

**Synthese von Komplexen der Seltenerdmetalle:  
Von mononuklearen Verbindungen über  
Lanthanoidräder zu Koordinationspolymeren**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der  
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Chemikerin Juliane Daus  
geboren am 14. Juli 1982 in Eisenach

Gutachter:

1. Prof. Dr. Winfried Plass, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr. Wolfgang Imhof, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena

Tag der öffentlichen Verteidigung: 7. Dezember 2011

MEINER FAMILIE

---

## Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Winfried Plass für die wissenschaftliche Betreuung und die Möglichkeit bedanken, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Ich bedanke mich für die Möglichkeit an Tagungen teilzunehmen und meine Forschungsergebnisse zu präsentieren.

Prof. Dr. Wolfgang Imhof danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchte ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogrammes 1166 ("Lanthanoidspezifische Funktionalitäten in Molekül und Material") danken.

Dem gesamten wissenschaftlichen Personal des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie und des Instituts für Organische und Makromolekulare Chemie danke ich für die Durchführung verschiedenster Analysen.

Besonders danke ich Dr. Helmar Görls für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen und für die spektakulären Präsentationen der Ergebnisse.

Außerdem danke ich Christa Felbel für die Durchführung der magnetischen Messungen.

Prof. Santiago Alvarez danke ich für die Bereitstellung des Programms SHAPE.

Ich möchte mich auch bei Carmen Bohlender, Ina Könnig und Christian von der Ehe, die Ihre Forschungspraktika bei mir durchführten, und Joachim Kübel und Martin Thomas, die ein Schülerpraktikum bei mir absolvierten, bedanken.

Bei allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der AG Plass bedanke ich mich für die immer lockere Arbeitsatmosphäre und die vielen Unternehmungen, die immer wieder für Lachen und Zusammenhalt sorgten. Ganz besonders möchte ich mich bei Markus Schmidt, Dirk Schuch und Kristin Vlay sowie den ehemaligen Mitgliedern Dr. Daniel Plaul, Dr. Eike T. Spielberg und der Mädelsgruppe bedanken. Mit Euch hat es immer Spaß gemacht.

Ein besonderer Dank geht an Dr. Daniel Plaul, Dr. Eike T. Spielberg und Dr. Stephan Daus

---

für das Korrekturlesen der Arbeit, Dr. Eike T. Spielberg, der mir bei jeder Magnetochemiefrage weiterhelfen konnte und Dr. Anja Burkhardt, die für die Kristallstrukturanalyse Ihre Messzeit opferte. Dr. Axel Buchholz danke ich für die Hilfe bei der Lösung der Kristallstrukturen.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich von ganzen Herzen für die Unterstützung in den letzten Jahren. Meinen Eltern danke ich für die stete Unterstützung, nicht nur während der Promotion, sondern auch vor und während meines Studiums. Jeder Zeit standen Ihr Haus und Ihre Ohren für mich und meine Probleme offen. Ohne Sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Meinem Mann Stephan möchte ich besonders für seinen Rückhalt in den weniger erfolgreichen Phasen danken. Du hast es auch dann immer wieder geschafft mich zum Lachen zu bringen.

---

## Publikationsliste

### Posterbeiträge

- **New Building Blocks for Lanthanide based Coordination Polymers.** Juliane Bauer, Axel Buchholz, Winfried Plass, *XIX. Tage der Seltenen Erden - Terrae Rarae 2006*, 29. November - 2. Dezember 2006, Oldenburg, Deutschland.
- **Building Blocks for Homo- and Heteronuclear Lanthanide Assemblies.** Juliane Bauer, Axel Buchholz, Winfried Plass, *XXI. Tage der Seltenen Erden - Terrae Rarae 2008*, 4. - 6. Dezember 2008, Bochum, Deutschland.
- **Three-dimensional Coordination Polymers Based on Triaminoguanidine Ligands.** Juliane Bauer, Daniel Plaul, Eike T. Spielberg, Aksana Zharkouskaya, Axel Buchholz, Winfried Plass, *1st International Conference on Metal Organic Frameworks and Open Framework Compounds*, Oktober 2008, Augsburg, Deutschland.
- **Building Blocks for Homo- and Heteronuclear Lanthanide Assemblies.** Juliane Bauer, Winfried Plass, *XXIII. Tage der Seltenen Erden - Terrae Rarae 2010*, 6. - 8. Oktober 2010, Bayreuth, Deutschland.

### Weitere Poster

- **Transition Metal and Lanthanide Complexes with Triaminoguanidine Ligands as Building Blocks for Magnetic Molecules and Coordination Polymers.** Aksana Zharkouskaya, Daniel Plaul, Adrian E. Ion, Eike T. Spielberg, Juliane Bauer, Axel Buchholz, Arne Roth, Winfried Plass, *233rd ACS National Meeting*, März 2007, Chicago, IL, USA.
- **Complexes with Triaminoguanidine Ligands as Building Blocks for Magnetic Molecules and Coordination Polymers.** Daniel Plaul, Eike T. Spielberg, Juliane Bauer, Aksana Zharkouskaya, Adrian E. Ion, Axel Buchholz, Winfried Plass, *European Material Research Congress*, 28. Mai - 1. Juni 2007, Strasbourg, Frankreich.

# Inhaltsverzeichnis

Danksagung	4
Publikationsliste	6
<b>EINLEITUNG</b>	<b>9</b>
1 Einleitung	13
2 Ligandendesign	19
<b>ERGEBNISSE</b>	<b>21</b>
<b>3 Mononukleare Komplexe</b>	<b>25</b>
3.1 Synthese und Charakterisierung . . . . .	25
3.2 Kristallstrukturen . . . . .	25
3.3 Magnetische Eigenschaften . . . . .	35
<b>4 Pentanukleare heterometallische Komplexe</b>	<b>41</b>
4.1 Synthese und Charakterisierung . . . . .	41
4.2 Kristallstrukturen . . . . .	42
4.3 Magnetische Eigenschaften . . . . .	60
<b>5 Zyklische hexanukleare Komplexe</b>	<b>65</b>
5.1 Komplexe mit Natriumionen als Templat . . . . .	65
5.1.1 Synthese und Charakterisierung . . . . .	65
5.1.2 Kristallstrukturen . . . . .	66
5.1.3 Magnetische Eigenschaften . . . . .	84

5.2	Komplexe mit Kaliumionen als Templat . . . . .	89
5.2.1	Synthese und Charakterisierung . . . . .	89
5.2.2	Kristallstrukturen . . . . .	89
5.2.3	Magnetische Eigenschaften . . . . .	99
<b>6</b>	<b>Zyklische nonanukleare Komplexe</b>	<b>103</b>
6.1	Synthese und Charakterisierung . . . . .	103
6.2	Kristallstrukturen . . . . .	106
6.3	Magnetische Eigenschaften . . . . .	112
<b>7</b>	<b>Polynukleare Komplexe</b>	<b>117</b>
7.1	Synthese und Charakterisierung . . . . .	117
7.2	Kristallstrukturen . . . . .	119
7.3	Magnetische Eigenschaften . . . . .	122
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>129</b>
	<b>EXPERIMENTELLES</b>	<b>134</b>
<b>9</b>	<b>Messmethoden</b>	<b>137</b>
<b>10</b>	<b>Synthesen</b>	<b>139</b>
10.1	Materialien . . . . .	139
10.2	Synthese der mononuklearen Komplexe . . . . .	139
10.3	Synthese der pentanuklearen Komplexe . . . . .	141
10.4	Synthese der zyklischen hexanuklearen Komplexe . . . . .	142
10.4.1	Komplexe mit Natriumionen als Templat . . . . .	142
10.4.2	Komplexe mit Kaliumionen als Templat . . . . .	145
10.5	Synthese der zyklischen nonanuklearen Komplexe . . . . .	147
10.6	Synthese der polynuklearen Komplexe . . . . .	148
	<b>ANHANG</b>	<b>150</b>
	<b>Übersicht der Komplexe</b>	<b>153</b>

<b>11 Angaben zu den Kristallstrukturanalysen</b>	<b>155</b>
<b>12 Angaben zu Continuous Shape Measure</b>	<b>171</b>
12.1 Ideale Polyeder . . . . .	171
12.2 CShM-Parameter der Metallionen der Komplexe . . . . .	179
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>183</b>
<b>Selbstständigkeitserklärung</b>	<b>210</b>



# Einleitung



# 1 Einleitung

Magnetische Materialien spielen in unserem täglichen Leben eine wichtige Rolle. So finden Magnete in akustischen Bauteilen wie Lautsprechern und Mikrofonen, in der Datenverarbeitungstechnik bei Speichern, Schaltern und Sensoren bis hin zur medizinischen Diagnostik wie der Magnetresonanztomographie Anwendung. Aber auch für moderne analytische Methoden wie NMR und ESR sind Magnete nicht nur für Chemiker unentbehrlich.<sup>[1]</sup>

Heutzutage werden überwiegend konventionelle magnetische Materialien eingesetzt, welche aus anorganischen Festkörpern wie Metallen, Oxiden und Legierungen bestehen. Darin basieren die spintragenden und für die magnetischen Eigenschaften verantwortlichen Untereinheiten auf Übergangsmetallionen, Lanthanoidionen oder einer Kombination aus beiden. Die Herstellung solcher magnetischer Materialien ist jedoch mit einem hohen Energieaufwand und damit mit hohen Kosten verbunden. Darüber hinaus lassen sich die magnetischen Eigenschaften nur in einem engen Rahmen variieren. Die Entwicklung neuer magnetischer Materialien ist folglich von wachsendem Interesse.

Dazu gehören unter anderem Übergangsmetallcluster, welche sehr interessante magnetische Eigenschaften aufweisen können. In den neunziger Jahren wurde bei dem Mangancluster  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  ( $\text{Mn}_{12}\text{Ac}$ ), welcher aus oxoverbrückten Mangan(III)- und Mangan(IV)ionen aufgebaut ist,<sup>[2]</sup> entdeckt, dass die Magnetisierung bei tiefer Temperatur langsam relaxiert.<sup>[3,4]</sup> Ein solches Molekül verhält sich somit bei tiefen Temperaturen wie ein kleiner Magnet. Dabei bleibt die durch ein äußeres Magnetfeld induzierte Magnetisierung unter Umständen über Tage erhalten und das Molekül zeigt eine Hysterese.<sup>[5]</sup> Solche Moleküle werden als Einzelmolekülmagnete (SMMs; single molecule magnets) bezeichnet. Um SMM-Verhalten bei Molekülen zu beobachten, ist neben einem großen Spin-Grundzustand eine große magnetische Anisotropie erforderlich. Eine Vielzahl neuer SMMs, welche auf Mangan-,<sup>[6-26]</sup> aber auch auf Eisen-, Nickel- und Kobaltionen sowie auf heterometallischen Komplexen basieren, wurde beschrie-

ben.<sup>[27–40]</sup> SMM-Verhalten wurde jedoch nicht nur bei Metallclustern der ersten Übergangreihe beobachtet. So wurden in den letzten Jahren lanthanoidbasierte Cluster, die überwiegend Dysprosiumionen enthalten,<sup>[41–48]</sup> heterometallische  $3d/5d$ -Komplexe<sup>[49–52]</sup> und  $3d/4f$ -Komplexe beschrieben, die ebenfalls das magnetische Verhalten von Einzelmolekülmagneten zeigen.<sup>[47,53–67]</sup> Darüber hinaus sind bereits mononukleare Lanthanoidkomplexe<sup>[68–72]</sup> und ein mononuklearer Eisen(II)komplex bekannt<sup>[73]</sup>, die SMM-Verhalten aufweisen. Neben den Einzelmolekülmagneten sind auch die SCMs (single chain magnets) bekannt, welche ebenfalls auf Übergangsmetall- und Lanthanoidionen beruhen.<sup>[57,74–82]</sup>

Zwischen  $f$ -Elektronen benachbarter Lanthanoidionen werden aufgrund der starken Abschirmung der ungepaarten  $f$ -Elektronen nur schwache magnetischen Wechselwirkungen bei sehr tiefen Temperaturen erwartet. Daher wurde in erster Linie das magnetische Verhalten von Systemen mit Lanthanoidionen und organischen Radikalen oder Übergangsmetallionen erforscht, bei denen die  $d$ -Orbitale der Übergangsmetallionen, bzw. die  $\pi$ -Orbitale der Radikale mit den leeren Orbitalen der Lanthanoidionen überlappen. Diese Wechselwirkung sollte bei höheren Temperaturen zu messbaren Effekten führen. Trotzdem ist das Interesse an lanthanoidbasierten molekularen Magneten in den letzten Jahren stetig gewachsen, da Lanthanoidionen eine hohe magnetische Anisotropie aufweisen, welche für eine langsame Relaxation der Magnetisierung erforderlich ist. Die Veröffentlichung von *Ishikawa et al.* verstärkte das Interesse an molekularen Magneten mit Lanthanoidionen, da darin über SMM-Verhalten in mononuklearen Lanthanoidkomplexen berichtet wird.<sup>[69]</sup>

### Magnetische Eigenschaften der Lanthanoidionen

Mit Ausnahme von  $\text{La}^{3+}$  und  $\text{Lu}^{3+}$  besitzen alle Lanthanoid(III)ionen ungepaarte Elektronen und sind daher paramagnetisch. Die Elektronenkonfiguration der Lanthanoid(III)ionen ist  $4f^n 5s^2 5p^6$ . Dabei werden die  $4f$ -Orbitale, welche mit Elektronen besetzt sind, effektiv von den vollbesetzten  $5s$ - und  $5p$ -Orbitalen abgeschirmt. Die  $4f$ -Orbitale sind deshalb an der Bindungsbildung zwischen dem Lanthanoidion und dem Liganden nahezu unbeteiligt und werden nur schwach durch das Ligandenfeld aufgespalten. Dessen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften von Lanthanoidkomplexen ist daher

kleiner als der bei Übergangsmetallkomplexen. Folglich verhalten sich Lanthanoidkomplexe in erster Näherung wie die freien Lanthanoidionen. Im Gegensatz zu den Übergangsmetallionen hat bei Lanthanoidionen die Spin-Bahn-Kopplung einen starken Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften. Dadurch ist zum Beispiel die magnetische Anisotropie bei Lanthanoidionen sehr groß.

Die magnetischen Eigenschaften der freien Lanthanoid(III)ionen werden, mit Ausnahme von  $\text{Sm}^{3+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$ , ausschließlich durch den Grundzustand definiert, da die angeregten Zustände energetisch hoch liegen und eine thermische Population nicht möglich ist. Wie bereits erwähnt besitzen Lanthanoid(III)ionen eine  $f^n$ -Elektronenkonfiguration, welche zu  $2S+1L$  Multiplets führt. Diese werden durch die Spin-Bahn-Kopplung in  $J$  Zustände, mit

$$|L - S| \leq J \leq L + S \quad (1.1)$$

aufgespalten. Dabei ist der Grundzustand  $J = L - S$  für  $n < 7$  und  $J = L + S$  für  $n > 7$ . Die Grundzustände der verschiedenen Lanthanoid(III)ionen sind Tabelle 1.1 wiedergegeben.

Der Energieunterschied zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand ist bei Samarium(III)- und Europium(III)ionen klein. Bei  $\text{Sm}^{3+}$  liegt der erste angeregte Zustand  ${}^6\text{H}_{7/2}$  um einen Energiebetrag von  $700 \text{ cm}^{-1}$  höher als der Grundzustand  ${}^6\text{H}_{5/2}$ , bei  $\text{Eu}^{3+}$  beträgt der Energieunterschied zwischen dem Grundzustand  ${}^1\text{F}_0$  und dem ersten angeregten Zustand  ${}^1\text{F}_1$   $350 \text{ cm}^{-1}$ , was in beiden Fällen eine thermische Population des ersten angeregten Zustandes zulässt.

Der  $g$ -Faktor des Zeemann-Hamilton-Operators bei einem gegebenen  $J$  wird durch folgende Gleichung bestimmt:

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.2)$$

Womit sich die magnetische Suszeptibilität nach Gleichung 1.3 bestimmen lässt.

$$\chi T = \frac{N g_J^2 \beta^2}{3k} J(J+1) \quad (1.3)$$

In Tabelle 1.1 sind die  $g_J$ -Werte für den jeweiligen Grundzustand und die errechneten  $\chi T$ -Werte bei Raumtemperatur zusammengefasst.

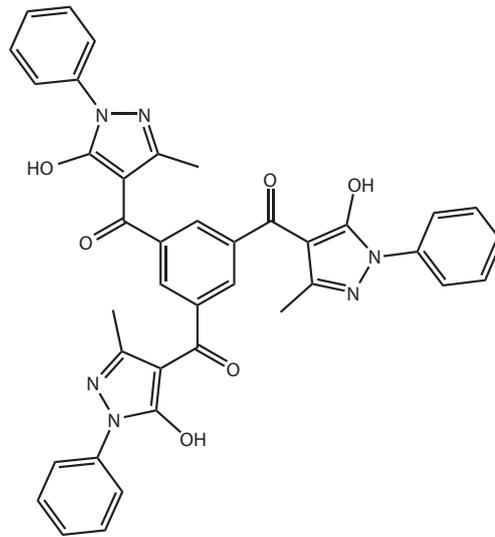
**Tabelle 1.1:** Elektronenkonfiguration, Grundzustand,  $g_J$ -Wert und errechneter  $\chi T$ -Wert des Grundzustandes für die Lanthanoid(III)ionen.<sup>[133]</sup>

Ln(III)	Elektronenkonfiguration	Grundzustand	$g_J$	$\chi T_{cal}$ (cm <sup>3</sup> K mol <sup>-1</sup> )
Ce	f <sup>1</sup>	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	6/7	0.80
Pr	f <sup>2</sup>	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	4/5	1.60
Nd	f <sup>3</sup>	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	8/11	1.64
Pm	f <sup>4</sup>	<sup>4</sup> I <sub>4</sub>	3/5	0.90
Sm	f <sup>5</sup>	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	2/7	0.09
Eu	f <sup>6</sup>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	5	0.00
Gd	f <sup>7</sup>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	2	7.88
Tb	f <sup>8</sup>	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	3/2	11.82
Dy	f <sup>9</sup>	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	4/3	14.17
Ho	f <sup>10</sup>	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	5/4	14.07
Er	f <sup>11</sup>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	6/5	11.48
Tm	f <sup>12</sup>	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	7/6	7.15
Yb	f <sup>13</sup>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	8/7	2.57

### Zyklische Lanthanoidkomplexe

Das Interesse an Komplexen mit Ringstruktur ist in den letzten Jahren mit der Erkenntnis, dass solche Komplexe ebenfalls das Verhalten von Einzelmolekülmagneten zeigen können, stetig gestiegen.<sup>[27]</sup> Aus diesem Grund ist eine Vielzahl zyklischer Komplexe mit Übergangsmetallionen bekannt,<sup>[83–91]</sup> jedoch wurden bisher nur wenige zyklische Lanthanoidkomplexe beschrieben.<sup>[92–100]</sup> Die ersten Lanthanoidkomplexe mit Ringstruktur wurden 1993 von *Barnhart et al.* beschrieben. Darin werden vier Lanthan(III)- bzw. Neodym(III)ionen durch den Liganden 2,2-Dimethyl-1-propanol verbrückend koordiniert, wodurch eine viergliedrige Ringstruktur entsteht.<sup>[93]</sup> Erst sieben Jahre später haben *Xu et al.* erneut einen zyklischen Lanthanoidkomplex beschrieben. Dabei handelt es sich um einen oktanuklearen Lanthan(III)komplex mit Ringstruktur, bei dem der C<sub>3</sub>-symmetrische Ligand 4-(1,3,5-Benzoltricarboxyl)tris(3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on) (Abbildung 1.1) zwischen den Lanthan(III)ionen verbrückt.<sup>[100]</sup>

Der erste hexagonale Komplex mit Ringstruktur wurde von *Bretonnière et al.* veröffentlicht.<sup>[94]</sup> Im heptanuklearen Komplex [Eu<sub>7</sub>(EuL<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> (HL = 2,2':6',2''-Terpyridin-

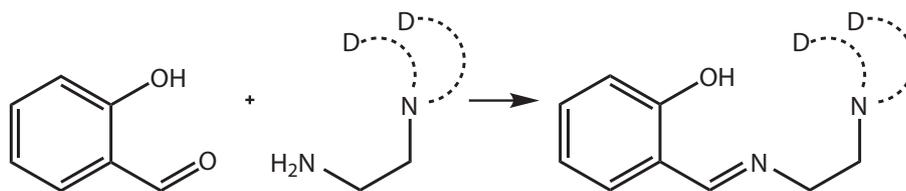


**Abbildung 1.1:**  $C_3$ -symmetrischer Ligand, durch den die Synthese eines Lanthan(III)komplexes mit achtegliedriger Ringstruktur möglich ist.<sup>[100]</sup>

6-carbonsäure) werden sechs Europium(III)ionen durch sechs der zwölf Liganden zu einem Ringsystem verbrückt. Zusätzlich wird im Zentrum des hexagonalen Europium(III)komplexes ein weiteres Europium(III)ion von den Liganden koordiniert, welche nicht zwischen den Europium(III)ionen des Ringes verbrücken. Isostrukturelle Lanthanoidkomplexe wurden von *Chen et al.* veröffentlicht.<sup>[95]</sup> Ausgehend vom Monomer  $[\text{LnL}_2]^+$  können sowohl homometallische ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ), als auch heterometallische hexagonale Komplexe  $[\text{Ln}^1 \subset (\text{LnL}_2)_6]^{3+}$  ( $\text{Ln}^1 = \text{Eu}, \text{Ln} = \text{Gd}; \text{Ln}^1 = \text{Lu}, \text{Tb}, \text{Ln} = \text{Eu}$ ) dargestellt werden.

Weitere hexagonale Lanthanoidkomplexe wurden von *Langley et al.* veröffentlicht.<sup>[98]</sup> Der Ligand Triethanolamin, der bereits für die Bildung von zyklischen Übergangsmetallkomplexen bekannt ist,<sup>[87,90,101]</sup> wirkt zwischen Dysprosium(III)- bzw. Gadolinium(III)ionen verbrückend, wodurch ebenfalls Komplexe mit Ringstruktur entstehen. Im Gegensatz zu den meisten Komplexen mit leichten Übergangsmetallionen und Triethanolamin befindet sich bei den Lanthanoidkomplexen kein Templation im Zentrum des Ringsystems.

