

# **Komplexe einiger Selten-Erd-Kationen mit $\beta$ -Diketonat- und makrocyclischen Liganden**

Dem Fachbereich Chemie der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von

Dipl.- Chem. Juan José Aiscar

geboren am 14.04.1969 in Montevideo, Uruguay

Hannover 1998

Referent: Prof. Dr. Gerd Meyer

Korreferent: Prof. Dr. Thomas Schleid

Tag der Promotionsprüfung: 20.05.1998

*„...caminante no hay camino,  
...se hace camino al andar. ”*

José Antonio Machado

---

## Abstract

Die vorliegende Arbeit handelt von Untersuchungen an Komplexen der Selten-Erd-Kationen mit  $\beta$ -Diketonat- und makrocyclischen Liganden. Im ersten Teil wurden neue Komplexe des Europium(III)-Kations mit  $\beta$ -Diketonatliganden synthetisiert. Es wurden vorrangig Liganden verwendet, die mit Trifluormethyl- und aromatischen Gruppen substituiert sind. Die Kristallstrukturen von  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$  und von  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$  konnten aufgeklärt werden. Die Verbindungen bestehen aus einer anionischen Komplexeinheit und Dimethylammonium als Gegenkation. Als aromatische Substituenten im Liganden fungieren jeweils eine Phenylgruppe im ersten und eine Naphtylgruppe im zweiten Komplex.  $\text{Eu}^{3+}$  ist von vier  $\beta$ -Diketonatliganden umgeben, die entsprechend ihrer Zähigkeit achtfach über Sauerstoffatome an das Selten-Erd-Kation koordinieren. Die Verbindungen  $\text{Eu}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na-Eu}[(\text{CH}_3\text{NHO})\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Eu}[\text{NC}_9\text{H}_5(\text{COO})\text{OH}]_3$  sind als Pulver erhalten worden. Deren Zusammensetzungen wurden mit Hilfe von CHN-Elementaranalyse, DSC-MS- und IR-Untersuchungen ermittelt. An Einkristallen von  $\text{Eu}[(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})\text{COCH}_2\text{CO}(\text{CF}_3)]_3[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_3$  wurde die in der Literatur angegebene Kristallstruktur bestätigt. Weiterhin sind das thermische Verhalten und die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen im IR- und UV-Vis-Bereich des elektromagnetischen Spektrums untersucht worden. Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit Komplexen der Selten-Erd-Halogenide mit makrocyclischen Liganden. Im System der Selten-Erd-Iodide mit Dibenzo-18-Krone-6 konnte  $[\text{Ce}_2\text{I}_2(\text{OH})_2(\text{Dbz-18-C-6})]_2 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$  dargestellt und dessen Kristallstruktur aufgeklärt werden. Die Verbindung besitzt als charakteristische Baueinheit eine dimere, kationische Komplexeinheit. Diese wird durch Iodidionen, welche in ein dreidimensionales Netzwerk aus Kristallwasser gebunden sind, neutralisiert. Das  $\text{Ce}^{3+}$  wird in den Hohlraum des Kronenetherringes eingelagert und wird von dessen sechs Sauerstoffatomen umgeben. Ferner ist jedes Cer(III)-Kation von einem Iodidion und von den zwei Hydroxidsauerstoffatomen, die das Dimer verbrücken, koordiniert.  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{Dbz-18-C-6})]_3$  entstand beim Versuch zur Darstellung von  $\text{GdI}_3(\text{Dbz-18-C-6})$  und von  $\text{NdI}_3(\text{Dbz-18-C-6})$  aus den entsprechenden binären Halogeniden. Der Kronenetherring lagert in diesem Fall ein Hydroxoniumion ein. Dieser ist mit den Sauerstoffatomen des Ringes über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft. Die  $\text{I}_3^-$ -Ionen ordnen sich in parallelen Strängen zu Schichten, die mit Kronenetherschichten alternieren. Bei den Untersuchungen im System der Europiumbromide mit Kronenethern konnte  $[(\text{H}_3\text{O})_4(\text{Eu(II)Br}_2)_2]$

---

**(Dbz18-C-6)<sub>6</sub>]Eu(II)Br<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O** dargestellt und die Kristallstruktur aufgeklärt werden. Es handelt sich um die erste bekannte Struktur von Europiumbromid mit Kronenethern. Die Verbindung besteht aus drei verschiedenen Koordinationseinheiten. Zum einen bilden sich EuBr<sub>6</sub>-Oktaederstränge, die über fehlgeordnete Kristallwassermoleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft werden. Innerhalb der Elementarzelle befinden sich sechs Dibenzo-18-Krone-6-Moleküle. In zwei dieser Kronenether werden EuBr<sub>2</sub>-Moleküle eingelagert. In den Hohlräumen der anderen vier Kronenethermoleküle befinden sich jeweils H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen.

SCHLAGWÖRTER: Komplexe der Seltenen Erden, Europium(III)-Komplexe mit β-Diketonatliganden, Komplexe der Selten-Erd-Halogenide mit Kronenetherliganden, Kristallstrukturbestimmung, Lumineszenzeigenschaften.

---

## Summary

This work concentrates on the investigation of rare earth complexes with  $\beta$ -diketone- and macrocyclic ligands. In the first part, new complexes containing  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\beta$ -diketone-ligands have been prepared and characterised. Ligands with trifluoromethyl- and aromatic substituents were preferentially applied. The crystal structures of  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$  and  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$  have been solved. These compounds contain an anionic complex and dimethylamonium as a counter ion. A phenylgroup and a naphtylgroup, respectively, act as the aromatic substituents.  $\text{Eu}^{3+}$  is surrounded by four  $\beta$ -diketone-ligands and therefore coordinated by eight oxygen atoms in a chelating manner. The compounds  $\text{Eu}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na-Eu}[(\text{CH}_3\text{NHO})\text{-C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Eu}[\text{NC}_9\text{H}_5(\text{COO})(\text{OH})]_3$  have been synthesised as powders. In these cases the composition has been determined by CHN-element analysis, DSC-MS- and IR-measurements. The crystal structure of  $\text{Eu}[(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})\text{-COCH}_2\text{CO}(\text{CF}_3)]_3[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_3$  previously published could be confirmed by x-ray investigations on single crystals. Further, the thermal behaviour and the spectroscopic properties of the compounds in the IR- and UV-range of the electromagnetic spectrum have been investigated. The second part of this work is engaged in investigations of rare-earth-halogenide complexes with macrocyclic ligands. With  $[\text{Ce}_2\text{I}_2(\text{OH})_2(\text{dbz-18-C-6})]_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  a dibenzo-18-crown-6 compound containing  $\text{Ce}^{3+}$  was obtained and the crystal structure solved. The structure of this compound contains a dimeric complex-cation as the main feature. The positive charge is compensated by iodide ions, which form a three-dimensional network with crystal water molecules.  $\text{Ce}^{3+}$  is located in the crown-ether cavity and therefore surrounded by its six oxygen atoms. The coordination sphere of the cerium(III)-cation is completed by an iodide- and two hydroxide-ions, the latter ones act as a connecting bridge to the dimeric unit.  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{dbz-18-C-6})]_3\text{I}_3$  results from attempts to synthesise  $\text{GdI}_3(\text{dbz-18-C-6})$  and  $\text{NdI}_3(\text{dbz-18-C-6})$ , respectively. The cavity in the crown-ether-molecule is occupied by an hydronium-ion.  $\text{H}_3\text{O}^+$  is coordinated via O-H $\cdots$ O-bonds to the oxygen atoms of the crown-ether. The  $\text{I}_3^-$  ions are arranged in parallel chains to layers, alternating with the crown-ether ones. Investigations of europiumbromides with crown-ethers led to the preparation of  $[(\text{H}_3\text{O})_4(\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_2)_2(\text{Dbz18-C-6})_6]\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Its crystal structure has been solved. It is the first structure of europiumbromides with crown-ethers that has ever been determined. The compound consists of three different coordinative units. Chains of  $\text{EuBr}_6$ -octahedra connected via disordered crystal water

---

molecules are one characteristic. Furthermore, two of the six dibenzo-18-crown-6-molecules in the unit cell are occupied by  $\text{EuBr}_2$ -molecules in an „in cavity“ manner, and the four remaining ones contain  $\text{H}_3\text{O}^+$ -ions.

**KEYWORDS:** rare-earth complexes, europium(III)-complexes with  $\beta$ -diketone-ligands, rare-earth-halogenide complexes with crown-ethers, crystal structure determination, luminescence spectra.

<b>1. ALLGEMEINER TEIL</b>	<b>1</b>
<b>1. Apparative Methoden</b>	<b>1</b>
1.1. Arbeiten unter Inertgas und Vakuum	1
1.1.1. Die Argon-Glove-Box	1
1.1.2. Die Vakuum-Schutzgas-Apparatur	1
<b>2. Röntgenographische Untersuchungsmethoden</b>	<b>2</b>
2.1. Messungen an Pulverproben	2
2.1.1. Die Guinier-Kamera	2
2.1.2. Messungen mit dem Pulverdiffraktometer	3
2.2. Messungen an Einkristallen	4
2.2.1 Weissenberg-Verfahren	4
2.2.2 Imaging-Plate-Diffraction-System-Verfahren (IPDS)	4
<b>3. Thermoanalytische Untersuchungen, DSC-MS</b>	<b>5</b>
<b>4. Infrarotspektroskopie</b>	<b>6</b>
<b>5. UV-VIS-Spektroskopie</b>	<b>6</b>
<b>6. Darstellung der Ausgangsverbindungen</b>	<b>8</b>
6.1. Synthese der Selten-Erd-Triiodide aus den Elementen	8
6.2. Synthese der Selten-Erd-Tribromide nach der Ammoniumhalogenid-Methode	8
6.3. Synthese der Dihalogenide [5][6]	9
6.4. Reinigung der Trihalogenide durch Sublimation	10
<b>7. Verwendete Chemikalien und Geräte</b>	<b>10</b>
7.1 Chemikalien	10
7.2 Geräte	12
<b>8. Verwendete Computerprogramme</b>	<b>12</b>
<b>9. Kristallisationsmethoden</b>	<b>13</b>
1.1. Interdiffusionsmethode	14
1.2. Eindampfen des Lösungsmittels	15
1.3. Temperaturgradient-Methode	16
<b>2. SPEZIELLER TEIL</b>	<b>17</b>
<b>TEIL I: KOMPLEXE VON EUCL<sub>3</sub> MIT β-DIKETONATLIGANDEN</b>	<b>17</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>17</b>
<b>2. Die Verbindung NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[Eu(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH<sub>2</sub>COCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]</b>	<b>19</b>
2.1. Synthese und Kristallstrukturbestimmung	19
2.2. Beschreibung der Kristallstruktur	26

<b>3. Die Verbindung <math>\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]</math></b>	32
3.1. Synthese und Kristallstrukturbestimmung	32
3.2. Beschreibung der Kristallstruktur	42
<b>4. Weitere Komplexverbindungen von <math>\text{EuCl}_3</math> mit <math>\beta</math>-Diketonatliganden</b>	47
4.1. Der Komplex $\text{Eu}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	47
4.2. Der Komplex $\text{Na-Eu}[(\text{CH}_3\text{NHO})\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	49
4.3. Der Komplex $\text{Eu}[\text{NC}_9\text{H}_5(\text{COO})\text{OH}]_3$	52
4.4. Der Komplex $\text{Eu}[(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})\text{COCH}_2\text{CO}(\text{CF}_3)]_3[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_3$	54
<b>5. IR-Untersuchungen</b>	57
<b>6. Thermisches Verhalten</b>	60
<b>7. UV-Vis-Spektroskopie</b>	66
7.1. Absorption des $\text{Eu}^{3+}$ -Kations	67
7.2. Absorption der Liganden	71
 <b>TEIL II. KOMPLEXE DER SELTEN-ERD-HALOGENIDE MIT MAKROCYCLISCHEN LIGANDEN</b>	 75
<b>1. Einleitung</b>	75
<b>2. Untersuchungen im System <math>\text{SEI}_3/\text{Dibenzo-18-Krone-6}/\text{CH}_3\text{CN}</math></b>	76
2.1. Die Verbindung $[\text{Ce}_2\text{I}_2(\text{OH})_2(\text{Dbz-18-C-6})]_2 \cdot 3,3 \text{ H}_2\text{O}$	77
2.1.1. Synthese und Kristallstrukturbestimmung	77
2.1.2. Beschreibung der Kristallstruktur	82
2.2. Die Verbindung $[(\text{H}_3\text{O})(\text{Dbz-18-C-6})]_3$	88
2.2.1. Synthese und Kristallstrukturbestimmung	88
2.2.2. Beschreibung der Kristallstruktur	97
2.3. Weitere Verbindungen in den Systemen $\text{SEI}_3/\text{Dibenzo-18-Krone-6}/\text{CH}_3\text{CN}$	101
<b>3. Komplexe der Europiumbromide mit Kronenethern</b>	105
3.1. Die Verbindung $[(\text{H}_3\text{O})_4(\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_2)_2(\text{Dbz18-C-6})_6]\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	105
3.1.1. Synthese und Kristallstrukturbestimmung	105
3.1.2. Beschreibung der Kristallstruktur	111
3.2. Weitere Untersuchungen im System $\text{EuBr}_n/\text{Kronenether}$ ( $n = 2,3$ )	117
 <b>3. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	 119
 <b>4. LITERATURVERZEICHNIS</b>	 127

# 1. Allgemeiner Teil

## 1. Apparative Methoden

### 1.1. Arbeiten unter Inertgas und Vakuum

#### 1.1.1. Die Argon-Glove-Box

Das Einwiegen, Präparieren und Öffnen aller Ansätze mit sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen, bzw. die Vorbereitung von Trägern für Röntgenbeugungsuntersuchungen, wurden in einer Argon-Glove-Box (Firma M. Braun) durchgeführt. Ferner wurden empfindliche Lösungen zum Abdampfen der Lösungsmittel und zur Kristallisation der Produkte in ihr aufbewahrt .

Die Argon-Glove-Box besteht aus einem Gehäuse, deren Vorderseite mit einer Plexiglasscheibe versehen ist und in dem eine Argonatmosphäre herrscht. Sie ist mit speziellen Wasser- und Sauerstofffiltersystemen ausgestattet. Diese kombinierten Filter, die mit einem Molekularsieb für Wasser und mit katalytischem Kupfer auf Keramikpellets für Sauerstoff befüllt sind, können durch Ausheizen und Behandlung mit einem Argon-Wasserstoff-Gemisch regeneriert werden. Ferner enthält sie Aktivkohlefilter für die Lösungsmittel. Im Durchschnitt soll die Sauerstoffkonzentration nicht 2 ppm, die Wasserkonzentration nicht 0,3 ppm überschreiten. Eine weitere Argon-Box, die sonst gleich aufgebaut ist, besitzt zusätzlich ein eingebautes Mikroskop in der Plexiglasscheibe. Dieses dient zur Auswahl von Einkristallen für die folgende Strukturanalyse.

#### 1.1.2. Die Vakuum-Schutzgas-Anlage

Das Zuschmelzen von Glas- oder Kieselglasampullen unter Vakuum oder Argon erfolgte mit Hilfe einer Vakuum-Schutzgas-Apparatur aus Duranglas. Sie ist aus zwei horizontalen Glasrohren aufgebaut, wobei eines mit einer Drehschieber-vakuumpumpe verbunden ist, während das andere mit getrocknetem (KOH, Molekularsieb) und von Sauerstoff befreitem Argon (Titangetter) gefüllt werden kann. Beide Rohre sind über ein Hahnssystem miteinander verbunden, das

mehrere Anschlüsse zur Verfügung stellt. Je nachdem, ob eine Ampulle unter Vakuum oder unter Argon zugeschmolzen werden soll, wird der „Quickfit“-Ansatz an dem passenden Anschluß angebracht und die entsprechenden Hähne betätigt. Weiterhin dient die „vac-line“ zum Einleiten von reinem Argon in Versuchsanordnungen bei Reaktionen, die unter Schutzgas stattfinden sollen. Ebenso wurden unter Argonatmosphäre die verwendeten organischen Lösemittel getrocknet und destilliert. Man bewahrt sie dann in Schlenkgefäßen über Molekularsieb (4Å) auf, und lagert sie in der Argon-Box, wo sie bei den verschiedenen Umsetzungen unter Inertgas eingesetzt werden.

## **2. Röntgenographische Untersuchungsmethoden**

Die röntgenographischen Methoden können in zwei Klassen unterteilt werden. Zum einen in die Pulvertechniken, die zur Reinheitskontrolle, zur Verfeinerung von Gitterkonstanten und zum Vergleich mit isotypen Verbindungen verwendet werden. Zum anderen in die Einkristallmethoden, die zur Strukturaufklärung eingesetzt werden.

### **2.1. Messungen an Pulverproben**

Die röntgenographische Untersuchung an Pulvern erfolgt durch Beugung von monochromatischer Röntgenstrahlung an den Pulverkristalliten. Die analysierten Verbindungen erzeugen im Beugungsexperiment ein charakteristisches Liniendiagramm.

#### **2.1.1. Die Guinier-Kamera**

Bei den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden Pulverkameras benutzt, die nach der Guinier-Geometrie arbeiten. Die Reflexe werden mit Filmen registriert. Die verwendete Kamera (Enraf-Nonius FR552) arbeitet mit Kupferstrahlung, welche durch einen konkaven Einkristall monochromatisiert (  $\text{Cu-K}\alpha_1$  mit  $\lambda = 154,056 \text{ pm}$  ) wird.

Mit Hilfe von Guinierfilmen können Verbindungen mit bekannter Struktur durch den Vergleich mit simulierten Beugungsdiagrammen aus dem Programm LAZY-PULVERIX auf ihre Reinheit überprüft werden.

### 2.1.2. Messungen mit dem Pulverdiffraktometer

Die röntgenographische Untersuchung von Pulvern mit einem Pulverdiffraktometer beruht auf dem gleichen Prinzip wie die Kamera-Methode, man verwendet ebenfalls monochromatische Cu-K $\alpha_1$ -Röntgenstrahlung. Das Pulverdiffraktometer ist für die Registrierung der Reflexe mit einem Zählrohr bzw. einem ortsempfindlichen Detektor ausgerüstet. Dies ermöglicht eine höhere Auflösung und eine höhere Genauigkeit in der Bestimmung der Lage und Intensität der Peaks. Ferner ist eine gleichzeitige Referenzmessung mit Tiefquarz nicht unbedingt nötig, da das Gerät intern mit Silicium kalibriert ist.

Im Rahmen dieser Arbeit sind die Messungen an zwei verschiedenen Diffraktometern vorgenommen worden. Bei Messungen am Gerät der Firma Huber, Modell G645, wird die Probe auf eine durchsichtige Folie aufgetragen, die zuvor mit Siliconfett dünn bestrichen, und auf einen dünnen Metallträger mit einer runden Öffnung aufgespannt worden ist. Die Probenkammer ist evakuierbar, um auch sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen messen zu können. Sie ist ferner mit einem Motor versehen, der den Probenträger mit konstanter Frequenz bewegt. Dies dient zur Erfassung der größtmöglichen Anzahl von Kristalliten, die die Reflexionsbedingung erfüllen. Ähnlich funktioniert das Gerät der Fa. STOE, Modell STADIP. Hier wird die zu untersuchende Substanz in ein Markröhrchen aus Glas eingefüllt, welches auf einen Goniometerkopf aufgesetzt wird. Zur Verbesserung der Zählstatistik wird die Probe bei dieser Meßmethode bei einer konstanten Rotation des gesamten Meßkopfes bestrahlt.

Die rechnerunterstützte Weiterverarbeitung der Daten ermöglicht es weiterhin, bei Substanzen unbekannter Struktur die genauen Reflexlagen zu bestimmen, diese zu indizieren und somit die Gitterkonstanten zu ermitteln. Der unkomplizierte Zugang zu umfangreichen Datenbanken auf dem Computer vereinfacht diese Aufgabe zusätzlich.

## 2.2. Messungen an Einkristallen

Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen an Einkristallen erlauben die Strukturbestimmung von neuen, unbekanntem Verbindungen. Die Einkristalle wurden je nach ihrer Beständigkeit in der Argon-Box oder an der Luft unter dem Mikroskop ausgewählt (bei transparenten Einkristallen kann die Verwendung von gekreuzt polarisiertes Licht hilfreich sein) und in Kapillaren mit einem Durchmesser von 0,1 bis 0,3 mm eingeschmolzen.

### 2.2.1 Weissenberg-Verfahren

Röntgenographische Messungen mit Einkristallfilmkameras dienen sowohl zur Bestimmung der Symmetrie des reziproken Gitters als auch zur Feststellung der Kristallqualität. In dieser Arbeit wurden Schwenk- und Drehkristallaufnahmen mit Weissenbergkameras [1] angefertigt. Die Glaskapillare mit dem Einkristall wird auf einen Goniometerkopf aufgesetzt.

Bei den Schwenkaufnahmen wird die Kristallqualität getestet und zugleich versucht, eine Achse des realen Gitters parallel zur Goniometerachse einzustellen. Die reziproken Gitterebenen werden auf dem Film als Schichtlinien abgebildet, aus dem Abstand zwischen den Schichtlinien kann eine Gitterkonstante berechnet werden. Die übrigen Achsen und der zwischen diesen eingeschlossene Winkel kann nachfolgend durch Weissenberg-Aufnahmen bestimmt werden. Durch die Kopplung der Drehbewegung mit einer Translation des Films entlang der Kameraachse wird eine der zuvor nur als Schichtlinie abgebildeten Ebenen des reziproken Gitters auf dem Film registriert. Die übrigen Schichtlinien werden dazu ausgeblendet. Die Kopplung von Schwenk - und Drehkristalltechnik auf Weissenberg-Kameras erlaubt die Bestimmung der Länge aller drei Achsen und eines Winkels der Elementarzelle.

### 2.2.2 Imaging-Plate-Diffraction-System-Verfahren (IPDS)

Bei der Röntgenstrukturanalyse wird die Lage der Atome in der Elementarzelle aus der Intensität der Reflexe abgeleitet. Diese Reflexintensitäten werden mit einem Einkristalldiffraktometer, dem Imaging-Plate-Diffraction-System (IPDS),

gemessen. Die Messung erfolgt durch Belichten einer mit  $\text{Eu}^{2+}$ -dotiertem BaFCl beschichteten Platte. Die Signale werden nach dem Belichten mit einem Laser registriert und anschließend gelöscht, so daß die Platte erneut belichtet werden kann. Diese Meßtechnik erlaubt die Messung nahezu beliebig vieler Reflexe zur gleichen Zeit, bei Kristallstrukturen mit großen Gitterkonstanten bedeutet dies einen deutlichen Zeitvorteil. Das Vernachlässigen von eventuellen Fremdreflexen erfolgt dann bei der Integration der Reflexe entsprechend der für richtig vermuteten Elementarzelle. Diese Meßmethode ermöglicht keine empirische Absorptionskorrektur, die insbesondere bei großen Kristallen mit vielen Schweratomen vorgenommen werden sollte.

Eine numerische Absorptionskorrektur ist nach Ermittlung der Kristallstruktur unter Verwendung von Computerprogrammen (X-Shape) möglich. Die Strukturlösung aus den Intensitätsdatensätzen wird durch Computerprogramme (Shelxs, Shelxl) ermöglicht, die mit Hilfe direkter Methoden oder Patterson-Synthesen („Schweratommethode“) die Intensitäten in Elektronendichten umrechnen. Das so erstellte Strukturmodell wird mit least-squares-Verfahren und Differenz-Fourier-Synthesen verfeinert und dessen Richtigkeit anhand bestimmter Qualitätsparameter (R-Werte, Goodness-of-fit) überprüft.

### **3. Thermoanalytische Untersuchungen, DSC-MS**

Das Verfahren der Dynamischen Differenzkalorimetrie DSC ist ein kalorisches Meßverfahren, bei dem der differentielle Wärmestrom  $dH/dt$  einer Probe gegenüber einer Vergleichssubstanz als Funktion der Zeit oder der Temperatur gemessen wird. Der gemessene Wärmestrom wird graphisch gegen die Zeit aufgetragen. Um bei den Messungen auch die Temperatur angeben zu können, wird bei einigen Geräten die zeitproportionale Temperatur, die sich aus Starttemperatur und Heizgeschwindigkeit errechnet, auf der Abszisse aufgetragen.

Dieses Verfahren dient zur Messung thermischer Effekte bei Phasenumwandlungen oder in Zersetzungsreaktionen. Verläuft ein Peak im DSC-Diagramm in Richtung des Wärmestromes, so liegt ein exothermer Prozeß vor, in umgekehrter Richtung wird ein endothermer Vorgang angezeigt. Durch die Kopplung einer Thermo-Waage wird weiterhin der Massenverlust der Probe bei

kontinuierlich steigender Temperatur ermittelt. Alle Messungen werden unter Argon bei einem Volumenstrom von 30 ml pro Sekunde und einem Druck von einem bar an den miteinander gekoppelten Geräten Netzsch-STA 409 und Balzers-QMG 421-Quadrupol MS durchgeführt.

#### **4. Infrarotspektroskopie**

Die Infrarotspektroskopie beruht auf der Absorption von Licht im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Bei der Absorption werden die  $3n-6$  Schwingungsfreiheitsgrade eines  $n$ -atomigen Moleküls durch die Änderung des Dipolmoments angeregt. Je nach Art der Schwingung (Normal-, Valenz- und Deformationsschwingungen) und Art der beteiligten Atome erscheinen diese Schwingungen in Form ihrer Absorptionsbanden bei charakteristischen Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  im IR-Spektrum. Diese Banden können dem Vorhandensein von bestimmten funktionellen Gruppen im Molekül zugeordnet werden.

Bei der klassischen IR-Spektroskopie erfolgt die Aufnahme des Spektrums durch kontinuierliche Bestrahlung der Probe im Frequenzbereich zwischen 400 und  $4000\text{ cm}^{-1}$  (Gitter-Spektrometer). Eine Weiterentwicklung dieser Technik stellt die FT-IR-Spektroskopie dar. Bei der Messung wird während der gesamten Zeit Strahlung im gesamten Frequenzbereich absorbiert (Interferogramm), wodurch ein verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis erzielt wird. Eine anschließende Fouriertransformation überführt das Interferogramm in ein klassisches IR-Spektrum. Diese Technik zeichnet sich durch den reduzierten Zeitbedarf (ca. 1 Minute pro Spektrum) und vor allem durch ihre hohe Empfindlichkeit und erhöhte Wellenzahlpräzision aus.

#### **5. UV-VIS-Spektroskopie**

Bei photolumineszierenden Verbindungen (Phosphoren) findet die Wechselwirkung mit der elektromagnetischen Strahlung meist im visuellen und ultravioletten Bereich des Spektrums statt. In einem einfachen Modell besteht das photolumineszierende System aus einem Lumineszenzzentrum, dem Aktivator,

welches in einem Gitter eingebaut ist. Der Aktivator absorbiert Energie einer bestimmten Wellenlänge (Anregung durch Photonen) und wird durch elektronische Übergänge in einen angeregten Zustand versetzt. Der angeregte Zustand relaxiert zum Grundzustand durch Emission von Strahlung oder durch strahlungslose Übergänge unter Anregung der Phononenenergie der Gitterbausteine. Phosphore sind Verbindungen, in denen der Anteil der emittierten Strahlungsenergie gegenüber dem Anteil an Energie, die auf Gitterschwingungen übertragen wird, überwiegt, also die Quanteneffizienz der Lumineszenz hoch ist.

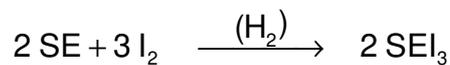
Absorptionsspektren geben die Energiebanden oder -linien wider, die für eine effektive Anregung der Lumineszenzelektronen verantwortlich sind. Sie zeigen die Abhängigkeit der Absorptionsintensität von der absorbierten Photonenenergie. Emissionsspektren geben die Energiebanden oder -linien wider, die aus Übergängen vom niedrigsten Energieniveau des angeregten Zustands zu Energieniveaus des Grundzustandes resultieren. Wenn, wie in den meisten Fällen, vor der spontanen Emission ein Teil der absorbierten Energie durch strahlungslose Relaxation in die Schwingungszustände des angeregten Zustands abgegeben wird, ist die emittierte Energie geringer als die absorbierte. Die Emissionsübergänge liegen bei einer höheren Wellenlänge als die der Absorption.

Die Anregung der Phosphore kann nicht nur am Lumineszenzzentrum, sondern auch zusätzlich an anderen Stellen des Gitters stattfinden. Für eine Kombination und Assoziation der Emission muß eine Übertragung der absorbierten Energie vom Gitter in das Lumineszenzzentrum stattfinden. Diese Übertragung kann durch Resonanz der Wellenfunktionen der Gitterbausteine (Phononenübertragung) erfolgen oder durch Reabsorption eines vom Lumineszenzzentrum emittierten Lichtquants durch ein anderes Emissionszentrum eintreten. Auf diese Weise kann die relative Intensität der Emission (nicht deren Lage) erheblich gesteigert werden.

## 6. Darstellung der Ausgangsverbindungen

### 6.1. Synthese der Selten-Erd-Triiodide aus den Elementen

Das Selten-Erd-Metall wird in der Argon-Box in eine Kieselglasampulle eingewogen. Die dreifache Menge zuzüglich eines 10%-igen Überschusses an Iod wird im Argon-Gegenstrom in die Ampulle eingebracht. Diese wird abgeschmolzen und in einen Röhrenofen gebracht, wo die Reaktion bei 180-200°C durchgeführt wird.

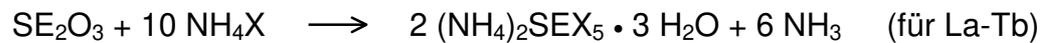
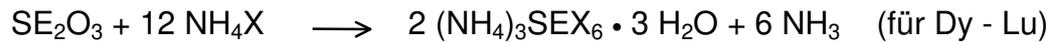


Das Metallpulver enthält noch geringfügige Mengen Wasserstoff von seiner Herstellung aus dem Metallhydrid. Dieser Verunreinigung kommt eine entscheidende Bedeutung zu, da der Wasserstoff durch die Bildung von Iodwasserstoff die Reaktion katalysiert. Der intermediär gebildete Iodwasserstoff reagiert dann mit dem Metall zum Metalliodid und Wasserstoff. Nach der Reaktion wird das überschüssige Iod durch Sublimation im Vakuum bei 300°C entfernt.

Bei dieser Methode wird die unerwünschte Nebenreaktion zur Bildung von Oxidiodiden nahezu vollständig unterdrückt. Da die Umsetzung recht gute Ausbeuten liefert, sind die Triiodide (Sc-Nd, Sm, Gd-Dy, Er und Yb) auf diese Weise hergestellt worden.

### 6.2. Synthese der Selten-Erd-Tribromide nach der Ammoniumhalogenid-Methode

Bei der Ammoniumhalogenid-Methode [2-4] werden die Seltenen-Erden mit dem jeweiligen Ammoniumhalogenid in der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure gelöst. Je nach Selten-Erd-Element und eingesetzter Menge Ammoniumhalogenid bildet sich ein kristallwasserhaltiges Ammonium-Selten-Erd-Halogenid:



Dieses wird im Halogenwasserstoff-Strom bei 200°C getrocknet und dann durch langsames Aufheizen bis 400°C im Vakuum zersetzt:

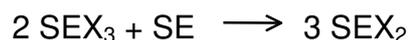


Der Überschuß an Ammoniumhalogenid verhindert bei diesem Schritt die Hydrolyse zum Oxidhalogenid.

Nach diesem Verfahren wurden die Tribromide des Lanthans, Samariums und Europiums hergestellt. Die in dieser Arbeit verwendeten Triiodide der Selten-Erden können über die Ammoniumhalogenidroute nicht dargestellt werden, da die Hydrolyse zu Oxidiodiden trotz Überschuß an Ammoniumiodid ausfällt.

### 6.3. Synthese der Dihalogenide [5][6]

Die bevorzugte und präparativ einfachste Synthesemethode für Dihalogenide ist die Synproportionierung des Trihalogenids mit dem Metallpulver:



Über diese Route sind die Diiodide des Neodyms, Samariums, Dysprosiums und Ytterbiums und die Dibromide des Neodyms, Samariums und Europiums dargestellt worden.

Im Fall von Europium erwies sich die Darstellung des, in reiner Form farblosen, Tribromids als recht schwierig. Das wasserfreie Europiumtriiodid ist weiterhin bis heute nicht bekannt. Beim Tribromid erhält man in der Regel gemischtvalente Verbindungen grüner Farbe mit Oxidationsstufen zwischen 2 und 3. Das Dibromid ist dagegen in reiner Form leichter zugänglich. Man macht sich die höhere thermodynamische Stabilität des Europiumdibromids zunutze und stellt dieses durch thermische Zersetzung des Tribromids, bzw. der gemischtvalenten Verbindung, durch Erhitzen bei erhöhter Temperatur im Vakuum dar:



Mit dieser Methode sind auch die Diiodide des Samariums und des Ytterbiums hergestellt worden.

#### 6.4. Reinigung der Trihalogenide durch Sublimation

Die so gewonnenen Rohprodukte der Tribromide und Triiodide, insbesondere die letzteren, zeigen in unterschiedlichem Maße auftretende Verunreinigungen von Oxidhalogenid. Diese Verunreinigungen lassen sich durch Sublimation der Trihalogenide in Tantal- oder Quarzglasampullen bei Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur entfernen.

### 7. Verwendete Chemikalien und Geräte

#### 7.1 Chemikalien

Substanz	Hersteller/Firma	Reinheit
$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fluka Chemie AG	99%
Sc, Y, La, Ce, Nd-Dy,Er	Heraeus	99,9%
Yb	ABCR-Karlsruhe	99,9%

---

La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Riedel-de-Haën	99,97%
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Riedel-de-Haën	99,97%
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Riedel-de-Haën	99,97%
Iod	Merck	99,5%
Brom	Merck	99,5%
Ammoniumiodid	Riedel-de-Haën	98%
Ammoniumbromid	Fluka AG	98%
Natrium-1-(4-Acetyl-aminophenyl)-4,4,4-Trifluoro-Butan-1,3-Dionat	Riedel-de-Haën	98%
Natrium-(4,4,4-Trifluoro-1-Naphtyl)-Butan-1,3-Dionat	Riedel-de-Haën	98%
Natrium-(4,4,4-Trifluoro-1-Phenyl)-Butan-1,3-Dionat	Riedel-de-Haën	98%
2-Hydroxy-Chinolin-4-Carbonsäure	Riedel-de-Haën	98%
Natrium-(4,4,4-Trifluoro-1-(2-Thenoyl)-)-Butan-1,3-Dionat	Riedel-de-Haën	98%
Dibenzo-18-Krone-6	Janssen Chimica	98%
Dibenzo-15-Krone-5	Fluka AG	97%
Benzo-15-Krone-5	Aldrich-Chem. Co.	98%
1-Aza-18-Krone-6	Fluka AG	98%
Sauerstoff	Linde AG	-
Wasserstoff	Linde AG	99,9%
Argon	Linde AG	99,9%

---

## 7.2 Geräte

Gerät	Hersteller/Firma	Modell
Argon-Glove-Box	Braun	
IPDS	STOE	S/N 48029
Pulverdiffraktometer	STOE	STADIP
Pulverdiffraktometer	Huber	G 645
Guinierkamera	Huber	620
IR-Spektrometer	Nicolet	5PC-FTIR
UV-Vis-Spectrophotometer	Varian	Cary 5E
DSC	Netsch	STA 409
Quadrupol MS	Balzers	QMG 421

## 8. Verwendete Computerprogramme

SHELXS-96 (7)	Kristallstrukturlösung mit direkten Methoden und Patterson-Synthese
SHELXL-96 (7)	Strukturlösung und -verfeinerung, Differenz-Fourier-Synthese mit $F^2$ -Werten, „least-squares“-Methode
DIAMOND (8)	Graphische Darstellung von Kristallstrukturen, Elementarzellen und Molekülen.
LAZY PULVERIX (9)	Simulation von Pulveraufnahmen aus Kristallstrukturdaten.
X-RED (10)	Datenreduktion von IPDS-Intensitätsdatensätzen
X-SHAPE(11)	Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur
X-STEP (12)	Programmpaket zur Lösung und Darstellung von Kristallstrukturen

STOE	Visual X-Pow, Programmpaket zur Auswertung von röntgenographischen Pulveraufnahmen
SCHAKAL-92 (13)	Graphische Darstellung von Molekülen, Elementarzellen und Kristallstrukturen.
PLATON (14)	Geometrische Standardberechnung von kristallographischen Daten

## 9. Kristallisationsmethoden

Für die Bestimmung der Kristallstrukturen von Verbindungen ist es notwendig, sie in Form von Einkristallen zu erhalten. Da sich diese Arbeit mit der Züchtung von Kristallen aus Lösungen beschäftigt, werden fortan alle Betrachtungen auf das Flüssig-Fest-System bezogen.

Die Kristallisation wird phänomenologisch von zwei Vorgängen beeinflusst, von der Keimbildung und dem Kristallwachstum, sie ist im wesentlichen kinetisch gesteuert [15]. Die Differenz zwischen der Bildungsgeschwindigkeit von Keimen und der Geschwindigkeit, mit der Kristalle durch eine geordnete Anlagerung an entstehenden Keimen wachsen, ist die ausschlaggebende Größe bei der Kristallbildung. Fallen beide Maxima nahezu zusammen, dann erfolgt beim Maximum der Keimbildung auch maximales Kristallwachstum. Aus der allgemeinen Erfahrung mit löslichen Stoffen verschiedener Art kann gesagt werden, daß für die Kristallisation zuweilen nicht das Kristallwachstum problematisch verläuft, sondern die Keimbildung [15]. Die Keimbildungsgeschwindigkeit gehorcht dem Arrhenius-Gesetz und hängt unter anderem von der Übersättigung des Systems ab. Für kleine Werte der Übersättigung verfolgt der kinetische Term der Keimbildung ein parabolisches Abhängigkeitsverhalten, für große Übersättigungen ein lineares Verhalten [16].

Viele der angewandten Kristallisationsverfahren verlaufen unter konstanten Temperaturverhältnissen, bei denen eine stetige Verdampfung der Lösungsmittel angenommen werden kann, bzw. unter einem bestimmten Temperaturgradienten. Es liegt also nahe, diese Versuche bei einer relativ starken Übersättigung der Stammlösung durchzuführen. Weiterhin ist eine langsame Kristallisation für den

Erhalt von Einkristallen zu bevorzugen, da ein zu schnelles Wachstum zu einem makroskopischen Einschluß der Nährphase im Kristallgitter bzw. zur Bildung von Agglomeraten führen kann. Schließlich spielt die Wahl des verwendeten Lösungsmittels eine wichtige Rolle. In erster Linie soll es die Löslichkeit der Eduktkomponenten und des Produktkomplexes gewährleisten und die Reaktivität der Ausgangsverbindungen möglichst nicht beeinträchtigen. Es wurden Lösungsmittel verwendet, deren Siedepunkt eine Temperatur von 80-85°C nicht überschreitet, da sich viele der eingesetzten organischen Liganden bei Temperaturen knapp über 100°C thermisch zersetzen können. Andererseits wirkt sich ein zu hoher Dampfdruck durch ein unerwünscht schnelles Verdampfen ungünstig auf die Einkristallbildung aus. Ferner soll eine Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen in die Kristallstruktur möglichst vermieden werden. Wasser, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Methanol und Aromaten neigen je nach System in unterschiedlichem Maße hierzu [17].

Es sind verschiedene Kristallisationstechniken angewendet worden, um die synthetisierten Produkte in Form von Kristallen hinreichender Qualität aus der Lösung isolieren zu können. Die wichtigsten entwickelten apparativen Methoden werden im folgenden kurz vorgestellt.

### **1.1. Interdiffusionsmethode**

Bei dieser Methode werden Apparaturen verwendet, in denen die beiden gelösten Eduktkomponenten in zwei geschlossene Kammern gegeben werden, die durch eine Diffusionsbrücke miteinander verbunden sind. Als Diffusionsmaterial wird ein  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -Gel eingesetzt, welches einen pH-Wert von 6 bis 7 besitzen soll, da sich die Komplexe im sauren und im alkalischen Milieu zersetzen. Aufgrund der Gegendiffusion durch das Gel kristallisiert die Verbindung entsprechend langsam aus. Der Stofftransport verläuft ausschließlich diffusionskontrolliert, womit schichtungs- und konvektionsbedingte Phänomene entfallen. Im Gel besteht eine höhere Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei einer langsamen Fällungsreaktion benachbart wachsende Keime des Produkts einen größeren Abstand voneinander aufweisen. So kann die Bildung von Agglomeraten vermieden werden.

## 1.2. Eindampfen des Lösungsmittels

Die Isolierung des Produkts durch Eindampfen des Lösungsmittels ist die klassische Methode der Kristallisation aus Lösungen. Sie wurde auch bevorzugt in dieser Arbeit verwendet. Bei der meist langsamen, teilweisen oder vollständigen, isothermalen Abtrennung des Lösungsmittels wurden unterschiedliche apparative Einrichtungen verwendet:

a) Eindampfen im Exsikkator: Eine Kristallisierschale mit einer Lösung des Produkts wird in einen Exsikkator mit einem für das Lösungsmittel nicht geeigneten Trockenmittel gegeben. Dies bedeutet, daß das Trockenmittel mit dem Lösungsmittel reagiert und sorgt damit für dessen zusätzliche Entfernung aus der Atmosphäre im Exsikkator. Der evakuierte Exsikkator wird bei einer konstanten Temperatur von ca. 4°C in einem Kühlschrank aufbewahrt.

b) Die Schlenkrohr-Technik: Ein Glasschlenkrohr mit Hahn wird mit einer Lösung der synthetisierten Komplexverbindung maximal bis zur Hälfte gefüllt. Zur Erleichterung der Keimbildung wird zusätzlich ein Glasplättchen mit eckigen, rauhen Kanten hineingegeben. Handelt es sich um sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen, so wird das Schlenkrohr in die Argon-Glove-Box gebracht. Der Hahn des Schlenkrohres bleibt offen, damit unter den gegebenen Temperaturbedingungen eine geringe Abdampfgeschwindigkeit erreicht wird. Bei Produkten, die in niedrig siedenden Lösungsmitteln dargestellt werden, wird die Lösung durch Erwärmen und Abziehen des Lösungsmittels mit leichtem Unterdruck genau bis zum Punkt des Einsetzens der Keimbildung gebracht. Das Schlenkrohr wird dann vollständig verschlossen in einem Kühlschrank gelagert. Die Kristalle wachsen bei Temperaturen von ca. -18 °C aus der übersättigten Mutterlauge, ohne weiteres Eindampfen des Lösungsmittels.

c) Die Kristallisationsbrücke: Bei diesem Verfahren wird ein umgekehrtes U-Rohr aus Kieselglas eingesetzt, dessen Schenkel eine Länge von ca. 25 cm besitzen. Der eine Schenkel wird bis zu einem Drittel mit dem gelösten Produkt gefüllt, das Rohr wird in einer Argonatmosphäre von 0,7 bis 0,8 bar abgeschmolzen. Der andere Schenkel wird in ein mit flüssigem Stickstoff gefülltes Dewargefäß eingetaucht. Durch den großen Temperaturunterschied und die damit verbundene Differenz des Dampfdrucks im geschlossenen System wird das Lösungsmittel aus der Lösung abgetrennt, es kondensiert im reinen Zustand im gekühlten Schenkel.

Es stellt sich eine lineare Verdampfungsrate und eine langsam und stetig zunehmende Übersättigung ein [18]. Beim Entstehen der ersten Kristallite wird der Prozeß durch Entfernen des Stickstoffs gestoppt und zwei Tage einem stationären Zustand überlassen. Man verfährt abwechselnd auf diese Weise bis zur quantitativen Einkristallbildung; dann wird das Rohr in der Argon-Box geöffnet und das kristalline Produkt nach Abpipettieren der Mutterlauge herausgenommen.

### **1.3. Temperaturgradient-Methode**

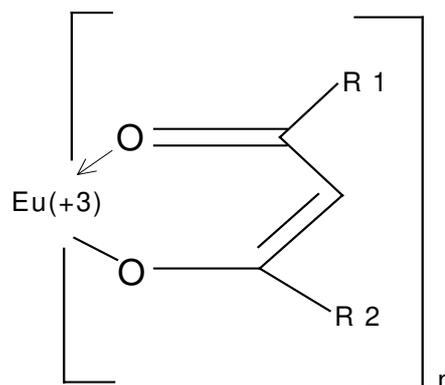
Diese Methode eignet sich besonders bei Verbindungen, deren Löslichkeit stark temperaturabhängig ist. Die zu kristallisierende Lösung wird zunächst leicht übersättigt, dann in einem verschlossenen Glasbehälter bis zur Verdampfungs-temperatur erwärmt und schließlich durch Zugabe von 5-10 Vol.-% Lösungsmittel untersättigt. Dann wird der Behälter in einem gut isolierten Dewargefäß, das mit 60°C warmem Wasser gefüllt ist, vertikal positioniert. Die Halbwertszeit der Abkühlung beträgt ca. zwei Tage. Bei einer bestimmten Temperatur tritt die Keimbildung ein. Diese wird durch eine leichte Temperaturerhöhung gebremst und in ein langsames Wachstum einzelner Kristalle überführt, bevor die Abkühlung weiter bis Raumtemperatur fortgesetzt wird.

## 2. Spezieller Teil

### Teil I: Komplexe von $\text{EuCl}_3$ mit $\beta$ -Diketonatliganden

#### 1. Einleitung

Die Koordinationschemie des Europiums mit  $\beta$ -Diketonaten als mehrzählige Sauerstoffliganden ist in den letzten 30 Jahren umfangreich behandelt worden [19-25]. Am häufigsten sind die Europium(III)-tris- $\beta$ -Diketonatkomplexe mit einer sechsfachen Oxo-Koordination des Zentralkations bearbeitet worden. Ebenso sind auch Hydrate, ihre Derivate mit zusätzlichen koordinierenden Gruppen (z.B. Triphenylphosphinoxid [23][27] oder 1,10-Phenantrolin [20][26]), und die Salze der Tetrakis- $\beta$ -Diketonat-Chelate mit geeigneten Gegenkationen [28] Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [29-31] gewesen. Die allgemeine Strukturformel der Komplexe kann wie folgt skizziert werden:



Die große Aufmerksamkeit für  $\beta$ -Diketonat-Komplexe der Lanthanide beruht auf ihrem weiten Anwendungsbereich. So werden diese Chelate in der Lösemittel-extraktion, als NMR-Shift-Reagenzien, als Lasermaterialien, in der gaschromatographischen und flüssigen adsorptionschromatographischen Analyse eingesetzt [32-34, 25].

Das vorrangige Interesse an den Komplexen des Europiums basiert aber auf ihren Lumineszenzeigenschaften. Ausgehend von den Fluoreszenzeigenschaften des Europium(III)-Ions, wird bei den Europium- $\beta$ -Diketonat-Komplexen eine zusätzliche Verstärkung der Emission beobachtet [35]. Dies ist auf die Eigenschaft bestimmter Liganden zurückzuführen, Energie von ihrem angeregten Zustand auf das Europium(III)-Ion durch Resonanz übertragen zu können. Um eine effiziente Übertragung zu ermöglichen sollte das Energieniveau des angeregten Zustands der Liganden unmittelbar über dem angeregten Zustand des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions liegen. Auf diese Weise wird dessen Population erhöht und die Emissionsbanden weisen eine deutlich höhere Intensität auf.

Die bisherigen Untersuchungen zeigen, daß die Anzahl der koordinierenden Stellen, ihre räumliche Anordnung und die Wahl der Ligandengruppen einen entscheidenden Einfluß auf die Lumineszenzeigenschaften der Komplexe ausüben. Bei identischen Liganden wird bei einer Koordinationszahl von 8 in der Regel eine intensivere Emission als bei einer Koordinationszahl von 6 gemessen [25][37]. Aromatische Substituenten eignen sich besonders aufgrund des stabilisierenden Mesomerie-Effekts, der sich über die  $\beta$ -Diketonatgruppe erstreckt. Je weiter die Delokalisierung des  $\pi$ -Systems des aromatischen Restes mit der  $\beta$ -Diketonatgruppe reicht, desto stärker wird das Energieniveau des angeregten Zustandes des Liganden gesenkt. Dieser Effekt ermöglicht eine effektive Optimierung der Fluoreszenz durch den gezielten Einsatz von bestimmten aromatischen Resten in den Liganden. Auch das Vorhandensein von fluorierten Alkylgruppen erweist sich bezüglich der spektroskopischen Eigenschaften als vorteilhaft [36][40][41].

