835 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[105]</sup> Das Auftreten der N-H-Valenzschwingung ( $\tilde{\nu} = 3440$ ) im Spektrum von  ${}^3_{\infty}[\text{Y}(\text{Im})_3]$  (**5**) kann mit der Imidazol-haltigen zweiten Phase begründet werden, die anhand von Abb. 1-28 diskutiert wurde. Die Spektren der übrigen Selten-Erd(III)-Imidazolate  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3]$  (**6 - 10**) zeigen entsprechend ihrer Konstitution keine, oder nur sehr schwache, auf unterrepräsentierte Nebenphasen zurückzuführende Banden in diesem Wellenzahlbereich. Die Banden der C-C- und C-N-Valenzschwingungen ( $\tilde{\nu} = 1691 - 1228 \text{ cm}^{-1}$ ) in den MIR-Spektren aller in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen sind im Vergleich zu entsprechenden Banden im Spektrum des reinen Liganden bathochrom verschoben. Dieser Effekt kann auf die Koordination der N-Heterozyklen an die RE-Atome und die damit verbundene Verringerung der Elektronendichte im aromatischen System zurückgeführt werden. Von diesem bathochromen Effekt sind die C-H-aromatischen Gerüst- und Deformationsschwingungen sowie die C-H-Deformationsschwingungen aus der Ringebene heraus ( $\tilde{\nu} = 1164 - 598 \text{ cm}^{-1}$ ) jedoch nicht betroffen. Die Verringerung der Elektronendichte im aromatischen Ring macht sich also auf diese nicht bemerkbar. Die FIR-Spektren der RE-Imidazol(at)-Verbindungen weisen Banden auf, die nicht mit dem freien Ligand identifiziert werden können und im typischen Bereich von RE-N-Valenz- und Deformationsschwingungen sowie teilweise im Bereich von Gitterschwingungen liegen,<sup>[106]</sup> sodass auch hierüber eine RE-N-Koordination eindeutig nachgewiesen werden kann. Für die Imidazolate der frühen Selten-Erd-Elemente liegen diese bei Wellenzahlen von  $\tilde{\nu} = (220 - 180, 135 - 130, 122 - 116) \text{ cm}^{-1}$  für die Imidazolate der Yttererd-Elemente bei sehr ähnlichen Werten von  $\tilde{\nu} = (202 - 192, 136 - 128, 123 - 116) \text{ cm}^{-1}$  und zusätzlich bei Werten von  $\tilde{\nu} = (263 - 230) \text{ cm}^{-1}$ . Im Bereich der letztgenannten höheren Wellenzahlen äußern sich die Massenunterschiede zwischen Y und den Lanthanoiden sehr deutlich. Gemäß der geringeren Ruhemasse von Y liegt die Y-N-Valenzschwingung in  ${}^3_{\infty}[\text{Y}(\text{Im})_3]$  (**5**) mit  $\tilde{\nu} = 263 \text{ cm}^{-1}$  bei einem höheren Wert als zum Bei-

spiel die entsprechende Dy-N-Streckchwingung in  ${}^3_{\infty}[\text{Dy}(\text{Im})_3]$  (**6**) ( $\tilde{\nu} = 233 \text{ cm}^{-1}$ ). Die RE-N-Valenz- und Deformationsschwingungen aller im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Selten-Erd(III)-Imidazolate befinden sich beispielsweise im Bereich derer in den Imidazolaten  ${}^3_{\infty}[\text{Pr}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$  und  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3] \cdot \text{NH}_3$ ,<sup>[21,34]</sup> im Pyrazolat  $[\text{Nd}(\text{Pz})_3(\text{PzH})_4]$ <sup>[42]</sup> sowie in den Benzotriazolaten  ${}^1_{\infty}[\text{RE}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  (RE = Ce, Pr).<sup>[50]</sup>

## 1.9 Sorption

An den MOFs  ${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$  (**1**),  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ <sup>[21]</sup> als Vertreter der isotypen Reihe  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3]$  (RE = Y (**5**), Tb, Dy - Tm (**6-9**), (**10**)),  ${}^3_{\infty}[\text{Ga}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})]$  (**12**) und dem in Kapitel 1.7 postulierten „GaIm<sub>3</sub>“ wurden wie in Kap. B 2.7 beschrieben von Dr. R. Köhn (LMU München) Sorptions-Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurden die Sorptions-Isothermen für verschiedene Gase aufgenommen und die spezifischen Oberflächen mit Hilfe der BET-Theorie anhand von Wertepaaren von  $p/p_0$  und zugehörigem Volumen des aufgenommenen Gases im Bereich von  $p/p_0 < 0,3$  bestimmt ( $p$  = eingestellter Druck, bzw. Gleichgewichtsdruck des Adsorptivs bei erreichter Sättigung des Adsorbens,  $p_0$  = Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs). Die Abbildungen 1-37 und 1-38 zeigen ausgewählte Sorptions-Isothermen der oben genannten *Metal-Organic Frameworks*.



**Abb. 1-37:** CO<sub>2</sub>-/H<sub>2</sub>-Sorptions-Isothermen der aktivierten MOFs  ${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$  (**1**, links) und  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  (rechts) als Auftrag des aufgenommenen Gasvolumens gegen den relativen Druck  $p/p_0$ .

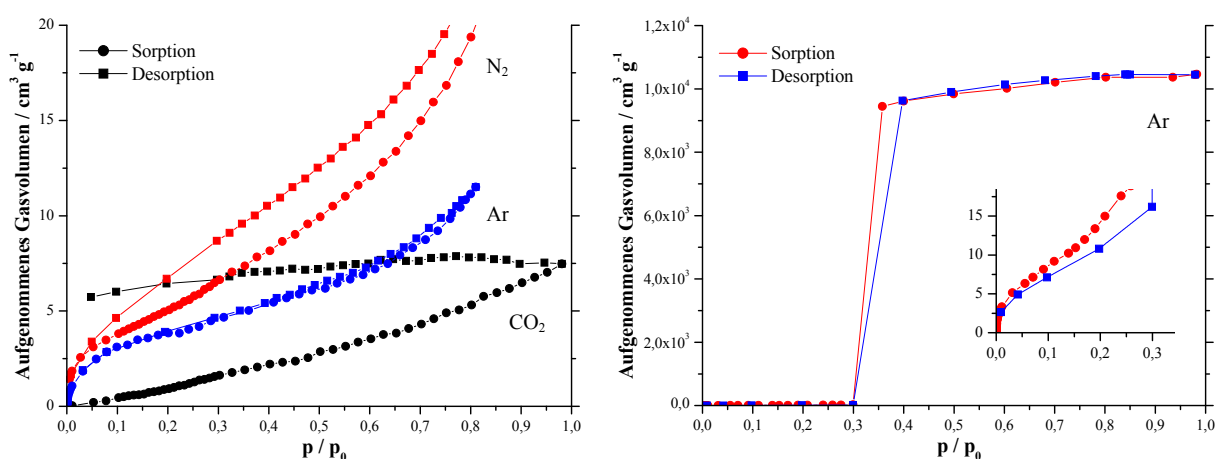
Die CO<sub>2</sub>-Sorptions-Isotherme des aktivierten MOFs  ${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$  (**1**, Abb. 1-37 links) zeigt bei  $p/p_0 \sim 0$  einen für mikroporöse Materialien typischen scharfen Anstieg des

aufgenommenen Gasvolumens. Die anschließende Abflachung der Kurve wird im Bereich von  $p/p_0 \sim 0,1 - 0,3$  durch einen deutlich steiler verlaufenden Volumenanstieg unterbrochen. Dieser Anstieg kann als Ausdruck des *breathing*-Effekts interpretiert werden, wie auch für die  $\text{CO}_2$ -Sorptions von MIL-53 beobachtet wurde.<sup>[107]</sup> Isothermen mit solch stufenweise verlaufender Sorption sind nach IUPAC als Typ-VI-Isotherme klassifiziert. Diese gilt in ihrer originären Bedeutung für eine strikt nacheinander erfolgende Adsorption verschiedener Adsorbatlagen (z.B. Aktivkohle). Im vorliegenden Fall sollte allerdings eher die strukturelle Flexibilität des MOFs für die Form der Isothermen ursächlich sein, z.B. durch nacheinander erfolgende Öffnung kristallographisch unterschiedlicher Poren während des Sorptionsprozesses (*gating process*).<sup>[93]</sup> Das bei einem relativen Druck von  $p/p_0 \sim 1$  aufgenommene Gasvolumen liegt bei ca.  $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  und die nach der BET-Theorie berechnete spezifische Oberfläche bei  $55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Auffällig sind sowohl in der  $\text{CO}_2$ -, als auch in der  $\text{H}_2$ -Isothermen die Hysterese der Desorptions- gegenüber der Sorptionskurve. Hysteresen sollten der Theorie zufolge lediglich in Typ-IV- und Typ-V-Isothermen beobachtet werden, den Isothermen für mesoporöse Materialien oder Stoffe, die schwache Wechselwirkungen zum Adsorbat aufbauen. Im vorliegenden Fall kann dieser Kurvenverlauf indes vielmehr darauf zurückgeführt werden, dass in beiden Messungen jeweils keine Sättigung des Adsorbens erreicht wurde. Dies mündet im Falle der  $\text{CO}_2$ -Messung darin, dass **1** selbst nach der zur Einleitung des Desorptionsprozesses durchgeführten Druckerniedrigung weiterhin  $\text{CO}_2$  aufnimmt und bis  $p/p_0 \sim 0,05$  keine wesentliche Abgabe beobachtet werden kann. Da in die Berechnung der spezifischen Oberfläche mittels BET-Theorie die adsorbierte Menge des Gases im Gleichgewicht proportional mit eingeht muss die aus dieser Messung berechnete spezifische Oberfläche demnach aufgrund der nicht erreichten Sättigung zu niedrigeren Werten verfälscht sein. Ein Vergleich der  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2$ -Isothermen zeigt, dass das Sorptionsverhalten von **1** ähnlich wie das von  $[\text{Er}(\text{PDA})_3]$  oder ZIF-78  $\text{CO}_2$ -selektiv ist.<sup>[108,109]</sup> Das Aufnahmevermögen von Wasserstoff liegt bei  $p/p_0 \sim 1$  lediglich bei ca.  $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  und die entsprechend nach der BET-Theorie berechnete spezifische Oberfläche bei einem sehr viel kleineren Wert als für  $\text{CO}_2$  (ca.  $8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

Die  $\text{CO}_2$ -Sorptions-Isotherme des aktivierten MOFs  ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  (Abb. 1-37 rechts) zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die von **1**. Der für mikroporöse Materialien typische scharfe Anstieg des aufgenommenen Gasvolumens bei  $p/p_0 \sim 0$  bleibt hier allerdings aus. Wie die Desorptions-Isotherme jedoch zeigt, ist auch hier bei den jeweiligen relativen Drücken nicht bis zur Sättigung des Adsorbens gemessen worden, wodurch dieser scharfe Anstieg verhindert wird. Die demnach verfälschte Berechnung der spezifischen Oberfläche ergibt ca.  $42 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , das aufgenommene Gasvolumen liegt bei ca.  $6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Für das MOF  $^3[\text{Ga}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})]$  (**12**) sind Sorptions-Untersuchungen mit verschiedenen Gasen durchgeführt worden ( $\text{N}_2$ , Ar,  $\text{CO}_2$ , Kr,  $\text{H}_2$ ). Abbildung 1-38 zeigt exemplarisch die Sorptions-Isothermen der  $\text{N}_2$ -, Ar- und  $\text{CO}_2$ -Messungen. Die aufgenommenen Volumina befinden sich im Bereich von 3 - 6  $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  für die beiden Edelgase und  $\text{CO}_2$  und bei ca. 15  $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  für  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$ , wobei der Wert für Stickstoff aufgrund des auf Kondensation bei hohen Drücken zurückzuführenden rapiden Anstiegs der Isothermen bei  $p/p_0 \sim 0,7$  nur ungenau bestimmt werden kann. Während die  $\text{CO}_2$ -Isotherme von ihrer Form dem Typ III nach IUPAC gleicht (schwache Adsorbat-Adsorbens-WW), können alle übrigen Isothermen dem Typ I nach IUPAC zugewiesen werden. Eine genaue Klassifizierung der  $\text{CO}_2$ -Isotherme kann allerdings aufgrund auch in diesem Fall unerreichter Sättigungsdrücke nicht vorgenommen werden. Die aus der BET-Theorie berechneten spezifischen Oberflächen bewegen sich in einem Bereich von 7  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  ( $\text{H}_2$ ) bis 22, bzw. 27  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ), wenngleich der berechnete Wert aus der Isothermen der  $\text{CO}_2$ -Messung aufgrund oben genannter Gründe verfälscht sein sollte.

Für „ $\text{GaIm}_3$ “ wurden Untersuchungen mit den Gasen Argon und  $\text{CO}_2$  durchgeführt. Während die  $\text{CO}_2$ -Isotherme einen ähnlichen Verlauf wie die von **12** nimmt (ca. 6  $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  aufgenommenes Volumen, 47  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  spezifische Oberfläche), weist die Ar-Isotherme zunächst den für mikroporöse Materialien typischen scharfen Anstieg bei kleinen Drücken auf, um dann zunächst abzuflachen (Insert in Abb. 1-38 rechts). Bei einem relativen Druck von  $p/p_0 \sim 0,35$  steigt das aufgenommene Volumen dann schlagartig auf Werte bis über 10000  $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  an. Dieser Verlauf einer Typ-VI-Isothermen ist als klassischer Drehtür-Effekt zu interpretieren, der beispielsweise durch Verkippung eines Liganden bei einem bestimmten



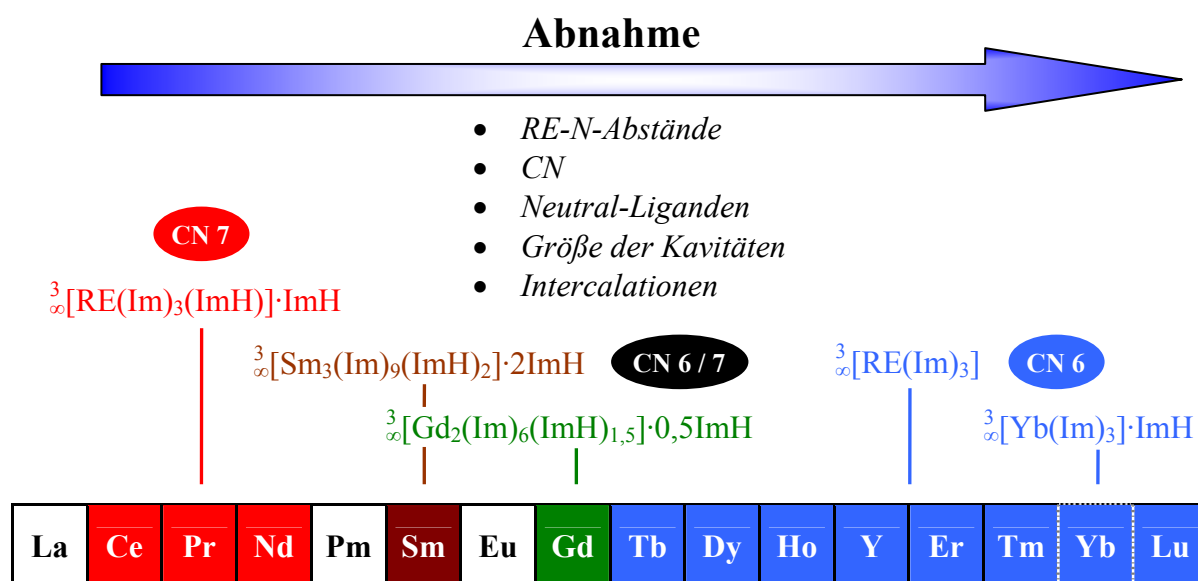
**Abb. 1-38:**  $\text{N}_2$ -/Ar-/ $\text{CO}_2$ -Sorptions-Isothermen des MOFs  $^3[\text{Ga}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})]$  (**12**, links) und Ar-Sorptions-Isotherme von „ $\text{Ga}(\text{Im})_3$ “ (rechts) als Auftragung des aufgenommenen Gasvolumens gegen den relativen Druck  $p/p_0$ . Das obere Ende der  $\text{N}_2$ -Sorptions-Isothermen liegt bei ca. 75  $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  und ist auf Kondensation des Stickstoffs nahe Normaldruck zurückzuführen.

Druck (*gate pressure*) und der damit verbundenen Freilegung einer Pore hervorgerufen werden kann. Eine Resublimation von Argon, die erst bei Erreichen des Sättigungsdrucks ( $p = p_0$ ) eintreten sollte, kann bei diesem Druck ( $< \frac{1}{2} p_0$ ) normalerweise nicht erfolgen. Im Vergleich liegt das sorbierte Volumen in der Ar-Isothermen von **12**, die unter gleichen Bedingungen aufgenommen wurde, bei höherem relativen Druck ( $p/p_0 = 0,8$ ) noch unter  $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (Abb. 1-38 links). Da allerdings das aufgenommene Gasvolumen von „Ga(Im)<sub>3</sub>“ in der Größenordnung des Probenbehälter-Fassungsvermögens von festem Argon liegt, kann nach zweimaliger Reproduktion der Isothermen vorsichtig gedeutet werden, dass Argon-Gas bei 77 K unter Verwendung des Adsorbens „Ga(Im)<sub>3</sub>“ bei weniger als dem halben Sättigungsdruck ( $p_0 \sim 0,6 \text{ bar}$  (77 K)) resublimiert werden kann. Die Berechnung der spezifischen Oberfläche ergibt für „GaIm<sub>3</sub>“  $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Da dieser Wert für Wertepaare mit relativen Drücken von  $p/p_0 < 0,3$  errechnet wurde, denn nur dort gelten die Näherungen der BET-Theorie, bleibt der steile Anstieg der Isothermen gänzlich unberücksichtigt. Die eigentliche spezifische Oberfläche muss weit über dem errechneten Wert liegen. Im relativen Druckbereich von  $p/p_0 = 0,35 - 1,0$  steigt das sorbierte Volumen nochmals um ca.  $400 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  auf ein Maximum von  $10450 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  an. Das Plateau in der Isothermen gegen Erreichen des Ar-Sättigungsdrucks  $p/p_0 = 1,0$  zeigt, dass eine dort zu erwartende Resublimation scheinbar ausbleibt. Dies könnte entweder darauf deuten, dass das Fassungsvermögen des Probenbehälters erschöpft ist oder dass bei einsetzender Resublimation der Hals des Probengefäßes zufriert und somit die Resublimation weiteren Argons unterbunden wird. Trotz der Reproduzierbarkeit der Isothermen muss dieses Ergebnis in Kombination mit der Strukturaufklärung von „Ga(Im)<sub>3</sub>“ weiter verifiziert werden.

### 1.10 Zusammenfassung und Diskussion

Im Rahmen dieser Dissertation konnten die RE(III)-Imidazolate  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (RE = Ce (1), Nd (2)),  ${}^3_{\infty}[\text{Sm}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2]\cdot 2\text{ImH}$  (3),  ${}^3_{\infty}[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}]\cdot 0,5\text{ImH}$  (4),  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3]$  (RE = Y (5), Dy - Tm (6 - 9), Lu (10)),  ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3]\cdot\text{ImH}$  (11) sowie  ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3]$  gefunden und strukturell charakterisiert werden. Darüber hinaus können für die frühen Selten-Erd-Elemente Ce, Nd, Sm und Gd jeweils Hochtemperatur-Verbindungen mit der Zusammensetzung  $\text{RE}(\text{Im})_3$  postuliert werden, wie MÜLLER-BUSCHBAUM bereits zuvor für Praseodym deutete.<sup>[34]</sup> Ferner konnten die mehrphasigen Bulk-Substanzen der Imidazolate der späten Selten-Erd-Elemente näher analysiert und erste Deutungen bezüglich der Bildungsbedingungen einzelner Phasen unternommen werden.

Tendenziell ist entsprechend der Lanthanoidenkontraktion eine Abnahme in den RE-N-Atomabständen von den Imidazolaten der Ceriterd-Elemente hin zu denen der Yttererd-Elemente zu beobachten. Als unmittelbare Folge daraus nimmt entlang der Lanthanoidenreihe die Koordinationszahl der Selten-Erd-Kationen und damit die Anzahl an Neutral-Liganden stetig ab. Während in  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (RE = Ce (1), Pr, Nd (2)) allein die Koordinationszahl 7 vorliegt, können in Sm- und Gd-Imidazol (3, 4) CN 7 und CN 6 nebeneinander gefunden werden. Dabei wird in der Regel für CN 7 eine pentagonal-bipyramidische Anordnung der Imidazol(at)-Liganden um die RE-Atome beobachtet. Auffällig ist hier, dass Sm



**Abb. 1-39:** Tendenzen in der Reihe der Selten-Erd(III)-Imidazolate. Das Element Y ist entsprechend seines  $\text{Y}^{3+}$ -Ionenradius in das Schema eingeordnet.

zumindest partiell eine Ausnahme bildet. In **3** wird die Koordinationszahl 7 je zur Hälfte von einer pentagonal-bipyramidischen sowie einfach-überkappt-trigonal-prismatischen Koordination der Liganden vertreten. Alle Imidazolate der späten Selten-Erd-Elemente (Tb, **5 - 11**) weisen ausschließlich anionische Liganden und CN 6 auf (homoleptische Gerüste). Die beiden meist nebeneinander vorliegenden strukturell charakterisierten Phasen (Isotype von  ${}^3_{}[\text{Tb}(\text{Im})_3]^{[21]}$  und Isotype von  ${}^3_{}[\text{Yb}(\text{Im})_3]\cdot\text{ImH}$  (**11**)) unterscheiden sich durch trigonal-prismatische bzw. oktaedrische Koordinationspolyeder und durch ihre Dichte. Für das System Yb / Imidazol wurde gezeigt, dass ausgehend von einer intermediär gebildeten zweiwertigen Phase das kinetische Produkt **11** bevorzugt wird (oktaedrische Koordinationspolyeder). In einer Imidazol-Schmelze bzw. -Atmosphäre reichen selbst 200 °C nicht aus, das kinetische in das thermodynamische Produkt (trigonal-prismatische Koordinationspolyeder) zu überführen. Unter Ausschluss von Imidazol in einer He- oder Ar-Atmosphäre reicht hingegen schon eine Temperatur von 90 °C zur irreversiblen Bildung der thermodynamisch stabilen Phase mit höherer Dichte. Die Umgebungsbedingungen haben hier also einen maßgeblichen Einfluss auf die thermodynamischen Größen.

Entsprechend der Koordinationszahlen ist ein Sprung in der Größe der Kavitäten von den Ceriterd-Element- zu den Yttererd-Element-Imidazolaten (zwischen Gd- und Tb-Imidazolat) zu beobachten. Da Fünfringe (Taille der pentagonalen Bipyramide) nicht als Raumteiler dienen können weisen die Imidazolate der frühen Selten-Erd-Elemente durchgängig größere Kavitäten auf. Infolgedessen nimmt tendenziell die Stoffmenge der Intercalation pro Formeleinheit ab. Während in  ${}^3_{}[\text{RE}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (RE = Ce (**1**), Pr, Nd (**2**)) ein Imidazol-Molekül pro Formeleinheit intercaliert ist, können in den Yttererd-Element-Imidazolaten keine Einlagerungen gefunden werden. Die Ausnahme bilden  ${}^3_{}[\text{Yb}(\text{Im})_3]\cdot\text{ImH}$  (**11**) und  ${}^3_{}[\text{Tb}(\text{Im})_3]\cdot\text{NH}_3$ . Letztere Verbindung enthält als einzige aller Selten-Erd-Imidazolate eine in-situ durch Imidazol-Zersetzung gebildete Ammoniak-Intercalation.

Sorptions-Untersuchungen der lumineszierenden aktivierten MOFs  ${}^3_{}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$  als Vertreter der Ceriterd-Element-Imidazolate und  ${}^3_{}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  als entsprechendes Pendant der Yttererd-Element-Imidazolate zeigen, dass diese Verbindungen mikroporös sind. Dieses Sorptions-Verhalten ist im Falle der Cer-Verbindung sogar selektiv. Das MOF nimmt etwa das vierfache Volumen CO<sub>2</sub> pro Gramm im Vergleich zu Wasserstoff auf. Während diese ersten Sorptions-Untersuchungen allerdings andeuten, dass die Speicherkapazitäten wohl deutlich unterhalb von Materialien wie MOF-5, MIL-53 oder MIL-101 liegen,<sup>[1-3]</sup> ist das eigentliche Potential von  ${}^3_{}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$  (**1**) und  ${}^3_{}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  im Bereich der Sensormaterialien zu sehen. Wie für **1** im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden konnte vereinen sich in diesem



MOF Porosität und intercalationsabhängige Lumineszenz im blauen Spektralbereich. Mit der Abhängigkeit sowohl des Emissionsmaximums (solvochromatischer *Shift*) als auch der Emissionsintensität von der Intercalation bietet **1** gleich zwei Parameter, die mit einfachen Photonenzähltechniken detektierbar sind. Ferner zeigt die mit Imidazol beladene Verbindung  ${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  eine für MOFs herausragend hohe Quantenausbeute ( $\text{QE} = 50\%$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 366\text{ nm}$ ).

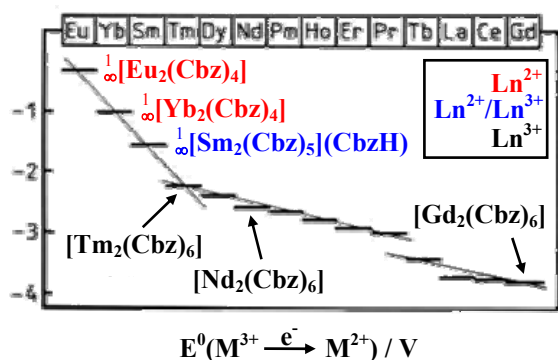
Alle Imidazolate der späten Selten-Erd-Elemente sind thermisch ausgesprochen stabil. Die Zersetzungspunkte von  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3]$  ( $\text{RE} = \text{Dy} - \text{Tm}$  (**6 - 9**)) liegen bei  $625\text{ }^{\circ}\text{C}$ , die von  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3]$  ( $\text{RE} = \text{Y}$  (**5**),  $\text{Lu}$  (**10**)) bei  $635\text{ }^{\circ}\text{C}$  und von  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  bei  $640\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Spitze der thermischen Beständigkeit bildet  ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3]$  mit einem Zersetzungspunkt von  $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Phasenumwandlungs-Temperaturen der Imidazolate der frühen Selten-Erd-Elemente  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  ( $\text{RE} = \text{Ce}$  (**1**),  $\text{Nd}$  (**2**)),  ${}^3_{\infty}[\text{Sm}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2]\cdot 2\text{ImH}$  (**3**) und  ${}^3_{\infty}[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}]\cdot 0,5\text{ImH}$  (**4**) liegen bei  $215 - 275\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Hier gehen alle Verbindungen durch Abgabe von Imidazol in Phasen mit der Zusammensetzung  $\text{RE}(\text{Im})_3$  über. Diese homoleptischen Phasen weisen durchgängig niedrigere Zersetzungspunkte als die homoleptischen Imidazolate der Yttererd-Elemente auf. Insgesamt gehören alle homoleptischen Selten-Erd(III)-Imidazolate zu den stabilsten Koordinationspolymeren überhaupt.

Mit der Synthese und Charakterisierung von  ${}^3_{\infty}[\text{Ga}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})]$  (**12**)<sup>[36]</sup> ist es gelungen, die innerhalb der RE-N-Koordinationschemie erfolgreiche Synthesestrategie der Oxidation eines Metalls in einer sich selbst verzehrenden Ligand-Schmelze auf ein Hauptgruppenmetall zu übertragen.<sup>[28]</sup> Ferner bildet die Darstellung von **12** das erste Beispiel einer MOF-Synthese ausgehend von einer Metallschmelze. Auch diese Verbindung weist wie die Selten-Erd(III)-Imidazolate Kavitäten auf. Bezüglich des freien Volumens reiht sich **12** mit  $8,5\%$  hinter den RE-Verbindungen ein (ca.  $9,4 - 26,7\%$ ). Neben **12** konnte eine Verbindung mit der Zusammensetzung  $\text{Ga}(\text{Im})_3$  gefunden werden. Beide Verbindungen sind mikroporös. Während **12** geringe Gasvolumina aufzunehmen vermag, zeigt „ $\text{Ga}(\text{Im})_3$ “ in der Ar-Sorptions-Isothermen bei einem relativen Druck von  $p/p_0 \sim 0,35$  einen *gate*-Effekt und nimmt ein Ar-Gas-Volumen von  $10450\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  auf. Dieser immens hohe Wert sorbierten Gasvolumens befindet sich in der Größenordnung des Probenbehälter-Fassungsvermögens von festem Argon. Daraus kann vorsichtig gedeutet werden, dass Argon-Gas bei  $77\text{ K}$  unter Verwendung des Adsorbens „ $\text{Ga}(\text{Im})_3$ “ bei weniger als dem halben Sättigungsdruck ( $p_0 \sim 0,6\text{ bar}$  ( $77\text{ K}$ )) resublimiert werden kann. Trotz zweimaliger Reproduktion der Isothermen muss dieses Ergebnis in Kombination mit der Strukturaufklärung von „ $\text{Ga}(\text{Im})_3$ “ weiter verifiziert werden.

## 2 Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften der Europium(II)-Imidazolate

### 2.1 Einleitung

Lanthanoide (Ln) treten bevorzugt dreiwertig auf. Die Elemente Europium und Ytterbium sind aufgrund der Möglichkeit stabile  $4f^7$ - bzw.  $4f^{14}$ -Elektronenkonfigurationen einnehmen zu können am ehesten in der Lage divalente Verbindungen auszubilden. Bei näherer Betrachtung der Normalpotentiale  $\text{Ln}^{2+} / \text{Ln}^{3+}$  (Eu: -0,35, Yb: -1,05, Sm: -1,55, Tm: -2,3 V)<sup>[110]</sup> wird deutlich, dass bereits  $\text{Yb}^{2+}$  als starkes Reduktionsmittel acide Protonen zu Wasserstoff reduzieren sollte. Unter Verwendung wenig acider N-Heterocyclen wie Carbazol sind hingegen divalente Yb-Verbindungen stabil und selbst gemischtvalente Sm(II/III)-Verbindungen wie  ${}^1_{\infty}[\text{Sm}_2(\text{Cbz})_5](\text{Cbz})$  zugänglich (Abb. 2-1).<sup>[44,47]</sup>



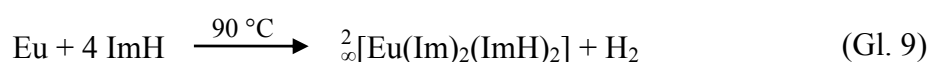
**Abb. 2-1:** Homoleptische Carbazolate der Lanthanoide in Abhängigkeit der Redox-Potentiale. Aufgrund der geringen Acidität von Carbazol ist selbst eine gemischtvalente Sm(II/III)-Verbindung zugänglich. Erst ab Tm liegen die Ln-Kationen in ihren Carbazolaten ausschließlich dreiwertig vor.<sup>[44]</sup>

Dieser theoretische sowie praktische Hintergrund deckt sich mit den Beobachtungen aus Kapitel 1.5. Bei der Umsetzung von Ytterbium mit dem im Vergleich zu Carbazol deutlich acideren Imidazol wird zunächst die Bildung einer divalenten Yb-Verbindung beobachtet. Diese stellt jedoch eine reaktive Zwischenstufe dar und wird schnell zu  ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3] \cdot \text{ImH}$  (**11**) weiter oxidiert. Das Normalpotential von  $\text{Eu}^{2+} / \text{Eu}^{3+}$  hingegen reicht unter den Bedingungen der Schmelzsynthese nicht aus ein Europium(III)-Imidazol darzustellen. Vielmehr wird das folgende Kapitel zeigen, wie in Abhängigkeit der Temperatur zwei verschiedene divalente Europium-Imidazolate erhalten werden können.

## 2.2 Synthese und Charakterisierung von ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**13**)

### 2.2.1 Experimentelles

Europium-Metall (1 mmol, 152 mg) wurde zusammen mit Imidazol (3 mmol, 204 mg) in eine Duran®-Ampulle gefüllt und diese unter Vakuum abgeschmolzen (Kap. B 1.3.1). Das Reaktionsgemenge wurde in einem Glasofen B-585 (Fa. Büchi) innerhalb von 1 h schrittweise erhitzt, bis anhand von  $\text{H}_2$ -Entwicklung und Produktbildung gemäß Gleichung 9 bei 90 °C die einsetzende Reaktion zu beobachten war. Bei dieser Temperatur wurde 336 h gehalten und innerhalb von 15 min auf RT abgekühlt. Überschüssiges Imidazol wurde im Anschluss in einer Zweikammerampulle aus Duran® entsprechend Kap. B 1.3.2 bei 90 °C vom Produkt abgetrennt.  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**13**) wurde in Form von gelben, plättchenförmigen Kristallen erhalten (Abb. 2-2).



mit: ImH = Imidazol

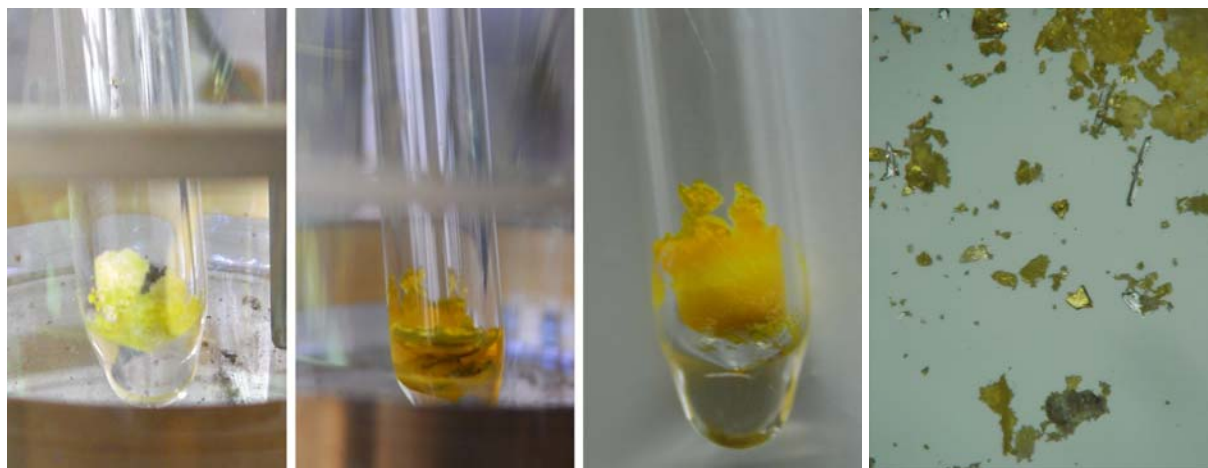
$\text{Im}^-$  = Imidazolat-Anion

**Ausbeute (ImH):** 183 mg (58 %).

**CHN-Analyse:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{Eu}$ ,  $M = 422,26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , gefunden: (C 33,28, H 4,04, N 26,68) %, berechnet: (C 34,13, H 3,34, N 26,54) %.

**MIR (KBr):** (3311 s, 3122 w, 3076 w, 2964 w, 1666 w, 1613 w, 1528 m, 1483 w, 1453 vs, 1423 w, 1324 m, 1302 m, 1262 s, 1240 ssh, 1220 s, 1212 ssh, 1152 w, 1137 m, 1101 s, 1093 ssh, 1075 vs, 1066 vs, 949 w, 927 vs, 914 m, 827 s, 802 s, 769 vs, 756 vs, 682 vs, 658 s, 607 s, 506 w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FIR (PE):** (180 w, 129 w, 121 w)  $\text{cm}^{-1}$ .



**Abb. 2-2:** Reaktionsverlauf der Umsetzung von Eu mit Imidazol vom Einsetzen der Reaktion (links) über die Abscheidung gelber Kristalle an der Ampullenwand über der Ligand-Schmelze (Mitte links) bis hin zum bereits von überschüssigem Imidazol abgetrennten  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**13**) (Mitte rechts). Mikroskopische Aufnahme der gelben, plättchenförmigen Kristalle von **13** (rechts).

### 2.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Für die Einkristallstrukturanalyse von  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**13**) wurde ein Kristall mit den Abmessungen  $0,1 \cdot 0,1 \cdot 0,05 \text{ mm}^3$  ausgewählt. Die Datensammlung wurde auf einem Einkristalldiffraktometer IPDS-I (Fa. STOE & Cie GmbH) bei 140 K durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS-97)<sup>[72,73]</sup> im monoklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/n$ , die Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL-97)<sup>[73,74]</sup> für alle unabhängigen Reflexe gegen  $|F^2|$ . Die Wasserstoffatome wurden in geometrisch vorgegebenen Positionen entsprechend dem 1,2-fachen isotropen Auslenkungsparameter der benachbarten C/N-Atome (AFIX43) berechnet. Soweit möglich wurden die Nicht-H-Atompositionen anisotrop verfeinert. Aufgrund der niedrigen Reflexintensitäten und dem daraus folgenden geringen  $I/\sigma$ -Verhältnis (1,8) dieses Datensatzes konnten vier C-Atome lediglich isotrop verfeinert werden. Die Integrität von Symmetrie und Kristallsystem wurde mit Hilfe des Programms PLATON V1.07<sup>[91]</sup> gesondert überprüft. Die wichtigsten Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 2-1 zusammengefasst. Die Lageparameter sowie äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Atome sind im Anhang (Kap. E 8) in Tabelle 8-1, die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 8-2 aufgelistet.

**Tab. 2-1:** Ausgewählte kristallographische Daten von  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**13**).

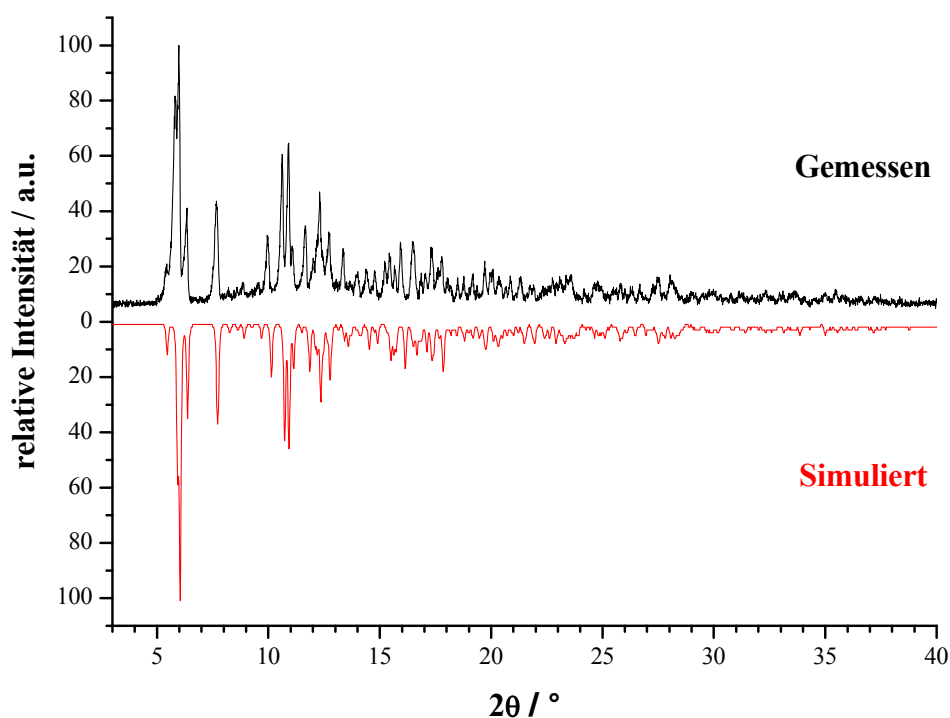
Summenformel	$\text{C}_{12} \text{H}_{14} \text{N}_8 \text{Eu}$
Gitterparameter / pm	$a = 1055,0(3)$ $b = 1055,9(3)$ $c = 1378,2(5)$
Winkel / °	$\beta = 95,2(1)$
Zellvolumen / $10^6 \cdot \text{pm}^3$	1529,2(8)
Z	4
Meßtemperatur / K	140(2)
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	422,26
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo- $K_{\alpha}$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$ )
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System I
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$ (14)
Dichte (berechnet) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,834
Absorptionskoeffizient, $\mu$ / $\text{cm}^{-1}$	41,08
F(000)	820
Scan-Modus	$0 \leq \omega \leq 181^\circ$ , $\varphi = 0^\circ$ , $\Delta\omega = 1,4$
Messbereich / °	$5,48 \leq 2\theta \leq 55,00$
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 12$ $-16 \leq l \leq 16$
Anzahl der Bilder	129
Detektorabstand / mm; Belichtungszeit / min	50; 20
Zahl der gemessenen Reflexe	9977
Zahl der unabhängigen Reflexe; $R(\text{int})$	2786; 0,1062
Strukturlösung	SHELXS-97, <sup>[72,73]</sup> direkte Methoden
Verfeinerung*	SHELXL-97 <sup>[73,74]</sup>
Zahl verfeinerter Parameter; Verhältnis Reflexe / Parameter	170; 16
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ ; n	$R1 = 0,0556$ , $wR2 = 0,1028$ ; 1150
Gütefaktoren für alle n unabhängigen Reflexe; n	$R1 = 0,1601$ , $wR2 = 0,1273$ ; 2786
Max. / min. Restelektronendichte / $e/(10^6 \cdot \text{pm}^3)$	1,00 / -1,46

$F_o$  und  $F_c$  entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren.

Es gilt:  $R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ ,  $wR2 = [\Sigma w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \Sigma w (|F_o|^2)^2]^{1/2}$ .

\* Die Lagen der an C- und N-Atomen gebundenen H-Atome wurden geometrisch berechnet.

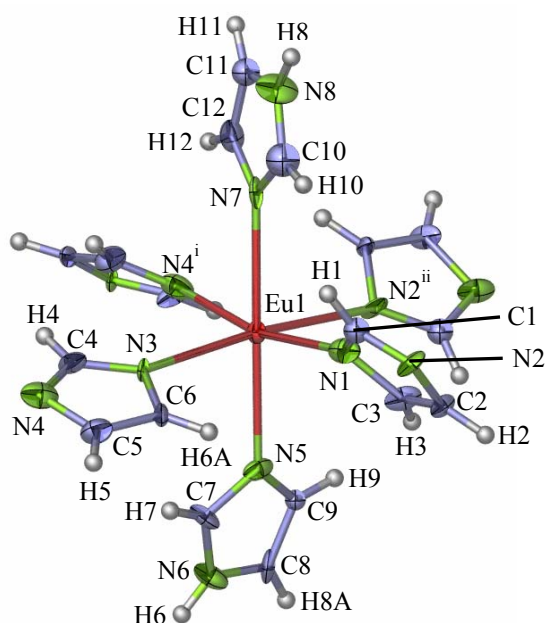
Die Bulk-Substanz von **13** wurde gesondert mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie auf Identität und Reinheit überprüft (Mo-K $\alpha_1$ ,  $\lambda = 70,93$  pm). In Abbildung 2-3 sind das gemessene und ein aus Enkristalldaten von **13** simuliertes Diffraktogramm gegenübergestellt. Sowohl Lagen als auch Intensitäten der Reflexe beider Diffraktogramme stimmen gut überein. Eine Nebenphase ist nicht zu identifizieren.



**Abb. 2-3:** Pulverdiffraktogramm der Bulk-Substanz von  ${}_{\infty}^2[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**13**) (oben) im Vergleich zum aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm von **13** (unten) (Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 70,93$  pm).

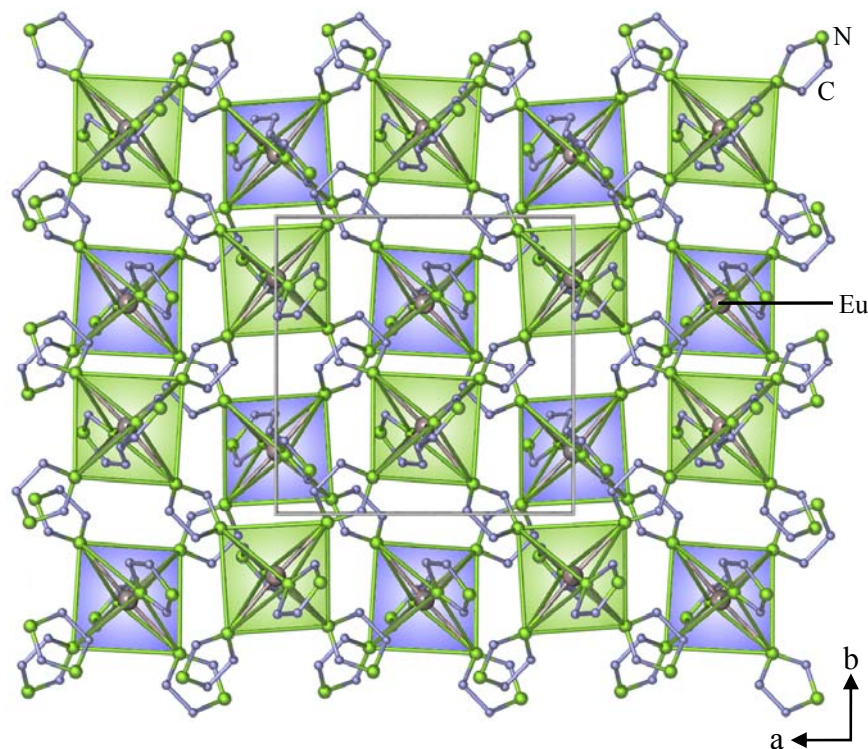
### 2.2.3 Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur

${}_{\infty}^2[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**13**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Eu-Atome sind leicht verzerrt oktaedrisch von N-Atomen umgeben, wobei die Oktaedertaille von vier  $\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1$ -verbrückenden Imidazolat-Anionen und die Oktaederspitzen von zwei endständigen neutralen Imidazol-Liganden besetzt werden. Abbildung 2-4 zeigt eine solche  $\text{Eu}(\text{Im})_{4/2}(\text{ImH})_2$ -Einheit in der Darstellung der Atome als Schwingungsellipsoide der thermischen Auslenkungsparameter.



**Abb. 2-4:** Koordinationssphäre der Eu-Atome in  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**13**). Die Atome sind als Schwingungsellipsoide der thermischen Auslenkungsparameter mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetrieeoperationen: i: 0,5-x, 0,5+y, 1,5-z; ii: 1,5-x, 0,5+y, 1,5-z.

Jedes Imidazolat-Anion koordiniert über einen  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -Bindungsmodus zu je einem weiteren Eu-Atom. Daraus resultierend bilden sich Schichten aus, die aus (pseudo)-eckenverknüpften Vierringen aufgebaut sind (4,4-Netz). Diese kommen untereinander durch eine AB-Stapelung entlang der kristallographischen *c*-Achse derart versetzt aufeinander zu liegen, sodass jede „Oktaederspitze“ (Imidazol-Ligand) einer Schicht zwischen je vier Spitzen der nächsten Schicht stößt und somit der  $\text{SnF}_4$ -Strukturtyp adaptiert wird (Abb. 2-5).<sup>[111]</sup> Durch die *trans*-Stellung der Neutral-Liganden, die aufgrund ihrer aminischen Protonen nicht weiterverknüpfen können, entfallen für **13** zahlreiche Möglichkeiten der Kristallisation in bekannten  $\text{AB}_4$ -Strukturtypen. Metall-Tetrahalogenid-Strukturen wie  $\text{ZrCl}_4$ <sup>[112]</sup> (kantenverknüpfte Zickzack-Oktaederketten),  $\text{ZrI}_4$ <sup>[113]</sup> (gewundene Ketten kantenverknüpfter Oktaeder),  $\beta\text{-ReCl}_4$ <sup>[114]</sup> (eckenverknüpfte Zickzack-Ketten aus flächenverknüpften Doppeloktaedern),  $\beta\text{-MoCl}_4$ <sup>[115]</sup> (Schichten aus Sechsringen kantenverknüpfter Oktaeder),  $\text{CrF}_4$ <sup>[116]</sup> (kantenverknüpfte Doppeloktaeder, die über Ecken zu Säulen kondensiert sind) und  $\text{TiF}_4$ <sup>[117]</sup> (Dreiringe eckenverknüpfter Oktaeder, die über Ecken zu Säulen kondensiert sind) weisen alle eine *cis*-Stellung der terminalen Halogenatome auf. Als bekannte Strukturtypen mit *trans*-ständigen Terminalatomen bleiben der  $\text{NbCl}_4$ -Typ<sup>[118,119]</sup> (Stränge aus *trans*-kantenverknüpften Oktaedern) und die Schichtstrukturtypen des  $\text{SnF}_4$  und  $\text{VF}_4$ .<sup>[120]</sup>



**Abb. 2-5:** Kristallstruktur von  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**13**) entlang [001]. Die Eu-Atome sind grau, die N-Atome grün und die C-Atome blau eingefärbt. Zur Veranschaulichung der unterschiedlichen Schichten sind die Polyeder in verschiedenen Farben (grün, blau) dargestellt. Der Übersicht halber wurde auf die Darstellung der H-Atome verzichtet.

Das Ausbleiben einer  $\text{NbCl}_4$ -Struktur ist durch den in diesem Strukturtyp resultierenden ungünstigen Eu-Im-Eu-Winkel sowie einem geringeren Eu-Eu-Abstand zu erklären. Im  $\text{VF}_4$ -Strukturtyp, der aus verzerrten eckenverknüpften Oktaederschichten aufgebaut ist, würden jeweils drei „Imidazol-Oktaederspitzen“ eines Vierrings aufeinander zu zeigen, was hier im Gegensatz zu  ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**16**, Kap. 3.3) anscheinend keinen stabilisierenden Einfluss hätte, sodass **13** den  $\text{SnF}_4$ -Strukturtyp bevorzugt. In dieser unverzerrten Variante des  $\text{VF}_4$ -Typs spannen die Anionen eine Ebene um das Eu-Kation auf und nehmen so die größtmöglichen Abstände zueinander ein (vier ca.  $90^\circ$ - und zwei ca.  $180^\circ$ -Winkel; Tab. 2-2), die Oktaeder sind ausschließlich durch Eckenverknüpfung kondensiert und bedingen so größtmögliche Eu-Eu-Abstände. Ferner sind die „Imidazol-Oktaederspitzen“ nahezu parallel angeordnet. Der Winkel zwischen zwei verbrückten Europium-Atomen und einem aus beiden Heteroatomen eines verbrückenden Imidazolat-Anions gebildeten Centroid liegt mit ca.  $174^\circ$  nahe an dem entsprechenden Sn-F-Sn-Winkel der  $\text{SnF}_4$ -Struktur ( $180^\circ$ ).



Die Abstände zwischen den Europium- und Stickstoffatomen im zweidimensionalen Koordinationspolymer **13** reichen von 258(2) bis 268(2) pm (Tab. 2-2) und liegen damit im Bereich von Eu-N-Abständen bekannter divalenter Eu-Koordinationsverbindungen.<sup>[46,48,49,54,121]</sup> Die einzige aus der Literatur bekannte Verbindung mit Eu-Imidazol(at)-Koordinationspolymer [Eu(THD)<sub>3</sub>ImH],<sup>[122]</sup> ein Tris(2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandionato)-Imidazol-Komplex mit dreiwertiger Valenz, weist entsprechend der Oxidationszahl des Europiums um 7 - 15 pm kürzere Abstände auf.

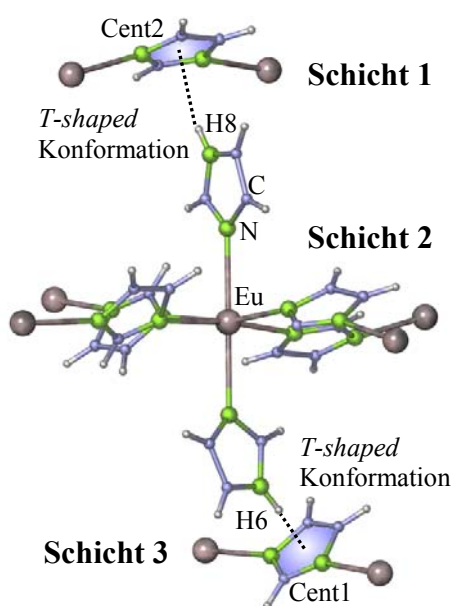
**Tab. 2-2:** Ausgewählte Abstände / pm und Winkel / ° zwischen Atomen von  ${}_{\infty}^2[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**13**) und relevante Symmetrieoperationen. Standardabweichungen in Klammern.

Atom 1 - Atom 2	Abstand / pm	Atom 1 - Atom 2 - Atom 3	Bindungswinkel / °
Eu1 - N1	264(3)	N1 - Eu1 - N2 <sup>ii</sup>	88,5(6)
Eu1 - N2 <sup>ii</sup>	268(2)	N1 - Eu1 - N5	95,3(7)
Eu1 - N3	260(2)	N1 - Eu1 - N7	86,6(7)
Eu1 - N4 <sup>i</sup>	258(2)	N3 - Eu1 - N1	91,9(6)
Eu1 - N5	264(2)	N3 - Eu1 - N2 <sup>i</sup>	173,9(7)
Eu1 - N7	265(2)	N3 - Eu1 - N5	84,6(7)
Cent1 <sup>v</sup> - H6	252(1)	N3 - Eu1 - N7	97,4(7)
Cent2 <sup>vi</sup> - H8	231(1)	N4 <sup>i</sup> - Eu1 - N1	168,4(6)
		N4 <sup>i</sup> - Eu1 - N2 <sup>ii</sup>	88,4(6)
C - N (Bereich)	130(3) - 143(3)	N4 <sup>i</sup> - Eu1 - N3	92,4(6)
C - C (Bereich)	130(3) - 141(3)	N4 <sup>i</sup> - Eu1 - N5	95,9(6)
		N4 <sup>i</sup> - Eu1 - N7	82,2(6)
		N5 - Eu1 - N2 <sup>ii</sup>	89,3(7)
		N7 - Eu1 - N2 <sup>ii</sup>	88,7(6)
		N7 - Eu1 - N5	177,2(7)

Symmetrieoperationen: i: 0,5-x, 0,5+y, 1,5-z; ii: 1,5-x, 0,5+y, 1,5-z; iii: 1,5-x, -0,5+y, 1,5-z; iv: 0,5-x, -0,5+y, 1,5-z; v: 1-x, 1-y, 1-z; vi: 1-x, 1-y, 2-z. Cent1 = Centroid aus N1, N2, C1, C2 und C3; Cent2 = Centroid aus N3, N4, C4, C5 und C6.

Die Abstände der Eu-Atome zu den amidischen N-Atomen teilen sich in zwei kürzere (260(2), 258(2) pm) und zwei längere (264(3), 268(2) pm) auf. Die Abstände zu den aminischen N-Atomen liegen mit 264(2) und 265(2) pm im gleichen Bereich wie die größeren amidischen Eu-N-Abstände. Nichtsdestotrotz ist nicht davon auszugehen, dass es sich bei einem der endständigen Liganden um ein weiteres Anion handelt und sich somit eine Trivalenz für Europium ergäbe. Generell sind Europium-Amid-Bindungen zwar aufgrund ihres höheren

Coulomb-Anteils kürzer als Europium-Amin-Bindungen. Jedoch wird dies in **13** durch die höhere Koordinationszahl der Imidazol-Anionen (CN 2) im Vergleich zu den neutralen Imidazol-Liganden (CN 1) kompensiert. Überdies können N-H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den aminischen Protonen der Neutral-Liganden und den  $\pi$ -Systemen verbrückender Imidazol-Anionen benachbarter Schichten beobachtet werden (Abb. 2-6). Diese sind derart orientiert, dass die entsprechenden H-Atome genau auf ihre „Flächen“ zeigen (*point-to-face* / *edge-on* / *T-shaped* Konformation).<sup>[123]</sup> Die Abstände dieser Protonen zu den „Flächen“-Mitten der verbrückenden Aromaten betragen 231 und 251 pm. Ferner sprechen sowohl die Farbe von **13** (gelb), als auch ein thermisch induzierter Übergang in die eindeutig zweiwertige Verbindung  ${}^3_{}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (**14**) (Kap. 2.3, siehe auch DTA/TG-Untersuchung in Kap. 2.5) durch Abgabe zweier Äquivalente Imidazol unter Ausschluss eines potentiellen Redoxpartners für die Divalentenz von Europium in **13**.

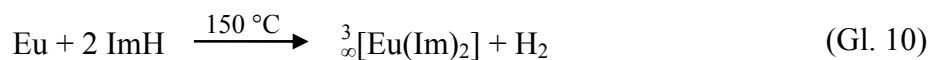


**Abb. 2-6:** Ausschnitt der Kristallstruktur von  ${}^2_{}[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**13**). N-H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen (*T-shaped* Konformation) zwischen den aminischen Protonen der Neutral-Liganden (Schicht 2) und den  $\pi$ -Systemen verbrückender Imidazol-Anionen benachbarter Schichten (Schicht 1 und 3).

## 2.3 Synthese und Charakterisierung von ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ <sup>[35]</sup> (**14**)

### 2.3.1 Experimentelles

Europium-Metall (1 mmol, 152 mg) wurde zusammen mit Imidazol (3 mmol, 204 mg) in eine Duran®-Ampulle gefüllt und diese unter Vakuum abgeschmolzen (Kap. B 1.3.1). Das Reaktionsgemenge wurde in einem Korund-Röhrenofen innerhalb von 80 h auf 150 °C erhitzt, 336 h bei dieser Temperatur gehalten, innerhalb von 760 h auf 74 °C und in weiteren 10 h auf RT abgekühlt. Überschüssiges Imidazol wurde im Anschluss in einer Zweikammerampulle aus Duran® entsprechend Kap. B 1.3.2 bei 140 °C vom Produkt abgetrennt.  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (**14**) wurde weitestgehend mikrokristallin in Form eines gelben Pulvers erhalten (Abb. 2-7). An der Position, an der das Reaktionsgemenge bei der Synthese der höchsten Temperatur ausgesetzt war, bildeten sich gelbe, plättchenförmige Kristalle (Abb. 2-7) von **14**. Sowohl Kristalle, als auch Pulver des gemäß Gleichung 10 gebildeten Produkts **14** zeigen Lumineszenzverhalten bei Anregung durch ultraviolettes oder blaues Licht (Kap. 2.3.4 und Kap. 4.2.4).<sup>[35]</sup>



mit: ImH = Imidazol

$\text{Im}^-$  = Imidazolat-Anion

**Ausbeute (Eu):** 269 mg (94 %). Dieser Wert ist durch eine Nebenphase verfälscht (siehe Kap. 2.3.2).

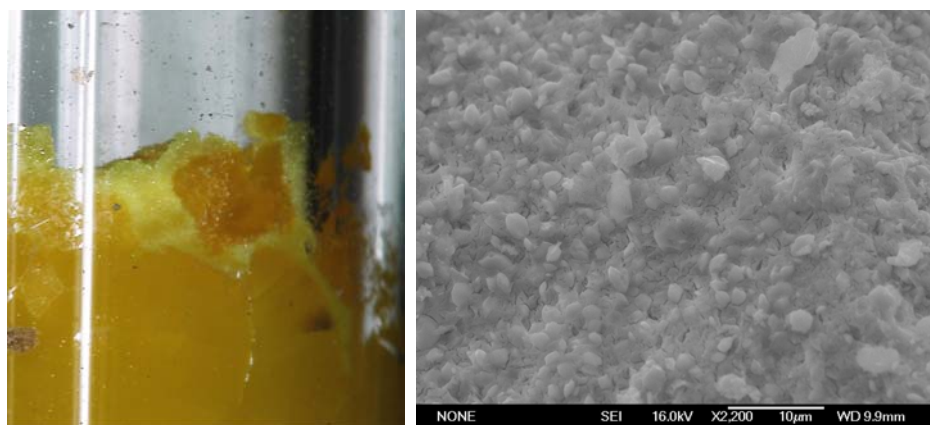
**CHN-Analyse:**  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{Eu}$ ,  $M = 286,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , gefunden: (C 25,25, H 2,41, N 19,54) %, berechnet: (C 25,19, H 2,11, N 19,58) %.

**MIR (KBr):** (3122 w, 3076 w, 1666 w, 1606 m, 1528 m, 1480 m, 1454 vs, 1423 ssh, 1323 m, 1302 m, 1253 w, 1246 m, 1218 s, 1212 ssh, 1152 w, 1133 s, 1101 s, 1093 s, 1074 vs, 1066 vs, 947 m, 923 vs, 914 ssh, 852 m, 828 s, 784 s, 769 vs, 756 vs, 682 vs, 658 s, 607 s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FIR (PE):** (348 w, 179 m, 133 m, 120 m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EDX-Analyse:** (Eu 18,93, O 11,80, N 69,27) Atom %, Erwartungswert (Eu): 20,00 Atom %. Das Auftreten von Sauerstoff ist auf einsetzende Hydrolyse durch Luftkontakt der Probe während der Überführungen in Sputtergerät und Elektronenmikroskop zurückzuführen. Auch eine

unidentifizierte Nebenphase (vgl. Kap. 2.3.2) kann hierfür gegebenenfalls mitverantwortlich sein (Diskussion bzgl. Differenz zwischen Erwartungs- und Messwerten siehe Kap. B 2.4).



**Abb. 2-7:** Ausschnitt der Reaktionsampulle der Synthese von  ${}^3_{}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (**14**) (links). Im oberen Bereich sind durch den Blauanteil des sichtbaren Lichts angeregte, zitronengelb lumineszierende Kristalle zu erkennen. Im

unteren Bereich befinden sich Mikrokristalle von **14** eingeschlossen in einer erstarrten Imidazol-Schmelze. Der Farbunterschied ist auf Quenching durch die Imidazol-Schmelze zurückzuführen. Elektronenmikroskopische Aufnahme des aufgereinigten Pulvers von **14** (rechts).

### 2.3.2 Röntgenographische Charakterisierung

Für die Einkristallstrukturanalyse von  ${}^3_{}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (**14**) wurde ein Kristall mit den Abmessungen  $0,1 \cdot 0,1 \cdot 0,05 \text{ mm}^3$  ausgewählt. Die Datensammlung wurde auf einem Einkristalldiffraktometer IPDS-I (Fa. STOE & Cie GmbH) bei 140 K durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS-97)<sup>[72,73]</sup> im monoklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C2/c$ , die Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL-97)<sup>[73,74]</sup> für alle unabhängigen Reflexe gegen  $|F^2|$  mit Hilfe der Zwillingsmatrix  $[100 \ 0 \ 10 \ 00 \ 0 \ 1]$ . Diese Transformationsmatrix überführt die monoklinen Zellen mit  $\beta \approx 90^\circ$  zweier meroedrisch verzwilligter Individuen ineinander. Die Wasserstoffatome wurden in geometrisch vorgegebenen Positionen entsprechend dem 1,2-fachen isotropen Auslenkungsparameter der benachbarten C-Atome (AFIX43) berechnet. Alle Nicht-H-Atompositionen wurden anisotrop verfeinert. Die Integrität von Symmetrie und Kristallsystem wurde mit Hilfe des Programms PLATON V1.07<sup>[91]</sup> gesondert überprüft. Die wichtigsten Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 2-2 zusammengefasst. Die Lageparameter sowie äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Atome sind im Anhang (Kap. E 9) in Tabelle 9-1, die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 9-2 aufgelistet.

Tab. 2-3: Ausgewählte kristallographische Daten von  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (14).

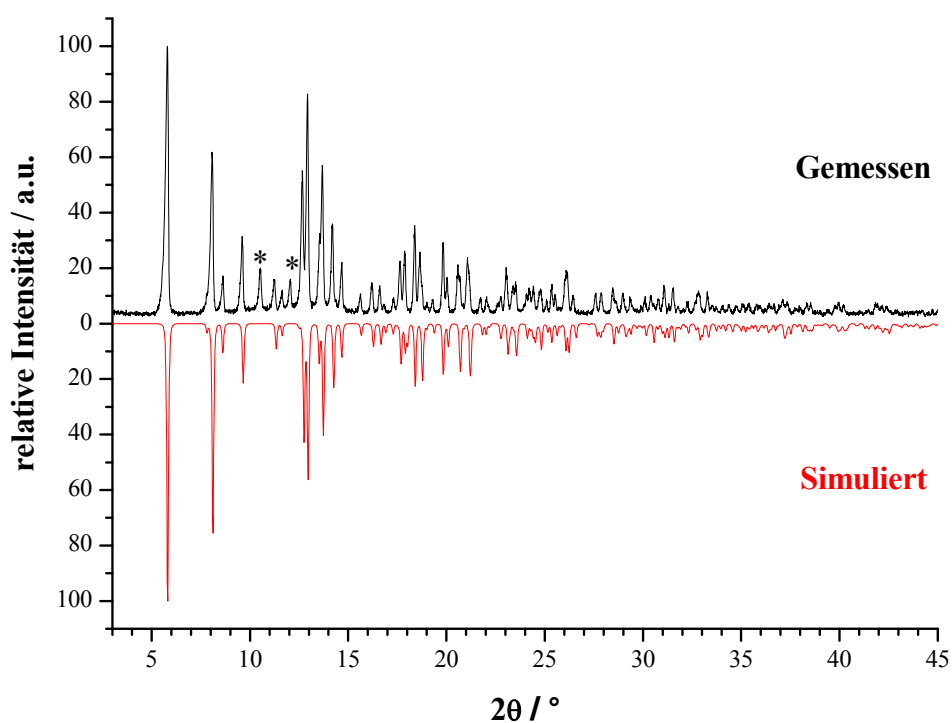
Summenformel	$\text{C}_6 \text{H}_6 \text{N}_4 \text{Eu}$
Gitterparameter / pm	$a = 943,6(3)$ $b = 1040,8(3)$ $c = 717,7(2)$
Winkel / °	$\beta = 90,05(2)$
Zellvolumen / $10^6 \cdot \text{pm}^3$	704,9(4)
Z	4
Meßtemperatur / K	140(2)
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	286,11
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo- $K_{\alpha}$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$ )
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System I
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $C 2/c$ (15)
Dichte (berechnet) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2,696
Absorptionskoeffizient, $\text{m} / \text{cm}^{-1}$	88,3
F(000)	532
Scan-Modus	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$ , $\varphi = 0^\circ$ , $\Delta\omega = 1,7$
Messbereich / °	$5,82 \leq 2\theta \leq 60,50$
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 12$ $-14 \leq k \leq 14$ $-10 \leq l \leq 10$
Anzahl der Bilder	106
Detektorabstand / mm; Belichtungszeit / min	50; 8
Zahl der gemessenen Reflexe	3648
Zahl der unabhängigen Reflexe; $R(\text{int})$	1030; 0,0377
Absorptionskorrektur	numerisch
Strukturlösung	SHELXS-97, <sup>[72,73]</sup> direkte Methoden
Verfeinerung*	SHELXL-97 <sup>[73,74]</sup>
Zwillingsmatrix	[100 0-10 00-1]
BASF <sup>[73,74]</sup>	0,502
Zahl verfeinerter Parameter; Verhältnis Reflexe / Parameter	52; 20
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ ; n	$R1 = 0,0191$ , $wR2 = 0,0394$ ; 905
Gütefaktoren für alle n unabhängigen Reflexe; n	$R1 = 0,0267$ , $wR2 = 0,0404$ ; 1030
Max. / min. Restelektronendichte / ( $\text{e}/\text{pm} \cdot 10^6$ )	1,41 / -0,75

$F_o$  und  $F_c$  entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren.

Es gilt:  $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ,  $wR2 = [ \sum w ( |F_o|^2 - |F_c|^2 )^2 / \sum w ( |F_o|^2 )^2 ]^{1/2}$ .

\* Die Lagen der an C- und N-Atomen gebundenen H-Atome wurden geometrisch berechnet.

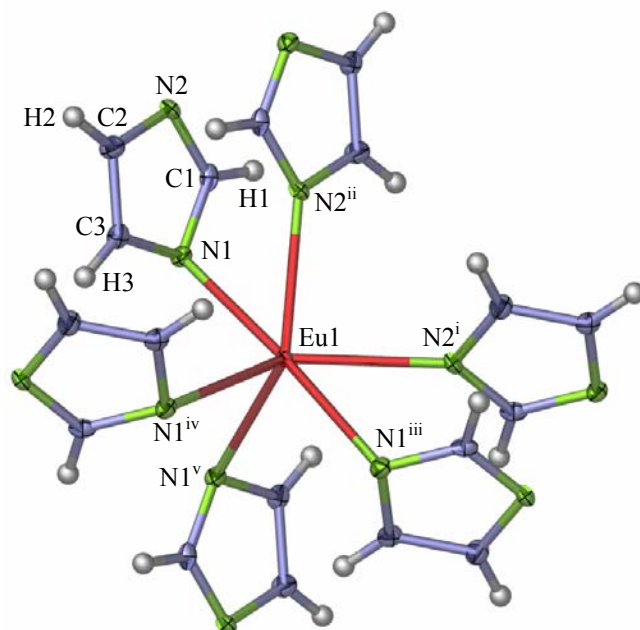
Die Bulk-Substanz von **14** wurde gesondert mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie auf Identität und Reinheit überprüft (Mo-K $\alpha_1$ ,  $\lambda = 70,93$  pm). In Abbildung 2-8 sind das gemessene und ein aus Enkristalldaten von **14** simuliertes Diffraktogramm gegenübergestellt. Alle Reflexe des simulierten Diffraktogramms sind im gemessenen in gleicher Lage und Intensität wieder zu finden. Zusätzlich werden zwei Reflexe einer unidentifizierten Nebenphase beobachtet.