Außerdem sind größere zyklische Komplexe mit acht, zehn und zwölf Lanthanoidionen im Ringsystem bekannt.<sup>[96,97,99]</sup> Die Größe der Liganden spielt bei der Nuklearität der Komplexe keine Rolle. So wurde der dekanukleare Komplex mit dem kleinen Liganden 2-Methoxyethanol synthetisiert.<sup>[99]</sup> Die okta- und dodekanuklearen Komplexe wur-



**Abbildung 1.2:** Schematische Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Liganden. Die gestrichelten Linien stellen die Modifizierung der Bindungstasche und D die verschiedenen Donoratome dar.

den hingegen mit dem Liganden *p*-*tert*-Butylsulfonylcalix[4]aren dargestellt.<sup>[96,97]</sup>

Auffallend ist, dass alle bisher veröffentlichten zyklischen Komplexe mit mehr als drei Lanthanoidionen eine gerade Anzahl an Ionen im Ringsystem aufweisen. Des Weiteren sind die meisten ringförmigen Komplexe durch Selbstorganisation entstanden. Um jedoch Komplexe mit gewünschten physikalischen und chemischen Eigenschaften zu generieren, ist das gezielte Design supramolekularer Lanthanoidkomplexe von großem Interesse.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist, basierend auf diesen Ergebnissen, die zielgerichtete Synthese von Lanthanoidkomplexen. Das Hauptaugenmerk liegt hierbei auf der Darstellung von Komplexen mit Ringstruktur und der Untersuchung der magnetischen Wechselwirkung der Lanthanoidionen im Ringsystem.

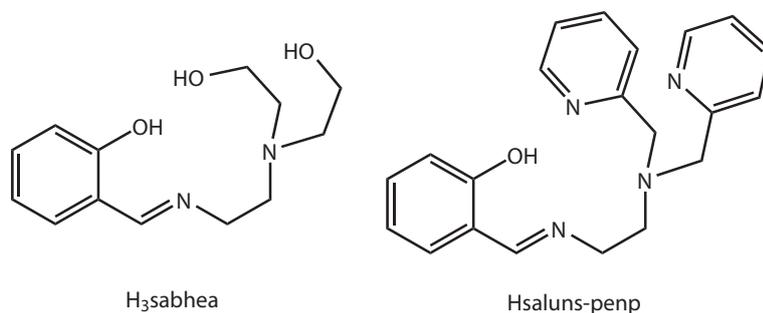
Des Weiteren sollen *3d/4f*-Komplexe synthetisiert und ihre magnetischen Eigenschaften untersucht werden. Die Verknüpfung von mononuklearen Komplexen mit geeigneten Coliganden zu Koordinationspolymeren soll ebenfalls Bestandteil der Arbeit sein. Die magnetischen Eigenschaften dieser Komplexe sind gleichermaßen von Interesse.

Für die Darstellung der Lanthanoidkomplexe soll das in Abbildung 1.2 gezeigte Ligandensystem verwendet werden, welches durch Schiff-Base Reaktionen gut zugänglich ist. Durch die Wahl geeigneter Amine können die Donoratome D variiert werden.

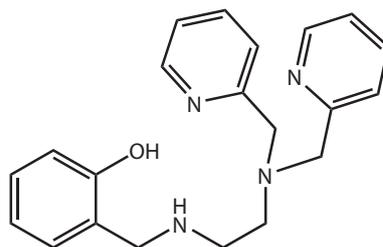
## 2 Ligandendesign

Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt soll für die Darstellung der Lanthanoidkomplexe das in Abbildung 1.2 gezeigte Ligandsystem verwendet werden.

Dabei handelt es sich zum einen um den aus Vorarbeiten der Arbeitsgruppe bekannten Liganden *N*-Salicyliden-2-(bis-(2-hydroxyethyl)amino)ethylamin ( $H_3sabhea$ , Abbildung 2.1 links). Mit diesem konnten bereits Übergangsmetall- und Lanthanoidkomplexe synthetisiert werden.<sup>[102–106]</sup> Bei dem ersten veröffentlichten Komplex mit dem Liganden  $H_3sabhea$  handelt es sich um einen mononuklearen Vanadium(V)komplex, der 1994 beschrieben wurde.<sup>[102]</sup> In den darauffolgenden Jahren wurde über dinukleare Vanadium(IV)komplexe, bei denen die Verbrückung der Zentren über eines der Alkoxy-sauerstoffatome des Liganden  $H_3sabhea$  erfolgt,<sup>[103]</sup> und mononukleare Molybdän-<sup>[104]</sup> und Kupferkomplexe berichtet.<sup>[105]</sup> Weiterhin wurde der dinukleare Gadoliniumkomplex  $[Gd(Hsabhea)(NO_3)]_2$  beschrieben, bei dem die Gadoliniumionen ebenfalls über die deprotonierten Alkoxy-sauerstoffatome des Liganden verbrückt werden.<sup>[106]</sup>



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der Liganden. Links: *N*-Salicyliden-2-(bis-(2-hydroxyethyl)amino)ethylamin ( $H_3sabhea$ ). Rechts: *N*-Salicyliden-2-(bis-(2-pyridylmethyl)amino)ethylamin ( $Hsaluns-penp$ ).



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung des Liganden *N,N*-Bis(2-pyridylmethyl)-*N'*-(2-hydroxybenzyl)ethan-1,2-diamin. Bei der Reaktion des Liganden mit Mangan(III)acetat Dihydrat entsteht durch Dehydrierung der Ligand *N*-Salicyliden-2-(bis-(2-pyridylmethyl)amino)ethylamin (Hsaluns-penp).<sup>[107]</sup>

Aufgrund der bekannten dinuklearen Lanthanoid- und Vanadium(IV)komplexe wird ersichtlich, dass es sich bei dem Liganden H<sub>3</sub>sabhea durch die Hydroxyethylseitenketten um einen potentiell verbrückenden Liganden handelt. Um eine unbeabsichtigte Verbrückung über die Sauerstoffatome der Hydroxyethylseitenketten zu vermeiden wurde zusätzlich der Ligand *N*-Salicyliden-2-(bis-(2-pyridylmethyl)amino)ethylamin (Hsaluns-penp, Abbildung 2.1 rechts) verwendet. Bei dem Liganden Hsaluns-penp wurden die Hydroxyethyl- durch 2-Pyridylmethylseitenketten ersetzt.

Bisher sind nur wenige Komplexe des Liganden Hsaluns-penp bekannt, bei denen es sich ausschließlich um Übergangsmetallkomplexe handelt.<sup>[107-112]</sup> Der erste Komplex wurde 1999 von *Horner et al.* veröffentlicht. Dieser dinukleare Komplex weist oxoverbrückte Mangan(III)zentren auf. Erwähnenswert ist hierbei, dass der Ligand Hsaluns-penp nicht direkt zur Synthese des Komplexes eingesetzt wird, sondern bei der Reaktion von *N,N*-Bis(2-pyridylmethyl)-*N'*-(2-hydroxybenzyl)ethan-1,2-diamin (Abbildung 2.2) mit Mangan(III)acetat Dihydrat durch Dehydrierung gebildet wird.<sup>[107]</sup>

*Sabater et al.* berichteten über weitere Mangankomplexe. Dabei handelt es sich zum einen um einen dinuklearen phenolatverbrückten Mangan(II)komplex,<sup>[111]</sup> zum anderen um einen mononuklearen Mangan(III)komplex.<sup>[112]</sup> Im Gegensatz zu *Horner et al.* wurde für die Synthese dieser Komplexe der Ligand Hsaluns-penp direkt eingesetzt.

Darüber hinaus wurde von *Rogez et al.* ein mononuklearer Eisenkomplex beschrieben.<sup>[110]</sup>

Beide Liganden besitzen pentadentate Bindungstaschen, die jedoch verschiedene Donoratome aufweisen. Der Ligand H<sub>3</sub>sabhea besitzt einen [N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]-Donorsatz und der Ligand Hsaluns-penp einen [N<sub>4</sub>O]-Donorsatz. Die Koordination der Metallionen erfolgt durch

---

die Heteroatome unter der Bildung von thermodynamisch günstigen Chelatfünf- und -sechsringen. Wie bereits aus der Literatur bekannt, kann der dreibasige Ligand H<sub>3</sub>sabhea ein-, zwei- oder dreifach deprotoniert werden um Komplexe zu bilden. Durch die Variation der Seitenketten kann der Ligand Hsaluns-penp lediglich als Monoanion koordinieren.

Für die Bildung von Lanthanoidkomplexen mit den fünfzähligen Liganden sind aufgrund der hohen Koordinationszahlen der Lanthanoidionen zusätzliche Coliganden erforderlich. Dies können sowohl nichtverbrückende Coliganden, etwa Nitrationen wie bei dem bekannten Gadoliniumkomplex  $[\{\text{Gd}(\text{Hsabhea})(\text{NO}_3)\}_2]$ ,<sup>[106]</sup> als auch verbrückende Coliganden sein. Die Verwendung verbrückender Coliganden sollte die Bildung von Koordinationspolymeren ermöglichen.



# Ergebnisse



## 3 Mononukleare Komplexe

### 3.1 Synthese und Charakterisierung

Die Reaktion von Gadolinium(III)nitrat Hexahydrat mit dem Liganden Hsaluns-penp in Methanol im Verhältnis 1 : 1 führt unter der Zugabe eines Äquivalentes Natriumhydroxid zu einem mononuklearen Gadoliniumkomplex. Im Komplex  $[\text{Gd}(\text{saluns-penp})(\text{NO}_3)_2]$  (**1**) koordinieren der deprotonierte Ligand und zwei Nitrationen am Gadoliniumion, wodurch ein Neutralkomplex entsteht.

Die zum Gadoliniumkomplex **1** isostrukturellen Europium- und Terbiumkomplexe  $[\text{Ln}(\text{saluns-penp})(\text{NO}_3)_2]$  (Ln = Eu (**2**), Tb (**3**)) können bei analogen Reaktionen von Europium(III)nitrat Hexahydrat, bzw. Terbium(III)nitrat Hexahydrat mit Hsaluns-penp in Methanol im Verhältnis 1 : 1 unter Zugabe von Natriumhydroxid erhalten werden.

Alle Komplexe wurden kristallin erhalten und mittels Kristallstrukturanalyse, Elementaranalyse, Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie charakterisiert. Die Elementaranalysen bestätigen, dass die Komplexe **1**, **2** und **3** ohne Lösungsmittelmoleküle kristallisieren. In den Massenspektren der mononuklearen Komplexe wird ein Signal detektiert, welches den Komplexkationen  $[\text{Ln}(\text{saluns-penp})(\text{NO}_3)]^+$  entspricht. Die Koordination von Nitrationen wird durch die IR-Spektren der Komplexe **1**, **2** und **3** bestätigt. Alle Spektren zeigen Absorptionsbanden bei  $1545\text{ cm}^{-1}$ ,  $1384\text{ cm}^{-1}$  und  $1020\text{ cm}^{-1}$ , welche für die asymmetrische, die symmetrische Valenz- und die Deformationsschwingung koordinierender Nitrationen spezifisch sind.<sup>[113,114]</sup>

### 3.2 Kristallstrukturen

#### $[\text{Gd}(\text{saluns-penp})(\text{NO}_3)_2]$ (**1**)

Der mononukleare Gadoliniumkomplex  $[\text{Gd}(\text{saluns-penp})(\text{NO}_3)_2]$  (**1**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Die asymmetrische Einheit von **1** enthält ein Kom-

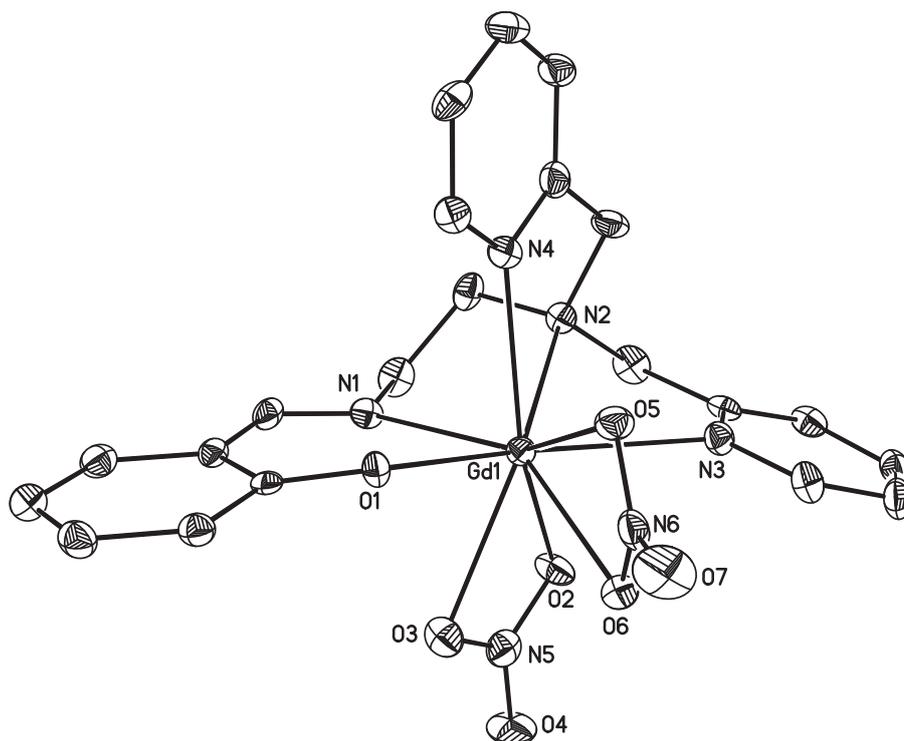
plexmolekül [Gd(saluns-penp)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema der Heteroatome sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Das Gadolinium(III)ion wird mit einem N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>-Donorsatz koordiniert und besitzt demzufolge die Koordinationszahl neun. Dabei werden fünf Koordinationsstellen von einem Ligandmolekül und vier Koordinationsstellen von zwei Nitrationen besetzt.

Von *Avnir et al.* wurden die Symmetrie und die Gestalt von Komplexen als kontinuierliche Eigenschaften definiert. Dafür wurden Continuous Symmetry Measures (CSM) und Continuous Shape Measure (CShM) eingeführt, welche unabhängig von der Größe oder der Anzahl der Donoratome quantitative Parameter für die Abweichung der Struktur von einer gegebenen Symmetrie oder einem idealen Polyeder liefern.<sup>[115,116]</sup> Dabei können die Parameter für CShM zwischen 0 und 100 liegen. Stimmt das Polyeder der Struktur mit dem gegebenen idealen Polyeder überein, so wird der Parameter 0 erhalten. Bei dem Parameter 100 hätten alle Atome der Struktur die gleichen Koordinaten und befänden sich so auf dem gleichen Punkt im Raum. Die idealen Polyeder der in dieser Arbeit vorkommenden Koordinationszahlen fünf, sieben, acht, neun und elf sind in den Tabellen 12.1 bis 12.5 im Anhang graphisch dargestellt. Für die Bestimmung der Parameter nach der CShM-Methode wurde das Programm SHAPE verwendet.<sup>[117]</sup>

Das Koordinationspolyeder des Gadoliniumions von Komplex **1** wird nach der CShM-Methode zu einem stark verzerrten dreifachüberkappten trigonalen Prisma JTCTPR-9 mit einem Parameter von 20.48 bestimmt (Abbildung 3.2, Tabelle 12.6).<sup>[118]</sup>

Die Bindungslängen liegen für die Gd–O-Bindungen zwischen 221 pm und 258 pm und für die Gd–N-Bindungen zwischen 248 pm und 267 pm und liegen damit in den erwarteten Bereichen für Gd–O- bzw. Gd–N-Bindungen.<sup>[98,106,119–124]</sup> Hierbei fällt auf, dass die Bindungen zum Phenolatsauerstoffatom O1 (221 pm) und zum Iminstickstoffatom N1 (248 pm) jeweils die kürzesten sind. Die Bisswinkel im Liganden liegen zwischen 62° und 75°. Darunter ist der Bisswinkel im Chelatsechsring des Phenolatsauerstoff- und Iminstickstoffatoms der Größte. Verglichen mit den Bisswinkeln des Liganden haben die koordinierenden Nitrationen einen deutlich kleineren Bisswinkel von 51° für O2–Gd1–O3 und 52° für O5–Gd1–O6, was auf den dreigliedrigen Chelatrings zurückgeführt werden kann.

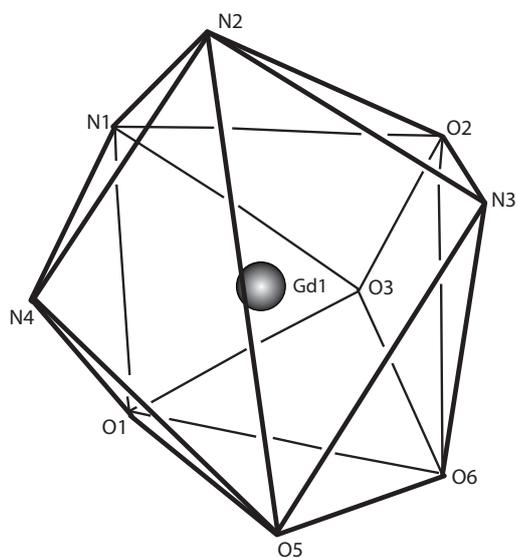


**Abbildung 3.1:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Heteroatome von  $[\text{Gd}(\text{saluns-penp})(\text{NO}_3)_2]$  (**1**). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

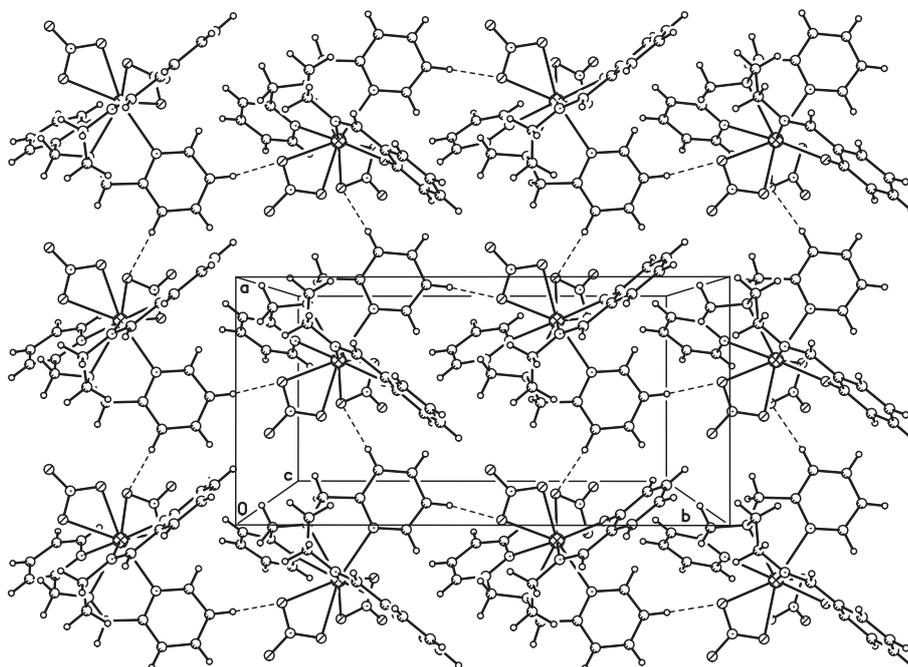
In der Kristallstruktur von **1** sind keine  $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen zu beobachten. Die mononuklearen Komplexe sind jedoch durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen O2 bzw. O6 der Nitrationen und den Wasserstoffatomen der Pyridinringe an C18 bzw. C20 zu einem zweidimensionalen Netzwerk verbrückt (Abbildung 3.3). Die  $\text{C}_{\text{py}} \cdots \text{O}$ -Abstände liegen mit 333 pm und 331 pm im erwarteten Bereich für  $\text{C-H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen.<sup>[125]</sup>

### $[\text{Eu}(\text{saluns-penp})(\text{NO}_3)_2]$ (**2**)

Die Molekülstruktur des Komplexes  $[\text{Eu}(\text{saluns-penp})(\text{NO}_3)_2]$  (**2**) sowie das Nummerierungsschema der Heteroatome sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Der zu **1** isostrukturelle Komplex  $[\text{Eu}(\text{saluns-penp})(\text{NO}_3)_2]$  (**2**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$ .



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung des Koordinationspolyeders des Gadoliniumions von Komplex **1** (verzerrtes dreifachüberkapptes trigonales Prisma JTCTPR-9).



**Abbildung 3.3:** Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen und des daraus resultierenden zweidimensionalen Netzwerkes von  $[\text{Gd}(\text{saluns-penp})(\text{NO}_3)_2]$  (**1**) entlang der c-Achse. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt.