Weiterhin sollen die Liganden einen relativ niedrigen pKs-Wert besitzen, das bedeutet, sie sollen im Sinne der Keto-Enol-Tautomerie leicht deprotonierbar sein. Diese Anforderung wird durch den Sigma-Akzeptor-Effekt, den eine Trifluormethylgruppe auf die koordinierende Gruppe ausübt, unterstützt. Von der Besetzung der mit „R<sub>1</sub>“ und „R<sub>2</sub>“ gekennzeichneten Reste hängt weiterhin die Stabilität des Komplexes, die Anzahl der koordinierenden Liganden (sterische Hinderung), die räumliche Anordnung des Moleküls und damit die Kristallstruktur ab. Bei der Wahl der Liganden ist auch zu beachten, daß die Stabilität des Produktes gegen Luft und Feuchtigkeit gewahrt bleibt; dies stellt eine wichtige Bedingung für ihre Anwendung in verschiedenen technischen Bereichen [38][39] dar.

Ziel dieser Arbeit ist es, bestimmte  $\beta$ -Diketonat-Komplexe des Europiums zu synthetisieren, deren Kristallstruktur aufzuklären, und durch den Einsatz von verschiedenen Liganden und die Variation der Anzahl an koordinierenden Gruppen den Einfluß von den strukturellen Gegebenheiten der Verbindungen auf deren spektroskopische Eigenschaften zu untersuchen.

## 2. Die Verbindung $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$

### 2.1. Synthese und Kristallstrukturbestimmung

Die Synthese von Dimethylammonium-[Europium(III)-tetrakis(4,4,4-Trifluoro-1-Phenyl-Butan-1,3-Dionat)] verlief nach einer Kombination der Interdiffusions- und der Temperaturgradient-Methode (s.1.9). Zunächst wurde  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in Aceton bei einer Temperatur von maximal  $50^\circ\text{C}$  unter Rühren gelöst und in eine der zwei Kammern eines durch ein Diaphragma geteilten Behälters gegeben. Die zweite Kammer wurde mit einer Lösung von vier Äquivalenten Natrium-(4,4,4-Trifluoro-1-Phenyl-Butan-1,3-Dionat) in Aceton, ebenso bei  $50^\circ\text{C}$ , gefüllt. Zu der Lösung des Liganden in der zweiten Kammer fügte man innerhalb einer Stunde tropfenweise ein Äquivalent Dimethylamin hinzu. Der gesamte Behälter wurde verschlossen, um eine zu starke Verdampfung des Acetons zu vermeiden und über eine Heizplatte einen Tag lang bei  $45^\circ\text{C}$  gehalten. Dann wurde die Diffusionsapparatur in Schritten von  $2^\circ\text{C}$  pro Tag abgekühlt. Das Reaktionsprodukt entstand bereits nach drei Tagen als feinkristalliner Niederschlag in der Kammer, welche den Liganden und die Base enthielt. Bei weiterer Absenkung der Temperatur bis  $22^\circ\text{C}$  fiel es quantitativ aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert und erneut in Aceton bei Raumtemperatur gelöst. Unter langsamem Abdampfen des Lösungsmittels bildeten sich hellgelbe, ca. 0,5 mm lange kristalline Plättchen. Das Produkt ist unempfindlich gegen Oxidation und Hydrolyse und kann deshalb an der Luft aufbewahrt werden. Tabelle 1 zeigt die Löslichkeit des Komplexes in verschiedenen Lösungsmittel bei  $20^\circ\text{C}$ .

Geeignete Einkristalle wurden unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt und durch Schwenk- und Weisenberg-Aufnahmen auf ihre Qualität überprüft. Ein Intensitätsdatensatz wurde mit dem IPDS-Diffraktometer erstellt. Die Verbindung

kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, die Auslöschungsbedingungen ergaben die Raumgruppe P2/n (Nr. 13). Die Strukturlösung erfolgte durch direkte Methoden, es wurden die Schweratomlagen ermittelt. Die Lage der Leichtatome wurde anschließend mit Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt. Tabelle 2 gibt Auskunft über die kristallographischen Daten und ihre Bestimmung, Tabellen 3 und 4 geben die Atomlagen und die äquivalenten Temperaturfaktoren wieder. In den Tabellen 5 und 6 sind interatomare Abstände und ausgewählte Bindungswinkel, in Tabelle 7 die anisotropen Temperaturfaktoren zu finden.

**Tab. 1:** Löslichkeit von  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$  bei 20°C

Lösungsmittel	Löslichkeit in g/l
Aceton	> 1000
Essigsäureethylester	918
Ethanol	41
n-Hexan	< 1
Dibutylphtalat	99
Toluol	164
Salzsäure	Zersetzung
Natriumhydroxid	Zersetzung
Wasser	< 1

Die Lagen der Wasserstoffatome wurden mit Hilfe des vorgegebenen aliphatischen d(C-H)-Abstand von 97 pm bzw. dem aromatischen d(C-H)-Abstand von 93 pm berechnet, der entsprechende H-C-H-Winkel beträgt 108°.

**Tabelle 2.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für  
 $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2 [\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$

Summenformel	Eu C <sub>42</sub> H <sub>36</sub> F <sub>12</sub> N O <sub>8</sub>
Molare Masse	1062,68 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	71,073 pm
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2/n
Gitterkonstanten	a = 1368,86(10) pm b = 1136,25(9) pm    β = 102,836(6)° c = 1490,89(11) pm
Zellvolumen	2260,9(3) · 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	2, 1,561 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1,383 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1060
Theta-Bereich	2,28 bis 22,99°
hkl-Bereich	-17<=h<=17, -15<=k<=15, -19<=l<=19
Gesamtreflexe	12577
davon symmetrieunabhängig	3011
R[int]	0,0422
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares (F <sup>2</sup> )
Daten/Beschränkungen/Parameter	3011 / 0 / 291
Goodness-of-fit (F <sup>2</sup> )	1,054
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0380, wR2 = 0,1055
R-Werte (gesamt)	R1 = 0,0448, wR2 = 0,1087
Extinktionskoeffizient	0,0033(7)
max./min. Restelektronendichten	0,735 und -0,619 e·10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup>

**Tabelle 3.** Atom-Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) für  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4$ .  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Eu(1)	3/4	1382(1)	3/4	36(1)
O(1)	-3427(3)	2842(3)	8162(3)	43(1)
O(2)	-4050(3)	546(3)	7720(3)	45(1)
O(3)	-3637(3)	2322(3)	6210(3)	46(1)
O(4)	-2084(3)	21(3)	8718(2)	44(1)
C(1)	-1670(4)	5(5)	9575(4)	39(1)
C(2)	175(4)	-1386(5)	7061(4)	47(1)
C(3)	-4673(4)	305(5)	-8326(4)	40(1)
C(4)	-346(4)	694(5)	6766(4)	39(1)
C(5)	-4716(5)	1791(5)	8688(4)	50(2)
C(6)	-3142(4)	-1087(5)	4901(4)	42(1)
C(7)	-3925(4)	941(6)	4948(4)	47(1)
C(8)	-430(6)	2996(7)	10232(5)	62(2)
C(9)	-4311(6)	3905(6)	9054(6)	64(2)
C(10)	-4126(4)	2751(5)	8597(4)	43(1)
C(11)	-2345(4)	-1820(5)	5338(4)	45(1)
C(12)	-2100(5)	-2798(6)	4880(5)	56(2)
C(13)	-3678(6)	-1347(6)	4003(5)	68(2)
C(14)	1521(6)	-2263(6)	6496(5)	62(2)
C(15)	764(5)	-2357(6)	6976(5)	56(2)
C(16)	-6109(6)	-233(6)	8796(5)	71(2)
C(17)	-2625(6)	-3055(7)	3999(5)	74(2)
C(18)	-3254(6)	5441(7)	6822(5)	70(2)
C(19)	-6705(7)	-1196(7)	8871(6)	84(3)
C(20)	-3434(7)	-2344(7)	3553(5)	87(3)
F(1)	-4992(4)	3858(4)	9553(5)	127(3)
F(2)	-3471(4)	4258(4)	9676(4)	105(2)
F(3)	-4492(6)	4767(4)	8469(4)	128(2)
F(4)	125(3)	3658(3)	9796(3)	74(1)
F(5)	227(4)	2606(4)	11015(3)	92(2)
F(6)	-1075(4)	3706(4)	10506(4)	101(2)
N(1)	-2500	4724(6)	7500	45(2)
C(21)	-3996(4)	2011(5)	5377(4)	45(1)

**Tabelle 4.** Wasserstoff-Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) für  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4$ .

Atom	x	y	z	U(iso)
H(1)	-1070	-359	9440	47
H(2)	-331	-1459	7383	56
H(4)	-847	410	6235	47
H(5A)	-5406	2051	8501	60
H(5B)	-4597	1620	9340	60
H(7A)	-3677	1105	4400	56
H(7B)	-4601	641	4743	56
H(10)	-3638	2516	9154	52
H(11)	-1987	-1647	5930	54
H(12)	-1578	-3285	5168	68
H(13)	-4193	-854	3710	81
H(14)	1903	-2918	6423	74
H(15)	650	-3071	7240	68
H(16)	-6228	478	9063	85
H(17)	-2443	-3707	3695	89
H(19)	-7231	-1122	9170	101
H(20)	-3799	-2538	2968	104
H(21)	-4617	1754	5542	54

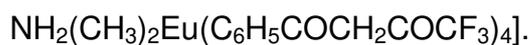
**Tabelle 5.** Bindungslängen [pm] für  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4$ .

Eu(1)-O(4)	235,6(4) 2X	C(8)-F(4)	133,5(8)
Eu(1)-O(2)	241,2(4) 2X	C(8)-F(5)	137,9(8)
Eu(1)-O(1)	242,7(4) 2X	C(8)-C(21)	154,2(9)
Eu(1)-O(3)	243,5(4) 2X	C(8)-C(7)	249,0(9)
O(1)-C(10)	127,4(7)	C(9)-F(3)	129,8(9)
O(2)-C(4)	125,7(6)	C(9)-F(1)	131,7(8)
O(3)-C(21)	128,0(7)	C(9)-F(2)	136,6(9)
O(4)-C(1)	127,8(7)	C(9)-C(10)	152,6(9)
C(1)-C(7)	142,9(8)	C(11)-C(12)	138,3(9)
C(1)-C(6)	151,8(8)	C(12)-C(17)	138,2(10)
C(2)-C(15)	138,9(9)	C(13)-C(20)	139,4(10)
C(2)-C(3)	139,2(8)	C(14)-C(19)	137,6(10)
C(3)-C(2)	139,2(8)	C(14)-C(15)	138,8(10)
C(3)-C(16)	140,6(9)	C(16)-C(19)	138,5(10)
C(3)-C(4)	148,8(8)	C(16)-C(3)	140,6(9)
C(4)-O(2)	125,7(6)	C(17)-C(20)	141,2(11)
C(4)-C(5)	142,9(8)	C(18)-N(1)	151,2(7)
C(4)-C(3)	148,8(8)	C(19)-C(14)	137,6(10)
C(5)-C(10)	138,1(8)	F(1)-F(2)	209,8(7)

C(5)-C(4)	142,9(8)	F(1)-F(3)	215,4(8)
C(6)-C(13)	140,9(9)	F(2)-F(3)	209,9(9)
C(6)-C(11)	141,2(8)	F(4)-F(6)	214,3(7)
C(6)-C(1)	151,8(8)	F(4)-F(5)	215,4(6)
C(7)-C(21)	138,8(9)	F(5)-F(6)	217,2(8)
C(7)-C(1)	142,9(8)	N(1)-C(18)	151,2(8)
C(8)-F(6)	132,6(9)	C(21)-C(8)	154,2(9)
N(1)-O(1)	277,3(8)		

**Tabelle 6.** Ausgewählte Winkel [°] für  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$ .

O(4)-Eu(1)-O(4)	97,99(18)	F(4)-C(8)-C(21)	113,1(6)
O(4)-Eu(1)-O(2)	72,91(13)	F(5)-C(8)-C(21)	114,6(6)
O(2)-Eu(1)-O(1)	70,05(12)	O(3)-C(8)-C(7)	59,5(2)
O(1)-Eu(1)-O(1)	93,77(17)	F(3)-C(9)-F(1)	111,0(7)
O(4)-Eu(1)-O(3)	71,14(13)	F(3)-C(9)-F(2)	103,9(6)
O(2)-Eu(1)-O(3)	119,49(13)	F(3)-C(9)-C(10)	112,0(6)
O(1)-Eu(1)-O(3)	71,30(13)	F(1)-C(9)-C(10)	115,2(6)
O(1)-Eu(1)-O(3)	71,30(13)	F(2)-C(9)-C(10)	110,9(6)
C(10)-O(1)-C(9)	37,4(3)	F(3)-C(9)-C(5)	125,3(6)
C(4)-O(2)-C(3)	34,3(3)	F(1)-C(9)-C(5)	86,2(4)
C(5)-O(2)-Eu(1)	108,7(2)	F(2)-C(9)-C(5)	122,9(6)
C(21)-O(3)-C(8)	36,4(3)	C(13)-C(11)-C(1)	62,9(2)
C(21)-O(3)-Eu(1)	133,3(4)	C(20)-C(13)-C(6)	119,9(6)
C(7)-O(3)-Eu(1)	107,2(2)	C(14)-C(15)-C(2)	120,1(6)
C(1)-O(4)-C(6)	35,1(3)	C(2)-C(15)-C(19)	90,1(4)
Eu(1)-O(4)-C(7)	110,5(2)	C(19)-C(16)-C(2)	90,3(5)
O(4)-C(1)-C(7)	124,3(5)	C(2)-C(16)-C(14)	60,4(3)
O(4)-C(1)-C(6)	116,0(5)	C(14)-C(19)-C(16)	120,0(7)
C(6)-C(1)-C(21)	148,2(4)	C(16)-C(19)-C(15)	89,8(5)
C(7)-C(1)-Eu(1)	98,5(4)	C(13)-C(20)-C(12)	89,9(5)
C(11)-C(1)-Eu(1)	110,6(2)	C(6)-C(20)-C(12)	59,6(3)
C(15)-C(2)-C(3)	121,3(6)	C(9)-F(1)-F(2)	39,4(4)
C(14)-C(2)-C(4)	123,0(3)	C(9)-F(1)-F(3)	34,2(4)
C(2)-C(3)-C(16)	117,3(5)	F(2)-F(1)-F(3)	59,1(3)
C(16)-C(3)-C(15)	88,0(4)	C(9)-F(2)-F(3)	36,9(4)
O(2)-C(3)-C(15)	119,9(3)	C(8)-F(4)-C(21)	36,2(3)
F(6)-C(8)-F(5)	106,8(6)	O(3)-C(21)-C(8)	114,0(5)
F(4)-C(8)-F(5)	105,0(5)	C(7)-C(21)-C(8)	116,3(5)
F(6)-C(8)-C(21)	109,6(6)		

**Tabelle 7.** Anisotrope Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) für

Der anisotrope Temperaturfaktor-Exponent hat die Form:

$$-2 \pi^2 [ h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a b U_{12} ]$$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Eu(1)	38(1)	30(1)	40(1)	0	13(1)	0
O(1)	47(2)	33(2)	54(2)	6(2)	24(2)	-4(2)
O(2)	43(2)	39(2)	57(2)	-12(2)	23(2)	-7(2)
O(3)	52(2)	39(2)	46(2)	0(2)	7(2)	11(2)
O(4)	54(2)	37(2)	38(2)	4(2)	7(2)	-9(2)
C(1)	30(3)	39(3)	52(4)	0(3)	17(3)	-4(2)
C(2)	42(3)	43(4)	56(4)	5(3)	10(3)	3(3)
C(3)	41(3)	40(3)	40(3)	-2(2)	10(3)	-4(2)
C(4)	34(3)	44(4)	35(3)	2(3)	0(3)	-1(3)
C(5)	50(4)	46(4)	56(4)	-12(3)	17(3)	-6(3)
C(6)	43(3)	39(3)	46(3)	-4(2)	12(3)	5(2)
C(7)	43(3)	49(4)	51(3)	1(3)	13(3)	13(3)
C(8)	68(4)	58(5)	57(4)	-2(4)	9(4)	-21(4)
C(9)	64(4)	45(4)	94(6)	-26(4)	41(4)	-13(3)
C(10)	43(3)	40(4)	47(3)	-11(3)	12(3)	2(3)
C(11)	48(3)	40(3)	49(3)	3(3)	17(3)	9(3)
C(12)	64(4)	45(4)	66(4)	9(3)	29(4)	20(3)
C(13)	75(5)	64(5)	56(4)	-17(3)	-6(4)	25(4)
C(14)	72(4)	57(5)	59(4)	-1(3)	17(4)	26(4)
C(15)	60(4)	35(4)	70(4)	4(3)	6(4)	12(3)
C(16)	86(5)	53(5)	88(5)	-26(4)	54(5)	-23(4)
C(17)	106(6)	55(5)	61(5)	-18(4)	19(5)	20(4)
C(18)	65(4)	71(5)	66(4)	14(4)	-2(4)	17(4)
C(19)	94(6)	74(6)	103(6)	-34(5)	64(5)	-43(5)
C(20)	111(7)	84(6)	52(4)	-27(4)	-11(5)	36(5)
F(1)	139(5)	72(3)	215(6)	-83(4)	138(5)	-51(3)
F(2)	113(4)	75(3)	132(4)	-57(3)	40(3)	-31(3)
F(3)	220(7)	51(3)	127(4)	-2(3)	68(5)	52(4)
F(4)	81(3)	60(3)	73(3)	9(2)	4(2)	-40(2)
F(5)	111(4)	80(3)	64(3)	10(2)	-21(3)	-54(3)
F(6)	98(4)	79(3)	130(4)	-59(3)	36(3)	-28(3)
N(1)	47(4)	37(4)	52(4)	0	9(3)	0
C(21)	37(3)	46(4)	54(4)	4(3)	14(3)	12(3)

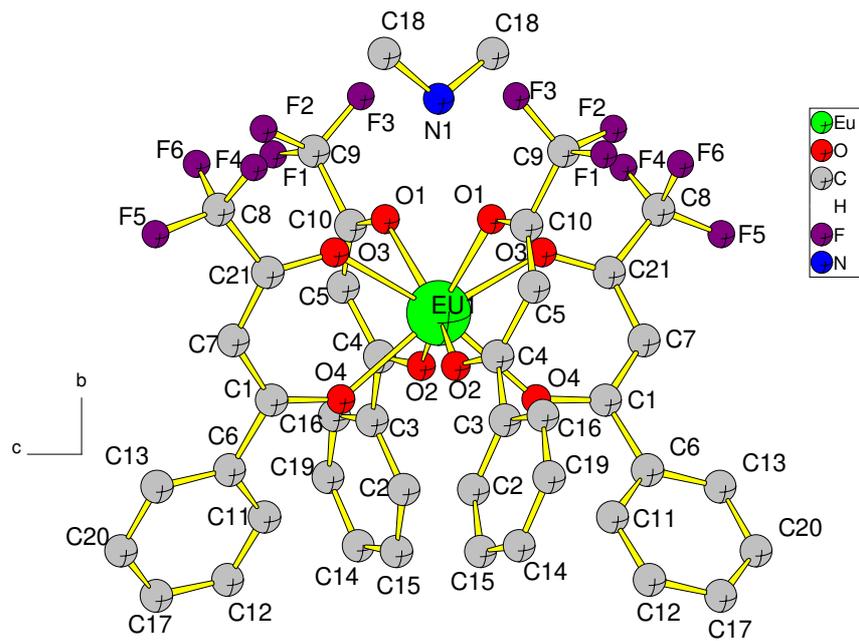
## 2.2. Beschreibung der Kristallstruktur

Dimethylammonium-[Europium(III)-tetrakis(4,4,4-Trifluoro-1-Phenyl-1,3-Butan-Dionat)] (Europium-Tetra-phenylacetonat) besteht aus einer anionischen Komplexeinheit und einem Dimethylammoniumion als Gegenkation. Die Komplexeinheit setzt sich aus einem Europium(III)-Kation als Zentralatom und vier  $\beta$ -Diketon-4,4,4-Trifluoro-1-Phenyl-acetonat-Liganden zusammen (Abb.1). Die koordinative Bindung findet zwischen dem Europium(III)-Zentralkation und den acht  $\beta$ -Diketon-Acetonat-Sauerstoffatome statt.

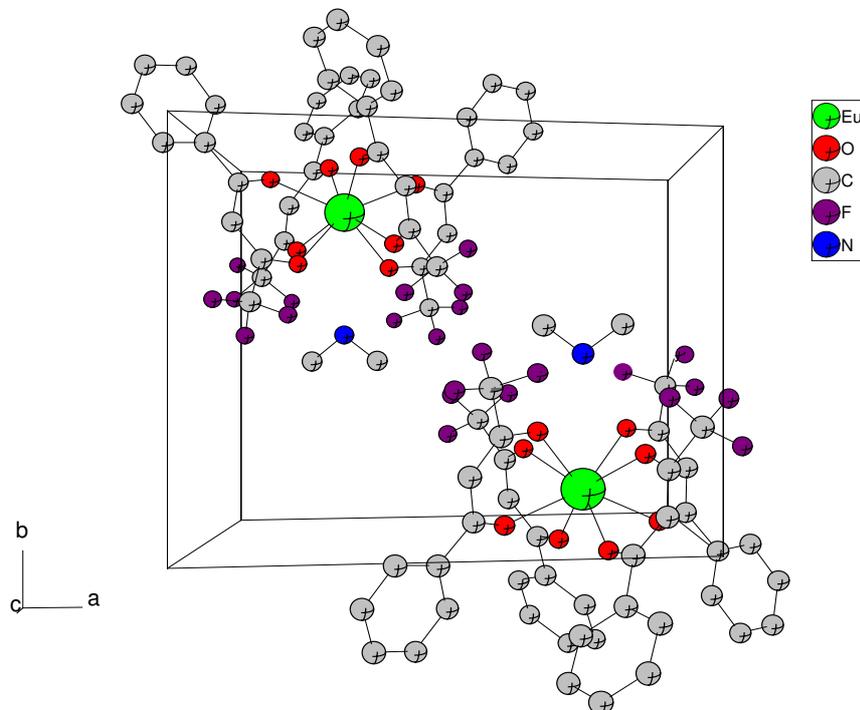
Das Dimethylammoniumkation fungiert als Gegenkation und geht dementsprechend eine ionische Bindung mit dem Komplexanion ein. Der Abstand des Stickstoffatoms zu der Komplexeinheit beträgt  $d(\text{N1-O1}) = 277 \text{ pm}$  und liegt damit im charakteristischen Bereich für Wasserstoffbrückenbindungen. Aufgrund der Anordnung der Methylreste am Stickstoffatom liegt es nahe zu behaupten, daß die Wasserstoffatome des Dimethylammoniumions N-H $\cdots$ O-Brücken zu den O1-Atomen der Komplexeinheit ausbilden. Der Abstand des Stickstoffatoms zum Zentralatom  $d(\text{N1-Eu1})$  beträgt  $375 \text{ pm}$ .

Abbildung 2 zeigt die zwei korrespondierenden Moleküleinheiten in der Elementarzelle in Blickrichtung der c-Achse. Die beiden dreiwertigen Europiumkationen besetzen eine spezielle Lage auf der Drehachse in der Zelle.

Bei dieser Struktur spielen die sterischen Wechselwirkungen zwischen den Trifluormethyl- und Phenylresten eine entscheidende Rolle für die Anordnung der Liganden um das  $\text{Eu}^{3+}$ . Die räumliche Konstellation der Ligandenreste wird direkt von den Abstoßungskräften zwischen den  $\pi$ -Systemen der Benzolringe beeinflusst [42]. Aufgrund des Rotationsfreiheitsgrades der  $\text{CF}_3$ -Gruppen entsteht ein zusätzlicher sterischer Anspruch, dies wird durch die höheren Temperaturfaktoren der Fluoratome bei Raumtemperatur bestätigt (s. Tab. 3). Zur Veranschaulichung betrachtet man das in Abbildung 1 dargestellte Komplexanion oberhalb und unterhalb einer Ebene, die parallel zur [010]-Netzebene verläuft und das  $\text{Eu(III)}$ -Kation schneidet. Die Anordnung der vier zweizähligen  $\beta$ -Diketonat-Liganden zeichnet sich dadurch aus, daß die Phenylgruppen sich allesamt unterhalb, die  $\text{CF}_3$ -Gruppen oberhalb dieser Ebene befinden, entgegen der Erwartung, eine alternierende Position der  $\text{CF}_3$ - und Phenylgruppen vorzufinden. Die Abbildungen 3 und 4 geben die Bereiche oberhalb und unterhalb der so definierten Ebene wie-

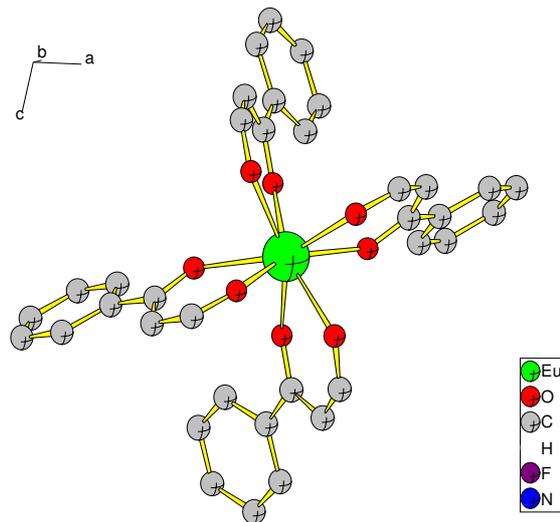


**Abb. 1:** Die Komplexverbindung  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$ , Blick entlang  $[100]$ , die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt

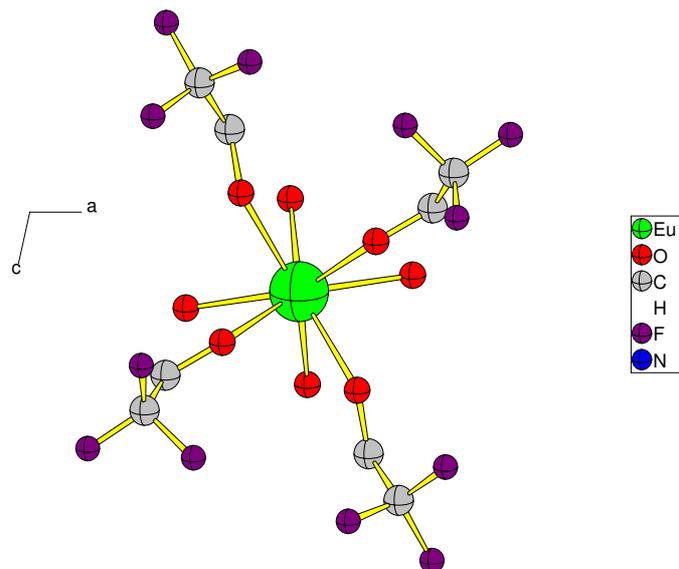


**Abb. 2:** Elementarzelle von  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$ , Blick entlang  $[001]$

der. Die zwei Phenylgruppenebenen stehen gewinkelt und zusätzlich geneigt zueinander, womit eine abstoßende Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Systemen weitgehend vermieden wird. Unterhalb der Ebene findet die Einordnung der  $\text{CF}_3$ -Gruppen so statt, daß die freie Rotation der Reste so weit wie möglich ungehindert erfolgen kann.



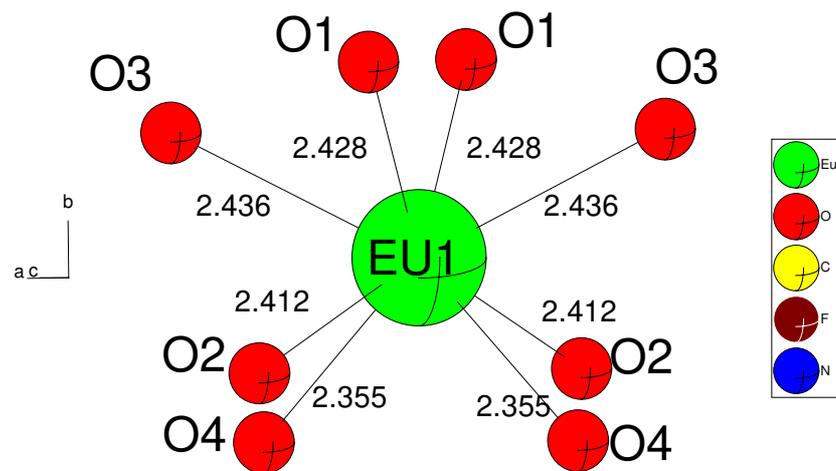
**Abb. 3:** Phenylgruppen der koordinierenden Liganden oberhalb einer Ebene parallel zur [101]-Ebene



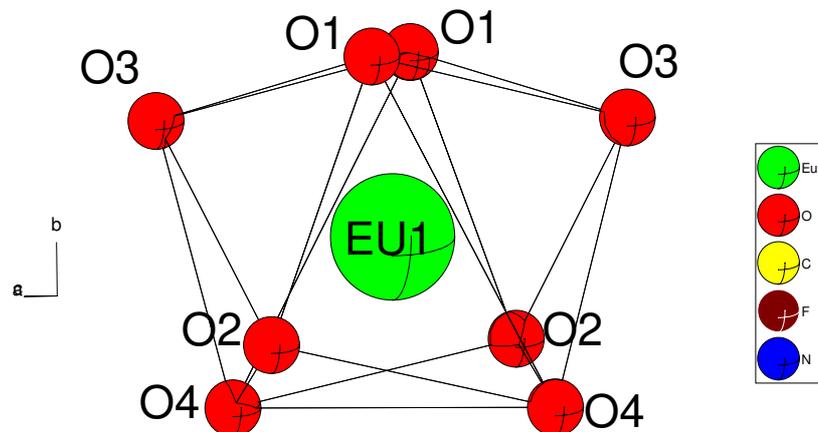
**Abb. 4:** Trifluormethylgruppen der koordinierenden Liganden unterhalb einer Ebene parallel zur [101]-Ebene

Ein entscheidender struktureller Einfluß kommt aber der Position des Dimethylammoniumkations zu. Dieses plaziert sich in den Hohlraum zwischen und oberhalb der Trifluormethylgruppen. Da der Raumbedarf dieser Gruppen erheblich geringer ist, als der der Phenylgruppen, kann dieser Hohlraum nur durch die einseitige Anordnung der  $\text{CF}_3$ -Gruppen entstehen. Dies scheint der bestimmende sterische Faktor für den räumlichen Aufbau des Moleküls zu sein.

Abbildung 5 zeigt die Koordinationssphäre des Europium(III)-Kations und die Abstände zu den acht Sauerstoffatomen, Abbildung 6 das entsprechende Koordinationspolyeder. Die Bindungslängen der acht koordinativen Bindungen zwischen Europium und den Sauerstoffatomen betragen im Durchschnitt 240 pm. Dieser mittlere Abstand liegt im Bereich der bekannten 8-fach koordinierten Selten-Erd-Propandionato-Komplexe [42-44]. Die Abstände des Europiums zu den beiden zu einem Liganden gehörenden Sauerstoffatomen weisen im Fall  $d(\text{Eu-O1})$ - $d(\text{Eu-O2})$  eine Abweichung von 1,6 pm oder 3,9%, im Fall  $d(\text{Eu-O3})$ - $d(\text{Eu-O4})$  8,1 pm oder 19% auf. Die O-Eu-O-Winkel in den Chelatringen liegen mit einem Durchschnitt von  $70,6^\circ$  im charakteristischen Bereich für diese Art Komplexe mit zweizähligen Oxo-Liganden [45]. Diese Angaben bestätigen, daß die koordinativen Eu-O Bindungen nahezu gleichwertig sind, und daß es sich bei dem Liganden um ein delokalisiertes System handelt, in dem die C-O-Bindungen nahezu identische  $\sigma$ - und  $\pi$ -Anteile besitzen. Das Koordinationspolyeder weist eine typische intermediäre Struktur zwischen einem Dodekaeder und einem quadratischen Antiprisma [45][46] auf. Ein Dodekaeder charakterisiert sich durch die Bildung von zwei orthogonalen Trapezoiden [42], die hier durch die Atome  $[\text{O1-O3-O2}'\text{-O4}']$  und  $[\text{O1}'\text{-O3}'\text{-O2-O4}]$  aufgebaut werden (s.Abb.6). Ein quadratisches Antiprisma entsteht durch zwei parallele, zueinander gestaffelte quadratische Ebenen  $[\text{O1-O3-O1}'\text{-O3}']$  und  $[\text{O2-O4-O2}'\text{-O4}']$ . Die Abweichung der Sauerstoffatome vom quadratisch-planaren Gebilde scheint geringer zu sein, als die Abweichung von der Trapezoidgeometrie. Man berechnet die jeweiligen Quotienten zwischen den O-O- und den Eu-O-Abständen. Diese Werte liefern eine Korrelation zu der räumlichen Anordnung im Polyeder. Liegen sie höher als 1, so spricht dies für ein quadratisch-antiprismatisches Gebilde [43]. Die Quotienten betragen in dieser Struktur im Durchschnitt 1,2. Diese nahezu empirische Betrachtung zum Ausmaß der Verzerrung beider in Frage kommender Polyeder führt zu der Behauptung, daß die quadratisch-antiprismatische Geometrie eher der Koordinationssphäre des Europiums zukommt.

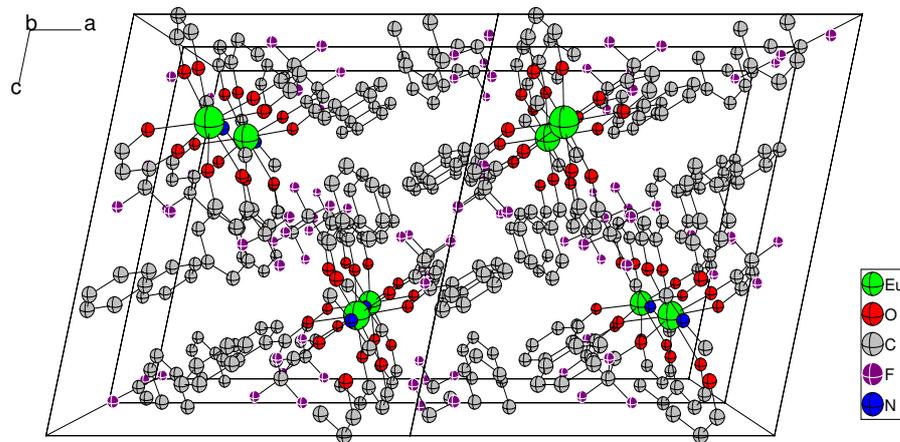


**Abb. 5:** Koordinationssphäre des  $\text{Eu}^{3+}$ -Kations in  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2 [\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$



**Abb. 6:** Koordinationspolyeder um das  $\text{Eu}^{3+}$ -Kation in  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2 [\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$

Bei der Darstellung eines Ausschnitts des Kristallgitters fallen die Hohlräume auf, die durch die Anordnung der Liganden in der Zelle zustande kommen. Das Auftreten von solchen „Kanälen“ wird in Abbildung 7 illustriert. Die Hohlräume erstrecken sich mit einem Ausmaß von 500 bis 600 pm im Durchmesser. Verbindungen mit diesen strukturellen Merkmalen neigen oft zum Einschluß von



**Abb. 7:** Vier Elementarzellen von  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$ .  
Darstellung entlang der b-Achse

Lösungsmittelmolekülen in die Hohlräumen. Durch die Anwendung des Programms PLATON kann das Volumen dieser Hohlräume als potentieller Einschlußraum ermittelt werden. Die Hohlräume besitzen ein Volumen von maximal  $109 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ . Im Vergleich hierzu beträgt der Raum, der von einem eingelagerten Wassermolekül beansprucht wird  $40 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ . Als Einlagerungsmoleküle könnten Ethanol, Wasser oder das als Base eingesetzte Dimethylamin fungieren. Die Struktur von  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$  zeigt aber keinerlei Hinweise für den Einbau von Lösungsmittelmolekülen im Gitter. IR-Messungen und Untersuchungen mit dem Massenspektrometer bestätigen dies. Mit  $(\text{C}18\text{-N}1\text{-C}18) = 114^\circ$  ist der einzige Winkel um das einzige Stickstoffatom in der Zelle charakteristisch für ein Kation [42], womit die Anwesenheit von solvatisierten  $\text{NH}(\text{CH}_2)$ -Molekülen in der Struktur auszuschließen ist.

### 3. Die Verbindung $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$

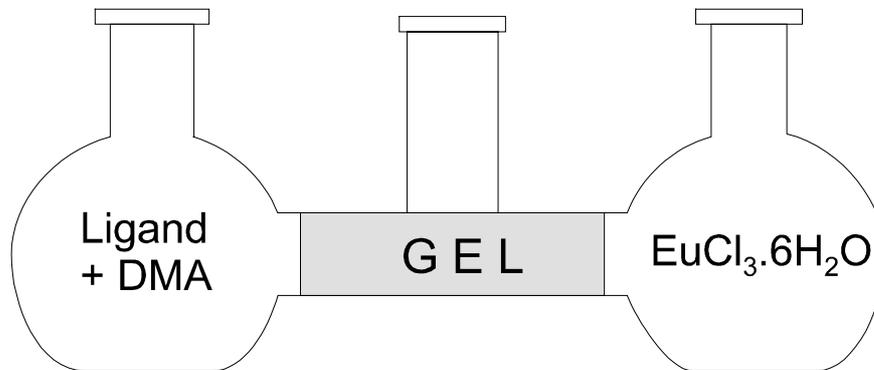
#### 3.1. Synthese und Kristallstrukturbestimmung

Die Synthese von Dimethylammonium-[Europium-tetrakis-(4,4,4-Trifluoro-1-Naphtyl)-Butan-1,3-Dionat] wurde zunächst im Reaktionskolben durchgeführt. Das weitere Umkristallisieren und Züchten von Einkristallen wurde dann mit dem Produkt unternommen. Unabhängig davon fanden Kristallisationsversuche mit den Edukten im kleinen Maßstab statt. Zunächst wurde eine Lösung aus Natrium-(4,4,4-Trifluoro-1-Naphtyl)-Butan-1,3-Dionat und Dimethylamin im molaren Verhältnis 4:1 in einem Ethanol/Wasser-Gemisch im Verhältnis 50:50 zubereitet. Die Lösung wurde 24h bei einer Temperatur von maximal 60°C im Reaktionskolben gerührt. Parallel dazu wurde ein Äquivalent  $\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  ebenso im Ethanol/Wasser-Gemisch gelöst. Diese Lösung wurde dann nach und nach in den Reaktionskolben mit dem Liganden bei 60°C hinzugegossen. An dem Punkt, wo man die (zunächst nur geringfügige) Bildung eines Niederschlags beobachtete, wurde die Zugabe des Europiumchlorids auf eine Tropffrequenz von einem Tropfen pro Minute reduziert. Nach der vollständigen Zusammenführung der Edukte wurde die gesamte Lösung langsam abgekühlt, das Produkt fiel als hellgelber, feinkristalliner Niederschlag aus. Der gebildete Komplex wurde getrocknet und gereinigt.

Dimethylammonium-[Europium-tetrakis-(4,4,4-Trifluoro-1-Naphtyl)-Butan-1,3-Dionat] weist eine sehr gute Löslichkeit in Aceton, Essigsäureethylester und Ethanol auf. Weniger löslich ist es in Dibutylphtalsäure und Toluol, es ist unlöslich in niedrigsiedenden Alkanen, Wasser und Natriumhydroxid, bei Zugabe von Salzsäure zersetzt es sich.

Die Züchtung von Einkristallen durch Umkristallisieren des dargestellten Produkts erfolgte bei den meisten Versuchen durch Lösen in Aceton und Ethanol. Zwar gelang es, Einkristalle geeigneter Dimensionen zu erhalten, sie sind jedoch in der Regel von schlechter Qualität. Dies ist bereits auf den Filmen der ersten Schwenkaufnahmen zu erkennen gewesen, die Reflexe erschienen doppelt und sehr nah beieinander. Ein weiterer Versuch, Kristalle hinreichender Qualität für röntgenographische Strukturuntersuchungen zu züchten, erfolgte durch die

Diffusionsmethode in einem Gel (s. 1.1). Die apparative Einrichtung wird in Abbildung 8 skizziert.



**Abb. 8:** Diffusionsapparatur mit Gel

Sie besteht aus zwei Kammern aus Glas, die an einer Diffusionsbrücke angebracht werden. Das Diffusionsgel wurde aus Wasserglas,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , und Essigsäure präpariert. Unmittelbar nach dem Zusammenführen beider Komponenten wurde die Gesamtlösung zur Homogenisierung für kurze Zeit intensiv gerührt und sofort in die Diffusionsbrücke hineingegossen. Man achtete darauf, daß der pH-Wert des Gels zwischen 5,5 und 7 beträgt, da sich der Komplex im sauren Milieu zersetzt. Nach ca. zwei Stunden verhärtete die Flüssigkeit zum durchsichtigen Gel. Daraufhin wurden die beiden Glaskammern über einen Schliff mit der Brücke verbunden. In der einen Kammer wurden das Dimethylamin und der Ligand im molaren Verhältnis 1:4 in Ethanol und Wasser gelöst. In der anderen Kammer befand sich eine ethanolische  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung. Bereits nach zwei Tagen wurde die Bildung von Keimen im Gel deutlich sichtbar. Da die  $\text{Eu}^{3+}$ -Kationen schneller durch das Gel diffundieren, fand die Produktbildung überwiegend auf der Seite der Ligandenkammer, teilweise in der Kammer selbst, statt. Nach 60 Tagen wurde der Diffusionsversuch abgebrochen. Der Komplex fiel in Form von hellgelben, lattenförmigen Kristalliten aus. Weitere Diffusionsversuche wurden mit veränderten apparativen Einrichtungen durchgeführt, die geschilderte Technik erwies sich als die günstigste für die Kristallisation.

Aus insgesamt acht Ansätzen wurden Einkristalle, die optisch geeignet für die Röntgenstrukturanalyse erschienen, unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt. Hierbei ist bei den Kristalliten häufig eine Inhomogenität der Interferenzfarben zu beobachten. Dies ist ein weiterer Hinweis für eine Verzwilligung bei der Kristallbildung. Das zuvor erwähnte Auftreten von Doppelreflexen auf den Schwenkfilmen tritt, in unterschiedlichem Ausmaß, bei allen ausgewählten Kristallen aus den verschiedenen Ansätzen auf, die Verzwilligung stellt sich als „systembedingt“ heraus. Nach der intensiven Betrachtung der Morphologie der erhaltenen kristallinen Ansätze unter dem Polarisationsmikroskop, liegt es nahe zu behaupten, daß es sich bei dieser Art der Verzwilligung um nicht-meroedrische Berührungszwillinge handelt. Kleinere Kristallexemplare wachsen aus der äußeren Ebene des deutlich größeren Einkristalls heraus. Es ist leider nicht festzustellen, welches Volumenverhältnis die beiden Zwillingsexemplare zueinander aufweisen, somit kann man die dazugehörige Zwillingsmatrix nicht ermitteln. Da der Anteil des zweiten Zwillingsexemplars sehr klein ist, kann man aus dem überlagerten Beugungsbild problemlos die richtige Lauesymmetrie entnehmen und man kommt zur richtigen Raumgruppe. Für die Röntgenstrukturanalyse am IPDS werden die Einkristalle eingesetzt, deren Verzwilligung minimal erscheint. Nach der Sammlung eines Intensitätsdatensatzes mit dem Einkristalldiffraktometer und der Integration der Reflexe des Hauptindividuums wurde für den Komplex  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{-}[\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$  anhand der Auslöschungsbedingungen ein monoklines Kristallsystem mit der Raumgruppe Cc (Nr. 9) ermittelt. Bei der Integration der Reflexe wurde der Anteil des nicht-meroedrischen Zwillings, der von der definierten Orientierungsmatrix abweicht, nicht berücksichtigt. Einige der Reflexe fallen aber mit denjenigen des Hauptindividuums zusammen. Sie verfälschen damit die Intensitätsdaten und wirken sich negativ auf die Verfeinerung aus.

Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Mit Hilfe der direkten Methoden erhielt man die Schweratomlage für Europium, die weiteren Leichtatome wurden durch Differenz-Fourier-Synthesen berechnet. Im Rahmen der Kristallstrukturbestimmung mit dem Programm Shelxl-96 [47] wurden die TWIN- und BASF-Befehle verwendet, um ein mögliches Ausmaß an Inversionsverzwilligung im Hauptindividuum selbst festzustellen. Das Programm erkennt damit den Anteil der Reflexe, der zum untergeordnet vorliegenden Inversionszwilling gehört.

Aufgrund der bereits erwähnten verminderten Kristallqualität liegen die R-Werte etwas hoch, ebenso die Temperaturfaktoren einiger Leichtatome. Insbesondere

wirkt sich dies bei der Bindungsgeometrie der Trifluormethylgruppen aus. Dadurch, daß die vier  $\text{CF}_3$ -Gruppen im Molekül einen Rotationsfreiheitsgrad besitzen, wird die Angabe der Lageparameter zusätzlich erschwert, insbesondere bei einer Raumtemperaturmessung. Aus diesem Grund wurden das Europiumatom und die Sauerstoffatome anisotrop, die Kohlenstoff- und Fluoratome nur isotrop verfeinert. Die Verwendung des Programmes X-RED auf den Datensatz liefert kaum eine Verbesserung des internen R-Werts und ergibt keine nennenswerte Optimierung der Verfeinerung. Die Elementarzelle besteht bis auf vier Europiumatome ausschließlich aus Leichtatomen, eine numerische Absorptionskorrektur hat lediglich eine Verringerung des  $R_2$ -Wertes von 0,5% zur Folge. Die Tabellen 8 und 9 geben Auskunft über die kristallographischen Daten und äquivalenten Temperaturfaktoren vom Dimethylammonium-[Europium-tetrakis-(4,4,4-Trifluoro-1-Naphtyl)-Butan-1,3-Dionat], die Tabellen 10 bis 12 enthalten ausgewählte Bindungsabstände und -Winkel und die anisotropen Temperaturfaktoren des Komplexes.

