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

# Neue Koordinationspolymere und MOFs der Selten-Erd-Chloride mit den Linkern 1,3-Benzodinitril, 1,4-Benzodinitril und 4,4'-Bipyridin

vorgelegt von
**Christoph Josef Höller**
aus Bergisch-Gladbach

München 2010

## Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Herrn Professor Dr. Klaus Müller-Buschbaum betreut und vor der Fakultät für Chemie und Pharmazie vertreten.

## Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am ……..

……

(Christoph Josef Höller)

Dissertation eingereicht am:

| | |
|---|---|
| 1. Gutachter: | Prof. Dr. K. Müller-Buschbaum |
| 2. Gutachter: | Prof. Dr. H. Huppertz |
| Mündliche Prüfung am: | 26.11.2010 |

*Für meine Familie*

## Danksagung

Mein erster Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum. Für die Überlassung eines höchst interessanten Forschungsthemas. Einer sehr guten Betreuung und ein stets gutes Arbeitsklima sowie seine Gesprächsbereitschaft haben bewirkt, dass unser gemeinsames Arbeiten weit über ein konventionelles Arbeitsverhältnis hinaus ging.

Herrn Prof. Dr. H. Huppertz danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Frau Prof. Dr. B. Lotsch, Herrn Prof. Dr. K. Karaghiosoff, Herrn Priv.-Doz. Dr. O. Oeckler und Herrn Priv.-Doz. Dr. H.-C. Böttcher danke ich für die Bereitschaft als weitere Prüfer an meiner Disputation teilzunehmen.

Herrn Prof. Dr. W. Schnick verdanke ich die freundliche Aufnahme an der LMU-München mit ihren exzellenten Arbeitsbedingungen.

Meinem langjährigen Weggefährten Herrn Dr. Alexander Zurawski danke ich für das gute und freundschaftliche Arbeitsklima. Durch Dich, lieber Alex, konnte ich ein Stück Köln mit nach München nehmen. Für deine Zukunft, privater als auch beruflicher Natur, wünsche ich Dir nur das Beste.

Auch den anderen Mitgliedern des Arbeitskreis Müller-Buschbaum, C. Rybak, P. Matthes und F. Schönfeld gilt mein Dank; insbesondere erwähnen möchte ich Rybis ehrliche Art und seine Kochkünste. Das freundliche Wesen und der Wissenshunger meines ehemaligen F-Praktikanten Philipp machen ihn zu einem würdigen Nachfolger in der wissenschaftlichen Arbeit.

W. Wünschheim möchte ich wegen seiner Hilfsbereitschaft in allen Dingen des Arbeitskreises danken.

T. Miller und C. Minke möchte ich dankend erwähnen wegen vieler Einkristall-messungen und elekronenmikroskopischen Untersuchungen.

Des Weitern danke ich folgenden Personen (in alphabetischer Reihenfolge) für zahlreiche Messungen: Dr. M. Adlung (Uni Siegen), Prof. Dr. T. Bein, Prof. Dr. C. Feldmann (Uni Karlsruhe), Dr. R. Koehn, M. Mai (Uni Karlsruhe), S. Markowski, Dr. S. Pagano, I. Peter, Dr. A. Sattler, Prof. Dr. C. Wickleder (Uni Siegen), Dr. M. Zeuner.

Tatkräftige Unterstützung erfuhr ich durch meinen ehemaligen Bacheloranden und F-Praktikanten C. Förg, A. Ranft, E. Flügel, S. Schmiechen und P. Matthes.

M. Rotter, aber auch M. Tegel, R. Frankowsky, Dr. D. Bichler und C. Hecht danke ich für viele produktive Treffen, die gelegentlich sogar bis in den Feierabend andauerten.

Bei C. Hecht bedanke ich mich für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Allen Mitgliedern der Arbeitskreise Schnick, Johrendt, Lotsch, Oeckler und Schmedt a. d. Günne danke ich für drei schöne, wissenschaftlich fruchtbare Jahre in München.

Auf persönlicher Ebene möchte ich mich vor allem bei meiner Lebensgefährtin bedanken, die mich stets bestärk und unterstützt hat.

Schließlich danke ich meiner Familie, die mir immer das gute Gefühl vermittelt haben in jeder Lebenslage für mich da zu sein.

***„Because we can!!!"***

**(The Big Bang Theory)**

## Inhaltsübersicht

In dieser Arbeit werden neue Koordinationspolymere und MOFs (Metal Organic Frameworks) der Lanthaniden vorgestellt. Um den Aufbau dreidimensionaler Netzwerke zu begünstigen, wurden Selten-Erd-Chloride mit bidentalen, aromatischen, stickstoffhaltigen Donor-Liganden wie z. B. Benzodinitrilen und Aminen wie 4,4'-Bipyridin umgesetzt. Um eine Co-Koordination von Lösungsmittelmolekülen an das zentrale Metall-Atom und eine damit einhergehende Reduzierung möglicher Koordinationsstellen für weiterverknüpfende Ligandmoleküle zu vermeiden, wurde bewusst auf klassische Lösungsmittel in der Synthese verzichtet und der festkörperchemische Ansatz der solvensfreien Schmelzsynthese verfolgt. Hierbei wird einer der Reaktanden aufgeschmolzen, gefolgt von einer Reaktion der teilnehmenden Reaktionspartner mit dieser Schmelze. Um die Darstellung neuer Koordinationspolymere und MOFs nicht auf die Oxidation von Selten-Erd-Metallen durch ein primäres oder sekundäres Amin zu beschränken, wurde durch den Einsatz von Selten-Erd-Chloriden und redoxinaktiven Ligandmolekülen wie Nitrilen und tertiären Aminen ein redoxfreier Weg zur Darstellung der gewünschten Produkte eröffnet und verwendet. Neben eindimensionalen, strangartigen Strukturen ($^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_2)_3]$ (1,3-Ph(CN)$_2$ = 1,3-Benzodinitril)) konnten auch zweidimensionale Schichtstrukturen ($^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(4,4'\text{-}Bipy)_3](4,4'\text{-}Bipy)_2$, Ln = Pr, Sm, Eu, Gd und Tb (4,4'-Bipy = 4,4'-Bipyridin)), sowie dreidimensionale Raumnetze ($^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$, Ln = Dy, Ho, Er, Yb und $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$, Ln = Sm, Gd, Tb (1,4-Ph(CN)$_2$ = 1,4-Benzodinitril)) dargestellt werden. Sowohl die Aufklärung von insgesamt 18 Verbindungen als auch die thermischen und lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften sowie Sorptionseigenschaften der Produkte wurden untersucht. Durch thermische Untersuchungen im System $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$ konnte ein reversibler Auf-/Abbau des Netzwerks unter Rückgewinnung der eingesetzten Produkte bestätigt sowie mikro- und mesoporöse Verbindungen im System $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(4,4'\text{-}Bipy)_3](4,4'\text{-}Bipy)_2$, Ln = Sm und Tb gefunden werden. Lumineszenzspektroskopische Untersuchungen zeigten für $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2]$, Ln = Eu, Tb und $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(4,4'\text{-}Bipy)_3](4,4'\text{-}Bipy)_2$, Ln = Eu, Tb Lumineszenz der Selten-Erd(III)-Ionen im sichtbaren Bereich, ermöglicht durch einen Antenneneffekt des Liganden. Ferner konnte durch Untersuchung einer Mischreihe von $^{2}_{\infty}[Gd_{2-x-y}Eu_xTb_yCl_6(4,4'\text{-}Bipy)_3](4,4'\text{-}Bipy)_2$ sowohl ein Antenneneffekt des Liganden als auch ein Energieübertrag zwischen den Metallzentralatomen bestätigt werden, so dass Emissionskombinationen gezielt erhalten werden können.

## Inhaltsverzeichnis


**A Einleitung ..... 1**

**B Allgemeiner Teil ..... 4**

*1 Präparative Methoden ..... 4*

**1.1 Arbeiten unter Schutzgas ..... 4**

**1.2 Präparation von Duran®Glasampullen ..... 5**

*2 Analytische Methoden ..... 9*

**2.1 Röntgenbeugung ..... 9**

*2.1.1 Pulverdiffraktometrie ..... 9*

*2.1.2 Einkristallstrukturanalyse ..... 9*

**2.2 Spektroskopische Methoden ..... 10**

**2.3 DTA/TG ..... 10**

**2.4 Elementaranalytik ..... 12**

**2.5 Elektronenmikroskopie ..... 13**

**2.6 Photolumineszenzspektroskopie ..... 14**

**2.7 Sorptive Methoden ..... 15**

*3 Verwendete Computerprogramme ..... 16*

*4 Verwendete Geräte ..... 17*

*5 Verwendete Chemikalien ..... 18*

**C Spezieller Teil ..... 19**

*1 Verwendete Edukte ..... 19*

**1.1 Darstellung von Selten-Erd-Chloriden ..... 19**

*2 Umsetzung von Selten-Erd-Chloriden mit 1,3-Benzodinitril ..... 21*

**2.1 Einleitung ..... 21**

**2.2 Synthese und Charakterisierung von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$**

**(Ln = Eu (1), Tb (2)) ..... 22**

*2.2.1 Synthese*.....22

*2.2.2 Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur*.....25

*2.2.3 Topologie der Netzwerke* ..... 30

*2.2.4 Lumineszenzspekroskopische Betrachtung* .....32

**2.3 Synthese und Charakterisierung von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$**

**(Ln = Dy (3), Ho (4), Er (5), Yb (6))**.....**37**

*2.3.1 Synthese*.....37

*2.3.2 Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur*.....40

*2.3.3 Topologie der Netzwerke*.....47

**2.4 Behandlung von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (Ln = Er (5), Yb(6))**

**in einer Kugelmühle** .....**49**

*2.4.1 Synthesestrategie*.....49

*2.4.2 Nanoskalige Partikel durch Behandlung von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (Ln = Er (**5**), Yb (**6**)) in einer Kugelmühle*.....50

*2.4.3 Direkte Umsetzung von $ErCl_3$ mit 1,3-Benzodinitril in einer Kugelmühle*.....55

**2.5 Synthese und Charakterisierung von $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_2)_3]$ (7) ..56**

*2.5.1 Synthese*.....56

*2.5.2 Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur*.....57

**2.6 Schwingungsspektroskopie im System LnCl3 / 1,3-Benzodinitril .62**

**2.7 DTA/ TG-Untersuchungen im System LnCl3/1,3-Benzodinitril**.....**64**

*2.7.1 DTA/ TG-Untersuchung an $^{3}_{\infty}[EuCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**1**)* .....64

*2.7.2 DTA/ TG-Untersuchung an $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (Ln = Dy (**3**), Ho (**4**)) und $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_2)_3]$ (**7**)*.....65

**2.8 Zusammenfassung und Diskussion** .....**69**

*3 Umsetzung von $LnCl_3$, Ln = Y, Sm, Tb, Gd mit 1,4-Benzodinitril*.....72

**3.1 Einleitung** .....**72**

**3.2 Synthese und Charakterisierung von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$**

**(Ln = Sm (8) , Gd (9), Tb (10)).....72**

*3.2.1 Synthese.....72*

*3.2.2 Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur.....75*

*3.2.3 Topologie der Netzwerke ..... 81*

**3.3 Synthese und Charakterisierung von $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ (11) .....83**

*3.3.1 Synthese.....83*

*3.3.2 Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur.....84*

*3.3.3 Topologie der Netzwerke.....90*

**3.6 Schwingungsspektroskopie im System LnCl3 / 1,4-Benzodinitril .91**

**3.4 Zusammenfassung und Diskussion .....93**

*4. Umsetzung von Selten-Erd-Chloriden mit 4,4'-Bipyridin.....95*

**4.1 Einleitung .....95**

**4.2 Synthese und Charakterisierung von $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5]\cdot(Bipy)_4$ (12).96**

*4.2.1 Synthese.....96*

*4.2.2 Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur.....98*

*4.2.3 Topologie der Netzwerke.....103*

*4.2.4 DTA/TG-Untersuchungen an $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5]\cdot(Bipy)_4$ (**12**).....104*

*4.2.5 Reversible 4,4'-Bipyridin-Aufname von $LnCl_3$ am Beispiel von $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5]\cdot(Bipy)_4$ (**12**) .....106*

**4.3 Synthese und Charakterisierung von $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(Bipy)_3]\cdot(Bipy)_2$**

**(Ln = Pr (13), Nd (14), Sm (15), Eu (16), Gd (17), Tb (18)).....109**

*4.3.1 Synthese.....109*

*4.3.2 Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur.....113*

*4.3.3 Topologie der Netzwerke.....120*

*4.3.4 DTA/TG-Untersuchungen an $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(Bipy)_3]\cdot(Bipy)_2$.....104*

*4.3.5 Lumineszenzspekroskopische Betrachtung von*

*$^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(Bipy)_3]^{\cdot}(Bipy)_2$ (Ln = Eu (**16**), Tb (**18**), .....126*

*4.3.6 Lumineszenzspektroskopische Untersuchungen der*

*Mischkristallreihe $^{2}_{\infty}[Gd_{2-x-y}Eu_xTb_yCl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$*

*mit x = 0-1, y = 0-1.....129*

*4.3.7 Sorptionsuntersuchungen an $^{2}_{\infty}[Tb_2Cl_6(Bipy)_3]^{\cdot}(Bipy)_2$ (**18**).....139*

**4.4 Zusammenfassung.....141**

**D Zusammenfassung und Ausblick..... 144**

**E Anhang ..... 150**

*1 Lage- und Auslenkungsparameter von $^{3}_{\infty}[EuCl_3(1,3\text{-Ph(CN)}_2)]$ (**1**).....150*

*2 Lage- und Auslenkungsparameter von $^{3}_{\infty}[DyCl_3(1,3\text{-Ph(CN)}_2)]$ (**3**).....152*

*3 Lage- und Auslenkungsparameter von $^{3}_{\infty}[HoCl_3(1,3\text{-Ph(CN)}_2)]$ (**4**).....155*

*4 Lage- und Auslenkungsparameter von $^{3}_{\infty}[ErCl_3(1,3\text{-Ph(CN)}_2)]$ (**5**).....158*

*5 Lage- und Auslenkungsparameter von $^{3}_{\infty}[YbCl_3(1,3\text{-Ph(CN)}_2)]$ (**6**).....161*

*6 Lage- und Auslenkungsparameter von $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-Ph(CN)}_2)_3]$ (**7**).....164*

*7 Lage- und Auslenkungsparameter von $^{3}_{\infty}[SmCl_3(1,4\text{-Ph(CN)}_2)]$ (**8**).....167*

*8 Lage- und Auslenkungsparameter von $^{3}_{\infty}[GdCl_3(1,4\text{-Ph(CN)}_2)]$ (**9**).....168*

*9 Lage- und Auslenkungsparameter von $^{3}_{\infty}[TbCl_3(1,3\text{-Ph(CN)}_2)]$ (**10**).....169*

*10 Lage- und Auslenkungsparameter von $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-Ph(CN)}_2)]$ (**11**).....170*

*11 Lage- und Auslenkungsparameter von $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5]^{\cdot}(Bipy)_4$ (**12**).....171*

*12 Lage- und Auslenkungsparameter von $^{2}_{\infty}[Pr_2Cl_6(Bipy)_3]^{\cdot}(Bipy)_2$ (**13**).....176*

*13 Lage- und Auslenkungsparameter von $^{2}_{\infty}[Sm_2Cl_6(Bipy)_3]^{\cdot}(Bipy)_2$ (**15**) ....180*

*14 Lage- und Auslenkungsparameter von $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(Bipy)_3]^{\cdot}(Bipy)_2$ (**16**) .....184*

**F Publikationen und Tagungsbeiträge ..... 188**

**G Literaturverzeichnis ..... 192**

**H Lebenslauf ..... 200**

# A Einleitung

Auf dem Gebiet der Netzwerkstrukturen und insbesondere der MOFs (Metal Organic Frameworks) wird in der Anorganischen Chemie immer intensiver geforscht.[1-8] Dieses verstärkte Interesse ergibt sich vor allem aus möglichen Anwendungen im Bereich der mikroporösen Materialien[9-13], wie z.B. der Speicherung, Trennung und Reinigung von Gasen[14-16], als auch ihren anderen möglichen Eigenschaften wie z.B. Lumineszenz[17-20], welche unter anderem für die Sensorik genutzt werden kann.[21-25]

Die Synthese solcher Hybridmaterialien kann nach einem Baukastenprinzip erfolgen, mit einem anorganischen Zentralatom auf der einen Seite und einem organischen Linker auf der anderen, wie von *Yaghi et al.* durch die Beschreibung des Systems der Secondary Building Units (SBU) eindrucksvoll bestätigt wurde.[26] So kann beispielsweise durch Variation der Größe der verwendeten Linker auch die in den Hybridmaterialien erhaltene Porengröße beeinflusst werden.[27] Dadurch können MOFs mit teilweise extrem hoher Porosität erhalten werden, die die Möglichkeit besitzen Gastmoleküle aufzunehmen. So kann beispielsweise eine mit MOF-5-Pellets (BASOCUBE$^{TM}$) gefüllte Propangasflasche bei einem Druck von 10 bar dreimal mehr Propan aufnehmen als eine leere Flasche.[28] MOF-5[29], eine Zink-Carboxylat-Verbindung der Zusammensetzung $^{3}_{\infty}[Zn_4O(O_2C\text{-}C_6H_4\text{-}CO_2)_3]$ ist der bekannteste Vertreter von MOFs auf Basis von Übergangsmetallen als Zentralatom. Die Synthese neuer MOFs ist jedoch nicht nur auf die Verwendung von Übergangsmetallen [als Zentralatom] beschränkt, auch eine Anzahl Selten-Erd-MOFs ist bereits bekannt.[30,31]

Die thermische Stabilität dieser Hybridmaterialien ist in der Regel abhängig von der Stabilität der organischen Liganden. So ist beispielsweise die Stabilität von MOFs mit Linkern aus Dicarbonsäurederivaten sehr eingeschränkt aufgrund von Decarboxylierung bei Temperaturen größer 250℃. [32,33] Durch den Einsatz von stickstoffhaltigen Linkern dagegen kann die thermische Stabilität deutlich erhöht werden. So besitzt z.B. das Selten-Erd-Stickstoff-MOF $^{3}_{\infty}[Tb(Im)_3]\cdot 3NH_3$ einen Zersetzungspunkt von 640 ℃. [34]

Durch den Einsatz von $Eu^{3+}$ und $Tb^{3+}$ als Zentralatom des anorganischen Teils der MOFs können neben der Fluoreszenz des organischen Teils der Koordinations-

polymere auch die Metall-Zentren der Hybrid-Materialien eine wichtige Rolle für Lumineszenz-Eigenschaften spielen.[35,36] Durch gezielte Anregung des organischen Linkermoleküls in einen angeregten Zustand kann mittels eines sogenannten Antenneneffekts die Energie auf das Selten-Erd-Zentralatom übertragen werden. Hierdurch können $Tb^{3+}$ und auch $Eu^{3+}$-Verbindungen trotz paritätsverbotener *f-f*-Übergänge intensive Lumineszenzeigenschaften aufzeigen, die mit direkter Anregung der Metallatome so nicht zu erwarten wären. Es ist bereits möglich Quantenausbeuten von 48 % (ITQMOF-1-Eu ($Eu_2(C_{17}H_8F_6O_4)_3$) für MOFs zu erhalten.[37] Gerade die Kombination aus Porosität und Lumineszenzeigenschaften macht die Substanzklasse der MOFs interessant für die Sensorik, da die Aufnahme von Gastmolekülen zu Sorptions- oder Intercalations-abhängigem Lumineszenzverhalten führen kann.[38,39]

Die für die Lumineszenz wichtigen kernnahen *f*-Elektronen der Lanthaniden spielen für ihr chemisches Verhalten jedoch eine untergeordnete Rolle. Für die meisten dreiwertigen Lanthaniden kann eine Valenzelektronenkonfiguration von $d^0$ angenommen werden. Die mit steigender Ordnungszahl abnehmende Größe der *f-Elemente* trägt somit maßgeblich zu ihrem chemischen Verhalten bei.[40] Der im Verhältnis zu Übergangsmetallen große Ionenradius der dreiwertigen Lanthaniden erlaubt die Ausbildung hoher Koordinationszahlen bis hin zu 12[41], wodurch der Aufbau von Koordinationsnetzwerken begünstigt wird. Jedoch stellen die hohe Oxophilie und Hydrolyseempfindlichkeit der Selten-Erd-Elemente ein Problem für die Verwendung von klassischen sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln dar. So führt der Einsatz von sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln in den meisten Fällen zu monomeren, dimeren oder oligomeren Einheiten.[42-44] Um dies zu vermeiden, wurde von *Müller-Buschbaum et al.* der Ansatz einer solvensfreien festkörperchemischen Syntheseroute verfolgt. Hierbei findet die Reaktion in einer sich selbst verbrauchenden Schmelze statt. Da keine Lösungsmittel eingesetzt werden, kann eine Co-Koordination von Lösungsmittelmolekülen ausgeschlossen werden und es eröffnet sich der Zugang zu neuen homoleptischen Selten-Erd-Stickstoff-Koordinationsverbindungen.[45-50] Jedoch ist diese Syntheseroute nicht nur auf die Umsetzung von Selten-Erd-Metallen beschränkt, welche durch Amine unter Abgabe der reduzierten aminischen Protonen oxidiert werden. Bereits 2004 konnten *Müller-Buschbaum et al.* durch die Umsetzung von $HoCl_3$ mit Benzonitril auch redoxinaktive Reaktionspartner mit Hilfe der solvensfreien Syntheseroute miteinander umsetzen.[51]

Da eine Verbrückung über den aromatischen Ring des Benzonitrils jedoch bindungstechnisch nicht günstig ist, wird eine Schichtstruktur aus eckenverknüpften trigonalen Cl-Prismen um die Holmiumatome aufgebaut. Benzonitril-Moleküle koordinieren ausschließlich endständig an Ho und trennen die Schichten.

Das Ziel dieser Arbeit war die Darstellung und Charakterisierung neuer Koordinationspolymere und MOFs der Lanthaniden mit organischen, stickstoffhaltigen aromatischen Ligandmolekülen, um Verbindungen mit interessanten Materialeigenschaften zu erhalten wie Porosität und Lumineszenz.

In den ersten beiden Teilen dieser Arbeit soll gezeigt werden, dass die bidentalen aromatischen Linkermoleküle 1,3-Benzodinitril sowie 1,4-Benzodinitril in der Lage sind, die ursprüngliche Selten-Erd-Chlorid-Struktur aufzubrechen und unter anschließendem Einbau des organischen Linkers in die Struktur neue Selten-Erd-Koordinationsnetzwerke entstehen zu lassen. Diese wurden in einer Kugelmühle weiterbehandelt und es konnte ein neuer Weg zur Synthese nanokristalliner MOFs erschlossen werden.

Mit dem Einsatz des „klassischen“ MOF-Liganden 4,4’-Bipyridin soll im dritten Teil dieser Arbeit ein Brückenschlag zwischen solvenshaltigen Übergangsmetall-MOFs und solvensfreien Selten-Erd-MOFs gelingen. Neben interessanten porösen Eigenschaften stehen die durch den Einsatz von $Eu^{3+}$ und $Tb^{3+}$ entstandenen Lumineszenzeigenschaften im Blickpunkt. Auch Verbindungen mit 100 % Leuchtzentren zeigen hierbei nicht das sonst typische Konzentrationsquenching. Durch eine Mischkristallreihe (Abb. **A.1**) mit unterschiedlichen $Eu^{3+}$- und $Tb^{3+}$-Konzentrationen in einem Gd-4,4’-Bipyridinnetzwerk konnte mittels Lumineszenzspektroskopie sowohl ein Antenneneffekt des 4,4’-Bipyridins nachgewiesen als auch ein Energieübertrag zwischen den Metallatomen beobachtet werden. Durch die Kombination aus Porosität und interessanten Lumineszenzeigenschaften ist das System $EuCl_3$ / $TbCl_3$ / 4,4-Bipyridin ein aussichtsreicher Kandidat als Forschungsgrundlage für die chemische Sensorik.

**Abb. A.1:** Lumineszierende Mischkristallreihe von $^{2}_{\infty}[Gd_{2-x-y}Eu_xTb_yCl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$.

# B Allgemeiner Teil

## 1 Präparative Methoden

### 1.1 Arbeiten unter Schutzgas

Auf Grund der hohen Oxophilie und Hydrolyseempfindlichkeit der verwendeten Edukte wurden alle Arbeitsschritte an einer kombinierten Vollgas-Vakuum-Schutzgas-Anlage sowie in einer Handschuhbox LABmaster SP der Firma MBraun GmbH durchgeführt.

**Abb. 1-1:** Handschuhbox LABmaster SP der Firma MBraun GmbH mit Vakuumschleusen, digitalem Lichtmikroskop KH-1300, Steuerrechner und TFT-Bildschirm.

Das in der Handschuhbox verwendete Argon wurde kontinuierlich über Molekularsieb sowie über einen Kupferkatalysator von Wasser- und Sauerstoffspuren befreit, so dass die Argonatmosphäre stets eine Restsauerstoffmenge von unter 0,1 ppm und eine Restwassermenge von unter 0,1 ppm aufwies.

Verwendete Glasgeräte (Duranglasampullen, Markröhrchen etc.) wurden vor Benutzung bzw. Einschleusen in die Glovebox längere Zeit im Trockenschrank bei 110 ℃ ausgeheizt, um an der Oberfläche anhaftendes Wasser zu entfernen.

Eine Vakuum-Schutzgasapparatur ermöglichte das Evakuieren der Duranglasampullen. Die Schutzgasapparatur ist dabei so konstruiert, dass die Ampullenrohre abwechselnd über eine Drehschieberölpumpe evakuiert oder mit Argon geflutet werden können. Als Schutzgas wurde Argon mit Reinheitsgrad 5.0 der Firma Linde verwendet. Trotz der hohen Reinheit des Gases war es notwendig, Spuren von Sauerstoff und Wasser in mehreren Schritten vor der Verwendung in der

Schutzgasanlage zu entfernen, um auch kleinste Verunreinigungen der Proben durch eine etwaige Sauerstoff-Co-Koordination zu vermeiden. Hierzu wurde das Schutzgas zuerst über einen mit getrocknetem Paraffin gefüllten Blasenzähler in vier aufeinanderfolgende Glassäulen geleitet, die der Reihenfolge nach mit $CoCl_2$ (**a**), Molekularsieb (Porenweite 300 Å) (**b**), KOH (**c**) sowie Silicagel inklusive Feuchtigkeitsindikator (Blaugel, Fa. Merck, Darmstadt) (**d**) gefüllt waren. Zur Entfernung letzter Sauerstoffreste wurde das Gas durch einen Röhrenofen über einen 800℃ heißen Titanschwamm (Fa. Merck) geleite t. Das vollständig getrocknete Gas konnte somit in der Schutzgasapparatur verwendet werden.

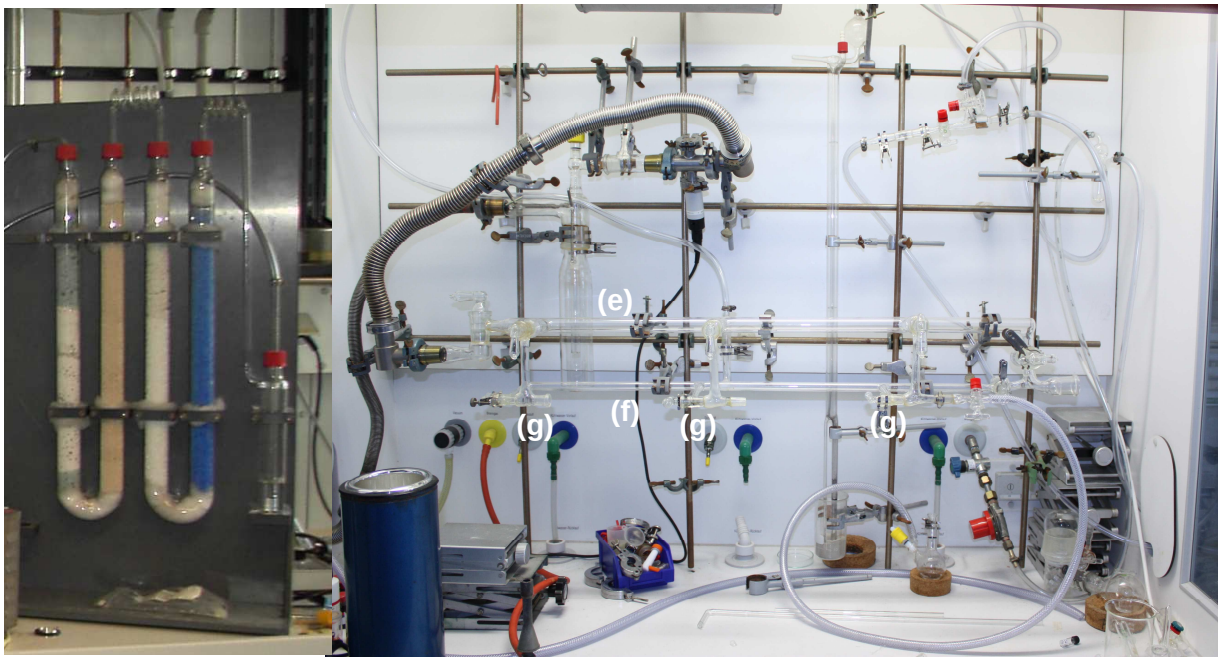



**Abb. 1-2:** Trockentürme (**a-d**), sowie Vakuumschutzgasanlage: Vakuumlinie (**e**), Argonlinie (**f**), Abgriff (**g**).

## 1.2 Präparation von Duran®Glasampullen

Als Reaktionsgefäße für die Umsetzungen dienten selbst gefertigte Glasampullen (Abb. 1-3 a). Hierzu wurden Duran®-Glasrohre (Innendurchmesser 0,8 cm, Wandstärke 0,1 cm) in 30 cm lange Stücke geschnitten. Die Mitte der Rohrstücke wurde bis zur Schmelze des Glases erhitzt, so dass zwei einseitig abgeschmolzene Ampullen mit je 15 cm Länge entstanden. Ein nachfolgender Temperschritt mit kälterer Flamme vermied Spannungen während des Abkühlens des Glases. Um ein späteres Abschmelzen der Ampullen, nachdem die Substanzen

eingewogen wurden, zu beschleunigen, wurde in jeden „Ampullenrohling“ eine Verjüngung eingeschmolzen. Zur Aufreinigung der Produkte wurden spezielle Zweikammerampullen hergestellt, welche mit einer zweiten Verjüngung versehen waren. (**Abb. 1-3 b**). Hierdurch konnte mit Hilfe des Temperaturgradienten der Röhrenöfen Produkt von nicht abreagierten, flüchtigeren organischen Edukten abgetrennt werden. Über auf diese Weise zurückerhaltene Edukte konnte auf die Ausbeute der Reaktion geschlossen werden. Die Ampullen wurden vor der Verwendung zur Beseitigung von anhaftenden Wasserspuren im Trockenschrank bei 110 ℃ für mindestens eine Woche aufbewahrt.

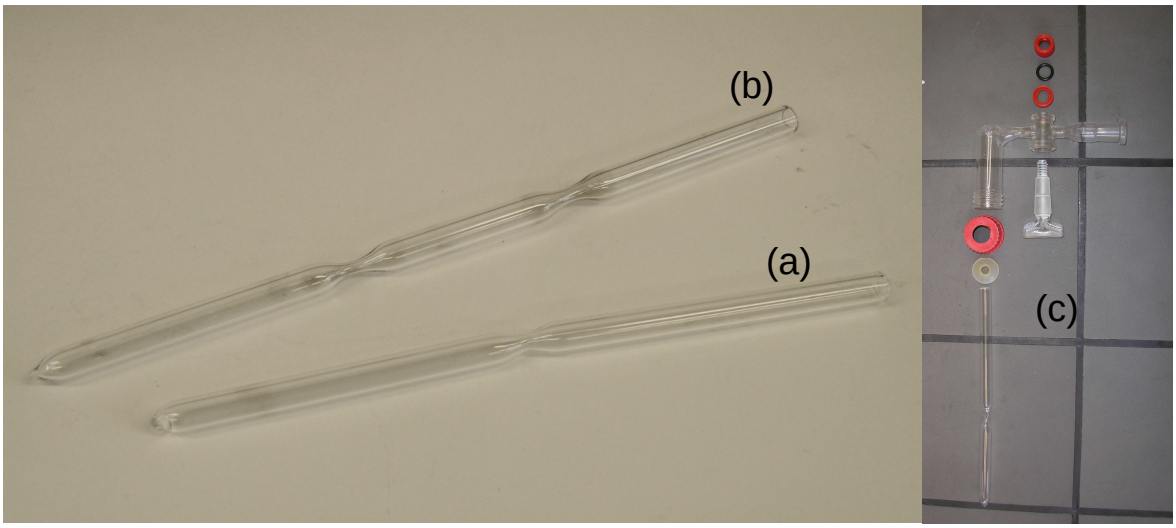



**Abb. 1-3:** Für Synthesen verwendete Duranglasampulle (**a**) und für Aufreinigung der Produkte verwendete Zweikammerampulle (**b**) sowie Gewinderohr mit Teflon-Quetschdichtung und Zweiwegehahn (Quick-Fit) (**c**)

## 1.3 Verwendete Öfen

Die unter Vakuum abgeschmolzenen Duranglasampullen wurden in selbst konstruierte Röhrenöfen gegeben und einem Temperaturprogramm unterzogen, welches über Temperaturregler Eurotherm 2416 (Firma Eurotherm) gesteuert wurde. Bei den Röhrenöfen handelt es sich um elektrische Widerstandsöfen, die aus einer Korundröhre bestehen, welche mit einem Chromnickeldraht umwickelt ist. Um eine Trennung der Reaktanden durch Sublimation des organischen Edukts zu verhindern, war ein negativer Temperaturgradient, d.h. ein im Röhrenofen von oben nach unten

abfallendes Temperaturprofil, erforderlich. Hierdurch kann eine Auftrennung der eingesetzten Substanzen innerhalb der Reaktionsampullen durch Sublimation an ein kälteres Ampullenende vermieden werden.

**Abb. 1-4:** Für Synthesen verwendete elektrische Widerstandsöfen und Temperaturregler.

Um die Kontaktfläche der Selten-Erd-Halogenide mit der Ligandschmelze innerhalb der Reaktionsampullen zu vergrößern, wurden auch waagerecht aufgestellte Röhrenöfen verwendet. Hierdurch konnten die Reaktanden über die gesamte Ampullenlänge durchmischt werden, wodurch sich eine homogenere Verteilung der Halogenid-Edukte in der Ligandschmelze und eine hiermit einhergehende bessere Umsetzung der Edukte miteinander ergab.

Um den Verlauf einer Reaktion besser beobachten zu können, ohne durch ein Entnehmen der Ampullen aus den Öfen drastisch die Reaktionsbedingungen zu stören, wurden Glasöfen der Firma Büchi vom Typ B-585 verwendet (**Abb. 1-5**). Hierbei handelt es sich um programmierbare Glasrohröfen, die von innen mit einer Carbonfaserschicht bedampft sind, welche mittels elektrischer Induktion beheizt wird.

Mit Hilfe dieser Glasöfen war es möglich Startpunkte von Reaktionen anhand von Farbänderungen oder das Ende von Reaktionen durch den Verbrauch der Ligandschmelze direkt zu beobachten. Somit konnten, ohne von außen in das Reaktionssystem einzugreifen, Rückschlüsse auf Reaktionstemperaturen und das Verhalten der Reaktionssysteme gezogen werden. Über ein Gelenk konnten diese Öfen waagerecht oder senkrecht genutzt werden.

**Abb. 1-5:** Für Synthesen verwendeter Glasofen Typ B-585 der Firma Büchi.

# 2 Analytische Methoden

## 2.1 Röntgenbeugung

### 2.1.1 Pulverdiffraktometrie

Um Aufschluss über die Phasenreinheit der eingesetzten Edukte wie der entstandenen Produkte zu erhalten, wurden diese mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie überprüft. Die in dieser Arbeit vorgestellten Pulverdiffraktogramme wurden mit Pulverdiffraktometern des Typs *STADI P* der Firma *STOE* aufgenommen. Zur Aufnahme der Pulverdiffraktogramme wurden die Substanzen auf Grund ihrer Luftempfindlichkeit unter Argonschutzgas in einem Achatmörser fein verrieben, in Markröhrchen (Durchmesser 0,2 - 0,3 mm, Fa. Hilgenberg) mit Trichter überführt und luftdicht mit Picein verschlossen. In der pulverförmigen Probe befinden sich stets Kristallite, die zufällig so orientiert sind, dass für einige Netzebenenscharen die Braggsche Reflexionsbedingung erfüllt ist. Um diese zufällige Orientierung der Kristallite zu erhöhen, wurde die Kapillare stets in Rotation versetzt und mit monochromatisierter Röntgenstrahlung der Wellenlänge Cu-K$\alpha_1$: $\lambda$ = 154,06 pm oder Mo-K$\alpha_1$: $\lambda$ = 71,07 pm durchstrahlt. Eine Auswertung und damit eine Indizierung und Verfeinerung der detektierten Reflexe geschah nach Bearbeitung des Diffraktogramms mit Hilfe des Programms WinXPOW[52], mit dem auch Röntgenpulverdiffraktogramme aus Einkristalldaten simuliert werden können. Des Weiteren wurden erhaltene Pulverdiffraktogramme mit Literatur-Diffraktogrammen aus Datenbanken verglichen. Alle Diffraktogramme in dieser Arbeit wurden mit Hilfe des Programms ORIGIN[53] graphisch dargestellt.

### 2.1.2 Einkristallstrukturanalyse

Für die Röntgenstrukturanalyse wurden Einkristalle der erhaltenen Verbindungen auf Grund ihrer hohen Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit in einem Handschuhkasten unter Argonatmosphäre mit Hilfe eines Lichtmikroskops (KH-1300, Fa. HIROX, Vergrößerung: 20- bis 160-fach) hinsichtlich ihrer Morphologie ausgesucht, in ein Markröhrchen (Durchmesser 0.1 – 0.3 mm) überführt und mit

Picein luftdicht verschlossen. Die Qualität der ausgesuchten Kristalle wurde auf einer Buerger-Präzessionskamera (Buerger-Präzessionskammer 205, Huber Diffraktionstechnik GmbH, Rimsting) überprüft. Hierzu wurde die Kapillare mit dem potentiellen Einkristall auf einem Goniometerkopf fixiert und monokromatischem Mo-Röntgenlicht ausgesetzt. Die gestreute Strahlung wurde über *imaging plates* erfasst und die Daten mit Hilfe eines Scanners auf einen Rechner übertragen. Kriterien für die Qualität eines Kristalls waren z.B. die Anzahl von ausreichend scharfen Reflexen und der Ausschluss von Doppel- bzw. Mehrfachreflexen. Nach der Auswahl von Kristallen geeigneter Qualität wurden diese entweder auf einem *IPDS I* oder *IPDS II* („Imaging-Plate-Diffraction-System“) der Firma *STOE & CIE* untersucht. Hierzu wurden die in den luftdicht abgeschlossenen Kapillaren fixierten Kristalle auf dem Diffraktometer justiert und mittels eines Stickstoffstroms gekühlt. Als Röntgenstrahlung diente monochromatisierte Mo-Kα-Strahlung (λ = 71,07 pm). Die so ermittelten Reflexintensitäten wurden auf einer mit Europium(II) dotierten und mit BaFBr beschichteten Bildplatte gespeichert und unter Anwendung eines Lasers ausgelesen. Nach Fouriertransformation der Lage und Intensität der Reflexe konnte über die Elektronendichtefunktion die Lage aller Atome in der jeweiligen Elementarzelle mit Hilfe des Strukturlösungsprogramms SHELXS-97[54] bestimmt werden. Die Strukturverfeinerung wurde mit Hilfe des Programms SHELXL-97[55] vorgenommen.

## 2.2 Spektroskopische Methoden

Die IR-Spektroskopie erlaubt die Charakterisierung funktioneller Gruppen, bei welchen sich das Dipolmoment während der Schwingung oder Rotation ändert. Hierbei werden Molekülschwingungen und –rotationen durch Absorption der Energie eingestrahlter Lichtquanten im infraroten Bereich angeregt. Die detektierte Absorption ist charakteristisch für bestimmte funktionelle Gruppen. Die in dieser Arbeit aufgenommenen IR-Spektren wurden mittels des Spektrometers *IFS 66V/S* der Firma *Bruker* aufgenommen.

Für Feststoffe ist die bevorzugte Probenpräparation die Einbettung der pulverisierten Substanz in einem unter Druck fließenden Feststoff zu einem Pressling. Im MIR-Messbereich von 4000 - 400 $cm^{-1}$ werden Presslinge mit KBr angefertigt, welches in diesem Spektralbereich IR-durchlässig ist. Im FIR-Bereich

von 300 - 40 $cm^{-1}$ werden Presslinge mit Polyethylen hergestellt, welches mit Ausnahme einer schwachen Absorption bei 73 $cm^{-1}$ in diesem Bereich transparent ist. Die Substanz wird mit Polyethylen bzw. KBr im Überschuss unter hohem Druck zu einer Tablette von etwa 1 cm Durchmesser gepresst und in einer Probenhalterung in die Messkammer gebracht. Diese wird vor der Messung evakuiert, um das Hintergrundrauschen durch zusätzliche Schwingungen der Moleküle der Luft zu minimieren. Auf Grund der hygroskopischen Eigenschaften von KBr zeigen die erhaltenen Spektren mehr oder weniger schwach Absorptionsbanden von Wasser.

Die Raman-Spektroskopie ist der IR-Spektroskopie sehr ähnlich. Auch wenn den beiden Methoden unterschiedliche physikalische Prozesse zugrunde liegen (IR = direkte Absorption von Strahlung, Raman = indirekte Absorption der Streustrahlung), können einzelne Banden an annähernd den gleichen Stellen im Spektrum beobachtet werden. Ob eine Bande im Raman-Spektrum beobachtet werden kann, hängt von den Auswahlregeln ab. Hierbei gilt unter anderem, dass in einem Molekül mit Symmetriezentrum keine Schwingungen im Infrarot-Spektrum detektiert werden können, die symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen. Im Gegensatz dazu können alle Schwingungen, die antisymmetrisch sind, nicht im Raman-Spektrum detektiert werden. Die Raman-Spektroskopie kann somit als komplementäre Methode zur IR-Spektroskopie betrachtet werden.

## 2.3 Differentialthermoanalytische und thermogravimetrische Untersuchungen

Um das thermische Verhalten der synthetisierten Verbindungen zu untersuchen, wurden diese simultanen differentialthermoanalytischen und thermogravimetrischen Messungen unterzogen. Diese wurden mit Hilfe einer gekoppelten Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) STA 400 der Firma Setaram durchgeführt. Somit konnten Schmelzpunkte oder sonstige wärmeverbrauchende oder wärmeerzeugende Prozesse in der Probe bei gleichzeitiger Beobachtung einer eventuellen Massenänderung untersucht werden.

Zur Messung der thermischen Stabilität oder Phasenumwandlungen wie Schmelz- oder Siedpunkten von Edukten oder Produkten in einer Probe wurde bei der Differenzthermoanalyse eine Menge von 15 - 25 mg der zu untersuchenden Substanz unter Schutzgas in einen Korundtiegel eingewogen und dieser unter einem

Stickstoffstrom auf einem Tiegelträger befestigt, welcher mit Thermoelementen aus Platin/Platin-Rhodium ausgestattet ist. Als Referenz dient ein leerer Korundtiegel, der ebenfalls auf dem Tiegelträger aufgesetzt ist. Um Reaktionen mit Luft zu vermeiden, wird das ganze System in einen Röhrenofen eingebracht, welcher zuerst evakuiert und anschließend mit einem kontinuierlichen Heilumschutzgasstrom gespült wird. Durch kontinuierliches Erhitzen auf bis zu 1000 °C können nun endotherme- bzw. exotherme Prozesse durch die Temperaturdifferenz zur Referenz in einem Thermogramm beobachtet und identifiziert werden.

Gleichzeitig mit der Differenzthermoanalyse kann eine Thermogravimetrie durchgeführt werden. In Abhängigkeit von der Temperatur wird hierbei die Massenänderung der Probe beim Erhitzen detektiert. Dabei wird die Änderung über die Auslenkung einer Balkenwaage verfolgt, an welcher der Tiegelträger aufgehängt ist. Auf diese Weise können Massenänderungen, Zersetzungs- und Adsorptionsprozesse, Schmelzbereiche sowie strukturelle Veränderungen der Probe detektiert werden, so dass eine genaue thermische Charakterisierung der Probe möglich ist.

## 2.4 Elementaranalytik

Die elementaranalytischen Untersuchungen erhaltener Produkte wurden mit Hilfe der Geräte *Elementaranalyse Varia EL* und *Vario Cube* der Firma *Elementar* durchgeführt. Hierbei konnten die Elemente C, H, N, S in den verschiedenen Proben simultan oder einzeln auch in stark wechselnden Konzentrationsverhältnissen analysiert werden. Von der zu analysierenden Substanz wurden 1 - 5 mg eingewogen. Die zu analysierende Substanz wird durch Verbrennung aufgeschlossen, welche in einem Verbrennungsrohr explosionsartig bei ca. 1150 °C in einer mit Sauerstoff angereicherten Helium-Atmosphäre erfolgt. Bei der Verbrennung entstehen aus den Elementen C, H, N und S die gasförmigen Verbrennungsprodukte $CO_2$, $H_2O$, $N_2$, NO, $NO_2$, $SO_2$, $SO_3$. Die in den Verbrennungsgasen enthaltenen Stickoxide und Schwefeloxide werden in einem Reduktionsrohr, welches mit Kupfer gefüllt ist, bei ca. 850 °C quantitativ zu $N_2$ und $SO_2$ reduziert. Über einen Kupferkatalysator wird zudem überschüssiger Sauerstoff entfernt, welcher zur vollständigen Verbrennung der Probe notwendig ist. In den Verbrennungsgasen

befinden sich nach der Aufarbeitung nur noch die Bestandteile He, $CO_2$, $H_2O$, $N_2$ und $SO_2$. Die Auftrennung der einzelnen Bestandteile des Verbrennungsgases erfolgt nach dem gaschromatographischen Prinzip. Als Detektionseinheit dient eine hochempfindliche Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle, welche aus zwei Kammern besteht und jeweils einen temperaturabhängigen Widerstand enthält. Eine Kammer der Messzelle wird von dem reinen Trägergasstrom (He) durchströmt, die andere von He mit dem zu messenden Fremdgasanteil. Beide temperaturabhängigen Widerstände bilden eine Wheatstone-Brücke, deren elektrische Verstimmung ein Maß für den Fremdgasanteil im Trägergas darstellt.

.

## 2.5 Rasterelektronenmikroskopie und quantitative energiedispersive Röntgen-spektroskopie (EDS)

Für energiedispersive Messungen werden Rasterelektronenmikroskope (REM) verwendet. Das einfallende Elektron schlägt auf Grund seiner kinetischen Energie ein Elektron der inneren Elektronenhüllen (hauptsächlich K- und L-Schale) heraus. Das einfliegende Elektron gibt somit seine kinetische Energie an das Elektron auf der inneren Elektronenhülle ab und beschleunigt dieses, so dass es die Elektronenhülle in Richtung des Vakuums als Sekundärelektron verlässt. Diese Ionisation der inneren Schale wird durch den Rückfall eines Elektrons einer Valenzschale in die innere Schale kompensiert. Die hierbei frei werdende Energie wird als charakteristische Röntgenstrahlung emittiert. Die emittierte Strahlung wird mittels eines Detektors registriert und die Intensität der Strahlung gegen deren Wellenlänge aufgetragen. Auf Grund des unterschiedlichen Aufbaus der Elektronenhüllen der Elemente besitzt jedes Element ein charakteristisches Emissionsmuster, so dass die Art der Elemente und die Anzahl der vorliegenden Atome sowohl qualitativ als auch quantitativ ermittelt werden kann.

Zur Charakterisierung von Morphologie und Habitus einzelner Produktkristalle wurden Untersuchungen an einem Rasterelektronenmikroskop (JSM-6500F mit Feldemissionsquelle, Fa. Jeol, Beschleunigungsspannung ≤ 30 kV) mit einer maximalen Auflösung von 1.5 nm durchgeführt. Auf Grund der Luftempfindlichkeit der zu untersuchenden Produkte wurde eine Auswahl an Einkristallen oder Pulverproben im Handschuhkasten unter Argonschutzgasatmosphäre auf

selbstklebende Kohlenstoffplättchen (Plano, Wetlar) aufgebracht. Um die Leitfähigkeit der Probe zu gewährleisten, wurde diese mit Kohlenstoff besputtert (Sputtergerät BAL-TEC MED 020, Fa. BAL-TEC AG, Balzers).

## 2.6 Photolumineszenzspektroskopie

Bei der Photolumineszenzspektroskopie wird das Lumineszenzverhalten eines Stoffes betrachtet. Durch eine Anregungsquelle (Nd-YAG-Laser, Xe-Lampe) mit einstellbarer Wellenlänge werden die Elektronen eines energetischen Zustands eines Stoffes angeregt. Hierbei wird die eingestrahlte Energie absorbiert und die korrespondierenden Elektronen der Atome werden in einen energetisch angeregten Zustand analog dem Franck-Condon-Prinzip angehoben. Innerhalb dieser angeregten Zustände können strahlungslose Übergänge zu niedrigeren angeregten Energieniveaus stattfinden. Sobald diese Übergänge nicht mehr möglich sind, erfolgt der energetische Abfall in das Grundniveau, wobei die freiwerdende Energie in Form von Strahlung abgegeben wird.

Der Bereich der *4f-f* Übergänge der Selten-Erd-Metallionen kann überwiegend im UV-Bereich angeregt werden. Die Emission kann auf Grund des Stoke-Shifts je nach Selten-Erd-Ion im sichtbaren Bereich erfolgen. Die in dieser Arbeit aufgenommenen Anregungs- und Emissionsspektren wurden an einem *Fluorolog 3* der Firma *Yvon Jobin* aufgenommen. Hierzu wurden die Proben unter Schutzgas in Glasküvetten gefüllt und mit einer Teflonkappe luftdicht verschlossen. Das Lumineszenzspektrometer konnte in zwei Messmodi betrieben werden: Bei der Aufnahme von Emissionsspektren erfolgt die Anregung mit einer festen Wellenlänge, wobei der Detektor die Lichtemission des Stoffes über einen weiten Wellenbereich abfährt und deren Intensität registriert. Hierbei werden Informationen über den Grundzustand des Stoffes und über das Emissionsverhalten gewonnen. Die Aufnahme von Anregungsspektren dient der Aufklärung von energetisch angeregten Energieniveaus der Produkte. Hierbei wird die Anregungswellenlänge variiert und der Detektor bei einer konstanten Wellenzahl der Emissionsstrahlung fixiert.

## 2.7 Sorptive Methoden

Die Adsorption von Gastmolekülen in porösen Materialien wird in der Regel durch Isothermen beschrieben, das heißt, die Menge des Adsorbaten, der durch das Adsorbens aufgenommen werden kann, wird als Funktion seines Drucks bei konstanter Temperatur aufgetragen. Hierbei wird die adsorbierte Gastmolekülmenge auf die Masse des Adsorbens normiert, um einen Vergleich verschiedener Materialien zu ermöglichen.

Die BET-Theorie ist eine Methode für die physikalische Adsorption von Gasmolekülen auf einer festen Oberfläche bei gleichbleibender Temperatur und dient als Grundlage zur Messung der spezifischen Oberfläche eines Materials. Sie wurde von S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller in einem Artikel 1938 zum ersten Mal beschrieben.[56] Der Name "BET" setzt sich aus den Anfangsbuchstaben ihrer Nachnamen zusammen.
Das Konzept der BET-Theorie ist eine Erweiterung der Langmuir-Theorie - die eine Theorie für Monolayer molekularer Adsorption ist - auf mehrschichtige Adsorption von Gasmolekülen unter Annahme der folgenden Hypothesen: Gasmoleküle können auf einem Festkörper in unendlichen Schichten adsorbieren. Zwischen den einzelnen Adsorptionsschichten besteht keine Interaktion.

Die in dieser Arbeit gezeigten Sorptionsisothermen wurden mit einer *Autosorb-1* der Firma *Quantachrom* aufgenommen. Hierfür wurden Proben von ca. 25 mg in einem Handschuhkasten unter Inertgasbedingungen in eine Probenkammer gegeben und anschließend für 24 h unter Vakuum bei 100 °C entgast. Die so vorbereiteten Proben wurden auf die Aufnahme von Stickstoff, Argon und Krypton untersucht.

# 3 Verwendete Computerprogramme

- iTools V7.00[57]
  Programm zur Steuerung von Eurotherm-Temperatur-Reglern (Fa. Eurotherm)
- BAS Reader V2.13a[58]
  Programm zum Auslesen von imaging plates (Fa. Raytest Isotopenmessgeräte GmbH)
- TINA V2.10g[59]
  Programm zur graphischen Darstellung und Bearbeitung von Beugungsbildern (Fa. Raytest Isotopenmessgeräte GmbH)
- SHELXS-97[54]
  Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, G. M. Sheldrick, Göttingen 1997
- SHELXL-97[55]
  Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, G. M. Sheldrick, Göttingen 1997
- X-RED 32 V1.03[60]
  Software zur Datenreduktion von IPDS-Daten, Darmstadt 1996 (Fa. STOE & Cie GmbH)
- X-SHAPE V1.05[61]
  Kristallgestaltoptimierung zur numerischen Absorptionskorrektur, Darmstadt 1996 (Fa. STOE & Cie GmbH)
- X-Area V1.16[62]
  Programm zur Erzeugung eines hkl-files aus IPDS-Daten (Fa. STOE & Cie GmbH)
- X-PREP V6.12[63]
  Programm zur Analyse und Bearbeitung von Beugungsdaten (Fa. Bruker AXS)
- X-SEED V2.05[64]
  Oberfläche zur Strukturlösung, -verfeinerung und graphischen Bearbeitung
- PLATON V1.07[65]
  Ein Multizweck-Kristallographie-Tool, A. L. Spek, Utrecht, 1999
- Win-X-POW V2.12[52]
  Software-Paket für STOE Pulverdiffraktometer, Darmstadt 1998 (Fa. STOE & Cie GmbH)

- POVRAY V3.1[66]
  Programm zur Visualisierung von Kristallstrukturen, C. Cason, 1999
- OPUS V3.1[67]
  Programm zur Auswertung und Bearbeitung von Schwingungsspektren
- ORIGIN 6.1[53]
  Graphisches Auswerteprogramm von Messdaten, (Fa. MICROCAL)
- Paint Shop Pro V6.02[68]
  Bildbearbeitungsprogramm (Fa. Jasc Software)
- ChemDraw Pro V10.0[69]
  Visualisierung von Molekülen und Reaktionsschemata (Fa. CambridgeSoft)
- MS-Office 2003
  Text- und Datenverarbeitungsprogramme (Fa. Microsoft)

## 4 Verwendete Geräte

- Handschuhbox LABmaster SP (Fa. MBraun).
- Digitales Lichtmikroskop KH-1200 (Fa. Hirox).
- Lichtmikroskop MZ6 mit Polarisator (Fa. Leica).
- Glasöfen B-585 (Fa. Büchi).
- Korund-Röhrenöfen mit asymmetrischer Heizwicklung (Eigenbau).
- Temperaturregler Eurotherm 2416 zur Röhrenöfensteuerung (Fa. Eurotherm).
- Buerger-Präzessions-Kammern (Fa. Rich. Seifert & Co; Fa. Huber Diffraktionstechnik GmbH).
- Stadi P Pulverdiffraktometer (Fa. Stoe & Cie GmbH).
- IPDS-I , IPDS-II (Einkristall-Diffraktometer, Imaging Plate Diffraction System) (Fa. STOE & Cie GmbH).
- FTIR-Spektrometer IFS 66v/S mit DLATGS-Detektor (Fa. Bruker AXS).
- DTA-TG-Thermowaage TG/DTA 92-1600 (Fa. Setaram).
- Elementaranalysatoren Vario EL und Vario Microcube (Fa. Elementar).
- Sputtergerät BAL-TEC MED 020 (Fa. BAL-TEC AG).
- Rasterelektronenmikroskop JSM-6500F (Fa. Jeol) mit energiedistersivem Röntgendetektor Modell 7418 (Fa. Oxford).
- Photolumineszenzspektrometer Fluorolog 3 (Fa. Jobin Yvon / HORIBA).
- Sorptionsmessgerät Autosorb-1 (Fa. Quantachrome GmbH & Co. KG).

# 5 Verwendete Chemikalien

Zur Synthese der in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen wurden folgende Edukte wie vom Hersteller bezogen verwendet:

**Tabelle 1-1:** Verwendete kommerziell bezogene Chemikalien.

| Substanz | Hersteller | Reinheit |
|---|---|---|
| $Y_2O_3$ | ChemPur | 99.9 % |
| $La_2O_3$ | ChemPur | 99.9 % |
| $Pr_2O_3$ | ChemPur | 99.9 % |
| $Nd_2O_3$ | ChemPur | 99.9 % |
| $Sm_2O_3$ | ChemPur | 99.9 % |
| $Gd_2O_3$ | ChemPur | 99.9 % |
| $Tb_2O_3$ | ChemPur | 99.9 % |
| $Ho_2O_3$ | ChemPur | 99.9 % |
| $ScCl_3$ | Strem | 99.99 % |
| $CeCl_{3,}$ | Strem | 99.99 % |
| $EuCl_{3,}$ | Strem | 99.99 % |
| $DyCl_{3,}$ | Strem | 99.99 % |
| $ErCl_3$, | Strem | 99.99 % |
| $YbCl_3$ | Strem | 99.99 % |
| 1,3-Benzodinitril | Alfa Aesar | 99.9 % |
| 1,4-Benzodinitril | Acros | 98 % |
| 4,4´-Bipyridin | Acros | 98 % |

# C Spezieller Teil

## 1 Verwendete Edukte

### 1.1 Darstellung von Selten-Erd-Chloriden

Die Selten-Erd-Chloride $YCl_3$, $LaCl_3$, $PrCl_3$, $NdCl_3$, $SmCl_3$, $GdCl_3$, $TbCl_3$, $HoCl_3$ sowie $YbCl_3$ wurden nach der Ammoniumhalogenidroute[62], ausgehend von den Selten-Erd-Oxiden, dargestellt. Hierzu wurden die Selten-Erd-Oxide $Y_2O_3$, $La_2O_3$, $Pr_2O_3$, $Nd_2O_3$, $Sm_2O_3$, $Gd_2O_3$, $Tb_2O_3$, $Ho_2O_3$ und $Yb_2O_3$ (ChemPur, 99,9 %) mit Ammoniumchlorid (Fluka, 99,5 %) im molaren Verhältnis 1:12 in ein mit 150 ml Wasser gefülltes Becherglas gegeben. Unter Rühren wurde so viel konzentrierte Salzsäure (10 mol / l) hinzugetropft, bis eine klare Lösung entstand. Diese wurde unter Rühren bei 70 °C bis fast zur Trockne eingedampft. Das nach Reaktionsgleichung (**1**) ausgefallene Produkt wurde in eine Zersetzungs-/Sublimationsapparatur (**Abb. 1-1**) überführt und für 24 h auf 300 °C im Vakuum erhitzt. Hierbei fand die Zersetzung in Selten-Erd-Chlorid, Ammoniak und Wasser nach Reaktionsgleichung (**2**) statt.

$$\mathbf{Ln_2O_3 + 12\ NH_4Cl \xrightarrow{HCl} 2(NH_4)_3LnCl_6 \downarrow + 6\ NH_3 + 3\ H_2O} \qquad \mathbf{(1)}$$

$$\mathbf{2\ (NH_4)_3LnCl_6 \xrightarrow[300\ °C]{\Delta T} 2\ LnCl_3 + 6\ NH_3 + 3\ H_2O} \qquad \mathbf{(2)}$$

Da als ungewünschte Nebenreaktion jedoch immer Verunreinigungen durch gebildetes LnOCl auftreten (siehe Gleichung (**3**)), wurden die erhaltenen Selten-Erd-Chloride einer Aufreinigung durch Sublimation des Selten-Erd-Chlorids im Hochvakuum bei $10^{-7}$ bar unterzogen.

$$\mathbf{(NH_4)_3LnCl_6 + Ln_2O_3 \xrightarrow{\Delta T} 3\ LnOCl + 6\ NH_4Cl} \qquad \mathbf{(3)}$$

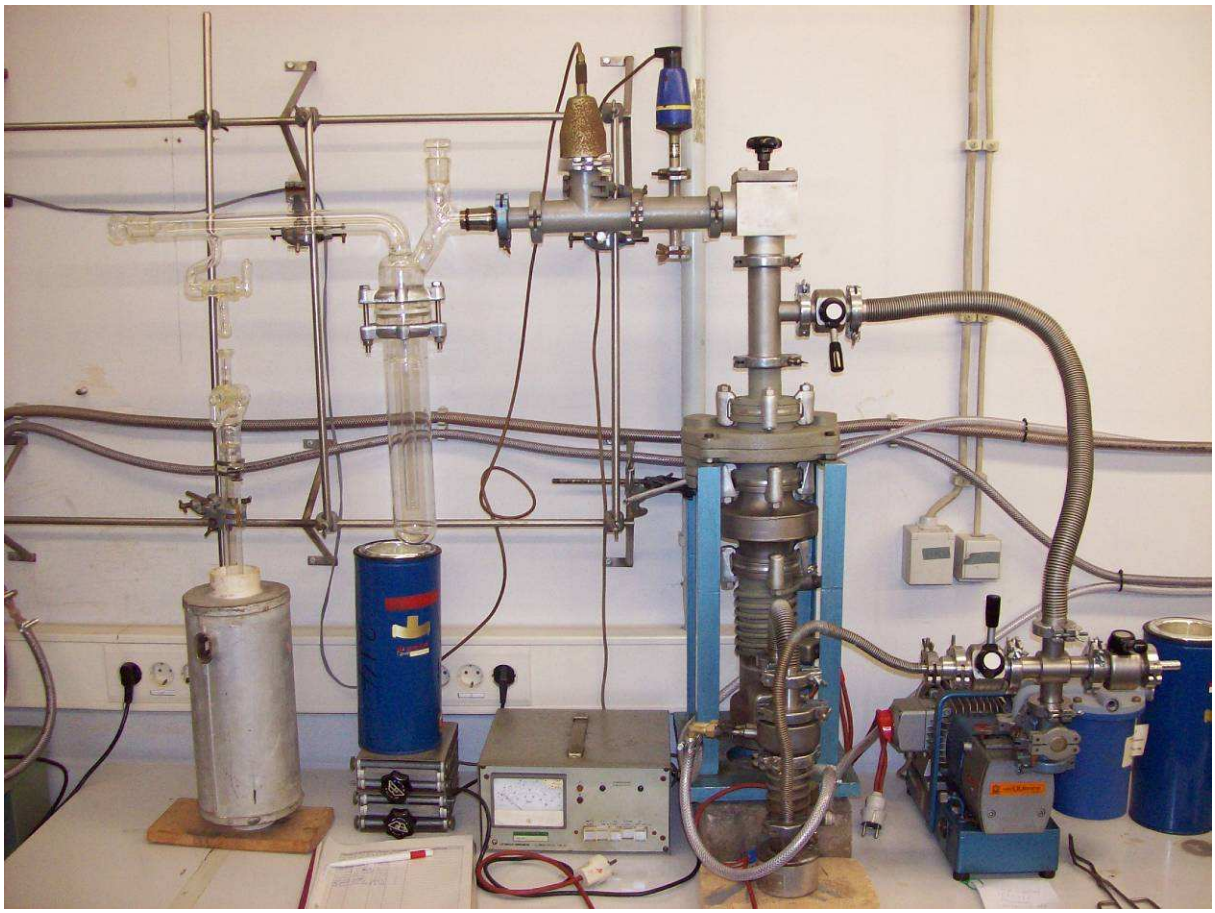


**Abb. 1-1:** Sublimationsapparatur zur Aufreinigung der Selten-Erd-Chloride.

Die erhaltenen Selten-Erd-Chloride wurden mittels Pulverdiffraktometrie auf Phasenreinheit überprüft. Exemplarisch ist das Pulverdiffraktogramm von $LaCl_3$ in Abbildung **1-2** dargestellt. Es zeigt ein phasenreines Produkt ohne kristalline Verunreinigungen von Edukten oder ungewünschten Nebenprodukten.

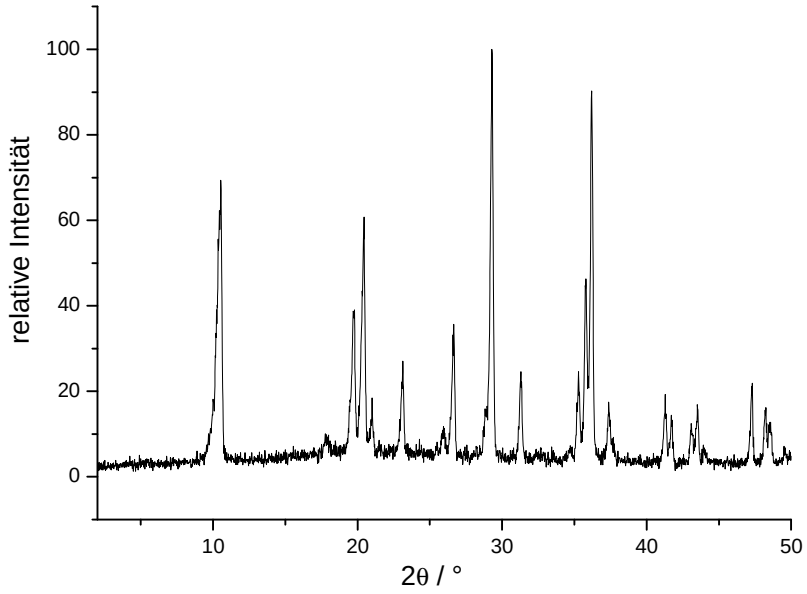


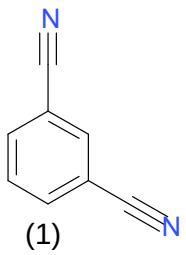

**Abb. 1-2:** Phasenreines Pulverdiffraktogramm von $LaCl_3$. (Mo-K$\alpha_1$-Strahlung, $\lambda$ = 70,93 pm).

# 2 Umsetzung von Selten-Erd-Chloriden mit 1,3-Benzodinitril

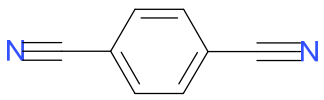
## 2.1 Einleitung

Bereits 1914 konnten Naumann et al. zeigen, dass der Abbau einer Übergangsmetallchloridstruktur durch den Einsatz von nitrilhaltigen organischen Molekülen, unter gleichzeitigem Einbau des Nitril-Liganden, zu neuen Koordinationsverbindungen führen kann[71]. Auch im Falle der Selten-Erd-Chloride wurden von *Müller-Buschbaum* et al. Benzonitriladdukte synthetisiert, in denen der basische Nitrilligand die Halogenidstruktur bis hin zu dimeren Einheiten abbaut.[51] Ein Aufbau komplexer dreidimensionaler Strukturen ist im System $LnCl_3$ mit Benzonitril jedoch nicht möglich, da eine Verbrückung über den aromatischen Ring des Benzonitrils bindungstechnisch nicht günstig ist. Es kann maximal eine Schichtstruktur aus eckenverknüpften trigonalen Cl-Prismen um die Holmiumatome aufgebaut werden. Benzonitril-Moleküle koordinieren hierbei ausschließlich endständig an Ho und trennen die Schichten.

In Anlehnung an ein unter anderem von *Yaghi* beschriebenes Baukastenprinzip zum Aufbau von MOFs mittels Dicarbonsäurederivaten[26] wurden diese durch dinitrilsubstituierte aromatische Linkermoleküle ersetzt. Ähnlich zu den Benzodicarbonsäuren sollte die Umsetzung von Selten-Erd-Chloriden mit zweifach substituierten Nitrilliganden auch den Aufbau dreidimensionaler Strukturen erlauben. Die Basizität der zweiten Nitrilfunktion in Benzodinitrilen ist ausreichend, um eine zweite N-Donorbindung zu einem weiteren Selten-Erd-Metallatom einzugehen. Einen großen strukturgebenden Einfluss hat hierbei auch die Stellung der zweiten Nitrilfunktion. Dieser Einfluss soll jedoch erst in Kapitel **3** diskutiert werden.




(1)

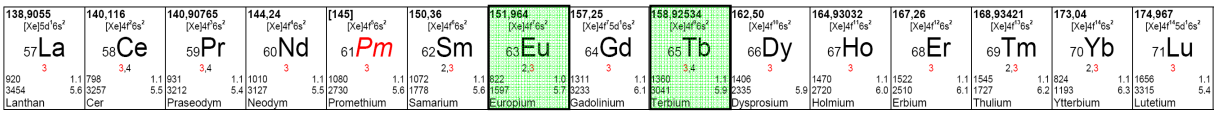



(2)

**Schema. 2-1:** (1) 1,3-Benzodinitril, (2) 1,4-Benzodinitril

Im folgenden Kapitel wird die Umsetzung von Selten-Erd-Chloriden mit 1,3-Benzodinitril vorgestellt. Neben der Synthese von sieben neuen Koordinationsverbindungen und deren Charakterisierung wird auch eine Synthesestrategie zur Beeinflussung der Partikelgröße dieser Netzwerke mit Hilfe einer Behandlung in einer Kugelmühle beschrieben.

## 2.2 Synthese und Charakterisierung der Koordinationsverbindungen $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Eu, Tb




### 2.2.1 Synthese von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Eu, Tb

$LnCl_3$ mit Ln = Eu, Tb (0,5 mmol, $EuCl_3$ = 129 mg, bzw. $TbCl_3$ = 133 mg) und 1,3-Benzodinitril ($C_8H_4N_2$ = 1,3-Ph(CN)$_2$, 1,5 mmol = 192 mg) wurden unter Argonschutzatmosphäre in einem Handschuhkasten mit einem Achatmörser innig miteinander vermengt und in eine vorgefertigte Duran®-Glasampulle mit Quickfit überführt. Diese wurde an einer kombinierten Vakuum-Schutzgas-Anlage dreimal wechselweise evakuiert und mit getrocknetem Argonschutzgas geflutet. Abschließend wurde nochmals bis $10^{-3}$ mbar evakuiert und mit Hilfe eines Sauerstoffgebläsebrenners die Ampulle geschlossen. Um Spannungen im Glas zu vermeiden, wurde das geschlossene Ende bei kälterer Flamme noch 30 Sekunden getempert. Die Reaktionsampulle wurde nach Erkalten in einen senkrechten Röhrenofen überführt und folgendem Temperaturprogramm unterzogen:

**Tab. 2-1:** Temperaturprogramm der Synthese von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$, Ln = Eu (**1**), Tb (**2**).

| Zieltemperatur | Aufheiz-/Abkühlrampe |
|---|---|
| 140℃ | 20℃ / h |
| 180℃ | 1℃ / h |
| 180℃ | 96 h halten |
| 160℃ | 0,2℃ / h |
| 130℃ | 1℃ / h |
| 25℃ | 5℃ / h |

Beginnend bei Raumtemperatur wurden die Zieltemperaturen aus Tabelle **2-1** mit den nebenstehenden Aufheiz-/Abkühlrampen angesteuert, bis schließlich wieder Raumtemperatur erreicht wurde. Hierbei wurde der Schmelzbereich des 1,3-Benzodinitrils von 163-165 ℃ langsam überschritten, was ein kongruentes Aufschmelzen des 1,3-Benzodinitrils zur Folge hatte, um eine mögliche Kristallisationskeimbildung des Produktes zu erleichtern. Durch die Haltezeit von 4 Tagen bei einer Reaktionstemperatur von 180 ℃ wird dem System genügend Energie zugeführt, um die Produktbildung in der Ligandschmelze und eine Durchmischung der Komponenten zu gewährleisten. Durch die langsame Abkühlrate von 0,2 ℃ / h über den Schmelzbereich des 1,3-Benzodinitrils hinaus wurde die Abscheidung eines einkristallinen Produktes begünstigt, da Baufehler in Kristallen weniger wahrscheinlich werden und die Zahl der Kristallisationskeime möglicht gering gehalten wird. Des Weiteren konnten durch das langsame Erstarren der nicht verbrauchten Ligandschmelze Einschlüsse von 1,3-Benzodinitril in Produktkristallen vermieden werden. Sowohl bei der Europiumverbindung (**1**) als auch bei der Terbiumverbindung (**2**) wurde ein leicht graues, kristallines Produkt, welches teilweise von nicht aufgebrauchter, erstarrter, farbloser Ligandschmelze umschlossen war, erhalten (**Abb. 2-1**).

**Abb. 2-1:** Leicht graues Produkt der Umsetzung von $TbCl_3$ mit 1,3-Benzodinitril vor der Aufreinigung.

Zu röntgenographischen Untersuchungen wurde die Ampulle unter Argonschutzatmosphäre in einem Handschuhkasten geöffnet und im Falle der Europiumverbindung geeignete Einkristalle unter einem Lichtmikroskop ausgewählt. Auf Grund der Mikrokristallinität der Terbiumverbindung konnten für diese keine Einkristalle entsprechender Güte gefunden werden. Zur Aufreinigung wurden die Edukt/Produkt-Gemische in Sublimationsampullen überführt und bei 160 ℃ so in einen waagerechten Röhrenofen gegeben, dass die Enden der Sublimationskammern aus dem Ofen herausragten. Auf Grund des so in den

Sublimationsampullen entstandenen Temperaturgradienten konnte nach 48h das überschüssige, absublimierte 1,3-Benzodinitril in den Sublimationskammern der Ampullen mit Hilfe eines Sauerstoffgebläsebrenners abgeschmolzen werden. Über die Auswaage des absublimierten Liganden konnte auf die Ausbeute der Reaktion zurückgeschlossen werden. Für die Umsetztung von 1,3-Benzodinitril mit $EuCl_3$ ergab sich eine Auswaage von 25 mg absublimiertem 1,3-Benzodinitril, was einer Produktausbeute von 87 % entspricht. Für die Reaktion von $TbCl_3$ mit 1,3-Benzodinitril ergab sich eine Auswaage von 34 mg absublimiertem Ligand, wodurch die Ausbeute der Reaktion auf 82 % berechnet wurde.

**$^3_\infty$[$EuCl_3$(1,3-Ph(CN)$_2$)]** (**1**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pmc*$2_1$ mit den Gitterkonstanten *a* = 1138,7(2) pm, *b* = 629,2(1) pm, *c* = 708,0(2) pm.

**Mikroanalyse:** $C_8Cl_3H_4N_2Eu$, M = 386,4 gmol$^{-1}$, Berechnet: C = 24,86%; N = 7,25%; H = 1,04%. Gemessen: C = 24,51%; N = 7,19%; H = 1,26%.

**MIR (KBr):** (3101 s, 2262 vs, 1608 s, 1477 m, 1420 m, 1240 w, 1177 w, 1150 w, 1099 w, 1001 w, 906 m, 805 m, 831 m, 674 s, 591 w, 511 m) cm$^{-1}$.

**FIR (PE):** (589 vs, 530 m, 512 m, 267 s, 227 s, 185 m, 167 w) cm$^{-1}$.

**Raman :** (3075 w, 2265 s, 1599 m, 1575 w, 1243 m, 1002 m, 706 w, 613 w, 229 w) cm$^{-1}$.

**$^3_\infty$[$TbCl_3$(1,3-Ph(CN)$_2$)]** (**2**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pmc*$2_1$ mit den Gitterkonstanten *a* = 1138,1(6) pm, *b* = 628,3(6) pm, *c* = 707,2(8) pm.

**Mikroanalyse:** $C_8Cl_3H_4N_2Tb$, M = 393,41 gmol$^{-1}$, Berechnet: C = 24,42%; N = 7,12%; H = 1,02%. Gemessen: C = 24,90%; N = 7,16%; H = 1,22%.

**MIR (KBr):** (3070 s, 2263 s, 1610 m, 1469 m, 1418 w, 1235 m, 1188 w, 1139 w, 1080 w, 916 m, 811 s, 679 s, 511 m) cm$^{-1}$.

**FIR (PE):** (571 s, 518 w, 265 m, 221 s, 181 w, 157 w) cm$^{-1}$.

**Raman:** (3071 w, 2267 s, 1601 s, 1568 w, 1245 m, 998 m, 712 w, 609 w, 227 w)cm$^{-1}$.

### 2.2.2 Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur von $^{3}_{\infty}$[LnCl$_3$(1,3-Ph(CN)$_2$)], Ln = Eu, Tb

Zur Bestimmung der Kristallstruktur von $^{3}_{\infty}$[EuCl$_3$(1,3-Ph(CN)$_2$)] (**1**) wurden fünf Kristalle unter Schutzgasbedingungen in einem Handschuhkasten mit Hilfe eines Lichtmikroskops ausgewählt und ihre Qualität auf einer Buerger- Präzessionskamera überprüft. Ein Kristall der Abmessungen 0,1 x 0,15 x 0,1 mm entsprechender Güte wurde für die Einkristallstrukturanalyse ausgewählt (Abb. **2-2**), und die Datensammlung auf einem *IPDS-I*-Diffraktometer bei 170 K durchgeführt. Das Strukturmodell wurde mittels Direkter Methoden unter Zuhilfenahme des Strukturlösungsprogramms ShelXS erhalten[54] und sämtliche Nicht-Wasserstoff-Atome nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop mit Hilfe des Strukturverfeinerungsprogrammms ShelXL verfeinert[55]. Auf Grund der Güte des Datensatzes konnten die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome ebenfalls der Restelektronendichtekarte entnommen und isotrop verfeinert werden.

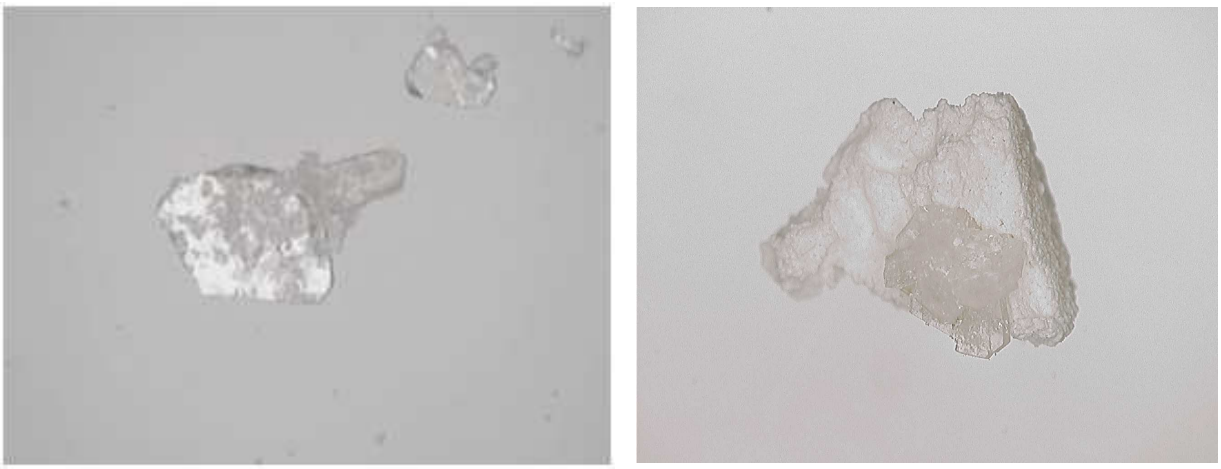


**Abb. 2-2:** links: Einkristalle von $^{3}_{\infty}$[EuCl$_3$(1,3-Ph(CN)$_2$)] (**1**); rechts: Kristallines Bulkprodukt von $^{3}_{\infty}$[EuCl$_3$(1,3-Ph(CN)$_2$)] (**1**).

Strukturlösung und Verfeinerung ergaben, dass $^{3}_{\infty}$[EuCl$_3$(1,3-Ph(CN)$_2$)] im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pmc*2$_1$ mit den Gitterparametern *a* = 629,2(1) pm, *b* = 1138,7(2) pm, *c* = 708,0(2) pm kristallisiert. Die Kongruenz von Auslöschungsbedingungen, Raumgruppenwahl und Strukturverfeinerung wurde mit Hilfe von PLATON[65] überprüft und eine numerische Absorptionskorrektur mit XRed32[60] anhand der ausgemessenen Kristallgestalt von neun Flächen durchgeführt. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung können Tabelle **2-2** entnommen werden.

Für die Verbindung $^{3}_{\infty}[TbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**2**) konnten auf Grund der Mikrokristallinität keine verwertbaren Einkristalle erhalten werden. Nach Aufreinigung der Probe durch Absublimation überschüssigen 1,3-Benzodinitrils bei 160 °C im Vakuum wurde ein Pulverdiffraktogramm in Debye-Scherrer Geometrie auf einem STOE Stadi P Pulverdiffraktometer mit Ge(111)-monochromatisierter $MoK_\alpha$ Strahlung ($\lambda$ = 71,07 pm) aufgenommen. Dieses wurde mit einem simulierten Pulverdiffraktogramm aus den Einkristalldaten der Europiumverbindung verglichen. Das Pulverdiffraktogramm zeigt $^{3}_{\infty}[TbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ als Hauptphase neben Verunreinigungen durch nicht umgesetztes $TbCl_3$ (**Abb. 2-3**). $^{3}_{\infty}[TbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ ist isotyp zu $^{3}_{\infty}[EuCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$. Die Verfeinerung der Gitterparameter wurde mit Hilfe von 13 ausgewählten Reflexen durchgeführt. Die beste Lösung führte zu einer orthorhombischen Zelle der Raumgruppe $Pmc2_1$ ohne unindizierte Reflexe. Zur Verfeinerung wurden alle 13 Reflexe mit einem durchschnittlichen $\delta(2\Theta)$ von 0,011° verwendet. Dies führte zu folgenden verfeinerten Gitterparametern: $a$ = 1138,1(6) pm, $b$ = 628,3(6) pm, $c$ = 707,2(8) pm sowie einem Zellvolumen von 505,6(8) $10^6 pm^3$. Somit konnte die Isotypie der Verbindungen (**1**) und (**2**) bestätigt werden.