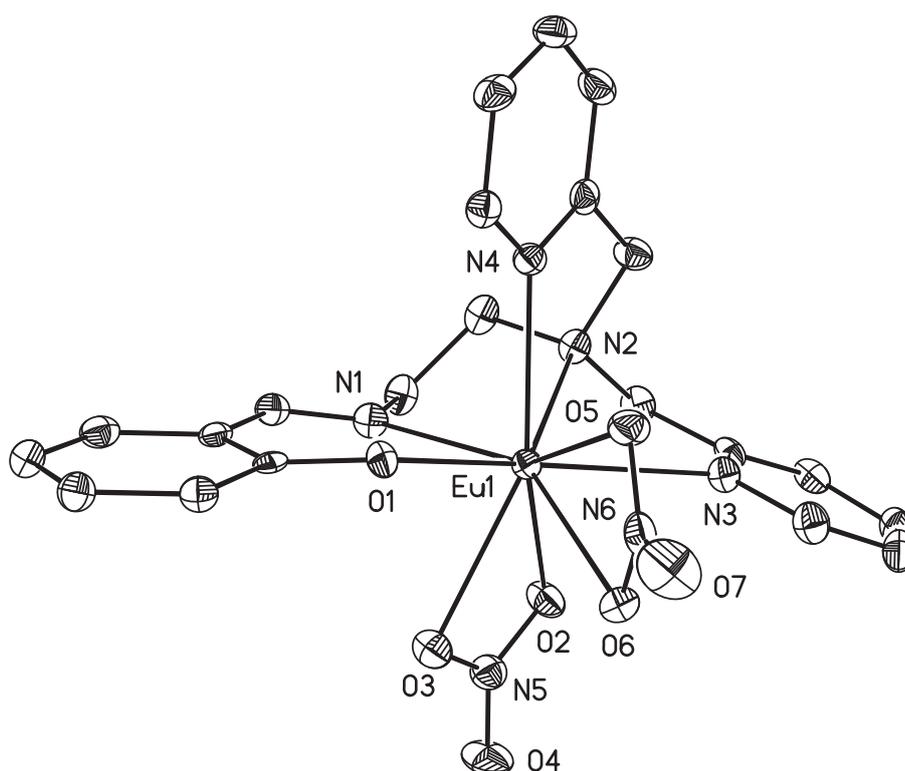
Wie bei Komplex 1 lässt sich das Koordinationspolyeder des Europiumions von Komplex 2 nach der in diesem Kapitel beschriebenen CShM-Methode mit einem Parameter von 20.50 als stark verzerrtes dreifachüberkapptes trigonales Prisma JTCTPR-9 beschreiben (Abbildung 3.5, Tabelle 12.7).<sup>[117,118]</sup> Im Europiumkomplex [Eu(saluns-penp)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 2, liegen die Eu–O-Bindungen zwischen 221 pm und 258 pm und sind etwa einen Pikometer länger als die entsprechenden Bindungen im Gadoliniumkomplex 1. Die Eu–N-Bindungen, welche zwischen 249 pm und 267 pm liegen, sind im Vergleich etwa zwei Pikometer länger. Dessen ungeachtet liegen alle Bindungslängen in den erwarteten Bereichen.<sup>[123,126,127]</sup> Die Bisswinkel des Liganden liegen wie in Komplex 1 zwischen 62° und 75°, dabei ist auch hier der Winkel zwischen dem Phenolatsauerstoffatom und dem Iminstickstoffatom am größten. Die Bisswinkel der koordinierenden Nitrationen sind mit 50° für O2–Eu1–O3 und 52° für O5–Eu1–O6 erwartungsgemäß deutlich kleiner als die Bisswinkel des Liganden.

Wie in Komplex 1 sind bei Komplex 2 in der Kristallstruktur keine  $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen zu beobachten. Durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen O2 bzw. O6 der Nitrationen und den Wasserstoffatomen der Pyridinringe an C18 bzw. C20 bildet sich auch hier ein zweidimensionales Netzwerk aus. Ein Ausschnitt des Netzwerkes ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Die C<sub>py</sub> ···O-Abstände liegen mit 333 pm und 331 pm im erwarteten Bereich.<sup>[125]</sup>

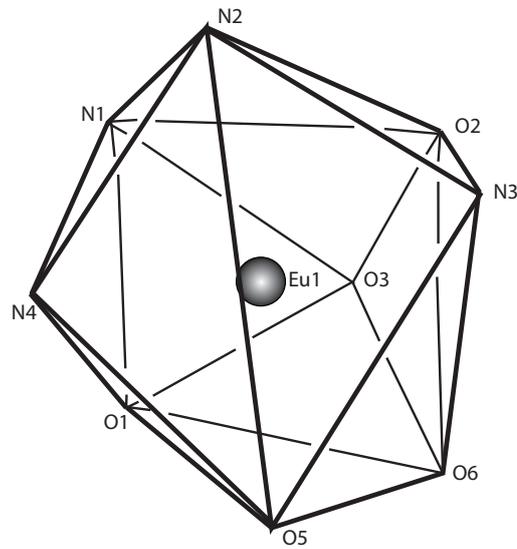
### [Tb(saluns-penp)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (3)

Der zu Komplex 1 isostrukturelle Terbiumkomplex [Tb(saluns-penp)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (3) kristallisiert ebenfalls in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema der Heteroatome sind in Abbildung 3.7 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

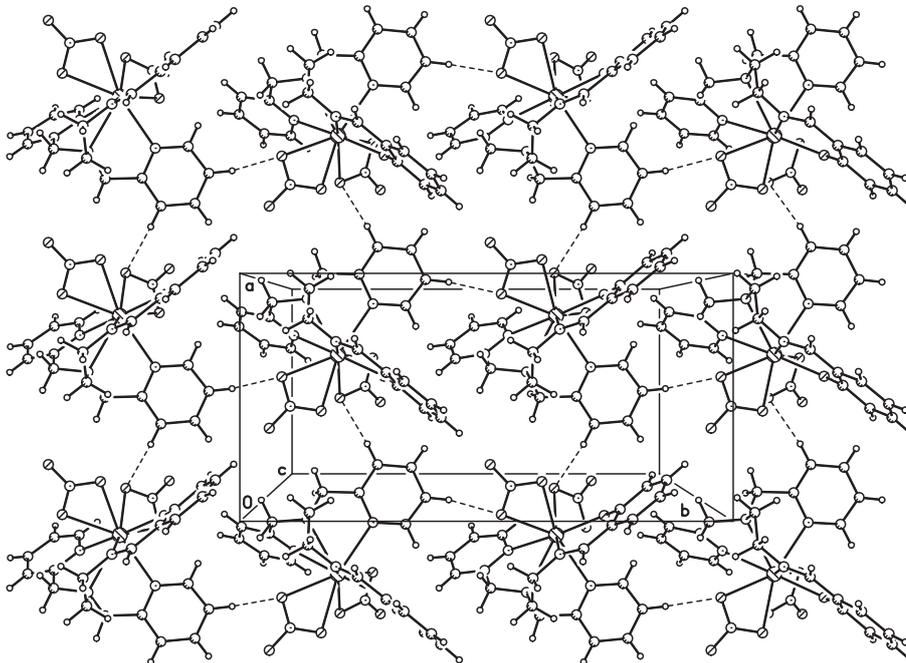
Das Koordinationspolyeder des Terbiumions von Komplex 3 lässt sich nach der in diesem Kapitel beschriebenen CShM-Methode mit einem Parameter von 20.48 als stark verzerrtes dreifachüberkapptes trigonales Prisma JTCTPR-9 beschreiben (Abbildung 3.8, Tabelle 12.8).<sup>[117,118]</sup> Die Tb–O-Bindungen weisen Längen im Bereich von 219 pm bis 257 pm auf. Dabei ist die Bindung zum Phenolatsauerstoffatom O1 mit 219 pm zwei Pikometer kürzer als die entsprechende Bindung in Komplex 1. Im Bereich von 246 pm bis 266 pm befinden sich die Tb–N-Bindungslängen und sind damit etwa ein Pikometer kürzer als die Gd–N-Bindungen aus Komplex 1. Auch hier haben die Bindungen die erwarteten



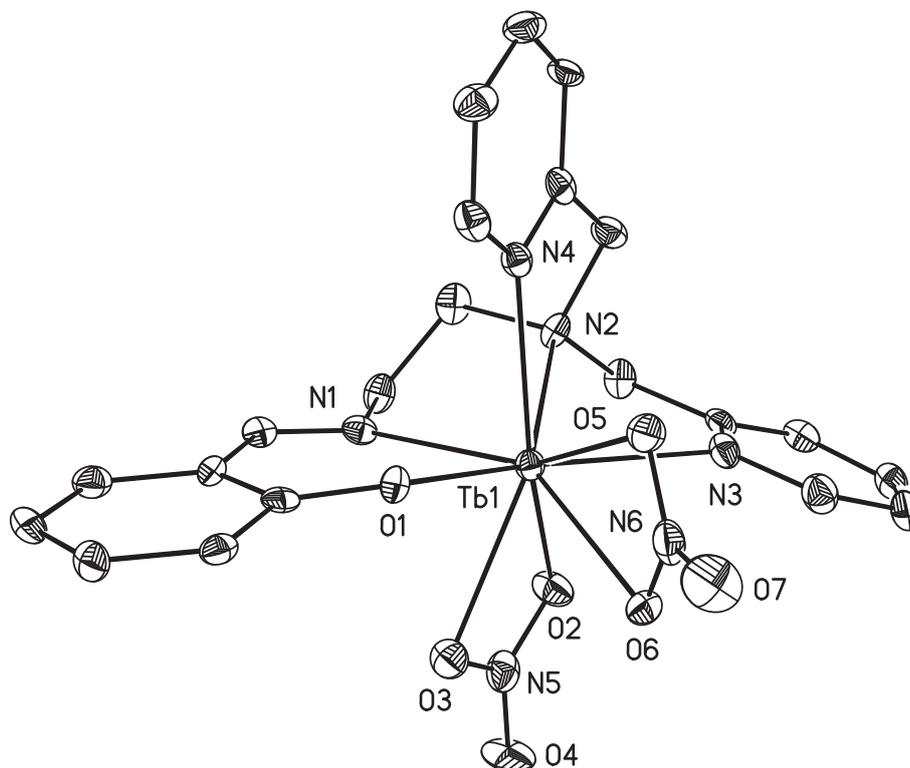
**Abbildung 3.4:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Heteroatome des Komplexes  $[\text{Eu}(\text{saluns-penp})(\text{NO}_3)_2]$  (**2**). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.



**Abbildung 3.5:** Schematische Darstellung des Koordinationspolyeders des Europiumions von Komplex 2 (verzerrtes dreifachüberkapptes trigonales Prisma JTCTPR-9).



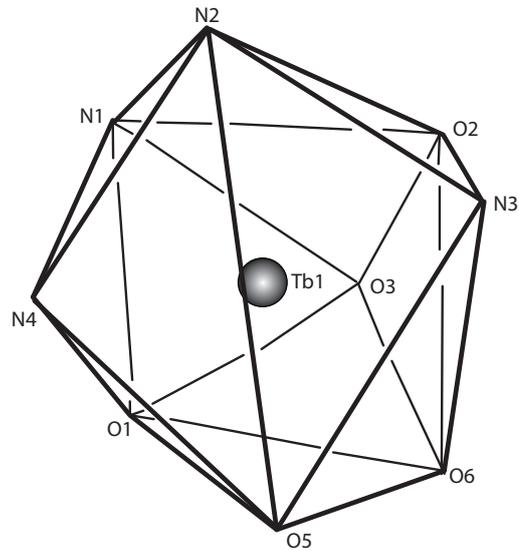
**Abbildung 3.6:** Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen und des daraus resultierenden zweidimensionalen Netzwerkes von  $[\text{Eu}(\text{saluns-penp})(\text{NO}_3)_2]$  (**2**) entlang der *c*-Achse. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt.



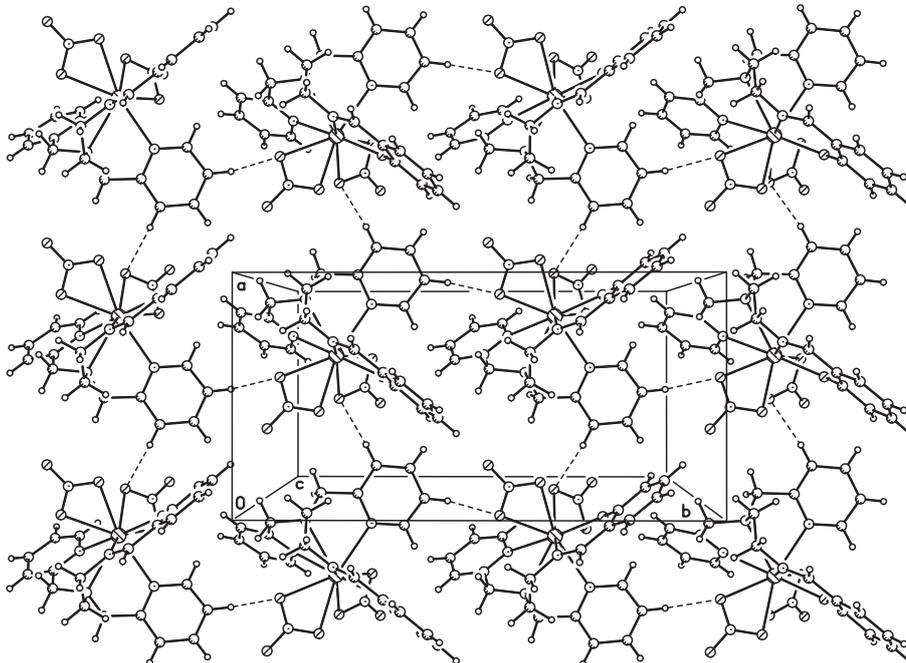
**Abbildung 3.7:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Heteroatome des Komplexes  $[\text{Tb}(\text{saluns-penp})(\text{NO}_3)_2]$  (**3**). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Längen,<sup>[119,123,126–129]</sup> lediglich die Bindung zu dem Phenolatsauerstoffatom ist kürzer als die bisher beobachteten. Die Bisswinkel im Liganden liegen zwischen  $62^\circ$  und  $75^\circ$ , wobei der Winkel zwischen dem Phenolatsauerstoffatom und dem Iminstickstoffatom der Größte ist. Die Bisswinkel der koordinierenden Nitrationen sind mit  $51^\circ$  und  $52^\circ$  erwartungsgemäß deutlich kleiner.

Wie in Komplex **1** bildet sich auch in Komplex **3** ein zweidimensionales Netzwerk durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen O2 bzw. O6 der Nitrationen und den Wasserstoffatomen der Pyridinringe an C18 bzw. C20 aus.  $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen können auch in Komplex **3** nicht beobachtet werden. Ein Ausschnitt des Netzwerkes ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Auch in Komplex **3** liegen die  $C_{py} \cdots O$ -Abstände mit 333 pm und 331 pm im erwarteten Bereich.<sup>[125]</sup>



**Abbildung 3.8:** Schematische Darstellung des Koordinationspolyeders des Terbiumpions von Komplex **3** (verzerrtes dreifachüberkapptes trigonales Prisma JTCTPR-9).



**Abbildung 3.9:** Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen und des daraus resultierenden zweidimensionalen Netzwerkes von  $[\text{Tb}(\text{salun-penp})(\text{NO}_3)_2]$  (**3**) entlang der  $c$ -Achse. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt.

**Tabelle 3.1:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) der Komplexe **1**, **2** und **3**.

	<b>1</b> (Ln = Gd)	<b>2</b> (Ln = Eu)	<b>3</b> (Ln = Tb)
Ln1–O1	221.2(2)	221.4(2)	219.0(3)
Ln1–O2	247.4(2)	249.5(2)	245.9(3)
Ln1–O3	257.5(3)	258.3(2)	257.0(3)
Ln1–O5	246.5(2)	248.3(2)	245.8(3)
Ln1–O6	247.1(3)	249.1(2)	245.8(3)
Ln1–N1	247.7(3)	249.4(2)	245.6(3)
Ln1–N2	262.9(3)	264.4(2)	262.0(3)
Ln1–N3	267.2(3)	266.8(2)	265.6(3)
Ln1–N4	252.9(3)	254.1(2)	251.8(3)
O1–Ln1–N1	75.10(10)	74.67(8)	75.38(11)
N1–Ln1–N2	68.32(10)	68.16(8)	68.70(11)
N2–Ln1–N4	63.66(10)	63.51(8)	64.05(11)
N2–Ln1–N3	62.43(10)	61.99(7)	62.31(11)
O2–Ln1–O3	50.68(8)	50.31(7)	50.68(9)
O5–Ln1–O6	51.93(8)	51.61(7)	52.09(10)

### 3.3 Magnetische Eigenschaften

Für die mononuklearen Komplexe  $[\text{Ln}(\text{saluns-penp})(\text{NO}_3)_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}$  (1),  $\text{Eu}$  (2) und  $\text{Tb}$  (3)) wurden die temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilitäten im Bereich von 2 bis 300 K gemessen. In den Abbildungen 3.10, 3.12 und 3.13 sind die Suszeptibilitäten als Funktionen  $\chi_M = f(T)$  und  $\chi_M T = f(T)$  für die Komplexe 1, 2 und 3 dargestellt.

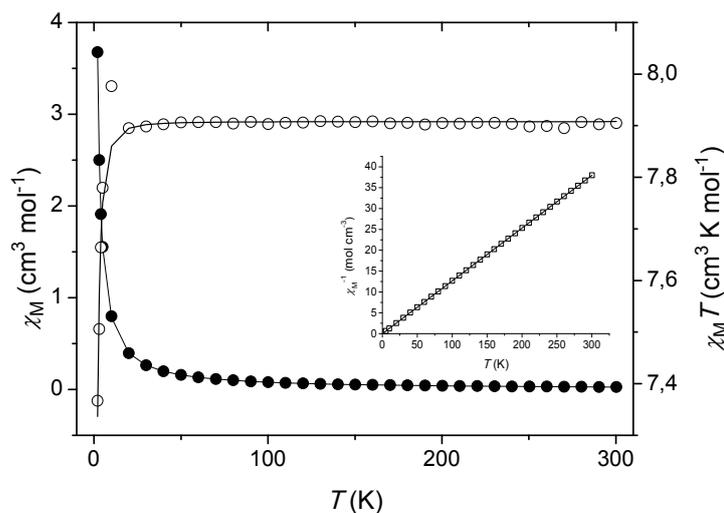
Die Messungen für den Gadoliniumkomplex 1 wurden an einer in Paraffin verschmolzenen gepulverten Probe durchgeführt. Der experimentelle  $\chi_M T$ -Wert bei 300 K von  $7.90 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  entspricht dem theoretischen *spin-only*-Wert für ein Gadoliniumion bei  $g_J = 2$ . Beim Absenken der Temperatur bleibt der  $\chi_M T$ -Wert bis 20 K nahezu konstant und fällt dann auf  $7.37 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei 2 K ab. Mit Hilfe des experimentell ermittelten  $\chi_M T$ -Wertes bei 300 K lässt sich der  $g_J$ -Wert des Gadoliniumions nach Gleichung 3.1, mit  $F \approx 1/8$  ableiten. Dabei wird für Komplex 1  $g_J = 2.0$  erhalten.

$$\chi_M T(1\text{Gd}) = Fg^2S(S+1) \quad (3.1)$$

Kürzlich berichteten *Gao et al.* von einem mononuklearen Gadoliniumkomplex  $[\{\text{H}_2\text{L}\}\text{Gd}(\text{NO}_3)_3]$  ( $\text{H}_2\text{L} = N,N'$ -Ethylen-bis(3-methoxysalicylidenimin)), bei dem eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten Molekülen gefunden wurde. Der dort gefundene Abstand zwischen Gadoliniumionen benachbarter Moleküle beträgt 888 pm.<sup>[124]</sup> Der kürzeste Abstand zwischen zwei benachbarten Gadoliniumionen des hier beschriebenen Komplexes  $[\text{Gd}(\text{saluns-penp})(\text{NO}_3)_2]$  (1) beträgt 849 pm. Der Verlauf der temperaturabhängigen Suszeptibilität kann folglich auf eine schwache, intermolekulare antiferromagnetische Kopplung bei tiefen Temperaturen oder eine schwache Nullfeldaufspaltung  $D$  am Gadoliniumion hindeuten. Die experimentellen Daten wurden deshalb mit dem Hamilton-Operator aus Gleichung 3.2 mit dem Programm DAVE ausgewertet.<sup>[130]</sup>

$$\hat{H} = \bar{g}\mu\vec{B}\hat{S} + D \left( \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right) \quad (3.2)$$

Die beste Anpassung an die experimentellen Daten wurden mit den Parametern  $g_J = 2.0$  und  $D = 0.70 \text{ cm}^{-1}$  erzielt (Abbildung 3.10). Die Nullfeldaufspaltung  $D$  für Gadolinium(III)ionen müsste bei einem Wert von  $D = 0.3 \text{ cm}^{-1}$  liegen.<sup>[131]</sup> Der Kurvenverlauf



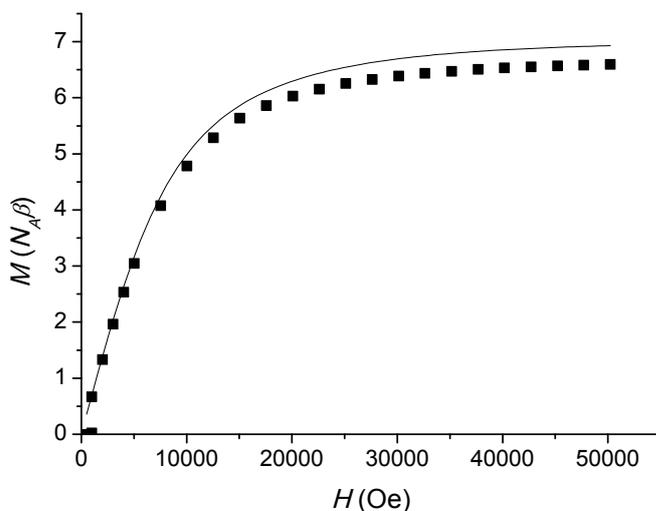
**Abbildung 3.10:** Diagramm der thermischen Abhängigkeit von  $\chi_M$  ( $\bullet$ ) und  $\chi_M T$  ( $\circ$ ) des mononuklearen Komplexes  $[\text{Gd}(\text{saluns-penp})(\text{NO}_3)_2]$  (**1**) bei einem angelegten Feld von 2000 Oe. Die durchgezogene Linie entspricht der Simulation mit den Parametern aus dem Text für den Hamilton-Operator aus Gleichung 3.2. Inset: Thermische Abhängigkeit von  $\chi_M^{-1}$ . Die durchgezogene Linie entspricht den aus dem Curie-Weiss-Gesetz berechneten Parametern aus dem Text.

deutet folglich auf eine Kombination aus einer schwachen intermolekularen antiferromagnetischen Kopplung und einer schwachen Nullfeldaufspaltung hin.

Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei 2 K, welche in Abbildung 3.11 dargestellt ist, bestätigt diese Vermutung. Die durchgezogene Linie entspricht der Brillouin-Funktion mit  $g_J = 2.0$  und  $S = 3.5$ . Dabei ist zu erkennen, dass der Kurvenverlauf der Brillouin-Funktion leicht von den gemessenen Werten der Magnetisierung abweicht, was wiederum auf eine schwache intermolekulare antiferromagnetische Kopplung und eine schwache Nullfeldaufspaltung hinweist.