**Tabelle 8.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für  
 $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$

Summenformel	Eu C <sub>58</sub> H <sub>44</sub> F <sub>12</sub> N O <sub>8</sub>
Molare Masse	1218.55 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	71,073 pm
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C c (Nr. 9)
Gitterkonstanten	a = 1777,6(2) pm b = 2805,4(3) pm    β = 114,685(9)° c = 1189,17(11) pm
Zellvolumen	5388,4(10)·10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	4, 1,502 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.166 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2360
Theta-Bereich	2.38 bis 21.00°
hkl-Bereich	-20 ≤ h ≤ 23, -37 ≤ k ≤ 37 -15 ≤ l ≤ 13
Gesamtreflexe	10165
davon symmetrieunabhängig	4811
R[int]	0,0758
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares (F <sup>2</sup> )
Daten/Beschränkungen/Parameter	4810 / 20 / 367
Goodness-of-fit (F <sup>2</sup> )	0,849
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0617, wR2 = 0,1071
R-Werte (gesamt)	R1 = 0,1115, wR2 = 0,1210
Absoluter Strukturparameter	0,09(3)
max./min. Restelektronendichten	0,585 und -0,484 e·10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup>

**Tabelle 9.** Atom-Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalent isotroper Temperaturfaktor ( $\text{pm}^2 \cdot 10^6$ ) für  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$   
 $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Eu(1)	6907(1)	7625(1)	5293(1)	64(1)
O(1)	5838(13)	7763(6)	3225(17)	89(7)
O(2)	6410(10)	8414(5)	5203(11)	82(5)
O(3)	7800(10)	8116(4)	4713(12)	84(5)
O(5)	7344(11)	7172(6)	3912(13)	82(5)
O(4)	6087(12)	7501(7)	6467(16)	116(7)
O(6)	7769(13)	8009(6)	7259(18)	85(7)
O(7)	7845(9)	7047(4)	6722(13)	69(4)
O(8)	6253(13)	6862(6)	4818(17)	116(6)
Atom	x	v	z	U(iso)
C(1)	6122(14)	10087(7)	4352(18)	69(6)
C(2)	8239(18)	6993(10)	7871(27)	75(9)
C(3)	8923(16)	9605(8)	8833(23)	99(8)
C(4)	8289(13)	9849(7)	4833(17)	69(6)
C(5)	4014(18)	8539(9)	4671(23)	89(7)
C(6)	8479(17)	10319(8)	4670(22)	107(8)
C(7)	5634(14)	8628(7)	3007(19)	69(6)
C(8)	6232(13)	9235(6)	4810(17)	58(5)
C(9)	6037(18)	7100(10)	6926(25)	78(8)
C(10)	5801(41)	7212(25)	7940(53)	74(7)
C(12)	8630(14)	5695(7)	8047(19)	74(6)
C(13)	5986(13)	9619(6)	3998(17)	65(5)
C(14)	9088(14)	10865(8)	7913(19)	87(7)
C(15)	8356(13)	8639(6)	3767(17)	62(5)
C(16)	8505(16)	6488(8)	8405(24)	85(7)
C(17)	6545(14)	10177(7)	5755(19)	70(6)
C(18)	8452(13)	9470(6)	4270(17)	61(5)
C(19)	9062(15)	5582(7)	9366(20)	78(6)
C(20)	8235(12)	8997(6)	4407(15)	54(5)
C(21)	5931(13)	0489(7)	3591(18)	74(6)
C(22)	8489(16)	5287(8)	7286(22)	10(8)
C(23)	8101(14)	8143(7)	3886(20)	70(6)
C(24)	8706(17)	4826(8)	7735(24)	105(8)
C(25)	6769(14)	9780(7)	6553(19)	73(6)

C(26)	6650(13)	9304(6)	6127(18)	62(5)
C(27)	6104(14)	8737(7)	4385(19)	67(6)
C(28)	6438(15)	11057(8)	5295(23)	97(8)
C(29)	6054(16)	10960(8)	4059(23)	103(8)
C(30)	6702(14)	10668(7)	6134(19)	77(6)
C(31)	9062(16)	4727(8)	9015(24)	97(8)
C(32)	8030(14)	7815(7)	8300(21)	67(6)
C(33)	9107(17)	9974(8)	8306(24)	103(8)
C(34)	9260(14)	5107(7)	9758(18)	82(7)
C(35)	8823(16)	11330(8)	8007(21)	99(7)
C(36)	4211(16)	9000(9)	5068(22)	103(8)
C(37)	7801(13)	7323(11)	3302(19)	70(6)
C(38)	6244(27)	6021(13)	5128(41)	170(15)
C(39)	6226(18)	6546(10)	5575(27)	103(9)
C(40)	6699(30)	6015(14)	4440(38)	183(15)
C(41)	8406(14)	6157(7)	7528(19)	73(6)
C(42)	6738(25)	5187(12)	4360(32)	147(12)
C(43)	6281(19)	5195(10)	5083(28)	114(9)
C(44)	11702(24)	10669(11)	19493(31)	143(11)
C(45)	11317(24)	10636(12)	20222(34)	146(12)
C(46)	8056(15)	7759(8)	3121(20)	90(8)
C(47)	11943(20)	10284(11)	18884(30)	141(11)
C(48)	11071(25)	10198(14)	20608(35)	176(13)
C(49)	5926(31)	5654(15)	5805(41)	125(18)
C(50)	6077(17)	6615(9)	6640(24)	101(8)
C(51)	8884(15)	10472(8)	8433(22)	85(7)
C(52)	5547(18)	8147(9)	2618(25)	79(8)
C(53)	8284(12)	7382(9)	8690(16)	76(5)
C(54)	6995(36)	5586(21)	4038(54)	262(24)
C(55)	8149(26)	8162(12)	9222(30)	182(17)
C(56)	7904(34)	6977(18)	2455(50)	143(26)
F(1)	7751(16)	6496(9)	2774(25)	196(10)
F(3)	7453(17)	6867(8)	1562(24)	199(9)
F(2)	8632(17)	6831(7)	2700(22)	202(9)
F(4)	8783(15)	8357(8)	9848(22)	168(9)
F(5)	7741(12)	8567(6)	8947(16)	159(6)
F(6)	8024(13)	8051(6)	10144(18)	172(7)
C(57)	4995(25)	8081(17)	1364(30)	134(22)
F(7)	4378(10)	7784(5)	1091(13)	129(5)
F(8)	5372(12)	7897(6)	699(17)	146(6)
F(9)	4693(12)	8469(6)	725(17)	134(7)
C(58)	4510(22)	6698(10)	2371(27)	115(11)
N(1)	5359(16)	6843(9)	2384(23)	90(9)
C(59)	5323(26)	6680(12)	1154(36)	126(13)

F(10)	6187(10)	7514(6)	8810(14)	157(6)
F(11)	5699(17)	6950(7)	8706(22)	187(8)
F(12)	5061(12)	7412(7)	7648(14)	175(6)

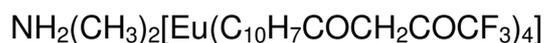
---

**Tabelle 10.** Ausgewählte Bindungslängen [pm] für  
 $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$

---

Eu(1)-O(2)	236,9(14)	C(18)-C(20)	141(2)
Eu(1)-O(8)	239(2)	C(18)-C(51)#3	150(3)
Eu(1)-O(3)	241,0(15)	C(19)-C(36)#1	140(3)
Eu(1)-O(4)	243(2)	C(19)-C(34)	141(2)
Eu(1)-O(1)	243(2)	C(21)-C(29)	141(3)
Eu(1)-O(7)	243,5(13)	C(22)-C(24)	139(3)
Eu(1)-O(5)	244(2)	C(23)-C(46)	139(3)
Eu(1)-O(6)	245(2)	C(24)-C(31)	141(3)
O(1)-C(52)	128(3)	C(25)-C(26)	141(2)
O(2)-C(27)	127 (2)	C(28)-C(29)	136(3)
O(3)-C(23)	130 (2)	C(28)-C(30)	142(3)
O(5)-C(37)	136 (3)	C(31)-C(34)	134(3)
O(4)-C(9)	127 (3)	C(32)-C(53)	131(2)
O(6)-C(32)	125 (3)	C(32)-C(55)	141(8)
O(7)-C(2)	126 (3)	C(33)-C(51)	148(3)
O(8)-C(39)	128 (3)	C(37)-C(46)	135(3)
C(1)-C(13)	137 (2)	C(37)-C(56)	147(4)
C(1)-C(21)	140 (2)	C(38)-C(40)	137(4)
C(1)-C(17)	154 (3)	C(38)-C(49)	155(5)
C(2)-C(53)	144 (3)	C(38)-C(39)	157(3)
C(2)-C(16)	154 (3)	C(39)-C(50)	141(3)
C(3)-C(33)	132 (3)	C(40)-C(54)	147(5)
C(3)-C(6)#2	152 (3)	C(42)-C(54)	132(5)
C(4)-C(18)	135 (2)	C(42)-C(43)	141(4)
C(4)-C(6)	140 (3)	C(44)-C(45)	131(3)
C(5)-C(36)	137 (3)	C(44)-C(47)	146(4)
C(5)-C(16)#4	140 (3)	C(45)-C(48)	144(4)

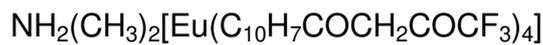
C(6)-C(3)#3	152 (3)	C(52)-C(57)	142(9)
C(7)-C(52)	142 (3)	C(55)-F(4)	119(3)
C(7)-C(27)	153 (3)	C(55)-F(6)	125(3)
C(8)-C(13)	139 (2)	C(55)-F(5)	131(3)
C(8)-C(26)	144 (2)	C(56)-F(3)	107(5)
C(8)-C(27)	147 (2)	C(56)-F(2)	127(5)
C(9)-C(50)	141 (3)	C(56)-F(1)	146(5)
C(9)-C(10)	147 (5)	C(57)-F(7)	131(4)
C(10)-F(11)	124 (6)	C(57)-F(9)	131(4)
C(10)-F(10)	129 (6)	C(57)-F(8)	134(4)
C(12)-C(22)	141 (3)	C(58)-N(1)	156(4)
C(12)-C(41)	142 (2)	C(58)-C(59)	244(5)
C(12)-C(19)	147 (3)	N(1)-C(59)	151(4)
C(14)-C(51)	139 (3)	C(16)-C(41)	135 (3)
C(14)-C(35)	141 (3)	C(16)-C(5)#1	140 (3)
C(15)-C(20)	133 (2)	C(17)-C(25)	141 (2)
C(15)-C(35)#3	146 (3)	C(17)-C(30)	144 (2)
C(15)-C(23)	149 (2)	C(18)-C(20)	141(2)

**Tabelle11.** Ausgewählte Bindungswinkel (°) für

O(2)-Eu(1)-O(8)	133.7(6)	C(32)-O(6)-C(53)	24.0(12)
O(2)-Eu(1)-O(3)	74.4(5)	C(55)-O(6)-C(53)	61.3(12)
O(2)-Eu(1)-O(4)	81.8(6)	C(32)-O(6)-Eu(1)	125.5(15)
O(8)-Eu(1)-O(4)	70.0(6)	C(32)-O(6)-O(7)	76.9(13)
O(2)-Eu(1)-O(1)	71.7(5)	C(53)-O(6)-O(7)	53.2(7)
O(8)-Eu(1)-O(1)	78.8(6)	C(32)-O(6)-C(2)	52.5(13)
O(3)-Eu(1)-O(1)	87.2(6)	C(53)-O(6)-C(2)	28.5(7)
O(4)-Eu(1)-O(1)	101.6(7)	Eu(1)-O(6)-C(2)	79.1(8)
O(8)-Eu(1)-O(7)	72.1(7)	C(2)-O(7)-C(53)	32.7(14)
O(3)-Eu(1)-O(7)	103.8(5)	C(2)-O(7)-C(16)	33.6(14)
O(4)-Eu(1)-O(7)	84.5(6)	C(2)-O(7)-C(32)	60.4(15)
C(52)-O(1)-O(2)	81.0(16)	C(53)-O(7)-C(32)	27.9(6)
Eu(1)-O(1)-O(2)	53.1(5)	C(2)-O(7)-O(6)	85.8(15)
C(7)-O(1)-O(2)	55.3(7)	C(53)-O(7)-O(6)	53.7(7)
C(52)-O(1)-C(27)	56.1(16)	C(39)-O(8)-C(38)	37.1(16)
Eu(1)-O(1)-C(27)	76.9(7)	C(39)-O(8)-C(50)	27.5(15)

O(2)-O(1)-C(27)	25.0(5)	C(38)-O(8)-C(50)	64.4(13)
C(52)-O(1)-O(3)	97.8(18)	C(39)-O(8)-O(4)	84.4(17)
C(8)-O(2)-C(7)	65.1(7)	C(38)-O(8)-O(4)	121.5(14)
Eu(1)-O(2)-C(7)	108.0(7)	C(50)-O(8)-O(4)	57.1(8)
C(27)-O(2)-O(1)	86.2(12)	C(32)-O(7)-O(6)	25.9(5)
C(27)-O(2)-C(52)	60.5(12)	C(39)-O(8)-C(9)	58.0(16)
C(23)-O(3)-C(15)	37.0(10)	C(38)-O(8)-C(9)	95.0(14)
C(23)-O(3)-C(46)	30.4(11)	C(50)-O(8)-C(9)	30.6(7)
C(15)-O(3)-C(46)	67.2(8)	O(4)-O(8)-C(9)	26.5(6)
C(15)-O(3)-C(37)	96.1(8)	C(13)-C(1)-C(17)	115.9(17)
C(23)-O(3)-O(5)	87.1(11)	C(21)-C(1)-C(17)	116.5(17)
C(46)-O(3)-O(5)	56.8(7)	C(17)-C(1)-C(8)	87.9(12)

**Tabelle 12.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \cdot 10^6$ ) für



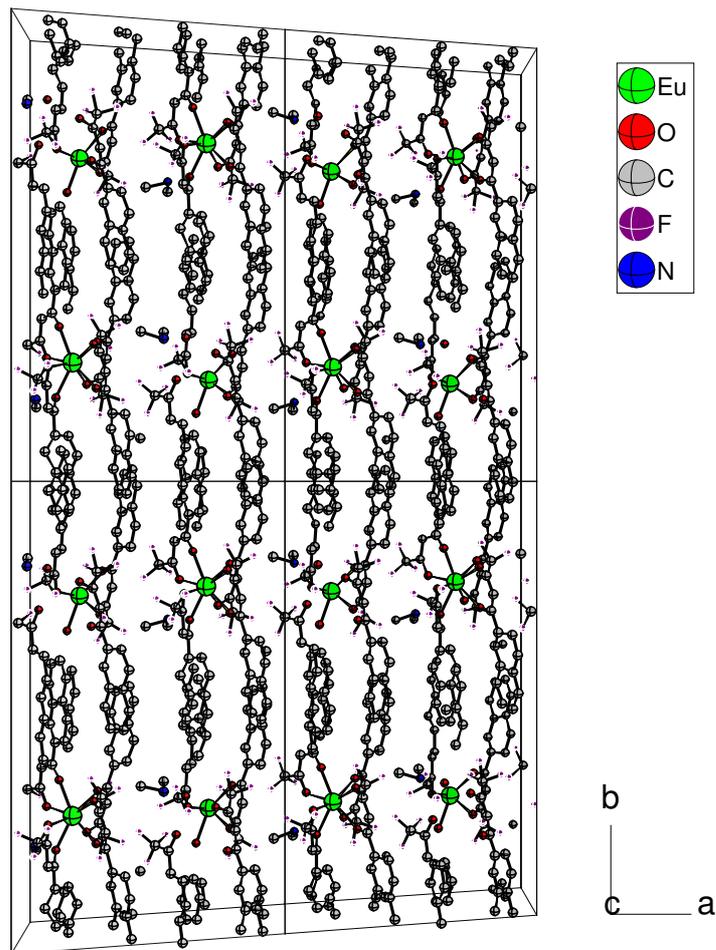
Der anisotrope Temperaturfaktor-Exponent hat die Form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Eu(1)	77(1)	69(1)	43(1)	1(1)	22(1)	1(2)
O(1)	92(16)	104(17)	47(10)	19(10)	6(10)	33(12)
O(2)	118(16)	88(10)	31(7)	7(7)	22(11)	17(8)
O(3)	141(16)	49(8)	67(9)	-4(7)	49(11)	-4(8)
O(5)	81(15)	86(12)	50(9)	-9(8)	-2(10)	12(9)
O(4)	150(18)	113(19)	115(13)	17(11)	86(13)	-9(11)
O(6)	110(18)	76(12)	60(12)	12(10)	28(12)	-30(11)
O(7)	67(12)	75(10)	47(9)	9(7)	7(9)	11(8)
O(8)	163(20)	89(13)	85(13)	-12(10)	40(13)	-10(12)

### 3.2. Beschreibung der Kristallstruktur

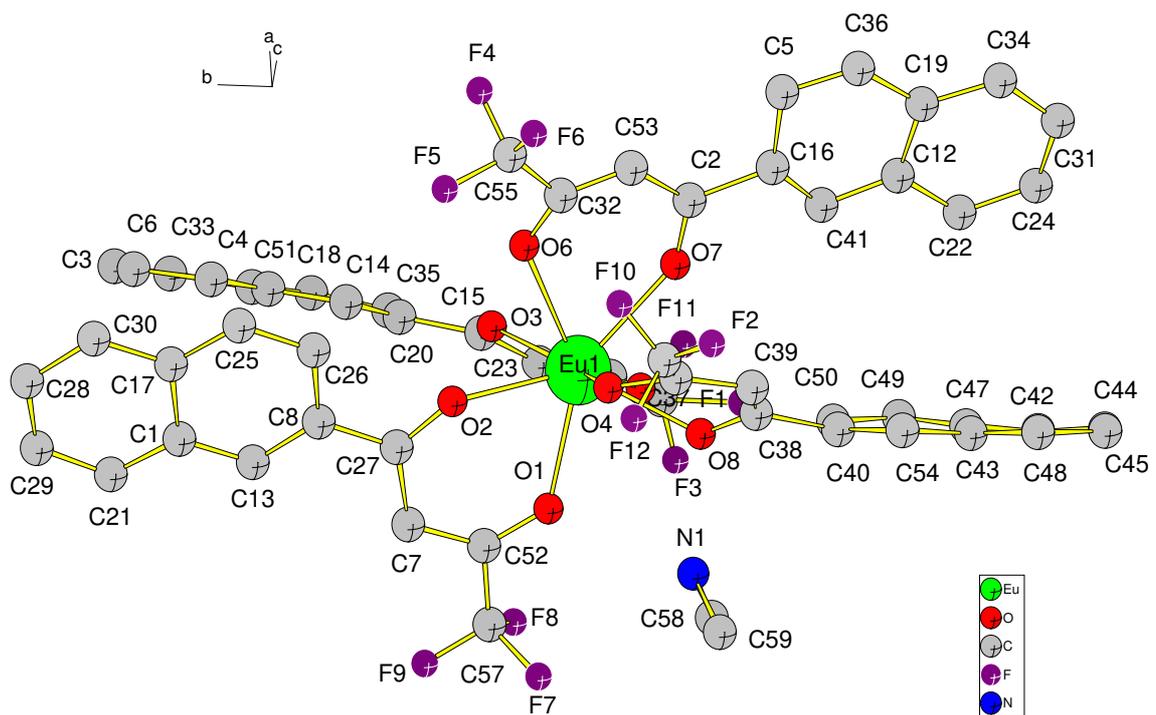
Dimethylammonium-[Europium-tetrakis-(4,4,4-Trifluoro-1-Naphtyl)-Butan-1,3Dionat] (Europium-tetra-Naphtylacetonat) stellt ein weiteres Beispiel für einen Komplex mit einer achtfachen Koordination des Europiums durch vier  $\beta$ -Diketonatliganden dar. Die Verbindung ist ionisch aufgebaut, sie besteht, wie im bereits vorgestellten Fall des Europium-tetra-Phenylacetonats, aus einer anionischen Komplexeinheit des Europium(III)-Kations mit den vier Oxoliganden und dem Dimethylammoniumion als Gegenkation. Die Naphtylgruppen der Liganden ordnen sich um das Europiumatom entlang der b-Achse in Form eines langgezogenen Propellers. Die Abbildung 9 illustriert die Elementarzelle mit den vier Formeleinheiten des Europium-tetra-Naphtylacetonats entlang der c-Achse. Die Trifluormethylgruppen sind leicht oberhalb und unterhalb einer Ebene parallel



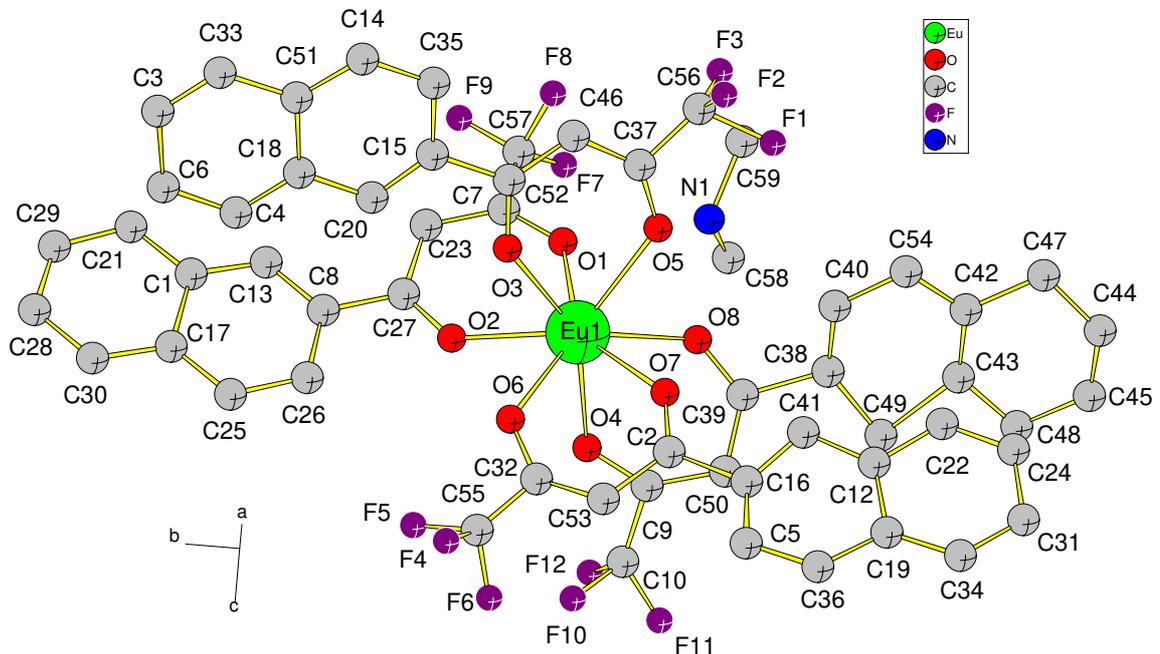
**Abb 9:** Elementarzelle von  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$ , Blick entlang  $[001]$

[101] positioniert, die das  $\text{Eu}^{3+}$ -Kation schneidet. Dadurch wird ihrem sterischen Anspruch in Folge des Rotationsfreiheitsgrades am ehesten Rechnung getragen.

Die Abbildungen 10 und 11 zeigen die Formeleinheit aus zwei verschiedenen Perspektiven. Vor allem bei der Betrachtung des ersten Bildes neigt man zu der Annahme, die Lage des Zentralatoms könnte ein Inversionszentrum darstellen. In diesem Fall erzeugt das Inversionszentrum zwei der vier Naphtylgruppen. Diese sollten sich dann in einer Ebene befinden. Die Orientierung der jeweiligen Gruppen in der Zelle weicht aber von einer gemeinsamen Ebene ab. Fixiert man zwei der Naphtylgruppen parallel zur [011]-Ebene, so stellt man fest, daß die Abweichung der anderen Gruppen von der durch Inversion theoretisch erzeugten Ebene  $7^\circ$  beträgt. Mit Hilfe des SHELXL-Programms wird nun das Europiumatom durch die Anpassung der Lageparameter im Ursprung der Elementarzelle positioniert. Bei einem Inversionszentrum an dieser Stelle müßte die Hälfte der all-



**Abb. 10:** Formeleinheit des Komplexes  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$   
Perspektive 1

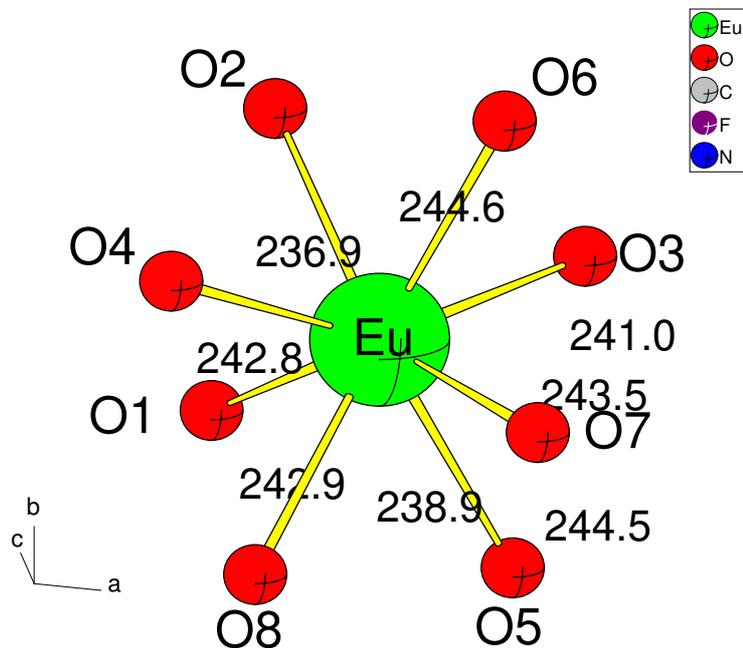


**Abb. 11:** Formeleinheit des Komplexes  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$ , Perspektive 2

gemeinen Lagen durch die Symmetrie erzeugt werden, die Lageparameter der erzeugten Lagen sollten einen annähernd gleichen Betrag und die umgekehrten Vorzeichen wie die ursprünglichen Lagen aufweisen. Die systematisch deutliche Abweichung von diesem Kriterium in den Atomkoordinaten der Strukturlösung bestätigt, daß die Europiumlage kein Inversionszentrum darstellt.

Das Dimethylammoniumkation fügt sich zwischen den alternierenden  $\text{CF}_3$ - und Naphtylgruppen ein. Der Abstand  $d(\text{N1-Eu1})$  des Stickstoff- zum Europium-Atom beträgt 405 pm. Die kürzesten Abstände des Stickstoffatoms zu Atomen der Komplexeinheit findet man bei  $d(\text{N1-O8}) = 266$  pm und  $d(\text{N1-O1}) = 277$  pm. Diese Abstände liegen im Bereich von N-H-O-Brückenbindungen. Die Winkel der Methylgruppen des Kations mit den Wasserstoffbrückenbindungen sind mit  $(\text{C58-N1-O1}) = 113^\circ$  und  $(\text{C59-N1-O8}) = 120^\circ$  etwas größer als der ideale Tetraederwinkel. Der Winkel zwischen den Methylgruppen selbst beträgt  $105^\circ$ . Das Dimethylammoniumion wird durch ionische Wechselwirkungen entlang der N-H-Bindungen an die Sauerstoffatome der  $\beta$ -Diketonatliganden gebunden, dadurch

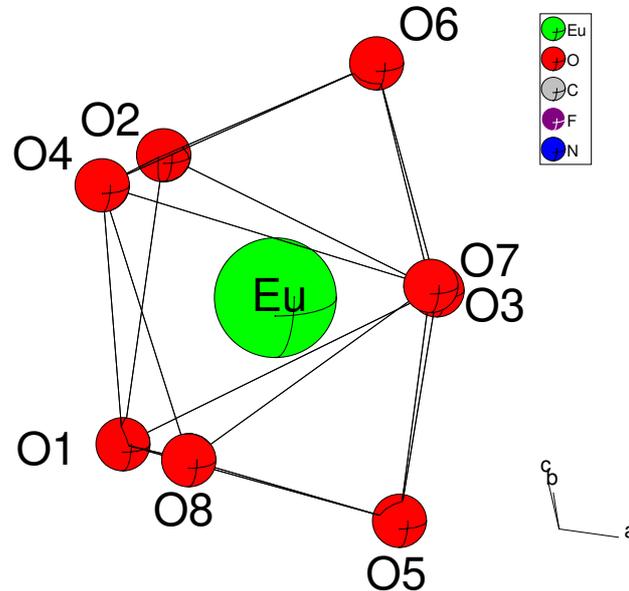
kommt es zu einer Verzerrung in der Gestalt des Kations, der (H-N1-H)-Winkel weitet sich aus und der (C58-N1-C59)-Winkel wird etwas gestaucht.



**Abb. 12:** Koordinationssphäre des Europiums in  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$

In Abbildung 12 ist die Koordinationssphäre des Europiums mit den acht Ligandensauerstoffatomen und ihren Bindungsabständen dargestellt. Die Europium-Sauerstoffabstände liegen zwischen 239 und 245 pm, im Durchschnitt bei 241 pm. Dieser Abstand ist für diese Art Komplexe charakteristisch und typisch für koordinative Eu-O-Bindungen [45]. Im Gegensatz zu dem Europium-tetra-Phenylacetonat (s. 3.2.2) ist die Gestalt der koordinierenden Sauerstoffatome um das  $\text{Eu}^{3+}$  in diesem Fall klar zu erkennen. Abbildung 13 demonstriert das durch die acht koordinierenden Sauerstoffatome gebildete Polyeder. Es handelt sich um ein leicht verzerrtes, zweifach bekapptes trigonales Prisma. Die Verzerrung ist dadurch zu erkennen, daß die Sauerstoffatome O2 und O4 bzw. O1 und O8 in der vorliegenden Perspektive im Idealfall direkt übereinander liegen sollten, wie im Fall von O3 und O7. Die Abweichung der Sauerstofflagen von der idealen Position im trigonalen Prisma beträgt in beiden Fällen  $8^\circ$ , womit die Verzerrung als geringfügig eingeschätzt werden kann. O5 und O6 stellen die Kappen des Polyeders dar. Der Abstand zu den Sauerstoffatomen des Prismas liegt zwischen 272 und 314 pm und beträgt im Durchschnitt 292 pm. Die Winkel zwischen den

Sauerstoffatomen des Prismas und der jeweiligen Kappe wird im Bereich zwischen 58 und 67° ermittelt.



**Abb. 13:** Koordinationspolyeder des Europiums in  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$

Ein Blick auf Abbildung 9 (Elementarzelle) offenbart, daß das potentielle Volumen für einen Einschluß von Lösungsmittelmolekülen äußerst gering ist. Ähnlich wie beim bereits vorgestellten homologen Phenylkomplex (s. 1.2) beträgt das potentielle noch besetzbare Volumen in der Elementarzelle  $108,5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ . Auch die berechneten Dichten sind mit  $1,5 \text{ g/cm}^3$  vergleichbar. Schon der Raumbedarf kleinster Lösungsmittelmoleküle wie Ethanol oder Aceton würde das noch vorhandene Volumen übertreffen. Auch das Vorhandensein von Kristallwasser wird hier, nicht zuletzt durch diese Berechnung, ausgeschlossen. Die Bildung eines Monohydrats würde, bei einem Wassermolekülvolumen von  $40 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  und  $Z = 4$ , ein potentielles Volumen von mindestens  $160 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  verlangen. Die Vollständigkeit und Korrektheit der Strukturlösung wird, trotz mäßiger Verfeinerungswerte, schließlich durch die Differenz-Fourier-Karte bestätigt. Sie zeigt keinerlei Hinweise auf weitere vernünftige Lageparameter und läßt eine nur noch sehr schwache Restelektronendichte erkennen.

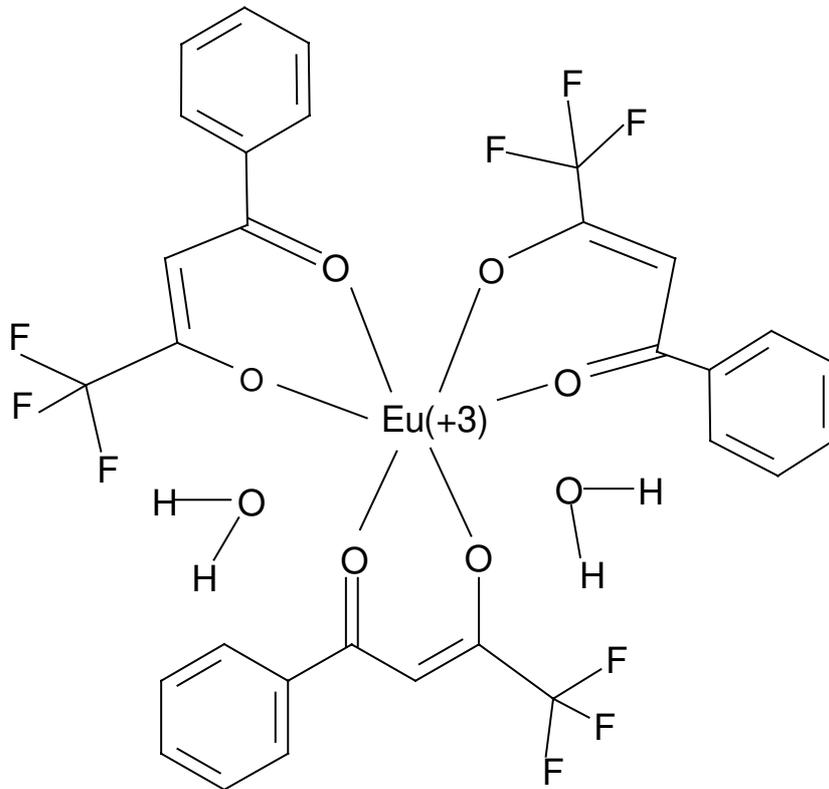
#### 4. Weitere Komplexverbindungen von $\text{EuCl}_3$ mit $\beta$ -Diketonatliganden

Im Rahmen der Untersuchungen in dem System von  $\text{EuCl}_3$  mit  $\beta$ -Diketonatliganden sind vier weitere Verbindungen synthetisiert worden. Drei dieser Verbindungen sind trotz Anwendung zahlreicher Kristallisationsmethoden ausschließlich als Pulver erhalten worden, womit eine röntgenographische Strukturbestimmung an Einkristallen nicht vorgenommen werden konnte. Die röntgenographischen Untersuchungen beschränken sich auf die Erstellung von Pulverdiffraktogrammen. Der untersuchte Komplex  $\text{Eu}[(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})\text{COCH}_2\text{CO}(\text{CF}_3)]_3 \cdot [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_3$  ist in Form von Einkristallen dargestellt worden, die Kristallstruktur dieser Verbindung ist jedoch bereits bekannt (1). Die Zusammensetzung der Verbindungen wurde durch CHN-Elementaranalyse ermittelt. Untersuchungen am Massenspektrometer und IR-Messungen bestätigen die angegebenen Summenformeln (s. Abschn.5 und 6).

##### 4.1. Der Komplex $\text{Eu}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wurde in Ethanol unter Rühren bei  $50^\circ\text{C}$  gelöst und in einen Rundkolben gegeben. Man gab eine Lösung von Natrium-(4,4,4-Trifluoro-1-Phenyl-Butan-1,3-Dionat) in Ethanol im molaren Verhältnis 1:3 hinzu und rührte die Gesamtlösung bei  $60^\circ\text{C}$  sechs Stunden lang. Dann wurde mit einer Pipette nach und nach Wasser zugegeben bis man eine deutliche Trübung beobachtete. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wurde der amorphe Niederschlag abfiltriert, das Filtrat wurde eingeengt und die Vollständigkeit der Fällung durch Zugabe der Lösung des Liganden in Ethanol und Wasser überprüft. Der Feststoff wurde erneut in Ethanol gelöst und mit Toluol unterschichtet. Da die Löslichkeit des Komplexes in Toluol geringer ist, versuchte man durch langsames Abdampfen der ethanolischen Schicht eine gezielte Kristallisation an der Phasengrenze zu erzielen. Durch dieses Verfahren bzw. verschiedene zusätzliche Umkristallisationsversuche erhielt man das Produkt als feinkristallinen Feststoff von hellrosa Farbe. Die Kristallite erwiesen sich allerdings als zu klein für eine röntgenographische Einkristalluntersuchung. Auch die Diffusions- und die Temperaturgradient-Methoden führten nicht zum erwünschten Erfolg bei der Kristallisation. Abbildung 19 skizziert die Struktur des Komplexes Europium(III)-tris(4,4,4-Trifluoro-1-Phenyl-Butan-1,3-Dion)-Dihydrat.

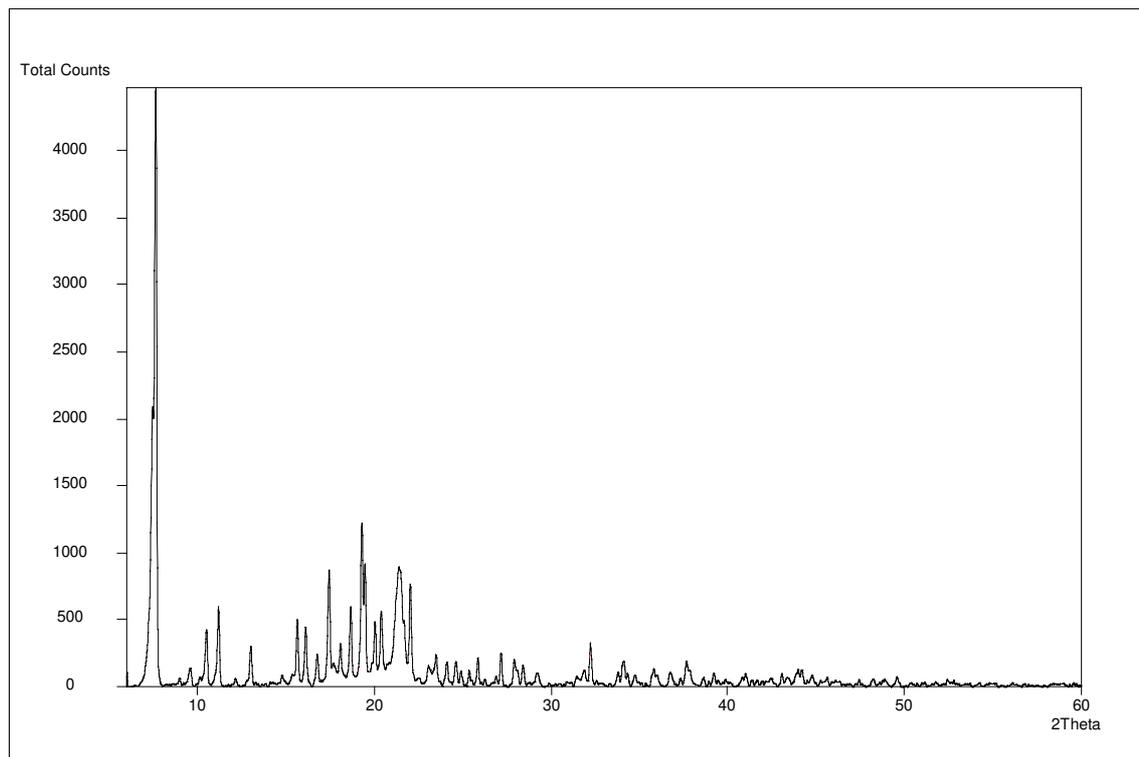
Die Verbindung wurde durch röntgenographische Untersuchungen am Pulverdiffraktometer charakterisiert, Abbildung 20 gibt das Diffraktogramm wieder.



**Abb. 19:** Strukturformel der Verbindung  $\text{Eu}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

**Tab. 12:** CHN-Elementaranalyse von  $\text{Eu}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

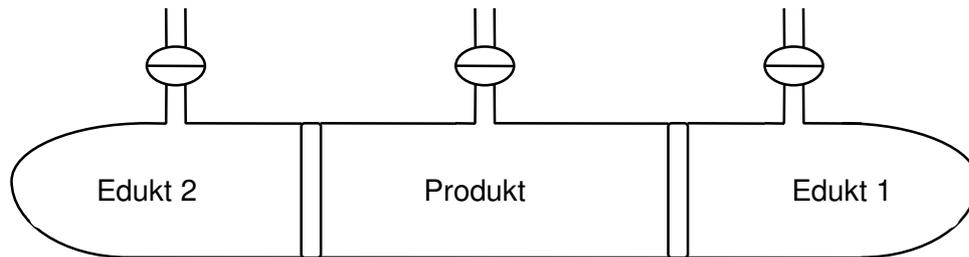
	N-Gehalt	C-Gehalt	H-Gehalt
berechnet (%)	-	42,26	2,86
gefunden (1) (%)	-	43,21	2,63
gefunden (2) (%)	-	43,06	2,61



**Abb. 20:** Pulverdiffraktogramm des Komplexes  $\text{Eu}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

#### 4.2. Der Komplex $\text{Na-Eu}[(\text{CH}_3\text{NHO})\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die Darstellung von Natrium-[Europium(III)-tetrakis-[1-(4-Acetylaminophenyl)-4,4,4-Trifluoro-Butan-1,3-Dionat]-Dihydrat (Abb. 22) gelang über die Diffusionsmethode mit einer apparativen Einrichtung wie sie in Abbildung 21 gezeigt wird. Sie besteht aus einem zylindrischen Glasbehälter, welcher durch zwei Diffusionsfritten in drei Kammern aufgeteilt wird. Alle drei Kammern sind oben mit einem Hahn verschließbar. In die rechte Kammer wurde die Lösung von  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in Ethanol gegeben, in die linke Kammer wurde eine Lösung von drei Äquivalenten von Natrium-1-(4-Acetylaminophenyl)-4,4,4-Trifluoro-Butan-1,3-Dionat in einem Ethanol/Wasser-Gemisch im Verhältnis 50:50 gegeben. Die mittlere Kammer wurde mit einem Ethanol/Wasser-Gemisch im gleichen Verhältnis gefüllt. Das Füllen der Kammern geschah, angefangen mit der mittleren, möglichst gleichzeitig, damit im ganzen Behälter vergleichbare Konzentrationsverhältnisse herrschen konnten und die Produktbildung ausschließlich durch Diffusion der geladenen Teilchen durch die Membranen erfolgte. Die drei Kammern blieben ge-

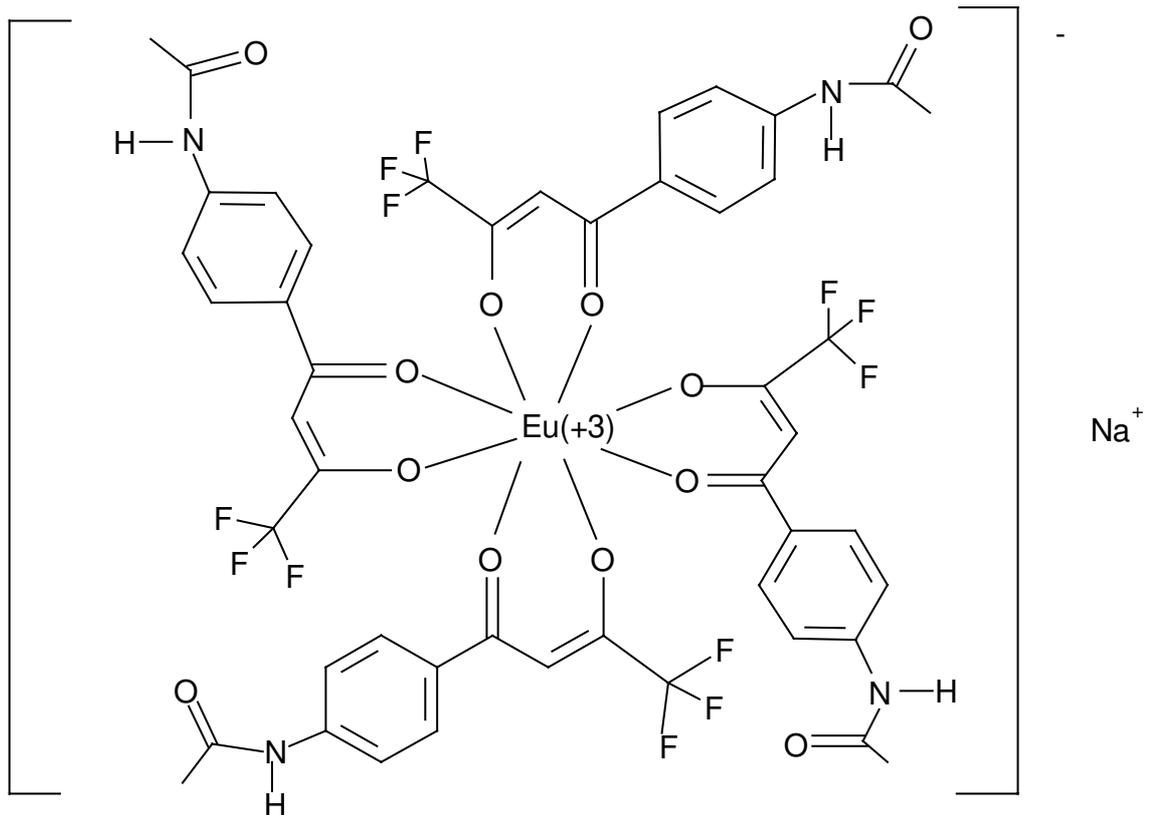


**Abb. 21:** Drei-Kammer-Diffusionsapparatur

öffnet. Da das Produkt ebenso in Ethanol löslich ist, erfolgte die Fällung des in der mittleren und linken Kammer gebildeten Produkts durch das langsame Abdampfen des Lösungsmittels. Nach 60 Tagen wurde die gesamte Mutterlauge entfernt und der Niederschlag zur Umkristallisation gewonnen. Tabelle 14 gibt Auskunft über das Löslichkeitsverhalten des Komplexes bei 20°C. Man bemerkt, daß die Löslichkeit bei aprotischen organischen Lösungsmitteln besonders gering ist, womit eine Umkristallisation durch Unterschichten wie in Abschnitt 3.4.1 nur mit Kombinationen aus Essigsäureethylester, Aceton und Ethanol durchgeführt werden kann. Sowohl bei diesen Versuchen als auch bei der Verwendung von Temperaturmethoden, mit der Kristallisationsbrücke und verschiedenen Abdampfprozessen erhielt man das Produkt ausschließlich als einen weißgelben, amorphen Niederschlag. Man erkennt zwar „Einkristalle“ unter dem Mikroskop, allerdings erwiesen sie sich diese als zu klein für Einkristalldiffraktometeraufnahmen.

**Tab. 13:** CHN-Elementaranalyse von  $\text{Na-Eu}[(\text{CH}_3\text{NHO})\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	N-Gehalt	C-Gehalt	H-Gehalt
berechnet (%)	4,48	45,17	3,2
gefunden (1) (%)	4,56	45,07	3,58
gefunden (2) (%)	4,49	46,0	3,62



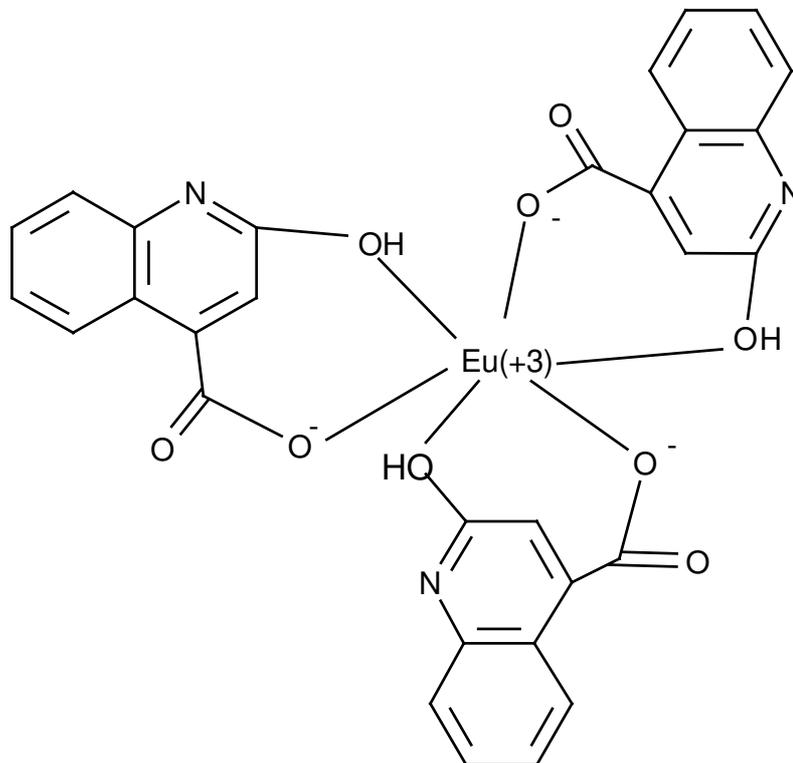
**Abb. 22:** Strukturformel der Verbindung  $\text{Na-Eu}[(\text{CH}_3\text{NHO})\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

**Tab. 14:** Löslichkeit von  $\text{Na-Eu}[(\text{CH}_3\text{NHO})\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bei 20°C

Lösungsmittel	Löslichkeit in g/l
Aceton	60
Essigsäureethylester	93,4
Ethanol	50
n-Hexan	< 1
Toluol	9,3
Salzsäure	Zersetzung
Natriumhydroxid	Zersetzung
Wasser	< 1

### 4.3. Der Komplex $\text{Eu}[\text{NC}_9\text{H}_5(\text{COO})\text{OH}]_3$

Im Unterschied zu den zuvor vorgestellten Komplexen handelt es sich bei Europium(III)-tris-2-Hydroxy-Chinolin-4-Carboxylat nicht um einen  $\beta$ -Diketonat-Komplex. Die Liganden sind zwar bei dieser Verbindung auch zweizählig, als Koordinationsstellen fungieren in diesem Fall aber die Sauerstoffatome einer Carboxylat- und einer Hydroxogruppe in einer 1,3-Stellung zueinander. Diese funktionellen Gruppen nehmen die respektiven  $\gamma$ - und  $\alpha$ -Positionen in einem Chinolinring ein, letzterer stellt den aromatischen Rest des Systems dar, der eine durchgehende Konjugation im gesamten Ligand ermöglicht. Die Strukturformel des Komplexes ist in Abbildung 23 dargestellt.