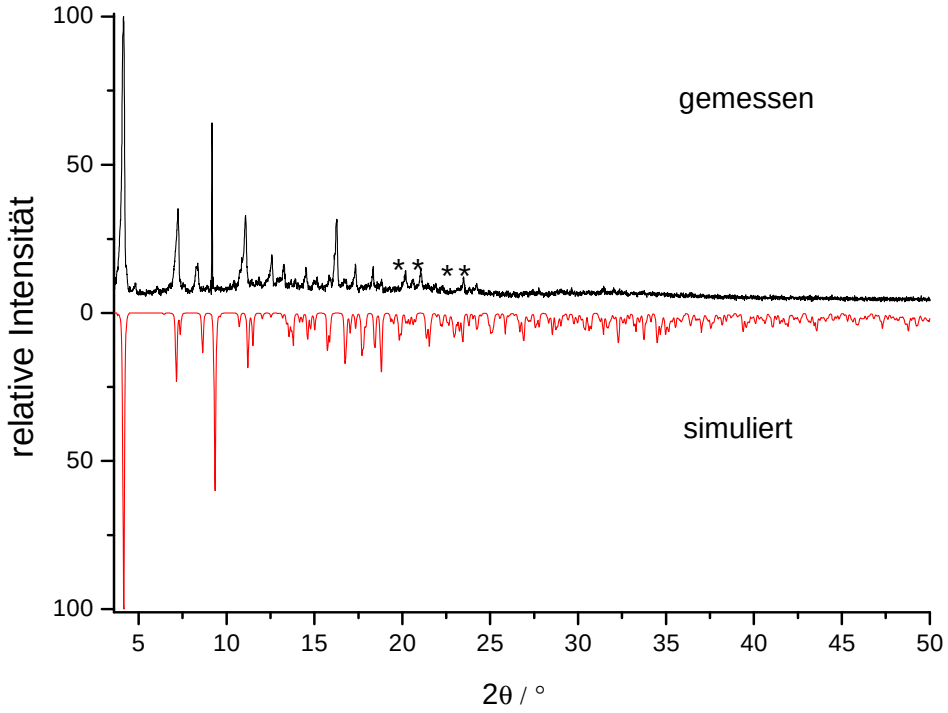



**Abb. 2-3:** Vergleich des simulierten Pulverdiffraktogramms aus Einkristalldaten von $^{3}_{\infty}[EuCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (rot) (Mo-K$\alpha_1$-Strahlung, $\lambda$ = 70,93 pm) mit dem gemessenen Pulverdiffraktogramm von $^{3}_{\infty}[TbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (schwarz). Neben Verunreinigungen von $TbCl_3$ kann $^{3}_{\infty}[TbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ als Hauptphase charakterisiert werden. Sterne markieren Reflexe von nicht umgesetzten $TbCl_3$. $^{3}_{\infty}[TbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ ist isotyp zu $^{3}_{\infty}[EuCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$.

**Tabelle 2-2:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $^{3}_{\infty}[EuCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**1**). (Standardabweichungen in Klammern)

| **Summenformel** | **$C_8H_4Cl_3N_2Eu$** | | |
|---|---|---|---|
| Molmasse / g·Mol$^{-1}$ | 386,45 | | |
| Kristallsystem | orthorhombisch | | |
| Raumgruppe | *Pmc*2$_1$ | | |
| Gitterkonstanten (*a, b, c*) / pm | *a* = 1138,7(2) | *b* = 629,2(1) | *c* = 708,0(2) |
| Zellvolumen / 10$^6$ pm$^3$ | 507,3(2) | | |
| Z | 2 | | |
| Messtemperatur / K | 173(2) | | |
| Verwendete Röntgenstrahlung | Mo-Kα, | | |
| | λ = 71,07 pm | | |
| Messgerät | *STOE IPDS I* | | |
| Dichte (berechnet) / g·cm$^{-3}$ | 2,530 | | |
| Absorptionskoeffizient (μ) / cm$^{-1}$ | 69,26 | | |
| Messbereich / ° | 7,16 ≤ 2θ ≤ | | |
| | 59,58 | | |
| Indexbereich | -15 ≤ h ≤ 15 | -8 ≤ k ≤ 8 | -9 ≤ l ≤ 9 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 5403 | | |
| Zahl der unabhängigen Reflexe; R(int) | 1482; 0,041 | | |
| Zahl der verfeinerten Parameter; | 70 | | |
| Flack-x-Pareameter[72] | 0,016(2) | | |
| Gütefaktoren für n Reflexe mit | $R_1$ = 0,012; | $wR_2$ = 0,029 | |
| $F_0 > 4\sigma(F_0)$; n | 1472 | | |
| Gütefaktoren für alle unab- | $R_1$ = 0,012; | $wR_2$ = 0,030 | |
| hängigen Reflexe | | | |
| Max./ min. Restelektronendichte / (e/10$^6$ pm) | 0,5/ -1,5 | | |

$R_1 = \Sigma[\,|F_0| - |F_c|\,] / \Sigma[\,|F_0|\,]$ mit $F_0$ = Anzahl der beobachteten Strukturfaktoren, $F_C$ = Anzahl der berechneten Strukturfaktoren; $wR_2 = [\Sigma\, w\, F_o^2 - F_c^2]^2 / \Sigma\, w\, [F_0^4]^{1/2}$ mit $F_0$ = Anzahl der beobachteten Strukturfaktoren, $F_C$ = Anzahl der berechneten Strukturfaktoren.

Die aus der Einkristallstrukturanalyse erhaltene Kristallstruktur von $^{3}_{\infty}[EuCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**1**) lässt sich als dreidimensionales Netzwerk beschreiben (**Abb. 2-4**, Koordinationspolyeder um $Eu^{III}$ sind grün eingefärbt). Bei der Synthese wird die ursprüngliche $UCl_3$-Struktur des $EuCl_3$ von der chemischen Schere 1,3-Benzodinitril aufgebrochen und zu zweidimensionalen Eu-Cl-Schichten abgebaut. Hierdurch wird die Koordinationszahl des Europiums von neun auf sechs erniedrigt. Die Eu-Cl-Schichten werden durch Koordination der N-Atome von 1,3-Benzodinitril-Molekülen am Europium untereinander verknüpft, so dass sich für $Eu^{3+}$ eine Koordinationszahl von acht ergibt. Auf Grund der 120°-Stellung der funktionalen Nitrilgruppen lässt sich eine „pseudolineare“ Anordnung innerhalb des Netzwerkes erkennen. Diese entsteht durch die Überkappung der Flächen der gleichseitigen trigonalen Prismen durch die N-Atome der Nitrilfunktionen. Auf Grund von Packungseffekten sind die organischen Linkermoleküle leicht gegeneinander verdreht, so dass es zu einer dichtest möglichen Anordnung in der Struktur kommt.

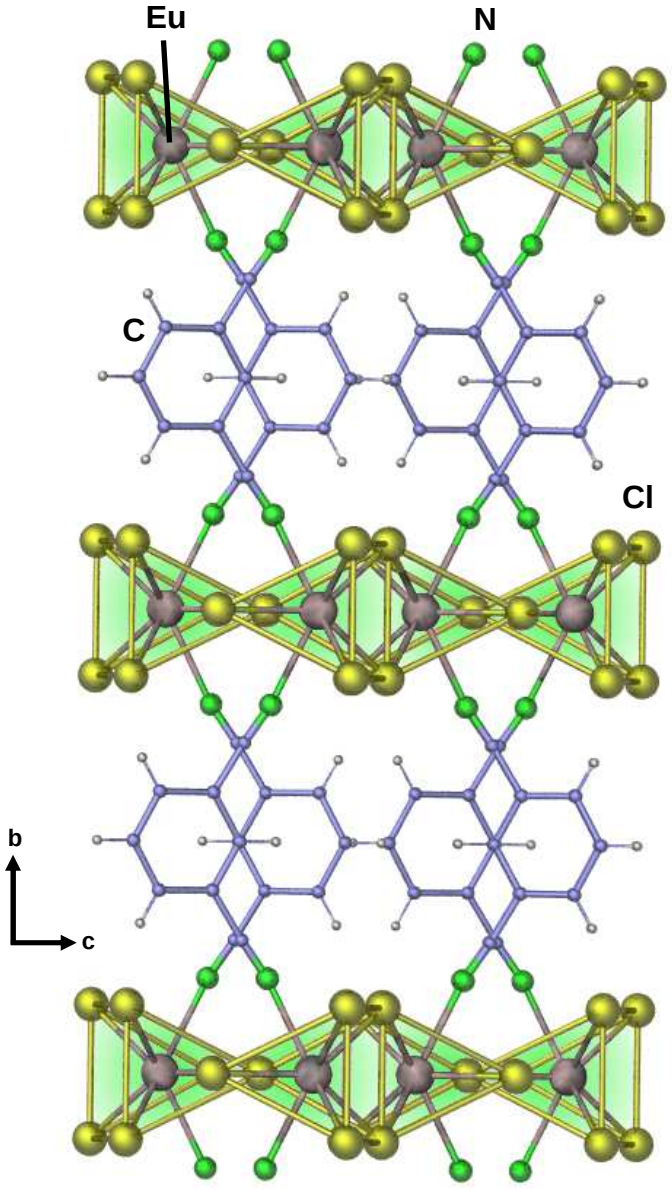



**Abb. 2-4:** Darstellung der Raumnetzstruktur von $^{3}_{\infty}[EuCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$. Koordinationspolyeder um $Eu^{III}$ sind grün eingefärbt. Blick entlang [001].

Die erweiterte asymmetrische Einheit in (**1**) besteht aus einem Europiumatom, welches sechsfach von Cl-Atomen in Form eines trigonalen Prismas koordiniert wird. Aufgefüllt wird die Koordinationssphäre um Europium mit zwei Stickstoffatomen der Nitrilgruppen vom 1,3-Benzodinitril, welche das trigonale Prisma zweifach über den Flächen überkappen (**Abb. 2-5**).

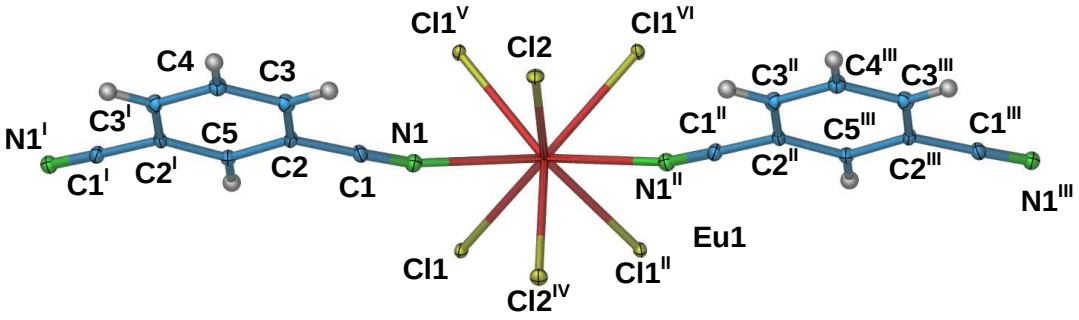



**Abb. 2-5:** Asymmetrische Einheit in $^{3}_{\infty}[EuCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**1**) ergänzt um vollständige 1,3-Benzodinitrilmoleküle. Darstellung der Schwingungsellipsoide entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %.
Symmetrieoperationen: I: 1-x, y, z, II: 2-x, y, z, III: 1+x, y, z, IV: 2-x, 2-y, z-1/2, V: x, 3-y,1/2+z, VI: 2-x, 2-y, z-1/2.

Der Ausschnitt in Abbildung **2-6** zeigt ein Eu-Atom, das von sechs Cl-Atomen und zwei N-Atomen der Nitrilfunktionen des 1,3-Benzodinitrils umgeben ist. Vier dieser Cl-Atome verknüpfen über zwei Cl-Doppelbrücken zu zwei Eu-Atomen. Die restlichen beiden Cl-Atome verknüpfen über zwei Cl-Einfachbrücken zu zwei weiteren Eu-Atomen. Durch diesen Wechsel aus Ecken- und Kantenverknüpfung der trigonalen Prismen bilden diese viergliedrige Ringe aus. Somit wird eine zweidimensionale Schicht aus Eu- und Cl-Atomen aufgebaut.

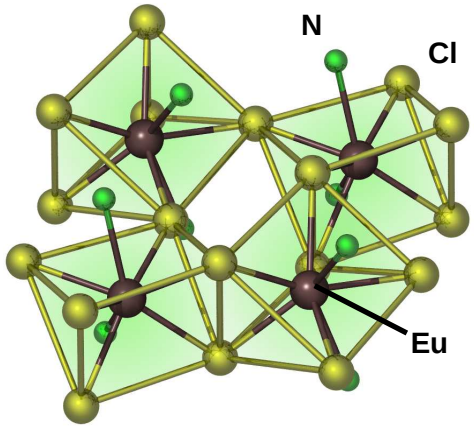



**Abb. 2-6:** Verknüpfung der Koordinationspolyeder um Eu in (**1**). Polyeder um Eu bilden eine Schicht aus viergliedrigen Ringen.

Die Eu-Cl-Abstände in (**1**) liegen für $\mu_2$-verbrückende Cl-Atome zwischen 272,6(1) und 279,1(1) pm und entsprechen somit der Erwartung für $Eu^{III}$-Cl-Abstände wie beispielsweise in $EuCl_3$(2,2′-bipyridin*N*,*N*-dioxid)·$2CH_3OH$ (Eu-Cl: 265 – 277 pm).[73] In den Eu-N-Abständen von 261,0(2) pm entspricht $^{3}_{\infty}[EuCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ der literaturbe-

kannten Verbindung $[Eu_4(O_2)_2Cl_8(Pyridin)_{10}]\cdot Pyridin$, die Eu-N-Abstände zwischen 253 und 265 pm aufweist.[74] Tabelle **2-3** enthält eine Auswahl interatomarer Abstände und Winkel in (**1**).

**Tab. 2-3:** Ausgewählte Atomabstände und Winkel in $^{3}_{\infty}[EuCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**1**). (Standardabweichungen in Klammern)

| Atom1 – Atom2 | Atomabstand / pm | Atom1 – Atom2 - Atom3 | Winkel / ° |
|---|---|---|---|
| Eu1 – N1 | 261,0(2) | N1 – Eu1 – N1$^{I}$ | 126,82(7) |
| Eu1 – Cl1 | 279,1(1) | N1 – Eu1 – Cl2 | 69,12(4) |
| Eu1 – Cl2 | 272,6(1) | N1 – Eu1 – Cl2$^{II}$ | 73,12(4) |
| | | N1 – Eu1 – Cl1 | 71,93(4) |
| | | Cl1 – Eu1 – Cl1$^{II}$ | 72,49(2) |
| | | Cl1 – Eu1 – Cl2 | 141,00(2) |
| | | Cl2 – Eu1 – Cl2$^{II}$ | 86,79(2) |

Symmetrieoperationononen: I: 1-x, 2-y, -0,5 +z, II: 1-x, y, z.

Die Winkel in Tabelle **2-3** zeigen, dass es sich bei dem Koordinationspolyeder um Eu1 um ein leicht verzerrtes trigonales Prisma handelt. Die Überkappung des trigonalen Prismas erfolgt durch die beiden N-Atome der Nitrilfunktionen des 1,3-Benzodinitrils, welche jeweils senkrecht auf zwei rechteckigen Flächen des Prismas in einem Winkel von 126.82(7)° zueinander stehen.

### 2.2.3 Topologische Betrachtung des Netzwerks von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Eu, Tb

Um die Topologie der Struktur von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ besser beschreiben zu können, wurden die Metallatome in Abbildung **2-7** formal und gemäß ihrem Verknüpfungsmuster miteinander verbunden. Rote Linien repräsentieren hierbei Cl-Doppelbrücken, blaue Linien die Verknüpfung der Metallatome über organische Linkermoleküle sowie Cl-Einfachbrücken. Aus dieser vereinfachten Betrachtung des Netzwerks lässt sich erkennen, dass die Struktur von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Eu, Tb aus zwei senkrecht zueinander stehenden zweidimensionalen Netzwerken aufgebaut ist. Zum einen findet sich ein zweidimensionales (4,4) Netzwerk, d.h. eine

Struktur, die aus Vierringen aufgebaut ist und in der jedes Ln-Atom die Konnektivität 4 aufweist, welches rein aus Ln- und Cl-Atomen aufgebaut wird, zum anderen ein weiteres, senkrecht hierauf stehendes (4,4) Netzwerk, welches durch Ln-Atome, Cl-Atome und organische Linkermoleküle aufgespannt wird. Resultierend ergibt sich für die Gesamtbetrachtung der Raumnetzstruktur somit ein (4,6) Netzwerk. Dies stellt jedoch nur eine vereinfachte Topologiebetrachtung dar. Wird mit berücksichtigt, dass jeweils zwei Cl-Atome eine Doppelbrücke zum nächsten Ln-Atom bilden, ergeben sich für die zweidimensionalen Netzwerke Topologien von (4,6) für die Ln-Cl-Schichten und (4,6) für das hierzu senkrecht stehende Netzwerk. Eine Betrachtung der Gesamtstruktur unter Berücksichtigung der Cl-Doppelbrücken führt zu einer (4,8) Topologie (kleinster Umlauf: 4, Konnektivität: 8).

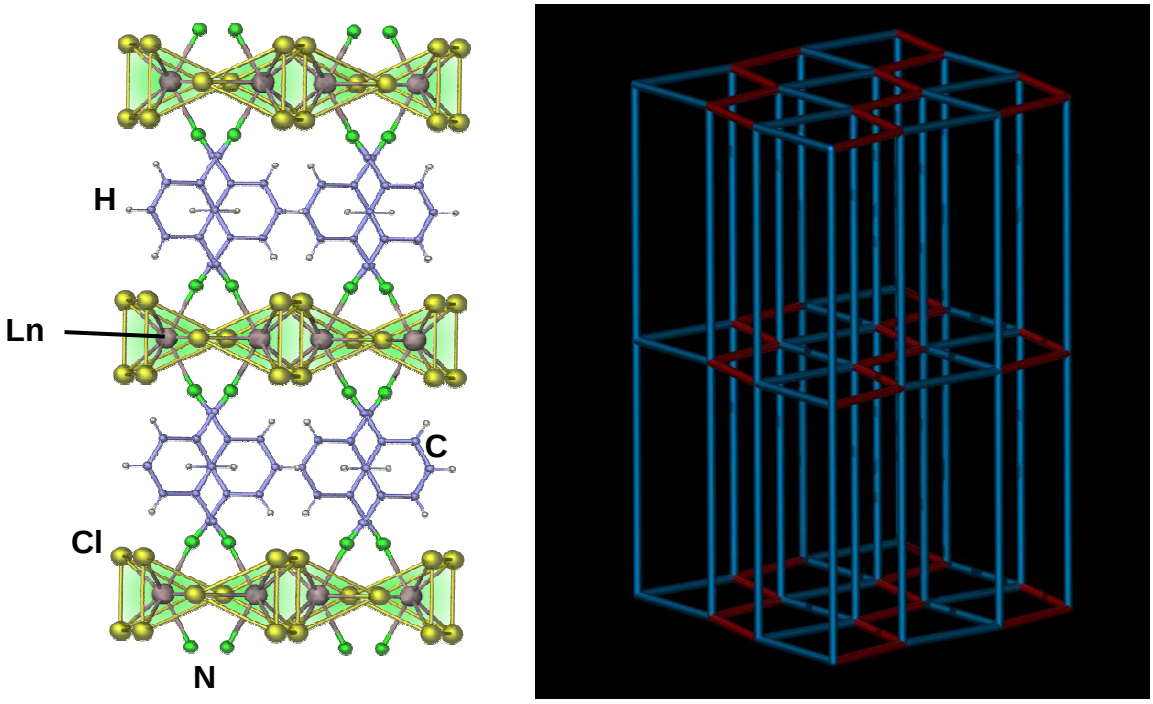



**Abb. 2-7**: Vergleich der Kristallstruktur von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$, Ln = Eu (**1**), Tb (**2**) (links) und der vereinfachten Verknüpfungstopologie (rechts). Chlor-Doppelbrücken sind als rote Linien dargestellt.

Die (4,8) Topologie des Gesamtnetzwerks ist besonders bei Übergangsmetall-carboxylatnetzwerken häufig vertreten. Sie wird in der Literatur beispielsweise für zwei Zinkcarboxylate $\{[Zn(nicotinat)_2]\cdot MeOH\cdot 2H_2O\}n$[66] und $[Zn(BTEC)_{1/2}]n$ (BTEC = 1,2,4,5-benzoltetracarboxylat)[67] gefunden. $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$, mit Ln = Eu und Tb kann also topologisch mit Übergangsmetallcarboxylaten verglichen werden.

### 2.2.4 Lumineszenzspekroskopische Betrachtung

Die beiden isotypen Verbindungen $^{3}_{\infty}[EuCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**1**) und $^{3}_{\infty}[TbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**2**) weisen interessante Lumineszenzeigenschaften auf. Werden beide Verbindungen mit UV-Licht einer Wellenlänge von 307 nm angeregt, lässt sich für $^{3}_{\infty}[EuCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ eine intensiv rote, für $^{3}_{\infty}[TbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ eine intensiv grüne Lumineszenz beobachten (**Abb. 2-8**).

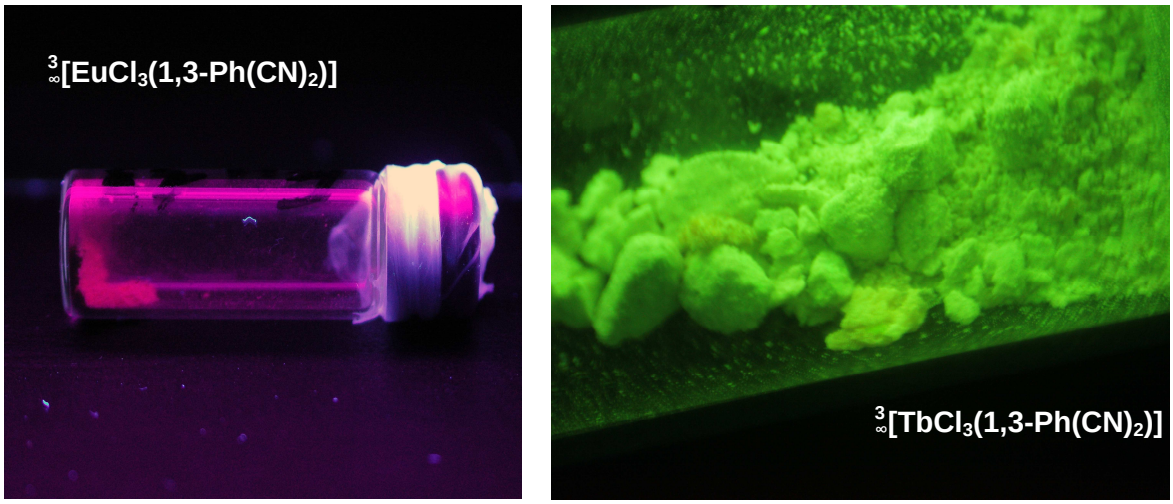



**Abb. 2-8:** $^{3}_{\infty}[EuCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$, rote Lumineszenz bei UV-Anregung mit 307 nm (links). $^{3}_{\infty}[TbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$, grüne Lumineszenz bei UV-Anregung mit 307 nm (rechts).

Diese Lumineszenzeigenschaften sind auf *f-f* Übergänge der $Ln^{3+}$-Atome zurückzuführen. Da diese *f-f* Übergänge paritätsverboten sind und normalerweise nur zu schwacher Lichtemission führen können, muss im Falle des $^{3}_{\infty}[EuCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ und $^{3}_{\infty}[TbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ eine Übertragung der eingestrahlten Energie über den organischen Koordinationspartner 1,3-Benzodinitril erfolgen. Um dies zu überprüfen, wurden Anregungs- und Emissionsspektren der Verbindungen aufgenommen. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 10 K durchgeführt, um eine möglichst gute Auflösung der Signale zu erreichen.

Für (**1**) wurde ein Anregungsspektrum im Emissionsmaximum aufgenommen, in dem eine Reihe scharfer Signale als $^7F_0 \rightarrow {}^5D_{4\text{-}0}$ $Eu^{3+}$ intra-$4f^6$ Übergänge identifiziert werden können (**Abb. 2-9**). Diese liegen im Bereich von 364 bis 579 nm. Des Weiteren tritt eine relativ breite Absorptionsbande im UV-Bereich (262 – 300 nm) sowie ein breites Signal bei 251 nm bedingt durch den Liganden 1,3-Benzodinitril auf.

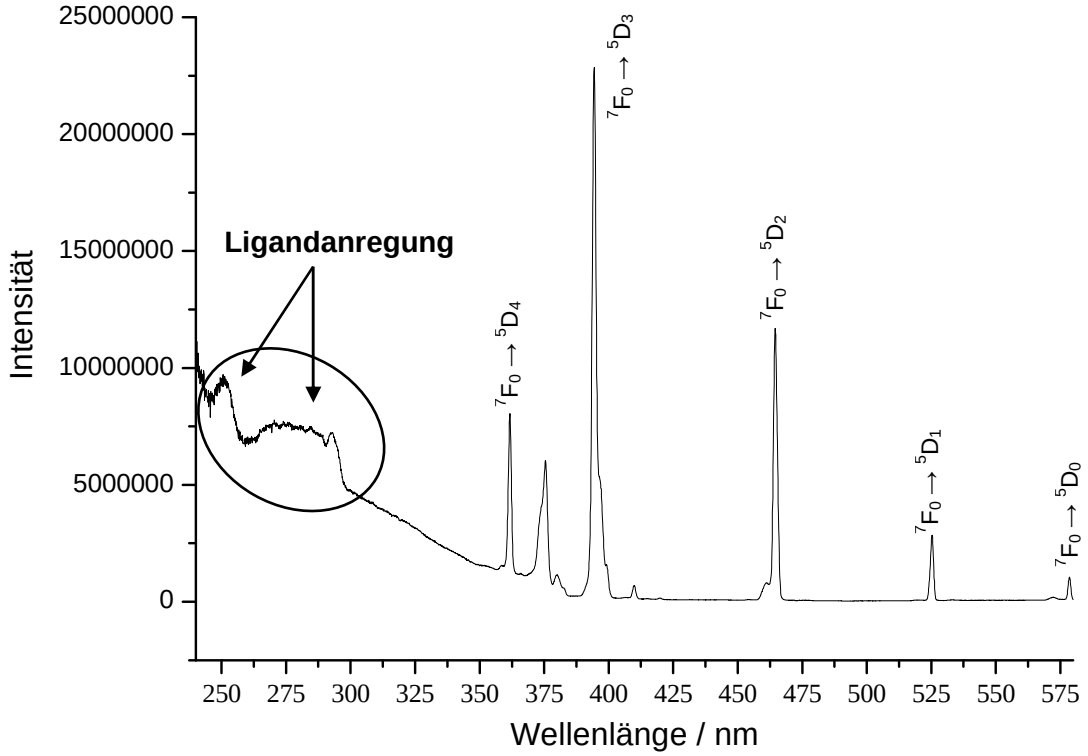



**Abb. 2-9:** Anregungsspektrum von $^3_\infty[EuCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit $\lambda_{Em}$ = 697 nm bei T = 10K. Anregung des 1,3-Benzodinitrils im Bereich von 250-300 nm.

Durch die Anregung des Liganden kann Energie über die koordinative Bindung des N-Atoms der Nitrilfunktion auf das Eu-Atom übertragen werden, so dass auch die nach den Auswahlregeln verbotenen *f-f* Übergänge von $Eu^{3+}$ im Emissionsspektrum (**Abb. 2-10**) von $^3_\infty[EuCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ beobachtet werden können. Des Weiteren besteht auch eine prinzipielle Anregbarkeit über $Eu^{3+}$-Ionen. Diese soll im Folgenden jedoch nicht untersucht werden.

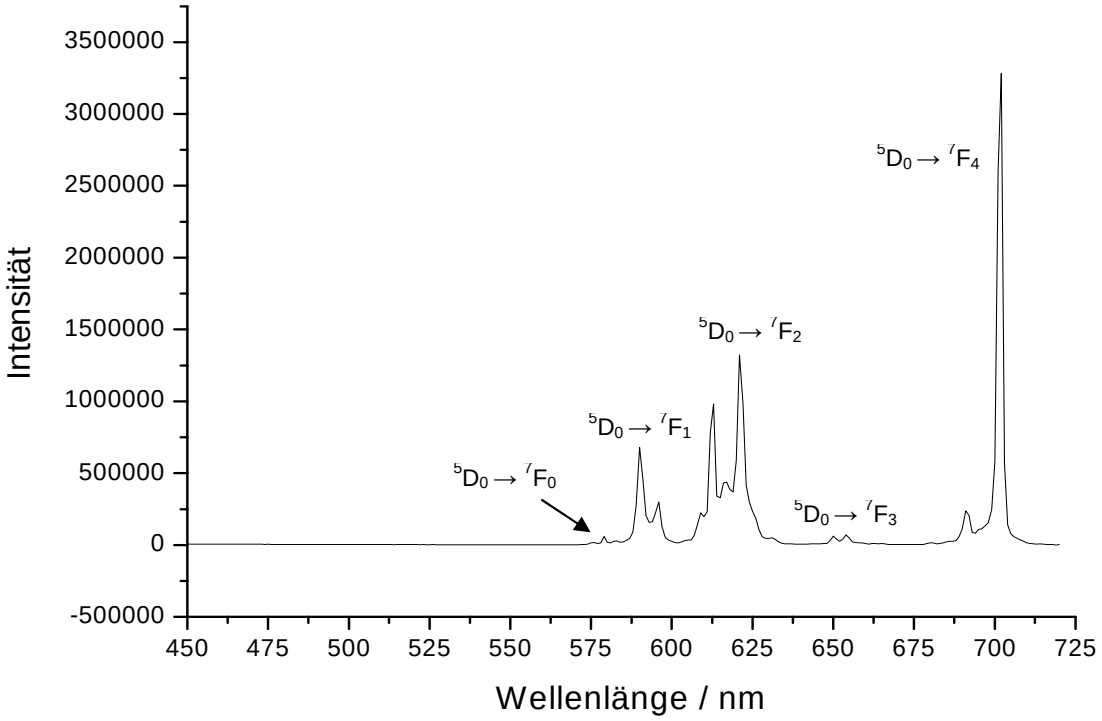



**Abb. 2-10:** Emissionsspektrum von $^3_\infty[EuCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit $\lambda_{Ex}$ = 307 nm bei T = 10K. Durch den Energieübertrag des Liganden auf $Eu^{3+}$ können scharfe *f-f*-Übergänge beobachtet und zugeordnet werden.

Das Emissionsspektrum in Abbildung **2-10** wurde bei 307 nm im Bereich der Ligandanregung aufgenommen. Es zeigt ausschließlich $Eu^{3+}$ Emissionen. Die scharfen Signale des Spektrums entsprechen den *f-f* Übergängen zwischen dem ersten angeregten, nicht entarteten $^5D_0$ Zustand und den $^7F_{0\text{-}4}$ Zuständen des grundlegenden $Eu^{3+}$ Septetts. Der Übergang $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ hat die höchste Intensität, gefolgt von $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Die Intensitäten der Übergänge $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4}$ sind stark abhängig von der chemischen Umgebung, wohingegen die anderen $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ schwach ausgebildet sind, da sie bedingt durch die Parität und weitere Auswahlregeln (elektrische-Dipol bzw. magnetische Dipol Regel) verboten sind.[68] Das Signal bei 613 nm ist messtechnisch bedingt. Es handelt sich hierbei um ein Signal der doppelten Anregungswellenlänge.

Da nicht mit einer Anregungswellenlänge von $Eu^{3+}$ angeregt wurde, jedoch die für $Eu^{3+}$ charakteristischen Signale für *f-f* Übergänge gefunden wurden, muss eine Energieübertragung vom Liganden auf $Eu^{3+}$ über einen Antenneneffekt des Liganden 1,3-Benzodinitril erfolgt sein, die die Grundlage für die beobachtete Emission ist.

Auch für die zu (**1**) isotype Terbiumverbindung $^{3}_{\infty}[TbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ wurden Anregungs- und Emissionsspektren aufgenommen. Auch hier findet sich im Anregungsspektrum eine breite Absorptionsbande im UV-Bereich (262 – 300 nm) sowie ein Signal bei 251 nm des Liganden 1,3-Benzodinitril (**Abb. 2-11**). Auch können scharfe intra-4*f*$^6$ Übergänge zugeordnet werden.

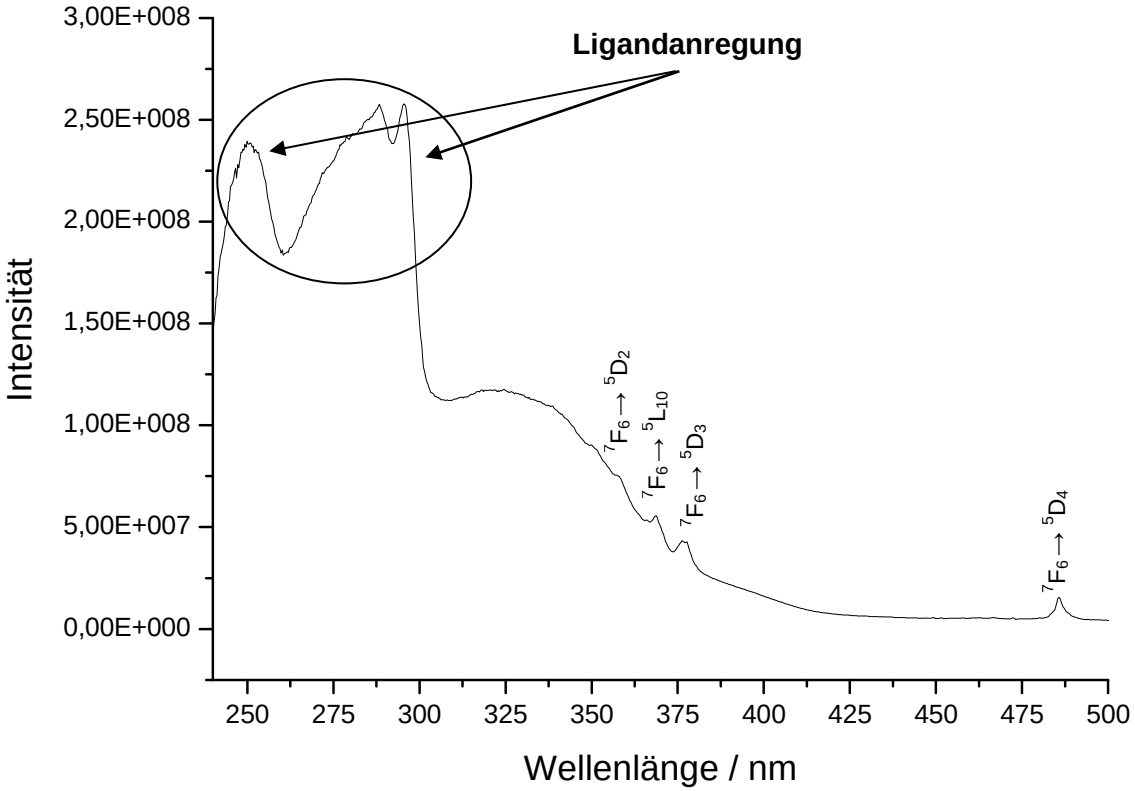



**Abb. 2-11:** Anregungsspektrum von $^{3}_{\infty}[TbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit $\lambda_{Em}$ = 697 nm bei T = 10K. Anregung des 1,3-Benzodinitrils im Bereich von 250-300 nm.

Da die intra-4*f*$^8$ Übergänge bei $Tb^{3+}$ in (**2**) bei weitem nicht so intensiv wie die intra-4*f*$^6$ Übergänge bei $Eu^{3+}$ in (**1**) sind, lässt sich die Absorptionsbande des 1,3-Benzodinitrils bei 262 - 300 nm wesentlich besser erkennen als bei der analog gemessenen $Eu^{3+}$ Verbindung (**1**). In $^{3}_{\infty}[TbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ lässt sich ebenfalls durch Anregung des Liganden die Energie auf $Tb^{3+}$ übertragen, wie das aufgenommene Emissionsspektrum in Abb. **2-12** zeigt. Auch hier wurde im Bereich der Absorptionsbande des Liganden 1,3-Benzodinitril angeregt, in diesem Fall mit einer Wellenlänge von $\lambda_{ex}$ = 298 nm.

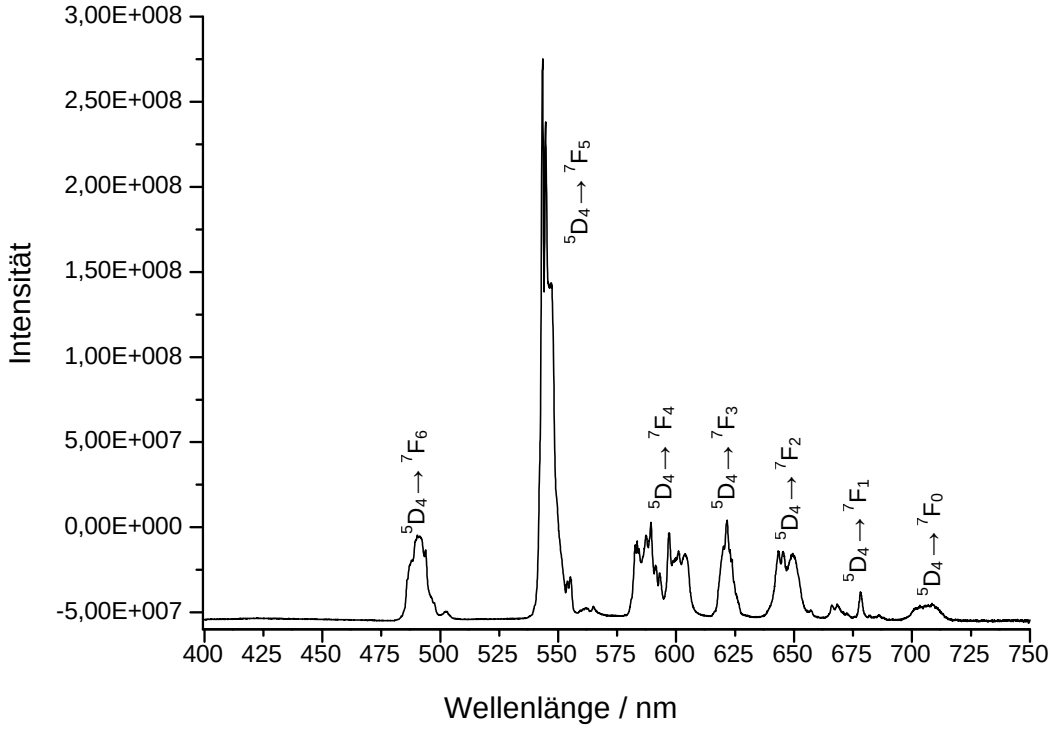
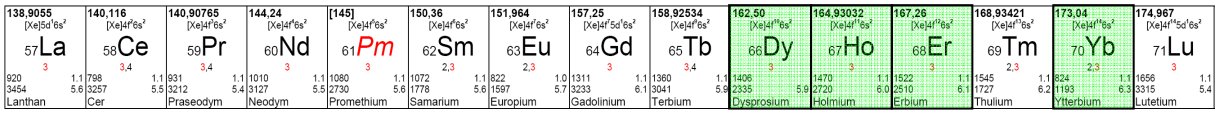



**Abb. 2-11:** Emissionsspektrum von $^{3}_{\infty}[TbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit $\lambda_{Ex}$ = 298 nm bei T = 10K. Durch den Energieübertrag des Liganden auf $Tb^{3+}$ können paritätsverbotene *f-f* Übergänge beobachtet und zugeordnet werden.

Das Emissionsspektrum zeigt ebenfalls *f-f* Übergänge zwischen dem angeregten $^5D_4$ Zustand und den $^7F_{6\text{-}0}$ Energiezuständen des grundlegenden $Tb^{3+}$ Septetts. Die höchste Intensität besitzt der Übergang $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, gefolgt vom $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$. Analog zur Eu-Verbindung ist die schwache Intensität der restlichen Signale auf Übergänge zurückzuführen, die durch elektrische und magnetische Dipol-Dipol-Regeln verboten sind.[77] Da auch in diesem Emissionsspektrum trotz der Anregung des organischen Liganden keine Übergänge detektiert wurden, die dem 1,3-Benzodinitril Liganden zugeordnet werden können, muss auch im Falle der Lumineszenz von $^{3}_{\infty}[TbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ die Energie über den Liganden durch einen Antennen-Effekt auf das Selten-Erd-Atom übertragen werden. Eine direkte $Tb^{3+}$-Anregung spielt faktisch keine Rolle. Dieser Antenneneffekt des organischen Liganden kann auch in $[(Tb(C_6H_8O_4)_3(H_2O)_2](4,4'\text{-Bipy})$ ($C_6H_8O_4$ =Adipinsäure) beobachtet werden.[78] Eine eingehende Betrachtung des Antenneneffektes findet sich in Kapitel **5** am Beispiel des organischen Linkermoleküles 4,4'-Bipyridin.

## 2.3 Synthese und Charakterisierung der Verbindungen $^{3}_{\infty}$[$LnCl_3$(1,3-Ph(CN)$_2$)] mit Ln = Dy, Ho, Er, Yb




Durch den Einsatz von im Vergleich zu $EuCl_3$ und $TbCl_3$ kleineren Selten-Erd-Chloriden wie $DyCl_3$, $HoCl_3$, $ErCl_3$ und $YbCl_3$ in der Synthese konnten weitere Verbindungen im System $LnCl_3$ / 1,3-Benzodinitril dargestellt werden. Trotz der augenscheinlich gleichen Konstitution und Summenformel zu $^{3}_{\infty}$[$EuCl_3$(1,3-Ph(CN)$_2$)] ergibt sich mit den im Ionenradius kleineren dreiwertigen Selten-Erd-Ionen $Dy^{3+}$, $Ho^{3+}$, $Er^{3+}$ und $Yb^{3+}$ ein völlig anderes dreidimensionales Netzwerk.

### 2.3.1 Synthese von $^{3}_{\infty}$[$LnCl_3$(1,3-Ph(CN)$_2$)] Ln = Dy, Ho, Er, Yb

$LnCl_3$ mit Ln = Dy, Ho, Er und Yb (0,5 mmol, $DyCl_3$ = 134 mg, bzw. $HoCl_3$ = 136 mg, bzw. $ErCl_3$ = 137 mg, bzw. $YbCl_3$ = 140 mg) und 1,3-Benzodinitril ($C_8H_4N_2$ = 1,3-Ph(CN)$_2$, 1,5 mmol = 192 mg) wurden unter Argonschutzatmosphäre in einem Handschuhkasten mit einem Achatmörser innig miteinander vermengt und in vorgefertigte Duran®- Glasampullen mit Quickfit überführt. Diese wurden an der kombinierten Vakuum-Schutzgas-Anlage dreimal evakuiert, mit getrocknetem Argonschutzgas geflutet und abschließend bei $10^{-3}$ mbar evakuiert. Mit Hilfe eines Sauerstoffgebläsebrenners wurden die Ampullen geschlossen und das geschlossene Ende bei kälterer Flamme getempert, um Spannungen im Glas zu vertreiben. Die Reaktionsampullen wurden nach Erkalten in einen senkrechten Röhrenofen überführt und dem Temperaturprogramm in Tabelle **2-4** unterzogen.

**Tab. 2-4:** Temperaturprogramm der Synthese von $^{3}_{\infty}$[$LnCl_3$(1,3-Ph(CN)$_2$)], Ln = Dy, Ho, Er und Yb.

| Zieltemperatur | Aufheiz-/Abkühlrampe |
|---|---|
| 150℃ | 20℃ / h |
| 170℃ | 1℃ / h |
| 170℃ | 48 h halten |
| 155℃ | 0.5℃ / h |
| 145℃ | 1℃ / h |
| 25℃ | 5℃ / h |

Die Aufheiz-, Halte- und Abkühlrampen wurden hierbei aus den wie bereits in Kapitel **2.2.1** beschriebenen Gründen gewählt.

$^{3}_{\infty}[DyCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**3**) kristallisiert in transparenten, farblosen Kristallen neben einem farblosen Pulver. Für $^{3}_{\infty}[HoCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**4**) fanden sich helle, transparente, leicht rosa Kristalle neben einem hellrosa Pulver. Im Falle von $^{3}_{\infty}[ErCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**5**) wurden helle, transparente, tief orange Kristalle neben einem orangen Pulver gefunden. Für $^{3}_{\infty}[YbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**6**) wurden helle, transparente, farblose Kristalle neben einem farblosen Pulver erhalten. Alle dargestellten Produkte sind extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

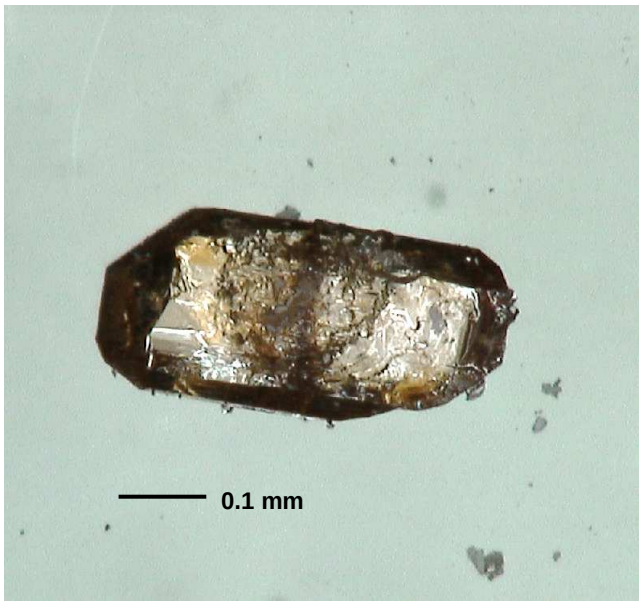



**Abb. 2-12:** Mikroskopische Photographie eines Einkristalls von $^{3}_{\infty}[YbCl_3(1,3\text{-}Phh(CN)_2)]$ (**6**).

Zu röntgenographischen Untersuchungen wurden die Ampullen unter Argonschutzgasatmosphäre in einem Handschuhkasten geöffnet und geeignete Einkristalle unter dem Lichtmikroskop ausgewählt. Zur Aufreinigung wurden die Edukt/Produkt-Gemische in Sublimationsampullen überführt und bei 160 °C so in einen waagerechten Röhrenofen gegeben, dass die Enden der Sublimationskammern aus dem Ofen herausragten. Auf Grund des so in den Sublimationsampullen entstandenen Temperaturgradienten konnte nach 24 h das überschüssige, absublimierte 1,3-Benzodinitril in den Sublimationskammern der Ampullen mit Hilfe eines Sauerstoffgebläsebrenners abgeschmolzen werden. Über die Auswaage des absublimierten Liganden konnte auf die Ausbeute der Reaktion zurückgeschlossen werden. Eine Übersicht der eingesetzten Edukte sowie der erhaltenen Ausbeuten der Umsetzung von $LnCl_3$ mit 1,3-Benzodinitril findet sich in Tabelle **2-5**.

**Tabelle 2-5:** Übersicht der eingesetzten Edukte sowie der erhaltenen Ausbeuten der Umsetzung von $LnCl_3$ mit 1,3-Benzodinitril.

| $LnCl_3$ | Molmasse $LnCl_3$ | Stoffmenge $LnCl_3$ | Masse $LnCl_3$ | Stoffmenge 1,3-Ph(CN)$_2$ | Masse 1,3-Ph(CN)$_2$ | Ausbeute |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $DyCl_3$ | 268,9 g/mol | 0,5 mmol | 134 mg | 1,5 mmol | 192 mg | 89 % |
| $HoCl_3$ | 271,3 g/mol | 0,5 mmol | 136 mg | 1,5 mmol | 192 mg | 78 % |
| $ErCl_3$ | 273,6 g/mol | 0,5 mmol | 137 mg | 1,5 mmol | 192 mg | 85 % |
| $YbCl_3$ | 279,4 g/mol | 0,5 mmol | 140 mg | 1,5 mmol | 192 mg | 93 % |

**$^3_\infty$[DyCl$_3$(1,3-Ph(CN)$_2$)]** (**3**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a$ = 1918,0(2) pm, $b$ = 1109,4(1) pm, $c$ = 1124,9(1) pm sowie dem monoklinen Winkel $\beta$ = 106,66(1)°.

**Mikroanalyse:** $C_8Cl_3H_4N_2Dy$, M = 396,98 g·mol$^{-1}$, Berechnet: C = 24,52%; N = 7,15%; H = 1,03%. Gemessen: C = 24,39%; N = 7,13%; H = 1,87%.

**MIR (KBr):** (3069 m, 2267 s, 2236 s, 1618 vs, 1528 w, 1477 m, 1421 m, 1262 w, 1239 w, 1178 w, 1149 w, 1098 w, 905 w, 804 s, 676 s, 592 w, 504 m) cm$^{-1}$.

**FIR (PE):** (510 m, 355 w, 195 w) cm$^{-1}$.

**Raman:** (3071 w, 2272 s, 1241 w, 1001 s, 247 w) cm$^{-1}$.

**$^3_\infty$[HoCl$_3$(1,3-Ph(CN)$_2$)]** (**4**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a$ = 1920,4(4) pm, $b$ = 1109,5(2) pm, $c$ = 1124,0(2) pm sowie dem monoklinen Winkel $\beta$ = 106,93(3)°.

**Mikroanalyse:** $C_8Cl_3H_4N_2Ho$, M = 398,91 g·mol$^{-1}$, Berechnet: C = 24,42%; N = 7,12%; H = 1,02%. Gemessen: C = 24,62%; N = 7,06%; H = 1,08%.

**MIR (KBr):** (3068 w, 2263 s, 2235 s, 1633 m, 1598 msh, 1477 m, 1421 m, 1276 w, 1178 w, 1149 w, 1099 m, 1009 w, 904 s, 806 s, 677 s, 510 s) cm$^{-1}$.

**FIR (PE):** (589 w, 511 w, 482 w, 461 w, 386 w, 275 w, 228 w, 203 w) cm$^{-1}$.

**Raman:** (3072 w, 2263 s, 2237 s, 1598 m, 1576 w, 1240 m, 1001 w, 700 w) cm$^{-1}$.

**$^3_\infty$[ErCl$_3$(1,3-Ph(CN)$_2$)]** (**5**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a$ = 1920,5(2) pm, $b$ = 1099,4(1) pm, $c$ = 1126,0(1) pm sowie dem monoklinen Winkel $\beta$ = 106,83(1)°.

**Mikroanalyse:** $C_8Cl_3H_4N_2Er$, M = 401,74 g·mol$^{-1}$, Berechnet: C = 18,52%; N = 6,97%; H = 1,00%. Gemessen: C = 23,70%; N = 6,93%; H = 1,02%.

**MIR (KBr):** (3091 s, 2261 s, 1630 ssh, 1619 s, 1525 m, 1496 m, 1402 s, 1284 s, 1225 w, 1202 w, 1017 m, 849 s, 831 ssh, 665 m) $cm^{-1}$.
**FIR (PE):** (566 vs, 550 m, 540 msh, 275 ssh, 224 s, 191 msh, 170 s, 125 w) $cm^{-1}$.

**$^{3}_{\infty}$[$YbCl_3$(1,3-Ph(CN)$_2$)]** (**6**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a$ = 1911,7(2) pm, $b$ = 1086,6(1) pm, $c$ = 1127,0(2) pm sowie dem monoklinen Winkel $\beta$ = 107,25(2)°.
**Mikroanalyse:** $C_8Cl_3H_4N_2Yb$, M = 407,52 $g \cdot mol^{-1}$, Berechnet: C = 23,58%; N = 6,87%; H = 0,99%. Gemessen: C = 24,12%; N = 6,95%; H = 1,41%.
**MIR (KBr):** (3358 m, 3109 w, 3035 w, 2267 vs, 1595 m, 1487 m, 1446 s, 1293 w, 1201 w, 1176 m, 1164 w, 1094 w, 1068 w, 1028 w, 999 w, 761 vs, 683 s, 552 s, 492 m) $cm^{-1}$.
**FIR (PE):** (566 m, 528 w, 380 w, 235 m, 203 w, 163 w) $cm^{-1}$.

### 2.3.2 Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur von $^{3}_{\infty}$[$LnCl_3$(1,3-Ph(CN)$_2$)], Ln = Dy, Ho, Er, Yb

Vor der Datensammlung wurden vier Kristalle von $^{3}_{\infty}$[$DyCl_3$(1,3-Ph(CN)$_2$)] (**3**), fünf Kristalle von $^{3}_{\infty}$[$HoCl_3$(1,3-Ph(CN)$_2$)] (**4**), vier Kristalle von $^{3}_{\infty}$[$ErCl_3$(1,3-Ph(CN)$_2$] (**5**) sowie zwei Kristalle von $^{3}_{\infty}$[$YbCl_3$(1,3-Ph(CN)$_2$)] (**6**) unter Schutzgasbedingungen in einem Handschuhkasten mit Hilfe eines Lichtmikroskops ausgewählt und ihre Qualität mit Buerger Präzessionskameras unter Laue-Bedingungen überprüft.
Für (**3**) wurde ein Kristall der Abmessungen 0,13 x 0,1 x 0,1 mm sowie für (**4**) ein Kristall der Abmessung 0,12 x 0,11 x 0,1 mm entsprechender Güte für die Einkristallstrukturanalyse ausgewählt und die Datensammlung auf einem IPDS-II-Diffraktometer bei 173 K durchgeführt. Kristalle der Abmessung 0,23 x 0,17 x 0,14 mm für (**5**) und 0,27 x 0,21 x 0,11 mm für (**6**) wurden für die Einkristallstrukturanalyse ausgewählt und die Datensammlung auf einem IPDS-I-Diffraktometer bei 170 K durchgeführt.

Die Strukturmodelle aller vier Verbindungen wurden mittels Direkter Methoden unter Zuhilfenahme des Strukturlösungsprogramms ShelXS unabhängig voneinander erhalten[54] und sämtliche Nicht-Wasserstoff-Atome nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop mit Hilfe des Strukturverfeinerungsprogrammms ShelXL

verfeinert[55]. Auf Grund der Güte aller Datensätze konnten die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome ebenfalls der Restelektronendichtekarte entnommen und isotrop verfeinert werden. Strukturlösung und Verfeinerung ergaben, dass die Verbindungen $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Dy, Ho, Er, Yb isotyp sind und im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisieren. Die Kongruenz von Auslöschungsbedingungen, Raumgruppenwahl und Strukturverfeinerung wurde mit Hilfe von PLATON[65] überprüft.

Für $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Ho, Er, Yb wurde eine numerische Absorptionskorrektur mit XRed32[60] anhand der ausgemessenen Kristallgestalt von elf Flächen für $^{3}_{\infty}[HoCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$, anhand von sechs Flächen für $^{3}_{\infty}[ErCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ sowie anhand von zehn Flächen für $^{3}_{\infty}[YbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ durchgeführt. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung können Tabelle **2-6** entnommen werden.

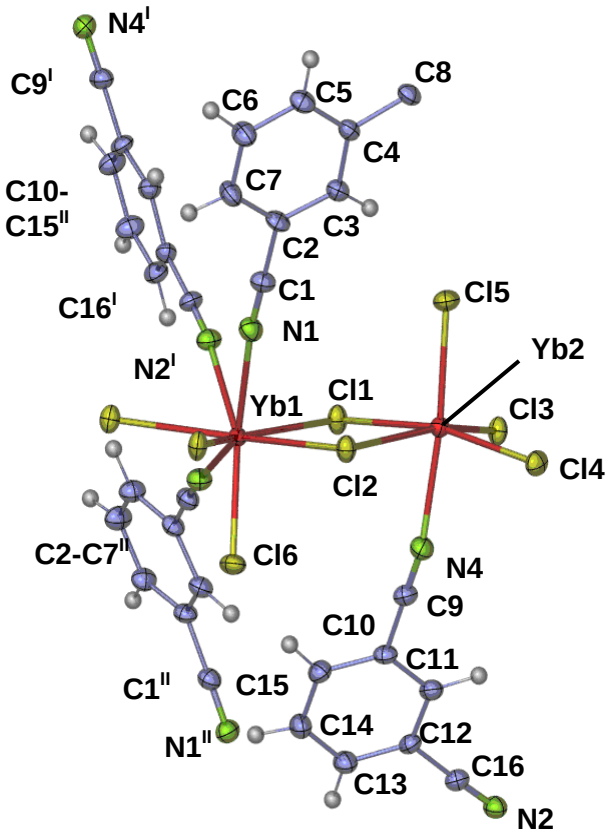



**Abb. 2-13:** Die asymmetrische Einheit von $^{3}_{\infty}[YbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**6**) ergänzt um ganze 1,3-Benzodinitrilmoleküle der Koordinationssphäre um Ytterbium als Darstellung der Schwingungsellipsoide entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Auf die Beschriftung der H-Atome wurde aus Übersichtsgründen verzichtet. Symmetrieoperationen:
I: 1-x, 1-y, 2-z, II: 2: -x, 1/2+y, 3/2-z.

**Tabelle 2-6:** Kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturbestimmungen von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$, Ln = Dy, Ho, Er, Yb. (Standardabweichungen in Klammern)

| Summenformel | $C_8Cl_3H_4N_2Dy$ | $C_8Cl_3H_4N_2Ho$ | $C_8Cl_3H_4N_2Er$ | $C_8Cl_3H_4N_2Yb$ |
|---|---|---|---|---|
| Molmasse (g mol$^{-1}$) | 396,98 | 398,91 | 401,74 | 407,56 |
| Kristallsystem | | monoklin | | |
| Raumgruppe | | $P2_1/c$ | | |
| *a* / pm | 1918,0(2) | 1920,4(4) | 1920,5(2) | 1911,7(2) |
| *b* / pm | 1109,4(1) | 1100,5(2) | 1099,4(1) | 1086,6(1) |
| *c* / pm | 1124,9(1) | 1124,0(2) | 1126,0(1) | 1127,0(2) |
| $\beta$ / ° | 106,66(1) | 106,93(3) | 106,83(1) | 107,25(2) |
| Zellvolumen / $10^6$ pm$^3$ | 2293,0(3) | 2272,6(8) | 2275,6(3) | 2235,7(3) |
| Z | | 8 | | |
| Messtemperatur / K | 173(3) | 170(3) | 173(3) | 170(3) |
| Röntgenstrahlung | | Mo $K_\alpha$, $\lambda$ = 71,073 pm | | |
| Messgerät | STOE IPDS II | STOE IPDS I | STOE IPDS II | STOE IPDS I |
| Dichte (berechnet) / g·cm$^{-1}$ | 2,300 | 2,332 | 2,345 | 2,421 |
| Absorptionskoeffizient ($\mu$) / cm$^{-1}$ | 71,76 | 76,27 | 80,39 | 90,42 |
| Messbereich / ° | $4,28 \leq 2\theta \leq 54,54$ | $5,30 \leq 2\theta \leq 60,61$ | $4,32 \leq 2\theta \leq 54,60$ | $5,32 \leq 2\theta \leq 60,82$ |
| Indexbereich | $-24 \leq h \leq 24$<br>$-14 \leq k \leq 14$<br>$-14 \leq l \leq 13$ | $-27 \leq h \leq 15$<br>$-15 \leq k \leq 14$<br>$-13 \leq l \leq 15$ | $-24 \leq h \leq 23$<br>$-14 \leq k \leq 14$<br>$-14 \leq l \leq 14$ | $-27 \leq h \leq 26$<br>$-15 \leq k \leq 14$<br>$-15 \leq l \leq 15$ |
| Zahl der unabhängigen Reflexe; $R_{(int)}$ | 5090; 0,1091 | 6772; 0,0642 | 5027; 0,0197 | 6303; 0,0257 |
| Zahl der verfeinerten Parameter | | 285 | | |
| $R_1$ für n Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$; n | 0,039; 4318 | 0,030; 4630 | 0,023; 4132 | 0,034; 5097 |
| $R_1$ (alle) | 0,040 | 0,030 | 0,031 | 0,041 |
| $wR_2$ [b] (alle) | 0,085 | 0,062 | 0,054 | 0,089 |
| Restelektronendichte/ (e/pm$^3$ $10^6$) | +0,9/-2,3 | +0,9/-2,0 | +0,8/-1,6 | +1,9/-1,8 |

$R_1 = \Sigma[\,|F_0| - |F_c|\,] / \Sigma[\,|F_0|\,]$ mit $F_0$ = Anzahl der beobachteten Strukturfaktoren, $F_C$ = Anzahl der berechneten Strukturfaktoren; $wR_2 = [\Sigma\, w\, F_o^2 - F_c^2]^2 / \Sigma\, w\, [F_0^4]^{1/2}$ mit $F_0$ = Anzahl der beobachteten Strukturfaktoren, $F_C$ = Anzahl der berechneten Strukturfaktoren.

Die Kristallstruktur von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Dy, Ho, Er, Yb besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk. Die chemische Schere 1,3-Benzodinitril baut die ursprüngliche $LnCl_3$-Struktur zu Ketten ab. Unter Einbau des organischen Liganden in die abgebaute Struktur wird ein dreidimensionales Netzwerk aufgebaut.

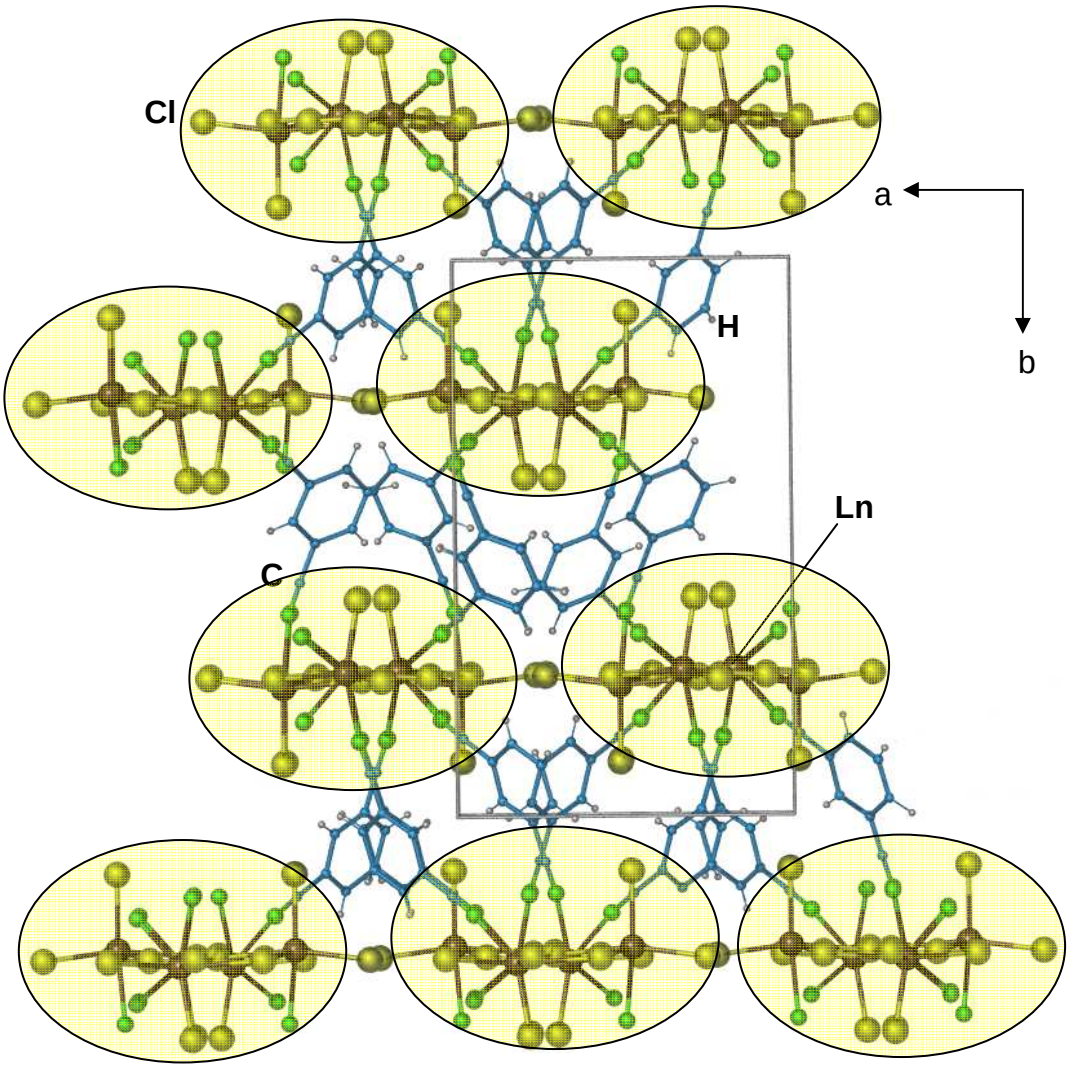



**Abb. 2-14:** Raumnetz von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$, entgegen [001]. Die ursprüngliche $LnCl_3$-Struktur wird durch die chemische Schere 1,3-Benzodinitril zu Ln-Cl-Ketten abgebaut (Ln-Cl-Ketten durch Ellipsen markiert laufen in die Bildebene).

Die beiden kristallographisch unabhängigen Ln-Atomlagen weisen unterschiedliche Koordinationszahlen auf. Ln1 wird von zwei terminalen und drei $\mu_2$-verbrückenden Cl-Atomen sowie drei weiteren N-Atomen der Nitril-Funktionen von 1,3-Benzodinitrilmolekülen umgeben. Hieraus resultiert als Koordinationspolyeder für Ln1 ein zweifach überkapptes trigonales Prisma sowie eine Koordinationszahl von 7+1. Auf Grund der sehr langen Ln1-Cl3 Abstände (Dy1–Cl3 (**3**): 321,2(2) pm; Ho1–

Cl3 (**4**): 323,8(2) pm; Er1–Cl3 (**5**): 327,1(2) pm; Yb1–Cl3 (**6**): 330,8(2) pm) wird die Koordinationszahl von Ln1 mit 7+1 anstelle von 8 angegeben werden.

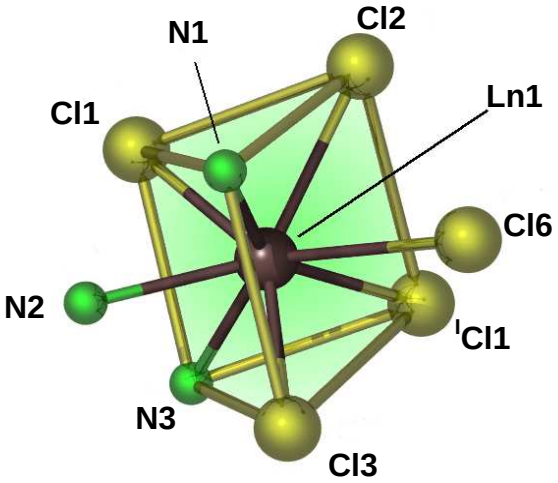



**Abb. 2-15:** Koordinationssphäre um Ln1. Das Koordinationspolyeder (verzerrtes zweifach überkapptes trigonales Prisma) ist eingezeichnet (gelbe Linien geben das Koordinationspolyeder und keine Bindungen wieder). Symmetrieoperation: I: x, 1/2 - y, 1/2 + z.

Für Ln2 wird eine reduzierte Koordinationszahl von sechs gefunden. Diese resultiert aus zwei terminal gebundenen Cl-Atomen, drei $\mu_2$-verbrückenden Cl-Atomen sowie lediglich einem N-Atom eines 1,3-Benzodinitrilmoleküls. Hieraus ergibt sich als Koordinationspolyeder um Ln2 ein verzerrtes Oktaeder.

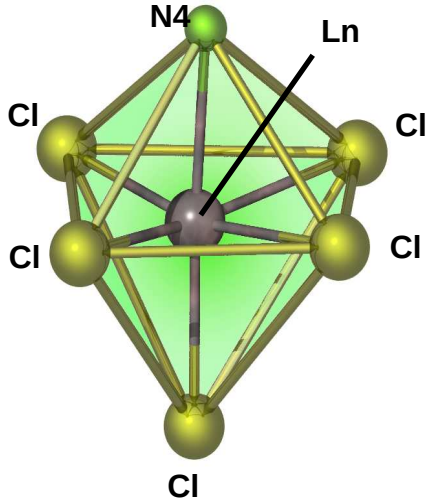



**Abb. 2-16:** Koordinationssphäre um Ln2. Das Koordinationspolyeder (verzerrtes Oktaeder) ist eingezeichnet (gelbe Linien geben das Koordinationspolyeder und keine Bindungen wieder).

**Tabelle 2-7:** Ausgewählte Atomabstände / pm und Winkel / ° in $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Dy (**3**), Ho (**4**), Er (**5**), Yb (**6**). (Standardabweichungen in Klammern)

| **Atomabstände** | **(3)** | **(4)** | **(5)** | **(6)** |
|---|---|---|---|---|
| Ln1 – N1 | 247,5(6) | 245,3(5) | 243,2(4) | 242,3(5) |
| Ln1 – N2 | 253,0(6) | 251,3(5) | 250,0(4) | 246,3(5) |
| Ln1 – N3 | 245,9(6) | 245,1(5) | 244,0(4) | 240,2(5) |
| Ln1 – Cl1 | 256,0(2) | 255,6(2) | 254,5(2) | 251,6(2) |
| Ln1 – Cl2 | 279,5(2) | 278,1(2) | 278,0(2) | 275,6(2) |
| Ln1 – Cl3 | 274,4(2) | 271,2(2) | 267,7(2) | 266,5(2) |
| Ln1 – Cl4$^{I}$ | 270,0(2) | 268,1(2) | 269,2(2) | 265,5(2) |
| Ln1 – Cl3$^{I}$ | 321,2(2) | 323,8(2) | 327,1(2) | 330,8(2) |
| Ln2 – N4 | 249,2(7) | 247,5(5) | 246,3(4) | 241,5(5) |
| Ln2 – Cl2 | 263,2(2) | 261,8(2) | 260,5(2) | 258,9(2) |
| Ln2 – Cl3 | 269,6(2) | 267,8(2) | 263,2(2) | 263,2(2) |
| Ln2 – Cl4 | 265,1(2) | 263,7(2) | 263,2(2) | 261,6(2) |
| Ln2 – Cl5 | 252,3(2) | 251,2(2) | 250,3(2) | 248,1(2) |
| Ln2 – Cl6 | 255,1(2) | 254,2(2) | 252,5(2) | 250,3(2) |
| **Winkel** | | | | |
| N1 – Ln1 – N3 | 142,7(2) | 139,5(2) | 140,0(2) | 140,3(2) |
| Cl2 – Ln1 – Cl3 | 76,1(1) | 76,4(1) | 76,4(2) | 76,6(4) |
| Ln1 – N1 – C1 | 173,5(6) | 173,1(3) | 172,0(4) | 172,7(5) |
| Cl2 – Ln2 – Cl4 | 155,6(1) | 156,2(1) | 156,2(3) | 157,0(4) |
| N4 – Ln2 – Cl5 | 87,4(1) | 87,6(1) | 87,5(2) | 87,7(2) |
| N4 – Ln2 – Cl6 | 174,0(1) | 174,5(1) | 174,5(2) | 175,0(2) |
| Cl4 – Ln2 – Cl5 | 95,7(1) | 95,8(1) | 95,8(2) | 95,7(1) |

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

Die Ln-N Abstände (siehe Tabelle **2-7**) in $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (Dy–N (**3**): 245,9(6) – 253,0(6) pm; Ho–N (**4**): 245,1(5) – 251,3(5) pm; Er–N (**5**): 244,0(4) – 250,0(4) pm; Yb–N (**6**): 240,2(5) – 246,3(5) pm) korrespondieren sehr gut mit bereits bekannten Ln-N Abständen von Nitrilliganden wie z.B. in $^{1}_{\infty}[HoCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$[79] (Ho–N: 242–249 pm)(siehe Abschnitt **2.5**).

Die Ln-Cl-Abstände für terminal gebundene Cl-Atome liegen in den für $Ln^{3+}$ erwarteten Größenordnungen (Dy–Cl (**3**): 259–261 pm; Ho–Cl (**4**): 257–259 pm; Er–Cl (**5**): 256–258 pm; Yb–Cl (**6**): 254–256 pm). Ein Vergleich mit äquivalenten Ln-Cl-

Abständen für terminale Cl-Atome wie z.B. in $^{3}_{\infty}[YCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$[80] (Y-Cl: 258–269 pm) oder $[LnCl_3(py\text{-}(R,R)\text{-}chxn)]_2$ (Py-(R,R)-chxn = pyridin-1,2-Cyclohexanediamin) mit Ln = Er, Yb (Er–Cl : 258-259 pm, Yb–Cl: 256-257 pm) bestätigt dies.[81]

Die in dem Koordinationspolyeder um Ln2 auftretenden Winkel weichen von den idealen 90° bzw. 180° eines regulären Oktaeders ab (N4–Dy2–Cl5 (1): 87,4(1)°, N4–Ho2–Cl5 (2): 87,6(1)°, N4–Er2–Cl5 (3): 87,5(2)°, N4–Yb2–Cl5 (4): 87,7(2)°, N4–Dy2–Cl6 (1): 174,0(1)°, N4–Ho2–Cl6 (2): 174,5(2)°, N4–Er2–Cl6 (3): 174,5°, N4–Yb2–Cl6 (4): 175,0(2)°) (vgl. Tabelle **2-7**). Dies führt zur Verzerrung des Oktaeders.

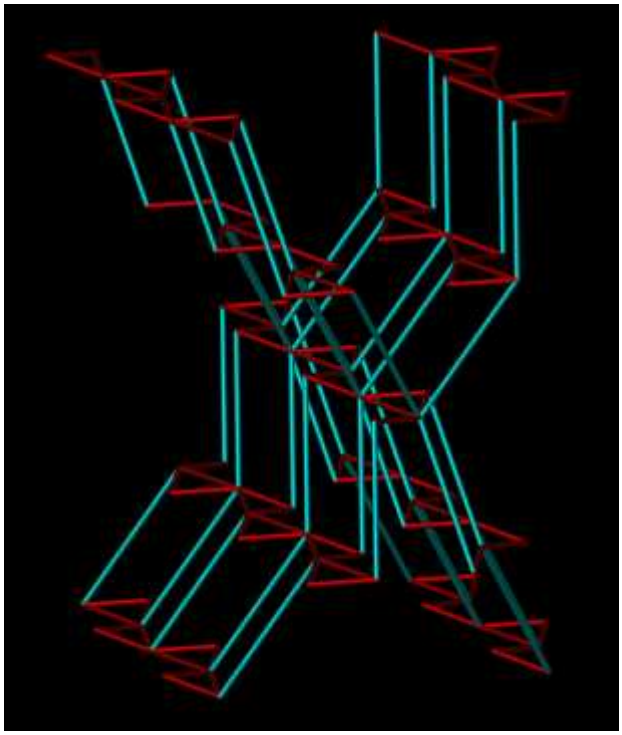
Gut zu erkennen ist der Einfluss der Lanthanidenkontraktion auf die Atomabstände. So nimmt beispielsweise der Ln1–N1–Abstand von Dy (247,5 pm) bis zu Yb (242,3 pm) um 5 pm ab. Gleiches gilt für alle weiteren, nicht durch Symmetrieoperationen erzeugten Atomabstände.

**Tab. 2-8:** Vergleich der Gitterkonstanten, Ionenradien und Volumina (Standardabweichungen in Klammern).

| **Atom** | **Ionenradius $Ln^{3+}$ (C.N. 6)** | ***a* (pm)** | ***b* (pm)** | ***c* (pm)** | **Volumen ($pm^3$)** |
|---|---|---|---|---|---|
| Dy | 91 pm | 1918,0(1) | 1109,4(1) | 1124,9(1) | $2293,0(3) \cdot 10^6$ |
| Ho | 89 pm | 1920,4(4) | 1109,5(2 | 1124,0(2) | $2272,6(8) \cdot 10^6$ |
| Er | 89 pm | 1920,5(2) | 1099,4(1) | 1125,9(1) | $2275,6(3) \cdot 10^6$ |
| Yb | 86 pm | 1911,7(2) | 1086,6(1) | 1127,0(1) | $2235,7(3) \cdot 10^6$ |

Ein Vergleich der Gitterkonstanten in Abhängigkeit des Ionenradius von $Ln^{3+}$ zeigt keinen einheitlichen Trend. Lediglich in der *b*-Achse lässt sich eine Kontraktion beobachten (Tabelle **2-8**). Deutlicher wird der Einfluss der Lanthanidenkontraktion im Vergleich der Zellvolumina. Durch den im Vergleich zu $Dy^{3+}$ um 5 pm kleineren Ionenradius von $Yb^{3+}$[40] verkürzen sich bei gleichbleibender Koordinationszahl von $Ln^{3+}$ auch die Ln-Cl, bzw. Ln-N- Abstände (vgl. Tabelle **2-7**), was sich wiederum in einer Verringerung des Zellvolumens zeigt.

### 2.3.3 Topologische Betrachtung des Netzwerks von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Dy, Ho, Er und Yb



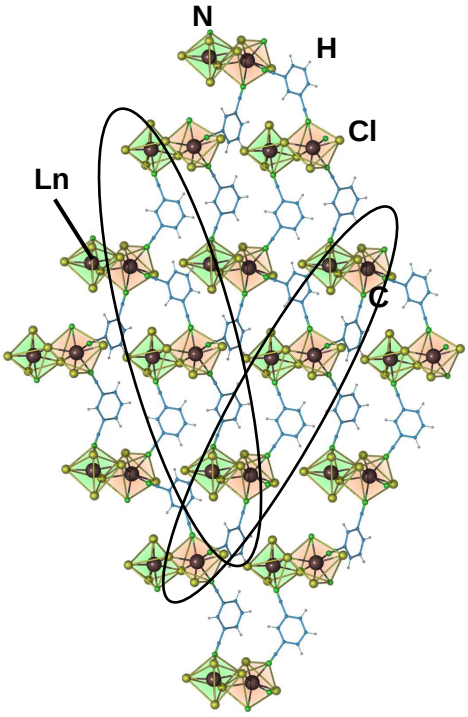



**Abb. 2-17:** Vergleich der Kristallstruktur von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$, Ln = Dy, Ho, Er, Yb (rechts) und der vereinfachten Verknüpfungstopologie (links). Cl-Doppelbrücken sind als rote Linien dargestellt. Ellipsen (rechts) zeigen die Verknüpfung der in die Bildebene hineinreichenden Ln-Cl-Stränge über 1,3-Benzodinitrilmoleküle an.

Um die Topologie der Struktur von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Dy, Ho, Er, Yb besser beschreiben zu können, wurden die Metallatome in Abbildung **2-17** formal und gemäß ihrem Verknüpfungsmuster miteinander verbunden. Die roten Linien repräsentieren hierbei Cl-Doppelbrücken, blaue Linien die Verknüpfung der Metallatome über organische Linkermoleküle.

Auf Grund der unterschiedlichen Koordinationszahlen der Ln-Atome (Ln1 = 7+1, Ln2 = 6) kann die Topologie der Verbindung nicht durch zwei senkrecht zueinander stehende zweidimensionale Netzwerke beschrieben werden. In $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ stehen zwei zweidimensionale (4,4) Netzwerke, d.h. eine Struktur, die aus Vierringen aufgebaut ist und in der jedes Ln-Atom die Konnektivität 4 aufweist, in einem Winkel von 59° aufeinander und bilden ein dreidimensionales Netzwerk mit (4,5) Topologie: Jeweils vier Ln-Atome bilden in (**3**)-(**6**) den kleinsten

geschlossenen Umlauf. Die Knotenpunkte des dreidimensionalen Netzwerks können mit einer Konnektivität von fünf beschrieben werden. Hierbei handelt es sich jedoch um die vereinfachte Annahme, in der $\mu^2$- verbrückende Cl-Atome, welche dieselben Ln-Atome verknüpfen, nur einfach gezählt werden. Um das Netzwerk vollständig zu beschreiben, müssen diese Cl-Atome in Form einer Cl-Doppelbrücke zweifach gezählt werden (rote Linien in Abbildung **2-17**). Hierdurch erhöht sich die Konnektivität der Ln-Atome. Somit ergibt sich für die zweidimensionalen Netzwerke eine (4,6) Topologie sowie eine (4,9) Topologie für das gesamte dreidimensionale Netzwerk. Die (4,9) Topologie (kleinster Umlauf: 4, Konnektivität: 9) in $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ ist bislang in der Literatur noch nicht bekannt gewesen und stellt somit den ersten Vertreter dieser Topologie dar.[82]

Ein Grund für die Komplexität der Topologie in $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Dy, Ho, Er und Yb liegt in der Kombination der 120°- Stellung der funktionellen Nitril-Gruppen in 1,3-Benzodinitril mit dem im Vergleich zu $Eu^{3+}$ kleineren Ionenradius und der damit einhergehenden Verringerung der Koordinationszahl von $Dy^{3+}$, $Ho^{3+}$, $Er^{3+}$ und $Yb^{3+}$ von 8 ($Eu^{3+}$, $Tb^{3+}$) auf 7+1, bzw 6. In $^{3}_{\infty}[EuCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ bedingt das Zusammenspiel der Winkel der zweifachüberkappten trigonalen Prismen und der 120°- Stellung der Nitrilfunktionen eine lineare Anordnung der 1,3-Benzodinitril Liganden. In $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Dy, Ho, Er und Yb hingegen werden auf Grund der geringeren Koordinationszahl um $Ln^{3+}$ komplexere Verknüpfungsmuster notwendig, um eine möglichst dichte Packung zu erreichen.