Die Auswertung der experimentell ermittelten Werte mit dem Curie-Weiss-Gesetz liefert eine Curie-Konstante von  $C = 7.90 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  und eine Weiss-Konstante von  $\Theta = -0.014 \text{ K}$ , welche ebenfalls auf eine sehr schwache antiferromagnetische Wechselwirkung bei Komplex **1** hindeutet.

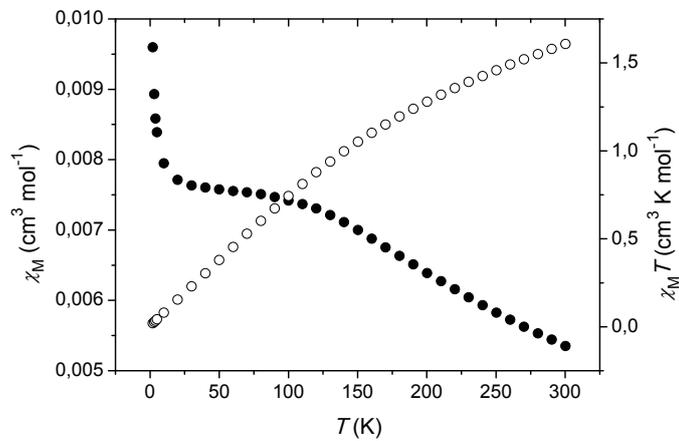
In Komplex **2** liegt der experimentell ermittelte  $\chi_M T$ -Wert für 300 K bei  $1.61 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , was etwas höher als die bisher beobachteten experimentellen  $\chi_M T$ -Werte von  $1.53 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  ist.<sup>[132]</sup> Der theoretische *spin-only*-Wert für ein Europium(III)ion liegt



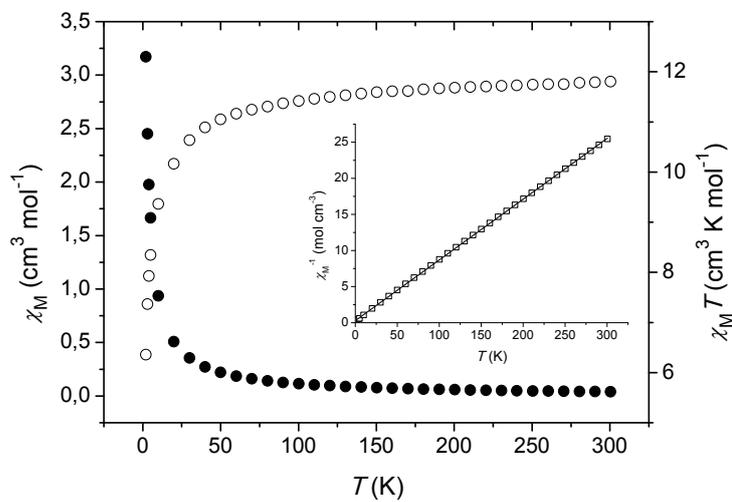
**Abbildung 3.11:** Feldabhängigkeit der Magnetisierung von Komplex **1** bei 2 K. Die durchgezogene Linie entspricht der Brillouin-Funktion für  $S = 3.5$  und  $g_J = 2.0$ .

bei  $0.00 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , da Europium(III)ionen den nichtmagnetischen Grundzustand  ${}^7F_0$  besitzen. Die Ursache für das Auftreten einer messbaren Magnetisierung ist im geringen Energieunterschied zwischen dem Grundzustand und den angeregten Zuständen zu suchen. Für ein Europium(III)ion liegt der erste angeregte Zustand  ${}^7F_1$  in einer Größenordnung von  $300 \text{ cm}^{-1}$  höher als der Grundzustand  ${}^7F_0$ , so dass eine thermische Besetzung des ersten angeregten Zustandes  ${}^7F_1$ , aber auch des zweiten angeregten Zustandes  ${}^7F_2$  möglich ist.<sup>[133]</sup> Wie in Abbildung 3.12 zu erkennen fällt beim Abkühlen der  $\chi_M T$ -Wert kontinuierlich ab und besitzt bei 2 K einen Wert von  $0.02 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , was für eine vollständige Depopulation der angeregten Zustände bei tiefen Temperaturen spricht.

Die magnetischen Messungen für den mononuklearen Terbium(III)komplex **3** wurden an einer in Paraffin verschmolzenen Probe durchgeführt. Der experimentelle  $\chi_M T$ -Wert bei 300 K liegt bei  $11.80 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , was dem erwarteten *spin-only*-Wert für ein Terbiumion bei  $g_J = 3/2$  und  $J = 6$  entspricht. Beim Abkühlen auf 50 K sinkt der  $\chi_M T$ -Wert langsam auf  $11.05 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  ab, um dann rasch auf  $6.37 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei 2 K zu sinken. Dieser Verlauf ist auf die Depopulation der Stark-Niveaus zurückzuführen.<sup>[133]</sup> Bei Terbium(III)ionen ist der erste angeregte Zustand  ${}^7F_5$  um einen Energiebetrag von etwa  $2000 \text{ cm}^{-1}$  höher als der Grundzustand  ${}^7F_6$ . Bei Raumtemperatur ist deshalb nur der Grundzustand thermisch besetzt. Durch ein Ligandenfeld kann jedoch die Entartung des



**Abbildung 3.12:** Diagramm der thermischen Abhängigkeit von  $\chi_M$  (●) und  $\chi_M T$  (○) des mononuklearen Komplexes  $[\text{Eu}(\text{saluns-penp})(\text{NO}_3)_2]$  (2) bei einem angelegten Feld von 2000 Oe.



**Abbildung 3.13:** Diagramm der thermischen Abhängigkeit von  $\chi_M$  (●) und  $\chi_M T$  (○) des mononuklearen Komplexes 3 bei einem angelegten Feld von 2000 Oe. Inset: Thermische Abhängigkeit von  $\chi_M^{-1}$ . Die durchgezogene Linie entspricht den aus dem Curie-Weiss-Gesetz berechneten Werten aus dem Text.

Grundzustandes teilweise oder ganz aufgehoben werden, was zur Aufspaltung in Stark-Niveaus führt.

Die Funktion  $\chi_M^{-1} = f(T)$  für Komplex **3** ist in Abbildung 3.13 Inset dargestellt und entspricht über den ganzen Temperaturbereich dem *Curie-Weiss*-Gesetz. Die Auswertung der experimentell ermittelten Werte liefert eine *Curie*-Konstante von  $C = 11.88 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  und eine *Weiss*-Konstante von  $\Theta = -3.32 \text{ K}$ .



## 4 Pentanukleare heterometallische Komplexe

### 4.1 Synthese und Charakterisierung

Die Reaktion von Lanthan(III)chlorid Hexahydrat, Kupfer(II)chlorid Dihydrat, dem Liganden H<sub>3</sub>sabhea und Natriumhydroxid in Methanol im Verhältnis 1 : 1 : 1 : 2 führt zu dem heterometallischen pentanuklearen Komplex [Cu<sub>4</sub>La(Hsabhea)<sub>4</sub>]Cl<sub>3</sub> (**4**).

Eine Reaktion von Lanthan(III)nitrat Hexahydrat, Kupfer(II)nitrat Trihydrat, H<sub>3</sub>sabhea und Natriumhydroxid in Methanol im Verhältnis 1 : 1 : 1 : 3 führt zu dem Komplex [Cu<sub>4</sub>La(Hsabhea)<sub>4</sub>][La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (**5**). In Komplex **5** ist das Komplexkation isostrukturell zu Komplex **4**, jedoch kristallisiert das Komplexanion [La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> als Gegenion.

Bei der analogen Reaktion von Gadolinium(III)nitrat Hexahydrat, Kupfer(II)nitrat Trihydrat, H<sub>3</sub>sabhea und Natriumhydroxid in Methanol im Verhältnis 1 : 1 : 1 : 3 entsteht der Komplex [Cu<sub>4</sub>Gd(Hsabhea)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**6**).

Die pentanuklearen Komplexe wurden kristallin erhalten und mittels Kristallstrukturanalyse untersucht. Zusätzlich wurden die Komplexe **5** und **6** mittels Massenspektrometrie, Elementaranalyse und IR-Spektroskopie charakterisiert. In den Massenspektren der Komplexe **5** und **6** wird die Bildung der heteronuklearen Komplexe bestätigt. Die Isotopenmuster stimmen mit den berechneten Spektren ausgezeichnet überein. Aus den Elementaranalysen ist zu erkennen, dass die Kristalle von Komplex **5** keine Lösungsmittelmoleküle während des Trocknens verlieren, hingegen verlieren die Kristalle von Komplex **6** die kokristallisierten Lösungsmittelmoleküle teilweise. Das IR-Spektrum des Komplexes **5** zeigt Absorptionsbanden bei 1545 cm<sup>-1</sup>, 1384 cm<sup>-1</sup> und 1033 cm<sup>-1</sup>, welche für die asymmetrische, die symmetrische Valenz- und die Deformationsschwingung koordinierender Nitrationen spezifisch sind.<sup>[113,114]</sup>

## 4.2 Kristallstrukturen

### [Cu<sub>4</sub>La(Hsabhea)<sub>4</sub>]Cl<sub>3</sub> (4)

Die Molekülstruktur des Komplexkations [Cu<sub>4</sub>La(Hsabhea)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup> (4) und das Nummerierungsschema der Heteroatome sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Die positive Ladung in Komplex 4 wird durch drei Chloridionen im Kristallgitter ausgeglichen. In der asymmetrischen Einheit des Komplexes [Cu<sub>4</sub>La(Hsabhea)<sub>4</sub>]Cl<sub>3</sub> befinden sich zusätzlich ein fehlgeordnetes Methanol- und 7.5 Wassermoleküle. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Komplex [Cu<sub>4</sub>La(Hsabhea)<sub>4</sub>]Cl<sub>3</sub> (4) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*1̄. In der Struktur befindet sich ein zentrales Lanthan(III)ion, welches verzerrt tetraedrisch von vier Kupfer(II)ionen umgeben ist.

Das Lanthan(III)ion wird achtfach mit einem O<sub>8</sub>-Donorsatz koordiniert. Das Koordinationspolyeder lässt sich nach der im Kapitel 3.2 beschriebenen CShM-Methode mit einem Wert von 5.73 als Trigondodekaeder JSD-8 beschreiben (Abbildung 4.2, Tabelle 12.9).<sup>[134]</sup> Der Parameter wurde mit dem Programm SHAPE bestimmt.<sup>[117]</sup>

Die Donoratome werden von insgesamt vier Ligandmolekülen geliefert. Die deprotonierten Phenolatsauerstoffatome Oj1 und die deprotonierten Alkoxy-sauerstoffatome Oj2 verbrücken zwischen dem Lanthan(III)ion La und dem jeweiligen Kupfer(II)ion Cu<sub>j</sub> (j = 1 - 4). Die La–O-Bindungslängen liegen für die Phenolatsauerstoffatome Oj1 zwischen 261 pm und 266 pm und für die Alkoxy-sauerstoffatome Oj2 zwischen 241 pm und 243 pm. Die Bindungswinkel Oj1–La–Oj2 liegen zwischen 63° und 64°. Die La···Cu<sub>j</sub>-Abstände liegen zwischen 348 pm und 350 pm (Tabelle 4.4). Die in der Literatur beschriebenen La–O-Bindungslängen für Sauerstoffatome, welche zwischen Lanthan- und Kupferionen verbrücken, liegen zwischen 243 pm und 258 pm.<sup>[135–137]</sup> Die hier gefundenen Bindungslängen zwischen dem Phenolatsauerstoffatom und dem Lanthanion sind somit im Mittel 5 pm länger.

In den Bindungstaschen der vier Liganden ist jeweils ein Kupfer(II)ion koordiniert. Jedes Kupfer(II)ion besitzt einen N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Donorsatz. Nach CShM lassen sich die Koordinationsumgebungen der Kupferionen Cu1 und Cu2 mit Parametern von 4.82 und 5.21 als sphärische quadratische Pyramide SPY-5 beschreiben. Die Koordinationsumgebungen der Kupferionen Cu3 und Cu4 können mit Werten von 4.49 und 3.97 als vakante Oktaeder vOC-5 beschrieben werden (Abbildung 4.3, Tabelle 12.9).<sup>[117,138]</sup> Der Unterschied zwischen diesen beiden Polyeder liegt im unterschiedlichen Verhältnis zwischen Höhe

und Breite (Tabelle 12.1).

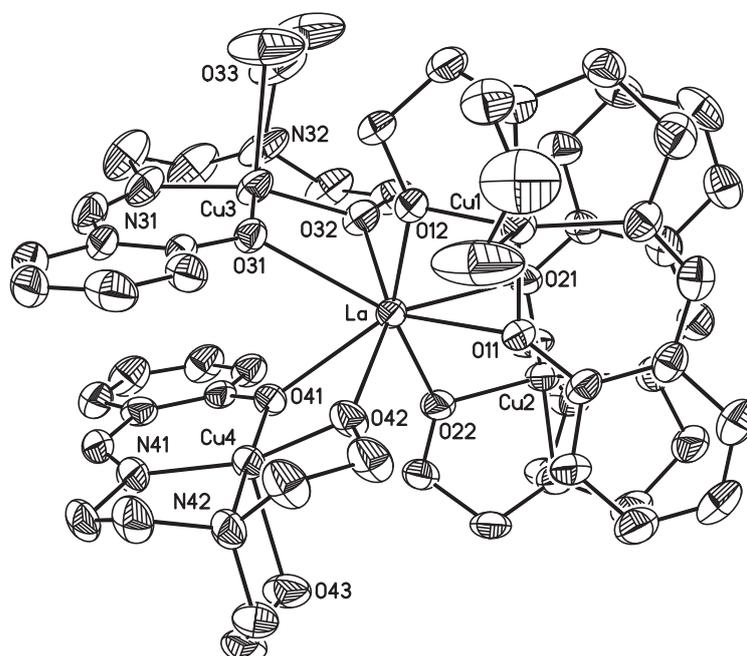
Die basalen Ebenen der quadratischen Pyramiden werden von den deprotonierten Phenolatsauerstoffatomen Oj1, den Iminstickstoffatomen Nj1, den Aminstickstoffatomen Nj2 und den deprotonierten Alkoxy-sauerstoffatomen Oj2 definiert. An der apikalen Position koordinieren die protonierten Alkoxy-sauerstoffatome Oj3. Die  $\tau$ -Werte der Kupferionen liegen bei  $\tau = 0.28$  für  $j = 1$ ,  $\tau = 0.3$  für  $j = 2$ ,  $\tau = 0.25$  für  $j = 3$  und  $\tau = 0.3$  für  $j = 4$ ,<sup>[139]</sup> welche die verzerrten quadratisch pyramidalen Koordinationsumgebungen der Kupferionen bestätigen. Die Kupfer(II)ionen befinden sich mit Abständen zwischen 19 pm (Cu3 und Cu4) und 20 pm (Cu1 und Cu2) annähernd in den basalen Ebenen. Die Bindungslängen der Kupferionen zu den deprotonierten Sauerstoffatomen Oj1 liegen bei etwa 192 pm, die Bindungslängen der deprotonierten Sauerstoffatome Oj2 liegen bei etwa 190 pm. Die Bindungen zu den protonierten Alkoxy-sauerstoffatomen Oj3 sind mit 234 pm ( $j = 1$ ), 237 pm ( $j = 2$ ), 243 pm ( $j = 3$ ) und 235 pm ( $j = 4$ ) deutlich länger. Die Cu $_j$ -Nj1-Bindungslängen liegen zwischen 191 pm und 193 pm, die Bindungslängen zu den Aminstickstoffatomen Nj2 liegen bei 203 pm. Die Cu-O- und Cu-N-Bindungslängen liegen in den bisher beobachteten Bereichen für Kupferkomplexe mit vergleichbaren Liganden.<sup>[105,140]</sup> Lediglich die Cu-O-Bindungen zu protonierten Alkoxy-sauerstoffatome sind etwa 20 pm länger. Die Bisswinkel in den Liganden liegen zwischen 79° und 96°. Die größten Bisswinkel weisen dabei die Chelatsechsringe auf. Die Abstände der Kupferionen untereinander liegen im Bereich von 521 pm bis 598 pm (Tabelle 4.4).

In der Kristallstruktur von Komplex 4 sind Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Alkoxy-sauerstoffatom O33 und dem Chloridion Cl3 zu finden (Abbildung 4.4). Der O33...Cl3-Abstand beträgt 326 pm, was auf eine starke Wasserstoffbrückenbindung hinweist.<sup>[141]</sup>

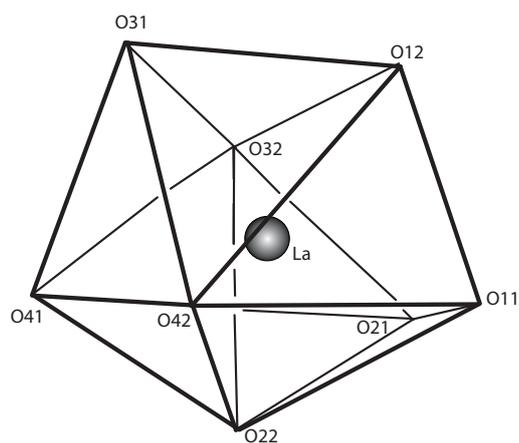
### [Cu<sub>4</sub>La(Hsabhea)<sub>4</sub>][La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (5)

Die Molekülstruktur des Komplexes [Cu<sub>4</sub>La(Hsabhea)<sub>4</sub>][La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (5) und das Nummerierungsschema ausgewählter Heteroatome sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In der asymmetrischen Einheit des Komplexes 5 befindet sich neben dem Komplexkation [Cu<sub>4</sub>La(Hsabhea)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup> das Komplexanion [La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> sowie ein Wassermolekül.

Die Molekülstruktur des Komplexkations entspricht der von Komplex 4. Das Lan-



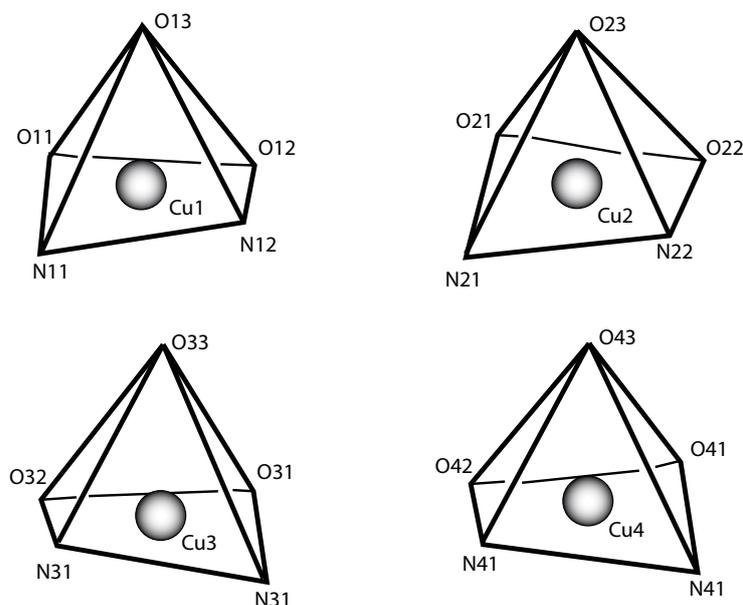
**Abbildung 4.1:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Heteroatome des Komplexations  $[\text{Cu}_4\text{La}(\text{Hsabhea})_4]^{3+}$  (**4**). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome, Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.



**Abbildung 4.2:** Schematische Darstellung des Koordinationspolyeders des Lanthanions von Komplex **4** (Trigondodekaeder JSD-8).

**Tabelle 4.1:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für Komplex  $[\text{Cu}_4\text{La}(\text{Hsabhea})_4]\text{Cl}_3$  (4).