**Abb. 2-8:** Pulverdiffraktogramm der Bulk-Substanz von  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (**14**) (oben) im Vergleich zum aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm von **14** (unten) (Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 70,93$  pm). Die Sterne markieren Reflexe einer unidentifizierten Nebenphase.

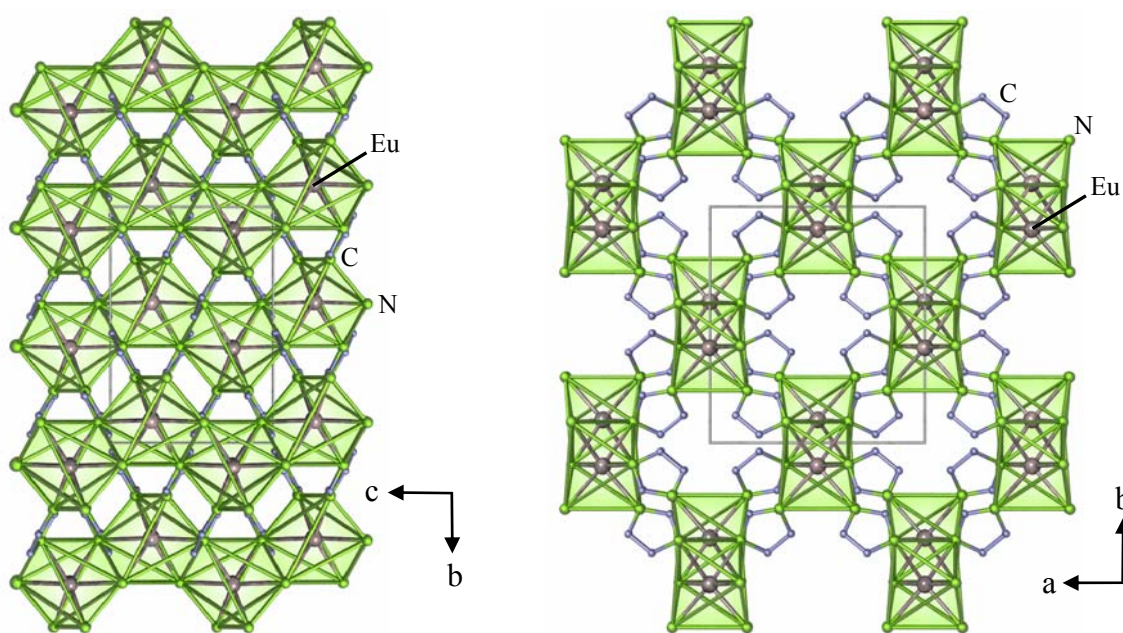
### 2.3.3 Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur

${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (**14**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C2/c$ . Die Eu-Atome werden von sechs N-Atomen koordiniert, wobei diese keinen regulären Polyeder ausbilden. Abbildung 2-9 zeigt eine solche  $\text{Eu}(\text{Im})_{6/3}$ -Einheit in der Darstellung der Atome als Schwingungsellipsoide der thermischen Auslenkungsparameter.



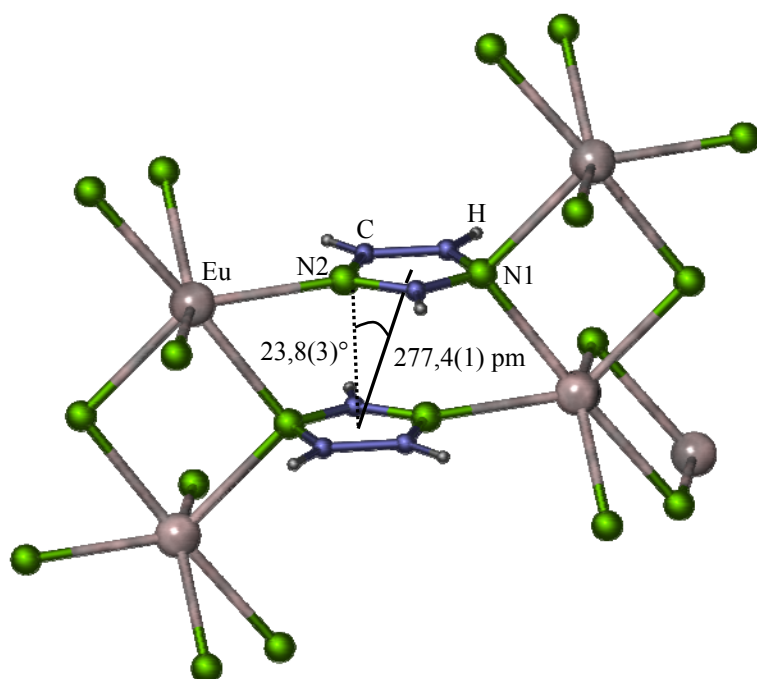
**Abb. 2-9:** Koordinationssphäre der Eu-Atome in  ${}^3_2[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (**14**). Die Atome sind als Schwingungsellipsoide der thermischen Auslenkungsparameter mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetrieeoperationen: i:  $0,5+x, 0,5-y, 0,5+z$ ; ii:  $0,5-x, 0,5-y, -z$ ; iii:  $1-x, y, 0,5-z$ ; iv:  $x, -y, 0,5+z$ ; v:  $1-x, -y, -z$ .

Die Imidazolat-Anionen sind über einen  $\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^1:\eta^1$ -Koordinationsmodus von je drei Schweratomen umgeben. Jedes  $\text{EuN}_6$ -Polyeder ist über jeweils eine Kante mit zwei weiteren Polyedern verknüpft, sodass sich Zick-Zack-Ketten entlang der kristallographischen  $c$ -Achse ergeben. Diese sind innerhalb der  $(a,b)$ -Ebene über Imidazolat-Anionen im Sinne einer (pseudo)-Kantenverknüpfung an vier weitere Zick-Zack-Ketten zu einem dreidimensionalen Netzwerk kondensiert (Abb. 2-10).



**Abb. 2-10:** Kristallstruktur von  ${}^3_2[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (**14**) entlang  $[100]$  (links) und  $[001]$  (rechts) als Polyederdarstellung. Die Eu-Atome sind grau, die N-Atome grün und die C-Atome blau eingefärbt. Der Übersicht halber wurde auf die Darstellung der H-Atome verzichtet.

Ferner ist ein *Offset- $\pi$ -stacking* jedes Imidazolat-Anions zu jeweils einem benachbarten Ring zu beobachten (Abb. 2-11). Der Abstand der Mittelpunkte zweier Heteroaromaten beträgt lediglich 277,4(1) pm bei einem Winkel von 23,8(3)° zur Ringnormalen und liegt damit deutlich unter den  $\pi$ -Stacking-Abständen in bisher bekannten Koordinationsverbindungen auf Basis von N-Heterozyklen.<sup>[123]</sup> Die verschobene Anordnung der Ringe zueinander spricht nach HUNTER und SANDERS für eine elektrostatische Wechselwirkung.<sup>[124]</sup> Die geringen Abstände der Ringe sind Ausdruck einer Verringerung der Elektronendichte des  $\pi$ -Systems und der damit verbundenen Schwächung der elektrostatischen Abstoßung der benachbarten Ringe untereinander. Eine Abnahme der Elektronendichte ist auf die außergewöhnlich hohe Koordination an LEWIS-azide Kationen zurückzuführen (CN 3).<sup>[123]</sup> Neben der hohen Koordinationszahl der Liganden ist auch das  $\pi$ -Stacking hier für eine zusätzliche Starrheit des gesamten Netzwerks verantwortlich (siehe auch Kap. 4.3).



**Abb. 2-11:** Ausschnitt aus der Netzwerkstruktur von **14** zur Visualisierung des *Offset- $\pi$ -stacking* zweier benachbarter Imidazolat-Liganden. Der Abstand zwischen den Zentroiden der heterozyklischen Ringe beträgt lediglich 277,4(1) pm, der Winkel zur Ringnormalen 23,8(3)°.

Die Abstände der Stickstoffatome zu den Europiumzentren im *Metal-Organic Framework 14* betragen für das  $\mu_1$ -koordinierende Atom N2 259,3(4) pm und liegen für das  $\mu_2$ -verbrückende Atom N1 entsprechend der höheren CN zu erwarten bei größeren Werten von 268,4(4) und 268,8(5) pm (Tab. 2-4). All diese Abstände liegen im Bereich von Eu-N-Abständen bekannter divalenter Eu-Koordinationsverbindungen<sup>[46,48,49,54,121]</sup> und unterstreichen damit die aus chemischen Plausibilitätsbetrachtungen (Konstitution, Bindungsmodus) zu erwartende Divalenz des Europiums in **14**. Die einzige aus der Literatur bekannte Verbindung mit Eu-Imidazol(at)-



Koordination, der in Kapitel 2.2.3 bereits beschriebene  $\beta$ -Diketonat-Komplex des trivalenten Europiums  $[\text{Eu}(\text{THD})_3\text{ImH}]$  (THD = 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion-Anion),<sup>[122]</sup> weist entsprechend der Oxidationszahl des Europiums um 6 - 15 pm kürzere Abstände auf.

**Tab. 2-4:** Ausgewählte Abstände / pm und Winkel / ° zwischen Atomen von  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (**14**) und relevante Symmetrieoperationen. Standardabweichungen in Klammern.

Atom 1 - Atom 2	Abstand / pm	Atom 1 - Atom 2 - Atom 3	Bindungswinkel / °
Eu1 - N1	268,4(4)	N1 - Eu1 - N1 <sup>iii</sup>	176,5(3)
Eu1 - N1 <sup>iv</sup>	268,8(5)	N1 - Eu1 - N1 <sup>iv</sup>	97,7(2)
Eu1 - N2 <sup>i</sup>	259,3(4)	N1 - Eu1 - N1 <sup>v</sup>	79,8(2)
Eu1 - Eu1 <sup>v</sup>	412,2(1)	N1 <sup>iv</sup> - Eu1 - N1 <sup>v</sup>	87,2(2)
Cent - Cent <sup>ii</sup>	277,4(1)	N2 <sup>i</sup> - Eu1 - N1	124,8(2)
		N2 <sup>i</sup> - Eu1 - N1 <sup>iii</sup>	58,2(2)
C - N (Bereich)	134,3(6) - 139,2(6)	N2 <sup>i</sup> - Eu1 - N1 <sup>iv</sup>	135,9(2)
C2 - C3	137,2(7)	N2 <sup>i</sup> - Eu1 - N1 <sup>v</sup>	109,4(2)
		N2 <sup>i</sup> - Eu1 - N2 <sup>ii</sup>	86,9(2)

Symmetrieoperationen: i: 0,5+x, 0,5-y, 0,5+z; ii: 0,5-x, 0,5-y, -z; iii: 1-x, y, 0,5-z; iv: x, -y, 0,5+z; v: 1-x, -y, -z.  
Cent = Centroid aus N1, N2, C1, C2 und C3.

### 2.3.4 Lumineszenzspektroskopie

Bei Anregung mit ultraviolettem oder blauem Licht zeigt  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ <sup>[35]</sup> (**14**) intensives Lumineszenzverhalten bei einem Emissionsmaximum von  $\lambda_{\text{max}} = 508$  nm und einem Maximum der relativen Quantenausbeute von 57 % ( $\lambda_{\text{exc.}} = 450$  nm). Eine ausführliche Diskussion über Anregungs- und Emissionsspektren sowie lumineszenzspektroskopische Daten erfolgt in Kapitel 4.2.4 im Rahmen einer Überblicksdiskussion über die Lumineszenzeigenschaften von  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$  (x = 0,01, 0,02, 0,03, 0,05, 0,50) (**20**),<sup>[35]</sup> einer Mischkristallreihe von **14** und der isotypen Strontiumverbindung  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$  (**18**).

## 2.4 Schwingungsspektroskopie

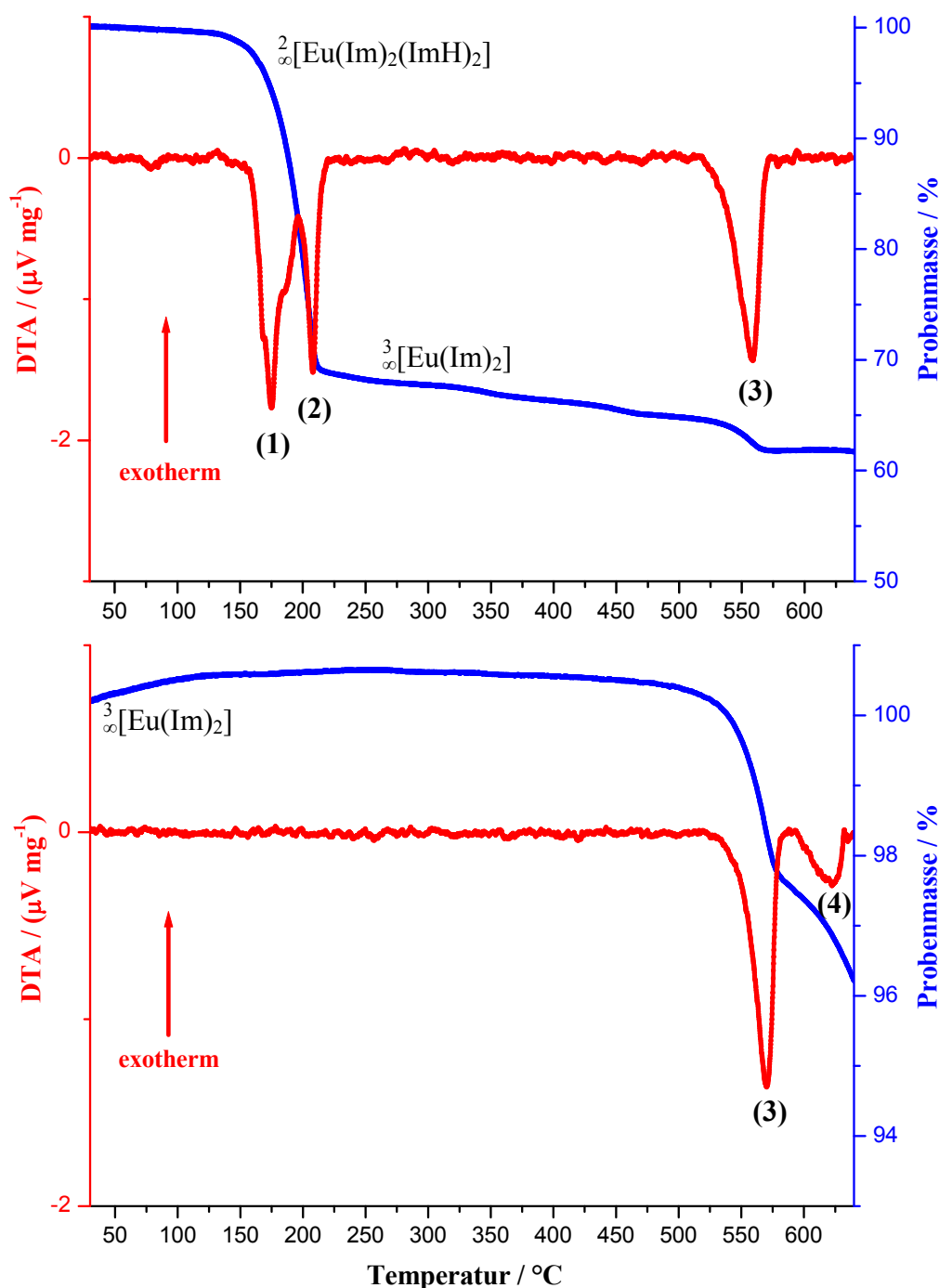
Das MIR-Spektrum von  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**13**) zeigt im Gegensatz zu dem von  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (**14**) und dem von reinem Imidazol<sup>[125]</sup> eine charakteristische N-H-Valenzschwingung

( $\tilde{\nu} = 3311 \text{ cm}^{-1}$ ). Diese ist auf die beiden Neutral-Liganden (Imidazol) pro Formeleinheit zurückzuführen und stellt hier einen indirekten Nachweis für eine Eu-N-Koordination dar. Das Ausbleiben dieser Bande im Spektrum von **14** weist auf die Abwesenheit entsprechender Neutral-Liganden hin und bestätigt somit die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse. Die Banden der C-C- und C-N-Valenzschwingungen ( $\tilde{\nu} = 1666 - 1212 \text{ cm}^{-1}$ ) in den MIR-Spektren von **13** und **14** sind im Vergleich zu den entsprechenden Banden im Spektrum des reinen Liganden bathochrom verschoben. Dieser Effekt kann auf die Koordination der N-Heterozyklen an die Eu-Atome und die damit verbundene Verringerung der Elektronendichte im aromatischen System zurückgeführt werden. Von diesem bathochromen Effekt sind die C-H-aromatischen Gerüst- und Deformationsschwingungen sowie die C-H-Deformationsschwingungen aus der Ringebene heraus ( $\tilde{\nu} = 1152 - 607 \text{ cm}^{-1}$ ) jedoch nicht betroffen. Die Verringerung der Elektronendichte im aromatischen Ring macht sich also auf diese nicht bemerkbar. Die FIR-Spektren beider Verbindungen (**13** und **14**) weisen Banden auf, die nicht mit dem freien Ligand identifiziert werden können (**13**:  $\tilde{\nu} = 180, 129, 121 \text{ cm}^{-1}$ ; **14**:  $\tilde{\nu} = 179, 133, 120 \text{ cm}^{-1}$ ) und im typischen Bereich von RE-N-Valenz- und Deformationsschwingungen<sup>[106]</sup> bekannter Eu(II)-N-Koordinationsverbindungen, wie  $\frac{1}{\infty}[\text{Eu}_2(\text{Cbz})_4]$ <sup>[47]</sup> und  $\frac{1}{\infty}[\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$ ,<sup>[48]</sup> der gemischtvalenten Verbindung  $\frac{3}{\infty}[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$ <sup>[49]</sup> und der RE-Imidazolate  $\frac{3}{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3] \cdot \text{NH}_3$  und  $\frac{3}{\infty}[\text{Pr}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$ , sowie im Bereich von Gerüstschwingungen liegen, sodass hierüber eine Eu-N-Koordination ebenfalls eindeutig nachgewiesen werden kann.

## 2.5 DTA / TG

Die simultane differenzthermoanalytische (DTA) und thermogravimetrische (TG) Messung von  $\frac{2}{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**13**, Abb. 2-12 oben) weist drei endotherme Signale auf. Signal 1 liegt bei 160 °C und geht mit einem Massenverlust von 32 % einher. Dieser entspricht der Abgabe von zwei Äquivalenten Neutral-Ligand (ImH) aus **13** und dem damit verbundenen Übergang in  $\frac{3}{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (**14**). Das zweite Signal (2) befindet sich bei 195 °C und liegt damit auf der Temperaturskala innerhalb des Bereichs des Massenverlusts und zeigt die Verdampfung von Imidazol an. Zwar liegt der Siedepunkt von Imidazol weit oberhalb dieser Temperatur (Sp.: 255 - 256 °C), jedoch ist dieses Amin schon bei erheblich niedrigerer Temperatur flüchtig. Bei 535 °C (Signal 3) zersetzt sich **14** unter gleichzeitigem Massenverlust von 3 %. Eine entsprechende thermische Analyse von **14** (Abb. 2-12 unten) weist ebenfalls Signal 3 bei glei-

chem Massenverlust auf. Dieser Befund belegt die zuvor aus der thermischen Analyse von **13** (Abb. 2-12 oben) gedeutete Umwandlung von  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**13**) in  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (**14**). Die



**Abb. 2-12:** Simultane DTA / TG von  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**13**, Einwaage: 15,0 mg, oben) und  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (**14**, Einwaage: 15,1 mg, unten) im Bereich von RT bis 640 °C mit einer Heizrate von 10 °C / min in einem konstanten Heliumstrom von 50 mL / min.

Ursache für das Auftreten von Signal 4 in der thermischen Analyse von **14** im Gegensatz zu der von **13** kann an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden. Durchaus denkbar wäre ein Zersetzungsschritt der in Kapitel 2.3.2 bereits erwähnten unidentifizierten Nebenphase.

## 2.6 Zusammenfassung und Diskussion

Mit der Synthese und Charakterisierung von  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**13**) und  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (**14**) werden im Rahmen dieser Dissertation die ersten divalenten Selten-Erd-Imidazolate vorgestellt. Dabei handelt es sich bei **13** um ein zweidimensionales Koordinationspolymer, welches thermisch unter Abgabe von Imidazol in das dreidimensionale MOF **14** überführt werden kann. Im Gegensatz zu den Selten-Erd(III)-Imidazolaten weist **14** keine Kavitäten auf. Vielmehr zeigt diese Struktur eine für anorganisch-organische Hybridverbindungen recht hohe Dichte von  $\rho = 2,696 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Die hohe Koordinationszahl der Imidazolat-Anionen (CN 3) sowie die außergewöhnlich kurzen intramolekularen  $\pi$ -Stacking-Abstände sind hierfür ausschlaggebend. Ferner weist  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (**14**) mit einem Zersetzungspunkt von  $535 \text{ }^\circ\text{C}$  eine sehr hohe thermische Stabilität auf, bleibt jedoch diesbezüglich hinter den Selten-Erd(III)-Imidazolaten zurück (max. Zersetzungspunkt:  $660^\circ\text{C}$ , Kap. 1.6).

Bei Anregung mit ultraviolettem oder blauem Licht zeigt **14** intensives Lumineszenzverhalten bei einem Emissionsmaximum von  $\lambda_{\text{max}} = 508 \text{ nm}$  und einer für MOFs außerordentlich hohen relativen Quantenausbeute von  $57 \%$  ( $\lambda_{\text{exc.}} = 450 \text{ nm}$ ). Dieses Lumineszenzverhalten und die chemische Verwandtschaft von Europium und Strontium bilden die Grundlage für die Synthese und Untersuchung einer Mischkristallreihe  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$  (**20**, Kap. 4) mit interessanten Lumineszenzeigenschaften. Eine ausführliche Diskussion über die Lumineszenzeigenschaften von **14** erfolgt im Rahmen dieser Untersuchungen in Kapitel 4.2.4.

Im Unterschied zu  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (**14**) wird bei  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**13**) keine Lumineszenz beobachtet. Strukturunterschiede, wie die geringere Koordinationszahl der Imidazolat-Anionen in **13** (CN 2), das Ausbleiben des  $\pi$ -Stackings sowie das Vorliegen der als Löschzentren bekannten N-H-Bindungen können nicht als mögliche Ursachen hierfür herangezogen werden, da dies im Widerspruch mit den Eigenschaften von  ${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (**1**) stünde. Dieses MOF zeigt bei ähnlichen Struktureigenschaften intensive Lumineszenz (Kap. 1.2.4). Lediglich ein möglicherweise weniger effizienter Energietransfer aufgrund der niedrigeren Dimensionalität von **13** im Vergleich zu **1** und **14** könnte eine Rolle spielen. Insgesamt sind die Gründe für die ausbleibende Lumineszenz von **13** allerdings bislang unverstanden.

### 3 Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften von Erdalkaliimidazolaten

#### 3.1 Einleitung

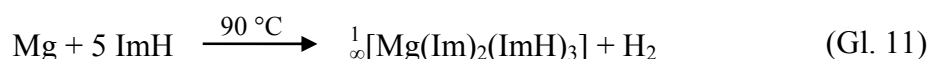
In Kapitel 1.7 wurde gezeigt, dass die Synthesestrategie der Oxidation unedler Metalle in Ligand-Schmelzen ohne weiteres Lösemittel von Selten-Erd-Metallen auf das Hauptgruppenelement Gallium übertragbar ist. Mit  ${}^3_{\infty}[\text{Ga}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})]^{[36]}$  (**12**) und einer Phase mit der Zusammensetzung  $\text{Ga}(\text{Im})_3$  konnten auf diesem Wege erstmals Ga-Verbindungen mit reiner Imidazol(at)-Koordination erhalten werden.

Die in Kapitel 2 beschriebenen divalenten Verbindungen  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**13**) und  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]^{[35]}$  (**14**) bieten die Grundlage für den systematischen Ausbau der Übertragung der Synthesestrategie auf andere Hauptgruppenmetalle. Die fast identischen Normalpotentiale ( $\text{Eu} / \text{Eu}^{2+}$ : -2,81,  $\text{Sr} / \text{Sr}^{2+}$ : -2,90 V)<sup>[110]</sup> und Radien der divalenten Kationen ( $\text{Sr}^{2+}$ : 118,  $\text{Eu}^{2+}$ : 117 pm bei CN 6)<sup>[60]</sup> von Europium und Strontium lassen ähnliches chemisches sowie strukturelles Verhalten vermuten. Allgemein liegen die Normalpotentiale  $\text{AE} / \text{AE}^{2+}$  ( $\text{AE} = \textit{alkaline earth}$ ) im Bereich von  $\text{Eu} / \text{Eu}^{2+}$  ( $\text{Mg} / \text{Mg}^{2+}$ : -2,37,  $\text{Ca} / \text{Ca}^{2+}$ : -2,87,  $\text{Ba} / \text{Ba}^{2+}$ : -2,91 V).<sup>[110]</sup> Das folgende Kapitel behandelt den gezielten Aufbau einer neuen Verbindungsreihe und deren strukturelle Einordnung in bekannte Festkörperstrukturen. Thermische Analysen geben Aufschluss über Stabilitäten einzelner Phasen und deuten auf eine Phasenvielfalt ähnlich zu den Selten(III)-Imidazolaten hin. Ferner wird in Kapitel 3.5 eine Sr-Verbindung vorgestellt, die zusammen mit dem in Kapitel 2 beschriebenen MOF  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (**14**) den Grundstein einer Mischkristallreihe mit interessanten Lumineszenzeigenschaften bildet (Kap. 4).

### 3.2 Synthese und Charakterisierung von ${}^1_{\infty}[\text{Mg}(\text{Im})_2(\text{ImH})_3]$ (**15**)

#### 3.2.1 Experimentelles

Zum Ausschluss von Sauerstoff und zur Reaktivitätssteigerung wurden Mg-Späne vor Verwendung von ihrer Passivierungsschicht (MgO) befreit. Dazu wurden sie in einer Schlenk-Fritte unter Argon mit verdünnter Salzsäure behandelt, das dabei gebildete  $\text{MgCl}_2$  in mehreren Schritten mit Aceton ausgewaschen und die zurückbleibenden Späne schließlich im Vakuum getrocknet. Das auf diese Weise aufgereinigte Magnesium-Metall (1 mmol, 24 mg) wurde zusammen mit Imidazol (2 mmol, 136 mg) in eine Duran®-Ampulle gefüllt und diese unter Vakuum abgeschmolzen (Kap. B 1.3.1). Das Reaktionsgemenge wurde in einem Glasofen B-585 (Fa. Büchi) innerhalb von 1 h schrittweise erhitzt, bis anhand von  $\text{H}_2$ -Entwicklung und Produktbildung gemäß Gleichung 11 bei 90 °C die einsetzende Reaktion zu beobachten war. Bei dieser Temperatur wurde 42 h gehalten und innerhalb von 15 min auf RT abgekühlt. Überschüssiges Imidazol wurde im Anschluss in einer Zweikammerampulle aus Duran® entsprechend Kap. B 1.3.2 bei 90 °C vom Produkt abgetrennt.  ${}^1_{\infty}[\text{Mg}(\text{Im})_2(\text{ImH})_3]$  (**15**) wurde in Form farbloser, barrenförmiger Kristalle erhalten (Abb. 3-1).



mit: ImH = Imidazol

$\text{Im}^-$  = Imidazolat-Anion

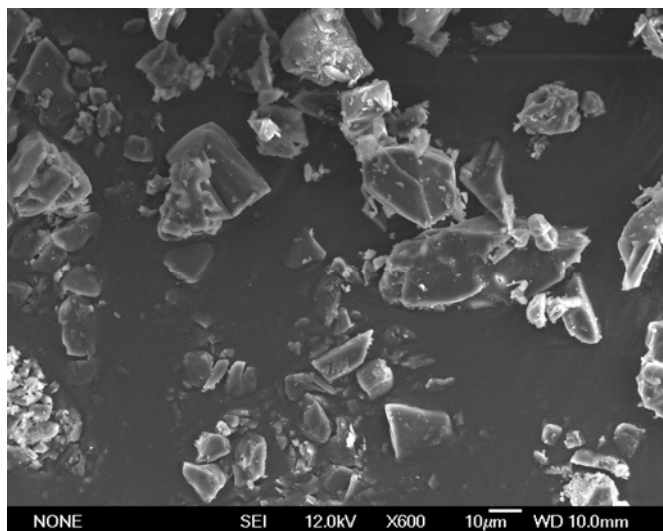
**Ausbeute (ImH):** Keine sinnvolle Angabe möglich, da **15** in der Bulk-Substanz unterrepräsentiert ist (vergleiche auch Kap. 3.2.2).

**CHN-Analyse:**  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_{10}\text{Mg}$ ,  $M = 362,70 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , gefunden: (C 49,62, H 5,83, N 38,68) %, berechnet: (C 49,68, H 5,00, N 38,62) %.

**MIR (KBr):** (3701 w, 3388 m, 3127 m, 3033 w, 2921 w, 2835 w, 2609 w, 1672 w, 1616 w, 1535 m, 1500 msh, 1470 s, 1420 m, 1325 m, 1310 m, 1252 m, 1239 m, 1228 msh, 1161 m, 1129 w, 1087 vs, 1063 vs, 976 w, 952 ssh, 943 s, 916 m, 841 s, 776 s, 751 s, 680 s, 667 s, 645 ssh, 621 w, 595 s, 405 s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FIR (PE):** (330 s, 201 w, 180 w, 134 w, 127 w, 119 vs)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EDX-Analyse:** (Mg 13,64, O 18,13, N 68,22) Atom %, Erwartungswert (Mg): 9,09 Atom %. Das Auftreten von Sauerstoff ist auf einsetzende Hydrolyse durch Luftkontakt der Probe während der Überführungen in Sputtergerät und Elektronenmikroskop zurückzuführen (Diskussion bzgl. Differenz zwischen Erwartungs- und Messwerten siehe Kap. B 2.4).



**Abb. 3-1:** Elektronenmikroskopische Aufnahme einzelner Kristallite der Produkte aus der Umsetzung von Mg mit Imidazol.

### 3.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Für die Einkristallstrukturanalyse von  ${}^1_{\infty}[\text{Mg}(\text{Im})_2(\text{ImH})_3]$  (**15**) wurde ein Kristall mit den Abmessungen  $0,4 \cdot 0,2 \cdot 0,1 \text{ mm}^3$  aus dem Bereich der Ampulle isoliert, der bei der Synthese die höchste Temperatur aufwies. Die Datensammlung wurde auf einem Einkristalldiffraktometer IPDS-I (Fa. STOE & Cie GmbH) bei 140 K durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS-97)<sup>[72,73]</sup> im monoklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C2/c$ , die Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL-97)<sup>[73,74]</sup> für alle unabhängigen Reflexe gegen  $|F^2|$ . Die an C- und N-Atome gebundenen Wasserstoffatome wurden der Fourierkarte entnommen. Alle Nicht-H-Atompositionen wurden anisotrop verfeinert. Die Integrität von Symmetrie und Kristallsystem wurde mit Hilfe des Programms PLATON V1.07<sup>[91]</sup> gesondert überprüft. Die wichtigsten Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst. Die Lageparameter sowie äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Atome sind im Anhang (Kap. E 10) in Tabelle 10-1, die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 10-2 aufgelistet.

**Tab. 3-1:** Ausgewählte kristallographische Daten von  $\frac{1}{\infty}[\text{Mg}(\text{Im})_2(\text{ImH})_3]$  (15).

Summenformel	$\text{C}_{15} \text{H}_{18} \text{N}_{10} \text{Mg}$
Gitterparameter / pm	$a = 2412,2(5)$ $b = 838,2(2)$ $c = 1733,2(4)$
Winkel / °	$\beta = 95,1(1)$
Zellvolumen / $10^6 \cdot \text{pm}^3$	3491(2)
Z	8
Meßtemperatur / K	140(2)
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	362,70
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo- $\text{K}_\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$ )
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System I
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $C2/c$ (15)
Dichte (berechnet) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,380
Absorptionskoeffizient, $\mu$ / $\text{cm}^{-1}$	1,25
F(000)	1520
Scan-Modus	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$ , $\varphi = 0^\circ$ , $\Delta\omega = 0,8$
Messbereich / °	$5,14 \leq 2\theta \leq 50,00$
Indexbereich	$-28 \leq h \leq 28$ $-9 \leq k \leq 9$ $-20 \leq l \leq 20$
Anzahl der Bilder	225
Detektorabstand / mm; Belichtungszeit / min	50; 12
Zahl der gemessenen Reflexe	10941
Zahl der unabhängigen Reflexe; $R(\text{int})$	2960; 0,0575
Absorptionskorrektur	numerisch
Strukturlösung	SHELXS-97, <sup>[72,73]</sup> direkte Methoden
Verfeinerung*	SHELXL-97 <sup>[73,74]</sup>
Zahl verfeinerter Parameter; Verhältnis Reflexe / Parameter	311; 10
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ ; n	$R1 = 0,0377$ , $wR2 = 0,0885$ ; 2060
Gütefaktoren für alle n unabhängigen Reflexe; n	$R1 = 0,0582$ , $wR2 = 0,0954$ ; 2960
Max. / min. Restelektronendichte / $e/(10^6 \cdot \text{pm}^3)$	0,26 / -0,26

$F_o$  und  $F_c$  entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren.

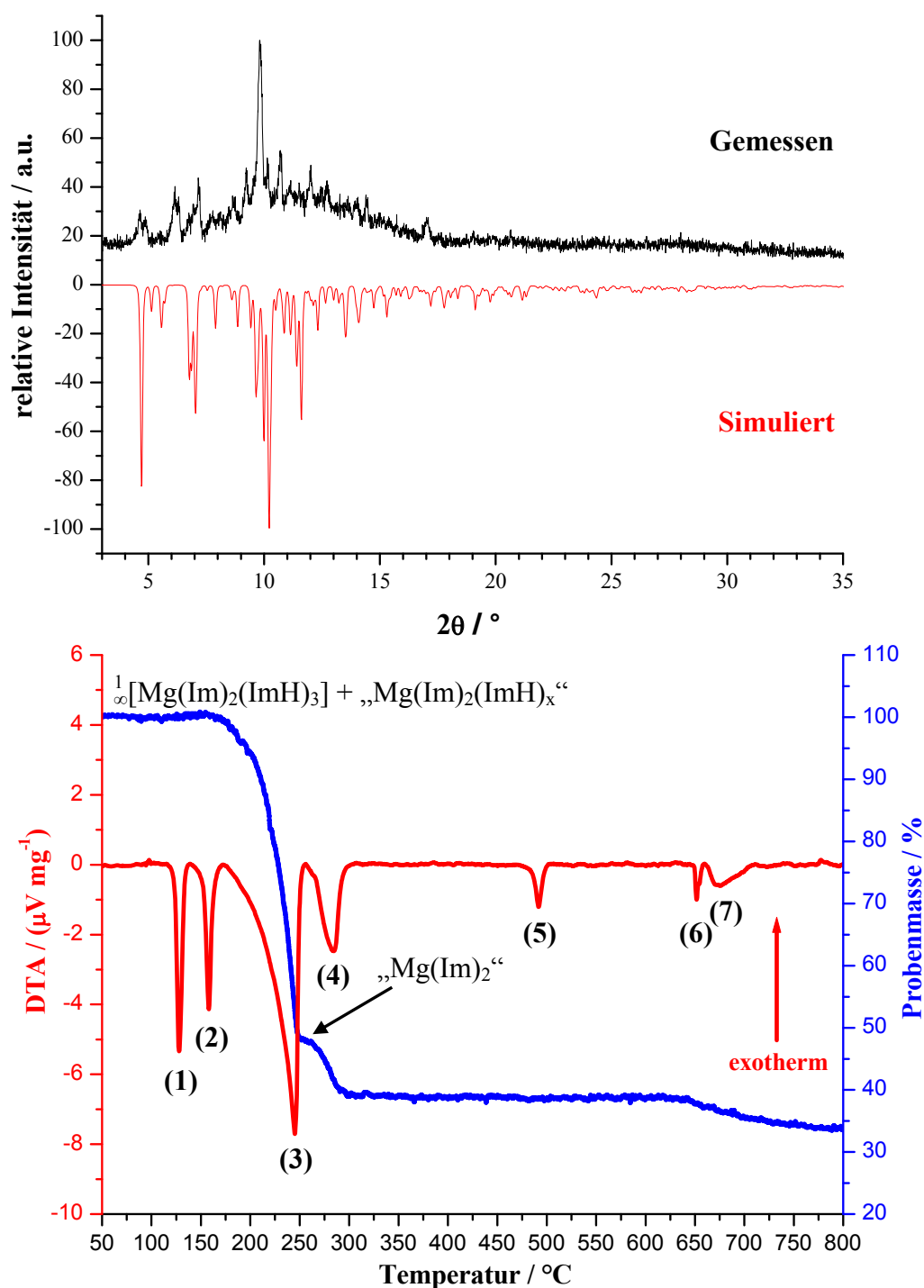
Es gilt:  $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ,  $wR2 = [ \sum w ( |F_o|^2 - |F_c|^2 )^2 / \sum w ( |F_o|^2 )^2 ]^{1/2}$ .

\* Die Lagen der an C- und N-Atomen gebundenen H-Atome wurden der Fourierkarte entnommen.

Die Bulk-Substanz aus der Umsetzung von Magnesium und Imidazol wurde gesondert mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie (Mo- $\text{K}\alpha_1$ ,  $\lambda = 70,93 \text{ pm}$ ) auf Identität und Reinheit überprüft.



In Abbildung 3-2 (oben) sind das gemessene und ein aus Enkristalldaten von **15** simuliertes Diffraktogramm gegenübergestellt. Diese stimmen sowohl in Reflexlagen als auch



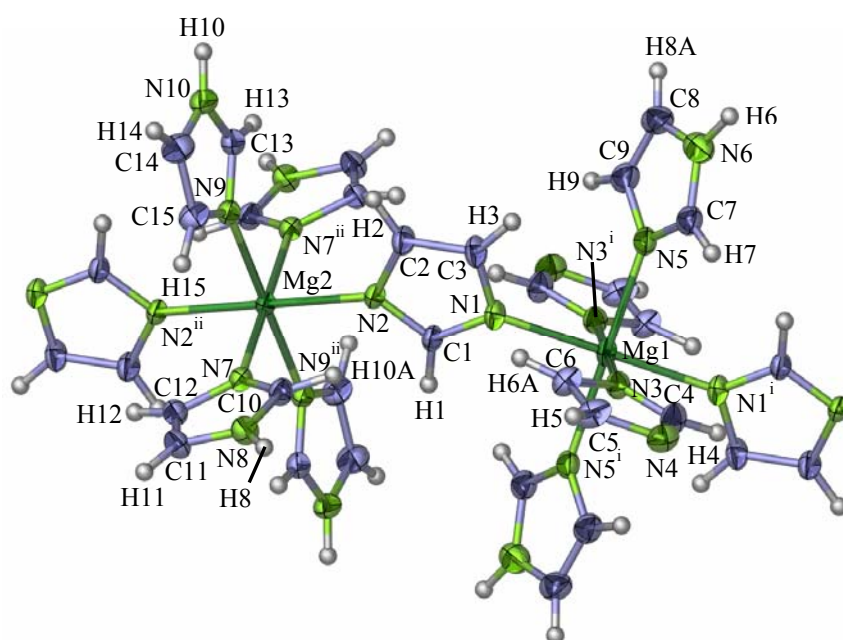
**Abb. 3-2:** Pulverdiffraktogramm der Bulk-Substanz aus der Umsetzung von Mg und Imidazol (schwarz) im Vergleich zum aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm von **15** (rot, Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 70,93$  pm) (oben). Simultane DTA / TG der Bulk-Substanz (Einwaage: 17,4 mg) im Bereich von 50 °C bis 800 °C mit einer Heizrate von 10 °C / min in einem konstanten Heliumstrom von 50 mL / min.

Reflexintensitäten nicht überein.  ${}^1_{\infty}[\text{Mg}(\text{Im})_2(\text{ImH})_3]$  (**15**) liegt also in der Bulk-Substanz deutlich unterrepräsentiert vor. Die simultane DTA/TG-Messung der Bulk-Substanz weist bei 120 °C (Signal 1) und 155 °C (Signal 2) endotherme Signale ohne Massenabnahme auf (Abb. 3-2 unten). Derart scharfe Signale könnten für Aggregatzustandsänderungen oder auch chemische Reaktionen sprechen. Denkbar wäre beispielsweise ein Schmelzvorgang kleiner Mg-Imidazol(at)-Einheiten und eine anschließende Polymerisation und somit eine Vervollständigung der Reaktion zur Bildung des eindimensionalen Koordinationspolymers **15**. Signal 3 bei 230 °C geht dann mit einer Massenabnahme von ca. 52 % einher. Dieser Massenverlust spricht für die Abgabe von drei Äquivalenten Imidazol und die Bildung einer Verbindung mit der Zusammensetzung  $\text{Mg}(\text{Im})_2$ , die sich bei 270 °C (Signal 4) zersetzt. Die Bulk-Substanz sollte demnach in Übereinstimmung mit der CHN-Analyse im Gesamten etwa die Zusammensetzung von **15** besitzen. Anzahl oder gar Konstitution der in der Bulk-Substanz neben **15** vorliegenden Phase(n) kann allerdings an dieser Stelle nicht geklärt werden. Auch die Ursache für das bei 485 °C auftretende endotherme Signal 5 ohne Massenverlust ist bislang unverstanden. Während das endotherme Signal 6 bei 650 °C exakt mit dem Schmelzpunkt von Magnesium übereinstimmt und daher auf unreaktiertes Magnesium in der Bulk-Substanz hindeuten könnte, ist für das ebenfalls endotherme Signal 7 bei 660 °C ein weiterer Zersetzungsschritt mit einer Massenabnahme von 5 % ursächlich.

### 3.2.3 Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur

${}^1_{\infty}[\text{Mg}(\text{Im})_2(\text{ImH})_3]$  (**15**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C2/c$ . Die beiden kristallographisch unabhängigen Mg-Atome sind nahezu regulär oktaedrisch von N-Atomen umgeben, wobei zwei gegenüberliegende Oktaederecken von zwei  $\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1$ -verbrückenden Imidazolat-Anionen und eine Oktaederecke von einem endständigen Imidazolat-Anion besetzt werden. Drei endständige neutrale Imidazol-Liganden füllen schließlich die Mg-Koordinationssphäre auf. Abbildung 3-3 zeigt die beiden „ $\text{Mg}(\text{Im})_{2/2}(\text{Im})(\text{ImH})_3$ “-Einheiten in der Darstellung der Atome als Schwingungsellipsoide der thermischen Auslenkungsparameter. In dieser Darstellung koordinieren zwei endständige Imidazolat-Anionen und zwei Neutral-Liganden an Mg1 und vier Neutral-Liganden an Mg2. Dies ist chemisch nicht plausibel, da sich daraus für die beiden Mg-Atome die Oxidationszahlen +1 und +3 ergeben würden. Vielmehr handelt es sich hier um ein kristallographisches

Problem. Jeder Imidazol(at)-Ligand wird durch ein Inversionszentrum auf der jeweiligen Magnesium-Lage, welches sich aus zweizähliger Drehachse entlang der kristallographischen



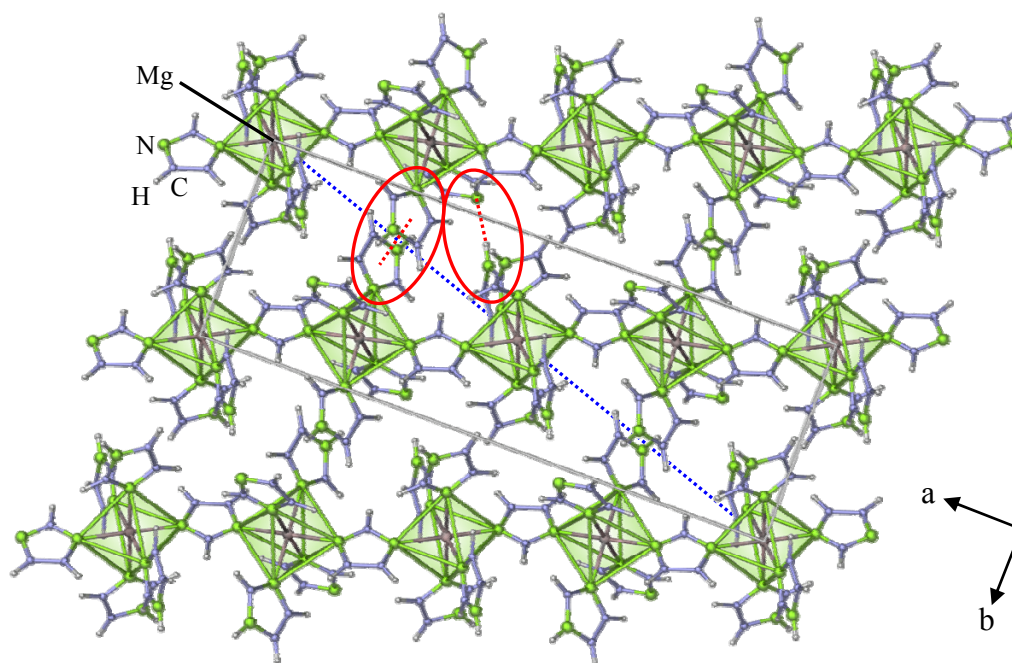
**Abb. 3-3:** Koordinationssphäre der Mg-Atome in  ${}^1_2[\text{Mg}(\text{Im})_2(\text{ImH})_3]$  (**15**). Die Atome sind als Schwingungsellipsoide der thermischen Auslenkungsparameter mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetrieeoperationen: i: 0,5 -x, 1,5-y, 1-z; ii: 1-x, 1-y, 1-z.

*b*-Achse und senkrecht dazu verlaufender *c*-Gleitspiegelebene ergibt, auf die gegenüberliegende Oktaederecke invertiert. Daraus ergibt sich für die asymmetrischen Einheit (beschriftete Atome in Abb. 3-3), dass neben einem verbrückenden Imidazol(at)-Anion jeweils zwei Imidazol(at)-Liganden an jedes Mg-Atom koordinieren. Durch die angesprochenen Symmetrieeoperationen wird jedes H-Atom, welches einem N-Atom zugewiesen wird, dupliziert. Um im Mittel ein chemisch plausibles Ergebnis mit plausibler Summenformel zu erhalten, wurden beide kristallographisch unabhängigen, endständigen Imidazol(at)-Liganden von Mg2 mit aminischen Protonen versehen, woraus sich durch Anwendung der Symmetrieeoperationen vier Imidazol-Liganden ergeben, und entsprechend den an Mg1 koordinierenden endständigen Liganden nur ein aminisches Proton zugewiesen, was formal zwei endständigen Imidazol(at)-Anionen und zwei Neutral-Liganden entspräche. Alternativ zu dieser Lösung könnte man die Struktur von **15** besser beschreiben, indem man die von Fehlordnung betroffenen Protonen halb besetzt. Die Halbbesetzung von Einelektronen-Lagen bietet SHELXL-97<sup>[73,74]</sup> allerdings nicht an.

Die einzelnen  $\text{Mg}(\text{Im})_{2/2}(\text{Im})(\text{ImH})_3$ -Polyeder werden untereinander über *trans*-ständige  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -verbrückende Imidazol(at)-Anionen zu Ketten pseudo-eckenverknüpft. Die Polyeder sind innerhalb dieser Ketten mit einem Mg-Centroid-Mg-Winkel von ca. 143° derart gegeneinander verkippt, dass sich daraus eine Adaption der  $[\text{CrF}_5]^{2-}$ -Zickzackketten der

Ca[CrF<sub>5</sub>]-Struktur<sup>[126]</sup> ergibt (F-Cr-F-Bindungswinkel ca. 150°).<sup>[127]</sup> Diese Struktur kristallisiert ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe C2/c.

Untereinander sind die Ketten in  $\frac{1}{2}[\text{Mg}(\text{Im})_2(\text{ImH})_3]$  (**15**) durch H-Brückenbindungen zwischen jeweils einem aminischen Proton eines Neutral-Liganden und dem endständigen N-Atom eines Imidazolat-Anions verknüpft (Abb. 3-4). An diesen Wechselwirkungen sind alle vier Liganden von Mg2 und zwei Neutral-Liganden von Mg1 beteiligt. Zusätzlich bilden jeweils zwei *trans*-ständige Imidazol-Liganden von Mg1 ein *Offset- $\pi$ -stacking* zu ihren Pendants der benachbarten Kette mit einem Abstand der beiden Centroide der aromatischen Ringe von 355,3(1) pm und einem Winkel zur Ringnormalen von 24,1(2)° aus und tragen somit zu einer Verknüpfung der Ketten entlang der kristallographischen *b*-Achse bei. Dieser gefundene Abstand befindet sich innerhalb des von JANIAC beschriebenen Bereichs intermolekularen  $\pi$ -Stackings N-heterozyklischer Komplexverbindungen.<sup>[123]</sup> Abbildung 3-4 zeigt eine „Schicht“ einzelner Stränge mit Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse und deren Verknüpfung untereinander durch  $\pi$ -Stacking und Wasserstoffbrückenbindungen. Die Zickzackketten der nächsten „Schicht“ verlaufen im Gegensatz zu den entsprechenden Ketten in Ca[CrF<sub>5</sub>] gekreuzt hierzu entlang  $[1\bar{1}0]$  (gestrichelte blaue Linie in Abb. 3-4).



**Abb. 3-4:** Kristallstruktur von  $\frac{1}{2}[\text{Mg}(\text{Im})_2(\text{ImH})_3]$  (**15**) entlang  $[001]$  als Polyederdarstellung. Die Mg-Atome sind grau, die N-Atome grün, die C-Atome blau und die H-Atome hellgrau eingefärbt. Zur Veranschaulichung des *Offset- $\pi$ -stackings* und der H-Brückenbindungen sind exemplarisch zwei dieser Wechselwirkungen rot markiert. Die blaue Hilfslinie zeigt den Verlauf der Ketten entlang  $[1\bar{1}0]$  oberhalb und unterhalb der Projektionsebene an.

Die Mg-N-Abstände in  ${}^1_{\infty}[\text{Mg}(\text{Im})_2(\text{ImH})_3]$  (**15**) stimmen sehr gut mit denen in  $\text{Mg}[\text{B}(\text{Im})_4]_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ,<sup>[128]</sup> einem Tetrakis(imidazoly)borat-basierten Koordinationspolymer,  $\text{Mg}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu\text{-OAc})_2(\text{ImH})_4(\text{OAc})_2$ ,<sup>[129]</sup> einem  $\text{H}_2\text{O}$ -verbrückten, zweikernigen Mg-Komplex und  $[\text{Mg}_2(\text{AcO})_2\text{O}(\text{ImH})_4(\text{AcOH})_2]$ ,<sup>[130]</sup> einem dimeren Imidazol-Acetatkomplex, überein (Tab. 3-2). Mg-Koordinationsverbindungen, die ausschließlich Imidazol(at)-Koordinationen aufweisen, waren zuvor nicht bekannt.

**Tab. 3-2:** Ausgewählte Abstände / pm und Winkel / ° zwischen Atomen von  ${}^1_{\infty}[\text{Mg}(\text{Im})_2(\text{ImH})_3]$  (**15**) und relevante Symmetrioperationen. Standardabweichungen in Klammern.

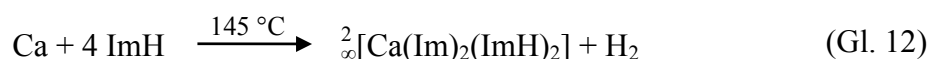
Atom 1 - Atom 2	Abstand / pm	Atom 1 - Atom 2 - Atom 3	Bindungswinkel / °
Mg1 - N1	221,0(2)	N1 - Mg1 - N5	87,9(1)
Mg1 - N3	218,3(2)	N1 - Mg1 - N5 <sup>i</sup>	92,1(1)
Mg1 - N5	224,2(1)	N1 <sup>i</sup> - Mg1 - N1	180
Mg2 - N2	214,9(2)	N3 - Mg1 - N1	90,3(1)
Mg2 - N7	220,2(2)	N3 - Mg1 - N1 <sup>i</sup>	89,8(1)
Mg2 - N9	222,3(2)	N3 - Mg1 - N3 <sup>i</sup>	180
Cent - Cent <sup>v</sup>	355,3(1)	N3 - Mg1 - N5	89,4(1)
N4...H8 <sup>iii</sup>	185(4)	N3 - Mg1 - N5 <sup>i</sup>	90,6(1)
N4 <sup>iv</sup> ...H8	200(4)	N5 - Mg1 - N5 <sup>i</sup>	180,0(1)
		N2 - Mg2 - N2 <sup>ii</sup>	180,0(1)
C - N (Bereich)	131,3(3) - 137,6(3)	N2 - Mg2 - N7	89,0(1)
C - C (Bereich)	134,4(4) - 136,2(3)	N2 - Mg2 - N7 <sup>ii</sup>	91,1(1)
		N2 - Mg2 - N9	92,2(1)
		N2 - Mg2 - N9 <sup>ii</sup>	87,8(1)
		N7 - Mg2 - N9	89,3(1)
		N7 - Mg2 - N9 <sup>ii</sup>	90,7(1)
		N7 <sup>ii</sup> - Mg2 - N7	180,0(1)
		N9 <sup>ii</sup> - Mg2 - N9	180,0(1)

Symmetrioperationen: i: 0,5-x, 1,5-y, 1-z; ii: 1-x, 1-y, 1-z; iii: 0,5-x, 0,5+y, 0,5-z; iv: 0,5+x, 0,5+y, z; v: 0,5-x, 2,5-y, 1-z. Cent = Centroid aus N5, N6, C7, C8 und C9. Gepunktete Linien stehen für H-Brückenbindungen.

### 3.3 Synthese und Charakterisierung von $\frac{2}{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (16)

#### 3.3.1 Experimentelles

Calcium-Metall (1 mmol, 40 mg) wurde zusammen mit Imidazol (2 mmol, 136 mg) in eine Duran®-Ampulle gefüllt und diese unter Vakuum abgeschmolzen (Kap. B 1.3.1). Das Reaktionsgemenge wurde in einem Korund-Röhrenofen innerhalb von 3 h auf 120 °C und in weiteren 5 h auf 145 °C erhitzt (Gl. 12). Nach einer Haltezeit von 168 h bei dieser Temperatur wurde innerhalb von 225 h auf 100 °C und schließlich in weiteren 14 h auf RT abgekühlt. Überschüssiges Imidazol wurde im Anschluss in einer Zweikammerampulle aus Duran® entsprechend Kap. B 1.3.2 bei 140 °C vom Produkt abgetrennt.  $\frac{2}{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (16) wurde in Form von farblosen, blockartigen Kristallen erhalten (Abb. 3-5).



mit: ImH = Imidazol

$\text{Im}^-$  = Imidazolat-Anion

**Ausbeute (ImH):** 123 mg (79 %).

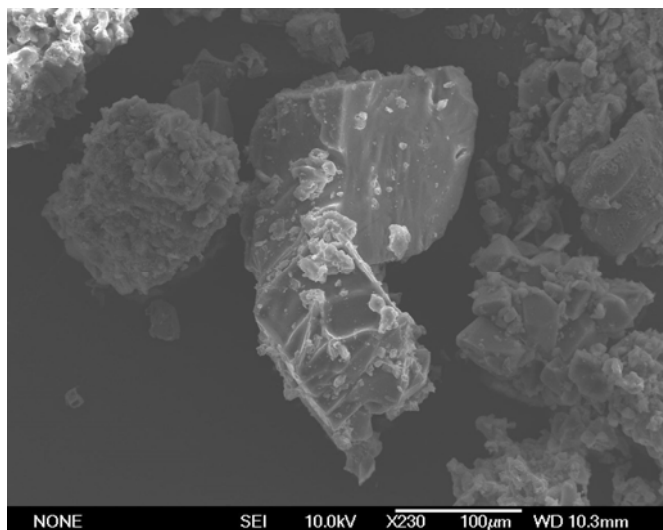
**CHN-Analyse:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{Ca}$ ,  $M = 310,39 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , gefunden: (C 46,44, H 4,39, N 36,22) %, berechnet: (C 46,44, H 4,55, N 36,10) %.

**MIR (KBr):** (3254 vs, 3146 wsh, 3131 wsh, 3115 msh, 3044 wsh, 2929 m, 2819 w, 2741 w, 2697 w, 2538 w, 2458 w, 1706 w, 1662 m, 1617 m, 1527 s, 1513 m, 1459 vs, 1421 s, 1328 s, 1297 s, 1253 s, 1244 vs, 1223 vs, 1154 m, 1127 w, 1097 vssh, 1078 vs, 1065 vs, 947 msh, 931 vs, 914 ssh, 865 s, 837 vs, 830 vs, 793 vs, 761 vs, 716 ssh, 686 vs, 655 vs, 614 vs)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FIR (PE):** (257 vs, 182 w, 148 m, 136 m, 118 vs)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EDX-Analyse:** (Ca 18,57, O 50,89, N 30,54) Atom %; Erwartungswert (Ca): 11,11 Atom %.

Das Auftreten von Sauerstoff ist auf einsetzende Hydrolyse durch Luftkontakt der Probe während der Überführungen in Sputtergerät und Elektronenmikroskop zurückzuführen (Diskussion bzgl. Differenz zwischen Erwartungs- und Messwerten siehe Kap. B 2.4).



**Abb. 3-5:** Elektronenmikroskopische Aufnahme einzelner Kristalle von  ${}^2_8[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**16**).

### 3.3.2 Röntgenographische Charakterisierung

Für die Einkristallstrukturanalyse von  ${}^2_8[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**16**) wurde ein Kristall mit den Abmessungen  $0,4 \cdot 0,3 \cdot 0,3 \text{ mm}^3$  ausgewählt. Die Datensammlung wurde auf einem Einkristalldiffraktometer IPDS-I (Fa. STOE & Cie GmbH) bei 293 K durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS-97)<sup>[72,73]</sup> im monoklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/c$ , die Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL-97)<sup>[73,74]</sup> für alle unabhängigen Reflexe gegen  $|F^2|$ . Die Wasserstoffatome wurden in geometrisch vorgegebenen Positionen entsprechend dem 1,2-fachen isotropen Auslenkungsparameter der benachbarten C/N-Atome (AFIX43) berechnet. Alle Nicht-H-Atompositionen wurden anisotrop verfeinert. Die Integrität von Symmetrie und Kristallsystem wurde mit Hilfe des Programms PLATON V1.07<sup>[91]</sup> gesondert überprüft. Die wichtigsten Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 3-3 zusammengefasst. Die Lageparameter sowie äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Atome sind im Anhang (Kap. E 11) in Tabelle 11-1, die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 11-2 aufgelistet.

**Tab. 3-3:** Ausgewählte kristallographische Daten von  ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**16**).

Summenformel	$\text{C}_{12} \text{H}_{14} \text{N}_8 \text{Ca}$
Gitterparameter / pm	$a = 901,3(2)$ $b = 866,8(2)$ $c = 1031,3(2)$
Winkel / °	$\beta = 114,7(1)$
Zellvolumen / $10^6 \cdot \text{pm}^3$	732,1(3)
Z	2
Meßtemperatur / K	293(2)
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	310,39
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo- $K_{\alpha}$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07$ pm)
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System I
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$ (14)
Dichte (berechnet) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,408
Absorptionskoeffizient, $\mu$ / $\text{cm}^{-1}$	4,35
F(000)	324
Scan-Modus	$0 \leq \omega \leq 181^\circ$ , $\varphi = 0^\circ$ , $\Delta\omega = 1,6$
Messbereich / °	$4,98 \leq 2\theta \leq 54,98$
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 10$ $-11 \leq k \leq 11$ $-13 \leq l \leq 13$
Anzahl der Bilder	113
Detektorabstand / mm; Belichtungszeit / min	55; 20
Zahl der gemessenen Reflexe	5888
Zahl der unabhängigen Reflexe; $R(\text{int})$	1674; 0,2005
Absorptionskorrektur	numerisch
Strukturlösung	SHELXS-97, <sup>[72,73]</sup> direkte Methoden
Verfeinerung*	SHELXL-97 <sup>[73,74]</sup>
Zahl verfeinerter Parameter; Verhältnis Reflexe / Parameter	97; 17
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ ; n	$R1 = 0,0579$ , $wR2 = 0,1249$ ; 678
Gütefaktoren für alle n unabhängigen Reflexe; n	$R1 = 0,1428$ , $wR2 = 0,1475$ ; 1674
Max. / min. Restelektronendichte / $e/(10^6 \cdot \text{pm}^3)$	0,38 / -0,75

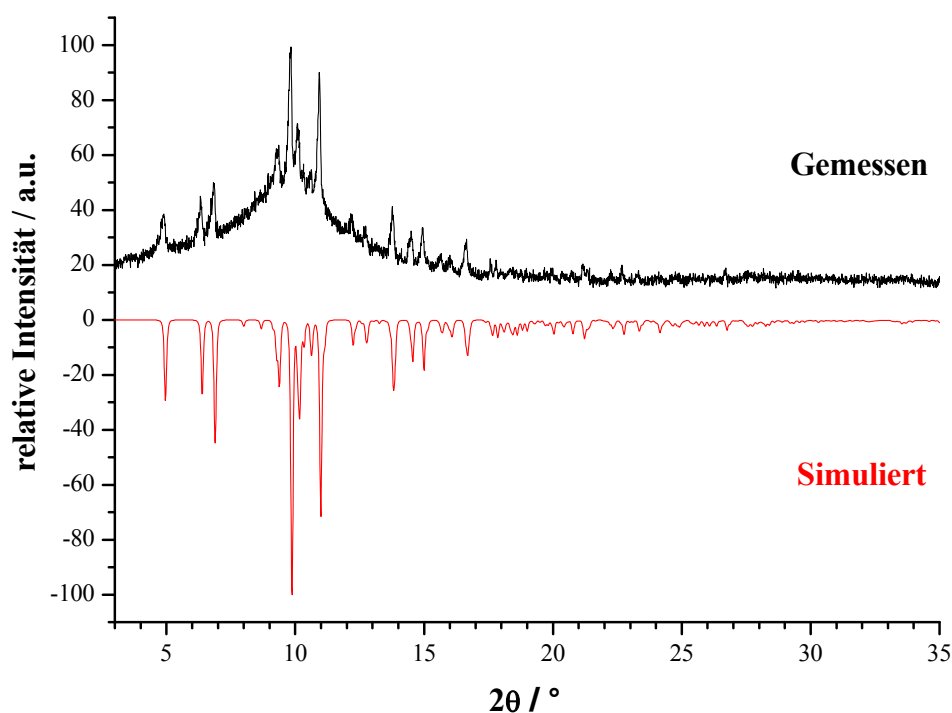
$F_o$  und  $F_c$  entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren.

Es gilt:  $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ,  $wR2 = [ \sum w ( |F_o|^2 - |F_c|^2 )^2 / \sum w ( |F_o|^2 )^2 ]^{1/2}$ .

\* Die Lagen der an C- und N-Atomen gebundenen H-Atome wurden geometrisch berechnet.



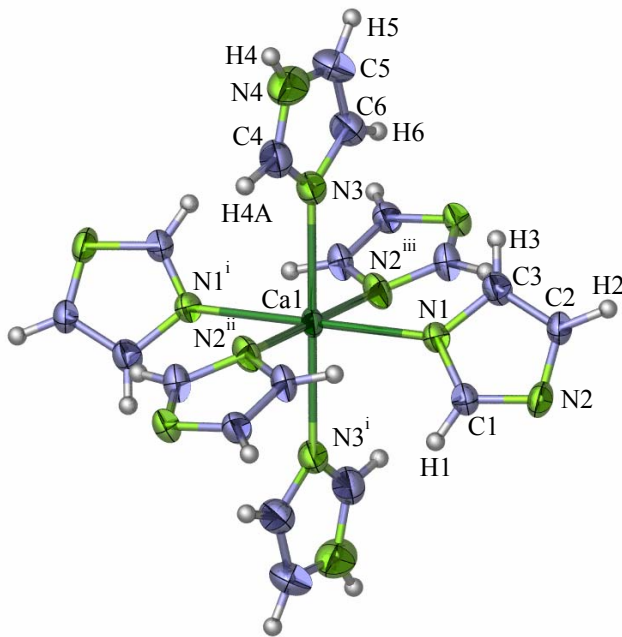
Die Bulk-Substanz von **16** wurde gesondert mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie auf Identität und Reinheit überprüft (Mo-K $\alpha_1$ ,  $\lambda = 70,93$  pm). In Abbildung 3-6 sind das gemessene und ein aus Enkristalldaten von **16** simuliertes Diffraktogramm gegenübergestellt. Trotz der Anwesenheit eines intensiven Absorptionshügels ist deutlich zu erkennen, dass sowohl Lagen als auch Intensitäten der Reflexe beider Diffraktogramme übereinstimmen.



**Abb. 3-6:** Pulverdiffraktogramm der Bulk-Substanz von  ${}^2_{}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**16**) (oben) im Vergleich zum aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm von **16** (unten) (Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 70,93$  pm).

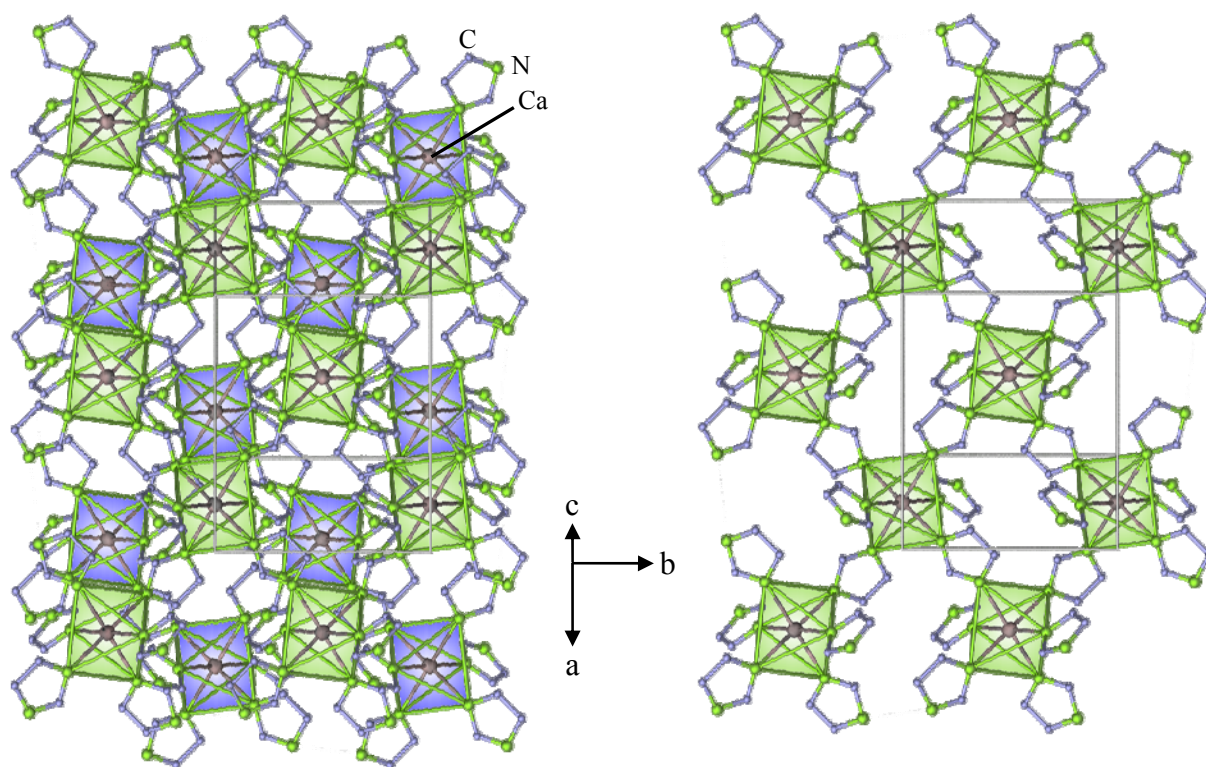
### 3.3.3 Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur

${}^2_{}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**16**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Ca-Atome sind oktaedrisch von N-Atomen umgeben, wobei die Oktaedertaille von vier  $\mu_2$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ -verbrückenden Imidazolat-Anionen und die Oktaederspitzen von zwei endständigen neutralen Imidazol-Liganden besetzt werden. Abbildung 3-7 zeigt eine solche  $\text{Ca}(\text{Im})_{4/2}(\text{ImH})_2$ -Einheit in der Darstellung der Atome als Schwingungselipsoide der thermischen Auslenkungsparameter.