## 2.4 Behandlung von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Er, Yb in der Kugelmühle

### 2.4.1 Synthesestrategie

Die Synthese von Nanopartikeln ist im Falle von Koordinationspolymeren und Netzwerkstrukturen bislang eine große Herausforderung. Im Bereich der solvensfreien Verbindungen sind bislang nur wenige Beispiele bekannt, in denen es möglich war Nanopartikel darzustellen.[83,84] Mit Zn(BMSB) (bmsb = 1,4-biss(methyl-styryl)benzol) gelang beispielsweise die Darstellung von Nanopartikeln des Koordinationspolymers mit interessanten Lumineszenzeigenschaften. Auch im Falle der oxophilen Selten-Erd-Elemente ist eine solvensfreie Synthese von Interesse, um eine Co-Koordination eventueller Solvensmoleküle zu vermeiden.

Da die Partikelgröße auch Einfluss auf die Eigenschaften der Verbindungen haben kann, ist es von großem Interesse einen neuen Zugang zu nanoskalinen Materialien zu erhalten.
Im Falle der Verbindungen $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Er (**5**) und Yb (**6**) ergaben sich zwei verschiedene Ansätze.

1.) Gezieltes Heruntermalen der aus der solvensfreien Schmelzsynthese erhaltenen Partikel mit Hilfe einer Kugelmühle bis hin zu Nanopartikeln.
2.) Direkte Synthese der gewünschten Verbindung in der Kugelmühle.

Vorgehensweise 1.) erlaubt die gezielte Synthese einer gewünschten Verbindung unter schon bekannten thermischen Bedingungen, wobei nach der Synthese lediglich mechanisch durch die Kugelmühle auf das bekannte Produkt eingewirkt wird.

Vorgehensweise 2.) setzt voraus, dass die in der Kugelmühle punktuell erreichten Temperaturen eine Umsetzung der verwendeten Edukte erlauben.

### 2.4.2 Nanoskalige Partikel durch Behandlung von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ Ln = Er und Yb in der Kugelmühle

$^{3}_{\infty}[ErCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**5**) sowie $^{3}_{\infty}[YbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**6**) wurden wie in Abschnitt **2.3.1** beschrieben unter solvensfreien Bedingungen hergestellt und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. In beiden Fällen wurde das gewünschte Produkt als Hauptphase gefunden. Die Nebenphase konnte dem jeweiligen nicht vollständig umgesetzten Selten-Erd-Chlorid zugeordnet werden (Abb. **2-18**).

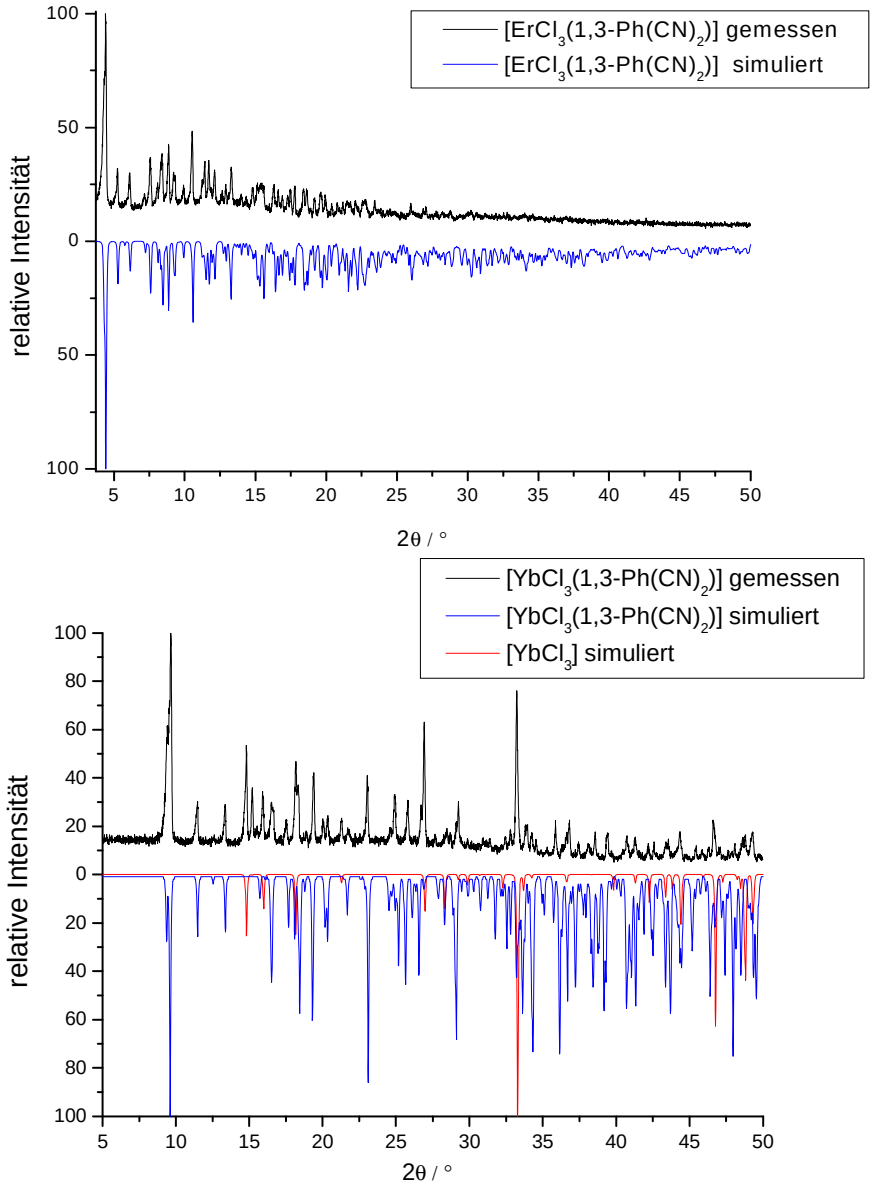



**Abb. 2-18:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme von $^{3}_{\infty}[ErCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (oben) (Mo-K$\alpha_1$-Strahlung, $\lambda$ = 70,93 pm) sowie $^{3}_{\infty}[YbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (unten) (Cu-K$\alpha_1$-Strahlung, $\lambda$ = 154,6 pm) mit simulierten Einkristallpulverdiffraktogrammen (blau). Als Nebenphase konnte $YbCl_3$ (rot) identifiziert werden.

Wie Abbildung **2-19** zeigt, werden mit Hilfe der solvensfreien Schmelzsynthese Kristalle von $^{3}_{\infty}[ErCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ sowie $^{3}_{\infty}[YbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit einer durchschnittlichen Kantengröße von 0,05 mm erhalten. Die erhaltenen Verbindungen (**5**) respektive (**6**) wurden unter Schutzgasbedingungen in einer Handschuhbox zusammen mit drei Achatkugeln in einen Achatzylinder gegeben. Dieser wurde an einer Halterung der Kugelmühle (Fa. Specac, Specamill Abb. **2-20**) befestigt. Durch die Vibration eines Stößels auf die Halterung, an der der Achatzylinder befestigt ist, wird dieser in Schwingungen versetzt. Durch die Übertragung der Energie auf die in dem Achatzylinder befindlichen Achatkugeln wurden die Kristallite in ihrer Größe heruntergemahlen.

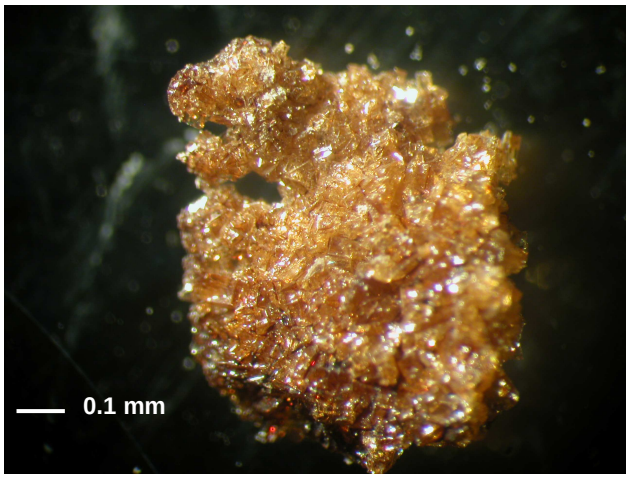



**Abb. 2-19:** Einkristalle von $^{3}_{\infty}[YbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**6**).

Nach 10 Minuten Mahlen bei einer Frequenz von 60 Hz wurde eine Probe von $^{3}_{\infty}[ErCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ aus der Kugelmühle entnommen und unter dem Raster-elektronenmikroskop untersucht. Die Größe der erhaltenen Partikel wurde in dieser Zeit bereits drastisch verkleinert. Es wurden Partikel mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von 1 µm gefunden (Abb. **2-21**).

**Abb. 2-20:** Kugelmühle Specamill (Fa. Specac), Ellipse: Achatzylinder mit Probe und Achatkugeln.

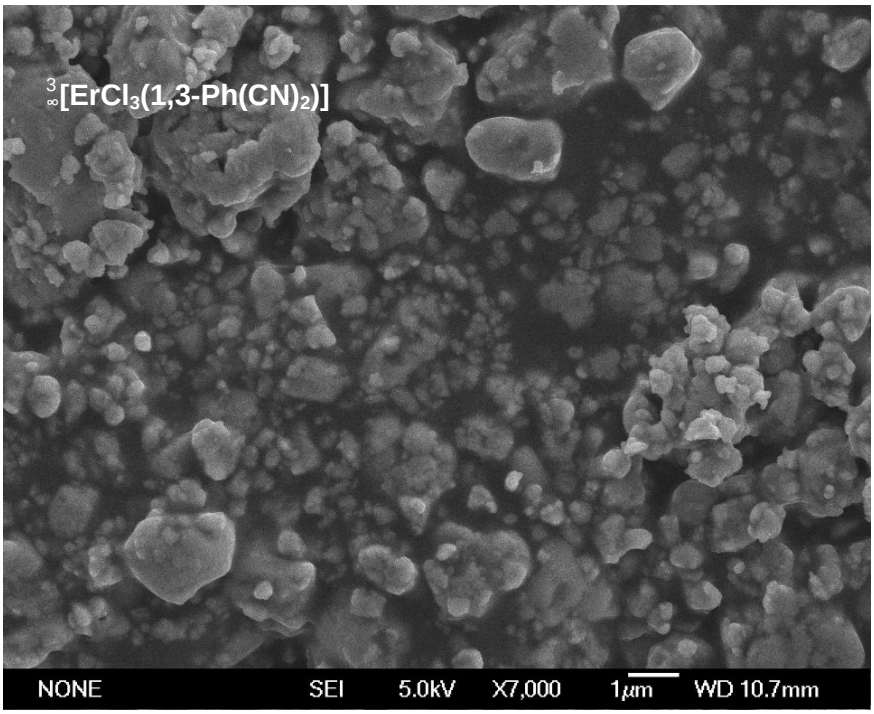



**Abb. 2-21:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $^{3}_{\infty}$[ErCl$_3$(1,3-Ph(CN)$_2$)] (**5**) nach 10 min Behandlung in der Kugelmühle. Durchschnittliche Partikelgröße von 1 μm.

Neben den durchschnittlichen Partikelgrößen von 1 μm konnten auch bereits kleinere, nanoskalige Partikel beobachtet werden. Um die durchschnittliche Partikelgröße weiter zu reduzieren, wurde die Substanz für weitere 35 min in der Kugelmühle behandelt und eine derart erhaltene Probe unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht.

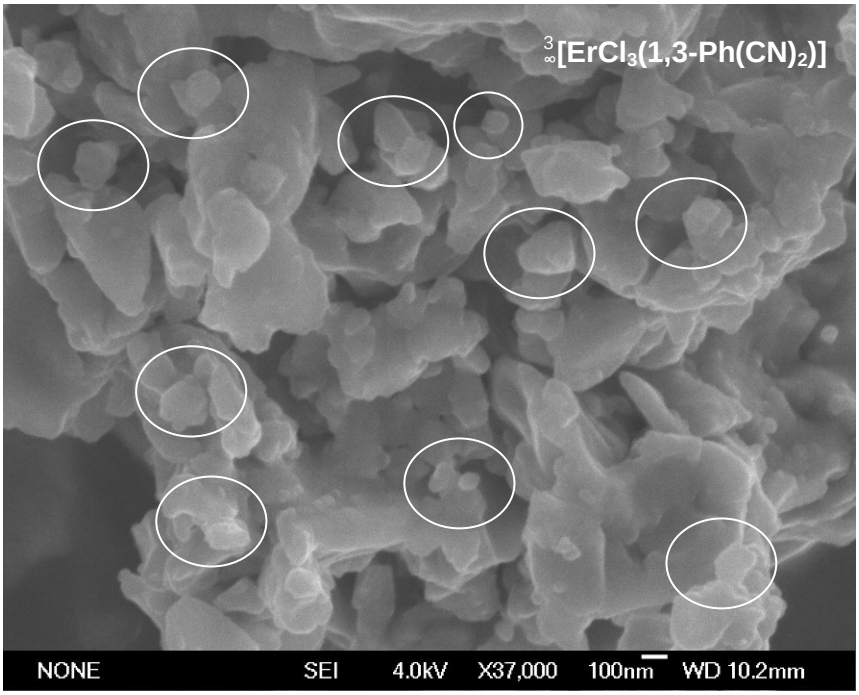



**Abb. 2-22:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $^{3}_{\infty}$[ErCl$_3$(1,3-Ph(CN)$_2$)] (**5**) nach 45 min Behandlung in der Kugelmühle. Durchschnittliche Partikelgröße von 100-400 nm (Ellipsen).

Die Verbindung $^{3}_{\infty}[YbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ wurde ebenfalls insgesamt 45 min in der Kugelmühle behandelt. Nach 10 min sowie nach 45 min wurde eine Probe entnommen und mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Auch für $^{3}_{\infty}[YbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ ließ sich die Reduzierung der Partikelgröße auf 50-400 nm gut beobachten (Abb. **2-23**). Durch die Behandlung von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Er und Yb in einer Kugelmühle konnten Partikel der Größe von 50-400 nm erhalten werden.

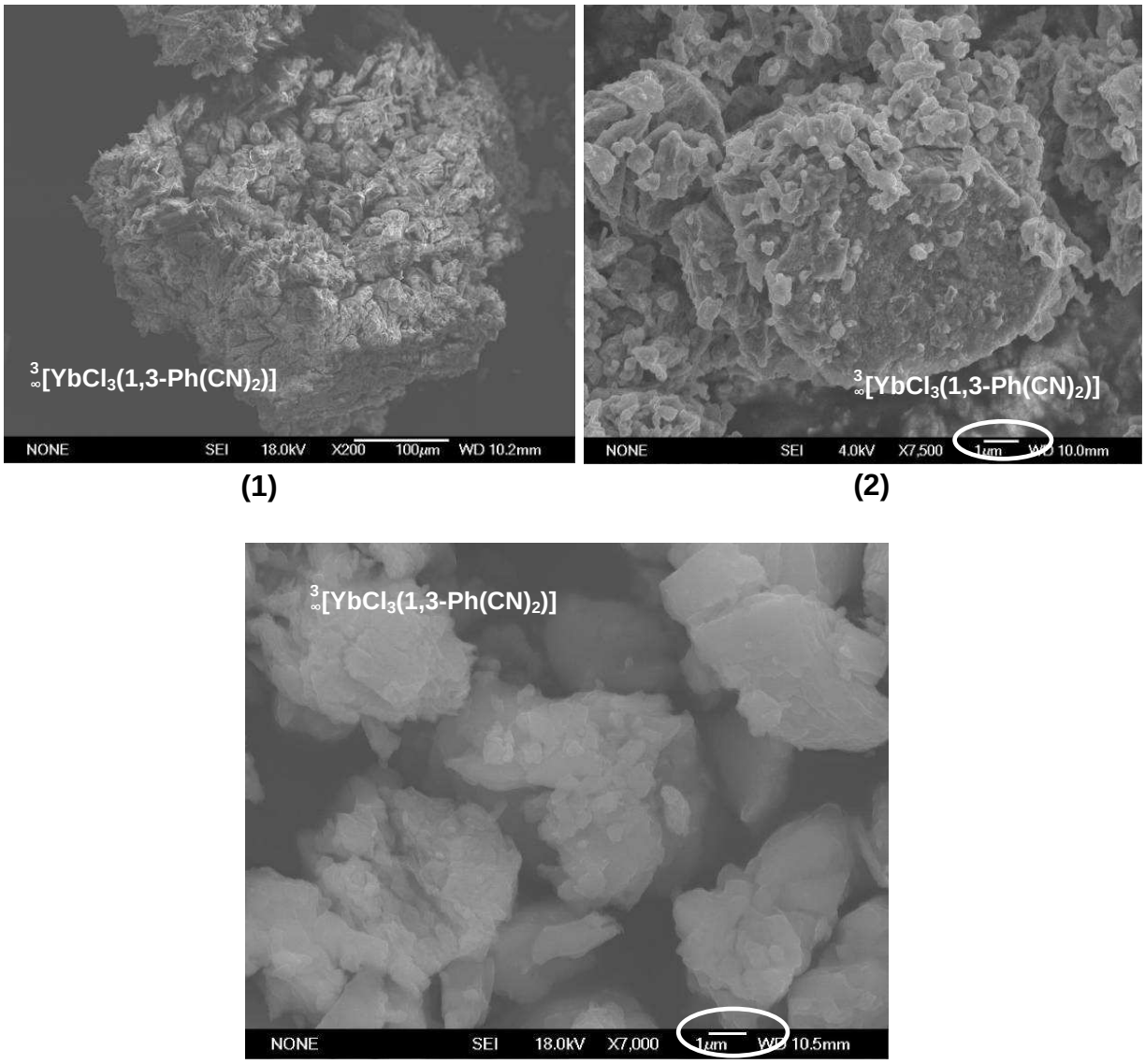



**Abb 2-23:** Reduzierung der Partikelgröße von $^{3}_{\infty}[YbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ in der Kugelmühle: Rasterelekronenmikroskopische Aufnahmen: **(1)** vor der Behandlung in der Kugelmühle; **(2)** nach 10 min Behandlung in der Kugelmühle; **(3)** nach 45 min Behandlung in der Kugelmühle.

Die in der Kugelmühle behandelten nanokristallinen Proben wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Ein Vergleich mit einem aus der solvensfreien Schmelzsynthese erhaltenen Pulverdiffraktogramm der Verbindungen $^{3}_{\infty}[ErCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ zeigt, dass die Verbindung die drastischen Bedingungen in der Kugelmühle übersteht und noch immer die in Abschnitt **2.3.2** beschriebene Raumnetzstruktur vorliegt.

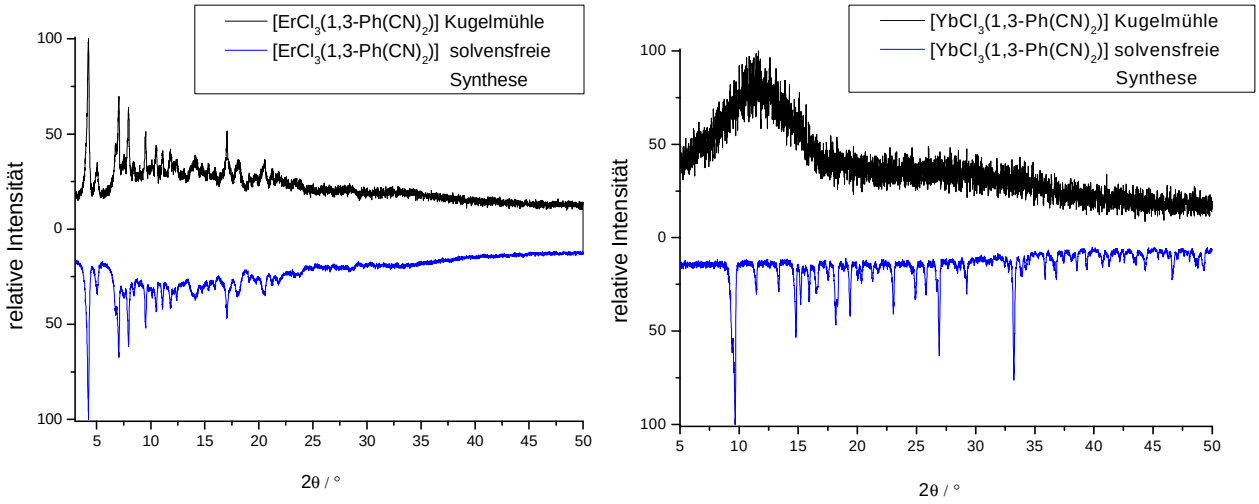



**Abb. 2-24:** Vergleich des Pulverdiffraktogramms von $^{3}_{\infty}[ErCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (links) (Mo-K$\alpha_1$-Strahlung, $\lambda$ = 70,93 pm) mit der aus solvensfreier Schmelzsynthese dargestellten Netzwerkstruktur (**5**) sowie $^{3}_{\infty}[YbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (rechts) (Cu-K$\alpha_1$-Strahlung, $\lambda$ = 154,6 pm) mit der aus solvensfreier Schmelzsynthese dargestellten Netzwerkstruktur (**6**) (blau). Aufnahme der Pulverdiffraktogramme erfolgte jeweils nach 45 min Mahlen in der Kugelmühle. Im Falle der Yb-Verbindung entsteht ein röntgenamorphes Produkt.

Der Vergleich des Pulverdiffraktogramms der Yb-Verbindung (**6**) nach der Behandlung in der Kugelmühle mit einem Pulverdiffraktogramm aus der solvensfreien Schmelzsynthese zeigt, dass ein röntgenamorphes Produkt entsteht. Eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse war auf Grund der geringen Größe der Kristallite (< 1µm) nicht möglich.

### 2.4.3 Direkte Umsetzung von $ErCl_3$ mit 1,3-Benzodinitril in einer Kugelmühle

In Abschnitt **2.4.2** konnte bereits gezeigt werden, dass Kristalle von $^{3}_{\infty}[ErCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit einer Kantenlänge von 0,1 mm in einer Kugelmühle unter Erhalt der Netzwerkstruktur bis hin zu einer Größe von 50-400 nm herunter-gemahlen werden können. Im Folgenden wurde untersucht, ob die in der Kugelmühle punktuell durch Stöße erzeugten Temperaturen ausreichen, um $^{3}_{\infty}[ErCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**5**) direkt in der Kugelmühle zu synthetisieren.

$ErCl_3$ (0,25 mmol = 70 mg) wurde in einem Achatmörser mit 1,3-Benzodinitril (0,75 mmol = 96 mg) verrieben. Das Gemenge wurde zusammen mit drei Achatkugeln in den Achatzylinder der Kugelmühle gegeben und bei einer Frequenz von $\nu$ = 60 Hz gemahlen. Nach 30 min wurde eine Probe zur Aufnahme eines Pulverdiffraktogramms entnommen. Das aufgenommene Pulverdiffraktogramm (Abb. **2-25** oben) zeigt ein röntgenamorphes Produkt. Da jedoch keine Edukt-Reflexe mehr zu erkennen sind, lässt sich darauf schließen, dass eine Umsetzung erfolgt ist.

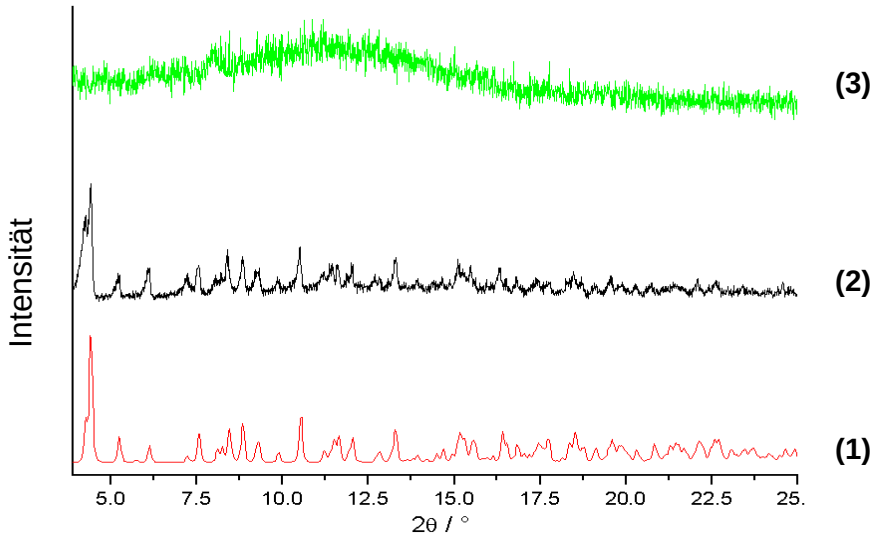



**Abb. 2-25:** Pulverdiffraktogramme (Mo-K$\alpha_1$-Strahlung, $\lambda$ = 70,93 pm) der Synthese von $^{3}_{\infty}[ErCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ sowie nach 30 min. Mahlen in der Kugelmühle.

**(1)** Aus Einkristalldaten simuliertes Pulverdiffraktogramm von $^{3}_{\infty}[ErCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$.

**(2)** Pulverdiffraktogramm von $^{3}_{\infty}[ErCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ nach solvensfreier Synthese.

**(3)** Pulverdiffraktogramm von $^{3}_{\infty}[ErCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$-Syntheseversuch durch Mahlen in der Kugelmühle. Es wird ein röntgenamorphes Produkt erhalten.

Eine direkte Synthese von $^{3}_{\infty}[ErCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ aus $ErCl_3$ mit 1,3-Benzodinitril in der Kugelmühle kann nicht ausgeschlossen werden. Das Produkt kann mit normaler Röntgenbeugung jedoch nicht charakterisiert werden.

## 2.5 Synthese und Charakterisierung der Verbindung $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3Ph(CN)_2)_3]$

Durch die Veränderung der Synthesebedingungen wie z.B. der Stöchiometrie und damit der Konzentrationsverhältnisse der eingesetzten Edukte oder durch Veränderung der Reaktionstemperatur können im gleichen System, hier $HoCl_3$ und 1,3-Benzodinitril, Verbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung und mit unterschiedlichem Kondensationsgrad gefunden werden.

### 2.5.1 Synthese von $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_2)_3]$

$HoCl_3$ (0,5 mmol = 136 mg) und 1,3-Benzodinitril (1,5 mmol = 192 mg) wurden unter Schutzgasbedingungen in eine DURAN®-Glasampulle eingebracht und diese unter Vakuum abgeschmolzen. Das Reaktionsgemenge wurde mit 20°/ h auf 150 °C aufgeheizt und anschließend mit 1°/ h auf 175 °C we iter erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde die Reaktion für 120 h gehalten. Hiernach wurde mit 0,2°/ h auf 155 °C und anschließend mit 1°/ h auf 145 °C abgekü hlt. Der zweite Abkühlschritt ist notwendig, um $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3Ph(CN)_2)_3]$ (**7**) zu bilden. Mit 5°/ h wurde abschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Aufreinigung wurde überschüssiges 1,3-Benzodinitril in einer Zweikammerampulle bei 160 °C im waagerechten Röhrenofen absublimiert. Über die Auswaage des absublimierten 1,3-Benzodinitrils kann auf die Ausbeute der Reaktion geschlossen werden. Da (**7**) als Nebenphase von $^{3}_{\infty}[HoCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**6**) anfällt, konnte keine genaue Ausbeute bestimmt werden. $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3Ph(CN)_2)_3]$ (**7**) kristallisiert in zartrosafarbenen, transparenten Kristallen mit einer Kantenlänge von bis zu 0,2 mm.

**$^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3Ph(CN)_2)_3]$ (7)** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a$ = 820,3(1) pm, $b$ = 2310,3(2) pm, $c$ = 1584,9(2) pm und dem monoklinen Winkel $\beta$ = 97,36(1)°.

**Mikroanalyse:** $C_{16}Cl_3H_8N_4Ho$, M = 926,97 $gmol^{-1}$, Berechnet: C = 36,43%; N = 10,62%; H = 1,53%. Gemessen: C = 36,38%; N = 10,60%; H = 1,52%.

**MIR (KBr):** (3354 s, 3069 m, 3047 w, 2263 s, 2236 s, 1633 s, 1618 ssh, 1597 ssh, 1577 msh, 1477 s, 1421 s, 1276 m, 1239 m, 1178 m, 1149 m, 1099 m,1061 w, 1001 m, 904 s, 806 vs, 701 m, 677 vs, 611 m) $cm^{-1}$.

**FIR (PE):** (590 w, 511 w, 483 w, 462 w, 386 w, 275 w, 229 w, 203 w) $cm^{-1}$.

**Raman:** (3072 m, 2263 vs, 2237 vs, 1598 s, 1576 m, 1240 s,1223 w, 1151,w, 1001 m,701 m, 678 w, 461 w, 374 w, 269 w, 240 w, 158 s, 122 w) $cm^{-1}$.

### 2.5.2 Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur von $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_2)_3]$

Vor der Datensammlung wurden zwei Kristalle von $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_2)_3]$ unter Schutzgasbedingungen in einem Handschuhkasten mit Hilfe eines Lichtmikroskops ausgewählt und ihre Qualität auf einer Buerger Präzessionskamera überprüft. Es wurde ein Kristall der Abmessungen 0,2 x 0,15 x 0,1 mm für die Einkristallstrukturanalyse ausgewählt und die Datensammlung auf einem IPDS-II-Diffraktometer bei 170 K durchgeführt. Das Strukturmodell wurde mittels Direkter Methoden erhalten[54] und sämtliche Nicht-Wasserstoff-Atome wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert[55]. Auf Grund der Güte des Datensatzes konnten die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome der Restelektronendichtekarte entnommen und isotrop verfeinert werden.

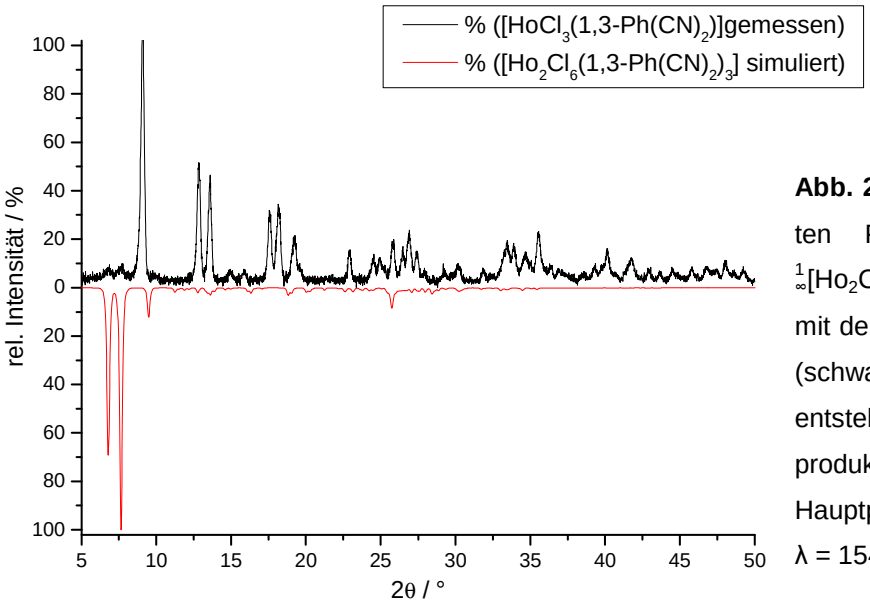



**Abb. 2-26:** Vergleich des simulierten Pulverdiffraktogramms von $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_2)_3]$ (**7**) (rot) mit dem Bulkprodukt der Synthese (schwarz). $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_2)_3]$ entsteht als geringes Nebenprodukt. $^{3}_{\infty}[HoCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ als Hauptphase. (Cu-K$\alpha_1$-Strahlung, $\lambda$ = 154,6 pm).

Strukturlösung und Verfeinerung ergaben, dass $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_2)_3]$ im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\ 2_1/c$ kristallisiert. Kongruenz von Auslöschungsbedingungen, Raumgruppenwahl und Strukturverfeinerung wurde mit PLATON überprüft[65] und eine numerische Absorptionskorrektur anhand einer Kristallgestalt von acht Flächen durchgeführt. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung können Tabelle **2-9** entnommen werden. Ein Vergleich eines simulierten Pulverdiffraktogramms von (**7**) mit dem Pulverdiffraktogramm des Bulkprodukts der Synthese zeigt, dass es sich bei $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_2)_3]$ um eine Nebenphase von $^{3}_{\infty}[HoCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**5**) handelt.

**Tabelle 2-9:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_2)_3]$.

| **Summenformel** | **$C_{24}H_{12}Cl_6N_6Ho$** | | |
|---|---|---|---|
| Molmasse / g·Mol$^{-1}$ | 926,96 | | |
| Kristallsystem | Monoklin | | |
| Raumgruppe | $P2_1/c$ | | |
| Gitterkonstanten (a, b, c) / pm | $a$ = 820,3(1) | $b$ = 2310,3(2) | $c$ = 1584,9(2) |
| Winkel / ° | $\beta$ = 97,36(1) | | |
| Zellvolumen / $10^6$ pm$^3$ | 2978,9(4) | | |
| Z | 4 | | |
| Messtemperatur / K | 170(2) | | |
| Verwendete Röntgenstrahlung | Mo-Kα, λ = 71,07 pm | | |
| Messgerät | STOE IPDS II | | |
| Dichte (berechnet) / g·cm$^{-3}$ | 2,067 | | |
| Absorptionskoeffizient (μ) / cm$^{-1}$ | 58,37 | | |
| Messbereich / ° | 3,1 ≤ 2θ ≤ 54,6 | | |
| Indexbereich | -10 ≤ h ≤ 9 | -29 ≤ k ≤ 29 | -20 ≤ l ≤ 20 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 6670 | | |
| Zahl der unabhängigen Reflexe; R(int) | 4874; 0,042 | | |
| Zahl der verfeinerten Parameter; | 391 | | |
| Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$; für alle Reflexe | $R_1$ = 0,029; | $wR_2$ = 0,067 | |
| Gütefaktoren für alle unabhängigen Reflexe; für alle Reflexe | $R_1$ = 0,047; | $wR_2$ = 0,073 | |
| Max./ min. Restelektronendichte / (e/$10^6$ pm) | 0,9 / -1,7 | | |

$R_1 = \Sigma[\,|F_0| - |F_c|\,] / \Sigma[\,|F_0|\,]$ mit $F_0$ = Anzahl der beobachteten Strukturfaktoren, $F_C$ = Anzahl der berechneten Strukturfaktoren; $wR_2 = [\Sigma\, w\, F_o^2 - F_c^2]^2 / \Sigma\, w\, [F_0^4]^{1/2}$ mit $F_0$ = Anzahl der beobachteten Strukturfaktoren, $F_C$ = Anzahl der berechneten Strukturfaktoren.

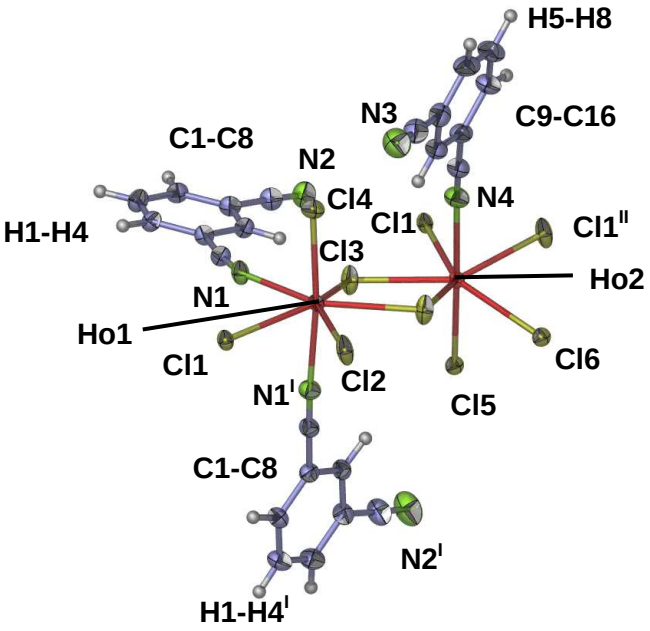



**Abb. 2-27:** Die asymmetrische Einheit von $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_2)_3]$ als Darstellung der Schwingungsellipsoide entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % und um die an Holmium koordinierenden Cl-Atome ergänzt.
Symmetrieoperationen:
$^{I}$: x+1, y, z ; $^{II}$: -x, -y+1, -z+1.

Die Struktur von $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_2)_3]$ ist aus kantenverknüpften pentagonalen Bipyramiden um zwei kristallographisch unterschiedliche Ho-Atome aufgebaut. Hierbei ist Ho1 von zwei N-Atomen zweier unterschiedlicher 1,3-Benzodinitrilmoleküle, einem terminal gebundenen Cl-Atom sowie vier $\mu_2$-verbrückenden Cl-Atomen umgeben. Die Umgebung von Ho2 besteht aus einem N-Atom sowie sechs $\mu_2$-verbrückenen Cl-Atomen (Abbildung **2-28**).

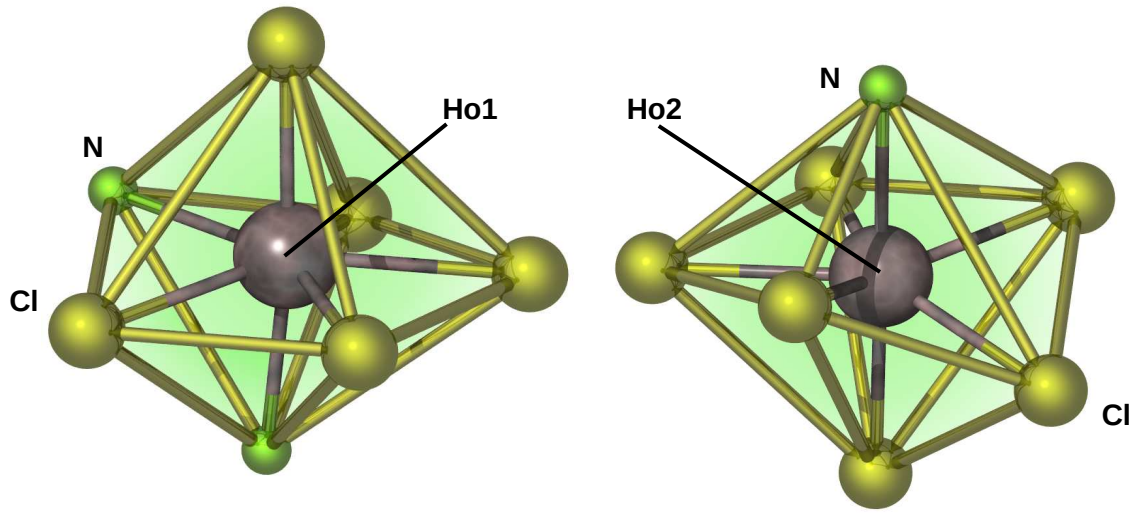



**Abb. 2-28:** Die Koordinationssphäre von Ho in $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_2)_3]$. Die goldenen Linien repräsentieren die Polyederkanten und geben keine Bindungen wieder.

Die koordinierenden N-Atome gehören zu 1,3-Benzodinitrilmolekülen, die jedoch nur endständig koordinieren und in keinem Fall über das zweite N-Atom der Nitrilfunktion weiter verknüpfen. Damit unterscheidet sich $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_2)_3]$ von den in Abschnitt **2.3** beschriebenen Verbindungen $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Dy, Ho, Er und Yb, in denen auch die in *meta*-Position befindliche Nitrilgruppe zu einem weiteren Selten-Erd-Atom verknüpft und ein dreidimensionales Netzwerk aufbaut.

Die pentagonalen Bipyramiden um Holmium werden über Kanten miteinander zu Strängen verknüpft. Diese Stränge sind über Cl-Doppelbrücken zu Doppelsträngen kondensiert. Hierdurch bilden sich sechsgliedrige Ringe innerhalb der Doppelstrangstrukur aus. Die endständig koordinierten 1,3-Benzodinitril Moleküle sind innerhalb der Stränge alternierend nach oben und unten gerichtet, wobei die zweite Nitrilfunktion aus Packungsgründen in Stapelrichtung gedreht ist. (Abbildung **2-29**).

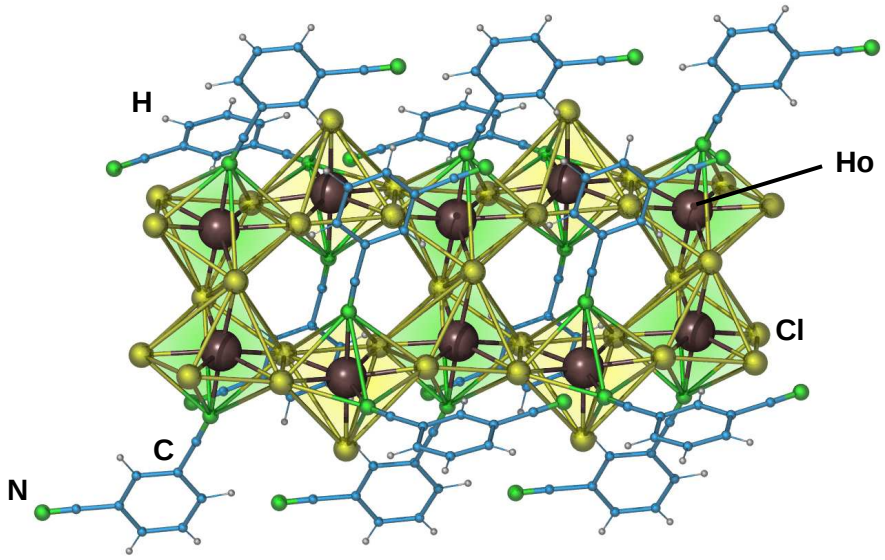



**Abb 2-29.:** Zu Doppelsträngen kondensierte pentagonale Bipyramiden um Holmium. 1,3-Benzodinitrile koordinieren endständig sowie alternierend nach oben und unten.

Die Struktur von $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_2)_3]$ kann auch von der $PaCl_5$-Struktur abgeleitet werden, die aus Strängen kantenverknüpfter pentagonaler Bipyramiden aus Chloratomen und Protactiniumatomen besteht.[85] Eine Kondensation dieser Stränge über eine Chlor-Doppelbrücke findet jedoch nicht statt (Abbildung **2-30** rechts).

Die in $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_2)_3]$ enthaltenen Doppelstränge verlaufen alle entlang [100], sind aber zueinander um 109° bzw. 71° gegene inander um die *a*-Achse verdreht (Abbildung **2-30** links).

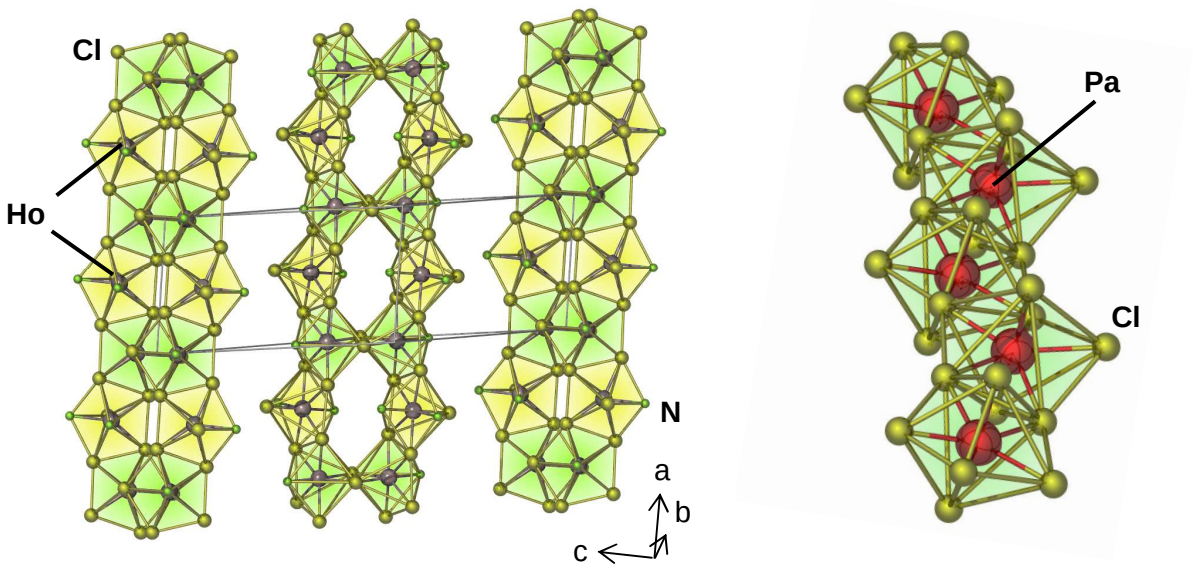



**Abb. 2-30:**

**Links:** Kristallstruktur von $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_2)_3]$ in einer Polyederdarstellung. Zu Doppelsträngen kondensierte $PaCl_5$-Struktur. 1,3-Benzodinitrilmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

**Rechts**: Eindimensionaler Pa-Cl-Strang der $PaCl_5$-Struktur.

Die in $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_2)_3]$ gefundenen Ho-Cl-Abstände liegen mit 253,1(2) pm für terminale Cl-Atome und 263,5(4)-277,3(4) pm für $\mu_2$-verbrückende Cl-Atome in literaturbekannten Größenordnungen. So zeigen beispielsweise die beiden Benzonitrilverbindungen $[Ho_2Cl_6(PhCN)_6]$ (PhCN = $C_7H_5N$ = Benzonitril) und $^{2}_{\infty}[HoCl_3(PhCN)]$ Ho-Cl Abstände von 256 – 257 pm für endständige Cl-Atome sowie 268 – 272 pm für verknüpfende Cl-Atome.

Auch für die Ho-N-Abstände zwischen 242,8(5) und 249,1(4) pm in $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_2)_3]$ wird kein signifikanter Unterschied zu den Ho-N-Abständen in $[Ho_2Cl_6(PhCN)_6]$ und $^{2}_{\infty}[HoCl_3(PhCN)]$[51] von 244 und 249 pm gefunden. Auch ein Vergleich mit $[Ho_3(o\text{-}dppd)_3(\mu_3\text{-}OH)_2(H_2O)_4Cl_2]Cl_2$ (o-dppd = 1,3-bis(pyridin-2-yl)propan-1,3-dion) bestätigt dies. (Ho-Cl: 258,5; Ho-N: 251,2)[86] Tabelle **2-10** enthält eine Auswahl interatomarer Abstände und Winkel.

**Tabelle 2-10:** Ausgewählte Atomabstände und Winkel in $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_2)_3]$ (Standardabweichungen in Klammern).

| Atom1 – Atom2 | Atomabstand / pm | Atom1 – Atom2 – Atom3 | Winkel / ° |
|---|---|---|---|
| Ho1 – N1 | 249,1(4) | Cl1 – Ho1 – Cl2 | 71,6(1) |
| Ho1 – N3 | 243,3(5) | Cl3 – Ho1 – Cl4 | 73,3(1) |
| Ho2 – N5 | 242,8(5) | N1 – Ho1 – N3 | 87,9(2) |
| Ho1 – Cl1 | 270,6(2) | N1 – Ho1 – Cl2 | 68,8(1) |
| Ho1 – Cl2 | 273,5(1) | N3 – Ho1 – Cl5 | 172,8(1) |
| Ho1 – Cl3 | 269,5(1) | Cl1 – Ho2 – Cl2 | 72,7(1) |
| Ho1 – Cl4 | 268,8(2) | $Cl3^{\#}$ – Ho2 – $Cl4^{I}$ | 73,5(1) |
| Ho1 – Cl5 | 253,1(2) | Cl2 – Ho2 – $Cl3^{I}$ | 73,0(1) |
| Ho2 – Cl1 | 269,6(2) | N5 – Ho2 – Cl1 | 75,5(1) |
| Ho2 – Cl2 | 267,1(2) | N5 – Ho2 – Cl6 | 176,7(2) |
| Ho2 – $Cl3^{I}$ | 270,4(1) | Ho1 – N1 – C1 | 155,3(1) |
| Ho2 – $Cl4^{I}$ | 266,9(2) | Ho1 – N3 – C9 | 171,1(1) |
| Ho2 – Cl6 | 263,6(1) | Ho2 – N5 – C17 | 161,6 (1) |
| Ho2 – $Cl6^{II}$ | 277,3(2) | N1 – C1 – C2 | 171,6(5) |
| | | N3 – C9 – C10 | 177,0(5) |
| | | N2 – C8 – C6 | 178,1(6) |
| | | N5 – C17 – C18 | 177,9(6) |

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

## 2.6 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen im System $LnCl_3$ / 1,3-Benzodinitril

Für die in Abschnitt **2** vorgestellten Verbindungen wurden MIR- sowie FIR-Spektren aufgenommen. Hierdurch sollten weitere Informationen über die an den Metall-Atomen koordinierten Liganden erhalten werden. Hierzu wurden alle Verbindungen wie in Abschnitt **2.2.1** von überschüssigem 1,3–Benzodinitril befreit. Die aufgenommenen Spektren zeigen eine Reihe von Banden, die nicht den eingesetzen Edukten zugeordnet werden können. In Tabelle **2-11** sind ausgewählte detektierte MIR-Banden zusammengestellt und den jeweiligen Valenz- und Deformationsschwingungen zugeordnet.

**Tabelle 2-11:** Zuordnung ausgewählter Valenz- und Deformationsschwingungen.

| Valenz / Deformationsschwingung [v / δ] | **(1) Eu** | **(2) Tb** | **(3) Dy** | **(4) Ho** | **(5) Er** | **(6) Yb** | **(7) Ho** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| v (Ln-N) | 221-157 | 227-167 | 195 | 228-203 | 224-170 | 235-163 | 229-203 |
| v (Ln-Cl) | 518 | 512 | 510 | 511 | 540 | 528 | 511 |
| δ $(C\text{-}H)_{ar}$ | 674 | 679 | 672 | 671 | 665 | 678 | 676 |
| δ $(C\text{-}H)_{ar}$ | 805 | 811 | 804 | 802 | 831 | 801 | 806 |
| v $(C\text{-}C)_{ar}$ | 1607 | 1610 | 1618 | 1619 | 1619 | 1638 | 1632 |
| v (C≡N) | 2262 | 2263 | 2267 | 2263 | 2261 | 2267 | 2263, 2236 |
| v (C-H) | 3072 | 3070 | 3069 | 3072 | 3091 | 3074 | 3068 |

Auf Grund der zum Teil sehr schwachen Signale im FIR-Bereich ist eine exakte Bestimmung der Wellenzahl der maximalen Signalintensität nur bedingt möglich. Die gefundenen Valenz- und Deformationsschwingungen liegen jedoch sowohl im FIR- wie auch im MIR-Berich in literaturbekannten Größenordnungen[87,88]. Im Vergleich zu nicht an ein Metallatom koordinierendem 1,3-Benzodinitril sind die C≡N-Valenzschwingungen in den untersuchten Koordinationsnetzwerken im Bereich von 2261-2267 $cm^{-1}$ auf Grund der Koordination des 1,3-Benzodinitrils über das N-Atom der Nitrilfunktion und der damit einhergehenden Schwächung der C≡N-Bindung zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Im Falle der Doppelstrangstruktur $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(Ph(CN)_2)_3]$ ist das Signal der C≡N-Valenzschwingung aufgespalten, da lediglich eine Nitrilfunktion des 1,3-Benzodinitrils an das Metallzentrum koordiniert.

## 2.7 Thermische Untersuchungen im System $LnCl_3$/1,3-Benzodinitril

Um die Reaktionskinetik und das thermische Verhalten der Verbindungen im System $LnCl_3$ / 1,3-Benzodinitril genauer zu untersuchen, wurden diese simultanen differentialthermoanalytischen und thermogravimetrischen Messungen unterzogen.

### 2.7.1 Thermische Untersuchungen an $^{3}_{\infty}[EuCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$

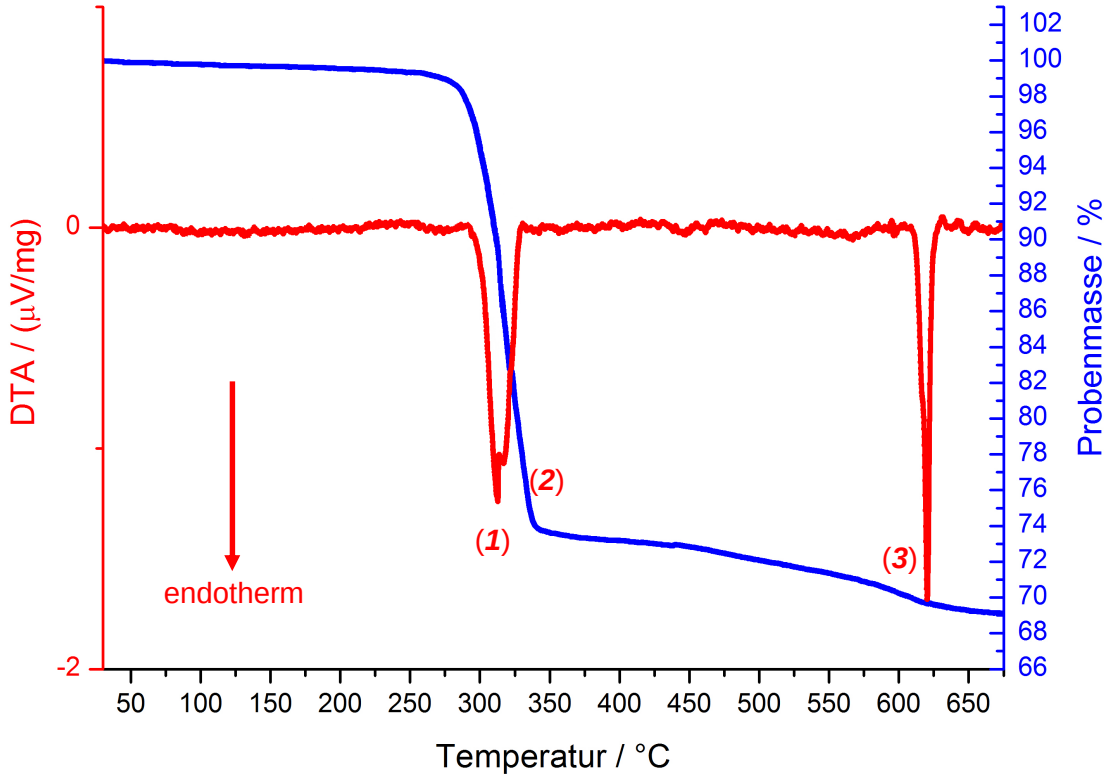



**Abb. 2-31:** Simultane DTA / TG von $^{3}_{\infty}[EuCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (Einwaage: 21,3 mg) im Temperaturbereich von 25 ℃ – 675 ℃ mit einer H eizrate von 10 ℃ / min in einem konstanten Heliumstrom von 50 ml / min. DTA = rot, TG = blau.

Zur Aufnahme der DTA / TG von $^{3}_{\infty}[EuCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ wurden 21,3 mg der Substanz in einen Korundtiegel gegeben und in Stickstoffgegenstrom in die Messapparatur eingebracht. Das Thermogramm wurde in einem Temperaturbereich von 25 ℃ - 675 ℃ mit einer konstanten Heizrate vo n 10 ℃ / min in einem konstanten Heliumstrom von 50 ml / min aufgenommen. In Abbildung **2-31** treten insgesamt drei endotherme Signale im Wärmefluss auf. Hierbei handelt es sich bei den Signalen (*1*) bei 305 ℃ und (*2*) bei 310 ℃ um den Abbau des Netzwerks unter Zersetzung des Nitrilliganden bis hin zum reinen $EuCl_3$, dessen Schmelzpunk

(625 ℃) Signal (*3*) bei 620 ℃ repräsentiert.[89] Auch die Massenabnahme von 32 % entspricht einem Äquivalent 1,3-Benzodinitril in $^{3}_{\infty}[EuCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (berechnet: 33 %). Die weitere Massenabnahme zwischen den Signalen (*2*) und (*3*) kann langsamem Abdampfen organischer Reste zugeschrieben werden.

### 2.7.2 Thermische Untersuchungen an $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Dy und Ho, sowie $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_2)_3]$

Zur Aufklärung der Bildung von $^{3}_{\infty}[HoCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ aus $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_2)_3]$ wurden simultane differentialthermoanalytische und thermogravimetrische Messungen im System $DyCl_3$ / 1,3-Benzodinitril, sowie $HoCl_3$ / 1,3-Benzodinitril durchgeführt.

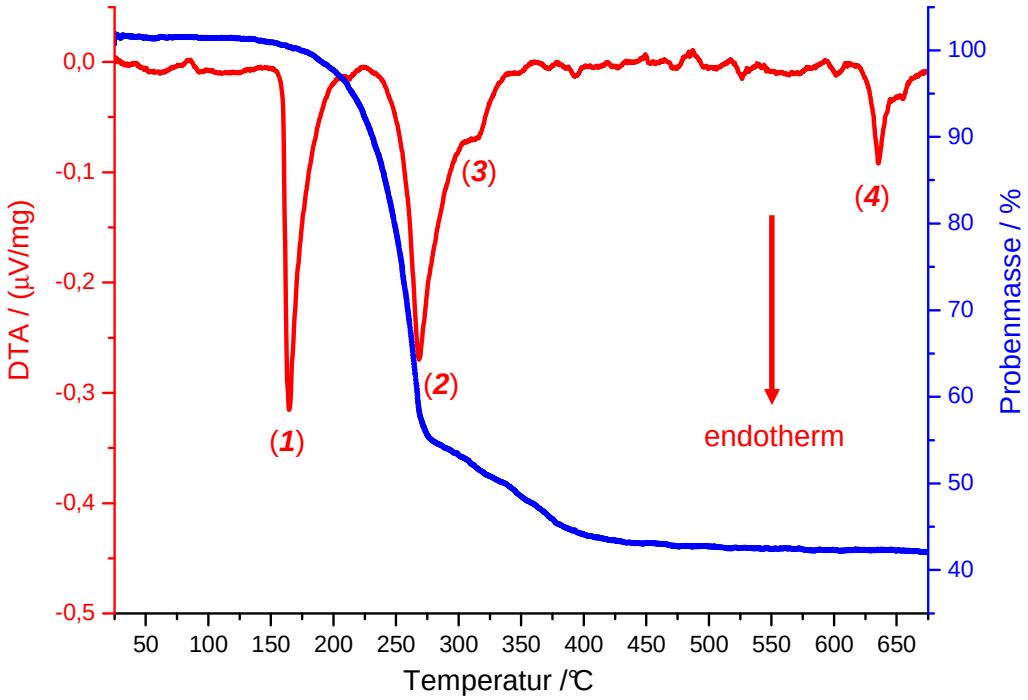



**Abb. 2-32:** Simultane DTA / TG von $^{3}_{\infty}[DyCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (Einwaage: 19,7 mg) im Temperaturbereich von 25 ℃ – 675 ℃ mit einer H eizrate von 10 ℃ / min in einem konstanten Heliumstrom von 50 ml / min.

Abbildung **2-32** zeigt das Thermogramm des Bulkprodukts von $^{3}_{\infty}[DyCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit insgesamt vier endothermen Signalen. Signal (*1*) bei 161 ℃ kann dem Schmelzpunkt von nicht umgesetztem 1,3-Benzodinitril (Smp: 161 ℃) aus der Synthese von $^{3}_{\infty}[DyCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ zugeordnet werden. Signal (*2*) bei 265 ℃ beschreibt das

Verdampfen des 1,3-Benzodinitril (Siedepunkt: 288 °C), welches von einem Massenverlust in der Thermogravimetrie begleitet wird[90]. Von dem stark endothermen Prozess des Verdampfens des 1,3-Benzodinitrils überlagert, zeigt Signal (*3*) die Zersetzung des Netzwerks. Die gegenüber dem schnellen Verdampfen von nicht umgesetzten 1,3-Benzodinitrils deutlich verlangsamte Massenabnahme ab 270 ℃ bestätigt dies. Hierbei wird das Netzwerk bis hin zu $DyCl_3$ abgebaut, welches mittels des Schmelzpunkts bei Signal (*4*) bei 640 ℃ (Smp. $DyCl_3$: 647 ℃) identifiziert werden kann[91].

Um das thermische Verhalten der Verbindungen $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Dy, Er, Ho und Yb genauer zu untersuchen, wurde eine Probe der Umsetzung von $HoCl_3$ mit 1,3-Benzodinitril, wie bereits in Abschnitt **2.2.1** beschrieben, von nicht umgesetztem Dinitril befreit und ebenfalls differentialthermoanalytisch und thermogravimetrisch untersucht.

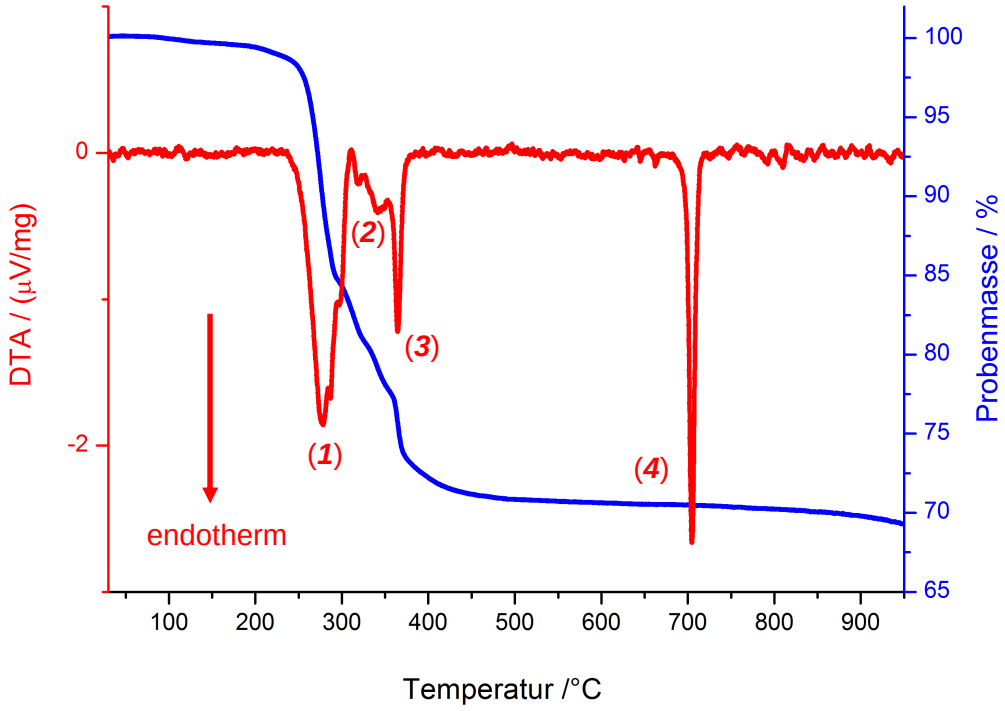



**Abb. 2-33:** Simultane DTA / TG von $^{3}_{\infty}[HoCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (Einwaage: 24,4 mg) im Temperaturbereich von 25 ℃ – 950 ℃ mit einer Heizrate von 10 ℃ / min in einem konstanten Heliumstrom von 50 ml / min.

Da im Gegensatz zur thermischen Untersuchung des Bulkprodukts von $^{3}_{\infty}[DyCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ kein nicht umgesetztes 1,3-Benzodinitril in der Probe vorhanden ist, können die Signale (*1*) – (*3*) (255 ℃, 315 ℃, 330 ℃, 355 ℃) in Abbildung **2-32** der Zersetzung des Netzwerks $^{3}_{\infty}[HoCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ bis hin zu $HoCl_3$ zugeordnet werden, was durch den Schmelzpunkt von $HoCl_3$ bei Signal (*5*) bei 710 ℃ (Smp. $HoCl_3$: 715 ℃) bestätigt wird. [92]

Da es sich bei $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_2)_3]$ (**7**) um ein dinitrilreicheres Koordinationspolymer als $^{3}_{\infty}[HoCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**5**) handelt, sollte untersucht werden, ob (**7**) zu (**5**) thermisch abgebaut werden kann. Hierzu wurde eine direkte Untersuchung der Reaktion von $HoCl_3$ mit 1,3-Benzodinitril mittels Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie durchgeführt. Die Edukte $HoCl_3$ (13,6 mg = 0,05 mmol) und 1,3-Benzodinitril (9,6 mg = 0,075 mmol) wurden im molaren Verhältnis 2 : 3 in einen Korundtiegel eingewogen und unter Stickstoffatmosphäre in die Messkammer der Thermoanalyse überführt. Die Thermoanalyse des Reaktionsgemenges wurde mit einer konstanten Heizrate von 10 ℃ / min und einem konstanten Heliumstrom von 50 ml / min durchgeführt.

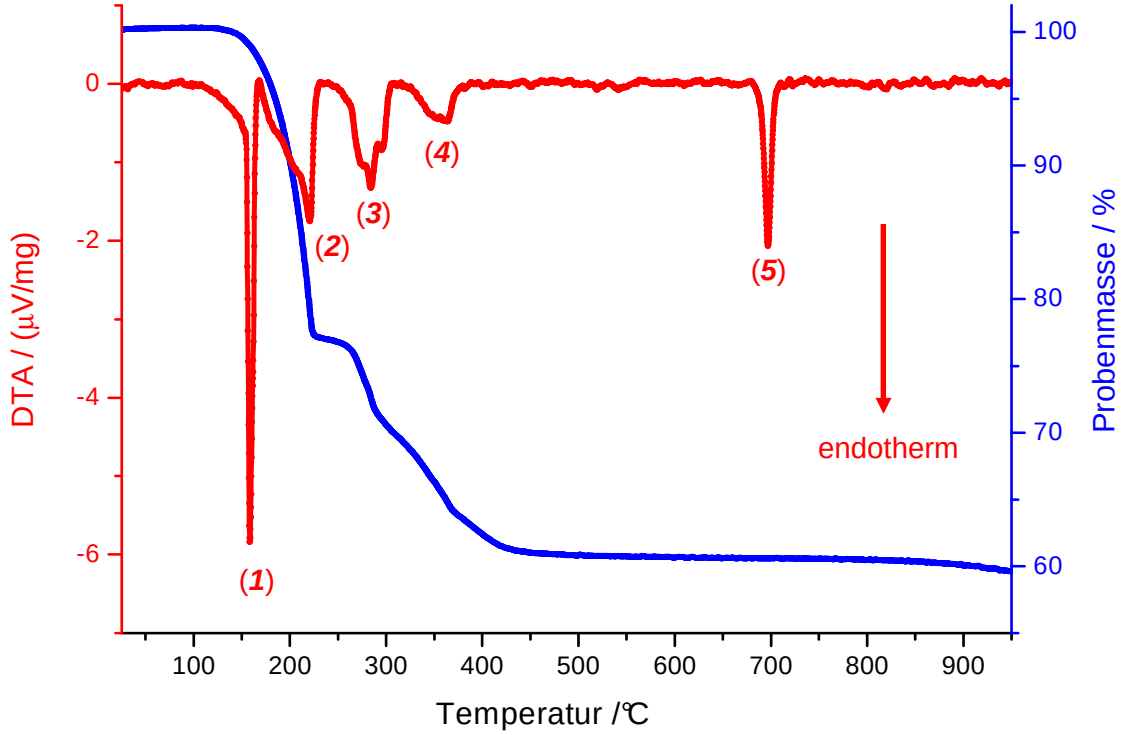



**Abb. 2-34:** Simultane DTA / TG der Reaktion von $HoCl_3$ mit 1,3-Benzodinitril im Temperaturbereich von 25 ℃ – 950 ℃ mit einer Heiz rate von 10 ℃ / min in einem konstanten Heliumstrom von 50 ml / min.

Wie Abbildung **2-34** zeigt, ist es möglich, die Reaktion von $HoCl_3$ mit 1,3-Benzodinitril in einem Thermoanalysegerät durchzuführen, da die Reaktion so schnell abläuft, dass auch bei einer Heizrate von 10 ℃ / min ein re präsentativer Stoffumsatz erfolgt. Nach dem Schmelzpunkt des 1,3-Benzodinitrils (Signal (*1*) (160 ℃)) kann bei Signal (*2*) das Abdampfen des flüssigen Liganden, der mit dem kontinuierlichen He-Strom mitgetragen wird, beobachtet werden. Die Signale (*3*) – (*5*) zeigen den bereits in

Abbildung **2-33** beobachteten Abbau des Netzwerks sowie den Schmelzpunkt von $HoCl_3$.

Einen Vergleich der thermischen Analyse von $^{3}_{\infty}[HoCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit der thermischen Analyse der Reaktion von $HoCl_3$ mit 1,3-Benzodinitril zeigt Abbildung **2-35**.

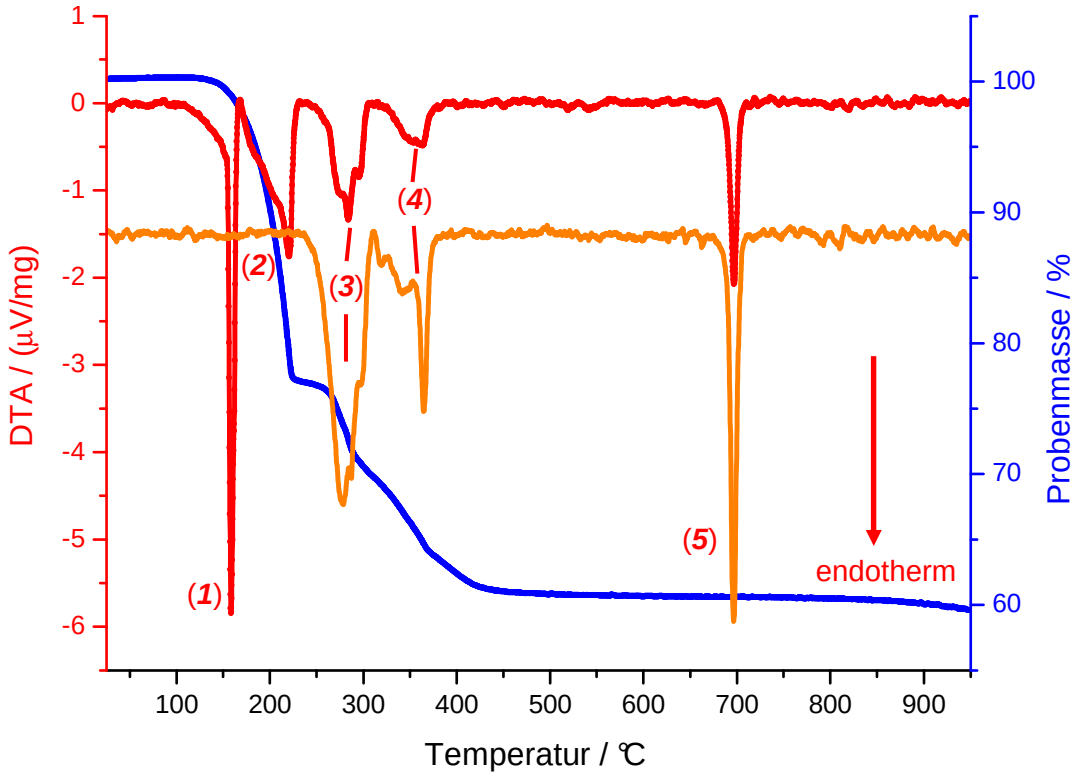



**Abb. 2-35:** Vergleich der thermischen Analyse von $^{3}_{\infty}[HoCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (rot) mit dem Wärmefluss der Reaktion von $HoCl_3$ mit 1,3-Benzodinitril (orange) im Temperaturbereich von 25 ℃ – 950 ℃ mit einer Heiz rate von 10 ℃ / min in einem konstanten Heliumstrom von 50 ml / min.

Signal (*2*) zeigt eine kleine Schulter. Das Hauptsignal stammt hierbei von der Verdampfung des 1,3-Benzdinitrils, die Schulter ist auf die Enthalpie der Reaktion von $HoCl_3$ mit 1,3-Benzodinitril zurückzuführen. Da neben den Signalen (*3*) und (*4*) des Abbaus des Netzwerks und dem Schmelzpunkt von $HoCl_3$ keine weiteren Signale im Wärmefluss auftreten, sind eine genaue Charakterisierung der Synthesetemperatur und der thermischen Stabilität des eindimensionalen Koordinationspolymers $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_2)_3]$ und dessen Abbau zu $^{3}_{\infty}[HoCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ nicht möglich.

## 2.8 Zusammenfassung und Diskussion

In Anlehnung an die von *Müller-Buschbaum* et al. bereits synthetisierten und charakterisierten Verbindungen $[Ho_2Cl_6(PhCN)_6]$ und $^{2}_{\infty}[HoCl_3(PhCN)]$[51] (PhCN = Benzonitril) konnten mittels der solvensfreien Synthesemethode weitere Ln-N-Koordinationsverbindungen synthetisiert und charakterisiert werden. Durch den Einsatz des bidentalen Linkermoleküls 1,3-Benzodinitril, welches in der Lage ist über die Stickstoffatome seiner beiden Nitrilfunktionen an ein weiteres Selten-Erd-Metall-Atom zu koordinieren, konnten neben einem strangartigen Koordinationspolymer sechs dreidimensionale Selten-Erd-Nitrilnetzwerke erfolgreich dargestellt werden.

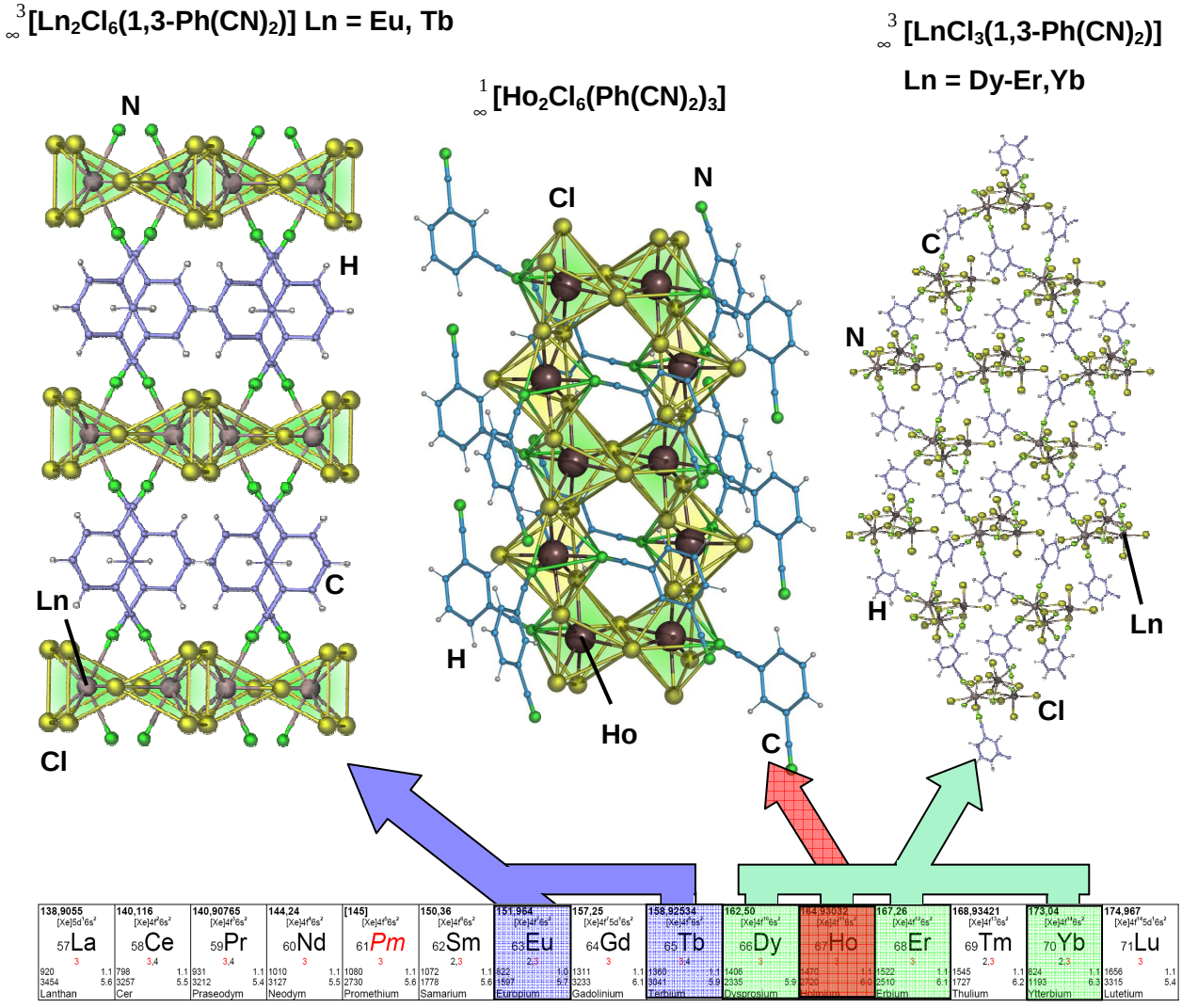



**Abb. 2-35**: Übersicht über die Strukturvielfalt im System $LnCl_3$ / 1,3 Benzodinitril mit Ln = Eu, Tb, Dy, Ho, Er, und Yb. Holmium bildet mit 1,3-Benzodinitril neben einem dreidimensionalen Netzwerk auch ein eindimensionales Koordinationspolymer.

Die strukturelle Vielfalt im System $LnCl_3$ / 1,3-Benzodinitril lässt sich unter anderem auf die bei den 4*f*-Elementen auftretende Lanthanidenkontraktion zurückführen. Bedingt durch das im Ionenradius immer kleiner werdende Zentralatom nimmt die Koordinationszahl des Metallzentralatoms von Europium (C. N.: 8, Koordinationspolyeder: zweifach überkapptes trigonales Prisma) in $^{3}_{\infty}[EuCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**1**) bis hin zu Ytterbium (C.N.: 7+1, 6, Koordinationspolyeder: einfach überkapptes trigonales Prisma, Oktaeder) in $^{3}_{\infty}[YbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**6**) ab. Hiermit einher geht eine Reduzierung der an das Selten-Erd-Zentralatom koordinierenden Cl-Atome. Wird in (**1**) und (**2**) die ursprüngliche $LnCl_3$-Struktur zu Ln-Cl-Schichten abgebaut, welche über 1,3-Benzodinitril-Moleküle miteinander verknüpft sind, so ist das Zentralatom in $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Dy-Ho, Yb bereits zu klein, um von sechs Cl-Atomen sowie zwei N-Atomen umgeben zu werden. In (**3**) - (**6**) wird daher die Anzahl der koordinierenden Cl-Atome auf fünf reduziert, wobei in der Koordinationsspähre des einfach überkappten trigonalen Prismas ein Cl-Atom gegen ein kleineres N-Atom ersetzt wird. Hierdurch wird die ursprüngliche Halogenidstruktur bis hin zu eindimensionalen Ln-Cl-Ketten abgebaut. Diese werden über 1,3-Dinitril-Liganden miteinander verknüpft, so dass eine dreidimensionale Struktur entsteht. Für Holmium konnte im System $LnCl_3$ / 1,3-Benzodinitril neben einem dreidimensionalen Netzwerk (**5**) auch ein eindimensionales Koordinationspolymer synthetisiert und charakterisiert werden. Durch ein modifiziertes Temperaturprogramm in der Synthese konnte eine dinitrilreiche Verbindung mit einem $LnCl_3$ : 1,3-Benzodinitril- Verhältnis von 2:3 mit der Summenformel $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_3)]$ (**7**) erhalten werden. Eine analoge Darstellung eines eindimensionalen Koordinationspolymers der Zusammensetzung $^{1}_{\infty}[Ln_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_3)]$ mit Ln = Dy, Er und Yb konnte nicht realisiert werden.

Für die Reaktion der frühen Lanthanidchloride $LaCl_3$ – $SmCl_3$ mit 1,3-Benzodinitril konnte ebenfalls eine Umsetzung beobachtet werden. Auf Grund der Mikrokristallinität der erhaltenen Produkte konnte bislang jedoch keine Einkristall-strukturanalyse durchgeführt werden. Die aus röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchungen erhaltenen Diffraktogramme zeigten eine vollständige Umsetzung der Edukte. Eine Bestimmung der Gitterkonstanten war jedoch nicht möglich, da die erhaltenen Diffraktogramme keinerlei Ähnlichkeit mit denen der Verbindungen (**1**) – (**7**) aufweisen.

Lumineszenzspektroskopische Untersuchungen der Verbindungen $^{3}_{\infty}[EuCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**1**) und $^{3}_{\infty}[TbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**2**) zeigen, dass es im Falle der Eu-Verbindung zu einer intensiv roten, im Falle der Tb-Verbindung zu einer intensiv grün-gelben Lumineszenz kommt. Diese Lumineszenzeigenschaften sind auf *f-f* Übergänge der $Ln^{3+}$-Atome zurückzuführen. Da diese *f-f* Übergänge paritätsverboten sind und normalerweise nur zu schwacher Lichtemission führen können, muss im Falle des $^{3}_{\infty}[EuCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ und $^{3}_{\infty}[TbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ eine Übertragung der eingestrahlten Energie auf das Metallzentralatom über den organischen Koordinationspartner 1,3-Benzodinitril erfolgen. Dies ist dafür verantwortlich, dass eine intensive Lichtemission beobachtet werden kann.

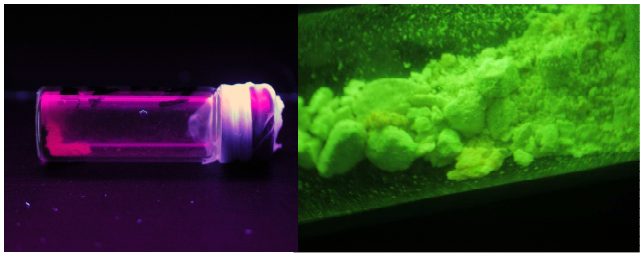


**Abb. 2-8:** rote Lumineszenz von (**1**), gelb-grüne Lumineszenz von (**2**). Anregungswellenlänge: 307 nm.

Durch die Behandlung von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Er und Yb in einer Kugelmühle konnte ein Weg zur Darstellung nanokristalliner MOFs mit einer durchschnittlichen Partikelgröße zwischen 100 und 400 nm gefunden werden. Die ursprüngliche Netzwerkstruktur bleibt auch unter solch drastischen Bedingungen erhalten. Eine im Vergleich durchgeführte direkte Umsetzung von $ErCl_3$ mit 1,3-Benzodinitril in einer Kugelmühle ist möglich, führte aber zu einem röntgenamorphen Produkt.