La–O11	260.9(5)	Cu1–O11	192.8(5)	Cu2–O21	191.2(5)
La–O12	242.7(5)	Cu1–O12	190.3(5)	Cu2–O22	191.1(5)
La–O21	263.0(4)	Cu1–O13	233.8(7)	Cu2–O23	236.9(6)
La–O22	242.7(5)	Cu1–N11	192.1(6)	Cu2–N21	193.1(7)
La–O31	266.0(5)	Cu1–N12	203.0(6)	Cu2–N22	203.3(6)
La–O32	241.7(5)	Cu3–O31	191.6(5)	Cu4–O41	192.4(4)
La–O41	261.0(5)	Cu3–O32	190.6(5)	Cu4–O42	190.4(5)
La–O42	240.8(4)	Cu3–O33	242.5(7)	Cu4–O43	235.4(6)
		Cu3–N31	191.1(7)	Cu4–N41	191.6(6)
		Cu3–N32	203.9(7)	Cu4–N42	202.9(6)
O11–La–O12	64.09(16)	O11–Cu1–N11	95.8(2)	O21–Cu2–N21	95.4(3)
O21–La–O22	63.44(15)	N11–Cu1–N12	86.5(3)	N21–Cu2–N22	86.7(3)
O31–La–O32	63.41(15)	N12–Cu1–O12	87.8(2)	N22–Cu2–O22	88.5(2)
O41–La–O42	64.24(15)	N12–Cu1–O13	80.6(2)	N22–Cu2–O23	81.0(2)
		O12–Cu1–N11	158.4(2)	O22–Cu2–N21	157.7(3)
		O11–Cu1–N12	175.6(2)	O21–Cu2–N22	176.3(2)
		O31–Cu3–N31	95.3(3)	O41–Cu4–N41	95.8(2)
		N31–Cu3–N32	86.8(3)	N41–Cu4–N42	86.8(2)
		N32–Cu3–O32	87.7(3)	N42–Cu4–O42	88.1(2)
		N32–Cu3–O33	78.9(3)	N42–Cu4–O43	81.6(2)
		O32–Cu3–N31	160.1(3)	O42–Cu4–N41	158.4(2)
		O31–Cu3–N32	175.3(2)	O41–Cu4–N42	176.5(2)

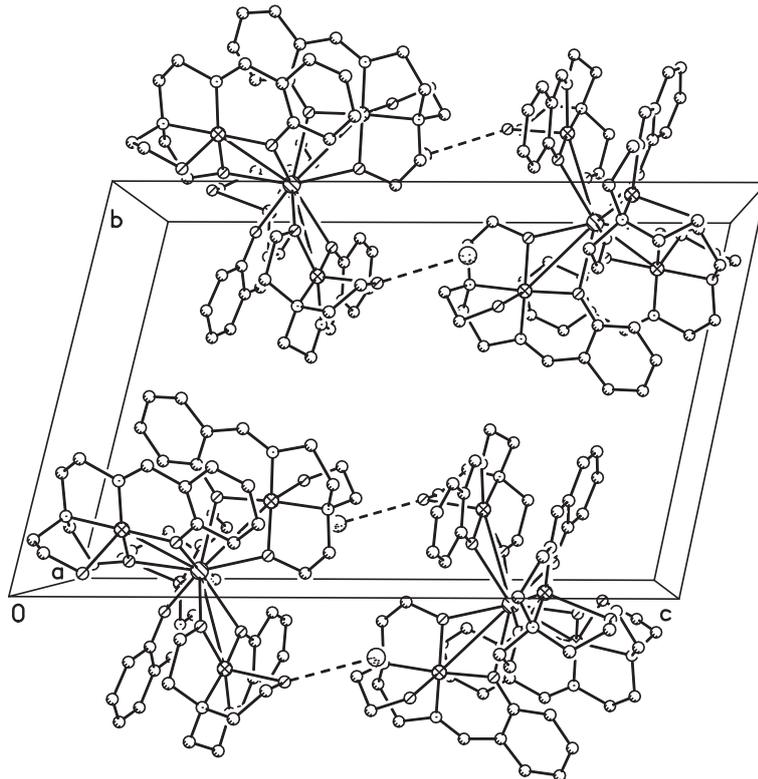


**Abbildung 4.3:** Schematische Darstellung der Koordinationspolyeder der Kupferionen von Komplex **4** (sphärische quadratische Pyramiden SPY-5 für Cu1 und Cu2, vakante Oktaeder vOC-5 für Cu3 und Cu4).

than(III)ion La1 wird achtfach mit einem O<sub>8</sub>-Donorsatz koordiniert, wobei vier Liganden jeweils zwei Sauerstoffatome liefern. Das Koordinationspolyeder lässt sich hier jedoch am ehesten als trianguläres Dodekaeder TDD-8 beschreiben. Nach der in Kapitel 3.2 beschriebenen CShM-Methode wird dafür ein Parameter von 7.04 erhalten (Abbildung 4.6, Tabelle 12.10).<sup>[117,134]</sup>

In der Bindungstasche der vier Liganden ist jeweils ein Kupfer(II)ion koordiniert. Diese Kupfer(II)ionen sind verzerrt tetraedrisch um das Lanthan(III)ion La1 angeordnet. Im Komplex verbrücken die Phenolatsauerstoffatome O<sub>j</sub>1 und die Alkoxysauerstoffatome O<sub>j</sub>3 zwischen dem Lanthan(III)ion La1 und den Kupfer(II)ionen Cu<sub>j</sub> (*j* = 1 - 4). Die La1–Cu<sub>j</sub>-Abstände liegen bei 348 pm (*j* = 2), bzw. 349 pm (*j* = 1, 3, 4) und sind damit im selben Bereich wie die La···Cu<sub>j</sub>-Abstände in Komplex **4**.

Im Gegensatz zu Komplex **4** befindet sich bei Komplex **5** das Komplexanion [La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> als Gegenionen in der asymmetrischen Einheit. Bei diesem Komplexanion wird das Lanthan(III)ion La2 von sechs Nitrationen umgeben, wovon eines über zwei Positionen fehlgeordnet ist (Abbildung 4.5, N1NA und N1NB). Das Nitration N5N bindet mit einem η<sup>1</sup>-Bindungsmodus, die verbleibenden Nitrationen koordinieren mit einem η<sup>2</sup>-



**Abbildung 4.4:** Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen von Komplex **4** entlang der *a*-Achse. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt. Die Gegenionen, welche nicht an der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind, sind nicht dargestellt. Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt.

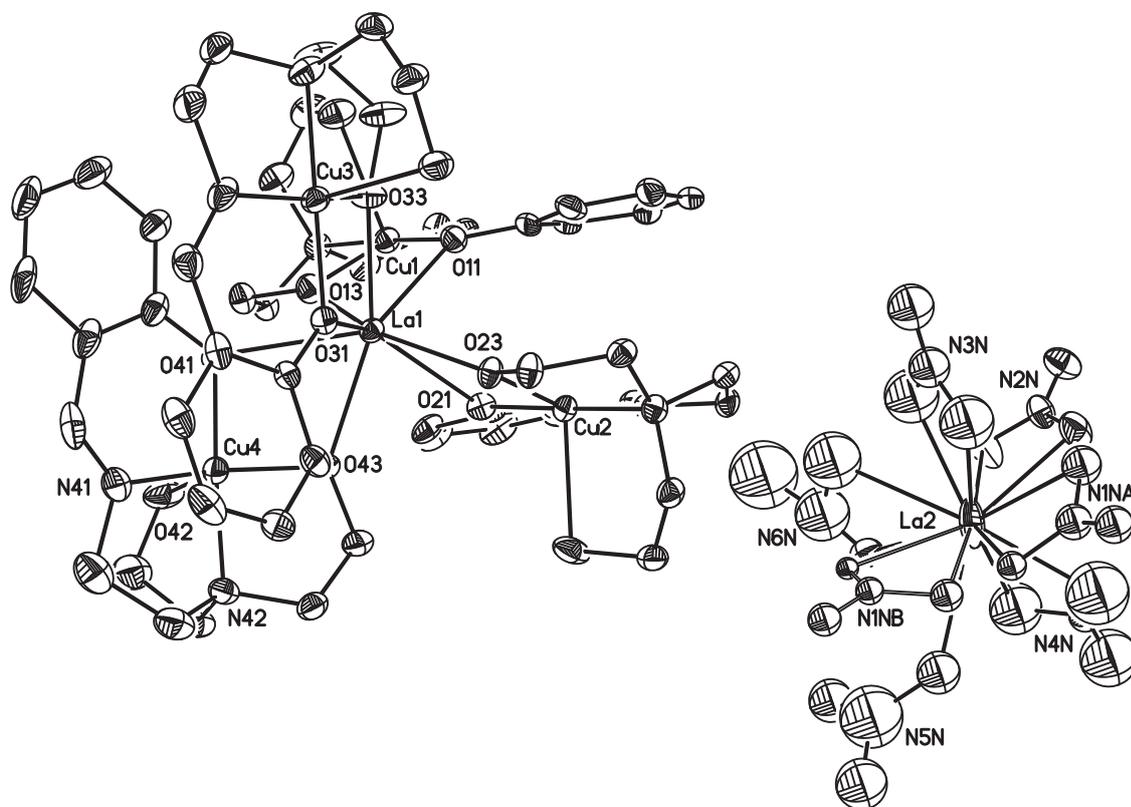
Bindungsmodus am Lanthan(III)ion La2, woraus sich eine Koordinationszahl von elf ergibt. Das entstehende Koordinationspolyeder lässt sich nach CShM mit einem Parameter von 9.00 am besten als überkapptes pentagonales Antiprisma JCPAPR-11 beschreiben (Tabelle 12.10).<sup>[117]</sup>

Die Bindungslängen der La2–OjN-Bindungen liegen für die  $\eta^2$ -gebundenen Nitrationen zwischen 247 pm und 280 pm und für das  $\eta^1$ -gebundene Nitration liegt die La2–O13N-Bindungslänge bei 269 pm (Tabelle 4.2). Die Bisswinkel der Nitrationen im Komplexanion  $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$  liegen zwischen  $44^\circ$  und  $55^\circ$ .

Um hohe Koordinationszahlen am Lanthanion zu erzielen, werden häufig Nitratoliganden eingesetzt. In der Literatur ist das Komplexanion  $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$  als Gegenion bereits bekannt.<sup>[142–145]</sup> Jedoch wird das Lanthanion darin von allen Nitrationen mit einem  $\eta^2$ -Bindungsmodus koordiniert, woraus sich die Koordinationszahl zwölf ergibt. Allerdings sind auch Lanthankomplexe mit Koordinationszahlen von elf bekannt.<sup>[132]</sup> Die hier gefundenen La–O-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich für  $\eta^2$ -gebundene Nitrationen.<sup>[142,143,145]</sup> Lediglich die La–O-Bindungen des Nitrations N3N sind kürzer als die bisher beobachteten.

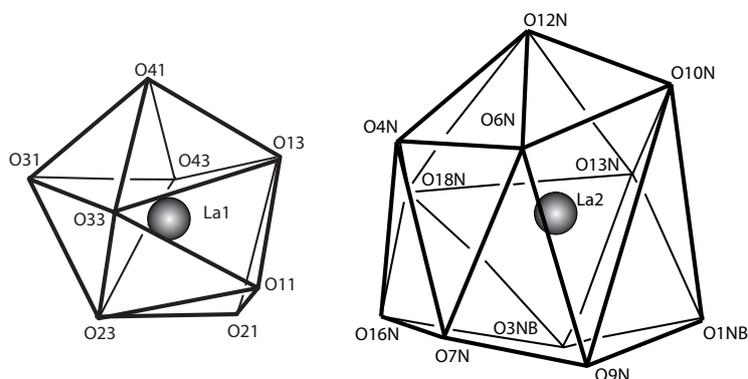
Wie bei Komplex 4 befinden sich die Kupferionen Cu2, Cu3 und Cu4 von Komplex 5 in quadratischen pyramidalen Koordinationsumgebungen. Nach CShM lassen sich die Koordinationspolyeder mit Parametern von 4.56, 5.77 und 5.90 als sphärische quadratische Pyramide SPY-5 beschreiben.<sup>[117,138]</sup> Für das Kupferion Cu1 wird jedoch für die trigonale Bipyramide TBPY-5 ein Parameter von 4.91 und für die sphärische quadratische Pyramide SPY-5 ein Parameter von 4.99 erhalten (Tabelle 12.10). Die  $\tau$ -Werte der Kupferionen Cu2, Cu3 und Cu4 ergeben sich zu  $\tau = 0.29$  für  $j = 2$ ,  $\tau = 0.28$  für  $j = 3$  und  $\tau = 0.3$  für  $j = 4$ ,<sup>[139]</sup> welche die verzerrten quadratisch pyramidalen Koordinationsumgebungen bestätigen. Auch für das Kupferion Cu1 wird ein  $\tau$ -Wert von  $\tau = 0.3$  erhalten, was darauf hindeutet, dass auch bei Cu1 eine verzerrte quadratisch pyramidale Koordinationsumgebung vorliegt (Abbildung 4.7). Die Kupfer–Kupfer-Abstände im Komplexkation von Komplex 5 liegen im Bereich von 522 pm und 594 pm (Tabelle 4.4). Die Kupferionen der Komplexe 4 und 5 besitzen die gleichen Abstände.

In Komplex 5 sind die Nitrationen des Komplexanions  $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$  an der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Komplexkation beteiligt. Dabei bilden sich sowohl O–H $\cdots$ O-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem protonierten Alkoxy-sauerstoffatom O32 und den Sauerstoffatomen O14N und O15N des  $\eta^1$ -gebundenen Nitrati-

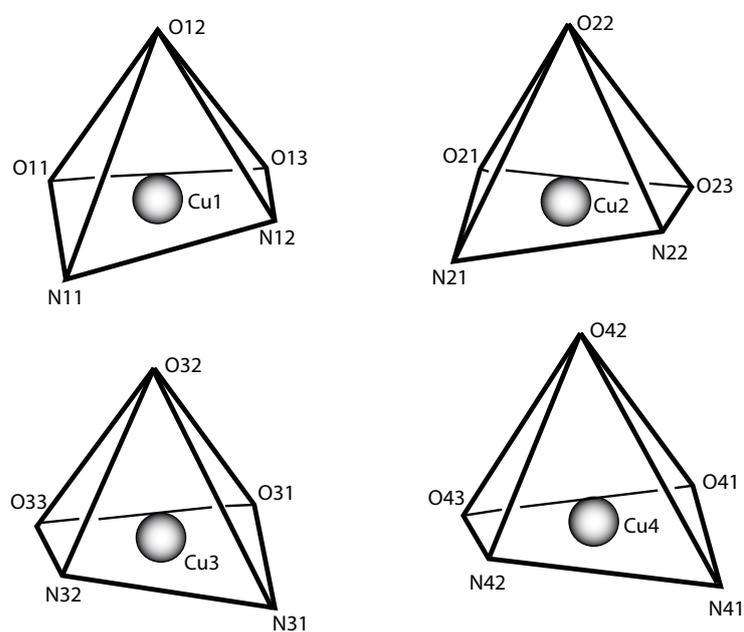


**Abbildung 4.5:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema ausgewählter Heteroatome des Komplexes  $[\text{Cu}_4\text{La}(\text{Hsabhea})_4][\text{La}(\text{NO}_3)_6]$  (**5**). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

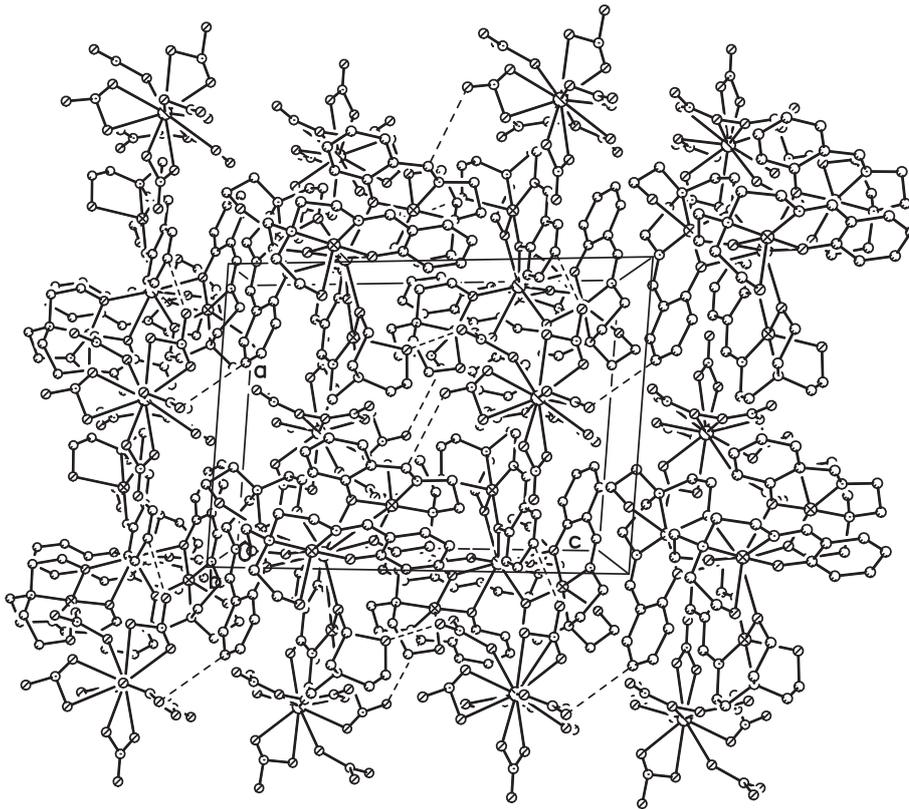
ons N5N, als auch C-H $\cdots$ O-Wasserstoffbrückenbindungen. Die C-H $\cdots$ O-Wasserstoffbrückenbindungen bilden sich zwischen dem Proton des Iminkohlenstoffatoms C27 des Liganden am Kupferion Cu2 und dem Sauerstoffatom O17N am Nitration N6N und zwischen Protonen der aromatischen Kohlenstoffatome C34 bzw. C44 der Liganden an den Kupferionen Cu3 bzw. Cu4 und den Sauerstoffatomen O11N am Nitration N4N bzw. O5N am Nitration N2N. Die C $\cdots$ O-Abstände liegen mit 372 pm, 338 pm und 337 pm im erwarteten Bereich für C-H $\cdots$ O-Wasserstoffbrückenbindungen.<sup>[125]</sup> Durch die Wasserstoffbrückenbindungen entsteht in Komplex **5** ein zweidimensionales Netzwerk (Abbildung 4.8).



**Abbildung 4.6:** Schematische Darstellung der Koordinationspolyeder der Lanthanionen von Komplex **5** (für La1 ein trianguläres Dodekaeder TDD-8, für La2 ein überkapptes pentagonales Antiprisma JCPAPR-11).



**Abbildung 4.7:** Schematische Darstellung der Koordinationspolyeder der Kupferionen von Komplex **5** (sphärische quadratische Pyramiden SPY-5).



**Abbildung 4.8:** Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen und des daraus resultierenden zweidimensionalen Netzwerkes von Komplex **5** entlang der  $b$ -Achse. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt. Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt.

#### 4 Pentanukleare heterometallische Komplexe

**Tabelle 4.2:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für Komplex  $[\text{Cu}_4\text{La}(\text{Hsabhea})_4][\text{La}(\text{NO}_3)_6]$  (**5**).

La1–O11	263.1(8)	Cu1–O11	191.1(8)	Cu2–O21	190.2(8)
La1–O13	243.7(8)	Cu1–O12	241.2(10)	Cu2–O22	241.7(9)
La1–O21	262.4(8)	Cu1–O13	190.6(9)	Cu2–O23	189.9(8)
La1–O23	241.9(8)	Cu1–N11	191.4(10)	Cu2–N21	192.4(9)
La1–O31	264.2(8)	Cu1–N12	203.0(10)	Cu2–N22	199.8(9)
La1–O33	241.4(8)	Cu3–O31	191.4(8)	Cu4–O41	191.6(8)
La1–O41	263.0(8)	Cu3–O32	237.7(9)	Cu4–O42	237.2(10)
La1–O43	242.7(8)	Cu3–O33	189.9(9)	Cu4–O43	190.0(8)
		Cu3–N31	193.2(11)	Cu4–N41	192.1(11)
		Cu3–N32	202.9(11)	Cu4–N42	201.5(10)
La2–O1NA	264.4(17)	La2–O4N	262.3(11)	La2–O7N	247.0(24)
La2–O3NA	276.2(26)	La2–O6N	260.2(11)	La2–O9N	250.7(23)
La2–O1NB	274.6(20)	La2–O10N	248.0(33)	La2–O16N	280.3(28)
La2–O3NB	260.6(14)	La2–O12N	270.8(24)	La2–O18N	261.4(12)
		La2–O13N	269.4(16)		
O11–La1–O13	63.7(3)	O11–Cu1–N11	94.8(4)	O21–Cu2–N21	95.7(4)
O21–La1–O23	63.2(3)	N11–Cu1–N12	86.7(4)	N21–Cu2–N22	86.3(4)
O31–La1–O33	63.6(3)	N12–Cu1–O13	88.4(4)	N22–Cu2–O23	89.4(4)
O41–La1–O43	63.7(2)	N12–Cu1–O12	78.7(4)	N22–Cu2–O22	80.7(4)
		O13–Cu1–N11	158.5(4)	O23–Cu2–N21	160.2(4)
		O11–Cu1–N12	176.9(4)	O21–Cu2–N22	177.7(4)
		O31–Cu3–N31	96.0(4)	O41–Cu4–N41	95.3(4)
		N31–Cu3–N32	86.3(5)	N41–Cu4–N42	86.8(5)
		N32–Cu3–O33	88.1(4)	N42–Cu4–O43	87.9(4)
		N32–Cu3–O32	81.0(4)	N42–Cu4–O42	80.6(4)
		O33–Cu3–N31	160.0(4)	O43–Cu4–N41	158.0(5)
		O31–Cu3–N32	176.9(4)	O41–Cu4–N42	176.2(4)
O1NA–La2–O3NA	46.7(7)	O4N–La2–O6N	47.7(3)	O7N–La2–O9N	48.1(8)
O1NB–La2–O3NB	45.5(5)	O10N–La2–O12N	55.4(9)	O16N–La2–O18N	43.8

**[Cu<sub>4</sub>Gd(Hsabhea)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (6)**

Der Komplex [Cu<sub>4</sub>Gd(Hsabhea)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**6**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c*. In der asymmetrischen Einheit des Komplexes **6** befindet sich das Komplexkation [Cu<sub>4</sub>Gd(Hsabhea)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup> sowie drei Nitrationen zum Ladungsausgleich, wovon eins fehlgeordnet ist. Des Weiteren befinden sich ein halbes Methanol- und vier Wassermoleküle in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur des Komplexkations und das Nummerierungsschema der Heteroatome sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Das Komplexkation [Cu<sub>4</sub>Gd(Hsabhea)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup> von Komplex **6** ist isostrukturell zum Komplexkation [Cu<sub>4</sub>La(Hsabhea)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup> von Komplex **4**. In Komplex **6** befindet sich ein zentrales Gadolinium(III)ion, welches verzerrt tetraedrisch von vier Kupfer(II)ionen umgeben ist.