**Abb. 23:** Strukturformel der Verbindung  $\text{Eu}[\text{NC}_9\text{H}_5(\text{COO})\text{OH}]_3$

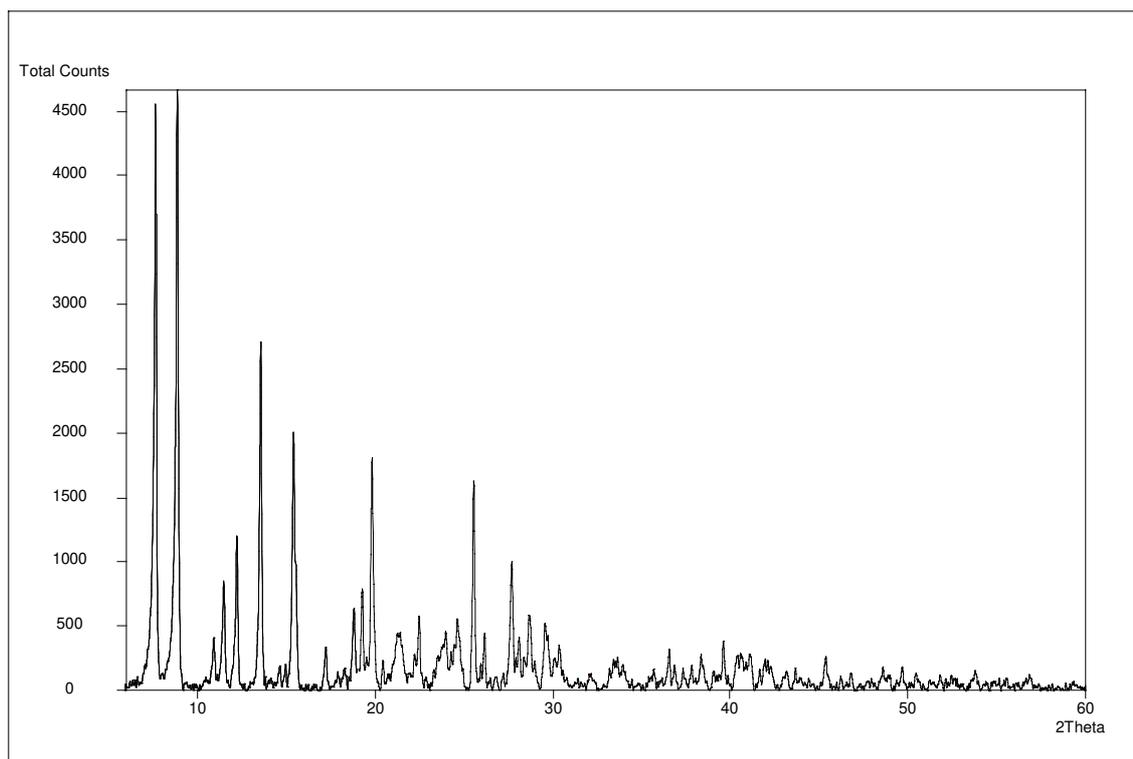
Die Intention bei der Verwendung solcher Liganden ist, eine Gegenüberstellung der Eigenschaften dieser Komplexe und der Europium(III)- $\beta$ -Diketonate zu ermöglichen, und, insbesondere im Hinblick auf die Lumineszenz, eine Korrelation der Ergebnisse in Abhängigkeit von der Art und Anzahl der koordinierenden Gruppen zu erstellen.

Bei der Synthese des Europium(III)-Hydroxo-Carboxylat-Komplexes wurden zunächst in einem Reagenzkolben drei Äquivalente der 2-Hydroxy-Chinolin-4-Carbonsäure in Ethanol in der Siedehitze gelöst. Man neutralisierte die Säure durch Zugabe einer 10%-igen Natriumhydroxid-Lösung. Beim Erreichen eines pH-Werts von 7 bis 8 fügte man eine Lösung eines Äquivalents  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in einem Ethanol/Wasser-Gemisch im Verhältnis 70:30 zu. Bei einer Temperatur von  $70^\circ\text{C}$  wurden zwei Äquivalente  $\text{H}_2\text{O}$  unter ständigem Rühren hinzugegeben. Es fiel ein weißer Feststoff aus, die Fällung wurde beim Erkalten der Lösung quantitativ. Der feinkristalline Niederschlag wurde abfiltriert und gereinigt.

Der gebildete Komplex erweist sich als nahezu unlöslich in allen Lösungsmitteln, die Löslichkeit beträgt in allen Fällen unter 0,1%. Damit finden Kristallisationsmethoden aus der Lösung hier keine Verwendung. Ferner zerfällt die Verbindung bei höheren Temperaturen, womit die Kristallzüchtung aus der Schmelze ebenso entfällt. Die Zusammensetzung des Produktes wird durch CHN-Elementaranalyse (Tab. 15) ermittelt. Abbildung 24 zeigt das Pulverdiffraktogramm des Komplexes.

**Tab. 15:** CHN-Elementaranalyse von  $\text{Eu}[\text{NC}_9\text{H}_5(\text{COO})\text{OH}]_3$

	N-Gehalt	C-Gehalt	H-Gehalt
berechnet (%)	4,48	45,17	3,2
gefunden (1) (%)	4,56	45,07	3,58
gefunden (2) (%)	4,49	46,0	3,62



**Abb. 24:** Pulverdiffraktogramm des Komplexes  $\text{Eu}[\text{NC}_9\text{H}_5(\text{COO})\text{OH}]_3$

#### 4.4. Der Komplex $\text{Eu}[(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})\text{COCH}_2\text{CO}(\text{CF}_3)]_3[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_3$

Zur Darstellung des Europium(III)-[tris(1-(2-Thenoyl)-4,4,4-Trifluoro)-bis(triphenylphosphinoxide)-Butan-1,3-Dionats wurden zunächst das Natrium-(2-Thenoyl-4,4,4-Trifluoro)-Butan-1,3-Dionat und das Triphenylphosphinoxid im molaren Verhältnis 3:2 in Aceton gelöst. Zu der Lösung wurde ein Äquivalent  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  hinzugefügt. Die Gesamtlösung wurde in einen Rundkolben gegeben und bei  $50^\circ\text{C}$  24h gerührt. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches fiel langsam ein weißoranger Niederschlag aus, nach dem Abdampfen des Acetons wurde dieser mit Essigsäureethylester mehrmals gereinigt und getrocknet. Der Feststoff wurde erneut in Aceton gelöst, in eine Kristallisationsschale gegeben, und zur Kristallisation durch Eindampfen des Lösungsmittels in einen Exsikkator gegeben (s. Abschn. 1.2). Als Trockenmittel wurde Phosphorpentoxid verwendet, im Exsikkator herrschte ein Druck von ca. 0,5 bar. Nach vier Wochen entfernte man den Rest der Mutterlauge und gewann das kristalline Produkt. Tabelle 16 gibt Auskunft über die Löslichkeit des Komplexes:

**Tab. 16:** Löslichkeit von  $\text{Eu}[(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})\text{COCH}_2\text{CO}(\text{CF}_3)]_3[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_3$  bei 20°C

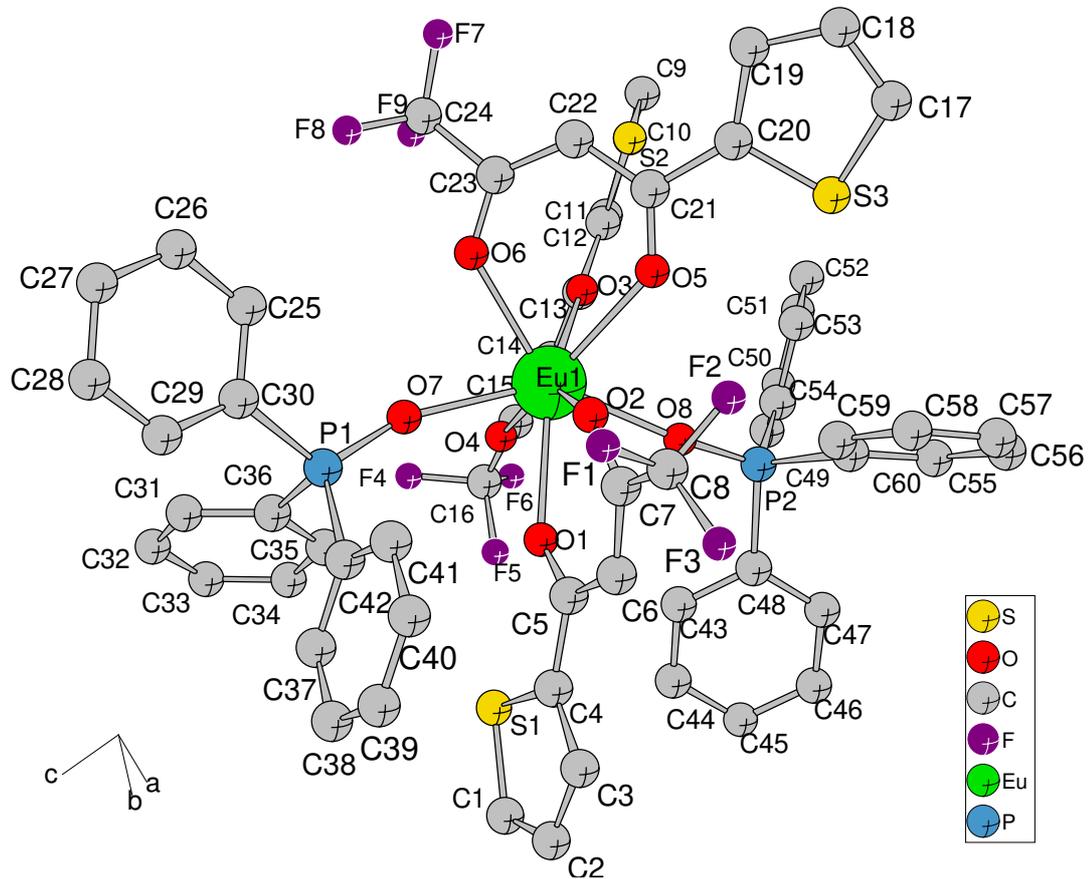
Lösungsmittel	Löslichkeit in g/l
Aceton	84
Essigsäureethylester	9,6
Ethanol	3,4
n-Hexan	< 1
Dibutylphtalsäure	7,8
Toluol	18
Salzsäure, verd.	Zersetzung
Natriumhydroxid, verd.	Zersetzung
Wasser	< 1

Die Kristallstruktur von  $\text{Eu}[(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})\text{COCH}_2\text{CO}(\text{CF}_3)]_3[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_3$  ist bereits aufgeklärt worden [48]. Eine Kristallstrukturbestimmung am IPDS an den in dieser Arbeit synthetisierten Einkristallen bestätigen die in der Literatur angegebenen Strukturdaten:

Verbindung	$\text{Eu}[(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})\text{COCH}_2\text{CO}(\text{CF}_3)]_3[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_3$
Summenformel	$\text{Eu C}_{60} \text{H}_{42} \text{O}_8 \text{F}_9 \text{P}_2 \text{S}_3$
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P -1 (No. 2), Z = 2
Elementarzelle	a = 1119,0 pm $\alpha = 80,08^\circ$ b = 1212,2 pm $\beta = 76,51^\circ$ c = 2353 pm $\gamma = 70,45^\circ$
Zellvolumen	$2909,3 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

Der interne R-Wert beträgt 0.05, die ermittelten R-Werte liegen mit  $R_1 = 0,08$  und  $R_2 = 0,12$  etwas höher als die in der Literatur angegebenen. Der Komplex kristallisiert isotyp mit dem Neodym(III)-Homologen. Europium wird dodekaedrisch von acht Sauerstoffatomen koordiniert, sechs davon stammen von den drei  $\beta$ -Diketonat-Liganden und die zwei weiteren von den Triphenylphosphinoxid-Molekülen. Die Europium-Sauerstoff-Abstände liegen zwischen 236 und 246 pm

und sind damit im charakteristischen Bereich für diese Art Komplexe [45]. In Abbildung 25 wird die Formeleinheit dargestellt.



**Abb. 25:** Formeleinheit von  $\text{Eu}[(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})\text{COCH}_2\text{CO}(\text{CF}_3)_3][(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_3$

## 5. IR-Untersuchungen

Die Infrarotspektren der gewonnenen Verbindungen wurden mit einem 5PC-FTIR-Spektrometer der Firma Nicolet gemessen. Sie registrieren den Wellenlängenbereich zwischen 4000 und 400  $\text{cm}^{-1}$ . Tabelle 17 enthält die wichtigsten Banden und ihre Zuordnung zu bestimmten charakteristischen Bindungen der Komplexe.

**Tab. 17:** Ausgewählte IR-Banden im Wellenlängenbereich 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  für

Komplex 1:  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2 [\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$ , Komplex 2:  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2 [\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$ , Komplex 3:  $\text{Eu}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Komplex 4:  $\text{Eu}[(\text{CH}_3\text{NHO})\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Komplex 5:  $\text{Eu}[\text{NC}_9\text{H}_5(\text{COO})\text{OH}]_3$ , Komplex 6:  $\text{Eu}[(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})\text{COCH}_2\text{CO}(\text{CF}_3)]_3[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_3$   
st = stark, m = mittelstark, sw = schwach

Kompl.1	Kompl.2	Kompl.3	Kompl.4	Kompl.5	Kompl.6	Zuordnung
-	-	3655,5 m	3611,2 sw	-	-	v(OH) frei
-	-	3375,8 m	3325,7 m	-	-	v(O-H), H-Brücken
3024,7 sw	-	-	-	-	-	v(C-H), Chelat
-	-	2725,7 sw	-	2723,7 sw	-	v(C-O) in -CHO
2503,9 sw	-	-	-	-	-	v(N-H) in $\text{R}_2\text{NH}_2^+$
-	-	-	-	2363,1 sw	-	v(N-C) in Chinolin
-	-	-	-	1697,6 m	-	v(C=O) Carboxylat
-	-	-	-	1649,3 st	-	v(C=O) Carboxylat
-	-	-	-	1631,9 st	-	v(COO) in Chinolin
1612,7 st	1612,7 st	-	1618,5 st	-	1612,7 st	v(C=O)
-	1593,4 m	1599,2 m	-	1599,1 m	-	v(C=C) Konjug.
1577,9 st	1570,3 m	1576,0 st	1583,7 st	-	1568,3 m	v(C=C) Konjug.
1539,4 st	1531,7 m	1533,6 m	1529,7 m	1535,5 m	1535,3 st	v(C=C) Konjug.
-	1510,4 m	-	-	-	-	v(C=C) Naphtyl
1496,9 st	-	1491,16 m	1506,23 m	-	1502,7 m	v(C=C) Phenyl
1468,0 st	1464,1 st	1464,1 st	1462,2 st	1464,1 st	1464,2 st	v(R-CH <sub>2</sub> -R)
-	-	-	-	-	1439,1 m	
-	-	-	1406,3 m	1406,3 m	1415,9 m	v(C-C) Alkyl
1321,4 st	1302,1 st	1324,4 st	1315,6 st	-	1300,2 st	v(C=C) Aromat
1296,3 st	-	1290,5 st	1292,4 st	-	-	v(C=C-H)

-	-	-	1261,6 m	1263,5 m	-	v(C-O)
1242,3 st	1250,0 m	1248,3 m	-	-	1244,2 m	v(C-O)
-	-	-	-	-	1230,7 st	v(R <sub>3</sub> P=O)
1184,4 st	1184,4 st	1188,3 st	1184,4 st	-	1182,6	v(C-F)
-	-	-	-	-	1170,9 st	v(-C=S) in Thenoyl
-	1136,2 st	1143,9 st	-	1140,1 sw	1124,0 st	v(C-H) Benzoyl
1128,5 st	-	-	1124,6 m	-	1122,7 st	v(C-H) Benzoyl
1076,4 m	1087,9 sw	1076,42 m	1066,7 sw	-	1060,9 sw	v(C-O)
1026,2 m	1024,3 sw	1026,2 m	1016,6 sw	1020,4 sw	1030,2 sw	R-CH=CH-
1001,2 sw	-	1001,2 sw	-	-	-	Alkene
943,3 st	935,6 sw	945,3 st	945,3 m	-	934,7 m	Alkene
893,1 sw	900,8 sw	-	-	883,5 m		v(C-H) 2 vec .Arom.
-	868,1 m	-	-	870,0 m		v(C-H) 3 vec .Arom
-	-	-	854,5 sw	856,5 m	858,4 m	v(C-H) 4 vec .Arom
843,0 sw	833,3 sw	843,0 sw	-	839,1 m	843,0 m	v(C-H) 5 vec .Arom
808,3 m	-	817,9 m	-	-		v(C-C) Arom.
796,7 m	794,7 st	796,7 m	794,7 st	763,9 m	783,2 st	v(C-C) Arom.
765,8 st	767,7 sw	775,48 st	-	750,4 st	758,1 sw	v(C-C) Arom.
-	750,4 sw	-	-	736,9 st	742,7 m	v(C-C) Arom.
-	721,4 sw	719,5 m	719,5 sw	-	723,4 st	v(C-C) Phenyl
700,2 st	-	702,18 st	-	675,2 sw	694,5 st	v(C-C)
682,8 sw	684,8 m	682,8 sw	-	642,4 m	642,4 m	v(C-C)
632,7 m	-	632,7 m	653,9 m	-		v(C-C)
582,6 m	571,0 m	580,6 m	592,2 sw	540,1 m	542,07 st	v(C-C)
518,9 m	518,9 sw	516,9 m	-	486,1 m		v(C-C)
462,9 sw	474,5 sw	462,9 sw	-	453,3 sw	461,0 m	v (Eu-O)
433,8 sw	-	437,8 sw	-			v (Eu-O)

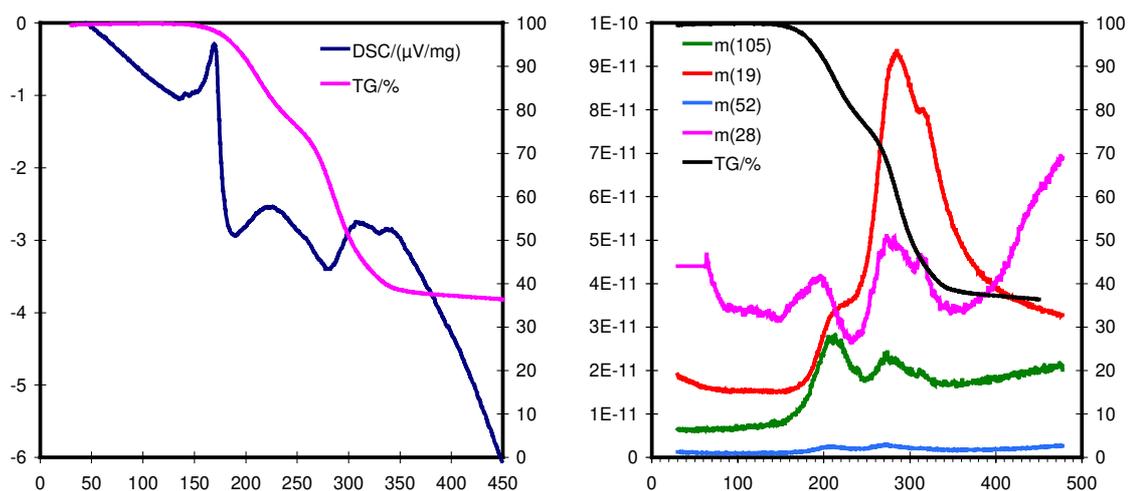
Die Zuordnung erfolgt nach der fachspezifischen Literatur [49] und in Korrelation mit bereits untersuchten Verbindungen dieser Art [50][51]. Die Spektren zeichnen sich durch starke Banden im Bereich zwischen 1000 und 1630 cm<sup>-1</sup> aus, die durch die Carbonylbindungen, die C=C-Bindungen im konjugierten 1,3-Diketonatsystem, die C=C-Bindungen der aromatischen Reste und den Anteil an C-O-Einfachbindung zustande kommen. Das Vorhandensein von weitreichenden Konjugationseffekten in den aromatischen und koordinierenden Gruppen führt zu

starken Variationen in den Schwingungsbanden. Eine eindeutige Identifizierung der Banden ist dennoch möglich und der Vergleich der Ergebnisse mit den Ligandenspektren ermöglicht wichtige strukturelle Erkenntnisse. Die Abwesenheit der  $\nu(\text{O-H})$ -Banden im Bereich  $3350$  bis  $3450 \text{ cm}^{-1}$  in den Spektren bestätigt den Austausch der  $\beta$ -Diketonatprotonen durch Europium(III)Kationen [52]. Auch die Verschiebung der starken Banden bei ca.  $1375 \text{ cm}^{-1}$  um  $10$  bis  $15 \text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu den mittelstarken, diffusen Ligandenbanden ( $1385 \text{ cm}^{-1}$ ) ist ein deutlicher Hinweis für die Komplexbildung, die spezifischen  $\nu(\text{Eu-O})$ -Banden liegen im Bereich von  $430$  bis  $470 \text{ cm}^{-1}$ . Die  $\nu(\text{O-H})$ -Banden oberhalb  $3450 \text{ cm}^{-1}$  in den Komplexen 3 und 4 (s. Tab. 17) sind den eingebauten  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen im Kristallgitter zuzuordnen. Im Fall der Säure (Komplex 5) führt die Komplexbildung der Carboxylatgruppe zu einer Verschiebung der ursprünglichen  $\nu(\text{COOH})$ -Bande bei  $1680 \text{ cm}^{-1}$  zu  $1649 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Effekt beruht auf der Aufhebung der Dimerisierung in der funktionellen Gruppe und auf der Bildung eines konjugierten R-(COOEu)-Ringes [53]. Die Banden im Bereich  $1530$  bis  $1600 \text{ cm}^{-1}$  kommen ebenso durch die Konjugation innerhalb der koordinierenden funktionellen Gruppe und die Erweiterung dieser Konjugation mit den benachbarten aromatischen Resten zustande. Dies bestätigt, daß die Liganden im Komplex in der Enol-Form vorliegen [53-55]. Die Banden zwischen  $1400$  und  $1500 \text{ cm}^{-1}$  werden den Deformationsschwingungen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe und der C-CH-Bindungen in den Phenylringen zugewiesen. Komplex 6 zeigt wie erwartet die zusätzlichen charakteristischen Banden für die Triphenylphosphinoxidgruppe bei  $1230 \text{ cm}^{-1}$  und für die Thenoylgruppe bei  $1170 \text{ cm}^{-1}$ .

## 6. Thermisches Verhalten

Die thermoanalytischen und thermogravimetrischen Untersuchungen an den gewonnenen Komplexe wurden mit einer Heizrate von 10 K/min im Temperaturbereich von 20 bis 500°C ermittelt. Anhand der DTA-Kurve werden die Schmelzpunkte und die weiteren thermische Effekte bestimmt. Die Korrelation mit der TG-Kurve erlaubt die Feststellung des Massenverlustes in Abhängigkeit von der Temperatur. Beide Kurven werden jeweils im rechten der beiden Diagramme (Abb. 26 bis 31) wiedergegeben. Die linke Graphik bezieht die Peaks der thermisch abgebauten Fragmente des Komplexes mit der TG-Kurve aufeinander. Auf diese Weise ist es möglich, den Massenverlust in den verschiedenen Temperaturbereichen dem Abbau bestimmter Fragmente zuzuordnen.

Dimethylammonium-[Europium-tetrakis-(4,4,4-Trifluoro-1-Phenyl)-Butan-1,3-Dionat] zeigt einen endothermen Peak im Bereich zwischen 140 und 185°C mit dem Maximum bei 170°C. Dieser Peak wird dem Schmelzvorgang zugeordnet, die Substanz schmilzt bei 165 bis 170°C. Bei dieser Temperatur setzt die exotherme Zersetzung der Verbindung ein, der erste Zersetzungsbereich erstreckt sich bis 244°C und weist ein Minimum bei 189°C auf. Der Massenabbau beträgt 23%. Die ersten detektierten Fragmente bestätigen die Vermutung, daß die instabile Stelle



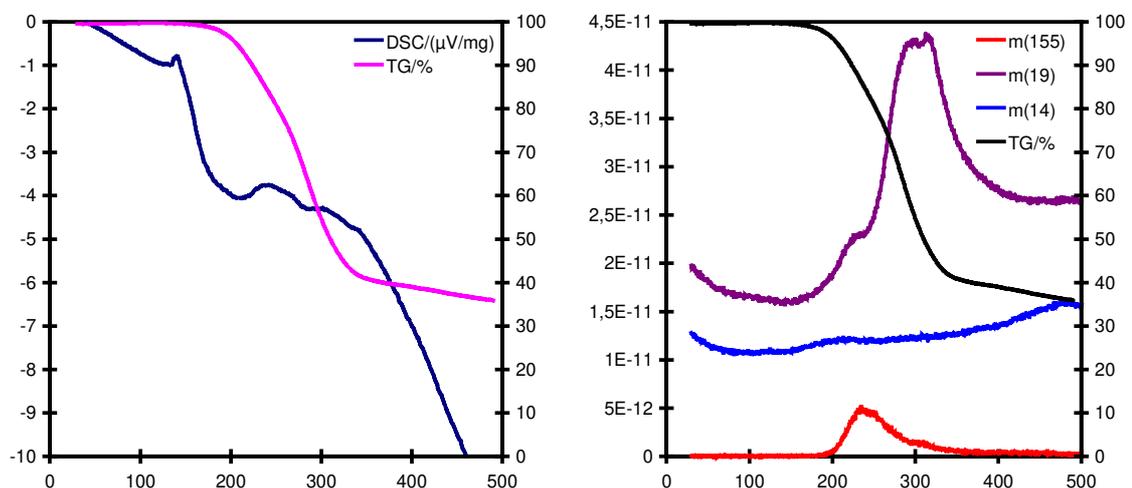
**Abb. 26:** Thermisches Verhalten des Komplexes  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$ ,

linke Abbildung: DSC/T und TG/T-Diagramme

rechte Abbildung: TG/T-Diagramm im Vergleich mit der MS-Messung

des Liganden am  $-\text{CH}_2-$  Kohlenstoff zwischen den Sauerstoffatomen der  $\beta$ -Diketonatgruppe liegt. Entsprechend werden in diesem Temperaturbereich die Zersetzungsfragmente  $\text{CO}$  (m(28)),  $\text{C}_3\text{O}$  (m(52)), und die Dimethylaminogruppe (m(46)) ermittelt. Der zweite Bereich des thermischen Abbaus befindet sich zwischen 244 und 386°C mit exothermen Zersetzungspeaks bei 278 und 329 °C und einem Gewichtsverlust von 39,7%. In diesem Bereich findet der Abbau der Phenyloxo-Reste ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ , m(105)), der restlichen  $\text{C}_3\text{O}$ -Reste, der Fluoratome (m(19)) und des gesamten Liganden (m(215)) statt.

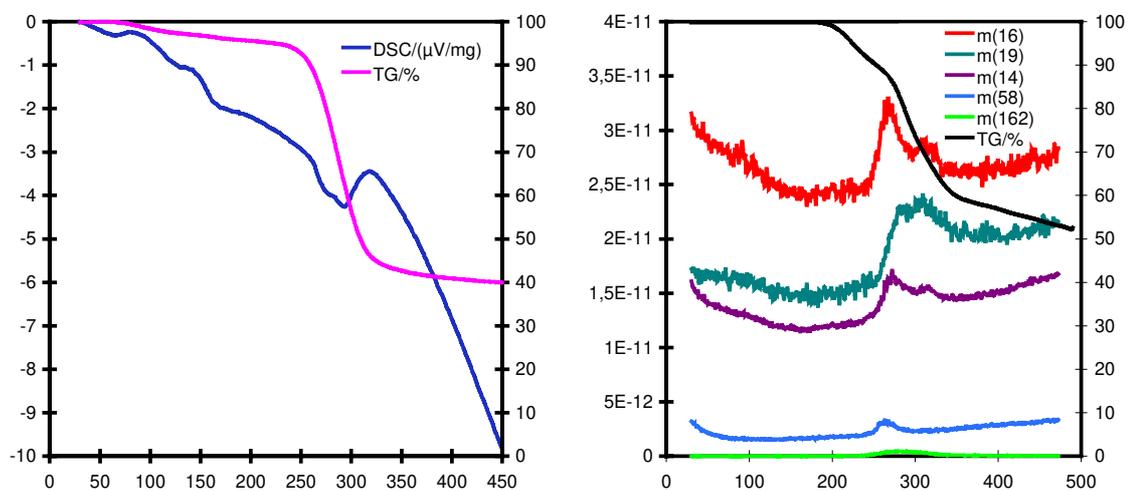
Dimethylammonium-[Europium-tetrakis-(4,4,4-Trifluoro-1-Naphtyl)-Butan-1,3-Dionat] schmilzt bei 135 bis 138°C. Die Verbindung zersetzt sich beim Schmelzpunkt, der thermische Abbau setzt sich von dieser Temperatur aus kontinuierlich bis ca. 375°C fort, der Massenverlust beträgt 61%. Exotherme Zersetzungspeaks werden bei 211 und 294°C beobachtet. Erwartungsgemäß werden zum Teil identische Zersetzungsfragmente wie beim Phenyl- $\beta$ -Diketon-acetonat ermittelt. So werden zunächst Kohlenmonoxid und Stickstoff bei 170 bis 200°C frei, bei 210 bis 260°C der Naphtyloxo-Rest ( $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}$ , m(155)) und  $\text{C}_3\text{O}$ -Fragmente bei 230°C. Ab 280°C wird die HFI detektiert.



**Abb. 27:** Thermisches Verhalten des Komplexes:  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$   
 linke Abbildung: DSC/T und TG/T-Diagramme  
 rechte Abbildung: TG/T-Diagramm im Vergleich mit der MS-Messung

Bei Europium(III)-tris(4,4,4-Trifluoro-1-Phenyl-Butan-1,3-Dion)Dihydrat findet man den endothermen Peak des Schmelzpunktes bei 136°C. Der Massenverlust von 3% ab 79°C bis zu dieser Temperatur kommt durch den Abbau des Hydrat-

wassers zustande. Die Dehydratisierung der Probe setzt sich bis 171°C fort. Der gesamte Massenverlust bis zu diesem Punkt beträgt 4,3%. Dieser Wert entspricht, bei einer molaren Masse von 833,3 g/mol, 36 g/mol, entsprechend zwei Wassermoleküle pro Formel. Bei 171°C setzt die thermische Zersetzung des Komplexes ein. Bis zum Maximum des exothermen Peaks bei 293°C findet der Abbau der Fragmente  $m(28)$  für CO,  $m(52)$  für den  $C_3O$ -Keto-Rest,  $m(105)$  für den restlichen  $C_7H_5O$ -Rest mit der Phenylgruppe,  $m(98)$  für den  $(C_2HOF_3)$ -Rest und  $m(19)$  für HF statt. Bis 350°C ergibt sich ein Massenverlust von 55%. Geringere Mengen der angegebenen Fragmente werden weiterhin bis 500°C abgespalten.

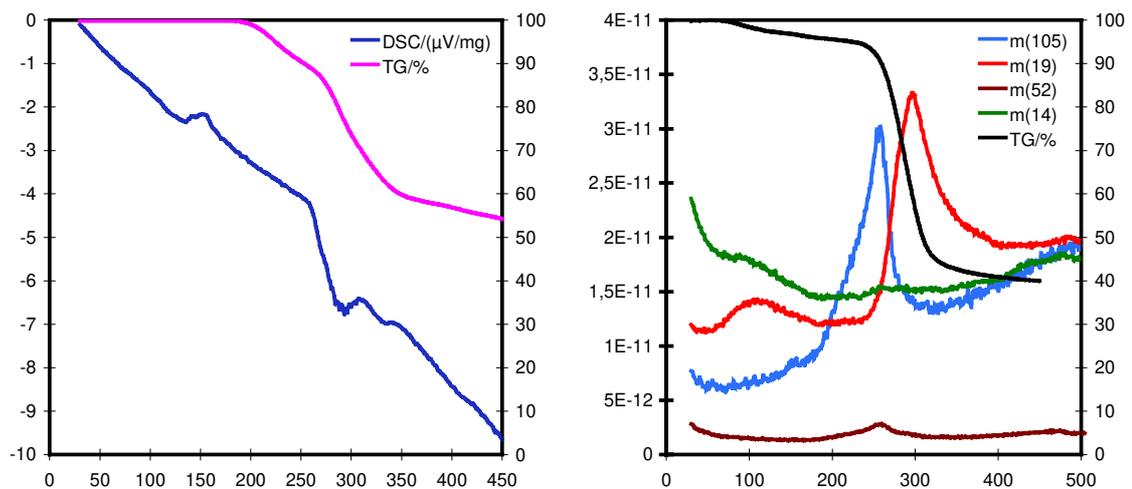


**Abb. 28:** Thermisches Verhalten des Komplexes  $Eu[(C_6H_5COCH_2COCF_3)_3] \cdot 2H_2O$

linke Abbildung: DSC/T und TG/T-Diagramme

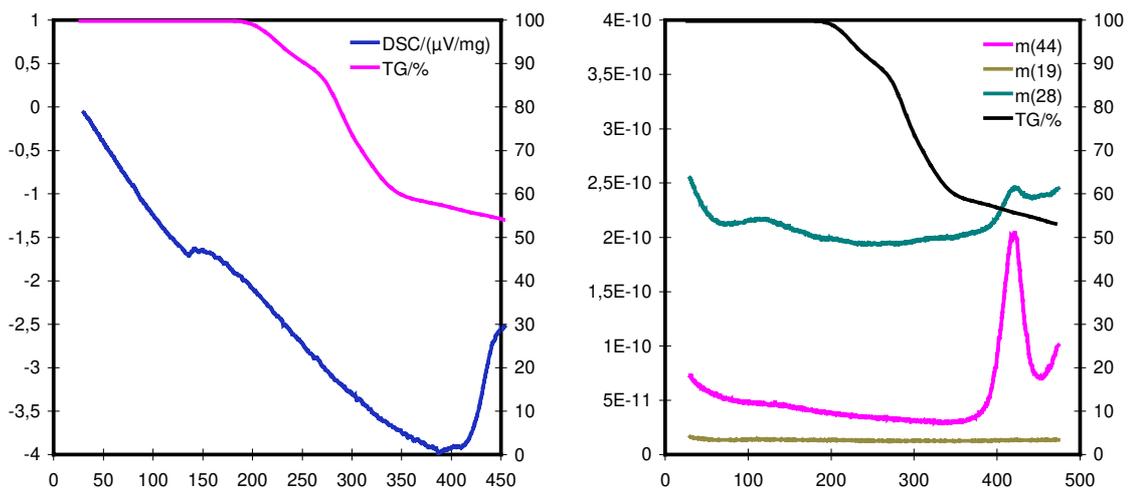
rechte Abbildung: TG/T-Diagramm im Vergleich mit der MS-Messung

Ein ähnliches thermisches Verhalten ist bei Natrium-[Europium(III)-tetrakis-[1-(4-Acetylaminophenyl)-4,4,4-Trifluoro-Butan-1,3-Dionat]-Dihydrat zu beobachten. Der Schmelzpunkt liegt bei 152°C, bis zu dieser Temperatur findet ausschließlich die Dehydratisierung statt. Die exotherme Zersetzung erfolgt beim Schmelzen, bis zur Temperatur von 293°C werden 33% der ursprünglichen Probenmasse abgespalten. Im Bereich zwischen 250 und 260°C findet der deutlichste Abbau statt, mit  $m(14)$  für Stickstoff,  $m(16)$  für Sauerstoff,  $m(19)$  für Fluor,  $m(28)$  für CO und  $m(58)$  für die Acetylaminogruppe, weiterhin wird bei 280°C die abgetrennte Phenyloxo-gruppe mit der p-Acetylaminogruppe ( $C_9H_8NO_2$ ) mit  $m(162)$  detektiert.



**Abb. 29:** Thermisches Verhalten des Komplexes  $\text{Eu}[(\text{CH}_3\text{NHO})\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , linke Abbildung: DSC/T und TG/T-Diagramme  
rechte Abbildung: TG/T-Diagramm im Vergleich mit der MS-Messung

Die bisher aufgeführten Komplexe ähneln sich in ihrem thermischen Verhalten aufgrund ihrer strukturellen Gemeinsamkeiten. Es überrascht also nicht, daß die Verhältnisse bei Europium(III)-tris-2-Hydroxy-Chinolin-4-Carboxylat merklich abweichen. Ein Schmelzpunkt ist in der DSC-Kurve dieser Probe nicht zu erkennen. Diese Beobachtung bestätigt sich, wenn man zwei bis drei Gramm der Substanz in eine Quarzglasampulle einschließt und in einem Röhrenofen erwärmt. Der Feststoff zeigt nur eine geringfügige Zersetzung bis ca. 400°C. Die minimale Erhöhung der DSC-Kurve bei 136°C kann aufgrund ihres geringfügigen Ausmaßes nicht als Schmelzpunkt gewertet werden, es handelt sich dabei um einen kleinen endothermen Effekt, der vermutlich durch eine Umgruppierung der Liganden zustande kommt. Die Substanz bleibt nahezu stabil bis 387°C. Bei ca. 200°C ist ein minimaler Gewichtsverlust zu verzeichnen, der mit dem Abbau geringfügiger Mengen Kohlenmonoxid (m(28)) erklärt werden kann. Ab 390°C zersetzt sich der Komplex mit einem Massenverlust von 31%. Als wichtige Zersetzungsfragmente können CO (m(28)), CO<sub>2</sub> (m(46)), OH und Wasser (m(19)), Stickstoff (m(14)) und der C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>N-Rest (m(52)) bzw. der Phenylrest (m(77)) von der Chinolingruppe angegeben werden.

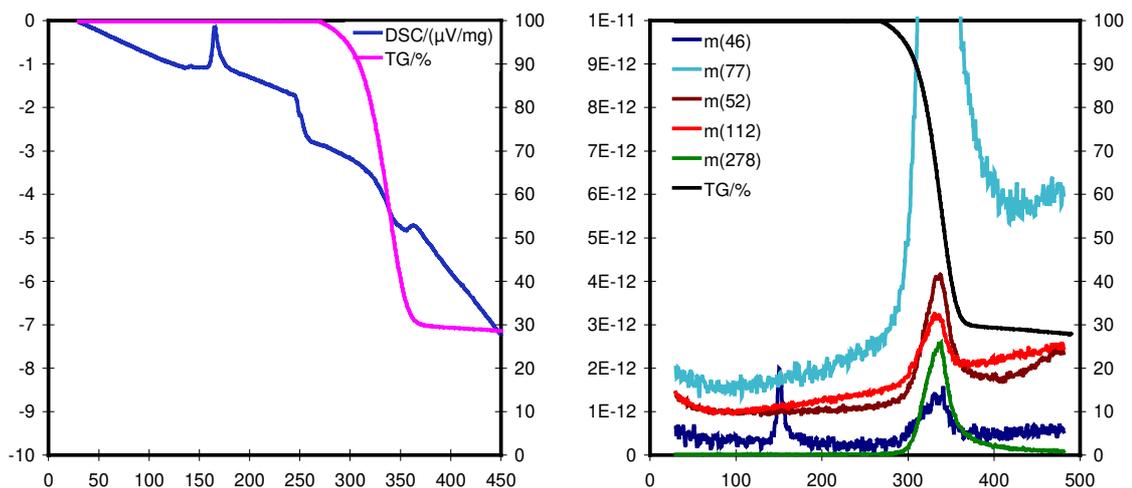


**Abb. 30:** Thermisches Verhalten des Komplexes  $\text{Eu}[\text{NC}_9\text{H}_5(\text{COO})\text{OH}]_3$

linke Abbildung: DSC/T und TG/T-Diagramme

rechte Abbildung: TG/T-Diagramm im Vergleich mit der MS-Messung

Europium(III)-[tris(1-(2-Thenoyl)-4,4,4-Trifluoro)-bis(triphenylphosphinoxid)Butan-1,3-Dionat ist der Schmelzpunkt anhand des endothermen Peaks bei  $165^\circ\text{C}$  deutlich festzustellen. Ein nennenswerter Massenverlust wird ab  $227^\circ\text{C}$  ermittelt, er erstreckt sich bis  $380^\circ\text{C}$  mit exothermen Zersetzungspeaks bei  $256$  und  $355^\circ\text{C}$  und beträgt 73%. Mit Ausnahme des Fragmentes  $m(46)$  für die  $\text{CH}_2\text{O}_2$ -Gruppe



**Abb. 31:** Thermisches Verhalten des Komplexes



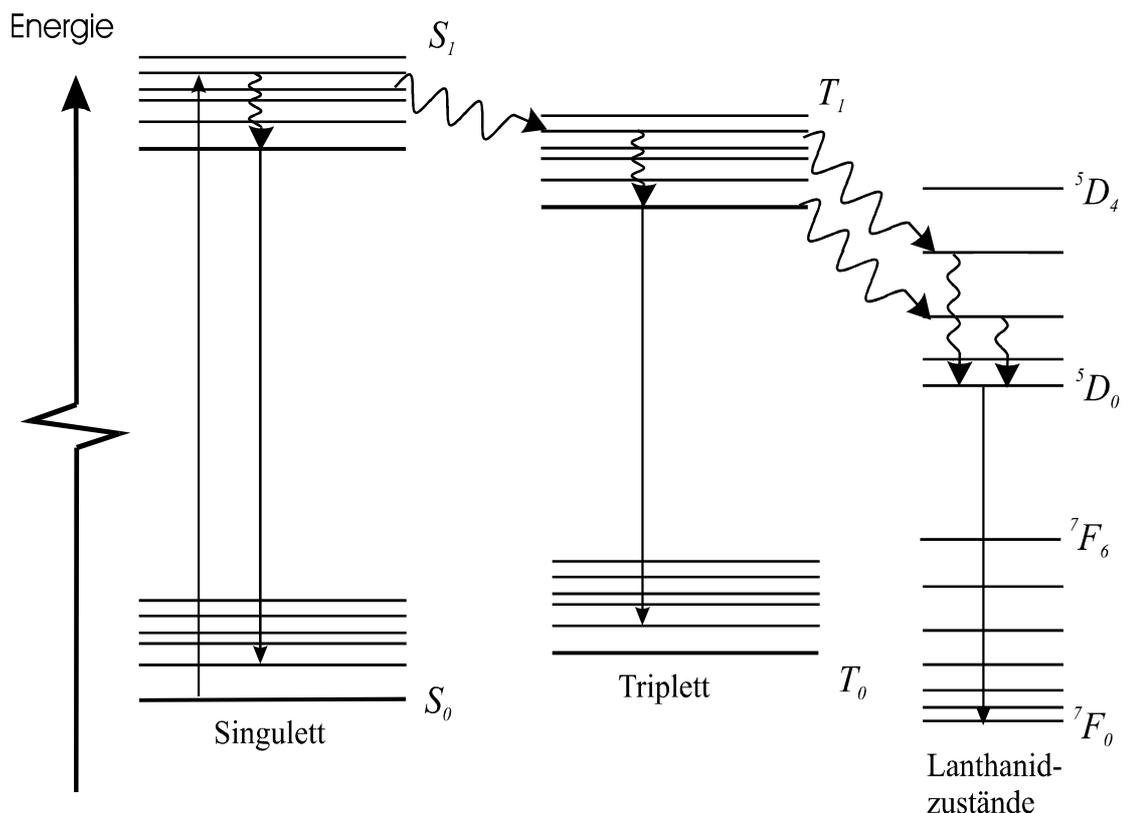
linke Abbildung: DSC/T und TG/T-Diagramme

rechte Abbildung: TG/T-Diagramm im Vergleich mit der MS-Messung

des  $\beta$ -Diketonats, welches zum Teil bei 160°C abgebaut wird, findet die Zersetzung der Liganden fast vollständig bei 355°C statt. Man ermittelt bei dieser Temperatur einen erwartungsgemäß sehr starken Peak für die Phenylgruppen (m(77)), die Massen für den C<sub>3</sub>O-Rest der koordinierenden Gruppe (m(52)), sowie für den Thienylrest C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SO (m(112)) und für den gesamten Triphenylphosphinoxid-Liganden (m(278)).

## 7. UV-Vis-Spektroskopie

Die untersuchten  $\beta$ -Diketonatkomplexe gehören zu einer Reihe von Verbindungen, die aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften seit langer Zeit Gegenstand intensiver Forschung sind [25-41]. Hauptsächlich konzentriert man sich auf ihre Lumineszenzeigenschaften und ihre mögliche Anwendung als Lasermaterialien [32-35]. Die verwendeten Liganden in den Europiumkomplexen sind für ihre Fähigkeit bekannt, die Intensität der Emission, d.h. die Quantenausbeute und die Lebensdauer des angeregten Zustands von  $\text{Eu}^{3+}$  verstärkend zu beeinflussen [21,25,26,56-58]. Dieser Effekt wird anhand des Schemas in Abbildung 32 veranschaulicht. Im ultravioletten Bereich des Spektrums findet eine Absorption von Strahlung sowohl durch  $\pi\pi^*$ -Übergänge im Liganden (breite Banden zwischen 25000 und 40000  $\text{cm}^{-1}$ ), als auch durch f-f-Übergänge im Europium(III)-Kation (21400 bis 21600  $\text{cm}^{-1}$ ) statt [26]. Von dem angeregten Zustand des Liganden erfolgt infolge eines Intersystem-Crossings ein strahlungs-



**Abb. 32:** Schematisches Energiediagramm für einen aromatischen  $\text{Eu}^{3+}$ -Komplex  
 —————> Strahlende Übergänge, ~~~~~> Strahlungslose Übergänge

loser Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand. Der Ligand kann selbst vom Grundniveau des angeregten Triplettzustands aus fluoreszieren. Liegt der Ligand, wie bei den  $\beta$ -Diketonatkomplexen, neben einem  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion vor, so kann zumindest ein Teil der Energie auf die angeregten  $^5\text{D}$ -Zustände des Zentralatoms übertragen werden. Je näher die Energieniveaus der  $\text{T}_1$ -Zustände des Liganden und die Energieniveaus der  $^5\text{D}$ -Zustände des Europiums beieinander liegen, desto effizienter gestaltet sich der Energieaustausch. Dadurch kann die Population des angeregten Zustands des Europiums erhöht werden. Nach der strahlungslosen Relaxation bis zum  $^5\text{D}_0$ -Zustand findet eine intensive Emission mit einer entsprechend hohen Lebensdauer und Quantenausbeute zum Grundzustand des Europiums statt. Dieser Effekt wird durch möglichst starke  $\text{Eu}^{3+}$ -Ligand-Bindungen und eine hohe Anzahl an koordinierenden Liganden verstärkt.

### 7.1. Absorption des $\text{Eu}^{3+}$ -Kations

Die Absorptionsspektren der synthetisierten Komplexe wurden am UV-Vis-Spektrophotometer der F. Varian, Modell Cary 5E, gemessen. Zunächst wurde eine Meßreihe mit KBr-Preßlingen aufgenommen. Aus diesen Spektren lassen sich aufgrund der hohen Konzentration von 5% insbesondere die f-f-Übergänge des Europiums optimal untersuchen. Um eine geeignete Darstellung der sehr starken und breiten Ligandenbanden zu ermöglichen, wurde eine zweite Meßreihe der Substanzen in einer stark verdünnten Acetonitrillösung (0,2%) erstellt.

Im Sinne einer besseren Übersicht werden die Verbindungen bei der Auswertung wie folgt bezeichnet:

Komplex 1:  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2 [\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$ ,

Komplex 2:  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$ ,

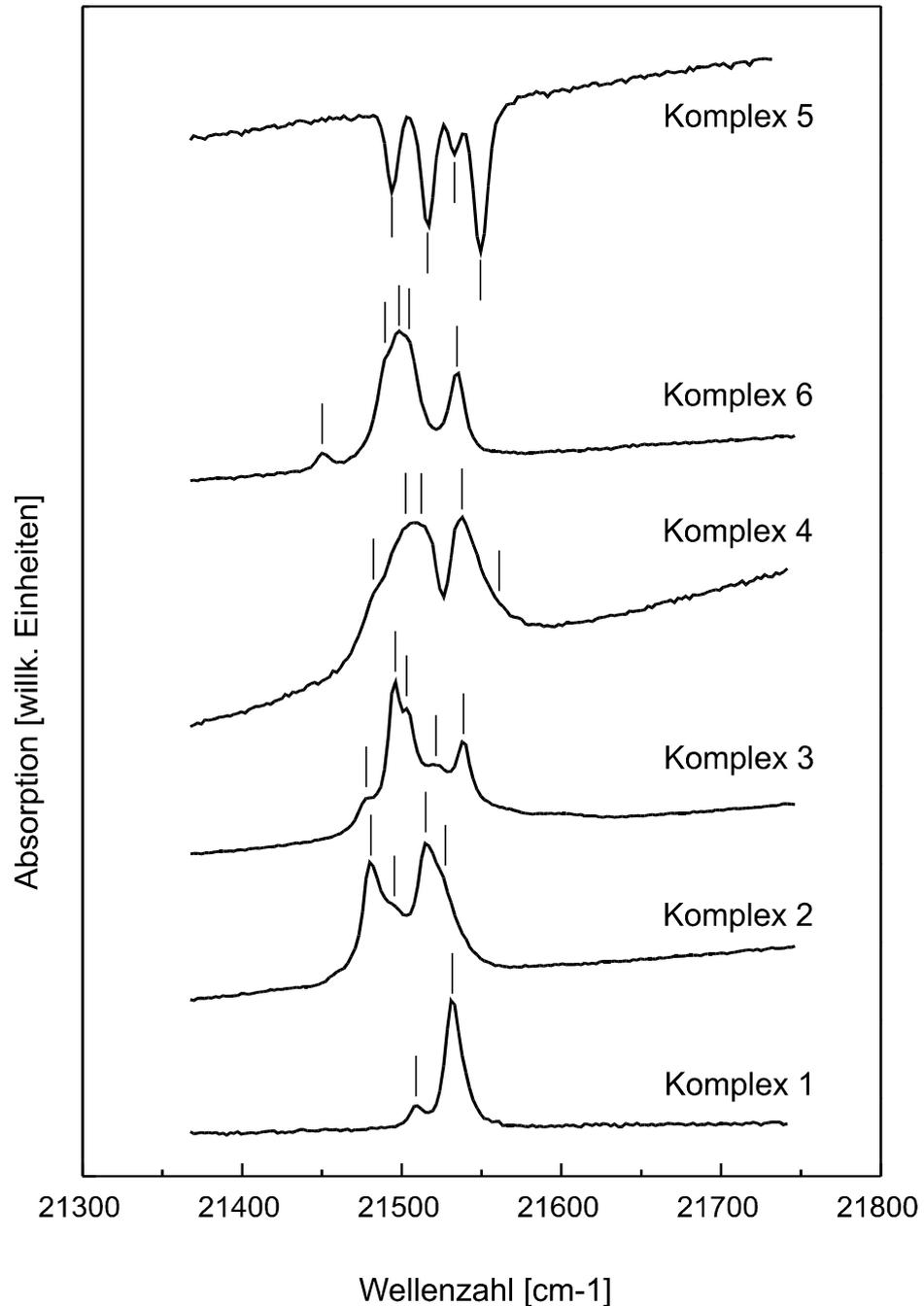
Komplex 3:  $\text{Eu}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,

Komplex 4:  $\text{Eu}[(\text{CH}_3\text{NHO})\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,

Komplex 5:  $\text{Eu}[\text{NC}_9\text{H}_5(\text{COO})\text{OH}]_3$ ,

Komplex 6:  $\text{Eu}[(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})\text{COCH}_2\text{CO}(\text{CF}_3)]_3[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_3$ .