# 3 Umsetzung von $LnCl_3$, Ln = Y, Sm, Tb, Gd mit 1,4-Benzodinitril

## 3.1 Einleitung

Wie bereits in Kapitel **2** im Falle der Umsetzungen von Selten-Erd-Chloriden mit 1,3-Benzodinitril gezeigt werden konnte, sind Benzodinitrile in der Lage eine vorhandene Selten-Erd-Chloridstruktur aufzubrechen und bis zu Strängen hin abzubauen. Gleichzeitig werden durch den Einbau von Benzodinitrilmolekülen dreidimensionale Netzwerke aufgebaut. Im Folgenden soll der Einfluss der Stellung der funktionellen Nitrilgruppen in Benzodinitrilen untersucht werden. Gerade in der Topologie der Netzwerke sollten sich deutliche Unterschiede zwischen der 120° Stellung der Nitrilfunktionen in 1,3-Benzodinitril und der 180° Stellung der Nitrilfunktionen in 1,4-Benzodinitril ergeben. Im folgenden Kapitel werden vier neue Gerüstverbindungen und ihre Eigenschaften resultierend aus der Umsetzung von Selten-Erd-Chloriden mit 1,4-Benzodinitrilen vorgestellt.

## 3.2 Synthese und Charakterisierung der Gerüstverbindungen $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Sm, Gd, Tb

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 138,9055 | 140,116 | 140,90765 | 144,24 | [145] | 150,36 | 151,964 | 157,25 | 158,92534 | 162,50 | 164,93032 | 167,26 | 168,93421 | 173,04 | 174,967 |
| [Xe]5d¹6s² | [Xe]4f¹6s² | [Xe]4f³6s² | [Xe]4f⁴6s² | [Xe]4f⁵6s² | [Xe]4f⁶6s² | [Xe]4f⁷6s² | [Xe]4f⁷5d¹6s² | [Xe]4f⁹6s² | [Xe]4f¹⁰6s² | [Xe]4f¹¹6s² | [Xe]4f¹²6s² | [Xe]4f¹³6s² | [Xe]4f¹⁴6s² | [Xe]4f¹⁴5d¹6s² |
| 57La | 58Ce | 59Pr | 60Nd | 61Pm | 62Sm | 63Eu | 64Gd | 65Tb | 66Dy | 67Ho | 68Er | 69Tm | 70Yb | 71Lu |
| 3 | 3,4 | 3,4 | 3 | 3 | 2,3 | 2,3 | 3 | 3,4 | 3 | 3 | 3 | 2,3 | 2,3 | 3 |
| 920 1.1 | 798 1.1 | 931 1.1 | 1010 1.1 | 1080 1.1 | 1072 1.1 | 822 1.0 | 1311 1.1 | 1360 1.1 | 1406 1.1 | 1470 1.1 | 1522 1.1 | 1545 1.1 | 824 1.1 | 1656 1.1 |
| 3454 5.6 | 3257 5.5 | 3212 5.4 | 3127 5.5 | 2730 5.6 | 1778 5.6 | 1597 5.7 | 3233 6.1 | 3041 5.9 | 2335 5.9 | 2720 6.0 | 2510 6.1 | 1727 6.2 | 1193 6.3 | 3315 5.4 |
| Lanthan | Cer | Praseodym | Neodym | Promethium | Samarium | Europium | Gadolinium | Terbium | Dysprosium | Holmium | Erbium | Thulium | Ytterbium | Lutetium |

### 3.2.1 Synthesen von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Sm, Gd, Tb

$LnCl_3$ mit Ln = Sm, Gd und Tb (0,5 mmol, $SmCl_3$ = 128 mg, $GdCl_3$ = 132 mg, $TbCl_3$ = 133 mg) und 1,4-Benzodinitril ($C_8H_4N_2$ = 1,4-Ph(CN)$_2$, 1,5 mmol = 192 mg) wurden unter Argonschutzatmosphäre in einem Handschuhkasten mit einem Achatmörser innig miteinander vermengt und in vorgefertigte Duran®-Glasampullen mit Quickfit überführt. Diese wurden an einer kombinierten Vakuum-Schutzgas-Anlage dreimal evakuiert, mit getrocknetem Argonschutzgas geflutet und abschließend bei $10^{-3}$ mbar evakuiert. Mit Hilfe eines Sauerstoffgebläsebrenners wurden die Ampullen geschlossen und das geschlossene Ende bei kälterer Flamme

getempert, um Spannungen im Glas abzumildern. Die Reaktionsampullen wurden nach Erkalten in einen senkrechten Röhrenofen überführt und folgendem Temperaturprogramm unterzogen:

**Tab.3-1:** Temperaturprogramm der Synthese von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2]$ Ln = Sm, Gd und Tb.

| Zieltemperatur | Aufheiz-/Abkühlrampe |
|---|---|
| 190 ℃ | 20 ℃ / h |
| 235 ℃ | 1 ℃ / h |
| 235 ℃ | 48 h halten |
| 190 ℃ | 0,2 ℃ / h |
| 170 ℃ | 1 ℃ / h |
| 25 ℃ | 5 ℃ / h |

Beginnend bei Raumtemperatur wurden die Zieltemperaturen aus Tabelle **3-1** mit den nebenstehenden Aufheiz-/Abkühlrampen angesteuert, bis schließlich wieder Raumtemperatur erreicht wurde. Durch die langsame Abkühlrate von 0,2 ℃ / h über den Schmelzbereich des 1,4-Benzodinitrils hinaus wurde die Abscheidung eines einkristallinen Produktes begünstigt, da Baufehler in Kristallen weniger wahrscheinlich werden und die Zahl der Kristallisationskeime möglicht gering gehalten wird. Alle Verbindungen wurden, wie bereits bei der Aufreinigung von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Dy - Yb in Kapitel **2** beschrieben, durch Absublimation des überschüssigen Liganden 1,4-Benzodinitril bei 230 ℃, aufgereinigt. Durch Auswaage des absublimierten Liganden konnte auf die Ausbeute der Umsetzung geschlossen werden. Eine Übersicht der eingesetzten Edukte sowie der erhaltenen Ausbeuten der Reaktion $LnCl_3$ + 1,3-Benzodinitril findet sich in Tabelle **3-2**.

**Tabelle 3-2:** Übersicht der eingesetzten Edukte sowie der erhaltenen Ausbeuten der Reaktion $LnCl_3$ + 1,4-Benzodinitril.

| $LnCl_3$ | Molmasse $LnCl_3$ | Stoffmenge $LnCl_3$ | Masse $LnCl_3$ | Stoffmenge 1,4-Ph(CN)$_2$ | Masse 1,4-Ph(CN)$_2$ | Ausbeute |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $SmCl_3$ | 256,7 g/mol | 0,5 mmol | 128 mg | 1,5 mmol | 192 mg | 85 % |
| $GdCl_3$ | 263,3 g/mol | 0,5 mmol | 132 mg | 1,5 mmol | 192 mg | 82 % |
| $TbCl_3$ | 265,3 g/mol | 0,5 mmol | 133 mg | 1,5 mmol | 192 mg | 86 % |

$^{3}_{\infty}$[$SmCl_3$(1,4-Ph$(CN)_2$)] kristallisiert in stark reflektierenden, transparenten, leicht orangen Kristallen. Für $^{3}_{\infty}$[$GdCl_3$(1,4-Ph$(CN)_2$)] sowie $^{3}_{\infty}$[$TbCl_3$(1,4-Ph$(CN)_2$)] werden stark reflektierende, transparente, farblose Kristalle gefunden.

**$^{3}_{\infty}$[$SmCl_3$(1,4-Ph$(CN)_2$)]** (**8**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit den Gitterkonstanten *a* = 717,2(2) pm, *b* = 2220,9(3) pm, *c* = 637,5(2) pm.

**Microanalyse:** $C_8Cl_3H_4N_2Sm$, M = 384,85 $gmol^{-1}$, Berechnet: C = 24,96%; N = 7,27%; H = 1,05%. Gefunden: C = 25,09%; N = 7,23%; H = 0,96%.

**MIR (KBr):** (3039 w, 2260 m, 2233 m, 1633 m, 1498 m, 1401 vs, 1278 m, 1199 w, 1105 w, 1014 w, 849 s, 651 w, 542 s) $cm^{-1}$.

**FIR (PE):** (542 m, 474 m, 275 m, 234 w, 207 w, 167 w, 154 w, 130 w) $cm^{-1}$.

**Raman:** (3084 m, 2277 vs, 2248 s, 1608 m, 1163 m, 810 w, 718 w, 547 m, 511 m, 412 w, 243 m, 225 m, 148 w) $cm^{-1}$.

**$^{3}_{\infty}$[$GdCl_3$(1,4-Ph$(CN)_2$)]** (**9**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit den Gitterkonstanten *a* = 711,6(2) pm, *b* = 2214,4(1) pm, *c* = 634,5(2) pm.

**Microanalyse:** $C_8Cl_3H_4N_2Gd$, M = 391,74 $gmol^{-1}$, Berechnet: C = 24,52%; N = 7,15%; H = 1,03%. Gefunden: C = 24,39%; N = 7,13%; H = 1,87%.

**MIR (KBr):** (3073 m, 2263 m, 2233 s, 1631 m, 1548 w, 1498 w, 1400 s, 1278 m, 1201 w, 1105 w, 1017 m, 845 s, 813 wsh, 658 m, 565 s) $cm^{-1}$.

**FIR (PE):** (542 w, 478 w, 273 w, 229 w, 206 w, 186 w, 160 w, 142 w, 119 w,) $cm^{-1}$.

**Raman:** (3069 w, 2261 vs, 1601 s, 1190 w, 1172 s, 822 w, 802 w, 723 w, 557 m, 519 m, 401 m, 254 w, 231 w, 218 w, 151 w, 131 w) $cm^{-1}$.

**$^{3}_{\infty}$[$TbCl_3$(1,4-Ph$(CN)_2$)]** (**10**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit den Gitterkonstanten *a* = 701,0(2) pm, *b* = 2214,0(4) pm, *c* = 632,5(2) pm.

**Microanalyse:** $C_8Cl_3H_4N_2Tb$, M = 393,42 $gmol^{-1}$, Berechnet: C = 24,42%; N = 7,12%; H = 1,02%. Gefunden: C = 24,62%; N = 7,06%; H = 1,08%.

**MIR (KBr):** (3082 w, 2258 m, 2233 m, 1634 s, 1497 m, 1400 s, 1279 m, 1199 w, 1015 m, 986 w, 845 s, 779 w, 706 m, 563 s, 530 w,) $cm^{-1}$.

**FIR (PE):** (566 m, 426 w, 279 w, 254 w, 232 w, 207 m, 160 w, 133 w, 112 w) $cm^{-1}$.

**Raman:** (3068 w, 2260 vs, 1601 m, 1172 m, 557 w, 519 w, 401 w) $cm^{-1}$.

### 3.2.2 Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$, Ln = Sm, Gd, Tb

Vor der Datensammlung wurden drei Kristalle von $^{3}_{\infty}[SmCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ und $^{3}_{\infty}[GdCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ sowie sieben Kristalle von $^{3}_{\infty}[TbCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ unter Schutzgasbedingungen in einem Handschuhkasten mit Hilfe eines Lichtmikroskops ausgewählt und ihre Qualität auf einer Buerger- Präzessionskamera überprüft.
Für $^{3}_{\infty}[SmCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ wurde ein Kristall der Abmessungen 0,26 x 0,18 x 0,14 mm, für $^{3}_{\infty}[GdCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2]$ ein Kristall der Abmessung 0,56 x 0,18 x 0,08 mm sowie für $^{3}_{\infty}[TbCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2]$ ein Kristall der Abmessung 0,25 x 0,18 x 0,16 mm entsprechender Güte für die Einkristallstrukturanalyse ausgewählt und die Datensammlung auf einem *IPDS-I*-Diffraktometer bei 170 K durchgeführt.
Die Strukturmodelle aller drei Verbindungen wurden mittels Direkter Methoden mit Hilfe des Strukturlösungsprogramms ShelXS[54] erhalten und sämtliche Nicht-Wasserstoff-Atome nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Hilfe des Strukturverfeinerungsprogrammms ShelXL anisotrop verfeinert.[55] Auf Grund der Güte aller Datensätze konnten die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome der Restelektronendichtekarte entnommen und isotrop verfeinert werden.
Strukturlösung und Verfeinerung ergaben, dass die Verbindungen $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Sm, Gd und Tb isotyp sind und im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pnma* kristallisieren. Die Kongruenz von Auslöschungsbedingungen, Raumgruppenwahl und Strukturverfeinerung wurden mit Hilfe von PLATON[65] überprüft. Für $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Sm, Gd und Tb wurde eine numerische Absorptionskorrektur mit XRed32[60] durchgeführt. Für $^{3}_{\infty}[GdCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ wurde die Absorptionskorrektur mit Hilfe der bereits auf dem Diffraktometer ausgemessenen Kristallgestalt bestimmt. Für die Absorptions-korrekturen von $^{3}_{\infty}[SmCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ und $^{3}_{\infty}[TbCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ wurde die Kristallgestalt jeweils dem Habitus des realen Kristalls angepasst. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung können Tabelle **3-3** entnommen werden.

**Tabelle 3-3:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$, Ln = Sm, Gd, Tb. (Standardabweichungen in Klammern)

| Summenformel | **$C_8Cl_3H_4N_2Sm$** | **$C_8Cl_3H_4N_2Gd$** | **$C_8Cl_3H_4N_2Tb$** |
|---|---|---|---|
| Molmasse (g $mol^{-1}$) | 384,83 | 391,74 | 393,41 |
| Kristallsystem | | orthorhombisch | |
| Raumgruppe | | *Pnma* | |
| *a* / pm | 717,2(2) | 711,6(2) | 701,0(2) |
| *b* / pm | 2220,9(3) | 2214,7(4) | 2214,0(4) |
| *c* / pm | 637,5(2) | 634,5(2) | 632,5(2) |
| Zellvolumen / $10^6$ $pm^3$ | 1015,4(3) | 1000,0(3) | 992,8(3) |
| Z | | 4 | |
| Messtemperatur / K | | 170(2) | |
| Verwendete Röntgenstrahlung | | Mo $K_\alpha$, $\lambda$ = 71.073 | |
| Messgerät | | STOE *IPDS I* | |
| Dichte (berechnet) / $gcm^{-1}$ | 2,517 | 2,602 | 2,632 |
| Absorptionskoeffizient ($\mu$) / $cm^{-1}$ | 65,26 | 73,87 | 78,84 |
| Messbereich / ° | $6,64 \leq 2\theta \leq 53,98$ | $3,68 \leq 2\theta \leq 54,58$ | $3,68 \leq 2\theta \leq 54,46$ |
| Indexbereich | $-9 \leq h \leq 9$ | $-9 \leq h \leq 9$ | $-9 \leq h \leq 8$ |
| | $-27 \leq k \leq 26$ | $-28 \leq k \leq 28$ | $-28 \leq k \leq 28$ |
| | $-8 \leq l \leq 8$ | $-8 \leq l \leq 8$ | $-8 \leq l \leq 8$ |
| Zahl der unabhängigen Reflexe; $R_{(int)}$ | 1070; 0,1125 | 1134; 0,0473 | 1126; 0,0575 |
| Zahl der verfeinerten Parameter | | 75 | |
| $R_1$ für n Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$; n | 0,032; 692 | 0,030; 844 | 0,025; 874 |
| $R_1$ (alle) | 0,046 | 0,039 | 0,038 |
| $wR_2$ [b] (alle) | 0,079 | 0,085 | 0,061 |
| Restelektronendichte/ ($e/pm^3$ $10^6$) | +1,1/-1,9 | +0,9/-2,3 | +0,8/-1,9 |

$R_1 = \Sigma[\,|F_0| - |F_c|\,] / \Sigma[\,|F_0|\,]$ mit $F_0$ = Anzahl der beobachteten Strukturfaktoren, $F_C$ = Anzahl der berechneten Strukturfaktoren; $wR_2 = [\Sigma\, w\, F_o^2 - F_c^2]^2 / \Sigma\, w\, [F_0^4]^{1/2}$ mit $F_0$ = Anzahl der beobachteten Strukturfaktoren, $F_C$ = Anzahl der berechneten Strukturfaktoren.

Anhand der erhaltenen Einkristalldaten wurden für die Verbindungen (**8**)-(**10**) Pulverdiffraktogramme simuliert und mit Pulverdiffraktogrammen der Produkte verglichen. Die gemessenen Diffraktogramme zeigen die Produkte als Hauptphasen. Daher konnte eine Verfeinerung der Gitterparameter an den gemessenen Pulverdiffraktogrammen durchgeführt werden.
Die Zellkonstanten der Produkte (**8**)-(**10**) konnten anhand einer orthorhombischen Zelle ohne nicht indizierte Reflexe verfeinert werden, wobei Reflexe von Nebenphasen nicht berücksichtigt wurden.

Für die Verfeinerung der Gitterparameter von $^{3}_{\infty}[SmCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ wurden 16 ausgewählte Reflexe mit einem durchschnittlichen $\delta(2\Theta)$ von 0,0005° verwendet. Die beste Lösung führte zu einer orthorhombischen Zelle der Raumgruppe *Pnma* mit null unindizierten Reflexen. Nach der Verfeinerung ergaben sich folgende Gitterparameter: *a* = 716,7(2) pm, *b* = 2221,0(3) pm, *c* = 637,6(1) pm, V = 1014,8(2) $pm^3$. Die im Pulverdiffraktogramm erhaltene Nebenphase konnte als SmOCl identifiziert werden. Diese Verunreinigung stammt vermutlich aus der Darstellung des $SmCl_3$ mittels der Ammoniumhalogenidroute[70].

Für $^{3}_{\infty}[GdCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ wurden 11 Reflexe mit einem durchschnittlichen $\delta(2\Theta)$ von 0,010° verwendet, die eine orthorombischen Zelle der Raumgruppe *Pnma* lieferten. Die Verfeinerung der Gitterparameter führte zu folgenden Werten: *a* = 711,8(3) pm, *b* = 2212,9(9) pm, *c* = 634,2(4) pm, V = 999,1(5) $pm^3$.

Für $^{3}_{\infty}[TbCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ wurden 16 Reflexe mit einem durchschnittlichen $\delta(2\Theta)$ von 0,015° zur Indizierung einer orthorhombischen Zelle der Raumgruppe *Pnma* verwendet. Die Verfeinerung der Gitterparameter ergab: *a* = 710,2(8) pm, *b* = 2215,4(23) pm, *c* = 634,1(5) pm, V = 997,7(12) $pm^3$.

Im Falle der Gadolinium- und Terbiumverbindung wurde eine zweite, unbekannte Phase gefunden, die weder den Edukten noch LnOCl zugeordnet werden konnte (siehe Abb. **3-1** und **3-2**). Die Lage des Hauptreflexes der unidentifizierten Phase lässt darauf schließen, dass es sich bei dieser um eine der Hauptphase ähnlichen Verbindung handelt. Denkbar wäre auch die Bildung einer eindimensionalen Strangstruktur, wie sie beispielsweise für die Umsetzung von 1,3-Benzodinitril mit $LnCl_3$ gefunden wird. Eine genauere Charakterisierung war jedoch nicht möglich.

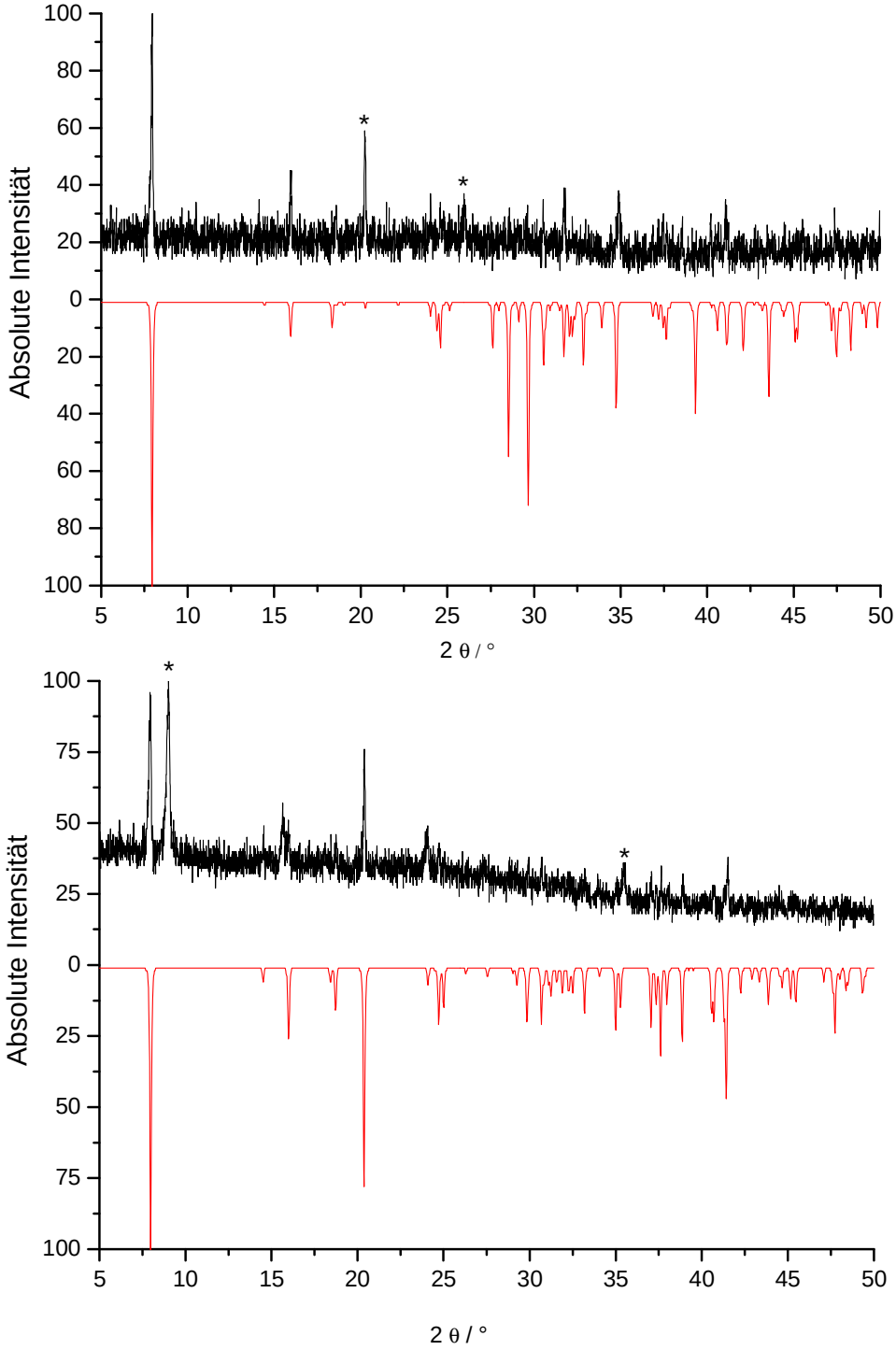



**Abb. 3-1:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme von $^{3}_{\infty}[SmCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ (oben) (Cu-K$\alpha_1$-Strahlung, λ = 154,6 pm) sowie $^{3}_{\infty}[GdCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ (unten) (Cu-K$\alpha_1$-Strahlung, λ = 154,6 pm) mit simulierten Pulverdiffraktogrammen aus Einkristalldaten (rot). Mit Sternen gekennzeichnete Fremdreflexe konnten im Pulverdiffraktogramm von $^{3}_{\infty}[SmCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ als SmOCl Verunreinigungen aus der Eduktsynthese identifiziert werden. Im Pulverdiffraktogramm von $^{3}_{\infty}[GdCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ wurde eine nicht zu charakterisierende Nebenphase gefunden.

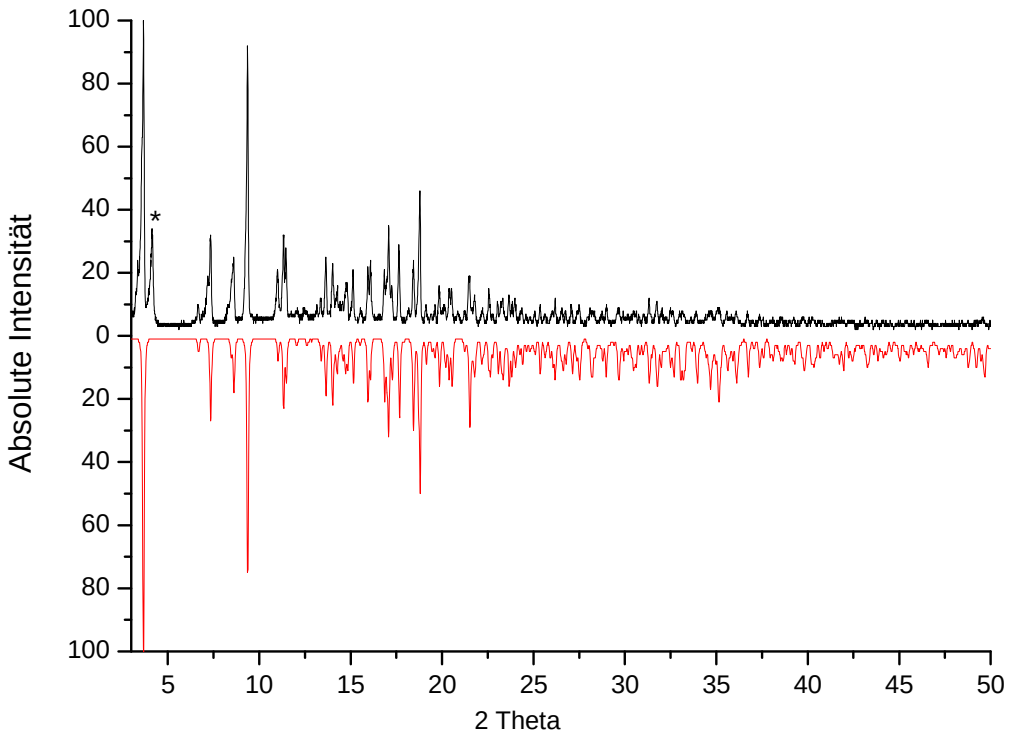



**Abb. 3-2:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme von $^{3}_{\infty}[TbCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ (Mo-K$\alpha_1$-Strahlung, λ = 70,93 pm) mit einem simulierten Pulverdiffraktogramm aus Einkristalldaten (rot). Mit einem Stern gekennzeichneter Fremdreflex markiert eine unbekannte Nebenphase.

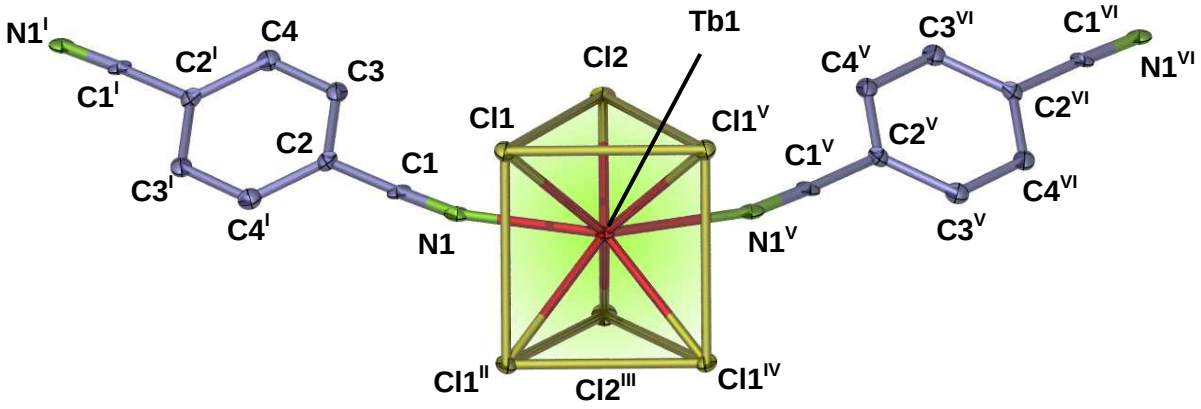



**Abb. 3-3:** Die asymmetrische Einheit in $^{3}_{\infty}[TbCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ ergänzt um ganze 1,4-Benzodinitrilmoleküle der Koordinationssphäre um Terbium. H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber nicht mit eingezeichnet. Darstellung der Schwingungsellipsoide entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%. Symmetrieoperationen: I: 1- x, -y, 2-z; II: 1/2+x, y, 1/2 –z; III: 1/2+x, 1/2-y, 3/2-z; IV: 1/2+x, 1/2-y, 1/2-z; V: x, 1/2-y, z ; VI: 1-x, 1/2+y, 2-z.

Durch die starke Base 1,4-Benzodinitril wird die ursprüngliche $UCl_3$-Struktur der Selten-Erd-Chloride aufgebrochen.[93] Die ursprünglich dreidimensionale Ln-Cl-Struktur wird durch 1,4-Benzodinitril zu zweidimensionalen Ln-Cl-Schichten abgebaut. Hierbei verringert sich die Koordinationszahl um das Selten-Erd-Atom von neun auf sechs. Aufgefüllt wird die Koordinationssphäre um $Eu^{3+}$ durch zwei N-Atome der Nitrilfunktion des 1,4-Benzodinitrils, welches die Ln-Cl-Schichten miteinander verknüpft. Somit ergibt sich für $Eu^{3+}$ die Koordinationszahl acht, welche sich in Form eines zweifach überkappten trigonalen Prismas (Abb. **3-3**) als Koordinationspolyeder um Europium widerspiegelt.

Die Ln-Cl Abstände in $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ (Sm–Cl: 273,6(2) – 281,0(1) pm; Gd–Cl: 271,2(2) – 278,7(1) pm; Tb–Cl: 269,7(3) – 277,7(1) pm) korrespondieren sehr gut mit vergleichbaren Literaturwerten wie in $[Ln_4(O_2)_2Cl_8(Pyridin)_{10}]\cdot Pyridin$[74] mit Ln = Sm, Gd (Sm-Cl: 270,5 - 284,6 pm; Gd – Cl: 269,7 - 281,4 pm) und $[Tb(C_2H_4N_4)_2(H_2O)_6]Cl_3$ ($C_2H_4N_4$ = Dicyanoguanidin) (Tb – Cl: 268,1 – 280,3 pm).[94] Die Ln-N-Abstände sind im Vergleich zu Mononitrilkomplexen wie $[Y_2Cl_6(PhCN)_6]$ (Y-N: 246,7(4) pm)[95] um 10-15 pm länger (Sm–N: 263,7(6) pm, Gd–N: 261,7(5) pm, Tb–N: 261,2 (4) pm). Dies liegt an der Schwächung der N-Donorbindung auf Grund der Weiterverknüpfung beider Nitrilgruppen. Ein Vergleich mit den Mononitril-verbindungen $[Sm(MeCN)_9][AsF_6]_3$[96] (Sm–N: 252 – 255 pm), $[Gd((NH_2)_2CO)_4(H_2O)_2Cr(CN)_6]_2$[86] (Gd–N: 250 – 251 pm) und $[Tb(C_2H_4N_4)_2(H_2O)_6]Cl_3$ [94] (Tb–N: 245 pm) bestätigt dies.

Tabelle **3-4**: Ausgewählte Atomabstände /pm und Winkel /° zwischen Atomen in $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Sm (**8**), Gd(**9**), Tb(**10**). (Standardabweichungen in Klammern)

| **Atome** | **(8)** | **(9)** | **(10)** |
|---|---|---|---|
| Ln – N1 | 263,7(6) | 261,7(5) | 261,2(4) |
| Ln – N1$^{V}$ | 263,7(6) | 261,7(5) | 261,2(4) |
| Ln – Cl1 | 278,7(2) | 276,9(2) | 275,5(1) |
| Ln – Cl1$^{V}$ | 281,0(2) | 278,7(2) | 277,7(1) |
| Ln – Cl2 | 275,7(3) | 272,8(2) | 271,4(2) |
| Ln – Cl2$^{III}$ | 273,6(2) | 271,2(2) | 269,7(2) |
| N1 – Ln – N1$^{V}$ | 129,3(2) | 129.7(2) | 129,8(2) |
| N1 – Ln – Cl2 | 70,6(2) | 70,6(2) | 70,7(1) |
| C1 – N1 – Ln | 166,8(5) | 166,8(5) | 166,9(4) |
| N1 – C1 – C2 | 177,2(8) | 177,2(6) | 177,4(5) |

Symmetrieoperationen: III:1/2+x, 1/2-y, 3/2-z, V: x, 1/2-y, z.

Die in der Struktur von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ enthaltenen trigonalen Ln-Cl-Prismen bilden über Ecken- und Kantenverknüfpung eine zweidimensionale Schicht aus. Durch die Front- und Rückseitenkoordination des Linkers 1,4-Benzodinitril erfolgt eine Verknüpfung der Ln-Cl-Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Hierbei stehen die 1,4-Benzodinitrilmoleküle nicht exakt senkrecht auf den Flächen der trigonalen Prismen. Dies spiegelt sich auch in den N-Ln-N-Winkeln von 129° anstelle von 120° wider. Der Abstand der Ln-Cl-Schichten beträgt zwischen 780 pm in (**10**) Ln = Tb und 815 pm (**8**) Ln = Sm. Dies ist kürzer als die Länge eines 1,4-Benzodinitrilmoleküls.

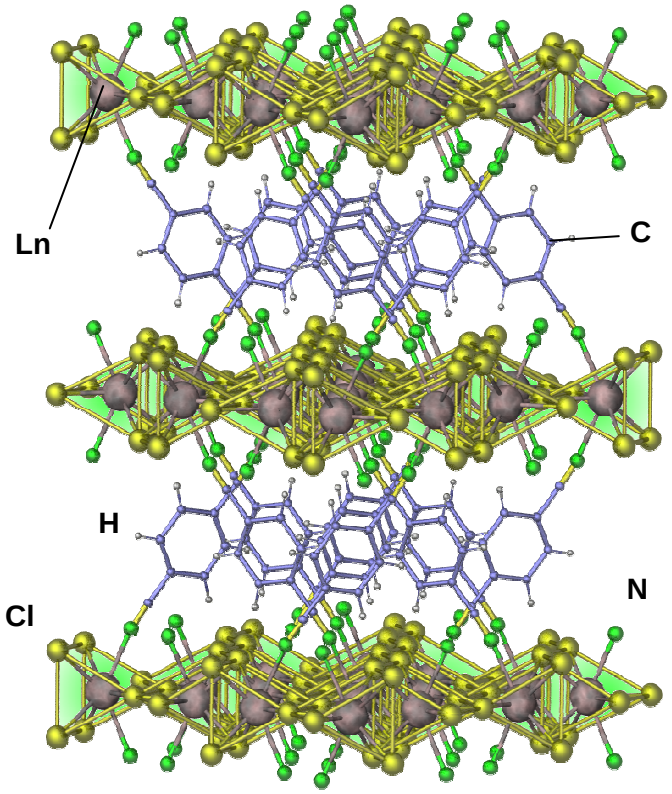



**Abb. 3-4:** Verknüpfung der Ln-Cl-Schichten über 1,4-Benzodinitrilmoleküle in $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Sm, Gd und Tb.

Um eine möglichst dichte Packung innerhalb der Struktur zu gewährleisten, sind die organischen Linker zwischen den Ln-Cl-Schichten über Kreuz angeordnet.

### 3.2.3 Topologische Betrachtung des Netzwerks $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Sm, Gd, Tb

Zur Beschreibung der Topologie der Netzwerke wurden die Metallatome gemäß ihrem Verknüpfungsmuster formal miteinander verbunden. Rote Linien repräsentieren hierbei Cl-Doppelbrücken, blaue Linien die Verknüpfung der Metallatome über organische Linkermoleküle sowie Cl-Einfachbrücken. (Abb. **3-5**).

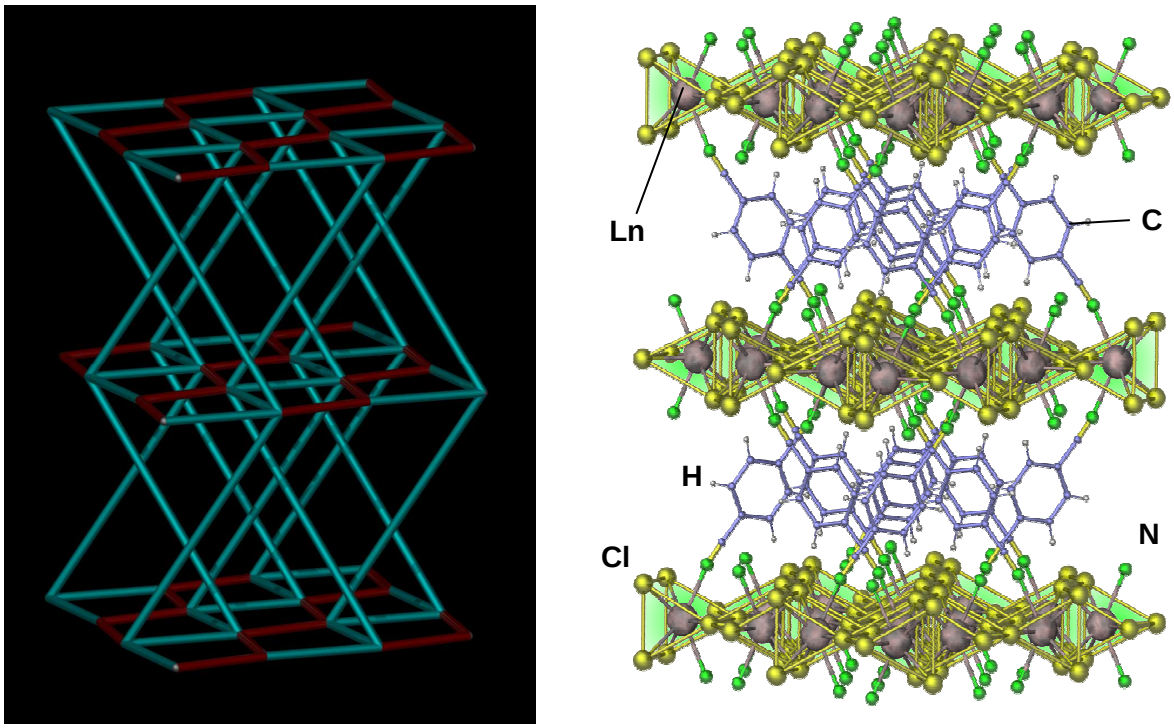



**Abb. 3-5**: Vergleich der Kristallstruktur von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$, Ln = Sm, Gd, Tb (rechts) und der vereinfachten Verknüpfungstopologie (links). Chlor-Doppelbrücken sind als rote Linien dargestellt.

Die Topologie des Raumnetzes von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Sm, Gd, Tb kann als ein dreidimensionales (4,6) Netz beschrieben werden. Wie aus Abbildung **3-5** ersichtlich wird, kann die Struktur auch durch zwei senkrecht aufeinander stehende zweidimensionale Netzwerke beschrieben werden. Hierbei handelt es sich um ein zweidimensionales (4,4) Netz der Ln-Cl-Schicht d.h. eine Struktur, die aus Vierringen aufgebaut ist und in der jedes Ln-Atom die Konnektivität 4 aufweist, auf welchem senkrecht ein (6,4) Netz steht, das durch die Verknüpfung der Schichten über Dinitrilmoleküle aufgebaut wird. Dies ist jedoch eine vereinfachte Betrachtung der Topologie. Um die hohe Konnektivität der Ln-Atome vollständig zu beschreiben, ist es notwendig, die durch die Alternation von ecken- und kantenverknüpften trigonalen Prismen gebildeten Cl-Doppelbrücken mitzubetrachten. Somit ergibt sich für das Gesamtnetzwerk eine (4,8) Topologie. Für die Betrachtung der senkrecht aufeinander stehenden zweidimensionalen Netzwerke ergibt sich für die Topologie der Ln-Cl-Schichten eine (4,6) Topologie sowie eine (6,5) Topologie für das hierzu senkrecht stehende Netzwerk. Die zweidimensionalen (4,4) und (6,4) Topologien wurden bereits von *Wells*[97] beschrieben. Die (4,8) Topologie des Gesamtnetzwerks

(kleinster Umlauf: 4, Konnektivität: 8) kann in der Literatur für zwei Zinkcarboxylate $\{[Zn(nicotinate)_2]\cdot MeOH\cdot 2H_2O\}n$[66] und $[Zn(BTEC)_{1/2}]n$ (BTEC = 1,2,4,5-benzoltetracarboxylat)[67] gefunden werden.

## 3.3 Synthese und Charakterisierung der Gerüstverbindung $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$

Ebenfalls untersucht wurde die Umsetzung von $YCl_3$ mit 1,4-Benzodinitril. Auch im Falle des Nebengruppenelements Yttrium wird die ursprüngliche Halogenidstruktur durch 1,4-Benzodinitril aufgebrochen und ein dreidimensionales Netzwerk gebildet, in welchem Y-Cl-Schichten über Dinitrilmoleküle miteinander verknüpft werden. Hierbei wird jedoch eine im Vergleich zu $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Sm, Gd, Tb dinitrilärmere Verbindung der Zusammensetzung $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**11**) erhalten.

### 3.3.1 Synthese von $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$

$YCl_3$ (0,5 mmol = 98 mg) und 1,4-Benzodinitril ($C_8H_4N_2$ = 1,4-$Ph(CN)_2$, 1,5 mmol = 192 mg) wurden unter Argonschutzatmosphäre in einem Handschuhkasten mit einem Achatmörser innig miteinander vermengt und in vorgefertigte Duran®-Glasampullen mit Quickfit überführt. Diese wurden an einer kombinierten Vakuum-Schutzgas-Anlage dreimal evakuiert, mit getrocknetem Argonschutzgas geflutet und abschließend bei $10^{-3}$ mbar evakuiert. Mit Hilfe eines Sauerstoffgebläsebrenners wurden die Ampullen geschlossen und das geschlossene Ende bei kälterer Flamme getempert, um Spannungen im Glas zu vertreiben. Die Reaktionsampullen wurden nach Erkalten in einen senkrechten Röhrenofen überführt und folgendem Temperaturprogramm unterzogen:

**Tabelle 3-5:** Temperaturprogramm der Synthese von $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2]$.

| Zieltemperatur | Aufheiz-/Abkühlrampe |
|---|---|
| 190 ℃ | 20 ℃ / h |
| 240 ℃ | 1 ℃ / h |
| 240 ℃ | 96 h halten |
| 190 ℃ | 0,3 ℃ / h |
| 170 ℃ | 1 ℃ / h |
| 25 ℃ | 5 ℃ / h |

Beginnend bei Raumtemperatur wurden die Zieltemperaturen aus Tabelle **3-5** mit den nebenstehenden Aufheiz-/Abkühlrampen angesteuert, bis schließlich wieder Raumtemperatur erreicht wurde. Zur Aufreinigung wurde das erhaltene Produkt unter Schutzgasbedingungen in eine Sublimationsampulle überführt und überschüssiger Ligand in einem waagerechten Röhrenofen bei 230 °C absublimiert. Über die Auswaage des absublimierten 1,4-Benzodinitrils kann auf die Ausbeute der Reaktion geschlossen werden. Für die Umsetzung ergab sich eine Ausbeute von 86%. Die Verbindung $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ kristallisiert in stark reflektierenden transparenten Kristallen mit einer Kantenlänge von bis zu 0,1 mm.

**$^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$** (**11**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten *a* = 665,3(2) pm, *b* = 679,9(2) pm, *c* = 948,4(2) pm und den Winkeln $\alpha$ = 81,78(3)°, $\beta$ = 76,26(3)°, $\gamma$ = 73,29(3)°.

**Microanalyse:** $C_8Cl_6H_4N_2Y_2$, M = 518,66 gmol$^{-1}$, Berechnet: C = 18,52%; N = 5,40%; H = 0,78%. Gefunden: C = 18,35%; N = 5,37%; H = 0,79%.

**MIR (KBr):** (3091 s, 2261 s, 1630 ssh, 1619 s, 1525 m, 1496 m, 1402 s, 1284 s, 1225 w, 1202 w, 1017 m, 849 s, 831 ssh, 665 m) cm$^{-1}$.

**FIR (PE):** (566 vs, 550 m, 540 msh, 275 ssh, 224 s, 191 msh, 170 s, 125 w) cm$^{-1}$.

**Raman:** (3078 w, 2277 vs, 2266 s, 1604 m, 1178 m, 817 w) cm$^{-1}$.

### 3.3.2 Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur von $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$

Vor der Datensammlung wurden vier Kristalle von $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ unter Schutzgasbedingungen in einem Handschuhkasten mit Hilfe eines Lichtmikroskops ausgewählt und ihre Qualität auf einer Buerger- Präzessionskamera überprüft. Es wurde ein Kristall der Abmessung 0,1 x 0,05 x 0,1 mm entsprechender Güte für die Einkristallstrukturanalyse ausgewählt und die Datensammlung auf einem *IPDS-II*-Diffraktometer bei 173 K durchgeführt.

Das Strukturmodell wurde mittels Direkter Methoden unter Zuhilfenahme des Strukturlösungsprogramms ShelXS erhalten[54] und sämtliche Nicht-Wasserstoff-Atome wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop mit Hilfe des Strukturverfeinerungsprogrammms ShelXL verfeinert[55]. Auf Grund der Güte des Datensatzes konnten die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome der Restelektronendichtekarte entnommen und isotrop verfeinert werden.

Strukturlösung und Verfeinerung ergaben, dass die Verbindung $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\overline{1}$ mit den Gitterkonstanten *a* = 665,3(2) pm, *b* = 679,9(2) pm, *c* = 948,4(2) pm und den Winkeln α = 81,78(3)°, β = 76,26(3)°, γ = 73,29(3)° kristallisiert. Die Kongruenz von Auslöschungsbedingungen, Raumgruppenwahl und Strukturverfeinerung wurde mit Hilfe von PLATON[65] überprüft und eine numerische Absorptionskorrektur mit XRed32[60] anhand der bereits auf dem Diffraktometer ausgemessenen Kristallgestalt durchgeführt. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung können Tabelle **3-6** entnommen werden.

**Tabelle 3-6:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$. (Standardabweichungen in Klammern)

| **Summenformel** | **$C_8Cl_6H_4N_6Y_2$** | | |
|---|---|---|---|
| Molmasse / $gmol^{-1}$ | 518,66 | | |
| Kristallsystem | triklin | | |
| Raumgruppe | $P\overline{1}$ | | |
| Gitterkonstanten (*a, b, c*) / pm | *a* = 665,3(2) | *b* = 679,9(2) | *c* = 948,4(2) |
| Winkel / ° | α = 81,78(3) | β = 76,26(3) | γ =73,29(3) |
| Zellvolumen / $10^6$ $pm^3$ | 397,8(2) | | |
| Z | 2 | | |
| Messtemperatur / K | 173(2) | | |
| Verwendete Röntgenstrahlung | Mo-Kα, λ = 71,07 pm | | |
| Messgerät | *STOE IPDS II* | | |
| Dichte (berechnet) / $gcm^{-1}$ | 2,165 | | |
| Absorptionskoeffizient (μ) / $cm^{-1}$ | 82,44 | | |
| Messbereich / ° | $4,44 \leq 2\theta \leq 59,05$ | | |
| Indexbereich | $-8 \leq h \leq 9$ | $-9 \leq k \leq 9$ | $0 \leq l \leq 13$ |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 5084 | | |
| Zahl der unabhängigen Reflexe; R(int) | 2187; 0,119 | | |
| Zahl der verfeinerten Parameter | 90 | | |
| $R_1$ für n Reflexe mit$F_0 > 4\sigma(F_0)$; n | 0,027; 1919 | | |
| $R_1$ (alle) | 0,032 | | |
| $wR_2$ [b] (alle) | 0,069 | | |
| Restelektronendichte/(e/$pm^3$ $10^6$) | +0,6/ -0,9 | | |

$R_1 = \Sigma[\,|F_0| - |F_c|\,] / \Sigma[\,|F_0|\,]$ mit $F_0$ = Anzahl der beobachteten Strukturfaktoren, $F_C$ = Anzahl der berechneten Strukturfaktoren; $wR_2 = [\Sigma\, w\, F_o^2 - F_c^2]^2 / \Sigma\, w\, [F_0^4]^{1/2}$ mit $F_0$ = Anzahl der beobachteten Strukturfaktoren, $F_C$ = Anzahl der berechneten Strukturfaktoren.

Unter Zuhilfenahme der erhaltenen Einkristalldaten wurde für $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ ein Pulverdiffraktogramm simuliert und mit einem Pulverdiffraktogramm des Bulkprodukts verglichen. Das gemessene Diffraktogramm zeigt als Hauptphase $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ neben nicht umgesetztem $YCl_3$ (Abb. **3-6**).

Die Gitterkonstanten von $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**11**) konnten anhand einer triklinen Zelle mit null nicht indizierten Reflexen verfeinert werden. Für die Verfeinerung der Gitterkonstanten von $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ wurden 10 Reflexe mit einem durchschnittlichen $\delta(2\Theta)$ von 0,001° verwendet. Hieraus ergaben sich folgende Gitterparameter: $a$ = 665,4(1) pm, $b$ = 679,2(1) pm, $c$ = 949,6(1) pm, $\alpha$ = 81,87(1)°, $\beta$ = 76,20(1)°, $\gamma$ = 73,43(1)°, V = 398,17(3) pm$^3$.

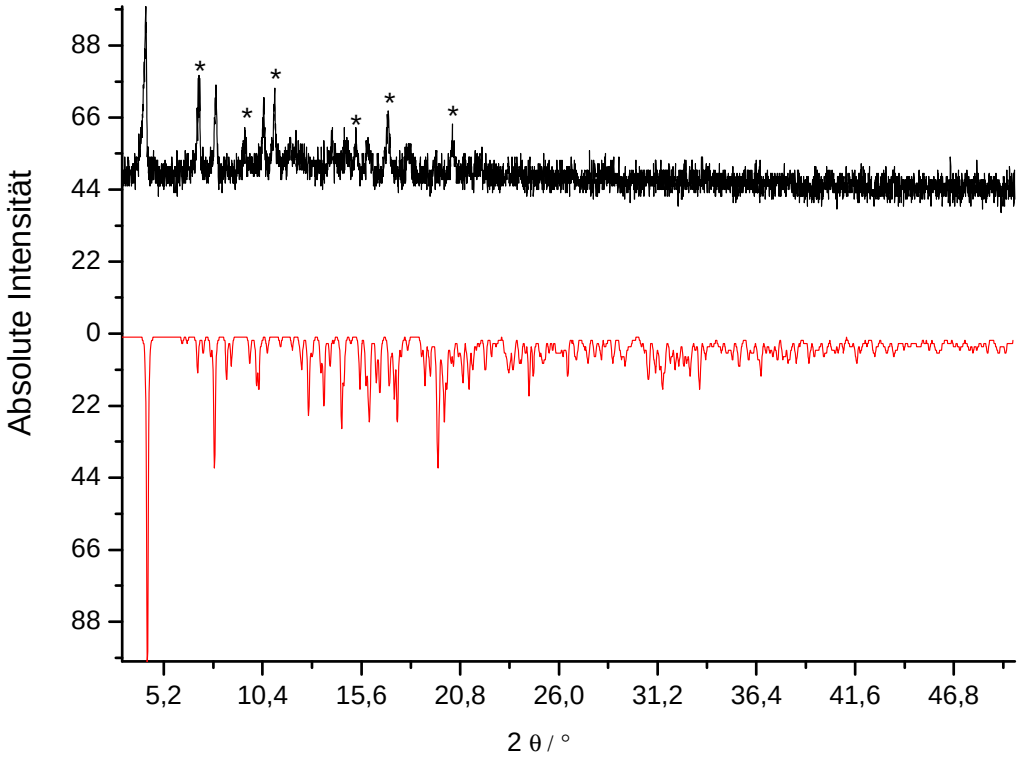



**Abb. 3-6:** Schwarz: gemessenes Pulverdiffraktogramm von $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ ($MoK_\alpha$, λ = 71,073 pm) ; Rot: aus Einkristalldaten simuliertes Pulverdiffraktogramm von $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$. Mit Sternen markierte Nebenphase konnte als $YCl_3$ identifiziert werden.

Im Gegensatz zu den im Ionenradius größeren Ionen $Sm^{3+}$, $Gd^{3+}$ und $Tb^{3+}$ [40] wird bei $Y^{3+}$ in $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ die Koordinationszahl des Selten-Erd-Zentralatoms von acht auf sieben reduziert. Dies hat zur Folge, dass der Dinitrilgehalt in der Struktur abnimmt und im Vergleich zu $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Sm, Gd, Tb das Verhältnis von $LnCl_3$ zu 1,4-Benzodinitril von 1:1 auf 2:1 ansteigt.

Als Koordinationspolyeder um $Y^{3+}$ ergibt sich ein einfach überkapptes trigonales Prisma. Aufgebaut wird dieses aus sechs Cl-Atomen sowie einem N-Atom des Nitril-Liganden. Im Gegensatz zu $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ erfolgt die Überkappung des Prismas nicht über das N-Atom des organischen Linkers, sondern über ein Cl-Atom, welches zu der Ecke eines weiteren trigonalen Prismas verknüpft.

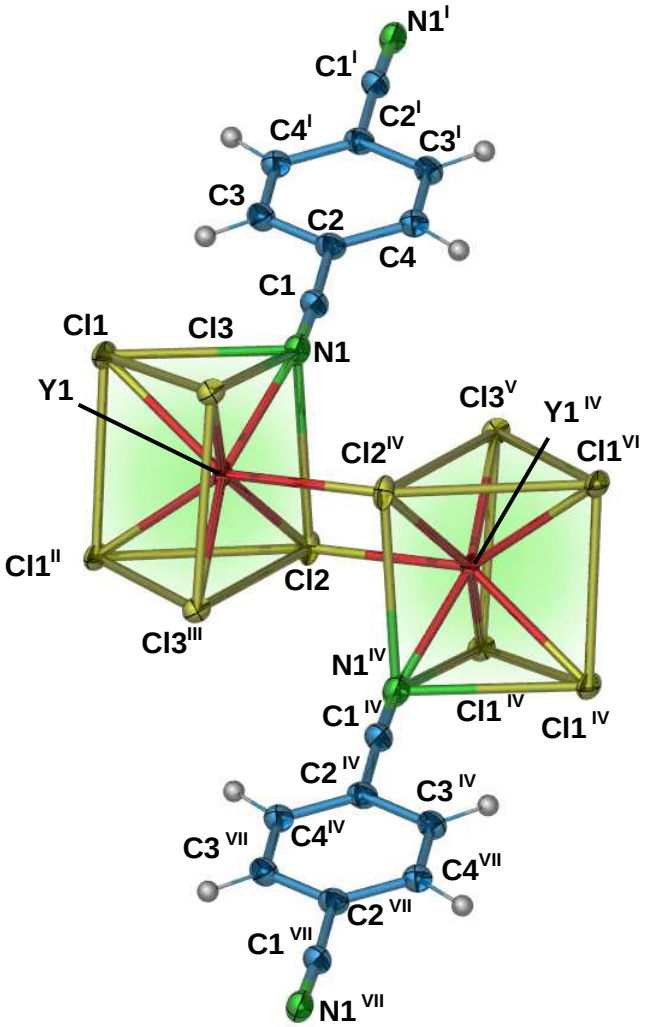



**Abb. 3-7**: **:** Koordinationspolyeder um $Y^{3+}$ in $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$. Darstellung der Schwingungs-ellipsoide mit einer Aufent-haltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%. Auf die Beschriftung der Wasserstoffatome wurde aus Übersichtlichkeitsgründen verzichtet. Symmetrieoperationen: I : 1-x, 1-y, 2-z; II : -x,1-y, 1-z; III : -x, -y, 1-z; IV : 1-x, -y, 1-z; V : 1+x, y, z; VI : 1+x, y-1, z ; VII : x, y-1, z-1.

Die einzelnen trigonalen Prismen werden über das überkappende Cl-Atom sowie über eine Kante miteinander zu zweidimensionalen Y-Cl-Schichten verknüpft. Diese Schichten werden durch 1,4-Benzodinitrilmoleküle zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden. Der Abstand der Y-Cl-Schichten beträgt nach Abzug der kovalenten Radien 767 pm. Auf Grund der dichten Packung der organischen Linker ergibt sich eine dichte Gerüststruktur ohne Hohlräume.

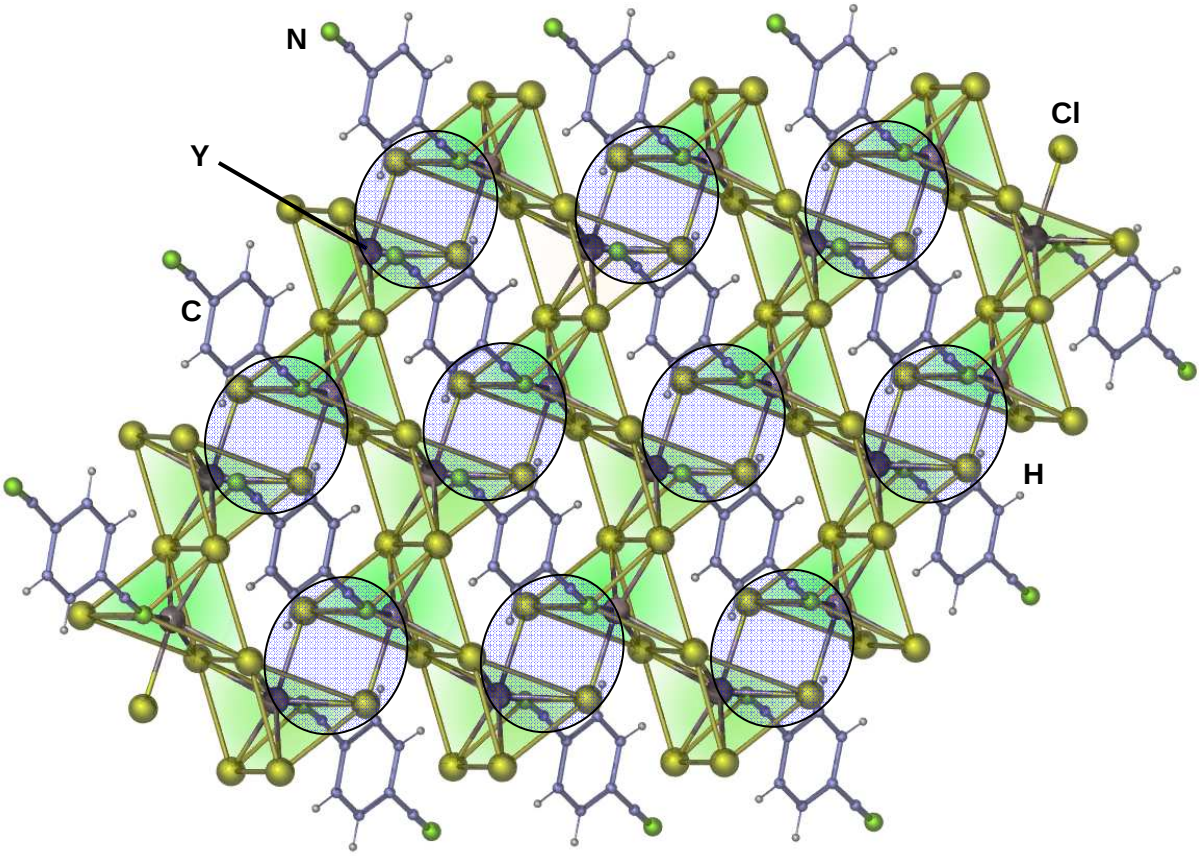



**Abb. 3-8**: Dreidimensionales Netzwerk $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$. Kantenverknüpfung der trigonalen Prismen sowie Verknüpfung durch überkappende Cl-Atome (Ellipsen) zu zweidimensionalen Y-Cl-Schichten.

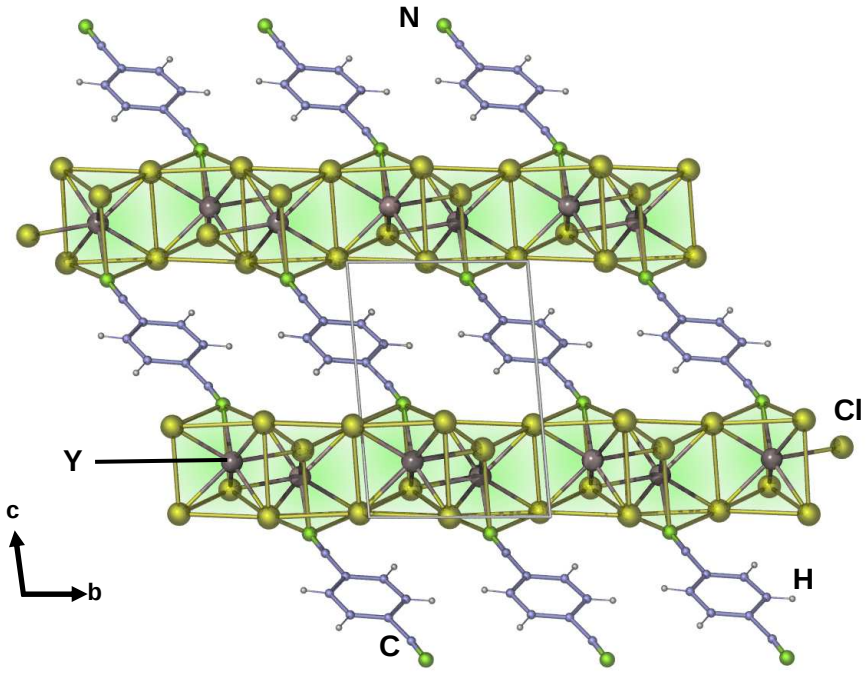



**Abb. 3-9**: $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ entlang [100]. Durch die Packung der Benzodinitrilmoleküle ist kein freier Raum für potentielle Gastmoleküle vorhanden.

Die Y-Cl Abstände von 268,3(2) - 274,7(2) pm entsprechen den Y-Cl Abständen, die beispielsweise in Mononitrilen wie $[Y_2Cl_6(PhCN)_6]$ gefunden werden (Y–Cl: 265,0(1) – 269,8(2) pm). Die Y-N-Abstände liegen mit 246,6(3) pm in derselben Größenordnung wie Y-N-Abstände in Mononitrilen wie $[Y_2Cl_6(PhCN)_6]$ (Y-N: 246,7 pm)[95] oder Acetonitrilverbindungen $[YCl_3(H_2O)_2(MeCN)_2]$ (Y-Cl: 258,8-267,3 pm , Y-N: 249,5-250,0 pm).[98]

Tabelle **3-7:** Ausgewählte Abstände / pm und Winkel / ° zwischen Atomen in $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**11**). (Standardabweichungen in Klammern)

| **Atome** | **(11)** |
|---|---|
| Y – N1 | 246,6(3) |
| Y – Cl1 | 268,3(2) |
| Y – Cl1$^{I}$ | 269,2(2) |
| Y – Cl2 | 265,0(1) |
| Y – Cl2$^{II}$ | 274,7(2) |
| Y – Cl3 | 269,3(1) |
| Y – Cl3$^{II}$ | 269,8(2) |
| N1 – C1 | 113.9(5) |
| N1 – Y – Cl1 | 122.8(8) |

Symmetrieoperationen: I: x, y-1, z-1; II: -x, -y, 1-z; III: 1-x, -y, 1-z.

### 3.3.3 Topologische Betrachtung des Netzwerks von $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$

Zur Beschreibung der Topologie des Netzwerks wurden die Metallatome gemäß ihrem Verknüpfungsmuster formal miteinander verbunden. Rote Linien repräsentieren hierbei Cl-Doppelbrücken, blaue Linien die Verknüpfung der Metallatome über organische Linkermoleküle (Abb. **3-10**).

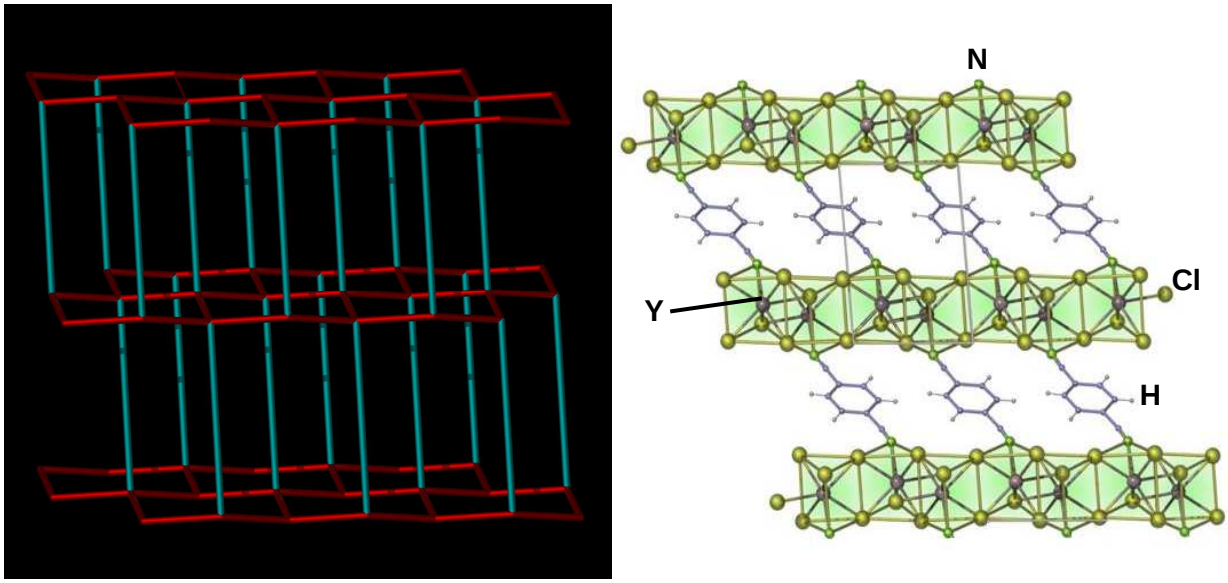



**Abb. 3-10**: Vergleich der Realstruktur von $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ (rechts) und der vereinfachten Verknüpfungstopologie (links). Chlor-Doppelbrücken sind als rote Linien dargestellt.

Eine vereinfachte topologische Betrachtung des Netzwerks, in der Cl-Doppelbrücken nur einfach berücksichtigt werden, zeigt, dass $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ aus zwei senkrecht zueinander stehenden zweidimensionalen Netzwerken besteht. Die Y-Cl-Schichten bilden ein dem Graphit analoges (6,3) Netz aus sesselförmigen Sechsringen. Senkrecht hierauf steht ein (6,3) Netz, welches auf Grund der Verknüpfung der Y-Cl-Schichten durch 1,4-Benzodinitrilmoleküle aufgebaut wird. Für die Topologie des Gesamtnetzwerks ergibt sich somit ein (6,4) Netz.

Um die Topologie des Netzwerks in seiner Gesamtheit zu beschreiben, ist es nötig, die vollständige Konnektivität der Metallzentren zu berücksichtigen. Hierzu werden alle $\mu_2$-verbrückenden Cl-Doppelbrücken berücksichtigt. Somit ergibt sich für die Y-Cl-Schicht ein zweidimensionales (6,6) Netz, auf dem senkrecht ein zweidimensionales (6,5) Netz steht. Für die komplette Beschreibung des Gesamt-

netzwerks lässt sich die Topologie als ein dreidimensionales (6,7) Netz beschreiben. Eine solche Topologie ist bislang aus der Literatur noch nicht bekannt.

### 3.3.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen im System $LnCl_3$/1,4-Benzodinitril (Ln = Y, Sm, Gd, Tb)

Die Dinitril-MOFs $^3_\infty[LnCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Sm, Tb, Gd und $^3_\infty[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ wurden mittels MIR-, FIR-, sowie Ramanspektroskopie untersucht. In allen erhaltenen Spektren konnten Banden gefunden werden, die nicht den Edukten zugeordnet werden konnten. So können in den FIR-Spektren die Banden im Bereich von 279 - 197 $cm^{-1}$ Ln-N-Streckschwingungen zugeordnet werden. (**Sm**: 275, 234, 207, **Gd**: 273, 229, 206, **Tb**: 279, 232, 207, **Y**: 275, 224, 191 $cm^{-1}$). Ein direkter Vergleich mit Ln-Nitril-Verbindungen ist auf Grund fehlender FIR-Spektren in der Literatur nicht möglich. Einzig das bereits in Abschnitt **2.2** beschriebene 1,3-Benzodinitril $^3_\infty[TbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2]$ lässt sich zum direkten Vergleich heranziehen. Auch hier werden Ln-N-Streckschwingungen im Bereich von 265 - 221 $cm^{-1}$ gefunden. In Tabelle **3-8** sind ausgewählte detektierte FIR-/MIR-Banden zusammengestellt und den jeweiligen Valenz- und Deformationsschwingungen zugeordnet.

**Tabelle 3-8:** Zuordnung ausgewählter Valenz- und Deformationsschwingungen.

| Valenz / Deformationsschwingung [v / δ] | **(8) Sm** | **(9) Gd** | **(10) Tb** | **(11) Y** |
|---|---|---|---|---|
| v (Ln-N) | 229-186 | 229-160 | 232-160 | 224-170 |
| v (Ln-Cl) | 542 | 542 | 566 | 550 |
| δ $(C\text{-}H)_{ar}$ | 651 | 658 | 706 | 665 |
| δ $(C\text{-}H)_{ar}$ | 805 | 813 | 845 | 831 |
| v $(C\text{-}C)_{ar}$ | 1633 | 1631 | 1634 | 1630 |
| v (C≡N) | 2260<br>2233 | 2261<br>2233 | 2258<br>2233 | 2261 |
| v (C-H) | 3072 | 3073 | 3082 | 3091 |

In den MIR-Spektren werden im Bereich von 570 - 480 $cm^{-1}$ Schwingungsbanden gefunden, die asymmetrischen Ln-Cl-Schwingungen zugeordnet werden können.[87]. (**Sm:** 542, **Gd:** 565, 542, **Tb:** 563, 530, **Y:** 566, 540 $cm^{-1}$). Im Vergleich zu unkoordiniertem 1,3-Benzodinitril sind die C≡N-Valenzschwingungen in den untersuchten Koordinationsnetzwerken im Bereich von 2233-2263 $cm^{-1}$ auf Grund der Koordination des 1,3-Benzodinitrils über das N-Atom der Nitrilfunktion - und der damit einhergehenden Schwächung der C≡N-Bindung - zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. (**Sm:** 2260, 2233, **Gd:** 2263, 2233, **Tb:** 2258, 2233, **Y:** 2261 $cm^{-1}$).

## 3.4 Zusammenfassung und Diskussion

Mit der Darstellung von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Sm, Gd und Tb (**8-10**) sowie $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**11**) konnten vier weitere Koordinationsnetzwerke im System Selten-Erd-Chlorid / 1,4-Benzodinitril synthetisiert und charakterisiert werden. Ein Vergleich der Strukturen mit den in Kapitel **2** vorgestellten Koordinationsnetzwerken, ausgehend von 1,3-Benzodinitrilen $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Eu, Tb (**1,2**), zeigt den Einfluss der Stellung der beiden funktionellen Nitrilgruppen im organischen Linker auf die Verknüpfungstopologie der Netzwerke.

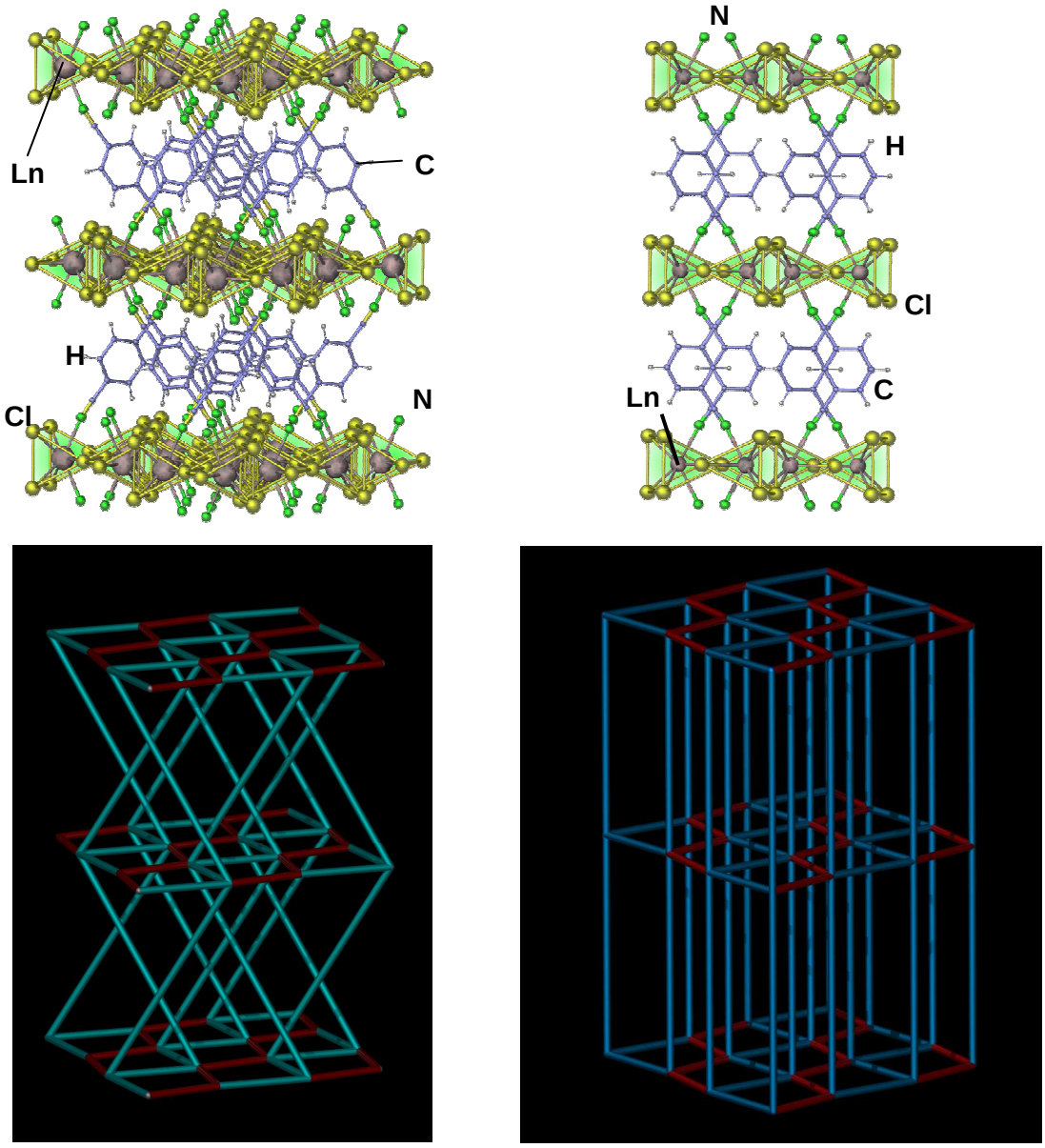



**Abb. 3-11**: Vergleich der Kristallstruktur von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$, Ln = Sm, Gd, Tb (links oben) und ihrer vereinfachten Verknüpfungstopologie (links unten) mit der Kristallstruktur von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$, Ln = Eu, Tb (rechts oben) und ihrer vereinfachten Verknüpfungstopologie (rechts). Chlor-Doppelbrücken sind als rote Linien dargestellt.

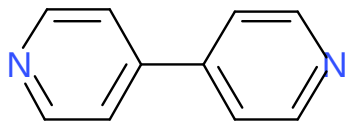
Sowohl 1,3-Benzodinitril als auch 1,4-Benzodinitril bauen die Struktur des Selten-Erd-Chlorids zu Selten-Erd-Chlor-Schichten ab. Als Koordinationspolyeder um die Selten-Erd-Zentralatome finden sich zweifach überkappte trigonale Prismen, die über Kanten und Ecken miteinander verknüpft sind. Diese Selten-Erd-Chlor-Schichten werden mittels der organischen Linker-Moleküle miteinander zu einem dreidimensionalen Raumnetz verknüpft. Durch die Stellung der Nitrilgruppen in 1,3-Benzodinitril und 1,4-Benzodinitril ergibt sich jedoch ein Unterschied im Aufbau des jeweiligen dreidimensionalen Netzes. In $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Eu, Tb entsteht eine „pseudolineare“ Verknüpfung der trigonalen Prismen über den organischen Linker, da die Verknüpfung der Ln-Cl-Schichten über die gleichseitigen Dreiecke der trigonalen Prismen durch die 120° Stellung der Nitrilfunktionen in 1,3-Benzodinitril kompensiert wird (Abb. **3-11** rechts). In $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Sm, Gd und Tb kann dies nicht realisiert werden. Es kommt zu einer Verschiebung der verknüpften Selten-Erd-Chlor-Schichten, da die Kombination aus trigonalen Ln-Cl-Prismen und der 180° Stellung der Nitrilfunktionen in 1,4-Benzodinitril eine lineare Verknüpfung nicht begünstigt (Abb. **3-11** links).

Neben dem Einfluss der Stellung der Nitrilfunktionen in den organischen Linkern ist auch die Größe des Selten-Erd-Zentalatoms für den Aufbau unterschiedlicher Koordinationsnetzwerke verantwortlich. Das im Ionenradius im Vergleich zu $Sm^{3+}$, $Gd^{3+}$ und $Tb^{3+}$ kleinere $Y^{3+}$ bildet bei der Umsetzung mit 1,4-Benzodinitril ein Koordinationsnetzwerk der Zusammensetzung $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$. Hierbei handelt es sich im Vergleich mit $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ um eine um ein Äquivalent 1,4-Benzodinitril ärmere Verbindung. Durch den kleineren Ionenradius von $Y^{3+}$ verringert sich die Koordinationszahl in $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2]$ im Vergleich mit (**8-10**) von acht auf sieben. Als Koordinationspolyeder um $Y^{3+}$ findet sich ein einfach überkapptes trigonales Prisma.