Das Gadolinium(III)ion Gd1 wird achtfach von Sauerstoffatomen koordiniert, wobei vier Ligandmoleküle je zwei Sauerstoffatome (Oj1 und Oj3) liefern. Wie bei Komplex **4** kann das Koordinationspolyeder am Gadoliniumion von Komplex **6** am besten als Trigondodekaeder JSD-8 beschrieben werden.<sup>[117]</sup> Dabei liegt der Parameter nach der CShM-Methode bei 5.67. Jedoch wird auch für das triangulare Dodekaeder TDD-8 ein Parameter von 5.85 erhalten (Abbildung 4.10, Tabelle 12.11). Der Unterschied zwischen diesen beiden Polyeder liegt im unterschiedlichen Verhältnis zwischen Höhe und Breite. Jedoch besitzen beide Polyeder die gleiche Symmetrie (D<sub>2d</sub>).<sup>[134]</sup>

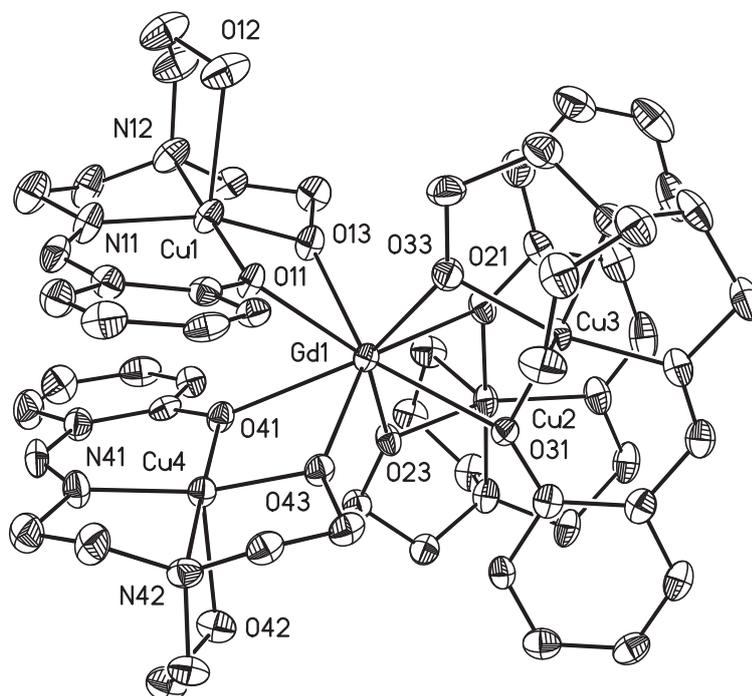
In den Bindungstaschen der vier Ligandmoleküle wird jeweils ein Kupfer(II)ion mit einem N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Donorsatz koordiniert. Nach CShM weisen die Kupferionen Cu1 und Cu4 mit Werten von 3.19 und 2.72 eine vakante oktaedrische Koordinationsumgebung vOC-5 auf. Die Kupferionen Cu2 und Cu3 befinden sich hingegen mit Parametern von 8.88 und 9.31 in einer spärlichen quadratisch pyramidalen Koordinationsumgebung SPY-5 (Abbildung 4.11).<sup>[117,138]</sup> Die quadratisch pyramidalen Koordinationsumgebungen der Kupferionen werden durch die  $\tau$ -Werte bestätigt ( $\tau = 0.32$  für  $j = 1$ ,  $\tau = 0.35$  für  $j = 2$ ,  $\tau = 0.28$  für  $j = 3$ ,  $\tau = 0.26$  für  $j = 4$ ).<sup>[139]</sup> Die deprotonierten Phenolatsauerstoffatome Oj1 und die deprotonierten Alkoxysauerstoffatome Oj3 verbrücken zwischen den Gadolinium(III)ionen Gd1 und den Kupfer(II)ionen Cu<sub>j</sub>. Die Bindungslängen der Gd1–Oj1-Bindungen liegen zwischen 253 pm und 258 pm und sind somit im Schnitt 8 pm kürzer als die La–Oj1-Bindungen aus Komplex **4**. Die Gd1–Oj3-Bindungslängen liegen zwischen 230 pm und 231 pm und sind, verglichen mit den Bindungslängen der deprotonierten Alkoxysauerstoffatome zum Lanthan(III)ion in Komplex **4**, 11 pm kürzer. Die kürzeren

Bindungslängen in Komplex **6** sind dabei auf die Lanthanoidenkontraktion zurückzuführen. Die in der Literatur gefundenen La–O-Bindungslängen für zwischen Kupfer- und Gadoliniumionen verbrückende Phenolatsauerstoffatome liegen zwischen 233 pm und 248 pm.<sup>[129,146–149]</sup> Somit sind die hier gefundenen La–O-Bindungen zum Phenolatsauerstoffatom etwa 7 pm länger. Die Oj1–Gd1–Oj3-Bindungswinkel liegen zwischen 66° und 67° und sind etwa 3° größer als die Bindungswinkel in Komplex **4**. Die Gd1–Cuj-Abstände sind mit 333 pm ( $j = 1$ ), 336 pm ( $j = 2$ ), 338 pm ( $j = 3$ ) und 339 pm ( $j = 4$ ) etwa 13 pm kürzer als die La···Cuj-Abstände in Komplex **4**.

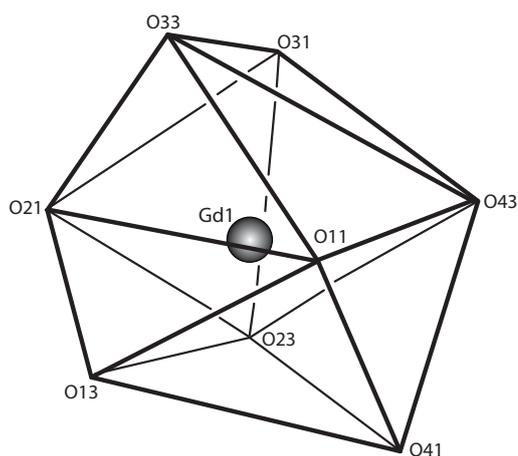
Die basalen Ebenen der verzerrt quadratisch pyramidalen Koordinationsumgebungen der Kupfer(II)ionen werden durch die deprotonierten Phenolatsauerstoffatome Oj1, die Iminstickstoffatome Nj1, die Aminstoffatome Nj2 und die deprotonierten Alkoxysauerstoffatome Oj3 definiert. In der apikalen Position koordinieren die protonierten Alkoxysauerstoffatome Oj2 mit Bindungslängen zwischen 232 pm und 242 pm. Die Kupfer(II)ionen Cuj liegen mit Abständen von 19 pm ( $j = 1$  und 2), 21 pm ( $j = 3$ ) und 17 pm ( $j = 4$ ) annähernd in den basalen Ebenen. Die Cu–O-Abstände liegen zwischen 189 pm und 242 pm und sind im gleichen Bereich wie in Komplex **4**. Auch die Cu–N-Bindungslängen liegen mit 192 pm und 203 pm im gleichen Bereich wie in Komplex **4**. Die Bisswinkel der Liganden an den Kupfer(II)ionen liegen zwischen 77° und 96°.

Die Abstände der Kupfer(II)ionen im Komplexkation von **6** untereinander liegen zwischen 441 pm und 596 pm (Tabelle 4.4). Damit ist der durch die Kupferionen definierte Tetraeder stärker verzerrt als die Tetraeder in den Komplexen **4** und **5**.

In der Kristallstruktur bilden sich zwischen den Gegenionen und den Komplexkationen Wasserstoffbrückenbindungen aus. Dabei sind zum einen die protonierten Alkoxysauerstoffatome O32 und O42 und die Sauerstoffatome O2NA und O3NA des Nitrations N1NA an der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt, zum anderen bilden sich C–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Protonen der Iminkohlenstoffatome C17, C37 bzw. C27 und den Sauerstoffatomen O3NB, O2NB bzw. O1NB des Nitrations N1NB aus. Die C···O-Abstände liegen mit 336 pm, 340 pm und 350 pm im erwarteten Bereich für C–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen.<sup>[125]</sup> Desweiteren sind die kokristallisierten Wasser- und Methanolmoleküle an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt, wodurch sich ein dreidimensionales Netzwerk bildet (Abbildung 4.12).



**Abbildung 4.9:** Molekülstruktur des Komplexations  $[\text{Cu}_4\text{Gd}(\text{Hsabhea})_4]^{3+}$  (**6**). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome, Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

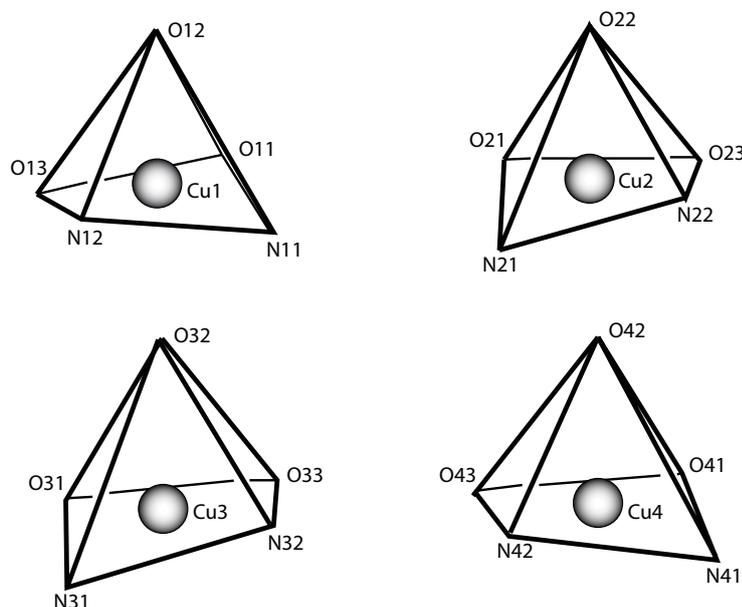


**Abbildung 4.10:** Schematische Darstellung des Koordinationspolyeders des Gadoliniumions von Komplex **6** (Trigondodekaeder JSD-8).

#### 4 Pentanukleare heterometallische Komplexe

**Tabelle 4.3:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für Komplex  $[\text{Cu}_4\text{Gd}(\text{Hsabhea})_4](\text{NO}_3)_3$  (**6**).

Gd1–O11	253.0(4)	Cu1–O11	191.4(4)	Cu2–O21	191.5(4)
Gd1–O13	230.6(4)	Cu1–O12	239.2(5)	Cu2–O22	232.3(5)
Gd1–O21	254.2(4)	Cu1–O13	190.4(4)	Cu2–O23	191.3(4)
Gd1–O23	230.0(4)	Cu1–N11	191.9(5)	Cu2–N21	192.0(5)
Gd1–O31	254.7(4)	Cu1–N12	202.6(5)	Cu2–N22	201.1(5)
Gd1–O33	230.5(4)	Cu3–O31	192.3(4)	Cu4–O41	191.6(4)
Gd1–O41	257.9(4)	Cu3–O32	241.6(4)	Cu4–O42	236.0(4)
Gd1–O43	230.9(4)	Cu3–O33	189.9(4)	Cu4–O43	188.9(4)
		Cu3–N31	192.1(5)	Cu4–N41	191.7(5)
		Cu3–N32	202.5(5)	Cu4–N42	202.8(5)
O11–Gd1–O13	66.73(14)	O11–Cu1–N11	95.7(2)	O21–Cu2–N21	95.9(2)
O21–Gd1–O23	67.14(14)	N11–Cu1–N12	86.3(2)	N21–Cu2–N22	85.7(2)
O31–Gd1–O33	66.41(14)	N12–Cu1–O13	88.9(2)	N22–Cu2–O23	89.1(2)
O41–Gd1–O43	65.63(13)	N12–Cu1–O12	81.3(2)	N22–Cu2–O22	80.34(19)
		O13–Cu1–N11	157.9(2)	O23–Cu2–N21	156.8(2)
		O11–Cu1–N12	177.4(2)	O21–Cu2–N22	178.2(2)
		O31–Cu3–N31	95.4(2)	O41–Cu4–N41	95.7(2)
		N31–Cu3–N32	86.4(2)	N41–Cu4–N42	86.1(2)
		N32–Cu3–O33	88.2(2)	N42–Cu4–O43	88.64(19)
		N32–Cu3–O32	77.48(18)	N42–Cu4–O42	80.02(18)
		O33–Cu3–N31	158.3(2)	O43–Cu4–N41	161.3(2)
		O31–Cu3–N32	175.0(2)	O41–Cu4–N42	176.5(2)

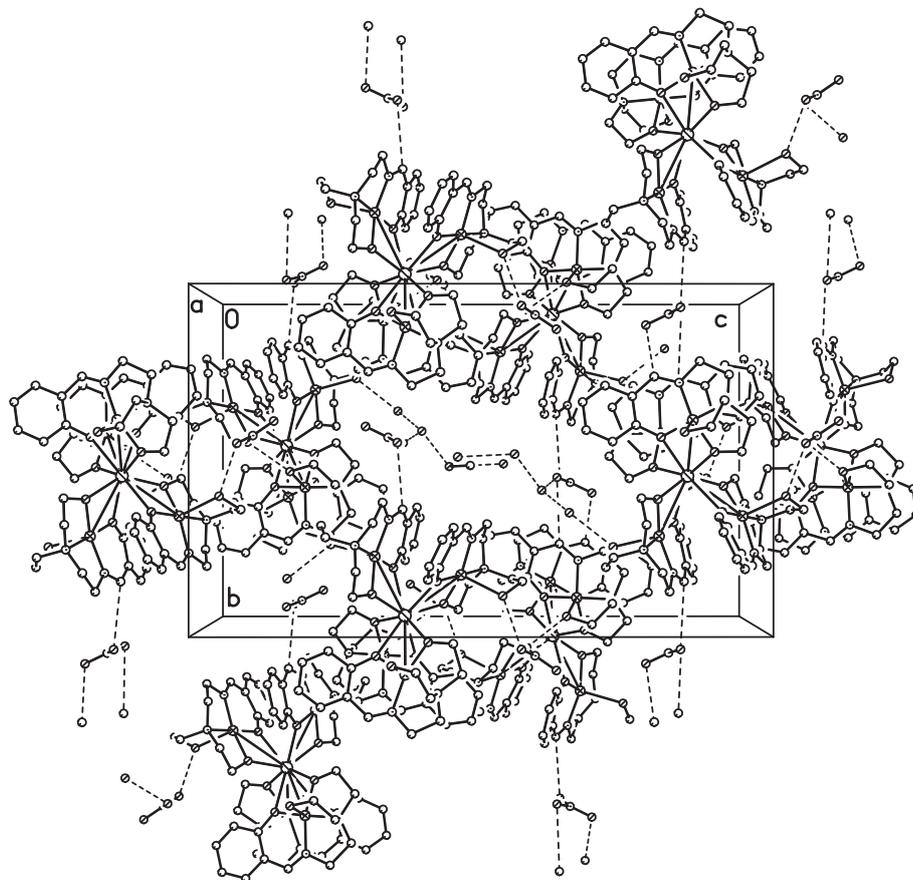


**Abbildung 4.11:** Schematische Darstellung der Koordinationspolyeder der Kupferionen von Komplex **6** (sphärische quadratische Pyramiden SPY-5 für Cu2 und Cu3, vakante Oktaeder vOC-5 für Cu1 und Cu4).

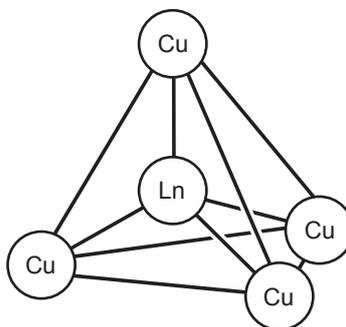
### Vergleich der Kristallstrukturen

Aus den Kristallstrukturanalysen ist zu erkennen, dass die Komplekationen von **4**, **5** und **6** isostrukturell sind. In allen Komplekationen sind die Lanthanoid(III)ionen verzerrt tetraedrisch von den Kupfer(II)ionen umgeben (Abbildung 4.13). Die Abstände der Kupferionen zum Lanthanoidion und die der Kupferionen untereinander sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst und zur Veranschaulichung in Abbildung 4.14 grafisch dargestellt. Durch den kleineren Ionenradius des Gadoliniumions im Vergleich zum Lanthanion ist der mittlere Abstand der Kupferionen zum Gadoliniumion in Komplex **6** mit 336 pm etwa 12 pm kürzer als der mittlere Abstand der Kupferionen zum Lanthanion aus Komplex **5**, welcher 348 pm beträgt (Abbildung 4.14(a)). Hingegen sind die Abstände der Kupferionen trotz des Unterschiedes im Ionenradius des zentralen Lanthanoidions annähernd gleich (Abbildung 4.14(b)). Bei Komplex **6** ist lediglich eine stärkere Verzerrung des Tetraeders zu erkennen, welcher durch die Kupferionen definiert wird.

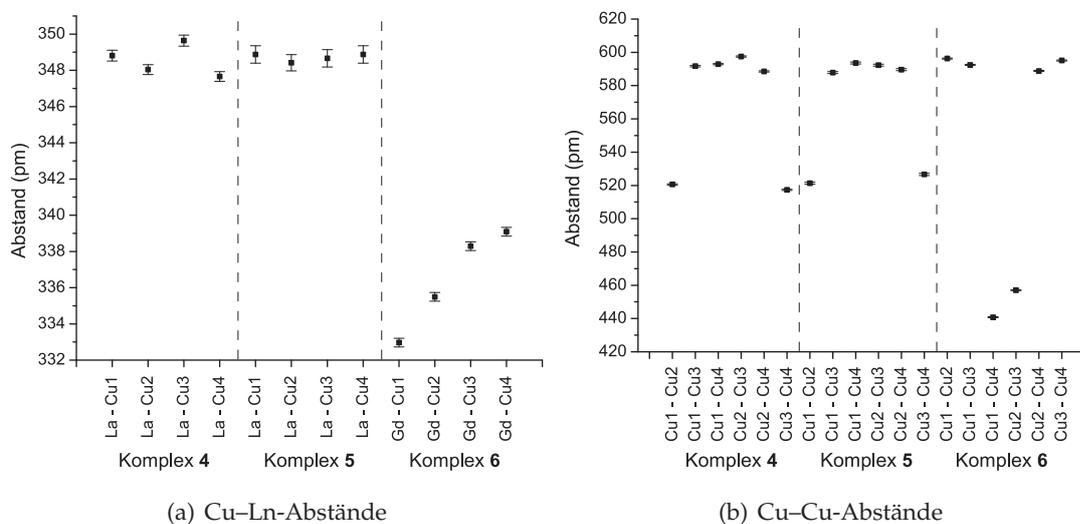
Die Verbrückung zwischen den Kupfer- und Lanthanoidionen der Komplexe **4**, **5** und **6** erfolgt über die deprotonierten Phenolatsauerstoffatome und die deprotonierten Alk-



**Abbildung 4.12:** Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen und des daraus resultierenden dreidimensionalen Netzwerkes von Komplex **6** entlang der *a*-Achse. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt. Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.



**Abbildung 4.13:** Schematische Darstellung des durch die Kupferionen definierten Polyeders in den Komplexkationen der heteronuklearen Komplexe.



**Abbildung 4.14:** Vergleich der Abstände der Kupferionen zum zentralen Lanthanoidion und der Kupfer-Kupfer-Abstände der Komplexe **4**, **5** und **6**. Die Fehlerbalken entsprechen den dreifachen Fehlern der Abstände aus den Kristallstrukturen.

**Tabelle 4.4:** Abstände (pm) der Kupferionen vom zentralen Lanthanion und der Kupferionen untereinander der Komplexe  $[\text{Cu}_4\text{La}(\text{Hsabhea})_4]\text{Cl}_3$  (**4**),  $[\text{Cu}_4\text{La}(\text{Hsabhea})_4][\text{La}(\text{NO}_3)_6]$  (**5**) und  $[\text{Cu}_4\text{Gd}(\text{Hsabhea})_4](\text{NO}_3)_3$  (**6**).

	<b>4</b> (Ln = La)	<b>5</b> (Ln = La)	<b>6</b> (Ln = Gd)
Ln-Cu1	348.81(10)	348.88(16)	332.97(8)
Ln-Cu2	348.04(9)	348.42(15)	335.49(8)
Ln-Cu3	349.64(10)	348.66(16)	338.29(8)
Ln-Cu4	347.66(9)	348.88(16)	339.09(8)
Cu1-Cu2	520.61(13)	521.4(2)	596.30(10)
Cu1-Cu3	591.69(13)	587.8(2)	592.46(10)
Cu1-Cu4	592.89(12)	593.6(2)	440.79(11)
Cu2-Cu3	597.48(12)	592.34(19)	457.02(10)
Cu2-Cu4	588.52(11)	589.56(19)	588.79(10)
Cu3-Cu4	517.33(12)	526.6(2)	595.10(10)

oxysauerstoffatome der Liganden. In der Literatur sind bereits heteronukleare Kupfer/Lanthanoid-Komplexe mit vergleichbaren Verbrückungsmustern bekannt.<sup>[129,135,146–154]</sup> Dabei liegen die Abstände der Kupfer(II)ionen zum Lanthan(III)ion bei 338 pm<sup>[137]</sup> und 356 pm<sup>[135]</sup>. Die in dieser Arbeit gefundenen Cu···La-Abstände liegen mit 348 pm zwischen den bisher gefundenen Abständen. Für die Kupfer/Gadolinium-Komplexe sind Abstände von 320 pm bis 364 pm zwischen den Kupferionen und den Gadoliniumionen gefunden worden.<sup>[129,137,146–149]</sup> Die Cu···Gd-Abstände des hier vorgestellten Komplexes sind mit Längen zwischen 333 pm und 339 pm im selben Bereich wie die bereits bekannten Abstände.

### 4.3 Magnetische Eigenschaften

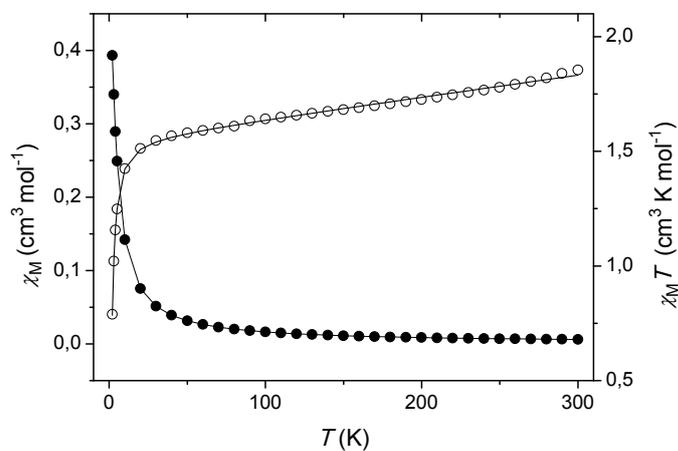
Die magnetischen Eigenschaften der heteronuklearen Komplexe **5** und **6** wurden in einem Temperaturbereich von 2 bis 300 K untersucht.