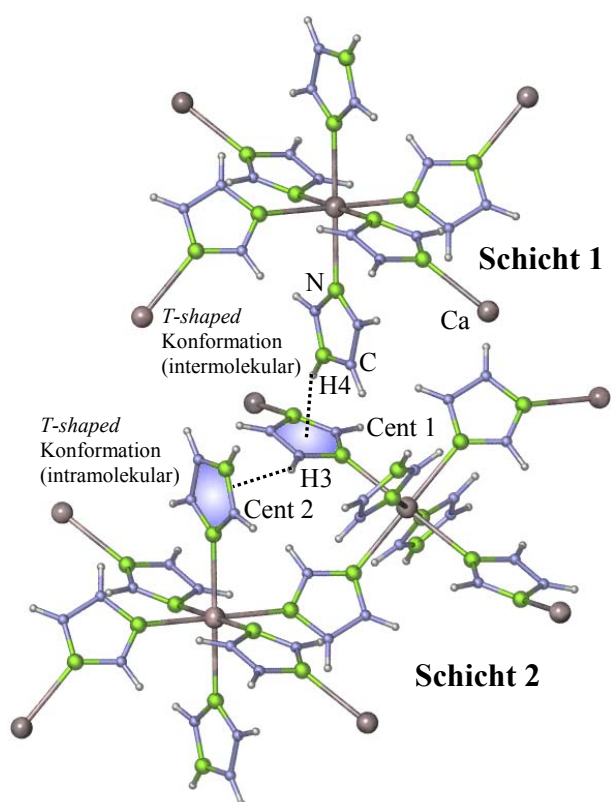


**Abb. 3-7:** Koordinationssphäre der Ca-Atome in  ${}^2_2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**16**). Die Atome sind als Schwingungsellipsoide der thermischen Auslenkungsparameter mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetrieoperationen: i:  $1-x, 1-y, 1-z$ ; ii:  $x, 1,5-y, -0,5+z$ ; iii:  $1-x, -0,5+y, 1,5-z$ .

Jedes Imidazolat-Anion koordiniert über einen  $\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1$ -Bindungsmodus zu je einem weiteren Ca-Atom. Daraus resultierend bilden sich Schichten aus, die aus pseudo-eckenverknüpften Vierringen aufgebaut sind (4,4-Netz). Diese kommen untereinander durch eine AB-Stapelung derart versetzt aufeinander zu liegen, dass jede „Oktaederspitze“ (Imidazol-Ligand) einer Schicht zwischen je vier Spitzen der nächsten Schicht stößt (Abb. 3-8). Innerhalb der Schichten sind die einzelnen Oktaeder gegeneinander verkippt, sodass die Vierringe nicht wie in der  $\text{SnF}_4$ -Struktur<sup>[111]</sup> eine nahezu quadratische Form, sondern die eines Parallelogramms aufweisen und somit die  $\text{VF}_4$ -Struktur adaptiert wird.<sup>[120]</sup> Diese Verkipfung der Oktaeder und die dadurch resultierende Verzerrung der Vierringe kann durch intramolekulare *T-shaped*-C-H $\cdots\pi$ -Wechselwirkung erklärt werden (Abb. 3-9).<sup>[123]</sup> Das aromatische  $\pi$ -System eines jeden Neutral-Liganden zeigt eine solche Wechselwirkung zu jeweils einem H-Atom eines verbrückenden Imidazolat-Liganden mit einem Centroid-H-Abstand von 290,5(1) pm (Tab. 3-4). Der Winkel zwischen zwei verbrückten Calcium-Atomen und einem aus beiden Heteroatomen eines verbrückenden Imidazolat-Anions gebildeten Centroid liegt mit ca.  $145^\circ$  nahe an dem entsprechenden V-F-V-Winkel der  $\text{VF}_4$ -Struktur ( $150,7^\circ$ ). Die Ausbildung intramolekularer *T-shaped*-C-H $\cdots\pi$ -Wechselwirkung und die Adaption der  $\text{VF}_4$ -Struktur von  ${}^2_2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**16**) kann auf den kleineren Ionenradius von  $\text{Ca}^{2+}$  im Vergleich zu  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Sr}^{2+}$  zurückgeführt werden.<sup>[60]</sup> Die Imidazolate dieser beiden Elemente,  ${}^2_2[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**13**) und  ${}^2_2[\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**17**), kristallisieren in der  $\text{SnF}_4$ -Struktur (vergleiche Kap. 2.2 und 3.4). Die geringeren Schweratom-Stickstoff-Abstände in **16** machen mit Hilfe der zusätzlichen Verkipfung der Oktaeder H- $\pi$ -Abstände möglich, die einen stabilisierenden Einfluss



**Abb. 3-8:** Kristallstruktur von  ${}^2_2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**16**) mit Sicht auf die  $a,b$ -Ebene als Polyederdarstellung. Die Ca-Atome sind grau, die N-Atome grün und die C-Atome blau eingefärbt. Zur besseren Veranschaulichung der unterschiedlichen Schichten sind die Polyeder in verschiedenen Farben (grün, blau) dargestellt (links) und zusätzlich eine einzelne Schicht aus der Struktur herausgezeichnet (rechts). Der Übersicht halber wurde auf eine Darstellung der H-Atome verzichtet.



**Abb. 3-9:** Ausschnitt der Kristallstruktur von  ${}^2_2[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**16**). N-H $\cdots$  $\pi$ -Wechselwirkung (*T-shaped* Konformation) zwischen einem aminischen Proton eines Neutral-Liganden (Schicht 1) und dem  $\pi$ -System eines verbrückender Imidazolat-Anions einer benachbarten Schicht (Schicht 2). Intramolekulare *T-shaped*-C-H $\cdots$  $\pi$ -Wechselwirkung (innerhalb einer Schicht).

ausüben, sodass mögliche Repulsionskräfte (C-C, N-N, H-H) zwischen den Imidazol-Liganden überkompensiert werden.

Die einzelnen Schichten sind wie in  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**13**) und  ${}^2_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**17**) untereinander ebenfalls über N-H $\cdots\pi$ -Wechselwirkung (*T-shaped*) miteinander verknüpft. Das aminische Proton eines jeden Neutral-Liganden zeigt eine solche Wechselwirkung mit dem aromatischen  $\pi$ -System eines verbrückenden Imidazolat-Anions der benachbarten Schicht mit einem H-Centroid-Abstand von 239,0(1) pm (Tab. 3-4).

**Tab. 3-4:** Ausgewählte Abstände / pm und Winkel / ° zwischen Atomen von  ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_4]$  (**16**) und relevante Symmetrieeoperationen. Standardabweichungen in Klammern.

Atom 1 - Atom 2	Abstand / pm	Atom 1 - Atom 2 - Atom 3	Bindungswinkel / °
Ca1 - N1	248,7(3)	N1 <sup>i</sup> - Ca1 - N1	180,0(1)
Ca1 - N2 <sup>ii</sup>	247,8(4)	N2 <sup>ii</sup> - Ca1 - N1	90,5(2)
Ca1 - N3	246,5(4)	N2 <sup>ii</sup> - Ca1 - N2 <sup>iii</sup>	180,0(2)
Cent1 - H4 <sup>iv</sup>	239,0(1)	N2 <sup>iii</sup> - Ca1 - N1	89,5(2)
Cent2 <sup>v</sup> - H3	290,5(1)	N3 - Ca1 - N1	90,1(2)
		N3 - Ca1 - N1 <sup>i</sup>	89,9(2)
C - N (Bereich)	129,3(7) - 139,4(5)	N3 - Ca1 - N2 <sup>ii</sup>	90,8(2)
C - C (Bereich)	132,9(8) - 138,2(6)	N3 - Ca1 - N2 <sup>iii</sup>	89,2(2)
		N3 <sup>i</sup> - Ca1 - N3	180,0(1)

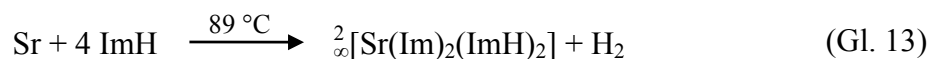
Symmetrieeoperationen: i: 1-x, 1-y, 1-z; ii: x, 1,5-y, -0,5+z; iii: 1-x, -0,5+y, 1,5-z; iv: 2-x, 0,5+y, 1,5-z; v: x, 0,5-y, 0,5+z. Cent1 = Centroid aus N1, N2, C1, C2 und C3; Cent2 = Centroid aus N3, N4, C4, C5 und C6.

Die Ca-N-Abstände in **16** stimmen sehr gut mit denen in  $\text{Ca}[\text{B}(\text{Im})_4]_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ,<sup>[128]</sup> einem Tetrakis(imidazolyl)borat-basierten Koordinationspolymer überein und liegen ca. 15 pm unter jenen in  $[\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4$  = Imidazol-4,5-dicarboxylat).<sup>[131]</sup> Der größere Abstand in dieser Verbindung ist auf sterische Einflüsse zurückzuführen, denn die Calcium-verbrückende Stellung der Carboxylat-Funktionen verhindert einen geringeren Ca-N-Abstand. Diese beiden heteroleptischen, sauerstoffhaltigen Koordinationsverbindungen stellen die einzigen zuvor aus der Literatur bekannten, röntgenographisch charakterisierten Beispiele für Ca-Imidazol(at)-Koordinationen dar.

### 3.4 Synthese und Charakterisierung von ${}^2_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (17)

#### 3.4.1 Experimentelles

Strontium-Metall (1 mmol, 88 mg) wurde zusammen mit Imidazol (2 mmol, 136 mg) in eine Duran®-Ampulle gefüllt und diese unter Vakuum abgeschmolzen (Kap. B 1.3.1). Das Reaktionsgemenge wurde in einem Glasofen B-585 (Fa. Büchi) innerhalb von 1 h schrittweise erhitzt, bis anhand von  $\text{H}_2$ -Entwicklung und Produktbildung gemäß Gleichung 13 bei 89 °C die einsetzende Reaktion zu beobachten war. Bei dieser Temperatur wurde 45 h gehalten und innerhalb von 15 min auf RT abgekühlt. Überschüssiges Imidazol wurde im Anschluss in einer Zweikammerampulle aus Duran® entsprechend Kap. B 1.3.2 bei 90 °C vom Produkt abgetrennt.  ${}^2_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (17) wurde in Form von farblosen, plättchenförmigen Kristallen erhalten (Abb. 3-10).



mit: ImH = Imidazol

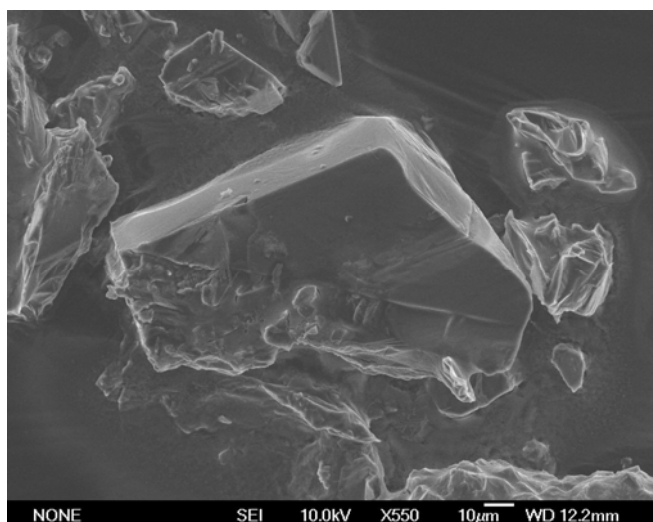
$\text{Im}^-$  = Imidazolat-Anion

**Ausbeute (ImH):** 155 mg (86 %). Dieser Wert wird durch eine Nebenphase verfälscht (siehe Kap. 3.4.2)

**CHN-Analyse:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{Sr}$ ,  $M = 357,93 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , gefunden: (C 31,79, H 2,80, N 24,83) %, berechnet: (C 40,27, H 3,94, N 31,31) %.

**MIR (KBr):** (3312 vs, 3123 m, 3092 w, 3076 m, 3047 w, 2933 w, 2824 w, 2690 w, 2613 w, 2574 w, 2540 w, 2454 w, 1653 m, 1612 m, 1629 s, 1484 m, 1454 vs, 1424 msh, 1325 s, 1304 msh, 1253 m, 1240 m, 1221 s, 1139 s, 1094 ssh, 1076 vs, 1066 vs, 949 wsh, 928 vs, 914 ssh, 928 s, 770 vs, 757 vs, 682 vs, 658 vs, 612 vs)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EDX-Analyse:** (Sr 11,32, O 24,48, N 62,61) Atom %, Erwartungswert (Sr): 11,11 Atom %. Das Auftreten von Sauerstoff ist auf einsetzende Hydrolyse durch Luftkontakt der Probe während der Überführungen in Sputtergerät und Elektronenmikroskop zurückzuführen.



**Abb. 3-10:** Elektronenmikroskopische Aufnahme einzelner Kristalle von  ${}^2_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**17**).

### 3.4.2 Röntgenographische Charakterisierung

Für die Einkristallstrukturanalyse von  ${}^2_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**17**) wurde ein Kristall mit den Abmessungen  $0,2 \cdot 0,15 \cdot 0,05 \text{ mm}^3$  ausgewählt. Die Datensammlung wurde auf einem Einkristalldiffraktometer Xcalibur (Fa. Oxford Diffraction) bei 200 K durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS-97)<sup>[72,73]</sup> im monoklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/n$ , die Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL-97)<sup>[73,74]</sup> für alle unabhängigen Reflexe gegen  $|F^2|$ . Die an C- und N-Atome gebundenen Wasserstoffatome wurden der Fourierkarte entnommen. Alle Nicht-H-Atompositionen wurden anisotrop verfeinert. Die Integrität von Symmetrie und Kristallsystem wurde mit Hilfe des Programms PLATON V1.07<sup>[91]</sup> gesondert überprüft. Die wichtigsten Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 3-5 zusammengefasst. Die Lageparameter sowie äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Atome sind im Anhang (Kap. E 12) in Tabelle 12-1, die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 12-2 aufgelistet.

**Tab. 3-5:** Ausgewählte kristallographische Daten von  ${}^2_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (17).

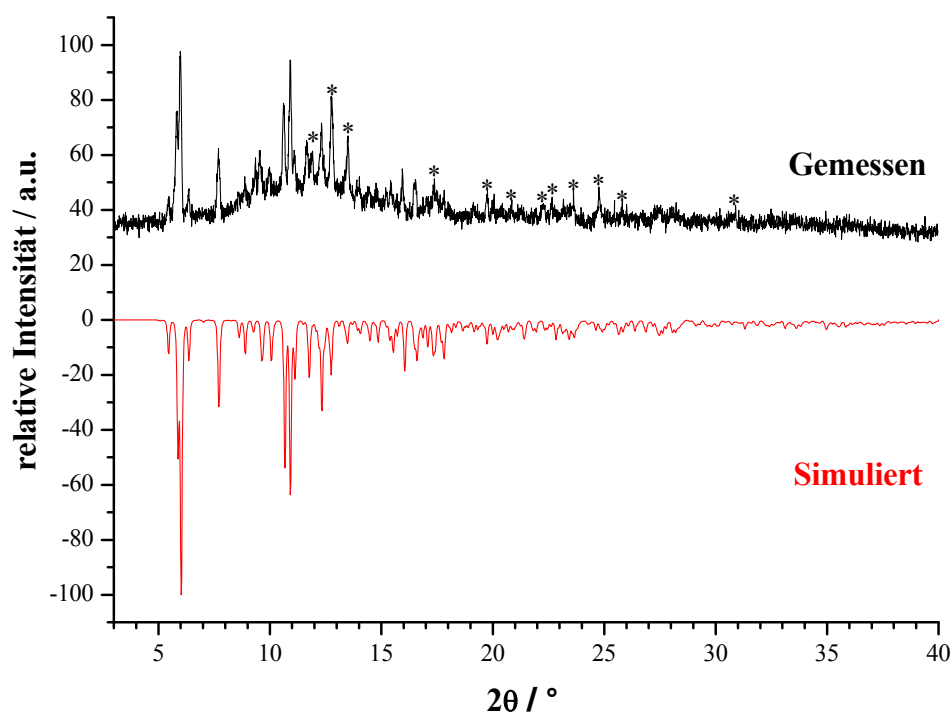
Summenformel	$\text{C}_{12} \text{H}_{14} \text{N}_8 \text{Sr}$
Gitterparameter / pm	$a = 1056,2(2)$ $b = 1055,9(2)$ $c = 1389,4(3)$
Winkel / °	$\beta = 95,3(1)$
Zellvolumen / $10^6 \cdot \text{pm}^3$	1543,0(5)
Z	4
Meßtemperatur / K	200(3)
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	357,93
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo- $K_{\alpha}$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$ )
Messgerät	Oxford Xcalibur
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$ (14)
Dichte (berechnet) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,541
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	35,01
F(000)	720
Scan-Modus	$\Omega$ -Scan bei verschiedenen $\kappa$ - und $\phi$ -Winkeln
Messbereich / °	$7,72 \leq 2\theta \leq 52,62$
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 13$ $-12 \leq k \leq 13$ $-17 \leq l \leq 17$
Anzahl der Bilder	297
Detektorabstand / mm; Belichtungszeit / min	50; 20
Zahl der gemessenen Reflexe	7634
Zahl der unabhängigen Reflexe; $R(\text{int})$	3115; 0,0456
Absorptionskorrektur	Multi-Scan
Strukturlösung	SHELXS-97, <sup>[72,73]</sup> direkte Methoden
Verfeinerung*	SHELXL-97 <sup>[73,74]</sup>
Zahl verfeinerter Parameter; Verhältnis Reflexe / Parameter	246; 13
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ ; n	$R1 = 0,0290$ , $wR2 = 0,0437$ ; 1825
Gütefaktoren für alle n unabhängigen Reflexe; n	$R1 = 0,0696$ , $wR2 = 0,0476$ ; 3115
Max. / min. Restelektronendichte / $e/(10^6 \cdot \text{pm}^3)$	0,46 / -0,41

$F_o$  und  $F_c$  entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren.

Es gilt:  $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ,  $wR2 = [ \sum w ( |F_o|^2 - |F_c|^2 )^2 / \sum w ( |F_o|^2 )^2 ]^{1/2}$ .

\* Die Lagen der an C- und N-Atomen gebundenen H-Atome wurden der Fourierkarte entnommen.

Die Bulk-Substanz von **17** wurde gesondert mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie auf Identität und Reinheit überprüft (Mo-K $\alpha_1$ ,  $\lambda = 70,93$  pm). In Abbildung 3-11 sind das gemessene und ein aus Enkristalldaten von **17** simuliertes Diffraktogramm gegenübergestellt. Neben den Reflexen von **17** werden zusätzliche Reflexe einer Nebenphase beobachtet, die in ihrer Lage und Intensität auffällig mit denen von SrH<sub>2</sub> übereinstimmen. Die Bildung dieses Hydrids aus den Elementen, d.h. Sr und dem hier bei 89 °C in-situ synthetisierten Wasserstoff ist durchaus denkbar, da diese Reaktion sogar schon bei RT ablaufen kann. Bei höheren Synthesetemperaturen werden diese Nebenphasenreflexe nicht beobachtet (vgl. Kap. 3.5.2), was in Einklang mit den von RYBAK durchgeführten Untersuchungen am System SrH<sub>2</sub> / Imidazol steht. Bei ca. 95 °C findet dort die vollständige Umsetzung zu **17** statt.



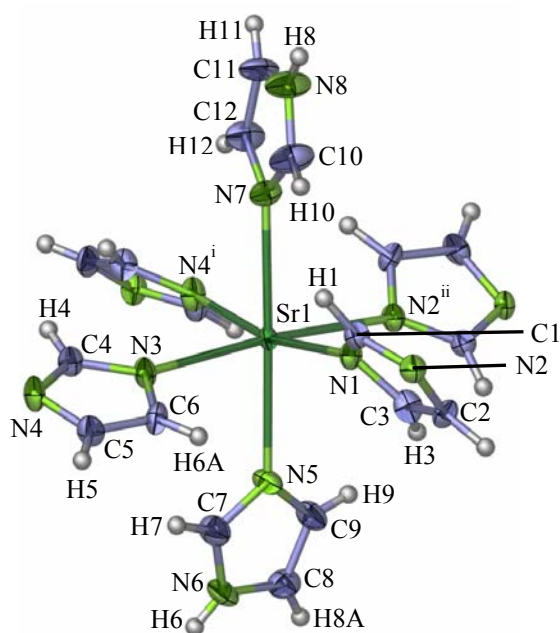
**Abb. 3-11:** Pulverdiffraktogramm der Bulk-Substanz von  ${}^2_{}[\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**17**) (oben) im Vergleich zum aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm von **17** (unten) (Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 70,93$  pm). Die Sterne markieren die Reflexlagen der möglichen Nebenphase SrH<sub>2</sub>.

### 3.4.3 Diskussion der Kristallstruktur

${}^2_{}[\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**17**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/n$  isotyp zu  ${}^2_{}[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**13**, Kap. 2.2). Auch hier sind die Schwer-



atome (Sr) leicht verzerrt oktaedrisch von N-Atomen umgeben. Die Oktaedertaille wird von vier  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -verbrückenden Imidazol-Anionen und die Oktaederspitzen von zwei endständigen neutralen Imidazol-Liganden besetzt. Abbildung 3-12 zeigt eine solche  $\text{Sr}(\text{Im})_{4/2}(\text{ImH})_2$ -Einheit in der Darstellung der Atome als Schwingungsellipsoide der thermischen Auslenkungsparameter.



**Abb. 3-12:** Koordinationssphäre der Sr-Atome in  ${}^2_2[\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**17**). Die Atome sind als Schwingungsellipsoide der thermischen Auslenkungsparameter mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetrieeoperationen: i: 0,5-x, 0,5+y, 1,5-z; ii: 1,5-x, 0,5+y, 1,5-z.

Aufgrund der nahezu identischen Ionenradien von  $\text{Sr}^{2+}$  (118 pm bei CN 6) und  $\text{Eu}^{2+}$  (117 pm bei CN 6)<sup>[60]</sup> und der Isotypie von  ${}^2_2[\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**17**) und  ${}^2_2[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**13**) weichen die Sr-N-Abstände in **17** nur geringfügig von den entsprechenden Eu-N-Abständen in **13** ab ( $\pm 3$  pm, Tab. 3-6). Die N-Schweratom-N-Bindungswinkel in beiden Verbindungen weisen nahezu identische Werte auf und variieren maximal um  $\pm 1,2^\circ$ . Lediglich die intermolekularen N-H $\cdots$  $\pi$ -Wechselwirkungen (*T-shaped*-Konformation) zwischen den entlang der kristallographischen *c*-Achse gestapelten Schichten weisen in **17** um 6 pm, bzw. 15 pm größere Werte auf, was sich in einer um 11 pm längeren *c*-Achse und somit einem minimal größeren Zellvolumen von **17** im Vergleich zu **13** äußert. Diese leichte Diskrepanz kann aber durch die unterschiedlichen Messtemperaturen (**17**: 200 K gegenüber **13**: 140 K) bei der jeweiligen ein-kristallstrukturanalytischen Datensammlung erklärt werden.

Die hier gefundenen Sr-N-Abstände liegen im Bereich der Sr-N-Abstände des bislang einzigen aus der Literatur bekannten, röntgenographisch charakterisierten Beispiels für eine Sr-Imidazol-Koordination. In  $\text{Sr}[\text{B}(\text{Im})_4]_2(\text{H}_2\text{O})_2$ <sup>[128]</sup> einem Tetrakis(imidazolyl)borat-basierten, heteroleptischen, sauerstoffhaltigen Koordinationspolymer liegen diese bei 263,1(4), bzw. 264,5(4) pm.

**Tab. 3-6:** Ausgewählte Abstände / pm und Winkel / ° zwischen Atomen von  ${}^2_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**17**) und relevante Symmetrieoperationen. Standardabweichungen in Klammern.

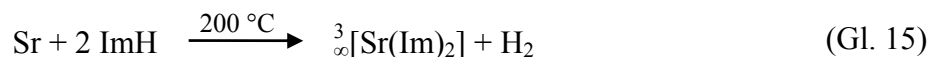
Atom 1 - Atom 2	Abstand / pm	Atom 1 - Atom 2 - Atom 3	Bindungswinkel / °
Sr1 - N1	263,0(2)	N1 - Sr1 - N2 <sup>ii</sup>	88,7(1)
Sr1 - N2 <sup>ii</sup>	265,6(2)	N1 - Sr1 - N5	95,7(1)
Sr1 - N3	261,3(2)	N1 - Sr1 - N7	86,5(1)
Sr1 - N4 <sup>i</sup>	261,3(2)	N3 - Sr1 - N1	92,0(1)
Sr1 - N5	263,7(3)	N3 - Sr1 - N2 <sup>i</sup>	174,2(1)
Sr1 - N7	265,0(3)	N3 - Sr1 - N5	83,9(1)
Cent1 <sup>v</sup> - H6	258(4)	N3 - Sr1 - N7	96,2(1)
Cent2 <sup>vi</sup> - H8	246(3)	N4 <sup>i</sup> - Sr1 - N1	168,9(1)
		N4 <sup>i</sup> - Sr1 - N2 <sup>ii</sup>	88,0(1)
C - N (Bereich)	130,5(4) - 137,6(4)	N4 <sup>i</sup> - Sr1 - N3	92,3(1)
C - C (Bereich)	133,6(5) - 134,7(4)	N4 <sup>i</sup> - Sr1 - N5	95,0(1)
		N4 <sup>i</sup> - Sr1 - N7	82,8(1)
		N5 - Sr1 - N2 <sup>ii</sup>	90,4(1)
		N7 - Sr1 - N2 <sup>ii</sup>	89,6(1)
		N7 - Sr1 - N5	177,8(1)

Symmetrieoperationen: i: 0,5-x, 0,5+y, 1,5-z; ii: 1,5-x, 0,5+y, 1,5-z; iii: 1,5-x, -0,5+y, 1,5-z; iv: 0,5-x, -0,5+y, 1,5-z; v: 1-x, 1-y, 1-z; vi: 1-x, 1-y, 2-z. Cent1 = Centroid aus N1, N2, C1, C2 und C3; Cent2 = Centroid aus N3, N4, C4, C5 und C6.

### 3.5 Synthese und Charakterisierung von ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$ (18)

#### 3.5.1 Experimentelles

Strontium-Metall (1 mmol, 88 mg) wurde zusammen mit Imidazol (2 mmol, 136 mg) in eine Duran®-Ampulle gefüllt und diese unter Vakuum abgeschmolzen (Kap. B 1.3.1). Das Reaktionsgemenge wurde in einem Korund-Röhrenofen innerhalb von 9 h auf 200 °C erhitzt, 72 h bei dieser Temperatur gehalten, innerhalb von 45 h auf 110 °C und in weiteren 8 h auf RT abgekühlt (Gl. 15). Überschüssiges Imidazol wurde im Anschluss in einer Zweikammerampulle aus Duran® entsprechend Kap. B 1.3.2 bei 140 °C vom Produkt abgetrennt.  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$  (18) wurde mikrokristallin in Form eines farblosen Pulvers erhalten (Abb. 3-13).



mit: ImH = Imidazol

$\text{Im}^-$  = Imidazolat-Anion

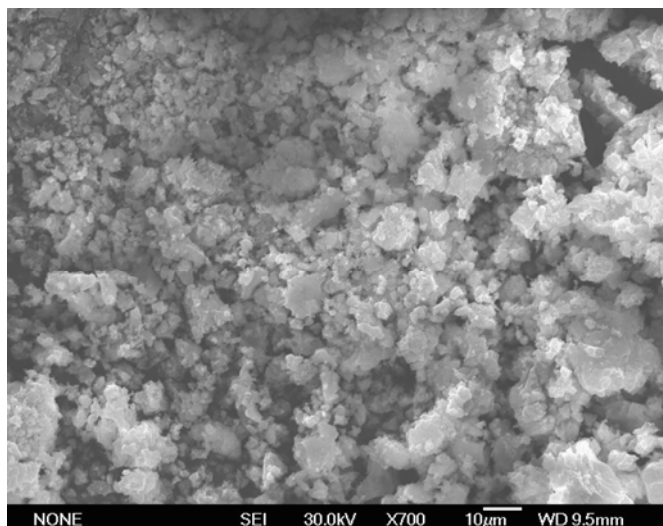
**Ausbeute (Sr):** 211 mg (95 %). Dieser Wert ist durch eine Nebenphase verfälscht (siehe Kap. 3.5.2).

**CHN-Analyse:**  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{Sr}$ ,  $M = 221,76 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , gefunden: (C 32,45, H 2,86, N 25,35) %, berechnet: (C 32,50, H 2,73, N 25,26) %.

**MIR (KBr):** (3103 w, 3086 w, 1671 m, 1611 m, 1531 w, 1482 s, 1458 vs, 1450 vs, 1324 w, 1304 s, 1246 s, 1217 vs 1213 vs, 1135 vs, 1103 s, 1071 vs, 948 s, 924 vs, 854 s, 831 s, 786 ssh, 775 vs, 682 vs, 663 ssh, 648 ssh, 612 m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FIR (PE):** (192 m, 135 w, 129 w, 118 m)  $\text{cm}^{-1}$ .

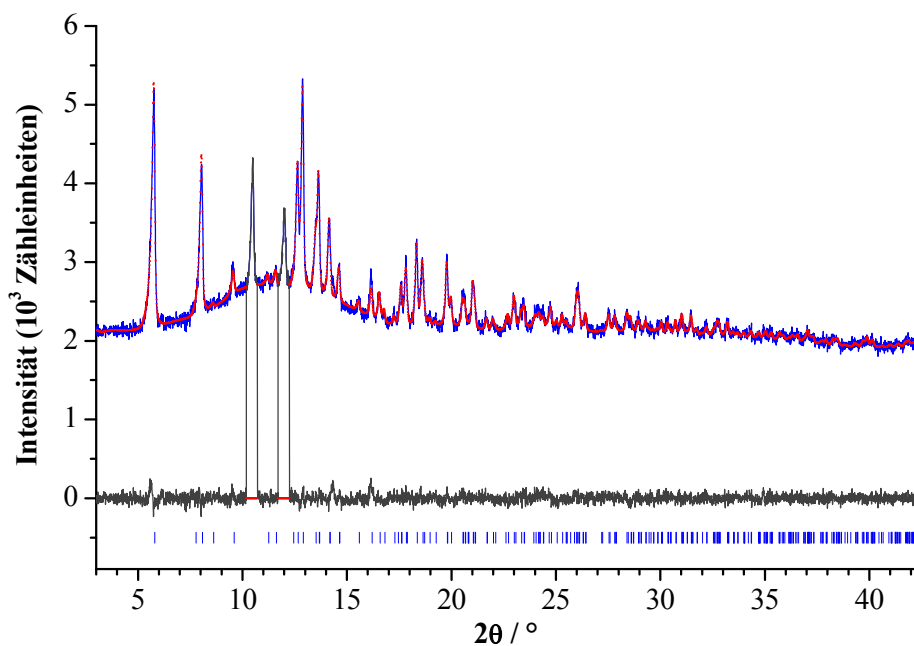
**EDX-Analyse:** (Sr 15,22, O 17,44, N 65,27) Atom %, Erwartungswert (Sr): 20,00 Atom %. Das Auftreten von Sauerstoff ist auf einsetzende Hydrolyse durch Luftkontakt der Probe während der Überführungen in Sputtergerät und Elektronenmikroskop zurückzuführen. Auch eine unidentifizierte Nebenphase (vgl. Kap. 3.5.2 und 2.3.2) kann hierfür gegebenenfalls mitverantwortlich sein (Diskussion bzgl. Differenz zwischen Erwartungs- und Messwerten siehe Kap. B 2.4).



**Abb. 3-13:** Elektronenmikroskopische Aufnahme der Kristallite von  ${}^3_{}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$  (**18**).

### 3.5.2 Röntgenographische Charakterisierung

${}^3_{}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$  (**18**) wurde auf einem Stadi P Pulverdiffraktometer (Mo-K $\alpha_1$ ,  $\lambda = 70,93$  pm; Fa. Stoe & Cie GmbH) in Debye-Scherrer-Geometrie untersucht und mit Hilfe von Rietveld-Verfeinerungen ausgehend vom Strukturmodell von  ${}^3_{}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (**14**) röntgenographisch charakterisiert. Hierzu wurde das Programm TOPAS-Academic V4.1<sup>[79]</sup> verwendet. Die Abstände und Winkel innerhalb der Imidazolat-Anionen wurden durch *rigid body constraints* auf aus **14** bekannte, konstante Werte gesetzt und fixiert. Diese Herangehensweise kann aufgrund der  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung der C- und N-Atome des aromatischen Heterozyklus und die damit vorgegebenen Winkel gut rechtfertigt werden. Auch eine Abweichung der C-C- und C-N-Abstände innerhalb des Ringes zu ihren entsprechenden Pendants in **14** ist aufgrund der identischen Elektronegativitäten der Schweratome Strontium und Europium (EN = 1,0) nicht zu erwarten. Eine solche Fixierung der Liganden erleichtert die Strukturverfeinerung durch die Herabsetzung der Freiheitsgrade auf lediglich drei translations- und drei winkelabhängige Gesamtfreiheitsgrade für alle Atomlagen des Imidazolat-Anions. Abbildung 3-14 zeigt die Rietveld-Anpassung von **18**. Die Lageparameter und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Atome sind in Tabelle 13-1 und 13-2 im Anhang (Kap. E 13) zu finden.



**Abb. 3-14:** Beobachtetes (blau) (Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 70,93$  pm) und berechnetes Pulverdiffraktogramm (rot) sowie Differenzkurve der Rietveldverfeinerung (schwarz) von  ${}^3_8[\text{Sr}(\text{Im})_2]$  (**18**). Die vertikalen Linien kennzeichnen die Reflexpositionen der Verbindung (blau). Die isolierbaren Reflexe einer nicht röntgenographisch charakterisierten Nebenphase sind ausgeschnitten.

Im Pulverdiffraktogramm von  ${}^3_8[\text{Sr}(\text{Im})_2]$  (**18**) tauchen zwei Reflexe ( $2\theta = 10,5, 12,0^\circ$ ) einer unidentifizierten Nebenphase auf, die bei der Verfeinerung ausgeschlossen wurden (siehe Differenzkurve). Versuche, mögliche Verunreinigungen wie  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  mit entsprechenden Reflexlagen als Nebenphase mit in die Verfeinerung aufzunehmen, ergaben schlechtere Gütefaktoren, Auslenkungsparameter und Standardabweichungen (vergleiche auch Kap. 4.2.2). Die wichtigsten kristallographischen Daten aus der Rietveldverfeinerung sind in Tabelle 3-7 zusammengefasst.

**Tab. 3-7:** Ausgewählte kristallographische Daten von  $\infty^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]$  (**18**).

Summenformel	$\text{C}_6 \text{H}_6 \text{N}_4 \text{Sr}$
Gitterparameter / pm	$a = 943,8(1)$ $b = 1045,4(1)$ $c = 723,6(1)$
Winkel / °	$\beta = 89,97(2)$
Zellvolumen / $10^6 \cdot \text{pm}^3$	713,9(1)
Z	4
Meßtemperatur / K	297
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	221,76
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo- $\text{K}_{\alpha 1}$ ( $\lambda = 70,93 \text{ pm}$ )
Messgerät	Stadi P Pulverdiffraktometer
Messtyp	Debye-Scherrer-Geometrie mit $\Delta\theta = 0,01^\circ$
Messbereich / °	$3,00 \leq 2\theta \leq 44,98$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c (15)
Dichte (berechnet) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2,063
Gemessene Datenpunkte	4199
Zahl der gemessenen Reflexe	482
Strukturlösung	Strukturmodell der Einkristallstrukturanalyse von ( <b>14</b> ) verwendet
Verfeinerung	TOPAS-Academic V4.1 <sup>[79]</sup>
Zahl verfeinerter Parameter	80
Gütefaktoren	$R_p = 0,0168$ , $wR_p = 0,0214$ $R_{\text{F}2} = 0,0063$ , $\chi^2 = 1,034$ weighted Durbin Watson = 1,518

### 3.5.3 Diskussion der Kristallstruktur

Wie die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung zeigen, kristallisiert auch diese Strontiumverbindung  $\infty^3[\text{Sr}(\text{Im})_2]$  (**18**) isotyp zu ihrem Eu-Pendant  $\infty^3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (**14**). Entsprechend des minimal größeren Ionenradius von  $\text{Sr}^{2+}$  (118 pm bei CN 6) gegenüber  $\text{Eu}^{2+}$  (117 pm bei CN 6)<sup>[60]</sup> weisen die Gitterparameter von **18** geringfügig höhere Werte als die von **14** auf. Die in Tabelle 3-8 dokumentierten Winkel zwischen den Atomen weichen nur unwesentlich von den entsprechenden N-Eu-N-Winkeln in **14** ab. Die Werte für die Schweratom-N-Abstände ergeben allerdings vermeintlich größere Differenzen verglichen mit denen in **14**. Die beiden

Abstände des  $\mu_2$ -verbrückenden Stickstoffatoms N1 zu Sr1 differieren hier um ca. 13 pm. Im Vergleich dazu weichen die entsprechenden Eu-N-Abstände in **14** untereinander mit 268,4(4) und 268,8(5) pm nur marginal voneinander ab. Auch der  $\pi$ -Stacking-Abstand zwischen den Imidazol-Anionen liegt in **18** um fast 5 pm unterhalb von dem in **14**. Diese beschriebene Diskrepanz muss jedoch eher den beschränkten Möglichkeiten von Pulvermethoden im Bereich von anorganisch-organischen Hybridverbindungen mit reflexreichen Diffraktogrammen einerseits und der Anwesenheit der unidentifizierten Nebenphase andererseits gezollt werden, als dass es sich hier um plausible Abweichungen handelt. Die beiden identifizierbaren Hauptreflexe wurden zwar bei der Verfeinerung, wie oben bereits beschrieben, ausgeschlossen, doch Reflexlagen, die sich mit denen aus **18** überschneiden oder sogar mit ihnen zusammenfallen, können die Verfeinerung deutlich verfälschen. Generell liegen die hier gefundenen Sr-N-Abstände mit Ausnahme des Sr1-N1-Abstands (278,1(1) pm) im Bereich der Sr-N-Abstände der schon in Kapitel 3.4.3 als einzige Referenz für eine Sr-Imidazol-Koordination herangezogenen, heteroleptischen Verbindung  $\text{Sr}[\text{B}(\text{Im})_4]_2(\text{H}_2\text{O})_2$ .<sup>[128]</sup>

**Tab. 3-8:** Ausgewählte Abstände / pm und Winkel / ° zwischen Atomen von  ${}^3_\infty[\text{Sr}(\text{Im})_2]$  (**18**) und relevante Symmetrioperationen. Standardabweichungen in Klammern.

Atom 1 - Atom 2	Abstand / pm	Atom 1 - Atom 2 - Atom 3	Bindungswinkel / °
Sr1 - N1	278,1(1)	N1 - Sr1 - N1 <sup>iii</sup>	177,7(2)
Sr1 - N1 <sup>iv</sup>	265,0(4)	N1 - Sr1 - N1 <sup>iv</sup>	97,6(1)
Sr1 - N2 <sup>i</sup>	257,3(4)	N1 - Sr1 - N1 <sup>v</sup>	80,7(1)
Cent - Cent <sup>ii</sup>	272,7(1)	N1 - Sr1 - N2 <sup>i</sup>	120,9(2)
		N1 - Sr1 - N2 <sup>ii</sup>	61,0(1)
		N1 <sup>iv</sup> - Sr1 - N2 <sup>i</sup>	141,1(1)
		N1 <sup>iv</sup> - Sr1 - N2 <sup>ii</sup>	105,4(1)
		N1 <sup>v</sup> - Sr1 - N1 <sup>iv</sup>	84,8(2)
		N2 <sup>ii</sup> - Sr1 - N2 <sup>i</sup>	90,1(2)

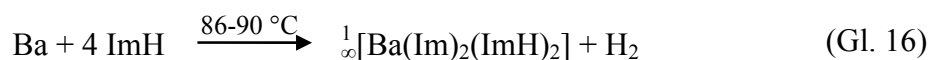
Symmetrioperationen: i: 0,5+x, 0,5-y, 0,5+z; ii: 0,5-x, 0,5-y, -z; iii: -x, y, 0,5-z; iv: x, -y, 0,5+z; v: -x, -y, -z.  
Cent1 = Centroid aus N1, N2, C1, C2 und C3.

In Kapitel 4 wird gezeigt, dass die MOFs  ${}^3_\infty[\text{Sr}(\text{Im})_2]$  (**18**) und  ${}^3_\infty[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (**14**) Mischkristalle in jedem gewünschten Stoffmengenverhältnis der Metalle bilden. Alle Verbindungen dieser Mischkristallreihe mit der Summenformel  ${}^3_\infty[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$  ( $x = 0,01 - 1,0$ ) zeigen im Bereich der anorganisch-organischen Hybridmaterialien herausragende Lumineszenzeigenschaften im blau-grünen Spektralbereich.

### 3.6 Synthese und Charakterisierung von ${}^1_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$ (**19**)

#### 3.6.1 Experimentelles

Barium-Metall (0,5 mmol, 69 mg) wurde zusammen mit Imidazol (1 mmol, 68 mg) in eine Duran®-Ampulle gefüllt und diese unter Vakuum abgeschmolzen (Kap. B 1.3.1). Das Reaktionsgemenge wurde in einem Glasofen B-585 (Fa. Büchi) innerhalb von 1 h schrittweise erhitzt, bis anhand von H<sub>2</sub>-Entwicklung und Produktbildung gemäß Gleichung 16 bei 86 °C die einsetzende Reaktion zu beobachten war. Nach weiterer Erhöhung der Temperatur um 3 °C wurde bei 89 °C 24 h gehalten und innerhalb von 15 min auf RT abgekühlt.  ${}^1_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**19**) wurde in Form von farblosen, nadelförmigen Kristallen oberhalb der erstarrten Ligandschmelze an der Ampullenwand erhalten (Abb. 3-15). Nach Isolierung eines für die Einkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalls wurde überschüssiges Imidazol im Anschluss in einer Zweikammerampulle aus Duran® entsprechend Kap. B 1.3.2 bei 90 °C vom Produkt abgetrennt. Nach der Entfernung des überschüssigen Amins wurde ein farbloses Pulver erhalten.



mit: ImH = Imidazol

Im<sup>-</sup> = Imidazolat-Anion

**Ausbeute (ImH):** Keine sinnvolle Angabe möglich (Erklärung siehe unten).

**CHN-Analyse:** C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>8</sub>Ba, M = 407,65 g·mol<sup>-1</sup>, gefunden: (C 25,61, H 2,52, N 20,20) %, berechnet: (C 35,36, H 3,46, N 27,49) %.

**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<sup>-1</sup>.

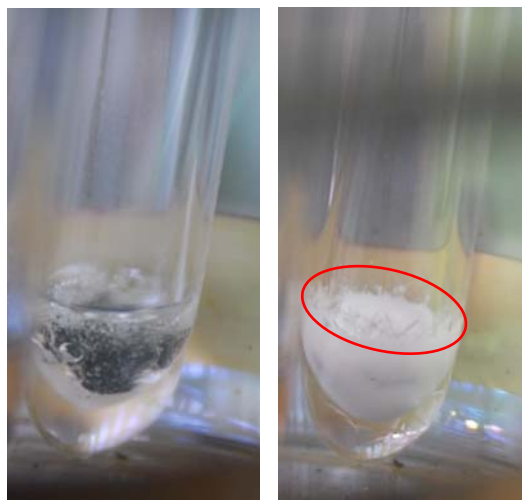
**FIR (PE):** (231 vs, 181 m, 146 m, 129 w, 118 vs) cm<sup>-1</sup>.

**EDX-Analyse:** (Ba 20,30, N 79,70) Atom %, Erwartungswert (Ba): 11,11 Atom %.

Für alle oben angegebenen Analysen wurde die Bulk-Substanz aus der Umsetzung von Barium und Imidazol herangezogen. Sowohl CHN- als auch EDX-Analyse deuten klar darauf hin, dass es sich bei der Bulk-Substanz nicht um  ${}^1_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**19**), sondern eine Verbindung



mit der Zusammensetzung  $\text{Ba}(\text{Im})_2$  handelt (siehe hierzu auch die pulverdiffraktometrische Untersuchung in Kapitel 3.6.2 und die DTA/TG-Messung in Kapitel 3.8).



**Abb. 3-15:** Reaktionsverlauf der Umsetzung von Ba mit Imidazol vom Einsetzen der Reaktion, erkennbar an den aufsteigenden Blasen, ( $\text{H}_2$ -Entwicklung, links) bis zur Abscheidung farbloser, nadelförmiger Kristalle von  $\frac{1}{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**19**) an der Ampullenwand über der Ligand-Schmelze (rechts).

### 3.6.2 Röntgenographische Charakterisierung

Für die Einkristallstrukturanalyse von  $\frac{1}{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**19**) wurde ein Kristall mit den Abmessungen  $0,5 \cdot 0,3 \cdot 0,1 \text{ mm}^3$  ausgewählt. Die Datensammlung wurde auf einem Einkristalldiffraktometer IPDS-I (Fa. STOE & Cie GmbH) bei 140 K durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS-97)<sup>[72,73]</sup> im monoklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/c$ , die Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL-97)<sup>[73,74]</sup> für alle unabhängigen Reflexe gegen  $|F^2|$ . Die Wasserstoffatome wurden in geometrisch vorgegebenen Positionen entsprechend dem 1,2-fachen isotropen Auslenkungsparameter der benachbarten C/N-Atome (AFIX43) berechnet. Alle Nicht-H-Atompositionen wurden anisotrop verfeinert. Die Integrität von Symmetrie und Kristallsystem wurde mit Hilfe des Programms PLATON V1.07<sup>[91]</sup> gesondert überprüft. Die wichtigsten Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 3-9 zusammengefasst. Die Lageparameter sowie äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Atome sind im Anhang (Kap. E 14) in Tabelle 14-1, die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 14-2 aufgelistet.

**Tab. 3-9:** Ausgewählte kristallographische Daten von  ${}^1_8[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**19**).

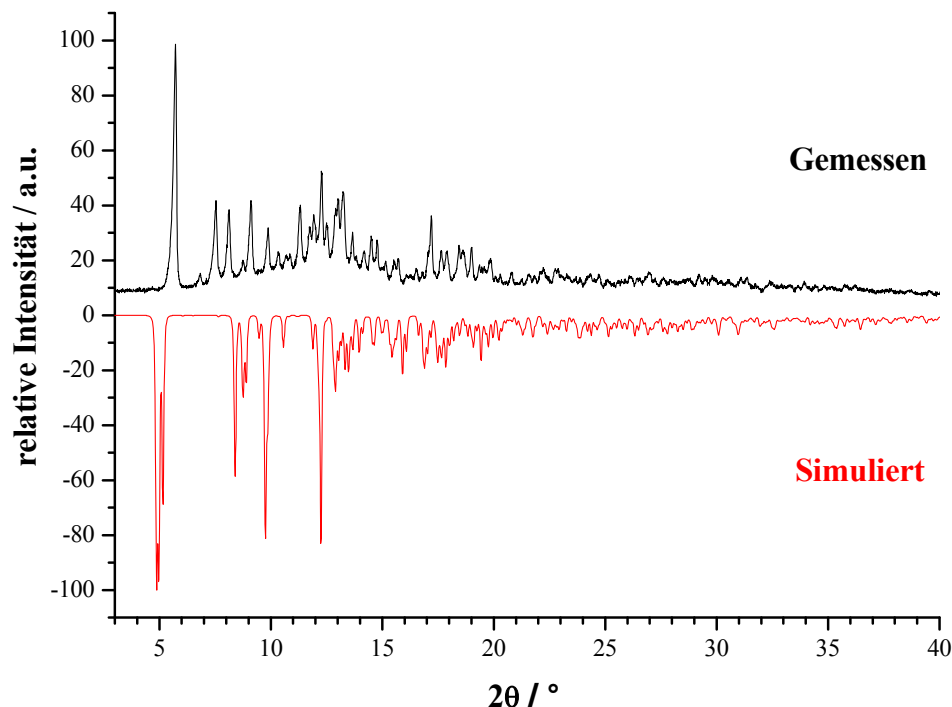
Summenformel	$\text{C}_{12} \text{H}_{14} \text{N}_8 \text{Ba}$
Gitterparameter / pm	$a = 935,3(2)$ $b = 968,1(2)$ $c = 1831,2(5)$
Winkel / °	$\beta = 116,8(1)$
Zellvolumen / $10^6 \cdot \text{pm}^3$	1479,7(6)
Z	4
Meßtemperatur / K	140(2)
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	407,65
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo- $\text{K}_\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$ )
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System I
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$ (14)
Dichte (berechnet) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,830
Absorptionskoeffizient, $\mu$ / $\text{cm}^{-1}$	26,91
F(000)	792
Scan-Modus	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$ , $\varphi = 0^\circ$ , $\Delta\omega = 1,2$
Messbereich / °	$5,16 \leq 2\theta \leq 60,68$
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-12 \leq k \leq 12$ $-20 \leq l \leq 25$
Anzahl der Bilder	150
Detektorabstand / mm; Belichtungszeit / min	50; 14
Zahl der gemessenen Reflexe	12002
Zahl der unabhängigen Reflexe; $R(\text{int})$	4099; 0,1052
Absorptionskorrektur	numerisch
Strukturlösung	SHELXS-97, <sup>[72,73]</sup> direkte Methoden
Verfeinerung*	SHELXL-97 <sup>[73,74]</sup>
Zahl verfeinerter Parameter; Verhältnis Reflexe / Parameter	190; 22
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ ; n	$R1 = 0,0486$ , $wR2 = 0,1216$ ; 2733
Gütefaktoren für alle n unabhängigen Reflexe; n	$R1 = 0,0708$ , $wR2 = 0,1327$ ; 4099
Max. / min. Restelektronendichte / $e/(10^6 \cdot \text{pm}^3)$	2,58 / -1,22

$F_o$  und  $F_c$  entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren.

Es gilt:  $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ,  $wR2 = [ \sum w ( |F_o|^2 - |F_c|^2 )^2 / \sum w ( |F_o|^2 )^2 ]^{1/2}$ .

\* Die Lagen der an C- und N-Atomen gebundenen H-Atome wurden geometrisch berechnet.

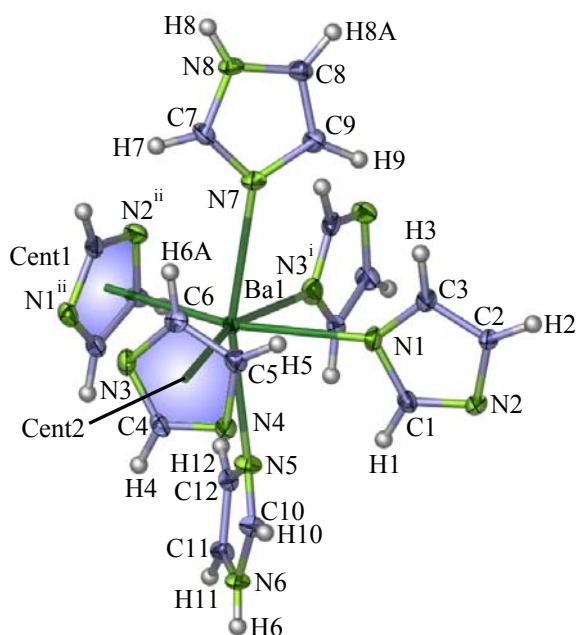
Die Bulk-Substanz aus der Umsetzung von Barium und Imidazol wurde gesondert mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie auf Identität und Reinheit überprüft (Mo-K $\alpha_1$ ,  $\lambda = 70,93$  pm). In Abbildung 3-16 sind das gemessene und ein aus Einkristalldaten von  ${}^1_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**19**) simuliertes Diffraktogramm gegenübergestellt. Diese stimmen sowohl in Reflexlagen als auch -intensitäten nicht überein. Diese Beobachtung sowie eine DTA/TG-Messung (Kap. 3.8) bestätigen den Befund aus CHN- und EDX-Analyse, dass es sich bei der Bulk-Substanz nicht um die mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse gefundene Verbindung **19** handelt. Die DTA/TG-Untersuchung deutet darauf hin, dass  ${}^1_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**19**) eine Tieftemperatur-Verbindung des Systems Barium / Imidazol(at) ist und die in der Bulk-Substanz vorliegende Verbindung mit der Zusammensetzung  $\text{Ba}(\text{Im})_2$  das thermodynamische Produkt sein muss. Versuche, **19** durch Verringerung der Synthesetemperatur auf 86 °C phasenrein zu erhalten, scheiterten. Zwar setzt die Reaktion bereits bei dieser Temperatur ein, kommt aber schon nach einigen Minuten zum Erliegen. Eine Strukturaufklärung von „ $\text{Ba}(\text{Im})_2$ “ aus dem gezeigten Pulverdiffraktogramm (Abb. 3-16) scheiterte. Auch eine Züchtung eines für die Einkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalls konnte selbst mit verschiedensten Temperaturprogrammen bislang nicht realisiert werden.



**Abb. 3-16:** Pulverdiffraktogramm der Bulk-Substanz aus der Umsetzung von Ba und Imidazol (oben) im Vergleich zum aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm von **19** (unten) (Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 70,93$  pm).

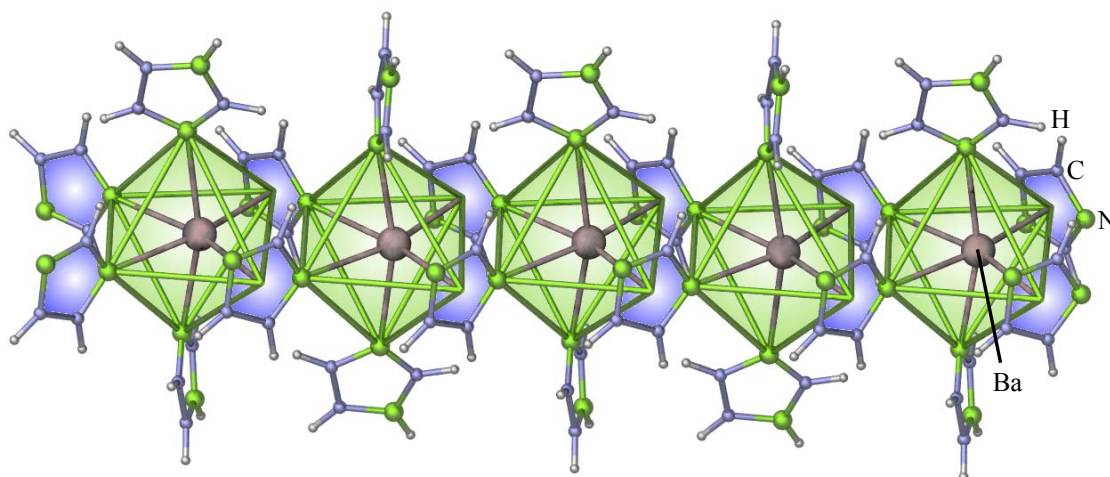
### 3.6.3 Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur

${}^1_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**19**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Ba-Atome werden innerhalb einer Polyederebene von zwei  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^5\text{-}$  und zwei  $\mu_2\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-}$ verbrückenden Imidazolat-Anionen sowie zwei neutralen Imidazol-Liganden auf den Polyederspitzen koordiniert, sodass sich daraus die Koordinationszahl 10 ergibt (der  $\eta^5\text{-}\pi$ -Koordination wird aufgrund der sechs für Donorbindungen zur Verfügung stehenden  $\pi$ -Elektronen formal eine Bindigkeit von drei zugeschrieben). Unter der Voraussetzung, die Centroide der  $\eta^5\text{-}\pi$ -koordinierenden aromatischen Systeme als Ecke eines Polyeders anzusehen, kann man die Koordinationssphäre der Ba-Atome als verzerrtes Oktaeder beschreiben. Abbildung 3-17 zeigt eine solche  $\text{Ba}(\text{Im})_{4/2}(\text{ImH})_2$ -Einheit in der Darstellung der Atome als Schwingungsellipsoide der thermischen Auslenkungsparameter.



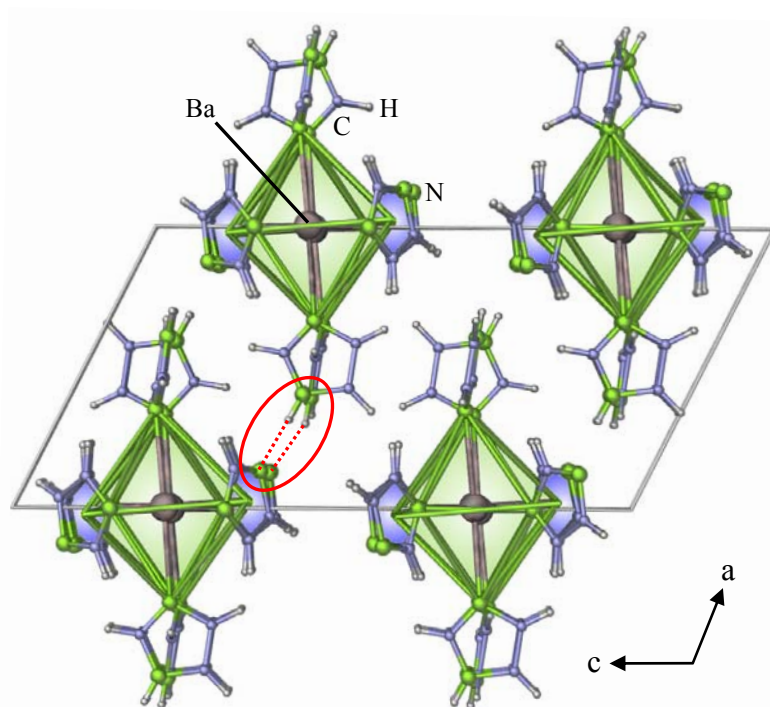
**Abb. 3-17:** Koordinationssphäre der Ba-Atome in  ${}^1_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**19**). Die Atome sind als Schwingungsellipsoide der thermischen Auslenkungsparameter mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetrieoperationen: i:  $-x, -0,5+y, 0,5-z$ ; ii:  $-x, 0,5+y, 0,5-z$ . Cent1 = Centroid aus N1, N2, C1, C2 und C3; Cent2 = Centroid aus N3, N4, C4, C5 und C6.

Die einzelnen Polyeder sind untereinander über jeweils zwei  $\mu_2\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-}$ verbrückende Imidazolat-Anionen zu Strängen analog dem  $\text{NbCl}_4$ -Strukturtyp<sup>[119]</sup> pseudo-kantenverknüpft (Abb. 3-18). Eine derartige Struktur wird auch in  ${}^1_{\infty}[\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$ ,<sup>[48]</sup> einem Pyrazolat des divalenten Europiums, beobachtet. Im Gegensatz zu  ${}^1_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**19**) sind dort die einzelnen Polyeder über die Neutral-Liganden (Pyrazol) zu Strängen kondensiert und die Anionen koordinieren endständig.



**Abb. 3-18:** Einzelner Strang aus der Struktur von  $\frac{1}{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**19**) als Polyederdarstellung. Die Ba-Atome sind grau, die N-Atome grün, die C-Atome blau und die H-Atome hellgrau eingefärbt.

In **19** sind die einzelnen Stränge über Wasserstoffbrückenbindungen mit je vier der sechs benachbarten Stränge verknüpft. An diesen Wechselwirkungen sind alle Liganden beteiligt, d.h. die endständigen N-Atome der Imidazolatanionen und die aminischen Protonen der Neutral-Liganden. Abbildung 3-19 zeigt die Packung der einzelnen Stränge entlang der kristallographischen *b*-Achse und die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen diesen.



**Abb. 3-19:** Kristallstruktur von  $\frac{1}{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**19**) entlang [010] als Polyederdarstellung. Die Ba-Atome sind grau, die N-Atome grün, die C-Atome blau und die H-Atome hellgrau eingefärbt. Zur Veranschaulichung der H-Brückenbindungen sind exemplarisch zwei dieser Wechselwirkungen rot markiert.

Beispiele für Ba-Imidazol(at)-Koordinationen sind nicht bekannt. Die Ba-N-Abstände in **19** sind aber durchaus mit denen in  $(N\text{-carbazolyl})_2\text{Ba}(\text{DME})_3$  vergleichbar.<sup>[132]</sup> In diesem ein-

kernigen Komplex weisen die Ba-N-Abstände um 5 bis 15 pm geringere Werte auf. Diese Abweichung zu **19** kann mit der kleineren Koordinationszahl der 1N-heterozyklischen Carbazolat-Anionen (CN 1) gegenüber der der Imidazolat-Anionen in **19** erklärt werden (formale Koordinationszahl CN 4: eine  $\sigma$ - und drei  $\pi$ -Donorbindungen). Ausgewählte Abstände und Winkel zwischen den Atomen sind in Tabelle 3-10 aufgelistet.

**Tab. 3-10:** Ausgewählte Abstände / pm und Winkel / ° zwischen Atomen von  $\frac{1}{2}[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_4]$  (**19**) und relevante Symmetrioperationen. Standardabweichungen in Klammern.

Atom 1 - Atom 2	Abstand / pm	Atom 1 - Atom 2 - Atom 3	Bindungswinkel / °
Ba1 - N1	278,7(5)	N1 - Ba1 - N1 <sup>ii</sup>	177,6(1)
Ba1 - N1 <sup>ii</sup>	316,4(5)	N1 - Ba1 - N2 <sup>ii</sup>	140,1(2)
Ba1 - N2 <sup>ii</sup>	315,8(5)	N1 - Ba1 - N3	112,2(2)
Ba1 - N3	306,8(5)	N1 - Ba1 - N3 <sup>i</sup>	74,5(2)
Ba1 - N3	333,4(5)	N1 - Ba1 - N7	81,9(2)
Ba1 - N3 <sup>i</sup>	281,3(5)	N2 <sup>ii</sup> - Ba1 - N1 <sup>ii</sup>	42,3(2)
Ba1 - N5	285,8(4)	N3 - Ba1 - N2 <sup>ii</sup>	102,8(2)
Ba1 - N7	290,3(4)	N3 - Ba1 - N2 <sup>ii</sup>	65,9(2)
Ba - Cent1 <sup>i</sup>	295,2(1)	N3 <sup>i</sup> - Ba1 - N2 <sup>ii</sup>	71,5(2)
Ba - Cent2	297,6(1)	N3 <sup>i</sup> - Ba1 - N2 <sup>ii</sup>	107,3(2)
N2 <sup>iii</sup> ...H6	194,2(6)	N3 <sup>i</sup> - Ba1 - N3	173,1(2)
N4...H8 <sup>iv</sup>	193,5(6)	N3 <sup>i</sup> - Ba1 - N5	80,3(2)
		N3 <sup>i</sup> - Ba1 - N7	88,9(2)
C - N (Bereich)	132,4(7) - 139,6(6)	N5 - Ba1 - N2 <sup>ii</sup>	108,8(2)
C - C (Bereich)	136,1(9) - 137,1(8)	N5 - Ba1 - N2 <sup>ii</sup>	93,7(2)
		N5 - Ba1 - N3	98,4(2)
		N5 - Ba1 - N5	85,1(2)
		N5 - Ba1 - N7	165,0(2)
		N7 - Ba1 - N2 <sup>ii</sup>	77,2(2)
		N7 - Ba1 - N2 <sup>ii</sup>	99,5(2)
		N7 - Ba1 - N3	93,5(2)

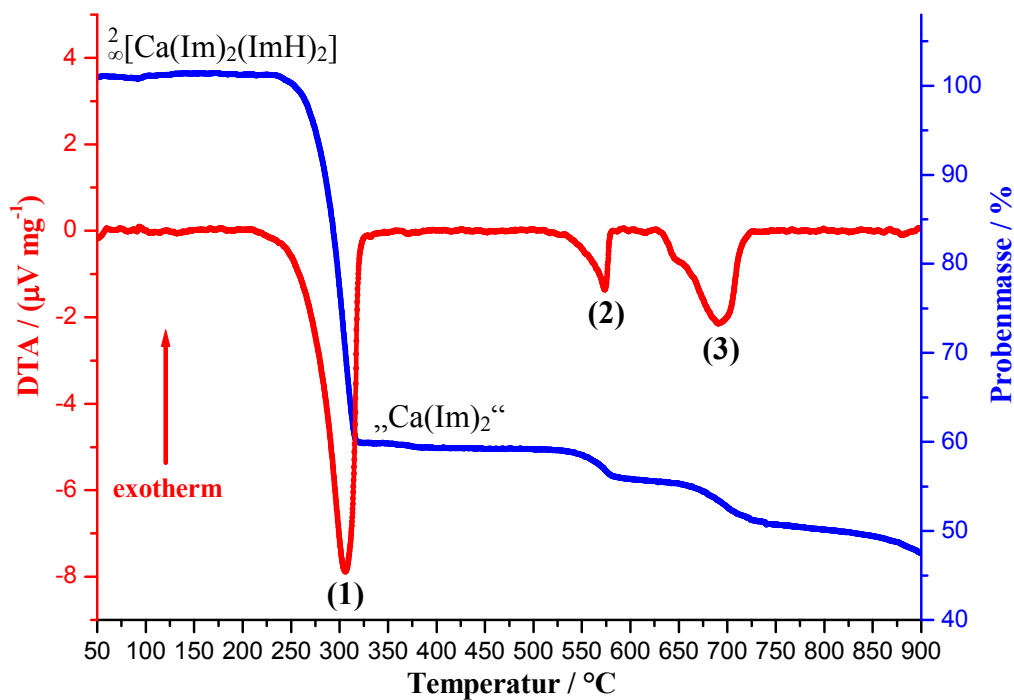
Symmetrioperationen: i: -x, -0,5+y, 0,5-z; ii: -x, 0,5+y, 0,5-z; iii: 1-x, 0,5+y, 0,5-z; iv: 1+x, y, z. Cent1 = Centroid aus N1, N2, C1, C2 und C3; Cent2 = Centroid aus N3, N4, C4, C5 und C6. Gepunktete Linien stehen für H-Brückenbindungen.

### 3.7 Schwingungsspektroskopie

Die MIR-Spektren der Verbindungen  ${}^1_{\infty}[\text{Mg}(\text{Im})_2(\text{ImH})_3]$  (**15**),  ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**16**) und  ${}^1_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**17**) zeigen im Gegensatz zu dem von festem Imidazol<sup>[125]</sup> (kristallisiert als Imidazolat-Anion und Imidazolium-Kation) charakteristische N-H-Valenzschwingungen ( $\tilde{\nu} = 3388 - 3254 \text{ cm}^{-1}$ ). Diese sind auf die Neutralliganden (Imidazol) zurückzuführen und stellen hier einen indirekten Nachweis für Erdalkali-Imidazol-Koordinationen dar. Das Ausbleiben dieser Bande in den Spektren von  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$  (**18**) und dem System Barium / Imidazol weist auf die Abwesenheit entsprechender Neutralliganden hin und bestätigt somit die Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von **18** und in Ergänzung zu den bereits diskutierten Analyse-Ergebnissen (EDX-, CHN-Analyse) das Vorliegen einer Verbindung ohne Neutral-Ligand in der Bulk-Substanz von  ${}^1_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**19**). Die Banden der C-C- und C-N-Valenzschwingungen ( $\tilde{\nu} = 1706 - 1212 \text{ cm}^{-1}$ ) in den MIR-Spektren von **15 - 19** sind im Vergleich zu den entsprechenden Banden im Spektrum des reinen Liganden bathochrom verschoben. Dieser Effekt kann auf die Koordination der N-Heterozyklen an die AE-Atome und die damit verbundene Verringerung der Elektronendichte im aromatischen System zurückgeführt werden. Von diesem bathochromen Effekt sind die C-H-aromatischen Gerüst- und Deformationsschwingungen sowie die C-H-Deformationsschwingungen aus der Ringebene heraus (**15 - 19**:  $\tilde{\nu} = 1162 - 614 \text{ cm}^{-1}$ ) analog zu den Selten-Erd(III)- und Selten-Erd(II)-Imidazolaten (Kap. 1.7 und 2.4) jedoch nicht betroffen. Die Verringerung der Elektronendichte im aromatischen Ring macht sich also auch hier nicht auf diese Schwingungsmoden bemerkbar. Die FIR-Spektren der AE-Imidazol(at)-Verbindungen weisen Banden auf, die nicht mit dem freien Ligand identifiziert werden können ( $\tilde{\nu} = 330 - 231, 192 - 180, 136 - 127, 119 - 118 \text{ cm}^{-1}$ ), so dass auch hierüber eine AE-N-Koordination eindeutig nachgewiesen werden kann. Diese Banden liegen im Wellenzahlbereich der AE-N-Valenz- und Deformationsschwingungen in den Erdalkali-N-Methylimidazol-Komplexen  $[\text{Ca}(\text{N-Meim})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Ca}(\text{N-Meim})_4\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $[\text{Sr}(\text{N-Meim})_2\text{Cl}_2]$ <sup>[133]</sup> sowie im Bereich von Gerüstschwingungen. Die deutlich unterschiedlichen Ruhemassen der Erdalkalielemente Mg bis Ba zeigen sich in den Wellenzahlen der AE-N-Valenzschwingungen. Gemäß der innerhalb der homologen Reihe höchsten Ruhemasse von Ba weist die Ba-N-Valenzschwingung mit  $\tilde{\nu} = 231 \text{ cm}^{-1}$  den kleinsten Wert auf, während die Ca-N- und Mg-N-Valenzschwingungen entsprechend der deutlich kleineren Ruhemassen der beiden Erdalkalielemente mit  $\tilde{\nu} = 257 \text{ cm}^{-1}$  (Ca) bzw.  $\tilde{\nu} = 330 \text{ cm}^{-1}$  (Mg) bei höheren Wellenzahlen liegen. Diese Beobachtungen decken sich mit theoretischen Berechnungen (B3LYP) von AE-NO<sub>2</sub>-Valenzschwingungen.<sup>[134]</sup>

### 3.8 DTA / TG

Die simultane differenzthermoanalytische (DTA) und thermogravimetrische (TG) Messung von  ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**16**) weist bei 270 °C ein endothermes Signal mit einer simultanen Massenabnahme von 41 % auf (Abb. 3-21, Signal 1), was auf die Abgabe von zwei Äquivalenten Imidazol (Theorie: 44 %) und die Bildung einer Verbindung mit der Zusammensetzung  $\text{Ca}(\text{Im})_2$  hindeutet. Diese postulierte Verbindung „ $\text{Ca}(\text{Im})_2$ “ zeigt eine für Koordinationsverbindungen sehr hohe thermische Stabilität und zersetzt sich erst bei 550 °C (Signal 2) unter simultanem Massenverlust von 3 %. Eine solche thermische Belastbarkeit deutet wie auch die Zusammensetzung auf ein dreidimensionales Koordinationspolymer hin. Bei 630 °C (Signal 3) wird ein weiterer Zersetzungsschritt des Systems mit einem Massenverlust von 6 % beobachtet.