# 4. Umsetzung von Selten-Erd-Chloriden mit 4,4'-Bipyridin

## 4.1 Einleitung

Bei der Synthese neuer metallorganischer Netzwerke (**M**etal **O**rganic **F**rameworks = **MOF**s) wurde bislang häufig das Metall mit einem geeigneten organischen Linker in Lösungsmitteln umgesetzt. Hierbei kommt es nicht selten zu einer Co-Koordination oder dem Einbau des Lösungsmittels in die poröse Netzwerkstruktur.[99-104] Um die Struktur letztendlich für die Sorption anderer Gase und Moleküle zugänglich machen zu können, müssen Lösungsmittelmoleküle zuerst aus den bereits besetzten Hohlräumen entfernt werden.[105-107] Dies kann auf chemischem Weg durch Austausch der Lösungsmittelmoleküle durch andere Lösungsmittel, aber auch thermisch durch Ausheizen der Gerüststruktur erfolgen.[108-110] In letzterem Falle spielt jedoch die thermische Stabilität des Netzwerks eine entscheidende Rolle. So zeigen Dicarboxylat-MOFs häufig bereits bei Temperaturen um 250 °C Zersetzung unter Abgabe von $CO_2$.[111]




**Schema 4-1:** 4,4'-Bipyridin

Eine Alternative zum Aufbau poröser metallorganischer Materialien, in denen während der Synthese keine Lösungsmittelmoleküle eingebaut werden und deren thermische Stabilität drastisch zunimmt, bildet die Verwendung festkörperchemischer Syntheseverfahren in Verbindung mit organischen stickstoffhaltigen Linkern. Hierbei haben sich N-heterocyclische Amine als besonders geeignet erwiesen. So konnte beispielsweise durch Umsetzung von elementarem Terbium in einer Imidazolschmelze ein poröses metallorganisches Netzwerk aufgebaut werden, dessen thermische Stabilität mit über 640 °C die Stabilität der meisten Dicarboxylat-MOFs bei Weitem übertrifft.[34] Wie bereits Umsetzungen von Übergangsmetallchloriden mit dem „klassischen" MOF-Linker 4,4'-Bipyridin gezeigt haben, lassen sich unter Zuhilfenahme von Lösungsmitteln metallorganische Netzwerke aufbauen. Eine Übertragung der Synthesestrategie der solvensfreien Schmelzsynthese[112-118] auf die Umsetzung von Selten-Erd-Chloriden mit 4,4'-Bipyridin kann zu neuen lösungsmittelfreien, thermisch sehr stabilen MOFs führen (Gleichung (**4**)).

$$\mathbf{X\ LnCl_3 + Y\ 4,4'\text{-}Bipyridin} \xrightarrow{\Delta} {}^{3}_{\infty}[\mathbf{Ln_xCl_{3x}(4,4'\text{-}Bipyridin)_y}] \quad \mathbf{(4)}$$

Neben MOFs mit guten thermischen und sorptiven Eigenschaften sind auch MOFs mit Lumineszenzeigenschaften immer mehr in den Focus der Wissenschaft gerückt.[119-124]

## 4.2 Synthese und Charakterisierung der Gerüstverbindung $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5]^{\cdot}(Bipy)_4$

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 138,9055 | 140,116 | 140,90765 | 144,24 | [145] | 150,36 | 151,964 | 157,25 | 158,92534 | 162,50 | 164,93032 | 167,26 | 168,93421 | 173,04 | 174,967 |
| [Xe]5d¹6s² | [Xe]4f²6s² | [Xe]4f³6s² | [Xe]4f⁴6s² | [Xe]4f⁵6s² | [Xe]4f⁶6s² | [Xe]4f⁷6s² | [Xe]4f⁷5d¹6s² | [Xe]4f⁹6s² | [Xe]4f¹⁰6s² | [Xe]4f¹¹6s² | [Xe]4f¹²6s² | [Xe]4f¹³6s² | [Xe]4f¹⁴6s² | [Xe]4f¹⁴5d¹6s² |
| 57La | 58Ce | 59Pr | 60Nd | 61Pm | 62Sm | 63Eu | 64Gd | 65Tb | 66Dy | 67Ho | 68Er | 69Tm | 70Yb | 71Lu |
| 3 | 3,4 | 3,4 | 3 | 3 | 2,3 | 2,3 | 3 | 3,4 | 3 | 3 | 3 | 2,3 | 2,3 | 3 |
| 920 1.1 | 798 1.1 | 931 1.1 | 1010 1.1 | 1080 1.1 | 1072 1.1 | 822 1.0 | 1311 1.1 | 1360 1.1 | 1406 1.1 | 1470 1.1 | 1522 1.1 | 1545 1.1 | 824 1.1 | 1656 1.1 |
| 3454 5.6 | 3257 5.5 | 3212 5.4 | 3127 5.5 | 2730 5.6 | 1778 5.6 | 1597 5.7 | 3233 6.1 | 3041 5.9 | 2335 5.9 | 2720 6.0 | 2510 6.1 | 1727 6.2 | 1193 6.3 | 3315 5.4 |
| Lanthan | Cer | Praseodym | Neodym | Promethium | Samarium | Europium | Gadolinium | Terbium | Dysprosium | Holmium | Erbium | Thulium | Ytterbium | Lutetium |

### 4.2.1 Synthese von $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5]^{\cdot}(Bipy)_4$

$LaCl_3$ (0,25 mmol = 62 mg) und 4,4'-Bipyridin ($C_{10}H_8N_2$ = 4,4'-Bipy = 1,25 mmol = 195 mg) wurden unter Argonschutzatmosphäre in einem Handschuhkasten mit einem Achatmörser innig miteinander vermengt und in eine vorgefertigte Duran®-Glasampulle mit Quickfit überführt. Diese wurde an der kombinierten Vakuum-Schutzgas-Anlage dreimal evakuiert, mit getrocknetem Argonschutzgas geflutet und abschließend bei $10^{-3}$ mbar evakuiert. Mit Hilfe eines Sauerstoffgebläsebrenners wurde die Ampulle geschlossen und das geschlossene Ende bei kälterer Flamme 30 Sekunden getempert, um Spannungen im Glas zu vertreiben. Die Reaktionsampulle wurde nach Erkalten in einen senkrechten Röhrenofen überführt und folgendem Temperaturprogramm unterzogen:

**Tab. 4-1:** Temperaturprogramm der Synthese von $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$ (**12**).

| Zieltemperatur | Aufheiz-/Abkühlrampe |
|---|---|
| 90 ℃ | 10 ℃ / h |
| 120 ℃ | 1 ℃ / h |
| 120 ℃ | 48 h halten |
| 95 ℃ | 0,1 ℃ / h |
| 25 ℃ | 5 ℃ / h |

Beginnend bei Raumtemperatur wurden die Zieltemperaturen aus Tabelle **4-1** mit den nebenstehenden Aufheiz-/Abkühlrampen angesteuert, bis schließlich wieder

Raumtemperatur erreicht wurde. Hierbei wurde der Schmelzbereich des 4,4'-Bipyridins von 109-112 °C langsam überschritten, was ein kongruentes Aufschmelzen des 4,4'-Bipyridins zur Folge hatte. Durch die Haltezeit von zwei Tagen bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C wurde dem System genügend Energie zugeführt, um die Produktbildung in der Ligandschmelze und eine Durchmischung der Komponenten zu gewährleisten. Durch die langsame Abkühlrate von 0,1 °C / h über den Schmelzbereich des 4,4'-Bipyridins hinaus wurde die Abscheidung eines einkristallinen Produktes begünstigt, da Baufehler in Kristallen weniger wahrscheinlich werden und die Zahl der Kristallisationskeime möglicht gering gehalten wird. $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$ (**12**) fällt in farblosen, rautenförmigen, stark reflektierenden Kristallen neben einem leicht grauen Pulver an, welches teilweise von nicht aufgebrauchter, erstarrter, farbloser Ligandschmelze umschlossen ist.

Zu röntgenographischen Untersuchungen wurde die Ampulle unter Argonschutzgasatmosphäre in einem Handschuhkasten geöffnet und geeignete Einkristalle unter einem Lichtmikroskop ausgewählt. Zur Aufreinigung wurde das Edukt/Produkt-Gemenge in eine Sublimationsampulle überführt und bei 120 °C so in einen waagerechten Röhrenofen gegeben, dass ein Ende der Sublimationskammern aus dem Ofen herausragte. Aufgrund des in den Sublimationsampullen entstandenen Temperaturgradienten konnte nach 48 h das überschüssige, absublimierte 4,4'-Bipyridin in der Sublimationskammer der Ampullen mit Hilfe eines Sauerstoffgebläsebrenners abgeschmolzen werden. Über die Auswaage des absublimierten Liganden wurde auf die Ausbeute der Reaktion zurückgeschlossen. Für die Umsetzung von $LaCl_3$ mit 4,4'-Bipyridin ergab sich eine Auswaage von 23 mg absublimierten 4,4'-Bipyridins, was einer Ausbeute von 63 % entspricht.

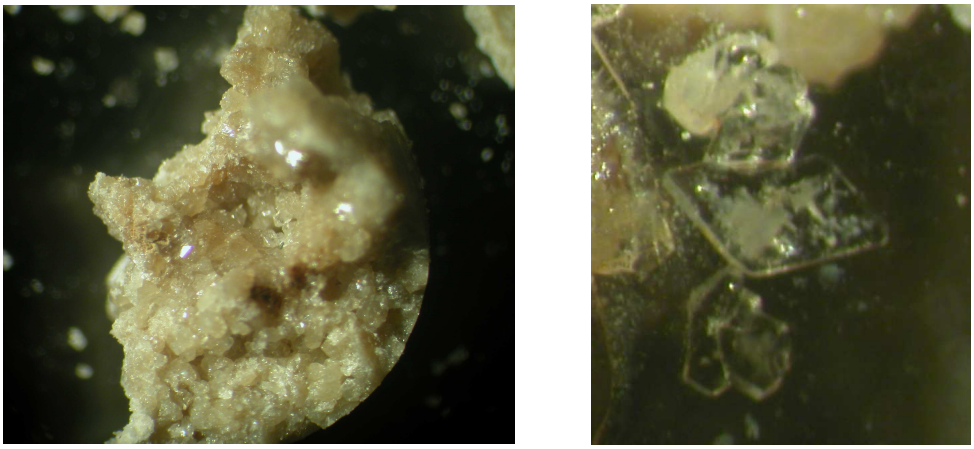


**Abb. 4-1:** links: Einkristalle und Bulkprodukt von $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$ (**12**), rechts: Einkristalle von $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$.

**$^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$** (**12**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\overline{1}$ mit den Gitterkonstanten $a$ = 1344,7 (3) pm, $b$ = 1371,5(3) pm, $c$ = 1430,1(3) pm sowie den triklinen Winkeln $\alpha$ = 79,48(3)°, $\beta$ = 63,90(3)° und $\gamma$ = 65,68(3)°.

**Mikroanalyse:** $La_2Cl_6C_{90}H_{72}N_{18}$, M = 1896,22 gmol$^{-1}$, berechnet: C = 57,01%; N = 13,30%; H = 3,83%. Gemessen: C = 56,74%; N = 12,98%; H = 3,95%.

**MIR (KBr):** (3129 s, 1591 m, 1532 w, 1489 w, 1403 s, 1231 w, 1066 w, 1011 w, 868 w, 822 msh, 801 s, 733 w, 614 m, 571 w, 474 w) cm$^{-1}$.

**FIR (PE):** (570 m, 474 m, 236 w, 214 m, 179 m, 160 w, 143 w) cm$^{-1}$.

### 4.2.2 Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur von $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$

Zur Bestimmung der Kristallstruktur von $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$ (**12**) wurden zwei Kristalle unter Schutzgasbedingungen in einem Handschuhkasten mit Hilfe eines Lichtmikroskops ausgewählt und ihre Qualität auf einer Buerger- Präzessions-kamera überprüft. Ein Kristall der Abmessungen 0,19 x 0,15 x 0,13 mm entsprechender Güte wurde für die Einkristallstrukturanalyse ausgewählt und die Datensammlung auf einem *IPDS-II*-Diffraktometer bei 173 K durchgeführt. Das Strukturmodell wurde mittels Direkter Methoden unter Zuhilfenahme des Strukturlösungsprogramms ShelXS erhalten[54], und sämtliche Nicht-Wasserstoff-Atome wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop mit Hilfe des Strukturverfeinerungsprogramms ShelXL verfeinert.[55] Alle Wasserstoffatome wurden in geometrisch vorgegebenen Positionen so verfeinert, dass ihre thermischen Auslenkungsparameter dem 1,2-Fachen der jeweiligen Kohlenstoffatome entsprachen.

Strukturlösung und Verfeinerung ergaben, dass $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$ im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\overline{1}$mit den Gitterparametern $a$ = 1344,7(3) pm, $b$ = 1371,5(3) pm, $c$ = 1430,1(3) pm, $\alpha$ = 79,48(3)°, $\beta$ = 63,90(3)° sowie $\gamma$ = 65,68(3)° kristallisiert. Die Kongruenz von Auslöschungsbedingungen, Raumgruppenwahl und Strukturverfeinerung wurde mit Hilfe von PLATON[65] überprüft und eine numerische Absorptionskorrektur mit XRed32[60] anhand der ausgemessenen Kristallgestalt von acht Flächen durchgeführt. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung können Tabelle **4-2** entnommen werden.

**Tabelle 4-2:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_5](4,4'\text{-Bipy})_4$ (**12**).

| **Summenformel** | $C_{90}H_{24}Cl_6N_{18}La_2$ | | |
|---|---|---|---|
| Molmasse / $g \cdot Mol^{-1}$ | 1896,18 | | |
| Kristallsystem | triklin | | |
| Raumgruppe | $P\overline{1}$ | | |
| Gitterkonstanten (*a, b, c*) / pm | a = 1344,7(3) | b = 1371,5(3) | c = 1430,1(3) |
| Winkel / ° | $\alpha$ = 79,48(3) | $\beta$ = 63,90(3) | $\gamma$ = 65,68(3) |
| Zellvolumen / $10^6$ $pm^3$ | 2158,3(7) | | |
| Z | 2 | | |
| Messtemperatur / K | 173(2) | | |
| Verwendete Röntgenstrahlung | Mo $K_\alpha$, $\lambda$ = 71,073 pm | | |
| Messgerät | STOE IPDS II | | |
| Dichte (berechnet) / $g \cdot cm^{-3}$ | 1,459 | | |
| Absorptionskoeffizient (μ) / $cm^{-1}$ | 12,19 | | |
| Messbereich / ° | $3,18 \leq 2\theta \leq 54,7$ | | |
| Indexbereich | $-17 \leq h \leq 17$ | $-17 \leq k \leq 17$ | $-18 \leq l \leq 18$ |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 9558 | | |
| Zahl der unabhängigen Reflexe; R(int) | 5743; 0,1039 | | |
| Zahl der verfeinerten Parameter | 603 | | |
| Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$; für alle Reflexe | $R_1$ = 0,043; | $wR_2$ = 0,071 | |
| Gütefaktoren für alle unabhängigen Reflexe; für alle Reflexe | $R_1$ = 0,095; | $wR_2$ = 0,085 | |
| Max./ min. Restelektronendichte / ($e/10^6$ pm) | 0,9/ -2,3 | | |

$R_1 = \Sigma[\,|F_0| - |F_c|\,] / \Sigma[\,|F_0|\,]$ mit $F_0$ = Anzahl der beobachteten Strukturfaktoren, $F_C$ = Anzahl der berechneten Strukturfaktoren; $wR_2 = [\Sigma\, w\, F_o^2 - F_c^2]^2 / \Sigma\, w\, [F_0^4]^{1/2}$ mit $F_0$ = Anzahl der beobachteten Strukturfaktoren, $F_C$ = Anzahl der berechneten Strukturfaktoren.

Bei der Struktur von $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(4,4'\text{-bipy})_5]\cdot(4,4'\text{-bipy})_4$ handelt es sich um ein dreidimensionales Netzwerk. Als Koordinationspolyeder um das Selten-Erd-Zentralatom findet sich ein zweifach überkapptes trigonales Prisma, bestehend aus vier Cl-Atomen, zwei N-Atomen an der Basis des Prismas sowie zwei weiteren N-Atomen, welche die Rechteckflächen des trigonalen Prismas zweifach überkappen. Hieraus ergibt sich die Koordinationszahl von acht für Lanthan. (Abb. **4-2**)

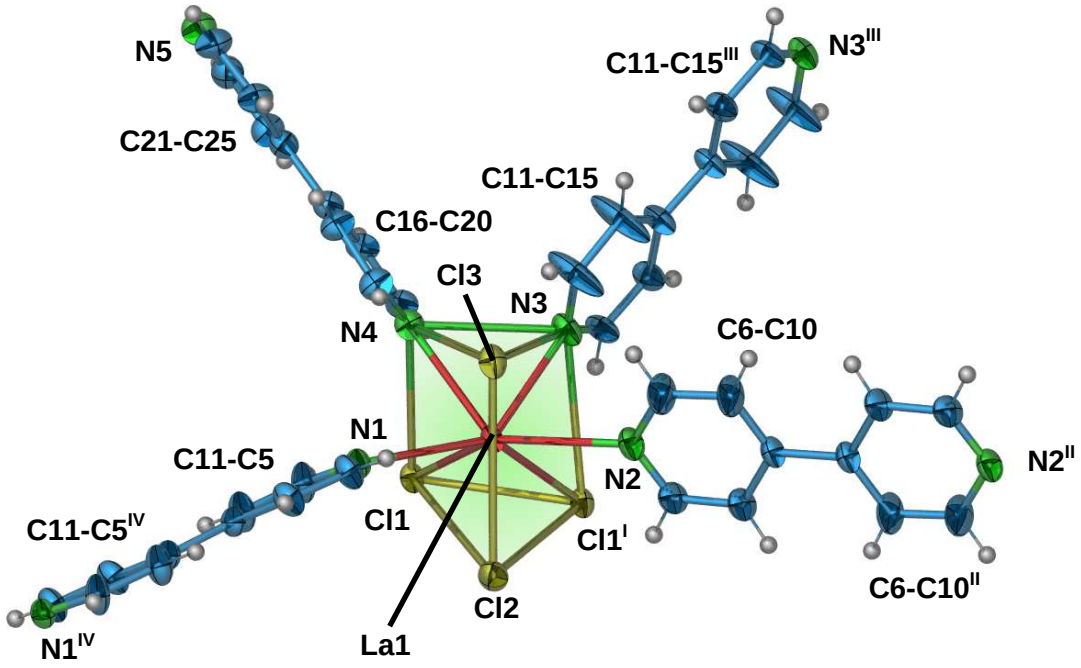



**Abb. 4-2:** Koordinationspolyeder um La in $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(4,4'\text{-bipy})_5]\cdot(4,4'\text{-bipy})_4$, ergänzt um vollständige 4,4'-Bipyridinmoleküle. Darstellung der Schwingungsellipsoide entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %.
Symmetrieoperationen: I: 1-x, 2-y, 1-z, II: 2-x, 1-y, 1-z, III: 2-x, 2-y, 1-z, IV: -x, 2-y, 2-z.

Jeweils drei an Lanthan koordinierende Bipyridinmoleküle verknüpfen $\mu\text{-}\eta^1{:}\eta^1$ an ein weiteres Metallzentrum, wohingegen das vierte Bipyridinmolekül nicht weiter verbrückt, sondern endständig gebunden ist. Hierdurch kommt es in der Struktur zur Ausbildung von sechsgliedrigen Ringen, welche eine graphitartige, zweidimensionale Schicht bilden. In diesen honigwabenartigen Sechsringen sind jeweils vier Bipyridinmoleküle eingelagert (Abb. **4-3**).

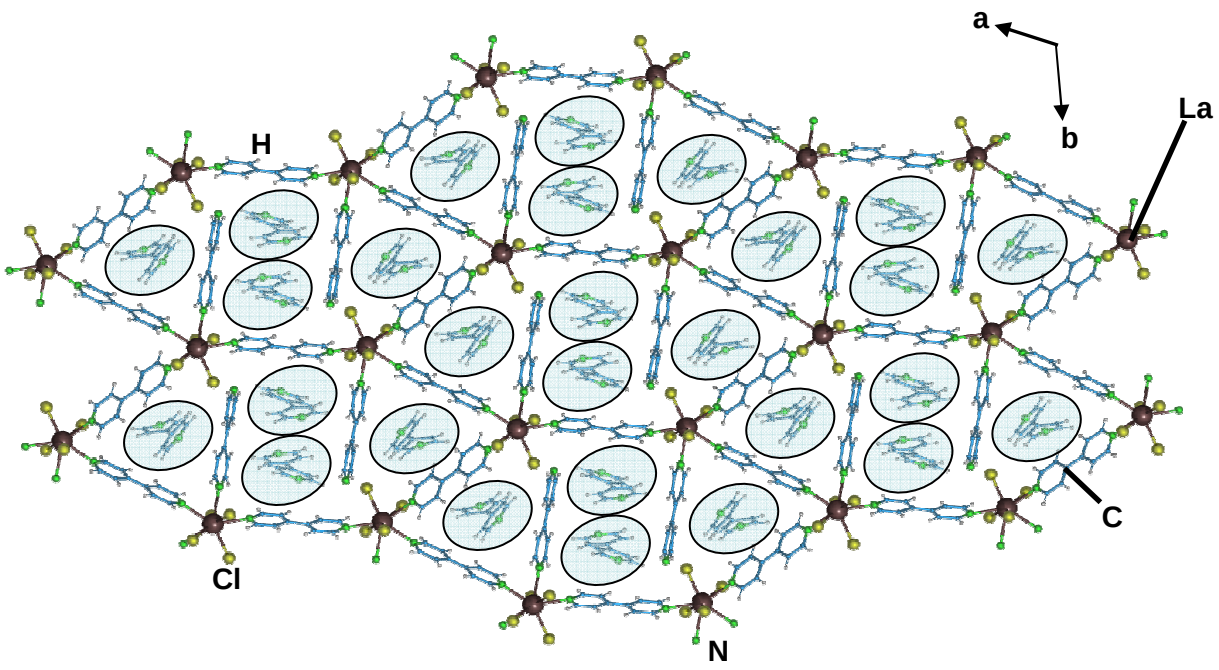



**Abb. 4-3:** Schichtartiger Ausschnitt aus der Struktur von $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(4,4'\text{-bipy})_5]\cdot(4,4'\text{-bipy})_4$ mit Blick entlang [001]. Die Verknüpfung der La-Atome über Bipyridinmoleküle führt zu honigwabenartigen Sechsringen, in denen vier Bipyridinmoleküle eingelagert sind (blaue Ellipsen).

Aufgrund der freien Rotationsmöglichkeit der Pyridinringe in 4,4'-Bipyridin sind zwei der eingelagerten Bipyridinmoleküle fehlgeordnet bezüglich eines ihrer aromatischen Ringe.

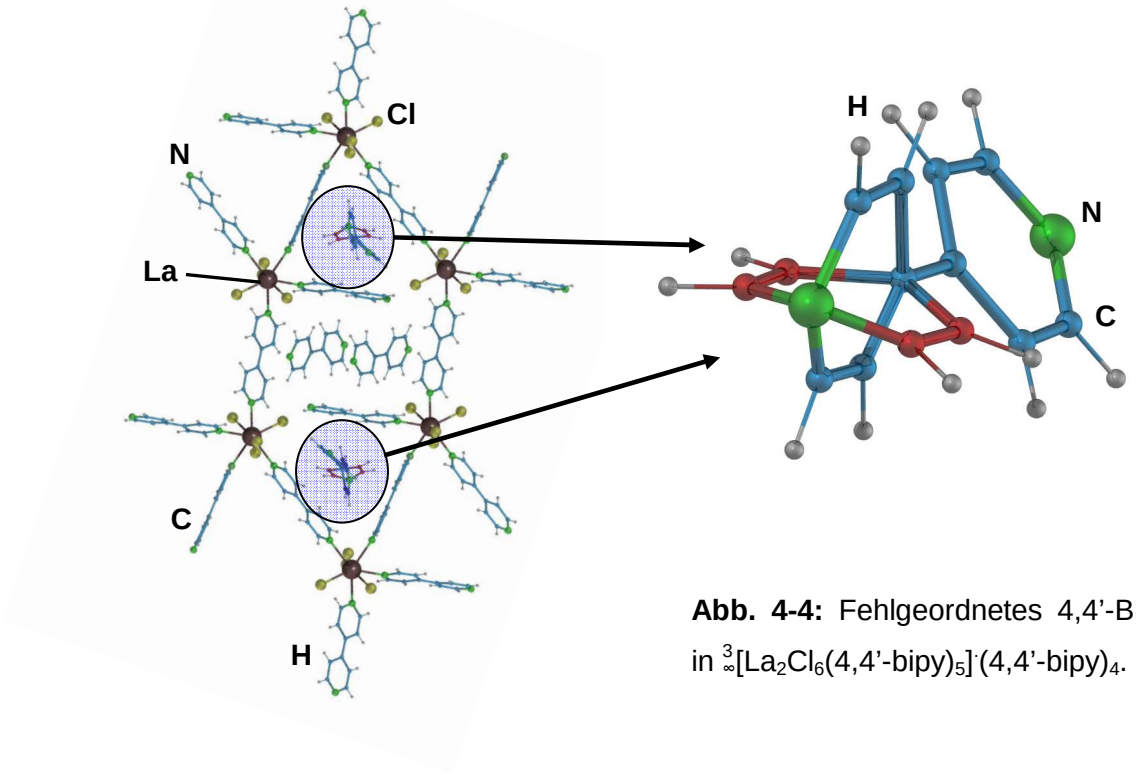



**Abb. 4-4:** Fehlgeordnetes 4,4'-Bipyridin in $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(4,4'\text{-bipy})_5]\cdot(4,4'\text{-bipy})_4$.

Die bipyridinreichen Schichten sind über Cl-Doppelbrücken miteinander verknüpft, so dass ein dreidimensionales Netzwerk entsteht. (Abb. **4-5**)

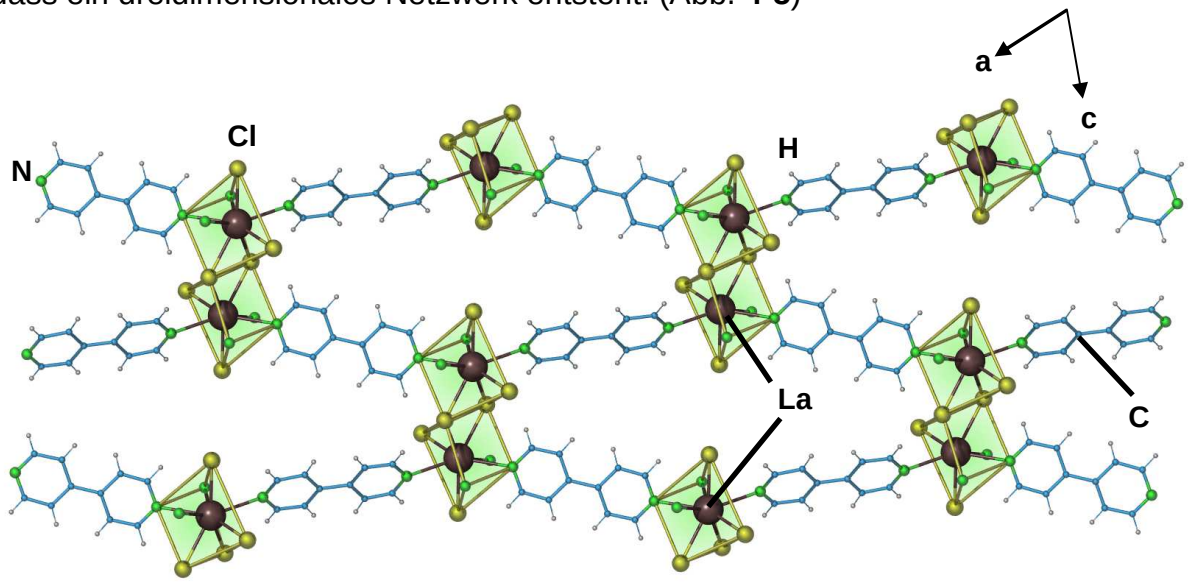



**Abb. 4-5:** Verknüpfung der bipyridinreichen Schichten über Cl-Doppelbrücken. Eingelagerte Bipyridinmoleküe sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Koordinationspolyeder um $La^{3+}$ sind grün eingefärbt. Blickrichtung entlang [010].

Die La-N-Abstände in $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(4,4'\text{-bipy})_5]\cdot(4,4'\text{-bipy})_4$ sind mit 274,9(4) – 281,8(4) pm um 20 pm länger als beispielsweise die Ln-N-Abstände in vergleichbaren Ln-Bipyridin-Netzwerken wie $^{2}_{\infty}[Sm_2Cl_6(bipy)_3]\cdot 2bipy$[124], in denen Sm-N-Abstände von 258-263 pm gefunden werden. Dies kann aber durch den größeren Ionenradius des $La^{3+}$-Ions[40] erklärt werden. Sehr gut stimmen die La-N-Abstände in $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(4,4'\text{-bipy})_5]\cdot(4,4'\text{-bipy})_4$ mit Abständen in dem ebenfalls bipyridinhaltigen Carboxylat $[La(H_2O)(4,4'\text{-Bipy})(CCl_2HCOO)_3]$ (La-N: 279,2 pm) überein.[125]

Auch ein Vergleich der La-Cl-Abstände der endständig koordinierenden Cl-Atome von 276,0(2) - 280,6(2) pm und der Abstände der $\mu_2$-verknüpfenden Cl-Atome in den Cl-Doppelbrücken von 288,7(2) – 296,4(2) pm zeigten gute Übereinstimmungen mit La-Cl-Abständen in $[LaCl_3(C_7H_8O_2)_2]$ ($C_7H_8O_2$ = 2,6-dimethyl-4-pyron) von 284,5 – 301,8 pm.[126]

Wie aus den Bindungswinkeln in Tabelle **4-3** zu erkennen ist, ist das Koordinationspolyeder um $La^{3+}$ leicht verzerrt, so dass die zweifache Überkappung des Prismas durch N-Atome des Bipyridinliganden mit 135,7(2)° um 15° vom idealen Winkel von 120° abweicht. Tabelle **4-3** enthält eine Auswahl interatomarer Abstände und Winkel in $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(4,4'\text{-bipy})_5]\cdot(4,4'\text{-bipy})_4$.

**Tab. 4-3:** Ausgewählte Abstände und Winkel zwischen Atomen in $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(4,4'\text{-bipy})_5]\cdot(4,4'\text{-bipy})_4$ (**12**). (Standardabweichungen in Klammern)

| Atom1 – Atom2 | Abstand / pm | Atom1 – Atom2 - Atom3 | Winkel / ° |
|---|---|---|---|
| La1 – N1 | 279,4(4) | N1 – La1 – N2 | 135,70(13) |
| La1 – N2 | 281,8(4) | N3 – La1 – N4 | 66,63(13) |
| La1 – N3 | 274,9(4) | Cl1 – La1 – Cl1$^{I}$ | 68,05(5) |
| La1 – N4 | 276,4(4) | Cl2 – La1 – Cl3 | 102,49(5) |
| La1 – Cl1 | 288,7(2) | Cl1 – La1 – N3 | 98,00(10) |
| La1 – Cl1$^{I}$ | 296,4(2) | | |
| La1 – Cl2 | 276,0(2) | | |
| La1 – Cl3 | 280,6(2) | | |

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

### 4.2.3 Topologische Betrachtung des Netzwerks $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(4,4'\text{-bipy})_5]\cdot(4,4'\text{-bipy})_4$

Um die Topologie der Struktur von $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(4,4'\text{-bipy})_5]\cdot(4,4'\text{-bipy})_4$ besser beschreiben zu können, wurden die Metallatome in Abbildung **4-6** formal, gemäß ihrem Verknüpfungsmuster, miteinander verbunden. Rote Linien repräsentieren hierbei Cl-Doppelbrücken, blaue Linien die Verknüpfung der Metallatome über organische Linkermoleküle. Aus dieser vereinfachten Betrachtung des Netzwerks lässt sich erkennen, dass die Struktur von $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(4,4'\text{-bipy})_5]\cdot(4,4'\text{-bipy})_4$ aus zwei zweidimensionalen (6,3) Netzen, d.h. einer Struktur, die aus Sechsringen besteht und in der jedes La-Atom die Konnektivität 3 aufweist, aufgebaut ist, welche senkrecht aufeinander stehen. Hierdurch ergibt sich eine (6,4) Topologie für das Gesamtnetzwerk. Vergleichbare Topologien werden ebenfalls in MOFs wie $Co(Im)_2$ ($Im^{-}$ = $N_2C_3H_3$, Imidazolat)[127] oder auch $[Eu(pdc)_{1,5}(dmf)]\cdot dmf\cdot(H_2O)_{0.5}$ ($pdc^{2-}$ = pyridin-3,5-dicarboxylat, dmf = dimethylformamid)[128] gefunden.

Wird mitberücksichtigt, dass jeweils zwei Cl-Atome eine Doppelbrücke zum nächsten La-Atom bilden, ergibt sich für das die Schichten verknüpfende zweidimensionale Netzwerk eine (6,4) Topologie. Eine Betrachtung der Gesamtstruktur unter Berücksichtigung der Cl-Doppelbrücken führt somit zu einer (6,5) Topologie (kleinster Umlauf: 6, Konnektivität: 5).

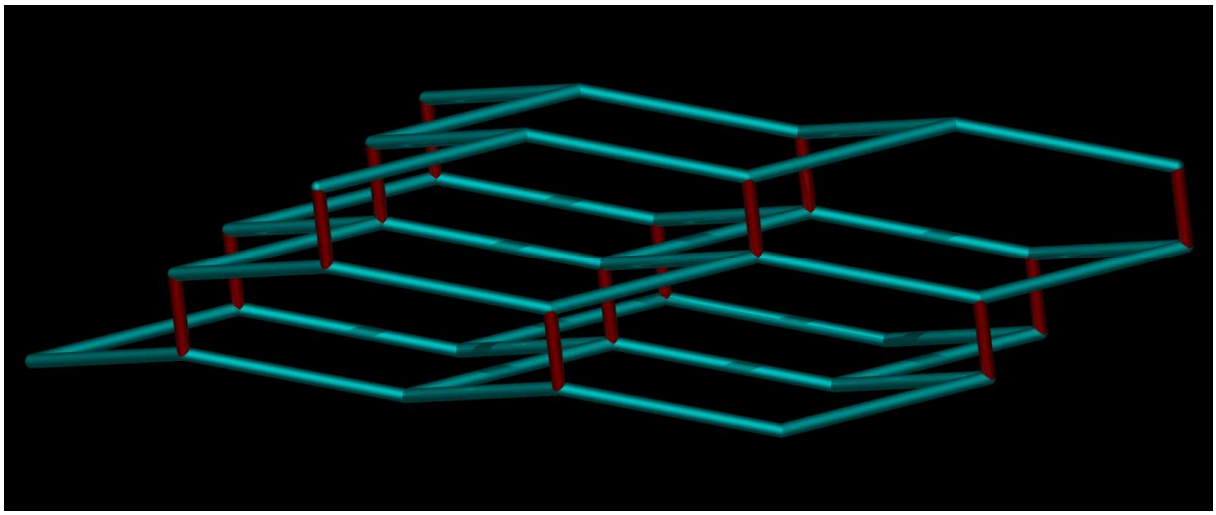


**Abb. 4-6**: Verknüpfungstopologie von $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(4,4'\text{-bipy})_5]\cdot(4,4'\text{-bipy})_4$ (**12**). Chlor-Doppelbrücken sind als rote Linien dargestellt. Für die Gesamtstruktur ergibt sich eine (6,5) Topologie.

### 4.2.4 Thermische Untersuchungen an $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$

Für die thermische Analyse wurde das Bulkprodukt von $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$ (**12**) mittels einer simultanen DTA/TG - Analyse (TG-DTA92 Setaram) untersucht. Hierzu wurden 17,5 mg $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$ in einem Korundtiegel von 25 °C bis 700 °C in einem konstanten Heliumstrom von 50 ml / min mit einer Heizrate von 10 °C / min erhitzt. Abb. **4-7** zeigt das aufgenommene Thermogramm.

Im Thermofluss von $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$ werden fünf endotherme Signale gefunden. Bei einer Probe von 100% Stoffumsatz sollte der Massenverlust von neun Äquivalenten 4,4'-Bipyridin 74% betragen. In dieser Bulkanalyse findet sich jedoch ein Massenverlust von lediglich 47%. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass das Netzwerk wiederum zu $LaCl_3$ abgebaut wird, kann somit auf 37% nicht umgesetztes $LaCl_3$ geschlossen werden. Jedes der im Thermofluss gefundenen Signale korrespondiert mit einem Massenverlusst. Zwischen 150 – 230 °C zeigt die Verbindung eine Massenabnahme von 20%. Da der Stoffumsatz der Reaktion nur bei 63% lag, entspricht dies genau vier Äquivalenten 4,4'-Bipyridin (berechnet: 20,4%). Die in der Struktur eingelagerten Bipyridinmoleküle sind schwächer gebunden als an Lanthan koordinierende Moleküle und können somit zuerst aus der Struktur entfernt werden. Mit ihrer Abgabe ist folglich zuerst zu rechnen. Ein Abbau der Gerüststruktur des Netzwerks erfolgt ab 330 °C. Hierbei werden die an Lanthan

koordinierenden Bipyridinmoleküle in zwei Schritten nacheinander abgegeben. Die gefundenen Massenverluste von 15%, welchen die Abgabe von drei Äquivalenten 4,4'-Bipyridin bei 330 ℃ entspricht (berechnet: 15 ,3%), bzw. 10%, welchen die Abgabe von zwei Äquivalenten 4,4'-Bipyridin bei 370 ℃ entspricht (berechnet: 10,2%), bestätigen dies. Ab einer Temperatur von über 430 ℃ ist das gesamte Netzwerk bis hin zu $LaCl_3$ abgebaut.

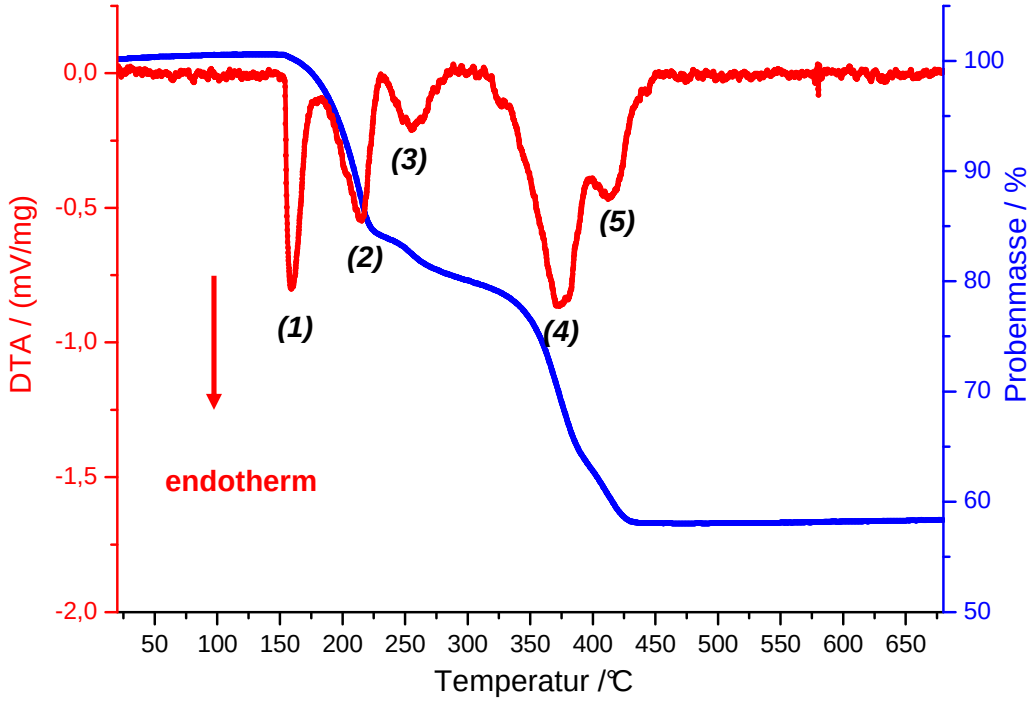



**Abb. 4-7:** Die simultane DTA/TG von $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$ zeigt eine fünfstufige Abgabe von 4,4'-Bipyridin aus dem Netzwerk. Die Signale (*1*) – (*3*) können der Abgabe der eingelagerten Bipyridinmoleküle, die Signale (*4*) und (*5*) dem Abbau des Netzwerks zugeordnet werden.

**Tab. 4-4:** Zuordnung der thermischen Signale der DTA/TG Messung von $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$ (**12**).

| Signal | Temperatur / ℃ | Massenabnahme / % | Äquivalent e 4,4'-Bipyridin |
|---|---|---|---|
| 1 | 155 | 5 | 1 |
| 2 | 180 | 10 | 2 |
| 3 | 230 | 5 | 1 |
| 4 | 330 | 15 | 3 |
| 5 | 370 | 9 | 2 |

Die DTA/TG-Analyse lässt vermuten, dass im Bereich von 240 - 330 °C eine bipyridinärmere Struktur vorliegt. Hierbei könnte es sich um eine aktivierte, also von eingelagerten Bipyridinmolekülen befreite Struktur handeln. Eine weitere Charakterisierung dieser aktivierten Phase steht jedoch noch aus.
Für den Auf/Abbau des Netzwerks können somit folgende Teilgleichungen postuliert werden:

$$\mathbf{2\ LaCl_3 + 9\ (4,4'\text{-Bipyridin}) \xrightarrow{120\ °C} {}^{3}_{\infty}[La_2Cl_6\,(4,4'\text{-Bipyridin})_5] \cdot 4\ (4,4'\text{-Bipyridin})} \quad (5)$$

$$\mathbf{{}^{3}_{\infty}[La_2Cl_6\,(4,4'\text{-Bipyridin})_5]\cdot(4,4'\text{-Bipyridin})_4 \xrightarrow{230\ °C} \text{“}{}^{3}_{\infty}[La_2Cl_6\,(4,4'\text{-Bipyridin})_5]\text{”} + 4\ (4,4'\text{-Bipyridin})} \quad (6)$$

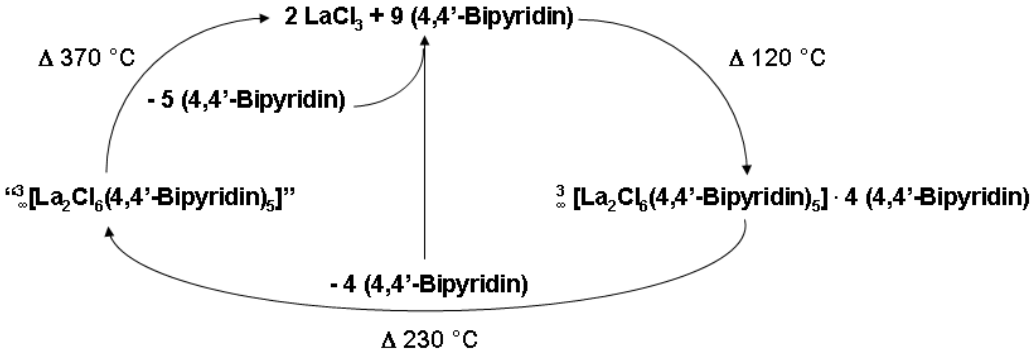
$$\mathbf{\text{“}{}^{3}_{\infty}[La_2Cl_6\,(4,4'\text{-Bipyridin})_5]\text{”} \xrightarrow{370\ °C} 2\ LaCl_3 + 5\ (4,4'\text{-Bipyridin})} \quad (7)$$

Wie bereits aus der thermischen Analyse erkennbar, wird das Netzwerk unter Abgabe ganzer Bipyridinmoleküle bis hin zu $LaCl_3$ abgebaut. Im nächsten Abschnitt soll untersucht werden, ob ein reversibler Auf- und Abbau des Netzwerks möglich ist.

### 4.2.4 Reversible Aufnahme größerer Ligandmengen 4,4'-Bipyridin von $LnCl_3$ am Beispiel von ${}^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$

Im folgenden Abschnitt soll das Augenmerk auf die thermische Stabilität von ${}^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$ gerichtet werden. Die in Abschnitt **4.2.3** gezeigte DTA/TG-Analyse ließ erkennen, dass das MOF ab 155 °C eingebautes 4,4'-Bipyridin in drei Stufen abgibt. Das Entfernen der eingelagerten Liganden ist somit prinzipiell durch Verdampfen möglich. Die Aufklärung der hieraus entstandenen aktivierten Hochtemperaturphase ist aufgrund ihres röntgenamorphen Auftretens nicht möglich. Zwischen 330 °C und 425 °C erfolgt die Freisetzung der die La-Zentren verknüpfenden 4,4'-Bipyridin Liganden, die in zwei Stufen unter der Bildung zweier Äquivalente $LaCl_3$ abgegeben werden. Da in der DTA/TG eine Abgabe unzersetzter 4,4'-Bipyridinmoleküle zu beobachten ist, sollte es möglich sein, das gebildete Netzwerk ${}^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$ reversibel auf- und abzubauen. Die Abgabe-

temperatur der Bipyridinmoleküle liegt deutlich oberhalb des Zersetzungspunkts des freien Liganden. Wenn eine Umsetzung der freigesetzten Ligandmoleküle in situ möglich wäre, könnte das MOF als 4,4'-Bipyridin Lieferant bei Temperaturen oberhalb des Zersetzungspunkts von 4,4'-Bipyridin (230°C) dienen. Diese Precorsor-funktion des MOFs könnte den Zugang zu thermisch sehr stabilen Hochtem-peraturphasen anderer Metall-4,4'-Bipyridin-Systeme ermöglichen, welche sonst durch die Zersetzung des organischen Moleküls nicht zugänglich wären. Des Weiteren ließe sich ein, nach Aktivierung, mit Gastmolekülen beladenes „$^{3}_{\infty}[La_2Cl_6$ (4,4'-Bipyridin)$_5$]" durch Heizen in seine Grundbausteine zerlegen und reversibel aufbauen, was einer Aufreinigung des MOFs ohne den Einsatz weiterer Reaktanden entspricht.




**Schema 4-2:** Reversibler Auf/Abbau des La-MOFs $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$ (**12**). Die Abbauprodukte können wiederum zum Aufbau des MOFs genutzt werden.

Zur Überprüfung einer Reversibilität des Auf/Abbaus von $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$ wurde ein Reaktionszyklus mit folgenden Schritten durchgeführt (Schema **4-2**): Gemäß Reaktionsgleichung (5) (Abschnitt **4.2.4**) wurde zunächst $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5]$ $(Bipy)_4$ aus den Edukten $LaCl_3$ und 4,4'-Bipyridin bei 120 °C dargestellt. Eine Pr obe des Produktes wurde röntgenpulverdiffraktometrisch untersucht. Das erhaltene Pulverdiffraktogramm zeigt das La-MOF als Hauptphase neben nicht reagiertem $LaCl_3$. Das Produkt wurde in eine Zweikammerampulle überführt und diese so in einem waagerechten Röhrenofen für 24 h bei 370 °C g eheizt, dass ein Ende der Ampulle aus dem Röhrenofen herausragte. Die nach Reaktionsgleichungen (6) und (7) abgegebenen 4,4'-Bipyridinmoleküle sublimieren hierdurch in die Sublimations-kammer der Ampulle. Das zu $LaCl_3$ abgebaute Produkt wurde wiederum mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Das erhaltene Pulverdiffraktogramm zeigt

ausschließlich $LaCl_3$. Das erhaltene $LaCl_3$ wurde anschließend mit dem zurückgewonnenen 4,4'-Bipyridin wiederum zu $^3_\infty[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$ umgesetzt. Dieser Reaktionszyklus wurde mehrmals wiederholt. Abbildung **4-8** zeigt die von den Reaktionszyklen erhaltenen Pulverdiffraktogramme.

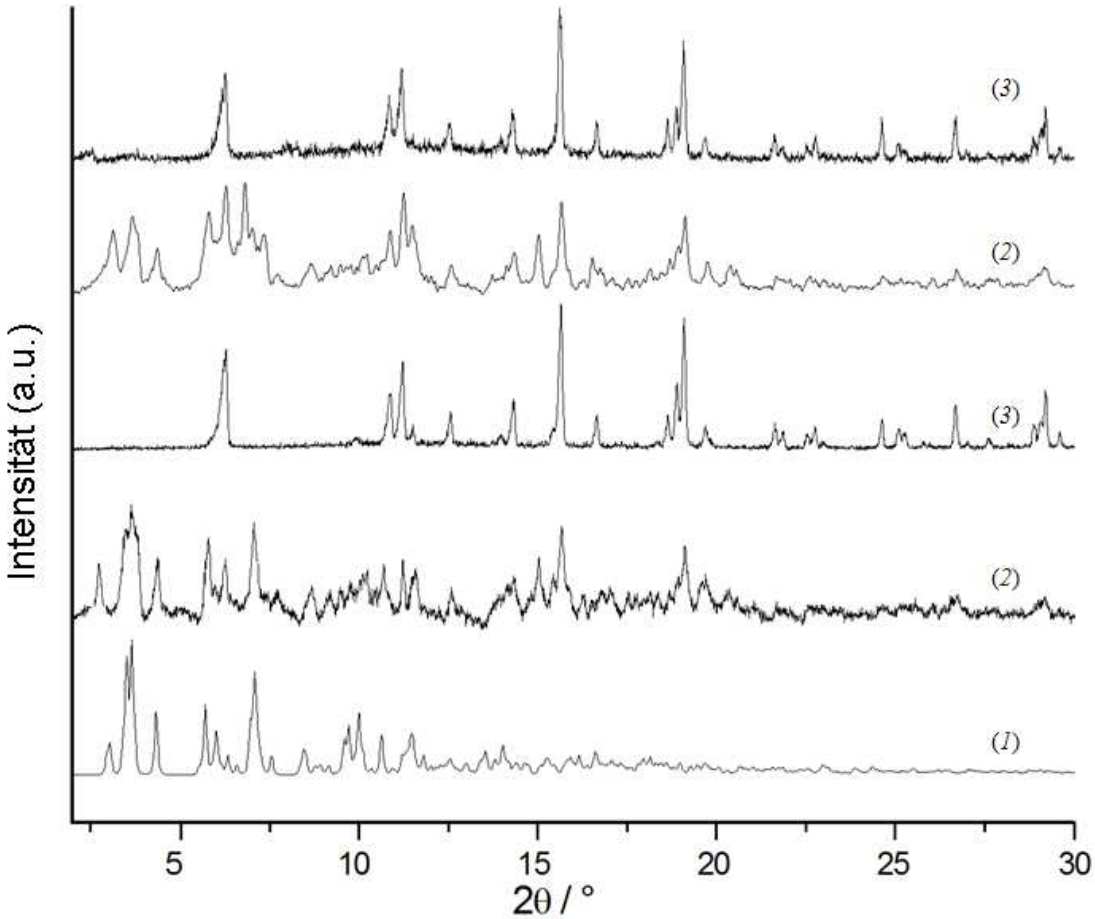
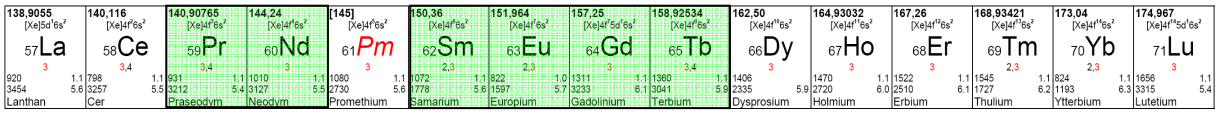



**Abb 4-8:** (*1*) Simuliertes Pulverdiagramm von $^3_\infty[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$. *(2)* Bildung des La-MOFs nach Umsetzung der Edukte. *(3)* Pulverdiffraktogramm zeigt ausschließlich $LaCl_3$ nach Abbau des Netzwerks bei 370°C. Erneute Bildung der Produkte von *(2)* und *(3)* nach durchgeführtem Reaktionszyklus.

Wie die Pulverdiffraktogramme in Abbildung **4-8** zeigen, ist es möglich $^3_\infty[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$ unter Abgabe unzersetzter Bipyridinmoleküle bis hin zu $LaCl_3$ abzubauen und aus den erhaltenen Edukten wieder reversibel aufzubauen. Da die Reaktionszeiten zum Aufbau des MOFs verkürzt wurden, enthalten die Pulver-diffraktogramme der gebildeten MOFs noch Rückstände von nicht umgesetzen $LaCl_3$.

$^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$ kann sowohl als 4,4'-Bipyridin- Lieferant bei Temperaturen oberhalb des Zersetzungspunktes des organischen Liganden als auch als sich selbst reinigendes MOF eingesetzt werden.

## 4.3 Synthese und Charakterisierung der Netzwerkverbindungen $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(Bipy)_3]\cdot(Bipy)_2$ mit Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb




### 4.3.1 Synthese von $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(Bipy)_3]\cdot(Bipy)_2$ mit Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd und Tb

$LnCl_3$ mit Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd und Tb (0,5 mmol, $PrCl_3$ = 124 mg, $NdCl_3$ = 126 mg, $SmCl_3$ = 128 mg, $EuCl_3$ = 129 mg, $GdCl_3$ = 132 mg, $TbCl_3$ = 133 mg) und 4,4'-Bipyridin ($C_{10}H_8N_2$ = 4,4'-bipy = 1,5 mmol = 235 mg) wurden unter Argonschutz-atmosphäre in einem Handschuhkasten mit einem Achatmörser innig miteinander vermengt und in eine vorgefertigte Duran®-Glasampulle mit Quickfit überführt. Diese wurde an einer kombinierten Vakuum-Schutzgas-Anlage dreimal evakuiert, mit getrocknetem Argonschutzgas geflutet und abschließend bei $10^{-3}$ mbar evakuiert. Mit Hilfe eines Sauerstoffgebläsebrenners wurde die Ampulle geschlossen und das geschlossene Ende bei kälterer Flamme 30 Sekunden getempert, um Spannungen im Glas zu vertreiben. Die Reaktionsampulle wurde nach Erkalten in einen senkrechten Röhrenofen überführt und folgendem Temperaturprogramm unterzogen:

**Tab. 4-5:** Temperaturprogramm der Synthese von $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ mit Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd und Tb.

| Zieltemperatur | Aufheiz-/Abkühlrampe |
|---|---|
| 140 ℃ | 10 ℃ / h |
| 140 ℃ | 48 h halten |
| 100 ℃ | 0,3 ℃ / h |
| 25 ℃ | 5 ℃ / h |

Beginnend bei Raumtemperatur wurden die Zieltemperaturen aus Tabelle **4-5** mit den nebenstehenden Aufheiz-/Abkühlrampen angesteuert, bis schließlich wieder Raumtemperatur erreicht wurde. Durch die Haltezeit von zwei Tagen bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C wird dem System genügend Energie zugeführt, um die Produktbildung in der Ligandschmelze und eine Durchmischung der Komponenten durch Diffusion zu gewährleisten. Durch die langsame Abkühlrate von 0,3 °C / h über den Schmelzbereich des 4,4'-Bipyridins (109 – 112 °C) hinaus wurde die Abscheidung eines einkristallinen Produktes begünstigt, da Baufehler in Kristallen weniger wahrscheinlich werden und die Zahl der Kristallisationskeime möglichst gering gehalten wird.

$^{2}_{\infty}[Pr_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ fällt in leicht grünen, stark reflektierenden Kristallen neben einem leicht grünen mikrokristallinen Pulver an, welches teilweise von nicht aufgebrauchter, erstarrter, farbloser Ligandschmelze umschlossen ist. $^{2}_{\infty}[Nd_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ wird als leicht lilafarbenes Pulver erhalten. $^{2}_{\infty}[Sm_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ fällt in leicht orangen, transparenten, stark reflektierenden Kristallen neben einem leicht orangen Pulver an. Kristalle von $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ sind ebenso wie das pulverförmige Produkt farblos. Für $^{2}_{\infty}[Gd_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ als auch für $^{2}_{\infty}[Tb_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ wird ein graues mikrokristallines Pulver erhalten.

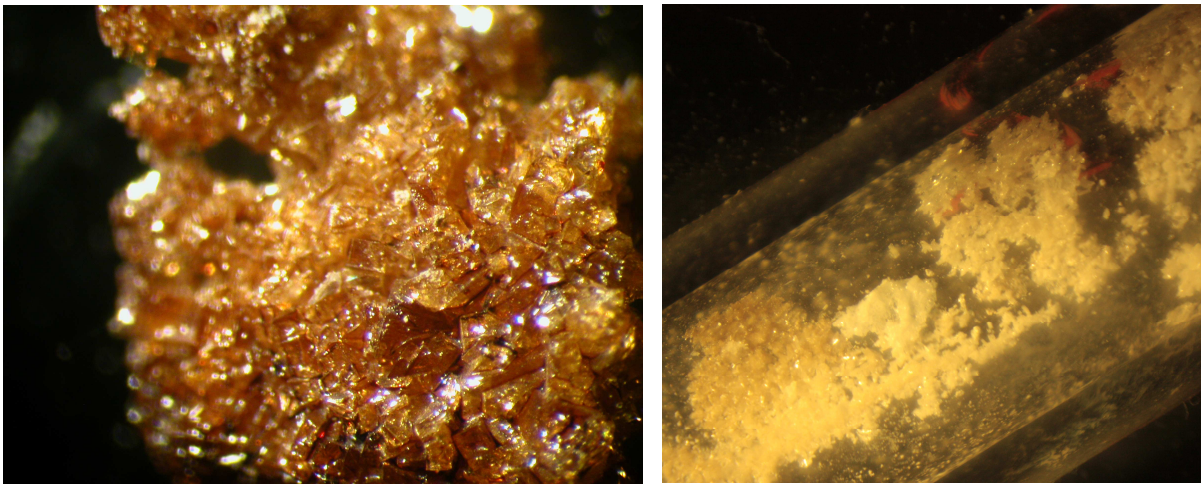


**Abb. 4-9:** links: oranges Bulkprodukt von $^{2}_{\infty}[Sm_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$, rechts: mikrokristallines Bulkprodukt von $^{2}_{\infty}[Tb_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$.

Zu röntgenographischen Untersuchungen wurden die Ampullen unter Argonschutzatmosphäre in einem Handschuhkasten geöffnet und geeignete Einkristalle unter einem Lichtmikroskop ausgewählt. Zur Aufreinigung wurden die Edukt/Produkt-Gemenge in Sublimationsampullen überführt und bei 120 °C in einen waagerechten Röhrenofen gegeben, um überschüssiges, nicht umgesetztes 4,4'-Bipyridin zu

entfernen. Über die Auswaage des absublimierten Liganden konnte auf die Ausbeute der Reaktion zurückgeschlossen werden. Eine Übersicht der eingesetzten Edukte sowie der erhaltenen Ausbeuten der Umsetzung von $LnCl_3$ mit 4,4'-Bipyridin findet sich in Tabelle **4-6**.

**Tabelle 4-6:** Übersicht der eingesetzten Edukte sowie der erhaltenen Ausbeuten der Umsetzung von $LnCl_3$ mit 4,4'-Bipyridin.

| $LnCl_3$ | Molmasse $LnCl_3$ | Stoffmenge $LnCl_3$ | Masse $LnCl_3$ | Stoffmenge 4,4'-Bipyridin | Masse 4,4'-Bipyridin | Ausbeute |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $PrCl_3$ | 247,7 g/mol | 0,5 mmol | 123 mg | 1,5 mmol | 235 mg | 80 % |
| $NdCl_3$ | 250,6 g/mol | 0,5 mmol | 125 mg | 1,5 mmol | 235 mg | 78 % |
| $SmCl_3$ | 256,7 g/mol | 0,5 mmol | 128 mg | 1,5 mmol | 235 mg | 88 % |
| $EuCl_3$ | 258,3 g/mol | 0,5 mmol | 129 mg | 1,5 mmol | 235 mg | 76 % |
| $GdCl_3$ | 263,6 g/mol | 0,5 mmol | 132 mg | 1,5 mmol | 235 mg | 85 % |
| $TbCl_3$ | 265,3 g/mol | 0,5 mmol | 133 mg | 1,5 mmol | 235 mg | 83 % |

**$^2_\infty[Pr_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ (13)** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten $a$ = 1093,9(3) pm, $b$ = 1099,2(2) pm, $c$ = 1183,3(2) pm sowie den triklinen Winklen $\alpha$ = 101,10(3)°, $\beta$ = 103,24(3)° sowie $\gamma$ = 100,13(3)°.

**Mikroanalyse:** $Pr_2Cl_6C_{50}H_{40}N_{10}$, M = 1275,42 $gmol^{-1}$, berechnet: C = 47,08%; N = 10,98%; H = 3,16%. Gemessen: C = 47,95%; N = 11,58%; H = 4,67%.

**MIR (KBr):** (3056 m, 1602 vs, 1532 m, 1487 m, 1413 s, 1317 w, 1225 m, 1071 wsh, 1058 m, 1043 m, 1003 s,990 msh, 801 vs, 729 m, 674 w, 626 s, 608 m, 569 m, 518 s) $cm^{-1}$.

**FIR (PE):** (569 vs, 519 m, 540 msh, 239 ssh, 224 s, 191 msh, 170 s, 125 w) $cm^{-1}$.

**$^2_\infty[Nd_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ (14)** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten $a$ = 1116(6) pm, $b$ = 1088(6) pm, $c$ = 1175(6) pm sowie den triklinen Winklen $\alpha$ = 100,7(5)°, $\beta$ = 103,7(5)° sowie $\gamma$ = 100,3(5)°.

**Mikroanalyse:** $Nd_2Cl_6C_{50}H_{40}N_{10}$, M = 1282,13 $gmol^{-1}$, berechnet: C = 46,84%; N = 10,92%; H = 3,14%. Gemessen: C = 47,34%; N = 10,81%; H = 4,11%.

**MIR (KBr):** (3057 m, 1601 vs, 1531 s, 1487 s, 1413 s, 1338 w, 1317 m, 1231 msh, 1224 m, 1214 msh, 1077 m, 1058 s, 1043 m, 1001 s, 990 s, 847 w, 828 msh, 814 s, 801 vs, 729 m, 673 w, 626 s, 608 s, 570 m, 489 m) $cm^{-1}$.

**FIR (PE):** (570 vs, 545 msh, 489 m, 236 ssh, 223 s, 189 msh, 174 s, 122 w) $cm^{-1}$.

**$^{2}_{\infty}$[Sm$_2$Cl$_6$(Bipy)$_3$](Bipy)$_2$ (15)** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*$\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten *a* = 1096,3(2) pm, *b* = 1098,5(2) pm, *c* = 1196,0(2) pm sowie den triklinen Winklen *α* = 101,78(3)°, *β* = 103,71(3)° sowie *γ* = 100,21(3)°.

**Mikroanalyse:** $Sm_2Cl_6C_{50}H_{40}N_{10}$, M = 1294,32 gmol$^{-1}$, berechnet: C = 46,40%; N = 10,82%; H = 3,11%. Gemessen: C = 45,30%; N = 10,64%; H = 4,11%.

**MIR (KBr):** (3069 m, 1600 vs, 1528 w, 1477 m, 1421 m, 1262 w, 1239 w, 1178 w, 1149 w, 1003 w, 905 w, 804 s, 676 s, 566 w, 490 m) cm$^{-1}$.

**FIR (PE):** (566 m, 490 m, 473 w, 415 w, 359 w, 238 w, 217 w, 183 w, 162 w, 142 w) cm$^{-1}$.

**$^{2}_{\infty}$[Eu$_2$Cl$_6$(Bipy)$_3$](Bipy)$_2$ (16)** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*$\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten *a* = 1086,6(3) pm, *b* = 1097,0(1) pm, *c* = 1169,1(2) pm sowie den triklinen Winklen *α* = 101,57(2)°, *β* = 103,90(2)° sowie *γ* = 100,05(2)°.

**Mikroanalyse:** $Eu_2Cl_6C_{50}H_{40}N_{10}$, M = 1297,54 gmol$^{-1}$, berechnet: C = 46,28%; N = 10,78%; H = 3,11%. Gemessen: C = 45,71%; N = 10,24%; H = 4,62%.

**MIR (KBr):** (3040 m, 1637 msh, 1602 vs, 1531 m, 1487 m, 1406 s, 1317 w, 1217 m, 1065 m, 1042 m, 1004 m, 991 m, 852 w, 803 vs, 733 m, 615 s, 572 m, 488 m) cm$^{-1}$.

**FIR (PE):** (570 w, 488 m, 236 w, 221 w, 187 w, 170 w) cm$^{-1}$.

**$^{2}_{\infty}$[Gd$_2$Cl$_6$(Bipy)$_3$](Bipy)$_2$ (17)** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*$\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten *a* = 1113,6(4) pm, *b* = 1101,0(5) pm, *c* = 1172,1(4) pm sowie den triklinen Winklen *α* = 101,3(4)°, *β* = 103,7(3)° sowie *γ* = 100,1(3)°.

**Mikroanalyse:** $Gd_2Cl_6C_{50}H_{40}N_{10}$, M = 1308.15 gmol$^{-1}$, berechnet: C = 45,91%; N = 10,71%; H = 3,08%. Gemessen: C = 45,83%; N = 10,62%; H = 3,81%.

**MIR (KBr):** (3058 m, 1639 msh, 1602 vs, 1532 s, 1487 s, 1413 s, 1338 w, 1317 m, 1232 m, 1225 m, 1215 m, 1090 w, 1078 m, 1059 s, 1044 m, 1002 s, 990 s, 965 w, 869 w, 848 w, 831 m, 816 s, 801 vs, 729 s, 674 m, 628 s, 608 s, 570 m, 490 m) cm$^{-1}$.

**FIR (PE):** (570 m, 490 m, 235 w, 220 w, 187 w, 165 w) cm$^{-1}$.

**$^{2}_{\infty}$[Tb$_2$Cl$_6$(Bipy)$_3$](Bipy)$_2$ (18)** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P$\bar{1}$* mit den Gitterkonstanten *a* = 1109,0(5) pm, *b* = 1102,1(3) pm, *c* = 1196,2(3) pm sowie den triklinen Winklen *α* = 101,4 (4)°, *β* = 103,6(4)° sowie *γ* = 100,4(3)°.

**Mikroanalyse:** $Tb_2Cl_6C_{50}H_{40}N_{10}$, M = 1311,49 gmol$^{-1}$, berechnet: C = 45,79%; N = 10,68%; H = 3,07%. Gemessen: C = 43,15%; N = 10,60%; H = 5,11%.

**MIR (KBr):** (3060 m, 1604 vs, 1532 m, 1487 m, 1414 s, 1317 w, 1224 m, 1077 w, 1060 m, 1044 w, 1003 m, 990 w, 899 m, 831 wsh, 801 vs, 730 w, 673 s, 627 s, 608 m, 568 w, 488 m) cm$^{-1}$.

**FIR (PE):** (569 m, 488 m, 233 w, 219w, 185 m, 152 w) cm$^{-1}$.

Der für alle Verbindungen gefundene erhöhte Wasserstoffwert in der Mikroanalyse ist auf eine beginnende Hydrolyse der Verbindungen während der Probenpräperation zurückzuführen.

### 4.3.2 Bestimmung und Beschreibung der Kristallstruktur von $^{2}_{\infty}$[Ln$_2$Cl$_6$(Bipy)$_3$](Bipy)$_2$ mit Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd und Tb

Zur Bestimmung der Kristallstruktur von $^{2}_{\infty}$[Ln$_2$Cl$_6$(Bipy)$_3$](Bipy)$_2$ mit Ln = Pr, Sm und Eu wurden zwei Kristalle der Pr-Verbindung, zwei Kristalle der Sm-Verbindung sowie vier Kristalle der Eu-Verbindung unter Schutzgasbedingungen in einem Handschuhkasten mit Hilfe eines Lichtmikroskops ausgewählt und ihre Qualität auf einer Buerger Präzessionskamera überprüft. Im Falle der Pr-Verbindung wurde ein Kristall der Abmessungen 0,36 x 0,13 x 0,21 mm, im Falle der Sm-Verbindung ein Kristall der Abmessung 0,22 x 0,14 x 0,12 mm und für die Eu-Verbindung ein Kristall der Abmessung 0,26 x 0,21 x 0,13 mm entsprechender Güte für die Einkristall-strukturanalyse ausgewählt. Die Datensammlungen für $^{2}_{\infty}$[Pr$_2$Cl$_6$(Bipy)$_3$](Bipy)$_2$ und $^{2}_{\infty}$[Eu$_2$Cl$_6$(Bipy)$_3$](Bipy)$_2$ wurden auf einem *IPDS-I*-Diffraktometer bei 173 K, die Datensammlung für $^{2}_{\infty}$[Sm$_2$Cl$_6$(Bipy)$_3$](Bipy)$_2$ auf einem *IPDS-II*-Diffraktometer bei 170 K durchgeführt. Die Strukturmodelle wurden mittels Direkter Methoden unter Zu-hilfenahme des Strukturlösungsprogramms ShelXS erhalten[54] und sämtliche Nicht-Wasserstoff-Atome nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop mit Hilfe des Strukturverfeinerungsprogrammms ShelXL verfeinert[55]. Aufgrund der Güte aller Datensätze konnten die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen

Wasserstoffatome ebenfalls der Restelektronendichtekarte entnommen und isotrop verfeinert werden.

Strukturlösung und Verfeinerung ergaben, dass die Verbindungen $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ mit Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd und Tb isotyp sind und im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\overline{1}$ kristallisieren. Die Kongruenz von Auslöschungsbedingungen, Raumgruppenwahl und Strukturverfeinerung wurde mit Hilfe von PLATON[65] überprüft. Für $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ mit Ln = Pr, Sm, Eu wurde eine numerische Absorptionskorrektur mit XRed32[60] anhand der ausgemessenen Kristallgestalt von neun Flächen für $^{2}_{\infty}[Pr_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$, anhand von sechs Flächen für $^{2}_{\infty}[Sm_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ sowie anhand von acht Flächen für $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ durchgeführt. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung können Tabelle **4-7** entnommen werden.

Für die Verbindungen $^{2}_{\infty}[Nd_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$, $^{2}_{\infty}[Gd_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ und $^{2}_{\infty}[Tb_3Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ konnten aufgrund der Mikrokristallinität keine verwertbaren Einkristalle erhalten werden. Nach Aufreinigung der Proben durch Absublimation überschüssigen 4,4'-Bipyridins bei 120 °C im Vakuum wurden Pulverdiffraktogramme der Verbindungen in Debye-Scherrer Geometrie auf einem STOE StadiP Pulverdiffraktometer mit Ge(111)-monochromatisierter $MoK_\alpha$ Strahlung ($\lambda$ = 71,07 pm) aufgenommen. Diese wurden mit Pulverdiffraktogrammen der Samarium- und Europiumverbindung verglichen (Abb. **4-10**).

Für $^{2}_{\infty}[Nd_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ (**14**) wurden die Gitterparameter anhand von 11 Reflexen bestimmt. Die beste Lösung führte zu einer triklinen Zelle mit der Raumgruppe $P\overline{1}$ mit null unindizierten Reflexen. Zur Verfeinerung wurden 11 Reflexe mit einem durchschnittlichen $\delta(2\Theta)$ von 0,018° verwendet. Dies führte zu folgenden verfeinerten Gitterparametern: $a$ = 1116(6) pm, $b$ = 1088(6) pm, $c$ = 1175(6) pm, $\alpha$ = 100,2(5)°, $\beta$ = 103,7(5)°, $\gamma$ = 100,3(5)° sowie einem Zellvolumen von V = 1327(1 0)·$10^6$ $pm^3$.

Im Falle von $^{2}_{\infty}[Gd_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ (**17**) konnten die Gitterparameter anhand von 11 Reflexen bestimmt werden. Hierbei ergab sich ebenfalls eine trikline Zelle mit der Raumgruppe $P\overline{1}$ ohne unindizierte Reflexe. Eine Verfeinerung der Gitterparameter wurde an 11 Reflexen mit einem durchschnittlichen $\delta(2\Theta)$ von 0,015° durchgeführt. Dies führte zu folgenden verfeinerten Gitterparametern: $a$ = 1113,6(4) pm, $b$ = 1101,0(5) pm, $c$ = 1172,1(4) pm, $\alpha$ = 101,3(4)°, $\beta$ = 103,7(3)°, $\gamma$ = 100,1(3)° sowie einem Zellvolumen von V = 1331,5(6) $10^6$ $pm^3$.

Für $^{2}_{\infty}[Tb_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ (**18**) wurden die Gitterparameter anhand von 13 Reflexen bestimmt. Die beste Lösung führte auch hier zu einer triklinen Zelle mit der Raumgruppe $P\overline{1}$ ohne unindizierte Reflexe. Die Verfeinerung der Gitterparameter an 13 Reflexen mit einem durchschnittlichen $\delta(2\Theta)$ von 0,017° ergab folgende Gitterparameter: $a$ = 1109(5) pm, $b$ = 1102(3) pm, $c$ = 1196(3) pm, $\alpha$ = 101,4(4)°, $\beta$ = 103,6(4)°, $\gamma$ = 100,4(3)°, V = 1352(6) $10^{6}$ $pm^3$.

Die Verbindungen der Zusammensetzung $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ mit Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd und Tb sind isotyp.

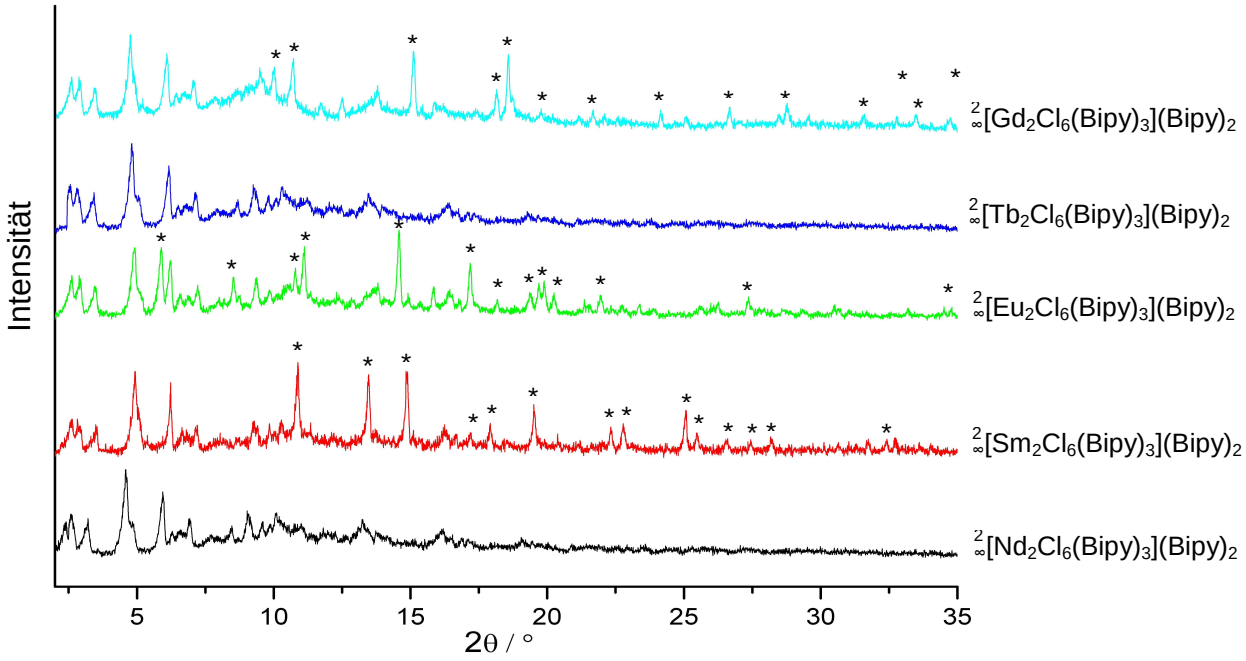



**Abb. 4-10:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme von $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ mit Ln = Nd, Sm, Eu, Tb und Gd (Mo-K$\alpha_1$-Strahlung, λ = 70,93 pm). Sterne markieren Reflexe von nicht umgesetzten, zu den Verbindungen korrespondierenden Selten-Erd-Chloriden.

**Tabelle 4-7:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$, Ln = Pr, Sm, Eu (Standardabweichungen in Klammern).

| Summenformel | $C_{50}Cl_6H_{48}N_{10}Pr_2$ | $C_{50}Cl_6H_{48}N_{10}Sm_2$ | $C_{50}Cl_6H_{48}N_{10}Eu_2$ |
|---|---|---|---|
| Molmasse / $g \cdot mol^{-1}$ | 1275,44 | 1294,32 | 1297,54 |
| Kristallsystem | | triklin | |
| Raumgruppe | | $P\overline{1}$ | |
| *a* / pm | 1099,1(2) | 1096,3(2) | 1086,6(2) |
| *b* / pm | 1093,9(2) | 1098,5(2) | 1097,0(1) |
| *c* / pm | 1183,3(2) | 1196,0(2) | 1169,1(2) |
| $\alpha$ / ° | 101,10(2) | 101,78(3) | 101,57(2) |
| $\beta$ / ° | 103,24(2) | 103,71(3) | 103,90(2) |
| $\gamma$ / ° | 100,13(2) | 100,21(3) | 100,05(2) |
| Zellvolumen / $10^6$ $pm^3$ | 1322,5(5) | 1330,7(5) | 1288,6(3) |
| Z | | 1 | |
| Messtemperatur / K | 173(3) | 170(3) | 173(3) |
| Verwendete Röntgenstrahlung | | Mo $K_\alpha$, $\lambda$ = 71,073 pm | |
| Messgerät | STOE IPDS I | STOE IPDS II | STOE IPDS I |
| Dichte (berechnet) / $g \cdot cm^{-1}$ | 1,644 | 1,615 | 1,672 |
| Absorptionskoeffizient ($\mu$) / $cm^{-1}$ | 22,24 | 25,30 | 27,70 |
| Messbereich / ° | $6,02 \leq 2\theta \leq 64,24$ | $5,24 \leq 2\theta \leq 53,96$ | $6,04 \leq 2\theta \leq 61,56$ |
| Indexbereich | $-14 \leq h \leq 14$ | $-13 \leq h \leq 13$ | $-15 \leq h \leq 14$ |
| | $-14 \leq k \leq 13$ | $-13 \leq k \leq 13$ | $-15 \leq k \leq 15$ |
| | $-15 \leq l \leq 15$ | $-15 \leq l \leq 15$ | $0 \leq l \leq 16$ |
| Zahl der unabhängigen Reflexe; | 7278; | 5706; | 8063; |
| $R_{(int)}$ | 0,089 | 0,077 | 0,036 |
| Zahl der verfeinerten Parameter | | 307 | |
| $R_1$ für n Reflexe mit | 0,065; | 0,058; | 0,032; |
| $F_0 > 4\sigma(F_0)$; n | 4157 | 5510 | 5929 |
| $R_1$ (alle) | 0,105 | 0,059 | 0,042 |
| $wR_2$ [b] (alle) | 0,158 | 0,142 | 0,075 |
| Restelektronendichte ($e/pm^3 10^6$) | +2,4/-1,7 | +3,0/-2,8 | +1,2/-1,1 |

$R_1 = \Sigma[\,|F_0| - |F_c|\,] / \Sigma[\,|F_0|\,]$ mit $F_0$ = Anzahl der beobachteten Strukturfaktoren, $F_C$ = Anzahl der berechneten Strukturfaktoren; $wR_2 = [\Sigma\, w\, F_o^2 - F_c^2]^2 / \Sigma\, w\, [F_0^4]^{1/2}$ mit $F_0$ = Anzahl der beobachteten Strukturfaktoren, $F_C$ = Anzahl der berechneten Strukturfaktoren.

Bei der Struktur von $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ handelt es sich um ein zweidimensionales Netzwerk. Aufgebaut ist die Struktur aus zwei kantenverknüpften pentagonalen Bipyramiden um die Ln-Zentralatome, jeweils bestehend aus zwei $\mu_2$-verbrückenden Cl-Atomen, zwei terminal gebundenen Cl-Atomen sowie drei koordinierenden N-Atomen von drei 4,4'Bipyridinliganden. Die hieraus entstandenen dimeren Einheiten werden mittels der 4,4'-Bipyridinmoleküle untereinander zu einem zweidimensionalen Netzwerk verbunden. Abbildung **4-11** zeigt die asymmetrische Einheit in $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ sowie zwei in der Struktur eingelagerte 4,4'-Bipyridinmoleküle.

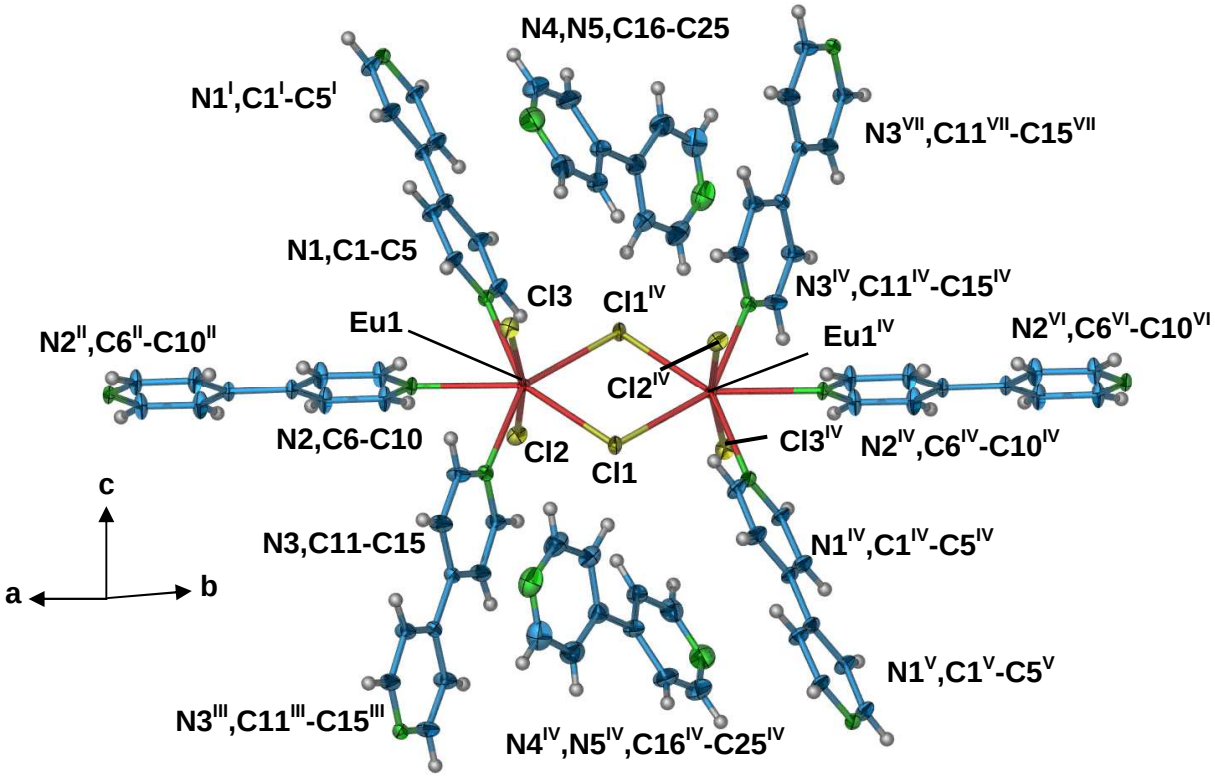



**Abb. 4-11:** Asymmetrische Einheit in $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$, ergänzt um vollständige 4,4'-Bipyridinmoleküle der Koordinationssphäre um Europium. Darstellung der Schwingungsellipsoide entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Auf die Beschriftung der H-Atome wurde aus Übersichtsgründen verzichtet.
Symmetrieoperationen: I: 1-x, 1-y, 2-z, II: 1-x, -y, 1-z, III: -x, -y, -z, IV: -x, 1-y, 1-z, V: x-1, y, z-1, VI: x-1, 1+y, z, VII: x, 1+y, 1+z.

Durch die Verknüpfung der $Ln_2Cl_6$-Einheiten mittels 4,4'-Bipyridin entstehen trapezartige viergliedrige Ringe innerhalb der Schichtstruktur. In diesen Ringen ist jeweils ein nicht koordinierendes 4,4'-Bipyridinmolekül eingelagert. In der Stapelung der einzelnen Schichten sind diese übereinander so gegeneinander verschoben, dass immer eine $Ln_2Cl_6$-Einheit der unteren Schicht auf einem verknüpfenden 4,4'-Bipyridinmolekül der nächsten Schicht zur Deckung kommt.

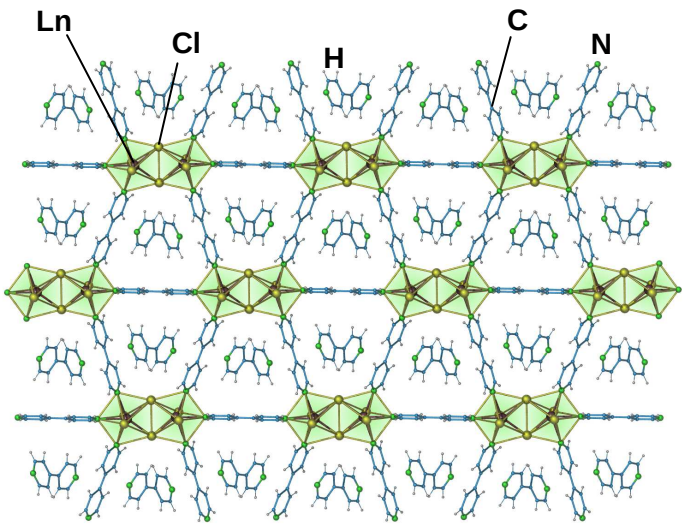



**Abb 4-12:** Schicht in $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$, 4,4'-Bipyridinmoleküle sind in den Schichten eingelagert. Koordinationspolyeder sind grün eingezeichnet.