In Abbildung 33 werden Spektren der  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ -Übergänge des Europiums in den Komplexen dargestellt. Aufgrund der begrenzten Symmetrie des Kristallfeldes



**Abb. 33:**  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ -Übergänge des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions in den synthetisierten Europium- $\beta$ -Diketonat Komplexen 1 bis 6. Meßbedingungen: Spektrale Bandbreite = 0,1 nm, gemittelte Signalzeit = 10 s, Schrittweite = 0,05 nm

kommt es zu einer Aufhebung der  $(2J+1)$ -fachen Entartung des angeregten Zustandes.

Bei der Betrachtung der Kristallfeldniveaus des  ${}^5D_2$ -Zustands geht man davon aus, daß die Absorption lediglich vom nicht entarteten Grundzustand  ${}^7F_0$

stattfindet. Anhand der Boltzmann-Statistik wird die Population der  ${}^7F_1$ - und  ${}^7F_2$ -Zustände abgeschätzt. Die Energiedifferenz zwischen den Spin-Bahn-Niveaus des angeregten Zustands beträgt:

$${}^7F_1 - {}^7F_0 = 365 \text{ cm}^{-1}, \quad {}^7F_2 - {}^7F_1 = 1005 \text{ cm}^{-1}$$

Mit der Formel

$$N_n(E) \propto N_{\text{ges}} \cdot g_n/g_0 \cdot e^{-E/kT},$$

( $N_n(E)$ : Besetzung des Energieniveaus  $n$ ,  $N_{\text{ges}}$ : Gesamtzahl der Teilchen = 100 (in %),  $g_0$ : Entartungsgrad des Grundzustandes,  $g_n$ : Entartungsgrad des angeregten Zustandes,  $E$ : Energiedifferenz  $E_n - E_0$ )

ergibt sich eine Besetzung von 50% für  ${}^7F_1$  und 3,6% für  ${}^7F_2$  bei 293 K. Aufgrund dieser Ergebnisse ist die Annahme gerechtfertigt, daß  ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_2$ -Übergänge vernachlässigt werden können. Desweiteren wird ausschließlich der  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ -Übergang berücksichtigt. Damit wird die geringste mögliche Lagesymmetrie des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions ermittelt. Bei einer Berücksichtigung der  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$ -Übergänge würde sich die Lagesymmetrie entsprechend erhöhen.

Die hohe Intensität dieses Übergangs läßt sich durch die Judd-Ofelt-Theorie für Lanthanidkationen mit gerader Elektronenzahl erklären. Alle  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D$ -Übergänge sind zwar elektrisch Dipol-verboden, erhalten jedoch durch verschiedene Prozesse eine schwache Intensität.  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ -Übergänge sind sehr schwach und nur wegen der J-Mischung zu sehen.  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  sind die einzigen erlaubten magnetischen Dipol-Übergänge und aufgrund der kleinen magnetischen Dipol-Übergangsmomente ebenfalls schwach. Alle anderen haben elektrischen Dipolcharakter und werden durch ungerade Kristallfeldkomponenten induziert. Nach der Auswahlregel sind  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ - und  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ -Übergänge relativ stark,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$  schwach.  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ - und  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ -Übergänge werden durch die starken Ligandenbanden überdeckt. Aufgrund dessen wurde in der vorliegenden Arbeit lediglich die Kristallfeldaufspaltung von  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  untersucht. Jedoch ist in den Spektren auch der  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ -Übergang bei  $18690 \text{ cm}^{-1}$  deutlich zu sehen. Für Messungen der anderen Übergänge müßte die Komplexkonzentration in den Preßlingen erhöht werden.

Tabelle 18 enthält die Absorptionsbanden der Kristallfeldaufspaltung des  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ -Übergangs für die verschiedenen Komplexe. Aus der Zahl der gefundenen Übergänge kann man auf die Lagesymmetrie des Europiumatoms schließen, die in den meisten Komplexen sehr niedrig ist. Lediglich Komplex 1 weist eine Symmetrie von  $C_{4v}$ ,  $C_4$ , oder  $D_{2d}$  auf. Dieses Ergebnis kann durch die Komplexität der Liganden erklärt werden. Tatsächlich besitzt Komplex 1 vier gleiche, relativ kleine Liganden, so daß die Symmetrie hier am höchsten sein sollte. Das Absorptionsspektrum des Komplexes 5 zeigt deutlich eine interessante Abweichung zu den Spektren der  $\beta$ -Diketonatkomplexe. Im Bereich der f-f-Übergänge findet die zu erwartende Addition der Absorptionen der Liganden und des Europiumkations nicht statt. Es ist jedoch ein „Dip“ in der Ligandenabsorption zu sehen, welcher die Konturen der Kristallfeldniveaus von  $Eu^{3+}$  hat. Über die Ursache dieses Effektes können nur Vermutungen angestellt werden. Während

**Tab.18:** Kristallfeldaufspaltung des  ${}^7F_0$ - ${}^5D_2$ -Übergangs und angenommene Lagesymmetrie des  $Eu^{3+}$  für die Komplexe 1 bis 6 bei Raumtemperatur

Komplex	Kristallfeldaufspaltung ${}^7F_0$ - ${}^5D_2$ [ $cm^{-1}$ ]	mögliche Lagesymmetrie
Komplex 1	21509, 21531	$C_{4v}$ , $C_4$ , $D_{2d}$
Komplex 2	21481, 21495, 21515, 21525	$C_{2v}$
Komplex 3	21479, 21496, 21503	$\geq C_2$
Komplex 4	21484, 21505, 21512, 21537, 21556	$\geq C_2$
Komplex 5	21450, 21490, 21498, 21503, 21535	$\geq C_2$
Komplex 6	21494, 21516, 21533, 21549	$\geq C_2$

Meßungenauigkeit :  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$

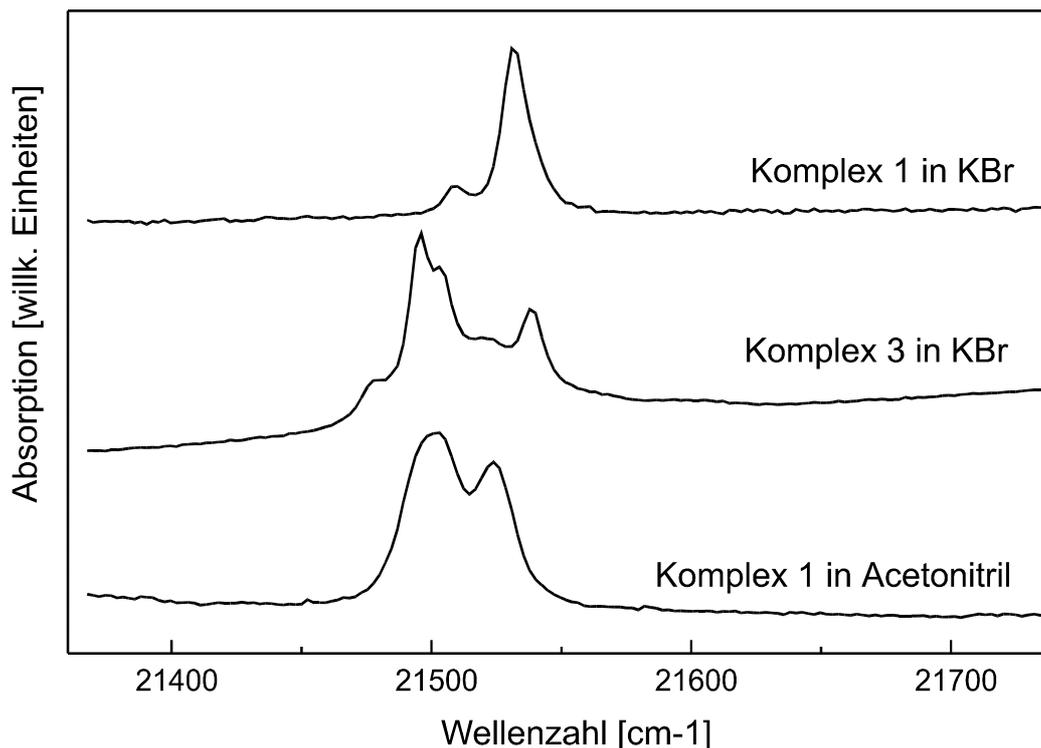
der 10 Sekunden langen Mittelung der Absorptionsmessung findet eine Absorption und folgende Lumineszenz der Liganden und des Europiums unter normalen Bedingungen in einem Komplex statt. In Komplex 5 muß die Lumineszenz durch Europiumübergänge so gestört werden, daß eine Emission zum Grundzustand nur sehr verzögert eintritt. Dadurch erniedrigt sich die Population der Komplexe im Grundzustand, so daß bei einer gegebenen Wellenlänge die Absorption bis zum Einstellen eines stationären Zustands laufend vermindert wird. Diese Verzögerung der Lumineszenz könnte durch einen tiefliegenden Aromaten-

zustand, von dem der Übergang zum Grundzustand verboten ist, oder durch eine Konformationsänderung nach der Anregung verursacht werden. Lumineszenz- und Lebensdauermessungen sind dringend notwendig, um diesen interessanten Effekt genauer zu untersuchen.

Abbildung 34 illustriert die Unterschiede der Absorptionsbanden für die  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  - Übergänge in Abhängigkeit von der unmittelbaren Umgebung des Kations für Komplexe mit dem gleichen Aromaten. Die obere Kurve zeigt die beiden Banden der Kristallfeldaufspaltung des Komplexes 1, diese Messung wurde an einem KBr-Preßling durchgeführt. Die geringe Anzahl der Linien weist auf eine hohe Lagesymmetrie des Zentralatoms hin. Betrachtet man die mittlere Kurve, so zeigt der Komplex 3 eine deutlich höhere Aufspaltung und entsprechend eine geringere Lagesymmetrie. Komplex 3 unterscheidet sich strukturell von Komplex 1 dadurch, daß er nur von drei  $\beta$ -Diketonatliganden umgeben ist, und daß die Koordinationssphäre des Europiums zusätzlich von zwei Wassermolekülen gesättigt wird. Dieser Einfluß von Wassermolekülen auf die Symmetrie bestätigt sich, wenn man die untere Kurve des Komplexes 1 in Acetonitril beobachtet. Das verwendete Acetonitril ist wasserhaltig, wie die Messungen zeigen. Man kann davon ausgehen, daß die unmittelbare Umgebung von  $\text{Eu}^{3+}$  stark in Kontakt mit Wassermolekülen tritt. Die Banden zeigen eine ähnliche Kontur wie der ungelöste Komplex 3, so daß sich wahrscheinlich bevorzugt zwei Wassermoleküle anlagern. Die schlechte Auflösung der Kristallfeldniveaus beweist jedoch das Vorliegen verschiedener Komplexe mit unterschiedlicher Anzahl an Wassermolekülen und/oder verschiedene Konformationen. In verschiedenen Untersuchungen an ähnlichen  $\beta$ -Diketonatkomplexen werden die Absorptionsspektren ebenso in Acetonitril [58] oder gar in Wasser [62] gemessen, dort tritt diese Problematik besonders auf. Hier zeigt sich der große Vorteil der KBr-Messungen in der vorliegenden Arbeit.

## 7.2. Absorption der Liganden

Die Messung der Absorptionsspektren an Lösungen der Komplexe in Acetonitril ermöglicht die Betrachtung der Ligandenübergänge. Sie finden im Bereich zwischen  $25000 \text{ cm}^{-1}$  und  $40000 \text{ cm}^{-1}$  statt. Aufgrund des hohen Absorptionsquerschnitts  $\sigma$  der Aromaten werden stark verdünnte Lösungen (0,2%) eingesetzt.

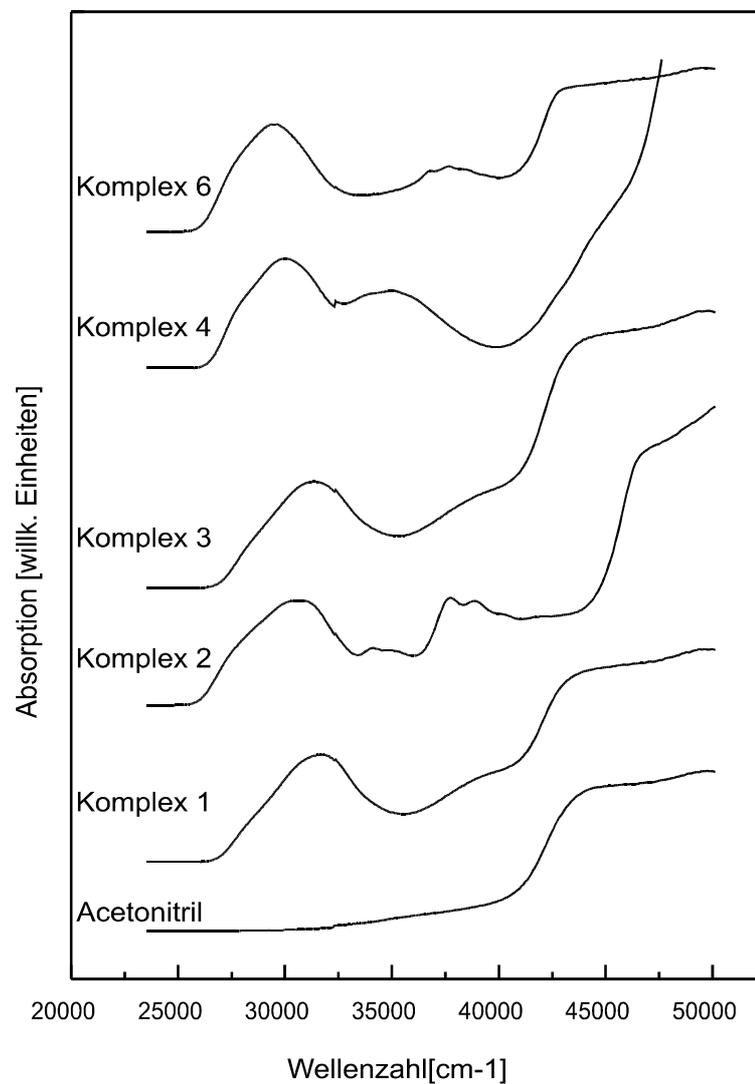


**Abb. 34:** Absorptionsspektren der Komplexe 1 und 3 in Kaliumbromid und Acetonitril, Kristallfeldaufspaltung der  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ -Übergänge des Europium(III)-Kations

In Abbildung 35 werden die Absorptionsbanden der Liganden dargestellt. In Tabelle 19 werden Ligandenübergänge der Komplexe bei Raumtemperatur aufgelistet. Messungen von Komplex 5 konnten nicht durchgeführt werden, da kein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden konnte. Auch KBr-Preßlinge verdünnter Konzentration brachten nicht die gewünschten Ergebnisse. Die Komplexe 1 und 3 zeigen erwartungsgemäß vergleichbare Maxima, da die eingesetzten Liganden identisch sind. Der Übergang im Komplex 2 weist aber eine merkliche Rotverschiebung auf. Sie kommt dadurch zustande, daß der Ligand durch den Naphtylrest über ein ausgedehnteres konjugiertes  $\pi$ - System verfügt als der phenylsubstituierte Ligand. Ein direkter Vergleich zwischen Naphtalin ( $O^0_0$ :  $32020,5 \text{ cm}^{-1}$ ) [59] und Benzol ( $O^0_0$ :  $38086 \text{ cm}^{-1}$ ) [60] zeigt eine starke Verschiebung von ca.  $8000 \text{ cm}^{-1}$ . Im Komplex 4 findet der Ligandenübergang unterhalb  $31000 \text{ cm}^{-1}$  statt. Auch hier ist dieser Effekt durch die Erweiterung der Konjugation des aromatischen Restes über die Acetylaminogruppe in der p-Position zu interpretieren. Am stärksten ist die Rotverschiebung jedoch im Komplex 6. Diese Wirkung ist bereits bei Komplexen mit Trifluormethyl- und Thienylsubstituenten mit stabilisierenden Triphenylphosphinoxidgruppen beobachtet worden [58].

**Tab. 19:** Ligandenübergänge der Komplexe 1 bis 6 bei Raumtemperatur

Komplex	Ligandenübergänge in [cm <sup>-1</sup> ]
Komplex 1	31750 ± 20
Komplex 2	30670 ± 20
Komplex 3	31450 ± 30
Komplex 4	30040 ± 30
Komplex 6	29500 ± 20

**Abb. 35:** Absorptionsbanden der Liganden in den Komplexen 1 bis 6, Meßbedingungen: Spektrale Bandbreite = 0,7 nm, gemittelte Signalzeit = 1 s, Schrittweite = 0,5 nm

Der Effekt der Rotverschiebung wirkt sich begünstigend auf die Lumineszenzeigenschaften der  $\beta$ -Diketonatkomplexe aus. Je deutlicher die Verschiebung der Ligandenübergänge zu niedrigeren Wellenzahlen ausfällt, desto „näher“ kommen sich die Energieniveaus des angeregten Zustands im Liganden und im Europium. Die Übertragung von Energie wird damit effizienter und die Emission intensiver. Im Rahmen dieser Arbeit sind die Emissionsbanden der Komplexe ermittelt worden. Die Lumineszenz findet im sichtbaren Bereich des Spektrums zwischen 610 und 615 nm statt. Die einzelnen Daten werden in Tabelle 20 wiedergegeben.

**Tab. 20:** Emissionsmaxima und Fluoreszenzfarbe der Komplexe 1 bis 6

Komplex	Emissionsmaximum [nm]	Fluoreszenzfarbe
Komplex 1	610	rot
Komplex 2	612	rot
Komplex 3	611	rot
Komplex 4	611	rot
Komplex 5	611	rot
Komplex 6	615	rot

Im Hinblick auf eine Korrelation zwischen den Lumineszenzeigenschaften der Komplexe und der strukturellen Merkmale der Liganden [61][62] wäre die Ermittlung der Lebensdauer und der Quantenausbeute der Emission jedoch wichtiger als die Angabe der Emissionspeaks [36]. Diese Messungen konnten in der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt werden. Für die genaue Bestimmung der Lagesymmetrie des Europiums wären polarisierte Absorptions- und Lumineszenzmessungen an großen Einkristallen notwendig. Dazu muß die Einkristallzüchtung noch optimiert werden.

Auf diesen Punkten basiert das vorrangige Interesse für weitere Untersuchungen im Bereich der Europium- $\beta$ -Diketonatkomplexe. Es gilt, die Art und Anzahl der Liganden und deren Substituenten, die optionale Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen und die Wahl des Gegenkations anhand der genannten spektroskopischen Eigenschaften so weit wie möglich zu optimieren und damit Intensität und Dauer der Emission zu verbessern.

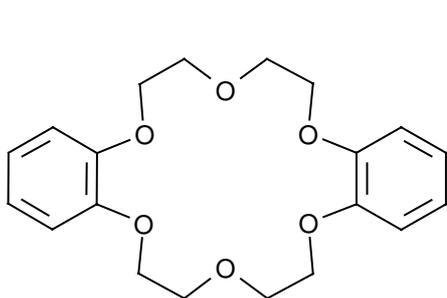
## **TEIL II. Komplexe der Selten-Erd-Halogenide mit makrocyclischen Liganden**

### **1. Einleitung**

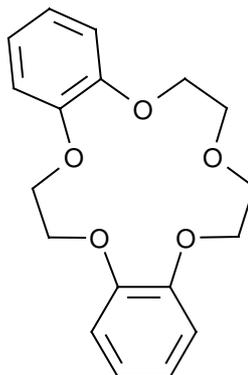
Makrocyclische Polyether sind in erster Linie für die Komplexierung von Alkali- und Erdalkalimetallkationen verwendet worden [63-66]. Die Selektivität bei der Extraktion dieser Kationen mit Kronenethern hängt von der Größe der Kationen und der entsprechend passenden Größe des Hohlraums im cyclischen Polyether ab. Diese Einlagerung („in cavity“) ist ebenso bei Kationen der Seltenen-Erden zu beobachten [64,65,67-70]

Das Interesse an diesen Komplexen stützt sich nicht nur auf die auftretenden Strukturen, sondern sie können auch als Modellsubstanzen für viele in der Natur bekannte, teilweise auch enzymatisch wirksame Stoffe dienen. Weiterhin ist die Anwendung dieser Liganden zur Trennung der Selten-Erd-Metalle mit Hilfe der Säulenchromatographie und der Lösungsmittlextraktion bekannt. Insbesondere konzentriert sich die Aufmerksamkeit auf die spektroskopischen Eigenschaften der Selten-Erd-Komplexe mit Kronenethern. Wie bei den  $\beta$ -Diketonatkomplexen des Europiums in Teil I, handelt es sich bei diesen Verbindungen um Selten-Erd-Komplexe mit Oxoliganden, die zusätzlich von Halogenidliganden koordiniert werden und hohe Koordinationszahlen aufweisen. Entsprechend zahlreich sind die Untersuchungen der Lumineszenzeigenschaften, der Quantenausbeute und der Lebensdauer der Emission [71-76,94,99-101]. Schließlich sind diese Verbindungen für homogen katalysierte Synthesereaktionen in der Organischen Chemie von Interesse [77]. Vor allem durch die zunehmende Bedeutung des „Molecular Modelings“, u.a. bei Polymerisationsreaktionen, greift man auf organometallische Komplexe dieser Art zurück. Ihre definierte räumliche Anordnung erlaubt eine gezielte Optimierung des Syntheseweges je nach eingesetztem Ausgangsstoff.

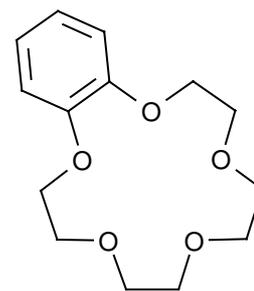
Bei den Untersuchungen in diesem Kapitel stehen die gezielte Synthese, Charakterisierung und Kristallstrukturbestimmung von Selten-Erd-Bromiden und Iodiden mit den folgenden Kronenethermolekülen im Vordergrund:



Dibenzo-18-Krone-6



Dibenzo-15-Krone-5



Benzo-15-Krone-5

Im Hinblick auf die schwerpunktmäßige Behandlung von Komplexen des Europiums (s Teil I), wurden auch in diesem Teil der Arbeit die Kronenetherkomplexe des Europiumbromids mit Nachdruck behandelt.

## 2. Untersuchungen im System $\text{SEI}_3/\text{Dibenzo-18-Krone-6}/\text{CH}_3\text{CN}$

Im Gegensatz zum unsubstituierten 18-Krone-6-Ether sind von den Komplexen der Selten-Erd-Halogenide mit dem Kronenether Dibenzo-18-Krone-6 nur sehr wenige Kristallstrukturen bekannt. Lediglich die Verbindungen  $[\text{GdCl}_2(\text{Dbz-18-C-6})(\text{CH}_3\text{CN})][\text{SbCl}_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  [69],  $[\text{Dy}_2(\text{Dbz-18-C-6})_2\text{Cl}_4][\text{Dy}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_8]$  [78],  $\text{SmI}_3(\text{Dbz-18-C-6})$  (3),  $[\text{La}_2\text{I}_2(\text{OH})_2(\text{Dbz-18-C-6})]\text{I}_3$  [79], und  $[\text{Ce}(\text{Dbz-18-C-6})(\text{NO}_3)_3]$  [68] sind bisher röntgenographisch charakterisiert worden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Triiodide des Cers, Neodyms, Gadoliniums, Terbioms, Dysprosiums, Ytterbioms, Scandiums und Yttriums mit Dibenzo-18-Krone-6 in Acetonitril eingesetzt, um ihre Kristallstruktur zu bestimmen. Die Komplexe des Europiums werden in Abschnitt II.3 behandelt. Die Syntheseprodukte weisen in nahezu allen Fällen die Anwesenheit von Wasser auf. Aufgrund der ausgeprägten Oxophilie der Selten-Erd-Kationen, greifen bereits Spuren von Wasser in die Reaktionsabläufe ein, auch frühere Untersuchungen zu diesem Thema weisen auf diese Problematik hin [105]. Spuren von Wasser können aus dem Lösungsmittel stammen oder bei der Synthese hineindiffundiert sein. So konnten keine Komplexe der Selten-Erd-Elemente mit Dibenzo-18-Krone-6 dargestellt werden, bei denen man mit Sicherheit behaupten kann, daß sie wasserfrei erhalten worden sind.

## 2.1. Die Verbindung $[\text{Ce}_2\text{I}_2(\text{OH})_2(\text{Dbz-18-C-6})]_2 \cdot 3,3 \text{H}_2\text{O}$

### 2.1.1. Synthese und Kristallstrukturbestimmung

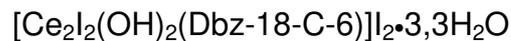
$[\text{Ce}_2\text{I}_2(\text{OH})_2(\text{Dbz-18-C-6})]_2 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$  wurde bei der Umsetzung von  $\text{CeI}_3$  und Dbz-18-C-6 in Acetonitril erhalten. Die Edukte wurden im molaren Verhältnis 1:1 eingesetzt. Die Lösung wurde 20 Stunden lang unter Rückfluß gerührt. Anschließend filtrierte man die erhaltene Produktlösung und gab sie in ein Schlenkrohr, das in die Argon-Box zum Einengen des Acetonitrils gebracht wurde. Nach mehreren Wochen bildeten sich purpurrote, kubische Kristalle, die sich in Klumpen von nicht umgesetztem Dibenzo-18-Krone-6 eingelagert hatten.

Einkristalle wurden unter dem Polarisationsmikroskop isoliert und für die Qualitätsüberprüfung durch Filmaufnahmen vorbereitet. Auf den Filmen sind systematisch dicht benachbarte Punkte beobachtet worden, die nicht zur eingestellten kristallographischen Achse gehörten. Dieser Hinweis auf eine schlechte Qualität des Kristalls trat allerdings im Einkristall, der für die Aufnahme des Datensatzes mit Hilfe des Stoe-IPDS-Diffraktometers bereitgestellt wurde, nur in untergeordnetem Maße auf. Aus den Auslöschungsbedingungen ergibt sich ein kubisches, innenzentriertes Bravaisgitter. Mit den Programmen X-RED und SHELXS-96 wird die Raumgruppe  $\text{Im-3}$  (Nr.204) ermittelt. Mit Direkten Methoden werden die Schweratomlagen für Cer und Iod bestimmt, die weiteren Lagen der Leichtatome lassen sich durch anschließende Differenz-Fourier-Synthesen berechnen.

Es gelang, eine vernünftige Strukturlösung der Verbindung zu ermitteln, die erhaltenen  $R_1$ - und  $wR_2$ -Werte bzw. der Goodness of Fit sind allerdings nicht zufriedenstellend. Zum Teil liegt dies an der angeführten schlechten Kristallqualität,  $R_{\text{int}} = 0,222$ . Zum anderen wird ein grundsätzliches Symmetrieproblem bei der Verfeinerung vermutet. Die Schweratomlagen des Cers und Iods machen den weitaus größten Teil der Elektronendichte in der Struktur aus. Die Mehrheit der Atome in der Verbindung sind Leichtatome und gehören zum Dibenzo-18-Krone-6-Molekül. Der Anteil an Elektronendichte, die diese Atome erzeugen, ist im Gegensatz zu ihrer Anzahl recht gering. Weiterhin überrascht es, daß die Atome in einem Dibenzo-Krone-6-Ether eine kubische Symmetrie annehmen, liegen sie alle auf allgemeine Lagen, ist dies allerdings durchaus möglich. Bei der Verfeine-

rung der Struktur in der Raumgruppe  $Im-3$  stellt man vorhandene Splitlagen und fehlgeordnete Lagen fest. Diese Fehlordnung wird durch Symmetrieabbau nicht aufgehoben, die Splitlagen sind ebenso bei Rechnungen in der Raumgruppe  $P-1$  wiederzufinden. Es ist anzunehmen, daß die Strukturlösung bei einem idealen Kristall zwar eine hohe, aber keine kubische Raumgruppe besitzen würde. Die Ursache für die relativ schlechte Qualität der Verfeinerung wird darin vermutet, daß die kubische Struktur nur durch vielfache Verzwilligung im Kristall zustande kommt. Bei der Erstellung des Datensatzes durch das IPDS werden die Signale der Beugungsbilder über alle Zwillingsdomänen gemittelt, erst dadurch ergibt sich für die ganze Struktur eine kubische Symmetrie.

Aufgrund der genannten Gründe und der teilweise hohen Temperaturfaktoren für einige Kohlenstoffatome, wird auf eine Bestimmung der Wasserstofflagen verzichtet. Die Verfeinerung wird für das Ceratom, eines der Iodatome und eines der Sauerstoffatome (die allesamt nicht zum Dibenzo-18-Krone-6-Molekül gehören) anisotrop, für alle andere Lagen isotrop durchgeführt. In den Tabellen 21-26 sind die Daten der Strukturaufklärung für  $[Ce_2I_2(OH)_2(Dbz-18-C-6)]_2 \cdot 3,3H_2O$  enthalten.

**Tabelle 21.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für

Summenormel	$\text{Ce}_2 \text{I}_2 \text{C}_{40} \text{H}_{56,6} \text{O}_{20,6}$
Molare Masse	1275,76 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	71.073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	kubisch, $I m \bar{3}$ (Nr.204)
Elementarzelle	$a = 2006,40(14)$
Zellvolumen	$8077,0(1) 10^6 \text{ pm}^3$
Z, berechnete Dichte	$12, 1,907 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$3,765 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	4240
Theta-Bereich [°]	1,44 bis 20,91.
hkl-Bereich	$-19 \leq h \leq 20, -20 \leq k \leq 20, -19 \leq l \leq 18$
Gesamtreflexe	13272
davon symmetrieunabhängig	807
R[int]	0,2224
Vollständigkeit für 2-Theta	50,21%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares ( $F^2$ )
Daten/Beschränkungen/Parameter	807 / 10 / 65
Goodness-of-fit ( $F^2$ )	1,454
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0,0937, wR2 = 0,2195$
R-Werte (gesamt)	$R1 = 0,1490, wR2 = 0,2369$
Extinktionskoeffizient	0,00011(6)
max./min. Restelektronendichten	1.120 und $-0.738 \text{ e} \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$

**Tabelle 22.** Atom-Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalent/isotroper Temperaturfaktor ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für  $[\text{Ce}_2\text{I}_2(\text{OH})_2(\text{Dbz-18-C-6})]\text{I}_2 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$ .  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ce(1)	982(1)	5000	0	74(1)
I(1)	2591(1)	5000	0	91(1)
O(1)	0	5000	652(9)	64(6)
Atom	x	y	z	U(iso)
O(2)	1278(8)	4394(7)	1076(8)	216(8)
O(3)	885(14)	3660(14)	0	263(14)
C(2)	1212(12)	3732(9)	1113(8)	192(12)
C(4)	933(12)	3321(11)	567(5)	201(12)
C(1)	2075(11)	4218(10)	1999(10)	207(12)
C(3)	1667(8)	4646(4)	1536(8)	115(6)
C(5)	2461(13)	4623(5)	2485(13)	264(16)
I(21)	2042(13)	2005(15)	1677(11)	133(10)
I(22)	2427(6)	2427(6)	2427(6)	137(5)
I(23)	2070(3)	2020(3)	1080(3)	110(2)
I(25)	2266(10)	2259(11)	2012(7)	108(6)
I(26)	1890(2)	1820(2)	610(2)	126(15)
OW1	0	0	0	98(17)
OW2	1090(4)	1090(4)	1090(4)	90(5)
OW3	3145(10)	5000	2898(10)	82(6)

**Tabelle 23.** Bindungslängen [pm] für  $[\text{Ce}_2\text{I}_2(\text{OH})_2(\text{Dbz-18-C-6})]\text{I}_2 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$ 

Ce(1)-O(1)	236,6(10) 2X	C(1)-C(3)	150,7(19)
Ce(1)-O(2)	254,7(16) 4X	C(3)-C(3)	141,9(18)
Ce(1)-O(3)	270(3) 2X	C(5)-C(5)	151(2)
Ce(1)-I(1)	322,7(3)	C(5)-OW3	177(3)
O(2)-C(3)	131,1(17)	I(23)-OW2	270(13)
O(2)-C(2)	133,8(19)	OW1-OW2	380(14)
O(3)-C(4)	132,9(18) 2X	OW3-I(23)	219(7)
C(2)-C(4)	148,2(19)	OW3-OW2	335(4)
C(1)-C(5)	149(2)		

**Tabelle 24.** Ausgewählte Winkel [°] für  $[\text{Ce}_2\text{I}_2(\text{OH})_2(\text{Dbz-18-C-6})]\text{I}_2 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$ .

O(1)-Ce(1)-O(1)	67,2(7)	C(1)-C(3)-C(4)	97,7(10)
O(1)-Ce(1)-O(2)	74,1(5)	O(2)-C(3)-C(4)	105,3(7)
O(2)-Ce(1)-O(2)	57,0(6)	C(5)-C(3)-C(4)	131,4(5)
O(1)-Ce(1)-O(2)	131,5(5)	C(2)-C(3)-C(4)	116,7(6)
O(2)-Ce(1)-O(2)	115,9(7)	C(1)-C(5)-C(3)	34,2(10)
O(1)-Ce(1)-O(3)	86,5(5)	C(3)-C(5)-C(3)	29,5(5)
O(2)-Ce(1)-O(3)	119,5(4)	C(3)-O(2)-C(1)	30,9(8)
O(1)-Ce(1)-I(1)	146,4(3)	C(2)-O(2)-C(1)	83,1(12)
O(2)-Ce(1)-C(2)	99,6(5)	C(2)-O(2)-C(4)	29,9(9)
O(3)-Ce(1)-C(2)	42,9(3)	C(1)-O(2)-C(4)	111,4(9)
Ce(1)-I(1)-O(1)	180,0	C(2)-O(2)-O(3)	58,6(10)
Ce(1)-O(1)-Ce(1)	112,8(7)	C(2)-O(2)-C(5)	98,2(11)
C(3)-O(2)-C(2)	113,8(15)	C(4)-O(3)-C(2)	36,1(10)
O(2)-C(2)-C(1)	67,0(11)	C(3)-C(2)-O(3)	122,2(11)
C(3)-C(2)-C(1)	34,4(5)	C(5)-C(1)-C(3)	112,0(17)
O(3)-C(4)-C(2)	112,1(19)	C(3)-C(1)-O(2)	26,6(6)
C(2)-C(4)-O(2)	26,8(9)	C(3)-C(1)-C(2)	56,3(8)
O(3)-C(4)-C(3)	96,5(15)	O(2)-C(3)-C(2)	33,5(8)
C(5)-C(3)-C(1)	62,6(6)	C(1)-C(3)-C(2)	89,3(10)

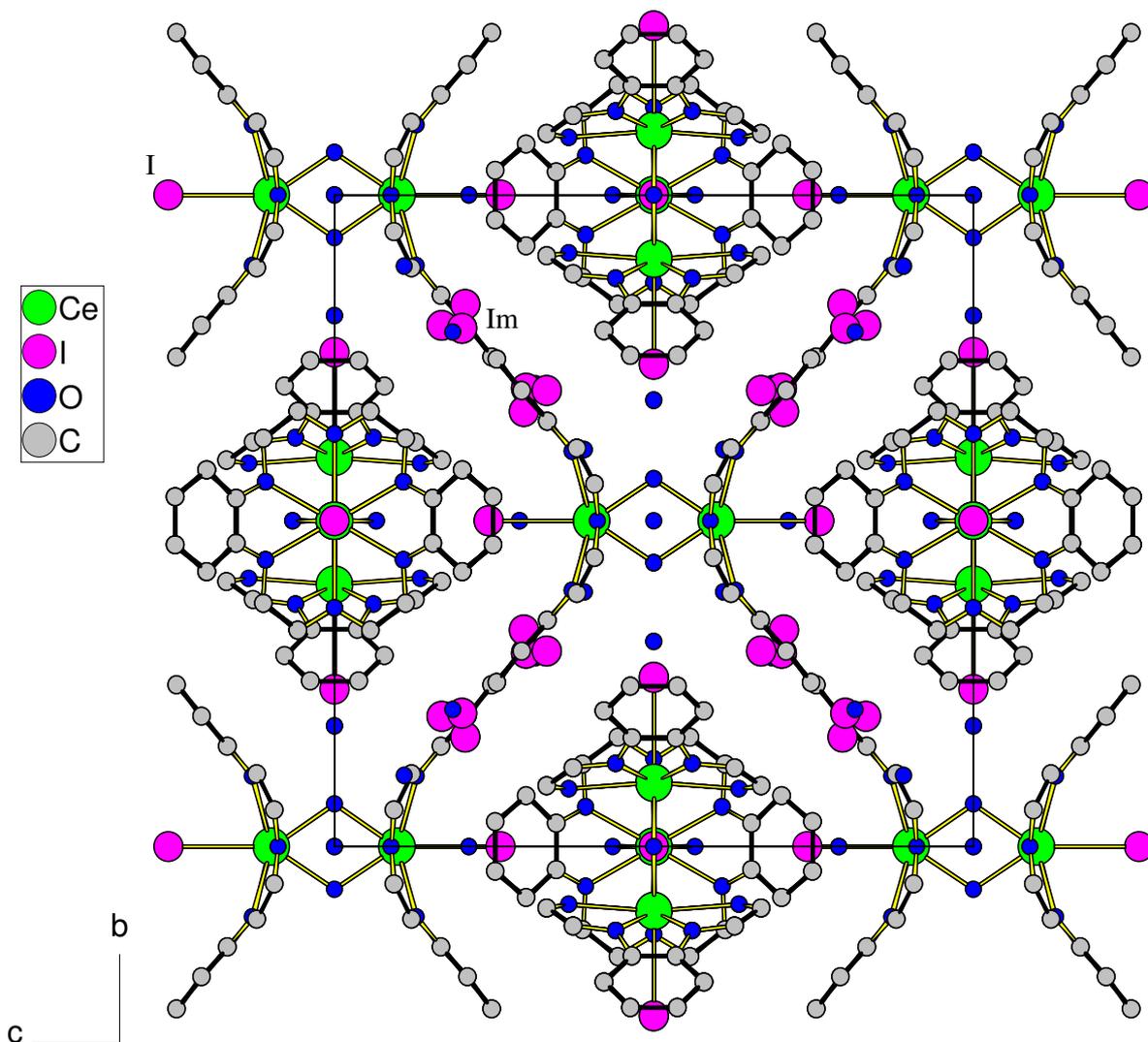
**Tabelle 25.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 10^{-1}$ ) für  $[\text{Ce}_2\text{I}_2(\text{OH})_2(\text{Dbz-18-C-6})]_2 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$ . Der anisotrope Temperaturfaktor Exponent hat die Form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ce(1)	75(1)	72(1)	75(1)	0	0	0
I(1)	74(2)	100(2)	99(2)	0	0	0
O(1)	50(11)	61(12)	80(13)	0	0	0

### 2.1.2. Beschreibung der Kristallstruktur

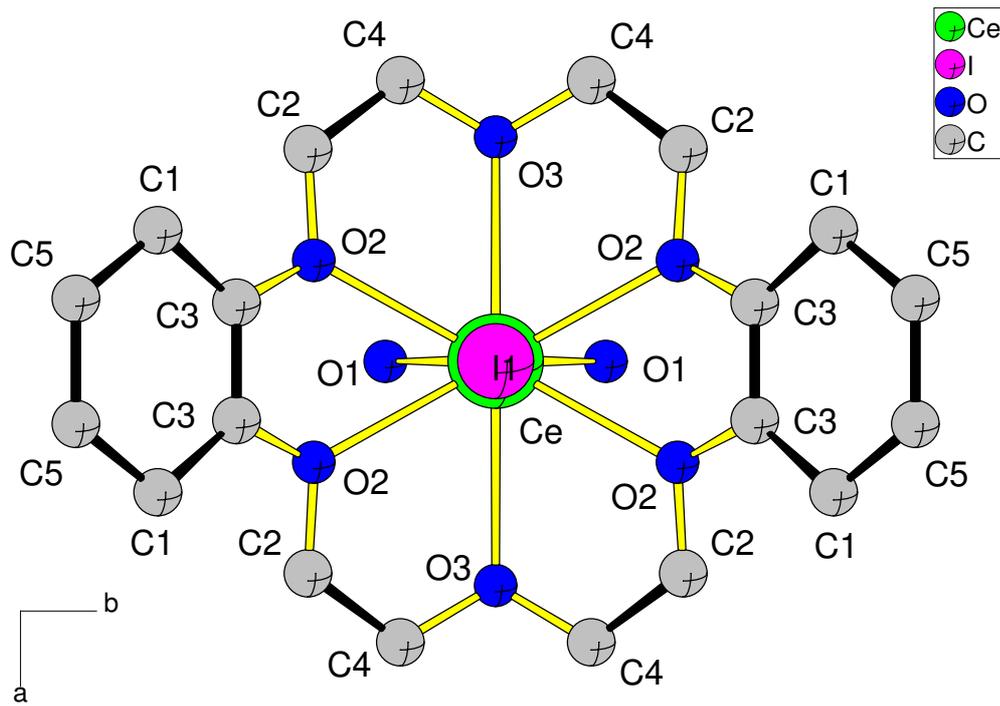
$[\text{Ce}_2\text{I}_2(\text{OH})_2(\text{Dbz-18-C-6})]_2 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$  besteht aus der dimeren kationischen Einheit  $[\text{Ce}_2\text{I}_2(\text{OH})_2(\text{Dbz-18-C-6})]^{2+}$  und zwei Iodidionen, die durch eine Fehlordnung unterschiedlich im Kristallgitter angeordnet sind. Die Verbindung enthält weiterhin statistisch unterbesetztes Kristallwasser, pro Summenformel ergeben sich 3,3  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle. In Abbildung 36 ist die Elementarzelle des Komplexes dargestellt.