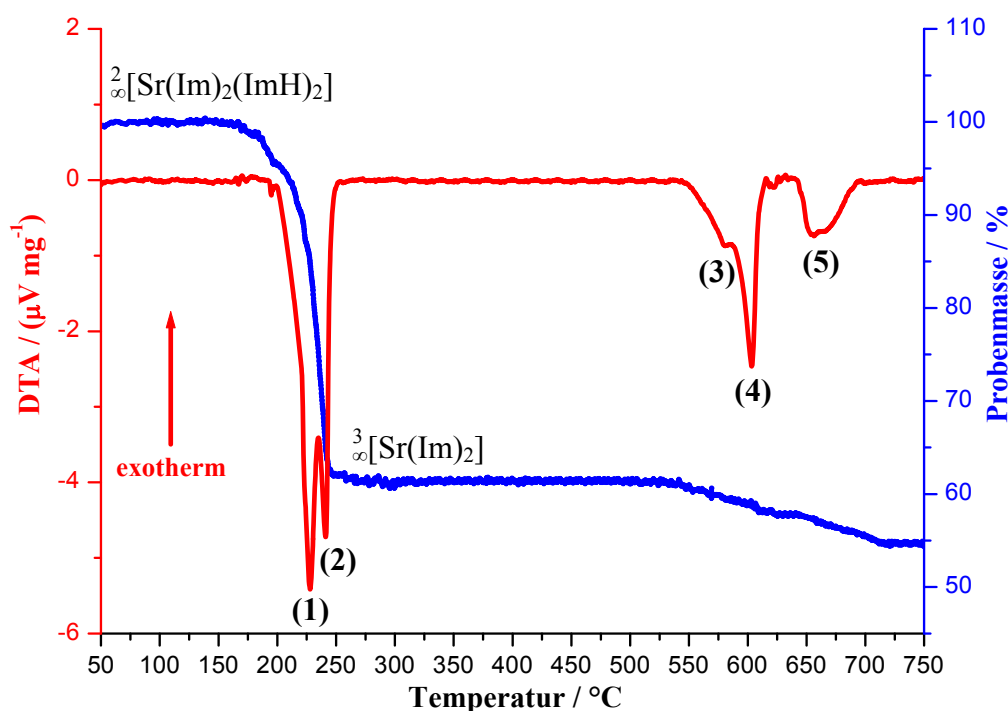
**Abb. 3-20:** Simultane DTA / TG von  ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**16**, Einwaage: 16,6 mg) im Bereich von 50 °C bis 900 °C mit einer Heizrate von 10 °C / min in einem konstanten Heliumstrom von 50 mL / min.

Die DTA/TG-Messung von  ${}^2_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**17**, Abb. 3-21) weist bei 200 °C ein endothermes Signal (1) mit gleichzeitigem Massenverlust von 38 % auf. Dieser entspricht der Abgabe von zwei Äquivalenten Imidazol (berechnet: 38 %) aus **17** und der damit verbundenen Bildung von  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$  (**18**). Das zweite ebenfalls endotherme Signal (2) befindet sich bei



220 °C und liegt damit auf der Temperaturskala innerhalb des Bereichs des Massenverlusts und zeigt die Verdampfung von Imidazol an (vergleiche Kap. 2.5). Ab 555 °C (Signal 3 und 4) zersetzt sich **18** unter simultanem Massenverlust von 4 %. Das resultierende Zersetzungsprodukt gibt schließlich bei 640 °C weitere 3 % der eingewogenen Gesamtmasse an die Umgebung ab.

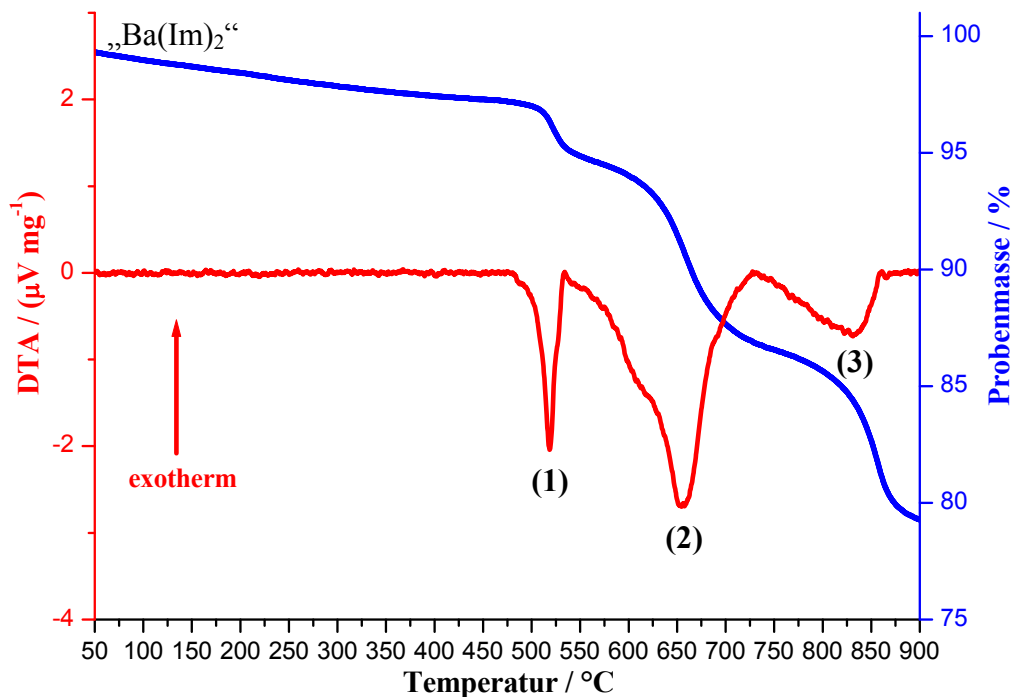
Mit thermischen Stabilitäten von bis zu 200 °C bzw. 555 °C sind beide Sr-Koordinationspolymere **17** und **18** thermisch ausdauerfähiger als ihre isotypen Eu-Pendants (Kap. 2.5),  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$  um 20 °C und  ${}^2_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  sogar um 40 °C. Im Vergleich zu  ${}^2_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**17**) gibt  ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**16**) die beiden Neutral-Liganden bei einer noch höheren Temperatur ab (270 °C). Dieser Befund kann durch strukturelle Betrachtungen durchaus gut verstanden werden. So ist die zusätzliche Stabilität von **16** gegenüber **17** darauf zurückzuführen, dass jeder Imidazol-Ligand in **16** jeweils in eine intramolekulare *T-shaped*-C-H $\cdots\pi$ -Wechselwirkung und eine intermolekulare *T-shaped*-N-H $\cdots\pi$ -Wechselwirkung involviert ist (Abb. 3-9, Kap 3.3.3).



**Abb. 3-21:** Simultane DTA / TG der Verbindung  ${}^2_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**17**, Einwaage: 17,8 mg), welche sich in  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$  (**18**) umwandelt, im Bereich von 50 °C bis 750 °C mit einer Heizrate von 10 °C / min in einem konstanten Heliumstrom von 50 mL / min.

Die DTA/TG-Messung der Bulk-Substanz der Umsetzung von Barium mit Imidazol (Abb. 3-22) zeigt, wie schon in Kapitel 3.6.2 vermerkt, dass es sich hierbei nicht um die mit

Hilfe der Einkristallstrukturanalyse gefundene Verbindung  ${}^1_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**19**) handelt, sondern um eine Hochtemperatur-Verbindung mit der in CHN- und EDX-Analyse gefundenen Zusammensetzung  $\text{Ba}(\text{Im})_2$  (Kap. 3.6.1). Das eingewogene Produkt gibt ab 500 °C schrittweise zunächst 2 %, dann 11 % (Signal 1 und 2) und schließlich bei 735 °C (Signal 4) weitere 6 % der Gesamtmasse ab. Diese Massenverluste lassen sich auch hier als Zersetzung der organischen Komponenten in „ $\text{Ba}(\text{Im})_2$ “ interpretieren. Eine derart hohe thermische Belastbarkeit von bis zu 500 °C deutet wie auch die Zusammensetzung auf ein dreidimensionales Koordinationspolymer wie  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$  (**18**) hin. Unterhalb der Zersetzungstemperatur sind sowohl in der DTA-, als auch in der TG-Kurve keine Signale zu verzeichnen, die zumindest auf einen Anteil von **19** in der Bulk-Substanz hindeuten könnten. Das Temperaturfenster zur Bildung dieser metastabilen Phase beläuft sich also auf nur wenige Grad, auf der einen Seite



**Abb. 3-22:** Simultane DTA / TG der Bulk-Substanz der Umsetzung von Ba und Imidazol (Einwaage: 22,0 mg) im Bereich von 50 °C bis 900 °C mit einer Heizrate von 10 °C / min in einem konstanten Heliumstrom von 50 mL / min.

durch den Schmelzpunkt von Imidazol (86 °C) und auf der anderen Seite ab einer Temperatur  $\leq 89$  °C durch die Bildung von „ $\text{Ba}(\text{Im})_2$ “ begrenzt. Die sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturen unter 89 °C verhindert, wie schon in Kapitel 3.6.2 erläutert, eine gezielte Synthese von  ${}^1_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**19**), sodass diese Verbindung nur als Nebenphase in sehr geringen Ausbeuten erhalten werden konnte.

### 3.9 Zusammenfassung und Diskussion

Mit der Synthese und Charakterisierung von  $^1_\infty[\text{Mg}(\text{Im})_2(\text{ImH})_3]$  (**15**),  $^2_\infty[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**16**),  $^2_\infty[\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**17**),  $^3_\infty[\text{Sr}(\text{Im})_2]$  (**18**) und  $^1_\infty[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**19**) werden im Rahmen dieser Dissertation die ersten Koordinationspolymere mit reiner Erdalkali-Imidazol(at)-Koordinations vorgestellt. Darüber hinaus können die homoleptischen Verbindungen „ $\text{Mg}(\text{Im})_2$ “, „ $\text{Ca}(\text{Im})_2$ “ und „ $\text{Ba}(\text{Im})_2$ “ aufgrund thermoanalytischer Hinweise erwartet werden. Im Falle von „ $\text{Ba}(\text{Im})_2$ “ wurde die Zusammensetzung mit Hilfe von Elementar- und EDX-Analyse bereits bestätigt. Mit Ausnahme von „ $\text{Mg}(\text{Im})_2$ “ zeigen die Verbindungen mit der Zusammensetzung  $\text{AE}(\text{Im})_2$  bemerkenswert hohe thermische Stabilitäten und reihen sich mit ihren Zersetzungstemperaturen in die thermisch stabilsten Koordinationsverbindungen ein („ $\text{Ca}(\text{Im})_2$ “: 550 °C,  $^3_\infty[\text{Sr}(\text{Im})_2]$  (**18**): 555 °C, „ $\text{Ba}(\text{Im})_2$ “: 500 °C).  $^3_\infty[\text{Sr}(\text{Im})_2]$  (**18**) und „ $\text{Ca}(\text{Im})_2$ “ überbieten in dieser Hinsicht das Selten-Erd(II)-Koordinationspolymer  $^3_\infty[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (**14**, 535 °C), erreichen aber nicht die Imidazolate der späten Selten-Erd-Elemente (Kap. 1), die sich im obersten Bereich thermischer Belastbarkeit von Koordinationsverbindungen befinden.<sup>[21]</sup> Die Zersetzungstemperaturen von Carboxylaten werden indes deutlich überschritten.

Wie mit Hilfe komplementärer Analysemethoden gezeigt werden konnte, handelt es sich bei den Verbindungen mit der Zusammensetzung  $\text{AE}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2$  (**16**, **17**, **19**), bzw. im Falle der Magnesiumverbindung  $^1_\infty[\text{Mg}(\text{Im})_2(\text{ImH})_3]$  (**15**) allesamt um Tieftemperaturphasen, die in Abhängigkeit von Dimensionalität ihrer Kristallstruktur und Ausprägung von  $\pi$ - $\pi$ - und C/N-H $\cdots$  $\pi$ -Wechselwirkungen thermisch in Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{AE}(\text{Im})_2$  überführt werden können. Dabei geben sie ihre entsprechenden Imidazol-Liganden ab, die im Vergleich zu den amidisch gebundenen Imidazol-Liganden aufgrund des geringeren Coulomb-Anteils der AE-N-Bindung weniger stark an die Erdalkali-Atome gebunden sind.

Die strukturellen Unterschiede der Tieftemperaturphasen **15**, **16**, **17** und **19** können anhand der unterschiedlichen Ionengrößen der Erdalkali-Kationen und mit Hilfe von elektrostatischen Betrachtungen erklärt werden. Durch die (pseudo)-Eckenverknüpfung der  $\text{Mg}(\text{Im})_3(\text{ImH})_3$ -Oktaeder in **15** (Adaption der  $[\text{CrF}_5]^{2-}$ -Zickzackketten der  $\text{Ca}[\text{CrF}_5]$ -Struktur<sup>[126]</sup>) sind die  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen, die aufgrund ihrer kleinen Ionenradien (72 pm bei CN 6)<sup>[60]</sup> eine sehr hohe Ladungsdichte aufweisen, innerhalb eines Koordinationspolymers maximal voneinander entfernt. Eine Kantenverknüpfung der Polyeder wäre aufgrund der geringeren Atomabstände der harten  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen untereinander aus rein elektrostatischen Gesichtspunkten ungünstiger. Kovalente Bindungsanteile werden allerdings in dieser Argumentation nicht berücksichtigt. Auch der größere Stoffmengenanteil der Neutral-Liganden

(Mg : ImH = 1 : 3) im Vergleich zu **16**, **17** und **19** (AE : ImH = 1 : 2) kann auf elektrostatische Gründe zurückgeführt werden. Infolge der kurzen Mg-N-Abstände in **15** sind auch die Ligand-Ligand-Abstände im Vergleich zu den Verbindungen der höheren Homologen verringert. Angesichts der hier vorliegenden Zusammensetzung enthält jedes Polyeder lediglich drei anionische Liganden und nicht vier, wie die Polyeder der Imidazol(at)-Verbindungen von Ca, Sr und Ba (**16**, **17** und **19**), wodurch die repulsiven, elektrostatischen Wechselwirkungen der Liganden untereinander reduziert werden. Die bevorzugte Adaption der VF<sub>4</sub>-Struktur<sup>[120]</sup> bei  ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**16**) gegenüber der SnF<sub>4</sub>-Struktur<sup>[111]</sup> bei  ${}^2_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**17**) kann auf den kleineren Ionenradius von Ca<sup>2+</sup> (100 pm bei CN 6) im Vergleich zu Sr<sup>2+</sup> (118 pm bei CN 6) zurückgeführt werden.<sup>[60]</sup> Die geringeren Schweratom-Stickstoff-Abstände in **16** machen mit Hilfe der zusätzlichen Verkippung der Oktaeder intramolekulare C-H... $\pi$ -Abstände möglich, die einen strukturstabilisierenden Einfluss zugunsten der VF<sub>4</sub>-Struktur ausüben. Diese Stabilisierung gegenüber der SnF<sub>4</sub>-Struktur von **17** äußert sich auch in der wesentlich höheren thermischen Belastbarkeit (270 °C gegenüber 200 °C). Die Kristallstruktur von  ${}^1_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**19**) hebt sich von den Tieftemperatur-Imidazol(at)-Verbindungen der niedrigeren Homologen deutlich ab. Der große Ionenradius von Ba<sup>2+</sup> (135 pm bei CN 6, 142 pm bei CN 8)<sup>[60]</sup> verlangt nach einer hohen Koordinationszahl, welche hier durch die Ausbildung von  $\pi$ - $\eta^5$ -Koordinationen der Imidazol(at)-Anionen erreicht wird (CN 10). Die (pseudo)-Kantenverknüpfung der Polyeder zu Ketten gemäß der NbCl<sub>4</sub>-Struktur<sup>[119]</sup> verkürzt die AE-AE-Abstände gegenüber den (pseudo)-Eckenverknüpfungen in **15**, **16** und **17** deutlich. Das offensichtliche Ausbleiben einer Destabilisierung durch diese kurzen Ba-Ba-Abstände (484,3 pm) kann aufgrund der niedrigen Ladungsdichte und guten Polarisierbarkeit der Ba-Kationen verstanden werden.

4 Bildung einer Mischkristallreihe von  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$  (**18**) und  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ <sup>[35]</sup> (**14**)

## 4.1 Einleitung

Seit der Einführung des Verfahrens zur p-Dotierung von NAKAMURA<sup>[135]</sup> Anfang der neunziger Jahre und des damit verbundenen industriellen Zugangs zu ultravioletten und blauen Primär-LEDs (GaN, InGaN) steht die Entwicklung neuer Leuchtstoffe für Phosphor-konvertierte LEDs (pc-LED) im Fokus der Materialwissenschaft. Dabei liegt das Augenmerk auf Materialien, deren Emission innerhalb des durch *Bandgap-Engineering* nicht effizient abdeckbaren Spektralbereichs (*yellow gap of LED chip efficiency*) von Primär-LEDs liegt. Die Kombination aus (In,Ga)N-Halbleiter und YAG:Ce<sup>3+</sup>-Phosphor erzeugt kaltweißes Licht durch additive Farbmischung von blauem Licht der Primär-LED und durch den Phosphor konvertiertem gelben Licht. Durch Verwendung von Zwei-Komponenten-Systemen (2-pc-LEDs) z.B. auf Basis von Eu-dotierten Nitridosilicaten<sup>[136,137]</sup> und Oxonitridosilicaten<sup>[138,139]</sup> gelang es, warmweiße, phosphor-konvertierte LEDs mit hoher Intensität und Farbbrillanz zu entwickeln.<sup>[140]</sup>

Im Vergleich zu diesen rein anorganischen Leuchtstoffen weisen Koordinationsverbindungen und anorganisch-organische Hybride bis auf wenige Ausnahmen<sup>[141]</sup> geringe Quantenausbeuten auf. In den meisten Fällen liegen keinerlei Daten zu Quantenausbeuten vor.<sup>[142-145]</sup> Prinzipiell bieten Koordinationsverbindungen und Hybridmaterialien gegenüber rein anorganischen Leuchtstoffen aber eine breitere Variationsmöglichkeit bezüglich Zusammensetzung und Lumineszenzeigenschaften,<sup>[141]</sup> durch höhere Flexibilität bei der Auswahl der Metallionen, bzw. Modifizierung des organischen Liganden.<sup>[20,146,147]</sup> Vorherrschend unter den lumineszierenden Komplexen, Koordinationspolymeren und Hybridnetzwerken sind Carboxylate<sup>[5,148-151]</sup> oder  $\beta$ -Diketonate<sup>[152-157]</sup> der Seltenerdmetalle. Diese sind jedoch in der Regel thermisch deutlich instabiler als rein anorganische Leuchtstoffe. Im Gegensatz hierzu weisen einige Seltenerd-Stickstoff-Koordinationspolymere und *Metal-Organic-Frameworks* (MOFs) durchaus hohe thermische Beständigkeiten auf.<sup>[34,54]</sup> Das grün lumineszierende MOF  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]\cdot\text{NH}_3$  etwa ist, wie in vorangegangenen Kapiteln bereits erwähnt, bis 640 °C stabil,<sup>[21]</sup> was deutlich über der Betriebstemperatur einer Leuchtdiode (80 - 150 °C) liegt. Imidazol-Liganden führen insgesamt zu den thermisch ausdauerfähigsten MOF-Gerüsten<sup>[21,34,158]</sup> (vgl. Kap. 1.8 und 2.5), auch wenn zweifelsohne die thermische Beständigkeit solcher anorganisch-organischer Hybride nicht an die Stabilität der Hochtemperaturphosphore heranreichen kann.

Die Isotypie der Imidazolate  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]^{[35]}$  (**14**) und  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$  (**18**) zusammen mit den bereits erwähnten intensiven Lumineszenzeigenschaften von **14** werfen die Frage auf, ob die Bildung einer Mischkristallreihe dieser beiden Verbindungen möglich ist, in die die Lumineszenzeigenschaften von **14** übertragen werden können und ähnlich wie z.B. in  $\text{Ba}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Si}_5\text{N}_8$  der Farbpunkt über das Stoffmengenverhältnis verschoben werden kann.<sup>[136]</sup>

#### 4.2 Synthese und Charakterisierung der Mischkristallreihe ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]^{[35]}$ ( $x = 0,01, 0,02, 0,03, 0,05, 0,5$ ) (**20**)

##### 4.2.1 Experimentelles

Neben den Alkali- und Erdalkalimetallen lösen sich auch die Selten-Erd-Metalle Europium und Ytterbium bereits bei Normaldruck unter Bildung einer tiefblauen Lösung solvatisierter Elektronen in flüssigem Ammoniak.<sup>[63,159]</sup> Dieses Verhalten bietet einen Zugang zur Vermischung von Strontium und Europium auf atomarer Ebene. Dazu wurden die Metalle in Form von kleinen *Nuggets* im gewünschten Verhältnis (Gesamtstoffmenge = 1 mmol) in einer Handschuhbox in eine DURAN®-Ampulle (ca. 19 cm;  $\varnothing = 1,8$  cm) ohne Verjüngung eingewogen und diese mit einem Quick-Fit versehen. Mit Hilfe einer Flüssig-Stickstoff-Kühlung wurden Sr und Eu an einer Vakuumschutzgasanlage mit ca. 4 mL trockenem  $\text{NH}_3$  durch Ausfrieren überschichtet. Nach Erwärmen des  $\text{NH}_3$  über seinen Schmelzpunkt ( $> -78$  °C) setzte sofort das Lösen der Metalle, angezeigt durch die Bildung einer tiefblauen Elektrizid-Lösung, ein. Nach abgeschlossenem Lösungsvorgang wurde der Ammoniak durch Erhöhung der Temperatur vertrieben, wobei die homogenisierten Metalle in mikrokristalliner Form erhalten werden konnten. Neben der Vermengung beider Elemente auf atomarer Ebene bietet dieses Verfahren durch die immense Verringerung der Partikelgröße folglich eine deutliche Reaktivitätssteigerung bei der anschließenden Umsetzung mit Imidazol. Ständiges Schwenken des Reaktionsgefäßes zur gleichmäßigen Verteilung der in Lösung vorliegenden Sr/Eu-Hexamminkomplexe war hier ebenso essentiell wie eine schnelle Durchführung des gesamten Lösungs- und Abdampfprozesses ( $< 1$  h). Lange Reaktionszeiten führen, wie schon von WARF und KORST für Europium und SENKER et al. für die Erdalkalimetalle beschrieben, zu den zweiwertigen Amiden  $\text{Eu}(\text{NH}_2)_2$  und  $\text{Sr}(\text{NH}_2)_2$ .<sup>[160,161]</sup> Das Sr/Eu-Gemenge (1 mmol) wurde im Anschluss zusammen mit Imidazol (3 mmol, 204 mg) in eine Duran®-Ampulle überführt und diese unter

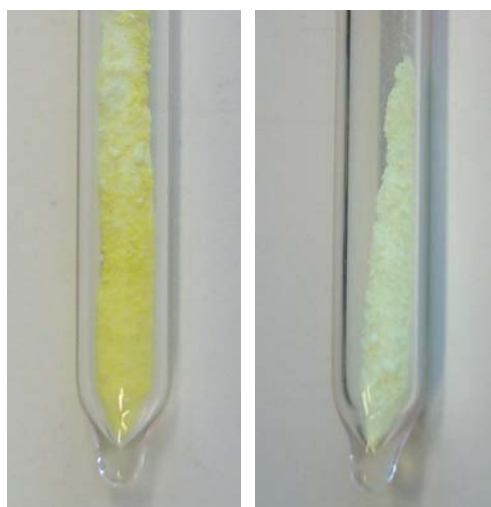
Vakuum abgeschmolzen. Das Reaktionsgemenge wurde für 1 h in einen Röhrenofen bei 160 °C gebracht (Gl. 17), innerhalb von 15 min auf RT abgekühlt und überschüssiges Imidazol anschließend in einer Zweikammer-Duran®-Ampulle entsprechend Kap. B 1.3.2 bei 130 °C vom Produkt abgetrennt. Es konnten je nach Eu-Konzentration blass-gelbe bis gelbe, mikrokristalline Produkte (Abb. 4-1) mit der Summenformel  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$  <sup>[35]</sup> (**20**) erhalten werden.

**Einwaagen Sr/Eu:** **x = 0,01:** m(Sr) = 86,7 mg, m(Eu) = 1,5 mg; **x = 0,02:** m(Sr) = 85,9 mg, m(Eu) = 3,0 mg; **x = 0,03:** m(Sr) = 85,0 mg, m(Eu) = 4,6 mg; **x = 0,05:** m(Sr) = 83,2 mg, m(Eu) = 7,6 mg; **x = 0,5:** m(Sr) = 43,8 mg, m(Eu) = 76,0 mg.



mit: ImH = Imidazol

$\text{Im}^-$  = Imidazolat-Anion



**Abb. 4-1:** Reaktionsampulle der Synthese der Mischkristalle von  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{Im})_2]$  (**20**) als Rohprodukt (links) und in aufgereinigter Form (rechts) bei Tageslicht. Der Farbunterschied ist auf *Quenching* durch die erstarrte Imidazol-Schmelze zurückzuführen.

${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$  (**20**) mit **x = 0,01**

**Ausbeute (Sr/Eu):** 198 mg (89 %).

**CHN-Analyse:**  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{Sr}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}$ ,  $M = 222,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , gefunden: (C 32,48, H 2,49, N 24,94) %, berechnet: (C 32,40, H 2,72, N 25,19) %.

**MIR (KBr):** (3104 w, 3086 w, 1671 w, 1598 m, 1482 m, 1458 s, 1450 s, 1304 m, 1247 s, 1218 s, 1212 s, 1135 s, 1111 wsh, 1103 m, 1071 vs, 948 m, 924 vs, 854 s, 831 m, 786 ssh, 775 vs, 683 vs, 648 w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FIR (PE):** (192 m, 136 m, 130 w, 118 m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EDX-Analyse:** (Eu 0, Sr 15,25, O 27,31, N 57,44) Atom %, Erwartungswert (Eu / Sr): 0,20 / 19,80 Atom %.

${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$  (20) mit  $x = 0,02$

**Ausbeute (Sr/Eu):** 201 mg (90 %).

**CHN-Analyse:**  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{Sr}_{0,98}\text{Eu}_{0,02}$ ,  $M = 223,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , gefunden: (C 32,57, H 2,78, N 25,13) %, berechnet: (C 32,31, H 2,60, N 25,12) %.

**MIR (KBr):** (3104 w, 3086 w, 1671 w, 1597 m, 1482 m, 1458 s, 1450 s, 1304 m, 1247 s, 1218 s, 1213 s, 1135 s, 1111 wsh, 1103 m, 1071 vs, 948 m, 924 vs, 854 s, 831 m, 786 ssh, 776 vs, 684 vs, 648 w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FIR (PE):** (192 m, 135 m, 130 w, 119 m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EDX-Analyse:** (Eu 0,22, Sr 11,29, O 16,60, N 71,89) Atom %, Erwartungswert (Eu / Sr): 0,40 / 19,60 Atom %.

${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$  (20) mit  $x = 0,03$

**Ausbeute (Sr/Eu):** 207 mg (93 %).

**CHN-Analyse:**  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}$ ,  $M = 223,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , gefunden: (C 32,18, H 3,07, N 25,14) %, berechnet: (C 32,22, H 2,70, N 25,05) %.

**MIR (KBr):** (3272 w, 3103 w, 3086 w, 1671 m, 1611 m, 1482 m, 1458 s, 1450 s, 1304 m, 1247 s, 1218 s, 1212 s, 1135 s, 1103 m, 1071 vs, 948 m, 924 vs, 854 s, 831 m, 786 ssh, 775 vs, 683 vs, 648 w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FIR (PE):** (191 m, 135 m, 129 w, 122 w, 117 m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EDX-Analyse:** (Eu 0,29, Sr 7,78, O 41,90, N 50,02) Atom %, Erwartungswert (Eu / Sr): 0,60 / 19,40 Atom %.

${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$  (20) mit  $x = 0,05$

**Ausbeute (Sr/Eu):** 205 mg (91 %).

**CHN-Analyse:**  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}$ ,  $M = 225,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , gefunden: (C 32,10, H 3,03, N 24,93) %, berechnet: (C 32,03, H 2,69, N 24,90) %.

**MIR (KBr):** (3272 w, 3103 w, 3086 w, 1671 m, 1611 m, 1482 m, 1458 s, 1450 s, 1304 m, 1246 s, 1218 s, 1212 s, 1134 s, 1103 m, 1070 vs, 948 m, 924 vs, 854 s, 831 m, 786 ssh, 776 vs, 683 vs, 648 w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FIR (PE):** (192 m, 136 m, 130 w, 122 w, 118 m)  $\text{cm}^{-1}$ .



**EDX-Analyse:** (Eu 0,48, Sr 9,55, O 50,58, N 37,81) Atom %, Erwartungswert (Eu / Sr): 1,00 / 19,00 Atom %.

$\overset{3}{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$  (**20**) mit  $x = 0,5$

**Ausbeute (Sr/Eu):** 237 mg (93 %).

**CHN-Analyse:**  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{Sr}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}$ ,  $M = 253,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , gefunden: (C 28,65, H 2,52, N 20,95) %, berechnet: (C 28,38, H 2,38, N 22,06) %.

**MIR (KBr):** (3104 w, 3085 w, 1680 m, 1611 m, 1481 m, 1457 s, 1448 s, 1303 m, 1246 s, 1218 s, 1212 s, 1134 s, 1102 m, 1070 vs, 947 m, 924 vs, 853 s, 830 m, 786 ssh, 776 vs, 683 vs, 648 m)  $\text{cm}^{-1}$ .

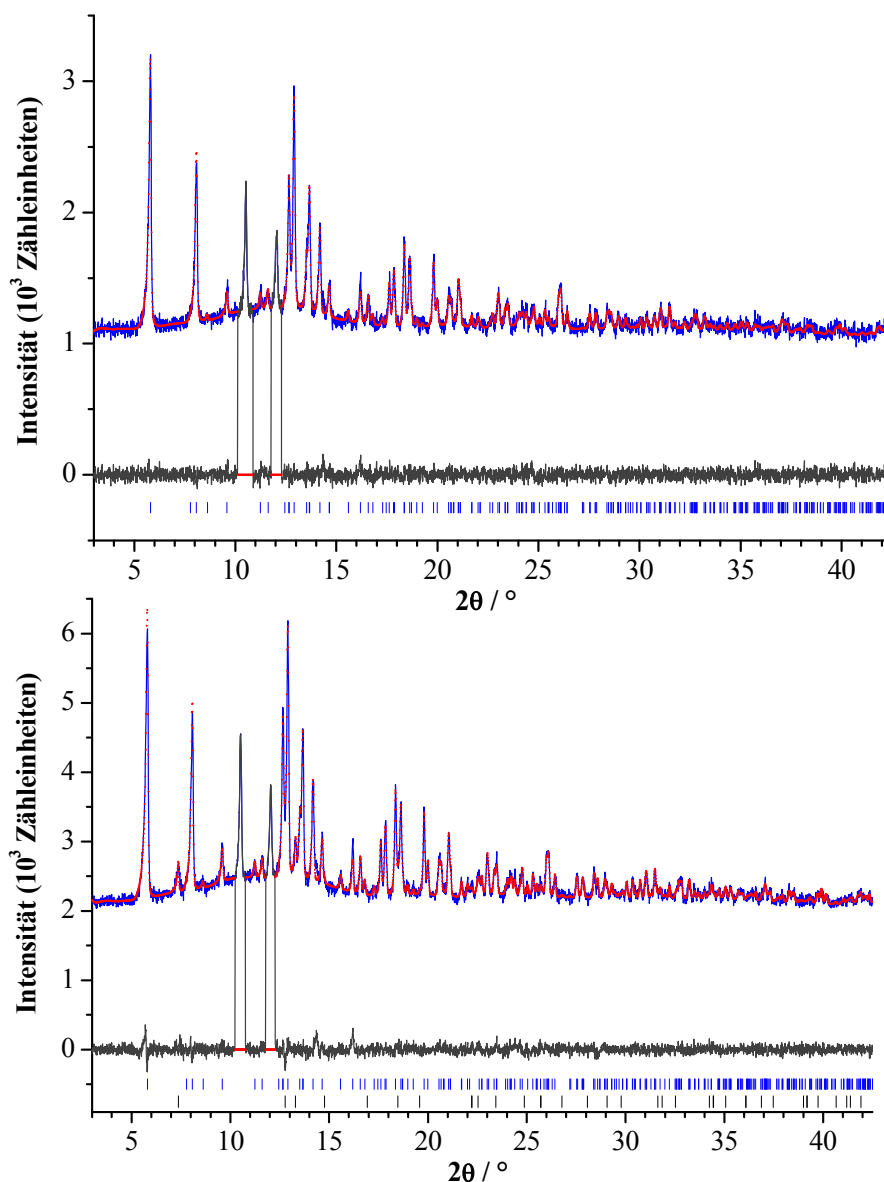
**FIR (PE):** (191 m, 135 m, 130 w, 122 w, 117 m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EDX-Analyse:** (Eu 5,32, Sr 4,67, O 54,86, N 33,50) Atom %, Erwartungswert (Eu / Sr): 10,00 / 10,00 Atom %.

Das Auftreten von Sauerstoff in den EDX-Analysen aller Verbindungen  $\overset{3}{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$  (**20**) mit ihren unterschiedlichen Europium-Gehalten  $x$  ist auf einsetzende Hydrolyse durch Luftkontakt der Proben während der Überführungen in Sputtergerät und Elektronenmikroskop zurückzuführen. Auch eine unidentifizierte Nebenphase in allen Verbindungen **20** (Kap. 4.2.2 und Kap. E 15) kann hierfür gegebenenfalls mitverantwortlich sein (Diskussion bzgl. Differenz zwischen Erwartungs- und Messwerten siehe Kap. B 2.4). In den Verbindungen **20** mit  $x = 0,05, 0,5$  wurde mit Hilfe von Rietveldverfeinerungen jeweils zusätzlich  $\text{Eu}(\text{OH})_3$  als mögliche Nebenphase identifiziert (Abb. 4-2, Kap. 4.2.2 und Abb. 15-2, Kap. E 15). Die angegebenen Werte für die Ausbeuten von **20** sind durch die jeweils vorhandenen Nebenphasen verfälscht. Eine Quantifizierung dieser ist aufgrund der unidentifizierten Nebenphase nicht möglich. Die gefundenen Sr/Eu-Verhältnisse von 46,7 : 53,3, 94,2 : 5,8, 96,4 : 3,6, 98,1 : 1,9 entsprechen den angegebenen Einwaagen im Rahmen der Messgenauigkeit einer EDX-Analyse. In **20** mit  $x = 0,01$  konnte kein Europium nachgewiesen werden, da hier die Eu-Konzentration unterhalb der Detektionsgrenze dieser halbquantitativen Analyseverfahren liegt. Lumineszenzspektroskopische Untersuchungen (Kap. 4.2.4) lassen jedoch eindeutig auf den Einbau von  $\text{Eu}^{2+}$  in das Strontiumimidazolat-Wirtsgitter schließen.

#### 4.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die Verbindungen  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]^{[35]}$  (**20**) mit unterschiedlichen Europium-Anteilen  $x$  wurden auf einem Stadi P Pulverdiffraktometer (Mo- $\text{K}\alpha_1$ ,  $\lambda = 70,93$  pm; Fa. Stoe & Cie GmbH) in Debye-Scherrer-Geometrie untersucht und mit Hilfe von Rietveld-Verfeinerungen ausgehend vom Strukturmodell von  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]^{[35]}$  (**14**) röntgenographisch charakterisiert. Hierzu



**Abb. 4-2:** Beobachtete (blau) (Mo- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 70,93$  pm) und berechnete Pulverdiffraktogramme (rot) sowie Differenzkurven der Rietveldverfeinerungen (schwarz) von  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$  (**20**;  $x = 0,02$  oben,  $x = 0,05$  unten). Die vertikalen Linien kennzeichnen Reflexpositionen der Verbindungen (blau) sowie im Falle von  $x = 0,05$  Nebenphasenreflexe von  $\text{Eu}(\text{OH})_3$  (schwarz). In beiden Diffraktogrammen sind die isolierbaren Reflexe einer nicht röntgenographisch charakterisierten Nebenphase ausgeschnitten.

wurde das Programm TOPAS-Academic V4.1<sup>[79]</sup> verwendet. Die Abstände und Winkel innerhalb der Imidazolot-Anionen wurden wie bei  $\infty[\text{Sr}(\text{Im})_2]$  (**18**, Kap. 3.5.2) durch *rigid body constraints* auf aus **14** bekannte, konstante Werte gesetzt und fixiert (vergleiche Argumentation Kap. 3.5.2). Abbildung 4-2 zeigt beispielgebend die Rietveld-Anpassungen der Verbindungen **20** mit einem Eu-Anteil von  $x = 0,02$ , bzw.  $x = 0,05$ , weitere Rietveld-Anpassungen sowie Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter der Atome aller Verbindungen **20** sind in Abbildung 15-1 und 15-2 sowie Tabelle 15-1 bis 15-5 im Anhang (Kap. E 15) aufgelistet. In den Pulverdiffraktogrammen aller Verbindungen  $\infty[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$  (**20**) tauchen zwei Reflexe ( $2\theta = 10,5, 12,0^\circ$ ) einer unidentifizierten Nebenphase auf, die bei den einzelnen Verfeinerungen ausgeschlossen wurden (siehe Differenzkurven). Auf denkbare

**Tab. 4-1:** Ausgewählte kristallographische Daten von  $\infty[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$  (**20**) mit  $x = 0,01, 0,02, 0,03$ .

Europium-Anteil x	0,01	0,02	0,03
Gitterparameter / pm	$a = 943,9(2)$ $b = 1046,2(2)$ $c = 724,4(2)$	$a = 943,7(1)$ $b = 1046,1(1)$ $c = 724,2(1)$	$a = 944,6(1)$ $b = 1046,4(1)$ $c = 724,6(1)$
Winkel / °	$\beta = 90,01(3)$	$\beta = 89,98(2)$	$\beta = 90,00(2)$
Zellvolumen / $10^6 \cdot \text{pm}^3$	715,4(2)	714,9(1)	716,1(2)
Z		4	
Meßtemperatur / K		297	
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	222,4	223,0	223,7
Verwendete Röntgenstrahlung		Mo-K $_{\alpha 1}$ ( $\lambda = 70,930 \text{ pm}$ )	
Messgerät		Stadi P Pulverdiffraktometer	
Messtyp		Debye-Scherrer-Geometrie mit $\Delta\theta = 0,01^\circ$	
Messbereich / °	$3,00 \leq 2\theta \leq 44,99$	$3,00 \leq 2\theta \leq 43,70$	$3,00 \leq 2\theta \leq 44,99$
Kristallsystem, Raumgruppe		monoklin, C2/c (15)	
Dichte (berechnet) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2,058	2,072	2,074
Gemessene Datenpunkte	4200	4071	4200
Zahl der gemessenen Reflexe	482	450	482
Strukturlösung	Strukturmodell der Einkristallstrukturanalyse von ( <b>14</b> ) verwendet		
Verfeinerung	TOPAS-Academic V4.1 <sup>[79]</sup>		
Zahl verfeinerter Parameter		80	
Gütefaktoren	$R_p = 0,0234$ $wR_p = 0,0295$ $R_{ F ^2} = 0,0054$ $\chi^2 = 0,950$	$R_p = 0,0221$ $wR_p = 0,0278$ $R_{ F ^2} = 0,0059$ $\chi^2 = 0,973$	$R_p = 0,0269$ $wR_p = 0,0339$ $R_{ F ^2} = 0,0059$ $\chi^2 = 0,950$
weighted Durbin Watson	1,766	1,692	1,661

Nebenprodukte, wie  $\text{Sr}(\text{NH}_2)_2$ , wurde überprüft. Versuche  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  als Nebenphase mit in die Verfeinerung aufzunehmen ergaben schlechtere Gütefaktoren, Auslenkungsparameter und Standardabweichungen. Ferner konnte  $\text{Eu}(\text{OH})_3$  als zusätzliche Nebenphase in den Pulverdiffraktogrammen der Verbindungen mit einem Eu-Anteil von  $x = 0,05$  und  $x = 0,5$  gefunden werden. Die kristallographischen Daten der Mischkristallreihe **20** sind in Tabelle 4-1 und 4-2 zusammengefasst.

**Tab. 4-2:** Ausgewählte kristallographische Daten von  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$  (**20**) mit  $x = 0,05, 0,5$ .

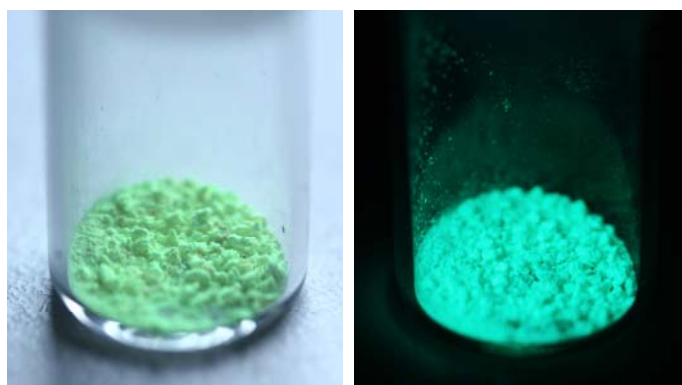
Europium-Anteil x	0,05	0,5
Gitterparameter / pm	$a = 944,2(1)$ $b = 1046,2(1)$ $c = 724,0(1)$	$a = 943,7(2)$ $b = 1045,7(2)$ $c = 724,2(1)$
Winkel / °	$\beta = 89,99(1)$	$\beta = 90,00(2)$
Zellvolumen / $10^6 \cdot \text{pm}^3$	715,2(1)	714,7(2)
Z		4
Meßtemperatur / K		297
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	225,0	253,9
Verwendete Röntgenstrahlung		Mo- $\text{K}_{\alpha 1}$ ( $\lambda = 70,930 \text{ pm}$ )
Messgerät		Stadi P Pulverdiffraktometer
Messtyp		Debye-Scherrer-Geometrie mit $\Delta\theta = 0,01^\circ$
Messbereich / °		$3,00 \leq 2\theta \leq 44,99$
Kristallsystem, Raumgruppe		monoklin, C2/c (15)
Dichte (berechnet) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2,090	2,360
Gemessene Datenpunkte		4200
Zahl der gemessenen Reflexe		482
Strukturlösung	Strukturmodell der Einkristallstrukturanalyse von ( <b>14</b> ) verwendet	
Verfeinerung	TOPAS-Academic V4.1 <sup>[79]</sup>	
Zahl verfeinerter Parameter	85	57
Gütefaktoren	$R_p = 0,0173, wR_p = 0,0220$ $R_{\text{FI}}^2 = 0,0056, \chi^2 = 1,084$	$R_p = 0,0790, wR_p = 0,0992$ $R_{\text{FI}}^2 = 0,0288, \chi^2 = 0,993$
weighted Durbin Watson	1,375	1,593

Die Rietveld-Verfeinerungen bestätigen, dass  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$  (**20**) ( $x = 0,01, 0,02, 0,03, 0,05, 0,5$ ) isotyp zu den MOFs  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (**14**) und  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$  (**18**) kristallisiert. Der nicht einheitliche Verlauf der Gitterparameter der Mischkristallreihe **20** mit steigendem Eu-Anteil (Tab. 4-1 und 4-2) sowie damit verbundene Schwankungen der Abstände und Winkel zwischen den Atomen sind auf die beschränkten Möglichkeiten von Pulvermethoden im Bereich

von anorganisch-organischen Hybridverbindungen (Schweratom neben Leichtatom) einerseits und die Anwesenheit der unidentifizierten Nebenphase andererseits zurückzuführen. Die beiden identifizierbaren Hauptreflexe wurden zwar bei der Verfeinerung, wie oben bereits beschrieben, ausgeschlossen, doch Reflexlagen, die sich mit denen aus **20** überschneiden oder sogar mit ihnen zusammenfallen, können die Verfeinerung verfälschen.

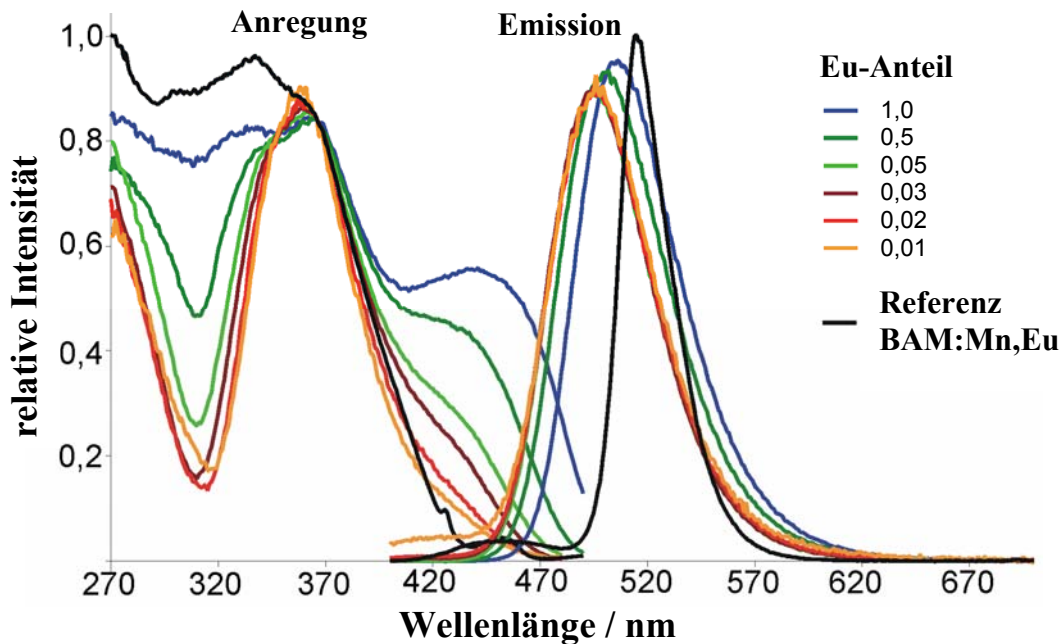
#### 4.2.3 Lumineszenzspektroskopie

Sämtliche Verbindungen  ${}^3[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ <sup>[35]</sup> (**20**, **14**) ( $x = 0,01 - 1,0$ ) zeigen intensive Lumineszenzeigenschaften bei einer Breitbandanregbarkeit vom ultravioletten bis in den sichtbaren Spektralbereich (Abb. 4-3).



**Abb. 4-3:** Emission der Mischkristallverbindung  ${}^3[\text{Sr}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}(\text{Im})_2]$  (**20**) durch Anregung mit Tageslicht (links) und UV-Licht ( $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$ ) (rechts).

Die Anregungsspektren aller Zusammensetzungen haben ihr Maximum im Bereich von 360 - 370 nm und weisen je nach Eu-Anteil unterschiedlich starke Nebenmaxima im Bereich von 430 - 460 nm auf (Abb. 4-4). Je höher der Eu-Anteil bis hin zur reinen Eu(II)-Verbindung **14** ist, desto effizienter ist die Anregbarkeit der Leuchtstoffe im blauen Spektralbereich. Auch die Emission zeigt eine signifikante Abhängigkeit vom Eu-Anteil. So steigen die Emissionsmaxima mit zunehmender Europiumkonzentration von 495 bis 508 nm an. Die relativen Quantenausbeuten bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$  zeigen bei ansteigender Konzentration der  $\text{Eu}^{2+}$ -Leuchtzentren zunächst eine Erhöhung bis zu einem Maximum von  $\text{QE} = 78 \%$  ( $x = 0,05$ ) und sinken bei höheren Eu-Anteilen. Die reine Eu(II)-Verbindung **14** weist eine relative Quantenausbeute von  $\text{QE} = 49 \%$  auf. Die überraschend geringe Empfindlichkeit bezüglich Konzentrationslöschung bei steigendem Eu-Gehalt äußert sich bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$  noch deutlicher. Hier liegt das Maximum der relativen Quantenausbeute bei  $\text{QE} = 67 \%$  ebenfalls bei einem Eu-Anteil von  $x = 0,05$ , wobei der



**Abb. 4-4:** Ausgewählte Anregungs- und Emissionsspektren von  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$  (**20**) ( $x = 0,01 - 0,5$ ) und  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (**14**,  $x = 1,0$ ) im Vergleich zum Referenzleuchtstoff  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu},\text{Mn}$  (Emissionsspektren von (**20**) wurden bei  $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$  aufgenommen und auf gleiche Absorption normiert).

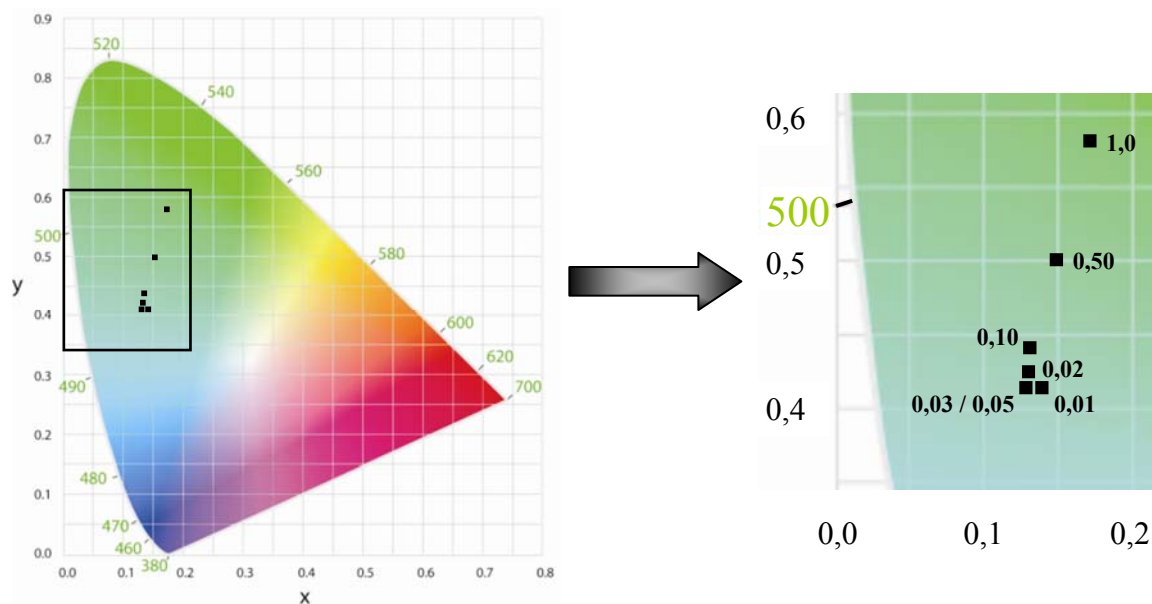
Abfall hin zu höherer Eu-Konzentration geringer ausfällt.  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (**14**) weist bei  $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$  eine relative Quantenausbeute von  $\text{QE} = 57 \%$  auf, was mit dem Anstieg der Nebenmaxima in den Anregungsspektren bei  $430 - 460 \text{ nm}$  bei steigendem Eu-Anteil begründet werden kann. In Tabelle 4-4 sind die wichtigsten Daten der lumineszenzspektroskopischen Untersuchungen zusammengefasst.

**Tab. 4-3:** Lumineszenzeigenschaften von  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$  (**20**, **14**) ( $x = 0,01 - 1,0$ ).

Europium-Anteil x	0,01	0,02	0,03	0,05	0,10	0,50	1,0
max. Emission / nm ( $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$ )	495	495	495	495	497	502	508
max. Anregung / nm	358	358	361	361	361	362	365
CIE-Farbpunkt <sup>[95]</sup>							
x	0,137	0,130	0,127	0,128	0,131	0,149	0,169
y	0,415	0,425	0,415	0,415	0,441	0,502	0,584
Halbwertsbreite / nm	58	56	56	56	56	54	57
relative QE* / % ( $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$ )	13	23	70	78	48	48	49
relative QE* / % ( $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ )	1	3	40	67	nicht bestimmt	47	57

\*Die relativen Quantenausbeuten wurden bei Anregung mit  $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$  und  $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$  relativ zu  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu},\text{Mn}$  als Referenzleuchtstoff bestimmt.<sup>[83,85]</sup>

Die Quantenausbeuten für die Mischkristallreihe  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$  (**20**) wurden neben der relativen Bestimmung gegen den Referenzleuchtstoff  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu},\text{Mn}$  auch voraussetzungslos bestimmt. Diese absoluten Quantenausbeuten decken sich mit den in Tabelle 4-3 aufgelisteten Relativwerten. Die jeweiligen Farbpunkte nach CIE (Commission Internationale de l'Éclairage)<sup>[95]</sup> zeigen analog zu den Emissionsmaxima eine bathochrome Verschiebung (Tab. 4-3). Die Einordnung in das CIE-Farbdigramm ist in Abbildung 4-5 dargestellt.



**Abb. 4-5:** Einordnung der Mischkristallreihe  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$  (**20**) in das CIE-Farbdigramm.

Für den Vorgang der Emission sind im Falle von  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen Übergänge von  $5d$  nach  $4f$  in das  ${}^8\text{S}_{7/2}$   $4f^7$ -Niveau als Grundzustand verantwortlich. Diese sind anders als  $f-f$ -Übergänge bei  $\text{Eu}^{3+}$  paritätserlaubt und können somit deutlich intensitätsstärker sein. Die Anregung kann für  $\text{Eu}^{2+}$  in das  $e_g$   $4f^65d^1$ -Niveau erfolgen, welches dann zu strahlungsloser Relaxation in den  $t_{2g}$   $4f^65d^1$ -Zustand führt. Von diesem kommt es zur Emission bzw. zum Übergang in das  ${}^8\text{S}_{7/2}$   $4f^7$ -Niveau des Grundzustands ( $d-f$ -Übergang). Übergänge von  $5d$  nach  $4f$  sind im Gegensatz zu  $f-f$ -Übergängen, die aufgrund der Kernnähe der  $f$ -Zustände stets festgelegt sind, durch die Beteiligung von  $5d$ -Niveaus und deren starkem Anteil an den Bindungen zu Liganden von der chemischen Umgebung abhängig.<sup>[162]</sup> Mit steigendem kovalenten Charakter der Aktivator-Ligand-Bindung sinkt das  $4f^65d^1$ -Niveau im Vergleich zum freien  $\text{Eu}^{2+}$ -Ion und somit auch die Energie der emittierten Wellenlänge (nephelauxetischer Effekt). Die zusätzliche Aufspaltung der  $5d$ -Niveaus aufgrund von Wechselwirkungen mit den Liganden (Gesamtkristallfeldaufspaltung) bewirkt die generelle Breitbandemission von  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen, während im Falle von  $f-f$ -Übergängen beim  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion aufgrund der geringen Beteiligung der kernnahen

*f*-Zustände an der chemischen Bindung ausschließlich Linienemission beobachtet wird. Analog zu  $\text{Eu}^{2+}$  dotierten (Oxo-)Nitridosilicaten<sup>[136-139]</sup> oder dem Alumonitridosilicat  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ <sup>[163]</sup> ist in  ${}^3_{}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$  (**20**)  $\text{Eu}^{2+}$  für die Lumineszenz ursächlich. Die Abhängigkeit der  $\text{Eu}^{2+}$ -Emission von der chemischen Umgebung bietet für die Mischkristallreihe **20** die Möglichkeit zur Feineinstellung des Emissionsmaximums und des Farbpunkts in einem bestimmten Bereich über Variation der Eu-Konzentration bis hin zur reinen Eu-Verbindung **14**. Der Bereich der ansteuerbaren Farbpunkte liegt am Rande des *yellow gap of LED chip efficiency*. Ferner ist die beobachtete Halbwertsbreite (Tab. 4-3) der  $\text{Eu}^{2+}$ -Breitbandemission der Phosphore **20** und **14** mit 54 - 58 nm relativ schmal, was sich positiv auf die Farbreinheit der Emission auswirkt.<sup>[164]</sup>

Im Gegensatz zu  ${}^3_{}[\text{Tb}(\text{Im})_3]\cdot\text{NH}_3$ <sup>[21]</sup> kann in  ${}^3_{}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$  (**20**) kein oder nur ein sehr geringer Antenneneffekt beobachtet werden. Ursächlich hierfür ist anscheinend die im Vergleich zu  ${}^3_{}[\text{Tb}(\text{Im})_3]\cdot\text{NH}_3$  größere Energiedifferenz zwischen den angeregten Niveaus der Liganden und des Leuchtzentrums, sodass ein Energietransfer aus einem angeregten Imidazol-Niveau in das  $e_g 4f^65d^1$ - oder  $t_{2g} 4f^65d^1$ -Niveau der  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen nicht oder in nur geringem Maße möglich ist (vgl. Abb. 4-4 und Abb. A-1 in Kap. A). Diese größere Energiedifferenz beruht auch auf einer hypsochromen Verschiebung der Ligandanregbarkeit in **20** im Vergleich zur Tb-Verbindung, was wohl auf die deutlich unterschiedlichen Netzwerkstrukturen zurückzuführen sein sollte. In den Lumineszenzeigenschaften von **20** äußert sich oben Beschriebenes, indem bei Anregung ( $\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$ ) im Bereich des Ligand-Absorptionsmaximums für Mischkristalle mit geringen Eu-Anteilen keine und für Mischkristalle mit hohen Eu-Anteilen und  ${}^3_{}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (**14**) eine nur intensitätsschwache Emission beobachtet werden kann.



### 4.3 Zusammenfassung und Diskussion

Mit der Synthese dreidimensionaler, homoleptischer Sr/Eu-Imidazolat-Gerüste gelang es, eine Reihe von Leuchtstoffen mit  $\text{Eu}^{2+}$ -basierter Emission im grünen Spektralbereich zu generieren, die sowohl eine für Hybridmaterialien ungewöhnlich hohe thermische Stabilität (bis zu 555 °C, Kap. 2.5 und 3.8) als auch eine für lumineszierende Koordinationsverbindungen und anorganisch-organische Hybride sehr hohe Quantenausbeute von bis zu 78 % aufweisen. Die Quantenausbeuten sind mit klassischen anorganischen Leuchtstoffen (z.B.  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$  (QE = 80 - 85 %),  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  (QE = 75 - 80 %),  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  (QE = 65 - 70 %), jeweils bei  $\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$ )<sup>[95]</sup> vergleichbar und reihen sich damit in die leistungsfähigsten Eu-haltigen Komplexverbindungen, wie z.B.  $[\text{Eu}(\text{nta})_3(\text{dmsO})_2]$ <sup>[165]</sup> ein. Die Quantenausbeuten der auf  $f$ - $f$ -Übergängen basierenden Lumineszenz anderer MOFs, wie GWMOF-6,<sup>[9]</sup> in dem ein Metall-Metall-Antenneneffekt (Tb, Eu) für hoch effiziente  $f$ - $f$ -Emission verantwortlich ist (QE = 39 %), werden von **20** und **14** deutlich überboten. Darüber hinaus zeigen die Mischkristalle mit der Formel  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$ <sup>[35]</sup> (**20**, **14**) ( $x = 0,01 - 1,0$ ) eine unerwartet geringe Empfindlichkeit bezüglich der Konzentrationslöschung. Selbst bei Einbau molarer Mengen an Europium liegt die relative Quantenausbeute bei Raumtemperatur bei 49 % ( $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$ ), bei einer Anregung im Bereich einer blauen LED sogar bei 57 % ( $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ ). Zugleich lässt sich mit zunehmender Eu-Konzentration eine Rotverschiebung der Emissionsmaxima beobachten, sodass über einen Wellenlängenbereich von 13 nm die Emission über das Sr/Eu-Verhältnis fein einstellbar ist. Diese Verschiebung ist anhand der jeweiligen Farbpunkte nach CIE (Commission Internationale de l'Eclairage)<sup>[95]</sup> gut nachzuvollziehen. Hervorzuheben ist eine generelle Breitbandanregbarkeit der hier vorgestellten Mischkristallreihe vom UV- bis in den sichtbaren Spektralbereich. Dies erlaubt eine Anregung mit verschiedenen industriell verwendeten Anregungsquellen bis hin zu einer blau emittierenden Primär-LED, was die vorgestellten Materialien unter diesem Gesichtspunkt als Leuchtstoffe für (pc)-LEDs interessant machen könnte. Im Rahmen dieser Arbeit konnten keine lumineszenzspektroskopischen Untersuchungen bei erhöhten Temperaturen, d.h. über RT hinaus bis an die Stabilitätsgrenze der Materialien, durchgeführt werden, sodass Aussagen über das Lumineszenzverhalten der hier vorgestellten Materialien bei erhöhten Temperaturen einzig auf rein visuellen Eindrücken beruhen. Für **20** und **14** kann bei der Synthesetemperatur (150 °C) Lumineszenz beobachtet werden, was auf eine hohe Starrheit des gesamten Netzwerks aufgrund der hohen Koordination der Liganden (CN 3) und das zusätzliche intramolekulare  $\pi$ -Stacking zurückzuführen sein könnte. Bemerkenswerterweise bewegen sich optische Eigenschaften und Leistungsmerkmale

(d.h. Quantenausbeute, Feineinstellbarkeit der Emission, thermische Stabilität, Halbwertsbreiten) anorganisch-organischer Hybridleuchtstoffe bei Anregung mit einer blauen LED somit erstmals im Bereich leistungsfähiger rein anorganischer Leuchtstoffe wie (Oxo-)Nitrido(alumo)silicate:  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,<sup>[138]</sup>  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ <sup>[140]</sup> und  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ .<sup>[163]</sup> Die Mischkristalle  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{Im})_2]$  (**20**) sind aufgrund des gleichen Emissionsmaximums mit dem Oxonitridosilicat-Phosphor  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 495 \text{ nm}$ ) vergleichbar. Bei Anregung mit einer blauen LED ( $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ ) liegt die Quantenausbeute von  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{Im})_2]$  (**20**) mit 67 % nur 4 % unter der des effizienten Hochtemperaturphosphors. Ob die Phosphore **20** und **14** wie auch die (Oxo-)Nitrido(alumo)silicate für eine Anwendung in (pc)-LEDs interessant sein können, bleibt kritisch zu untersuchen. Ein entscheidender Nachteil von **20** und **14** kann die Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit darstellen. Durch Einbettung in einen Kunstharz und dem somit gewährleisteten Schutz vor Luft und Wasser könnte dieses Problem für eine Anwendung umgangen werden.

## 5 Übertragung der Synthesestrategie auf das ausgedehnte Linkermolekül 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-bipyrazol und den multifunktionalen Liganden 2-Mercaptobenzimidazol

### 5.1 Einleitung

In den Kapiteln 1 bis 3 konnte gezeigt werden, wie mit nur einem Liganden allein durch Variation der Metalle Koordinationspolymere unterschiedlicher Dimensionalität und MOFs mit verschiedenen Netzwerk-Topologien und Porengrößen schmelzsynthetisch generiert werden können. Im ersten Teil des folgenden Kapitels wird durch Einführung eines ausgedehnten Ligandsystems nun auch der zweite Synthesebaustein variiert. In der Übergangsmetallbasierten MOF-Chemie kann über die Größe des Linkers die Porengröße sehr fein eingestellt werden. Die IRMOFs aus der YAGHI-Gruppe bilden hierfür ein prominentes Beispiel (IR = isoretikulär = auf demselben Netz basierend).<sup>[92]</sup> Angefangen bei IRMOF-1 (ursprünglich unter dem Namen MOF-5 bekannt geworden) führt die sukzessive Expansion von Carboxylat-Linkern zu stetiger Porenvergrößerung (IRMOF-8, -10, -16). Um erste Untersuchungen zum möglichen Einfluss eines ausgedehnten Linkers auf Topologie und Porengröße im Bereich der RE-N-MOF-Chemie durchzuführen, wurde im Rahmen dieser Arbeit 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-bipyrazol verwendet.<sup>[166,167]</sup> Dieses Amin ist aus zwei dem Imidazol in Geometrie und Acidität ähnlichen Pyrazol-Einheiten aufgebaut (Abb. 1-4, Kap. B 1.3.1).

Im zweiten Teil dieses Kapitels wird die Strategie der solvensfreien Synthese von RE-N-Koordinationsverbindungen auf einen multifunktionalen Liganden übertragen. Arbeiten von BRENNAN et al. zeigen,<sup>[168-170]</sup> dass im Bereich der Selten-Erd-Thiolat-Chemie unter Verwendung sauerstoffhaltiger Lösemittel wie in der Selten-Erd-Amid-Chemie Co-Koordination von Solvensmolekülen zu erwarten ist. In aminischen Lösemitteln wie Pyridin können Thiolate wie  $[(\text{Py})_3\text{Tm}(\text{SPH})_3]_2$  erhalten werden,<sup>[171]</sup> in denen Amin-Moleküle die ungesättigte Koordinationssphäre der Selten-Erd-Kationen auffüllen. Durch Vermeidung jeglicher Lösemittel-Konkurrenz soll in diesem Kapitel gezeigt werden, dass der festkörperchemische Ansatz der Schmelzsynthese auch in der RE-S-Koordinationschemie einen Zugang zu sauerstofffreien Produkten ohne Co-Koordination von Solvensmolekülen bieten kann. Zur Verifizierung dieser Überlegungen und zum gleichzeitigen Brückenschlag zwischen Selten-Erd-Amid- und Selten-Erd-Thiolat-Chemie wurde mit 2-Mercaptobenzimidazol ein System ausgewählt, das neben einer aromatischen Aminfunktion eine Thiol-Gruppe aufweist.

## 5.2 Übertragung der Synthesestrategie auf einen ausgedehnten Linker am Beispiel der Synthese und Charakterisierung von ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Me}_4\text{BpzH})_3(\text{Me}_4\text{BpzH}_2)]^{[59]}$ (**21**)

### 5.2.1 Experimentelles

Europium-Metall (0,5 mmol, 76 mg) wurde zusammen mit 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-bipyrazol (1 mmol, 380 mg) und einer katalytischen Menge Quecksilber (0,02 - 0,05 mmol, 4 - 10 mg) in eine Duran®-Ampulle gefüllt und diese unter Vakuum abgeschmolzen (Kap. B 1.3.1). Das Reaktionsgemenge wurde in einem Korund-Röhrenofen innerhalb von 55 h auf 302 °C erhitzt, 336 h bei dieser Temperatur gehalten, innerhalb von 520 h auf 250 °C und in weiteren 44 h auf RT abgekühlt (Gl. 18).  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Me}_4\text{BpzH})_3(\text{Me}_4\text{BpzH}_2)]^{[59]}$  (**21**) wurde in Form von gelben, plättchenförmigen Kristallen und weitestgehend mikrokristallin erhalten.



mit:  $\text{Me}_4\text{BpzH}_2 = 3,3',5,5'$ -Tetramethyl-4,4'-bipyrazol (Abb. 1-4, Kap. B 1.3.1)

$\text{Me}_4\text{BpzH}^- = 3,3',5,5'$ -Tetramethyl-4,4'-bipyrazolat-Anion

**Ausbeute (ImH):** 184 mg (82 %).

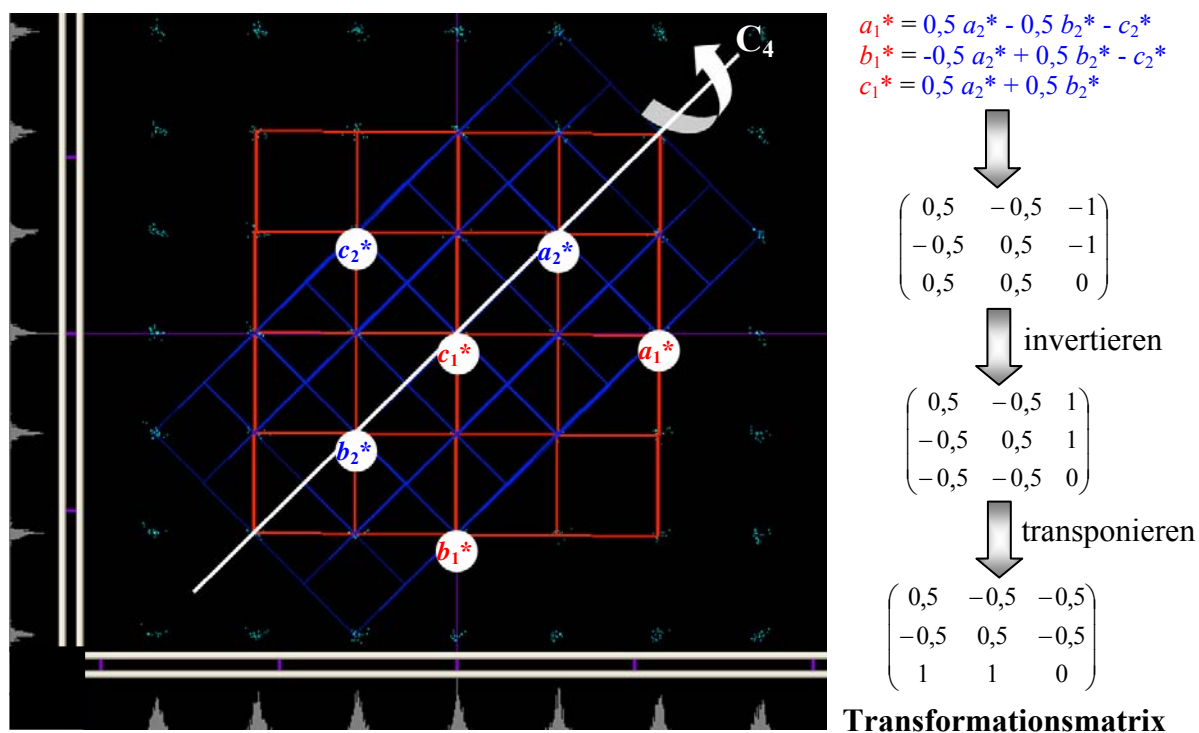
**CHN-Analyse:**  $\text{C}_{40}\text{H}_{53}\text{N}_{16}\text{Eu}$ ,  $M = 909,92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , gefunden: (C 52,46, H 6,64, N 24,58) %, berechnet: (C 52,80, H 5,87, N 24,63) %.