Die eingelagerten, nicht koordinierenden Bipyridinmoleküle liegen somit alle übereinander. Entlang [110] entstehen Kanäle, welche mit eingelagerten Bipyridinmolekülen aufgefüllt sind.

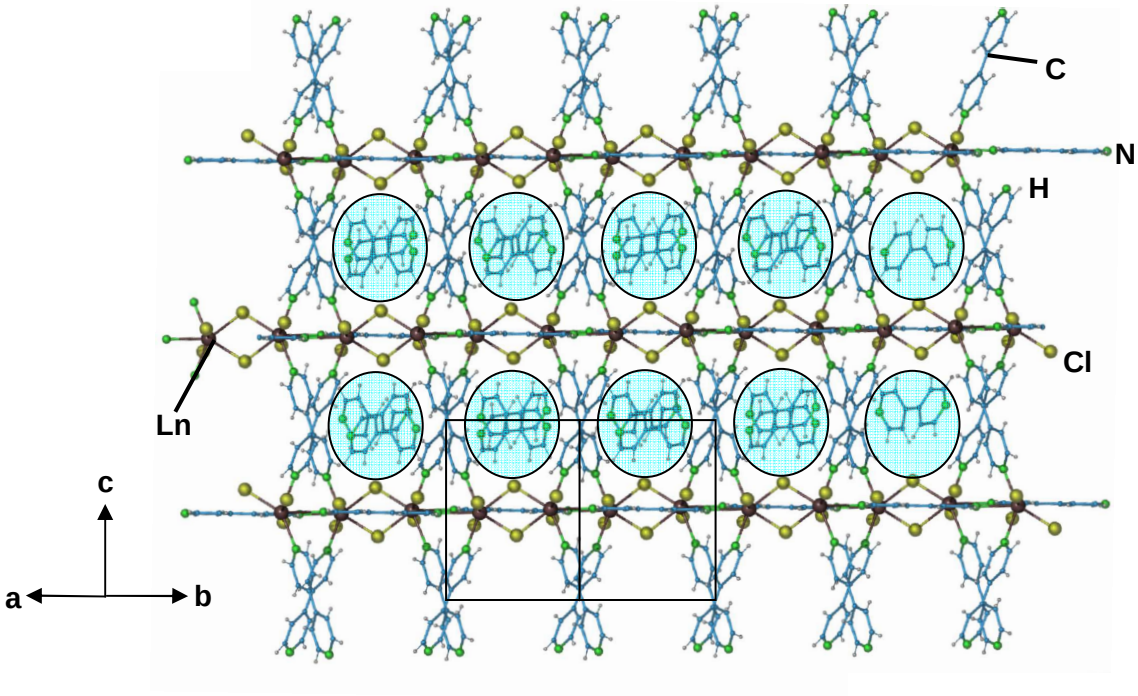



**Abb 4-13:** Übereinanderliegende Schichten in $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-bipy})_2$. Es bilden sich Kanäle, welche mit eingelagerten 4,4'-Bipyridinmolekülen gefüllt sind (siehe türkise Ellipsen).

Die Ln-N- und Ln-Cl-Abstände betragen 251,0(8) - 261,3(9) pm für Pr-N und 268,8(3) - 284,1(3) pm für Pr-Cl in $^{2}_{\infty}[Pr_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ (**13**), 257,9(6) - 262,7(6) pm für Sm-N und 264,2(2) - 277,8(2) pm für Sm-Cl in $^{2}_{\infty}[Sm_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ (**15**) sowie 252,7(3) - 261,8(3) pm für Eu-N und 261,2(1) - 275(1) pm für Eu-Cl in $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ (**16**). Diese stimmen gut mit den erwarteten Werten für $Ln^{3+}$ überein. So weist beispielsweise $[Sm(H_2O)(4,4'\text{-Bipy})(CCl_2HCOO_3]$[129] Sm-N Abstände von 268,8 pm auf. In $[Eu(btfa)_3(4,4'\text{-Bipy})(EtOH)]$ (btfa = 4,4,4-triflioro-1-phenyl-1,3-Butandion)[130] werden Eu-N Abstände von 259,2 pm gefunden. $[PrCl_3(py\text{-}(R,R)\text{-chxn})]_2$ (Py-(R,R)-chxn = Pyridin-1,2-Cyclohexandiamin)[131] zeigt Pr-Cl Abstände von 276,1 - 285,3 pm. Sowohl die Sm-Cl Abstände von 271,6-276,6 pm in $[SmCl_3(2,2'\text{-bipy})CH_3OH]$[132] als auch die Eu-Cl Abstände von 268,9-284,9 pm in $[Eu_4(O_2)_2Cl_8(py)_{10}]\cdot py$ (py = Pyridin)[133] liegen in den gleichen Größenordnungen wie die der MOFs (**15**) und (**16**). Als Folge der Verzerrung der fünfeckigen Bipyramiden beträgt der Cl-Ln-Cl Winkel 166,0° in (**13**), 168,5° in (**15**) und 168,7° in (**16**) statt 180°. Tabelle **4-8** enthält eine Auswahl interatomarer Abstände und Winkel in $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$.

**Tab. 4-8:** Ausgewählte Atomabstände / pm und Winkel / ° zwischen Atomen in $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$. mit Ln = Pr (**13**), Sm (**15**) und Eu (**16**). (Standardabweichungen in Klammern)

| **Atom1 – Atom2** | **(13)** | **(15)** | **(16)** |
|---|---|---|---|
| Ln – N1 | 258,0(2) | 258,3(5) | 252,7(5) |
| Ln – N2 | 261,3(9) | 262,7(5) | 261,8(5) |
| Ln – N3 | 251,0(8) | 257,9(2) | 252,7(2) |
| Ln – Cl1 | 280,6(2) | 277,5(2) | 273,7(2) |
| Ln – Cl1$^{I}$ | 284,1(3) | 277,8(2) | 275,4(2) |
| Ln – Cl2 | 268,8(3) | 264,2(2) | 261,2(2) |
| Ln – Cl3 | 269,1(3) | 264,8(2) | 261,4(2) |
| N1 – Ln – N2 | 70,48(2) | 70,26(2) | 70,36(2) |
| N1 – Ln – N3 | 139,5(1) | 139,5(2) | 139,3(2) |
| Cl1 – Ln – Cl1$^{I}$ | 74,44(4) | 74,06(5) | 73,45(5) |
| Cl2 – Ln – Cl3 | 166,0(6) | 168,5(6) | 168,7(6) |

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

### 4.3.3 Topologische Betrachtung des Netzwerks $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$, Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb

Um die Topologie der Struktur von $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ mit Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb besser beschreiben zu können, wurden die Metallatome in Abbildung **4-14** formal, gemäß ihrem Verknüpfungsmuster, miteinander verbunden. Rote Linien repräsentieren hierbei die Verknüpfung der Metallatome über Cl-Doppelbrücken, blaue Linien die Verknüpfung der Metallatome über organische Linkermoleküle. Aus dieser vereinfachten Betrachtung des Netzwerks lässt sich erkennen, dass die Struktur von $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ aus einem zweidimensionalen (4,4) Netz aufgebaut ist, d.h. eine Struktur, die aus Vierringen besteht und in der jedes Ln-Atom die Konnektivität 4 aufweist. Eine vergleichbare Topologie wird ebenfalls in MOFs wie $[Cu_3(DHPZA)_2(2,2'\text{-Bipy})_2]$ (DHPZA = 2,3-dihydroxypyrazin-5-carboxylat) gefunden.[134]

Wird mitberücksichtigt, dass jeweils zwei Cl-Atome eine Doppelbrücke zum nächsten Ln-Atom bilden, ergibt sich für die Schichtstruktur eine (5,4) Topologie.

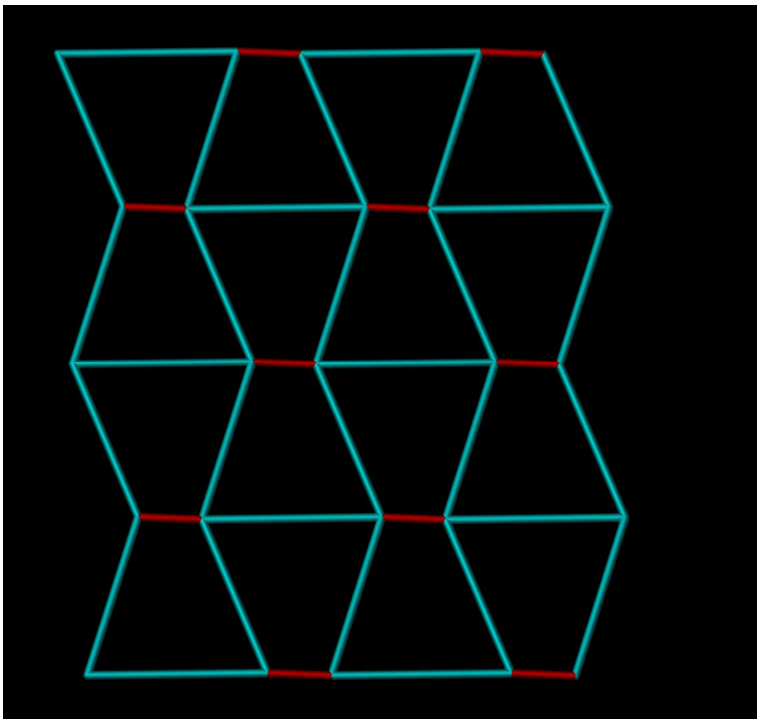


**Abb. 4-14**: Verknüpfungstopologie von $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ mit Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb. Chlor-Doppelbrücken sind als rote Linien dargestellt. Für die Gesamtstruktur ergibt sich eine (5,4) Topologie.

### 4.3.4 Thermische Untersuchungen an $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$

Viele Hybridmaterialien wie MIL-53[135] von *G. Férey* et. al. zeigen erst eine gewisse Porosität, wenn sie thermisch aktiviert werden. Um Kanäle oder sonstige Kavitäten zugänglich machen zu können, werden aus diesen eingelagerte Moleküle thermisch und unter Vakuum entfernt. Da die Struktur von $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ nicht an ein Metallzentrum koordinierende, eingelagerte 4,4'-Bipyridinmoleküle enthält, wurde untersucht, ob ein thermisches Entfernen dieser Moleküle möglich ist. Für die thermische Analyse wurde das Bulkprodukt von $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ mittels simultaner DTA/TG untersucht. Hierzu wurden 17,1 mg $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ in einem Korundtiegel von 25 °C bis 700 °C in eine m konstanten Heliumstrom von 50 ml / min mit einer Heizrate von 10 °C / min erhitzt. Abb. **4-15** zeigt das aufgenommene Thermogramm.

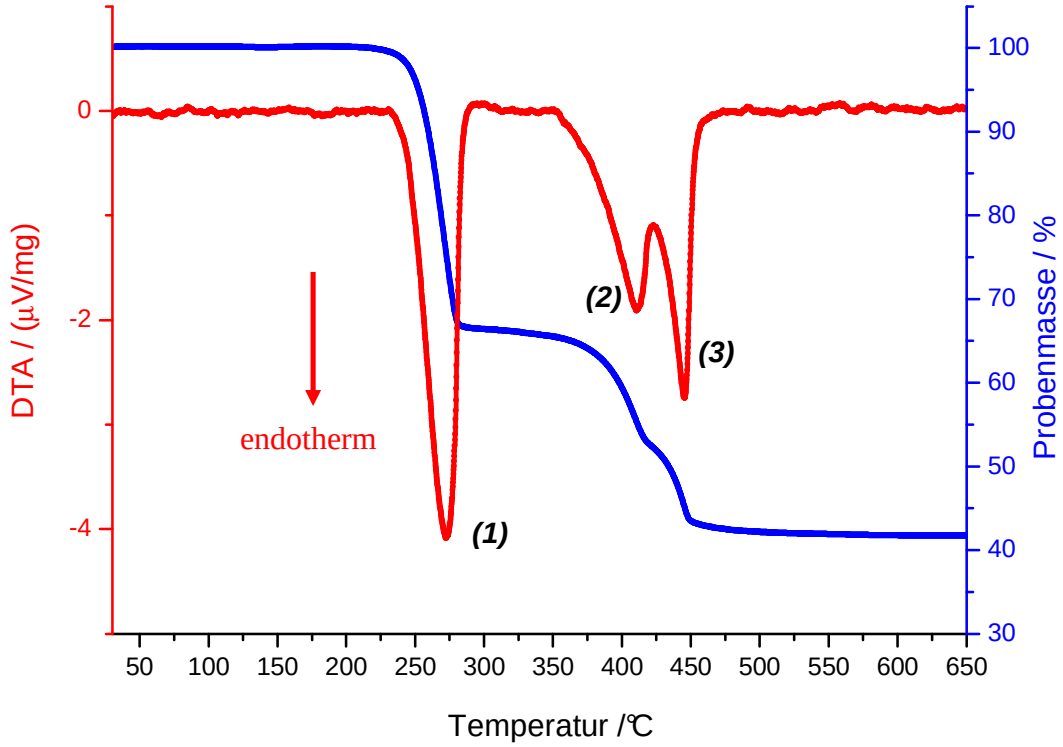



**Abb.4-15:** Die simultane DTA/TG von $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ zeigt den dreistufigen Abbau des Netzwerks. Signal (*1*) bei 240 °C zeigt die Abgabe der eingelagerten Bipyridinmoleküle sowie eines koordinierenden Bipyridinmoleküls. Die Signale (*2*) bei 375°C und (*3*) bei 420 °C können dem Abbau des Netzwerks zugeord net werden.

Im Thermofluss von $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ werden drei endotherme Signale gefunden. Signal (*1*) bei 235 °C zeigt eine Massenabnahme von 32%. Dies e Abnahme entspricht drei Äquivalenten 4,4'-Bipyridin (berechnet: 36%). Es werden

zwei der in der Struktur eingelagerten Moleküle sowie ein weiteres an Samarium koordinierendes Bipyridinmolekül entfernt. Die Signale (*2*) und (*3*) bei 240 ℃ bzw. 375 ℃ gehen mit einem Massenverlust von 12% bzw. 1 1% einher. Dies entspricht dem Abbau des Netzwerks unter Abgabe von jeweils einem Äquivalent 4,4-,Bipyridin bis hin zum Selten-Erd-Chlorid (berechnet: 1 Äq. 4,4'Bipyridin =12%). Durch die Abgabe der eingelagerten Bipyridinmoleküle würde eine Struktur mit über 44% freiem Volumen pro Elementarzelle entstehen. Die Schichtstruktur würde soweit ausgedünnt, dass eine Rearrangierung der Struktur nötig würde. Hierbei kann ein weiteres Bipyridinmolekül, welches an das Selten-Erd-Zentralatom koordiniert, entfernt werden. Weiterführende Untersuchungen im System $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ mit Ln = Dy – Yb haben gezeigt, dass ein langsames Ausheizen der Struktur auch zu einer Schichtstruktur ohne eingelagerte Bipyridinmoleküle der Zusammensetzung $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]$ führen kann.[136] Abb. **4-16** zeigt eine Schicht der Struktur von $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ ohne eingelagerte Bipyridinmoleküle unter Berücksichtigung der jeweiligen Van-der-Waals-Radien der Atome.

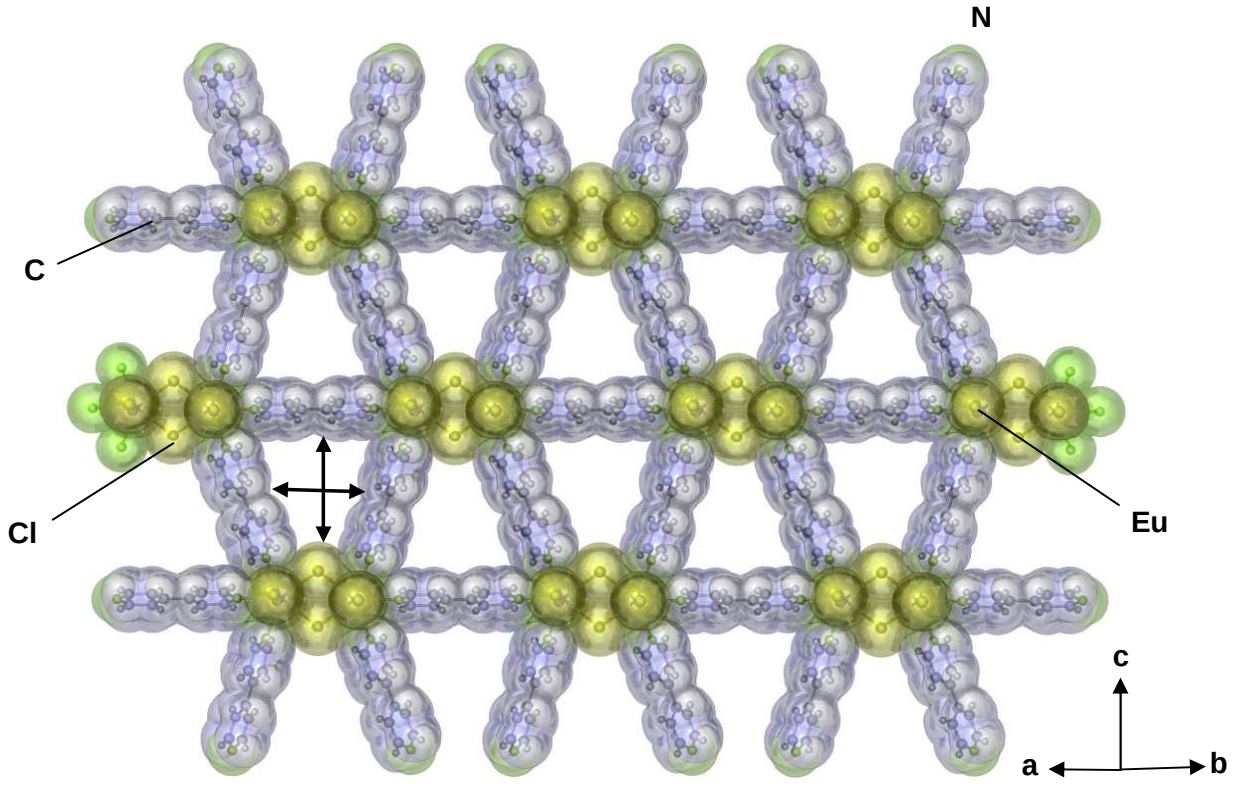



**Abb. 4-16**: Darstellung einer Schicht der Struktur von $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ ohne eingelagerte Bipyridinmoleküle unter Berücksichtigung der Van-der-Waals-Radien. In der Struktur entständen Hohlräume von 568 Å$^3$. Dies entspräche 44% freiem Volumen in der Elementarzelle.

Im Fall von $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ ist ein thermisches Entfernen der eingelagerten Bipyridinmoleküle unter Erhalt der Schichtstruktur nicht möglich. Ein Entfernen der eingelagerten 4,4'-Bipyridinmoleküle hätte ein freies Volumen von 568 $Å^3$ zur Folge. Dies entspräche einem freien Volumen von 44% der Elementarzelle. Da es sich bei $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ um eine Schichtstruktur handelt, ist es sehr unwahrscheinlich, dass die ursprüngliche Struktur erhalten bleibt, da ein freies Volumen von über 40% zu einem Kollaps der Schichtstruktur führen kann. Durch die Abgabe eines weiteren an das Selten-Erd-Zentralatom koordinierenden Bipyridinmoleküls wird die Struktur aufgrund der veränderten Konstitution rearrangiert. Es bildet sich eine um drei Bipyridinmoleküle ärmere Verbindung der Zusammensetzung „$[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_2]$". Um dies zu überprüfen, wurde ein Probe von $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ in einem waagerechten Röhrenofen in einer Sublimationsampulle für 48 h bei einer Temperatur von 280 °C ausgeheizt. Das aus der Struktur entfernte 4,4'-Bipyridin konnte in der Sublimationskammer der Sublimationsampulle unzersetzt abgefangen werden. Das Abbauprodukt des MOFs wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht (Abb. **4-17**).

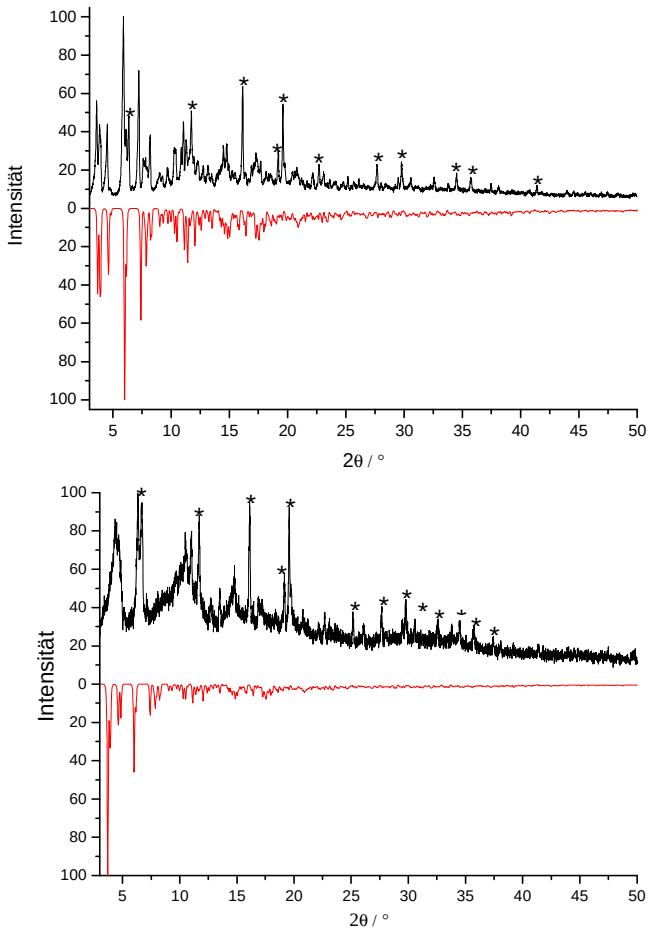



**Abb. 4-17**: oben: Vergleich des Pulverdiffraktogramms von $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$ (schwarz) mit einem simulierten Einkristallpulverdiffraktogramm (rot). (Mo-K$\alpha_1$-Strahlung, $\lambda$ = 70,93 pm); unten: Vergleich des Pulverdiffraktogramms von $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ nach Ausheizen bei 280 °C (schwarz) mit einem theoretischen, von eingelagerten Bipyridinmolekülen befreiten simulierten Pulverdiffraktogramm der Zusammensetzung „$^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]$" (rot). (Mo-K$\alpha_1$-Strahlung, $\lambda$ = 70,93 pm) Sterne markieren Reflexe von nicht umgesetzten $EuCl_3$.

Wie der Vergleich der Pulverdiffraktogramme aus Abbildung **4-17** zeigt, können die eingelagerten Bipyridinmoleküle nicht unter Erhalt der Schichtstruktur von $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ thermisch entfernt werden. Durch das entstandene große freie Volumen in der Schichtstruktur kommt es zu einer Rearrangierung der Struktur. Diese fällt jedoch nur als mikrokristallines, zum Teil auch als röntgen-amorphes Pulver an. Eine Charakterisierung der Struktur mittels Einkristallstruktur-analyse war bislang aufgrund der Größe der erhaltenen Kristallite nicht möglich.

Um den Reaktionsverlauf der Umsetzung von Selten-Erd-Chloriden mit 4,4'-Bipyridin zu untersuchen, wurden 6,4 mg (25 mmol) $EuCl_3$ mit 11,75 mg (75 mmol) 4,4'-Bipyridin unter Schutzgasbedingungen in einen Korundtiegel gegeben und thermo-analytisch untersucht. Das Reaktionsgemenge wurde von 25 ℃ bis 700 ℃ in einem konstanten Heliumstrom von 50 ml / min mit einer Heizrate von 10 ℃ / min erhitzt. Abbildung **4-18** zeigt das aufgenommene Thermogramm.

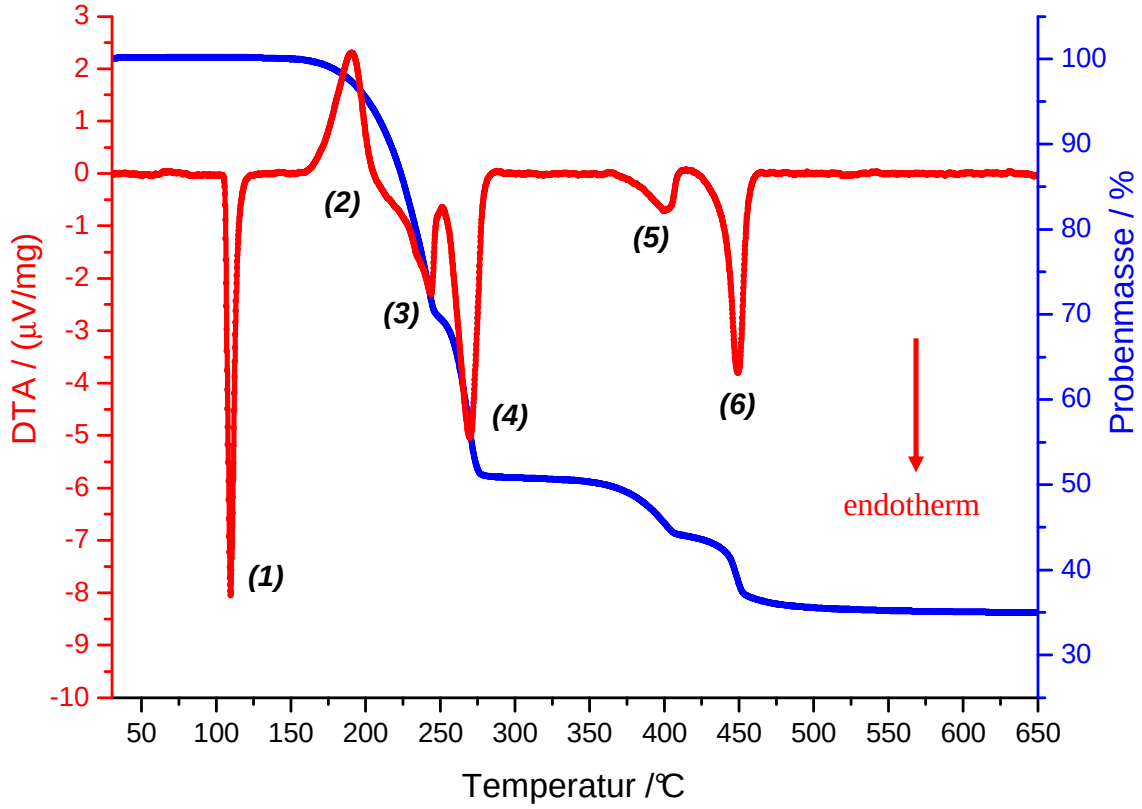



**Abb. 4-18:** Simultane DTA / TG der Reaktion von $EuCl_3$ und 4,4'-Bipyridin in einem Heliumstrom von 50 ml / min mit einer Aufheizrate von 10 °C / min. Signal (1) kann als Schmelzpunkt von 4,4'-Bipyridin identifiziert werden. Signal (2) ist exotherm und markiert die Bildung von $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$. Das endotherme Signal (3) zeigt die Verdampfung von 4,4'-Bipyridin. Weiteres Erhitzen über 250 ℃ führt zum Abbau von $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ in drei Schritten (Signale (*4 – 6*)).

Die Reaktion von $EuCl_3$ mit 4,4'-Bipyridin ist so schnell, dass es möglich ist, sie selbst mittels simultaner DTA / TG in einem offenen System in nur wenigen Minuten zu verfolgen. Im Thermogramm in Abbildung **4-18** werden fünf endotherme und ein exothermes Signal gefunden. Signal (*1*) bei 110 ℃ zeigt den Schmelzbereich von 4,4'-Bipyridin (109–112 ℃). Das exotherme Signal (*2*) bei 170 ℃ kann der Reaktion der Edukte zu $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ zugeordnet werden. Die Umsetzung von $EuCl_3$ mit 4,4'-Bipyridin verläuft hierbei so schnell, dass innerhalb von 5 min bei einer konstanten Heizrate von 10 ℃ / min ein Stoff umsatz von über 50% erreicht wird. Ein Verdampfen des 4,4'-Bipyridins oberhalb von 200 ℃ verhindert hierbei eine Steigerung der Ausbeute (Signal (*3*)). Die Signale (*4-6*) zeigen wiederum den Abbau der Schichtstruktur unter Abgabe ganzer Bipyridinmoleküle (vgl. Abbildung **4-15**).

**Tab. 4-9:** Zuordnung der thermischen Signale der DTA/TG Messung der Reaktion von $EuCl_3$ mit 4,4'-Bipyridin.

| Signal | Temperatur [℃] | Massenabnahme (beobachtet) [%] | Massenabnahme (berechnet*) [%] | |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 110 | 0 | - | Schmelzpunkt 4,4'-Bipyridin |
| 2 | 170 | 0 | - | Bildung von $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ |
| 3 | 220 | 30 | - | Verdampfung von 4,4'-Bipyridin |
| 4 | 240 | 20 | 21 | Abgabe von drei 4,4'-Bipyridinmolekülen |
| 5 | 375 | 7 | 7 | Abgabe von einem 4,4'-Bipyridinmolekül |
| 6 | 420 | 8 | 7 | Abgabe von einem 4,4'-Bipyridinmolekül |

*: berechnet für einen Stoffumsatz von 55%.

Für die Reaktion von $EuCl_3$ mit 4,4'-Bipyridin ($C_{10}H_8N_2$) können somit folgende Teilgleichungen aufgestellt werden:

$$\mathbf{2\ EuCl_3 + 5\ (C_{10}H_8N_2) \xrightarrow{170\ ℃} {}^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(C_{10}H_8N_2)_3]\cdot(C_{10}H_8N_2)_2} \qquad \mathbf{(8)}$$

$$\mathbf{{}^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(C_{10}H_8N_2)_3]\cdot(C_{10}H_8N_2)_2 \xrightarrow{240\ ℃} \text{“}[Eu_2Cl_6(C_{10}H_8N_2)_2]\text{”} + 3\ (C_{10}H_8N_2)} \qquad \mathbf{(9)}$$

$$\mathbf{\text{“}[Eu_2Cl_6(C_{10}H_8N_2)_2]\text{”} \xrightarrow{420\ ℃} 2\ EuCl_3 + 2\ (C_{10}H_8N_2)} \qquad \mathbf{(10)}$$

### 4.3.5 Lumineszenzspektroskopische Untersuchungen an $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$, Ln = Eu, Tb

Die isotypen Verbindungen $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ (**16**) und $^{2}_{\infty}[Tb_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ (**18**) weisen interessante Lumineszenzeigenschaften auf. Werden beide Verbindungen mit UV-Licht einer Wellenlänge von 307 nm angeregt, lässt sich für $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ eine intensiv rote, für $^{2}_{\infty}[Tb_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ eine intensiv grüne Lumineszenz beobachten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden lumineszenzspektroskopische Untersuchungen an $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ mit Ln = Eu und Tb durchgeführt. Abbildung **4-19** zeigt die Anregungs- und Emissionsspektren von $^{2}_{\infty}[Tb_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$(**18**).

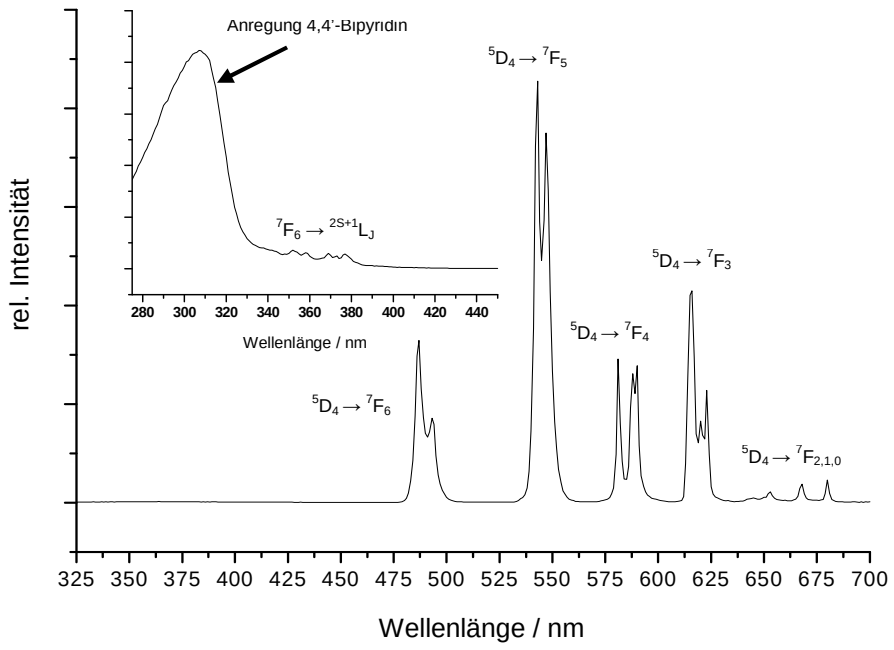
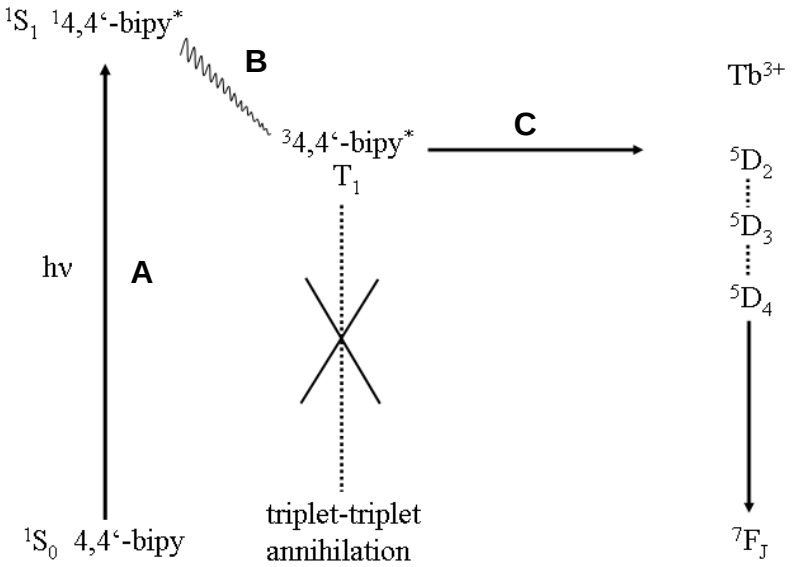



**Abb. 4-19:** Anregungs- (Inlay) und Emissionsspektren von $^{2}_{\infty}[Tb_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$. 4,4'-Bipyridin kann im Bereich von 280-330 nm angeregt werden und überträgt die Anregungsenergie auf $Tb^{3+}$. Aufnahme des Emissionsspektrums bei $\lambda_{ext}$ = 307 nm.

Das Anregungsspektrum zeigt eine ausgedehnte Anregung des organischen Liganden im UV-Bereich von 250 - 330 nm mit einem Maximum bei 307 nm. Dies kann dem angeregten Zustand des 4,4'-Bipyridin zugeordnet werden, wobei es durch die Bindung an $Tb^{3+}$ zu einer Rotverschiebung um 25 nm gegenüber den freien Liganden kommt.[137-139] Des Weiteren wird eine Serie von schwachen Übergängen

beobachtet, die intra - 4*f* $Tb^{3+}$ Anregungen ($^7F_6 \rightarrow {}^{2S+1}L_J$) repräsentieren.[140] Somit ist sowohl eine Anregung über den Liganden als auch über $Tb^{3+}$ möglich.

Das Emissionsspektrum wurde bei der maximalen Anregung des organischen Linkers gemessen ($\lambda_{ext}$ = 307 nm) und zeigt ausschließlich Emission von $Tb^{3+}$. Die scharfen Signale können *f-f*-Übergängen aus dem angeregten $^5D_4$ Zustand in die $^7F_{6\text{-}0}$ Niveaus des grundlegenden $Tb^{3+}$ Elektronenseptetts zugeordnet werden. Eine Emission des Liganden wurde nicht gefunden, was darauf hindeutet, dass dieser einen ausgeprägten Antennen-Effekt zeigt.[141] Dieser lässt sich mit Hilfe von Abbildung **4-20** erklären.




**Schema. 4-3:** Schematische Darstellung des Antenneneffekts von 4,4'-Bipyridin. Die Energie des Triplett-Zustands des organischen Liganden wird auf das Metallzentralatom übertragen.

Zunächst wird die Anregungsenergie durch den Liganden absorbiert und dieser in einen angeregten Zustand ($^1S_0 \rightarrow {}^1S_n$) versetzt (**A**). Mittels eines intersystem crossing geht der Ligand strahlungslos aus dem Singulett-Zustand in den Triplett-Zustand über (**B**). Von diesem aus erfolgt eine Übertragung der Energie in den $^5D_4$-Zustand des $Tb^{3+}$ (**C**). Durch eine passende Energielücke zwischen

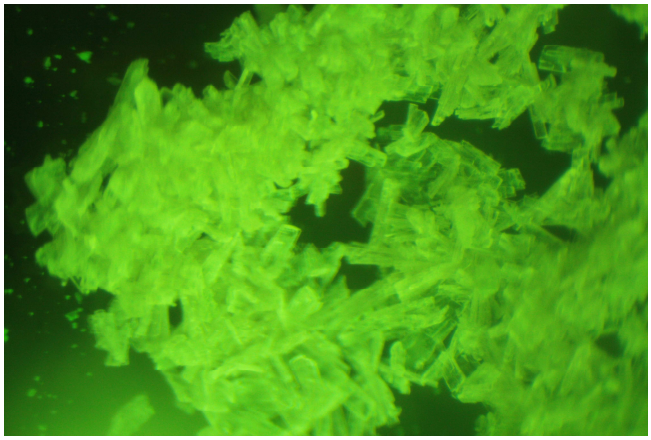


**Abb. 4-20:** Intensive grüne Lumineszenz von $^2_\infty[Tb_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$. Anregungswellenlänge $\lambda_{ext}$ = 307 nm.

dem angeregten Zustand des $Tb^{3+}$ ($^5D_4$ ~ 20500 $cm^{-1}$)[142] und dem Tripletzustand $T_1$ (~ 29000 $cm^{-1}$) des 4,4'-Bipyridin wird ein Energierücktransfer verhindert. Aus dem angeregten $^5D_4$ - Zustand des $Tb^{3+}$ kommt es unter Emission zum Übergang in die $^7F_{6-0}$ – Zustände. Ebenso wird eine $Tb^{3+}$ - $Tb^{3+}$ Anregung durch den Liganden verhindert, wodurch kein Konzentrationsquenching trotz 100% vorhandener Lumineszenszentren eintritt.

Auch für $^2_\infty[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ (**16**) wurden Anregungs- und Emissionsspektren aufgenommen. Das Anregungsspektrum zeigt neben der Anregung des organischen Linkers auch eine Serie von intra – 4*f* $Eu^{3+}$ Anregungen ($^7F_0 \rightarrow {}^5D_{4-0}$) (Abb. **4-22**). Somit ist sowohl eine Anregung über den Liganden als auch über $Eu^{3+}$ denkbar. Um den Energietransfer auf das Metallzentralatom über den organischen Linker 4,4'-Bipyridin zu bestätigen, wurde das Emissionsspektrum von (**16**) bei der maximalen Anregungswellenlänge des organischen Linkers gemessen ($\lambda_{ext}$ = 307 nm) und zeigt ausschließlich $Eu^{3+}$-Emission. Durch den Antenneneffekt des 4,4'-Bipyridins können auch in (**16**) die paritätsverbotenen *f-f*-Übergänge von $Eu^{3+}$ beobachtet werden (Abb. **4-22**). Der Energietransfer in $^2_\infty[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ erfolgt analog der Tb-Verbindung. Die scharfen Linien im Emissionsspektrum von $^2_\infty[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})$ können dem Übergang zwischen dem ersten angeregten $^5D_0$ - Zustand in die Zustände $^7F_{0-4}$ von $Eu^{3+}$ zugeordnet werden. Hierbei zeigt der Übergang $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ die höchste Intensität, gefolgt von $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Es ist bekannt, dass die Intensitäten der hypersensitiven $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4}$ Übergänge erheblich mit der chemischen Umgebung variieren können. So nimmt die Intensität der Übergänge $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ und $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$zu, während die anderen Übergänge $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ schwächer werden, weil sie durch elektrische und magnetische Dipol-Dipol-Regeln verboten sind.[143,144]

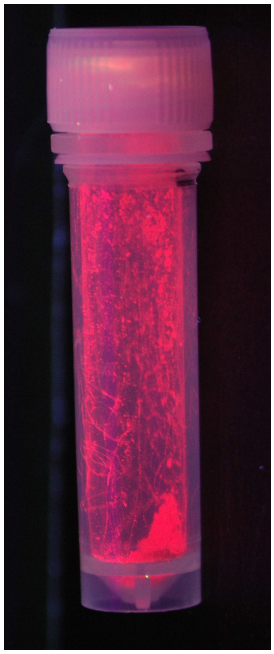


**Abb. 4-21:** intensiv rote Lumineszenz von $^2_\infty[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$.

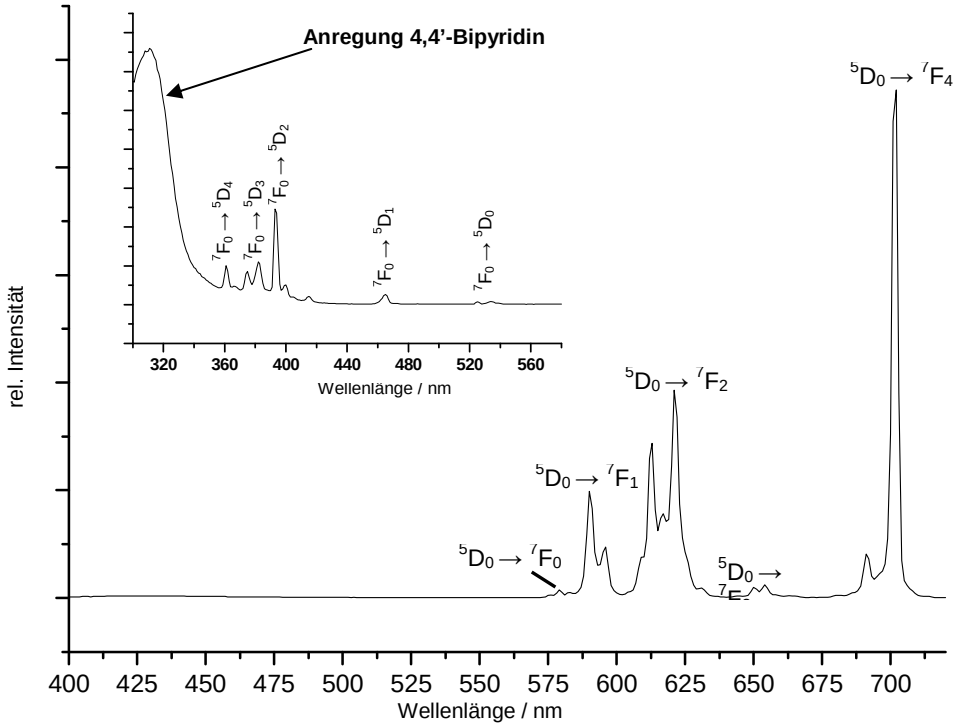



**Abb. 4-22:** Anregungs- (Inlay) und Emissionsspektren von $^2_\infty[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$. 4,4'-Bipyridin kann im Bereich bis 330 nm angeregt werden und überträgt die Anregungsenergie auf $Eu^{3+}$. Aufnahme des Emissionsspektrums bei $\lambda_{ext}$ = 307 nm.

### 4.3.6 Lumineszenzspektroskopische Untersuchungen der Mischkristallreihe $^2_\infty[Gd_{2-x-y}Eu_xTb_yCl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$ mit x = 0-1, y = 0-1

Da die Umsetzung von $LnCl_3$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Gd) mit 4,4'Bipyridin zu $^2_\infty[Eu_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ und $^2_\infty[Tb_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ isotypen Strukturen führt, welche keine Lumineszenz im sichtbaren Bereich zeigen, wurde im Folgenden versucht durch die Dotierung mit $EuCl_3$ und $TbCl_3$ Leuchtzentren, die eine Emission im sichtbaren Bereich erlauben, in die Strukturen einzubauen. Hierfür wurden Anteile des jeweiligen Selten-Erd-Chlorids durch $EuCl_3$ oder $TbCl_3$ ersetzt. Erste Dotierungsversuche mit $Eu^{3+}$ und $Tb^{3+}$ der Verbindungen $^2_\infty[Ln_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ mit Ln = Pr, Nd, Sm zeigten keine Lumineszenz im sichtbaren Bereich. Dotierungsversuche mit dem Wirtsgerüst $^2_\infty[Gd_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ ergaben für eine Dotierung mit $Eu^{3+}$ eine intensiv rote, für eine Dotierung mit $Tb^{3+}$ intensiv grüne Lumineszenz, welche durch den Energieübertrag mittels eines Antenneneffekts des

4,4'-Bipyridin auf das entsprechende Leuchtzentrum $Eu^{3+}$ bzw. $Tb^{3+}$ entsteht (vgl. **Kap. 4.3.5**). Um dieses Phänomen genauer zu untersuchen, wurde eine Mischkristallreihe zur Darstellung von $^{2}_{\infty}[Gd_{2-x-y}Eu_xTb_yCl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$ mit x = 0 - 1, y = 0 - 1 analog der in Kapitel **4.3.1** beschriebenen Synthese angesetzt. Beim Abfüllen der Reaktionsansätze wurde besonders auf die homogene Verteilung der Selten-Erd-Chloride geachtet, um eventuelle Konzentrationsunterschiede in den Mischkristallen zu unterdrücken. Es konnte eine lückenlose Mischkristallreihe von $^{2}_{\infty}[Gd_{2-x-y}Eu_xTb_yCl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$ mit x = 0 - 1, y = 0 – 1 erhalten werden. Tabelle **4-10** zeigt eine Übersicht der untersuchten Eduktmengen- und Verhältnisse.

**Tab. 4-10:** Übersicht der eingewogenen Reaktionsansätze der Mischkristallreihe $^{2}_{\infty}[Gd_{2-x-y}Eu_xTb_yCl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$ mit x = 0-1, y = 0-1.

| **Ansatz** | **$GdCl_3$** | | **$EuCl_3$** | | **$TbCl_3$** | | **$Gd^{3+} : Eu^{3+} : Tb^{3+}$** | **4,4'-Bipyridin** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | [mmol] | [mg] | [mmol] | [mg] | [mmol] | [mg] | [%] | [mmol] / [mg] |
| **A** | 0,500 | 131,8 | - | - | - | - | 100 : 0 : 0 | 234,3 |
| **B** | 0,375 | 98,9 | 0,125 | 32,3 | - | - | 75 : 25 : 0 | 234,3 |
| **C** | 0,350 | 92,3 | 0,125 | 32,3 | 0,025 | 6,6 | 70 : 25 : 5 | 234,3 |
| **D** | 0,325 | 85,7 | 0,125 | 32,3 | 0,050 | 13,3 | 65 : 25 : 10 | 234,3 |
| **E** | 0,250 | 65,9 | 0,125 | 32,3 | 0,125 | 33,2 | 50 : 25 : 25 | 234,3 |
| **F** | 0,325 | 85,7 | 0,050 | 12,9 | 0,125 | 33,2 | 65 : 10 : 25 | 234,3 |
| **G** | 0,350 | 92,3 | 0,025 | 6,5 | 0,125 | 33,2 | 70 : 5 : 25 | 234,3 |
| **H** | 0,450 | 118,6 | - | - | 0,050 | 13,3 | 90 : 0 : 10 | 234,3 |

Bei der Anregung der jeweiligen Mischkristalle von $^{2}_{\infty}[Gd_{2-x-y}Eu_xTb_yCl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$ mit x = 0 - 1, y = 0 - 1 mittels einer UV-Lampe der Anregungswellenlänge 302 nm konnten Lichtemissionen im sichtbaren Bereich beobachtet werden. Neben einer roten Lumineszenz der ausschließlich mit $Eu^{3+}$ dotierten Verbindung $^{2}_{\infty}[Gd_{1,5}Eu_{0,5}Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$ (**A**) wurde auch eine grüne Lumineszenz der ausschließlich mit $Tb^{3+}$ dotierten Verbindung $^{2}_{\infty}[Gd_{1,9}Eu_{0,1}Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$ (**H**) beobachtet. Für die restlichen Ansätze (**B**)–(**G**) entstehen durch die Addition der grünen und roten Leuchtzentren die additiven Mischfarben von gelb bis orange. Der Farbton der Emission variiert anscheinend allein über das Verhältnis des eingesetzten $Eu^{3+}$ und $Tb^{3+}$, da die reine Verbindung $^{2}_{\infty}[Gd_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ keine Lichtemission im sichtbaren Bereich zeigt.

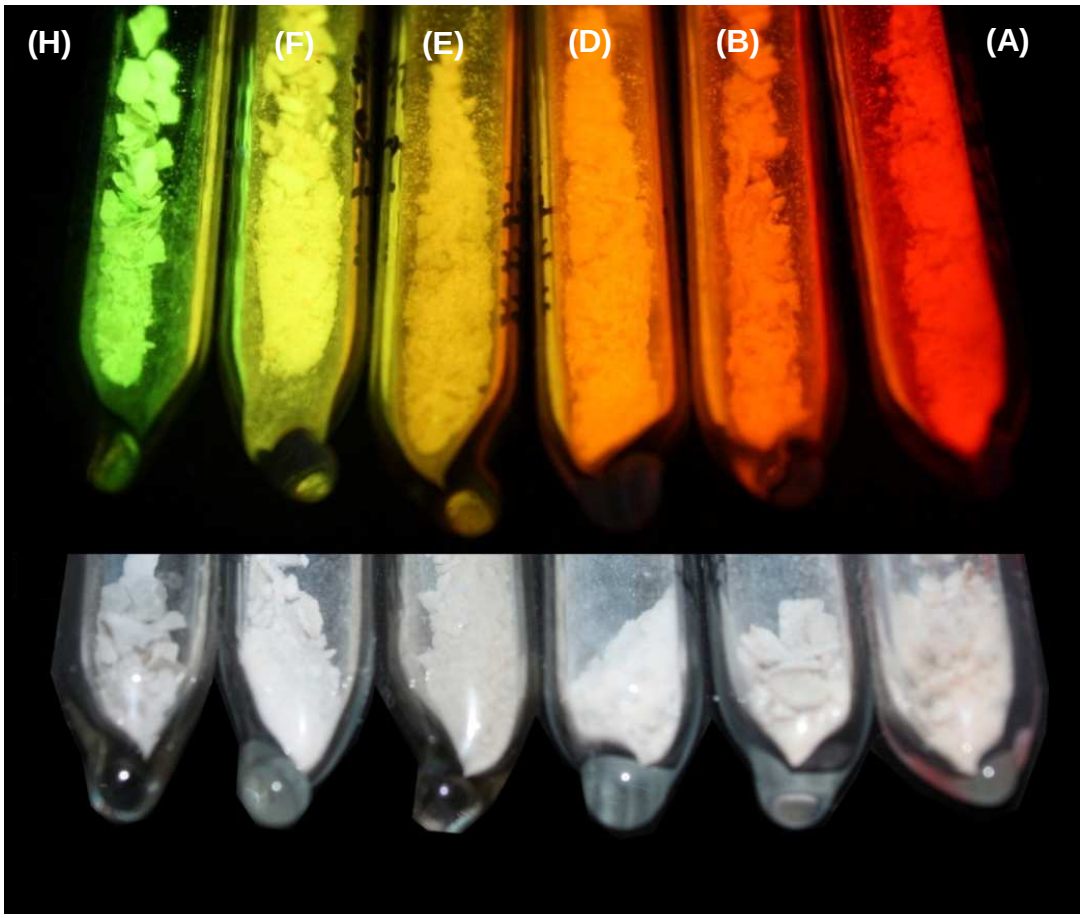



**Abb. 4-23:** Mischkristallreihe von $^{2}_{\infty}[Gd_{2-x-y}Eu_xTb_yCl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$ mit x = 0-1, y = 0-1 bei Tageslicht (unten) und bei Anregung mit UV-Licht (302 nm) unter Ausschluss von Tageslicht. Anordnung der Ansätze von links nach rechts: H, F, E, D, B, A (vgl. Tab. **4-10**).

Um die Lumineszenzeigenschaften der Mischkristallreihe $^{2}_{\infty}[Gd_{2-x-y}Eu_xTb_yCl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$ mit x = 0-1, y = 0-1 genauer zu untersuchen, wurden mehrere Anregungs- und Emissionsspektren der einzelnen Mischkristallverbindungen aufgenommen. Hierbei wurde insbesondere auf die Verwendung identischer experimenteller Parameter geachtet, um eine Vergleichbarkeit der Spektren zu gewährleisten.

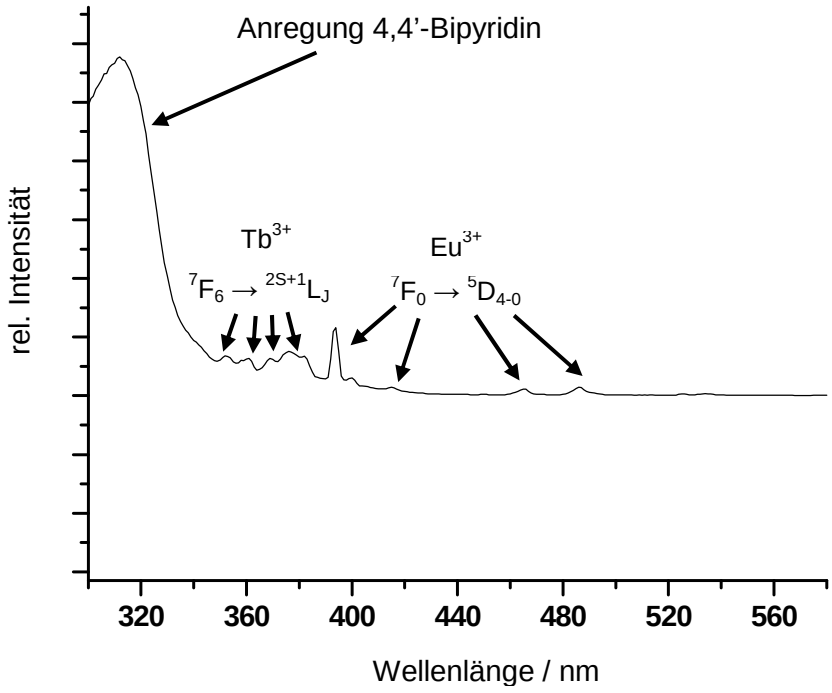



**Abb. 4-23:** Anregungsspektrum von $^{2}_{\infty}[Gd_{1,3}Eu_{0,2}Tb_{0,5}Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$ (**E**). 4,4'-Bipyridin kann im Bereich von 280-330 nm angeregt werden.

Abbildung **4-24** zeigt exemplarisch das Anregungsspektrum von $^{2}_{\infty}[Gd_{1,3}Eu_{0,2}Tb_{0,5}Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$ (**E**). Analog der reinen Europium- und Terbium-Verbindung kann der organische Linker 4,4'-Bipyridin im Bereich von 280-330 nm angeregt werden. Des Weiteren wird eine Serie von schwachen Übergängen beobachtet, die intra - *4f* $Tb^{3+}$ ($^7F_6 \rightarrow {}^{2S+1}L_J$), bzw. intra – *4f* $Eu^{3+}$ ($^7F_0 \rightarrow {}^5D_{4\text{-}0}$) Anregungen repräsentieren. Gleiches gilt für alle anderen Anregungsspektren der Mischkristallreihe (**A**) – (**H**).

Um die Auswirkung der $Eu^{3+}$-Dotierung auf das Gd-Basisgerüst zu untersuchen, wurden Emissionsspektren von $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ (**15**) mit $^{2}_{\infty}[Gd_{1,5}Eu_{0,5}Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ (**B**) verglichen (Abbildung **4-25**). In beiden Fällen werden alle Übergänge der $Eu^{3+}$ *f-f* –Emissionen detektiert. Da als Anregungswellenlänge $\lambda_{ext}$ = 307 nm das Maximum der Anregung des 4,4'-Bipyridins gewählt wurde und ausschließlich $Eu^{3+}$-Emission auftritt, muss auch hier ein, wie bereits in Kapitel **4.3.5** beschriebener, Antenneneffekt des 4,4'-Bipyridins vorliegen.

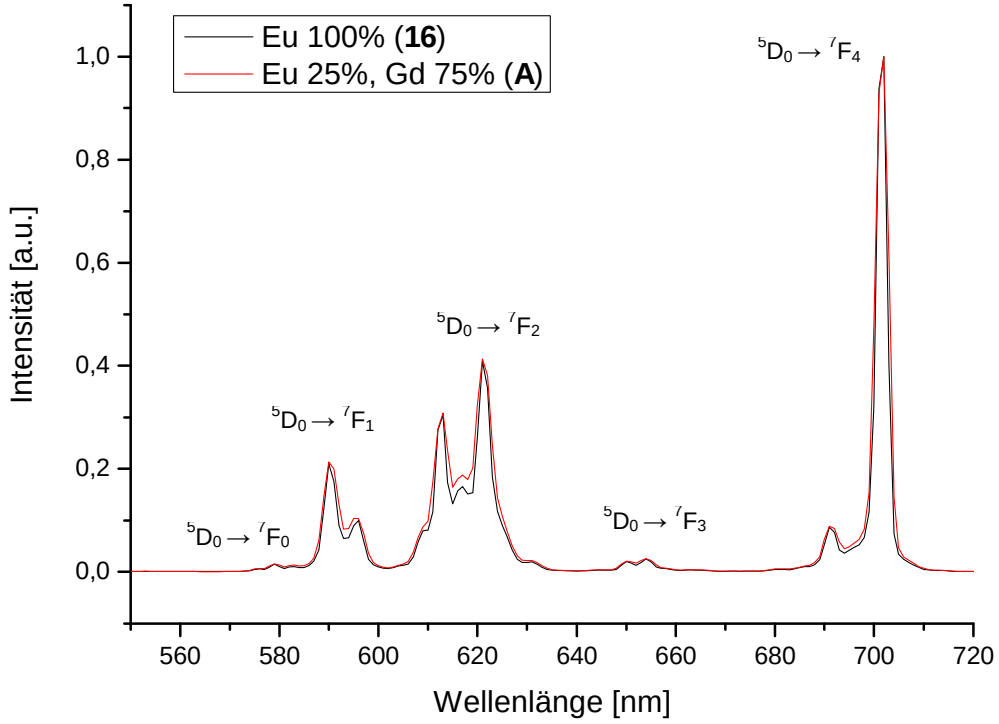
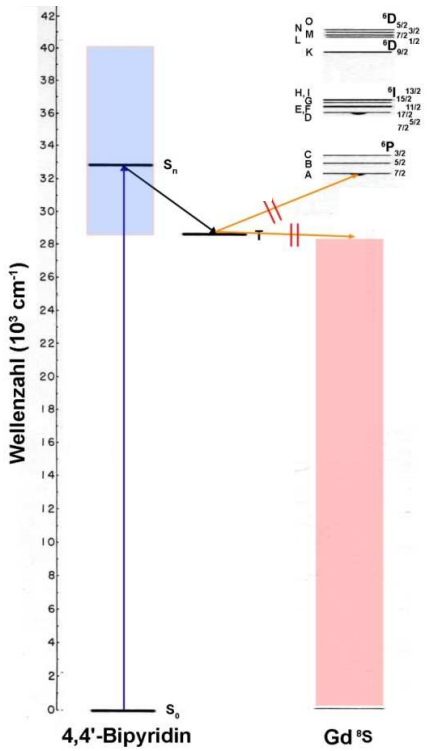



**Abb. 4-25:** Vergleich der Emissionsspektren von $^2_\infty[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$ und $^2_\infty[Gd_{1,5}Eu_{0,5}Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$. Aufnahme des Emissionsspektrums bei $\lambda_{ext}$ = 307 nm. Bei 614 nm tritt ein messtechnisch bedingtes Signal der doppelten Anregungswellenlänge auf.




Die relativen Intensitäten wie auch die Lage aller $Eu^{3+}$-Übergänge von (**16**) und (**A**) weichen nur minimal voneinander ab, so dass angenommen werden kann, dass der Einfluss der $Gd^{3+}$-Metallzentren in der Struktur nur eine untergeordnete Rolle für die $Eu^{3+}$-Emission spielt, da der niedrigste anzuregende Zustand von $Gd^{3+}$ $^5P_{7/2}$ (~32000 cm$^{-1}$)[145] nicht über das triplett-Niveau T des angeregten 4,4'-Bipyridin mit 29000 cm$^{-1}$ angeregt werden kann, weil dieser um

**Abb. 4-26:** Energieschema von $^2_\infty[Gd_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$. Aufgrund fehlender, passender Energieniveaus in $Gd^{3+}$ findet kein Energietransfer aus dem angeregten Triplett-Zustand des 4,4-Bipyridin auf $Gd^{3+}$ statt.

ca. 3000 $cm^{-1}$ tiefer liegt. Somit kann die Energie des angeregten T Niveaus des 4,4'-Bipyridin nicht über Energieniveaus von $Gd^{3+}$ abgeführt werden (Abbildung **4-26**). Auch ein direkter Energieübertag aus dem angeregten $^1S_n$-Zustand des 4,4'-Bipyridin auf $Gd^{3+}$ kann ausgeschlossen werden, da die strahlungslose Relaxation in den Triplett-Zustand T des Liganden schneller verläuft als der Energieübertrag auf das Metallzentrum.

Um einen Einfluss des Gd-Basisgerüstes auf die $Tb^{3+}$-Emission zu untersuchen, wurden Emissionsspektren von $^2_\infty[Tb_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ (**18**) mit $^2_\infty[Gd_{1,8}Tb_{0,2}Cl_6(4,4'\text{-}Bipy)_3](4,4'\text{-}Bipy)_2$ (**H**) verglichen (Abbildung **4-27**). In beiden Fällen können alle Übergänge der $Tb^{3+}$ *f-f* –Emissionen detektiert werden. Die relativen Intensitäten der $Tb^{3+}$-Übergänge von (**18**) und (**H**) - mit einem $Tb^{3+}$-Anteil von 10% - weichen messtechnisch bedingt gering voneinander ab. Da die absoluten Intensitäten bei der Messung von (**H**) aufgrund des niedrigeren $Tb^{3+}$-Gehalts deutlich geringer waren als die der reinen Tb-Verbindung, wurde zur Aufnahme des Emissionsspektrums von (**H**) eine größere Spaltbreite gewählt. Hierdurch sind die Signale nicht so gut aufgelöst wie bei der Messung von (**18**). Dennoch zeigt Abbildung **4-27**, dass auch in (**H**) ein Antenneneffekt des 4,4'-Bipyridins beobachtet werden kann, da auch in diesem Fall bei der maximalen Anregungswellenlänge des organischen Linkers ($\lambda_{ext}$ = 307 nm) gemessen wurde.

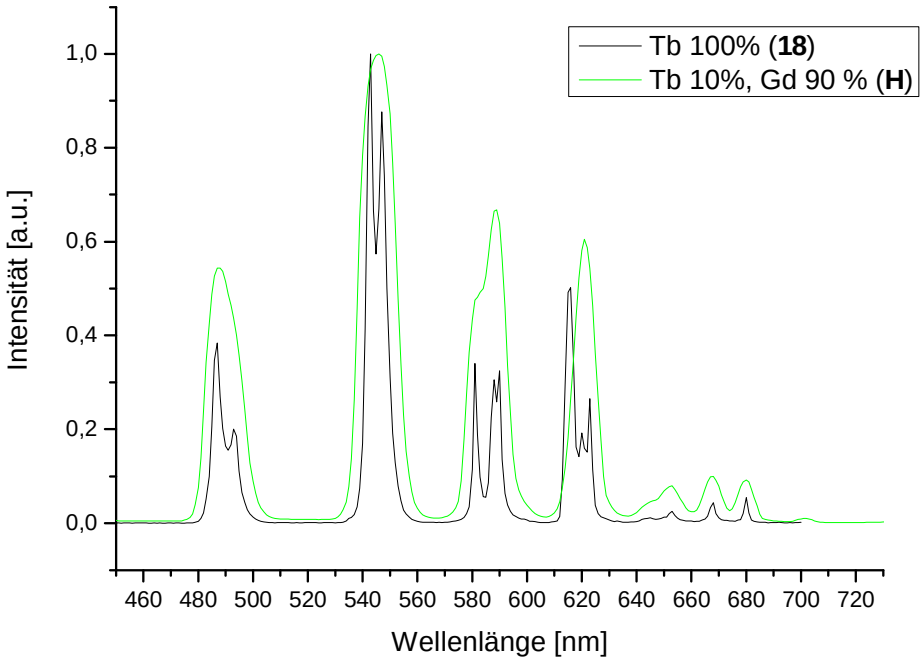



**Abb. 4-27:** Vergleich der Emissionsspektren von (**17**) und (**H**). Aufnahme des Emissionsspektrums bei $\lambda_{ext}$ = 307 nm. Die Signale von (**H**) sind messtechnisch bedingt verbreitert.

Um den Einfluss des $Tb^{3+}$- und $Eu^{3+}$- Gehalts auf die Lumineszenzfarbe deutlich zu machen, wurden Emissionsspektren der Ansätze (**B**) – (**H**) (zur Übersicht der Mischkristallreihe siehe Tabelle **4-10**) aufgenommen. Abbildung **4-28** zeigt diese, normiert auf die jeweilige Maximalintensität des jeweiligen Spektrums. Aus den Spektren wird deutlich, dass sich die Leuchtfarbe der Verbindungen aus der Addition von $Eu^{3+}$ und $Tb^{3+}$ *f-f*-Emissionen zusammensetzt. Je nach Grad der Intensitäten der $Eu^{3+}$ und $Tb^{3+}$ Emissionen lassen sich Farbtöne im flüssigen Übergang von grün bis rot einstellen. Dies ist nur abhängig von der Menge und dem relativen Anteil der Dotierungen mit $Eu^{3+}$ und $Tb^{3+}$. Da sich einige *f-f*-Emissionen in der Mischkristallreihe zum Teil überlagern, wurden in der Zuordnung der Übergänge die Intensitätsmaxima der Kombinationen dieser Übergänge betrachtet (Tabelle **4-11**).

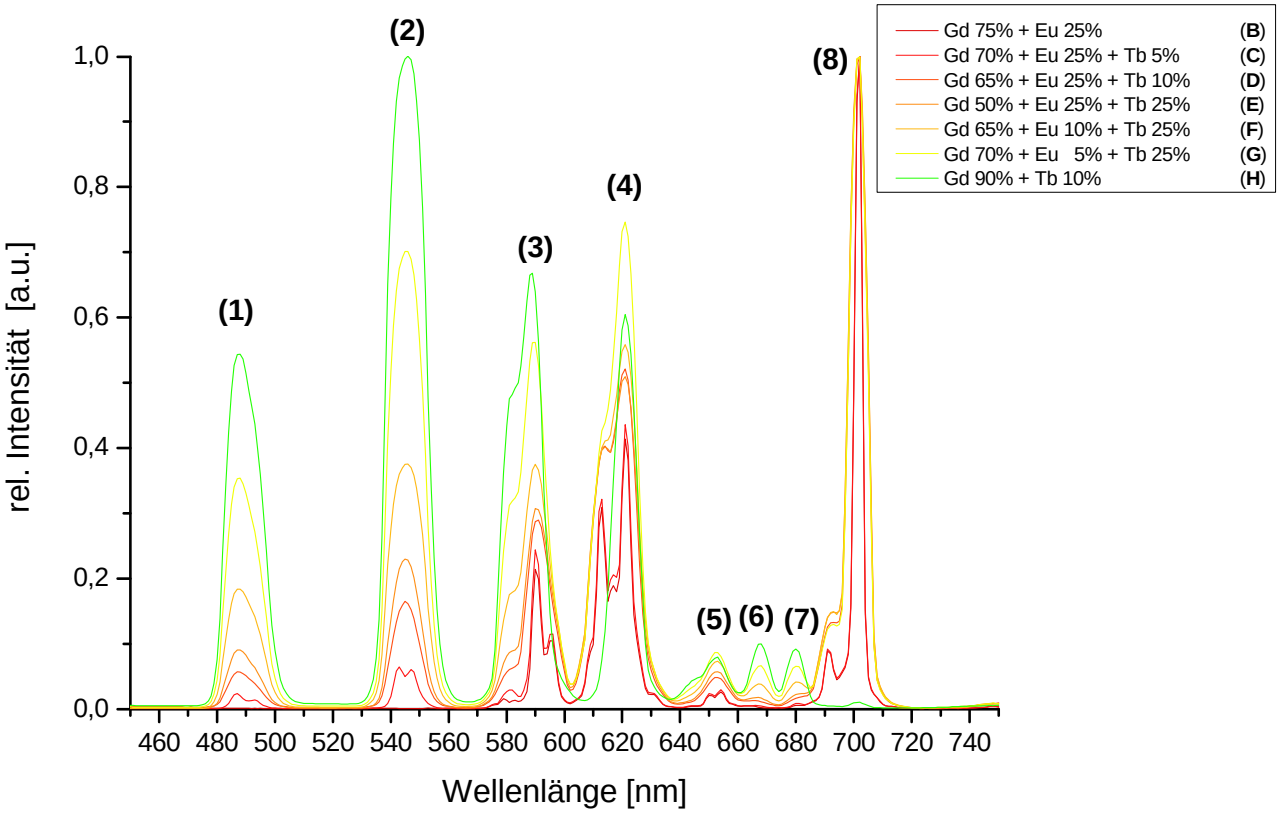



**Abb. 4-28:** Emissionsspektren ($\lambda_{ext}$ = 307 nm) von $^{2}_{\infty}[Gd_{2-x-y}Eu_xTb_yCl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$ mit x = 0-1, y = 0-1, normiert auf die einzelnen Maximalintensitäten der Spektren.

**Tabelle 4-11:** Zuordnung der Energieübergänge aus Abbildung **4-28**.

| | Übergänge | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Eu (rel. Intensität) | Tb (rel. Intensität) | Wellenlänge [nm], | Ln-Emission |
| **(1)** | - | $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ (mittel) | 488 | Tb |
| **(2)** | - | $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (hoch) | 545 | Tb |
| **(3)** | $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (niedrig), $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (mittel) | $^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ (mittel) | 588 | Eu, Tb |
| **(4)** | $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (mittel) | $^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ (mittel) | 620 | Eu, Tb |
| **(5)** | $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (niedrig) | $^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$ (niedrig) | 651 | Eu, Tb |
| **(6)** | - | $^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$ (niedrig) | 667 | Tb |
| **(7)** | - | $^5D_4 \rightarrow {}^7F_0$ (niedrig) | 679 | Tb |
| **(8)** | $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (hoch) | - | 702 | Eu |

Im Folgenden soll die Auswirkung eines steigenden $Tb^{3+}$-Anteils bei gleichbleibendem $Eu^{3+}$-Anteil im Gd-Basisgerüst auf die Emissionsintensitäten untersucht werden. Hierfür wurden die Emissionsspektren der Ansätze (**B**) - (**E**) miteinander verglichen.

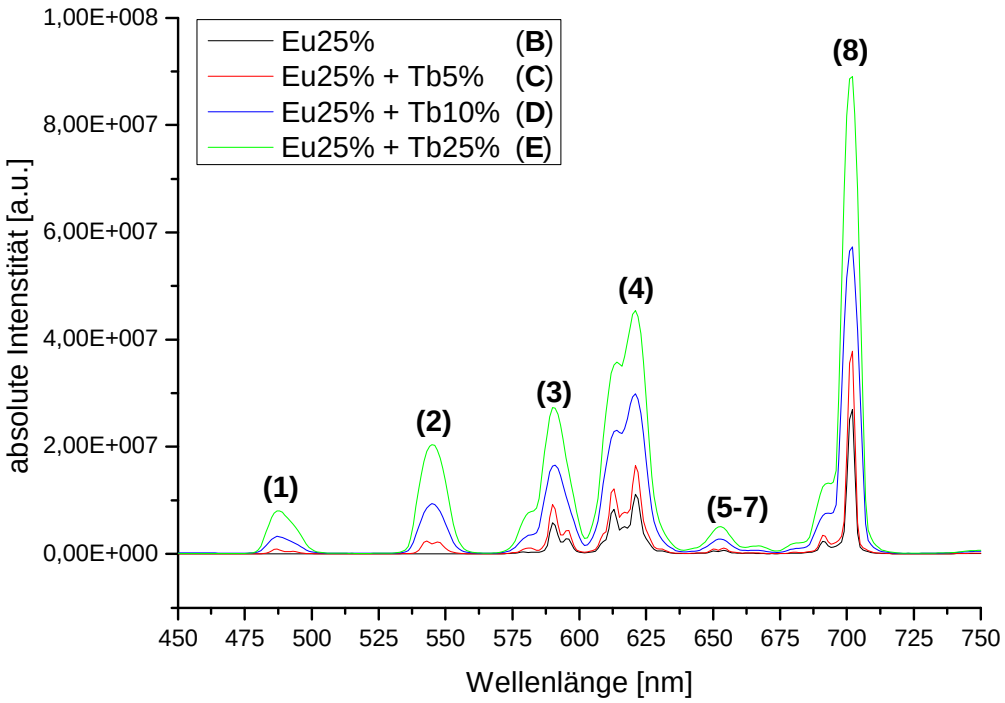



**Abb. 4-29:** Emissionsspektren ($\lambda_{ext}$ = 307 nm) der Ansätze (**B**) – (**E**) bei gleichbleibendem Eu-Gehalt und variierendem Tb-Gehalt; absolute Intensitäten.

Abbildung **4-29** zeigt bei einer Erhöhung des $Tb^{3+}$-Gehalts für alle Übergänge ((1) - (8)) ein annähernd lineares Ansteigen der Emissionsintensitäten bei gleichbleibendem Eu-Gehalt. Dies lässt darauf schließen, dass die Intensitäten der *f-f*-Emissionen von $Eu^{3+}$ und $Tb^{3+}$ im Wirtsgitter $^{2}_{\infty}[Gd_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ nicht voneinander unabhängig sind, da ansonsten eine Erhöhung des $Tb^{3+}$-Gehalts nur eine Steigerung der Emissionsintensitäten der $^5D_4 \rightarrow {}^7F_{6\text{-}0}$ Übergänge des $Tb^{3+}$ zur Folge hätte. Insbesondere für den $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (8) Übergang des $Eu^{3+}$ findet sich jedoch bei gleichbleibendem $Eu^{3+}$-Gehalt eine deutliche Intensitätssteigerung. Somit müssen Wechselwirkungen zwischen $Eu^{3+}$ und $Tb^{3+}$ stattfinden, in denen die Anregungsenergie des $Tb^{3+}$ auf $Eu^{3+}$ übertragen werden muss. Auch ein Vergleich der Emissionsspektren der Ansätze (**E**) – (**H**), in denen der $Tb^{3+}$-Gehalt konstant gehalten wird, während der $Eu^{3+}$-Gehalt variiert, bestätigt diese Wechselwirkungen (Abb. **4-30**).

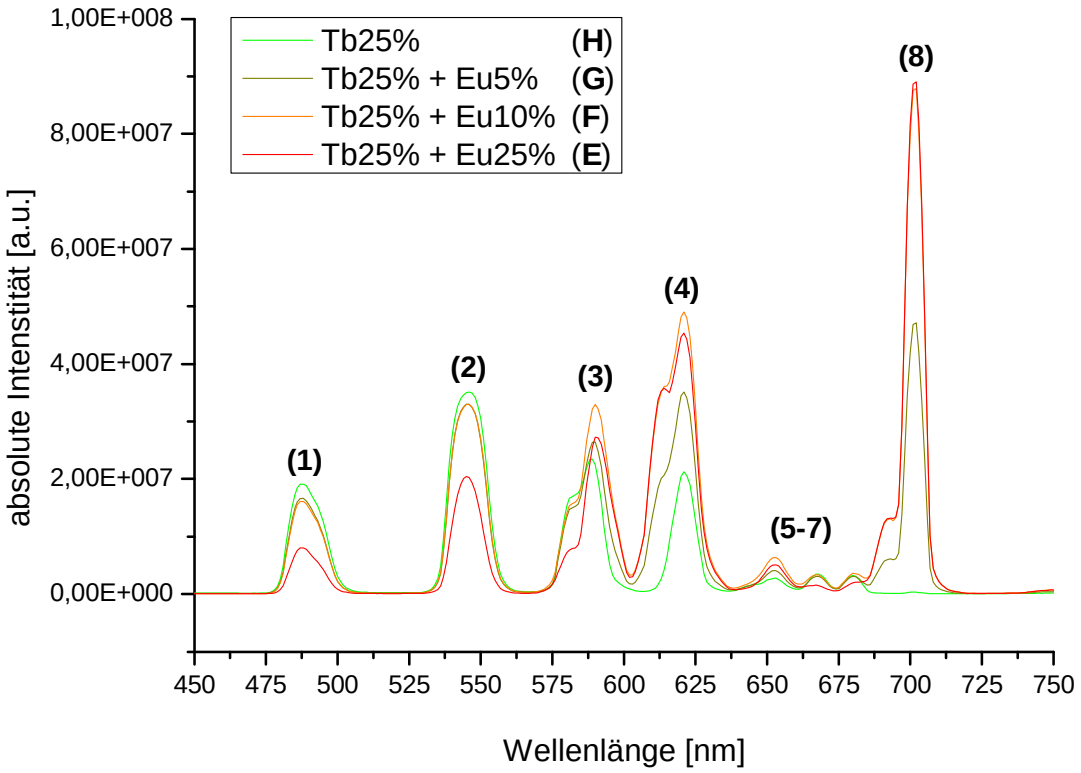



**Abb. 4-30:** Emissionsspektren ($\lambda_{ext}$ = 307 nm) der Ansätze (**E**) – (**H**) bei gleichbleibendem Tb-Gehalt und variierendem Eu-Gehalt; absolute Intensitäten.

Wie aus Abbildung **4-30** zu erkennen ist, nimmt die Emissionsintensität der energetischen Übergänge $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ (1) und $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (2) des $Tb^{3+}$ bei gleichbleibendem $Tb^{3+}$-Gehalt und steigendem $Eu^{3+}$-Gehalt ab. Es muss also zu einem

Energietransfer von $Tb^{3+}$ auf $Eu^{3+}$ kommen. Dieser Energietransfer zwischen $Tb^{3+}$ und $Eu^{3+}$ kann mit Hilfe des Energieschemas aus Abbildung **4-31** erklärt werden. 4,4'-Bipyridin wird mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{ext}$ = 307 nm in einen angeregten Zustand ($S_0 \rightarrow S_n$) versetzt (1). Über ein intersystem crossing geht der Ligand strahlungslos aus dem Singulett-Zustand in den Triplett-Zustand über (2), und es erfolgt ein strahlungsloser Übergang der Anregungsenergie in das $^5D_4$ – Niveau von $Tb^{3+}$ (3) und das $^5D_0$ – Niveau von $Eu^{3+}$ (4). In Folge der energetischen Nähe der niedrigsten angeregten Energieniveaus $^5D_4$ (21000 $cm^{-1}$, Tb) und $^5D_0$ und $^5D_1$ (19000 $cm^{-1}$, 17000 $cm^{-1}$, Eu) tritt nun ein Energietransfer von $Tb^{3+}$ auf $Eu^{3+}$ ein (5). Ein Energierücktransfer von $Eu^{3+}$ auf $Tb^{3+}$ ist nicht möglich, da das niedrigste Anregungsniveau des $Eu^{3+}$ (17000 $cm^{-1}$) tiefer als das niedrigste angeregte Niveau des $Tb^{3+}$ (21000 $cm^{-1}$) liegt.

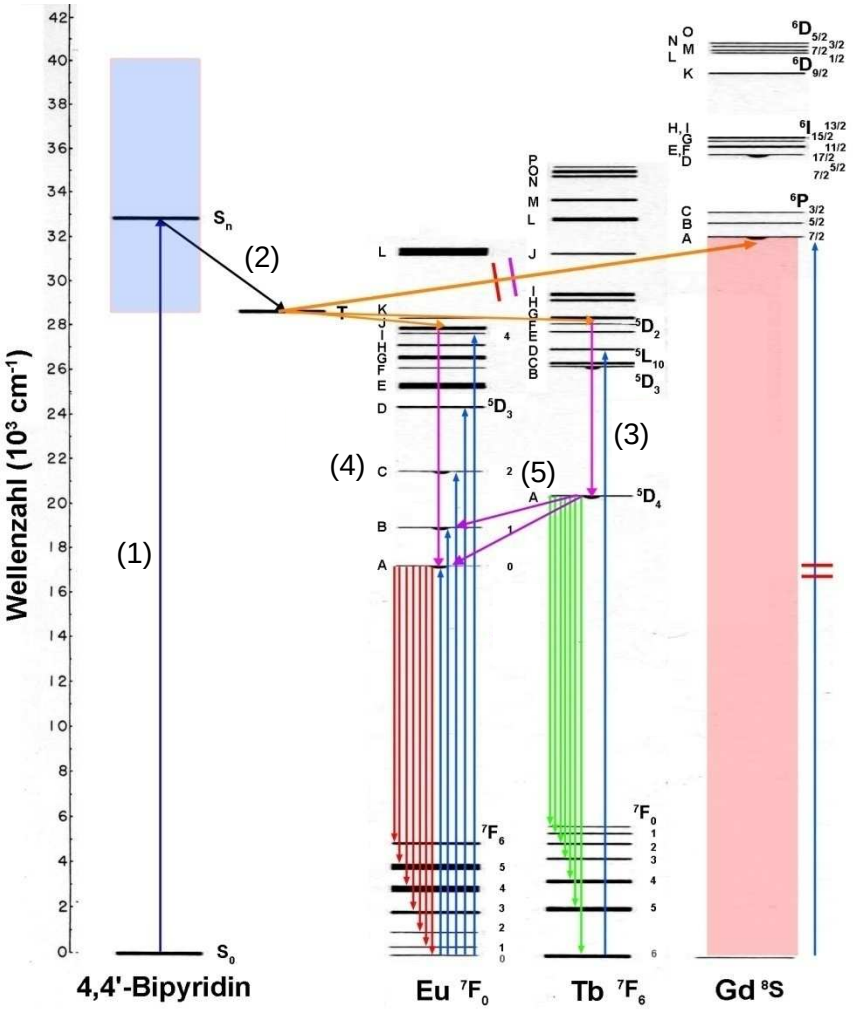



**Abb. 4-31:** Übertrag der Anregungsenergie (1) des 4,4'-Bipyridins über den angeregten Triplet-Zustand (2) des organischen Linkers auf $Eu^{3+}$ und $Tb^{3+}$ (3),(4). Energietransfer zwischen dem $^5D_4$-Niveau des $Tb^{3+}$ und den $^5D_1$- und $^5D_0$-Niveaus des $Eu^{3+}$.