In der kationischen Komplexeinheit werden die im Kronenether eingelagerten Cer(III)-Kationen durch zwei Hydroxidionen verbrückt. An jedes  $\text{Ce}^{3+}$  ist weiterhin ein Iodidion gebunden, so daß beide Metallkationen im Komplex sternförmig von einem  $\text{I}^-$ - und zwei  $\text{OH}^-$ -Ionen umgeben sind. Die Winkel dieser Anordnung zeigen eine starke Abweichung gegenüber dem Idealwert von  $120^\circ$  für die planare Geometrie dreier Liganden. Sie betragen  $(\text{O1-Ce-O1}) = 67,2^\circ$  und  $(\text{I1-Ce-I1}) = 146,4^\circ$ . Diese Verzerrung kommt durch die Komplexierung des Kronenetherrings senkrecht zu dieser planaren Ebene. Die O1-Sauerstoffatome, die einen kleineren Radius gegenüber Iod haben, liegen im Raum zwischen den Ringen und werden durch diese zusammengestaucht. Diese Art Verzerrung ist bereits bei den ähnlich aufgebauten dimeren Komplexeinheiten in  $[\text{Dy}_2(\text{Dbz-18-C-6})_2\text{Cl}_4][\text{Dy}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_8]$  [78] und  $[\text{La}_2\text{I}_2(\text{OH})_2(\text{Dbz-18-C-6})]\text{I}_3$  [79] bekannt. Der  $d(\text{Ce-I1})$ -Abstand zwischen dem Zentralatom und dem Iodatome liegt bei 322,7 pm und damit nur leicht über dem Abstand im  $\text{CeI}_3$  [80]. Der Abstand  $d(\text{Ce-O1})$  des Cers zu den verbrückenden

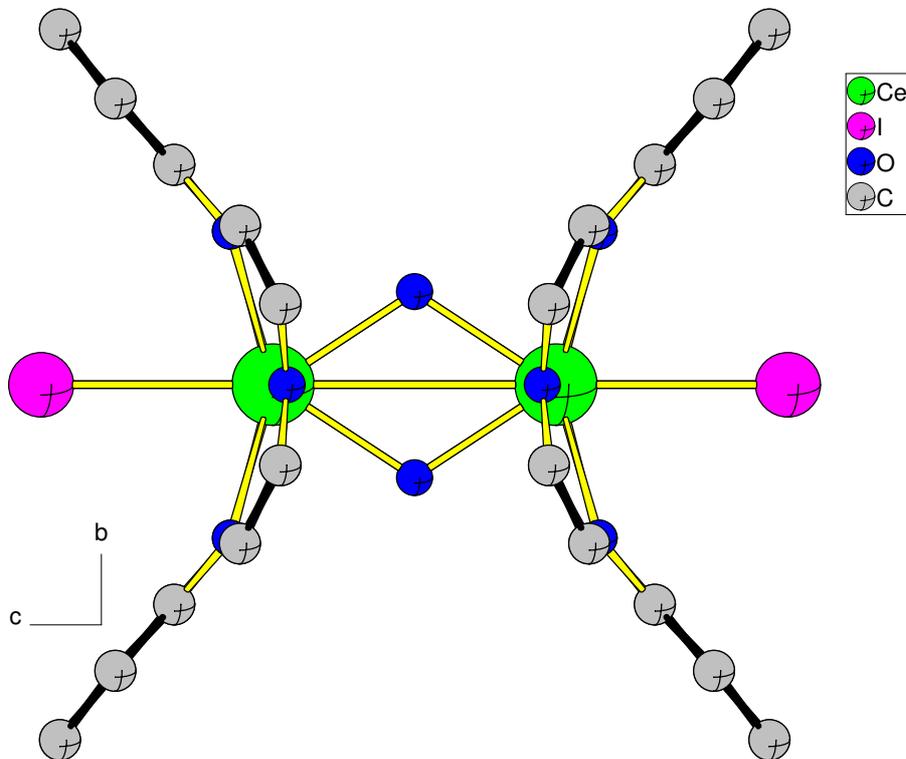


**Abb. 36:** Elementarzelle der Verbindung  $[\text{Ce}_2\text{I}_2(\text{OH})_2(\text{Dbz-18-C-6})]\text{I}_2 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$ , Blick in Richtung  $[100]$

Hydroxidsauerstoffatomen ist mit 237 pm etwas kürzer als der mittlere  $\text{Ce-O}_{\text{Ring}^-}$ -Abstand, der 259 pm beträgt. Diese Werte liegen im charakteristischen Bereich für diese Art koordinativer Bindung [68], auch die leichten Unterschiede in den jeweiligen Ce-O-Abstände sind im analogen Komplexkation des Lanthans zu beobachten [79]. Die dimere Komplexeinheit wird in den Abbildungen 37 und 38 in zwei verschiedenen Blickrichtungen illustriert. Die Kronenetherringe weichen aufgrund der Abstoßungskräfte zwischen den gegenüberliegenden Phenylsubstituenten von der planaren Anordnung ab, und orientieren sich zur offenen Seite hin gekrümmt (s. Abb.38). Dabei wirkt sich die Spannung besonders auf den



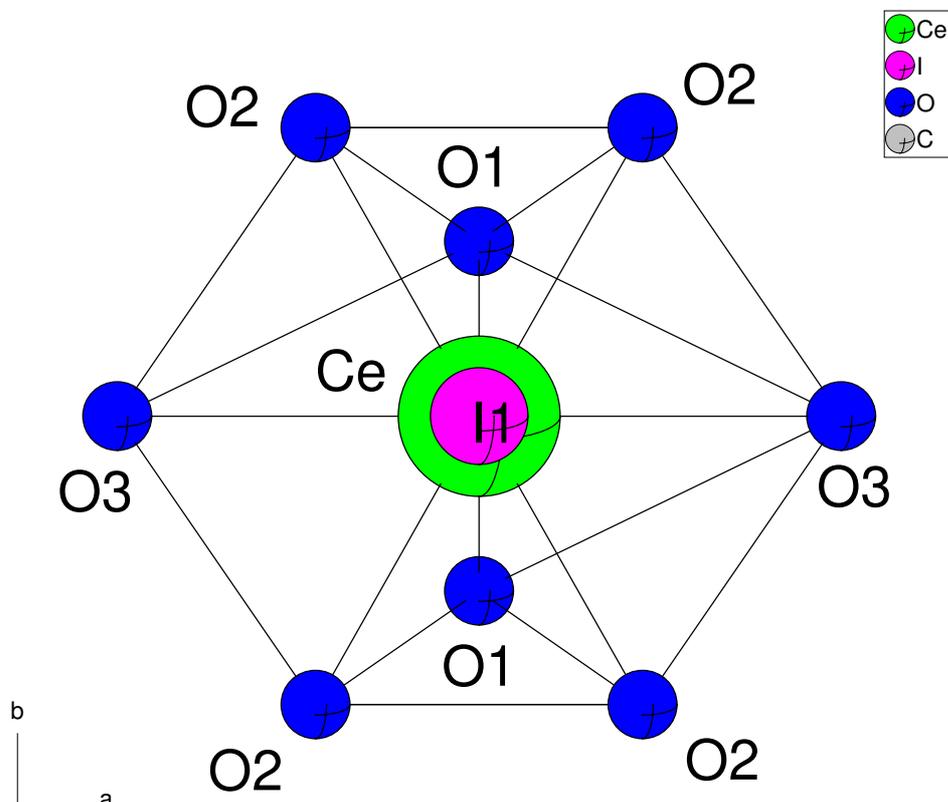
**Abb.37:** Kationische Dimereneinheit in  $[\text{Ce}_2\text{I}_2(\text{OH})_2(\text{Dbz-18-C-6})]\text{I}_2 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$ , Blick auf  $[110]$



**Abb.38:** Seitenansicht dikationischen Dimeren  $[\text{Ce}_2\text{I}_2(\text{OH})_2(\text{Dbz-18-C-6})]^{2+}$

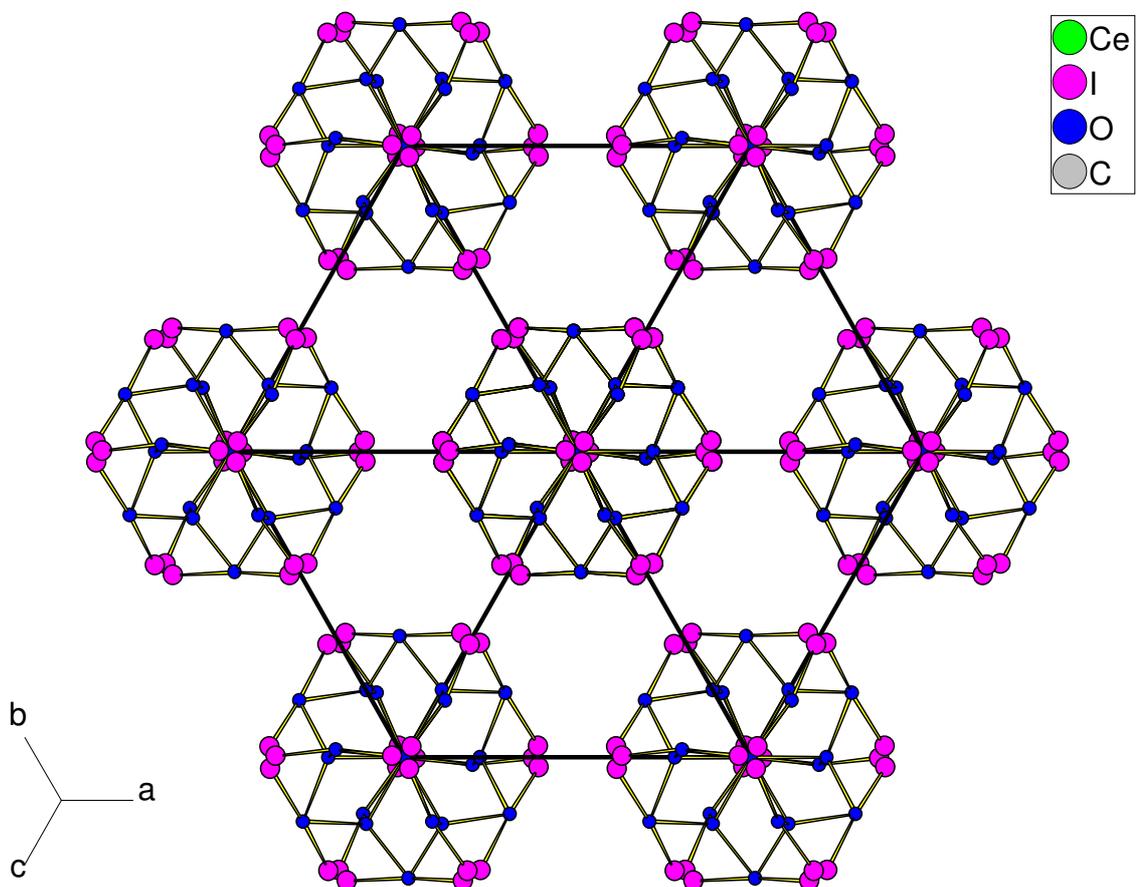
18-Krone-6-Ring aus, die Phenylringe zeigen hingegen kaum eine Abweichung von der idealen Ebene, wie der mittlere aromatische Winkel von  $119,9^\circ$  zeigt. Der mittlere aromatische  $\bar{d}(\text{C-C})$ -Abstand beträgt 148 pm und liegt damit etwas zu hoch, die mittleren aliphatischen Abstände  $\bar{d}(\text{C-C}) = 148 \text{ pm}$  und  $\bar{d}(\text{C-O}) = 133,3 \text{ pm}$  bewegen sich im erwarteten Bereich.

Durch die Anordnung der Liganden und der dimeren Einheit ergibt sich für  $\text{Ce}^{3+}$  die Koordinationszahl von 9 bzw. 6+3. Ein Koordinationspolyeder ist nur schwer zu erkennen. Die typische Polyedergeometrie für die Koordinationszahl 9 ist die eines trigonalen bekappten Prismas. Ohne die Stauchung des (O1-Ce-O1)-Winkels wäre für diese Anordnung durchaus zutreffend, in diesem Fall sollten die Sauerstoffatome der Hydroxidionen (O1) in der gleichen Ebene wie die O2-Sauerstoffatome des Kronenethers parallel zu [101] liegen. Ein Blick auf Abbildung 39 ermöglicht eine Einschätzung des Ausmaßes der Verzerrung. Im idealen dreifach bekappten trigonalen Prisma sollte der Abstand zwischen den gegenüberliegenden O1-Atomen nahezu gleich dem Abstand zwischen den oberen und unteren O2-Atomen sein. Letztere sind 432 pm voneinander entfernt, der O1-O1-Abstand beträgt aber nur 262 pm. Als „Kappen“ des trigonalen Prismas fungieren die O3- und das Iodatom.



**Abb.39:** Koordinationssphäre des  $\text{Ce}^{3+}$ -Kations in  $[\text{Ce}_2\text{I}_2(\text{OH})_2(\text{Dbz-18-C-6})]_2 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$   
Projektion in der (110)-Ebene

Der anionische Teil der Verbindung besteht aus fehlgeordneten Iodidionen, die entlang der Raumdiagonalen zu finden sind. Die Restelektronendichte verteilt sich auf gesplittete Lagen. Diese werden mit Hilfe des Programms PLATON ermittelt, welches die Räume mit Restelektronendichte von solvatisierten Molekülen bestimmt. Da es sich bei den I<sup>-</sup>-Ionen um Schweratome handelt, ist die Bestimmung ihrer Besetzung auf diesem Weg möglich. Nur diejenigen Iodlagen, die eine Mindestbesetzung von 1 bis 3 in der Elementarzelle besitzen, wurden mit gemeinsamen Temperaturfaktoren verfeinert.



**Abb.40:** Anionischer Teil der Struktur von  $[\text{Ce}_2\text{I}_2(\text{OH})_2(\text{Dbz-18-C-6})]_2 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$ , fehlgeordnete Iodidionen und solvatisierte Wassermoleküle, Blick in Richtung der Raumdiagonalen

Zur Übersichtlichkeit in Abbildung 40 werden die Splittlagen zur einen gemittelten I<sub>m</sub>-Lage idealisiert. Aufgrund der dreizähligen Schraubenachse entlang der Raumdiagonalen werden zum Teil drei dichtbenachbarte Iodlagen erzeugt, sie können

nicht gleichzeitig besetzt sein. Bei Besetzung dieser Lagen beträgt allerdings nicht  $1/3$  sondern  $1/4$ . Mit einer Höchstzähligkeit von 48 ergeben sich 12 Iodatome in der Elementarzelle. Durch die kationische Dimereneinheit befinden sich 12  $Ce^{3+}$ , 12  $(OH)^-$  und 12  $I^-$  Ionen in der Elementarzelle. Durch die 12 fehlgeordneten Iodidionen des anionischen Teils werden die 12 positiven Ladungen in der Elementarzelle ausgeglichen und die Elektroneutralität der Verbindung wird erfüllt.

Schließlich befinden sich eingelagerte Wassermolekülen in der Struktur. Die Lagen der Sauerstoffatome (OW) der Wassermoleküle sind statistisch unterbesetzt. Sie bilden mit den fehlgeordneten Iodatomten  $I \cdots H-O$ -Brückenbindungen, deren mittleren Abstand  $\bar{d}(I-OW)$  bei 350 pm liegt. Ihre Verknüpfung in der Elementarzelle wird in der Abbildung 40 dargestellt. Die Kristallwassermoleküle zeigen keinerlei Verbindung mit den Atomen des dimeren Kations.

## 2.2. Die Verbindung $[(\text{H}_3\text{O})(\text{Dbz-18-C-6})]\text{I}_3$

Das Interesse an makrocyclischen Komplexen mit anionischer Schichtstruktur aus Polyiodiden besteht seit langer Zeit [81] und ist in den letzten Jahren besonders angeregt worden [82-85]. Die Aufmerksamkeit richtet sich in erster Linie auf das gebildete Netzwerk von  $\text{I}_2^-$  und  $\text{I}^-$ -Einheiten. Der Einsatz von makrocyclischen homoleptischen  $\sigma$ -Donor-Molekülen, wie den Kronenethern [86], beruht auf ihrer bereits erwähnten Eigenschaft, einfach geladene Kationen in deren Hohlraum einzulagern und zu stabilisieren [63]. Auf diese Weise kann die strukturelle Beeinflussbarkeit von Polyiodidverbänden durch die kationische Komplexeinheit untersucht werden. Kleinere Kationen, wie  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{Na}^+$ , die sich besser in diesen Hohlraum einfügen lassen, vermögen weniger auf die Koordination der Polyiodide einzuwirken [111] als große Kationen ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ , Selten-Erd-Kationen,  $\text{NR}_4^+$ ) mit einer ungesättigten Koordinationssphäre. Solche „on-side“-Komplekkationen [87] zeigen oft Verknüpfungen mit den Polyiodiden und werfen damit neue Fragen zu den strukturellen Eigenschaften dieses Verbindungstyps auf [88].

Das (Hydronium-Dibenzo-18-C-6)-Triiodid entstand bei mehreren Versuchen, Einlagerungskomplexe der Selten-Erd-Iodide mit Dibenzo-18-C-6 zu synthetisieren. Es fällt als rotbraunes, kristallines Nebenprodukt aus. Bei den Umsetzungen von  $\text{GdI}_3$  und  $\text{NdI}_3$  mit (Dbz-18-C-6) in Acetonitril konnten Einkristalle der Verbindung gewonnen werden.

### 2.2.1. Synthese und Kristallstrukturbestimmung

Das Selten-Erd-Triiodid wurde in der Argon-Box mit Dibenzo-18-C-6 im molaren Verhältnis 1:1,3 mit Acetonitril versetzt. Die Lösung wurde anschließend unter Argonatmosphäre bei  $60^\circ\text{C}$  24 h unter Rückfluß gehalten. Nach dem Abtrennen des restlichen Feststoffs wurde die erhaltene Lösung an der Vakuum-Schutzgasapparatur bis zur Übersättigung eingengt. Das gelöste Produkt wurde dann in einem Schlenkrohr gegeben und zur Kristallisation in die Argon-Box gebracht. Nach mehreren Wochen wurde der trockene Feststoff von den Gefäßwandungen des Schlenkrohrs vorsichtig abgekratzt und unter dem Polarisationsmikroskop untersucht. Die rotbraunen Einkristalle vom  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{Dbz-18-C-6})]\text{I}_3$  wurden als Nebenprodukt erhalten. Als Hauptprodukt stellte man je nach eingesetztem

Gadolinium- oder Neodymtriiodid einen hellgelben oder weißen Feststoff fest, der allerdings röntgenamorph ist. Die Anwesenheit des eingelagerten Hydroniumions im Kronenether stellt einen eindeutigen Hinweis für das Vorhandensein von Luft und Feuchtigkeit während der Synthese dar, trotz aller Vorsichtsmaßnahmen. Aufgrund der ausgeprägten Oxophilie der dreiwertigen Selten-Erd-Kationen ist die Bildung von Selten-Erd-Hydroxid die wahrscheinlichste Folge, durch die quantitative Fällung wurde der Lösung der Gehalt an  $SE^{3+}$  entzogen. Der vermutlich ebenso vorhandene Luftsauerstoff vermag die Iodid-Ionen in der Lösung teilweise zu  $I_2$  oxidiert zu haben, mit dem verbleibenden  $I^-$  bildeten sich dann die  $I_3^-$ -Einheiten. Diese fungieren als Gegenanion für das aus der Lösung entstehende  $[(H_3O)(Dbz-18-C-6)]^+$ -Kation.

Die Ausgewählten Einkristalle des Komplexes wurden mit Hilfe von Schwenk-aufnahmen auf ihre Qualität geprüft. Geeignete Kristalle wurden für die Erstellung eines Intensitätsdatensatzes mit dem Einkristalldiffraktometer bereitgestellt. Aus den Auslöschungsbedingungen ergibt sich die primitive monokline Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr.14). Die Lageparameter für die Iodatome werden durch eine Patterson-Synthese, die restlichen Atomlagen durch Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt. Die Lagen der Wasserstoffatome berechnen sich aus den entsprechenden Lagen der zugehörigen Kohlenstoffatome, an die sie gebunden sind, mit einem Abstand von  $d(C-H) = 97$  pm für aliphatische und  $d(C-H) = 93$  für aromatische Protonen. Der Bindungswinkel für die Wasserstoffatome beträgt  $(H-C-H) \approx 108^\circ$  in den Methylgruppen. Die Lageparameter der H-Atome werden zusammen mit den entsprechenden Lage der Kohlenstoffatome verfeinert. Der Datensatz wird schließlich einer numerischen Absorptionskorrektur unterzogen. Die Daten der Strukturlösung sind den Tabellen 27-32 zu entnehmen.

**Tabelle 27.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [(H<sub>3</sub>O)(Dbz-18-C-6)]I<sub>3</sub>

Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>12</sub> I <sub>6</sub> O <sub>14</sub>
Molare Masse	1477,90 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	71,073 pm
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub> /n (Nr.14)
Gitterkonstanten	a = 1426,9(3) pm b = 2219,5(4) pm    β = 101,83(2)° c = 1645,1(3) pm
Zellvolumen	5099,3(17)·10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	4, 1,925 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	3,457 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2728
Theta-Bereich	2,31 bis 22,50°
hkl-Bereich	-18<=h<=18, 0<=k<=29, 0<=l<=21
Gesamtreflexe	54006
davon symmetrieunabhängig	6413
R[int]	0,0713
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares (F <sup>2</sup> )
Daten/Beschränkungen/Parameter	6413 / 0 / 541
Goodness-of-fit (F <sup>2</sup> )	1,021
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0287, wR2 = 0,0478
R-Werte (gesamt)	R1 = 0,0498, wR2 = 0,0489
max./min. Restelektronendichten	1,037 und -0,815 e·10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup>

**Tabelle 28.** Atom-Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalent/isotroper Temperaturfaktor ( $\text{pm}^2 10^{-1}$ ) für  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{Dbz-18-C-6})]_3\text{I}_3$ .  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
I(1)	743(1)	2346(1)	8428(1)	54(1)
I(2)	9359(1)	2368(1)	6842(1)	65(1)
I(3)	2528(1)	2545(1)	5101(1)	56(1)
I(4)	2229(1)	2224(1)	-52(1)	74(1)
I(5)	4272(1)	2355(1)	6375(1)	81(1)
I(6)	5745(1)	2380(1)	8868(1)	90(1)
O(1)	2547(3)	1066(2)	7215(3)	48(1)
O(2)	2560(3)	3628(2)	7868(3)	50(1)
O(3)	1391(3)	465(2)	5856(3)	46(1)
O(4)	3666(3)	4293(2)	9186(3)	47(1)
O(5)	3739(3)	412(2)	8490(3)	45(1)
O(6)	1314(3)	4234(2)	6557(3)	45(1)
O(7)	3580(3)	-656(2)	4039(3)	45(1)
O(8)	2478(3)	-1168(2)	2593(3)	51(1)
O(9)	6270(3)	5461(2)	6425(3)	48(1)
O(10)	2009(4)	-149(2)	7392(3)	80(2)
O(11)	2986(4)	59(2)	2564(3)	79(2)
O(12)	3679(3)	506(2)	4198(3)	46(1)
O(13)	7556(3)	3753(2)	7976(3)	51(1)
O(14)	6288(3)	4290(2)	6610(3)	47(1)
C(1)	1220(4)	209(3)	5072(4)	39(2)
C(2)	2315(5)	3394(3)	7061(5)	52(2)
C(3)	3800(4)	188(3)	4933(4)	40(2)
C(4)	8799(4)	424(3)	4952(5)	41(2)
C(5)	7282(5)	3466(3)	7185(5)	55(2)
C(6)	2803(5)	1288(3)	8043(5)	53(2)
C(7)	3744(4)	-439(3)	4837(5)	43(2)
C(8)	1664(5)	1302(3)	6771(5)	51(2)
C(9)	3975(5)	449(3)	5712(5)	53(2)
C(10)	1093(5)	527(3)	4335(5)	51(2)
C(11)	3614(5)	3639(2)	9192(5)	56(2)
C(12)	8471(5)	3576(3)	8419(5)	51(2)
C(13)	1498(5)	1110(2)	5888(5)	52(2)
C(14)	3644(5)	1156(2)	4271(5)	52(2)
C(15)	3454(5)	3420(3)	8320(5)	60(2)
C(16)	8964(5)	712(3)	5714(5)	53(2)
C(17)	1329(5)	3583(2)	6652(5)	52(2)
C(18)	3767(5)	1060(2)	8430(5)	49(2)
C(19)	3849(5)	-794(3)	5549(5)	53(2)
C(20)	6294(5)	3643(2)	6802(5)	55(2)
C(21)	9094(5)	386(4)	6431(5)	63(2)
C(22)	4602(4)	125(3)	8765(4)	37(2)

C(23)	3457(5)	-1297(2)	3929(5)	56(2)
C(24)	433(5)	4489(2)	6272(4)	43(2)
C(25)	4015(5)	-537(4)	6318(5)	65(2)
C(26)	4083(5)	81(4)	6392(5)	61(2)
C(27)	9070(5)	-231(4)	6402(5)	62(2)
C(28)	5408(5)	4539(3)	6301(4)	40(2)
C(29)	-409(5)	4162(3)	6012(4)	53(2)
C(30)	5465(5)	409(3)	9046(4)	52(2)
C(31)	3330(5)	-1442(3)	3026(5)	54(2)
C(32)	5395(5)	5173(3)	6202(4)	39(2)
C(33)	4567(5)	4222(3)	6080(4)	51(2)
C(34)	6285(5)	75(3)	9308(5)	57(2)
C(35)	-1260(5)	4459(3)	5726(5)	55(2)
C(36)	3717(5)	4517(3)	5771(5)	58(2)
C(37)	2218(5)	-1342(3)	1748(5)	51(2)
C(38)	4534(5)	5465(3)	5903(4)	50(2)
C(39)	6248(5)	6107(2)	6395(5)	49(2)
C(40)	3702(5)	5132(4)	5692(5)	62(2)

**Tabelle 29.** Ausgewählte Bindungslängen [pm] für [(H<sub>3</sub>O)(Dbz-18-C-6)]I<sub>3</sub>

I(1)-I(2)	293,27(11) 2X	C(9)-C(26)	136,9(10)
I(3)-I(6)	291,54(11) 2X	C(10)-C(27)	135,5(10)
I(3)-I(5)	293,73(11)	C(11)-C(15)	148,7(9)
I(4)-I(1)	294,05(11) 2X	C(12)-C(14)	149,5(9)
O(1)-C(8)	142,1(8)	C(19)-C(25)	136,2(10)
O(1)-C(6)	142,3(8)	C(21)-C(27)	137,0(9)
O(2)-C(2)	140,2(8)	C(22)-C(30)	137,6(9)
O(2)-C(15)	141,6(8)	C(6)-C(18)	148,1(9)
O(3)-C(1)	138,4(7)	C(7)-C(19)	139,4(9)
O(3)-C(13)	144,0(6)	C(8)-C(13)	148,6(9)
O(4)-C(4)	138,5(8)	C(23)-C(31)	149,3(9)
O(4)-C(11)	145,5(6)	C(24)-C(29)	139,3(8)
O(5)-C(22)	137,7(7)	C(24)-C(22)	141,4(7)
O(5)-C(18)	144,2(6)	C(25)-C(26)	137,8(9)
O(6)-C(24)	137,0(7)	C(27)-C(10)	135,5(10)
O(6)-C(17)	145,3(6)	C(28)-C(33)	137,5(8)
O(7)-C(7)	137,3(7)	C(28)-C(32)	141,7(7)
O(7)-C(23)	144,0(6)	C(29)-C(35)	137,9(9)
O(8)-C(31)	141,4(8)	C(30)-C(34)	137,8(9)
O(8)-C(37)	141,7(8)	C(32)-C(38)	138,7(8)
O(9)-C(32)	138,3(7)	C(33)-C(36)	138,0(9)
O(9)-C(39)	143,5(6)	C(34)-C(35)	136,8(9)
C(3)-C(7)	140,0(8)	C(35)-C(34)	136,8(9)
C(4)-C(16)	138,3(9)	C(36)-C(40)	137,1(9)
C(4)-O(4)	138,5(7)	C(37)-C(39)	148,2(9)

C(4)-C(1)	140,6(8)	C(38)-C(40)	138,1(9)
C(5)-C(20)	147,4(9)	C(39)-C(37)	148,2(9)
O(14)-C(20)	147,1(7)	O(12)-C(14)	144,8(6)
O(12)-C(3)	138,0(7)	O(13)-C(12)	141,4(8)

**Tabelle 30.** Ausgewählte Bindungswinkel [°] für [(H<sub>3</sub>O)(Dbz-18-C-6)]I<sub>3</sub>

I(2)#1-I(1)-I(4)#2	174,18(2)	C13-O3-C8	109,17
I(6)#4-I(3)-I(5)	174,68(2)	C14-O12-C12	104,83
O1-C6-C8	129,75	C15-C11-O2	126,37
O2-C2-C15	129,29	C16-C21-C4	122,79
O3-C1-C13	117,54	C17-O6-C2	99,49
O3-C1-C4	30,90	C18-O5-C6	99,01
O4-C4-C11	116,41	C19-C7-C25	123,26
O6-C24-C17	107,06	C20-O14-C5	100,81
O7-C7-C23	119,12	C21-C27-C16	116,87
O8-C37-C31	129,63	C22-C24-O5	105,10
O9-C39-C32	118,53	C22-C24-C30	124,64
O12-C3-C14	113,19	C23-O7-C31	109,91
O13-C12-C5	129,76	C24-C22-O6	107,90
O14-C28-C20	108,85	C24-C22-C29	121,79
C1-C4-C10	116,76	C25-C26-C19	120,76
C1-C4-O3	116,49	C26-C25-C9	117,54
C2-O2-O6	104,53	C27-C21-C10	120,11
C3-O12-C7	111,13	C28-C32-O14	108,04
C3-O12-C9	126,14	C28-C32-C33	121,19
C4-C1-O4	112,72	C29-C35-C24	126,63
C4-C1-C16	120,57	C30-C34-C22	125,63
C5-O13-C20	126,71	C31-C23-O8	124,76
C5-O13-O14	104,45	C32-C28-C38	112,94
C6-O1-C18	126,90	C32-C28-O9	118,59
C7-C19-C3	115,01	C33-C36-C28	126,40
C7-C19-O7	127,17	C34-C35-C30	110,50
C8-C13-O1	127,05	C35-C34-C29	110,79
C9-C26-C3	120,69	C36-C40-C33	112,21
C10-C1-C27	122,89	C37-O8-C39	126,89
C11-O4-C15	107,86	C37-O8-O9	102,11
C12-O13-C14	126,38	C39-O9C37	110,74
C40-C36-C38	122,28	C40-C36-C38	122,28
C12-O13-C14	126,38		

**Tabelle 31.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 10^{-1}$ ) für  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{Dbz-18-C-6})]_3$ .

Der anisotrope Temperaturfaktor-Exponent hat die Form:

$$-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
I(1)	61(1)	33(1)	71(1)	-4(1)	17(1)	0(1)
I(2)	61(1)	43(1)	86(1)	-6(1)	1(1)	1(1)
I(3)	66(1)	33(1)	70(1)	-1(1)	20(1)	0(1)
I(4)	103(1)	55(1)	60(1)	2(1)	4(1)	1(1)
I(5)	64(1)	52(1)	117(1)	-13(1)	-4(1)	12(1)
I(6)	71(1)	69(1)	119(1)	-21(1)	-10(1)	14(1)
O(1)	52(3)	39(2)	50(4)	-2(2)	1(3)	6(2)
O(2)	53(3)	31(2)	62(4)	-10(2)	2(3)	8(2)
O(3)	57(3)	32(2)	47(4)	0(2)	7(3)	1(2)
O(4)	56(3)	33(2)	51(4)	3(2)	6(3)	1(2)
O(5)	50(3)	28(2)	53(3)	-3(2)	2(3)	2(2)
O(6)	43(3)	31(2)	59(4)	3(2)	2(3)	2(2)
O(7)	48(3)	30(2)	55(4)	-2(2)	6(2)	0(2)
O(8)	51(3)	35(3)	63(4)	-7(2)	0(3)	9(2)
O(9)	50(3)	28(2)	62(4)	-2(2)	5(3)	5(2)
O(10)	91(4)	58(3)	89(4)	2(3)	15(4)	1(3)
O(11)	91(4)	62(3)	82(4)	1(3)	9(3)	-1(3)
O(12)	54(3)	26(2)	58(4)	-2(2)	13(3)	2(2)
O(13)	52(3)	34(2)	64(4)	-4(2)	5(3)	10(2)
O(14)	48(3)	29(2)	61(4)	-2(2)	3(3)	5(2)
C(1)	28(4)	48(4)	42(5)	-5(4)	10(4)	-1(3)
C(2)	53(5)	30(3)	73(6)	-9(4)	13(4)	5(3)
C(3)	33(4)	47(4)	41(5)	3(4)	12(4)	4(3)
C(4)	36(4)	43(4)	46(6)	-1(4)	11(4)	3(3)
C(5)	58(5)	29(4)	74(6)	-10(4)	3(4)	10(3)
C(6)	66(6)	33(4)	57(6)	-14(3)	11(5)	8(3)
C(7)	30(4)	54(4)	44(6)	-2(4)	8(4)	1(3)
C(8)	52(5)	35(4)	66(6)	-5(3)	10(5)	15(3)
C(9)	57(5)	53(4)	47(6)	-7(4)	6(4)	7(4)
C(10)	55(5)	57(5)	39(6)	3(4)	11(4)	-3(4)
C(11)	56(5)	33(4)	70(7)	7(3)	-5(4)	5(3)
C(12)	53(5)	32(4)	64(6)	6(3)	5(4)	16(3)
C(13)	60(5)	31(4)	61(6)	4(3)	1(4)	-3(3)
C(14)	54(5)	33(4)	67(6)	-8(3)	7(4)	-1(3)
C(15)	56(5)	34(4)	79(7)	-2(4)	-11(5)	14(3)
C(16)	47(5)	52(4)	61(7)	-17(4)	11(4)	-7(3)
C(17)	66(5)	25(4)	62(6)	-13(3)	8(4)	2(3)
C(18)	58(5)	32(4)	52(6)	-7(3)	-2(4)	3(3)
C(19)	53(5)	53(4)	55(6)	7(4)	13(4)	0(3)
C(20)	62(5)	31(4)	70(6)	-9(3)	7(4)	-2(3)
C(21)	57(5)	97(6)	37(6)	-3(5)	13(4)	-9(4)
C(22)	41(4)	36(3)	33(4)	2(3)	6(4)	4(3)

C(23)	58(5)	32(4)	71(7)	7(4)	-3(4)	10(3)
C(24)	48(5)	37(4)	41(5)	2(3)	3(4)	2(3)
C(25)	54(6)	97(7)	48(7)	20(5)	19(5)	6(4)
C(26)	48(5)	88(6)	51(6)	-13(5)	21(5)	3(4)
C(27)	55(5)	88(6)	46(6)	22(5)	17(5)	2(4)
C(28)	46(4)	38(4)	34(5)	-6(3)	4(4)	4(3)
C(29)	46(5)	43(4)	66(6)	-6(3)	4(4)	-9(4)
C(30)	52(5)	48(4)	50(6)	2(3)	0(4)	-8(4)
C(31)	54(5)	46(4)	56(6)	-7(4)	-5(4)	14(3)
C(32)	45(4)	37(4)	36(5)	-2(3)	7(4)	-4(3)
C(33)	55(5)	48(4)	47(5)	-1(3)	8(4)	-7(4)
C(34)	40(5)	67(5)	59(6)	-3(4)	-2(4)	-8(4)
C(35)	46(5)	57(5)	59(6)	-4(4)	3(4)	-14(4)
C(36)	43(5)	68(6)	58(6)	-2(4)	-4(4)	-7(4)
C(37)	69(6)	42(4)	41(6)	-12(3)	10(4)	5(4)
C(38)	46(5)	55(4)	44(5)	-1(3)	-6(4)	7(4)
C(39)	60(5)	29(4)	54(6)	5(3)	2(4)	0(3)
C(40)	50(6)	77(5)	55(6)	6(4)	-1(4)	7(4)

**Tabelle 32.** Wasserstoff-Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 10^{-1}$ ) für  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{Dbz-18-C-6})]_3$

Atom	x	y	z	U(eq)
H(2A)	2349(5)	2957(3)	7083(5)	62
H(2B)	2768(5)	3535(3)	6738(5)	62
H(5A)	7320(5)	3032(3)	7252(5)	66
H(5B)	7714(5)	3586(3)	6829(5)	66
H(6A)	2340(5)	1155(3)	8360(5)	63
H(6B)	2807(5)	1725(3)	8038(5)	63
H(8A)	1677(5)	1739(3)	6802(5)	61
H(8B)	1144(5)	1160(3)	7020(5)	61
H(9)	4018(5)	865(3)	5773(5)	63
H(10)	1120(5)	946(3)	4344(5)	61
H(11A)	3092(5)	3510(2)	9447(5)	67
H(11B)	4205(5)	3473(2)	9510(5)	67
H(12A)	8959(5)	3714(3)	8129(5)	61
H(12B)	8506(5)	3141(3)	8458(5)	61
H(13A)	925(5)	1300(2)	5574(5)	63
H(13B)	2036(5)	1228(2)	5647(5)	63
H(14A)	4245(5)	1304(2)	4597(5)	63
H(14B)	3133(5)	1270(2)	4549(5)	63
H(15A)	3963(5)	3566(3)	8060(5)	72
H(15B)	3466(5)	2984(3)	8314(5)	72
H(16)	8987(5)	1130(3)	5737(5)	64

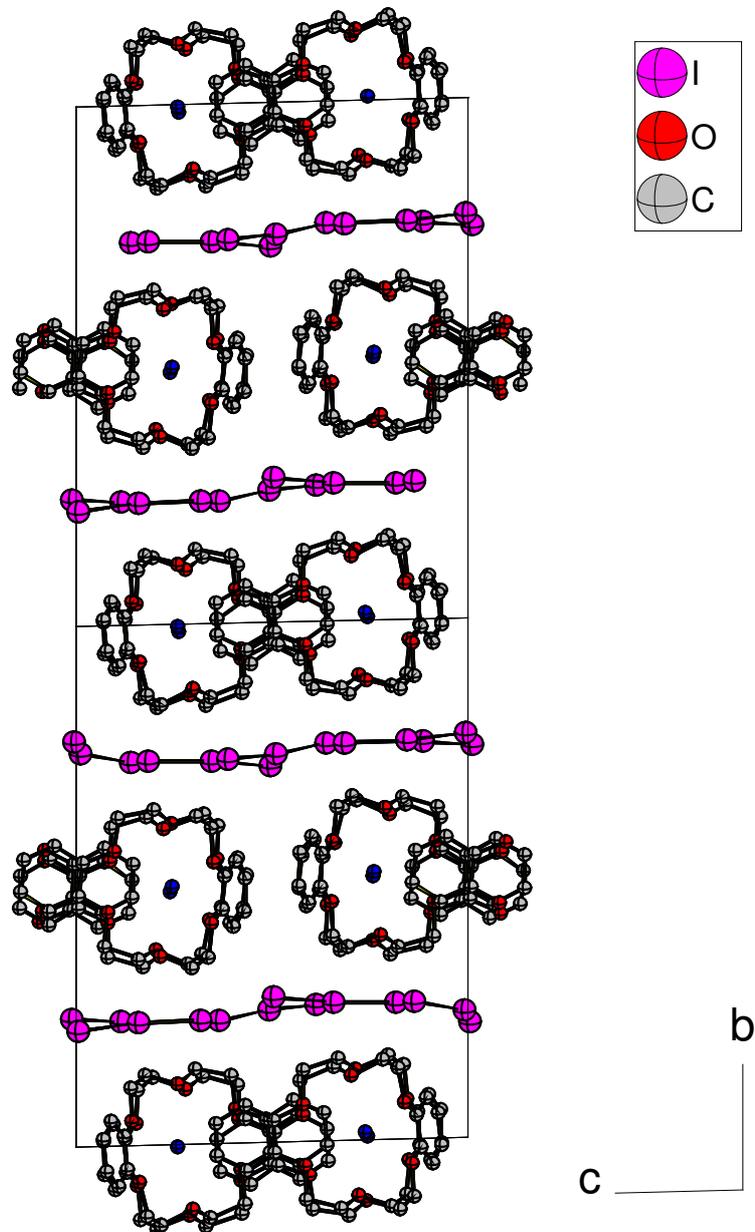
---

H(17A)	1146(5)	3392(2)	6112(5)	62
H(17B)	877(5)	3462(2)	6988(5)	62
H(18A)	4225(5)	1178(2)	8098(5)	59
H(18B)	3970(5)	1233(2)	8980(5)	59
H(19)	3805(5)	-1211(3)	5499(5)	64
H(20A)	6071(5)	3413(2)	6298(5)	66
H(20B)	5871(5)	3562(2)	7182(5)	66
H(21)	9200(5)	582(4)	6940(5)	76
H(23A)	2899(5)	-1428(2)	4133(5)	67
H(23B)	4013(5)	-1506(2)	4240(5)	67
H(25)	4081(5)	-777(4)	6789(5)	78
H(26)	4207(5)	252(4)	6919(5)	73
H(27)	9166(5)	-450(4)	6894(5)	75
H(29)	-396(5)	3743(3)	6033(4)	63
H(30)	5495(5)	828(3)	9060(4)	62
H(31A)	3873(5)	-1293(3)	2815(5)	65
H(31B)	3293(5)	-1875(3)	2947(5)	65
H(33)	4570(5)	3805(3)	6139(4)	61
H(34)	6863(5)	271(3)	9510(5)	68
H(35)	-1822(5)	4240(3)	5554(5)	66
H(36)	3153(5)	4297(3)	5615(5)	70
H(37A)	2221(5)	-1778(3)	1704(5)	61
H(37B)	2675(5)	-1181(3)	1442(5)	61
H(38)	4517(5)	5882(3)	5845(4)	61
H(39A)	5794(5)	6259(2)	6711(5)	59
H(39B)	6046(5)	6241(2)	5825(5)	59
H(40)	3124(5)	5327(4)	5494(5)	74

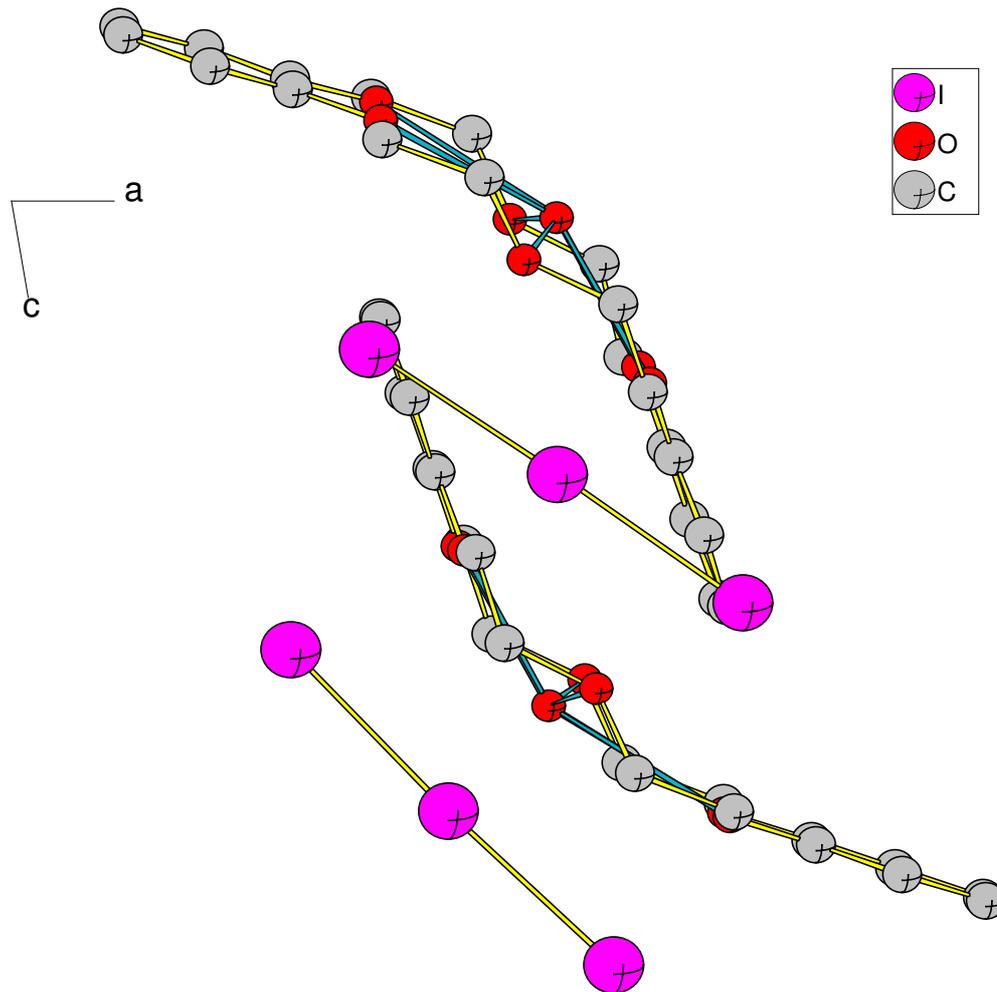
---

## 2.2.2. Beschreibung der Kristallstruktur

Das (Hydronium-Dibenzo-18-Krone-6)-Triiodid kristallisiert in der gleichen Raumgruppe wie (Kalium-Dibenzo-18-C-6)-Triiodid [86]. Die weiteren Kristalldaten, wie die Gitterkonstanten und das Zellvolumen, weichen aber deutlich von den Angaben in der Literatur ab. Die Kristallstruktur enthält das komplexe Kation  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{Dbz-18-C-6})]^+$  und das Anion  $\text{I}_3^-$ . Sie lässt sich als Stapelfolge kationischer und anionischer Schichten längs  $[011]$  beschreiben (Abb.41). Die Polyiodidschichten



**Abb. 41:** Elementarzelle von  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{Dbz-18-C-6})]\text{I}_3$ , Projektion entlang  $[100]$

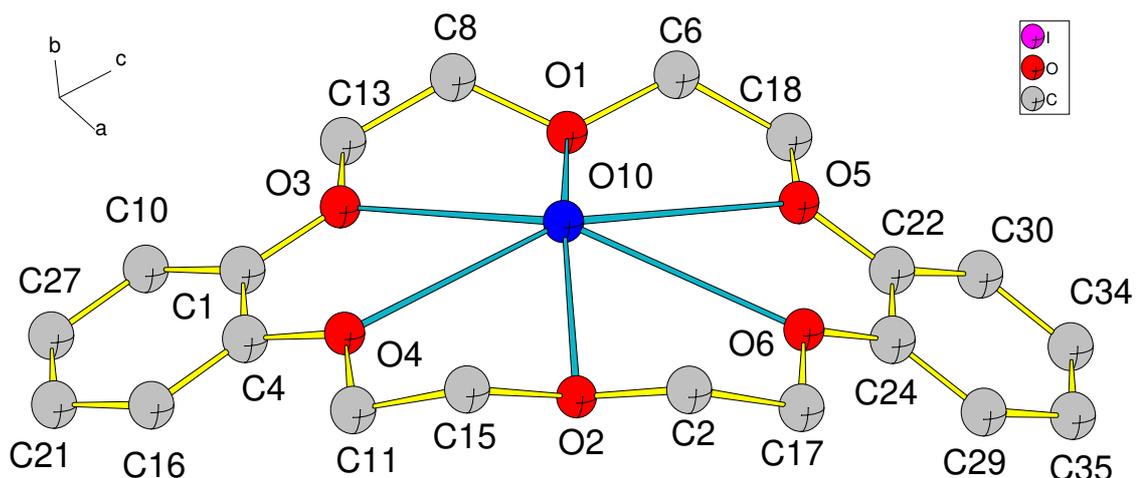


**Abb. 42:** Zwei Formeleinheiten der Verbindung  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{Dbz-18-C-6})]\text{I}_3$ ,  
Blick entlang  $[010]$

in der Ebene  $[101]$  liegen senkrecht zu den jeweiligen Ebenen der Kronenethermoleküle. Die kationischen Kronenethereinheiten ordnen sich paarweise zueinander, hervorgerufen durch eine schwache gegenseitige Wechselwirkung. Ausgehend von einer leicht gekrümmten Anordnung des Kronenethers (s. II, 2.1.2 u. 3.1.2) sind die Einheiten um ihre halbe Länge versetzt und mit der jeweils konvexen Seite der Krümmung zueinander plazierte (Abb. 42). Die terminalen Kohlenstoffatome der Phenylgruppe liegen direkt gegenüber dem Mittelpunkt der benachbarten kationischen Einheit. Der Abstand zwischen den beiden Kronenetherringen an der beschriebenen Stelle beträgt 286 pm. Das Hydroniumion befindet sich in der Mitte des Hohlraums und ist leicht zur „offenen“, konkaven Seite des Kronenethers verschoben. Diese leichte Verschiebung aus der gemein-

samen Ebene der Kronensauerstoffatome heraus ist allerdings nur geringfügig (im vgl. zur Struktur im Abschn. II, 2.1.2), sie beträgt lediglich 74 pm. Der mittlere Winkel des Hydroniumsauerstoffatoms mit den Sauerstoffatomen des Ringes liegt bei  $151^\circ$ . Die  $O_{\text{Ring}}\text{-OH}_3^+$ -Abstände weisen verhältnismäßig große Abweichungen untereinander auf. In den beiden Kronenethereinheiten, die voneinander kristallographisch unabhängig sind, bewegen sich die  $d(O_{\text{R}}\text{-O}_{\text{H}})$ -Abstände im Bereich von 267,7 bis hin zu 364,3 pm. Mit  $d(O2\text{-}O10) = 270$  pm und  $d(O1\text{-}O10) = 291$  pm, bzw.  $d(O13\text{-}O11) = 267,7$  pm und  $d(O8\text{-}O11) = 292,1$  pm, können jeweils zwei der Abstände einer Wasserstoffbrückenbindung zugeordnet werden. Alle weiteren Abstände liegen über 300 pm.

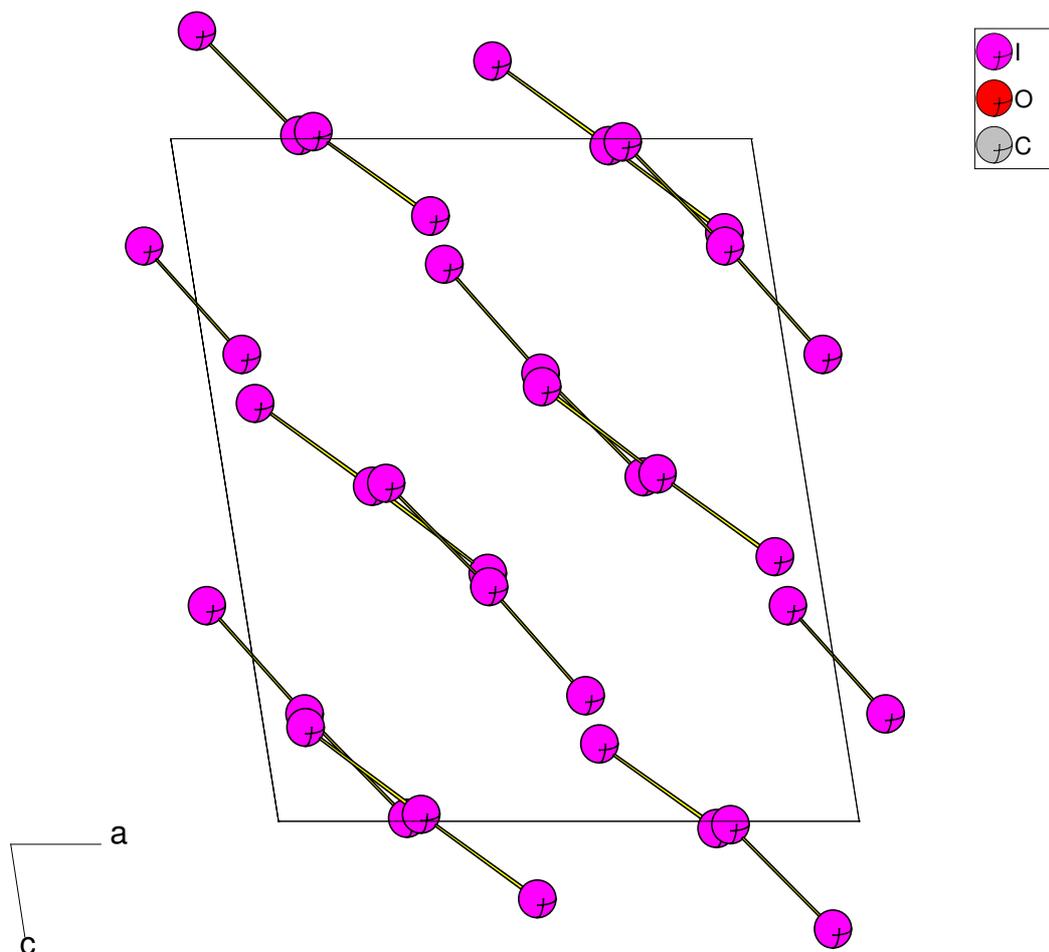
In Abbildung 43 wird eine der beiden, strukturell nahezu identischen, kationischen Kronenethereinheiten wiedergegeben.