**MIR (KBr):** (3199 m, 2918 s, 1543 w, 1468 ssh, 1425 s, 1365 msh, 1287 m, 1256 m, 1162 m, 1066 w, 1022 vs, 966 msh, 843 w, 784 w, 773 w, 706 w, 690 w, 617 w, 521 w, 494 m, 446 w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EDX-Analyse:** (Eu 10,69, O 11,74, N 77,57) Atom %; Erwartungswert (Eu): 5,88 Atom %. Das Auftreten von Sauerstoff ist auf einsetzende Hydrolyse durch Luftkontakt der Probe während der Überführungen in Sputtergerät und Elektronenmikroskop zurückzuführen (Diskussion bzgl. Differenz zwischen Erwartungs- und Messwerten siehe Kap. B 2.4).

## 5.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Für die Einkristallstrukturanalyse von  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Me}_4\text{BpzH})_3(\text{Me}_4\text{BpzH}_2)]$  (**21**) wurde ein Kristall mit den Abmessungen  $0,1 \cdot 0,1 \cdot 0,05 \text{ mm}^3$  ausgewählt. Die Datensammlung wurde auf einem Einkristalldiffraktometer IPDS-II (Fa. STOE & Cie GmbH) bei 170 K durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS-97)<sup>[72,73]</sup> im tetragonalen Kristallsystem in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe *I422*, die Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL-97)<sup>[73,74]</sup> für alle unabhängigen Reflexe gegen  $|F^2|$  mit Hilfe der Zwillingsmatrix  $[-0,5 \ 0,5 \ -0,5 \ -0,5 \ 0,5 \ 0,5 \ 1 \ 1 \ 0]$  (Abb. 5-1). Diese Transformationsmatrix überführt die tetragonalen Gitter von vier meroedrisch verzwilligten Individuen ineinander. Die Strukturverfeinerung mit dieser Matrix mündete in einem Flack-X-Parameter von 0,4. Daher wurde jedes Individuum zusätzlich als racemischer Zwilling



**Abb. 5-1:** Ausschnitt des reziproken Raums mit den indizierten Zellen von zwei von vier unterschiedlich orientierten Individuen. Eine vierzählige Achse ( $C_4$ ) entlang  $[1\bar{1}0]$  überführt die Gitter ineinander. Der Achtling resultiert aus der zusätzlichen Verfeinerung jedes Vierlingsindividuums als racemischer Zwilling.

verfeinert. Zwei der sieben *batch*-Faktoren dieser Achtlingsverfeinerung weisen geringere Werte als die übrigen auf. Dies könnte auf einen Dömänen-Achtling mit zwei unterrepräsentierten Individuen hinweisen. Die Wasserstoffatome wurden in geometrisch vorgegebenen Positionen entsprechend dem 1,2-fachen isotropen Auslenkungsparameter der benachbarten

C-Atome (AFIX43) berechnet. Die Integrität von Symmetrie und Kristallsystem wurde mit Hilfe des Programms PLATON V1.07<sup>[91]</sup> gesondert überprüft. Die wichtigsten Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst. Die Lageparameter sowie

**Tab. 5-1:** Ausgewählte kristallographische Daten von  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Me}_4\text{BpzH})_3(\text{Me}_4\text{BpzH}_2)]$  (21).

Summenformel	<b>C<sub>40</sub> H<sub>53</sub> N<sub>16</sub> Eu</b>
Gitterparameter / pm	$a = 1065,9(2)$ $c = 1510,1(3)$
Zellvolumen / $10^6 \cdot \text{pm}^3$	1715,7(5)
Z	2
Meßtemperatur / K	170(2)
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	909,92
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $_{\alpha}$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07$ pm)
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, $I422$ (97)
Dichte (berechnet) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,761
Absorptionskoeffizient, $\mu$ / $\text{cm}^{-1}$	18,9
F(000)	926
Scan-Modus	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$ , $\varphi = 0, 90^\circ$ , $\Delta\omega = 2,0$
Messbereich / $^\circ$	$4,68 \leq 2\theta \leq 49,88$
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 12$ $-17 \leq l \leq 17$
Anzahl der Bilder	180
Detektorabstand / mm, Belichtungszeit / min	120, 15
Zahl der gemessenen Reflexe	9415
Zahl der unabhängigen Reflexe, $R(\text{int})$	760, 0,1401
Strukturlösung	SHELXS-97, <sup>[72,73]</sup> direkte Methoden
Verfeinerung*	SHELXL-97 <sup>[73,74]</sup>
Zwillingsmatrix	$[-0,5 \ 0,5 \ -0,5 \ -0,5 \ 0,5 \ 0,5 \ 1 \ 1 \ 0]$
BASF <sup>[73,74]</sup>	0,15, 0,12, 0,08, 0,12, 0,18, 0,19, 0,07
Zahl verfeinerter Parameter; Verhältnis Reflexe / Parameter	62, 12
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ ; n	$R1 = 0,0466$ , $wR2 = 0,1079$ ; 632
Gütefaktoren für alle n unabhängigen Reflexe; n	$R1 = 0,0583$ , $wR2 = 0,1182$ ; 760
Max. / min. Restelektronendichte / $\text{e}/(10^6 \cdot \text{pm}^3)$	0,55 / -0,74

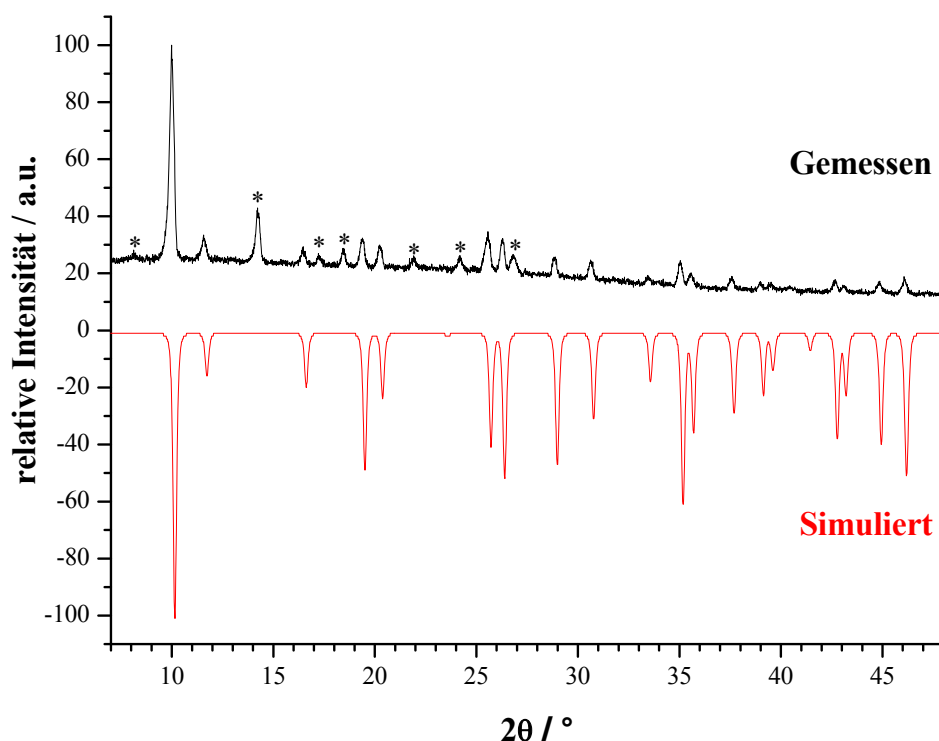
$F_o$  und  $F_c$  entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren.

Es gilt:  $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ,  $wR2 = [ \sum w ( |F_o|^2 - |F_c|^2 )^2 / \sum w ( |F_o|^2 )^2 ]^{1/2}$ .

\* Die Lagen der an C- und N-Atomen gebundenen H-Atome wurden geometrisch berechnet.

äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Atome sind im Anhang (Kap. E 16) in Tabelle 16-1, die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 16-2 aufgelistet.

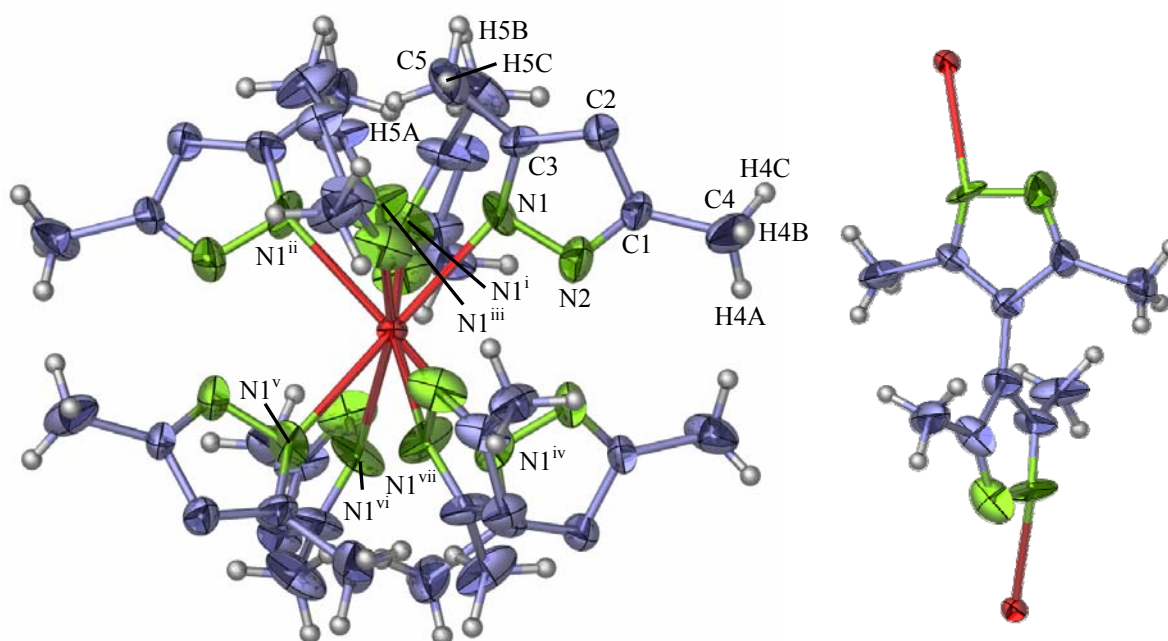
Die Bulk-Substanz von **21** wurde gesondert mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie auf Identität und Reinheit überprüft (Cu-K $\alpha_1$ ,  $\lambda = 154,05$  pm). In Abbildung 5-2 sind das gemessene und ein aus Einkristalldaten von **21** simuliertes Diffraktogramm gegenübergestellt. Diese stimmen in den Reflexlagen überein. Neben den Reflexen von **21** werden jedoch zusätzliche Reflexe beobachtet, die bei  $d$ -Werten liegen, die die Innenzentrierung durchbrechen. Strukturlösungsversuche mit einem primitiv integrierten Datensatz in Untergruppen von  $I422$  ohne translationsbehaftete Symmetrieelemente ( $P422$ ,  $P4$ ,  $P222$ ,  $P2$ ) wurden durchgeführt und führten zu keinen chemisch sinnvollen Ergebnissen. Grund hierfür könnte der intensitätsschwache Datensatz sein ( $I/\sigma$ -Verhältnis von 2,7). Eine geringe Reflexintensität macht sich in einer Raumgruppe ohne Innenzentrierung aufgrund der geringeren Anzahl symmetrieäquivalenter Reflexe deutlich stärker bemerkbar. Ebenso könnte die Anwesenheit einer Nebenphase für die zusätzlichen Reflexe verantwortlich sein und die Lagen der Reflexe bei  $d$ -Werten, die die Innenzentrierung von **21** durchbrechen, zufällig sein. Gerade die recht hohe Intensität des Reflexes bei  $2\theta = 14,2^\circ$  würde eher für diese mögliche Erklärung sprechen.



**Abb. 5-2:** Pulverdiffraktogramm der Bulk-Substanz von  ${}^3_0[\text{Eu}(\text{Me}_4\text{BpzH})_3(\text{Me}_4\text{BpzH}_2)]$  (**21**) (oben) im Vergleich zum aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm von **21** (unten) (Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 154,05$  pm). Sterne markieren die zusätzlichen Reflexlagen, die auf eine Nebenphase oder eine niedrigere Symmetrie von **21** hindeuten könnten.

### 5.2.3 Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur

${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Me}_4\text{BpzH})_3(\text{Me}_4\text{BpzH}_2)]^{[59]}$  (**21**) kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe  $I422$ . Die Eu-Atome besitzen die Koordinationszahl CN 8 und sind verzerrt quadratisch-antiprismatisch von N-Atomen umgeben. Sechs Ecken der Polyeder sind von jeweils  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -verbrückenden Tetramethylbipyrazolat-Anionen und zwei Ecken von im gleichen Koordinationsmodus verbrückenden Tetramethylbipyrazol-Molekülen besetzt, sodass sich für die Eu-Kationen eine dreiwertige Valenz ergibt (vgl. Tab. 5-2 und die zugehörige Abstandsdiskussion). Abbildung 5-3 zeigt diese  $\text{Eu}(\text{Me}_4\text{BpzH})_{6/2}(\text{Me}_4\text{BpzH}_2)_{2/2}$ -Einheit in der Darstellung der Atome als Schwingungselipsoide der thermischen Auslenkungparameter. Der besseren Übersicht halber ist jeweils nur einer der beiden Fünfringe der Liganden eingezeichnet.

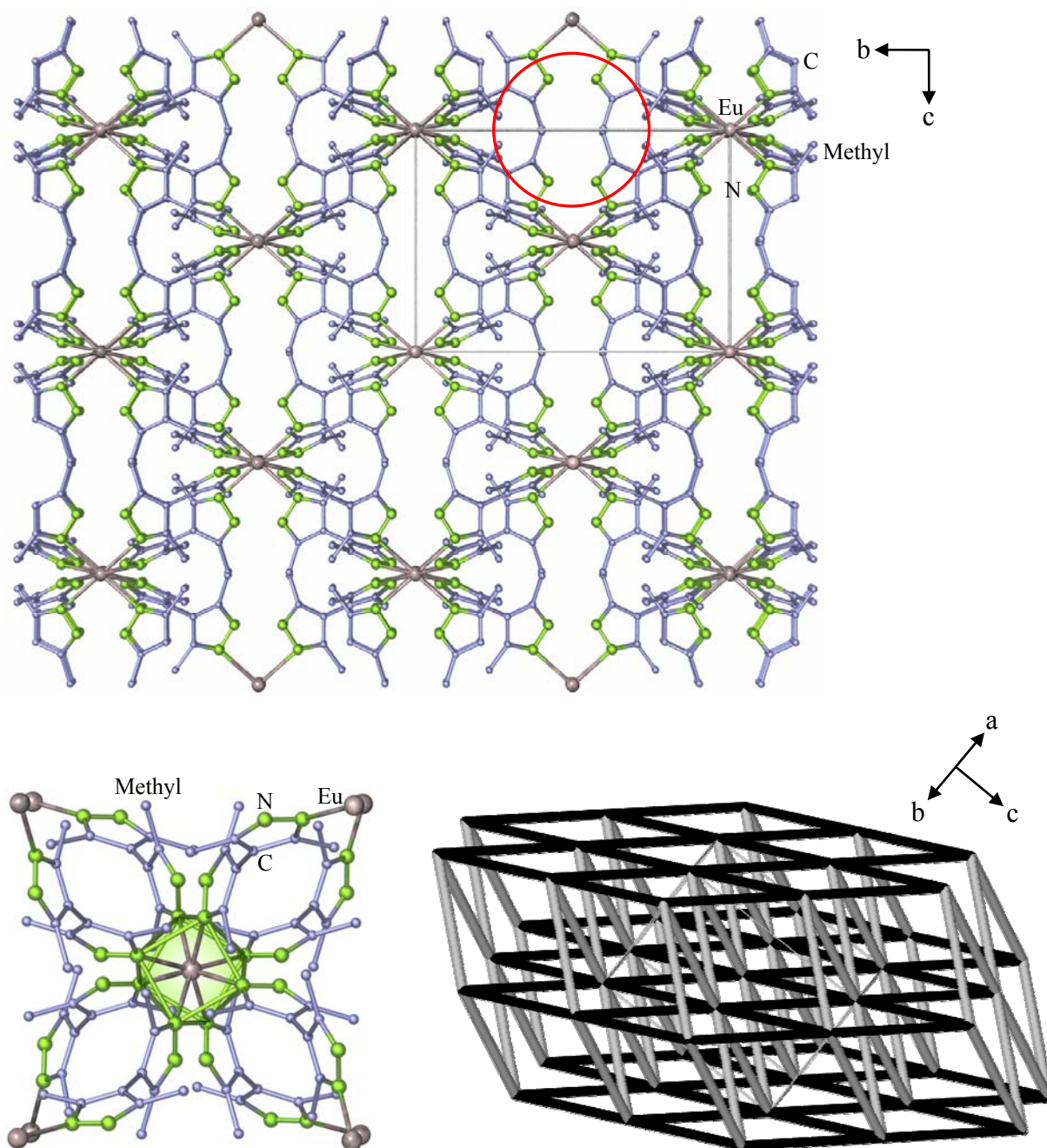


**Abb. 5-3:** Koordinationssphäre der Eu-Atome in  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Me}_4\text{BpzH})_3(\text{Me}_4\text{BpzH}_2)]$  (**21**, links). Der besseren Übersicht halber ist jeweils nur einer der beiden Fünfringe der Tetramethylbipyrazol(at)-Liganden eingezeichnet. Der gesamte Linker ist samt Eu-Koordination separat dargestellt (rechts). Die Atome sind als Schwingungselipsoide der thermischen Auslenkungparameter mit 30%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetrieoperationen: i:  $x, -y, z$ ; ii:  $-x, -y, z$ ; iii:  $-x, y, z$ ; iv:  $x, -y, -z$ ; v:  $-x, y, -z$ ; vi:  $x, y, -z$ ; vii:  $-x, -y, -z$ .

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Eu-Atom und eine Tetramethylpyrazolyl-Einheit (halber Ligand). Die Verfeinerung eines an N2 gebundenen H-Atoms würde dieses durch Symmetrieoperationen derart vervielfältigen, dass jeder Ligand formal Ladungsneutra-



lität aufweisen würde. Daher wurde auf die Verfeinerung des H-Atoms verzichtet, wenngleich dies bei der Betrachtung von Abbildung 5-3 zu berücksichtigen ist. Die oben beschriebenen



**Abb. 5-4:** Kristallstruktur von  ${}^3_1[\text{Eu}(\text{Me}_4\text{BpzH})_3(\text{Me}_4\text{BpzH}_2)]$  (**21**) entlang  $[100]$  (oben). Die Eu-Atome sind grau, die N-Atome grün und die C-Atome blau eingefärbt. Einer von versetzt stehenden Methyl-Gruppen teilweise verdeckter Kanal ist exemplarisch rot markiert. Herausgezeichnete Koordinationssphäre der Eu-Atome als Polyederdarstellung (links unten) und Topologie (4,8-Netzwerk) von **21** (links unten). Zwei 4,4-Netze gleicher Geometrie ordnen sich in einem Winkel von  $70^\circ$  unter Teilung gemeinsamer Konnektivitätspunkte an. Die Verbindungslinien zwischen den Konnektivitätspunkten (Eu-Atome) repräsentieren die Liganden.

quadratischen Antiprismen sind untereinander allseitig über gemeinsame Tetramethylbipyrazol(at)-Liganden zu einem dreidimensionalen Netzwerk (pseudo)-eckenverknüpft (Abb. 5-4). Topologisch betrachtet liegen in der Ebene, die von der kristallographischen *b*-Achse und der *a,c*-Flächendiagonalen aufgespannt wird, zweidimensionale 4,4-Netze vor. In einem Winkel von 70° sind unter Teilung gemeinsamer Konnektivitätspunkte ebenfalls zweidimensionale 4,4-Netze angeordnet. Für die 3-dimensionale Topologie resultiert daraus ein 4,8-Netzwerk, d.h. eine Struktur, die aus Vierringen aufgebaut ist und in der jedes Eu-Atom die Konnektivität 8 aufweist (Abb. 5-4). Das auf diese Weise aufgebaute MOF verfügt wie die Selten-Erd(III)-Imidazolate  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$  (RE = Ce (**1**), Nd (**2**), Kap. 1.2.3) und  ${}^3_{\infty}[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5\text{ImH}$  (**4**, Kap. 1.4.3) über ein in alle Raumrichtungen unendlich ausgedehntes gewundenes Kanalsystem ähnlich wie in Zeolithen. Diese Kanäle sind wie in  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3]$  (RE = Y (**5**), Dy - Tm (**6 - 9**), Lu (**10**), Kap. 1.5.3) und  ${}^3_{\infty}[\text{Ga}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})]$  (**12**, Kap. 1.7.3) frei von Intercalationen. Eine Berechnung des Volumens der Kanäle von  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Me}_4\text{BpzH})_3(\text{Me}_4\text{BpzH}_2)]$  (**21**) mit dem Programm PLATON V1.07<sup>[91]</sup> auf Basis von Molekülgrößen wie Wasser oder Toluol ergab 7,4 % des Gesamtvolumens. Damit reiht sich **21** bezüglich seines freien Raums hinter den Selten-Erd(III)-Imidazolaten und  ${}^3_{\infty}[\text{Ga}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})]$  (**12**) ein. Die kritischen Porenfenster der Kanäle weisen Durchmesser von 215 - 350 pm (gemessen an van-der-Waals-Abständen) und liegen damit deutlich unterhalb der Porenfenstergrößen der Selten-Erd(III)-Imidazolate und von **12**.

Unter chemischen Plausibilitätsbetrachtungen sollten aminische Eu-N-Abstände größere Werte als amidische aufweisen. In  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Me}_4\text{BpzH})_3(\text{Me}_4\text{BpzH}_2)]$  (**21**) liegt mit 257,1(13) pm nur ein Eu-N-Abstand vor (Tab. 5-2). Dieser ist als gemittelter Abstand im Rahmen einer kristallographischen Näherung zu sehen und könnte entweder auf eine Fehlordnung der Liganden oder eine niedrigere Symmetrie hindeuten (vgl. Pulverdiffrak-

**Tab. 5-2:** Ausgewählte Abstände / pm und Winkel / ° zwischen Atomen von  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Me}_4\text{BpzH})_3(\text{Me}_4\text{BpzH}_2)]$  (**21**). Standardabweichungen in Klammern.

Atom 1 - Atom 2	Abstand / pm	Atom 1 - Atom 2 - Atom 3	Bindungswinkel / °
Eu1 - N1	257,1(13)	N1 - Eu1 - N1 <sup>i</sup>	57,4(3)
		N1 - Eu1 - N1 <sup>v</sup>	162,8(9)
N1 - N2	143,8(9)	N1 - Eu1 - N1 <sup>vii</sup>	109,9(8)
C - N (Bereich)	131,9(8) - 134,9(8)	N1 <sup>i</sup> - Eu1 - N1 <sup>v</sup>	137,4(8)
C - C (Bereich)	144,4(9) - 157,1(10)	N1 <sup>ii</sup> - Eu1 - N1	85,6(6)
		N1 <sup>ii</sup> - Eu1 - N1 <sup>v</sup>	97,0(5)

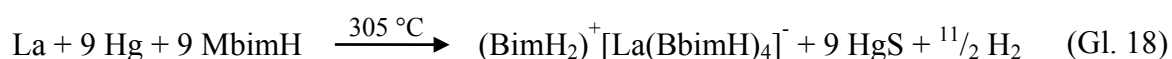
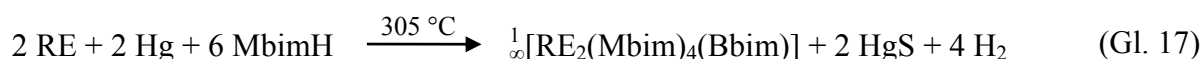
Symmetrieoperationen: i: 0,5-x, 0,5+y, 0,5-z; ii: 1-x, y, 0,5-z; v: x, 1-y, -0,5+z; vii: -0,5+x, -0,5+y, z.

tometrie). Der gefundene Abstand liegt im Bereich der  $\text{Eu}^{3+}$ -N-Abstände im gemischtvalenten Triazolot  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]^{[49]}$  und zwischen den kurzen amidischen und längeren aminschen  $\text{Eu}^{3+}$ -N-Abständen im ionisch aufgebauten Pyridylbenzimidazolot-Komplex  $[\text{Eu}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2][\text{Eu}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4](\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2$ .<sup>[38]</sup> Eine potentielle Divalenz der Eu-Kationen sollte demnach auszuschließen sein.

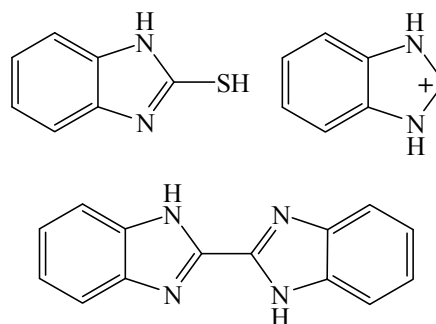
### 5.3 Übertragung der Synthesestrategie auf einen multifunktionalen Liganden am Beispiel der Synthese und Charakterisierung von $\frac{1}{\infty}[\text{RE}_2(\text{Mbim})_4(\text{Bbim})]$ (RE = Ho (**22**), Yb (**23**))<sup>[58]</sup> und $(\text{BimH}_2)^+[\text{La}(\text{BbimH})_4]^-$ (**24**)<sup>[58]</sup>

#### 5.3.1 Experimentelles

Das jeweilige Selten-Erd-Metall (**Ho** / **Yb**: 0,33 mmol, 54 / 57 mg; **La**: 0,5 mmol, 69 mg) wurde zusammen mit 2-Mercaptobenzimidazol (**Ho** / **Yb**: 1 mmol, 150 mg; **La**: 1,5 mmol, 225 mg) und Quecksilber (**Ho** / **Yb**: 0,05 mmol, 10 mg; **La**: 2 mmol, 401 mg) in eine Duran®-Ampulle gefüllt und diese unter Vakuum abgeschmolzen (Kap. B 1.3.1). Das Reaktionsgemenge wurde in einem Korund-Röhrenofen innerhalb von 29 h auf 305 °C erhitzt, 336 h bei dieser Temperatur gehalten, innerhalb von 150 h auf 290 °C, in 200 h auf 250 °C und in weiteren 44 h (**Ho** / **Yb**) bzw. 26 h (**La**) auf RT abgekühlt (Gl. 17 und 18).  $\frac{1}{\infty}[\text{RE}_2(\text{Mbim})_4(\text{Bbim})]$  (RE = Ho (**22**), Yb (**23**))<sup>[58]</sup> wurde in Form von farblosen bzw. gelben, pyramidalen Kristallen (Abb. 5-6) und  $(\text{BimH}_2)^+[\text{La}(\text{BbimH})_4]^-$  (**24**)<sup>[58]</sup> in Form von farblosen, plättchenförmigen Kristallen umgeben von dunklen, Zersetzungsprodukten erhalten. In allen Syntheseansätzen wurden tiefrote Zinnober-Kristalle ( $\alpha$ -HgS) gefunden (Abb. 5-6).



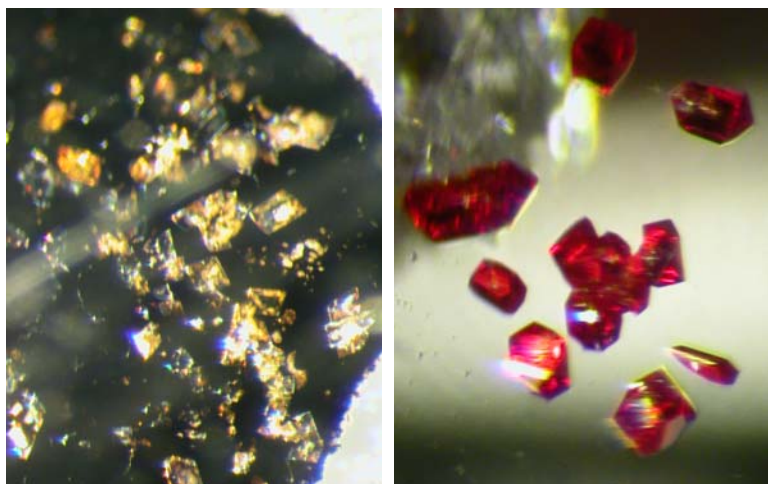
mit: MbimH = 2-Mercaptobenzimidazol  
 Mbim<sup>-</sup> = 2-Mercaptobenzimidazolat-Anion  
 Bbim<sup>2-</sup> = 2,2'-Bisbenzimidazolat-Dianion  
 BbimH<sup>-</sup> = 2,2'-Bisbenzimidazolat-Anion  
 BimH<sub>2</sub><sup>+</sup> = Benzimidazolium-Kation  
 RE = Ho, Yb



**Abb. 5-5:** 2-Mercaptobenzimidazol (links), Benzimidazolium-Kation (rechts) und in-situ gebildetes 2,2'-Bisbenzimidazol (unten).

**Ausbeute:** Kristalle von **22** - **24** finden sich nur vereinzelt in weitestgehend dunklen Bulk-Substanzen (Zersetzungsprodukte auf Kohlenstoff-Basis). Eine sinnvolle Ausbeutebestimmung konnte daher nicht durchgeführt werden.

**EDX-Analyse:** Die EDX-Analyse diente hier zur Metall-Analyse. Neben den qualitativen Nachweisen der Elemente Ho / Yb bzw. La in den Verbindungen **22** / **23** bzw. **24** konnten die oben erwähnten tiefroten Kristalle in Kombination mit der Indizierung eines Einkristalls als  $\alpha$ -HgS identifiziert werden.



**Abb. 5-6:** Mikroskopische Aufnahme gelber, pyramidaler Kristalle von  ${}^1_{\infty}[\text{Yb}_2(\text{Mbim})_4(\text{Bbim})]$  (**23**, links) und roter blockartiger Kristalle von  $\alpha$ -HgS (rechts).

### 5.3.2 Röntgenographische Charakterisierung

Für die Einkristallstrukturanalyse von  ${}^1_{\infty}[\text{RE}_2(\text{Mbim})_4(\text{Bbim})]$  (RE = Ho (**22**), Yb (**23**))<sup>[58]</sup> wurde jeweils ein Kristall mit den Abmessungen  $0,15 \cdot 0,1 \cdot 0,05 \text{ mm}^3$ , von  $(\text{BimH}_2)^+[\text{La}(\text{BbimH})_4]^-$  (**24**)<sup>[58]</sup> mit den Abmessungen  $0,1 \cdot 0,1 \cdot 0,05 \text{ mm}^3$  ausgewählt. Die Datensammlung von **22** / **23** wurde auf einem Einkristalldiffraktometer IPDS-I / -II (Fa. STOE & Cie GmbH) bei 140 K / 170 K durchgeführt, die Datensammlung von **24** auf einem Einkristalldiffraktometer Nonius Kappa-CCD (Fa. Bruker AXS) bei 200 K. Die Strukturlösung von **22** und **23** erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS-97)<sup>[72,73]</sup> im triklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$ , von **24** in der orthorhombischen Raumgruppe  $C222_1$ , die Strukturverfeinerung aller Verbindungen **22** - **24** nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL-97)<sup>[73,74]</sup> für alle unabhängigen Reflexe gegen  $|F^2|$ . Die H-Atome wurden in geometrisch vorgegebenen Positionen entsprechend dem 1,2-fachen isotropen Auslenkungsparameter der benachbarten C-Atome (AFIX43) berechnet. Die Integrität von Symmetrie und Kristallsystem wurde mit Hilfe des Programms PLATON V1.07<sup>[91]</sup>

**Tab. 5-3:** Ausgewählte kristallographische Daten von  ${}_{\infty}^1[\text{RE}_2(\text{Mbim})_4(\text{Bbim})]$  (RE = Ho (22), Yb (23)).

Summenformel	$\text{C}_{21} \text{H}_{14} \text{N}_6 \text{S}_2 \text{Ho}$	$\text{C}_{21} \text{H}_{14} \text{N}_6 \text{S}_2 \text{Yb}$
Gitterparameter / pm	$a = 998,0(2)$ $b = 1023,0(2)$ $c = 1050,6(2)$	$a = 991,4(2)$ $b = 1023,4(2)$ $c = 1062,2(2)$
Winkel / °	$\alpha = 88,6(1), \beta = 84,7(1)$ $\gamma = 67,3(1)$	$\alpha = 88,3(3), \beta = 84,7(3)$ $\gamma = 67,2(3)$
Zellvolumen / $10^6 \cdot \text{pm}^3$	985,3(3)	989,4(3)
Z		2
Meßtemperatur / K	140(2)	170(2)
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	579,43	587,54
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo- $\text{K}\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$ )	
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System I / II	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1} (2)$	
Dichte (berechnet) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,953	1,972
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	42,5	49,6
F(000)	562	568
Scan-Modus	$0 \leq \omega \leq 200^\circ, \varphi = 0^\circ$ $\Delta\omega = 1,5$	$0 \leq \omega \leq 180^\circ, \varphi = 0^\circ$ $\Delta\omega = 2,0$ $0 \leq \omega \leq 126^\circ, \varphi = 90^\circ$ $\Delta\omega = 2,0$
Messbereich / °	$5,64 \leq 2\theta \leq 61,00$	$3,86 \leq 2\theta \leq 59,34$
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12; -14 \leq k \leq 14$ $-15 \leq l \leq 14$	$-11 \leq h \leq 13; -13 \leq k \leq 14$ $-14 \leq l \leq 14$
Anzahl der Bilder	133	153
Detektorabstand / mm; Belichtungszeit / min	50; 18	100; 15
Zahl der gemessenen Reflexe	11718	16364
Zahl der unabhängigen Reflexe; $R(\text{int})$	5435; 0,0703	5513; 0,0928
Absorptionskorrektur	numerisch	
Strukturlösung	SHELXS-97, <sup>[72,73]</sup> direkte Methoden	
Verfeinerung*	SHELXL-97 <sup>[73,74]</sup>	
Zahl verfeinerter Parameter	271	
Verhältnis Reflexe / Parameter	11	10
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ ; n	$R1 = 0,0368$ $wR2 = 0,0705$ ; 3101	$R1 = 0,0385$ $wR2 = 0,0502$ ; 2717
Gütefaktoren für alle n unabhängigen Reflexe; n	$R1 = 0,0899$ , $wR2 = 0,0855$ ; 5435	$R1 = 0,1193$ , $wR2 = 0,0650$ ; 5513
Max. / min. Restelektronendichte / ( $\text{e}/\text{pm} \cdot 10^6$ )	1,10 / -1,57	1,74 / -2,49

$F_o$  und  $F_c$  entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren.

Es gilt:  $R1 = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|$ ,  $wR2 = [ \sum w ( |F_o|^2 - |F_c|^2 )^2 / \sum w ( |F_o|^2 )^2 ]^{1/2}$ .

\* Die Lagen der an C- und N-Atomen gebundenen H-Atome wurden geometrisch berechnet.

gesondert überprüft. Die wichtigsten Daten der Einkristallstrukturanalyse von **22** und **23** sind in Tabelle 5-3, die von **24** in Tabelle 5-4 zusammengefasst. Die Lageparameter sowie äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Atome sind im Anhang (Kap. E 17 - 18) in den Tabellen 17-1, 18-1, 19-1 und die anisotropen Auslenkungsparameter in den Tabellen 17-2, 18-2, 19-2 aufgelistet.

**Tab. 5-4:** Ausgewählte kristallographische von Daten (BimH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>[La(BbimH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (**24**).

Summenformel	C <sub>63</sub> H <sub>43</sub> N <sub>18</sub> La
Gitterparameter / pm	$a = 1673,6(3), b = 1513,5(3), c = 2243,9(4)$
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> ·pm <sup>3</sup>	5684(2)
Z	4
Meßtemperatur / K	200(2)
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	1191,06
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K <sub>α</sub> (Vielschichtröntgenoptik, λ = 71,07 pm)
Messgerät	Nonius Kappa CCD
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, C222 <sub>1</sub> (20)
Dichte (berechnet) / g·cm <sup>-3</sup>	1,392
Absorptionskoeffizient, m / cm <sup>-1</sup>	8,1
F(000)	2416
Scan-Modus	0 ≤ ω ≤ 180°, φ = 0°, Δω = 0,9
Messbereich / °	6,50 ≤ 2θ ≤ 27,12
Indexbereich	-18 ≤ h ≤ 18 -16 ≤ k ≤ 16 -25 ≤ l ≤ 25
Anzahl der Bilder	200
Detektorabstand / mm; Belichtungszeit / sek	30; 44
Zahl der gemessenen Reflexe	21191
Zahl der unabhängigen Reflexe; R(int)	4192; 0,0986
Absorptionskorrektur	sphärisch
Strukturlösung	SHELXS-97, <sup>[72,73]</sup> direkte Methoden
Verfeinerung*	SHELXL-97 <sup>[73,74]</sup>
Flack-x-Parameter <sup>[98]</sup>	0,00(6)
Zahl verfeinerter Parameter; Verhältnis Reflexe / Parameter	372; 11
Gütefaktoren für n Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4s(F <sub>o</sub> ); n	R1 = 0,0541 wR2 = 0,0894; 3614
Gütefaktoren für alle n unabhängigen Reflexe; n	R1 = 0,0662, wR2 = 0,0953; 4192
Max. / min. Restelektronendichte / e/(10 <sup>6</sup> ·pm <sup>3</sup> )	1,45 / -0,68

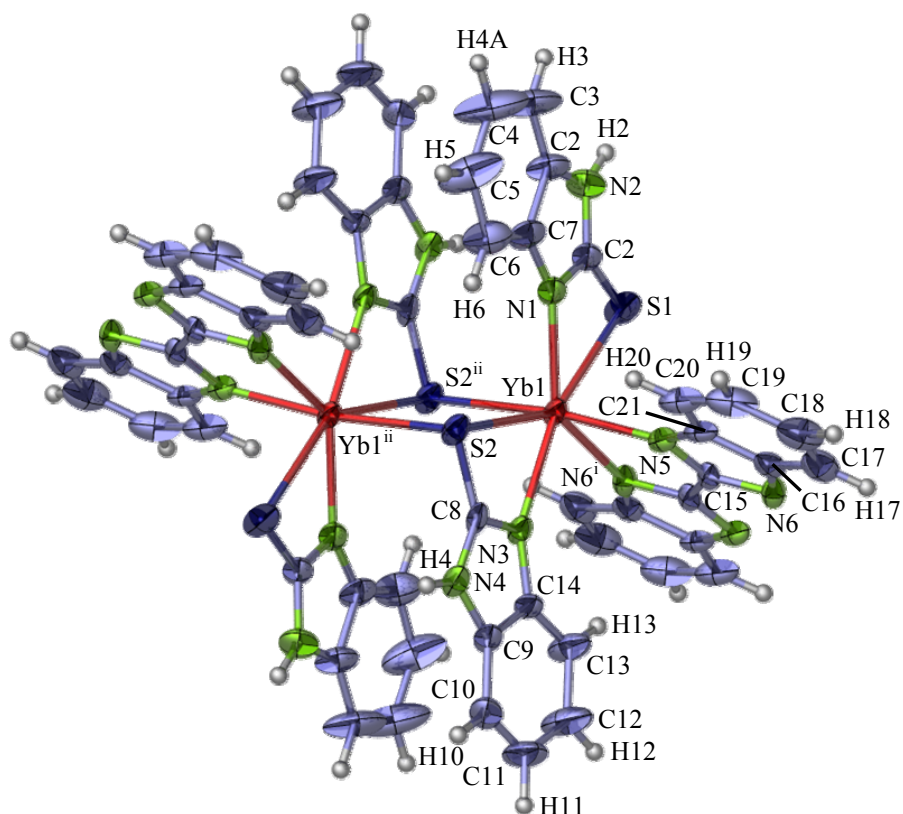
F<sub>o</sub> und F<sub>c</sub> entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren.

Es gilt:  $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ,  $wR2 = [\sum w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w (|F_o|^2)^2]^{1/2}$ .

\* Die Lagen der an C- und N-Atomen gebundenen H-Atome wurden geometrisch berechnet.

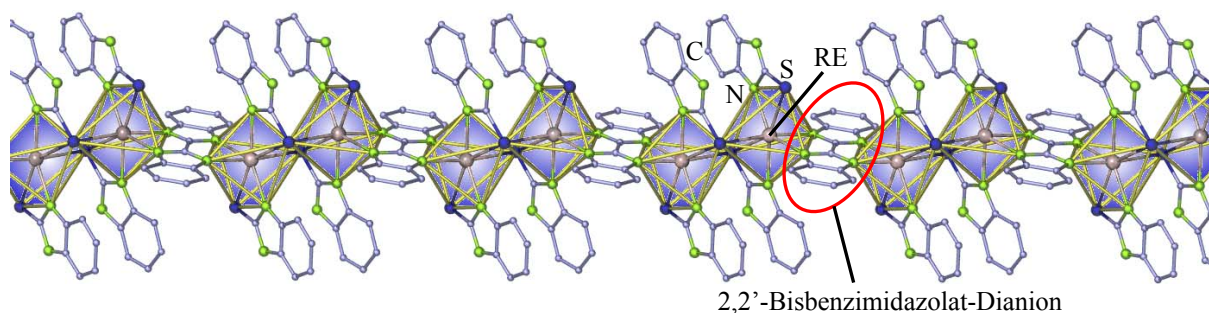
### 5.3.3 Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur

${}^1_{\infty}[\text{RE}_2(\text{Mbim})_4(\text{Bbim})]$  (RE = Ho (**22**), Yb (**23**))<sup>[58]</sup> kristallisieren jeweils im triklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die RE-Atome sind verzerrt pentagonal-bipyramidisch von vier Stickstoff- und drei Schwefel-Atomen umgeben. An jedes RE-Atom koordinieren zwei 1,3-chelatisierende 2-Mercaptobenzimidazol-Anionen. Während eines endständig koordiniert, bildet das andere über das Schwefel-Atom eine  $\mu_2$ -Verbrückung zu einem weiteren RE-Atom, sodass je zwei pentagonale Bipyramiden über zwei gemeinsame S-Atome kantenverknüpft sind. Die resultierenden Doppelpolyeder sind über in-situ synthetisierte 2,2'-Bisbenzimidazol-Dianionen zu Strängen kondensiert. Aus dieser Koordinationssphäre ergibt sich für die RE-Kationen eine dreiwertige Valenz. Abbildung 5-7 zeigt die  $\text{RE}_2(\text{Mbim})_4(\text{Bbim})_{2/2}$ -Einheiten in der Darstellung der Atome als Schwingungsellipsoide der thermischen Auslenkungsparameter am Beispiel von **23**, Abbildung 5-8 einen einzelnen Strang in Polyederdarstellung.



**Abb. 5-7:** Koordinationssphäre der RE-Atome in  ${}^1_{\infty}[\text{RE}_2(\text{Mbim})_4(\text{Bbim})]$  (RE = Ho (**22**), Yb (**23**)) am Beispiel von **23**. Die Atome sind als Schwingungsellipsoide der thermischen Auslenkungsparameter mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetrioperationen: i: 1-x, 1-y, -z; ii: 2-x, 1-y, -z.





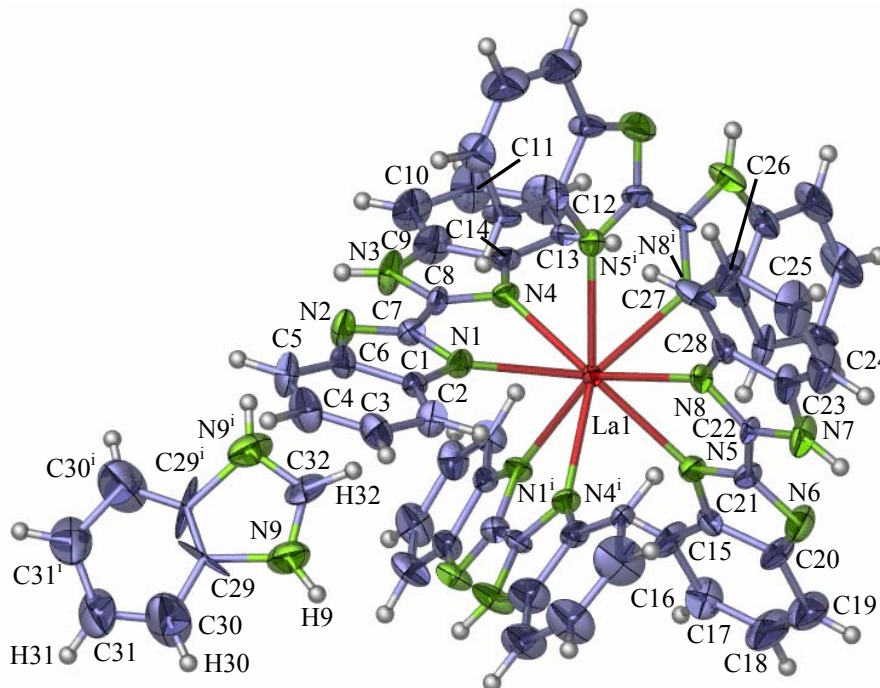
**Abb. 5-8:** Kettenstruktur von  $[\text{RE}_2(\text{Mbim})_4(\text{Bbim})]$  (RE = Ho (**22**), Yb (**23**)) als Polyederdarstellung. Die RE-Atome sind grau, die S-Atome dunkelblau, die N-Atome grün und die C-Atome hellblau eingefärbt. Auf die Darstellung der H-Atome wurde der Übersicht halber verzichtet.

Eine Publikation von POPOVIC et al. zeigt, dass 2-Mercaptobenzimidazol in der Lage ist, Quecksilberhalogenide im Sinne einer chemischen Schere in monomere Komplexe zu überführen.<sup>[172]</sup> In diesen koordiniert der bifunktionale Ligand entsprechend der hohen Affinität von Quecksilber zu Schwefel ausschließlich über die Mercaptofunktion an die Hg-Atome. Im Gegensatz dazu äußert sich in **22** und **23** die zu Stickstoff und Schwefel ähnlich hohe Affinität der Selten-Erd-Elemente in der 1,3-Chelat-Koordination der 2-Mercaptobenzimidazol-Anionen. Entsprechend der höheren Acidität der S-H- gegenüber der aromatischen N-H-Funktion liegt das Schwefel-Atom deprotoniert vor (vgl. Abb. 5-7). Das aminische Proton verhindert hingegen eine Verknüpfung der Stränge zu höher dimensionalen Koordinationspolymeren über Stickstoff-Atome.

Ferner ist die bereits erwähnte hohe Affinität von Hg zu S hier für die in-situ-Ligand-Synthese verantwortlich. Quecksilber-induzierte C-S-Bindungsspaltung, C-C-Bindungs-knüpfung und die reduktive Deprotonierung durch die RE-Atome liefern 2,2'-Bisbenzimidazol-Dianionen. Die Bildung von  $\alpha\text{-HgS}$  stellt dabei die treibende Kraft dar (vgl. Gl. 17). Ein schmelzsynthetischer Zugang zu den eindimensionalen Koordinationspolymeren **22** und **23** ausgehend von 2,2'-Bisbenzimidazol ist nicht möglich. Das Amin zersetzt sich im Temperaturbereich seines Schmelzpunktes (395 - 400 °C). Die in-situ-Synthese hingegen wird bei deutlich tieferer Temperatur knapp oberhalb des Schmelzpunktes von 2-Mercaptobenzimidazol durchgeführt (305 °C). Die Darstellung von Übergangsmetall-Bisbenzimidazolen zeigt,<sup>[173-175]</sup> dass hinreichende Löslichkeit von Bisbenzimidazol erst unter Verwendung stark polarer, meist sauerstoffhaltiger Solventien, wie Ethanol / Wasser- oder Ethanol / Isonikotinsäure-Gemischen, erfolgt. Eine Darstellung von **22** und **23** in solchen Lösemitteln ist aufgrund der hohen Oxophilie der Selten-Erd-Elemente nicht angeraten.

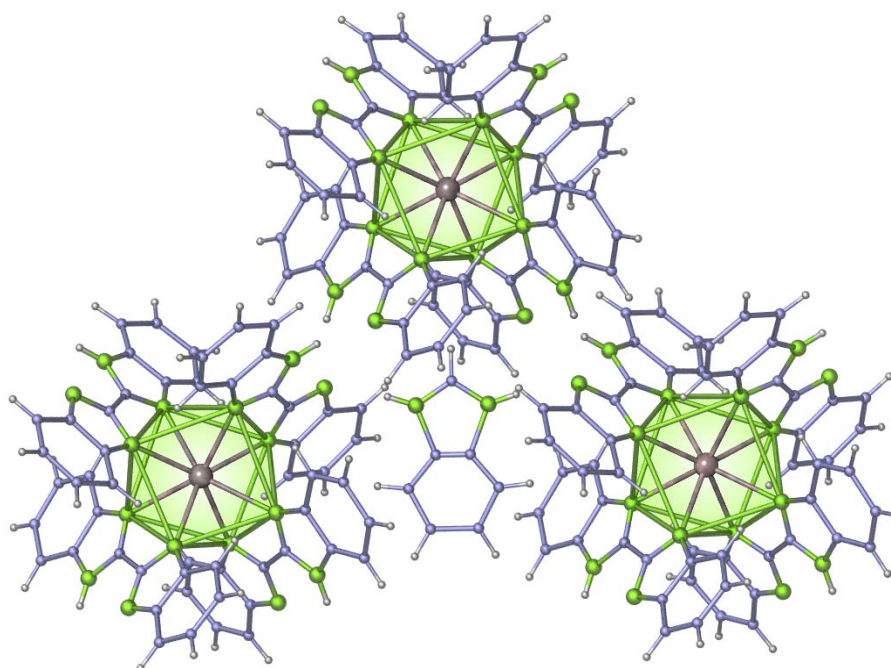
Die Bildung einkristalliner Koordinationspolymere mittels in-situ-Synthese des Liganden durch C-S-Bindungsspaltung wird höchst selten beobachtet. Ein Beispiel stellt das zweidimensionale Koordinationspolymer  $[\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{PythioH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Er}$ ;  $\text{PythioH} = 4\text{-Pyridinthiol}$ ) dar.<sup>[176]</sup> Hier werden Pyridinthiol und Oxalat-Anionen aus 4-Pyridylthioessigsäure und Natronlauge gebildet.

$(\text{BimH}_2)^+ [\text{La}(\text{BbimH})_4]^-$  (**24**)<sup>[58]</sup> kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe  $C222_1$ . Die La-Atome sind verzerrt quadratisch-antiprismatisch von acht N-Atomen umgeben. An jedes La-Atom koordinieren vier in-situ gebildete 1,4-chelatisierende 2,2'-Bisbenzimidazol-(Mono-)Anionen. Daraus ergibt sich zusammen mit der dreiwertigen Valenz von Lanthan das homoleptische komplexe Anion  $[\text{La}(\text{BbimH})_4]^-$ . Benzimidazolium-Kationen, die in-situ durch C-S-Bindungsspaltung und Protonierung aus 2-Mercaptobenzimidazol synthetisiert wurden, bilden das positiv geladene Gegenstück. Damit ist **24** chemisch wie strukturell gewissermaßen mit  $(\text{NC}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2)^+ [\text{RE}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]^-$  ( $\text{RE} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ) verwandt.<sup>[38]</sup> In diesen Verbindungen wird das komplexe Anion durch vier an die RE-Atome koordinierende Pyridylbenzimidazol-Anionen aufgebaut. Kationisches Gegenstück ist das Pyridylbenzimidazolium-Ion, ein Derivat des Benzimidazolium-Kations in **24**.



**Abb. 5-9:**  $(\text{BimH}_2)^+$ -Kation und  $[\text{La}(\text{BbimH})_4]^-$ -Anionen in **24**. Die Atome sind als Schwingungsellipsoide der thermischen Auslenkungsparameter mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Auf die Beschriftung der H-Atome wurde der Übersicht halber verzichtet. Symmetrieoperationen:  $i: x, 1-y, 1-z$ .

Abbildung 5-9 zeigt  $(\text{BimH}_2)^+ [\text{La}(\text{BbimH})_4]^-$  (**24**) in der Darstellung der Atome als Schwingungsellipsoide der thermischen Auslenkungsparameter, Abbildung 5-10 einen Ausschnitt aus der Packung der Anionen um ein Benzimidazolium-Kation in der Kristallstruktur von **24**. Eine mögliche Zentrosymmetrie in **24** wird durch die Koordinationsgeometrie der Anionen an die La-Zentren verhindert, da ein quadratisches Antiprisma kein Symmetriezentrum haben kann. Symmetriezentren zwischen den einzelnen komplexen Anionen werden einerseits durch die dort positionierten nicht-zentrosymmetrischen Kationen und andererseits durch die parallele Anordnung der komplexen Anionen zueinander verhindert.



**Abb. 5-10:** Ausschnitt aus der Packung der  $[\text{La}(\text{BbimH})_4]^-$ -Ionen um ein Benzimidazolium-Kation in der Kristallstruktur von  $(\text{BimH}_2)^+ [\text{La}(\text{BbimH})_4]^-$  (**24**) in Polyederdarstellung.

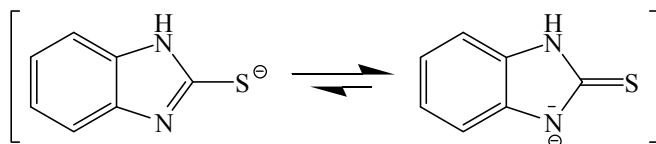
Das Ausbleiben von 2-Mercaptobenzimidazol(at)-Liganden in **24** ist auf den deutlich höheren Hg-Anteil bei der Synthese von **24** im Vergleich zu der von **22** und **23** zurückzuführen (vgl. Kap. 5.3.1). Demzufolge wird die Bildung von  $\alpha$ -HgS und die damit einhergehende in-situ-Synthese der 2,2'-Bisbenzimidazol-Anionen einer Reaktion von 2-Mercaptobenzimidazol mit dem Selten-Erd-Metall bevorzugt. Die in-situ-Synthese verschafft also einen Zugang zu einem Liganden, der schmelzsynthetisch nicht einsetzbar ist, und läuft darüber hinaus Aktivator-gesteuert ab. Über die Stoffmenge des zur Aktivierung der Selten-Erd-Metalle eingesetzten Quecksilbers kann das Stoffmengenverhältnis der Liganden und dadurch die Dimensionalität der Produkte im Sinne von *crystal engineering* kontrolliert werden.

Die Ho-S- und Ho-N-Abstände in  ${}^1_{\infty}[\text{Ho}_2(\text{Mbim})_4(\text{Bbim})]$  (**22**, Tab. 5-5) weisen entsprechend der Lanthanoidenkontraktion 1 - 4 pm größere Werte auf als die vergleichbaren Yb-S- und Yb-N-Abstände in **23**. Auch die Winkel zwischen den Atomen weichen gemäß der Isotypie beider Verbindungen nur geringfügig voneinander ab. Die Ho-S-Abstände in **22** sind um 7 - 17 pm größer als die in  $(\text{THF})_3\text{Ho}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3$ ,<sup>[170]</sup> die Yb-S-Abstände in **23** um 1 - 12 pm größer als die in  $(\text{Py})_4\text{Yb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3$ ,<sup>[170]</sup> beides Pentafluorobenzothiolat-Komplexe. Kurze RE-N-Abstände in **22** und **23** weisen indes auf amidischen Charakter der RE-N-Bindungen hin.<sup>[38,56]</sup> Dies spricht für eine Delokalisierung der negativen Ladung der 2-Mercaptobenzimidazol-Anionen in **22** und **23** mit höherer Aufenthaltswahrscheinlichkeit im aromatischen System gemäß Abbildung 5-11. Ferner können die größeren Koordinationszahlen der Kationen sowie der Anionen ( $\mu_2$ -Brücken, 1,3-Chelate) in **22** und **23** im Vergleich zu  $(\text{THF})_3\text{Ho}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3$  und  $(\text{Py})_4\text{Yb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3$  für die größeren RE-S-Abstände mitverantwortlich sein.

**Tab. 5-5:** Ausgewählte Abstände / pm und Winkel / ° zwischen Atomen von  ${}^1_{\infty}[\text{RE}_2(\text{Mbim})_4(\text{Bbim})]$  (RE = Ho (**22**), Yb (**23**)). Standardabweichungen in Klammern.

Atom 1 - Atom 2	Abstände / pm		Atom 1 - Atom 2 - Atom 3	Bindungswinkel / °	
	Ho ( <b>22</b> )	Yb ( <b>23</b> )		Ho ( <b>22</b> )	Yb ( <b>23</b> )
RE1 - S1	278,6(1)	277,7(2)	S1 - RE1 - S2 <sup>ii</sup>	90,0(1)	89,6(1)
RE1 - S2	289,0(1)	288,0(2)	S2 <sup>ii</sup> - RE1 - S2	84,7(1)	84,4(1)
RE1 - S2 <sup>ii</sup>	283,3(2)	280,8(2)	N1 - RE1 - S1	61,2(2)	61,5(2)
RE1 - N1	237,3(5)	233,8(6)	N1 - RE1 - S2	81,8(1)	82,0(2)
RE1 - N3	238,1(4)	236,1(5)	N1 - RE1 - S2 <sup>ii</sup>	93,3(2)	93,1(2)
RE1 - N5	236,1(5)	232,3(6)	N1 - RE1 - N3	140,4(2)	141,6(2)
RE1 - N6 <sup>i</sup>	238,7(5)	236,4(6)	N1 - RE1 - N6 <sup>i</sup>	136,6(2)	135,9(2)
			N3 - RE1 - S1	158,2(2)	156,9(2)
C - S (Bereich)	172,3(9)	169,4(9)	N3 - RE1 - S2	59,4(2)	60,3(2)
	bis	bis	N3 - RE1 - S2 <sup>ii</sup>	90,6(2)	90,6(2)
	174,4(8)	174,6(9)	N3 - RE1 - N6 <sup>i</sup>	81,5(2)	81,1(2)
			N5 - RE1 - S1	92,2(1)	92,5(2)
C - N (Bereich)	132,9(8)	129,9(8)	N5 - RE1 - S2 <sup>ii</sup>	170,1(2)	171,5(2)
	bis	bis	N5 - RE1 - N1	96,2(2)	95,2(2)
	141,2(8)	141,3(8)	N5 - RE1 - N3	83,8(2)	84,2(2)
			N5 - RE1 - N6 <sup>i</sup>	73,8(2)	74,7(2)
C - C (Bereich)	135,7(14)	135,0(12)	N6 <sup>i</sup> - RE1 - S1	76,8(1)	76,0(1)
	bis	bis	N6 <sup>i</sup> - RE1 - S2	140,9(1)	141,4(1)
	144,0(13)	141,2(9)	N6 <sup>i</sup> - RE1 - S2 <sup>ii</sup>	97,5(2)	97,9(2)

Symmetrieoperationen: i: 1-x, 1-y, -z; ii: 2-x, 1-y, -z.



**Abb. 5-11:** Zwei der möglichen mesomeren Grenzstrukturen eines 2-Mercaptobenzimidazol-Anions. Geringe RE-N- und große RE-S-

Abstände in **22** und **23** deuten auf eine erhöhte Elektronendichte im aromatischen System hin (rechte Struktur).

Die La-N-Abstände in  $(\text{BimH}_2)^+[\text{La}(\text{BbimH})_4]^-$  (**24**, Tab. 5-6) befinden sich mit 258,9(7) bis 268,0(6) pm im Bereich der La-N-Abstände in den Benzotriazolaten  ${}^3[\text{La}(\text{Btz})_3]$  und  ${}^1_\infty[\text{La}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$ .<sup>[55]</sup>

**Tab. 5-6:** Ausgewählte Abstände / pm und Winkel / ° zwischen Atomen von  $(\text{BimH}_2)^+[\text{La}(\text{BbimH})_4]^-$  (**24**). Standardabweichungen in Klammern.

Atom 1 - Atom 2	Abstände / pm	Atom 1 - Atom 2 - Atom 3	Bindungswinkel / °
La1 - N1	258,9(7)	N1 - La1 - N1	75,3(3)
La1 - N4	268,0(6)	N1 - La1 - N4	66,2(2)
La1 - N5	260,7(7)	N1 - La1 - N5	144,0(2)
La1 - N8	261,3(6)	N1 - La1 - N5 <sup>i</sup>	78,3(2)
		N1 - La1 - N8	120,3(2)
C - N (Bereich)	129,5(11) - 142,4(12)	N1 <sup>i</sup> - La1 - N4	75,1(2)
C - C (Bereich)	135,2(16) - 149,8(12)	N1 <sup>i</sup> - La1 - N8	136,9(2)
		N4 - La1 - N4 <sup>i</sup>	130,7(3)
<b>Benzimidazolium-Kation</b>		N5 - La1 - N4	128,8(2)
C32 - N9	130,0(11)	N5 - La1 - N8	67,1(2)
C29 - C30	130,4(15)	N5 <sup>i</sup> - La1 - N4	72,1(2)
C30 - C31	139,2(19)	N5 <sup>i</sup> - La1 - N5	135,0(3)
C31 - C31	144,0(30)	N5 <sup>i</sup> - La1 - N8	78,0(2)
		N8 - La1 - N4	147,3(2)
		N8 - La1 - N8 <sup>i</sup>	77,5(3)
		N8 <sup>i</sup> - La1 - N4	79,0(2)
		N9 - C32 - N9 <sup>i</sup>	112,8(13)
		C29 - C30 - C31	110,9(13)
		C29 <sup>i</sup> - C29 - C30	130,6(8)
		C29 <sup>i</sup> - C29 - N9	110,6(5)
		C30 - C29 - N9	118,7(10)
		C30 - C31 - C31 <sup>i</sup>	117,2(9)

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

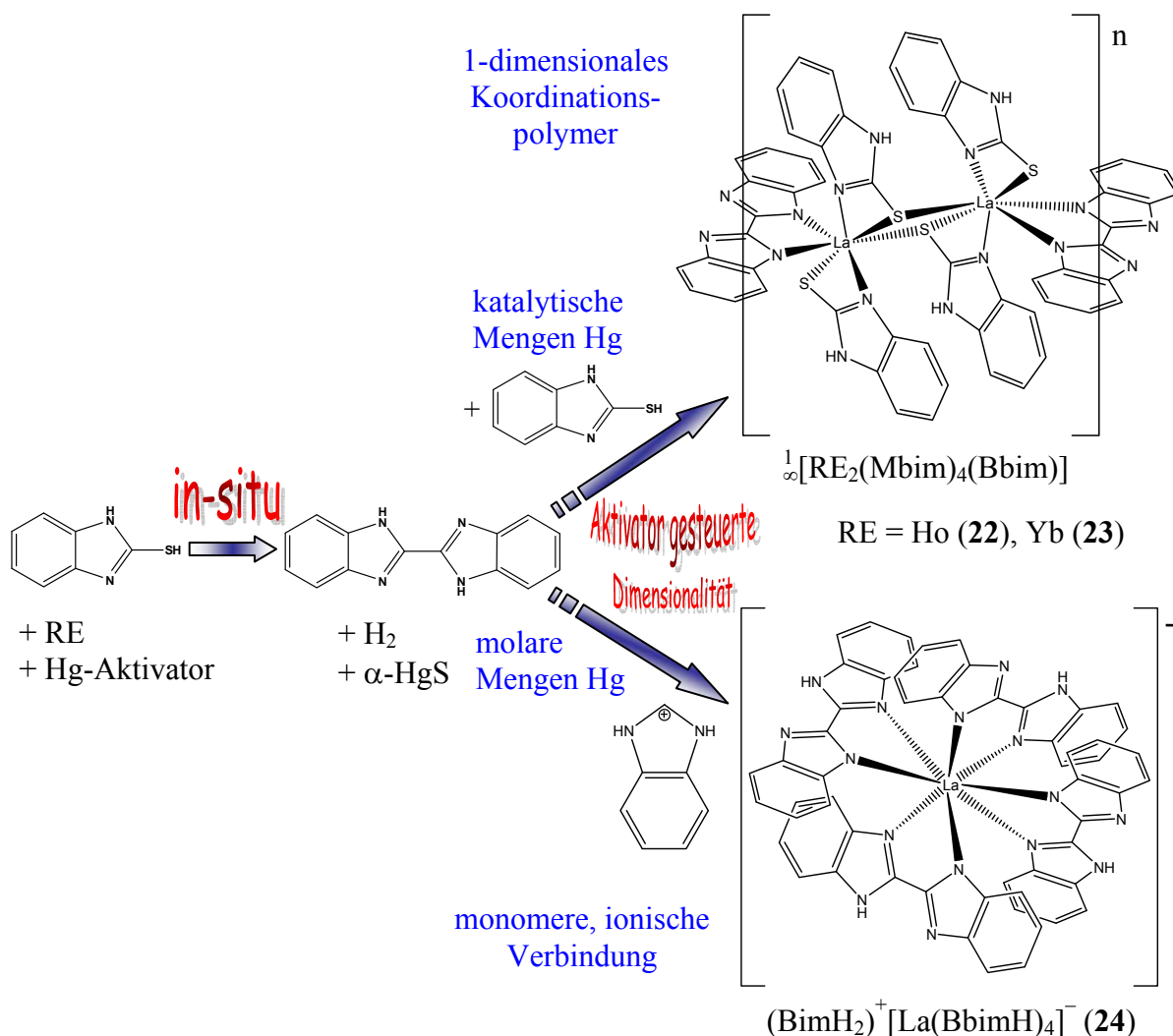
## 5.4 Zusammenfassung und Diskussion

Mit der Synthese und Charakterisierung von  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Me}_4\text{BpzH})_3(\text{Me}_4\text{BpzH}_2)]$  (**21**) wird im Rahmen dieser Dissertation das erste Selten-Erd-Tetramethylbipyrazolat vorgestellt.<sup>[59]</sup> Mit Hilfe einer komplexen Mehrlings-Verfeinerung gelang eine chemisch sinnvolle Strukturaufklärung. Für einen strukturellen Vergleich mit den Selten-Erd-Imidazolaten eignen sich aufgrund der dreiwertigen Valenz der Eu-Atome in **21** vielmehr die Imidazolate der im Periodensystem benachbarten Elemente Sm und Gd als das divalente Eu-MOF  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (**14**).<sup>[35]</sup> Die Topologie des dreidimensionalen Netzwerks in **21** (4,8-Netz) unterscheidet sich deutlich von der in  ${}^3_{\infty}[\text{Sm}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2]\cdot 2\text{ImH}$  (**3**, 3,6-Netz) und  ${}^3_{\infty}[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}]\cdot 0,5\text{ImH}$  (**4**, 3,6-Netz). Diese topologischen Abweichungen sind Ausdruck der Variabilität der Selten-Erd-Kationen in Koordinationszahl und -geometrie. Aufgrund der geringen Beteiligung der Valenzorbitale (f-Niveaus) an der chemischen Bindung spielen im Bereich der RE-Koordinationschemie Packungseffekte eine sehr viel bedeutendere Rolle als in der Übergangsmetall-Koordinationschemie. Ein gezieltes Porendesign bei gleich bleibender Topologie allein durch Austausch chemisch und strukturell ähnlicher Linker wie bei Übergangsmetall-MOFs (z.B. IRMOFs) ist hier demnach nur schwierig zu realisieren. Ein sinnvoller Vergleich des freien Volumens in **21** (7,4 %) mit den Volumina der mit Imidazol besetzten Kanäle in **3** und **4** (21,1 bzw. 24,9 %) kann aufgrund des großen Platzbedarfs der zusätzlichen Methyl-Gruppen in **21** (ca. 31 % des Gesamtvolumens) nicht gezogen werden.