Als Folge dieses Energietransfers wird nicht mehr die komplette Anregungsenergie des $Tb^{3+}$ als charakteristische $Tb^{3+}$-Lichtemission abgegeben, sondern es erfolgt eine Verstärkung der Intensität der $Eu^{3+}$-Lichtemissionen. Dieses Phänomen lässt sich mit dem Intensitätsabfall der $Tb^{3+}$-Emissionen in Abbildung **4-30** und dem Intensitätsanstieg der $Eu^{3+}$-Emissionen in Abbildung **4-29** belegen.

### 4.3.7 Sorptionsuntersuchungen an $^{2}_{\infty}[Tb_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$

Wie bereits in Kapitel **4.3.4** gezeigt, ist es möglich, die in $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ mit Ln = Pr – Tb eingelagerten 4,4'-Bipyridinmoleküle zu entfernen. Um eine eventuelle Porosität der aktivierten Spezies „$[Tb_2Cl_6(Bipy)_2]$" zu untersuchen, wurde $^{2}_{\infty}[Tb_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ für 24 h bei 300 °C ausgeheizt. Zur Bestimmung der relativen Oberfläche wurde eine Sorptionsmessung mit Hilfe von Stickstoff durchgeführt. Das erhaltene Diagramm ist in Abbildung **4-32** dargestellt.

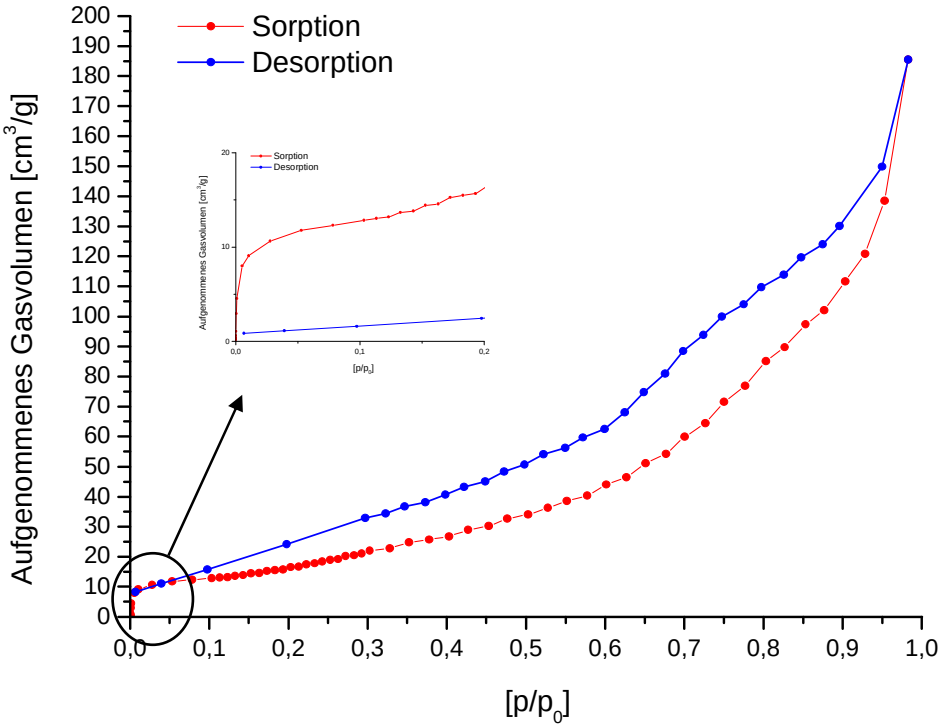



**Abb. 4-32:** $N_2$-Sorptions-Isotherme des aktivierten MOFs $^{2}_{\infty}[Tb_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ als Auftragung des aufgenommenen Gasvolumens gegen den relativen Druck $p/p_0$.

Die aufgenommene $N_2$-Sorptions-Isotherme kann als Typ 4 Isotherme klassifiziert werden. Ihr Charakteristikum ist eine Hysterese, die durch Kapillarkondensation in Mesoporen entsteht.[146] Aus dem steilen Anstieg des Graphen zu Beginn der Messung konnte eine Mikroporosität mit einer relativen Oberfläche von 46 $m^2g^{-1}$

bestimmt werden (Inlay Abbildung **4-32**). Die darauffolgende Hysterese kann einer Mesoporosität des aktivierten MOFs (**18**) zugeordnet werden. Es wurde eine relative Oberfläche von 250 $m^2g^{-1}$ bestimmt. Die maximal aufgenommene Menge an $N_2$ betrug 125 $cm^3g^{-1}$. Zur weiteren Charakterisierung wurde eine Sorptionsmessung mittels Krypton durchgeführt (Abb. **4-33**).

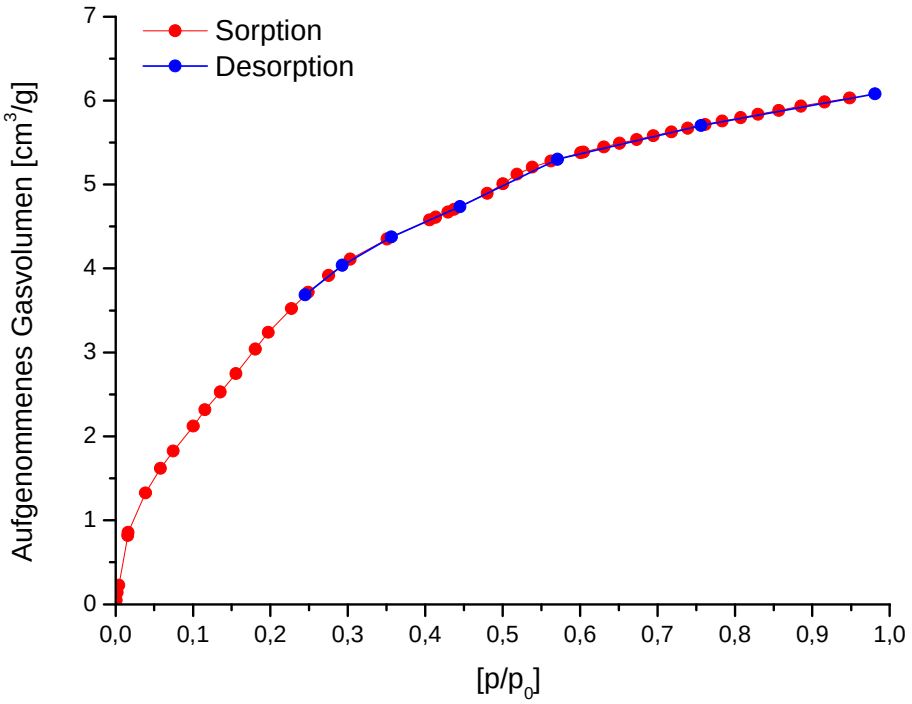
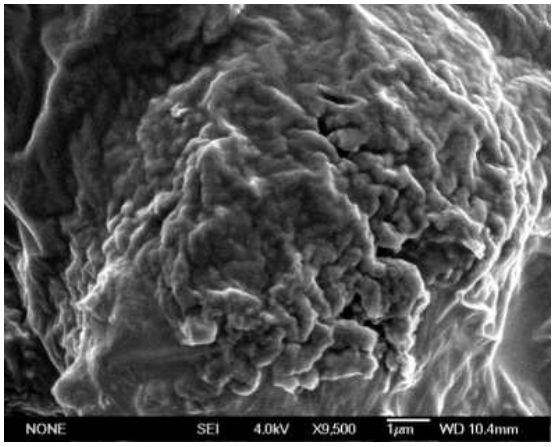



**Abb. 4-33:** Kr-Sorptions-Isotherme des aktivierten MOFs $^{2}_{\infty}[Tb_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ als Auftragung des aufgenommenen Gasvolumens gegen den relativen Druck $p/p_0$.

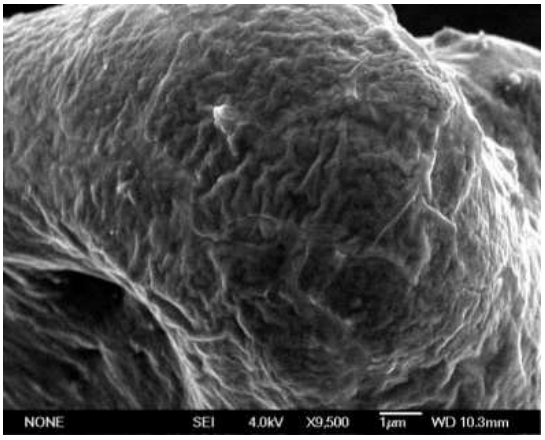
Die erhaltene Kr-Sorptions-Isotherme kann als Typ 1 Isotherme klassifiziert werden. Charakteristisch für diese ist die Ausbildung einer Monolage auf der äußeren Oberfläche beim Sättigungsdampfdruck.[146] Die Bildung eines Multilayers konnte somit nicht beobachtet werden, was für Krypton als Edelgas auch nicht erwartet wurde. Signifikant ist die aufgenommene Menge an Krypton. Es konnte ein Maximum von ca. 6,1 $cm^3g^{-1}$ gefunden werden. Dieser Wert ist sehr gering im Vergleich zu der aufgenommenen Menge an Stickstoff und deutet auf eine eventuelle Selektivität bei der Gasaufnahme des MOF hin.

Zur weiteren Überprüfung der Porosität wurde das Tb-4,4'-Biypridin MOF im Raster-Elektronen-Mikroskop untersucht, um das Auftreten der Mesoporen sichtbar zu machen. Diese entstehen während der Aktivierung von $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$. Es ist denkbar, dass die in der Struktur eingelagerten 4,4'-Bipyridinmoleküle

durch Ausdampfen entlang der Kanäle in der Struktur von (**18**) die Mesoporen des aktivierten MOFs erzeugen. In Abbildung **4-34** sind die erhaltenen REM-Aufnahmen dargestellt, auf denen die Mesoporen des aktivierten Tb-4,4'-Biypridin MOF als tiefe „Furchen“ ersichtlich sind.




**(a)**



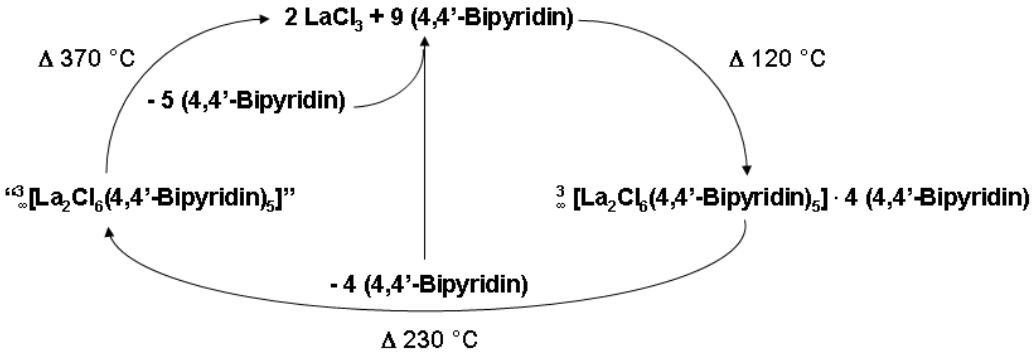

**(b)**

**Abb. 4-34:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen des aktivierten Tb-MOFs (**18**). Die vorhandenen Mesoporen können als tiefe „Furchen“ in **a** und **b** erkannt werden.

## 4.4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation konnten sieben neue MOFs im System $LnCl_3$ / 4,4’-Bipyridin mit hochinteressanten Eigenschaften synthetisiert und charakterisiert werden.

Mit der Synthese von $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$ (**12**) gelang die Darstellung eines bipyridinreichen Ln-N-MOFs, welches durch thermischen Abbau und erneute Synthese aus den unzersetzt zurückgewonnenen Edukten begrenzt reversibel auf- und abgebaut werden kann.




**Schema 4-34:** Reversibler Auf/Abbau des La-MOFs $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$ (**11**). Die Abbauprodukte können wiederum zum Aufbau des MOFs genutzt werden.

Im Falle einer Beladung durch Gastmoleküle wäre (**12**) durchaus in der Lage durch seinen reversiblen Auf/Abbau als sich selbst reinigendes MOF verstanden zu werden. Des Weiteren kann $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$ als Precursor für Hochtemperatur-synthesen oberhalb des Zersetzungspunkts von 4,4'-Bipyridin eingesetzt werden.

Die Synthese von $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ mit Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd und Tb (**13-18**) lieferte sechs, aus Schichten aufgebaute, Koordinationsnetzwerke, die kristallographisch isotyp sind. Aufgrund der Lanthanidenkontraktion verringert sich die Koordinationszahl um das Selten-Erd-Zentral-Atom im Vergleich zu (**12**) von acht (Koordinationspolyeder: zweifach überkapptes trigonales Prisma) auf sieben (Koordinationspolyeder: pentagonale Bipyramide). Thermische Untersuchungen haben gezeigt, dass ein Entfernen der in den Schichten eingelagerten 4,4'-Bipyridinmoleküle möglich ist. Jedoch führt dies unter Abgabe eines weiteren, an Ln koordinierenden, Bipyridinmoleküls zu einer Rearrangierung der Gerüststruktur. Untersuchungen zum Sorptionsverhalten dieser aktivierten Spezies zeigten eine Kombination aus Micro- und Mesoporosität. Im Vergleich der Sorption verschiedener Gase ($N_2$ / Kr) konnte eine Selektivität der Aufnahme dieser Gase beobachtet werden. So ist das aktivierte Tb-MOF „$[Tb_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_2]$" in der Lage deutlich mehr $N_2$ als Kr in seiner Struktur einzulagern.

**Abb. A.1:** Lumineszierende Mischkristallreihe von $^{2}_{\infty}[Gd_{2-x-y}Eu_xTb_yCl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$ mit x = 0 - 1, y = 0 – 1.

Neben den Untersuchungen der thermischen und der Sorptions-Eigenschaften von $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ mit Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd und Tb wurden auch lumineszensspektroskopische Unter-suchungen an $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$ mit Ln = Eu und Tb ((**16**),(**18**)) sowie an einer Mischkristall-reihe der Zusammensetzung $^{2}_{\infty}[Gd_{2-x-y}Eu_xTb_yCl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$ mit x = 0 - 1, y = 0 – 1 vorgenommen. Sowohl für (**16**) und (**18**) als auch für die Mischkristallreihe $^{2}_{\infty}[Gd_{2-x-y}Eu_xTb_yCl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$ konnte ein Antenneneffekt des organischen Linkermoleküls 4,4'-Bipyridin bestätigt werden, bei dem die eingestrahlte Anregungsenergie über den organischen Linker auf das Metallzentralatom übertragen wird. Durch den Antenneneffekt des 4,4'-Bipyridins

können auch *f-f*-Übergänge von $Eu^{3+}$ und $Tb^{3+}$ beobachtet werden. In der Mischkristallreihe $^{2}_{\infty}[Gd_{2-x-y}Eu_xTb_yCl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$, in der $^{2}_{\infty}[Gd_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$ als Wirtsgitter dient, wurde zusätzlich ein Energietransfer zwischen $Tb^{3+}$ und $Eu^{3+}$ beobachtet. Durch gezielte Beimischung von $Eu^{3+}$ und $Tb^{3+}$ ist es möglich, einen fließenden Farbübergang von der reinen, grünen $Tb^{3+}$- Lumineszenz über die additiven Mischfarben gelb und orange bis hin zur reinen, roten $Eu^{3+}$-Lumineszenz zu erhalten (Abbildung **4-35**).

# D Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Darstellung und Charakterisierung neuer Koordinationsverbindungen der Selten-Erd-Chloride mit stickstoffhaltigen, aromatischen, organischen Liganden mit interessanten Materialeigenschaften wie Lumineszenz und Porosität. Im Rahmen dieser Dissertation konnten 18 neue Verbindungen sowie eine Mischkristallreihe mit Lumineszenzeigenschaften synthetisiert und charakterisiert werden.

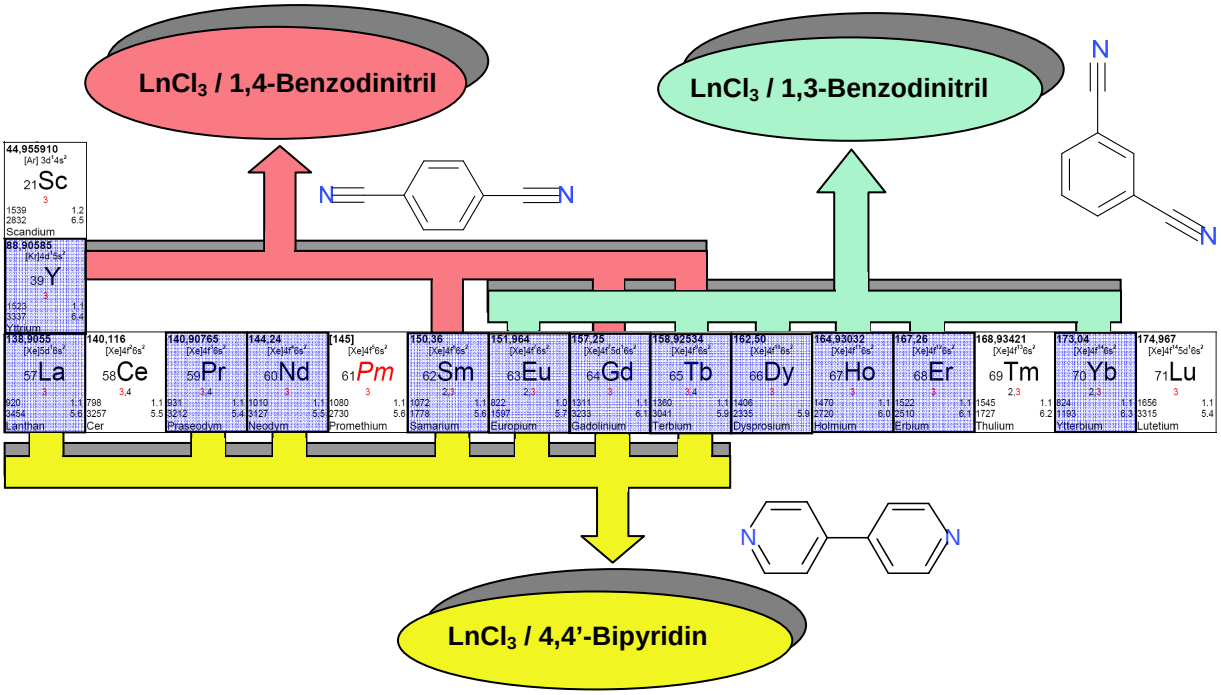



**Abbildung D-1:** In dieser Arbeit wurden 18 neue anorganisch-organische Netzwerkverbindungen mit Hilfe eines Baukastenprinzips, mit $LnCl_3$ als anorganischem Teil und einem stickstoffhaltigen, aromatischen Liganden als organischem Gegenpart, dargestellt.

Mit der Darstellung von $^{3}_{\infty}[EuCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**1**), $^{3}_{\infty}[TbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**2**), $^{3}_{\infty}[DyCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**3**), $^{3}_{\infty}[HoCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**4**), $^{3}_{\infty}[ErCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**5**) und $^{3}_{\infty}[YbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**6**) mit Hilfe der Schmelzsynthese gelang eine Übertragung der Synthesestrategie, welche von *Müller-Buschbaum* et. al bereits für monofunktionale, flüssige organische Liganden wie Benzonitril erfolgreich verwendet wurde, auf feste, bidentale organische Liganden wie 1,3-Benzodinitril, welche in der Lage sind, die ursprüngliche Halogenidstruktur der anorganischen Edukte

aufzubrechen. Hierbei verbraucht sich die organische Schmelze - unter Einbau der organischen Linker in die Struktur - selbst, und es können dreidimensionale Gerüststrukturen ohne Co-Koordination von Lösungsmitteln aufgebaut werden.

Die dargestellten Verbindungen (**1 - 6**) verdeutlichen den Einfluss der Lanthanidenkontraktion auf die in den Strukturen auftretenden Koordinationszahlen. Durch die Abnahme des Radius der frühen Selten-Erd-Kationen hin zu den späten Selten-Erd-Kationen erfolgt eine Abnahme der Ln-N-Atomabstände, welche eine Erniedrigung der Koordinationszahl der Selten-Erd-Kationen bedingt. So nimmt die Koordinationszahl des Selten-Erd-Kations von Europium (C. N.: 8, Koordinationspolyeder: zweifach überkapptes trigonales Prisma) in $^{3}_{\infty}[EuCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**1**) bis hin zu Ytterbium (C.N.: 7+1, 6, Koordinationspolyeder: einfach überkapptes trigonales Prisma, Oktaeder) in $^{3}_{\infty}[YbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**6**) ab.

Holmium nimmt im System $LnCl_3$ / 1,3-Benzodinitril eine Sonderrolle ein. Neben einem dreidimensionalen Netzwerk (**5**) konnte auch ein eindimensionales Koordinationspolymer der Zusammensetzung $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_2)_3]$ (**7**) synthetisiert und charakterisiert werden. Durch ein modifiziertes Temperaturprogramm in der Synthese konnte diese dinitrilreiche Verbindung mit einem $LnCl_3$ : 1,3-Benzodinitril Verhältnis von 2:3 erhalten werden. Thermische Untersuchungen haben gezeigt, dass es nicht möglich ist, eine zu (**7**) isotype Verbindung unter Verwendung der Selten-Erd-Halogenide $DyCl_3$, $ErCl_3$ und $YbCl_3$ zu erhalten.

Da sich Eigenschaften von Materialien mit ihrer Partikelgröße verändern können[120,121], sollte in dieser Arbeit untersucht werden, ob es möglich ist, nanokristalline Partikel der Koordinationsnetzwerke darzustellen. Durch die Umsetzung von $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Er und Yb in einer Kugelmühle konnte ein geeigneter Weg zur Darstellung nanokristalliner MOFs mit einer durchschnittlichen Partikelgröße zwischen 100 und 400 nm gefunden werden. Hierbei bleibt die ursprüngliche Netzwerkstruktur auch unter solch drastischen Bedingungen erhalten. Eine direkte Synthese der Verbindung $^{3}_{\infty}[ErCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ aus $ErCl_3$ mit 1,3-Benzodinitril in einer Kugelmühle führte zu einem röntgenamorphen Produkt, welches bislang noch nicht genauer charakterisiert werden konnte.

Durch die Verwendung von 1,3-Benzodinitril und 1,4-Benzodinitril sollte der Einfluss der Nitrilstellung im organischen Liganden untersucht werden. Hierbei zeigt sich, dass in $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Eu und Tb (**1**), (**2**) eine „pseudolineare“

Verknüpfung der trigonalen Prismen um die Selten-Erd-Kationen entsteht, da durch die Überkappung der gleichseitigen Dreiecke der Ln-Cl-Prismen durch N-Atome der Nitrilfunktionen des 1,3-Benzodinitrils die 120° Stellung der Nitrilfunktionen in 1,3-Benzodinitril kompensiert wird. In $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Sm (**8**), Gd (**9**) und Tb (**10**) ist dies durch die 180° Stellung der Nitrilfunktionen in 1,4-Benzodinitril nicht möglich. Es kommt zu einer Verschiebung der Selten-Erd-Chlor-Schichten, welche wegen einer Querverknüpfung der Schichten durch den organischen Linker entsteht. Neben dem Einfluss der Stellung der Nitrilfunktionen in den organischen Linkern ist auch die Größe des Selten-Erd-Zentalatoms für den Aufbau unterschiedlicher Koordinationsnetzwerke mit 1,4-Benzodinitril verantwortlich. Das im Ionenradius im Vergleich zu $Sm^{3+}$, $Gd^{3+}$ und $Tb^{3+}$ kleinere $Y^{3+}$ bildet bei der Umsetzung mit 1,4-Benzodinitril ein Koordinationsnetzwerk der Zusammensetzung $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**12**). Hierbei handelt es sich im Vergleich mit $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ um eine um ein Äquivalent 1,4-Benzodinitril ärmere Verbindung. Durch den kleineren Ionenradius von $Y^{3+}$ verringert sich die Koordinationszahl in $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2]$ im Vergleich mit (**8-10**) von acht auf sieben.

Einen Brückenschlag zwischen Übergangsmetall-MOFs und Selten-Erd-MOFs stellt die Verwendung des „klassischen“ MOF-Liganden 4,4’-Bipyridin in Verbindung mit Selten-Erd-Chloriden dar. Sind für Übergangsmetalle eine Reihe von Hybridmaterialen mit 4,4’-Bipyridin mit interessanten Materialeigenschaften bekannt [147-150], finden sich in der Literatur lediglich die molekularen Komplexe $[Ln(NO_3)_3(4,4'\text{-}Bipy)_2]\cdot nH_2O$ mit Ln = Pr, Gd, Dy, Ho sowie $[LnCl_3(4,4'\text{-}Bipy)_2]\cdot nH_2O$ mit Ln = Gd, Dy und Ho.[151] Der Einsatz von Lösungsmitteln und wasserhaltigen Edukten verhindert den Aufbau von Koordinationspolymeren und Netzwerken. Durch Verwendung einer solvenzfreien Schmelzsynthese konnten nun auch Selten-Erd-Hybridmaterialien mit 4,4’-Bipyridin dargestellt werden. Bei der Synthese der Ln-N-MOFs $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$ (**12**) sowie $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(4,4'\text{-}Bipy)_3]\cdot(4,4'\text{-}Bipy)_2$ mit Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd und Tb (**13-18**) wurde auf den Einsatz klassischer Lösungsmittel verzichtet. Somit konnte eine etwaige Co-Koordination von zusätzlichen Lösungsmittelmolekülen ausgeschlossen werden und der Aufbau von Koordinationsnetzwerken wurde begünstigt. Lediglich 4,4’-Bipyridinmoleküle können und werden in die Strukturen eingelagert. Thermische Untersuchungen an (**12**) zeigen, dass nicht nur ein Entfernen der intercalierten Bipyridinmoleküle möglich ist, sondern dass das

gesamte Netzwerk unter Rückgewinnung der unzersetzten Edukte thermisch reversibel ab- und wieder aufgebaut werden kann. Im Falle einer Beladung durch Gastmoleküle von $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$ und einer nicht reversiblen Aufnahme/Abgabe selbiger könnte $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$ als sich selbst reinigendes MOF verwendet werden. Aufgrund des hohen Bipyridingehalts von (**12**) selbst oberhalb des Zersetzungspunkts von 4,4'-Bipyridin (230 °C) und seines thermischen Abbaus unter Abgabe unzersetzter Bipyridinmoleküle kann $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5](Bipy)_4$ auch als Precursor für Umsetzungen oberhalb des Zersetzungspunkts von 4,4'-Bipyridin verwendet werden.

Auch im System $LnCl_3$ / 4,4'-Bipyridin zeigt sich der Einfluss der Lanthanidenkontraktion. So nimmt mit dem kleiner werdenden Radius der Selten-Erd-Kationen von $La^{3+}$ bis $Tb^{3+}$ die Koordinationszahl von acht (Koordinationspolyeder um $La^{3+}$ in (**12**): zweifach überkapptes trigonales Prisma) auf sieben, in $^{2}_{\infty}[Ln_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ mit Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd und Tb (**13-18**) (Koordinationspolyeder um $Ln^{3+}$ in (**13-18**): pentagonale Bipyramide) ab. Hieraus resultiert eine Verringerung des Bipyridingehalts in (**13**-**18**), was mit einer Reduzierung der Dimensionalität der Gerüststruktur verbunden ist. Die aus zweidimensionalen Schichten aufgebaute Struktur von (**13-18**) beinhaltet in den Schichten eingelagerte Bipyridinmoleküle. Thermische Untersuchungen haben gezeigt, dass ein Entfernen dieser Moleküle möglich ist. Aufgrund des großen potentiellen Porenvolumens kommt es zu einer Rearrangierung der Gerüststruktur unter Abgabe eines weiteren an ein Selten-Erd-Zentralatom koordinierenden 4,4'-Bipyridinmoleküls. Die thermisch aktivierte Spezies von (**18**) zeigt bei der Sorption von $N_2$ sowohl Mikro- als auch Mesoporosität, welche durch Ausdampfen der eingelagerten Bipyridinmoleküle entlang der Kanäle in der Struktur von (**18**) entsteht. Hierbei wird bei einer maximalen $N_2$-Aufnahme von 125 $cm^3g^{-1}$ eine relative Oberfläche von 250 $m^2g^{-1}$ gemessen. Weitere Sorptionsmessungen mit Kr mit einer maximalen Aufnahme von 6,1 $cm^3g^{-1}$ zeigen eine Selektivität in der Gasspeicherung von (**18**). Auch wenn die relative Oberfläche von 250 $m^2g^{-1}$ in (**18**) nicht in den Größenordungen der bisher für MOFs gefundenen Oberflächen von > 1000 $m^2g^{-1}$ liegt, ist $^{2}_{\infty}[Tb_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ durch die Kombination aus selektiver Gasspeicherung und seinen Lumineszenzeigenschaften ein aussichtsreicher Kandidat für die Lumineszenzsensorik. Lumineszenzmessungen zeigten, dass sowohl für

$^{2}_{\infty}[Tb_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ als auch für $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ (**16**) ein Antenneneffekt des 4,4'-Bipyridins für intensive Leuchteigenschaften verantwortlich ist. Durch den Antenneneffekt des 4,4'-Bipyridins können auch die paritätsverbotenen, schwachen, in (**16**) und (**18**) jedoch sehr intensiv auftretenden *f-f*-Übergänge von $Eu^{3+}$ und $Tb^{3+}$ beobachtet werden, da sie nicht für die Anregung benötigt werden. Auch eventuell auftretende Quenchprozesse werden durch den organischen Linker verhindert, so dass trotz 100% Leuchtzentren kein Konzentrationsquenching von $Eu^{3+}$ und $Tb^{3+}$ zu beobachten ist. Untersuchungen der Lumineszenz an einer Mischkristallreihe von $^{2}_{\infty}[Gd_{2-x-y}Eu_xTb_yCl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$ mit x = 0 – 1 und y = 0 – 1 zeigten, dass das zu (**16**) und (**18**) isotype $^{2}_{\infty}[Gd_2Cl_6(4,4'\text{-Bipy})_3]\cdot(4,4'\text{-Bipy})_2$ als Wirtsgitter für $Eu^{3+}$ und $Tb^{3+}$ dienen kann. Durch gezielte Beimischung von $Eu^{3+}$ und $Tb^{3+}$ ist es möglich aufgrund einer Kombination der Emission einen Farbübergang von der reinen, grünen $Tb^{3+}$- Lumineszenz über Gelb und Orange bis hin zur reinen, roten $Eu^{3+}$-Lumineszenz zu erhalten. Des Weiteren konnte in der Mischkristallreihe $^{2}_{\infty}[Gd_{2-x-y}Eu_xTb_yCl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$ ein Energietransfer zwischen $Tb^{3+}$ und $Eu^{3+}$ beobachtet werden. Eine Einstellung des Farbeindrucks der Gesamtemission über das Gd/Eu/Tb-Verhältnis ist somit möglich.

**Abb. D-2:** Lumineszierende Mischkristallreihe von $^{2}_{\infty}[Gd_{2-x-y}Eu_xTb_yCl_6(4,4'\text{-Bipy})_3](4,4'\text{-Bipy})_2$ mit x = 0 - 1, y = 0 – 1.

Aufgrund der erfolgreichen Synthese der neuen Koordinationsnetzwerke in den Systemen $LnCl_3$ / 1,3-Benzodinitril und $LnCl_3$ / 1,4-Benzodinitril sollten weiterführende Arbeiten zur Darstellung der bislang noch unbekannten restlichen Ln-N-Netzwerke unternommen werden. Neben der Variation des anorganischen Teils der Koordinationsverbindungen wäre auch der Einsatz von größeren Linkern interessant. Hierdurch könnten neue Koordinationsnetzwerke entstehen.

Auch der Einfluss der Partikelgröße auf die Materialeigenschaften der Ln-MOFs bedarf noch einer genaueren Untersuchung. Das eine Reduzierung der Partikelgröße in einer Kugelmühle unter Erhalt der Netzwerkstruktur möglich ist,

haben Untersuchungen an $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ mit Ln = Er und Yb bereits gezeigt. Interessant wäre eine Reduzierung der Partikelgröße mit Hilfe einer Kugelmühle auf die lumineszierenden MOFs (**1**), (**2**), (**16**) und (**18**) sowie auf die porösen Spezies von (**16**) und (**18**) zu übertragen. Eine Reduzierung der Partikelgröße kann Einfluss auf die entsprechenden Eigenschaften haben.

Um die Selektivität des Sorptionsverhaltens der porösen Spezies von (**18**) weiter zu untersuchen, sind Sorptionsmessungen mit weiteren Gasen wie $H_2$, $CO_2$, CO oder Ar vonnöten. Gerade in Verbindung mit ihren Lumineszenzeigenschaften besitzen die Ln-N-MOFs (**16**) und (**18**) großes Potential, um als optischer Sensor eingesetzt zu werden, da erste Untersuchungen bereits gezeigt haben, dass auch die aktivierte, poröse Spezies intensive Lumineszenzeigenschaften zeigt. Ihre Quantifizierung steht zwar noch aus, doch ist der optische Eindruck der intensiven Emission hinsichtlich der Quantenausbeute vielversprechend. Im Bereich der Lumineszenzuntersuchungen könnten Mischreihen von reinem $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ und $^{2}_{\infty}[Tb_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_3$ ohne Wirtsgitter weitere Erkenntnisse über Quencheffekte und Energieübertragungsprozesse der MOFs liefern. Im Zuge der Emissionen von $Eu^{3+}$ und $Tb^{3+}$ und deren Misch-kristallverbindungen im sichtbaren Bereich (grün bis rot) bei UV-Anregung wäre das Einbringen einer blauen Lichtemission eine interessante Aufgabe. Somit könnte ein RGB-Lichtemitter mit 100% Leuchtzentren erzeugt werden, in dem je nach Konzentration der Leuchtzentren jede beliebige Farbe dargestellt werden könnte, bis hin zu weißem Licht.

# E Anhang

## 1 Lage- und Auslenkungsparameter von $^{3}_{\infty}[EuCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (1)

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

| **Atom** | ***x*** | ***y*** | ***z*** | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| Eu1 | 1,0000 | 1,29839(2) | 0,7499 | 0,00661(4) |
| Cl1 | 0,8550(1) | 1,56919(6) | 0,5421(1) | 0,00994(8) |
| Cl2 | 1,0000 | 0,9066(1) | 0,9145(1) | 0,0117(2) |
| N1 | 0,7951(2) | 1,1168(2) | 0,7158(2) | 0,0136(4) |
| C1 | 0,7128(2) | 1,0139(3) | 0,7285(3) | 0,0128(3) |
| C2 | 0,6057(2) | 0,8977(3) | 0,7522(4) | 0,0111(3) |
| C3 | 0,6066(2) | 0,6879(3) | 0,8203(3) | 0,0136(4) |
| C4 | 0,5000 | 0,5867(4) | 0,8526(4) | 0,0137(5) |
| C5 | 0,5000 | 1,0017(4) | 0,7175(4) | 0,0113(6) |
| H3 | 0,6787 | 0,6167 | 0,8439 | 0,016 |
| H4 | 0,5000 | 0,4446 | 0,8979 | 0,016 |
| H5 | 0,5000 | 1,1431 | 0,6704 | 0,014 |

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

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

| **Atom** | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{12}$ | $U_{13}$ | $U_{23}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Eu1 | 0,00570(6) | 0,00734(5) | 0,00678(5) | 0,000 | 0,000 | 0,00025(6) |
| Cl1 | 0,0081(2) | 0,01139(9) | 0,01036(8) | 0,00096(7) | 0,00078(9) | 0,00184(7) |
| Cl2 | 0,0134(3) | 0,0109(2) | 0,0109(2) | 0,000 | 0,000 | 0,0034(2) |
| N1 | 0,0125(8) | 0,0146(6) | 0,0137(10) | -0,0005(6) | 0,0003(6) | 0,0000(6) |
| C1 | 0,0103(8) | 0,0153(6) | 0,0129(9) | 0,0008(6) | -0,0012(8) | -0,0008(8) |
| C2 | 0,0077(7) | 0,0140(6) | 0,0115(6) | -0,0005(6) | 0,0010(11) | -0,0005(11) |
| C3 | 0,0126(2) | 0,0135(8) | 0,0146(8) | 0,0031(7) | -0,0007(9) | -0,0011(6) |
| C4 | 0,0135(2) | 0,0120(10) | 0,0154(12) | 0,000 | 0,000 | 0,0011(9) |
| C5 | 0,0105(2) | 0,0126(8) | 0,0107(16) | 0,000 | 0,000 | 0,0011(8) |

## 2 Lage- und Auslenkungsparameter von $^{3}_{\infty}[DyCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**3**)

**Tab. 2-1:** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter / ($10^{-1}pm^2$) der Atome von (**3**). Standardabweichungen in Klammern.

| **Atom** | ***x*** | ***y*** | ***z*** | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| Dy1 | 0,2616(1) | 0,3241(1) | 0,8089(1) | 0,0021(1) |
| Dy2 | 0,2326(1) | 0,5186(1) | 0,4513(1) | 0,0022(1) |
| Cl1 | 0,2486(1) | 0,2851(1) | 0,5204(2) | 0,0031(1) |
| Cl2 | 0,2520(1) | 0,5393(1) | 0,6934(2) | 0,0030(1) |
| Cl3 | 0,2503(1) | 0,4210(1) | 0,2487(2) | 0,0029(1) |
| Cl4 | 0,2509(1) | 0,7391(2) | 0,4144(2) | 0,0031(1) |
| Cl5 | 0,0939(1) | 0,5141(2) | 0,3762(2) | 0,0036(1) |
| Cl6 | 0,3944(1) | 0,2872(2) | 0,8153(2) | 0,0033(1) |
| N1 | 0,1356(3) | 0,2858(6) | 0,6839(6) | 0,0033(1) |
| N2 | 0,1730(3) | 0,4469(5) | 0,8879(6) | 0,0032(1) |
| N3 | 0,3288(3) | 0,4536(5) | 0,9833(6) | 0,0028(1) |
| N4 | 0,3677(4) | 0,4997(6) | 0,5236(6) | 0,0035(1) |
| C1 | 0,0789(4) | 0,2572(6) | 0,6238(7) | 0,0029(1) |
| C2 | 0,0078(4) | 0,2201(6) | 0,5512(7) | 0,0030(1) |
| C3 | -0,0242(4) | 0,2791(7) | 0,4389(7) | 0,0034(2) |
| C4 | -0,0936(5) | 0,2480(7) | 0,3692(8) | 0,0037(2) |
| C5 | -0,1323(4) | 0,1603(7) | 0,4128(7) | 0,0030(1) |
| C6 | -0,0996(4) | 0,1028(6) | 0,5249(6) | 0,0026(1) |
| C7 | -0,0293(4) | 0,1313(6) | 0,5955(7) | 0,0029(1) |
| C8 | -0,1398(4) | 0,0146(6) | 0,5730(7) | 0,0028(1) |
| C9 | 0,4243(4) | 0,4633(7) | 0,5756(7) | 0,0031(2) |
| C10 | 0,4942(4) | 0,4172(6) | 0,6435(6) | 0,0027(1) |
| C11 | 0,5194(4) | 0,3095(7) | 0,6095(8) | 0,0033(2) |
| C12 | 0,5856(4) | 0,2627(7) | 0,6797(7) | 0,0034(2) |
| C13 | 0,6255(4) | 0,3218(6) | 0,7848(7) | 0,0032(2) |
| C14 | 0,5997(4) | 0,4317(7) | 0,8185(7) | 0,0030(1) |
| C15 | 0,5349(4) | 0,4808(6) | 0,7490(7) | 0,0027(1) |
| C16 | 0,6409(4) | 0,4947(6) | 0,9284(7) | 0,0030(1) |

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

**Tab 2-2:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ($10^{-1}pm^2$) der Atome von (**3**). Standard-abweichungen in Klammern.

| **Atom** | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{12}$ | $U_{13}$ | $U_{23}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Dy1 | 0,0024(1) | 0,0017(1) | 0,0021(1) | 0,0001(1) | 0,0005(1) | -0,0001(1) |
| Dy2 | 0,0028(1) | 0,0017(1) | 0,0020(1) | 0,0001(1) | 0,0006(1) | 0,0000(1) |
| Cl1 | 0,0049(1) | 0,0019(1) | 0,0026(1) | 0,0001(1) | 0,0013(1) | 0,0001(1) |
| Cl2 | 0,0048(1) | 0,0020(1) | 0,0021(1) | 0,0000(1) | 0,0009(1) | 0,0000(1) |
| Cl3 | 0,0044(1) | 0,0022(1) | 0,0024(1) | 0,0001(1) | 0,0012(1) | 0,0000(1) |
| Cl4 | 0,0039(1) | 0,0021(1) | 0,0032(1) | 0,0004(1) | 0,0007(1) | 0,0000(1) |
| Cl5) | 0,0030(1) | 0,0037(1) | 0,0040(1) | -0,0002(1) | 0,0007(1) | -0,0003(1) |
| Cl6 | 0,0029(1) | 0,0040(1) | 0,0032(1) | 0,0004(1) | 0,0010(1) | 0,0003(1) |
| N1 | 0,0035(3) | 0,0033(3) | 0,0031(3) | -0,0005(3) | 0,0009(3) | -0,0003(3) |
| N2 | 0,0038(3) | 0,0028(3) | 0,0026(3) | 0,0001(2) | 0,0005(3) | -0,0001(2) |
| N3 | 0,0030(3) | 0,0024(3) | 0,0028(3) | -0,0001(2) | 0,0007(2) | -0,0002(2) |
| N4 | 0,0035(3) | 0,0035(3) | 0,0030(3) | 0,0003(3) | 0,0002(3) | -0,0002(3) |
| C1 | 0,0028(3) | 0,0030(3) | 0,0027(3) | -0,0002(3) | 0,0005(3) | -0,0001(3) |
| C2 | 0,0031(3) | 0,0028(3) | 0,0030(4) | -0,0003(3) | 0,0008(3) | -0,0004(3) |
| C3 | 0,0037(4) | 0,0036(4) | 0,0029(4) | 0,0004(3) | 0,0009(3) | -0,0009(3) |
| C4 | 0,0044(4) | 0,0035(4) | 0,0029(4) | 0,0006(3) | 0,0005(3) | -0,0004(3) |
| C5 | 0,0028(3) | 0,0033(3) | 0,0029(3) | -0,0004(3) | 0,0006(3) | -0,0007(3) |
| C6 | 0,0031(3) | 0,0026(3) | 0,0021(3) | -0,0003(3) | 0,0007(3) | 00000(3) |
| C7 | 0,0031(3) | 0,0031(3) | 0,0025(3) | 0,0000(3) | 0,0009(3) | -0,0001(3) |
| C8 | 0,0029(3) | 0,0023(3) | 0,0031(4) | -0,0004(3) | 0,0007(3) | -0,0002(2) |
| C9 | 0,0031(4) | 0,0031(3) | 0,0032(4) | -0,0005(3) | 0,0010(3) | -0,0006(3) |
| C10 | 0,0026(3) | 0,0030(3) | 0,0023(3) | 0,0003(3) | 0,0006(3) | -0,0003(3) |
| C11 | 0,0033(3) | 0,0034(4) | 0,0029(4) | -0,0007(3) | 0,0006(3) | -0,0009(3) |
| C12 | 0,0040(4) | 0,0031(4) | 0,0030(4) | -0,0006(3) | 0,0007(3) | 0,0003(3) |

| **Atom** | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{12}$ | $U_{13}$ | $U_{23}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C13 | 0,0031(3) | 0,0028(3) | 0,0034(4) | 0,0003(3) | 0,0003(3) | 0,0000(3) |
| C14 | 0,0028(3) | 0,0032(3) | 0,0026(3) | -0,0001(3) | 0,0005(3) | -0,0007(3) |
| C15 | 0,0029(3) | 0,0024(3) | 0,0027(3) | 0,0001(3) | 0,0008(3) | 0,0002(2) |
| C16 | 0,0032(3) | 0,0028(3) | 0,0030(4) | -0,0002(3) | 0,0010(3) | -0,0003(3) |

# 3 Lage- und Auslenkungsparameter von $^{3}_{\infty}[HoCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (4)

**Tab. 3-1:** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter / ($10^{-1}pm^2$) der Atome von (**4**). Standardabweichungen in Klammern.

| **Atom** | ***x*** | ***y*** | ***z*** | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| Ho1 | 0,23303(2) | 1,01793(3) | 0,45078(3) | 0,01640(9) |
| Ho2 | 0,26141(2) | 0,67521(3) | 0,30954(3) | 0,01595(9) |
| Cl1 | 0,2506(1) | 0,9208(2) | 0,2488(2) | 0,0221(4) |
| Cl2 | 0,3936(1) | 0,7117(2) | 0,3145(2) | 0,0258(4) |
| Cl3 | 0,2518(1) | 1,0389(2) | 0,6918(2) | 0,0223(4) |
| Cl5 | 0,2483(2) | 0,7840(2) | 0,5184(2) | 0,0246(4) |
| Cl6 | 0,2514(2) | 1,2392(2) | 0,4138(2) | 0,0243(4) |
| Cl7 | 0,0948(1) | 1,0146(2) | 0,3752(2) | 0,0280(4) |
| N1 | 0,3285(4) | 0,5452(7) | 0,4821(6) | 0,0234(4) |
| N2 | 0,1357(4) | 0,7130(8) | 0,1823(7) | 0,0261(5) |
| N3 | 0,1738(4) | 0,5498(7) | 0,3870(7) | 0,0235(4) |
| N4 | 0,3674(4) | 0,9992(7) | 0,5228(7) | 0,0241(5) |
| C1 | 0,3744(5) | 0,3222(9) | 0,7156(8) | 0,0262(7) |
| C2 | 0,1416(4) | 0,4838(8) | 0,4271(7) | 0,0234(6) |
| C3 | 0,5059(4) | 0,4166(8) | 0,8565(7) | 0,0209(6) |
| C4 | -0,0084(4) | 0,2784(8) | 0,4487(7) | 0,0209(5) |
| C5 | 0,3591(4) | 0,4936(9) | 0,5707(7) | 0,0244(7) |
| C6 | 0,0992(4) | 0,3957(8) | 0,4732(8) | 0,0224(6) |
| C7 | 0,4001(4) | 0,4303(9) | 0,6812(7) | 0,0234(6) |
| C8 | 0,4649(4) | 0,4798(9) | 0,7520(7) | 0,0226(6) |
| C9 | -0,0802(4) | 0,2418(8) | 0,3762(7) | 0,0224(6) |
| C10 | 0,5759(5) | 0,4639(9) | 0,9246(7) | 0,0244(7) |
| C11 | 0,1326(5) | 0,3382(9) | 0,5874(7) | 0,0243(7) |
| C12 | 0,4803(4) | 0,3071(9) | 0,8929(7) | 0,0248(7) |

| Atom | *x* | *y* | *z* | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| C13 | 0,0289(4) | 0,3682(9) | 0,4043(7) | 0,0237(6) |
| C14 | 0,0241(5) | 0,2199(9) | 0,5623(8) | 0,0270(7) |
| C15 | 0,0941(5) | 0,2506(9) | 0,6307(7) | 0,0276(9) |
| C16 | 0,4148(5) | 0,2611(9) | 0,8211(8) | 0,0287(9) |
| H1 | 0,3292 | 0,2899 | 0,6670 | 0,031 |
| H8 | 0,4814 | 0,5556 | 0,7300 | 0,027 |
| H11 | 0,1809 | 0,3590 | 0,6340 | 0,029 |
| H12 | 0,5077 | 0,2656 | 0,9656 | 0,030 |
| H13 | 0,0065 | 0,4093 | 0,3284 | 0,028 |
| H14 | -0,0019 | 0,1595 | 0,5921 | 0,032 |
| H15 | 0,1160 | 0,2114 | 0,7079 | 0,033 |
| H16 | 0,3972 | 0,1867 | 0,8441 | 0,034 |

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

**Tab 3-2:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ($10^{-1}pm^2$) der Atome von (**4**). Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{12}$ | $U_{13}$ | $U_{23}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ho1 | 0,02316(16) | 0,01355(17) | 0,01181(14) | 0,00023(13) | 0,00405(11) | 0,00048(12) |
| Ho2 | 0,01981(15) | 0,01357(17) | 0,01332(14) | 0,00044(12) | 0,00304(11) | -0,00050(12) |
| Cl1 | 0,0368(10) | 0,0157(10) | 0,0154(7) | 0,0001(7) | 0,0100(7) | 0,0002(7) |
| Cl2 | 0,0219(8) | 0,0338(12) | 0,0220(8) | -0,0026(8) | 0,0067(7) | -0,0044(8) |
| Cl3 | 0,0395(10) | 0,0153(9) | 0,0115(7) | -0,0001(7) | 0,0064(7) | -0,0011(6) |
| Cl5 | 0,0445(11) | 0,0140(9) | 0,0173(8) | 0,0012(8) | 0,0121(7) | 0,0015(7) |
| Cl6 | 0,0336(10) | 0,0166(10) | 0,0209 8) | -0,0007(7) | 0,0051(7) | 0,0032(7) |
| Cl7 | 0,0240(9) | 0,0293(12) | 0,0290(9) | -0,0031(8) | 0,0053(7) | -0,0017(9) |
| N1 | 0,028(3) | 0,019(4) | 0,021(3) | 0,000(3) | 0,005(3) | -0,001(3) |
| N2 | 0,027(3) | 0,027(4) | 0,022(3) | 0,005(3) | 0,004(3) | 0,004(3) |

| **Atom** | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{12}$ | $U_{13}$ | $U_{23}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| N3 | 0,026(3) | 0,019(4) | 0,023(3) | -0,001(3) | 0,004(3) | -0,001(3) |
| N4 | 0,023(3) | 0,025(4) | 0,023(3) | 0,001(3) | 0,004(3) | 0,002(3) |
| C1 | 0,029(4) | 0,026(5) | 0,023(4) | 0,000(3) | 0,006(3) | -0,001(3) |
| C2 | 0,027(4) | 0,021(4) | 0,019(3) | -0,002(3) | 0,003(3) | -0,006(3) |
| C3 | 0,020(3) | 0,026(5) | 0,016(3) | 0,006(3) | 0,004(3) | 0,000(3) |
| C4 | 0,020(3) | 0,021(4) | 0,019(3) | -0,004(3) | 0,002(3) | -0,006(3) |
| C5 | 0,026(4) | 0,026(5) | 0,020(3) | 0,002(3) | 0,005(3) | -0,002(3) |
| C6 | 0,027(4) | 0,016(4) | 0,025(4) | 0,000(3) | 0,010(3) | -0,003(3) |
| C7 | 0,026(4) | 0,024(5) | 0,020(3) | 0,005(3) | 0,006(3) | -0,001(3) |
| C8 | 0,028(4) | 0,023(4) | 0,016(3) | 0,000(3) | 0,004(3) | -0,001(3) |
| C9 | 0,027(4) | 0,023(5) | 0,017(3) | 0,000(3) | 0,007(3) | -0,001(3) |
| C10 | 0,030(4) | 0,025(5) | 0,018(3) | 0,003(3) | 0,007(3) | 0,001(3) |
| C11 | 0,028(4) | 0,025(5) | 0,017(3) | -0,004(3) | 0,001(3) | -0,005(3) |
| C12 | 0,026(4) | 0,028(5) | 0,016(3) | 0,000(3) | -0,001(3) | 0,002(3) |
| C13 | 0,027(4) | 0,021(4) | 0,022(4) | 0,001(3) | 0,006(3) | -0,002(3) |
| C14 | 0,031(4) | 0,028(5) | 0,021(4) | -0,008(4) | 0,006(3) | 0,001(3) |
| C15 | 0,031(4) | 0,034(6) | 0,015(3) | -0,004(4) | 0,002(3) | 0,004(3) |
| C16 | 0,033(4) | 0,027(5) | 0,025(4) | -0,004(4) | 0,006(3) | 0,004(3) |

# 4 Lage- und Auslenkungsparameter von $^{3}_{\infty}[ErCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**5**)

**Tab 4-1:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ($10^{-1}pm^2$) der Atome von (**5**). Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | *x* | *y* | *z* | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| Er1 | 0,23882(2) | 0,17421(2) | 0,68914(2) | 0,01673(5) |
| Er2 | 0,26653(2) | 0,51669(2) | 0,54902(2) | 0,01703(5) |
| Cl1 | 0,10726(6) | 0,20991(11) | 0,68513(10) | 0,0279(2) |
| Cl2 | 0,24914(6) | 0,42007(9) | 0,74972(9) | 0,0240(2) |
| Cl3 | 0,25180(7) | 0,28262(9) | 0,48225(9) | 0,0258(2) |
| Cl4 | 0,24866(6) | 0,53810(9) | 0,30920(9) | 0,0236(2) |
| Cl5 | 0,24856(6) | 0,73745(9) | 0,58604(10) | 0,0259(2) |
| Cl6 | 0,40435(6) | 0,51397(11) | 0,62430(11) | 0,0306(2) |
| N1 | 0,1723(2) | 0,0445(3) | 0,5180(3) | 0,0246(8) |
| N2 | 0,3262(2) | 0,0493(3) | 0,6135(3) | 0,0251(8) |
| N3 | 0,3626(2) | 0,2123(3) | 0,8169(3) | 0,0251(8) |
| N4 | 0,1331(2) | 0,4977(3) | 0,4759(4) | 0,0275(8) |
| C1 | 0,1414(3) | −0,0073(4) | 0,4293(4) | 0,0246(9) |
| C2 | 0,1004(2) | −0,0706(4) | 0,3186(4) | 0,0218(8) |
| C3 | 0,0347(2) | −0,0205(4) | 0,2482(4) | 0,0227(9) |
| C4 | −0,0055(2) | −0,0842(4) | 0,1438(4) | 0,0226(8) |
| C5 | 0,0195(3) | −0,1933(4) | 0,1083(4) | 0,0257(9) |
| C6 | 0,0856(3) | −0,2403(4) | 0,1784(4) | 0,0278(10) |
| C7 | 0,1263(3) | −0,1797(4) | 0,2841(4) | 0,0262(9) |
| C8 | −0,0760(3) | −0,0379(4) | 0,0759(4) | 0,0243(9) |
| C9 | 0,4202(3) | 0,2413(4) | 0,8764(4) | 0,0253(9) |
| C10 | 0,4914(2) | 0,2778(4) | 0,9487(4) | 0,0237(9) |
| C11 | 0,5232(3) | 0,2200(5) | 1,0614(4) | 0,0293(10) |

| Atom | *x* | *y* | *z* | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| C12 | 0,5935(3) | 0,2506(4) | 1,1308(4) | 0,0288(10) |
| C13 | 0,6320(2) | 0,3378(4) | 1,0866(4) | 0,0241(9) |
| C14 | 0,5990(2) | 0,3959(4) | 0,9740(4) | 0,0224(8) |
| C15 | 0,5284(2) | 0,3673(4) | 0,9040(4) | 0,0235(9) |
| C16 | 0,6403(2) | 0,4829(4) | 0,9263(4) | 0,0228(8) |
| H11 | 0,499(3) | 0,161(5) | 1,088(5) | 0,027(13) |
| H12 | 0,619(3) | 0,212(5) | 1,210(5) | 0,029(13) |
| H13 | 0,681(3) | 0,357(4) | 1,130(4) | 0,015(11) |
| H15 | 0,504(3) | 0,4085(5) | 0,825(5) | 0,036(15) |
| H3 | 0,017(3) | 0,052(5) | 0,270(5) | 0,029(14) |
| H5 | −0,008(3) | −0,233(5) | 0,041(6) | 0,040(16) |
| H6 | 0,104(3) | −0,316(6) | 0,157(5) | 0,042(16) |
| H7 | 0,167(4) | −0,216(6) | 0,329(6) | 0,046(17) |

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

**Tab 4-2:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ($10^{-1}pm^2$) der Atome von (**5**). Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{12}$ | $U_{13}$ | $U_{23}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Er1 | 0,01560(9) | 0,01540(8) | 0,01844(9) | −0,00046(6) | 0,00376(7) | 0,00058(6) |
| Er2 | 0,01890(9) | 0,01547(9) | 0,01647(9) | −0,00021(7) | 0,00469(7) | −0,00066(6) |
| Cl1 | 0,0200(5) | 0,0366(6) | 0,0280(5) | 0,0026(4) | 0,0085(4) | 0,0043(4) |
| Cl2 | 0,0338(6) | 0,0192(4) | 0,0210(5) | −0,0011(4) | 0,0110(4) | −0,0003(4) |
| Cl3 | 0,0393(6) | 0,0165(4) | 0,0240(5) | −0,0012(4) | 0,0130(5) | −0,0012(4) |
| Cl4 | 0,0350(6) | 0,0180(4) | 0,0177(4) | −0,0003(4) | 0,0075(4) | 0,0004(3) |
| Cl5 | 0,0300(6) | 0,0187(5) | 0,0281(5) | 0,0009(4) | 0,0073(5) | −0,0038(4) |
| Cl6 | 0,0208(5) | 0,0346(6) | 0,0350(6) | 0,0039(4) | 0,0057(5) | 0,0012(5) |
| N1 | 0,025(2) | 0,0230(18) | 0,0265(19) | −0,0031(15) | 0,0081(17) | −0,0009(15) |
| N2 | 0,025(2) | 0,0265(18) | 0,0224(18) | 0,0013(16) | 0,0050(16) | 0,0012(14) |

| Atom | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{12}$ | $U_{13}$ | $U_{23}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| N3 | 0,021(2) | 0,0276(18) | 0,0261(18) | −0,0031(16) | 0,0064(16) | −0,0042(15) |
| N4 | 0,025(2) | 0,030(2) | 0,0266(19) | −0,0018(16) | 0,0060(17) | −0,0016(15) |
| C1 | 0,026(2) | 0,024(2) | 0,025(2) | 0,0004(18) | 0,0088(19) | 0,0015(17) |
| C2 | 0,018(2) | 0,027(2) | 0,0189(19) | −0,0023(17) | 0,0027(17) | −0,0033(16) |
| C3 | 0,020(2) | 0,023(2) | 0,027(2) | 0,0014(17) | 0,0099(18) | 0,0005(17) |
| C4 | 0,018(2) | 0,029(2) | 0,0204(19) | −0,0014(17) | 0,0052(17) | 0,0031(16) |
| C5 | 0,022(2) | 0,031(2) | 0,023(2) | −0,0061(18) | 0,0041(18) | −0,0064(18) |
| C6 | 0,022(2) | 0,028(2) | 0,030(2) | 0,0017(18) | 0,002(2) | −0,0058(18) |
| C7 | 0,021(2) | 0,026(2) | 0,029(2) | 0,0016(18) | 0,0030(19) | 0,0011(18) |
| C8 | 0,024(2) | 0,026(2) | 0,024(2) | −0,0046(18) | 0,0085(19) | −0,0012(17) |
| C9 | 0,024(2) | 0,024(2) | 0,028(2) | −0,0013(17) | 0,008(2) | −0,0024(17) |
| C10 | 0,023(2) | 0,025(2) | 0,024(2) | −0,0009(18) | 0,0086(18) | −0,0032(17) |
| C11 | 0,027(2) | 0,034(2) | 0,026(2) | −0,010(2) | 0,008(2) | 0,0032(19) |
| C12 | 0,025(2) | 0,036(3) | 0,021(2) | −0,0051(19) | 0,0000(19) | 0,0035(18) |
| C13 | 0,019(2) | 0,028(2) | 0,023(2) | −0,0048(18) | 0,0025(18) | −0,0020(17) |
| C14 | 0,023(2) | 0,023(2) | 0,0217(19) | −0,0021(17) | 0,0063(18) | −0,0023(16) |
| C15 | 0,022(2) | 0,026(2) | 0,021(2) | −0,0004(18) | 0,0040(17) | 0,0002(17) |
| C16 | 0,023(2) | 0,0208(19) | 0,025(2) | −0,0012(17) | 0,0072(18) | −0,0021(16) |

# 5 Lage- und Auslenkungsparameter von $^{3}_{\infty}[YbCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**6**)

**Tab 5-1:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ($10^{-1}pm^2$) der Atome von (**6**). Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | *x* | *y* | *z* | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| Yb1 | 0,2610(1) | 0,1727(1) | 0,4499(1) | 0,0136(1) |
| Yb2 | 0,2341(1) | 0,5149(1) | 0,2838(1) | 0,0138(1) |
| Cl1 | 0,2469(1) | 0,2812(1) | 0,2318(2) | 0,0217(3) |
| Cl2 | 0,2515(1) | 0,4191(1) | 0,5011(2) | 0,0194(3) |
| Cl3 | 0,2512(1) | 0,5380(1) | 0,0630(2) | 0,0184(3) |
| Cl4 | 0,2519(1) | 0,7361(2) | 0,3388(2) | 0,0210(3) |
| Cl5 | 0,0971(1) | 0,5147(2) | 0,2217(2) | 0,0245(3) |
| Cl6 | 0,3916(1) | 0,2084(2) | 0,5774(2) | 0,0229(3) |
| N1 | 0,1379(3) | 0,2110(5) | 0,4540(6) | 0,0217(10) |
| N2 | 0,1745(3) | 0,0467(5) | 0,2902(6) | 0,0210(10) |
| N3 | 0,3280(3) | 0,0426(5) | 0,3466(6) | 0,0227(11) |
| N4 | 0,3661(3) | 0,4956(5) | 0,3421(6) | 0,0229(11) |
| C1 | 0,0811(3) | 0,2411(6) | 0,4566(6) | 0,0190(11) |
| C2 | 0,0095(3) | 0,2770(5) | 0,4583(6) | 0,0188(11) |
| C3 | -0,0280(3) | 0,3667(5) | 0,3742(6) | 0,0180(11) |
| C4 | -0,0995(3) | 0,3950(5) | 0,3727(6) | 0,0191(11) |
| C5 | -0,1319(3) | 0,3368(6) | 0,4532(7) | 0,0206(12) |
| C6 | -0,0930(4) | 0,2507(6) | 0,5375(7) | 0,0249(13) |
| C7 | -0,0234(4) | 0,2187(6) | 0,5385(7) | 0,0258(14) |
| C8 | -0,1403(3) | 0,4808(5) | 0,2843(7) | 0,0188(11) |
| C9 | -0,0384(6) | 0,5767(3) | 0,1521(7) | 0,0205(12) |
| C10 | -0,0852(6) | 0,5055(3) | 0,1488(6) | 0,0183(11) |
| C11 | -0,0218(5) | 0,4657(3) | 0,2147(6) | 0,0176(11) |
| C12 | -0,0712(6) | 0,3995(3) | 0,2189(6) | 0,0194(11) |

| Atom | *x* | *y* | *z* | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| C13 | -0,1825(6) | 0,3734(3) | 0,1582(7) | 0,0226(13) |
| C14 | -0,2425(6) | 0,4138(3) | 0,0910(7) | 0,0214(12) |
| C15 | -0,1961(6) | 0,4805(3) | 0,0877(7) | 0,0218(12) |
| C16 | -0,0086(6) | 0,3588(3) | 0,2894(7) | 0,0197(12) |

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

**Tab 5-2:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ($10^{-1}pm^2$) der Atome von (**6**). Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{12}$ | $U_{13}$ | $U_{23}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Yb1 | 0,014(1) | 0,011(1) | 0,016(1) | 0,001(1) | 0,005(1) | 0,001(1) |
| Yb2 | 0,017(1) | 0,011(1) | -0,001(1) | 0,015(1) | 0,006(1) | 0,001(1) |
| Cl1 | 0,030(1) | 0,013(1) | 0,015(1) | -0,001(1) | 0,011(1) | 0,001(1) |
| Cl2 | 0,026(1) | 0,013(1) | -0,004(1) | 0,026(1) | -0,001(1) | 0,010(1) |
| Cl3 | 0,029(1) | 0,014(1) | -0,001(1) | 0,015(1) | 0,007(1) | 0,001(1) |
| Cl4 | 0,037(1) | 0,011(1) | -0,001(1) | 0,019(1) | 0,010(1) | 0,001(1) |
| Cl5 | 0,019(1) | 0,024(1) | -0,002(1) | 0,030(1) | -0,003(1) | 0,007(1) |
| Cl6 | 0,019(1) | 0,028(1) | 0,021(1) | 0,003(1) | -0,002(1) | 0,004(1) |
| N1 | 0,022(2) | 0,022(2) | -0,003(2) | 0,024(3) | -0,003(2) | 0,007(2) |
| N2 | 0,021(2) | 0,022(2) | -0,001(2) | 0,023(3) | -0,004(2) | 0,009(2) |
| N3 | 0,021(2) | 0,024(2) | -0,003(2) | 0,019(3) | 0,004(2) | 0,003(2) |
| N4 | 0,021(2) | 0,025(3) | 0,024(4) | 0,000(2) | 0,009(2) | 0,003(2) |
| C1 | 0,019(3) | 0,021(3) | 0,020(4) | 0,003(2) | 0,008(2) | 0,001(2) |
| C2 | 0,018(2) | 0,020(3) | 0,021(4) | 0,001(2) | 0,007(2) | 0,004(2) |
| C3 | 0,017(2) | 0,019(3) | 0,016(3) | 0,000(2) | 0,002(2) | 0,001(2) |
| C4 | 0,015(2) | 0,022(3) | 0,016(3) | 0,003(2) | -0,001(2) | 0,002(2) |
| C5 | 0,024(3) | 0,022(3) | -0,002(2) | 0,022(4) | 0,011(2) | 0,002(2) |
| C6 | 0,019(2) | 0,015(2) | -0,007(2) | 0,029(4) | -0,004(2) | 0,004(2) |

| **Atom** | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{12}$ | $U_{13}$ | $U_{23}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C7 | 0,023(3) | 0,024(3) | 0,024(4) | 0,002(2) | 0,010(2) | 0,001(2) |
| C8 | 0,023(3) | 0,019(3) | -0,001(2) | 0,020(4) | 0,007(2) | 0,003(2) |
| C9 | 0,021(3) | 0,021(3) | -0,001(2) | 0,014(3) | 0,004(2) | 0,000(2) |
| C10 | 0,014(2) | 0,019(3) | 0,021(3) | 0,003(2) | 0,002(2) | 0,005(2) |
| C11 | 0,025(3) | 0,025(3) | 0,028(4) | 0,010(3) | 0,009(2) | 0,010(2) |
| C12 | 0,029(3) | 0,026(3) | 0,022(4) | 0,009(2) | 0,011(3) | 0,006(2) |
| C13 | 0,018(3) | 0,022(3) | 0,021(4) | 0,004(2) | 0,005(2) | 0,004(2) |
| C14 | 0,021(2) | 0,017(2) | -0,003(2) | 0,020(3) | 0,008(2) | 0,002(2) |
| C15 | 0,019(2) | 0,018(3) | 0,019(3) | 0,003(2) | 0,008(2) | 0,003(2) |
| C16 | 0,020(2) | 0,016(2) | -0,001(2) | 0,023(4) | -0,002(2) | 0,009(2) |

# 6 Lage- und Auslenkungsparameter von $^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3Ph(CN)_2)_3]$ (7)

**Tab 6-1:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ($10^{-1}pm^2$) der Atome von (**7**). Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | *x* | *y* | *z* | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| Ho1 | 0,4716(1) | 0,4605(1) | 0,2939(1) | 0,0021(1) |
| Ho2 | -0,0103(1) | 0,4587(1) | 0,3827(1) | 0,0021(1) |
| Cl1 | 0,3044(2) | 0,4242(1) | 0,4206(1) | 0,0040(1) |
| Cl2 | 0,1576(1) | 0,5022(1) | 0,2637(1) | 0,0038(1) |
| Cl3 | -0,2334(1) | 0,4918(1) | 0,2510(1) | 0,0026(1) |
| Cl4 | -0,0306(1) | 0,5642(1) | 0,4441(1) | 0,0027(1) |
| Cl5 | -0,3003(2) | 0,4178(1) | 0,4148(1) | 0,0044(1) |
| Cl6 | 0,4387(2) | 0,3676(1) | 0,2087(1) | 0,0038(1) |
| N1 | 0,4211(5) | 0,5094(2) | 0,1529(3) | 0,0033(1) |
| N2 | -0,3477(6) | 0,6024(3) | 0,3526(3) | 0,0046(1) |
| N3 | 0,4998(5) | 0,5560(2) | 0,3587(3) | 0,0034(1) |
| N4 | 0,0025(7) | 0,7582(3) | 0,4988(5) | 0,0068(2) |
| N5 | -0,0031(6) | 0,3633(2) | 0,3192(3) | 0,0041(1) |
| N6 | 0,6144(8) | 0,1646(3) | 0,3086(4) | 0,0061(2) |
| C1 | 0,3430(6) | 0,5323(2) | 0,9727(3) | 0,0029(1) |
| C2 | 0,2258(6) | 0,5597(2) | 0,3492(3) | 0,0028(1) |
| C3 | 0,2662(6) | 0,5783(2) | -0,4313(3) | 0,0031(1) |
| C4 | 0,1469(7) | 0,6038(3) | -0,1015(3) | 0,0035(1) |
| C5 | -0,0133(7) | 0,6098(2) | -0,8263(3) | 0,0032(1) |
| C6 | -0,0530(6) | 0,5901(2) | -0,4715(3) | 0,0031(1) |
| C7 | 0,0660(6) | 0,5651(2) | 0,5531(3) | 0,0030(1) |
| C8 | -0,2190(6) | 0,5969(3) | 0,164(4) | 0,0036(1) |
| C9 | 0,4914(6) | 0,6020(2) | 0,3863(3) | 0,0031(1) |
| C10 | 0,4724(6) | 0,6593(2) | 0,4186(3) | 0,0030(1) |
| C11 | 0,6065(7) | 0,6961(2) | 0,4357(4) | 0,0034(1) |

| Atom | *x* | *y* | *z* | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| C12 | 0,5811(7) | 0,7515(3) | 0,4668(4) | 0,0040(1) |
| C13 | 0,4264(7) | 0,7689(3) | 0,4826(4) | 0,0040(1) |
| C14 | 0,2937(7) | 0,7313(2) | 0,4657(4) | 0,0034(1) |
| C15 | 0,3145(7) | 0,6759(2) | 0,4324(3) | 0,0031(1) |
| C16 | 0,1320(8) | 0,7476(3) | 0,4846(5) | 0,0047(2) |
| C17 | 0,0362(7) | 0,3165(2) | 0,3055(4) | 0,0037(1) |
| C18 | 0,0873(7) | 0,2590(2) | 0,2918(4) | 0,0036(1) |
| C19 | -0,0286(8) | 0,2154(3) | 0,2693(4) | 0,0042(1) |
| C20 | 0,00246(9) | 0,1595(3) | 0,2577(5) | 0,0049(2) |
| C21 | 0,01891(9) | 0,1469(3) | 0,2659(4) | 0,0045(2) |
| C22 | 0,3049(8) | 0,1903(3) | 0,2886(4) | 0,0040(1) |
| C24 | 0,4777(8) | 0,1766(3) | 0,3000(4) | 0,0046(2) |
| C23 | 0,2552(7) | 0,2471(2) | 0,3011(4) | 0,0037(1) |

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

**Tab 6-2:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ($10^{-1}pm^2$) der Atome von (**7**). Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{12}$ | $U_{13}$ | $U_{23}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ho1 | 0,015(1) | 0,023(1) | 0,024(1) | 0,001(1) | 0,002(1) | 0,000(1) |
| Ho2 | 0,015(1) | 0,024(1) | 0,023(1) | 0,001(1) | 0,003(1) | 0,001(1) |
| Cl1 | 0,020(1) | 0,066(1) | 0,035(1) | 0,0021(1) | 0,005(1) | 0,009(1) |
| Cl2 | 0,019(1) | 0,058(1) | 0,038(1) | 0,0021(1) | 0,008(1) | 0,010(1) |
| Cl3 | 0,018(1) | 0,032(1) | 0,028(1) | 0,006(1) | 0,003(1) | -0,001(1) |
| Cl5 | 0,019(1) | 0,067(1) | 0,044(1) | 0,0030(1) | 0,000(1) | -0,005(1) |
| Cl6 | 0,043(1) | 0,030(1) | 0,041(1) | -0,007(1) | 0,005(1) | -0,004(1) |
| Cl4 | 0,028(1) | 0,026(1) | 0,026(1) | 0,002(1) | 0,003(1) | 0,001(1) |
| N1 | 0,021(2) | 0,043(3) | 0,037(2) | 0,008(2) | 0,007(2) | 0,001(2) |
| N2 | 0,034(3) | 0,060(3) | 0,043(3) | 0,006(2) | 0,003(2) | 0,004(2) |
| N3 | 0,031(2) | 0,032(2) | 0,038(2) | -0,003(2) | 0,003(2) | 0,001(2) |

| Atom | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{12}$ | $U_{13}$ | $U_{23}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| N4 | 0,046(3) | 0,056(4) | 0,107(5) | 0,004(4) | 0,031(3) | 0,010(3) |
| N5 | 0,040(3) | 0,034(3) | 0,051(3) | 0,00-6(2) | 0,005(2) | -0,002(2) |
| N6 | 0,055(4) | 0,058(4) | 0,073(4) | -0,001(3) | 0,015(3) | 0,005(3) |
| C1 | 0,021(2) | 0,035(3) | 0,029(2) | 0,001(2) | 0,000(2) | 0,003(2) |
| C2 | 0,023(2) | 0,029(2) | 0,030(3) | 0,004(2) | 0,000(2) | 0,003(2) |
| C3 | 0,029(2) | 0,035(3) | 0,028(3) | 0,000(2) | 0,004(2) | 0,005(2) |
| C4 | 0,034(3) | 0,043(3) | 0,028(3) | 0,005(2) | 0,002(2) | 0,005(2) |
| C5 | 0,031(3) | 0,033(3) | 0,030(3) | 0,002(2) | -0,003(2) | 0,004(2) |
| C6 | 0,024(2) | 0,034(3) | 0,033(3) | 0,000(2) | -0,002(2) | 0,003(2) |
| C7 | 0,024(2) | 0,036(3) | 0,028(3) | 0,001(2) | 0,001(2) | 0,003(2) |
| C8 | 0,029(3) | 0,039(3) | 0,037(3) | 0,004(2) | -0,002(2) | 0,006(2) |
| C9 | 0,027(2) | 0,033(3) | 0,033(3) | 0,000(2) | 0,002(2) | -0,003(2) |
| C10 | 0,034(3) | 0,027(3) | 0,029(3) | 0,001(2) | 0,003(2) | 0,001(2) |
| C11 | 0,029(3) | 0,034(3) | 0,039(3) | 0,001(2) | 0,004(2) | -0,004(2) |
| C12 | 0,037(3) | 0,031(3) | 0,050(3) | -0,005(2) | 0,002(3) | -0,004(2) |
| C13 | 0,041(3) | 0,029(3) | 0,049(3) | -0,005(3) | 0,003(3) | 0,002(2) |
| C14 | 0,034(3) | 0,026(3) | 0,042(3) | 0,001(2) | 0,008(2) | 0,003(2) |
| C15 | 0,032(3) | 0,030(3) | 0,030(3) | 0,005(2) | 0,003(2) | -0,002(2) |
| C16 | 0,042(3) | 0,038(3) | 0,064(4) | 0,001(3) | 0,015(3) | 0,004(3) |
| C17 | 0,040(3) | 0,032(3) | 0,039(3) | -0,003(2) | 0,004(2) | -0,004(2) |
| C18 | 0,047(3) | 0,025(3) | 0,037(3) | -0,004(2) | 0,004(2) | -0,001(2) |
| C19 | 0,043(3) | 0,032(3) | 0,051(3) | -0,005(3) | 0,002(3) | -0,005(3) |
| C20 | 0,059(4) | 0,031(3) | 0,057(4) | -0,005(3) | 0,002(3) | -0,009(3) |
| C21 | 0,064(4) | 0,026(3) | 0,044(3) | -0,005(3) | 0,002(3) | 0,001(3) |
| C22 | 0,048(3) | 0,032(3) | 0,041(3) | 0,003(2) | 0,011(3) | 0,006(3) |
| C23 | 0,045(3) | 0,026(3) | 0,041(3) | -0,003(2) | 0,007(3) | -0,004(2) |
| C24 | 0,052(4) | 0,037(3) | 0,049(4) | -0,002(3) | 0,011(3) | 0,004(3) |

# 7 Lage- und Auslenkungsparameter von $^{3}_{\infty}[SmCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**8**)

**Tab 7-1:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ($10^{-1}pm^2$) der Atome von (**8**). Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | *x* | *y* | *z* | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| Sm1 | 0,4985(1) | 0,2500 | 0,4513(1) | 0,0015(1) |
| Cl1 | 0,7919(2) | 0,1765(1) | 0,3221(3) | 0,0019(1) |
| Cl2 | 0,6643(3) | 0,2500 | 0,8414(4) | 0,0021(1) |
| N1 | 0,4631(8) | 0,1427(3) | 0,6241(9) | 0,0020(1) |
| C1 | 0,4676(9) | 0,1000(3) | 0,7323(12) | 0,0021(2) |
| C2 | 0,4814(11) | 0,490(3) | 0,8691(11) | 0,0019(1) |
| C3 | 0,5635(11) | 0,570(3) | 1,0668(14) | 0,0023(2) |
| C4 | 0,4179(10) | -0,73(3) | 0,8029(13) | 0,0022(2) |
| H1 | 0,613(10) | 0,096(3) | 1,118(10) | 0,029(17) |
| H2 | 0,370(9) | -0,012(3) | 0,673(10) | 0,016(14) |

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

**Tab 7-2:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ($10^{-1}pm^2$) der Atome von (**8**). Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{12}$ | $U_{13}$ | $U_{23}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Sm1 | 0,010(1) | 0,020(1) | 0,015(1) | 0,000(1) | 0,002(1) | 0,001(1) |
| Cl1 | 0,014(1) | 0,022(1) | 0,020(1) | 0,002(1) | 0,001(1) | 0,001(1) |
| Cl2 | 0,016(1) | 0,029(1) | 0,019(1) | -0,003(1) | 0,000 | 0,000 |
| N1 | 0,011(3) | 0,038(3) | 0,012(2) | -0,001(2) | 0,000(3) | -0,004(2) |
| C1 | 0,015(4) | 0,027(3) | 0,020(3) | -0,002(3) | 0,003(3) | 0,001(3) |
| C2 | 0,014(3) | 0,025(3) | 0,018(3) | 0,001(3) | 0,006(3) | 0,005(3) |
| C3 | 0,015(3) | 0,020(3) | 0,033(4) | -0,003(3) | -0,001(3) | 0,002(3) |
| C4 | 0,015(3) | 0,022(4) | 0,030(5) | 0,001(3) | 0,001(3) | -0,003(3) |

# 8 Lage- und Auslenkungsparameter von $^{3}_{\infty}[GdCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**9**)

**Tab 8-1:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ($10^{-1}pm^2$) der Atome von (**9**). Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | *x* | *y* | *z* | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| Gd1 | 0,49946(5) | 0,2500 | 1,04755(5) | 0,01346(15) |
| Cl1 | 0,20621(18) | 0,17704(6) | 1,1798(2) | 0,0171(3) |
| Cl2 | 0,3322(3) | 0,2500 | 0,6606(3) | 0,0202(4) |
| N1 | 0,5339(7) | 0,1430(2) | 0,8765(9) | 0,0222(11) |
| C1 | 0,5305(8) | 0,1010(2) | 0,7696(10) | 0,0193(11) |
| C2 | 0,5170(8) | 0,0491(3) | 0,6328(10) | 0,0196(11) |
| C3 | 0,5817(8) | −0,0075(3) | 0,6994(9) | 0,0198(11) |
| C4 | 0,4361(9) | 0,0572(3) | 0,4330(10) | 0,0210(12) |
| H1 | 0,632(9) | −0,013(3) | 0,846(11) | 0,012(15) |
| H2 | 0,397(11) | 0,098(3) | 0,376(12) | 0,025(19) |

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

**Tab 8-2:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ($10^{-1}pm^2$) der Atome von (**9**). Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{12}$ | $U_{13}$ | $U_{23}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Gd1 | 0,0120(2) | 0,0136(2) | 0,0148(2) | 0,000 | −0,0003(2) | 0,000 |
| Cl1 | 0,0160(5) | 0,0157(5) | 0,0196(6) | −0,0001(5) | 0,0021(5) | −0,0013(5) |
| Cl2 | 0,0176(9) | 0,0241(9) | 0,0190(9) | 0,000 | −0,0044(8) | 0,000 |
| N1 | 0,017(2) | 0,028(3) | 0,022(2) | 0,001(2) | −0,004(2) | 0,000(2) |
| C1 | 0,017(2) | 0,017(2) | 0,024(3) | 0,002(2) | −0,003(2) | −0,003(2) |
| C2 | 0,018(3) | 0,020(3) | 0,021(3) | −0,001(2) | 0,000(2) | −0,002(2) |
| C3 | 0,021(3) | 0,016(2) | 0,023(3) | 0,000(2) | 0,000(2) | 0,000(2) |
| C4 | 0,017(3) | 0,022(3) | 0,024(3) | 0,001(2) | −0,001(2) | −0,001(2) |