**Abb. 43:** Kationische Kronenethereinheit  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{Dbz-18-C-6})]^+$

Die Triiodidanionen reihen sich parallel zur äquatorialen Achse der Kronenethereinheiten. Zu jedem Komplexkation kann direkt eine  $\text{I}_3^-$ -Einheit zugeordnet werden (Abb. 41). Die kürzesten Abstände zwischen den Iodideinheiten und den Kationen ergeben sich für die mittleren Iodatome zu  $d(\text{I1-C6}) = 343,6$  pm und  $d(\text{I3-C14}) = 339,3$  pm. Sie liegen eher im weiten Bereich für  $\text{I}\cdots\text{H-C}$ -Abstände [83]. Die kürzesten Abstände zu den Sauerstoffatomen sind  $d(\text{I1-O1}) = 384,3$  pm und  $d(\text{I6-O13}) = 380,7$  pm. Die Abstände zu den  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Zentralkationen liegen mit  $d(\text{I1-O10})$

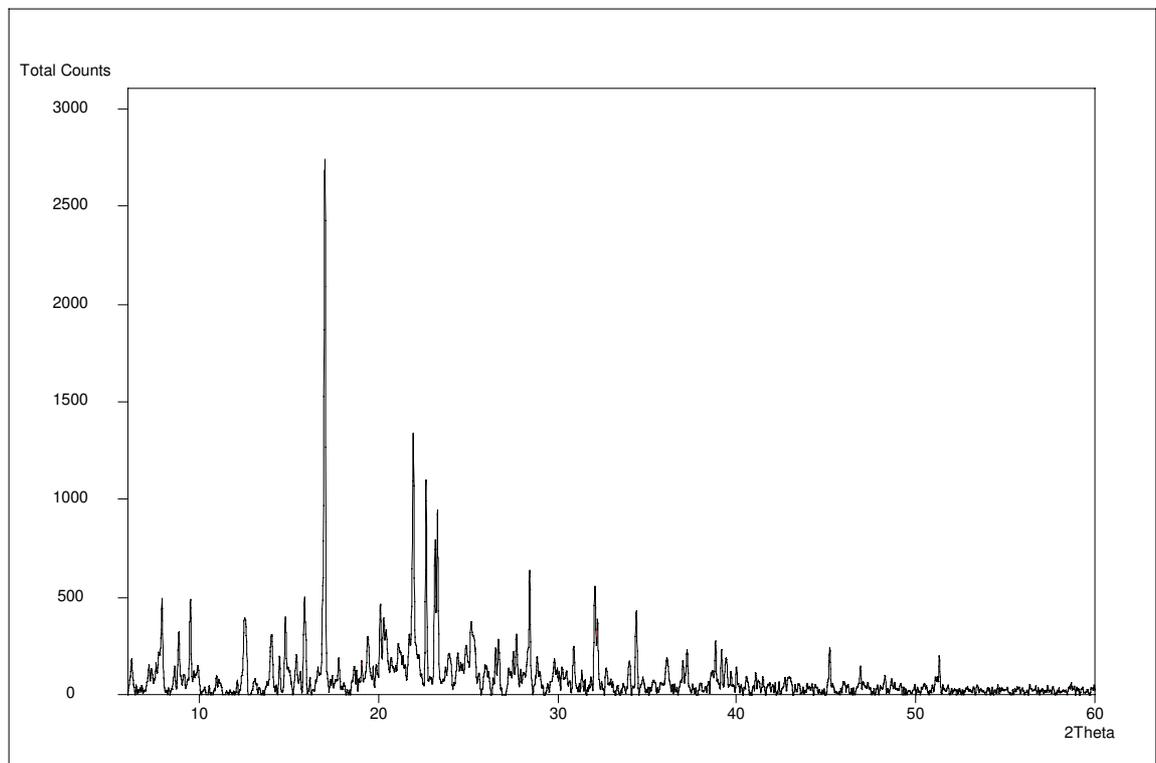
= 572 pm und  $d(I6-O11) = 627,6$  pm außerhalb der Reichweite einer Wechselwirkung. Der mittlere  $d(I-I)$ -Abstand der Iodatome in den  $I_3^-$ -Einheiten beträgt 292 pm und stimmt mit den charakteristischen Werten für Polyiodide dieser Art überein [86][89]. Entgegen den Erwartungen sind die I-I-Abstände so gut wie äquidistant. Die bisherigen Beobachtungen in ähnlichen Strukturen (3)(2.1.2(23)) zeigen eine unsymmetrische Anordnung innerhalb der linearen Polyiodidstränge, die durch alternierende  $I_2^-$ - und  $I^-$ -Einheiten zustande kommt. Die interionischen Iodabstände der einen linearen  $I_3^-$ -Einheit zu der nächsten entlang des Strangs liegen mit  $d(I6-I5) = 488,6$  pm und  $d(I2-I4) = 467,5$  pm oberhalb der van der Waals-Schranke für Iod [88]. Abbildung 44 zeigt die Anordnung der  $I_3^-$ -Einheiten in der Elementarzelle entlang [010].



**Abb. 44:** Polyiodideinheiten in  $[(H_3O)(Dbz-18-C-6)]I_3$ , Blick entlang [010]

### 2.3. Weitere Verbindungen in den Systemen $\text{SEI}_3/\text{Dibenzo-18-Krone-6}/\text{CH}_3\text{CN}$

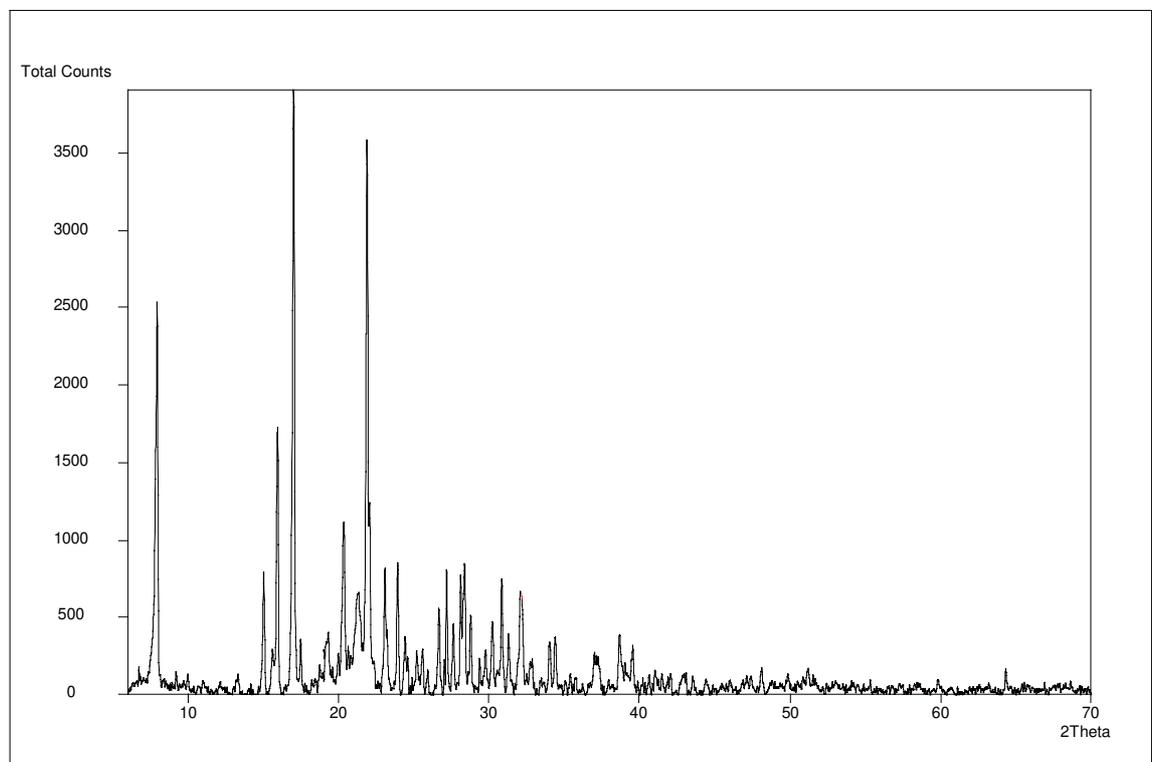
Außer  $[\text{Ce}_2\text{I}_2(\text{OH})_2(\text{Dbz-18-C-6})]_2 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$  konnten weitere Komplexe der Selten-Erd-Iodide mit Dibenzo-18-Krone-6 synthetisiert werden. Die Ausgangskomponenten wurden in Acetonitril gelöst und 20 bis 24 Stunden in einer Argonatmosphäre unter Rückfluß gerührt. Die ausfallenden Niederschläge wurden abfiltriert und getrocknet, anschließend wurden sie verschiedenen Umkristallisationsmethoden unterzogen. Man erhielt feinkristalline, homogene Produkte bei den Umsetzungen mit  $\text{Scl}_3$ ,  $\text{NdI}_2$ ,  $\text{SmI}_3$  und  $\text{Dyl}_3$ . Die Kristallite sind jedoch in all diesen Fällen zu klein und oft verwachsen, so daß eine Kristallstrukturuntersuchung an Einkristallen aufgrund der schlechten Kristallqualität nicht vorgenommen werden konnte. Die Verbindungen sind durch Pulverdiffraktometermessungen röntgenographisch charakterisiert worden. Die Pulverdiffraktogramme der Produkte werden in den Abbildungen 45-48 dargestellt. Auf eine Indizierung der Reflexe wird ebenfalls verzichtet, da die Aussagekraft dieser Ermittlungen bei den vorhandenen Pulvern nicht ausreicht, um die Zuverlässigkeit der daraus resultierenden Angaben zu gewährleisten. Indizierungen an Pulverdaten sind eher für die Identifizierung isotyper Strukturen zu empfehlen bzw. bei Kristallstrukturen



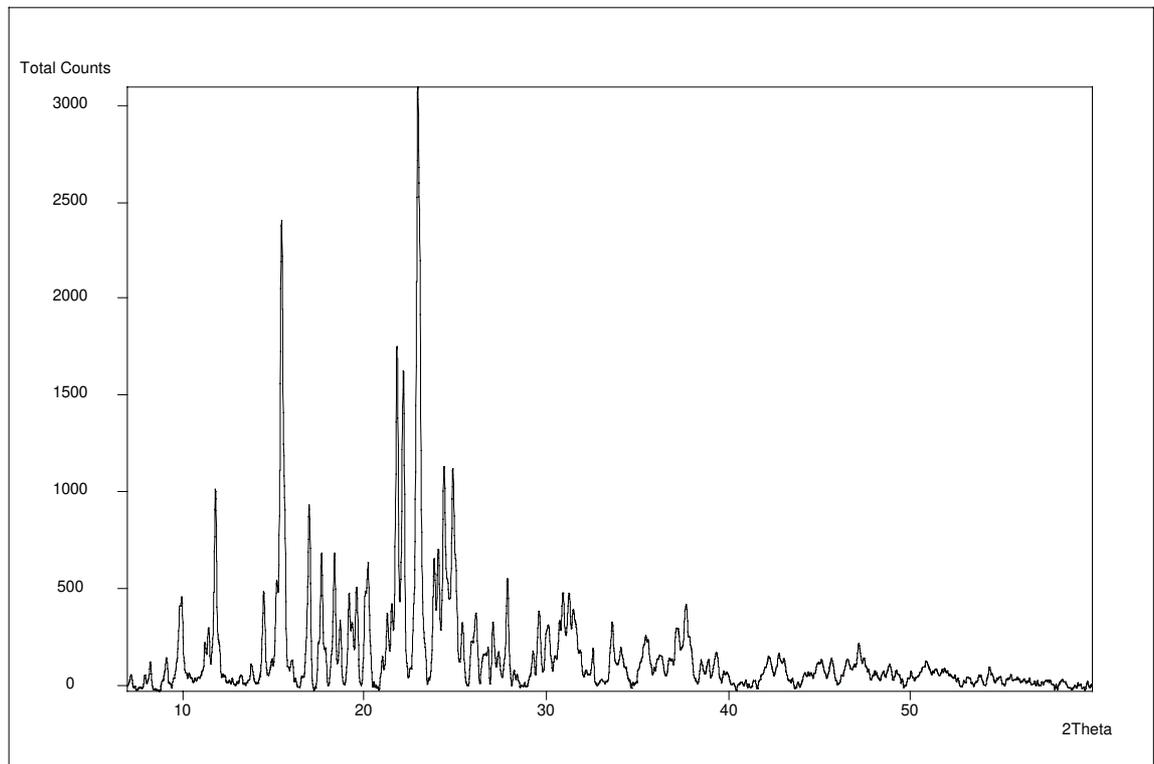
**Abb.45:** Pulverdiffraktogramm des Produkts von  $\text{SmI}_3/(\text{Dbz-18-C-6})$

mit kleinen Gitterkonstanten und hoher Symmetrie. Die untersuchten Kronenetherkomplexe der Selten-Erd-Halogenide kristallisieren erfahrungsgemäß in triklinen oder monoklinen Kristallsystemen und besitzen meistens große Gitterkonstanten.

Das Produkt der Umsetzung von  $\text{SmI}_3$  mit Dibenzo-18-Krone-6 liefert ein Röntgendiffraktogramm, einige Abweichungen von dem LAZY-Ausdruck aus den kristallographischen Daten der ermittelten Struktur  $\text{SmI}_3(\text{Dbz-18-C-6})$  [79] aufweist. Die charakteristischen starken Linien im  $2\theta$ -Bereich  $10^\circ$  bis  $11^\circ$  kommen hier nicht vor. Zwar stimmen die Lagen einzelner Linien im  $2\theta$ -Bereich um  $18^\circ$  bzw  $22^\circ$  bis  $23^\circ$ , die Unterschiede in den Intensitäten der Reflexe sind zum Teil sehr deutlich. Über die Ursache der Abweichungen lassen sich nur Vermutungen anstellen. Ein Vergleich des vorliegenden Diffraktogramms mit den Aufnahmen von bekannten Samariumverbindungen aus den Datenbanken, ermöglicht keine Identifizierung. Zum einen könnte es sich bei dem synthetisierten Produkt um eine völlig andere Verbindung handeln, die sich unter anderem durch das Vorhandensein



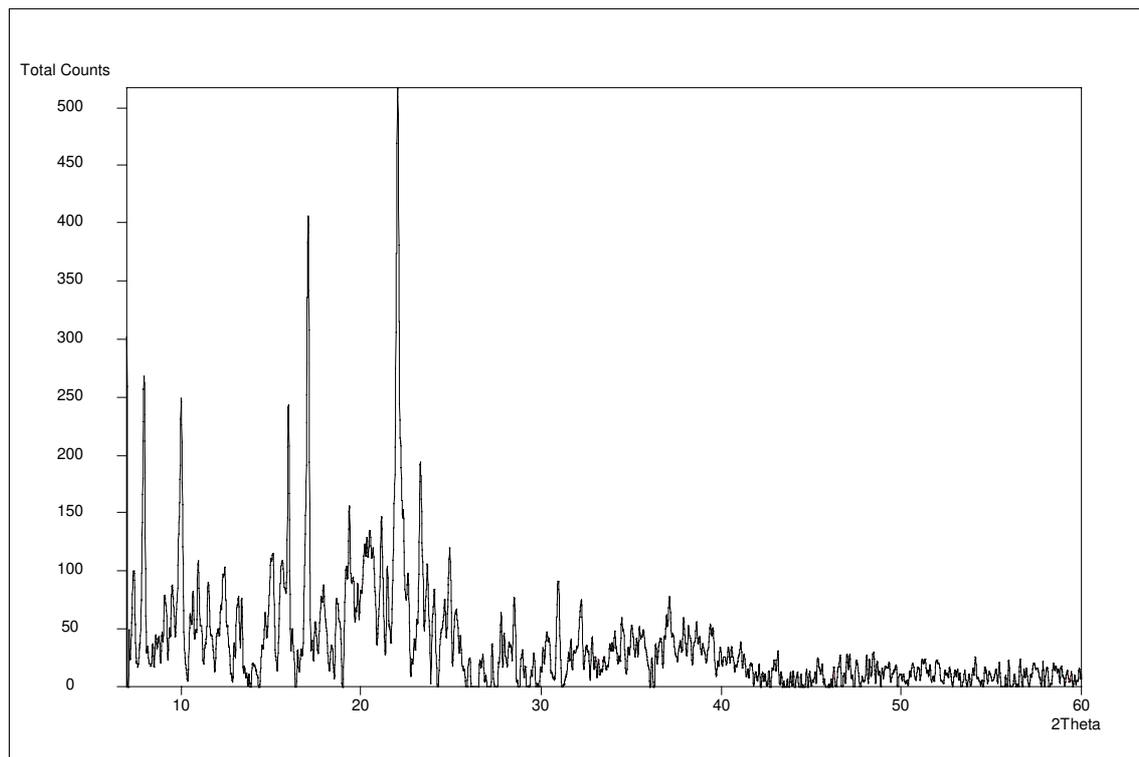
**Abb. 46:** Pulverdiffraktogramm des Produkts von  $\text{ScI}_3/(\text{Dbz-18-C-6})$



**Abb. 47:** Pulverdiffraktogramm des Produkts von  $\text{NdI}_2/(\text{Dbz-18-C-6})$

von Wasser oder Sauerstoff gebildet hat. Zum andern mögen die unterschiedlichen Synthese- und vor allem Kristallisationsbedingungen zu einer anderen Kristallstruktur bzw. zu einer nicht isostrukturellen Verbindung geführt haben.

Über die weiteren Pulverdiffraktogramme läßt sich ähnlich spekulieren. Der Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit den bereits röntgenographisch charakterisierten Verbindungen der jeweiligen Selten-Erd-Iodide aus den Datensammlungen legitimiert die Behauptung, daß die Kristallstruktur der dargestellten Produkte noch nicht bekannt ist.



**Abb. 48:** Pulverdiffraktogramm des Produkts von  $Dyl_3/(Dbz-18-C-6)$

### 3. Komplexe der Europiumbromide mit Kronenethern

Die bisherigen Arbeiten an Komplexen des Europiums mit Kronenethern beschäftigen sich vorrangig mit den spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindungen [90-98,u.a.]. Die reichhaltige Literatur in diesem Gebiet steht im Gegensatz zu der geringen Kenntnis der Kristallstrukturen und der röntgenographischen Charakterisierung der Komplexe [99-106]. In dem Systemen der Europium(II)- und Europium(III)-Bromide und der in dieser Arbeit verwendeten Kronenethern Dbz18-C-6, Dbz15-C-6 und Bz15-C-6 sind bis heute keine Kristallstrukturen bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Synthese dieser Verbindungen und die Züchtung geeigneter Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gezielt behandelt. Die Darstellung und Kristallisation der Komplexe erfolgt aus Lösung, hierfür werden die bereits vorgestellten Methoden angewendet (s.Allg.T., Kap.9).

#### 3.1. Die Verbindung $[(\text{H}_3\text{O})_4(\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_2)_2(\text{Dbz18-C-6})_6]\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

##### 3.1.1. Synthese und Kristallstrukturbestimmung

Zur Darstellung von  $[(\text{H}_3\text{O})_4(\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_2)_2(\text{Dbz18-C-6})_6]\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wird zunächst in der Argon-Box  $\text{EuBr}_2$  und Dbz-18-C-6 im molaren Verhältnis 1:1,3 in einen Rundkolben gegeben und in wasserfreiem Acetonitril gelöst. Der Ansatz wird dann in einer Argonatmosphäre über Nacht unter Rückfluß gehalten. Nach dem Erkalten wird der nicht umgesetzte Feststoff abfiltriert. Die erhaltene gelbe Lösung wird in eine Kristallisationsbrücke (s.Allg.T.,9.1.2) eingeführt. Sie wird in einer Argon-Atmosphäre von 0,8 bar abgeschmolzen. Bei diesem Kristallisationsverfahren wird der Kühlfinger des U-Rohrs kontinuierlich in flüssigen Stickstoff eingetaucht, bis man durch die Bildung von Keimen eine Übersättigung der Lösung im Kristallisationsfinger beobachtet. An dieser Stelle wird die weitere Kühlung so vorgenommen, daß durch abwechselnde Abdampf- und Wachstumsphasen die Kristallwachstumsgeschwindigkeit so weit wie möglich empirisch optimiert wird. Die hexagonalen, gelben Kristalle wachsen ringförmig an den inneren Gefäßwandungen oder setzen sich an der Oberfläche von eingeführten Glasplättchen ab. Die restliche Mutterlauge wird in der Argon-Box abpipettiert und für die weitere Kristallisation bereitgehalten. Die Kristalle und der abgesetzte Niederschlag werden von den Glaswänden abgekratzt, dabei werden zahlreiche Kristallite beschädigt oder zerstört, da sie sich als sehr weich erweisen. Mehrere

Einkristalle des Produkts werden unter dem Polarisationsmikroskop Ausgewählte und durch Einschmelzen in Glaskapillaren für die röntgenographischen Untersuchungen vorbereitet. Schwenkaufnahmen offenbaren bei allen untersuchten Kristallen eine variierende Verzwilligung.

Die Reflexe sind trotz langer Belichtungszeiten sehr schwach. Die schwache Streuung ist aufgrund des weitgehenden Anteils an Leichtatomen in der Struktur für diese Art Komplexe systematisch bedingt und bestätigt sich bei den darauffolgenden IPDS-Messungen. Bei der Indizierung der Zelle aus den Intensitätsdatensätzen bemerkt man, daß viele „Zwischenreflexe“ nicht von der angegebenen Elementarzelle erfaßt werden. Eine Indizierung dieser „Zwischenreflexe“ ergibt allerdings die gleiche Symmetrie, es handelt sich bei allen gemessenen Kristallen um ineinanderverwachsene Individuen mit unterschiedlicher Orientierungsmatrix. Der Anteil an den jeweiligen Individuen in den Kristallen kann nicht festgestellt werden, wodurch eine Ermittlung der dazugehörigen Zwillingsmatrix für die spätere Verfeinerung nicht durchgeführt werden kann. Für die Kristallstrukturbestimmung wird der Intensitätsdatensatz genommen, der den geringsten Anteil an „Zwischenreflexen“ aufweist. Damit verschlechtert sich allerdings die Qualität der anschließenden Verfeinerung. Anhand der Auslöschungsbedingungen und mit Hilfe des Programms X-RED ergibt sich das hexagonale Kristallsystem mit der Raumgruppe  $P6_3/m$  (Nr. 176). Die Schweratomlagen für Europium und Brom werden durch Direkte Methoden ermittelt, die weiteren Lagen der Leichtatome lassen sich durch darauffolgende Differenz-Fourier-Synthesen berechnen. Die relativ hohen  $R_1$ - und  $wR_2$ -Werte sind zum Teil auf die bereits erwähnte schlechte Kristallqualität zurückzuführen, diese spiegelt sich vor allem im  $R_{int}$ -Wert wider. Die Schwierigkeiten bei der Strukturlösung kommen aber auch dadurch zustande, daß die Symmetrie in der Struktur überwiegend von der Lage der Schweratomen bestimmt wird. Die Lagen der Leichtatome im Kronenether, die u.U. einer anderen Symmetrie gehorchen, müssen sich der ersteren anpassen. So erklären sich die teilweise hohen Temperaturfaktoren und Standardabweichungen einiger Leichtatome, wobei die Abstände und Winkel im erwarteten Bereich liegen. Aus diesem Grund wird auf eine Berechnung der Wasserstoffatome verzichtet. Die Strukturlösung wurde zuletzt einer numerischen Absorptionskorrektur unterzogen, die Lageparameter anisotrop verfeinert. Die ermittelten Daten finden sich in den Tabellen 33 bis 37.

**Tabelle 33.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für  
 $[(\text{H}_3\text{O})_4(\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_2)_2(\text{Dbz-18-C-6})_6]\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Summenformel	$\text{Eu}_2 \text{Br}_8 \text{C}_{60} \text{H}_{160} \text{O}_{22}$
Molare Masse	2015.80 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	71,073 pm
Kristallsystem, Raumgruppe	hexagonal, $P6_3/m$ (Nr.176)
Gitterkonstanten	$a = 1518,93(13) \text{ pm}$ $c = 1961,15(17) \text{ pm}$
Zellvolumen	$3918.5(6) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Z, berechnete Dichte	2, 1,708 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	$5,551 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1884
Theta-Bereich	1,86 bis 22,00°
hkl-Bereich	$-13 \leq h \leq 0, 0 \leq k \leq 16, 0 \leq l \leq 20$
Gesamtreflexe	24999
davon symmetrieunabhängig	1662 / 1662
R[int]	0,1613
Vollständigkeit für 2-Theta	99,90%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares ( $F^2$ )
Daten/Beschränkungen/Parameter	1662 / 104 / 165
Goodness-of-fit ( $F^2$ )	1,596
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0,1135, wR2 = 0,2484$
R-Werte (gesamt)	$R1 = 0,1651, wR2 = 0,2565$
Extinktionskoeffizient	0,0131(7)
max./min. Restelektronendichten	1,489 und $-0,969 \text{ e} \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$

**Tabelle 34.** Atom-Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalent-isotroper Temperaturfaktor ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) für  $[(\text{H}_3\text{O})_4(\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_2)_2(\text{Dbz-18-C-6})_6]\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .  
 $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Uij-Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Eu(1)	10000	0	5000	42(1)
Br(1)	8466(1)	-22(1)	5835(1)	74(1)
OH	1364(15)	4930(2)	7500	103(10)
Eu(2)	582(3)	4808(3)	7500	58(1)
Br(2)	-1396(6)	4562(7)	7500	87(3)
Br(3)	2723(7)	6175(6)	7500	100(4)
O(3)	838(9)	5723(9)	6278(6)	92(4)
O(4)	247(10)	3822(10)	6303(7)	95(5)
O(5)	1070(12)	6788(12)	7500	107(5)
C(15)	1035(13)	5370(12)	5666(9)	71(5)
O(6)	-302(18)	2748(13)	7500	127(11)
C(11)	927(14)	3860(13)	5113(10)	88(6)
C(14)	1577(16)	5977(13)	5129(8)	85(7)
C(10)	745(14)	4313(14)	5753(10)	85(6)
C(1)	1125(16)	6804(12)	6291(12)	116(7)
C(12)	1457(16)	4446(15)	4545(12)	98(7)
C(3)	-254(16)	2757(12)	6301(12)	94(7)
C(13)	1689(16)	5474(18)	4545(12)	105(8)
C(2)	710(18)	6938(14)	6938(11)	130(8)
C(4)	-904(19)	2393(16)	6896(14)	115(10)
OW1	-1750(5)	-1160(4)	7500	111(12)
OW2	-310(7)	-270(4)	7500	111(12)

**Tabelle 35.** Bindungslängen [pm] für  $[(\text{H}_3\text{O})_4(\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_2)_2(\text{Dbz-18-C-6})_6]\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

Eu(1)-Br(1)#1	283,56(19) 6X	O(5)-C(2)	130(2)
OH-O(5)	341(3)	O(5)-C(2)	130(2)
OH-O(4)	289,3(19)	O(5)-C(1)	237(2)
OH-O(4)	289,3(19)	C(15)-C(14)	137(2)
OH-O(3)	296(2)	C(15)-C(10)	145(3)
OH-O(3)	296(2)	O(6)-C(4)	143(3)
OH-O(6)	300(3)	O(6)-C(4)	143(3)
OH-O(5)	307(4)	O(6)-C(3)	235(2)
OH-Br(3)	329(2)	O(6)-OW1	248(6)
Eu(2)-O(4)	269,2(13)	C(11)-C(12)	140(3)
Eu(2)-O(4)	269,2(13)	C(11)-C(10)	152(3)
Eu(2)-O(3)	269,8(12)	C(14)-C(13)	143(3)
Eu(2)-O(3)	269,8(12)	C(1)-C(2)	147(3)
Eu(2)-O(5)	271,3(17)	C(12)-C(13)	142(3)
Eu(2)-O(6)	271,8(19)	C(3)-C(4)	145(3)
Eu(2)-Br(2)	283,7(10)	OW1-OW2	192(10)
Eu(2)-Br(3)	285,2(10)	OW1-O(6)	248(6)
O(4)-C(10)	131(2)	OW2-OW1	267(8)
O(4)-C(3)	140(2)	Br1-OW1	368(3)
O(4)-C(15)	239(2)	Br1-OW2	380(9)
O(4)-C(11)	254(2)		

**Tabelle 36.** Winkel [°] für  $[(\text{H}_3\text{O})_4(\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_2)_2(\text{Dbz-18-C-6})_6]\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

Br(1)-Eu(1)-Br(1)	89,97(6), 180	O(3)-Eu(2)-O(5)	62,6(3)
O(4)-OH-O(4)#6	108,5(9)	OH-Br(3)-O(5)	70,8(10)
O(4)-OH-O(3)	51,8(4)	C(15)-O(4)-O(3)	32,8(5)
O(4)-OH-O(3)#6	133,9(8)	C(11)-C(10)-O(3)	147,6(14)
O(4)#6-OH-O(3)#6	51,8(4)	C(2)-C(1)-O(3)	105,0(15)
O(3)-OH-O(3)#6	107,8(11)	C(2)-C(1)-O(5)	29,2(11)
O(4)-OH-O(6)	55,4(5)	O(3)-C(1)-O(5)	90,9(12)
O(3)-OH-O(6)	101,5(6)	C(11)-C(12)-C(13)	116(2)
O(4)-Eu(2)-O(4)#6	121,3(6)	O(4)-C(3)-C(4)	108,2(18)
OH-Eu(2)-O(3)#6	92,7(8)	O(4)-C(3)-O(6)	90,1(13)
O(4)#6-Eu(2)-O(3)#6	56,7(4)	OW2-OW1-OW2	17(3)
OH-Eu(2)-O(3)	92,7(8)	OW2-OW2-OW2	60,00(5)
O(4)-Eu(2)-O(3)	56,7(4)	OW2-OW2-OW1	134(10)
O(3)-Eu(2)-O(3)	125,2(5)	OW1-OW2-OW1	133(3)
O(4)-Eu(2)-O(5)	119,2(3)		

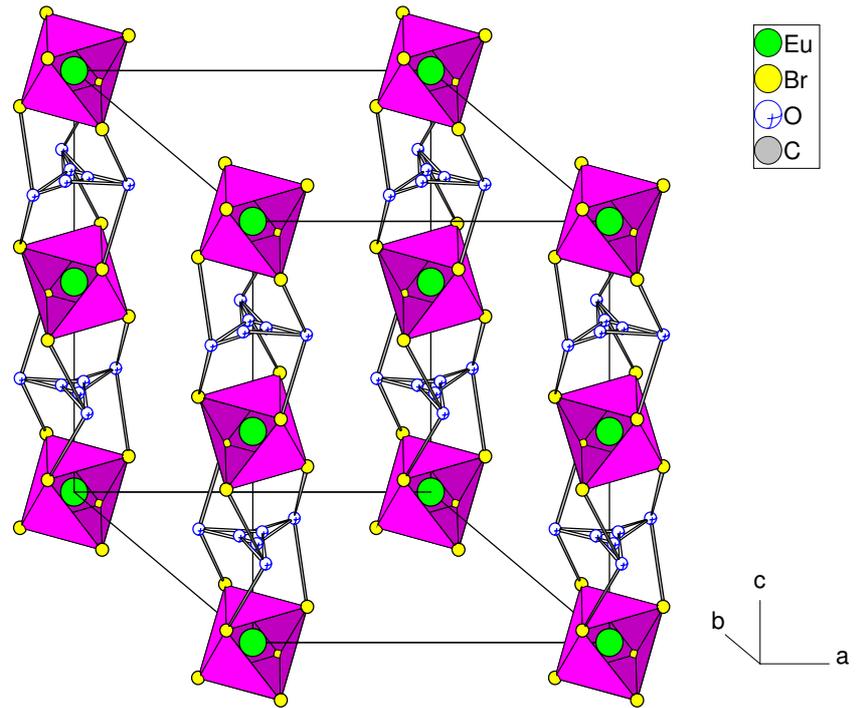
**Tabelle 37.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) für  
 $[(\text{H}_3\text{O})_4(\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_2)_2(\text{Dbz-18-C-6})_6]\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .  
 Der anisotrope Temperaturfaktor-Exponent hat die Form:  
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Eu(1)	40(1)	40(1)	48(1)	0	0	20(1)
Br(1)	64(1)	79(1)	92(1)	7(1)	20(1)	44(1)
OH	43(9)	240(2)	63(17)	0	0	102(11)
Eu(2)	70(2)	49(2)	55(3)	0	0	30(2)
Br(2)	58(4)	91(5)	111(8)	0	0	36(4)
Br(3)	94(6)	52(5)	140(10)	0	0	25(4)
O(3)	141(8)	95(7)	76(9)	23(7)	27(8)	85(6)
O(4)	136(9)	109(8)	56(9)	4(7)	4(8)	74(7)
O(5)	246(11)	167(9)	26(10)	0	0	192(8)
C(15)	125(10)	84(9)	37(9)	-37(8)	-21(9)	75(8)
O(6)	152(19)	46(11)	70(14)	0	0	-36(13)
C(11)	149(12)	80(9)	62(12)	-32(9)	-32(11)	76(8)
C(14)	157(13)	64(9)	32(11)	3(9)	-11(10)	54(9)
C(10)	111(10)	102(10)	71(12)	-51(10)	-33(10)	74(8)
C(1)	237(14)	64(8)	100(16)	10(10)	37(14)	115(9)
C(12)	138(13)	96(11)	79(13)	3(11)	14(12)	72(10)
C(3)	142(14)	31(8)	101(16)	1(10)	-9(14)	38(9)
C(13)	119(13)	117(13)	73(13)	27(12)	27(12)	55(11)
C(2)	266(16)	82(9)	99(16)	8(11)	46(16)	130(10)
C(4)	159(18)	63(12)	92(16)	11(13)	1(15)	31(12)
OW1	220(3)	70(17)	90(2)	0	0	106(15)
OW2	220(3)	70(17)	90(2)	0	0	106(15)

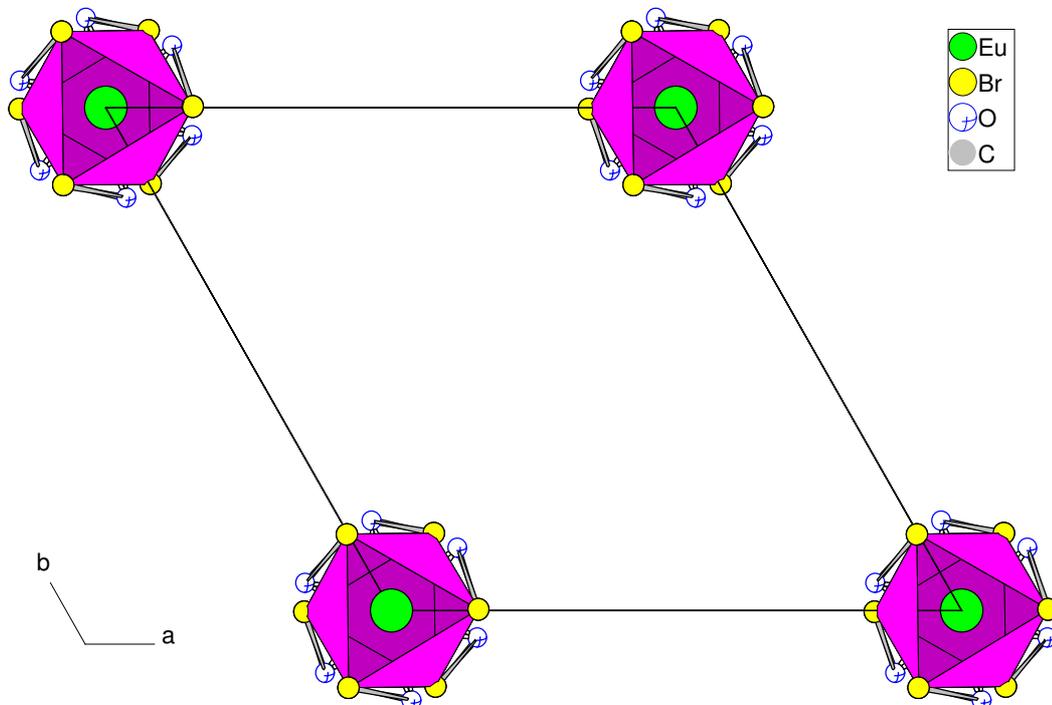
### 3.1.2. Beschreibung der Kristallstruktur

Die Struktur der Verbindung  $[(\text{H}_3\text{O})_4(\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_2)_2(\text{Dbz-18-C-6})_6]\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  besteht aus drei verschiedenen Koordinationseinheiten,  $\text{EuBr}_6$ -Oktaedern, (Dbz-18-C-6)-Molekülen mit eingelagertem  $\text{EuBr}_2$  und weiteren (Dbz-18-C-6)-Kronenethermolekülen mit eingelagertem  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Eu1 besetzt eine spezielle Lage mit voller Besetzung und befindet sich in den Ecken der Elementarzelle und in  $[00\frac{1}{2}]$ . Dieses Europium(II)-Kation ist oktaedrisch von 6 Bromidionen in einem Abstand von 284 pm umgeben, welcher typisch für Lanthanoid-Bromide ist. Durch diese Besetzung kommt der Formeleinheit eine dieser anionischen  $\text{EuBr}_6$ -Einheiten zu. Die  $\text{EuBr}_6$ -Oktaeder werden im Gitter durch fehlgeordnete Wassermoleküle zu Strängen entlang  $[001]$  verknüpft. In Abbildung 50 sind diese Stränge in der Elementarzelle zu sehen, die Abbildung 51 zeigt die Perspektive in Richtung dieser Stränge.

Zwischen den Oktaedern sind die Sauerstoffatome von insgesamt sechs Wassermolekülen zu beobachten. Diese Sauerstofflagen sind statistisch fehlgeordnet (Besetzungsfaktor 1/3), zu jeder  $\text{EuBr}_6$ -Einheit gehören zwei Wassermoleküle, deren Sauerstoffatome direkt unter einer Fläche des Oktaeders positioniert sind. Der mittlere Abstand zwischen den drei Sauerstoffatomen beträgt 275 pm, welcher einen charakteristischen Wasserstoffbrückenbindungsabstand darstellt. Die anderen vier der sechs Wassermoleküle üben die gleiche Verknüpfung mit dem direkt darunterliegenden Oktaeder aus. So sind die OW2-OW2-Abstände bei 100 pm keine Bindungsabstände, da diese Lagen aufgrund der Fehlordnung nur alternierend besetzt werden. Die  $d(\text{OW1-Br1})$ - bzw.  $d(\text{OW2-Br1})$ -Abstände zwischen den Bromidionen im Oktaeder und den verknüpfenden Wassermolekülen betragen im Durchschnitt 367 pm. Diese Abstände sind für Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Sauerstoff- und/oder Stickstoffatomen zu lang, sie entsprechen allerdings der Reichweite von van-der-Waals-Kräften bei einer Br-H-O-Brücke. Bei der Projektion der Elementarzelle in Blickrichtung entlang der Stränge (Abbildung 51) bestätigt es sich, daß statistisch jedes Bromidion über ein Sauerstoffatom verknüpft wird. Die Verknüpfung verläuft nicht exakt parallel zur c-Achse, sonst würden die Atome bei dieser Perspektive übereinander liegen. Die Verzerrung ist allerdings nur minimal, wie man an dem geringen Abstand zwischen jeder Bromlage und dem direkt benachbarten Sauer-



**Abb. 50:** Anionischer Teil der Verbindung  $[(\text{H}_3\text{O})_4(\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_2)_2(\text{Dbz18-C-6})_6]\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{EuBr}_6$ -Einheiten verknüpft über Wassermoleküle in der Elementarzelle



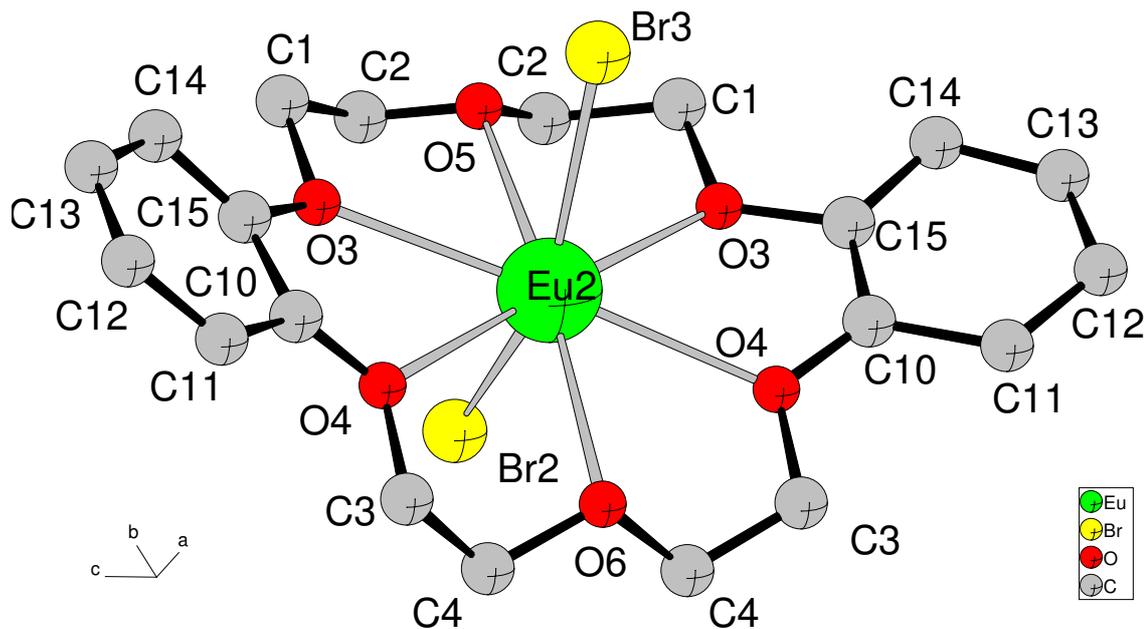
**Abb. 51:**  $\text{EuBr}_6$ -Einheiten verknüpft über Wassermoleküle in der Elementarzelle von  $[(\text{H}_3\text{O})_4(\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_2)_2(\text{Dbz18-C-6})_6]\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , Blick entlang  $[001]$

stoffatom sieht. Innerhalb der von den Eu1-Atomen auf gespannten Elementarzelle befinden sich 6 Moleküle von (Dbz-18-C-6). Zwei dieser Moleküle bilden mit einem  $\text{EuBr}_2$ -Molekül einen Einlagerungskomplex. Das zweiwertige Europium fügt sich mit seinem Ionenradius von 144 pm in den flexiblen Hohlraum des Kronenethers hinein. Dieser liegt im Bereich zwischen 120 und 160 pm [105-108], es handelt sich hierbei um einen klassischen „in cavity“-Komplex [67]. Das  $\text{Eu}^{2+}$ -Kation wird von den 6 Sauerstoffatomen des Kronenethers ringförmig koordiniert, und bleibt an zwei Bromidionen gebunden. Die Koordinationszahl des Europiums kann als 6+2 bezeichnet werden. Der mittlere Europium-Sauerstoff-Abstand beträgt 269 pm und liegt damit etwas höher als die Angaben für Europium-Kronenetherkomplexe in der Literatur [99-105]. Mit 284 pm kann der  $\text{Eu2-Br2}$ -Abstand als charakteristisch angesehen werden.

Der Kronenetherring erfährt durch die Komplexbildung eine leichte Verzerrung der ursprünglich planaren Anordnung und erscheint leicht „gebogen“. Auch die koordinierenden Sauerstoffatome weichen geringfügig von der gemeinsamen Ebene ab. Dieser Effekt ist für Kronenether-Komplexe der Seltenen-Erden repräsentativ und kommt vor allem bei Kronenetherringen mit aromatischen Substituenten vor, wie in diesem Fall. Die Verzerrung kommt in erster Linie durch sterische Wechselwirkungen mit den anderen Komplexeinheiten in der Elementarzelle zustande, hierbei erweisen sich Kronenether in ihren Bindungsabständen und Winkeln als besonders flexibel.

Die Abbildung 52 veranschaulicht die Komplexeinheit des  $\text{EuBr}_2(\text{Dbz-18-C-6})$  und die Koordinationssphäre des Zentralatoms. Die mittleren  $d(\text{C-C})$ -Abstände liegen im Phenylring bei 142 pm, im Etherring bei 145 pm und der mittlere  $d(\text{C-O})$ -Abstand bei 136 pm. Damit befinden sich alle Werte im erwarteten Bereich. Zwar entspricht der mittlere Winkel im Phenylring mit  $120^\circ$  dem idealen Wert, die Abweichungen zwischen den einzelnen Winkeln sind allerdings recht groß. Dies ist eine weitere Folge der zuvor angesprochenen Verzerrung des (Dbz-18-C-6)-Moleküls, die bei den terminalen Phenylsubstituenten besonders ausgeprägt ist. Im Etherring selbst sind die Winkelabstände nahezu konstant und betragen für (O-C-C) und (C-O-C) im Durchschnitt  $116^\circ$ . Der (Br2-Eu2-Br3)-Winkel beträgt  $147^\circ$  und weicht damit von der erwarteten linearen Anordnung ab. Über den erwähnten räumlichen Anspruch innerhalb der Elementarzelle hinaus, wird die Stauchung des Winkels durch die Ausrichtung des Br3-Atoms bewirkt. Dieses zeigt von der Lage des Eu2-Atoms aus stets in die Elementarzelle hinein und geht mit den

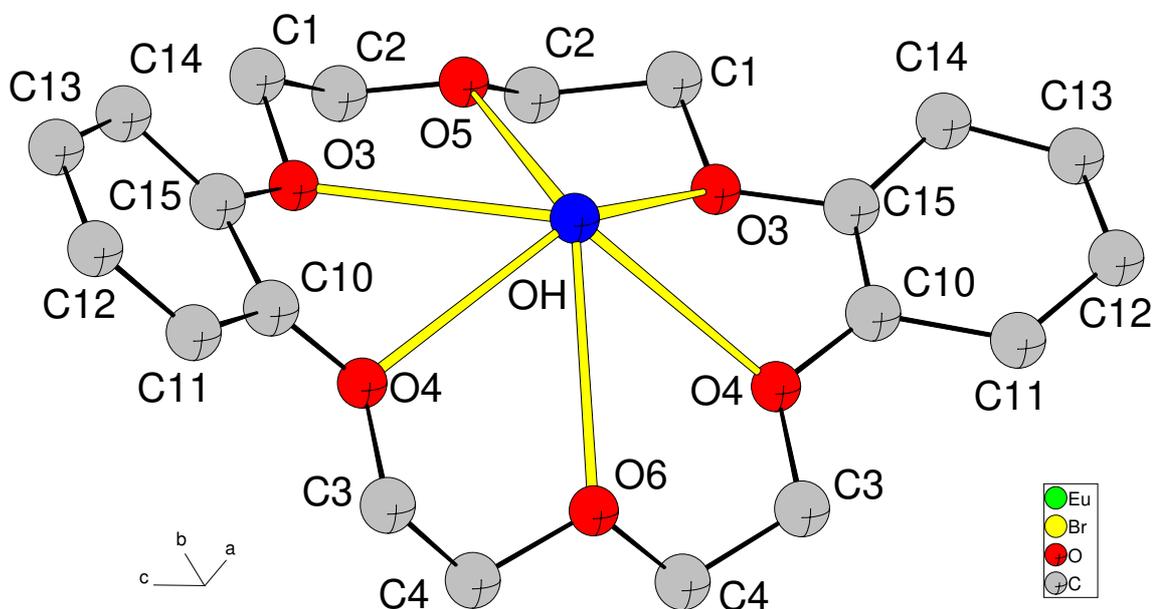
Wasserstoffatomen des Hydroniumions Wasserstoffbrückenbindungen ein. Der mittlere Abstand der Brücke ist mit  $d(\text{Br3-OH}) = 334 \text{ pm}$  kleiner als der Abstand entlang der Oktaederstränge und zeigt, daß es sich um eine verhältnismäßig starke Wechselwirkung handelt.