#### Kupfer/Lanthan-Komplex

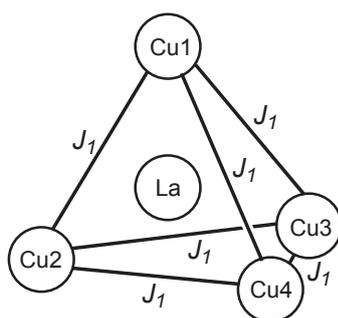
Die temperaturabhängige Suszeptibilität für Komplex  $[\text{Cu}_4\text{La}(\text{Hsabhea})_4][\text{La}(\text{NO}_3)_6]$  (**5**) ist in Abbildung 4.15 als Funktionen  $\chi_M = f(T)$  und  $\chi_M T = f(T)$  dargestellt. Bei einer Temperatur von 300 K liegt der  $\chi_M T$ -Wert bei  $1.86 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , was etwas höher als der erwartete *spin-only*-Wert für vier magnetisch isolierte Kupfer(II)zentren bei einem  $g$ -Wert von 2 ist. Der  $\chi_M T$ -Wert sinkt beim Abkühlen langsam auf  $1.51 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei 20 K ab und fällt dann rasch auf einen Wert von  $0.79 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei 2 K ab. Dieses Verhalten deutet auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den vier Kupfer(II)ionen hin. Das langsame Absinken des  $\chi_M T$ -Wertes bei hohen Temperaturen kann auf den temperaturunabhängigen Paramagnetismus zurück geführt werden.

Aus der Molekülstruktur ist bekannt, dass die vier Kupferzentren tetraedrisch um das diamagnetische Lanthanion angeordnet sind, weshalb für die Berechnung der  $\chi_M T$ -Werte eine Kopplungskonstante  $J_1$  herangezogen wurde (Abbildung 4.16). Die experimentellen  $\chi_M T$ -Werte wurden mit dem isotropen Hamilton-Operator aus Gleichung 4.1 ausgewertet.

$$\hat{H} = -J_1(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_1\hat{S}_4 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_4 + \hat{S}_3\hat{S}_4) + \sum_{i=1}^4 g_i \mu_B \vec{B} \hat{S}_i \quad (4.1)$$



**Abbildung 4.15:** Diagramm der thermischen Abhängigkeit von  $\chi_M$  (●) und  $\chi_M T$  (○) des heteronuklearen Komplexes **5** bei einem angelegten Feld von 2000 Oe. Die durchgezogene Linie entspricht der Simulation mit den Parametern aus dem Text für den Hamilton-Operator aus Gleichung 4.1.



**Abbildung 4.16:** Kopplungsschema der Kupfer(II)ionen im heteronuklearen Komplex **5**.

Die beste Anpassung an die experimentellen Daten wurde mit den Parametern  $J_1 = -2.06 \text{ cm}^{-1}$  und  $g = 2.03$  und  $\chi_{TIP} = 9.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  erzielt,<sup>[130]</sup> wobei  $\chi_{TIP}$  die temperaturunabhängigen paramagnetischen Beiträge darstellen, um die erhaltenen Werte korrigiert wurden.

$$\chi_M = \chi_{Modell} + \chi_{TIP} \quad (4.2)$$

Die antiferromagnetische Kopplung zwischen den Kupferionen bestätigt sich mit den erhaltenen Parametern. Die Simulation mit den angegebenen Parametern ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

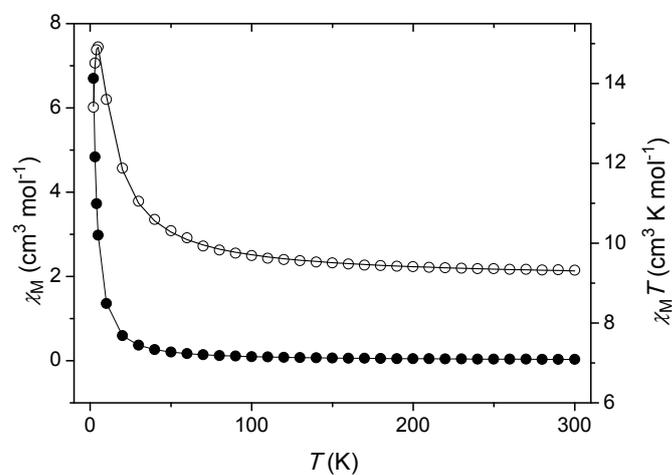
### Kupfer/Gadolinium-Komplex

Die temperaturabhängige Suszeptibilität für Komplex  $[\text{Cu}_4\text{Gd}(\text{Hsabhea})_4](\text{NO}_3)_3$  (6) ist in Abbildung 4.17 als Funktionen  $\chi_M = f(T)$  und  $\chi_M T = f(T)$  dargestellt. Der  $\chi_M T$ -Wert ist bei 300 K  $9.45 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , was dem erwarteten *spin-only*-Wert für vier magnetisch isolierte Kupfer(II)zentren ( $S = 1/2$ ,  $\chi_M T = 1.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ) und einem Gadolinium(III)ion ( $S = 7/2$ ,  $\chi_M T = 7.88 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ) für  $g_J = 2$  entspricht. Beim Absenken der Temperatur steigt der  $\chi_M T$ -Wert bis 70 K langsam auf  $9.93 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , um dann bis 5 K schnell auf  $14.92 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  anzusteigen, wo der  $\chi_M T$ -Wert ein Maximum durchläuft. Bei 2 K hat  $\chi_M T$  einen Wert von  $13.41 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ . Dieser Verlauf der Suszeptibilität deutet auf eine ferromagnetische Wechselwirkung zwischen dem Gadoliniumion und den Kupferionen hin. Der Abfall des  $\chi_M T$ -Wertes unter 5 K ist auf zusätzliche schwache intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen.

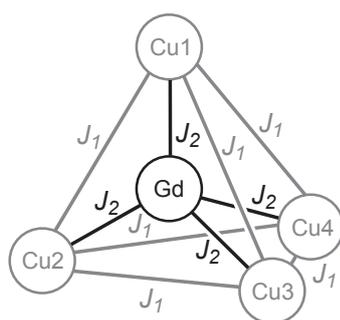
Für die Berechnung der  $\chi_M T$ -Werte wurde das in Abbildung 4.18 dargestellte Koppungsschema genutzt. Um eine Überparametrisierung zu verhindern, wurde für  $J_1$  der aus Komplex 5 erhaltene Wert verwendet. Die experimentellen  $\chi_M T$ -Werte wurden mit dem isotropen Hamilton-Operator aus Gleichung 4.3 ausgewertet.

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -J_1(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_1\hat{S}_4 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_4 + \hat{S}_3\hat{S}_4) \\ & - J_2(\hat{S}_1\hat{S}_5 + \hat{S}_2\hat{S}_5 + \hat{S}_3\hat{S}_5 + \hat{S}_4\hat{S}_5) + \mu_B \vec{B} \left[ \sum_{i=1}^4 g_i S_i + g_{\text{Gd}} \hat{S}_5 \right] \end{aligned} \quad (4.3)$$

Die beste Anpassung an die experimentellen Daten wurde mit den Parametern  $J_1 = -2.06 \text{ cm}^{-1}$  (konstant),  $J_2 = +2.74 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{\text{Cu}} = 1.96$ ,  $g_{\text{Gd}} = 1.98$  und  $\lambda = 0.03 \text{ K}$  erzielt,<sup>[130]</sup> wobei  $\lambda$  die intermolekularen Wechselwirkungen über den Mean-Field-Ansatz



**Abbildung 4.17:** Diagramm der thermischen Abhängigkeit von  $\chi_M$  (●) und  $\chi_M T$  (○) des heteronuklearen Komplexes **6** bei einem angelegten Feld von 2000 Oe. Die durchgezogene Linie entspricht der Simulation mit den Parametern aus dem Text für den Hamilton-Operator aus Gleichung 4.3.



**Abbildung 4.18:** Kopplungsschema der Ionen im heteronuklearen Komplex **6**.

darstellen. Die erhaltenen Werte wurden zusätzlich um temperaturunabhängige paramagnetische Beiträge ( $\chi_{TIP}$ ) korrigiert.

$$\chi_M = \chi_{Modell} + \chi_{TIP} \quad (4.4)$$

Für  $\chi_{TIP}$  wird ein Wert von  $-1.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  erhalten. Die Ergebnisse bestätigen eine ferromagnetische Kopplung zwischen den Kupfer(II)ionen und dem Gadolinium(III)ion und liefern eine gute Anpassung an die experimentellen Daten.

In der Literatur sind zahlreiche heterometallische Kupfer/Gadolinium-Komplexe mit ferromagnetischer Kopplung zwischen Gadolinium(III)ionen und Kupfer(II)ionen mit Konstanten von  $J_{CuGd} = +0.4 \text{ cm}^{-1}$  bis  $+8.6 \text{ cm}^{-1}$  bekannt.<sup>[129,137,146–148,155–166]</sup> Daneben konnten antiferromagnetisch gekoppelte Kupfer/Gadolinium-Komplexe von *Costes et al.* synthetisiert werden.<sup>[56,147,167]</sup> Des Weiteren sind bereits pentanukleare  $[\text{Gd}^{\text{III}}\text{Cu}_4^{\text{II}}]$ -Komplexe bekannt, bei denen angenommen wird, dass die Kupferionen tetraedrisch um das Gadoliniumion angeordnet sind.<sup>[166,168]</sup> Die Verbrückung der Kupferionen und des Gadoliniumions erfolgt bei diesen Komplexen über  $N'$ -substituierte Oxamide. Bei *Sanz et al.* werden antiferromagnetische Kopplungen zwischen den Kupferionen mit Kopplungskonstanten von  $J_{CuCu} = -0.4 \text{ cm}^{-1}$  und  $-0.7 \text{ cm}^{-1}$  gefunden. Für die ferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen dem Gadoliniumion und den Kupferionen werden Kopplungskonstanten von  $J_{CuGd} = +0.9 \text{ cm}^{-1}$ , bzw.  $+0.8 \text{ cm}^{-1}$  gefunden.<sup>[166]</sup> Bei *Zhou et al.* werden ebenfalls antiferromagnetische Kopplungen zwischen den Kupferionen mit Kopplungskonstanten von  $J_{CuCu} = -0.2 \text{ cm}^{-1}$ , bzw.  $-0.5 \text{ cm}^{-1}$  und ferromagnetischen Kopplungen zwischen dem Gadoliniumion und den Kupferionen mit Kopplungskonstanten von  $J_{CuGd} = +1.4 \text{ cm}^{-1}$ , bzw.  $+1.0 \text{ cm}^{-1}$  gefunden.<sup>[168]</sup>

Der in dieser Arbeit vorgestellte pentanukleare Kupfer/Gadolinium-Komplex  $[\text{Cu}_4\text{Gd}(\text{Hsabhea})_4](\text{NO}_3)_3$  (**6**) wurde als erster strukturell charakterisiert und konnte hinsichtlich seiner magnetischen Eigenschaften untersucht werden. Die Kopplungen des Komplexes **6** sind sowohl zwischen den Kupferionen mit  $J_1 = -2.06 \text{ cm}^{-1}$ , als auch zwischen dem Gadoliniumion und den Kupferionen mit  $J_2 = +2.74 \text{ cm}^{-1}$  stärker als die der bisher aus der Literatur bekannten  $[\text{Gd}^{\text{III}}\text{Cu}_4^{\text{II}}]$ -Komplexe, bei denen die Kupferionen tetraedrisch um das Gadoliniumion angeordnet sind.

# 5 Zyklische hexanukleare Komplexe

## 5.1 Komplexe mit Natriumionen als Templat

### 5.1.1 Synthese und Charakterisierung

Bei den Komplexen  $[\text{Na}\{\text{Ln}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}$  (7),  $\text{Sm}$  (8),  $\text{Tb}$  (9),  $\text{Dy}$  (10)) liegt der Ligand  $\text{H}_3\text{sabhea}$  vollständig deprotoniert vor, wobei die Alkoxysauerstoffatome der Liganden zwischen den Lanthanoidionen verbrücken. Jeweils ein Ligand koordiniert verbrückend an drei Lanthanoidionen und jedes Lanthanoidion wird siebenfach von insgesamt drei Ligandmolekülen koordiniert, wodurch zyklische, zentrosymmetrische Lanthanoidkomplexe entstehen. Im Zentrum der hexanuklearen Komplexe 7, 8, 9 und 10 befindet sich ein Natriumion als Templat.

Die Reaktion von Gadolinium(III)chlorid Hexahydrat und dem Liganden  $\text{H}_3\text{sabhea}$  in methanolischer Lösung im Verhältnis 1 : 1 führt unter Zugabe von drei Äquivalenten Natriumhydroxid zum hexanuklearen Gadolinium(III)komplex  $[\text{Na}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$  (7). Analoge Reaktionen mit Samarium(III)-, Terbium(III)- und Dysprosium(III)chlorid und dem Liganden  $\text{H}_3\text{sabhea}$  in Methanol im Verhältnis 1 : 2 und unter Zugabe von sechs Äquivalenten Natriumhydroxid führen zu den isostrukturellen hexanuklearen Komplexen  $[\text{Na}\{\text{Ln}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}$  (8),  $\text{Tb}$  (9),  $\text{Dy}$  (10)).

Alle Komplexe wurden kristallin erhalten und konnten mit Kristallstrukturanalyse, Massenspektrometrie, Elementaranalyse und IR-Spektroskopie charakterisiert werden. Die Bildung der hexanuklearen Komplexe wird durch die Massenspektren bestätigt. Bei allen Komplexen wird ein Signal detektiert, was dem jeweiligen Komplexkation  $[\text{Na}\{\text{Ln}_6(\text{sabhea})_6\}]^+$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ) entspricht.

### 5.1.2 Kristallstrukturen

#### [Na $\subset$ {Gd<sub>6</sub>(sabhea)<sub>6</sub>}]Cl (7)

Der Komplex [Na $\subset$ {Gd<sub>6</sub>(sabhea)<sub>6</sub>}]Cl (7) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c. Die Molekülstruktur des Komplexkations [Na $\subset$ {Gd<sub>6</sub>(sabhea)<sub>6</sub>}]<sup>+</sup> (7) und das Nummerierungsschema der Heteroatome sind in Abbildung 5.1 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. In der asymmetrischen Einheit des zentrosymmetrischen Komplexes 7 befindet sich die Hälfte des Komplexmoleküls sowie ein halbes Chloridion, ein Methanolmolekül und ein halbes Wassermolekül.

Die Gadolinium(III)ionen werden siebenfach mit einem N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Donorsatz koordiniert. Dabei werden die Gadolinium(III)ionen Gd<sub>j</sub> von jeweils einem vollständig deprotoniertem Ligandmolekül koordiniert und die Alkoxysauerstoffatome O<sub>j2</sub> und O<sub>j3</sub> verbrücken zwischen den zwei benachbarten Gadolinium(III)ionen, wodurch ein zentrosymmetrisches, sechsgliedriges Ringsystem entsteht. Die Koordinationspolyeder der drei Gadoliniumionen wurden nach CShM mit dem Programm SHAPE bestimmt (Vgl. 3.2).<sup>[117]</sup> Dabei ergaben sich für die einzelnen Gadoliniumionen verschiedenen Polyeder (Abbildung 5.2, Tabelle 12.12). Die Koordinationsumgebung vom Gadoliniumion Gd<sub>1</sub> lässt sich mit einem Parameter von 23.02 am ehesten als überkapptes trigonales Prisma CTPR-7 beschreiben. Hingegen kann das Koordinationspolyeder des Gadoliniumions Gd<sub>2</sub> mit einem Parameter von 8.62 als überkapptes Oktaeder COC-7 beschrieben werden. Dem Gadoliniumion Gd<sub>3</sub> kann mit einem Parameter von 27.17 am ehesten die verlängerte Dreieckspyramide JETPY-7 zugeordnet werden.<sup>[169]</sup>

Die Abstände für die Gd<sub>j</sub>-O-Bindungslängen liegen zwischen 225 pm und 238 pm. Die Gd<sub>j</sub>-N-Abstände liegen zwischen 250 pm und 265 pm. Die Bindungen zu den Phenolatsauerstoffatomen O<sub>j1</sub> und den Iminstickstoffatomen N<sub>j1</sub> sind jeweils die kürzesten. Die Bisswinkel der Liganden liegen zwischen 67° und 72°, wobei der Chelatsechsring den größten Winkel aufweist. Die Gd-O- bzw. Gd-N-Bindungen von Komplex 7 liegen in den erwarteten Bereichen.<sup>[98,106,119,121,123,124]</sup>

Im Zentrum des Gadoliniumsechsrings {Gd<sub>6</sub>} befindet sich ein Natriumion, welches mit den Sauerstoffatomen O<sub>j3</sub> und O<sub>j3A</sub> elektrostatische Wechselwirkungen eingeht. Die Abstände zwischen dem Templation und den Sauerstoffatomen liegen zwischen 254 pm und 260 pm, was im erwarteten Bereich für eingekapselte Natriumionen liegt.<sup>[87,88]</sup> Die Gd<sub>j</sub>-

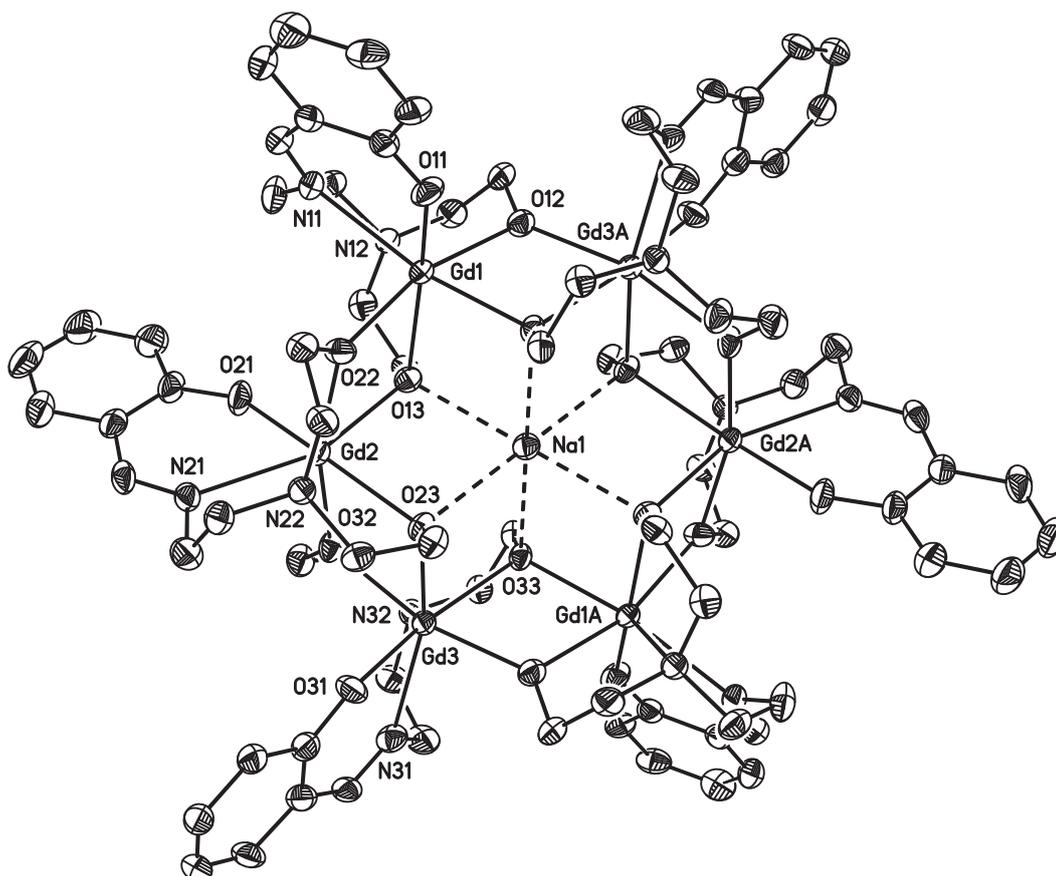
Na1-Abstände der sechs Gadolinium(III)ionen sind nahezu gleich und befinden sich im Bereich zwischen 375 pm und 378 pm. Die  $Gd_j-Gd_{(j+1)}$ -Abstände liegen mit etwa 377 pm im selben Bereich wie die  $Gd_j-Na1$ -Abstände.

In Abbildung 5.3 ist eine schematische Darstellung der Kristallpackung von Komplex 7 zu sehen, wofür lediglich die Gadoliniumionen als Ecken der Sechsringe abgebildet wurden. Aus der Darstellung wird ersichtlich, dass die Gadoliniumionen des Komplexes in einer Ebene liegen und die Hexagone mit einem Winkel von  $89.4^\circ$  annähernd orthogonal zueinander stehen. Dabei befinden sich zwei komplette Sechsringe und vier Sechsringe zur Hälfte in der Zelle, wobei sich die halben Ringe in den  $a, b$ -Ebenen befinden. Die Sechsringe gleicher Ausrichtung liegen zwischen den dazu orthogonalen Sechsringen (Abbildung 5.3 rechts). Der Abstand der Ebenen, welche durch die parallelen Hexagone in der Zelle definiert werden, beträgt 1400 pm. Durch die Anordnung der Ringe entstehen in der Kristallstruktur Hohlräume, in denen sich die Lösungsmittelmoleküle und das Gegenion befinden. Das freie Volumen der Zelle, welches durch Lösungsmittelmoleküle besetzt werden kann, wurde mit dem Programm PLATON berechnet und zu 21.3% des Zellvolumens bestimmt.<sup>[170]</sup> In der supramolekularen Struktur von Komplex 7 treten lediglich zwischen den Lösungsmittelmolekülen Wasserstoffbrückenbindungen auf. Erwähnenswert ist, dass keine  $\pi-\pi$ - und C-H- $\pi$ -Wechselwirkungen in der Struktur von 7 beobachtet werden können.