# 9 Lage- und Auslenkungsparameter von $^{3}_{\infty}[TbCl_3(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ (**10**)

**Tab 9-1:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ($10^{-1}pm^2$) der Atome von (**10**). Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | *x* | *y* | *z* | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| Tb1 | 0,00157(4) | 0,2500 | 0,45280(4) | 0,01021(11) |
| Cl1 | 0,29428(15) | 0,17748(5) | 0,31980(15) | 0,0140(2) |
| Cl2 | 0,1701(2) | 0,2500 | 0,8380(2) | 0,0162(3) |
| N1 | −0,0328(5) | 0,14316(18) | 0,6237(6) | 0,0174(8) |
| C1 | −0,0294(6) | 0,1012(2) | 0,7299(7) | 0,0161(9) |
| C2 | −0,0169(6) | 0,0494(2) | 0,8675(7) | 0,0155(8) |
| C3 | 0,0652(7) | 0,0570(2) | 1,0680(7) | 0,0172(9) |
| C4 | −0,0812(6) | −0,0072(2) | 0,8000(6) | 0,0162(9) |
| H3 | 0,108(9) | 0,096(3) | 1,110(9) | 0,028(15) |
| H4 | −0,129(7) | −0,012(2) | 0,661(9) | 0,019(13) |

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

**Tab 9-2:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ($10^{-1}pm^2$) der Atome von (**10**). Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{12}$ | $U_{13}$ | $U_{23}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Tb1 | 0,0092(2) | 0,0114(2) | 0,0099(2) | 0,000 | −0,0003(2) | 0,000 |
| Cl1 | 0,0134(4) | 0,0143(5) | 0,0142(4) | 0,0002(4) | 0,0020(4) | 0,0008(4) |
| Cl2 | 0,0148(7) | 0,0205(7) | 0,0132(6) | 0,000 | −0,0034(6) | 0,000 |
| N1 | 0,0140(19) | 0,023(2) | 0,0152(17) | −0,0020(16) | 0,0005(15) | 0,0008(16) |
| C2 | 0,016(2) | 0,016(2) | 0,0148(19) | 0,0010(18) | 0,0016(17) | 0,0023(16) |
| C1 | 0,013(2) | 0,018(2) | 0,0170(19) | 0,0004(18) | 0,0012(17) | 0,0015(18) |
| C4 | 0,016(2) | 0,017(2) | 0,0154(19) | 0,0022(17) | −0,0002(17) | 0,0003(18) |
| C3 | 0,014(2) | 0,019(2) | 0,019(2) | 0,002(2) | 0,0000(18) | −0,0006(18) |

## 10 Lage- und Auslenkungsparameter von $^{3}_{\infty}[Y_2Cl_6(1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ (11)

**Tab 10-1:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ($10^{-1}pm^2$) der Atome von (**11**). Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | *x* | *y* | *z* | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| Y1 | 0,17877(4) | 0,18523(4) | 0,53067(3) | 0,01558(8) |
| Cl1 | −0,11057(13) | 0,49771(11) | 0,67157(8) | 0,02456(16) |
| Cl2 | 0,57723(11) | 0,21004(10) | 0,42290(9) | 0,02265(15) |
| Cl3 | −0,11454(11) | −0,00899(11) | 0,68592(8) | 0,02044(14) |
| N1 | 0,2953(5) | 0,2089(5) | 0,7544(3) | 0,0292(6) |
| C1 | 0,3575(6) | 0,2846(5) | 0,8288(4) | 0,0266(6) |
| C2 | 0,4299(5) | 0,3924(5) | 0,9192(4) | 0,0253(6) |
| C3 | 0,3303(6) | 0,6015(5) | 0,9307(4) | 0,0262(6) |
| C4 | 0,5987(6) | 0,2896(5) | 0,9877(4) | 0,0266(6) |
| H1 | 0,222(7) | 0,663(7) | 0,881(5) | 0,028(11) |
| H2 | 0,661(7) | 0,152(7) | 0,978(5) | 0,032(11) |

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

**Tab 10-2:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ($10^{-1}pm^2$) der Atome von (**11**). Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{12}$ | $U_{13}$ | $U_{23}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Y1 | 0,01387(13) | 0,01231(12) | 0,02123(14) | −0,00241(9) | −0,00561(9) | −0,00235(9) |
| Cl2 | 0,0159(3) | 0,0159(3) | 0,0343(4) | −0,0034(2) | −0,0055(3) | 0,0028(3) |
| Cl3 | 0,0211(3) | 0,0207(3) | 0,0214(3) | −0,0085(2) | −0,0026(3) | −0,0044(2) |
| Cl1 | 0,0275(4) | 0,0164(3) | 0,0224(3) | 0,0021(3) | −0,0017(3) | −0,0003(2) |
| N1 | 0,0246(14) | 0,0299(14) | 0,0326(15) | −0,0009(11) | −0,0088(12) | −0,0096(12) |
| C3 | 0,0251(15) | 0,0327(16) | 0,0232(15) | −0,0063(13) | −0,0106(12) | −0,0031(12) |
| C2 | 0,0250(15) | 0,0331(16) | 0,0217(14) | −0,0101(13) | −0,0069(12) | −0,0056(12) |
| C4 | 0,0278(16) | 0,0282(16) | 0,0235(15) | −0,0053(13) | −0,0059(12) | −0,0047(12) |
| C1 | 0,0256(15) | 0,0309(16) | 0,0245(15) | −0,0050(12) | −0,0089(12) | −0,0052(12) |

## 11 Lage- und Auslenkungsparameter von $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(Bipy)_5]\cdot(Bipy)_4$ (12)

**Tab 11-1:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ($10^{-1}pm^2$) der Atome von (**12**). Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | *x* | *y* | *z* | $U_{eq}$ | *Besetzung <1* |
|---|---|---|---|---|---|
| La1 | 0,52419(3) | 0,91954(3) | 0,65813(2) | 0,02641(8) | |
| Cl1 | 0,37762(9) | 1,09439(10) | 0,57166(8) | 0,0315(3) | |
| Cl2 | 0,42770(11) | 0,78323(11) | 0,64303(10) | 0,0420(3) | |
| Cl3 | 0,57456(11) | 0,84105(11) | 0,83424(9) | 0,0388(3) | |
| N1 | 0,2980(3) | 0,9730(3) | 0,8222(3) | 0,0340(9) | |
| N2 | 0,7337(3) | 0,7337(4) | 0,5935(3) | 0,0404(11) | |
| N3 | 0,7184(3) | 0,9781(4) | 0,5829(3) | 0,0414(11) | |
| N4 | 0,4775(4) | 1,1054(4) | 0,7463(3) | 0,0374(10) | |
| N5 | 0,3636(4) | 1,5925(4) | 0,9616(4) | 0,0507(12) | |
| N6 | −0,0150(5) | 0,8729(6) | 0,7949(5) | 0,080(2) | |
| N7 | −0,0424(5) | 0,5026(5) | 1,2174(5) | 0,0707(17) | |
| N8 | 0,6531(5) | 0,4835(4) | 0,4062(4) | 0,0543(14) | |
| N9 | 0,8784(6) | 0,2252(5) | 0,7908(4) | 0,0718(17) | |
| C1 | 0,2015(4) | 1,0531(4) | 0,8156(4) | 0,0447(14) | |
| C2 | 0,0851(4) | 1,0663(4) | 0,8819(4) | 0,0452(14) | |
| C3 | 0,0626(4) | 0,9951(4) | 0,9637(4) | 0,0334(11) | |
| C4 | 0,1621(4) | 0,9147(5) | 0,9742(4) | 0,0419(13) | |
| C5 | 0,2753(4) | 0,9060(5) | 0,9029(4) | 0,0412(13) | |
| C6 | 0,7609(4) | 0,6758(4) | 0,5143(4) | 0,0413(13) | |
| C7 | 0,8618(4) | 0,5853(4) | 0,4760(4) | 0,0419(13) | |
| C8 | 0,9444(4) | 0,5493(4) | 0,5198(4) | 0,0348(12) | |
| C9 | 0,9178(5) | 0,6075(6) | 0,6018(5) | 0,071(2) | |
| C10 | 0,8139(5) | 0,6969(6) | 0,6360(5) | 0,072(2) | |
| C11 | 0,7700(6) | 0,9645(8) | 0,6466(5) | 0,097(3) | |
| C12 | 0,8781(6) | 0,9726(9) | 0,6186(5) | 0,109(4) | |
| C13 | 0,9407(4) | 0,9968(5) | 0,5174(4) | 0,0396(13) | |
| C14 | 0,8859(4) | 1,0157(5) | 0,4512(4) | 0,0421(13) | |
| C15 | 0,7762(4) | 1,0065(5) | 0,4860(4) | 0,0425(13) | |
| C16 | 0,4828(5) | 1,1944(4) | 0,6877(4) | 0,0392(12) | |
| C17 | 0,4627(4) | 1,2886(4) | 0,7268(4) | 0,0388(12) | |
| C18 | 0,4376(5) | 1,2968(4) | 0,8312(4) | 0,0368(12) | |

| Atom | *x* | *y* | *z* | $U_{eq}$ | *Besetzung <1* |
|---|---|---|---|---|---|
| C19 | 0,4351(5) | 1,2047(4) | 0,8905(4) | 0,0415(13) | |
| C20 | 0,4528(5) | 1,1138(4) | 0,8476(4) | 0,0415(13) | |
| C21 | 0,4121(4) | 1,3978(4) | 0,8770(4) | 0,0374(12) | |
| C22 | 0,3999(5) | 1,4937(4) | 0,8196(4) | 0,0447(13) | |
| C23 | 0,3787(5) | 1,5857(5) | 0,8642(4) | 0,0462(14) | |
| C24 | 0,3734(5) | 1,5004(5) | 1,0163(5) | 0,0515(15) | |
| C25 | 0,3988(5) | 1,4035(5) | 0,9784(4) | 0,0430(13) | |
| C26 | −0,1149(7) | 0,8556(8) | 0,8568(7) | 0,107(4) | |
| C27 | −0,1233(6) | 0,7824(7) | 0,9385(6) | 0,088(3) | |
| C28 | −0,0243(5) | 0,7260(5) | 0,9614(4) | 0,0459(14) | |
| C29 | 0,0777(5) | 0,7454(5) | 0,8993(4) | 0,0457(14) | |
| C30 | 0,0787(6) | 0,8180(5) | 0,8183(5) | 0,0521(15) | |
| C31 | −0,0309(5) | 0,6483(5) | 1,0489(4) | 0,0456(14) | |
| C32 | −0,1336(6) | 0,6530(8) | 1,1311(7) | 0,104(5) | |
| C33 | −0,1341(7) | 0,5780(8) | 1,2105(7) | 0,114(4) | |
| C34 | 0,0584(7) | 0,4955(8) | 1,1359(8) | 0,094(4) | |
| C35 | 0,0690(7) | 0,5624(7) | 1,0506(7) | 0,076(4) | |
| C36 | 0,6132(5) | 0,5282(5) | 0,4968(5) | 0,0480(15) | |
| C37 | 0,6515(5) | 0,4805(5) | 0,5749(4) | 0,0477(14) | |
| C38 | 0,7399(6) | 0,3778(5) | 0,5587(4) | 0,0503(15) | |
| C39 | 0,7835(8) | 0,3310(5) | 0,4649(5) | 0,080(3) | |
| C40 | 0,7374(8) | 0,3852(6) | 0,3926(6) | 0,083(3) | |
| C41 | 0,7865(6) | 0,3246(5) | 0,6399(5) | 0,0558(16) | |
| C42A | 0,7274(8) | 0,3253(8) | 0,7396(7) | 0,049(4) | 0,600(15) |
| C42B | 0,7947(13) | 0,3842(13) | 0,6974(11) | 0,050(5) | 0,400(15) |
| C43A | 0,7734(11) | 0,2775(10) | 0,8119(8) | 0,061(4) | 0,616(19) |
| C43B | 0,8393(15) | 0,3317(14) | 0,7732(11) | 0,051(6) | 0,384(19) |
| C44A | 0,9635(9) | 0,2199(9) | 0,6868(8) | 0,062(4) | 0,634(14) |
| C44B | 0,8235(14) | 0,1791(13) | 0,7489(12) | 0,047(5) | 0,366(14) |
| C45A | 0,9244(8) | 0,2635(8) | 0,6077(7) | 0,048(3) | 0,599(14) |
| C45B | 0,7814(15) | 0,2223(12) | 0,6757(11) | 0,051(5) | 0,401(14) |
| H1 | 0,2140 | 1,1043 | 0,7616 | 0,054 | |
| H2 | 0,0207 | 1,1239 | 0,8715 | 0,054 | |
| H4 | 0,1522 | 0,8656 | 1,0306 | 0,050 | |
| H5 | 0,3414 | 0,8490 | 0,9113 | 0,049 | |
| H6 | 0,7065 | 0,6986 | 0,4819 | 0,050 | |

| Atom | *x* | *y* | *z* | $U_{eq}$ | *Besetzung <1* |
|---|---|---|---|---|---|
| H7 | 0,8749 | 0,5476 | 0,4195 | 0,050 | |
| H9 | 0,9710 | 0,5862 | 0,6351 | 0,085 | |
| H10 | 0,7980 | 0,7350 | 0,6933 | 0,086 | |
| H11 | 0,7295 | 0,9479 | 0,7172 | 0,116 | |
| H12 | 0,9097 | 0,9615 | 0,6692 | 0,131 | |
| H14 | 0,9233 | 1,0353 | 0,3809 | 0,050 | |
| H15 | 0,7402 | 1,0212 | 0,4382 | 0,051 | |
| H16 | 0,5013 | 1,1916 | 0,6158 | 0,047 | |
| H17 | 0,4661 | 1,3486 | 0,6820 | 0,047 | |
| H19 | 0,4211 | 1,2045 | 0,9617 | 0,050 | |
| H20 | 0,4472 | 1,0536 | 0,8916 | 0,050 | |
| H22 | 0,4062 | 1,4954 | 0,7506 | 0,054 | |
| H23 | 0,3746 | 1,6484 | 0,8224 | 0,055 | |
| H24 | 0,3618 | 1,5024 | 1,0865 | 0,062 | |
| H25 | 0,4071 | 1,3413 | 1,0210 | 0,052 | |
| H26 | −0,1846 | 0,8958 | 0,8443 | 0,128 | |
| H27 | −0,1959 | 0,7712 | 0,9781 | 0,106 | |
| H29 | 0,1478 | 0,7088 | 0,9120 | 0,055 | |
| H30 | 0,1509 | 0,8293 | 0,7768 | 0,062 | |
| H32 | −0,2067 | 0,7085 | 1,1346 | 0,125 | |
| H33 | −0,2096 | 0,5834 | 1,2646 | 0,136 | |
| H34 | 0,1295 | 0,4396 | 1,1363 | 0,113 | |
| H35 | 0,1444 | 0,5495 | 0,9934 | 0,091 | |
| H36 | 0,5537 | 0,5984 | 0,5090 | 0,058 | |
| H37 | 0,6182 | 0,5168 | 0,6386 | 0,057 | |
| H39 | 0,8450 | 0,2618 | 0,4495 | 0,095 | |
| H40 | 0,7677 | 0,3501 | 0,3288 | 0,100 | |
| H42A | 0,6433 | 0,3629 | 0,7652 | 0,058 | 0,600(15) |
| H42B | 0,7713 | 0,4595 | 0,6879 | 0,060 | 0,400(15) |
| H43A | 0,7197 | 0,2858 | 0,8833 | 0,073 | 0,616(19) |
| H43B | 0,8422 | 0,3752 | 0,8158 | 0,061 | 0,384(19) |
| H44A | 1,0466 | 0,1870 | 0,6711 | 0,075 | 0,634(14) |
| H44B | 0,8178 | 0,1123 | 0,7770 | 0,056 | 0,366(14) |
| H45A | 0,9791 | 0,2564 | 0,5367 | 0,058 | 0,599(14) |
| H45B | 0,7506 | 0,1875 | 0,6497 | 0,061 | 0,401(14) |

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

**Tab 11-2:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ($10^{-1}pm^2$) der Atome von (**12**). Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{12}$ | $U_{13}$ | $U_{23}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| La1 | 0,0204(2) | 0,0299(1) | 0,02487(13) | −0,00819(9) | −0,00876(9) | 0,00457(9) |
| Cl1 | 0,0269(5) | 0,0349(7) | 0,0259(6) | −0,0059(5) | −0,0111(4) | 0,0027(5) |
| Cl2 | 0,0374(6) | 0,0394(8) | 0,0478(7) | −0,0188(6) | −0,0118(6) | −0,0007(6) |
| Cl3 | 0,0348(6) | 0,0426(8) | 0,0300(6) | −0,0074(6) | −0,0147(5) | 0,0070(6) |
| N1 | 0,027(2) | 0,035(2) | 0,034(2) | −0,0120(18) | −0,0069(17) | 0,0003(19) |
| N2 | 0,029(2) | 0,044(3) | 0,040(2) | −0,0053(19) | −0,0156(18) | 0,001(2) |
| N3 | 0,030(2) | 0,056(3) | 0,036(2) | −0,019(2) | −0,0126(18) | 0,010(2) |
| N4 | 0,039(2) | 0,039(3) | 0,034(2) | −0,015(2) | −0,0164(19) | 0,0065(19) |
| N5 | 0,056(3) | 0,051(3) | 0,048(3) | −0,021(2) | −0,024(2) | 0,003(2) |
| N6 | 0,068(4) | 0,117(6) | 0,068(4) | −0,050(4) | −0,044(3) | 0,047(4) |
| N7 | 0,061(4) | 0,085(4) | 0,069(4) | −0,032(3) | −0,037(3) | 0,032(3) |
| N8 | 0,069(3) | 0,052(3) | 0,041(3) | −0,024(3) | −0,023(3) | 0,004(2) |
| N9 | 0,093(5) | 0,060(4) | 0,050(3) | −0,013(3) | −0,034(3) | 0,003(3) |
| C1 | 0,030(3) | 0,039(3) | 0,039(3) | −0,008(2) | 0,001(2) | 0,007(2) |
| C2 | 0,032(3) | 0,042(3) | 0,041(3) | −0,010(2) | −0,006(2) | 0,011(3) |
| C3 | 0,029(2) | 0,040(3) | 0,025(2) | −0,014(2) | −0,004(2) | −0,002(2) |
| C4 | 0,035(3) | 0,053(4) | 0,036(3) | −0,023(3) | −0,012(2) | 0,014(3) |
| C5 | 0,029(2) | 0,051(3) | 0,037(3) | −0,018(2) | −0,010(2) | 0,011(3) |
| C6 | 0,039(3) | 0,033(3) | 0,052(3) | −0,005(2) | −0,028(3) | 0,004(3) |
| C7 | 0,036(3) | 0,033(3) | 0,054(3) | −0,001(2) | −0,027(2) | 0,003(3) |
| C8 | 0,025(2) | 0,037(3) | 0,035(3) | −0,007(2) | −0,011(2) | 0,003(2) |
| C9 | 0,042(3) | 0,087(5) | 0,065(4) | 0,020(3) | −0,035(3) | −0,030(4) |
| C10 | 0,046(3) | 0,091(5) | 0,061(4) | 0,017(3) | −0,036(3) | −0,031(4) |
| C11 | 0,061(4) | 0,218(10) | 0,046(4) | −0,095(6) | −0,035(3) | 0,058(5) |
| C12 | 0,067(4) | 0,252(12) | 0,051(4) | −0,110(6) | −0,038(4) | 0,064(6) |
| C13 | 0,030(3) | 0,055(4) | 0,040(3) | −0,023(2) | −0,018(2) | 0,014(3) |
| C14 | 0,038(3) | 0,060(4) | 0,033(3) | −0,027(3) | −0,013(2) | 0,006(3) |
| C15 | 0,036(3) | 0,067(4) | 0,035(3) | −0,033(3) | −0,014(2) | 0,008(3) |
| C16 | 0,045(3) | 0,045(3) | 0,034(3) | −0,022(3) | −0,019(2) | 0,006(2) |
| C17 | 0,045(3) | 0,042(3) | 0,038(3) | −0,024(3) | −0,021(2) | 0,010(2) |
| C18 | 0,041(3) | 0,038(3) | 0,035(3) | −0,017(2) | −0,019(2) | 0,006(2) |
| C19 | 0,057(3) | 0,040(3) | 0,032(3) | −0,022(3) | −0,019(2) | 0,004(2) |
| C20 | 0,054(3) | 0,040(3) | 0,032(3) | −0,020(3) | −0,020(2) | 0,008(3) |

| Atom | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{12}$ | $U_{13}$ | $U_{23}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C21 | 0,036(3) | 0,040(3) | 0,038(3) | −0,015(2) | −0,017(2) | 0,002(2) |
| C22 | 0,051(3) | 0,042(3) | 0,041(3) | −0,018(3) | −0,021(3) | 0,006(3) |
| C23 | 0,046(3) | 0,042(3) | 0,049(3) | −0,021(3) | −0,016(3) | 0,003(3) |
| C24 | 0,064(4) | 0,051(4) | 0,051(3) | −0,024(3) | −0,029(3) | −0,004(3) |
| C25 | 0,055(3) | 0,043(3) | 0,040(3) | −0,019(3) | −0,030(3) | 0,007(3) |
| C26 | 0,069(5) | 0,168(9) | 0,097(6) | −0,059(6) | −0,061(5) | 0,078(6) |
| C27 | 0,063(4) | 0,140(8) | 0,077(5) | −0,062(5) | −0,045(4) | 0,064(5) |
| C28 | 0,050(3) | 0,054(4) | 0,039(3) | −0,022(3) | −0,023(3) | 0,006(3) |
| C29 | 0,042(3) | 0,048(4) | 0,045(3) | −0,017(3) | −0,016(3) | 0,000(3) |
| C30 | 0,054(3) | 0,059(4) | 0,046(3) | −0,029(3) | −0,017(3) | 0,001(3) |
| C31 | 0,048(3) | 0,054(4) | 0,045(3) | −0,025(3) | −0,027(3) | 0,011(3) |
| C32 | 0,047(4) | 0,153(10) | 0,094(7) | −0,041(5) | −0,040(4) | 0,080(6) |
| C33 | 0,055(4) | 0,164(9) | 0,097(6) | −0,045(5) | −0,038(4) | 0,083(6) |
| C34 | 0,056(5) | 0,104(8) | 0,114(8) | −0,035(5) | −0,044(5) | 0,056(6) |
| C35 | 0,056(5) | 0,083(7) | 0,089(7) | −0,032(4) | −0,039(4) | 0,041(5) |
| C36 | 0,043(3) | 0,050(4) | 0,048(3) | −0,013(3) | −0,017(3) | −0,005(3) |
| C37 | 0,047(3) | 0,059(4) | 0,034(3) | −0,023(3) | −0,011(2) | −0,002(3) |
| C38 | 0,076(4) | 0,041(3) | 0,041(3) | −0,031(3) | −0,026(3) | 0,011(3) |
| C39 | 0,137(7) | 0,038(4) | 0,050(4) | −0,004(4) | −0,052(4) | −0,002(3) |
| C40 | 0,140(7) | 0,051(4) | 0,051(4) | −0,015(5) | −0,050(5) | −0,005(4) |
| C42A | 0,034(5) | 0,054(7) | 0,040(6) | −0,009(5) | −0,008(4) | 0,000(5) |
| C42B | 0,059(10) | 0,053(10) | 0,044(9) | −0,023(8) | −0,028(7) | 0,009(7) |
| C43A | 0,060(7) | 0,071(9) | 0,037(6) | −0,014(6) | −0,017(5) | −0,001(6) |
| C43B | 0,066(11) | 0,060(12) | 0,025(8) | −0,026(9) | −0,015(7) | −0,003(7) |
| C44A | 0,044(5) | 0,065(7) | 0,061(7) | −0,012(5) | −0,017(5) | 0,005(5) |
| C44B | 0,053(10) | 0,038(9) | 0,048(10) | −0,013(7) | −0,031(8) | 0,021(8) |
| C45A | 0,040(5) | 0,048(6) | 0,043(6) | −0,012(4) | −0,010(4) | 0,005(5) |
| C45B | 0,078(11) | 0,031(8) | 0,042(9) | −0,017(8) | −0,028(8) | 0,005(7) |

## 12 Lage- und Auslenkungsparameter $^{2}_{\infty}[Pr_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ (13)

**Tab 12-1:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ($10^{-1}pm^2$) der Atome von (**13**). Standardabweichungen in Klammern.

| **Atom** | ***x*** | ***y*** | ***z*** | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| Pr1 | 0,37038(5) | 0,13433(5) | 0,49274(5) | 0,02192(16) |
| Cl1 | 0,5126(2) | 0,3046(2) | 0,4093(3) | 0,0354(6) |
| Cl2 | 0,1869(2) | -0,0102(2) | 0,5593(3) | 0,0369(6) |
| Cl3 | 0,4139(3) | -0,0949(2) | 0,3639(2) | 0,0383(6) |
| N1 | 0,4212(8) | 0,2980(7) | 0,7038(7) | 0,0268(16) |
| N2 | 0,2110(8) | 0,0770(7) | 0,2847(8) | 0,0288(17) |
| N3 | 0,2130(8) | 0,2923(8) | 0,4931(9) | 0,0316(19) |
| N4 | 0,1295(10) | -0,6167(11) | -0,0307(13) | 0,058(3) |
| N5 | 0,3192(13) | 0,0300 12) | -0,0601(12) | 0,060(3) |
| C1 | 0,2059(11) | -0,3601(12) | -0,0436(11) | 0,043(3) |
| C2 | 0,0453(8) | 0,4568(9) | 0,4995(9) | 0,0255(19) |
| C3 | 0,0056(10) | 0,3299(10) | 0,4986(12) | 0,038(3) |
| C4 | 0,0924(10) | 0,2522(10) | 0,4962(12) | 0,038(3) |
| C5 | 0,2489(9) | 0,4123(9) | 0,4901(11) | 0,036(3) |
| C6 | 0,1700(9) | 0,4963(10) | 0,4929(12) | 0,040(3) |
| C7 | 0,3988(11) | 0,2526(9) | 0,7952(10) | 0,034(2) |
| C8 | 0,4847(9) | 0,4567(9) | 0,9383(9) | 0,028(2) |
| C9 | 0,4281(11) | 0,3275(10) | 0,9109(10) | 0,038(2) |
| C10 | 0,0429(9) | 0,0164(9) | 0,0599(9) | 0,027(2) |
| C11 | 0,1313(10) | 0,1342(11) | 0,1069(11) | 0,037(2) |
| C12 | 0,4742(11) | 0,4225(11) | 0,7289(10) | 0,039(2) |
| C13 | 0,2484(11) | -0,2299(12) | -0,0504(11) | 0,040(3) |
| C14 | 0,3316(11) | -0,1336(11) | 0,0453(12) | 0,044(3) |

| Atom | *x* | *y* | *z* | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| C15 | 0,5038(13) | 0,5049 11) | 0,8411(11) | 0,045(3) |
| C16 | 0,0444(11) | -0,0699(11) | 0,1283(11) | 0,042(3) |
| C17 | 0,1294(11) | -0,0364(11) | 0,2377(11) | 0,041(3) |
| C18 | 0,2124(10) | 0,1605(11) | 0,2187(10) | 0,039(2) |
| C20 | 0,1982(12) | -0,3884(13) | 0,0633(12) | 0,046(3) |
| C21 | 0,3631(13) | -0,0088(13) | 0,0345(13) | 0,052(3) |
| C22 | 0,1748(12) | -0,4660(13) | -0,145(14) | 0,052(3) |
| C23 | 0,1397(14) | -0,5891(14) | -0,1345(14) | 0,057(3) |
| C24 | 0,1605(13) | -0,5141(16) | 0,0667(15) | 0,060(4) |
| C25 | 0,1980(14) | -0,1893(16) | -0,1495(14) | 0,059(4) |
| C26 | 0,2376(16) | -0,0635(17) | -0,1511(15) | 0,065(4) |
| H3 | -0,0807 | 0,2954 | 0,4997 | 0,046 |
| H4 | 0,0629 | 0,1653 | 0,4969 | 0,046 |
| H5 | 0,3347 | 0,4432 | 0,4857 | 0,043 |
| H6 | 0,2023 | 0,5820 | 0,4902 | 0,047 |
| H7 | 0,3605 | 0,1634 | 0,7795 | 0,041 |
| H9 | 0,4092 | 0,2898 | 0,9724 | 0,045 |
| H11 | 0,1366 | 0,1965 | 0,0629 | 0,044 |
| H12 | 0,4928 | 0,4568 | 0,6654 | 0,047 |
| H14 | 0,3662 | -0,1530 | 0,1166 | 0,053 |
| H15 | 0,5372 | 0,5945 | 0,8532 | 0,054 |
| H16 | -0,0133 | -0,1526 | 0,0998 | 0,050 |
| H17 | 0,1290 | -0,0986 | 0,2818 | 0,049 |
| H18 | 0,2719 | 0,2421 | 0,2496 | 0,046 |
| H20 | 0,2190 | -0,3205 | 0,1349 | 0,056 |
| H21 | 0,4210 | 0,0545 | 0,1005 | 0,062 |
| H22 | 0,1781 | -0,4525 | -0,2213 | 0,063 |

| Atom | *x* | *y* | *z* | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| H23 | 0,1214 | -0,6588 | -0,2043 | 0,068 |
| H24 | 0,1560 | -0,5298 | 0,1417 | 0,072 |
| C25 | 0,1980(14) | -0,1893(16) | -0,1495(14) | 0,059(4) |
| H25 | 0,1365 | -0,2491 | -0,2153 | 0,071 |
| C26 | 0,2376(16) | -0,0635(17) | -0,1511(15) | 0,065(4) |
| H26 | 0,2051 | -0,0409 | -0,2213 | 0,078 |

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

**Tab 12-2:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ($10^{-1}pm^2$) der Atome von (**13**). Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{12}$ | $U_{13}$ | $U_{23}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Pr1 | 0,0215(2) | 0,0198(2) | 0,0215(3) | 0,00531(16) | -0,00027(18) | 0,00343(18) |
| Cl1 | 0,0285(11) | 0,0317(11) | 0,0433(17) | 0,0019(9) | 0,0051(11) | 0,0118(12) |
| Cl2 | 0,0345(12) | 0,0310(11) | 0,0438(17) | 0,0023(10) | 0,0049(11) | 0,0149(12) |
| Cl3 | 0,0433(13) | 0,0349(12) | 0,0270(15) | 0,0220(11) | -0,0109(11) | -0,0063(11) |
| N1 | 0,069(7) | 0,063(7) | 0,062(9) | 0,022(6) | 0,027(7) | 0,034(7) |
| N2 | 0,037(4) | 0,021(3) | 0,019(5) | 0,007(3) | 0,001(3) | 0,003(3) |
| N3 | 0,032(4) | 0,024(4) | 0,023(5) | 0,007(3) | -0,005(3) | 0,000(3) |
| N4 | 0,024(4) | 0,025(4) | 0,039(6) | 0,001(3) | -0,001(4) | 0,007(4) |
| N5 | 0,047(6) | 0,044(6) | 0,085(10) | 0,012(5) | 0,006(6) | 0,023 (7) |
| C1 | 0,038(6) | 0,051(7) | 0,033(7) | 0,004(5) | 0,005(5) | 0,007(6) |
| C2 | 0,022(4) | 0,027(4) | 0,021(6) | -0,003(4) | 0,008(4) | -0,002(4) |
| C3 | 0,023(4) | 0,031(5) | 0,061(8) | 0,006(4) | 0,010(5) | 0,014(5) |
| C4 | 0,029(5) | 0,028(5) | 0,055(8) | 0,007(4) | 0,010(5) | 0,005(5) |
| C5 | 0,023(4) | 0,024(4) | 0,058(8) | 0,001(4) | 0,007(5) | 0,009(5) |
| C6 | 0,025(5) | 0,027(5) | 0,069(9) | 0,003(4) | 0,018(5) | 0,014(5) |

| Atom | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{12}$ | $U_{13}$ | $U_{23}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C7 | 0,049(6) | 0,023(4) | 0,022(6) | 0,001(4) | 0,004(5) | 0,001(4) |
| C8 | 0,030(5) | 0,024(4) | 0,026(6) | 0,002(4) | 0,004(4) | 0,003(4) |
| C9 | 0,055(6) | 0,024(5) | 0,028(7) | -0,003(5) | 0,011(5) | 0,005(5) |
| C10 | 0,029(4) | 0,026(4) | 0,021(5) | 0,003(4) | -0,005(4) | 0,009(4) |
| C11 | 0,035(5) | 0,037(5) | 0,035(7) | 0,004(4) | -0,003(5) | 0,015(5) |
| C12 | 0,050(6) | 0,037(5) | 0,027(7) | 0,005(5) | 0,003(5) | 0,009(5) |
| C13 | 0,043(6) | 0,048(7) | 0,037(7) | 0,014(5) | 0,011(5) | 0,021(6) |
| C14 | 0,044(6) | 0,045(6) | 0,055(8) | 0,016(5) | 0,019(6) | 0,025(6) |
| C15 | 0,060(7) | 0,031(5) | 0,035(8) | -0,001(5) | 0,007(6) | 0,005(5) |
| C16 | 0,047(6) | 0,034(5) | 0,034(7) | 0,004(5) | -0,012(5) | 0,011(5) |
| C17 | 0,046 (6) | 0,040 (6) | 0,029 (7) | 0,005 (5) | -0,011 (5) | 0,011 (5) |
| C18 | 0,036(5) | 0,038(5) | 0,028(7) | -0,002(4) | -0,015(5) | 0,009(5) |
| C19 | 0,038(6) | 0,051(7) | 0,033(7) | 0,004(5) | 0,005(5) | 0,007(6) |
| C20 | 0,052(7) | 0,051(7) | 0,041(8) | 0,011(6) | 0,012(6) | 0,022(6) |
| C21 | 0,054(7) | 0,055(7) | 0,054(9) | 0,014(6) | 0,026(7) | 0,018(7) |
| C22 | 0,050(7) | 0,052(7) | 0,050(9) | 0,008(6) | 0,011(6) | 0,011(7) |
| C23 | 0,063(8) | 0,052(7) | 0,052(10) | 0,014(6) | 0,011(7) | 0,008(7) |
| C24 | 0,047(7) | 0,078(10) | 0,069(11) | 0,014(7) | 0,016(7) | 0,045(9) |
| C25 | 0,065(8) | 0,073(9) | 0,048(9) | 0,008(7) | 0,015(7) | 0,038(8) |
| C26 | 0,081(10) | 0,081(10) | 0,058(10) | 0,026(9) | 0,033(9) | 0,049(10) |

## 13 Lage- und Auslenkungsparameter $^{2}_{\infty}[Sm_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ (15)

**Tab 13-1:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ($10^{-1}pm^2$) der Atome von (**15**). Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | *x* | *y* | *z* | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| Sm1 | 0,63329(3) | 0,87022(3) | 0,99536(3) | 0,02072(12) |
| N1 | 0,5776(6) | 0,7132(6) | 0,7883(5) | 0,0304(14) |
| N2 | 0,7884(6) | 0,7132(6) | 0,9958(6) | 0,0297(13) |
| N3 | 0,7948(6) | 0,9216(6) | 1,2043(5) | 0,0291(13) |
| N4 | 1,1175(10) | 1,3721(10) | 1,5215(11) | 0,076(3) |
| N5 | 0,4688(12) | 1,1832(12) | 1,5628(11) | 0,083(3) |
| Cl1 | 0,58846(18) | 1,0816(2) | 1,13804(15) | 0,0369(5) |
| Cl2 | 0,80578(18) | 1,01332(19) | 0,92455(19) | 0,0370(4) |
| Cl3 | 0,48610(18) | 0,69177(19) | 1,05570(19) | 0,0375(4) |
| C1 | 0,6566(10) | 0,7159(9) | 0,7194(8) | 0,052(3) |
| C2 | 0,6327(10) | 0,6331(9) | 0,6102(8) | 0,052(2) |
| C3 | 0,5161(7) | 0,5437(7) | 0,5612(6) | 0,046(2) |
| C4 | 0,4290(10) | 0,5440(10) | 0,6277(8) | 0,053(3) |
| C5 | 0,4635(10) | 0,6299(10) | 0,7387(8) | 0,050(2) |
| C6 | 0,9121(8) | 0,7482(8) | 0,9926(9) | 0,044(2) |
| C7 | 0,9956(8) | 0,6693(8) | 0,9948(10) | 0,046(2) |
| C8 | 0,9558(7) | 0,5447(7) | 0,9991(6) | 0,042(2) |
| C9 | 0,8286(8) | 0,5056(8) | 0,9995(9) | 0,042(2) |
| C10 | 0,7501(8) | 0,5919(8) | 0,9981(9) | 0,040(2) |
| C11 | 0,9232(9) | 0,9756(11) | 1,2301(8) | 0,055(3) |
| C12 | 1,0036(10) | 1,0071(11) | 1,3444(9) | 0,057(3) |
| C13 | 0,9570(6) | 0,9833(7) | 1,4382(6) | 0,044(2) |
| C14 | 0,8285(9) | 0,9246(11) | 1,4076(8) | 0,052(3) |

| Atom | *x* | *y* | *z* | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| C15 | 0,7531(9) | 0,8946(10) | 1,2900(8) | 0,050(2) |
| C16 | 1,0108(13) | 1,3362(12) | 1,4313(13) | 0,070(3) |
| C17 | 0,8832(11) | 1,2998(11) | 1,4343(10) | 0,060(3) |
| C18 | 0,8579(11) | 1,2954(10) | 1,5426(9) | 0,055(3) |
| C19 | 0,9654(12) | 1,3270(11) | 1,6441(11) | 0,063(3) |
| C20 | 1,0899(12) | 1,3642(13) | 1,6294(13) | 0,074(3) |
| C21 | 0,7284(10) | 1,2516(10) | 1,5495(8) | 0,049(2) |
| C22 | 0,6337(10) | 1,1653(10) | 1,4549(9) | 0,054(3) |
| C23 | 0,5063(12) | 1,1358(12) | 1,4660(11) | 0,066(3) |
| C24 | 0,5631(14) | 1,2676(15) | 1,6545(12) | 0,079(4) |
| C25 | 0,6908(13) | 1,3051(13) | 1,6524(10) | 0,067(3) |
| H1 | 0,7353 | 0,7799 | 0,7482 | 0,063 |
| H2 | 0,6961 | 0,6372 | 0,5682 | 0,062 |
| H4 | 0,3464 | 0,4861 | 0,5977 | 0,063 |
| H5 | 0,4016 | 0,6294 | 0,7825 | 0,060 |
| H6 | 0,9429 | 0,8332 | 0,9885 | 0,053 |
| H7 | 1,0816 | 0,7007 | 0,9934 | 0,055 |
| H9 | 0,7953 | 0,4201 | 1,0006 | 0,050 |
| H10 | 0,6635 | 0,5625 | 0,9989 | 0,048 |
| H11 | 0,9582 | 0,9919 | 1,1677 | 0,066 |
| H12 | 1,0925 | 1,0459 | 1,3595 | 0,068 |
| H14 | 0,7906 | 0,9043 | 1,4672 | 0,062 |
| H15 | 0,6650 | 0,8513 | 1,2720 | 0,060 |
| H16 | 1,0225 | 1,3351 | 1,3549 | 0,084 |
| H17 | 0,8140 | 1,2782 | 1,3632 | 0,072 |
| H19 | 0,9547 | 1,3234 | 1,7200 | 0,076 |

| Atom | *x* | *y* | *z* | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| H20 | 1,1614 | 1,3858 | 1,6987 | 0,089 |
| H22 | 0,6533 | 1,1268 | 1,3847 | 0,065 |
| H23 | 0,4418 | 1,0777 | 1,3998 | 0,079 |
| H24 | 0,5410 | 1,3031 | 1,7242 | 0,095 |
| H25 | 0,7526 | 1,3659 | 1,7187 | 0,080 |

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

**Tab 13-2:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ($10^{-1}pm^2$) der Atome von (**15**). Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{12}$ | $U_{13}$ | $U_{23}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Sm1 | 0,01666(18) | 0,02271(19) | 0,01798(18) | 0,00241(13) | 0,0021(2) | -0,0001(2) |
| Cl1 | 0,0349(9) | 0,0440(11) | 0,0202(8) | 0,0190(8) | -0,0064(7) | -0,0084(7) |
| Cl2 | 0,0292(9) | 0,0308(9) | 0,0499(11) | 0,0010(7) | 0,0157(8) | 0,0083(8) |
| Cl3 | 0,0300(9) | 0,0350(10) | 0,0450(11) | -0,0016(8) | 0,0150(8) | 0,0080(8) |
| N1 | 0,025(3) | 0,033(3) | 0,028(3) | 0,005(3) | 0,007(2) | -0,002(3) |
| N2 | 0,019(3) | 0,027(3) | 0,040(4) | 0,008(2) | 0,004(2) | 0,002(3) |
| N3 | 0,026(3) | 0,031(3) | 0,026(3) | 0,006(3) | 0,005(2) | 0,002(2) |
| N4 | 0,052(6) | 0,070(7) | 0,094(8) | 0,022(5) | 0,012(6) | 0,000(6) |
| N5 | 0,078 (7) | 0,102 (9) | 0,086 (8) | 0,014 (7) | 0,044 (7) | 0,046 (7) |
| C1 | 0,062(6) | 0,041(5) | 0,038(5) | -0,010(5) | 0,016(4) | -0,006(4) |
| C2 | 0,060(6) | 0,047(5) | 0,042(5) | -0,004(5) | 0,027(5) | -0,002(4) |
| C3 | 0,022(4) | 0,037(5) | 0,081(7) | 0,008(3) | 0,011(4) | 0,027(5) |
| C4 | 0,049(5) | 0,053(6) | 0,042(5) | -0,006(5) | 0,021(4) | -0,011(4) |
| C5 | 0,047(5) | 0,058(6) | 0,040(5) | 0,006(5) | 0,017(4) | -0,003(4) |
| C6 | 0,024(4) | 0,030(4) | 0,079(7) | 0,005(3) | 0,008(4) | 0,023(4) |
| C7 | 0,022(4) | 0,037(5) | 0,081(7) | 0,008(3) | 0,011(4) | 0,027(5) |
| C8 | 0,034(4) | 0,025(4) | 0,070(6) | 0,007(3) | 0,023(4) | 0,009(4) |

| **Atom** | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{12}$ | $U_{13}$ | $U_{23}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C9 | 0,034(4) | 0,025(4) | 0,070(6) | 0,007(3) | 0,023(4) | 0,009(4) |
| C10 | 0,031(4) | 0,025(4) | 0,070(6) | 0,008(3) | 0,023(4) | 0,010(4) |
| C11 | 0,043(5) | 0,079(7) | 0,032(5) | -0,003(5) | 0,006(4) | 0,013(5) |
| C12 | 0,043(5) | 0,079(7) | 0,032(5) | -0,003(5) | 0,006(4) | 0,013(5) |
| C13 | 0,024(4) | 0,030(4) | 0,079(7) | 0,005(3) | 0,008(4) | 0,023(4) |
| C14 | 0,036(5) | 0,082(7) | 0,031(4) | -0,004(5) | -0,002(4) | 0,029(5) |
| C15 | 0,030(4) | 0,071(7) | 0,038(5) | -0,008(4) | 0,000(4) | 0,018(4) |
| C16 | 0,076 (8) | 0,065 (7) | 0,083 (9) | 0,023 (6) | 0,042 (7) | 0,024 (6) |
| C17 | 0,061 (7) | 0,064 (7) | 0,058 (6) | 0,011 (5) | 0,027 (5) | 0,015 (5) |
| C18 | 0,070(7) | 0,045(5) | 0,044(5) | 0,002(5) | 0,017(5) | 0,006(4) |
| C19 | 0,064 (7) | 0,062 (7) | 0,057 (6) | 0,013 (6) | 0,011 (5) | 0,011 (5) |
| C20 | 0,056 (7) | 0,072 (8) | 0,086 (9) | 0,012 (6) | 0,016 (6) | 0,008 (7) |
| C21 | 0,052(5) | 0,056(6) | 0,036(5) | 0,002(5) | 0,013(4) | 0,015(4) |
| C22 | 0,058(6) | 0,062(6) | 0,037(5) | -0,008(5) | 0,012(4) | 0,019(4) |
| C23 | 0,058 (7) | 0,072 (8) | 0,070 (8) | 0,012 (6) | 0,017 (6) | 0,029 (6) |
| C24 | 0,081 (9) | 0,109 (11) | 0,067 (8) | 0,027 (8) | 0,049 (7) | 0,027 (8) |
| C25 | 0,075 (8) | 0,084 (8) | 0,048 (6) | 0,022 (7) | 0,028 (6) | 0,015 (6) |

# 14 Lage- und Auslenkungsparameter sowie Abstände und Winkel zwischen Atomen von $^{2}_{\infty}[Eu_2Cl_6(Bipy)_3](Bipy)_2$ (16)

**Tab 14-1:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ($10^{-1}pm^2$) der Atome von (**16**). Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | *x* | *y* | *z* | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| Eu1 | 0,134201(16) | 0,371705(17) | 0,492873(18) | 0,01415(5) |
| Cl1 | -0,08782(9) | 0,42118(9) | 0,36125(9) | 0,02731(19) |
| Cl2 | -0,01575(8) | 0,19392(8) | 0,54940(9) | 0,02497(18) |
| Cl3 | 0,30439(8) | 0,51323(8) | 0,42021(9) | 0,02439(18) |
| N1 | 0,2963(3) | 0,4231(3) | 0,7010(3) | 0,0207(6) |
| N2 | 0,2887(3) | 0,2134(3) | 0,4932(3) | 0,0187(6) |
| N3 | 0,0785(3) | 0,2167(3) | 0,2862(3) | 0,0203(6) |
| N4 | 0,6141(4) | 0,8685(4) | 1,0282(5) | 0,0454(11) |
| N5 | -0,0306(4) | 0,6842(5) | 1,0653(5) | 0,0463(11) |
| C1 | 0,2500(4) | 0,4000(4) | 0,7905(4) | 0,0255(7) |
| C2 | 0,3250(4) | 0,4285(4) | 0,9073(4) | 0,0254(8) |
| C3 | 0,4572(3) | 0,4843(3) | 0,9374(3) | 0,0195(7) |
| C4 | 0,5059(4) | 0,5076(4) | 0,8439(4) | 0,0290(8) |
| C5 | 0,4236(4) | 0,4773(4) | 0,7295(4) | 0,0276(8) |
| C6 | 0,2480(3) | 0,0929(3) | 0,4957(4) | 0,0257(8) |
| C7 | 0,3269(4) | 0,0052(4) | 0,4977(5) | 0,0284(9) |
| C8 | 0,4559(3) | 0,0445(3) | 0,4982(4) | 0,0188(7) |
| C9 | 0,4978(3) | 0,1705(3) | 0,4941(4) | 0,0274(9) |
| C10 | 0,4112(3) | 0,2500(3) | 0,4914(4) | 0,0263(8) |
| C11 | -0,0371(4) | 0,1324(4) | 0,2380(4) | 0,0250(8) |
| C12 | -0,0715(4) | 0,0470(4) | 0,1273(4) | 0,0267(8) |
| C13 | 0,0165(4) | 0,0447(3) | 0,0593(4) | 0,0222(7) |

| Atom | *x* | *y* | *z* | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| C14 | 0,1368(4) | 0,1320(4) | 0,1101(4) | 0,0263(8) |
| C15 | 0,1629(4) | 0,2150(4) | 0,2211(4) | 0,0237(7) |
| C16 | 0,5906(5) | 0,8635(5) | 1,1317(6) | 0,0457(12) |
| C17 | 0,4675(5) | 0,8284(5) | 1,1447(5) | 0,0399(10) |
| C18 | 0,3592(4) | 0,7947(4) | 1,0451(4) | 0,0304(9) |
| C19 | 0,3829(5) | 0,8000(4) | 0,9359(5) | 0,0341(9) |
| C20 | 0,5102(5) | 0,8370(5) | 0,9335(5) | 0,0430(12) |
| C21 | 0,2252(4) | 0,7556(4) | 1,0526(4) | 0,0300(9) |
| C22 | 0,1901(5) | 0,8059(5) | 1,1540(5) | 0,0390(10) |
| C23 | 0,0625(6) | 0,7664(6) | 1,1553(5) | 0,0469(13) |
| C24 | 0,0033(5) | 0,6363(5) | 0,9687(5) | 0,0371(10) |
| C25 | 0,1279(4) | 0,6684(4) | 0,9583(4) | 0,0300(8) |
| H1 | 0,1598 | 0,3617 | 0,7725 | 0,031 |
| H2 | 0,2870 | 0,4102 | 0,9690 | 0,030 |
| H4 | 0,5960 | 0,5445 | 0,8590 | 0,035 |
| H5 | 0,4583 | 0,4957 | 0,6660 | 0,033 |
| H6 | 0,1604 | 0,0648 | 0,4960 | 0,031 |
| H7 | 0,2929 | -0,0803 | 0,4989 | 0,034 |
| H9 | 0,5847 | 0,2018 | 0,4932 | 0,033 |
| H10 | 0,4413 | 0,3354 | 0,4879 | 0,032 |
| H11 | -0,0985 | 0,1322 | 0,2838 | 0,030 |
| H12 | -0,1550 | -0,0105 | 0,0971 | 0,032 |
| H14 | 0,2008 | 0,1336 | 0,0672 | 0,032 |
| H15 | 0,2453 | 0,2744 | 0,2533 | 0,028 |
| H16 | 0,6628 | 0,8854 | 1,2026 | 0,055 |
| H17 | 0,4574 | 0,8274 | 1,2230 | 0,048 |
| H19 | 0,3130 | 0,7787 | 0,8632 | 0,041 |
| H20 | 0,5240 | 0,8398 | 0,8567 | 0,052 |

| Atom | *x* | *y* | *z* | $U_{eq}$ |
|---|---|---|---|---|
| H22 | 0,2522 | 0,8666 | 1,2219 | 0,047 |
| H23 | 0,0403 | 0,8015 | 1,2267 | 0,056 |
| H24 | -0,0615 | 0,5762 | 0,9023 | 0,044 |
| H25 | 0,1469 | 0,6305 | 0,8860 | 0,036 |

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

**Tab 14-2:** Anisotrope Auslenkungsparameter / ($10^{-1}pm^2$) der Atome von (**16**). Standardabweichungen in Klammern.

| Atom | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{12}$ | $U_{13}$ | $U_{23}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Eu1 | 0,01319(7) | 0,01504(7) | 0,01217(9) | 0,00457(5) | 0,00183(5) | -0,00003(5) |
| Cl1 | 0,0278(4) | 0,0309(4) | 0,0164(5) | 0,0192(3) | -0,0047(3) | -0,0064(4) |
| Cl2 | 0,0218(4) | 0,0248(4) | 0,0275(5) | 0,0006(3) | 0,0104(4) | 0,0050(4) |
| Cl3 | 0,0221(4) | 0,0209(4) | 0,0302(5) | 0,0021(3) | 0,0096(4) | 0,0064(4) |
| N1 | 0,0190(13) | 0,0247(14) | 0,0162(17) | 0,0079(11) | 0,0013(12) | 0,0025(12) |
| N2 | 0,0154(12) | 0,0174(12) | 0,0235(18) | 0,0087(10) | 0,0048(11) | 0,0026(12) |
| N3 | 0,0178(12) | 0,0238(14) | 0,0152(17) | 0,0071(11) | 0,0005(11) | -0,0011(12) |
| N4 | 0,035(2) | 0,039(2) | 0,061(3) | 0,0049(17) | 0,019(2) | 0,006(2) |
| N5 | 0,041(2) | 0,061(3) | 0,052(3) | 0,016(2) | 0,026(2) | 0,029(2) |
| C1 | 0,0182(15) | 0,0358(19) | 0,019(2) | 0,0035(14) | 0,0018(14) | 0,0049(16) |
| C2 | 0,0182(15) | 0,0354(19) | 0,019(2) | 0,0026(14) | 0,0023(14) | 0,0064(16) |
| C3 | 0,0173(14) | 0,0226(15) | 0,017(2) | 0,0058(12) | 0,0018(14) | 0,0044(13) |
| C4 | 0,0175(15) | 0,045(2) | 0,021(2) | 0,0014(15) | 0,0021(14) | 0,0085(18) |
| C5 | 0,0236(16) | 0,037(2) | 0,016(2) | -0,0003(15) | 0,0017(15) | 0,0044(16) |
| C6 | 0,0149(14) | 0,0183(15) | 0,049(3) | 0,0078(12) | 0,0128(16) | 0,0120(16) |
| C7 | 0,0217(16) | 0,0174(15) | 0,050(3) | 0,0086(13) | 0,0133(17) | 0,0094(17) |
| C8 | 0,0142(13) | 0,0143(14) | 0,026(2) | 0,0059(11) | 0,0031(13) | 0,0021(13) |
| C9 | 0,0127(14) | 0,0189(15) | 0,053(3) | 0,0033(12) | 0,0123(16) | 0,0117(17) |
| C10 | 0,0151(14) | 0,0166(15) | 0,048(3) | 0,0055(12) | 0,0080(16) | 0,0097(16) |

| Atom | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{12}$ | $U_{13}$ | $U_{23}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C11 | 0,0211(15) | 0,0257(17) | 0,023(2) | 0,0035(13) | 0,0074(15) | -0,0046(15) |
| C12 | 0,0214(16) | 0,0290(18) | 0,021(2) | 0,0000(14) | 0,0053(15) | -0,0069(15) |
| C13 | 0,0234(16) | 0,0230(16) | 0,017(2) | 0,0070(13) | 0,0049(14) | -0,0023(14) |
| C14 | 0,0257(17) | 0,0293(18) | 0,020(2) | 0,0057(14) | 0,0072(15) | -0,0027(15) |
| C15 | 0,0216(15) | 0,0264(17) | 0,018(2) | 0,0049(13) | 0,0057(14) | -0,0043(14) |
| C16 | 0,035(2) | 0,039(2) | 0,053(4) | 0,0028(19) | 0,006(2) | 0,003(2) |
| C17 | 0,044(2) | 0,038(2) | 0,034(3) | 0,009(2) | 0,010(2) | 0,004(2) |
| C18 | 0,035(2) | 0,0266(18) | 0,031(3) | 0,0086(16) | 0,0127(19) | 0,0068(17) |
| C19 | 0,036(2) | 0,034(2) | 0,034(3) | 0,0087(17) | 0,016(2) | 0,0061(19) |
| C20 | 0,046(3) | 0,044(3) | 0,047(3) | 0,012(2) | 0,027(3) | 0,011(2) |
| C21 | 0,038(2) | 0,033(2) | 0,024(2) | 0,0114(17) | 0,0139(18) | 0,0108(17) |
| C22 | 0,045(2) | 0,048(3) | 0,028(3) | 0,012(2) | 0,019(2) | 0,009(2) |
| C23 | 0,056(3) | 0,060(3) | 0,040(3) | 0,021(3) | 0,031(3) | 0,019(3) |
| C24 | 0,037(2) | 0,035(2) | 0,043(3) | 0,0072(18) | 0,014(2) | 0,018(2) |
| C25 | 0,033(2) | 0,0309(19) | 0,029(2) | 0,0090(16) | 0,0120(18) | 0,0097(17) |

# F Publikationen und Tagungsbeiträge

## Publikationen


1) C. J. Höller, M. Mai, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *„The Interaction of Rare Earth Chlorides with 4,4'-Bipyridine for the Reversible Formation of Template Based Luminescent Ln-N-MOFs“, Dalton Trans.* **2010**, *39,* 461.

2) C. J. Höller, K. Müller-Buschbaum *„Frameworks by Solvent Free Synthesis of Rare Earth Chlorides with Molten 1,3-Benzodintrile:* $^{3}_{\infty}[LnCl_3(1,3\text{-}Ph(CN)_2)]$*, Ln = Y, Dy, Ho, Er, Yb“, Eur. J. Inorg. Chem.,* **2010,** *3*, 454.

3) C. J. Höller, P. Matthes, J. Beckmann, K. Müller-Buschbaum, *„MOF Formation vs. Reversible High Ligand Uptake in Anhydrous Halides: Two Opposing Aspects of* $^{3}_{\infty}[La_2Cl_6(4,4\text{-}bipy)_5]\cdot(4,4\text{-}bipy)_4$*“, Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010***, 636,* 395.

4) C. J. Höller, K. Müller-Buschbaum, *„The First Dinitrile Frameworks of the Rare Earth Elements:* $^{3}_{\infty}[LnCl_3\ (1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$ *and* $^{3}_{\infty}[Ln_2Cl_6\ (1,4\text{-}Ph(CN)_2)]$*, Ln = Sm, Gd, Tb, Y; Access to Novel MOFs by Solvent Free Synthesis in Molten 1,4-Benzodintrile “, Inorg. Chem.* **2008***, 47,* 10141.

5) K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, C. J. Höller *„On an Unexpected 2D-linked Rare Earth 1,2,4-Triazolate Network: Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopic and Thermal Properties of* $^{2}_{\infty}[Ho(Tz)_3(TzH)_2]TzH$*“, Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008***, 634,* 2973.

6) C. J. Höller, K. Müller-Buschbaum, *„*$^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(1,3\text{-}Ph(CN)_2)_3]$ *- Eine zu Doppelsträngen kondensierte Variante der* $PaCl_5$*-Struktur in einem Selten-Erd-Benzodinitril-Koordinationspolymer“, Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007***, 633,* 2614.

## Kurzmitteilungen

7) C. J. Höller, K. Müller-Buschbaum, *„Relations of Synthesis, Structural Diversity and Luminescence Properties of $LnCl_3$-(1,3-Ph(CN)$_3$) MOFs“, Z. Kristallogr., Suppl.* **2009**, *29,* 23.

8) C. J. Höller, K. Müller-Buschbaum, *„Umbau der $LnCl_3$-Struktur durch die chemische Schere Benzodinitril: Einfluss der Stellung der Nitrilfunktionen auf die Topologie der Raumnetze 3d-[$Y_2$ $Cl_6$(1,4-Ph(CN)$_2$)$_6$] und 3d-[$Y_2Cl_6$(1,4-Ph(CN)$_2$)$_4$]“, Z. Kristallogr., Suppl.* **2008**, *28,* 1B-19.

9) C. J. Höller, K. Müller-Buschbaum, *„Ein erstes Ln-Bipyridin-MOF - $^2_\infty$[$Sm_2Cl_6$(4,4-Bipy)$_3$](4,4-Bipy)$_2$“, Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634,* 2046.

10) C. J. Höller, K. Müller-Buschbaum, *„Kondensierte Ringe in einem Dinitril-koordinationspolymer eines 4f-Elementes: $^3_\infty$[$Ho_2Cl_6$(Ph(CN)$_2$)$_3$]“, Z. Kristallogr., Suppl.* **2007**, *25,* 76.

11) K. Müller-Buschbaum, C. J. Höller, *„Das erste dreidimensionale Nitrilnetzwerk eines Selten-Erd-Elementes: $^3_\infty$[$Y_2Cl_6$(NCPhCN)$_4$]“, Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632,* 2153.

## Tagungsbeiträge

1) C. J. Höller, K. Müller-Buschbaum, *„Zusammenhang zwischen Synthese, Strukturvielfalt und Lumineszenz-eigenschaften von $LnCl_3$-1,3-Ph(CN)$_2$ MOFs“*, Poster, Deutsche Gesellschaft für Kristallographie, Deutsche Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung, Gemeinsame Jahrestagung, 09.03.-12.03.**2009**, Hannover.

2) C. J. Höller, A. Zurawski, K. Müller-Buschbaum, *„Diversity of Extreme Synthesis Routes to MOFs and Coordination polymeres of the Rare Earth Elements“,* Poster, XXI. Tage der Seltenen Erden – Terrae rarae, 04.12.-06.12**.2008**, Bochum.

*3)* C. J. Höller, K. Müller-Buschbaum, *"Schichten und Raumnetze – Dimensionalität in Selten-Erd-Bipyridin-Netzwerken",* Poster, 14. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie, 08.10.-10.10.**2008**, Garching.

4) K. Müller-Buschbaum, C. J. Höller, R. Köhn, C. Wickleder, C. Feldmann „*Luminescent Rare Earth MOFs: A Way to New Phosphors?",* Poster, 1st International Conference on MOFs and Open Frameworks: MOF08*,* 8.10.-10.10.**2008,** Augsburg.

5) K. Müller-Buschbaum, C. J. Höller, *„Rare Earth N-MOFs and Coordination Polymers with Intrinsic Luminescence as Non-Doped Phosphors",* Poster, VIth International Conference on Inorganic Materials*,* 28.9.-30.9.**2008***,* Dresden.

*6)* C. J. Höller, K. Müller-Buschbaum, „*Ein erstes Ln-Bipyridin-MOF-*$^{2}_{\infty}$*[$Sm_2Cl_6$(4,4´-Bipyridin)$_3$](4,4´-Bipyridin)$_2$*", Poster, 14. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, 24.09.-26.09.**2008**, Bayreuth.

7) K. Müller-Buschbaum, C. J. Höller, Y. Mokaddem „*Luminescent Ln-N-MOFs",* Poster, Transatlantic Frontiers of Chemistry Conference, 31.7.-3.8.**2008**, Cranage-Hall, Cheshire, Großbritannien.

*8)* C. J. Höller, K. Müller-Buschbaum, „*Umbau der LnCl3-Struktur durch die chemische Schere Benzodinitril*", Poster, Deutsche Gesellschaft für Kristallographie, Deutsche Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung, Gemeinsame Jahrestagung, 03.03.-06.03.**2008**, Erlangen.

9) C. J. Höller, K. Müller-Buschbaum, *„Melt Synthesis – a Suitable Way to Solvent Free 3-Dimensional RE-Nitrile-Networks",* Vortrag*,* XX. Tage der Seltenen Erden – Terrae rarae, 29.11.-01.12.**2007**, Bonn Röttgen.

*10)* C. J. Höller, K. Müller-Buschbaum, „*Kondensierte Ringe in einem Dinitril-koordinationspolymer eines 4f-Elementes:* ${}^{1}_{\infty}[Ho_2Cl_6(Ph(CN)_2)_3]$“, Poster, Deutsche Gesellschaft für Kristallographie, Deutsche Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung, Gemeinsame Jahrestagung 5.3.-9.3.**2007**, Bremen.

*11)* K. Müller-Buschbaum, C. J. Höller, „${}^{3}_{\infty}$ $[Y_2Cl_6(C_6H_4(CN)_2)_4]$ *– Das erste drei-dimensionale Nitrilnetzwerk eines Selten-Erd-Elementes“,* Poster, 13. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie und Material-forschung, 20.9.-22.09.**2006**, Aachen.

# G Literaturverzeichnis


[1] P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2638-2684, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2799-2848.

[2] O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, T. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474-484.

[3] N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2005,** *38*, 176-182.

[4] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460-1494, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558-1595.

[5] M. Eddaoudi, J. Kim, J. B. Wachter, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4368-4369.

[6] X. Zheng, C. Sun, S. Lu, F. Liao, S. Goa, L. Jin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3262-3268.

[7] G. Ferey, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3084-3098.

[8] H. Althues, S. Kaskel, *Langmuir* **2002**, *18*, 7428-7435.

[9] K. Biradha, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3392-3395, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3542-3545.

[10] O. R. Evans, R. Xiong, Z. Wang, G. K. Wong, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 536-538, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 557-559.

[11] J. T. Hupp, K. R. Poeppelmaeier, Science **2005**, *309*, 2008-2009.

[12] R. Kitaura, R. Matsuda, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, *Science* **2005**, *436*, 238-241.

[13] M. Dinca, L. J. Murray, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294-1314.

[14] D. K. Ross, *Vacuum* **2006**, *80*, 1084-1089.

[15] N. Trukhan, A. U. Czaja, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284-1293.

[16] M. Schubert, U. Mueller, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastré, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626-636.

[17] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. KelleyO. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1651-1657.

[18] D.-L. Long, A.J. Blake, N. R. Champness, C. Wilson, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3401-3402.

[19] D. L. Long, A. J. Blake, N. R. Champness, C. Wilson, M. Schröder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2444-2447, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2510-2513.

[20] T. Devic, O. David, M. Valls, J. Marrot, F. Couty, G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12614-12615.

[21] R. Cao, D. F. Sun, Y. C. Liang, M. C. Hong, K. Tatsumi, Q. Shi, *Inorg. Chem*. **2002**, *41*, 2087-2094.

[22] Y. Kim, D.-Y. Jung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2002**, 908-909.

[23] X. Zheng, C. Sun, S. Lu, F. Liao, S. Gao, L. Jin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3262-3268.

[24] D.-L. Long, A. J. Blake, N. R. Champness, C. Wilson, M. Schröder, *Chem. Soc. Chem. Commun.* **2000**, 1369-1370.

[25] J. Liu, E. A. Meyer, J. A. Cowan, S. G. Shore, *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 2043-2044.

[26] M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504-1518.

[27] A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O'Keeffe, M. O. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2010,** *43*, 58-67.

[28] S. Bauer, N. Stock, Chem. *Unserer Zeit* **2008,** *42*, 12-19.

[29] H. Le, M. Eddaoudi, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276-279.

[30] K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2009,** *109,* 4283–4374.

[31] C. L. Cahill, D. T. de Lilla, M. Frischa, *Cryst. Eng. Comm.* **2007**, *9*, 15–26.

[32] M.F.P. da Silva, J. R. Matos, P.C.Isolani, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2008**, *94*, 305–311.

[33] K. Akhbari , A. Morsali, M. Zeller, *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, *692*, 3788–3795.

[34] K. Müller-Buschbaum, S. Gomez-Torres, P. Larsen, C. Wickleder, *Chem. Mater.* **2007,** *19,* 655-659.

[35] C. F. Ravilious, R. T. Farrara, S. H. Liebson, *J. Opt. Soc. Am.* **1954**, *44*, 238-239.

[36] A. Eremenkoa, N. Smirnovaa, O. Rusinaa, O. Linnika, T. B. Eremenkob, L. Spanhelc, K. Rechthalerd, *J. Molecul. Struct.* **2000**, *553*, 1-7.

[37] B. V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, P. Atienzar, J. L. Jordá, H.García, D. Ananias, L. D. Carlos, J. Rocha, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008,** *47*, 1080–1083, *Angew. Chem.* **2008***, 120*, 1096–1099.

[38] C. A. Bauer, M. D. Allendorf, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330-1352.

[39] J. R. Choi, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem.* **2008**, *112*, 14090-14101.

[40] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751-767.

[41] C. C. Quitmann K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1191-1198.

[42] R. Wietzke, M. Mazzanti, J.-M. Latour, J. Pecaut, *Chem. Commun.* **1999**, 209-210.

[43] Z. Wang, N. Hu, K. Sakata, M. Hashimoto, *Dalton. Trans.* **1999**, 1695-1700.

[44] G. B. Deacon, A. Gitlits, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Commun.* **1999**, 1213-1214.

[45] K. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **2006**, *61b,* 792-798.

[46] K. Müller-Buschbaum**, C. C.** Quitmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4330-4337.

[47] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*,1610-1616.

[48] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, *Solid State Sci.* **2008***,* 416-420.

[49] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, F. Schappacher, R. Pöttgen, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4463-4466, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4385-4387.

[50] C.C. Quitmann K. Müller-Buschbaum**,** *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2422-2430.

[51] C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum**,** *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 573-578.

[52] Stoe & Cie GmbH, WinXPOW V2.12, *Programm zur Auswertung von Pulverdiffraktogrammen*, **2007**.

[53] Microcal, Origin V6.1, *Programm zur graphischen Auswertung von Messdaten*, **2000**.

[54] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, Universität Göttingen, **1997**.

[55] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, Universität Göttingen, **1997**.

[56] S. Brunauer, E. Teller, P.H. Emmett, *J.Am.Chem.Soc.* **1938**, *60*, 309.

[57] Eurotherm invensys, iTools V.7.00, *Programmzur Steuerung von Eurotherm-Reglern*, **2007**.

[58] Raytest Isotopenmessgeräte GmbH, Bas Reader V2.13a, *Programm zum Auslesen von imaging plates*, **1994**.

[59] Raytest Isotopenmessgeräte GmbH, Tina V2.10g, *Programm zur Auswertung von Beugungsbildern*, **1993**.

[60] Stoe & Cie GmbH, X-Red V1.31, *Programm zur Datenreduktion von IPDS-Daten*, **2005**.

[61] Stoe & Cie GmbH, X-Shape V1.01, *Programm zur Optimierung der Kristallgestalt und zur Durchführung einer Absorptionskorrektur*, **1999**.

[62] Stoe & Cie GmbH, X-Area V1.16, *Programm zur Erzeugung eines hkl-files aus IPDS-Daten*, **2002**.

[63] G. M. Sheldrick, Bruker AXS, XPREP V6.12, *Programm zur Analyse und Bearbeitung von Beugungsdaten*, **2001**.

[64] L. J. Barbour, X-SEED V2.05, *Oberfläche zur Strukturlösung, -verfeinerung und graphischen Bearbeitung*, **1999**.

[65] A. L. Spek, PLATON V.1.07, *A Multipurpose Crystallographic Tool*, Universität Utrecht, **2003**.

[66] The Persistence of Vision Defelopment Team, C. Cason, POV-Ray V3.1, *Raytracing-Software zur Darstellung von Kristallstrukturen*, **1991-1998**.

[67] Bruker AXS, OPUS V3.1, *Programm zur Auswertung von Schwingungsspektren*, **1997-2000**.

[68] Jasc Software, Inc., Paint Shop Pro V6.02, *Programm zur Bildbearbeitung*, **1999-2000**.

[69] CambridgeSoft, ChemDraw Pro V10.0, *Programm zur Visualisierung von Molekülen und Koordinationsverbindungen*, **1986-2005**.

[70] G. Meyer, *Inorg. Synth*. **1989**, *25*, 146-150.

[71] A. Naumann, *Berichte d. D. chem. Gesellschaft.* **1914**, *47*,1369-1376**.**

[72] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876-881.

[73] O. M. Tedmann, S. K. Madan, P. Y. Zavalij, S. R. J. Oliver, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 3408–3413.

[74] B. Neumüller, F. Weller, T. Gröb, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2365-2371.

[75] B. Rather, B. Moulton, R. D. Bailey Walsh, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2002**, 694–695.

[76] Y.-Y. Liu, J.-F. Ma, J. Yang, Z.-M. Su, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3027–3037.

[77] O.L. Malta, W.M. de Azevedo, E.G. de Araújo, G.F. de Sá, *J. Lumin.* **1982**, *26*, 337-343.

[78] D.T. de Lill, A. de Bettencourt-Dias, C. L. Cahill, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 3960-3965.

[79] C. J. Höller, K. Müller-Buschbaum**,** *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2614-2618.

[80] K. Müller-Buschbaum, C. J. Höller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006***, 632,* 2153.

[81] S. Kano, H. Nakano, M. Kojima, N. Baba, K. Nakajima, *Inorg. Chim. Acta* **2003**,*349*, 6-16.

[82] C. J. Höller, K. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.,* **2010**, *3*, 454-460.

[83] M. Oh, C. A. Mirkin, *Nature,* **2005**, *438*, 651-654.

[84] S. Vaucher, J. Fielden, M. Li, E. Dujardin, *Nano Lett.,* **2002**, *2,* 225-229.

[85] R. P. Dodge, G. S. Smith, Q. Johnson, R. E. Elson, *Acta Cryst.* **1967**, *22*, 85-89.

[86] P. C Andrews, G. B. Deacon, R. Frank, B. H. Fraser, P. C. Junk, J. G. MacLellan, M. Massi, B. Moubaraki, K. S. Murray, M. Silberstein, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 744–751.

[87] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II, Nebengruppenelemente*, Georg Thieme Verlag, **1986**.

[88] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Edition, Wiley VCH, **1978**.

[89] G. Jantsch, H. Jawurek, N. Skalla, H. Gawalowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, *207*, 353-367.

[90] http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics1583.htm

[91] M. D. Taylor, P. C. Carter, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, *24*, 387.

[92] G. Garton, P.J. Walker, *Materials Research Bulletin* **1982**, *17*, 1227-1234.

[93] W. H. Zachariasen, J. Chem. Phys. **1948**, *16*, 254.

[94] W. Liao, C. Hu, R. Dronskowski, *Acta Crystallogr.* **2003**, *E59*, 1124-1126.

[95] C. J. Höller, K. Müller-Buschbaum, *Inorg. Chem.* **2008***, 47,* 10141-10149.

[96] G. B. Deacon, B. Görtler, P. C. Junk, E. Lork, R. Mews, J. Petersen, B. J. Zemva, *Chem. Soc., Dalton Trans*. **1998**, 3887-3891.

[97] *AF Wells*, *Three-dimensional nets* and polyhedra, John Wiley & Sons, New York, **1977**.

[98] G. R. Willey, P. R. Meehan, P. A. Salter, W. Errington, *Polyhedron* **1996**, *15,* 3193-3196.

[99] H.-Z. Khou, S. Gao, C.-H. Li, D.-Z. Liao, B.-C. Zhou, R.-J. Wang, Y. Li, *Inorg. Chem*. **2002**, *41*, 4756-4762.

[100] T. Loiseau, C. Serre, C. Hugeunard, G. Fink, G. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Ferey, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373-1382.

[101] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Reg, M. Sebban, F. Taulelle, G. Ferey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5974- 5978, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6120-6124.

[102] W. Lin, W. J. Rieter, K. M. L. Taylor, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 660-668; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48,* 650–658.

[103] B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2001**, *291,* 1021-1023.

[104] J.-Z. Gu, W.-G. Lu, L. Jiang, H.-C. Zhou, T.-B. Lu, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 5835-5837.

[105] S. S. Han, H. Furukawa, O. M. Yaghi, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11580-11581.

[106] H. Hayashi, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O´Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature Mat.* **2007**, *6*, 501-506.

[107] Q.-R. Fang, G.-S. Zhu, Z. Jin, Y.-Y. Ji, J.-W. Ye, M. Xue, H. Yang, Y. Wang, S.-L. Qiu, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6758-6762; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46,* 6638-6642.

[108] G. Ferey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surble, J. Dutour, I. Margiolaki, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6450-6456; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6296-6301.

[109] C. Yang, X. Wang, M. A. Omary, *Angew. Chem.* **2009***,121,* 2538–2543, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009,** *48,* 2500–2505.

[110] S. Neogi, J. A. R. Navarro, P. K. Bharadwaj, *Cryst. Growth Des.* **2008***, 8,* 1554-1558.

[111] X. Li, Y.-B. Zhang, M. Shi, P.-Z. Li, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11,* 869-872.

[112] K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005***, 631,* 811-828.

[113] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Inorg. Chem*. **2003**, *42*, 2742-2750.

[114] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2678-2687.

[115] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, C. J. Höller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008***, 634,* 2973-2977.

[116] J.-C. Rybak, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010***, 636,* 126.

[117] A. Zurawski, E. Wirnhier, K. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2482.

[118] J.-C. Rybak, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009***, 635,* 1134-1138.

[119] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, N. Gardant, F. Pelle, G. Ferey, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1540-1543.

[120] S. Raphael, M. L. P. Reddy, A. H. Cowley, M. Findlater, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *28*, 4387-4394.

[121] H.-M. Xiong, D. G. Shchukin, H. Möhwald, Y. Xu, Y.-Y. Xia, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2765-2769, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2727-2731.

[122] B. Chen, Y. Yang, F. Zapata, G. Lin, G. Qian, E. B. Lobkovsky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *19,*1693–1696.

[123] B. Chen, L. Wang, Y. Xiao, F. R. Fronczek, M. Xue, Y. Cui, G. Qian, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 508–511, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009***, 48*, 500–503.

[124] C. J. Höller, M. Mai, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.* **2010**, *39,* 461-468.

[125] A. Czylkowska, R. Kruszynski, D. Czakis-Sulikowska, M. Markiewicz**,** *J. Coord. Chem.* **2007***, 60*, 2659 – 2669.

[126] C. Bisi Castellani and A. Coda**,** *Acta Cryst.* **1985**, *C41*, 186-189 .

[127] M. Sturm, F. Brandl, D. Engel, W. Hoppe, *Acta Cryst. Sect. B* **1975**, *B31*, 2369-2378.

[128] B. Chen, L. Wang, Y. Xiao, F. R. Fronczek, M. Xue, Y. Cui, G. Qian, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 508-511; *Angew.Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 500-503.

[129] R. Kruszynski, A. Czylkowska, D. Czakis-Sulikowska, *J. Coord. Chem.* **2006**, *59*, 681-690.

[130] P. P. Lima, R. A. Sa Ferreira, R. O. Freire, F. A. A. Paz, L. Fu, S. Alves Junior, L. D. Carlos, O. L. Malta, *Chem. Phys. Chem.* **2006**, *7*, 735-746.

[131] K. Shinya, N. Hirofumi, K. Masaaki, B. Naomichi, N. Kiyohiko, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *349*, 6-16.

[132] K. Rajeev, P. S. Udai, *J. Molec. Struct* **2008**, *875*, 427-434.

[133] B. Neumüller, F. Weller, T. Gröb, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628,* 2365-2371.

[134] F.-Q. Wang, W.-H. Mu, X.-J. Zheng, L.-C. Li, D.-C. Fang, L.-P. Jin, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5225–5233.

[135] G. Ferey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, A. Percheron-Guegan, *Chem. Commun.* **2003**, 2976-2977.

[136] P. Matthes, *Masterarbeit.* München : s.n., **2010**.

[137] O. Poizat, G. Buntinx, P. Valat, V. Wintgens, M. Bridoux, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5905-5910.

[138] G. Buntinx, G. Buntinx, P. Valat, V. Wintgens, O. Poizat, *Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9347-9352.

[139] F. Elisci, U. Mauucato, H.Gorner, D.J. Schulte-Frohlinde, *J. Photochem.* **1989**, *50A*, 209.

[140] J. Dutour, C. Mellot-Draznieks, G. Ferey, *Angew. Chem.* **2004***, 116,* 6450–6456, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6290-6296.

[141] N. Sabbatini, M. Guardigli, J. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 201–228.

[142] B. C. Grabmaier, G. Blasse, *Luminescent Materials*, Springer Verlag, Berlin, **1994**.

[143] 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.

[144] B. Chen, X. Zhao, A. Putkham, K. Hong, E. B. Lobkovsky, E. J. Hurtado, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6411-6423.

[145] G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals.* s.l. : Wiley Interscience, **1968**.

[146] P.H. Emmett, S. Brunauer, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.

[147] J. Lu, T. Paliwala, S. C. Lim, C. Yu, T. Niu, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem*. **1997**, *36*, 923–929.

[148] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 295–296.

[149] H. Jin, Y. Qi, E. Wang, Y. Li, X. Wang, C. Qin, S. Chang, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 2693–2698.

[150] B. Chen, S. Ma, E. J. Hurtado, E. B. Lobkovsky, C. Liang, H. Zhu, S. Dai, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8705–8709.

[151] C. Sulikowska, J. Radwanska-Doczekalskaya, *Roczniki Chem.* **1976**, *50*, 2181-2186.

# H Lebenslauf

| | |
|---|---|
| Name: | Christoph Josef Höller |
| Geburtsdaten: | 15.03.1980 in Bergisch Gladbach |
| Anschrift: | Brüsseler Strasse 48, 50674 Köln |
| Familienstand: | ledig |
| Staatsangehörigkeit: | deutsch |

## Schulausbildung

| | |
|---|---|
| 08/1986 – 06/1990 | Grundschule Herkenrath |
| 07/1990 – 05/1999 | Gymnasium Herkerath<br>Abschluss: Allgemeine Hochschulreife (Note: 2,3) |

## Zivildienst

| | |
|---|---|
| 07/1999 – 07/2000 | Zivildienst im OP des Vinzenz-Palotti-Krankenhaus in Bergisch Gladbach |

## Akademischer Werdegang

| | |
|---|---|
| 10/2000 | Beginn des Studiums (Diplom Chemie) an der Universität Köln |
| 05/2003 | Vordiplom (Note: gut) |
| 02/2006 – 07/2006 | Diplomarbeit bei Priv.-Doz. Klaus Müller-Buschbaum am Institut für anorganische Chemie der Universität Köln. Thema: „Stickstoffmehrfachbindungssystheme als Bausteine für Selten-Erd-Koordinations-verbindungen und Netzwerke“.<br>Abschluss: Dipl. Chemiker (Note: gut) |

| | |
|---|---|
| 07/2006 | Beginn der Promotion im Fach Chemie am Institut für anorganische Chemie der Universität Köln bei Priv.-Doz. Dr. Klaus Müller-Buschbaum.<br>Thema: „Neue Koordinationspolymere und MOFs der Selten-Erd-Chloride mit den Linkern 1,3-Benzodinitril, 1,4-Benzodinitril und 4,4'-Bipyridin“. |
| 10/2007 | Wechsel mit der Arbeitsgruppe Müller-Buschbaum an das Department für Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München, Fortsetzung der Promotion als wissenschaftlicher Mitarbeiter im DFG Hauptverfahren MU-1562/4-1 „3D-Raumnetze komplexer Selten-Erd-Amide, ein Weg zu neuartigen MOFs“. |
| 04/2010 | Wechsel mit der Arbeitsgruppe Müller-Buschbaum an das Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Fortsetzung der Promotion als wissenschaftlicher Mitarbeiter im DFG Hauptverfahren MU-1562/4-1 „3D-Raumnetze komplexer Selten-Erd-Amide, ein Weg zu neuartigen MOFs“. |

**Auszeichnungen**

| | |
|---|---|
| 12/2009 | Römerpreis der Dr. Klaus Römer-Stiftung für exzellente wissenschaftliche Leistungen in der Kategorie Promotion an der Ludwig-Maximilians-Universität München. |