**Abb 52:** Komplexeinheit  $\text{EuBr}_2(\text{Dbz-18-C-6})$  in  $[(\text{H}_3\text{O})_4(\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_2)_2(\text{Dbz18-C-6})_6] \cdot \text{Eu}(\text{II})\text{Br}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

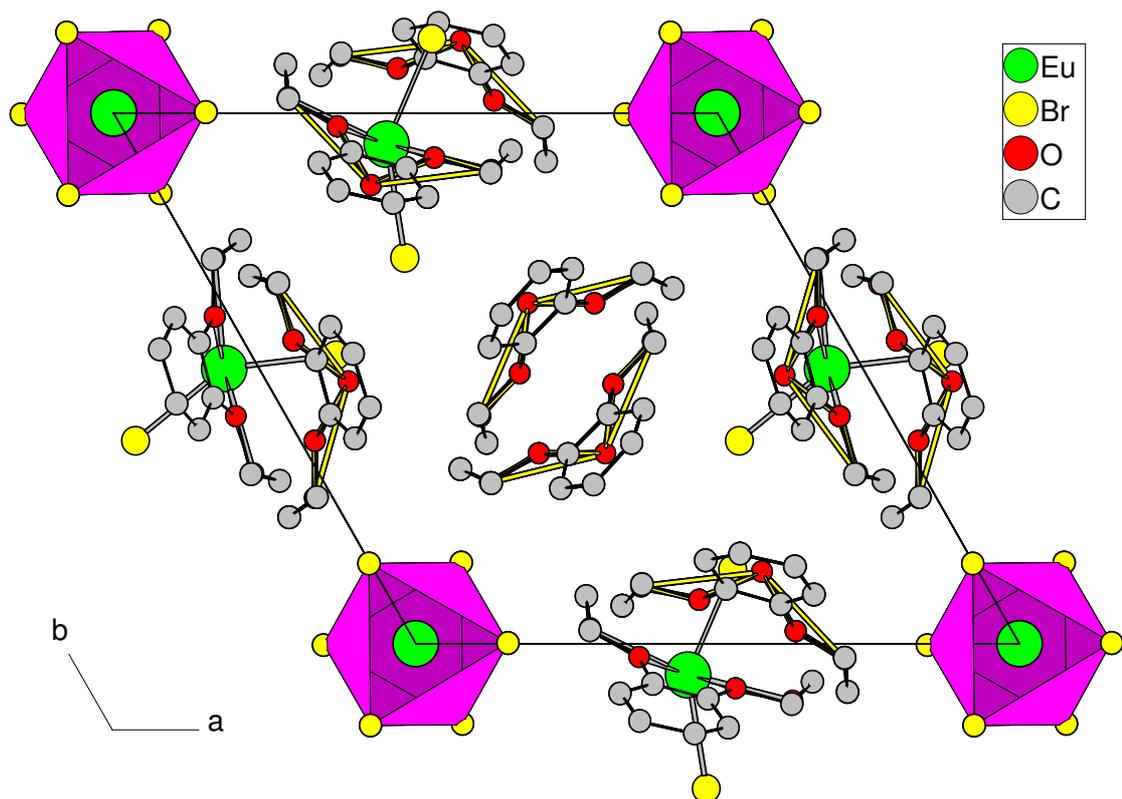
In den restlichen vier (Dbz-18-C-6)-Molekülen in der Elementarzelle findet die Einlagerung eines Hydroniumions statt. Nähere Einzelheiten über diese Art der Komplexierung von  $\text{H}_3\text{O}^+$ -ionen werden im Abschnitt III,3 angegeben [109-111]. Die Koordination findet hier nicht im üblichen Sinne zwischen den als  $\sigma$ -Donor fungierenden Sauerstoffatomen des Liganden und einem positiv geladenen Zentral-atom statt. Die Verknüpfung zwischen den Ligandsauerstoffatomen und dem Hydroniumion rührt von einer elektrostatischen Ion-Dipol-Wechselwirkung her. Die Einlagerung des Kations in den Kronenether kommt aber in erster Linie durch die Bildung von  $\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$ -Brücken zustande. Die Abstände zwischen den Kronenethersauerstoffatomen und dem Hydroniumsauerstoffatom erstrecken sich bei dieser Art Komplex über eine Reichweite von 270 bis 294 pm [109-111]. In

diesem Fall beträgt der mittlere  $d(\text{O}_{\text{Ether}}\text{-OH})$ -Abstand 294 pm und bescheinigt damit das Bestehen von recht schwachen Wechselwirkungen. Es liegt nahe zu behaupten, daß die Wasserstoffbrückenbindungen mit den jeweiligen Sauerstoffatomen des Ringes auftreten, die den kürzesten Abstand zum Hydroniumsauerstoffatom aufweisen. Den Atomen O4 und O4' kann mit einem Abstand von 289 pm am eindeutigsten eine  $\text{O}\cdots\text{H-O}$ -Brücke zugeordnet werden. Die noch verbleibende Verknüpfung wird entsprechend dem Abstand von 294 pm mit einem der beiden O3-Sauerstoffatome vermutet. In Abbildung 53 wird die  $(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{Dbz-18-C-6})$ -Einheit wiedergegeben. Das Hydroniumion weicht in axialer Richtung (senkrecht zur Kronenetherebene) von der zentralen Position im Ring ab, es befindet sich um 121 pm vom Mittelpunkt zur freien Seite hinausverschoben. Es nimmt die Form einer flachen Pyramide mit ihrer Basis in Richtung des Kronenetherringes ein. In diesem Fall kann man eindeutig von einer „on-side“-Einlagerung sprechen. Die Kronenethereinheit besteht aus vollbesetzten Lagen und muß der strukturellen Ansprüche der Komplexierung von  $\text{EuBr}_2$  und von  $\text{H}_3\text{O}^+$  gleichzeitig gerecht werden. Dies ist ein weiterer Grund für die bereits kommentierten Verzerrungserscheinungen.



**Abb. 53:**  $(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{Dbz-18-C-6})$ -Einheit in  $[(\text{H}_3\text{O})_4(\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_2)_2(\text{Dbz18-C-6})_6]\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

In Abbildung 54 wird schließlich die Elementarzelle des Komplexes  $[(\text{H}_3\text{O})_4 - (\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_2)_2(\text{Dbz18-C-6})_6]\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  dargestellt. Die Projektion entlang  $[001]$  ermöglicht es, die drei verschiedenen Koordinationseinheiten deutlich zu erkennen. Der Hohlraum der 6 (Dbz-18-C-6)-Molekülen in der Elementarzelle wird zu  $1/3$  von  $\text{EuBr}_2$ , zu  $2/3$  von  $\text{H}_3\text{O}^+$ -ionen besetzt. Damit verbleiben aus den Kronenetherkomplexen vier positive Ladungen. Sie werden durch die anionischen  $\text{EuBr}_6$ -Einheiten ausgeglichen. Die Besetzung der fehlgeordneten Kristallwassermoleküle beträgt für die Lagen OW1 und OW2 jeweils  $1/3$ . Da sich zwischen den korrespondierenden  $\text{EuBr}_6$ -Oktaedern sechs dieser fehlbesetzten Wassermoleküle befinden, ergibt sich für die Summenformel eine Anzahl von zwei Molekülen solvatisierten Wassers.



**Abb. 54:** Elementarzelle von  $[(\text{H}_3\text{O})_4(\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_2)_2(\text{Dbz18-C-6})_6]\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Blick entlang  $[001]$ . Zur Übersicht wird auf die Darstellung der Wassermoleküle verzichtet

### 3.2. Weitere Untersuchungen im System $\text{EuBr}_n/\text{Kronenether}$ ( $n=2,3$ )

Außer der vorgestellten Verbindung  $[(\text{H}_3\text{O})_4(\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_2)_2(\text{Dbz}18\text{-C-6})_6]\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sind weitere Komplexe von  $\text{EuBr}_2$  und  $\text{EuBr}_3$  mit den Kronenethern Dibenzo-18-Krone-6 (Dbz-18-C-6), Dibenzo-15-Krone-5 (Dbz-15-C-5) und Benzo-15-Krone-5 (Bz-15-C-5) synthetisiert worden. Die Darstellung erfolgte nach dem gleichen Prinzip wie bei den zuvor aufgeführten Verbindungen. Die Edukte wurden in Acetonitril gelöst und in einer Argonatmosphäre unter Rückfluß 20 bis 24 Stunden gerührt. Nach dem Abfiltrieren der Produktlösung wurden sie für die Kristallzucht nach der Schlenkrohr- bzw. Kristallisationsbrückentechnik eingesetzt. Man erhielt die Verbindungen  $\text{EuBr}_2(\text{Bz-15-C-5})$ ,  $\text{EuBr}_3(\text{Dbz-15-C-5})$  und  $\text{EuBr}_3(\text{Dbz-18-C-6})$  als gelbe bzw. gelborange Kristalle variierender Form und Größe.

Die Qualitätsuntersuchungen der Kristalle durch Filmaufnahmen deuten auch in diesen Fällen auf eine mehrfache Verzwillingung hin, die in allen Produkten wiederzufinden ist, und die sich anschließend bei den IPDS-Messungen bestätigt. Nach der Erstellung des Datensatzes wird die Indizierung der Reflexe durch das Vorhandensein von zwei bis drei verschiedenen Individuen erschwert. Für die Integration wählt man jeweils das Individuum, welches als stärkstes vorkommt aus. Trotzdem finden Überlappungen der Reflexe der nicht meroedrischen Zwillinge statt, die Datensätze werden damit wesentlich verfälscht. Die internen R-Werte liegen im Bereich von 40 %, eine Bestimmung der Kristallstruktur kann damit nicht vorgenommen werden.

Mit Hilfe des Programms X-RED und im Einklang mit den Auslöschungsbedingungen können die vermuteten Kristalldaten wie folgt angegeben werden:

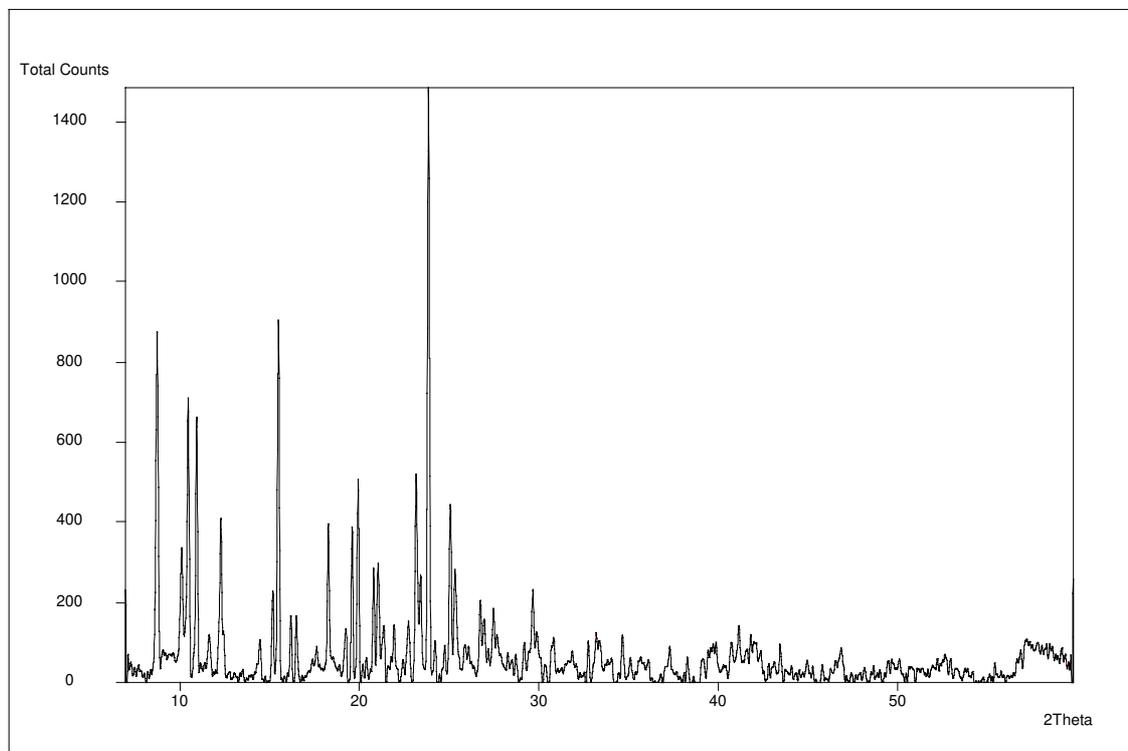
$\text{EuBr}_3(\text{Dbz-15-C-5})$

Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P-1
Gitterkonstanten	$a = 945,5 \text{ pm}$ , $\alpha = 108,6^\circ$
und Winkel	$b = 966,4 \text{ pm}$ , $\beta = 109,77^\circ$
	$c = 967,3 \text{ pm}$ , $\gamma = 109,73^\circ$

$\text{EuBr}_3(\text{Dbz-18-C-6})$ 

Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $C2/m$
Gitterkonstanten	$a = 1535,5 \text{ pm}$ ,
und Winkel	$b = 2645 \text{ pm}$ , $\beta = 90,16^\circ$
	$c = 1965 \text{ pm}$ ,

Bei  $\text{EuBr}_2(\text{Bz-15-C-5})$  erweisen sich die erhaltenen Kristallite als zu klein für eine röntgenographische Untersuchung von Einkristallen. Die Richtigkeit der angegebenen Formel kann, aufgrund der eingesetzten Ausgangskomponenten und des optischen Eindrucks der Beschaffenheit des Produkts, nur vermutet werden. Die Ermittlung eines Pulverdiffraktogrammes (Abb. 55) ermöglicht es, die Struktur des erhaltenen Produkts mit den Strukturen bekannter Verbindung des Europiums und Broms zu vergleichen. Die Linien stimmen mit keinem der zur Verfügung stehenden Pulverdiffraktogramme der Datensammlung überein. Auch ein Vergleich des Diffraktogramms mit berechneten LAZY-Ausdrücken von den Europiumbromid-Kronenetherkomplexen bekannter Struktur (s.o) zeigt, daß es sich bei dem Produkt um eine nicht isotype Verbindung handelt.



**Abb. 55:** Pulverdiffraktogramm der Verbindung mit der vermutlichen Zusammensetzung  $\text{EuBr}_2(\text{Bz-15-C-5})$

### 3. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neue Komplexe der Selten-Erd-Halogenide synthetisiert und ihre Strukturen anhand von röntgenographischen Untersuchungen aufgeklärt. Über die vorrangig behandelte Kristallstrukturbestimmung hinaus, sind die einige Verbindungen thermisch und spektroskopisch charakterisiert worden.

Die Untersuchungen wurden in zwei Themengebiete unterteilt:

#### Teil I: Komplexe von $\text{EuCl}_3$ mit $\beta$ -Diketonatliganden

Die Umsetzung von  $\text{EuCl}_3$  mit  $\beta$ -Diketonatliganden zielten auf die Darstellung neuer Komplexe des Europium(III)-Kations mit Liganden bestimmter Struktur in unterschiedlicher Zusammensetzung. Die eingesetzten  $\beta$ -Diketonatliganden besitzen als Substituenten aromatische Gruppen und in fast allen Fällen eine Trifluormethylgruppe. Die Wahl dieser spezifischen Liganden basiert auf weitreichenden Erkenntnissen über die Lumineszenzeigenschaften dieser Verbindungen. Trotz des großen Interesses an diesen Komplexen sind nur wenige ihrer Kristallstrukturen bekannt. Dies liegt unter anderem an den präparativen Schwierigkeiten bei der Züchtung von Einkristallen hinreichender Qualität; die Verbindungen neigen eher dazu, amorph oder nur feinkristallin auszufallen. In dieser Hinsicht sind in dieser Arbeit verschiedene Kristallisationsmethoden angewendet und optimiert worden.

Die Verbindung  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$  konnte bei der Umsetzung von  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit Europium-tetra-phenyl-trifluormethyl-acetonat in Aceton erhalten werden. Der Komplex kristallisiert als ein Salz bestehend aus einer anionischen Komplexeinheit und Dimethylammonium als Gegenkation.  $\text{Eu}^{3+}$  ist achtfach von Sauerstoffatomen der vier  $\beta$ -Diketonatliganden koordiniert, die Phenylsubstituenten ordnen sich allesamt auf der einen Seite des Komplexes, die Trifluormethylsubstituenten auf der anderen Seite an. In dem Hohlraum zwischen den Trifluormethylsubstituenten plaziert sich das Dimethylammoniumion, welches durch Wasserstoffbrückenbindungen an zwei Sauerstoffatome der Liganden gebunden ist.

---

Daten zur Struktur von  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$ 

---

monoklin

P2/n (Nr.13)

Z = 2

a = 1368,86(10) pm, b = 1136,25(9) pm, c = 1490,89(11) pm,  $\beta = 102,836(6)^\circ$ V = 2260,9(3)  $10^6 \text{ pm}^3$ 

R[int] = 0,0422

R1 = 0,0380, wR2 = 0,1055

---

Die Verbindung  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$  konnte als weiterer Europium- $\beta$ -Diketonatkomplex synthetisiert und kristallographisch aufgeklärt werden. Die Darstellung und Kristallisation erfolgte in einer mit  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Gel gefüllten Diffusionsapparatur aus einer Ethanol/Wasser-Lösung. Der Komplex ähnelt in seiner Zusammensetzung dem Europium-tetra-phenyl-trifluormethyl-acetonat (s.o.), der aromatische Substituent im Liganden besteht hier aus einer Naphtyl-Gruppe statt einer Phenylgruppe. Die Struktur ist ebenfalls aus einer anionischen Komplexeinheit und einem Dimethylammoniumion als Gegenkation aufgebaut, das Europium(III) ist von vier Liganden umgeben und weist eine Koordinationszahl von 8 auf. Die Naphtylreste richten sich entlang [010], die Trifluormethylsubstituenten ordnen sich alternierend senkrecht dazu. Auch in dieser Struktur ist das Dimethylammoniumion über Wasserstoffbrückenbindungen an zwei Sauerstoffatome des Liganden gebunden.

---

Daten zur Struktur von  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_4]$ 

---

monoklin

Cc (Nr. 9)

Z = 4

a = 1777,6(2) pm, b = 2805,4(3) pm, c = 1189,17(11) pm,  $\beta = 114,685(9)^\circ$ V = 5388,4(10)  $\cdot 10^6 \text{ pm}^3$ 

R[int] = 0,0758

R1 = 0,0617, wR2 = 0,1071

---

Die Verbindung  $\text{Eu}[(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})\text{COCH}_2\text{CO}(\text{CF}_3)]_3[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_3$  wurde durch Lösen der Ausgangskomponenten  $\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , (1-(2-Thenoyl)-4,4,4-Trifluoro)-bis-Butan-1,3-Dion und Triphenylphosphinoxid in Aceton und Rühren bei  $50^\circ\text{C}$  dargestellt. Die Kristallisation erfolgte im Exsikkator unter vermindertem Druck. Die Struktur dieses Komplexes ist bereits bekannt.  $\text{Eu}^{3+}$  ist insgesamt von acht Sauerstoffatomen koordiniert, sechs stammen von den drei Thienyl-trifluormethyl-substituierten Liganden, die beiden weiteren werden von den zwei Triphenylphosphinoxid-Liganden eingebracht.

Daten zur Struktur von  $\text{Eu}[(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})\text{COCH}_2\text{CO}(\text{CF}_3)]_3[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_3$

---

triklin

P-1 (No. 2),

Z = 2

a = 1119,0 pm       $\alpha = 80,08^\circ$

b = 1212,2 pm       $\beta = 76,51$

c = 2353 pm       $\gamma = 70,45^\circ$

V =  $2909,3 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

R[int] = 0,11

R1 = 0,08, wR2 = 0,12

---

Weitere Komplexe des Europiums konnten nur als fein-kristalline oder amorphe Pulver erhalten werden. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen wurde mit CHN-Elementaranalyse ermittelt, es ergaben sich die folgenden (vermutlichen) Summenformeln:

\*  $\text{Eu}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

\*  $\text{Na-Eu}[(\text{CH}_3\text{NHO})\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

\*  $\text{Eu}[\text{NC}_9\text{H}_5(\text{COO})\text{OH}]_3$

Beim ersten und dritten Komplex wurde eine röntgenographische Charakterisierung anhand von Pulverdiffraktogrammen unternommen. Ein Vergleich mit berechneten Diffraktogrammen von Verbindungen mit bekannter Struktur führte zu keiner Identifizierung. Die Kristallstrukturen dieser Komplexe sind bis dato (zumindest in den kristallographischen Datenbanken) nicht bekannt.

Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften der Komplexe ergab ein nahezu vergleichbares thermisches Verhalten mit Ausnahme  $\text{Eu}[\text{NC}_9\text{H}_5(\text{COO})\text{OH}]_3$ . Dieser Komplex scheint keinen Schmelzpunkt zu besitzen, eine nennenswerte Zersetzung tritt erst bei Temperaturen über  $380^\circ\text{C}$  ein. Die anderen Verbindungen schmelzen im Bereich von  $130$  bis  $170^\circ\text{C}$ , dem Schmelzpunkt folgt in der Regel die thermische Zersetzung, die ein bis zwei exotherme Zersetzungspeaks aufweist.

Zusätzlich zu den spektroskopischen Untersuchungen im Infrarotbereich schenkte man dem Absorptions- und Emissionsverhalten der Komplexe im ultravioletten Bereich des Spektrums besondere Aufmerksamkeit. Die Absorptionsspektren der Verbindungen zeigen  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ -Übergänge des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions im Wellenzahlenbereich zwischen  $21400$  und  $21600 \text{ cm}^{-1}$ . Anhand der Absorptionslinien werden Rückschlüsse auf die Kristallfeldaufspaltung und auf die Lagesymmetrie des Europiums gezogen. Es zeigt sich ferner, daß die Meßmethode an KBr-Preßlinge sich besonders bezüglich der Auflösung der Spektren eignet. Die Absorptionsbanden der Liganden sind sehr stark und liegen im Wellenzahlbereich zwischen  $25000$  und  $40000 \text{ cm}^{-1}$ . Man stellt fest, daß eine Ausweitung des konjugierten  $\pi$ -Systems über den aromatischen Substituenten zu einer Rotverschiebung der Absorptionsbanden der Liganden führt. Diese begünstigt die Übertragung von Energie vom Liganden in den angeregten Zustand von  $\text{Eu}^{3+}$  und vermag ermöglicht eine intensivere Lumineszenz.

Die Ergebnisse in diesem Teil der Arbeit können als ein einführender Beitrag zur Bestimmung von Kristallstrukturen von Europium- $\beta$ -Diketonatkomplexen angesehen werden. Wie bereits erwähnt, gibt es nur wenige bekannte Kristallstrukturen in diesem System. Durch Optimierung der präparativen Bedingungen bzw. der Kristallisationsmethoden, je nach gegebenem System, kann man den Schwierigkeiten bei der Einkristallzüchtung entgegenwirken. Die Kenntnis der strukturellen Eigenschaften der Komplexe erweist sich als äußerst nützlich im Hinblick auf das Verständnis ihrer spektroskopischen Eigenschaften und die gezielte Anwendung dieser Verbindungen in der Technik. In dieser Hinsicht ist die Ermittlung der Lebensdauer und der Quantenausbeute der Emission unumgänglich.

Die Art und Anzahl der koordinierten Liganden, die Wahl der substituierenden Gruppen am Liganden, die Koordinationszahl und -geometrie des Zentralkations, der Einfluß des Lösungsmittels, die Beständigkeit der Produkte gegenüber Luft

und Feuchtigkeit, diese sind alle Parameter und Eigenschaften dieser Komplexe die es noch gilt zu untersuchen und miteinander zu korrelieren. Die Auswahl an potentiell koordinierenden Oxo-liganden ist nahezu unerschöpflich, als ebenso interessant muß die Substitution des Europium(III)-Kations durch andere Selten-Erd- bzw. Metallkationen, die lumineszierende Eigenschaften aufweisen, angesehen werden.

## **TEIL II. Komplexe der Selten-Erd-Halogenide mit makrocyclischen Liganden**

Mit der Synthese und Kristallstrukturbestimmung von Kronenetherkomplexen der Selten-Erd-Bromide und -Iodide in dieser Arbeit setzte man die Untersuchungen im Bereich der makrocyclischen Komplexe der Selten-Erd-Halogenide fort. Zwar sind zahlreiche Komplexe der Chloride, Nitrate, Chlorate der Selten-Erd-Elemente strukturell charakterisiert worden, die Kristallstrukturen der Selten-Erd-Bromide und Iodide mit Kronenethermolekülen sind bis auf vereinzelte Verbindungen nicht bekannt. Als Ursache hierfür können zum einen die Komplikationen bei der Einkristallzüchtung aufgeführt werden. Zum anderen sind diese Verbindungen äußerst empfindlich gegenüber Spuren von Sauerstoff und Wasser.

Das Hauptinteresse bei den Untersuchungen in diesem Teil der Arbeit lag darin, die Kenntnisse der Kristallstruktureigenschaften dieser Komplexe zu erweitern, das Vorhandensein einer Systematik zu überprüfen und die Koordinationsgegebenheiten der Selten-Erd-Zentralkationen bei heteroleptischen Verbindungen näher zu durchleuchten.

Als Kronenethermoleküle wurden Dibenzo-18-Krone-6, Dibenzo-15-Krone-5 und Benzo-15-Krone-5 eingesetzt. Bei der Synthese der Komplexe verfolgte man einen einheitlichen Weg. Man löste die Edukte in Acetonitril und rührte die Lösung in der Siedehitze. Die anschließenden Kristallisationsversuche erfolgten in Schlenkrohren und/oder Kristallisationsbrücken.

Im System der Selten-Erd-Iodide mit Dibenzo-18-Krone-6 konnte die Verbindung **[Ce<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(Dbz-18-C-6)]<sub>2</sub>•3,3H<sub>2</sub>O** dargestellt und deren Kristallstruktur aufgeklärt werden. Es handelt sich um einen charakteristischen Einlagerungskomplex, in dem das Ce<sup>3+</sup>-Ion in der Mitte des Hohlraums des Kronenetherringes

„eingeschlossen“ wird. Das Zentralkation wird ringförmig von den sechs Kronenethersauerstoffatomen umgeben und bildet weiterhin mit einem Iodid- und zwei Hydroxidionen eine sternförmige Anordnung. Die Koordinationszahl beträgt entsprechend 9 (6+3). Die Koordinationspolyeder werden über die zwei Hydroxidionen zu einer dimeren kationischen Komplexeinheit verbunden, die eine zweifach positive Ladung aufweist. Der anionische Teil der Struktur kommt durch statistisch fehlgeordnete Iodidionen entlang der Raumdiagonalen zustande, deren Gesamtzahl im Molekül insgesamt zwei beträgt. Die fehlgeordneten Iodidionen sind zum Teil mit statistisch besetzten Wassermolekülen verbrückt.

Daten zur Struktur von  $[\text{Ce}_2\text{I}_2(\text{OH})_2(\text{Dbz-18-C-6})]_2 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$

---

kubisch

$I\ m-3$  (Nr.204)

$Z = 6$

$a = 2006,40(14)$

$V = 8077,0(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

$R[\text{int}] = 224$

$R1 = 0,0937, wR2 = 0,2195$

---

Das Hydronium-(Dibenzo-18-Krone-6)-Triiodid  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{Dbz-18-C-6})]\text{I}_3$  entstand beim Versuch zur Darstellung von  $\text{GdI}_3(\text{Dbz-18-C-6})$  und von  $\text{NdI}_3(\text{Dbz-18-C-6})$ . Der Kronenetherring lagert in diesem Fall ein Hydroniumion ein, die Position des Sauerstoffatoms liegt seitlich vom Mittelpunkt des Hohlraumes („on side“-Komplexierung). Dieser ist mit den Sauerstoffatomen des Ringes über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft. Die  $\text{I}_3^-$ -Ionen ordnen sich in parallelen Strängen zu Schichten, die mit Kronenetherschichten alternieren.

Daten zur Struktur von  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{Dbz-18-C-6})]\text{I}_3$

---

monoklin

$P2_1/n$  (Nr.14)

$a = 1426,9(3) \text{ pm}, b = 2219,5(4) \text{ pm}, c = 1645,1(3) \text{ pm}, \beta = 101,83(2)^\circ$

$Z = 4$

$V = 5099,3(17) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

$R[\text{int}] = 0,0713$

$R1 = 0,0287, wR2 = 0,0478$

---

Die Zusammensetzung der weiteren erhaltenen Verbindungen im System  $\text{SEI}_3/\text{Dibenzo-18-Krone-6}/\text{CH}_3\text{CN}$  kann nicht mit Sicherheit angegeben werden; sie wurden nur als feinkristalline Pulver erhalten. Aufgrund der eingesetzten Edukte und der Homogenität der Produkte wird jedoch vermutet, daß es sich um die Komplexe  $\text{SmI}_3(\text{Dbz-18-C-6})$ ,  $\text{ScI}_3(\text{Dbz-18-C-6})$ ,  $\text{NdI}_2(\text{Dbz-18-C-6})$  und  $\text{DyI}_3(\text{Dbz-18-C-6})$  handelt. Anhand von Pulverdiffraktogrammen wurde festgestellt, daß die Verbindungen keine bereits bekannte Struktur aufweisen und daß sie keine Nebenprodukte, die kristallographisch erfaßt worden sind, enthalten.

Bei den Untersuchungen an Komplexen der Europiumbromide mit Kronenethern konnte  $[(\text{H}_3\text{O})_4(\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_2)_2(\text{Dbz18-C-6})_6]\text{Eu}(\text{II})\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dargestellt werden. Die Kristallstruktur wurde aufgeklärt, es handelt sich um die erste bekannte Struktur von Europiumbromiden mit Kronenethern. Das interessante an dieser Verbindung ist die Vielfalt an verschiedenen Koordinationseinheiten. Zum einen bilden sich  $\text{EuBr}_6$ -Oktaederstränge, die über fehlgeordnete Kristallwassermoleküle entlang  $[010]$  durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft werden. In der Elementarzelle befinden sich sechs Dibenzo-18-Krone-6-Moleküle. In zwei dieser Kronenether werden  $\text{EuBr}_2$ -Moleküle eingelagert. Die Koordination ( $\text{KZ} = 6+2$ ) des  $\text{Eu}^{2+}$ -Kations entspricht einer verzerrten hexagonalen Bipyramide. In den Hohlräumen der anderen vier Kronenethermoleküle befinden sich vier  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen, wie in  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{Dbz-18-C-6})]_3$ . Zwischen den Europiumdibromiden in den Kronenetherringen und den eingelagerten Hydroniumionen können schwache Wechselwirkungen durch die Bildung von  $\text{Br} \cdots \text{H}-\text{O}$ -Brücken festgestellt werden.

Daten zur Struktur von  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{Dbz-18-C-6})]_3$

---

hexagonal

$\text{P6}_3/\text{m}$  (Nr. 176)

$a = 1518,93(13)$  pm,  $c = 1961,15(17)$  pm

$V = 3918.5(6) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>

$R[\text{int}] = 0,1613$

$R1 = 0,1135$ ,  $wR2 = 0,2484$

---

Weiterhin wurden die Verbindungen  $\text{EuBr}_3(\text{Dbz-15-C-5})$  und  $\text{EuBr}_3(\text{Dbz-18-C-6})$  als Einkristalle erhalten. Die Verbindung  $\text{EuBr}_2(\text{Bz-15-C-5})$  wurde als Pulver

dargestellt. Die Kristallqualität erweist sich als ungenügend für eine Kristallstrukturbestimmung. Die Gitterkonstantenbestimmung ergab die folgenden Daten:

#### EuBr<sub>3</sub>(Dbz-15-C-5)

---

Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P-1
Gitterkonstanten	a = 945,5 pm, $\alpha = 108,6^\circ$
und Winkel	b = 966,4 pm, $\beta = 109,77^\circ$
	c = 967,3 pm, $\gamma = 109,73^\circ$

#### EuBr<sub>3</sub>(Dbz-18-C-6)

---

Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/m
Gitterkonstanten	a = 1535,5 pm,
und Winkel	b = 2645 pm, $\beta = 90,16^\circ$
	c = 1965 pm,

Die Untersuchungen an Komplexen der Selten-Erd-Bromide und -Iodide mit Kronenethern in der vorliegenden Arbeit bestätigen die Vielfalt und Flexibilität in den Koordinationseigenschaften dieser Art Komplexe. Die Synthese und Kristallstrukturbestimmung von wasserfreien Selten-Erd-Halogenid-Komplexen ist nicht gelungen. Dafür eröffnen die hier vorgestellten Ergebnisse ein weites Feld für folgende Untersuchungen. Insbesondere die Mischbesetzung bei der Einlagerung von Kationen im Kronenethermolekül erweist sich als recht interessant. Denkbar wären Komplexe, in denen der Hohlraum der Kronenetheringringe von Kationen mit unterschiedlicher Wertigkeit, oder Kationen unterschiedlicher Elemente besetzt wird. Verglichen mit den bisherigen Variationsmöglichkeiten, entweder das Kronenethermolekül oder das Zentralteilchen mit den entsprechenden Halogenidliganden auszutauschen, würde eine gezielte gemischte Besetzung eine enorme Erweiterung dieses Forschungsgebiets bedeuten. Vor allem im Hinblick auf die Anwendung dieser Systeme im Rahmen ihrer spektroskopischen Eigenschaften oder als „Sandwich“-Komplexe bei der homogenen Katalyse und „Molecular Modeling“ ist jede Art der Vielfalt zu begrüßen.

## 4. Literaturverzeichnis

- [1] K. Weissenberg, *Z. Physik*, 23, 229, 1924
- [2] G. Meyer, „Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds“, Klüwer, Dordrecht, 1991
- [3] K. Krämer, Th. Schleid, M. Schulze, W. Urland, G. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.* 575, 61, 1989
- [4] G. Meyer, *Inorg. Synth.* 25, 146, 1989
- [5] H. Bergmann [Hrsg.], „Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry“, Syst. Nr. 39, Part C3/8th Ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1976
- [6] H. Bergmann [Hrsg.], „Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry“, Syst. Nr. 39, Part C6/8th Ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978
- [7] G. M. Sheldrick, „SHELX96“, Göttingen, 1996
- [8] G. Bergerhoff, „DIAMOND - Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen“, Bonn, 1995
- [9] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* 10, 73, 1977
- [10] STOE& Cie GmbH, X-Red: „Data reduction for STADI 4 and IPDS“, Darmstadt 1996
- [11] STOE& Cie GmbH, X-Shape: „Crystal optimisation for numerical absorption correction“, Darmstadt 1996
- [12] STOE& Cie GmbH, X-Step: „X-Ray-Structure evaluation package“, Rev. 2.11, Darmstadt 1996
- [13] E. Keller, „SCHAKAL-92“, Freiburg, 1992
- [14] A.L. Spek, *Acta Cryst.*, A 46, C 34, 1990
- [15] J. Hulliger, *Angew. Chem*, 106, 151-171, 1994
- [16] A. A. Chernov, *Contemp. Phys.*, 30, 251-276, 1989
- [17] P. van der Sluis, J. Kroon, *J. Cryst. Growth*, 97, 645-656, 1989
- [18] H. Arend, R. Perret, H. Wüest, *J. Cryst. Growth*, 74, 321-325, 1986
- [19] R.C. Ohlmann, R.G. Charles, *J. Chem. Phys.*, 40, 3131, 1964
- [20] F.A. Hart, F.P. Laming, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 579, 1964
- [21] R.G. Charles, E.P. Riedel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 3005-3018, 1966
- [22] Wie Anzhi, Teng Maikun, Dai Jingbi, *J. Struct. Chem.*, 2, No.4, 237-243, 1983
- [23] Z.M. Topilova, G.I. Gerasimenko, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 34,9, 1265-1269, 1989
- [24] L. Wei-Sheng, Mi-Yu Tan, Xin Wang, *Acta Chim. Sinica*, 48, 1090-1095, 1990

- [25] S. Frey, Meng Lian Gong, *Inorg. Chem.*, 33, 3229-3234, 1994
- [26] J.-C. Bünzli, E. Moret, V. Foiret, *J. Alloys Comp.*, 207/208, 107-111, 1994
- [27] K. Oshashi, S. Yoshikawa, *Anal. Sciences*, 6, 827-830, 1990
- [28] L. Yuanying, G. Menglian, *J. of Inorg. Chem.*, 6, No.3, 249-255, 1990
- [29] N.E. Wolff, R. Pressley, *Appl. Phys. Lett.*, 2, 152, 1963
- [30] A. Lempicki, H. Samelson, *Phys. Lett.*, 4, 133, 1963
- [31] E.J. Schimitscheck, *Appl. Phys. Lett.*, 3, 1107, 1963
- [32] J.H. Forsberg, *Gmelin Handbook of Inorg. Chem.*, Vol. D3, Ch.5, Springer, Berlin, 1981
- [33] J.-C. Bünzli, G.R. Choppin, „Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences“, Amsterdam, 1989
- [34] E.P. Diamandis, T.K. Christopoulos, *Anal. Chem.*, 62, 1149, 1990
- [35] B. Alpha, R. Ballardini, V. Balzani, J.-M. Lehn, S. Perathoner, N. Sabbatini, *Photochem. Photobiol.*, 52, 299, 1990
- [36] L.R. Melby, N.R. Rose, E. Abramson, J.C. Caris, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.86, 5117-5124, 1964
- [37] M. Metlay, *J. Chem. Phys.*, 39, 491, 1963
- [38] Y. Li, M. Gong, Y. Yang, *Proc. 25th Int. Conf. Coord. Chem.*, 572, 1987
- [39] Y. Li, Y. He, M. Gong, *J. Lumin.*, 40-41, 235-236, 1988
- [40] T.D. Brown, T.M. Sheperd, *J. Chem. Soc.*, 336-341, 1973
- [41] C. Glidewell, T.M. Sheperd, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 348-350, 1975
- [42] L. M. Sweeting, A. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 2652-2658, 1987
- [43] J. Burns, M. Danforth, *Inorg. Chem.*, 8, 1780-1784, 1969
- [44] A. Il'inski, M. A. Porai-Koshits, *J. Struct. Chem.*, 13, 254-262, 1972
- [45] D. L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.*, 24, 179-249, 1978
- [46] S. J. Lippard, B. J. Russ, *J. Inorg. Chem.*, 7, 1686-1688, 1968
- [47] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner, Stuttgart, S.189 ff., 1994
- [48] L. Yigen, Y. Yansheng, L. Yuanying, *J. Struct. Chem.*, 7, 165, 1989
- [49] M. Hesse, H. Meyer, B. Zeeh, „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, Thieme Verlag, Stuttgart, 1987
- [50] V.T. Panyushkin, A.A. Mastakov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 28, 2779-2783, 1983
- [51] Wang Bo, Liu Jinxia, *Polyhedron*, Vol. 14, 7, 895-900, 1995
- [52] L.M. Brown, K.S. Mazdiasni, *Inorg. Chem.*, 9, 2783, 1971
- [53] V.T. Panyushkin, *Izd. Rostov. Univ.*, 250, 1980
- [54] L.I. Martynenko, V.I. Spitsyn, „Diketonaty Metallov“. *Izd. Nauka*, p.5, Moskow, 1978

- [55] L.J. Bellamy, „The Infrared Spectra of Complex Molecules“, *Inostr. Lit.*, p. 97, 1963
- [56] R.E. Whan, G.A. Crosby, *J. Molec. Spec.*, 8, 315-327, [1962]
- [57] R.G. Charles, R.C. Ohlmann, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 255-259, 1965
- [58] V.E. Karasev, A.G. Mirochnik, I.V. Vovna, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 33, 2234-2238, 1988
- [59] T. Troxler, S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.*, 95, 4010, 1991
- [60] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. III, Krieger Publishing Company, 1966
- [61] W.F. Sager, N. Filipescu, F.A. Serafin, *J. Phys. Chem.*, 69, 1092, 1965
- [62] N. Filipescu, W.F. Sager, F.A. Serafin, *J. Phys. Chem.*, 68, 3324, 1964
- [63] J.J. Christensen, J.O. Hill, R.M. Izatt, *Science*, 174, 459 [1971]
- [64] C.J. Pedersen, H.K. Frensdorff, *Angew. Chemie*, Int. Ed. Engl., 11, 16 [1972]
- [65] J. M. Lehn, „structure and Bonding“, Vol. 16, J.D. Dunitz et al., Eds., Springer-Verlag, NY, pp. 1-69, [1973]
- [66] J.J. Christensen, D.J. Eatough, R.M. Izatt, *Chem. Rev.*, 74, 351, [1974]
- [67] G.Y. Adachi, Y. Hirashima, „Cation Binding by Macrocycles, Complexation of Cationic Species by Crown Ethers“, Y. Inoue, G.W. Gockel, Eds., Marcel Dekker, Inc.: New York, 701, [1990]
- [68] Tan Min-Yu, Wang Xin, Gan Xin-Min, Tang Ning, Guo Fang, Zhu Nai-Jue, *Acta Chim. Sinica*, [Chin.], 47, 167, 1989
- [69] G.R. Willey, P.R. Meehan, M.D. Rudd, H.J. Clase, N.W. Alcock, *Inorg. Chim. Acta*, 215, 209, 1994
- [70] G.R. Willey, P.R. Meehan, P.A. Salter, M.G.B. Drew, *Polyhedron*, 15, 4227, 1996
- [71] V. Alexander, *Chem. Rev.* 95, 273, 1995
- [72] W. Genglin, Y. Shiping, L. Xueyao, *Chem. J. Chin. Univ.* 4, 13, 1983
- [73] O.A. Gansow, A.R. Kausar, *Inorg. Chim. Acta*, 72, 39, 1983
- [74] J.-C.G. Bünzli, D. Wessner, *Isr. J. Chem.*, 24, 313, 1984
- [75] J.-C.G. Bünzli, W.D. Harrison, A. Giorgetti, G.-O. Pradervand, *Inorg. Chim. Acta*, 109, 59, 1985
- [76] R. Iwamura, N. Higashiyama, K. Takemura, S. Tsutsumi, K. Kimura, *Chem. Lett.*, 1131, 1994
- [77] L. Lee, D.J. Berg, G.W. Bushnell, *Organometallics*, 14, 5021, 1995
- [78] G. Crisci, Dissertation, Hannover, 1995
- [79] C. Runschke, Dissertation, Hannover 1996
- [80] H. Bergmann [Hrsg.], „Gmelin Handbook of Inorg. Chemistry, Syst. Nr.39, Part C6/8th Edition, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York [1978]

- [81] K.-F. Tebbe, „Polyhalogen Cations and Polyhalide Anions“, A.L. Rheingold, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York, s. 551-606, 1977
- [82] K.-F. Tebbe, R. Buchem, *Z. Kristallogr.*, 210, 438-441, 1995
- [83] K.-F. Tebbe, A. Kavosian, *Z. Naturforsch.*, 48b, 438-442, 1993
- [84] A.J. Blake, R.O. Gould, S. Parsons, C. Radek, M. Schröder, *Angew. Chem.*, 107, 1995
- [85] A.J. Blake, F.A. Devillanova, V. Lippolis, M. Schröder, Unpublished results, 1994
- [86] A.J. Blake, R.O. Gould, S. Parsons, C. Radek, M. Schröder, *Acta Cryst.*, C52, 24-27, 1996
- [87] R.D. Hancock, *J. Incl., Phen. Molec. Recogn.*, 17, 63-80, 1994
- [88] K.-F. Tebbe, M. El Essawi, S.A. El Khalik, *Z. Naturforsch.*, 50b, 1429-1439, 1995
- [89] K.-F. Tebbe, A. Kavosian, *Acta Cryst.*, C51, 562-565, 1995
- [90] N. Sabbatini, S. Perathoner, G. Lattanzi, *Inorg. Chem*, 27, 1628-1633, 1988
- [91] N. Sabbatini, L.M. Vallarino, G. Blasse, *J. Phys. Chem.*, 91, 4681-4685, 1987
- [92] G. Blasse, *Photochem. Photobiol.*, Vol.52, 2, 417-420, 1990
- [93] J.C. Bünzli, D. Harrison, *Inorg. Chim. Acta*, 109, 59-63, 1985
- [94] S. Calogero, A. Seminara, *Gazz. Chim. Ital.*, 109, 45-49, 1979
- [95] Z.M. Alibaeva, N.I. Pechurova, I.V. Podgornaya, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 32, 4, 506ff, 1987
- [96] J. Massaux, J.F. Desreux, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 2967-2972, 1982
- [97] A. Seminara, A. Musumeci, *Inorg. Chim. Acta*, 39, 9-17, 1980
- [98] K.K. Fonda, D.L. Smailes, G. Bombieri, *Polyhedron*, Vol.12, 5, 549-562, 1993
- [99] J.C. Bünzli, B. Klein, G. Chapuis, *Inorg. Chem.*, 21, 808, 1982
- [100] J.C. Bünzli, B. Klein, D. Wessner, *Inorg. Chim. Acta*, 59, 269, 1982
- [101] E. Moret, F. Nicolò, D. Plancherel, *Helv. Chim. Acta*, 74, 65, 1991
- [102] R.D. Rogers, A.N. Rollins, M.M. Benning, *Inorg. Chem.*, 27, 3826, 1988  
Eu
- [103] F. Nicolo, D. Plancherel, J.-C.G. Bünzli, G. Chapuis, *Helv. Chim. Acta*, 70, 1798, 1987
- [104] R.D. Rogers, A.N. Rollins, R.D. Etzenhouser, E.J. Voss, C.B. Bauer, *Inorg. Chem.*, 32, 3451, 1993
- [105] D. Mootz, A. Albert, S. Schaeffgen, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 12045, 1994
- [106] J.L. Atwood, P.C. Junk, M.T. May, *J. Chem. Cryst.*, 24, 243, 1994

- [107] S.G. Bott, H. Prinz, A. Alvanipour, *J. Coord. Chem.* 16, 303, 1987
- [108] A. Seminara, S. Gurrieri, G. Siracusa, A. Cassol, *Thermochim. Acta*, 12, 173, 1975
- [109] C.B. Shoemaker, L. McAfee, D. Shoemaker, C.W. DeKock, *Acta Cryst.*, C42, 1310-1313, 1986
- [110] J.-P. Behr, P. Dumas, D. Moras, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 4540-4543, 1982
- [111] P.C. Junk, L.R. McGillivray, M.T. May, *Inorg. Chem.*, Vol.34, 22, 5395/6, 1995

## Danksagung

Als erstes möchte ich mich besonders bei meinem Doktorvater, Prof. Dr. Gerd Meyer, sowohl für sein Entgegenkommen bei der Themenstellung und seine fachliche Betreuung, als auch für seine stete, vorbehaltlose und engagierte Unterstützung bei einigen unbequemen „Hindernissen“ bedanken.

Danken möchte ich auch Prof. Dr. Thomas Schleid, für die Übernahme des Koreferates, für seine Geduld und Unkompliziertheit bezüglich des Gutachtens und der Terminvereinbarung, und vor allem für seine Mühe, als Prüfer den Weg nach Hannover in Kauf zu nehmen.

Vielen Dank an Angi für ihren freundlichen, aufopferungsvollen Beistand bei den Kristallstrukturen und ihre selbstlose Hilfsbereitschaft.

Wicky und Dirk H. danke ich für ihre Anstrengungen als ständige Betreuer und Ansprechpartner, vor allem aber für ihre freundliche und umgängliche Art. Ein besonderer Dank gilt Claudi, für ihre „Ausbildung“ im Thema Spektroskopie und für ihre unentbehrliche Hilfe mit den Luminiszenzstoffen.

Morten Soyke ist der beste Freund, den man sich vorstellen kann. Danke.

Ganz speziell möchte ich mich bei der Hannover-Köln-Connection bedanken: bei meinem fachlichen und außerfachlichen Mitgestalter Gerd „Barbarossa“ Z., beim dynamischen Duo Dirk St. und Hans Jensing, bei Mischa „Obelix“ Schmidt, Sönke „Superstar“ Masselmann und Robert „Daddy“ Schöning für das hervorragende Arbeitsklima und eine gelungene Assimilierung links vom Rhein. An dieser Stelle bedanke ich mich auch bei den Altkölnern, die uns bei der „Eingewöhnung“ sehr geholfen haben. Insbesondere gilt der Dank meinen Laborkollegen Martin „Schmusebäkschn“ Schwunk und Heike Fischer, die ich stellvertretend für alle anderen nennen möchte.

Last but not least danke ich Birgit Beiße für ihre „Fürsorge“ und den Mitgliedern des unvergeßlichen AK Meyer in Hannover für die tollen „Lehrjahre“.

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Geburtsdatum	14. April 1969
Geburtsort	Montevideo, Uruguay
Staatsangehörigkeit	uruguay
Familienstand	ledig

### Schulausbildung

1974 - 1981	Deutsche Schule Montevideo, Uruguay, Grundschule und Orientierungsstufe
1982 - 1986	Deutsche Schule Montevideo, Sekundarstufe I des uruguayischen Schulsystems, parallel dazu gymnasiale Oberstufe I des deutschen Schulsystems
1986 - 1989	Hindenburggymnasium in Nienburg/W., Bundesrepublik Deutschland
Mai 1989	Abitur

### Studium

Okt.1989-Okt.1991	Grundstudium im Fach Chemie an der Universität Hannover
Okt.1991-Okt.1994	Hauptstudium und Schwerpunktspraktikum in der Organischen Chemie
Nov.1994-Mai 1995	Diplomarbeit im Institut für Anorganischen Chemie der Universität Hannover
Mai 1995	Abschluß des Studiums als Diplom-Chemiker
Seit Juni 1995	Promotion in den Instituten für Anorganische Chemie der Universität Hannover und der Universität zu Köln bei Prof. Dr. G. Meyer
Mai 1998	vorauss. Promotionsabschluß

Ich versichere hiermit an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und ausschließlich die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Hannover, 09.04.1998

Juan José Aiscar