Im zweiten Teil dieses Kapitels konnte mit der Synthese und Charakterisierung von  ${}^1_{\infty}[\text{RE}_2(\text{Mbim})_4(\text{Bbim})]$  (RE = Ho (**22**), Yb (**23**)) und  $(\text{BimH}_2)^+[\text{La}(\text{BbimH})_4]^-$  (**24**) der festkörperchemische Ansatz der Schmelzsynthese erfolgreich von der RE-N- auf die RE-S-Koordinationschemie ausgedehnt werden.<sup>[58]</sup> Dieser bietet einen Zugang zu sauerstoff- und solvensfreien Produkten. Ferner ist durch Einsatz eines multifunktionalen Liganden und dessen gleichzeitige Koordination über Stickstoff und Schwefel ein Brückenschlag zwischen RE-Amid- und RE-Thiolat-Chemie gelungen.

Darüber hinaus konnten mit 2,2'-Bisbenzimidazol-(Di/Mono-)Anionen Liganden in-situ zugänglich gemacht werden, die sonst schmelzsynthetisch nicht zur Reaktion gebracht werden können. Die nah beieinander liegenden Schmelz- und Zersetzungspunkte (395 - 400 °C) des korrespondierenden Amins verhindern einen solvensfreien Zugang. Durch den Einsatz von Quecksilber kann 2,2'-Bisbenzimidazol schon bei 305 °C in-situ aus 2-Mercaptobenzimidazol synthetisiert und zur Reaktion gebracht werden. Die treibende Kraft dieser in-situ-Ligandsynthese ist die hohe chemische Affinität von Hg zu S und die daraus

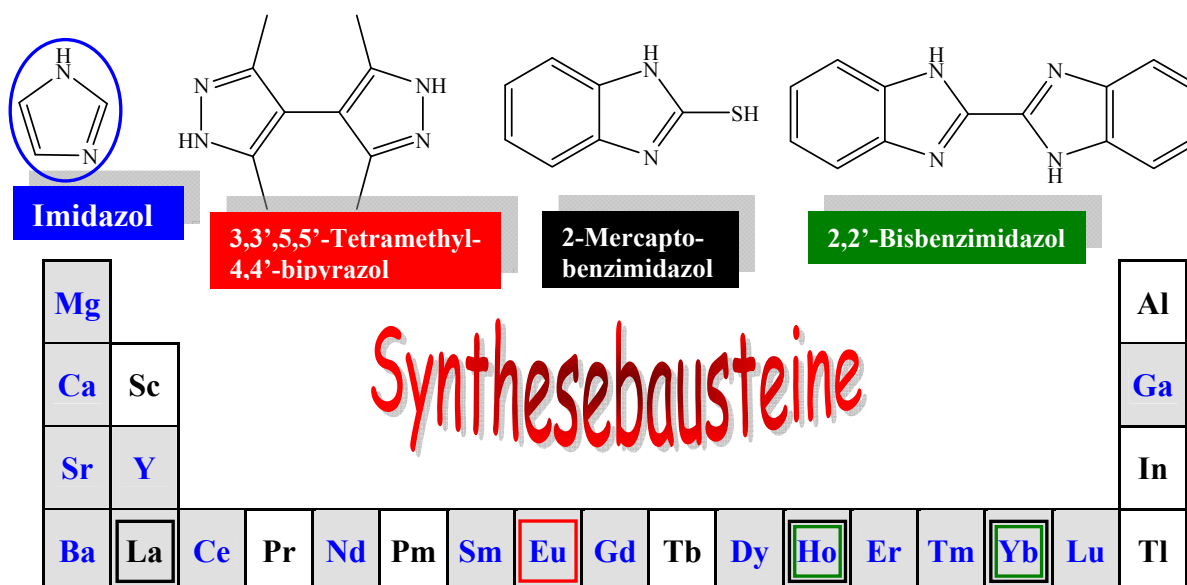
folgende Bildung von  $\alpha$ -HgS. Über die Stoffmenge von Quecksilber kann das Stoffmengenverhältnis der Liganden und dadurch die Dimensionalität der Produkte im Sinne von *crystal engineering* kontrolliert werden (Abb. 5-12).



**Abb. 5-12:** Schema der Aktivator gesteuerten Ligandsynthese. Der Stoffmengenanteil von Quecksilber kontrolliert das Stoffmengenverhältnis zwischen in-situ gebildetem Ligand und 2-Mercaptobenzimidazol und dadurch die Dimensionalität der Produkte. Katalytische Mengen Hg führen zur Bildung eines heteroleptischen Koordinationspolymers. Bei molarem Hg-Anteil wird 2-Mercaptobenzimidazol vollständig zu 2,2'-Bisbenzimidazol umgesetzt. Es resultiert eine monomere, ionische Verbindung.

## D Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation konnten 23 neue anorganisch-organische Hybridverbindungen inklusive einer Mischkristallreihe mit teilweise interessanten materialwissenschaftlichen Eigenschaften synthetisiert und charakterisiert werden. Abbildung D-1 zeigt die hierfür verwendeten Synthesebausteine und ordnet die einzelnen Komponenten farblich zueinander. Ferner werden insbesondere mit Hilfe thermischer Analysen der charakterisierten Produkte weitere Koordinationsverbindungen vorhergesagt.



**Abb. D-1:** Im Rahmen dieser Dissertation verwendete anorganische und organische Synthesebausteine. Mit allen grau unterlegten Elementen wurden anorganisch-organische Hybridverbindungen synthetisiert und charakterisiert. Die Imidazolate aller blau eingefärbten Elemente bilden den Hauptteil dieser Arbeit. Mit den farbig umrandeten Selten-Erd-Elementen konnten zusätzlich Koordinationsverbindungen oder MOFs mit den entsprechend farbig gekennzeichneten organischen Liganden dargestellt werden.

Ein Ziel dieser Arbeit bestand im systematischen Ausbau der Chemie der Selten-Erd-Imidazolate mittels solvensfreier Synthesemethoden ausgehend von Tb- und Pr-Imidazol-MOFs (*Metal-Organic Frameworks*),<sup>[21,34]</sup> die bereits von MÜLLER-BUSCHBAUM et al. entdeckt werden konnten. Strukturelle Tendenzen und Unterschiede innerhalb der Lanthanoidenreihe sollten herausgearbeitet und das materialwissenschaftliche Potential der Verbindungen anhand von Eigenschaftsuntersuchungen getestet werden.

Im Bereich der Selten-Erd(III)-Imidazolate wurden die MOFs  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (RE = Ce (**1**), Nd (**2**)),  ${}^3_{\infty}[\text{Sm}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2]\cdot 2\text{ImH}$  (**3**),  ${}^3_{\infty}[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}]\cdot 0,5\text{ImH}$  (**4**),  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3]$  (RE = Y (**5**), Dy - Tm (**6 - 9**), Yb, Lu (**10**)) sowie  ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3]\cdot\text{ImH}$  (**11**) mit Hilfe

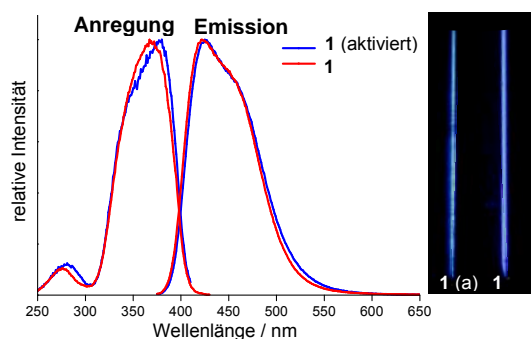


von Schmelzsynthesen synthetisiert und röntgenographisch charakterisiert (ImH = Imidazol, Abb. G-1;  $\text{Im}^-$  = Imidazolat-Anion). Alle Verbindungen weisen Kavitäten auf, die im Falle von **1** bis **4** und **11** mit Imidazol-Molekülen besetzt sind. Darüber hinaus können für die Cerit-erd-Elemente Ce, Nd, Sm und Gd mit Hilfe von DTA/TG-Untersuchungen jeweils Hochtemperatur-Verbindungen mit der Zusammensetzung  $\text{RE}(\text{Im})_3$  postuliert werden.

Entsprechend der Lanthanoidenkontraktion wird eine Abnahme in den RE-N-Atomabständen von den Imidazolaten der frühen hin zu denen der späten Selten-Erd-Elemente beobachtet. Als Folge daraus sinkt die Koordinationszahl der Selten-Erd-Kationen entlang der Lanthanoidenreihe und damit die Anzahl an Neutral-Liganden. Während in  ${}^3_{\infty}[\text{RE}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (RE = Ce (**1**), Pr, Nd (**2**)) allein die Koordinationszahl 7 vorliegt (drei  $\mu_2$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ -verbrückende Imidazolat-Anionen und ein  $\eta^1$ -koordinierender Neutral-Ligand), können in Sm- und Gd-Imidazolat (**3**, **4**) CN 7 und CN 6 nebeneinander gefunden werden. Alle Imidazolate der späten Selten-Erd-Elemente ( ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ ,<sup>[21]</sup> **5** - **11**) weisen ausschließlich anionische Liganden und CN 6 auf. Die meisten Yttererd-Element / Imidazol(at)-Systeme treten mehrphasig auf. Zwei Phasen dieser in einigen Fällen bis zu dreiphasigen Systeme konnten strukturell charakterisiert werden (Isotype von  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  und Isotype von  ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3]\cdot\text{ImH}$  (**11**)). Sie unterscheiden sich durch trigonal-prismatische bzw. oktaedrische  $\text{RE}(\text{Im})_{6/2}$ -Koordinationspolyeder und durch ihre Dichte. Ytterbium bevorzugt als einziges spätes Selten-Erd-Element unter Bedingungen der Schmelzsynthese die Struktur mit oktaedrischer N-Umgebung. Für das System Yb / Imidazol(at) wurde gezeigt, dass eine intermediär gebildete zweiwertige Phase für diese Ausnahmestellung verantwortlich ist. Ferner haben die Umgebungsbedingungen hier einen maßgeblichen Einfluss auf die thermodynamischen Größen. In einer Imidazol-Schmelze bzw. -Atmosphäre reichen selbst 200 °C nicht aus, das kinetische Produkt **11** in das thermodynamische Produkt (trigonal-prismatische N-Koordination) zu überführen. Unter Ausschluss von Imidazol in einer He- oder Ar-Atmosphäre reicht hingegen eine Temperatur von 90 °C zur irreversiblen Bildung der thermodynamisch stabilen Phase mit höherer Dichte.

Gemäß dem Verlauf der Koordinationszahlen entlang der Lanthanoidenreihe ist ein Sprung in der Größe der Kavitäten in den Imidazolaten von den frühen zu den späten Selten-Erd-Elementen (zwischen Gd- und Tb-Imidazolat) zu beobachten. Da Fünfringe (Taille der pentagonalen Bipyramide) nicht als Raumteiler dienen können, weisen die Imidazolate der frühen Selten-Erd-Elemente durchgängig größere Kavitäten auf. Infolgedessen nimmt tendenziell die Stoffmenge der Intercalation pro Formeleinheit ab. Eine Ausnahme bildet  ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3]\cdot\text{ImH}$  (**11**). DTA/TG- und röntgenographische in-situ-Untersuchungen zeigen, dass

die Intercalationen von  ${}^3\infty[\text{RE}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (RE = Ce (**1**), Nd (**2**)) unter Erhalt der Struktur entfernt werden können. Eine Berechnung des resultierenden freien Volumens ergibt 26,7 bzw. 26,1 %. Durch Sorptions-Untersuchungen konnte für die aktivierten MOFs



**Abb. D-2:** Anregungs- und Emissionsspektren (links) und Lumineszenz (rechts) von **1** und dem aktivierten MOF  ${}^3\infty[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$ .

${}^3\infty[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$  als Vertreter der Ceriterd-Imidazolate und  ${}^3\infty[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  als entsprechendes Pendant der Yttererd-Imidazolate Mikroporosität nachgewiesen werden. Dieses Sorptionsverhalten ist im Falle der Cer-Verbindung sogar selektiv. Das MOF nimmt etwa das vierfache Volumen  $\text{CO}_2$  pro Gramm im Vergleich zu Wasserstoff auf. Während diese ersten Sorptions-Untersuchungen allerdings andeuten, dass die Speicherkapazitäten wohl deutlich

unterhalb von Materialien wie MOF-5, MIL-53 oder MIL-101 liegen,<sup>[1-3]</sup> ist das eigentliche Potential von  ${}^3\infty[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]$  (**1**) und  ${}^3\infty[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  im Bereich möglicher Sensormaterialien zu sehen. Wie für **1** im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden konnte, vereinen sich in diesem MOF Porosität und intercalationsabhängige Lumineszenz im blauen Spektralbereich (Abb. D-2). Mit der Abhängigkeit sowohl des Emissionsmaximums (solvochromatischer *Shift*) als auch der Emissionsintensität von der Intercalation bietet **1** gleich zwei Parameter, die mit einfachen Photonen-zähltechniken detektierbar sind. Ferner zeigt die mit Imidazol beladene Verbindung  ${}^3\infty[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  eine für Phosphore mit 100 % Leuchtzentren und insbesondere für MOFs außergewöhnlich hohe Quantenausbeute von  $\text{QE} = 50\%$ , die des aktivierten MOFs liegt bei  $\text{QE} = 29\%$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$ ).

Alle Imidazolate der frühen Selten-Erd-Elemente können thermisch induziert durch Abgabe intercalierten und koordinierenden Imidazols in Phasen mit der Zusammensetzung  $\text{RE}(\text{Im})_3$  überführt werden. Diese homoleptischen Verbindungen weisen wie alle Imidazolate der späten Selten-Erd-Elemente  ${}^3\infty[\text{RE}(\text{Im})_3]$  (RE = Y (**5**), Dy - Tm (**6 - 9**), Yb, Lu (**10**)) sehr hohe Zersetzungspunkte auf und gehören zu den stabilsten Koordinationspolymeren überhaupt. Die Spitze der thermischen Beständigkeit bildet  ${}^3\infty[\text{Yb}(\text{Im})_3]$  mit einem Zersetzungspunkt von  $660^\circ\text{C}$ .

Über die dreiwertigen Selten-Erd-Imidazolate hinaus werden im Rahmen dieser Arbeit mit  ${}^2\infty[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**13**) und  ${}^3\infty[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ <sup>[35]</sup> (**14**) die ersten divalenten Selten-Erd-Imidazolate vorgestellt. Dabei handelt es sich bei **13** um ein zweidimensionales Koordinationspolymer, welches thermisch unter Abgabe von Imidazol in das dreidimensionale MOF **14** über-

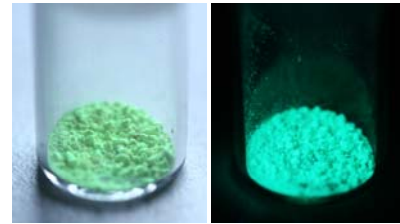
führt werden kann. Im Gegensatz zu den trivalenten Verbindungen weist **14** keine Kavitäten auf. Eine erhöhte Koordinationszahl der Imidazolat-Anionen (CN 3) sowie erstaunlich kurze intramolekulare  $\pi$ -Stacking-Abstände machen dieses thermisch ausdauerfähige (535 °C) Koordinationspolymer strukturell außergewöhnlich. Ferner zeigt **14** bei Anregung mit ultraviolettem oder blauem Licht intensives Lumineszenzverhalten bei einem Emissionsmaximum von  $\lambda_{\text{max}} = 508$  nm und einer für dreidimensionale Koordinationspolymere außerordentlich hohen Quantenausbeute von 57 % ( $\lambda_{\text{exc.}} = 450$  nm).

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit bestand darin, die innerhalb der RE-N-Koordinationschemie erfolgreiche Synthesestrategie der Oxidation eines unedlen Metalls in einer sich selbst verzehrenden Ligand-Schmelze auf Elemente der zweiten und dritten Hauptgruppe zu übertragen. Mit dem Bor-Gruppen-Element Gallium wurden ausgehend von einer Ligand- sowie Metallschmelze erstmals Verbindungen mit reiner Imidazol(at)-Koordination erhalten. Das MOF  $\overset{3}{\infty}[\text{Ga}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})]^{[36]}$  (**12**) weist wie die Selten-Erd(III)-Imidazolate Kavitäten auf. Bezüglich des freien Volumens reiht sich **12** mit 8,5 % hinter den RE-Verbindungen ein (ca. 9,4 - 26,7 %). Neben **12** konnte eine Verbindung mit der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $\text{Ga}(\text{Im})_3$  gefunden werden. Beide Verbindungen sind mikroporös. Während **12** geringe Gasvolumina aufzunehmen vermag, zeigt „ $\text{Ga}(\text{Im})_3$ “ in der Ar-Sorptions-Isothermen bei einem relativen Druck von  $p/p_0 \sim 0,35$  einen *gate*-Effekt und nimmt ein Ar-Gas-Volumen auf, welches sich in der Größenordnung des Probenbehälter-Fassungsvermögens von festem Argon befindet. Daraus kann vorsichtig gedeutet werden, dass Ar-Gas bei 77 K unter Verwendung des Adsorbens „ $\text{Ga}(\text{Im})_3$ “ bei weniger als dem halben Sättigungsdruck ( $p_0 \sim 0,6$  bar (77 K)) resublimiert werden kann. Trotz zweimaliger Reproduktion der Isothermen muss dieses Ergebnis in Kombination mit der Strukturaufklärung von „ $\text{Ga}(\text{Im})_3$ “ weiter verifiziert werden.

Durch Übertragung der Synthesestrategie auf die Elemente der zweiten Hauptgruppe werden im Rahmen dieser Dissertation die ersten Koordinationspolymere mit reiner Erdalkali-Imidazol(at)-Koordination vorgestellt. Die ein- und zweidimensionalen Koordinationspolymere  $\overset{1}{\infty}[\text{Mg}(\text{Im})_2(\text{ImH})_3]$  (**15**),  $\overset{2}{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**16**),  $\overset{2}{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**17**) und  $\overset{1}{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**19**) wurden strukturell charakterisiert. Sie adaptieren bekannte Festkörperstrukturen. Durch thermisch induzierte Abgabe von Imidazol wird **17** in das homoleptische MOF  $\overset{3}{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$  (**18**) überführt, welches strukturell charakterisiert werden konnte und isotyp zu  $\overset{3}{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (**14**) ist. Für Mg und Ca können mittels thermischer Analyse Hochtemperaturverbindungen mit entsprechender Zusammensetzung ( $\text{AE}(\text{Im})_2$ ) postuliert und für Ba anhand von EDX- und Elementaranalyse auch belegt werden. Mit Ausnahme von „ $\text{Mg}(\text{Im})_2$ “ zeigen die Verbindungen mit der Zusammensetzung  $\text{AE}(\text{Im})_2$  bemerkenswert hohe thermische Stabi-

litäten und reihen sich mit ihren Zersetzungstemperaturen in die thermisch stabilsten Koordinationsverbindungen ein. Die Spitze bildet **18** mit einem Zersetzungspunkt von 555 °C.

Die Isotypie von  ${}^3_{}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$  (**18**) und dem lumineszenten MOF  ${}^3_{}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$  (**14**) bildet die Grundlage für die Bildung der Mischkristallreihe  ${}^3_{}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$  [35] (**20**) ( $x = 0,01 - 0,5$ ) mit interessanten Lumineszenzeigenschaften. Durch Vororganisation der Metalle in flüssigem Ammoniak und schmelzsynthetischer Umsetzung mit Imidazol können Mischkristalle gewünschter Zusammensetzung erhalten werden. Diese dreidimensionalen Sr/Eu-Imidazolat-Gerüste zeigen  $\text{Eu}^{2+}$ -basierte  $d-f$ -Emission im grünen Spektralbereich (Abb. D-3). Mit zunehmender Eu-Konzentration wird eine Rotverschiebung der Emissionsmaxima und Farbpunkte beobachtet, sodass über einen Wellenlängenbereich von ( $\lambda_{\text{max}} = 495 - 508 \text{ nm}$ ) die Emission über das Sr/Eu-Verhältnis fein einstellbar ist. Mit Quantenausbeuten von bis zu  $\text{QE} = 78 \%$  (**20**,  $x = 0,05$ ) überbieten die Mischkristalle  ${}^3_{}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$  (**20**, **14**) ( $x = 0,01 - 1,0$ ) die üblicherweise auf  $f-f$ -Übergängen basierende Lumineszenz anderer MOFs wie GWMOF-6 ( $\text{QE} = 39 \%$ ) deutlich.<sup>[9]</sup> Vielmehr sind solch hohe Quantenausbeuten mit klassischen anorganischen Leuchtstoffen vergleichbar.<sup>[95]</sup> Ferner zeigen die Mischkristalle eine unerwartet geringe Empfindlichkeit bezüglich der Konzentrationslöschung. Selbst die reine Eu-Verbindung **14** weist eine relative Quantenausbeute von  $\text{QE} = 49 \%$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$ ) auf, bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$  sogar  $\text{QE} = 57 \%$ . Die generelle Breitbandanregbarkeit der Mischkristalle erlaubt eine Anregung über den gesamten Bereich der industriell verwendeten Anregungsquellen bis hin zu einer blauen Primär-LED. Dieses und weitere Leistungsmerkmale wie hohe Quantenausbeuten, Feineinstellbarkeit der Emission, thermische Stabilität und für  $d-f$ -Übergänge geringe Halbwertsbreiten könnten die vorgestellten Materialien als Leuchtstoffe für (pc)-LEDs interessant machen.



**Abb. D-3:** Lumineszenz der Mischkristalle  ${}^3_{}[\text{Sr}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}(\text{Im})_2]$  (**20**).

Diese Ergebnisse könnten den Grundstein für eine neue Klasse lumineszenter Materialien auf Basis der Erdalkali-Imidazolate darstellen und wurden im Rahmen dieser Arbeit als Patent gesichert.<sup>[35]</sup> Mit den Verbindungen „ $\text{Mg}(\text{Im})_2$ “, „ $\text{Ca}(\text{Im})_2$ “ und „ $\text{Ba}(\text{Im})_2$ “ bieten sich drei weitere Wirtsgitter für  $\text{Eu}^{2+}$ -Dotierungen an. Auch Mischkristallreihen innerhalb der Erdalkali-Imidazolate mit zusätzlicher Dotierung wie bei den Oxonitridosilicat-Phosphoren  $\text{Sr}_{0,98-x}\text{Ba}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu} 2\%$  oder  $\text{Sr}_{0,98-x}\text{Ca}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu} 2\%$  ( $x = 0 - 0,98$ ) sind denkbar.<sup>[138]</sup>

Nach ausführlicher Variation der Kationen bei gleich bleibendem Liganden (Imidazol) war die Einführung eines ausgedehnten Linkers ein weiteres Ziel dieser Arbeit. Unter diesem

Aspekt kann mit der trivalenten Eu-Verbindung  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Me}_4\text{BpzH})_3(\text{Me}_4\text{BpzH}_2)]^{[59]}$  (**21**) das erste Selten-Erd-Tetramethylbipyrazolat vorgestellt werden ( $\text{Me}_4\text{BpzH}_2 = 3,3',5,5'$ -Tetramethyl-4,4'-bipyrazol, Abb. G-1). Dieses MOF weist wie die Selten-Erd(III)-Imidazolate und  ${}^3[\text{Ga}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})]$  (**12**) trotz der Raum einnehmenden Methyl-Gruppen Kavitäten auf und unterscheidet sich strukturell deutlich von diesen. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass ein gezieltes Porendesign bei gleich bleibender Topologie allein durch Austausch chemisch und strukturell ähnlicher Linker wie bei Übergangsmetall-MOFs (z.B. IRMOFs) in der RE-N-Koordinationschemie aufgrund der Variabilität der Selten-Erd-Kationen in Koordinationszahl und -geometrie schwieriger zu realisieren ist. Zugleich eröffnet diese CN-Flexibilität aber ungewöhnliche Netzwerk-Topologien wie in diesem Fall ein 4,8-Netz. Umsetzungen von RE-Metallen mit 2,2'-Bipyrazol müssen zeigen, ob die Topologie ohne die Methyl-Gruppen der Liganden übertragbar ist. In diesem Fall wären freie Volumina von bis zu 40 % möglich.

Im letzten Teil der vorliegenden Dissertation konnte mit der Synthese und Charakterisierung von  ${}^1_{\infty}[\text{RE}_2(\text{Mbim})_4(\text{Bbim})]$  (RE = Ho (**22**), Yb (**23**)) und  $(\text{BimH}_2)^+[\text{La}(\text{BbimH})_4]^-$  (**24**) der festkörperchemische Ansatz der Schmelzsynthese erfolgreich von der RE-N- auf die RE-S-Koordinationschemie ausgedehnt werden ( $\text{Mbim}^- = 2$ -Mercaptobenzimidazolat-Anion,  $\text{Bbim}^{2-} = 2,2'$ -Bisbenzimidazolat-Dianion).<sup>[58]</sup> Dieser Zugang zu sauerstoff- und solvensfreien Produkten könnte die RE-S-Koordinationschemie bereichern. Die gleichzeitige Koordination von 2-Mercaptobenzimidazol über Stickstoff und Schwefel vereint RE-Amid- und RE-Thiolat-Chemie. Die große Vielfalt solcher multifunktionalen aromatischen Liganden könnte die Möglichkeit eröffnen, eine RE-N-S-Koordinationschemie auf Basis der solvensfreien Schmelzsynthese aufzubauen.

Darüber hinaus konnten mit Hilfe einer in-situ-Ligandsynthese 2,2'-Bisbenzimidazolat-(Di/Mono-)Anionen erstmals für die RE-N-Koordinationschemie zugänglich gemacht werden. Durch Einsatz von Quecksilber wird 2,2'-Bisbenzimidazol in-situ aus 2-Mercaptobenzimidazol synthetisiert und zur Reaktion gebracht. Die treibende Kraft dieser in-situ-Synthese ist die hohe chemische Affinität von Hg zu S und die daraus resultierende Bildung von  $\alpha$ -HgS. Über die Stoffmenge von Quecksilber kann das Stoffmengenverhältnis der Liganden und dadurch die Dimensionalität der Produkte im Sinne von *crystal engineering* kontrolliert werden. Katalytische Mengen Hg führen zur Bildung heteroleptischer Koordinationspolymere (**22**, **23**). Bei hohem Hg-Anteil wird 2-Mercaptobenzimidazol vollständig zu 2,2'-Bisbenzimidazol umgesetzt. Es resultiert die homoleptische Verbindung **24**.

## E Anhang

### 1 Lage- und Auslenkungsparameter sowie Abstände und Winkel zwischen Atomen von ${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$ (**1**)

**Tab. 1-1:** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von **1**. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Ce1	0,488878(8)	0,797168(13)	0,226355(9)	0,01928(5)
Ce2	0,242199(8)	0,644697(13)	0,290758(8)	0,01887(5)
Ce3	0,752501(8)	0,557283(12)	0,207636(8)	0,01810(5)
Ce4	0,723124(8)	0,699509(13)	0,496385(8)	0,01933(5)
N1	0,41844(14)	0,9284(2)	0,24424(15)	0,0240(6)
N2	0,35863(15)	1,0576(2)	0,23592(17)	0,0278(7)
N3	0,43886(14)	0,7332(2)	0,30159(15)	0,0248(6)
N4	0,35452(15)	0,6821(2)	0,32161(15)	0,0261(6)
N5	0,54594(14)	0,9496(2)	0,21677(15)	0,0255(6)
N6	0,63424(15)	1,0308(2)	0,25231(16)	0,0284(7)
N7	0,57177(13)	0,7200(2)	0,19084(15)	0,0237(6)
N8	0,64436(14)	0,6223(2)	0,17823(15)	0,0252(6)
N9	0,57035(15)	0,8153(2)	0,32661(15)	0,0287(7)
N10	0,63559(14)	0,7771(3)	0,41715(15)	0,0283(6)
N11	0,42607(14)	0,8315(2)	0,11963(15)	0,0256(6)
N12	0,33431(14)	0,8358(2)	0,04939(15)	0,0268(6)
N13	0,44834(15)	0,6244(2)	0,18773(17)	0,0295(7)
N14	0,39823(18)	0,4896(3)	0,1730(2)	0,0389(8)
N15	0,27266(14)	0,4721(2)	0,27287(15)	0,0246(6)
N16	0,26839(15)	0,3200(2)	0,23992(14)	0,0233(6)
N17	0,23718(16)	0,6420(2)	0,17769(15)	0,0281(6)
N18	0,24200(16)	0,6889(2)	0,08678(15)	0,0275(6)
N19	0,27914(15)	0,5742(2)	0,39439(15)	0,0265(6)
N20	0,27859(15)	0,4728(2)	0,46921(15)	0,0276(6)
N21	0,18245(16)	0,7347(2)	0,35398(15)	0,0288(6)
N22	0,14871(19)	0,7408(3)	0,43245(18)	0,0367(8)
N23	0,74029(14)	0,3833(2)	0,23530(14)	0,0236(6)
N24	0,72600(15)	0,2277(2)	0,25260(15)	0,0247(6)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
N25	0,73761(15)	0,5602(2)	0,31401(15)	0,0252(6)
N26	0,72280(16)	0,6135(2)	0,39942(14)	0,0279(6)
N27	0,78131(15)	0,9604(2)	0,39267(14)	0,0242(6)
N28	0,77075(14)	0,8443(2)	0,45633(15)	0,0261(6)
N29	0,78960(16)	0,6525(2)	0,12831(16)	0,0280(6)
N30	0,84763(19)	0,6660(3)	0,0697(2)	0,0388(8)
N31	0,62609(16)	0,6785(3)	0,53111(16)	0,0325(7)
N32	0,56021(18)	0,6697(3)	0,5812(2)	0,0377(8)
N33	0,4314(3)	0,8709(3)	0,5098(3)	0,0572(13)
N34	0,5038(2)	0,8585(3)	0,4685(3)	0,0576(13)
N35	0,4905(2)	0,3322(3)	0,3223(2)	0,0431(9)
N36	0,51168(19)	0,3323(3)	0,2368(2)	0,0427(9)
N37	0,5219(2)	0,2981(3)	0,1173(2)	0,0463(10)
N38	0,5784(2)	0,3163(4)	0,0584(2)	0,0504(10)
N39	0,88390(19)	0,3558(3)	0,47820(18)	0,0380(8)
N40	0,84173(19)	0,4400(3)	0,39707(18)	0,0402(9)
C1	0,37626(18)	0,9843(3)	0,20795(19)	0,0277(7)
C2	0,42869(17)	0,9686(3)	0,30002(19)	0,0281(7)
C3	0,39260(18)	1,0477(3)	0,2950(2)	0,0291(8)
C4	0,37828(17)	0,7351(3)	0,28682(19)	0,0267(7)
C5	0,45533(18)	0,6732(3)	0,35093(18)	0,0286(7)
C6	0,40482(18)	0,6429(3)	0,36314(18)	0,0291(8)
C7	0,60636(17)	0,9482(3)	0,23077(18)	0,0258(7)
C8	0,53360(17)	1,0416(3)	0,2310(2)	0,0305(8)
C9	0,58655(19)	1,0905(3)	0,2526(2)	0,0323(8)
C10	0,61418(17)	0,6536(3)	0,21485(18)	0,0259(7)
C11	0,57521(18)	0,7314(3)	0,13355(19)	0,0298(8)
C12	0,61952(18)	0,6728(3)	0,12607(19)	0,0278(7)
C13	0,60446(17)	0,7483(3)	0,36177(19)	0,0300(8)
C14	0,58086(17)	0,8956(3)	0,36266(19)	0,0293(8)
C15	0,61981(18)	0,8719(3)	0,41686(18)	0,0296(8)
C16	0,37246(18)	0,7890(3)	0,09532(19)	0,0278(7)
C17	0,42209(17)	0,9134(3)	0,08552(18)	0,0265(7)
C18	0,36649(18)	0,9158(3)	0,04334(18)	0,0290(8)
C19	0,4113(2)	0,5691(3)	0,2058(2)	0,0359(9)
C20	0,4594(2)	0,5757(3)	0,1408(2)	0,0338(8)
C21	0,4286(2)	0,4927(3)	0,1311(2)	0,0384(10)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
C22	0,23766(17)	0,3995(2)	0,24505(16)	0,0230(7)
C23	0,33037(18)	0,4366(3)	0,28721(18)	0,0275(7)
C24	0,32778(17)	0,3443(3)	0,26718(19)	0,0265(7)
C25	0,24984(19)	0,7117(3)	0,14404(19)	0,0279(7)
C26	0,2199(2)	0,5673(3)	0,13768(19)	0,0307(8)
C27	0,22337(19)	0,5959(3)	0,08307(18)	0,0291(8)
C28	0,27308(19)	0,4847(3)	0,41101(18)	0,0277(7)
C29	0,2894(2)	0,6241(3)	0,4469(2)	0,0373(10)
C30	0,2890(2)	0,5635(3)	0,49183(19)	0,0340(9)
C31	0,1506(2)	0,6913(3)	0,3841(2)	0,0346(9)
C32	0,2028(2)	0,8170(3)	0,3859(2)	0,0324(8)
C33	0,1827(2)	0,8212(3)	0,4347(2)	0,0367(9)
C34	0,76425(18)	0,3020(3)	0,26198(18)	0,0248(7)
C35	0,68100(17)	0,3583(3)	0,20632(18)	0,0250(7)
C36	0,67272(17)	0,2640(3)	0,21646(18)	0,0264(7)
C37	0,75266(18)	0,6232(3)	0,35948(18)	0,0264(7)
C38	0,69249(17)	0,5057(3)	0,32665(17)	0,0256(7)
C39	0,68391(19)	0,5390(3)	0,37758(18)	0,0285(7)
C40	0,75429(17)	0,8783(3)	0,39998(17)	0,0251(7)
C41	0,81896(18)	0,9792(3)	0,44981(18)	0,0281(7)
C42	0,81223(18)	0,9098(3)	0,48835(18)	0,0279(7)
C43	0,8108(2)	0,6098(3)	0,0891(2)	0,0352(9)
C44	0,8146(2)	0,7429(3)	0,1340(2)	0,0338(8)
C45	0,8502(2)	0,7512(3)	0,0983(2)	0,0403(10)
C46	0,6128(2)	0,7053(3)	0,5796(2)	0,0340(9)
C47	0,5779(2)	0,6233(4)	0,4999(2)	0,0475(12)
C48	0,5373(2)	0,6177(4)	0,5309(3)	0,0484(12)
C49	0,4441(3)	0,8464(4)	0,4605(4)	0,0615(17)
C50	0,4849(3)	0,8989(4)	0,5498(3)	0,0547(14)
C51	0,5300(3)	0,8921(4)	0,5246(3)	0,0552(14)
C52	0,4870(2)	0,2846(3)	0,2732(3)	0,0424(10)
C53	0,5189(2)	0,4157(4)	0,3163(2)	0,0429(10)
C54	0,5328(2)	0,4162(4)	0,2644(2)	0,0421(10)
C55	0,5513(2)	0,3597(4)	0,0943(2)	0,0461(11)
C56	0,5312(3)	0,2120(4)	0,0947(3)	0,0475(12)
C57	0,5661(2)	0,2216(4)	0,0580(3)	0,0481(12)
C58	0,8331(2)	0,3760(3)	0,4356(2)	0,0393(9)



<b>Atom</b>	<b><i>x</i></b>	<b><i>y</i></b>	<b><i>z</i></b>	<b><i>U<sub>eq</sub></i></b>
C59	0,9267(2)	0,4119(3)	0,4653(2)	0,0369(9)
C60	0,9015(2)	0,4643(3)	0,4157(2)	0,0394(10)
H1	0,360(2)	0,970(3)	0,166(2)	0,029(12)
H2	0,456(2)	0,944(4)	0,335(3)	0,034(13)
H3	0,389(2)	1,096(4)	0,325(2)	0,035(13)
H4	0,357(3)	0,767(4)	0,254(3)	0,043(15)
H5	0,495(3)	0,656(4)	0,372(3)	0,050(16)
H6	0,400(2)	0,603(4)	0,394(2)	0,033(13)
H7	0,629(3)	0,891(4)	0,227(3)	0,043(15)
H8	0,494(2)	1,060(3)	0,227(2)	0,028(12)
H9	0,591(2)	1,158(3)	0,261(2)	0,027(12)
H10	0,626(2)	0,636(4)	0,254(3)	0,036(13)
H11	0,548(2)	0,773(3)	0,109(2)	0,025(11)
H12	0,633(2)	0,670(4)	0,089(2)	0,034(13)
H13	0,608(3)	0,685(4)	0,347(3)	0,051(17)
H14	0,375(3)	0,441(4)	0,180(3)	0,052(17)
H15	0,635(2)	0,913(4)	0,449(3)	0,039(14)
H16	0,362(3)	0,736(5)	0,110(3)	0,044(15)
H17	0,456(2)	0,958(4)	0,094(2)	0,033(13)
H18	0,348(3)	0,964(5)	0,013(3)	0,057(18)
H19	0,392(3)	0,581(4)	0,237(3)	0,051(17)
H20	0,490(3)	0,603(5)	0,121(4)	0,08(2)
H21	0,427(3)	0,443(4)	0,103(3)	0,048(16)
H22	0,135(3)	0,718(5)	0,461(4)	0,07(2)
H23	0,365(2)	0,472(3)	0,310(2)	0,023(11)
H24	0,359(2)	0,304(4)	0,270(2)	0,033(13)
H25	0,263(2)	0,773(4)	0,162(2)	0,032(12)
H26	0,211(3)	0,509(4)	0,151(3)	0,040(14)
H27	0,215(2)	0,564(4)	0,048(3)	0,033(13)
H28	0,261(3)	0,431(5)	0,384(3)	0,057(18)
H29	0,303(3)	0,696(4)	0,451(3)	0,049(16)
H30	0,871(3)	0,648(5)	0,046(3)	0,07(2)
H31	0,132(2)	0,636(4)	0,374(3)	0,036(14)
H32	0,545(3)	0,678(4)	0,606(3)	0,039(15)
H33	0,193(2)	0,870(4)	0,464(3)	0,036(13)
H35	0,654(2)	0,402(4)	0,186(2)	0,031(12)
H37	0,780(2)	0,669(4)	0,362(2)	0,028(12)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
H39	0,656(2)	0,517(3)	0,398(2)	0,029(12)
H41	0,844(3)	1,035(4)	0,458(3)	0,042(14)
H42	0,832(2)	0,906(4)	0,533(2)	0,034(13)
H43	0,806(3)	0,542(4)	0,080(3)	0,050(16)
H44	0,805(3)	0,788(5)	0,161(3)	0,06(2)
H45	0,874(3)	0,802(4)	0,095(3)	0,038(14)
H46	0,639(3)	0,747(4)	0,613(3)	0,046(15)
H47	0,576(3)	0,587(5)	0,464(3)	0,058(18)
H48	0,503(3)	0,588(5)	0,525(3)	0,059(18)
H14A	0,565(3)	0,956(4)	0,346(3)	0,042(15)
H22A	0,195(2)	0,403(3)	0,228(2)	0,019(10)
H30A	0,294(3)	0,577(4)	0,533(3)	0,040(14)
H32A	0,228(3)	0,859(4)	0,372(3)	0,050(16)
H34A	0,805(3)	0,299(4)	0,286(3)	0,039(14)
H36A	0,638(3)	0,226(4)	0,203(2)	0,038(14)
H38A	0,673(2)	0,448(4)	0,300(2)	0,033(13)
H40A	0,727(2)	0,845(4)	0,368(2)	0,033(13)

Es gilt:  $U_{eq} = 1/3 \cdot (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .

**Tab. 1-2:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von **1**. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ce1	0,01692(9)	0,01954(9)	0,02095(10)	-0,00017(6)	0,00510(7)	0,00104(6)
Ce2	0,02232(9)	0,01645(8)	0,01888(9)	0,00045(6)	0,00780(7)	-0,00109(6)
Ce3	0,01950(9)	0,01622(8)	0,01897(9)	-0,00023(6)	0,00644(7)	0,00121(6)
Ce4	0,02112(9)	0,02125(9)	0,01547(9)	0,00069(6)	0,00532(7)	0,00035(6)
N1	0,0224(14)	0,0226(13)	0,0286(16)	0,0007(12)	0,0102(12)	0,0014(11)
N2	0,0259(15)	0,0226(14)	0,0361(18)	0,0024(12)	0,0110(13)	0,0056(11)
N3	0,0196(13)	0,0275(14)	0,0277(16)	0,0021(12)	0,0077(11)	-0,0002(11)
N4	0,0275(15)	0,0248(14)	0,0269(16)	-0,0002(12)	0,0097(12)	-0,0019(12)
N5	0,0204(14)	0,0262(14)	0,0292(16)	-0,0005(12)	0,0068(12)	-0,0024(11)
N6	0,0245(15)	0,0254(14)	0,0350(18)	-0,0036(13)	0,0086(13)	-0,0029(12)
N7	0,0189(13)	0,0228(13)	0,0298(16)	-0,0014(12)	0,0080(11)	0,0001(11)
N8	0,0223(14)	0,0255(14)	0,0288(16)	-0,0016(12)	0,0092(12)	0,0024(11)
N9	0,0242(15)	0,0342(16)	0,0251(16)	0,0059(13)	0,0033(12)	-0,0010(12)
N10	0,0236(14)	0,0369(16)	0,0232(15)	0,0065(13)	0,0051(12)	0,0034(13)
N11	0,0227(14)	0,0271(14)	0,0243(15)	-0,0011(12)	0,0030(12)	-0,0006(11)
N12	0,0221(14)	0,0295(15)	0,0241(15)	0,0008(12)	0,0000(12)	-0,0009(12)
N13	0,0282(16)	0,0248(14)	0,0364(18)	-0,0013(13)	0,0112(13)	0,0000(12)
N14	0,0349(18)	0,0270(16)	0,054(2)	-0,0069(16)	0,0117(17)	-0,0074(14)
N15	0,0290(15)	0,0211(13)	0,0254(15)	0,0011(11)	0,0108(12)	0,0008(11)
N16	0,0304(15)	0,0176(12)	0,0237(15)	-0,0010(11)	0,0108(12)	0,0002(11)
N17	0,0369(17)	0,0268(15)	0,0230(15)	0,0035(12)	0,0129(13)	0,0017(13)
N18	0,0328(16)	0,0304(15)	0,0210(15)	0,0026(12)	0,0107(13)	-0,0018(13)
N19	0,0345(16)	0,0223(13)	0,0233(15)	0,0039(12)	0,0096(13)	-0,0005(12)
N20	0,0319(16)	0,0269(14)	0,0244(16)	0,0044(12)	0,0094(13)	0,0000(12)
N21	0,0348(17)	0,0281(15)	0,0263(16)	0,0011(13)	0,0135(13)	0,0023(13)
N22	0,047(2)	0,0371(18)	0,0322(19)	0,0003(15)	0,0218(17)	0,0063(16)
N23	0,0301(15)	0,0173(12)	0,0249(15)	-0,0007(11)	0,0104(12)	0,0001(11)
N24	0,0303(15)	0,0196(13)	0,0249(15)	0,0029(11)	0,0098(12)	0,0022(11)
N25	0,0305(15)	0,0229(14)	0,0233(15)	-0,0003(11)	0,0097(12)	0,0037(11)
N26	0,0369(17)	0,0285(15)	0,0182(14)	-0,0007(12)	0,0080(12)	0,0034(13)
N27	0,0306(15)	0,0214(13)	0,0215(15)	0,0021(11)	0,0094(12)	0,0020(11)
N28	0,0248(14)	0,0301(15)	0,0243(15)	0,0052(12)	0,0090(12)	-0,0011(12)
N29	0,0324(16)	0,0275(15)	0,0271(16)	-0,0011(12)	0,0136(13)	-0,0006(12)
N30	0,042(2)	0,0389(19)	0,045(2)	0,0053(17)	0,0277(18)	-0,0007(16)
N31	0,0299(16)	0,0420(18)	0,0255(17)	0,0049(14)	0,0081(13)	0,0033(14)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
N32	0,038(2)	0,043(2)	0,041(2)	0,0041(17)	0,0256(17)	0,0045(16)
N33	0,068(3)	0,050(2)	0,075(4)	-0,007(2)	0,054(3)	-0,004(2)
N34	0,068(3)	0,043(2)	0,084(4)	0,002(2)	0,055(3)	0,004(2)
N35	0,044(2)	0,049(2)	0,046(2)	0,0003(19)	0,0267(19)	0,0026(18)
N36	0,041(2)	0,050(2)	0,042(2)	0,0019(18)	0,0192(17)	0,0065(18)
N37	0,043(2)	0,054(2)	0,046(2)	-0,0071(19)	0,0192(19)	0,0010(18)
N38	0,047(2)	0,060(3)	0,046(3)	0,000(2)	0,017(2)	-0,010(2)
N39	0,047(2)	0,0397(19)	0,0302(18)	0,0028(15)	0,0170(16)	0,0081(16)
N40	0,043(2)	0,042(2)	0,0307(19)	-0,0006(15)	0,0046(16)	0,0137(16)
C1	0,0287(17)	0,0248(16)	0,031(2)	0,0055(14)	0,0117(15)	-0,0006(13)
C2	0,0212(16)	0,0316(18)	0,0288(19)	-0,0002(15)	0,0037(14)	0,0030(14)
C3	0,0299(18)	0,0264(17)	0,032(2)	-0,0045(15)	0,0115(15)	0,0014(14)
C4	0,0258(17)	0,0241(16)	0,0294(19)	0,0029(14)	0,0074(14)	0,0016(13)
C5	0,0258(17)	0,0305(18)	0,0260(18)	0,0032(15)	0,0025(14)	0,0001(14)
C6	0,0320(19)	0,0310(18)	0,0242(18)	0,0038(15)	0,0086(15)	-0,0045(15)
C7	0,0259(17)	0,0253(16)	0,0280(19)	0,0001(14)	0,0109(14)	-0,0010(13)
C8	0,0189(16)	0,0272(17)	0,043(2)	0,0028(16)	0,0065(15)	0,0005(13)
C9	0,0306(19)	0,0226(17)	0,044(2)	-0,0005(16)	0,0123(17)	-0,0028(14)
C10	0,0261(17)	0,0262(16)	0,0244(18)	0,0000(14)	0,0063(14)	0,0011(13)
C11	0,0276(18)	0,0274(17)	0,034(2)	0,0058(15)	0,0093(15)	0,0083(14)
C12	0,0277(17)	0,0273(17)	0,0295(19)	-0,0003(15)	0,0102(15)	0,0055(14)
C13	0,0283(18)	0,0301(18)	0,030(2)	0,0028(15)	0,0064(15)	-0,0033(15)
C14	0,0252(17)	0,0331(19)	0,0283(19)	0,0047(15)	0,0063(14)	0,0052(14)
C15	0,0257(17)	0,041(2)	0,0209(18)	-0,0018(15)	0,0054(14)	0,0006(15)
C16	0,0274(18)	0,0250(16)	0,0287(19)	0,0046(14)	0,0048(15)	-0,0012(14)
C17	0,0245(16)	0,0283(17)	0,0269(18)	-0,0006(14)	0,0081(14)	-0,0039(13)
C18	0,0299(18)	0,0331(18)	0,0219(17)	0,0041(15)	0,0047(14)	-0,0015(15)
C19	0,033(2)	0,0277(18)	0,048(3)	-0,0053(18)	0,0141(19)	-0,0027(15)
C20	0,034(2)	0,0307(19)	0,036(2)	-0,0046(16)	0,0091(17)	-0,0015(16)
C21	0,038(2)	0,032(2)	0,043(2)	-0,0114(18)	0,0079(18)	-0,0026(17)
C22	0,0271(17)	0,0201(15)	0,0215(16)	-0,0013(12)	0,0069(13)	0,0021(12)
C23	0,0269(17)	0,0253(16)	0,0275(19)	-0,0013(14)	0,0041(14)	-0,0021(13)
C24	0,0267(17)	0,0215(15)	0,0317(19)	-0,0028(14)	0,0096(14)	0,0024(13)
C25	0,0320(19)	0,0234(16)	0,030(2)	-0,0010(14)	0,0125(15)	-0,0003(14)
C26	0,044(2)	0,0243(16)	0,0262(19)	0,0030(14)	0,0147(16)	-0,0043(15)
C27	0,036(2)	0,0312(18)	0,0216(18)	-0,0010(15)	0,0106(15)	0,0005(15)
C28	0,0356(19)	0,0243(16)	0,0218(17)	-0,0010(14)	0,0065(14)	-0,0006(14)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
C29	0,058(3)	0,0211(17)	0,029(2)	0,0025(15)	0,0074(19)	0,0032(17)
C30	0,048(2)	0,0300(18)	0,0219(19)	0,0032(15)	0,0078(17)	0,0050(17)
C31	0,045(2)	0,0310(19)	0,033(2)	-0,0020(16)	0,0201(19)	0,0000(17)
C32	0,037(2)	0,0272(17)	0,033(2)	0,0009(16)	0,0118(17)	0,0038(16)
C33	0,052(3)	0,0324(19)	0,029(2)	-0,0051(17)	0,0170(19)	0,0045(18)
C34	0,0275(17)	0,0233(16)	0,0245(18)	0,0015(13)	0,0091(14)	0,0010(13)
C35	0,0252(16)	0,0216(15)	0,0290(19)	0,0031(13)	0,0094(14)	0,0046(13)
C36	0,0281(17)	0,0215(15)	0,0310(19)	0,0014(14)	0,0108(15)	-0,0038(13)
C37	0,0306(18)	0,0216(15)	0,0267(18)	0,0004(13)	0,0084(14)	0,0010(14)
C38	0,0275(17)	0,0258(16)	0,0230(17)	0,0008(13)	0,0072(13)	0,0018(13)
C39	0,0348(19)	0,0296(17)	0,0232(18)	0,0037(14)	0,0120(15)	0,0049(15)
C40	0,0263(16)	0,0299(17)	0,0185(16)	0,0019(13)	0,0059(13)	0,0013(14)
C41	0,0328(18)	0,0268(17)	0,0259(18)	-0,0002(14)	0,0105(15)	-0,0045(14)
C42	0,0289(18)	0,0317(18)	0,0224(18)	0,0031(14)	0,0067(14)	-0,0013(14)
C43	0,037(2)	0,0272(18)	0,048(3)	0,0037(17)	0,0232(19)	0,0009(16)
C44	0,044(2)	0,0273(18)	0,034(2)	0,0035(16)	0,0169(18)	-0,0001(16)
C45	0,045(2)	0,033(2)	0,046(3)	0,0062(19)	0,020(2)	-0,0079(18)
C46	0,032(2)	0,042(2)	0,031(2)	0,0048(17)	0,0138(17)	0,0026(16)
C47	0,039(2)	0,069(3)	0,036(2)	-0,013(2)	0,013(2)	-0,011(2)
C48	0,031(2)	0,063(3)	0,055(3)	-0,001(3)	0,019(2)	-0,005(2)
C49	0,072(4)	0,049(3)	0,085(5)	-0,018(3)	0,054(4)	-0,013(3)
C50	0,070(4)	0,044(3)	0,061(4)	0,007(2)	0,036(3)	0,005(3)
C51	0,052(3)	0,049(3)	0,074(4)	0,016(3)	0,034(3)	0,012(2)
C52	0,045(3)	0,039(2)	0,051(3)	0,000(2)	0,027(2)	0,0000(19)
C53	0,037(2)	0,048(3)	0,044(3)	-0,005(2)	0,0119(19)	-0,0029(19)
C54	0,042(2)	0,041(2)	0,041(3)	0,007(2)	0,010(2)	-0,0036(19)
C55	0,043(3)	0,050(3)	0,042(3)	-0,004(2)	0,008(2)	0,000(2)
C56	0,050(3)	0,046(3)	0,049(3)	-0,011(2)	0,019(2)	-0,011(2)
C57	0,041(2)	0,061(3)	0,047(3)	-0,017(2)	0,020(2)	-0,008(2)
C58	0,040(2)	0,042(2)	0,036(2)	-0,0043(19)	0,0134(19)	0,0031(18)
C59	0,036(2)	0,043(2)	0,033(2)	-0,0074(18)	0,0123(17)	0,0006(18)
C60	0,054(3)	0,033(2)	0,035(2)	-0,0038(17)	0,019(2)	-0,0015(19)

**Tab. 1-3:** Ausgewählte Abstände / pm und Winkel / ° zwischen Atomen von  ${}^3_{\infty}[\text{Ce}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (**1**). Standardabweichungen in Klammern.

Atom 1 - 2	Abstand / pm	Atome 1 - 2 - 3	Winkel / °	Atome 1 - 2 - 3	Winkel / °
Ce2 - N2 <sup>i</sup>	254,7(3)	N2 <sup>i</sup> - Ce2 - N15	77,8(1)	N16 <sup>ii</sup> - Ce2 - N21	71,1(1)
Ce2 - N4	254,4(3)	N2 <sup>i</sup> - Ce2 - N16 <sup>ii</sup>	112,9(1)	N17 - Ce2 - N21	134,9(1)
Ce2 - N15	259,2(3)	N2 <sup>i</sup> - Ce2 - N17	89,4(1)	N18 <sup>vi</sup> - Ce4 - N26	166,2(1)
Ce2 - N16 <sup>ii</sup>	255,3(3)	N2 <sup>i</sup> - Ce2 - N21	76,4(1)	N18 <sup>vi</sup> - Ce4 - N28	80,7(1)
Ce2 - N17	261,9(3)	N4 - Ce2 - N15	86,1(1)	N18 <sup>vi</sup> - Ce4 - N31	76,1(1)
Ce2 - N19	252,1(3)	N4 - Ce2 - N16 <sup>ii</sup>	83,4(1)	N19 - Ce2 - N15	76,1(1)
Ce2 - N21	264,1(3)	N4 - Ce2 - N17	91,0 (1)	N19 - Ce2 - N16 <sup>ii</sup>	128,7(1)
Ce2 <sup>i</sup> - N16	255,3(3)	N4 - Ce2 - N21	114,3(1)	N19 - Ce2 - N17	150,2(1)
Ce2 <sup>ii</sup> - N2	254,7(3)	N4 - Ce2 - N2 <sup>i</sup>	163,2(1)	N19 - Ce2 - N21	74,3(1)
Ce3 - N8	256,4(3)	N6 - Ce3 - N25	94,1(1)	N19 - Ce2 - N2 <sup>i</sup>	93,9(1)
Ce3 - N6 <sup>iii</sup>	254,0(3)	N6 <sup>ii</sup> - Ce3 - N29	79,1(1)	N19 - Ce2 - N4	77,7(1)
Ce3 - N23	256,2(3)	N6 <sup>iii</sup> - Ce3 - N23	87,1(1)	N20 <sup>v</sup> - Ce4 - N12 <sup>vi</sup>	76,9(1)
Ce3 - N24 <sup>iv</sup>	255,9(3)	N6 <sup>iii</sup> - Ce3 - N24 <sup>iv</sup>	86,3(1)	N20 <sup>v</sup> - Ce4 - N18 <sup>vi</sup>	109,4(1)
Ce3 - N25	262,1(3)	N6 <sup>iii</sup> - Ce3 - N27 <sup>iii</sup>	104,5(1)	N20 <sup>v</sup> - Ce4 - N26	80,8(1)
Ce3 - N27 <sup>iii</sup>	262,2(3)	N6 <sup>iii</sup> - Ce3 - N8	166,7(1)	N20 <sup>v</sup> - Ce4 - N28	153,7(1)
Ce3 - N29	263,9(3)	N8 - Ce3 - N25	81,3(1)	N20 <sup>v</sup> - Ce4 - N31	72,5(1)
Ce3 <sup>iii</sup> - N24	255,9(3)	N8 - Ce3 - N27 <sup>iii</sup>	86,6(1)	N23 - Ce3 - N25	73,6(1)
Ce3 <sup>iv</sup> - N6	254,0(3)	N8 - Ce3 - N29	97,7(1)	N23 - Ce3 - N8	103,4(1)
Ce3 <sup>iv</sup> - N27	262,2(3)	N10 - Ce4 - N12 <sup>vi</sup>	154,8(1)	N23 - Ce3 - N27 <sup>iii</sup>	73,0(1)
Ce4 - N10	254,6(3)	N10 - Ce4 - N18 <sup>vi</sup>	104,0(1)	N23 - Ce3 - N29	138,2(1)
Ce4 - N12 <sup>vi</sup>	255,4(3)	N10 - Ce4 - N20 <sup>v</sup>	123,3(1)	N24 - Ce3 - N25	72,9(1)
Ce4 - N18 <sup>vi</sup>	256,3(3)	N10 - Ce4 - N26	76,6(1)	N24 <sup>iv</sup> - Ce3 - N8	80,4(1)
Ce4 - N20 <sup>v</sup>	255,1(3)	N10 - Ce4 - N28	74,8(1)	N24 <sup>iv</sup> - Ce2 - N23	145,2(1)
Ce4 - N26	257,2(3)	N10 - Ce4 - N31	72,8(1)	N24 <sup>iv</sup> - Ce3 - N27 <sup>iii</sup>	141,6(1)
Ce4 - N28	262,0(3)	N12 <sup>vi</sup> - Ce4 - N18 <sup>vi</sup>	79,8(1)	N24 <sup>iv</sup> - Ce3 - N29	73,4(1)
Ce4 - N31	263,8(4)	N12 <sup>vi</sup> - Ce4 - N26	94,0(1)	N25 - Ce2 - N27 <sup>iii</sup>	140,5(1)
Ce4 <sup>v</sup> - N20	255,1(3)	N12 <sup>vi</sup> - Ce4 - N28	81,3(1)	N25 - Ce3 - N29	146,0(1)
Ce4 <sup>vii</sup> - N12	255,4(3)	N12 <sup>vi</sup> - Ce4 - N31	131,5(1)	N26 - Ce4 - N28	86,2(1)
Ce4 <sup>vii</sup> - N18	256,3(3)	N15 - Ce2 - N17	75,7(1)	N26 - Ce4 - N31	116,6(1)
		N15 - Ce2 - N21	138,9(1)	N27 <sup>iii</sup> - Ce3 - N29	72,7(1)
		N16 <sup>ii</sup> - Ce2 - N15	149,5(1)	N28 - Ce4 - N31	133,8(1)
		N16 <sup>ii</sup> - Ce2 - N17	76,0(1)		

Symmetrieoperationen: i: 0,5-x, -0,5+y, 0,5-z; ii: 0,5-x, 0,5+y, 0,5-z; iii: 1,5-x, -0,5+y, 0,5-z; iv: 1,5-x, 0,5+y, 0,5-z; v: 1-x, 1-y, 1-z; vi: 0,5+x, 1,5-y, 0,5+z; vii: -0,5+x, 1,5-y, -0,5+z.

## 2 Lage- und Auslenkungsparameter, Abstände und Winkel zwischen Atomen sowie Pulverdiffraktometrie von $\infty[\text{Nd}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$ (**2**)

**Tab. 2-1:** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ )  
der Atome von **2**. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Nd1	0,49034(3)	0,79607(5)	0,22666(3)	0,01479(16)
Nd2	0,24335(4)	0,63583(5)	0,29047(3)	0,01779(17)
Nd3	0,75230(3)	0,56105(4)	0,20745(3)	0,01224(15)
Nd4	0,72538(3)	0,70378(5)	0,49663(3)	0,01758(16)
N1	0,4221(6)	0,9305(8)	0,2430(5)	0,032(3)
N2	0,3570(5)	1,0493(8)	0,2391(5)	0,025(3)
N3	0,4383(5)	0,7308(7)	0,2976(5)	0,024(3)
N4	0,3543(5)	0,6757(7)	0,3173(5)	0,021(2)
N5	0,5487(5)	0,9452(8)	0,2195(5)	0,026(3)
N6	0,6379(6)	1,0271(9)	0,2508(6)	0,039(3)
N7	0,5733(5)	0,7232(7)	0,1913(4)	0,021(2)
N8	0,6472(5)	0,6286(8)	0,1778(5)	0,025(3)
N9	0,5694(5)	0,8030(8)	0,3268(5)	0,029(3)
N10	0,6387(5)	0,7717(8)	0,4150(5)	0,026(3)
N11	0,4262(5)	0,8267(7)	0,1217(5)	0,023(3)
N12	0,3334(6)	0,8305(8)	0,0506(5)	0,029(3)
N13	0,4541(5)	0,6222(8)	0,1877(5)	0,026(3)
N14	0,4018(7)	0,4873(10)	0,1681(6)	0,049(4)
N15	0,2744(5)	0,4638(8)	0,2729(5)	0,025(3)
N16	0,2714(5)	0,3104(8)	0,2400(5)	0,025(3)
N17	0,2385(5)	0,6357(7)	0,1783(4)	0,020(2)
N18	0,2422(5)	0,6857(7)	0,0859(4)	0,017(2)
N19	0,2840(5)	0,5671(8)	0,3940(5)	0,026(3)
N20	0,2774(5)	0,4674(7)	0,4677(5)	0,023(3)
N21	0,1843(6)	0,7205(9)	0,3543(5)	0,038(3)
N22	0,1470(9)	0,7378(12)	0,4300(8)	0,082(6)
N23	0,7348(5)	0,3887(7)	0,2331(4)	0,019(2)
N24	0,7252(5)	0,2328(8)	0,2568(5)	0,027(3)
N25	0,7427(5)	0,5660(8)	0,3144(5)	0,026(3)
N26	0,7333(6)	0,6147(9)	0,4051(6)	0,040(3)
N27	0,7834(5)	0,9635(7)	0,3926(4)	0,018(2)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
N28	0,7718(5)	0,8508(7)	0,4570(5)	0,023(3)
N29	0,7918(6)	0,6495(9)	0,1279(6)	0,039(3)
N30	0,8428(7)	0,6663(9)	0,0663(6)	0,050(4)
N31	0,6284(6)	0,6845(8)	0,5292(5)	0,033(3)
N32	0,5615(7)	0,6716(10)	0,5802(6)	0,054(4)
N33	0,4288(9)	0,8724(13)	0,5070(8)	0,078(5)
N34	0,5050(10)	0,8553(13)	0,4674(9)	0,093(6)
N35	0,4934(8)	0,3287(11)	0,3256(7)	0,067(5)
N36	0,5162(8)	0,3226(12)	0,2383(8)	0,077(5)
N37	0,52605(16)	0,2975(2)	0,12023(16)	0,181(12)
N38	0,57439(18)	0,3131(3)	0,04880(17)	0,229(16)
N39	0,88392(19)	0,3593(3)	0,4785(2)	0,075(5)
N40	0,84401(17)	0,4476(3)	0,39670(17)	0,095(6)
C1	0,37706(14)	0,9777(2)	0,20979(14)	0,022(3)
C2	0,42872(14)	0,96556(19)	0,30069(13)	0,050(5)
C3	0,39154(15)	1,0448(2)	0,29435(16)	0,048(4)
C4	0,37775(12)	0,73072(17)	0,28373(11)	0,026(3)
C5	0,45555(11)	0,67056(17)	0,34918(10)	0,026(3)
C6	0,40534(12)	0,63735(18)	0,36149(11)	0,029(3)
C7	0,60780(14)	0,9467(2)	0,23261(14)	0,032(3)
C8	0,53431(15)	1,0381(2)	0,23310(15)	0,074(6)
C9	0,58757(16)	1,0891(2)	0,25552(16)	0,088(7)
C10	0,61482(12)	0,65490(18)	0,21438(11)	0,022(3)
C11	0,57718(13)	0,7377(2)	0,13415(12)	0,028(3)
C12	0,62176(14)	0,6788(2)	0,12604(12)	0,032(3)
C13	0,60698(12)	0,74384(17)	0,36008(10)	0,047(4)
C14	0,57892(13)	0,89053(18)	0,36331(12)	0,045(4)
C15	0,61851(13)	0,8663(2)	0,41744(13)	0,044(4)
C16	0,37266(13)	0,7829(2)	0,09596(13)	0,022(3)
C17	0,42204(14)	0,9103(2)	0,08590(14)	0,025(3)
C18	0,36783(15)	0,9095(3)	0,04441(15)	0,032(3)
C19	0,41490(12)	0,56596(17)	0,20608(11)	0,043(4)
C20	0,46371(12)	0,57421(19)	0,14029(11)	0,034(4)
C21	0,43247(13)	0,4905(2)	0,13014(12)	0,045(4)
C22	0,23961(16)	0,3915(3)	0,24554(17)	0,024(3)
C23	0,33288(14)	0,4313(2)	0,28722(14)	0,023(3)
C24	0,32945(15)	0,3379(2)	0,26603(16)	0,025(3)

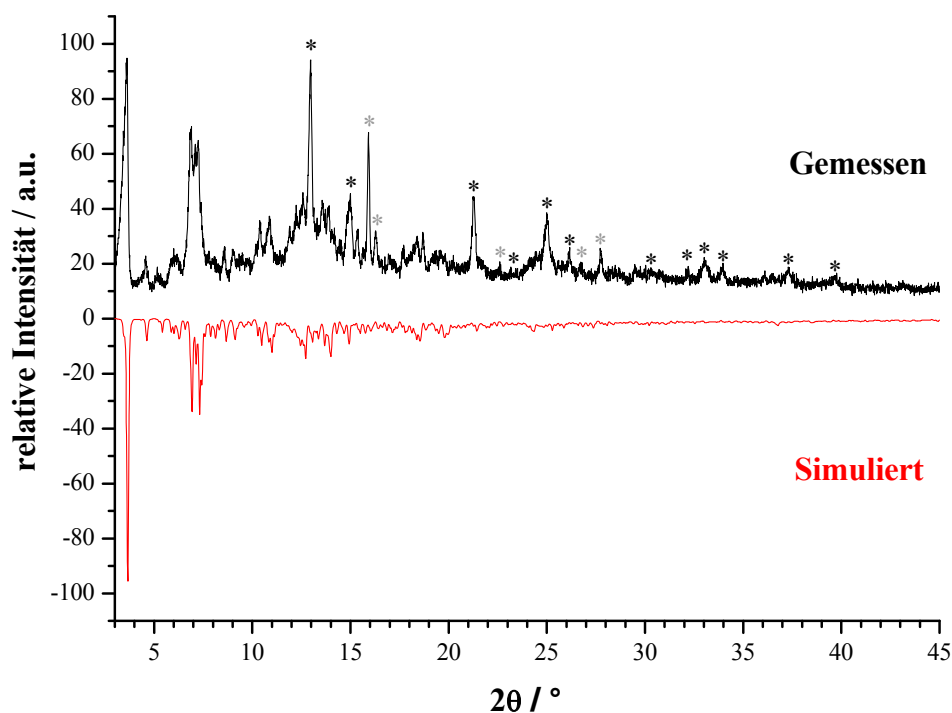


Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
C25	0,24915(14)	0,7069(2)	0,14355(14)	0,026(3)
C26	0,22295(15)	0,5617(3)	0,13825(15)	0,039(4)
C27	0,22683(15)	0,5896(3)	0,08360(15)	0,032(3)
C28	0,27234(17)	0,4796(3)	0,41019(16)	0,028(3)
C29	0,29358(16)	0,6203(3)	0,44571(15)	0,060(5)
C30	0,29273(18)	0,5578(3)	0,49056(17)	0,048(4)
C31	0,15019(19)	0,6834(3)	0,38125(18)	0,074(6)
C32	0,20467(18)	0,8089(3)	0,38598(17)	0,049(4)
C33	0,18225(19)	0,8150(3)	0,43228(19)	0,047(4)
C34	0,76370(18)	0,3057(3)	0,26015(18)	0,038(4)
C35	0,68170(16)	0,3603(2)	0,20621(15)	0,059(5)
C36	0,67343(17)	0,2644(2)	0,21680(17)	0,067(6)
C37	0,75217(14)	0,6282(2)	0,35851(13)	0,020(3)
C38	0,69440(13)	0,5089(2)	0,32658(13)	0,063(5)
C39	0,68532(13)	0,5390(2)	0,37869(12)	0,064(6)
C40	0,75317(15)	0,8826(2)	0,39985(15)	0,025(3)
C41	0,81959(18)	0,9824(3)	0,44828(18)	0,032(3)
C42	0,81270(17)	0,9128(3)	0,48764(17)	0,036(4)
C43	0,81148(19)	0,6103(3)	0,08976(18)	0,050(5)
C44	0,81298(18)	0,7479(3)	0,13300(18)	0,071(6)
C45	0,8487(2)	0,7524(3)	0,09603(19)	0,073(6)
C46	0,61360(16)	0,7072(3)	0,57851(14)	0,057(5)
C47	0,58041(14)	0,6252(2)	0,49942(12)	0,059(5)
C48	0,53841(15)	0,6203(2)	0,52937(13)	0,059(5)
C49	0,44152(14)	0,8448(2)	0,45662(13)	0,107(9)
C50	0,48338(17)	0,8969(3)	0,55036(16)	0,085(7)
C51	0,53011(15)	0,8892(3)	0,52429(15)	0,111(9)
C52	0,49147(15)	0,2813(2)	0,27547(15)	0,075(6)
C53	0,51985(13)	0,41589(18)	0,31515(12)	0,088(7)
C54	0,53519(13)	0,41345(18)	0,26380(12)	0,066(6)
C55	0,55533(16)	0,3632(2)	0,09238(15)	0,40(4)
C56	0,52702(18)	0,2067(3)	0,09387(19)	0,187(16)
C57	0,55690(19)	0,2164(3)	0,04973(19)	0,24(2)
C58	0,83324(18)	0,3800(3)	0,43472(18)	0,090(7)
C59	0,9297(2)	0,4147(3)	0,4673(2)	0,112(9)
C60	0,90387(19)	0,4703(3)	0,41618(19)	0,093(8)

Es gilt:  $U_{eq} = 1/3 \cdot (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .

**Tab. 2-2:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von **2**. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Nd1	0,0117(4)	0,0165(3)	0,0173(3)	-0,0012(3)	0,0060(3)	0,0009(3)
Nd2	0,0214(5)	0,0155(3)	0,0175(3)	0,0006(3)	0,0075(3)	-0,0021(3)
Nd3	0,0154(4)	0,0102(3)	0,0137(3)	-0,0002(3)	0,0084(3)	0,0020(3)
Nd4	0,0231(5)	0,0196(3)	0,0106(3)	0,0003(3)	0,0059(3)	0,0003(3)



**Abb. 2-1:** Pulverdiffraktogramm der Bulk-Substanz aus der Umsetzung von  $3[\text{Nd}(\text{Im})_3(\text{ImH})] \cdot \text{ImH}$  (**2**) (oben) im Vergleich zum aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm von **2** (unten) (Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 70,93 \text{ pm}$ ). Die schwarzen Sterne weisen auf die Anwesenheit von  $\text{Nd}_2\text{H}_5$  als weitere Hauptphase hin, die grauen auf eine zusätzliche unidentifizierte Nebenphase.

**Tab. 2-3:** Ausgewählte Abstände / pm und Winkel / ° zwischen Atomen von  ${}^3_{\infty}[\text{Nd}(\text{Im})_3(\text{ImH})]\cdot\text{ImH}$  (2). Standardabweichungen in Klammern.

Atom 1 - 2	Abstand / pm	Atome 1 - 2 - 3	Winkel / °	Atome 1 - 2 - 3	Winkel / °
Nd2 - N2 <sup>i</sup>	253,3(12)	N2 <sup>i</sup> - Nd2 - N15	77,8(4)	N16 <sup>ii</sup> - Nd2 - N21	70,9(4)
Nd2 - N4	252,5(11)	N2 <sup>i</sup> - Nd2 - N16 <sup>ii</sup>	110,4(4)	N17 - Nd2 - N21	135,5(4)
Nd2 - N15	258,8(11)	N2 <sup>i</sup> - Nd2 - N17	88,3(3)	N18 <sup>vi</sup> - Nd4 - N26	165,0(4)
Nd2 - N16 <sup>ii</sup>	254,5(11)	N2 <sup>i</sup> - Nd2 - N21	76,9(4)	N18 <sup>vi</sup> - Nd4 - N28	80,5(3)
Nd2 - N17	259,9(10)	N4 - Nd2 - N2 <sup>i</sup>	163,9(3)	N18 <sup>vi</sup> - Nd4 - N31	75,6(3)
Nd2 - N19	251,5(11)	N4 - Nd2 - N15	86,1(3)	N19 - Nd2 - N15	75,8(3)
Nd2 - N21	260,5(12)	N4 - Nd2 - N16 <sup>ii</sup>	84,1(3)	N19 - Nd2 - N16 <sup>ii</sup>	128,3(3)
Nd2 <sup>i</sup> - N16	254,5(11)	N4 - Nd2 - N17	88,8(3)	N19 - Nd2 - N17	149,9(3)
Nd2 <sup>ii</sup> - N2	253,3(12)	N4 - Nd2 - N21	115,6(4)	N19 - Nd2 - N21	74,2(4)
Nd3 - N6 <sup>iii</sup>	248,7(14)	N6 - Nd3 - N25	90,2(4)	N19 - Nd2 - N2 <sup>i</sup>	97,2(4)
Nd3 - N8	251,3(12)	N6 <sup>ii</sup> - Nd3 - N29	80,3(4)	N19 - Nd2 - N4	77,8(3)
Nd3 - N23	255,3(10)	N6 <sup>iii</sup> - Nd3 - N8	167,6(4)	N20 <sup>v</sup> - Nd4 - N12 <sup>vi</sup>	76,9(4)
Nd3 - N24 <sup>iv</sup>	255,1(11)	N6 <sup>iii</sup> - Nd3 - N23	86,8(4)	N20 <sup>v</sup> - Nd4 - N18 <sup>vi</sup>	108,5(3)
Nd3 - N25	258,7(10)	N6 <sup>iii</sup> - Nd3 - N24 <sup>iv</sup>	88,2(4)	N20 <sup>v</sup> - Nd4 - N26	80,2(4)
Nd3 - N27 <sup>iii</sup>	262,4(10)	N6 <sup>iii</sup> - Nd3 - N27 <sup>iii</sup>	105,1(4)	N20 <sup>v</sup> - Nd4 - N28	155,5(4)
Nd3 - N29	262,8(12)	N8 - Nd3 - N25	84,0(4)	N20 <sup>v</sup> - Nd4 - N31	72,3(4)
Nd3 <sup>iii</sup> - N24	255,1(11)	N8 - Nd3 - N27 <sup>iii</sup>	86,1(3)	N23 - Nd3 - N8	102,2(4)
Nd3 <sup>iv</sup> - N27	262,4(10)	N8 - Nd3 - N29	98,4(4)	N23 - Nd3 - N25	74,3(3)
Nd3 <sup>iv</sup> - N6	248,7(14)	N10 - Nd4 - N12 <sup>vi</sup>	155,9(4)	N23 - Nd3 - N27 <sup>iii</sup>	71,8(3)
Nd4 - N10	250,8(12)	N10 - Nd4 - N18 <sup>vi</sup>	106,5(3)	N23 - Nd3 - N29	136,8(3)
Nd4 - N12 <sup>vi</sup>	249,3(13)	N10 - Nd4 - N20 <sup>v</sup>	120,9(4)	N24 - Nd3 - N25	74,1(3)
Nd4 - N18 <sup>vi</sup>	253,8(9)	N10 - Nd4 - N26	77,9(4)	N24 <sup>iv</sup> - Nd3 - N8	79,6(4)
Nd4 - N20 <sup>v</sup>	255,0(10)	N10 - Nd4 - N28	75,7(4)	N24 <sup>iv</sup> - Nd2 - N23	147,9(3)
Nd4 - N26	253,8(12)	N10 - Nd4 - N31	72,3(4)	N24 <sup>iv</sup> - Nd3 - N27 <sup>iii</sup>	139,8(3)
Nd4 - N28	262,5(11)	N12 <sup>vi</sup> - Nd4 - N18 <sup>vi</sup>	79,6(3)	N24 <sup>iv</sup> - Nd3 - N29	73,0(4)
Nd4 - N31	260,5(12)	N12 <sup>vi</sup> - Nd4 - N26	90,8(4)	N25 - Nd2 - N27 <sup>iii</sup>	141,7(3)
Nd4 <sup>v</sup> - N20	255,0(10)	N12 <sup>vi</sup> - Nd4 - N28	82,6(4)	N25 - Nd3 - N29	145,9(4)
Nd4 <sup>vii</sup> - N12	249,3(13)	N12 <sup>vi</sup> - Nd4 - N31	131,3(4)	N26 - Nd4 - N28	86,8(4)
Nd4 <sup>vii</sup> - N18	253,8(9)	N15 - Nd2 - N17	76,5(3)	N26 - Nd4 - N31	119,3(4)
		N15 - Nd2 - N21	137,6(4)	N27 <sup>iii</sup> - Nd3 - N29	72,2(4)
		N16 <sup>ii</sup> - Nd2 - N15	150,8(3)	N28 - Nd4 - N31	132,1(4)
		N16 <sup>ii</sup> - Nd2 - N17	75,8(3)		

Symmetrieoperationen: i: 0,5-x, -0,5+y, 0,5-z; ii: 0,5-x, 0,5+y, 0,5-z; iii: 1,5-x, -0,5+y, 0,5-z; iv: 1,5-x, 0,5+y, 0,5-z; v: 1-x, 1-y, 1-z; vi: 0,5+x, 1,5-y, 0,5+z; vii: -0,5+x, 1,5-y, -0,5+z.

3 Lage- und Auslenkungsparameter von  ${}^3_{\infty}[\text{Sm}_3(\text{Im})_9(\text{ImH})_2] \cdot 2\text{ImH}$  (**3**)**Tab. 3-1:** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von **3**. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Sm1	0,75230(2)	0,32792(3)	0,67742(2)	0,01644(14)
Sm2	0,31176(2)	0,32612(3)	0,82740(2)	0,01741(15)
Sm3	0,52649(6)	0,578739(13)	0,75290(6)	0,01831(8)
N1	0,6437(6)	0,3167(3)	0,7803(5)	0,0273(16)
N2	0,5025(6)	0,3113(3)	0,8324(5)	0,0338(18)
N3	0,8349(5)	0,2903(3)	0,5669(4)	0,0258(16)
N4	0,8493(5)	0,2427(3)	0,4496(4)	0,0257(16)
N5	0,9423(5)	0,3493(3)	0,7602(5)	0,0258(16)
N6	1,1214(5)	0,3414(3)	0,8176(5)	0,0262(16)
N7	0,7417(8)	0,4244(4)	0,7366(7)	0,027(2)
N8	0,6645(8)	0,5055(5)	0,7585(7)	0,033(3)
N9	0,6731(7)	0,3906(4)	0,5486(7)	0,030(2)
N10	0,5981(8)	0,4172(5)	0,4112(7)	0,027(2)
N11	0,5920(6)	0,2690(3)	0,5863(5)	0,0312(17)
N12	0,4847(9)	0,1962(5)	0,5380(8)	0,081(4)
N13	0,3175(8)	0,4259(4)	0,7829(7)	0,029(2)
N14	0,3921(8)	0,5084(4)	0,7626(7)	0,035(2)
N15	0,2442(8)	0,2339(4)	0,7552(7)	0,025(2)
N16	0,1426(7)	0,1550(4)	0,7311(7)	0,031(2)
N17	0,2878(7)	0,3367(3)	0,6609(5)	0,038(2)
N18	0,2042(8)	0,3493(6)	0,5236(6)	0,076(4)
N19	0,4002(7)	0,6510(4)	0,7693(7)	0,033(3)
N20	0,3082(8)	0,7325(4)	0,7440(7)	0,030(2)
N21	0,4444(8)	0,5805(4)	0,5979(8)	0,030(3)
N22	0,3619(7)	0,6138(4)	0,4630(6)	0,025(2)
N23	0,9051(6)	0,5676(3)	0,5536(5)	0,0797(19)
N24	0,8086(6)	0,5028(3)	0,4662(5)	0,0621(17)
N25	1,0645(6)	0,6198(3)	0,8656(5)	0,0585(18)
N26	0,9856(6)	0,5922(3)	0,7301(5)	0,0718(19)
C1	0,5386(9)	0,3054(3)	0,7654(8)	0,025(2)
C2	0,5923(7)	0,3258(4)	0,8984(6)	0,036(2)
C3	0,6772(7)	0,3287(4)	0,8658(6)	0,032(2)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
C4	0,8022(7)	0,2470(5)	0,5134(6)	0,024(2)
C5	0,9174(7)	0,2881(4)	0,4639(6)	0,029(2)
C6	0,9095(7)	0,3173(4)	0,5337(6)	0,0289(19)
C7	1,0348(12)	0,3280(3)	0,7522(12)	0,0286(15)
C8	1,0798(7)	0,3712(5)	0,8720(6)	0,041(3)
C9	0,9725(7)	0,3771(4)	0,8388(6)	0,035(2)
C10	0,6599(7)	0,4486(4)	0,7575(6)	0,030(2)
C11	0,7550(9)	0,5180(5)	0,7365(8)	0,052(3)
C12	0,8024(8)	0,4695(4)	0,7226(7)	0,039(2)
C13	0,6696(8)	0,3848(4)	0,4653(7)	0,030(2)
C14	0,5505(7)	0,4461(4)	0,4622(6)	0,036(2)
C15	0,5948(7)	0,4307(4)	0,5459(6)	0,034(2)
C16	0,5711(8)	0,2150(4)	0,5998(7)	0,043(3)
C17	0,4526(10)	0,2423(5)	0,4824(8)	0,067(4)
C18	0,5153(8)	0,2842(5)	0,5135(7)	0,048(3)
C19	0,4043(8)	0,4574(4)	0,7979(6)	0,030(2)
C20	0,2825(9)	0,5099(4)	0,7201(8)	0,041(3)
C21	0,2380(8)	0,4599(4)	0,7318(7)	0,035(2)
C22	0,1737(10)	0,2011(5)	0,7792(9)	0,030(3)
C23	0,1984(9)	0,1589(5)	0,6702(8)	0,041(3)
C24	0,2586(9)	0,2064(5)	0,6850(8)	0,037(3)
C25	0,2022(9)	0,3262(5)	0,5985(8)	0,054(3)
C26	0,2969(10)	0,3799(6)	0,5395(7)	0,065(4)
C27	0,3480(10)	0,3722(5)	0,6237(7)	0,049(3)
C28	0,3849(9)	0,7012(5)	0,7295(8)	0,030(3)
C29	0,2691(8)	0,6993(5)	0,7985(7)	0,029(2)
C30	0,3241(9)	0,6504(5)	0,8130(7)	0,035(3)
C31	0,4296(8)	0,6242(4)	0,5402(7)	0,025(2)
C32	0,3303(7)	0,5586(4)	0,4717(6)	0,032(2)
C33	0,3812(8)	0,5391(4)	0,5516(6)	0,033(2)
C34	0,8025(8)	0,5488(4)	0,5151(6)	0,070(2)
C35	0,9143(7)	0,4920(4)	0,4723(6)	0,070(2)
C36	0,9745(8)	0,5321(4)	0,5284(6)	0,072(2)
C37	1,0001(8)	0,6368(4)	0,7866(6)	0,067(2)
C38	1,0392(8)	0,5478(4)	0,7764(6)	0,075(2)
C39	1,0886(7)	0,5638(4)	0,8594(6)	0,068(2)

Es gilt:  $U_{eq} = 1/3 \cdot (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .

**Tab. 3-2:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von **3**. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sm1	0,0162(3)	0,0175(3)	0,0161(4)	-0,0006(3)	0,0055(2)	0,0035(2)
Sm2	0,0163(3)	0,0183(3)	0,0182(4)	0,0004(3)	0,0059(2)	-0,0033(2)
Sm3	0,02301(18)	0,01332(15)	0,01749(15)	0,0004(3)	0,00421(12)	0,0006(3)
N1	0,026(4)	0,030(4)	0,030(4)	0,003(3)	0,015(3)	0,003(3)
N2	0,028(4)	0,046(5)	0,035(5)	0,003(4)	0,022(3)	0,001(3)
N3	0,024(4)	0,030(4)	0,026(4)	-0,002(3)	0,011(3)	0,003(3)
N4	0,030(4)	0,027(4)	0,022(4)	-0,004(3)	0,012(3)	0,004(3)
N5	0,020(3)	0,025(4)	0,032(4)	-0,003(3)	0,008(3)	0,001(3)
N6	0,017(3)	0,033(4)	0,029(4)	-0,003(3)	0,006(3)	-0,002(3)
N7	0,029(5)	0,021(5)	0,031(5)	-0,006(4)	0,007(4)	0,008(4)
N8	0,031(5)	0,031(6)	0,033(6)	-0,002(4)	0,005(4)	0,015(4)
N9	0,040(5)	0,027(5)	0,022(5)	0,005(4)	0,005(4)	0,014(4)
N10	0,030(5)	0,039(6)	0,011(5)	0,004(4)	0,006(4)	-0,004(4)
N11	0,026(4)	0,040(5)	0,027(4)	-0,006(4)	0,007(3)	-0,006(3)
N12	0,073(8)	0,076(8)	0,082(9)	-0,024(7)	0,006(7)	-0,045(7)
N13	0,036(5)	0,027(6)	0,024(5)	0,001(4)	0,008(4)	-0,009(4)
N14	0,048(6)	0,023(5)	0,031(5)	0,006(4)	0,006(4)	-0,012(4)
N15	0,031(5)	0,019(5)	0,027(6)	-0,004(4)	0,012(4)	-0,006(4)
N16	0,033(5)	0,025(5)	0,029(6)	-0,005(4)	0,002(4)	-0,007(4)
N17	0,051(5)	0,038(5)	0,024(4)	-0,002(4)	0,012(4)	-0,001(4)
N18	0,057(7)	0,130(11)	0,034(6)	0,011(6)	0,002(5)	-0,016(7)
N19	0,041(5)	0,022(5)	0,043(7)	0,004(4)	0,025(5)	0,009(4)
N20	0,029(5)	0,030(6)	0,033(6)	0,006(4)	0,013(4)	0,006(4)
N21	0,039(6)	0,021(5)	0,031(6)	-0,001(4)	0,009(5)	0,005(4)
N22	0,032(5)	0,023(5)	0,018(4)	-0,005(4)	0,003(4)	-0,003(4)
N23	0,067(4)	0,080(5)	0,076(5)	-0,024(4)	-0,003(3)	-0,009(3)
N24	0,061(4)	0,053(4)	0,062(4)	-0,007(3)	0,002(3)	-0,013(3)
N25	0,057(4)	0,060(4)	0,051(4)	-0,009(3)	0,006(3)	0,007(3)
N26	0,064(4)	0,084(4)	0,061(4)	-0,016(3)	0,009(3)	-0,018(3)
C1	0,024(4)	0,030(4)	0,026(7)	-0,006(4)	0,014(5)	0,004(4)
C3	0,024(4)	0,046(6)	0,026(5)	-0,002(4)	0,008(4)	0,007(4)
C2	0,030(5)	0,058(7)	0,024(5)	0,006(5)	0,012(4)	0,008(4)
C4	0,028(6)	0,022(4)	0,021(6)	-0,004(4)	0,007(5)	0,001(5)
C5	0,031(5)	0,034(5)	0,027(5)	-0,007(4)	0,014(4)	-0,012(4)
C6	0,029(5)	0,029(5)	0,029(5)	-0,005(4)	0,010(4)	-0,001(4)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
C7	0,022(3)	0,033(4)	0,029(4)	-0,006(7)	0,006(3)	0,003(6)
C9	0,023(4)	0,048(6)	0,033(5)	-0,012(5)	0,008(4)	0,004(4)
C8	0,028(5)	0,057(7)	0,032(5)	-0,021(5)	-0,001(4)	0,004(5)
C10	0,028(5)	0,037(6)	0,027(5)	-0,003(4)	0,008(4)	0,008(4)
C11	0,054(7)	0,023(6)	0,065(8)	-0,008(6)	-0,003(6)	0,006(5)
C12	0,036(5)	0,031(6)	0,054(7)	0,001(5)	0,018(5)	0,011(4)
C13	0,037(6)	0,029(5)	0,027(5)	-0,006(4)	0,015(5)	-0,004(4)
C14	0,040(5)	0,038(5)	0,024(5)	0,002(4)	0,001(4)	0,017(4)
C15	0,046(5)	0,040(6)	0,015(4)	0,004(4)	0,007(4)	0,017(4)
C16	0,046(6)	0,045(6)	0,043(6)	-0,011(5)	0,019(5)	-0,018(5)
C17	0,062(8)	0,058(8)	0,054(8)	0,003(6)	-0,028(6)	-0,023(6)
C18	0,037(6)	0,051(7)	0,045(7)	0,001(5)	-0,005(5)	-0,006(5)
C19	0,032(5)	0,028(5)	0,033(5)	0,000(4)	0,011(4)	-0,003(4)
C20	0,040(6)	0,033(6)	0,050(7)	0,005(5)	0,013(5)	-0,005(5)
C21	0,034(6)	0,034(6)	0,036(6)	0,005(5)	0,007(5)	-0,007(4)
C22	0,040(7)	0,017(7)	0,030(9)	0,003(6)	0,007(6)	-0,007(5)
C23	0,059(7)	0,027(6)	0,044(7)	-0,008(5)	0,025(6)	-0,009(5)
C24	0,043(6)	0,033(6)	0,041(7)	-0,003(5)	0,023(5)	-0,010(5)
C25	0,044(7)	0,079(9)	0,039(7)	0,010(6)	0,016(5)	0,000(6)
C26	0,069(9)	0,091(10)	0,035(7)	0,018(6)	0,016(6)	0,001(7)
C27	0,063(8)	0,046(7)	0,038(7)	0,000(5)	0,017(6)	-0,012(6)
C28	0,026(6)	0,032(8)	0,038(8)	0,016(6)	0,020(6)	0,008(5)
C29	0,031(5)	0,025(5)	0,037(6)	0,008(4)	0,017(5)	0,005(4)
C30	0,052(6)	0,027(6)	0,035(7)	0,018(5)	0,028(5)	0,015(5)
C31	0,034(6)	0,022(5)	0,022(5)	0,005(4)	0,012(5)	0,003(4)
C32	0,036(5)	0,028(5)	0,030(5)	-0,003(4)	0,006(4)	-0,008(4)
C33	0,047(6)	0,028(5)	0,022(5)	0,001(4)	0,009(4)	0,003(4)
C34	0,071(5)	0,068(5)	0,059(6)	-0,012(4)	0,001(4)	-0,002(4)
C35	0,069(5)	0,064(5)	0,070(5)	-0,008(4)	0,012(4)	-0,005(4)
C36	0,065(5)	0,073(5)	0,068(6)	-0,007(4)	0,006(4)	-0,013(4)
C37	0,067(5)	0,066(5)	0,057(5)	-0,006(4)	-0,001(4)	-0,003(4)
C38	0,058(5)	0,070(5)	0,095(6)	-0,028(4)	0,017(5)	-0,008(5)
C39	0,049(4)	0,057(5)	0,086(5)	0,001(4)	0,002(4)	0,003(4)

4 Lage- und Auslenkungsparameter von  ${}^3_{\infty}[\text{Gd}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})_{1,5}] \cdot 0,5\text{ImH}$  (4)**Tab. 4-1:** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von 4. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Gd1	0,242041(12)	0,60648(2)	0,293516(15)	0,02490(7)
Gd2	0,5	0,79527(3)	0,25	0,02174(9)
Gd3	0,25	0,75	0	0,02409(9)
N1	0,2755(3)	0,4362(4)	0,2766(3)	0,0487(17)
N2	0,2810(3)	0,2823(4)	0,2375(3)	0,0427(15)
N3	0,3432(2)	0,6724(4)	0,3161(3)	0,0356(12)
N4	0,4245(2)	0,7411(5)	0,3006(3)	0,0382(13)
N5	0,1448(3)	0,5294(5)	0,2523(3)	0,0463(15)
N6	0,0613(3)	0,4453(5)	0,2483(3)	0,0421(14)
N7	0,2848(3)	0,5313(5)	0,3978(3)	0,0452(15)
N8	0,2844(3)	0,4013(5)	0,4612(3)	0,0377(13)
N9	0,2400(3)	0,6067(4)	0,1818(3)	0,0434(12)
N10	0,2360(3)	0,6514(5)	0,0847(3)	0,0402(12)
N11	0,1845(3)	0,6760(5)	0,3635(4)	0,0627(19)
N12	0,1221(4)	0,7111(8)	0,4124(5)	0,133(3)
N13	0,4320(2)	0,7925(5)	0,1445(3)	0,0429(15)
N14	0,3492(2)	0,7847(5)	0,0646(3)	0,0432(14)
N15	0,4969(14)	0,6083(10)	0,2346(9)	0,084(6)
N16	0,5096(8)	0,4640(12)	0,1952(9)	0,097(4)
N17	0,5270(8)	0,6581(14)	0,6016(10)	0,096(5)
N18	0,4917(7)	0,6747(13)	0,5006(9)	0,104(4)
C1	0,2464(3)	0,3555(5)	0,2493(4)	0,0437(15)
C2	0,3355(4)	0,3192(6)	0,2607(5)	0,067(2)
C3	0,3319(4)	0,4118(6)	0,2861(5)	0,078(3)
C4	0,3793(3)	0,6791(5)	0,2810(4)	0,0350(14)
C5	0,4140(3)	0,7849(6)	0,3513(4)	0,0489(17)
C6	0,3653(3)	0,7416(7)	0,3613(4)	0,0538(18)
C7	0,1192(3)	0,4538(5)	0,2730(4)	0,0420(15)
C8	0,0486(4)	0,5239(6)	0,2089(4)	0,060(2)
C9	0,0993(4)	0,5721(6)	0,2096(4)	0,064(2)
C10	0,2549(3)	0,4608(6)	0,4159(4)	0,064(2)
C11	0,3383(4)	0,4440(8)	0,4746(5)	0,084(3)



<b>Atom</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b><math>U_{eq}</math></b>
C12	0,3383(4)	0,5227(7)	0,4376(5)	0,073(2)
C13	0,2315(3)	0,6775(5)	0,1404(3)	0,0379(14)
C14	0,2642(8)	0,5573(10)	0,0970(7)	0,055(5)
C14A	0,2226(13)	0,5515(13)	0,0847(10)	0,044(7)
C15	0,2703(7)	0,5312(8)	0,1568(7)	0,044(4)
C15A	0,2256(11)	0,5248(14)	0,1410(10)	0,055(7)
C16	0,1323(4)	0,6538(9)	0,3659(6)	0,109(3)
C17	0,1692(5)	0,7776(8)	0,4349(5)	0,104(3)
C18	0,2043(5)	0,7552(8)	0,4017(5)	0,095(3)
C19	0,3811(3)	0,7465(6)	0,1186(3)	0,0416(16)
C20	0,3829(3)	0,8639(7)	0,0554(4)	0,0515(18)
C21	0,4330(3)	0,8681(7)	0,1029(4)	0,0553(19)
C22	0,4963(8)	0,5632(15)	0,1773(12)	0,079(5)
C23	0,5202(8)	0,4471(13)	0,2622(12)	0,102(6)
C24	0,5115(10)	0,5402(15)	0,2854(12)	0,097(5)
C25	0,4840(9)	0,6249(16)	0,5505(11)	0,106(5)
C26	0,5391(9)	0,7160(17)	0,5144(11)	0,091(5)
C27	0,5638(10)	0,7113(19)	0,5800(12)	0,118(6)

Es gilt:  $U_{eq} = 1/3 \cdot (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .

**Tab. 4-2:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von **4**. Standardabweichungen in Klammern.

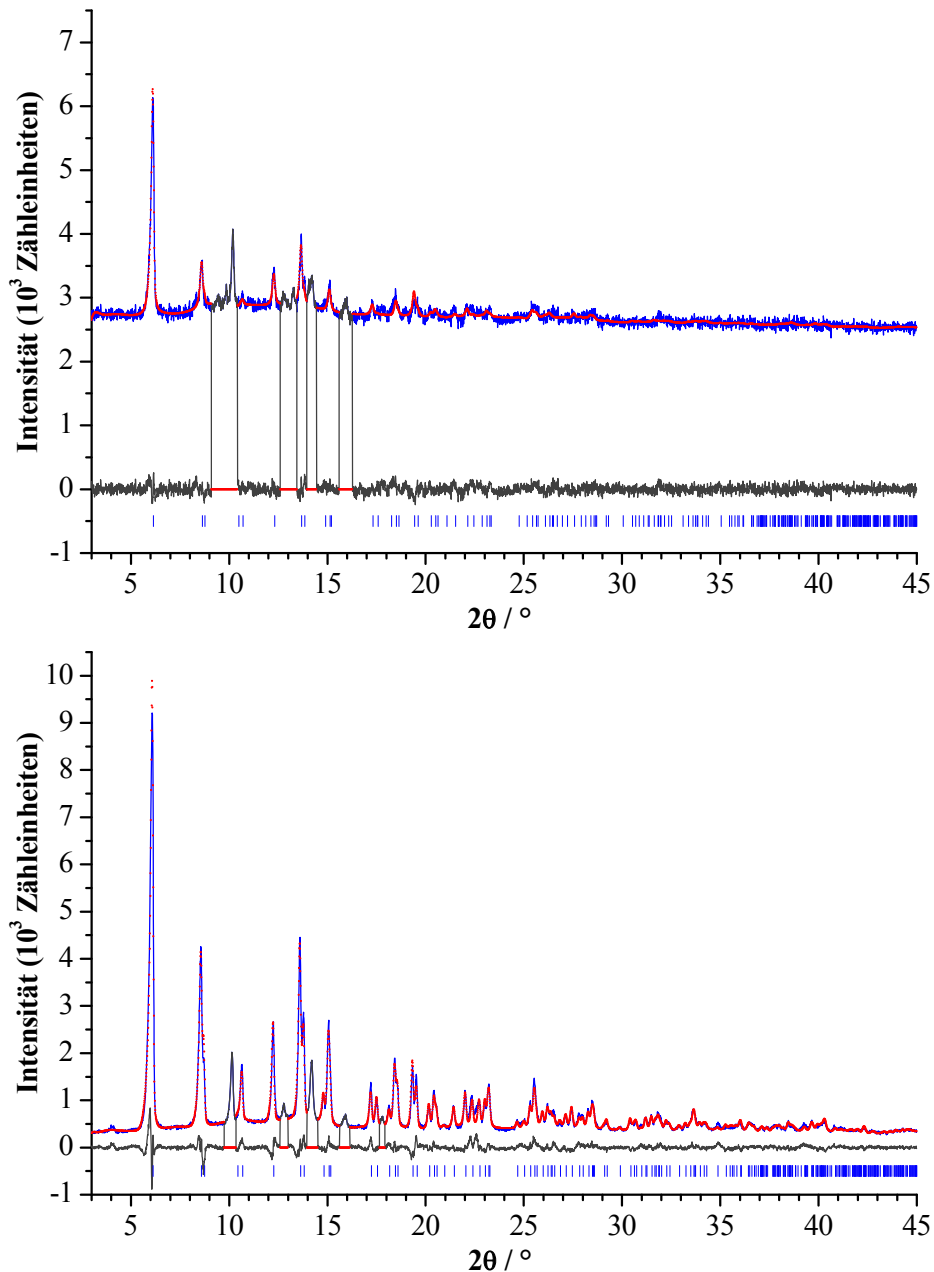
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Gd1	0,03053(13)	0,01790(11)	0,02735(16)	0,00008(11)	0,01002(10)	-0,00587(10)
Gd2	0,01708(15)	0,02168(17)	0,0246(2)	0	0,00303(13)	0
Gd3	0,02583(17)	0,02815(19)	0,01590(19)	-0,00138(15)	0,00216(13)	0,00096(14)
N1	0,076(4)	0,023(3)	0,039(4)	-0,004(2)	0,003(3)	0,007(3)
N2	0,059(4)	0,022(2)	0,052(4)	-0,003(2)	0,024(3)	-0,001(2)
N3	0,036(3)	0,039(3)	0,033(3)	0,004(2)	0,012(2)	-0,014(2)
N4	0,034(3)	0,037(3)	0,047(4)	-0,005(3)	0,017(2)	-0,011(2)
N5	0,041(3)	0,050(3)	0,048(4)	0,001(3)	0,012(3)	-0,019(3)
N6	0,038(3)	0,034(3)	0,053(4)	0,001(3)	0,012(3)	-0,009(2)
N7	0,044(3)	0,051(4)	0,039(4)	0,014(3)	0,010(3)	-0,006(3)
N8	0,043(3)	0,039(3)	0,030(3)	0,005(2)	0,010(2)	-0,005(2)
N9	0,073(3)	0,028(2)	0,035(3)	0,000(2)	0,024(3)	-0,006(2)
N10	0,057(3)	0,036(3)	0,031(3)	0,002(2)	0,017(2)	-0,005(2)
N11	0,078(4)	0,051(4)	0,069(6)	-0,007(3)	0,037(4)	0,011(3)
N12	0,122(5)	0,155(6)	0,141(7)	-0,052(5)	0,071(5)	-0,020(5)
N13	0,027(2)	0,059(4)	0,035(4)	-0,013(3)	-0,003(2)	0,006(2)
N14	0,027(2)	0,063(3)	0,033(3)	-0,006(3)	0,000(2)	0,001(2)
N15	0,112(9)	0,036(6)	0,16(2)	-0,022(7)	0,127(16)	-0,008(8)
N16	0,125(10)	0,053(8)	0,127(12)	-0,023(8)	0,058(9)	-0,003(7)
N17	0,103(11)	0,095(10)	0,097(15)	0,026(10)	0,036(10)	0,024(9)
N18	0,075(9)	0,123(10)	0,100(11)	0,033(8)	0,006(8)	0,004(8)
C1	0,071(4)	0,019(2)	0,052(4)	-0,003(3)	0,034(3)	-0,002(2)
C2	0,059(4)	0,033(4)	0,094(6)	-0,015(3)	-0,004(4)	0,007(3)
C3	0,063(4)	0,037(4)	0,107(6)	-0,022(4)	-0,018(4)	0,011(3)
C4	0,031(3)	0,036(3)	0,040(4)	0,003(3)	0,012(3)	-0,004(2)
C5	0,050(4)	0,055(4)	0,044(4)	-0,006(3)	0,016(3)	-0,020(3)
C6	0,054(4)	0,073(5)	0,038(4)	-0,008(4)	0,019(3)	-0,027(3)
C7	0,032(3)	0,041(3)	0,056(4)	-0,007(3)	0,018(3)	-0,017(2)
C8	0,051(4)	0,049(4)	0,064(5)	0,014(4)	-0,010(3)	-0,015(3)
C9	0,068(4)	0,054(4)	0,058(5)	0,015(4)	-0,001(3)	-0,030(3)
C10	0,048(4)	0,083(5)	0,051(5)	0,036(4)	-0,003(3)	-0,023(3)
C11	0,058(5)	0,094(5)	0,080(6)	0,050(5)	-0,013(4)	-0,019(4)
C12	0,062(4)	0,077(5)	0,067(5)	0,032(4)	-0,003(4)	-0,027(4)
C13	0,053(3)	0,032(3)	0,029(4)	0,001(3)	0,011(3)	0,004(3)
C14	0,092(12)	0,036(6)	0,054(8)	0,002(5)	0,046(7)	0,003(6)

---

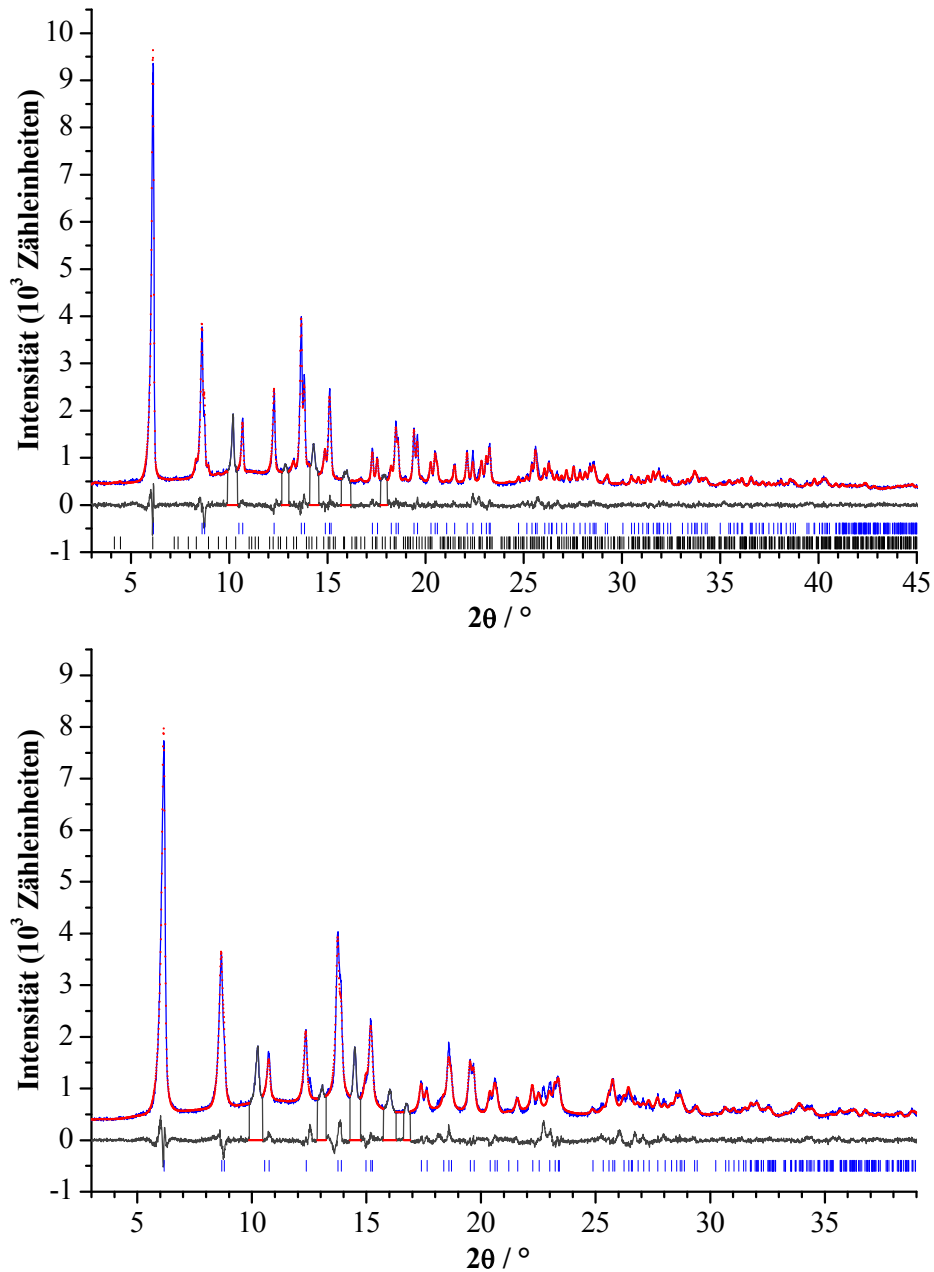
<b>Atom</b>	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
C14A	0,075(18)	0,023(8)	0,030(11)	-0,001(7)	0,010(9)	-0,017(8)
C15	0,072(10)	0,028(5)	0,039(8)	0,005(5)	0,028(7)	0,007(5)
C15A	0,094(17)	0,028(8)	0,034(11)	0,006(7)	0,006(9)	-0,010(8)
C16	0,090(5)	0,124(6)	0,128(8)	-0,049(6)	0,055(5)	-0,024(5)
C17	0,116(6)	0,114(6)	0,095(7)	-0,037(5)	0,049(5)	-0,001(5)
C18	0,091(5)	0,109(6)	0,093(7)	-0,049(5)	0,038(5)	-0,013(4)
C19	0,030(3)	0,054(4)	0,032(4)	-0,005(3)	-0,007(2)	0,004(3)
C20	0,037(3)	0,074(5)	0,039(4)	0,006(4)	0,004(3)	-0,008(3)
C21	0,033(3)	0,084(5)	0,042(4)	0,003(4)	0,001(3)	-0,011(3)
C22	0,064(10)	0,059(9)	0,128(16)	-0,052(10)	0,047(10)	-0,026(8)
C23	0,108(11)	0,050(8)	0,159(17)	0,021(10)	0,055(13)	0,007(7)
C24	0,126(13)	0,050(10)	0,124(15)	0,039(10)	0,049(12)	0,006(9)
C25	0,086(11)	0,115(12)	0,110(13)	0,059(10)	0,019(9)	-0,019(9)
C26	0,092(11)	0,113(13)	0,083(13)	0,000(10)	0,052(9)	-0,010(9)
C27	0,092(11)	0,167(15)	0,081(14)	-0,003(11)	0,003(10)	0,000(10)

---

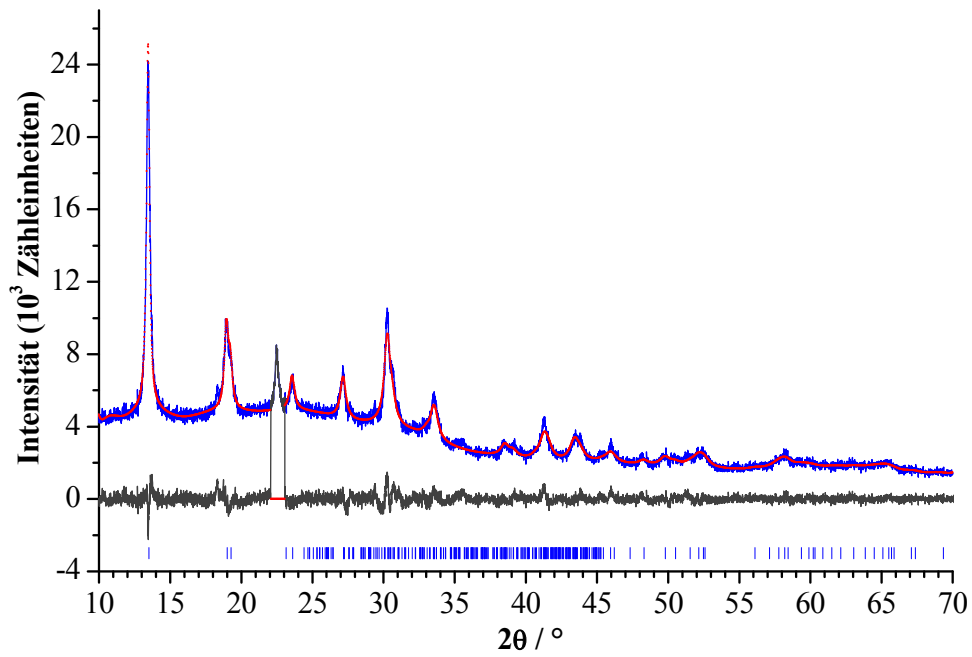
5 Pulverdiffraktogramme inklusive Differenzkurven der Rietveldverfeinerungen von  $\infty$ [RE(Im)<sub>3</sub>] (RE = Y (5), Dy (6), Ho (7), Tm (9), Lu (10)) und zugehörige Mess- und Verfeinerungsdaten von 5 - 10



**Abb. 5-1:** Beobachtete (blau) (Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 70,93$  pm) und berechnete Pulverdiffraktogramme (rot) sowie Differenzkurven der Rietveldverfeinerungen (schwarz) von  $\infty$ [Y(Im)<sub>3</sub>] (5) (oben) und  $\infty$ [Dy(Im)<sub>3</sub>] (6) (unten). Die vertikalen Linien kennzeichnen Reflexpositionen der Verbindungen (blau). In beiden Diffraktogrammen sind die isolierbaren Reflexe einer nicht röntgenographisch charakterisierten Nebenphase ausgeschnitten.



**Abb. 5-2:** Beobachtete (blau) ( $\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 70,93$  pm) und berechnete Pulverdiffraktogramme (rot) sowie Differenzkurven der Rietveldverfeinerungen (schwarz) von  ${}^3_7[\text{Ho}(\text{Im})_3]$  (7) (oben) und  ${}^3_9[\text{Tm}(\text{Im})_3]$  (9) (unten). Die vertikalen Linien kennzeichnen Reflexpositionen der Verbindungen (blau) sowie im Falle von 7 Nebenphasenreflexe von einer zu 11 isotypen Ho-Verbindung (schwarz). In beiden Diffraktogrammen sind die isolierbaren Reflexe einer nicht röntgenographisch charakterisierten Nebenphase ausgeschnitten.



**Abb. 5-3:** Beobachtetes (blau) ( $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 154,05 \text{ pm}$ ) und berechnetes Pulverdiffraktogramm (rot) sowie Differenzkurve der Rietveldverfeinerung (schwarz) von  ${}^3\text{Lu}(\text{Im})_3$  (**10**). Die vertikalen Linien kennzeichnen Reflexpositionen der Verbindung. Ein isolierbarer Reflex einer nicht röntgenographisch charakterisierten Nebenphase ist ausgeschnitten.

**Tab. 5-1:** Pulverdiffraktometrische Messdaten und Daten der Rietveldverfeinerung der isotypen Verbindungen  $\text{}^3[\text{RE}(\text{Im})_3]$  (RE = Y (5), Dy - Tm (6 - 9), Lu (10)).

<b>Verbindung</b>	<b>Y (5)</b>	<b>Dy (6)</b>	<b>Ho (7)</b>
Meßtemperatur / K	297		
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $_{\alpha 1}$ ( $\lambda = 70,93$ pm)		
Messgerät	Stadi P Pulverdiffraktometer		
Messtyp	Debye-Scherrer-Geometrie mit $\Delta\theta = 0,01^\circ$		
Messbereich / °	$3,00 \leq 2\theta \leq 44,99$	$3,00 \leq 2\theta \leq 44,99$	$3,00 \leq 2\theta \leq 50,14$
Gemessene Datenpunkte		4200	4715
Zahl der gemessenen Reflexe		265	355
Zahl verfeinerter Parameter	41		57
Gütefaktoren	$R_p = 0,0170$	$R_p = 0,0615$	$R_p = 0,0438$
	$wR_p = 0,0216$	$wR_p = 0,0790$	$wR_p = 0,0570$
	$R_{ F ^2} = 0,0240$	$R_{ F ^2} = 0,0335$	$R_{ F ^2} = 0,0210$
	$\chi^2 = 1,132$	$\chi^2 = 2,017$	$\chi^2 = 1,438$
weighted Durbin Watson	1,267	0,404	0,786
<b>Verbindung</b>	<b>Er (8)</b>	<b>Tm (9)</b>	<b>Lu (10)</b>
Meßtemperatur / K	297		
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $_{\alpha 1}$ ( $\lambda = 70,93$ pm)		Cu-K $_{\alpha 1}$ (154,05 pm)
Messgerät	Stadi P Pulverdiffraktometer		
Messtyp	Debye-Scherrer-Geometrie mit $\Delta\theta = 0,01^\circ$		
Messbereich / °	$3,00 \leq 2\theta \leq 44,98$	$3,00 \leq 2\theta \leq 39,49$	$10,00 \leq 2\theta \leq 70,34$
Gemessene Datenpunkte	4199	3650	6035
Zahl der gemessenen Reflexe	263	175	81
Zahl verfeinerter Parameter	57	49	45
Gütefaktoren	$R_p = 0,0558$	$R_p = 0,0481$	$R_p = 0,0484$
	$wR_p = 0,0767$	$wR_p = 0,0638$	$wR_p = 0,0617$
	$R_{ F ^2} = 0,0290$	$R_{ F ^2} = 0,0192$	$R_{ F ^2} = 0,0137$
	$\chi^2 = 2,524$	$\chi^2 = 1,791$	$\chi^2 = 1,147$
weighted Durbin Watson	0,257	0,510	1,172
Strukturlösung	Strukturmodell von $\text{}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]^{[21]}$ verwendet		
Verfeinerung	TOPAS-Academic V4.1 <sup>[79]</sup>		

6 Lage- und Auslenkungsparameter von  ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Im})_3]\cdot\text{ImH}$  (**11**)**Tab. 6-1:** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von **11**. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Yb1	0	0	0,375	0,0286(24)
Yb2	0	0,4987(12)	0,375	0,0286(24)
N3	0,53617	0,09326	0,50946	0,0317
N5	0,58388	0,21488	0,57853	0,0317
N8	0,20027	0,60932	0,18271	0,0317
N10	0,09216	0,61593	0,21313	0,0317
N11	0,62575	0,77789	0,41318	0,0317
N14	0,60949	0,66175	0,36008	0,0317
N17	0,32726	0,40864	0,69167	0,0317
N19	0,41297	0,47259	0,54311	0,0317
C1	0,51895	0,19648	0,50857	0,0317
C2	0,48946	0,12132	0,46588	0,0317
C4	0,59452	0,15109	0,57908	0,0317
C6	0,13602	0,66998	0,12495	0,0317
C7	0,20284	0,66590	0,10615	0,0317
C9	0,13187	0,57843	0,24883	0,0317
C12	0,62514	0,77411	0,28749	0,0317
C13	0,61509	0,70233	0,25468	0,0317
C15	0,61608	0,70845	0,45804	0,0317
C16	0,28977	0,38106	0,58144	0,0317
C18	0,40340	0,46521	0,66798	0,0317
C20	0,34274	0,42058	0,48963	0,0317

Es gilt:  $U_{eq} = 1/3 \cdot (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .



7 Lage- und Auslenkungsparameter von  ${}^3_{\infty}[\text{Ga}_2(\text{Im})_6(\text{ImH})]^{[36]}$  (12)**Tab. 7-1:** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von 12. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Ga1	0,25	0,25	0,5	0,01282(11)
Ga2	0	0,5	0,5	0,01195(11)
N1	0,18662(12)	0,3034(2)	0,5678(2)	0,0160(4)
N2	0,09323(12)	0,3925(2)	0,5657(2)	0,0145(4)
N3	0,34164(12)	0,2344(2)	0,6934(2)	0,0152(4)
N4	0,43385(12)	0,1435(2)	0,8771(2)	0,0150(4)
N5	0,27808(12)	0,4334(2)	0,4971(2)	0,0162(4)
N6	0,28090(16)	0,6388(2)	0,5118(3)	0,0260(6)
N7	0,00521(12)	0,5695(2)	0,3472(2)	0,0147(4)
C1	0,12504(15)	0,3703(3)	0,5002(3)	0,0180(5)
C2	0,13802(16)	0,3334(3)	0,6850(3)	0,0215(6)
C3	0,19499(17)	0,2806(3)	0,6854(3)	0,0232(6)
C4	0,36505(14)	0,1338(2)	0,7705(3)	0,0159(5)
C5	0,45529(16)	0,2612(3)	0,8684(3)	0,0193(5)
C6	0,39940(15)	0,3165(3)	0,7574(3)	0,0199(5)
C7	0,25288(17)	0,5340(3)	0,5236(3)	0,0219(6)
C8	0,32752(19)	0,6043(3)	0,4756(4)	0,0296(7)
C9	0,32596(17)	0,4790(3)	0,4669(4)	0,0246(6)
C10	0	0,5023(3)	0,25	0,0144(7)
C11	0,00379(18)	0,6900(3)	0,3092(3)	0,0218(6)
H1	0,109(2)	0,395(4)	0,419(5)	0,026(10)
H2	0,128(3)	0,319(5)	0,740(5)	0,036(13)
H3	0,231(3)	0,244(5)	0,750(6)	0,047(15)
H4	0,334(2)	0,062(4)	0,744(4)	0,022(10)
H5	0,502(2)	0,293(3)	0,933(4)	0,013(8)
H6	0,397(2)	0,394(4)	0,728(4)	0,019(9)
H7	0,223(3)	0,529(4)	0,554(5)	0,029(11)
H8	0,354(3)	0,660(5)	0,461(5)	0,037(13)
H9	0,352(3)	0,427(5)	0,449(5)	0,039(13)
H10	0	0,419(5)	0,25	0,011(11)
H11	0,008(3)	0,757(4)	0,364(5)	0,031(12)

Es gilt:  $U_{eq} = 1/3 \cdot (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .

**Tab. 7-2:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von **12**. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ga1	0,01043(18)	0,01297(18)	0,0143(2)	0,00124(13)	0,00633(15)	0,00236(12)
Ga2	0,00952(17)	0,01419(19)	0,0116(2)	-0,00082(13)	0,00549(14)	0,00011(12)
N1	0,0142(10)	0,0185(10)	0,0152(12)	0,0019(8)	0,0081(8)	0,0039(8)
N2	0,0114(9)	0,0164(9)	0,0151(12)	-0,0001(8)	0,0069(8)	0,0009(7)
N3	0,0120(9)	0,0154(10)	0,0166(12)	-0,0001(8)	0,0069(8)	0,0021(7)
N4	0,0128(9)	0,0169(10)	0,0148(12)	0,0012(7)	0,0073(8)	0,0011(7)
N5	0,0146(10)	0,0156(10)	0,0170(12)	0,0018(8)	0,0077(8)	0,0019(8)
N6	0,0265(13)	0,0159(11)	0,0341(17)	-0,0024(9)	0,0156(11)	-0,0012(9)
N7	0,0127(9)	0,0177(10)	0,0130(11)	-0,0008(8)	0,0066(8)	-0,0004(7)
C1	0,0134(11)	0,0230(12)	0,0166(14)	0,0028(9)	0,0076(10)	0,0048(9)
C2	0,0204(13)	0,0310(14)	0,0157(15)	0,0055(11)	0,0115(11)	0,0078(10)
C3	0,0205(13)	0,0304(14)	0,0179(16)	0,0070(11)	0,0101(11)	0,0112(11)
C4	0,0132(11)	0,0189(11)	0,0144(13)	0,0017(9)	0,0068(9)	0,0005(8)
C5	0,0164(12)	0,0191(12)	0,0171(14)	0,0001(9)	0,0059(10)	-0,0024(9)
C6	0,0179(12)	0,0148(11)	0,0204(15)	0,0010(9)	0,0064(10)	-0,0006(9)
C7	0,0250(14)	0,0180(12)	0,0250(17)	-0,0009(11)	0,0151(12)	0,0016(10)
C8	0,0248(15)	0,0209(14)	0,044(2)	-0,0002(12)	0,0195(14)	-0,0034(11)
C9	0,0215(13)	0,0214(13)	0,0341(19)	0,0015(11)	0,0174(13)	0,0007(10)
C10	0,0131(14)	0,0170(16)	0,0132(18)	0	0,0073(12)	0
C11	0,0304(14)	0,0149(12)	0,0264(16)	-0,0027(10)	0,0198(12)	-0,0012(10)

8 Lage- und Auslenkungsparameter von  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (**13**)**Tab. 8-1:** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von **13**. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Eu1	0,49444(12)	0,70846(6)	0,74825(14)	0,0153(2)
N1	0,685(2)	0,546(2)	0,7442(16)	0,031(6)
N2	0,8349(18)	0,3972(18)	0,7461(14)	0,024(4)
N3	0,327(2)	0,529(2)	0,7227(16)	0,014(5)
N4	0,1746(18)	0,3719(18)	0,7110(13)	0,034(4)
N5	0,4574(19)	0,735(2)	0,5574(18)	0,025(5)
N6	0,3489(16)	0,7292(17)	0,4129(11)	0,029(4)
N7	0,531(2)	0,694(2)	0,9404(18)	0,022(6)
N8	0,6058(16)	0,6432(16)	1,0885(11)	0,040(4)
C1	0,735(2)	0,445(2)	0,7854(16)	0,025(4)
C2	0,858(2)	0,492(2)	0,6752(14)	0,020(5)
C3	0,770(2)	0,5775(19)	0,6741(14)	0,027(4)
C4	0,212(2)	0,493(2)	0,7383(15)	0,027(5)
C5	0,277(2)	0,3307(18)	0,6672(14)	0,031(5)
C6	0,373(2)	0,4238(19)	0,6757(14)	0,019(5)
C7	0,367(2)	0,667(2)	0,5028(13)	0,027(4)
C8	0,430(2)	0,8264(19)	0,4122(14)	0,029(4)
C9	0,493(3)	0,833(3)	0,502(2)	0,016(7)
C10	0,606(3)	0,614(3)	0,995(2)	0,042(8)
C11	0,530(3)	0,745(3)	1,098(2)	0,028(7)
C12	0,483(2)	0,775(2)	1,0070(14)	0,029(5)

Es gilt:  $U_{eq} = 1/3 \cdot (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .

**Tab. 8-2:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von **13**. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Eu1	0,0148(3)	0,0115(3)	0,0198(3)	0,0013(8)	0,0021(2)	-0,0009(7)
N1	0,046(11)	0,025(12)	0,023(13)	0,002(10)	0,005(9)	-0,016(10)
N2	0,032(10)	0,022(10)	0,020(11)	0,011(8)	0,016(8)	0,002(8)
N3	0,006(11)	0,015(12)	0,021(13)	0,000(10)	0,004(9)	0,000(9)
N4	0,045(9)	0,029(10)	0,026(10)	0,002(8)	-0,005(8)	0,013(8)
N5	0,030(10)	0,027(12)	0,018(11)	0,002(9)	0,007(8)	0,012(8)
N6	0,036(9)	0,020(10)	0,028(8)	-0,003(7)	-0,014(7)	0,006(9)
N7	0,007(10)	0,021(14)	0,038(11)	0,005(9)	0,001(8)	0,000(9)
N8	0,057(9)	0,029(10)	0,031(9)	0,011(7)	-0,011(7)	0,016(8)
C2	0,018(12)	0,025(10)	0,018(11)	0,007(9)	0,006(9)	0,012(10)
C3	0,047(11)	0,013(10)	0,023(10)	0,000(8)	0,009(8)	0,015(9)
C4	0,039(12)	0,024(11)	0,021(11)	-0,010(9)	0,013(9)	-0,017(10)
C5	0,039(11)	0,030(11)	0,026(10)	-0,004(7)	0,008(8)	0,001(9)
C6	0,009(12)	0,030(10)	0,018(11)	0,006(8)	0,001(9)	-0,005(10)
C7	0,027(10)	0,028(11)	0,025(10)	-0,004(8)	-0,014(8)	0,002(9)
C8	0,010(11)	0,035(11)	0,045(10)	0,000(7)	0,011(8)	-0,004(9)
C12	0,020(12)	0,023(13)	0,044(10)	-0,009(10)	0,003(8)	0,002(11)

9 Lage- und Auslenkungsparameter von  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Im})_2]^{[35]}$  (**14**)**Tab. 9-1:** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von **14**. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$
Eu1	0,5	0,09744(3)	0,25	0,00830(7)
N1	0,3570(4)	0,0896(6)	-0,0732(6)	0,0130(8)
N2	0,1743(5)	0,2218(4)	-0,1537(6)	0,0137(9)
C1	0,3146(5)	0,2000(5)	-0,1562(7)	0,0136(10)
C2	0,1212(5)	0,1166(6)	-0,0610(7)	0,0162(11)
C3	0,2302(5)	0,0362(5)	-0,0115(8)	0,0136(11)

Es gilt:  $U_{eq} = 1/3 \cdot (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .

**Tab. 9-2:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von **14**. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Eu1	0,00837(10)	0,00751(11)	0,00901(11)	0	0,000(4)	0
N1	0,0106(16)	0,014(2)	0,0148(18)	-0,001(2)	-0,001(4)	0,0004(19)
N2	0,0149(19)	0,008(2)	0,018(2)	0,0014(19)	-0,002(4)	0,0000(16)
C1	0,015(2)	0,015(3)	0,011(2)	-0,003(2)	0,001(4)	-0,0041(19)
C2	0,014(2)	0,017(3)	0,017(2)	0,001(2)	0,000(4)	0,0007(19)
C3	0,015(2)	0,016(3)	0,009(2)	0,001(3)	-0,001(4)	-0,0022(17)

10 Lage- und Auslenkungsparameter von  ${}^2_{\infty}[\text{Mg}(\text{Im})_2(\text{ImH})_3]$  (15)**Tab. 10-1:** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von 15. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Mg1	0,25	0,75	0,5	0,0262(3)
Mg2	0,5	0,5	0,5	0,0224(2)
N1	0,33327(7)	0,6993(2)	0,46188(10)	0,0282(4)
N2	0,42241(6)	0,6155(2)	0,46432(9)	0,0245(4)
N3	0,21117(7)	0,6618(2)	0,38969(10)	0,0286(4)
N4	0,14576(8)	0,5745(3)	0,29858(11)	0,0355(5)
N5	0,25577(7)	0,9932(2)	0,44744(10)	0,0304(4)
N6	0,24136(9)	1,2088(3)	0,37642(12)	0,0425(5)
N7	0,47526(7)	0,3005(2)	0,42171(10)	0,0262(4)
N8	0,43565(8)	0,1731(3)	0,32021(11)	0,0319(4)
N9	0,54220(7)	0,6140(2)	0,40524(10)	0,0264(4)
N10	0,58818(8)	0,7860(3)	0,33947(11)	0,0351(5)
C1	0,37216(8)	0,5982(3)	0,49137(12)	0,0273(5)
C2	0,41428(9)	0,7378(3)	0,41239(12)	0,0312(5)
C3	0,36057(9)	0,7887(3)	0,41116(12)	0,0326(5)
C4	0,15730(9)	0,6445(3)	0,36725(13)	0,0347(6)
C5	0,19771(10)	0,5444(3)	0,27481(13)	0,0389(6)
C6	0,23690(9)	0,5985(3)	0,32967(13)	0,0344(6)
C7	0,22344(10)	1,0607(3)	0,39127(13)	0,0346(6)
C8	0,28779(11)	1,2371(4)	0,42436(15)	0,0420(6)
C9	0,29613(10)	1,1049(3)	0,46770(15)	0,0387(6)
C10	0,43343(9)	0,2996(3)	0,36698(12)	0,0295(5)
C11	0,48128(9)	0,0858(3)	0,34702(13)	0,0325(5)
C12	0,50534(9)	0,1651(3)	0,40927(12)	0,0286(5)
C13	0,56506(9)	0,7561(3)	0,40545(13)	0,0304(5)
C14	0,58031(10)	0,6533(3)	0,29387(14)	0,0403(6)
C15	0,55170(9)	0,5487(3)	0,33475(12)	0,0349(6)
H1	0,3648(10)	0,516(3)	0,5312(14)	0,036(7)
H2	0,4445(11)	0,779(3)	0,3829(14)	0,038(7)
H3	0,3419(10)	0,875(3)	0,3818(14)	0,033(6)
H4	0,1281(11)	0,672(3)	0,3999(15)	0,040(7)
H5	0,2016(11)	0,503(4)	0,2253(17)	0,049(8)

<b>Atom</b>	<b><i>x</i></b>	<b><i>y</i></b>	<b><i>z</i></b>	<b><i>U<sub>eq</sub></i></b>
H6	0,2254(14)	1,290(5)	0,339(2)	0,070(10)
H6A	0,2772(12)	0,597(4)	0,3309(15)	0,046(7)
H7	0,1916(11)	1,010(3)	0,3641(14)	0,039(7)
H8	0,4086(14)	0,145(4)	0,2755(19)	0,071(10)
H8A	0,3058(13)	1,335(4)	0,4264(17)	0,057(9)
H9	0,3251(12)	1,078(4)	0,5102(17)	0,057(8)
H10	0,6048(13)	0,880(4)	0,3283(18)	0,058(9)
H10A	0,4029(11)	0,383(4)	0,3597(14)	0,039(7)
H11	0,4897(11)	-0,008(4)	0,3250(16)	0,046(8)
H12	0,5391(10)	0,135(3)	0,4441(14)	0,039(7)
H13	0,5659(10)	0,828(4)	0,4463(15)	0,041(7)
H14	0,5933(11)	0,647(4)	0,2417(17)	0,047(7)
H15	0,5391(12)	0,437(4)	0,3171(16)	0,053(8)

Es gilt:  $U_{eq} = 1/3 \cdot (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .

**Tab. 10-2:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von **15**. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Mg1	0,0182(4)	0,0326(7)	0,0272(5)	-0,0031(4)	-0,0005(4)	0,0047(4)
Mg2	0,0176(4)	0,0238(6)	0,0260(5)	0,0010(4)	0,0022(3)	0,0010(4)
N1	0,0203(8)	0,0364(13)	0,0274(9)	0,0002(8)	-0,0002(7)	0,0056(7)
N2	0,0181(8)	0,0282(11)	0,0271(9)	-0,0011(7)	0,0019(6)	0,0011(7)
N3	0,0255(9)	0,0306(12)	0,0290(9)	-0,0011(8)	-0,0009(7)	0,0018(7)
N4	0,0335(10)	0,0398(14)	0,0317(10)	0,0006(9)	-0,0048(8)	-0,0072(8)
N5	0,0251(9)	0,0317(12)	0,0345(9)	-0,0026(8)	0,0045(7)	0,0035(8)
N6	0,0517(13)	0,0370(15)	0,0408(11)	0,0033(10)	0,0161(10)	0,0045(10)
N7	0,0228(8)	0,0265(12)	0,0295(9)	-0,0003(7)	0,0032(7)	-0,0009(7)
N8	0,0317(9)	0,0313(13)	0,0317(10)	-0,0029(8)	-0,0035(8)	-0,0002(8)
N9	0,0228(8)	0,0278(12)	0,0290(9)	0,0031(8)	0,0039(7)	0,0015(7)
N10	0,0319(10)	0,0342(14)	0,0402(11)	0,0097(9)	0,0079(8)	-0,0019(9)
C1	0,0190(9)	0,0305(14)	0,0324(11)	-0,0013(10)	0,0016(8)	0,0028(8)
C2	0,0251(11)	0,0382(15)	0,0306(11)	0,0070(10)	0,0041(9)	0,0061(9)
C3	0,0281(10)	0,0413(17)	0,0285(11)	0,0080(10)	0,0041(9)	0,0120(10)
C4	0,0249(11)	0,0413(17)	0,0367(12)	-0,0057(10)	-0,0049(9)	0,0003(9)
C5	0,0414(13)	0,0485(18)	0,0273(11)	-0,0042(11)	0,0059(9)	-0,0137(11)
C6	0,0299(12)	0,0441(17)	0,0294(11)	-0,0037(10)	0,0038(9)	-0,0055(10)
C7	0,0312(12)	0,0378(16)	0,0354(12)	0,0003(10)	0,0074(9)	0,0028(10)
C8	0,0448(14)	0,0368(19)	0,0463(14)	-0,0083(12)	0,0145(11)	-0,0072(12)
C9	0,0334(12)	0,0383(17)	0,0450(14)	-0,0093(11)	0,0067(10)	-0,0033(10)
C10	0,0240(10)	0,0323(15)	0,0318(11)	-0,0027(10)	0,0004(8)	-0,0009(9)
C11	0,0365(12)	0,0261(16)	0,0344(12)	-0,0034(10)	0,0008(9)	0,0045(10)
C12	0,0276(10)	0,0259(14)	0,0319(11)	-0,0012(9)	0,0009(9)	0,0015(9)
C13	0,0269(11)	0,0293(15)	0,0354(12)	0,0035(10)	0,0049(9)	0,0030(9)
C14	0,0431(13)	0,0460(19)	0,0329(12)	0,0055(11)	0,0104(10)	-0,0042(11)
C15	0,0357(12)	0,0423(17)	0,0276(11)	0,0004(10)	0,0069(9)	-0,0043(10)



11 Lage- und Auslenkungsparameter von  ${}^2_{\infty}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (16)**Tab. 11-1:** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von 16. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Ca1	0,5	0,5	0,5	0,0270(3)
N1	0,6206(5)	0,6385(5)	0,7322(3)	0,0339(10)
N2	0,6321(5)	0,8166(5)	0,8966(4)	0,0389(11)
N3	0,7402(5)	0,3290(5)	0,5788(4)	0,0417(11)
N4	0,9779(6)	0,2412(6)	0,6082(5)	0,0625(15)
C1	0,5864(6)	0,7775(6)	0,7578(4)	0,0377(12)
C3	0,6972(6)	0,5709(6)	0,8666(4)	0,0367(12)
C2	0,7026(6)	0,6830(6)	0,9637(4)	0,0364(12)
C4	0,8624(7)	0,3448(7)	0,5451(5)	0,0488(14)
C6	0,7815(8)	0,2037(7)	0,6677(5)	0,0524(15)
C5	0,9268(9)	0,1496(8)	0,6859(6)	0,068(2)

Es gilt:  $U_{eq} = 1/3 \cdot (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .

**Tab. 11-2:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von 16. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ca1	0,0293(7)	0,0350(7)	0,0175(5)	0,0004(7)	0,0104(4)	0,0002(8)
N1	0,035(3)	0,036(2)	0,0247(18)	-0,0024(17)	0,0076(17)	0,0039(19)
N2	0,042(3)	0,049(3)	0,0275(18)	-0,0109(18)	0,0155(17)	0,001(2)
N3	0,037(3)	0,057(3)	0,031(2)	0,003(2)	0,0139(18)	0,009(2)
N4	0,037(3)	0,083(4)	0,060(3)	-0,012(3)	0,013(2)	0,010(3)
C1	0,041(3)	0,046(3)	0,026(2)	0,002(2)	0,014(2)	0,008(2)
C3	0,042(3)	0,034(3)	0,029(2)	0,000(2)	0,010(2)	-0,002(2)
C2	0,039(3)	0,047(3)	0,023(2)	-0,002(2)	0,013(2)	0,005(3)
C4	0,046(4)	0,063(4)	0,037(3)	0,003(3)	0,018(2)	0,006(3)
C6	0,053(4)	0,062(4)	0,046(3)	0,012(3)	0,024(3)	0,016(3)
C5	0,065(5)	0,074(5)	0,053(3)	0,014(3)	0,012(3)	0,032(4)

12 Lage- und Auslenkungsparameter von  ${}^2_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (17)**Tab. 12-1:** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von 17. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Sr1	0,49539(3)	0,71067(2)	0,74856(3)	0,01531(7)
N1	0,6864(2)	0,5513(2)	0,74548(18)	0,0220(7)
N2	0,8384(2)	0,4000(2)	0,74520(17)	0,0232(6)
N3	0,3285(2)	0,5283(2)	0,72365(18)	0,0255(7)
N4	0,1778(2)	0,3753(2)	0,71324(18)	0,0270(7)
N5	0,4550(2)	0,7345(3)	0,55929(19)	0,0288(7)
N6	0,3535(3)	0,7281(3)	0,4145(2)	0,0336(7)
N7	0,5292(2)	0,6932(3)	0,93946(19)	0,0288(7)
N8	0,6071(3)	0,6465(4)	1,0858(2)	0,0465(9)
C1	0,7345(3)	0,4430(3)	0,7834(2)	0,0228(7)
C2	0,8576(3)	0,4894(3)	0,6765(2)	0,0247(8)
C3	0,7665(3)	0,5787(3)	0,6760(2)	0,0282(8)
C4	0,2122(3)	0,4915(3)	0,7422(2)	0,0250(8)
C5	0,2811(3)	0,3347(3)	0,6702(2)	0,0275(8)
C6	0,3710(3)	0,4255(3)	0,6763(2)	0,0287(8)
C7	0,3699(3)	0,6742(3)	0,5017(3)	0,0347(10)
C8	0,4320(3)	0,8280(4)	0,4149(3)	0,0335(9)
C9	0,4944(3)	0,8315(3)	0,5034(3)	0,0324(9)
C10	0,6057(4)	0,6191(4)	0,9927(3)	0,0432(11)
C11	0,5289(4)	0,7452(4)	1,0945(3)	0,0395(10)
C12	0,4811(3)	0,7740(4)	1,0048(3)	0,0382(10)
H1	0,697(2)	0,404(2)	0,8357(18)	0,019(8)
H2	0,922(2)	0,483(2)	0,6345(17)	0,022(8)
H3	0,755(2)	0,650(3)	0,6346(19)	0,037(9)
H4	0,164(2)	0,542(2)	0,7778(17)	0,012(8)
H5	0,283(3)	0,259(3)	0,641(2)	0,028(9)
H6	0,303(3)	0,705(3)	0,372(2)	0,041(11)
H6A	0,441(3)	0,423(3)	0,6536(19)	0,025(9)
H7	0,326(2)	0,604(3)	0,5168(19)	0,026(9)
H8	0,644(3)	0,610(3)	1,126(2)	0,045(13)
H8A	0,437(3)	0,882(3)	0,3655(19)	0,034(9)
H9	0,547(2)	0,886(2)	0,5255(19)	0,022(9)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
H10	0,637(3)	0,548(3)	0,965(2)	0,074(14)
H11	0,519(3)	0,783(3)	1,149(2)	0,041(10)
H12	0,425(3)	0,836(3)	0,988(2)	0,040(10)

Es gilt:  $U_{eq} = 1/3 \cdot (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .

**Tab. 12-2:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von **17**. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sr1	0.01302(12)	0.01225(12)	0.02043(12)	0.00075(18)	0.00034(8)	-0.00014(17)
N1	0.0166(14)	0.0198(16)	0.0298(16)	0.0009(13)	0.0035(12)	0.0027(12)
N2	0.0227(14)	0.0191(16)	0.0280(16)	-0.0002(13)	0.0026(12)	0.0043(12)
N3	0.0209(15)	0.0191(16)	0.0365(17)	-0.0042(14)	0.0033(13)	-0.0062(13)
N4	0.0195(14)	0.0178(15)	0.0438(18)	0.0005(14)	0.0037(13)	-0.0053(12)
N5	0.0351(16)	0.0274(17)	0.0225(16)	0.0012(13)	-0.0050(13)	-0.0073(14)
N6	0.0308(16)	0.041(2)	0.0269(17)	-0.0033(16)	-0.0098(14)	0.0002(16)
N7	0.0343(16)	0.0295(18)	0.0228(16)	0.0030(13)	0.0043(13)	0.0061(14)
N8	0.058(2)	0.057(2)	0.024(2)	0.0062(19)	-0.0012(16)	0.027(2)
C1	0.0234(19)	0.0197(19)	0.0252(19)	0.0001(15)	0.0016(16)	-0.0001(15)
C2	0.0239(18)	0.0232(19)	0.0287(19)	-0.0025(16)	0.0111(16)	0.0013(15)
C3	0.0285(19)	0.0184(19)	0.037(2)	0.0054(17)	-0.0022(16)	0.0033(16)
C4	0.0216(18)	0.0215(19)	0.032(2)	-0.0007(16)	0.0026(16)	0.0028(16)
C5	0.0279(19)	0.020(2)	0.035(2)	-0.0057(17)	0.0028(16)	-0.0018(16)
C6	0.0182(19)	0.032(2)	0.036(2)	0.0036(17)	0.0064(17)	-0.0017(17)
C7	0.040(2)	0.030(2)	0.033(2)	0.0018(18)	-0.0014(18)	-0.0100(18)
C8	0.037(2)	0.034(2)	0.029(2)	0.0079(18)	0.0019(17)	0.0040(18)
C9	0.037(2)	0.027(2)	0.032(2)	-0.0003(19)	-0.0056(17)	-0.0087(18)
C10	0.063(3)	0.037(3)	0.031(2)	0.002(2)	0.011(2)	0.019(2)
C11	0.049(2)	0.049(3)	0.020(2)	-0.0090(19)	0.0020(17)	0.0122(19)
C12	0.042(2)	0.040(3)	0.031(2)	0.003(2)	-0.0019(17)	0.018(2)

13 Lage- und Auslenkungsparameter von  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$  (**18**)

**Tab. 13-1:** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von **18**. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Sr	0,5	0,0963(5)	0,25	0,0199(19)
N1	0,35803	0,09092	-0,08665	0,040(6)
N2	0,18539	0,22982	-0,18029	0,040(6)
C1	0,32270	0,19618	-0,18734	0,040(6)
C2	0,12669	0,13866	-0,06503	0,040(6)
C3	0,22961	0,05441	-0,00741	0,040(6)

Es gilt:  $U_{eq} = 1/3 \cdot (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .

14 Lage- und Auslenkungsparameter von  ${}^1_{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2]$  (19)**Tab. 14-1:** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von 19. Standardabweichungen in Klammern.

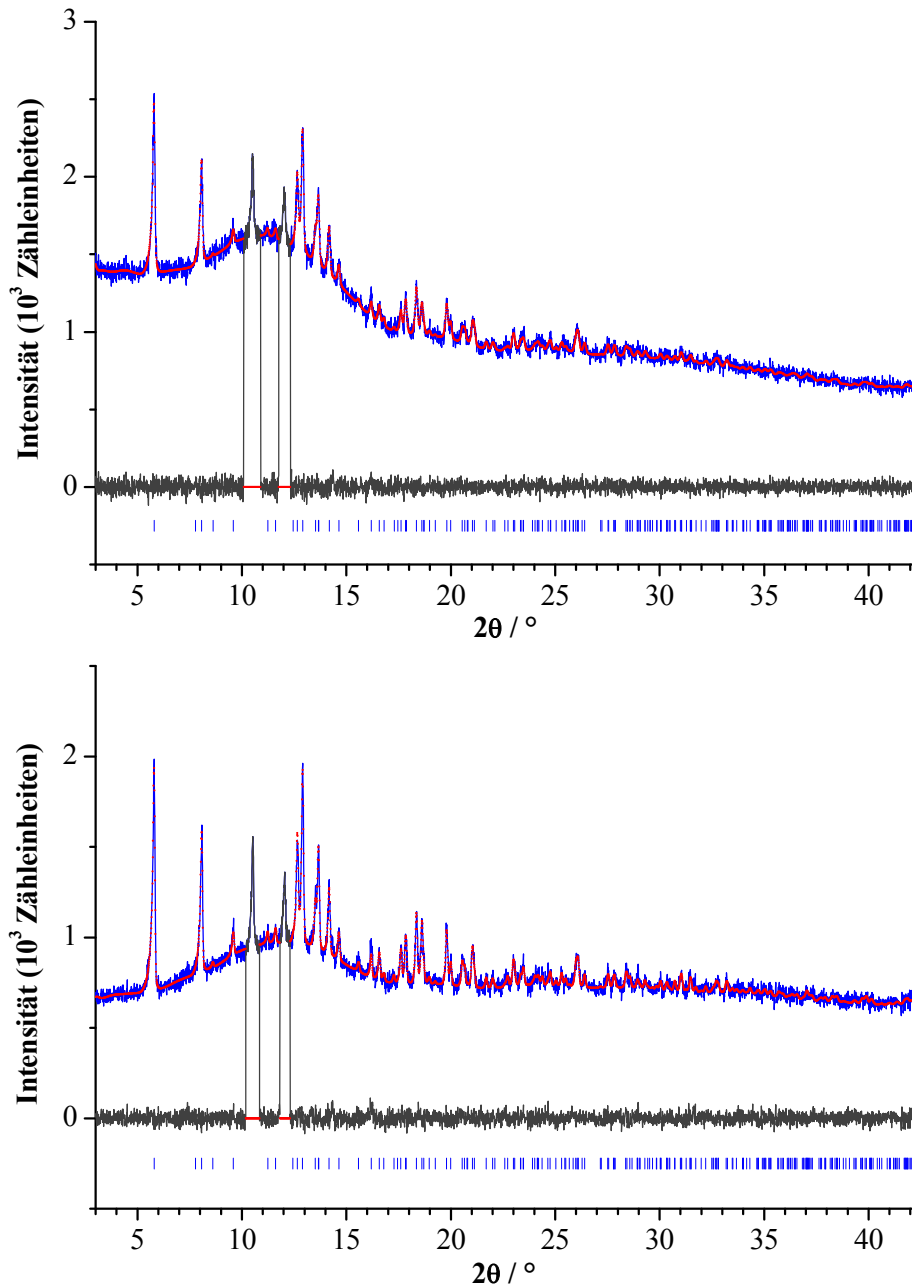
Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Ba1	-0,00478(3)	0,29019(3)	0,245090(15)	0,01453(11)
N1	-0,0030(6)	0,0590(5)	0,1548(3)	0,0210(9)
N2	0,1338(5)	-0,1154(6)	0,1304(3)	0,0220(9)
N3	0,0004(6)	0,5611(5)	0,1594(3)	0,0234(10)
N4	0,1257(5)	0,4066(6)	0,1144(3)	0,0222(10)
N5	0,3332(5)	0,2468(6)	0,3330(3)	0,0222(10)
N6	0,5940(5)	0,2784(6)	0,3753(3)	0,0207(9)
N7	-0,3488(5)	0,2564(6)	0,1511(3)	0,0234(10)
N8	-0,6083(5)	0,2913(6)	0,1100(3)	0,0202(9)
C1	0,1403(6)	-0,0019(7)	0,1741(3)	0,0217(10)
C2	-0,0270(5)	-0,1289(6)	0,0778(3)	0,0200(10)
C3	-0,1096(7)	-0,0235(6)	0,0917(3)	0,0202(11)
C4	0,1390(6)	0,5087(7)	0,1675(3)	0,0202(10)
C5	-0,0365(6)	0,3932(7)	0,0684(3)	0,0240(11)
C6	-0,1132(7)	0,4862(7)	0,0942(3)	0,0212(11)
C7	-0,4618(6)	0,3507(7)	0,1354(3)	0,0226(11)
C8	-0,5874(6)	0,1528(7)	0,1093(3)	0,0228(11)
C9	-0,4280(6)	0,1317(7)	0,1344(3)	0,0228(10)
C10	0,4477(6)	0,2694(7)	0,3108(3)	0,0226(11)
C11	0,5733(6)	0,2613(6)	0,4443(3)	0,0225(11)
C12	0,4128(6)	0,2418(6)	0,4183(3)	0,0198(10)

Es gilt:  $U_{eq} = 1/3 \cdot (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .

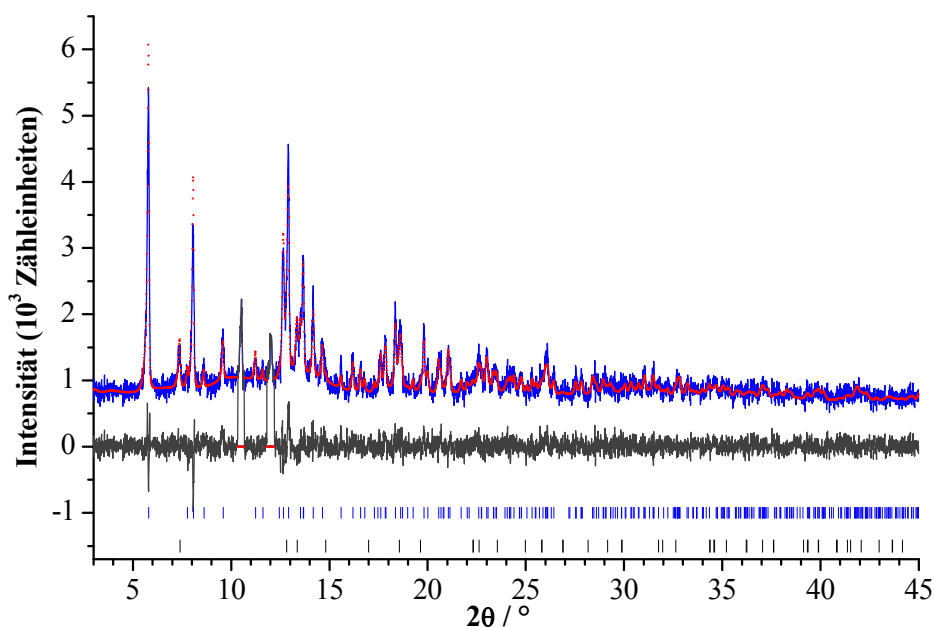
**Tab. 14-2:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von **19**. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ba1	0,01360(14)	0,00907(17)	0,02081(15)	0,00005(11)	0,00767(10)	-0,00029(11)
N1	0,026(2)	0,012(3)	0,027(2)	-0,0011(16)	0,0134(18)	0,0025(17)
N2	0,0184(18)	0,020(3)	0,029(2)	-0,0034(17)	0,0120(15)	0,0027(17)
N3	0,032(2)	0,013(3)	0,030(2)	-0,0023(17)	0,019(2)	-0,0008(18)
N4	0,0195(19)	0,019(3)	0,027(2)	-0,0039(17)	0,0103(16)	-0,0009(16)
N5	0,0155(17)	0,027(3)	0,0230(19)	0,0017(16)	0,0073(15)	-0,0016(17)
N6	0,0127(16)	0,023(3)	0,0249(19)	-0,0018(17)	0,0074(14)	-0,0006(16)
N7	0,0160(18)	0,026(3)	0,029(2)	-0,0013(17)	0,0106(16)	-0,0006(17)
N8	0,0128(16)	0,023(3)	0,0240(19)	0,0018(17)	0,0081(14)	0,0022(16)
C1	0,021(2)	0,017(3)	0,027(2)	-0,001(2)	0,0108(19)	-0,002(2)
C2	0,018(2)	0,017(3)	0,026(2)	-0,0055(19)	0,0106(17)	-0,0002(19)
C3	0,021(2)	0,018(3)	0,022(2)	0,0008(17)	0,0105(19)	0,0014(18)
C4	0,024(2)	0,013(3)	0,026(2)	0,0001(19)	0,0133(19)	-0,004(2)
C5	0,022(2)	0,020(3)	0,026(2)	-0,0024(19)	0,0079(18)	-0,001(2)
C6	0,022(2)	0,017(3)	0,026(2)	0,0055(19)	0,0118(19)	0,004(2)
C7	0,020(2)	0,020(3)	0,027(2)	-0,0026(19)	0,0103(17)	-0,0049(19)
C8	0,019(2)	0,024(3)	0,026(2)	-0,001(2)	0,0106(17)	-0,0015(19)
C9	0,023(2)	0,019(3)	0,028(2)	0,005(2)	0,0123(18)	0,003(2)
C10	0,020(2)	0,026(3)	0,025(2)	0,0008(19)	0,0130(18)	-0,0030(19)
C11	0,018(2)	0,024(3)	0,023(2)	-0,0003(18)	0,0067(17)	-0,0008(19)
C12	0,022(2)	0,016(3)	0,025(2)	-0,0011(17)	0,0134(18)	-0,0010(18)

15 Lage- und Auslenkungsparameter sowie Pulverdiffraktogramme inklusive Differenzkurven der Rietveldverfeinerungen von  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]^{[35]}$  ( $x = 0,01, 0,02, 0,03, 0,05, 0,5$ ) (20)



**Abb. 15-1:** Beobachtete (blau) ( $\text{Mo-K}\alpha_1$ ,  $\lambda = 70,93$  pm) und berechnete Pulverdiffraktogramme (rot) sowie Differenzkurven der Rietveldverfeinerungen (schwarz) von  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Im})_2]$  (20;  $x = 0,01$  oben,  $x = 0,03$  unten). Die vertikalen Linien kennzeichnen Reflexpositionen der Verbindungen (blau). In beiden Diffraktogrammen sind die isolierbaren Reflexe einer nicht röntgenographisch charakterisierten Nebenphase ausgeschnitten.



**Abb. 15-2:** Beobachtetes (blau) (Mo-K $\alpha_1$ ,  $\lambda = 70,93$  pm) und berechnetes Pulverdiffraktogramm (rot) sowie Differenzkurve der Rietveldverfeinerung (schwarz) von  ${}^3_6[\text{Sr}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}(\text{Im})_2]$  (**20**). Die vertikalen Linien kennzeichnen Reflexpositionen der Verbindung (blau) und der Nebenphase  $\text{Eu}(\text{OH})_3$  (schwarz). Die isolierbaren Reflexe einer nicht röntgenographisch charakterisierten Nebenphase sind ausgeschnitten.

**Tab. 15-1:** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von **20** mit  $x = 0,01$ . Standardabweichungen in Klammern.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$	$S.O.F$
Sr	0,5	0,0974(10)	0,25	0,011(4)	0,99
Eu	0,5	0,0935(9)	0,25	0,011(4)	0,01
N1	0,33804	0,08846	-0,08661	0,038(12)	1
N2	0,16989	0,23280	-0,17684	0,038(12)	1
C1	0,30501	0,19329	-0,18951	0,038(12)	1
C2	0,11023	0,14627	-0,05518	0,038(12)	1
C3	0,21046	0,05881	0,00046	0,038(12)	1

Es gilt:  $U_{eq} = 1/3 \cdot (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .



**Tab. 15-2:** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von **20** mit  $x = 0,02$ . Standardabweichungen in Klammern.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$	$S.O.F$
Sr	0,5	0,0947(6)	0,25	0,0077(19)	0,98
Eu	0,5	0,0947(6)	0,25	0,0077(19)	0,02
N1	0,36532	0,09886	-0,08458	0,041(7)	1
N2	0,18653	0,22923	-0,18398	0,041(7)	1
C1	0,32617	0,20421	-0,18262	0,041(7)	1
C2	0,13033	0,13184	-0,07757	0,041(7)	1
C3	0,23695	0,05264	-0,01659	0,041(7)	1

Es gilt:  $U_{eq} = 1/3 \cdot (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .

**Tab. 15-3:** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von **20** mit  $x = 0,03$ . Standardabweichungen in Klammern.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$	$S.O.F$
Sr	0,5	0,0972(8)	0,25	0,014(3)	0,97
Eu	0,5	0,0972(8)	0,25	0,014(3)	0,03
N1	0,35983	0,09722	-0,08925	0,042(10)	1
N2	0,18324	0,23291	-0,18017	0,042(10)	1
C1	0,32152	0,20274	-0,18749	0,042(10)	1
C2	0,12710	0,13900	-0,06740	0,042(10)	1
C3	0,23241	0,05665	-0,01144	0,042(10)	1

Es gilt:  $U_{eq} = 1/3 \cdot (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .

**Tab. 15-4:** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von **20** mit  $x = 0,05$ . Standardabweichungen in Klammern.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$	$S.O.F$
Sr	0,5	0,0961(4)	0,25	0,0110(13)	0,95
Eu	0,5	0,0961(4)	0,25	0,0110(13)	0,05
N1	0,36309	0,09480	-0,08039	0,040(5)	1
N2	0,18645	0,22795	-0,17869	0,040(5)	1
C1	0,32541	0,19996	-0,17984	0,040(5)	1
C2	0,12915	0,13287	-0,06897	0,040(5)	1
C3	0,23447	0,05203	-0,00862	0,040(5)	1

Es gilt:  $U_{eq} = 1/3 \cdot (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .

**Tab. 15-5:** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von **20** mit  $x = 0,5$ . Standardabweichungen in Klammern.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$	$S.O.F$
Sr	0,5	0,0979(6)	0,25	0,0500(19)	0,5
Eu	0,5	0,0979(6)	0,25	0,0500(19)	0,5
N1	0,36794	0,06933	-0,08846	0,006(10)	1
N2	0,19167	0,21074	-0,16015	0,006(10)	1
C1	0,32920	0,17928	-0,17562	0,006(10)	1
C2	0,13655	0,11288	-0,05371	0,006(10)	1
C3	0,24169	0,02704	-0,00935	0,006(10)	1

Es gilt:  $U_{eq} = 1/3 \cdot (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .

16 Lage- und Auslenkungsparameter von  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Me}_4\text{bpzH})_3(\text{Me}_4\text{bpzH}_2)]$  (**21**)**Tab. 16-1:** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von **21**. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Eu1	0	0	0	0,0507(6)
N1	-0,1598(12)	0,0360(18)	0,1249(8)	0,122(8)
N2	-0,2754(12)	0,0413(17)	0,0761(8)	0,125(9)
C1	-0,3609(12)	0,1026(10)	0,1257(7)	0,100(5)
C2	-0,3027(12)	0,1411(19)	0,2077(10)	0,090(6)
C3	-0,1837(12)	0,096(2)	0,1995(9)	0,104(7)
C4	-0,500(2)	0,1357(17)	0,1012(12)	0,133(8)
C5	-0,071(2)	0,138(3)	0,2601(17)	0,146(11)

Es gilt:  $U_{eq} = 1/3 \cdot (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .

**Tab. 16-2:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von **21**. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Eu1	0,054(2)	0,054(2)	0,044(4)	0,000	0,000	0,000
N1	0,077(11)	0,169(19)	0,119(15)	-0,068(13)	0,028(9)	0,052(10)
N2	0,060(13)	0,20(2)	0,115(12)	0,027(13)	-0,010(10)	-0,020(13)
C1	0,051(16)	0,17(2)	0,081(19)	0,022(15)	-0,009(11)	-0,019(13)
C2	0,072(15)	0,116(18)	0,081(15)	-0,019(13)	-0,003(11)	0,009(13)
C3	0,094(15)	0,160(16)	0,059(10)	-0,032(10)	-0,012(10)	0,023(13)
C4	0,149(17)	0,155(17)	0,095(15)	-0,029(12)	-0,04(3)	0,08(3)
C5	0,091(16)	0,21(2)	0,141(18)	-0,090(16)	0,026(14)	0,012(17)

17 Lage- und Auslenkungsparameter von  ${}^1_{\infty}[\text{Ho}_2(\text{Mbim})_4(\text{Bbim})]^{[58]}$  (22)**Tab. 17-1:** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von 22. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Ho1	0,81586(4)	0,44537(3)	0,03219(4)	0,03489(9)
S1	0,8378(2)	0,16570(16)	0,0479(3)	0,0683(7)
S2	0,92495(17)	0,64095(14)	0,13471(18)	0,0399(4)
N1	0,9347(6)	0,3040(5)	0,2024(6)	0,0432(13)
N2	1,0020(7)	0,0765(6)	0,2537(7)	0,0638(19)
N3	0,7442(5)	0,6812(4)	-0,0451(6)	0,0381(13)
N4	0,7696(5)	0,8793(4)	-0,0001(6)	0,0446(15)
N5	0,5792(6)	0,5314(4)	0,1392(5)	0,0332(12)
N6	0,3437(5)	0,5657(4)	0,1194(5)	0,0350(12)
C1	0,9270(8)	0,1795(7)	0,1733(9)	0,053(2)
C2	1,0610(9)	0,1356(7)	0,3381(9)	0,064(2)
C3	1,1459(13)	0,0783(10)	0,4382(10)	0,098(4)
C4	1,1877(15)	0,1706(11)	0,5027(10)	0,120(6)
C5	1,1445(14)	0,3104(10)	0,4716(11)	0,110(5)
C6	1,0611(11)	0,3659(8)	0,3705(8)	0,071(3)
C7	1,0193(8)	0,2776(7)	0,3047(7)	0,0499(18)
C8	0,8082(7)	0,7403(6)	0,0229(7)	0,0366(15)
C9	0,6708(7)	0,9165(6)	-0,0887(8)	0,0458(17)
C10	0,5946(9)	1,0426(6)	-0,1494(9)	0,060(2)
C11	0,5020(11)	1,0403(7)	-0,2344(10)	0,073(3)
C12	0,4827(11)	0,9178(7)	-0,2613(10)	0,080(3)
C13	0,5598(10)	0,7898(7)	-0,2068(9)	0,069(3)
C14	0,6538(7)	0,7909(6)	-0,1199(7)	0,0427(16)
C15	0,4807(6)	0,5247(5)	0,0660(6)	0,0320(13)
C16	0,3529(7)	0,6061(5)	0,2413(6)	0,0367(14)
C17	0,2467(8)	0,6587(6)	0,3423(7)	0,0488(18)
C18	0,2908(10)	0,6903(7)	0,4549(8)	0,063(2)
C19	0,4334(11)	0,6718(8)	0,4664(8)	0,068(3)
C20	0,5413(9)	0,6176(7)	0,3677(7)	0,0513(18)
C21	0,4996(7)	0,5837(5)	0,2543(6)	0,0366(14)

Es gilt:  $U_{eq} = 1/3 \cdot (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .

**Tab. 17-2:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von **22**. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ho1	0,02166(13)	0,02143(10)	0,0645(2)	0,00279(9)	-0,01033(11)	-0,01027(8)
S1	0,0489(12)	0,0242(7)	0,143(2)	0,0124(9)	-0,0418(12)	-0,0192(7)
S2	0,0281(8)	0,0315(6)	0,0603(12)	-0,0060(7)	-0,0088(7)	-0,0102(6)
N1	0,037(3)	0,029(2)	0,058(4)	0,004(2)	-0,006(3)	-0,007(2)
N2	0,054(4)	0,031(3)	0,097(6)	0,018(3)	-0,008(4)	-0,006(3)
N3	0,027(3)	0,0182(19)	0,067(4)	0,001(2)	-0,009(2)	-0,0053(17)
N4	0,024(3)	0,0186(19)	0,093(5)	-0,005(2)	-0,006(3)	-0,0107(17)
N5	0,031(3)	0,027(2)	0,047(3)	0,004(2)	-0,011(2)	-0,0152(18)
N6	0,021(2)	0,026(2)	0,057(4)	-0,006(2)	0,003(2)	-0,0094(17)
C1	0,029(4)	0,038(3)	0,092(7)	0,012(3)	-0,004(4)	-0,013(3)
C2	0,060(5)	0,037(3)	0,073(6)	0,000(3)	-0,008(4)	0,006(3)
C3	0,107(8)	0,055(5)	0,083(8)	0,006(5)	-0,025(6)	0,026(5)
C4	0,153(12)	0,073(6)	0,071(8)	-0,010(5)	-0,056(8)	0,036(7)
C5	0,133(10)	0,068(6)	0,084(8)	-0,029(5)	-0,058(7)	0,025(6)
C6	0,086(7)	0,052(4)	0,060(6)	-0,008(4)	-0,024(5)	-0,005(4)
C7	0,048(4)	0,043(3)	0,042(4)	0,000(3)	0,004(3)	0,000(3)
C8	0,020(3)	0,029(3)	0,060(5)	-0,007(3)	-0,001(3)	-0,008(2)
C9	0,032(3)	0,028(3)	0,077(5)	0,007(3)	-0,004(3)	-0,011(2)
C10	0,054(5)	0,022(3)	0,100(7)	0,007(3)	-0,004(4)	-0,011(3)
C11	0,074(6)	0,037(3)	0,097(7)	0,017(4)	-0,022(5)	-0,005(3)
C12	0,092(7)	0,037(4)	0,106(8)	0,021(4)	-0,055(6)	-0,010(4)
C13	0,078(6)	0,033(3)	0,098(7)	0,010(4)	-0,042(5)	-0,016(3)
C14	0,034(4)	0,025(2)	0,070(5)	0,002(3)	-0,011(3)	-0,012(2)
C15	0,027(3)	0,024(2)	0,048(4)	-0,001(2)	-0,007(2)	-0,011(2)
C16	0,033(3)	0,027(2)	0,049(4)	-0,001(2)	-0,005(3)	-0,010(2)
C17	0,049(4)	0,033(3)	0,054(5)	-0,002(3)	0,004(3)	-0,007(3)
C18	0,076(6)	0,045(4)	0,046(5)	0,001(3)	0,005(4)	-0,002(4)
C19	0,092(7)	0,049(4)	0,044(5)	0,005(3)	-0,024(5)	-0,002(4)
C20	0,056(5)	0,045(3)	0,050(5)	0,008(3)	-0,023(4)	-0,013(3)
C21	0,044(4)	0,029(3)	0,037(4)	0,006(2)	-0,014(3)	-0,013(2)

18 Lage- und Auslenkungsparameter von  ${}^1_{\infty}[\text{Yb}_2(\text{Mbim})_4(\text{Bbim})]^{[58]}$  (23)**Tab. 18-1:** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von 23. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Yb1	0,81498(4)	0,44599(3)	0,02944(5)	0,03502(10)
S1	0,8369(2)	0,16708(18)	0,0408(3)	0,0639(8)
S2	0,92488(19)	0,63900(16)	0,1322(2)	0,0392(5)
N1	0,9316(6)	0,3044(5)	0,1951(6)	0,0391(15)
N2	0,9987(7)	0,0778(6)	0,2493(8)	0,062(2)
N3	0,7425(6)	0,6795(5)	-0,0483(6)	0,0359(15)
N4	0,7680(5)	0,8787(4)	-0,0032(6)	0,0431(17)
N5	0,5822(6)	0,5297(5)	0,1366(6)	0,0319(15)
N6	0,3438(6)	0,5648(5)	0,1192(6)	0,0318(13)
C1	0,9254(8)	0,1799(7)	0,1691(9)	0,044(2)
C2	1,0579(9)	0,1363(8)	0,3359(9)	0,058(3)
C3	1,1427(12)	0,0811(10)	0,4343(11)	0,093(4)
C4	1,1825(13)	0,1705(11)	0,4997(11)	0,113(5)
C5	1,1406(11)	0,3102(10)	0,4661(10)	0,099(4)
C6	1,0572(9)	0,3674(8)	0,3669(8)	0,062(2)
C7	1,0153(8)	0,2780(7)	0,3001(8)	0,048(2)
C8	0,8072(7)	0,7394(6)	0,0220(8)	0,037(2)
C9	0,6680(7)	0,9142(6)	-0,0941(8)	0,043(2)
C10	0,5917(8)	1,0410(6)	-0,1529(9)	0,056(2)
C11	0,4996(10)	1,0390(8)	-0,2387(10)	0,072(3)
C12	0,4809(11)	0,9137(8)	-0,2647(11)	0,078(3)
C13	0,5558(9)	0,7866(7)	-0,2081(9)	0,058(3)
C14	0,6510(7)	0,7884(6)	-0,1230(8)	0,0371(19)
C15	0,4816(7)	0,5233(5)	0,0649(6)	0,0301(16)
C16	0,3550(8)	0,6042(6)	0,2409(7)	0,0360(18)
C17	0,2481(9)	0,6581(6)	0,3420(9)	0,052(2)
C18	0,2917(11)	0,6906(7)	0,4532(9)	0,063(3)
C19	0,4388(12)	0,6683(8)	0,4624(9)	0,066(3)
C20	0,5459(10)	0,6163(7)	0,3636(8)	0,052(2)
C21	0,5029(8)	0,5817(6)	0,2516(7)	0,0352(18)

Es gilt:  $U_{eq} = 1/3 \cdot (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .

**Tab. 18-2:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von **23**. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Yb1	0,02334(14)	0,02138(11)	0,0635(2)	0,00113(12)	-0,01045(13)	-0,01061(10)
S1	0,0486(13)	0,0218(8)	0,130(2)	0,0083(11)	-0,0368(14)	-0,0167(8)
S2	0,0290(10)	0,0291(8)	0,0609(16)	-0,0075(9)	-0,0100(10)	-0,0109(7)
N1	0,030(3)	0,023(2)	0,061(5)	0,002(3)	-0,003(3)	-0,007(2)
N2	0,058(5)	0,027(3)	0,093(7)	0,014(4)	-0,009(4)	-0,008(3)
N3	0,023(3)	0,022(2)	0,065(5)	-0,001(3)	-0,008(3)	-0,009(2)
N4	0,028(3)	0,017(2)	0,085(5)	-0,004(3)	-0,009(3)	-0,009(2)
N5	0,034(3)	0,025(2)	0,039(4)	0,001(3)	-0,013(3)	-0,012(2)
N6	0,026(3)	0,029(3)	0,040(4)	-0,008(3)	0,005(3)	-0,012(2)
C1	0,033(4)	0,021(3)	0,075(7)	0,007(4)	-0,005(4)	-0,006(3)
C2	0,054(5)	0,037(4)	0,067(7)	0,009(4)	-0,016(5)	0,003(4)
C3	0,106(9)	0,053(5)	0,074(9)	0,010(5)	-0,027(7)	0,024(5)
C4	0,141(11)	0,070(6)	0,080(10)	-0,011(6)	-0,061(8)	0,026(7)
C5	0,098(8)	0,074(6)	0,087(9)	-0,026(6)	-0,044(7)	0,018(6)
C6	0,074(6)	0,043(4)	0,054(7)	-0,011(4)	-0,014(5)	-0,002(4)
C7	0,036(4)	0,033(3)	0,056(6)	-0,002(4)	-0,003(4)	0,005(3)
C8	0,020(3)	0,025(3)	0,070(6)	-0,005(3)	-0,003(4)	-0,011(3)
C9	0,029(4)	0,019(3)	0,077(6)	0,003(3)	-0,006(4)	-0,005(3)
C10	0,043(5)	0,023(3)	0,097(8)	0,007(4)	-0,003(5)	-0,010(3)
C11	0,070(6)	0,037(4)	0,101(9)	0,026(5)	-0,032(6)	-0,008(4)
C12	0,081(7)	0,043(4)	0,104(9)	0,013(5)	-0,052(7)	-0,007(5)
C13	0,060(5)	0,031(4)	0,082(8)	0,005(4)	-0,036(5)	-0,010(4)
C14	0,032(4)	0,021(3)	0,058(6)	0,007(3)	-0,011(4)	-0,009(3)
C15	0,028(3)	0,019(3)	0,048(5)	-0,001(3)	-0,002(4)	-0,014(3)
C16	0,043(4)	0,019(3)	0,041(5)	0,001(3)	0,003(4)	-0,007(3)
C17	0,061(5)	0,031(3)	0,058(7)	0,002(4)	0,005(5)	-0,013(4)
C18	0,082(7)	0,039(4)	0,048(7)	-0,001(4)	0,008(5)	-0,004(4)
C19	0,098(8)	0,041(4)	0,048(7)	0,004(4)	-0,019(6)	-0,012(5)
C20	0,066(6)	0,034(3)	0,051(6)	0,004(4)	-0,028(5)	-0,010(4)
C21	0,044(4)	0,025(3)	0,037(5)	0,007(3)	-0,020(4)	-0,010(3)

19 Lage- und Auslenkungsparameter von  $(\text{BimH}_2)^+ [\text{La}(\text{BbimH})_4]^-$  (**24**)<sup>[58]</sup>**Tab. 19-1:** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von **24**. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
La1	0,87710(3)	0,5	0,5	0,02332(18)
N1	0,7546(4)	0,5585(4)	0,5584(3)	0,0325(17)
N2	0,6475(4)	0,6514(5)	0,5591(3)	0,0425(19)
N3	0,6986(5)	0,7233(6)	0,4458(4)	0,047(2)
N4	0,8104(4)	0,6442(4)	0,4517(3)	0,0314(16)
N5	0,9368(4)	0,3618(4)	0,4468(3)	0,0319(16)
N6	1,0279(6)	0,2491(5)	0,4529(5)	0,053(3)
N7	1,0830(5)	0,3184(6)	0,5650(4)	0,052(2)
N8	0,9989(4)	0,4324(4)	0,5569(3)	0,0330(17)
N9	0,4936(5)	0,4288(5)	0,5044(8)	0,068(2)
C1	0,7088(5)	0,5415(5)	0,6099(4)	0,0288(19)
C2	0,7210(5)	0,4829(8)	0,6558(4)	0,042(3)
C3	0,6667(5)	0,4811(8)	0,7024(4)	0,049(4)
C4	0,6020(6)	0,5379(7)	0,7012(4)	0,059(3)
C5	0,5882(6)	0,5983(8)	0,6576(5)	0,059(3)
C6	0,6432(5)	0,6000(6)	0,6097(4)	0,040(2)
C7	0,7122(6)	0,6234(6)	0,5326(5)	0,038(2)
C8	0,7417(5)	0,6622(6)	0,4753(4)	0,031(2)
C9	0,7450(8)	0,7488(6)	0,3984(6)	0,057(4)
C10	0,7296(7)	0,8101(7)	0,3532(5)	0,067(3)
C11	0,7927(8)	0,8194(9)	0,3105(5)	0,072(4)
C12	0,8654(13)	0,7709(11)	0,3155(7)	0,086(6)
C13	0,8782(8)	0,7108(6)	0,3590(4)	0,033(2)
C14	0,8153(5)	0,6986(5)	0,4008(4)	0,033(2)
C15	0,9268(5)	0,3056(6)	0,3988(4)	0,034(2)
C16	0,8702(9)	0,3157(7)	0,3505(5)	0,047(3)
C17	0,8759(10)	0,2445(7)	0,3067(6)	0,056(4)
C18	0,9307(8)	0,1784(8)	0,3106(6)	0,082(4)
C19	0,9870(8)	0,1701(8)	0,3578(6)	0,074(4)
C20	0,9845(7)	0,2389(6)	0,4009(5)	0,042(3)
C21	0,9967(6)	0,3213(6)	0,4777(4)	0,035(2)
C22	1,0250(5)	0,3575(6)	0,5325(4)	0,028(2)



Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
C23	1,0954(5)	0,3721(7)	0,6163(4)	0,045(2)
C24	1,1466(6)	0,3602(8)	0,6640(5)	0,068(3)
C25	1,1450(7)	0,4323(9)	0,7065(5)	0,074(4)
C26	1,0928(5)	0,5042(11)	0,7017(4)	0,058(3)
C27	1,0409(5)	0,5048(12)	0,6532(3)	0,049(2)
C28	1,0428(5)	0,4424(6)	0,6102(4)	0,034(2)
C29	0,4054(5)	0,4660(6)	0,5041(9)	0,069(4)
C30	0,3463(8)	0,4106(10)	0,5099(11)	0,113(7)
C31	0,2733(8)	0,4525(10)	0,5003(15)	0,162(9)
C32	0,5365(9)	0,5	0,5	0,078(5)

Es gilt:  $U_{eq} = 1/3 \cdot (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .

**Tab. 19-2:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ( $10^{-1} \text{ pm}^2$ ) der Atome von **24**. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
La1	0,0184(3)	0,0215(3)	0,0301(3)	0,0019(5)	0	0
N1	0,033(4)	0,029(4)	0,035(4)	0,005(3)	-0,005(3)	0,007(3)
N2	0,038(5)	0,045(4)	0,044(5)	0,012(4)	0,009(4)	0,019(4)
N3	0,046(5)	0,060(5)	0,036(5)	0,021(5)	0,011(4)	0,030(5)
N4	0,035(4)	0,024(4)	0,035(4)	0,004(3)	-0,001(3)	0,001(3)
N5	0,031(4)	0,031(4)	0,034(4)	-0,002(3)	-0,006(3)	0,000(3)
N6	0,048(6)	0,052(6)	0,059(7)	-0,017(4)	-0,004(5)	0,016(4)
N7	0,044(5)	0,059(5)	0,054(5)	-0,007(4)	-0,008(4)	0,027(4)
N8	0,021(4)	0,033(4)	0,045(5)	0,004(3)	-0,007(3)	0,005(3)
N9	0,087(6)	0,040(4)	0,079(7)	-0,001(7)	0,022(10)	-0,006(4)
C1	0,028(4)	0,028(4)	0,030(5)	-0,002(4)	0,004(4)	-0,002(3)
C2	0,045(5)	0,051(9)	0,031(5)	0,007(5)	0,003(4)	0,007(5)
C3	0,041(5)	0,065(11)	0,042(5)	0,001(5)	0,009(4)	-0,008(5)
C4	0,049(7)	0,085(8)	0,042(6)	0,011(5)	0,018(5)	0,002(5)
C5	0,041(6)	0,071(7)	0,066(7)	-0,006(6)	0,014(5)	0,023(5)
C6	0,032(5)	0,046(5)	0,043(5)	-0,003(4)	0,008(4)	0,002(4)
C7	0,035(6)	0,029(5)	0,051(6)	0,000(4)	-0,001(5)	0,002(4)
C8	0,025(5)	0,029(5)	0,038(5)	0,002(4)	0,003(4)	0,009(4)
C9	0,067(8)	0,052(8)	0,053(8)	0,019(5)	0,001(7)	0,008(5)
C10	0,073(8)	0,055(7)	0,073(8)	0,029(6)	-0,002(7)	0,017(6)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
C11	0,079(9)	0,088(9)	0,051(7)	0,040(6)	0,001(6)	0,018(7)
C12	0,096(15)	0,089(10)	0,074(11)	0,052(9)	0,031(10)	-0,003(11)
C13	0,026(5)	0,020(4)	0,052(6)	0,002(4)	-0,003(6)	-0,003(5)
C14	0,039(5)	0,024(4)	0,034(5)	0,009(4)	0,000(4)	-0,004(4)
C15	0,024(5)	0,041(5)	0,036(5)	-0,005(4)	0,000(4)	-0,006(4)
C16	0,061(8)	0,035(6)	0,044(6)	-0,002(5)	-0,026(6)	0,025(6)
C17	0,059(9)	0,075(9)	0,033(6)	-0,008(5)	-0,019(8)	0,008(8)
C18	0,101(11)	0,065(8)	0,080(9)	-0,045(7)	-0,015(8)	0,017(8)
C19	0,077(9)	0,061(7)	0,083(9)	-0,033(7)	-0,021(7)	0,011(7)
C20	0,059(7)	0,034(5)	0,035(6)	-0,013(4)	-0,018(5)	0,018(5)
C21	0,038(6)	0,023(5)	0,043(6)	0,004(4)	0,002(4)	0,005(4)
C22	0,023(5)	0,023(5)	0,039(5)	0,005(4)	-0,003(4)	0,012(4)
C23	0,033(5)	0,064(6)	0,037(5)	-0,012(5)	-0,011(4)	0,015(5)
C24	0,050(7)	0,095(9)	0,060(7)	-0,012(6)	-0,035(6)	0,028(6)
C25	0,061(8)	0,119(10)	0,043(6)	-0,003(6)	-0,034(6)	0,031(7)
C26	0,063(6)	0,058(6)	0,054(6)	-0,034(8)	-0,020(4)	0,034(9)
C27	0,044(5)	0,063(6)	0,041(5)	0,002(8)	-0,012(4)	-0,029(9)
C28	0,022(5)	0,041(5)	0,039(5)	0,002(4)	-0,006(4)	0,000(4)
C29	0,063(5)	0,116(10)	0,028(6)	-0,016(12)	0,021(10)	-0,082(6)
C30	0,082(8)	0,108(10)	0,119(19)	0,057(13)	0,017(13)	0,002(8)
C31	0,069(8)	0,123(13)	0,13(2)	-0,096(19)	0,021(19)	0,001(8)
C32	0,082(10)	0,048(8)	0,103(12)	-0,057(13)	0	0

## F Publikationen, Tagungsbeiträge

### Erfindungsmeldung / Patentanmeldung LMU München

LMU Geschäftszeichen AZ IIIB8/337/09, BayPat B69077; Patent R2136 DE; „Lumineszierende Koordinationspolymere“.

### Publikationen

1. A. Zurawski, F. Hintze, K. Müller-Buschbaum, „Utilising Metal Melts of Low-Melting Metals as a Novel Approach for MOF Synthesis: The 3D-Imidazolate  $^3_\infty[\text{Ga}_2(\text{Im})_6\text{ImH}]$  from Gallium and Imidazole“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, akzeptiert.
2. A. Sattler, S. Pagano, M. Zeuner, A. Zurawski, D. Gunzelmann, J. Senker, K. Müller-Buschbaum, W. Schnick, „Melamine-Melem Adduct Phases: Investigating the Thermal Condensation of Melamine“, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13161-13170.
3. A. Zurawski, J. Sieler, K. Müller-Buschbaum, „A First and Homoleptic Rare Earth 3D-Bipyrazolate MOF:  $^3_\infty[\text{Eu}(\text{Me}_4\text{BpzH})_3(\text{Me}_4\text{BpzH}_2)]$ “, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2034-2038.
4. A. Zurawski, E. Wirnhier, K. Müller-Buschbaum, „Activator Controlled High Temperature In-situ Ligand Synthesis for the Formation of Rare Earth Thiolate Amide Coordination Polymers“, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *17*, 2482-2486.
5. A. Zurawski, K. Müller-Buschbaum, „Abbau von Koordinationspolymeren bis zum Monomer und Konkurrenz von Polymerisation und Chemischer Schere an Carbazolaten von Yb und Eu mit N-Phenylpiperazin“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1427-1433.
6. K. Müller-Buschbaum, A. Zurawski, „On the Mechanisms of Electride Induced Synthesis of Ytterbium Carbazolates, Formation of Coordination Polymers by Condensa-

tion and Polymer Degradation by Chemical Scissors“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2300-2304.

7. K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, A. Zurawski, „ $^{\infty}_2[\text{Yb}_2(\text{NH}_2)_2(\text{Pz})_4][\text{Yb}(\text{NH}_3)_2(\text{Pz})_3\text{PzH}]$ : Electride Induced Synthesis of a 2D-Ytterbium-Pyrazolate Network“, *Monatshefte Chemie / Chemistry Monthly* **2007**, 138, 813-817.

### Kurzmitteilungen

8. A. Zurawski, K. Müller-Buschbaum, „*Strukturchemie der Selten-Erd-Imidazolate - Structural Chemistry of the Rare Earth Imidazoles*“, *Z. Kristallogr., Suppl.* **2009**, 29, 44.
9. A. Zurawski, K. Müller-Buschbaum, „*Sulphur Coordination Polymers of the Lanthanides in Focus of Hg Activation*“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2094.
10. A. Zurawski, K. Müller-Buschbaum, „*Isolation von  $[\text{Yb}(\text{Cbz})_2(\text{NH}_3)_4]$  in einer Phenylpiperazin-Matrix*“, *Z. Kristallogr., Suppl.* **2007**, 25, 82.
11. K. Müller-Buschbaum, A. Zurawski, „*Einkristallstrukturanalyse zur Aufklärung der Elektridbildung der 4f-Elemente in  $\text{NH}_3$* “, *Z. Kristallogr., Suppl.* **2007**, 25, 77.

### Tagungsbeiträge (Poster)

1. A. Zurawski, K. Müller-Buschbaum, „*The Solvent Free Melt Synthesis - A Way to Generate Highly Aggregated Systems with Promising Properties*“, International Conference of f-Elements, 23.08. - 27.08.2009, Köln, Deutschland.
2. A. Zurawski, K. Müller-Buschbaum, „*Strukturchemie der Selten-Erd-Imidazolate*“, 17. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, 09.03. - 12.03.2009, Hannover, Deutschland.

3. C. J. Höller, A. Zurawski and K. Müller-Buschbaum, „*Diversity of Extreme Synthesis Routes to MOFs and Coordination Polymers of the Rare Earth Elements*“, XXI. Tage der Seltenen Erden, 04.12. - 06.12.2008, Bochum, Deutschland.
4. A. Zurawski, K. Müller-Buschbaum, „*Selten-Erd-Schwefel-Koordinationspolymere im Blickfeld der Quecksilberaktivierung*“, 14. Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung der GdCh, 24.08. - 26.08.2008, Bayreuth, Deutschland.
5. A. Zurawski, J. Sieler, K. Müller-Buschbaum, „*Achtlingsbildung bei MOFs und Hybridmaterialien -  ${}^3\text{[Eu(Me}_4\text{bpzH)}_2\text{(Me}_4\text{bpzH}_2)_2]$ , das erste RE-Tetramethylbipyrazolat*“, 16. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, 03.03. - 06.03.2008, Erlangen, Deutschland.
6. A. Zurawski, Y. Mokaddem, K. Müller-Buschbaum, „*Funktionale Selten-Erd-Amide und -Amin-Donorkomplexe*“, 3. Antragskolloquium zum SPP 1166, 27. - 29.11.2007, Bonn-Röttgen, Deutschland.
7. A. Zurawski, K. Müller-Buschbaum, „*Isolation von  $[\text{Yb}(\text{Cbz})_2(\text{NH}_3)_4]$  in einer Phenylpiperazin-Matrix*“, 15. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, 05.03. - 08.03.2007, Bremen, Deutschland.
8. A. Zurawski, C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, „*Mechanistic Aspects of the Formation of Rare Earth Amides Illuminating the Range from Electride to Melt Synthesis*“, 2. Berichtskolloquium zum SPP 1166, 29.11. - 02.12.2006, Oldenburg, Deutschland.
9. C. C. Quitmann, A. Zurawski, K. Müller-Buschbaum, „*Elektrid-induzierte Oxidation von Selten-Erd-Metallen mit Aminen einschließlich Steuerung über Kondensation oder chemische Schere*“, 13. Vortragstagung Wöhler-Vereinigung, 18.9. - 19.9.2006, Aachen, Deutschland.

## G Literaturverzeichnis

- [1] J. T. Hupp, K. R. Poeppelmeier, *Science* **2005**, *309*, 2008-2009.
- [2] G. Ferey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, A. Percheron-Guegan, *Chem. Commun.* **2003**, 2976-2977.
- [3] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276-279.
- [4] U. Müller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626-636.
- [5] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, N. Gardant, F. Pelle, G. Ferey, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1540-1543.
- [6] B. D. Chandler, J. O. Yu, D. T. Cramb, G. K. H. Shimizu, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4467-4473.
- [7] A. Sonnauer, C. Nather, H. A. Hoppe, J. Senker, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9968-9974.
- [8] Y. Q. Sun, G. Y. Yang, *Dalton Trans.* **2007**, 3771-3781.
- [9] D. T. de Lill, A. de Bettencourt-Dias, C. L. Cahill, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3960-3965.
- [10] Y. Bai, G. J. He, Y. G. Zhao, C. Y. Duan, D. B. Dang, Chem. Commun Q. J. Meng, *Chem. Commun.* **2006**, 1530-1532.
- [11] B. L. Chen, L. B. Wang, F. Zapata, G. D. Qian, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6718-6719.
- [12] B. L. Chen, Y. Yang, F. Zapata, G. N. Lin, G. D. Qian, E. B. Lobkovsky, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1693-1696.
- [13] B. V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, P. Atienzar, J. L. Jorda, H. Garcia, D. Ananias, L. D. Carlos, J. Rocha, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1080-1083.
- [14] W. Liu, T. Jiao, Y. Li, Q. Liu, M. Tan, H. Wang, L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2280-2281.
- [15] Y. Qiu, Z. Liu, Y. Li, H. Deng, R. Zeng, M. Zeller, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5122-5128.
- [16] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1651-1657.
- [17] K.-L. Wong, G.-L. Law, Y.-Y. Yang, W.-T. Wong, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1051-1054.
- [18] B. Zhao, X.-Y. Chen, P. Cheng, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15394-15395.

- [19] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1330-1352.
- [20] A. Lan, K. Li, H. Wu, D. H. Olson, T. J. Emge, W. Ki, M. Hong, J. Li, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2370-2374; *Angew. Int. Ed.* **2009**, 48, 2334-2338.
- [21] K. Müller-Buschbaum, S. Gomez-Torres, P. Larsen, C. Wickleder, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 655-659.
- [22] A. Darovsky, L. Y. Wu, P. Lee, H. S. Sheu, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1991**, 47, 1836-1838.
- [23] M. S. Haghghi, C. L. Teske, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 608, 73-80.
- [24] C.-Y. Su, B.-S. Kang, H.-Q. Liu, Q.-G. Wang, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **1998**, 1551-1552.
- [25] R. Wietzke, M. Mazzanti, J.-M. Latour, J. Pecaut, *Chem. Commun.* **1999**, 209-210.
- [26] Z. Wang, N. Hu, K. Sakata, M. Hashimoto, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1999**, 1695-1700.
- [27] G. B. Deacon, A. Gitlits, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 1213-1214.
- [28] K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 811-828.
- [29] <http://www.cup.uni-muenchen.de/ac/klausmb/mitarbeit/mueller-buschbaum/forschung.htm#mofs> (19. März **2010**).
- [30] C. J. Höller, M. Mai, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 461-468.
- [31] C. J. Höller, K. Müller-Buschbaum, *Z. Kristallogr., Suppl.* **2009**, 29, 23.
- [32] R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3875-3877.
- [33] H. Hayashi, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, **2007**, 6, 501-506.
- [34] K. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **2006**, 61b, 792-798.
- [35] A. Zurawski, K. Müller-Buschbaum, *Patenteinreichung* **2009**, DE R2136, Ludwig-Maximilians-Universität München, Germany.
- [36] A. Zurawski, F. Hintze, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, akzeptiert.
- [37] K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2731-2737.
- [38] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2742-2750.
- [39] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 131-136.
- [40] C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2422-2430.

- [41] C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2651-2654.
- [42] C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1191-1198.
- [43] K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2127-2132.
- [44] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4330-4337.
- [45] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2678-2687.
- [46] C. C. Quitmann, V. Bezugly, F. R. Wagner, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1173-1186.
- [47] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1610-1616.
- [48] C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 562-566.
- [49] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, *Chem. Commun.* **2006**, 2060-2062.
- [50] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2000-2010.
- [51] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 521-523.
- [52] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4463-4466; *Angew. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4385-4387.
- [53] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, A. Zurawski, *Monatsh. Chem.* **2007**, *138*, 813-817.
- [54] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 416-420.
- [55] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2360-2366.
- [56] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, C. J. Höller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2973-2977.
- [57] J.-C. Rybak, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1134-1138.
- [58] A. Zurawski, E. Wirnhier, K. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2482-2486.
- [59] A. Zurawski, J. Sieler, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2034-2038.
- [60] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1976**, *32*, 751-767.
- [61] Eurotherm invensys, iTTools V.7.00, *Programm zur Steuerung von Eurotherm-Reglern*, **2007**.
- [62] C. Hadenfeldt, H. Jacobs, R. Juza, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *379*, 144-156.
- [63] R. Juza, C. Hadenfeldt, *Naturwissenschaften* **1968**, *55*, 229.
- [64] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 3. Aufl., Teubner, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, **2001**.
- [65] Y. Amemiya, J. Miyahara, *Nature* **1988**, *336*, 89-90.



- [66] Raytest Isotopenmessgeräte GmbH, BAS Reader V2.13a, *Programm zum Auslesen von imaging plates*, **1994**.
- [67] Raytest Isotopenmessgeräte GmbH, Tina V2.10g, *Programm zur Auswertung von Beugungsbildern*, **1993**.
- [68] Stoe & Cie GmbH, X-Area V1.16, *Programm zur Erzeugung eines hkl-files aus IPDS-Daten*, **2002**.
- [69] Oxford Diffraction, CrysAlis Red V1.171.32.29, *Programm zur Erzeugung eines hkl-files aus Xcalibur-Daten*, **2008**.
- [70] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, 276, 307-326.
- [71] G. M. Sheldrick, Bruker AXS, XPREP V6.12, *Programm zur Analyse und Bearbeitung von Beugungsdaten*, **2001**.
- [72] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, Universität Göttingen, **1997**.
- [73] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, 64, 112-122.
- [74] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, Universität Göttingen, **1997**.
- [75] Stoe & Cie GmbH, X-Shape V1.01, *Programm zur Optimierung der Kristallgestalt und zur Durchführung einer Absorptionskorrektur*, **1999**.
- [76] Stoe & Cie GmbH, X-Red V1.31, *Programm zur Datenreduktion von IPDS-Daten*, **2005**.
- [77] G. M. Sheldrick, SADABS - Multi-Scan Absorption Correction V2, *Programm zur Datenreduktion sowie zur Durchführung einer sphärischen Absorptionskorrektur von Nonius Kappa-CCD-Daten*, **2001**.
- [78] Stoe & Cie GmbH, WinXPOW V2.21, *Programm zur Auswertung von Pulverdiffraktogrammen*, **2007**.
- [79] A. A. Coelho, TOPAS-Academic V4.1, *Programm zur Indizierung, Strukturlösung und Rietveld-Verfeinerung anhand von Pulverdaten*, **2007**.
- [80] G. Oszlanyi, A. Süto, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2004**, 60, 134-141.
- [81] Oxford Instruments Analytical Ltd., INCA V4.07, *Programm zur Auswertung von EDX-Analysen*, **1998-2006**.
- [82] Bruker AXS, OPUS V3.1, *Programm zur Auswertung von Schwingungsspektren*, **1997-2000**.
- [83] M. Mai, C. Feldmann, in Vorbereitung.

- [84] K. Y. Jung, H. W. Lee, Y. C. Kang, S. B. Park, Y. S. Yang, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2729-2734.
- [85] J. V. de Mello, H. F. Wittmann, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 230-236.
- [86] L. J. Barbour, X-SEED V2.05, *Oberfläche zur Strukturlösung, -verfeinerung und graphischen Bearbeitung*, **1999**.
- [87] The Persistence of Vision Development Team, C. Cason, POV-Ray V3.1, *Raytracing-Software zur Darstellung von Kristallstrukturen*, **1991-1998**.
- [88] Jasc Software, Inc., Paint Shop Pro V6.02, *Programm zur Bildbearbeitung*, **1999-2000**.
- [89] Microcal, Origin V6.1, *Programm zur graphischen Auswertung von Messdaten*, **2000**.
- [90] CambridgeSoft, ChemDraw Pro V10.0, *Programm zur Visualisierung von Molekülen und Koordinationsverbindungen*, **1986-2005**.
- [91] A. L. Spek, PLATON V.1.07, *A Multipurpose Crystallographic Tool*, Universität Utrecht, **2003**.
- [92] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3-14.
- [93] A. J. Fletcher, K. M. Thomas, M. J. Rosseinsky, *Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2491-2510.
- [94] J. Plevert, T. M. Gentz, A. Laine, H. Li, V. G. Young, O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12706-12707.
- [95] S. Shionoya, W. M. Yen (Eds.), *Phosphor Handbook*, CRC Press, Boca Raton, Boston, London, New York, Washington DC, **1999**.
- [96] C. R. Ronda, *Luminescence*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [97] W. H. Zhu, Z. M. Wang, S. Gao, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1337-1342.
- [98] H. D. Flack, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1983**, *39*, 876-881.
- [99] C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 350-354.
- [100] M. L. Kaplan, A. L. Wayda, A. M. Lyons, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1990**, *28*, 731-740.
- [101] K. Meisel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, *207*, 121-128.
- [102] A. Manessi, G. S. Papaefstathiou, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, T. F. Zafirooulos, *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 2052-2062.
- [103] F. Kratz, B. Nuber, J. Weiß, B. K. Keppler, *Polyhedron* **1992**, *11*, 487-498.
- [104] N. S. M. Alhokbany, M. R. H. Siddiqui, R. M. Mahfouz, *J. Chem. Res.* **2008**, 163-166.
- [105] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart, New York, **1987**.

- [106] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II, Nebengruppenelemente*, Georg Thieme, Stuttgart, New York, **1986**.
- [107] S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13519-13521.
- [108] L. Pan, K. M. Adams, H. E. Hernandez, X. Wang, C. Zheng, Y. Hattori, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3062-3067.
- [109] R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3875-3877.
- [110] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [111] R. Hoppe, W. Daehne, *Naturwissenschaften* **1962**, *49*, 254-255.
- [112] B. Krebs, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 120-121; *Angew. Int. Ed.* **1969**, *8*, 146.
- [113] B. Krebs, G. Henkel, M. Dartmann, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1979**, *35*, 274-278.
- [114] F. A. Cotton, B. G. De Boer, Z. Mester, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1159-1163.
- [115] H. Schäfer, H. G. von Schnering, J. Tillack, F. Kuhnen, H. Wöhrle, H. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *353*, 281-310.
- [116] O. Krämer, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1969-1972.
- [117] H. Bialowons, M. Müller, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1227-1231.
- [118] D. R. Taylor, J. C. Calabrese, E. M. Larsen, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 721-722.
- [119] H. Schäfer, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 833-849.
- [120] S. Becker, B. G. Müller, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 426-427.
- [121] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 1-8.
- [122] A. L. Wayda, M. L. Kaplan, A. M. Lyons, *Polyhedron* **1990**, *9*, 751-756.
- [123] C. Janiak, *Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885-3896.
- [124] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534.
- [125] W. Otting, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 2887-2896.
- [126] K. K. Wu, I. D. Brown, *Mater. Res. Bull.* **1973**, *8*, 593-598.
- [127] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 4. Aufl., Teubner, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, **2004**.
- [128] B. H. Hamiton, K. A. Kelly, W. Malasi, C. J. Ziegler, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3067-3073.
- [129] B.-H. Ye, T. Mak, I. D. Williams, X.-Y. Li, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1935-1936.

- [130] N. P. Stadie, R. Sanchez-Smith, T. L. Groy, *Acta Crystallogr., Sect. E* **2007**, *63*, 2153-2154.
- [131] W. Starosta, J. Leciejewicz, T. Premkumar, S. Govindarajan, *J. Coord. Chem.* **2006**, *59*, 557-564.
- [132] G. Mösges, F. Hampel, M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10880-10889.
- [133] M. Massacesi, R. Pinna, G. Ponticelli, A. Mangia, *Spectrochim. Acta, Part A* **1981**, *37*, 251-255.
- [134] L. Rodriguez-Santiago, M. Sodupe, V. Branchadell, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 630-635.
- [135] S. Nakamura, S. Pearton, G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, Springer, Berlin, **1997**.
- [136] H. A. Höpfe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick, A. Seilmeier, *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, *61*, 2001-2006.
- [137] M. Yamada, T. Naitou, K. Izuno, H. Tamaki, Y. Murazaki, M. Kameshima, T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42*, L20-L23.
- [138] V. Bachmann, C. Ronda, O. Oeckler, W. Schnick, A. Meijerink, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 316-325.
- [139] Y. Q. Li, A. C. A. Delsing, G. de With, H. T. Hintzen, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3242-3248.
- [140] R. Mueller-Mach, G. Mueller, M. R. Krames, H. A. Höpfe, F. Stadler, W. Schnick, T. Juestel, P. Schmidt, *Phys. Status Solidi A* **2005**, *202*, 1727-1732.
- [141] K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4283-4374.
- [142] A. I. Voloshin, N. M. Shavaleev, V. P. Kazakov, *J. Lumin.* **2001**, *93*, 191-197.
- [143] Y. Zhang, H. Shi, Y. Ke, Y. Cao, *J. Lumin.* **2007**, *124*, 51-57.
- [144] 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.
- [145] L. Yang, Y. Zhao, Y. Su, J. Wu, *Spectrochim. Acta, Part A* **2002**, *58*, 2803-2808.
- [146] M.-S. Wang, S.-P. Guo, Y. Li, L.-Z. Cai, J.-P. Zou, G. Xu, W.-W. Zhou, F.-K. Zheng, G.-C. Guo, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13572-13573.
- [147] Y.-Q. Huang, B. Ding, H.-B. Song, B. Zhao, P. Ren, P. Cheng, H.-G. Wang, *Chem. Commun.* **2006**, 4906-4908.
- [148] B. Chen, L. Wang, Y. Xiao, F. R. Fronczek, M. Xue, Y. Cui, G. Qian, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 508-511; *Angew. Int. Ed.* **2009**, *48*, 500-503.

- [149] Z. Chen, B. Zhao, Y. Zhang, W. Shi, P. Cheng, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 2291-2298.
- [150] F. Gándara, A. de Andrés, B. Gómez-Lor, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge, D. M. Proserpio, N. Snejko, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 378-380.
- [151] B. Chen, L. Wang, F. Zapata, G. Qian, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6718-6719.
- [152] C. R. De Silva, J. Li, Z. Zheng, L. R. Corrales, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4527-4530.
- [153] S. Bruck, M. Hilder, P. C. Junk, U. H. Kynast, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 666-670.
- [154] M. Albrecht, S. Schmid, S. Dehn, C. Wickleder, S. Zhang, A. P. Bassett, Z. Pikramenou, R. Frohlich, *New. J. Chem.* **2007**, *31*, 1755-1762.
- [155] A. P. Bassett, S. W. Magennis, P. B. Glover, D. J. Lewis, N. Spencer, S. Parsons, R. M. Williams, L. De Cola, Z. Pikramenou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9413-9424.
- [156] J. A. Fernandes, R. A. Sa Ferreira, M. Pillinger, L. D. Carlos, I. S. Goncalves, P. J. A. Ribeiro-Claro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3913-3919.
- [157] M. H. Baker, J. D. Dorweiler, A. N. Ley, R. D. Pike, S. M. Berry, *Polyhedron* **2009**, *28*, 188-194.
- [158] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2008**, *319*, 939-943.
- [159] C. Hadenfeldt, H. Jacobs, R. Juza, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *379*, 144-156.
- [160] J. C. Warf, W. L. Korst, *J. Phys. Chem.* **1956**, *60*, 1590-1591.
- [161] J. Senker, H. Jacobs, M. Müller, W. Press, P. Müller, H. M. Mayer, R. M. Ibberson, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 931-940.
- [162] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer, Berlin, **1994**.
- [163] K. Uheda, N. Hirosaki, H. Yamamoto, *Status Solidi A* **2006**, *203*, 2712-2717.
- [164] M. Zeuner, F. Hintze, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 336-342.
- [165] L. D. Carlos, C. de Mello Donega, R. Q. Albuquerque, S. Alves Jr., J. F. S. Menezes, O. L. Malta, *Mol. Phys.* **2003**, *101*, 1037-1045.
- [166] E. B. Rusanov, V. V. Ponomarova, V. V. Komarchuk, H. Stoeckli-Evans, E. Fernandez-Ibaez, F. Stoeckli, J. Sieler, K. V. Domasevitch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2499-2501.
- [167] I. Boldog, E. B. Rusanov, A. N. Chernega, J. Sieler, K. V. Domasevitch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3435-3438.

- [168] G. A. Kumar, R. E. Riman, L. A. Diaz Torres, O. Barbosa Garcia, S. Banerjee, A. Kornienko, J. G. Brennan, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5130-5135.
- [169] S. Banerjee, G. A. Kumar, T. J. Emge, R. E. Riman, J. G. Brennan, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4367-4373.
- [170] J. H. Melman, C. Rohde, T. J. Emge, J. G. Brennan, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 28-33.
- [171] J. Lee, D. Freedman, J. H. Melman, M. Brewer, L. Sun, T. J. Emge, F. H. Long, J. G. Brennan, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2512-2519.
- [172] Z. Popovic, Z. Soldin, D. Matkovic-Calogovic, G. Pavlovic, M. Rajic, G. Giester, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 171-180.
- [173] B. F. Fieselmann, D. N. Hendrickson, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2074-2084.
- [174] R. Uson, J. Vicente, M. T. Chicote, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, 271-279.
- [175] Y. Cui, Y.-L. Niu, M.-L. Cao, K. Wang, H.-J. Mo, Y.-R. Zhong, B.-H. Ye, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5616-5624.
- [176] Y.-K. He, Z.-B. Han, Y. Ma, X.-D. Zhang, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 829-832.

**H Lebenslauf****Alexander Zurawski**

geb. am 27. November 1979 in Mönchengladbach

Schwindstr. 5  
80798 München

**Familienstand**

ledig, keine Kinder

**Schulbildung**

08/1986 - 08/1990

Gemeinschaftsgrundschule Wildenrath

09/1990 - 06/2000

Städtisches Maximilian-Kolbe-Gymnasium Wegberg

06/2000

Allgemeine Hochschulreife

**Zivildienst**

08/2000 - 06/2001

Heimverbund Region Heinsberg / Dalheim

**Akademischer  
Werdegang**

10/2001

Beginn des Studiums (Diplom Chemie) an der Universität zu  
Köln

02/2004

Vordiplom mit der Note „sehr gut“

01/2005 - 09/2006

Studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der  
Universität zu Köln

02/2006

Hauptdiplomprüfungen mit der Note „sehr gut“

09/2006

Abschluss der Diplomarbeit am Institut für Anorganische Che-  
mie der Universität zu Köln unter der Leitung des Betreuers  
Priv.-Doz. Dr. K. Müller-Buschbaum

	<p>Thema: „Elektridgesteuerte Tieftemperaturoxidation von Selten-Erd-Metallen mit Amininen“ mit der Note „sehr gut“</p>
10/2006	<p>Beginn der Promotion im Fach Chemie am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter der Leitung des Betreuers Priv.-Doz. Dr. K. Müller-Buschbaum als wissenschaftlicher Mitarbeiter im DFG SPP-1166</p> <p>Thema: „Imidazolat-Koordinationspolymere und MOFs der Selten-Erd-Elemente, Erdalkali-Metalle und des Galliums sowie Beiträge zu multifunktionalen Liganden“</p>
10/2007	<p>Wechsel des gesamten Arbeitskreises, unter der Leitung des Betreuers Priv.-Doz. Dr. K. Müller-Buschbaum, an das Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München</p>
<b>Auszeichnungen</b>	
12/2006	<p>Posterpreis, XIX. Tage der Seltenen Erden, Oldenburg, Deutschland</p>
12/2009	<p>Römer-Preis 2009, Kategorie Promotion, München, Deutschland</p>