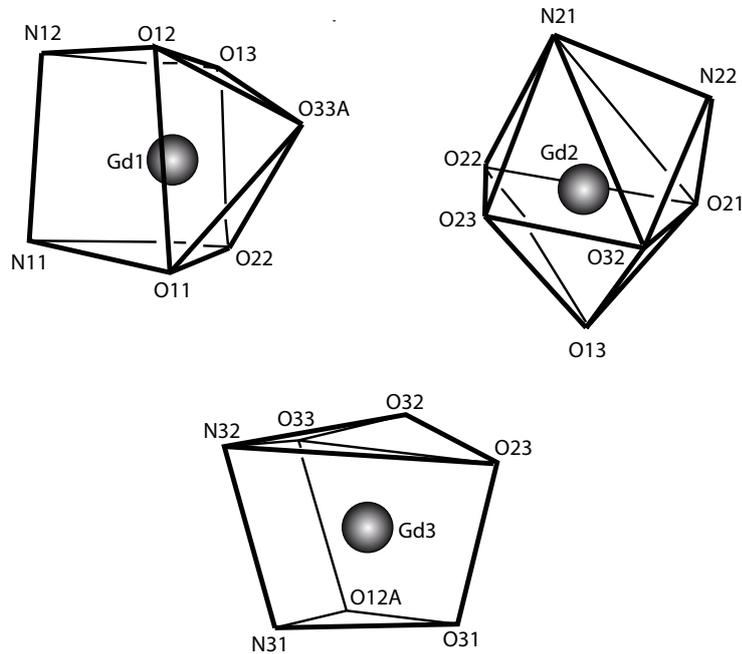
### $[Na\subset\{Sm_6(sabhea)_6\}]Cl$ (8)

Die Molekülstruktur des hexanuklearen Komplexes  $[Na\subset\{Sm_6(sabhea)_6\}]Cl$  (8) und das Nummerierungsschema der Heteroatome sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Der Komplex 8 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  und ist isostrukturell zu Komplex 7. In der asymmetrischen Einheit des zentrosymmetrischen Komplexes 8 befindet sich die Hälfte des Komplexkations  $[Na\subset\{Sm_6(sabhea)_6\}]^+$  sowie ein halbes Chloridion zum Ladungsausgleich. Im Gegensatz zu Komplex 7 sind in Komplex 8 keine Lösungsmittelmoleküle im Kristall vorhanden. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

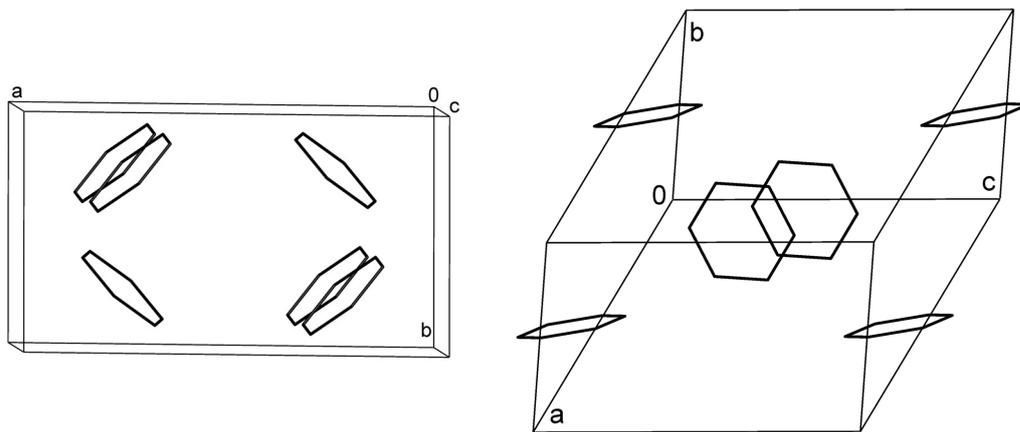
Die Koordinationspolyeder der Samariumionen von Komplex 8 wurden nach der CShM-Methode mit dem Programm SHAPE bestimmt (Vgl. 3.2).<sup>[117]</sup> Dabei ergaben sich wie bei Komplex 7 unterschiedliche Polyeder für die einzelnen Samariumionen (Abbildung 5.5, Tabelle 12.13). Mit einem Parameter von 22.94 lässt sich die Koordinationsumgebung am



**Abbildung 5.1:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Heteroatome des Komplexations  $[\text{Na}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6\}]^+$  (**7**). Symmetrieäquivalente Atome sind mit dem Suffix A gekennzeichnet. Die gestrichelten Linien stellen elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem Templation und den Sauerstoffatomen dar. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und das Gegenion sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.



**Abbildung 5.2:** Schematische Darstellung der Koordinationspolyeder der Gadoliniumionen von Komplex **7** (überkapptes trigonales Prisma für Gd1, überkapptes Oktaeder für Gd2, verlängerte Dreickspyramide für Gd3).



**Abbildung 5.3:** Schematische Darstellung der Kristallpackung von Komplex **7**. Zur besseren Übersicht wurden lediglich die Gadoliniumionen als Ecken der Sechsringe dargestellt. Links: Blick in Richtung  $c$ -Achse. Rechts: Blick auf die  $b, c$ -Ebene.

**Tabelle 5.1:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) für Komplex  $[\text{Na}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$  (7).

Gd1–O11	224.8(4)	Gd2–O21	226.4(4)	Gd3–O31	226.3(4)
Gd1–O12	230.9(4)	Gd2–O22	230.3(4)	Gd3–O32	231.6(4)
Gd1–O13	237.4(4)	Gd2–O23	237.9(4)	Gd3–O33	237.6(4)
Gd1–N11	250.9(5)	Gd2–N21	251.9(5)	Gd3–N31	249.8(6)
Gd1–N12	262.2(5)	Gd2–N22	264.8(5)	Gd3–N32	265.3(5)
Gd1–O22	229.4(4)	Gd2–O32	230.1(4)	Gd3–O12A	227.6(4)
Gd1–O33A	235.9(4)	Gd2–O13	234.5(4)	Gd3–O23	234.3(4)
Gd1–Gd2	377.41(4)	Gd2–Gd3	376.11(4)	Gd3–Gd1A	377.43(4)
Na1–O13	258.0(4)	Na1–O23	259.9(4)	Na1–O33	254.4(4)
Na1–Gd1	374.69(3)	Na1–Gd2	377.87(3)	Na1–Gd3	378.20(3)
O11–Gd1–N11	71.36(17)	O21–Gd2–N21	71.99(17)	O31–Gd3–N31	71.64(17)
N11–Gd1–N12	68.70(17)	N21–Gd2–N22	66.82(16)	N31–Gd3–N32	67.30(17)
O12–Gd1–N12	69.80(15)	O22–Gd2–N22	68.03(15)	O32–Gd3–N32	68.45(15)
O13–Gd1–N12	70.29(15)	O23–Gd2–N22	69.20(14)	O33–Gd3–N32	69.12(14)

Samariumion Sm1 als stark verzerrtes überkapptes trigonales Prisma CTPR-7 beschreiben. Das Koordinationspolyeder des Samariumions Sm2 kann mit einem Parameter von 8.69 als überkapptes Oktaeder COC-7 beschrieben werden. Dem Samariumion Sm3 kann mit einem Parameter von 27.13 am ehesten die verlängerte Dreieckspyramide JETPY-7 zugeordnet werden.<sup>[169]</sup>

Die Sm $_j$ –O-Bindungslängen liegen zwischen 226 pm und 241 pm, wobei die Bindungen zwischen den Samarium(III)ionen und den deprotonierten Phenolatsauerstoffatomen mit 226 pm, 228 pm und 229 pm die kürzesten sind. Die Sm $_j$ –N-Bindungslängen liegen zwischen 251 pm und 268 pm und sind im Bereich der Gd $_j$ –N-Bindungen von Komplex 7. Beim Vergleich der Ln–O-Bindungslängen (Ln = Lanthanoid(III)ion) von Komplex 7 und Komplex 8 sind die Bindungen des Sm3 zu den verbrückenden Alkoxy-sauerstoffatomen O23 und O33 um 3 pm länger. Die Bisswinkel in den Liganden reichen von 67 $^{\circ}$  bis 71 $^{\circ}$  und dabei sind die Winkel zwischen den Phenolatsauerstoffatomen und den Iminstickstoffatomen die Größten. Die Sm–O- bzw. Sm–N-Bindungslängen von Komplex 8 liegen in den erwarteten Bereichen.<sup>[152,171–173]</sup>

Im Zentrum des Komplexes  $[\text{Na}\{\text{Sm}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$  befindet sich wie bei Komplex 7 ein

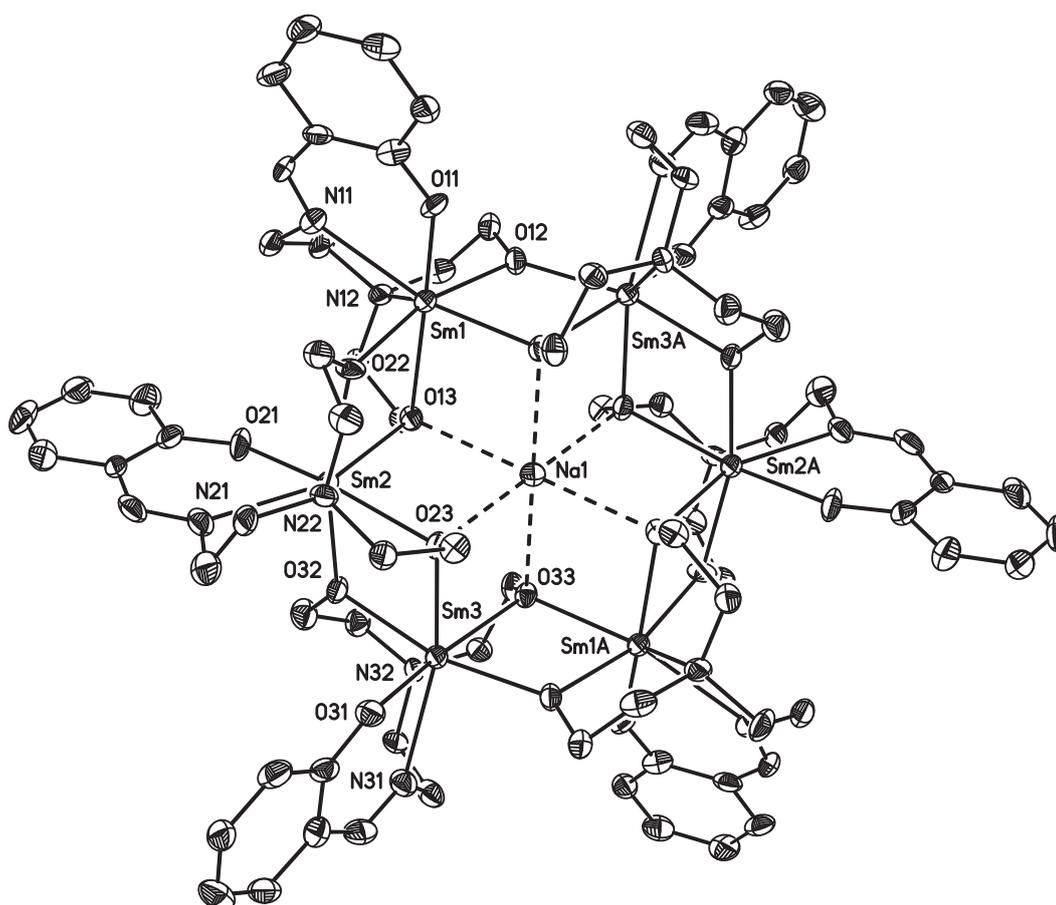
Natriumion. Dabei sind die Abstände des Templations Na1 zu den Sauerstoffatomen Oj3 zwischen 259 pm und 260 pm, was im erwarteten Bereich für eingekapselte Natriumionen liegt.<sup>[87,88]</sup> Im Bereich von 377 pm bis 382 pm liegen die Abstände der Samarium(III)ionen zu dem Natriumion, wobei die Sm<sub>j</sub>-Na1-Abstände nur rund 2 pm länger sind als die Gd<sub>j</sub>-Na1-Abstände in Komplex 7. Die Abstände zwischen den benachbarten Samarium(III)ionen betragen 380 pm für Sm1-Sm2 sowie Sm3-Sm1A und 378 pm für Sm2-Sm3.

Die Kristallpackung von Komplex 8 ist schematisch in Abbildung 5.6 dargestellt. Dafür wurden die Samariumionen des hexanuklearen Komplexes als Ecken der Sechsringe dargestellt. Wie in Komplex 7 liegen die Samariumionen eines Rings in einer Ebene und die Sechsringe stehen mit einem Winkel von 89.1 ° nahezu orthogonal zueinander. Dabei befinden sich in der Zelle Sechsringe gleicher Ausrichtung zwischen den senkrecht dazu liegenden Sechsringen (Abbildung 5.6 rechts). Der Abstand der Ebenen, die durch die parallelen Ringe in der Zelle definiert werden, ist mit 1403 pm etwas länger als der Abstand der Ebenen in Komplex 7. Auch hier entstehen durch die orthogonale Anordnung der Ringe Hohlräume, in denen sich das Gegenion befindet. Das freie Volumen der Zelle, welches durch Lösungsmittelmoleküle besetzt werden kann, wurde mit dem Programm PLATON berechnet und zu 21.2% des Zellvolumens bestimmt.<sup>[170]</sup> Das freie Volumen der Komplexe 8 und 7 ist somit in etwa gleich. Jedoch können in der Kristallstruktur von Komplex 8 keine Lösungsmittelmoleküle gefunden werden. Erwähnenswert ist außerdem, dass in der Struktur von 8 keine Wasserstoffbrückenbindungen sowie keine  $\pi - \pi$ - und C-H- $\pi$ -Wechselwirkungen festgestellt werden können.

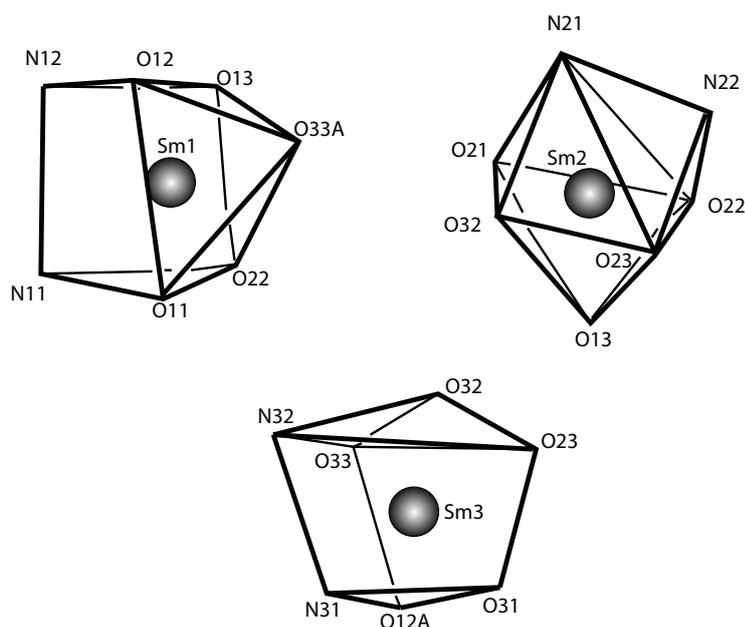
### [Na<sub>2</sub>{Tb<sub>6</sub>(sabhea)<sub>6</sub>}]Cl (9)

Komplex [Na<sub>2</sub>{Tb<sub>6</sub>(sabhea)<sub>6</sub>}]Cl (9) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c und ist isostrukturell zu Komplex 7. In der asymmetrischen Einheit des Komplexes 9 befinden sich die Hälfte des Komplexkations [Na<sub>2</sub>{Tb<sub>6</sub>(sabhea)<sub>6</sub>}]<sup>+</sup> sowie ein halbes Chloridion. Im Gegensatz zu Komplex 7 sind in Komplex 9 keine Lösungsmittelmoleküle im Kristall enthalten. Die Molekülstruktur des Komplexkations [Na<sub>2</sub>{Tb<sub>6</sub>(sabhea)<sub>6</sub>}]<sup>+</sup> und das Nummerierungsschema der Heteroatome sind in Abbildung 5.7 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Die Koordinationspolyeder der Terbiiumionen wurden nach der CShM-Methode mit dem Programm SHAPE bestimmt (Vgl. 3.2).<sup>[117]</sup> Wie bei den Komplexen 7 und 8 können



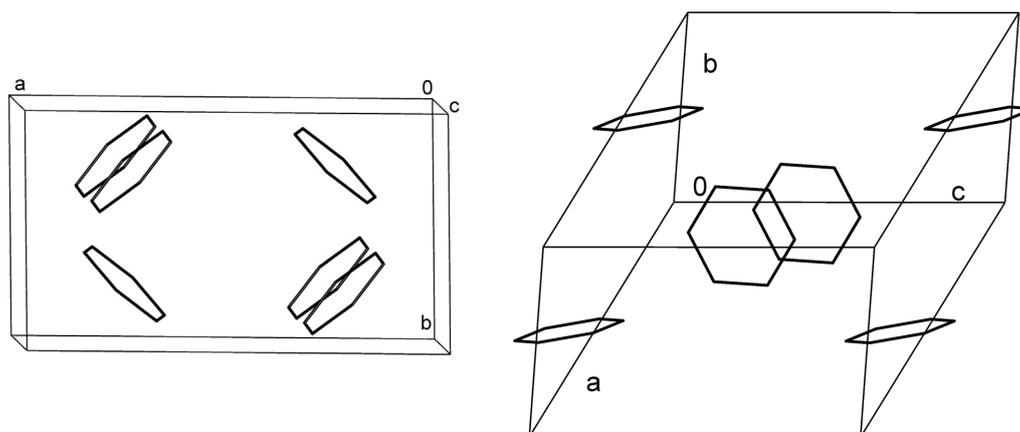
**Abbildung 5.4:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Heteroatome des Komplexations  $[\text{Na}\{\text{Sm}_6(\text{sabhea})_6\}]^+$  (**8**). Symmetrieäquivalente Atome sind mit dem Suffix A gekennzeichnet. Die gestrichelten Linien stellen elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem Templation und den Sauerstoffatomen dar. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome und das Gegenion sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.



**Abbildung 5.5:** Schematische Darstellung der Koordinationspolyeder der Samariumionen von Komplex **8** (überkapptes trigonales Prisma für Sm1, überkapptes Oktaeder für Sm2, verlängerte Dreiecks- oder quadratische Pyramide für Sm3).

**Tabelle 5.2:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) für Komplex  $[\text{NaC}\{\text{Sm}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$  (**8**).

Sm1–O11	226.2(6)	Sm2–O21	229.3(7)	Sm3–O31	228.0(7)
Sm1–O12	234.3(6)	Sm2–O22	233.6(6)	Sm3–O32	233.5(6)
Sm1–O13	239.7(6)	Sm2–O23	239.9(6)	Sm3–O33	241.0(6)
Sm1–N11	252.9(8)	Sm2–N21	252.0(8)	Sm3–N31	250.8(7)
Sm1–N12	264.2(8)	Sm2–N22	268.4(8)	Sm3–N32	268.4(8)
Sm1–O22	229.8(6)	Sm2–O32	231.9(6)	Sm3–O12A	229.2(6)
Sm1–O33A	237.0(6)	Sm2–O13	237.6(6)	Sm3–O23	237.8(6)
Sm1–Sm2	380.13(7)	Sm2–Sm3	378.34(7)	Sm3–Sm1A	380.34(7)
Na1–O13	258.5(6)	Na1–O23	260.4(7)	Na1–O33	252.8(6)
Na1–Sm1	376.84(5)	Na1–Sm2	380.47(5)	Na1–Sm3	381.47(5)
O11–Sm1–N11	71.0(2)	O21–Sm2–N21	71.4(3)	O31–Sm3–N31	70.8(2)
N11–Sm1–N12	68.5(3)	N21–Sm2–N22	66.7(3)	N31–Sm3–N32	66.9(3)
O12–Sm1–N12	69.3(2)	O22–Sm2–N22	67.9(2)	O32–Sm3–N32	68.1(2)
O13–Sm1–N12	69.2(2)	O23–Sm2–N22	68.4(2)	O33–Sm3–N32	68.7(2)



**Abbildung 5.6:** Schematische Darstellung der Kristallpackung von Komplex **8**. Zur besseren Übersicht wurden lediglich die Samariumionen als Ecken der Sechsringe dargestellt. Links: Blick in Richtung *c*-Achse. Rechts: Blick auf die *b,c*-Ebene.

danach den Terbiumionen verschiedene Polyeder zugeordnet werden (Abbildung 5.8, Tabelle 12.14). Die Koordinationsumgebung vom Terbiumion Tb1 lässt sich mit einem Parameter von 22.94 als verzerrtes überkappedes trigonales Prisma CTPR-7 beschreiben. Mit einem Parameter von 8.74 kann das Koordinationspolyeder am Terbiumion Tb2 als überkappedes Oktaeder COC-7 beschrieben werden. Dem Terbiumion Tb3 kann mit einem Parameter von 27.12 am ehesten die verlängerte Dreieckspyramide JETPY-7 zugeordnet werden.<sup>[169]</sup>

Die Tb<sub>j</sub>-O-Bindungslängen liegen zwischen 224 pm und 238 pm. Die Längen für die Tb<sub>j</sub>-N-Bindungen betragen 249 pm zu den Iminstickstoffatomen und zwischen 262 pm und 264 pm zu den Aminstickstoffatomen. Die Tb<sub>j</sub>-O- und Tb<sub>j</sub>-N-Bindungslängen weisen somit keine signifikanten Unterschiede zu den entsprechenden Gd<sub>j</sub>-O- bzw. Gd<sub>j</sub>-N-Bindungen aus Komplex 7 auf. Die Bisswinkel im Liganden von Komplex 9 liegen, wie auch im Komplex 7, zwischen 67° und 72°. Beim Vergleich mit den in der Literatur gefundenen Tb-O-Bindungen sind die im Komplex 9 gefundenen im erwarteten Bereich.<sup>[123,126,174]</sup>

Die Abstände zwischen dem Templatation Na1 und den Alkoxysauerstoffatomen Oj3 der Liganden liegen bei 251 pm und 256 pm und sind im Vergleich zu Komplex 7 etwa 3 pm kürzer. Die Abstände liegen im erwarteten Bereich für eingekapselte Natriumionen.<sup>[87,88]</sup> Auch die Na1-Tb<sub>j</sub>-Abstände sind mit 372 pm, 375 pm und 376 pm 3 pm kürzer als die Na1-Gd<sub>j</sub>-Abstände in Komplex 7. Die Abstände der benachbarten Terbium(III)ionen be-

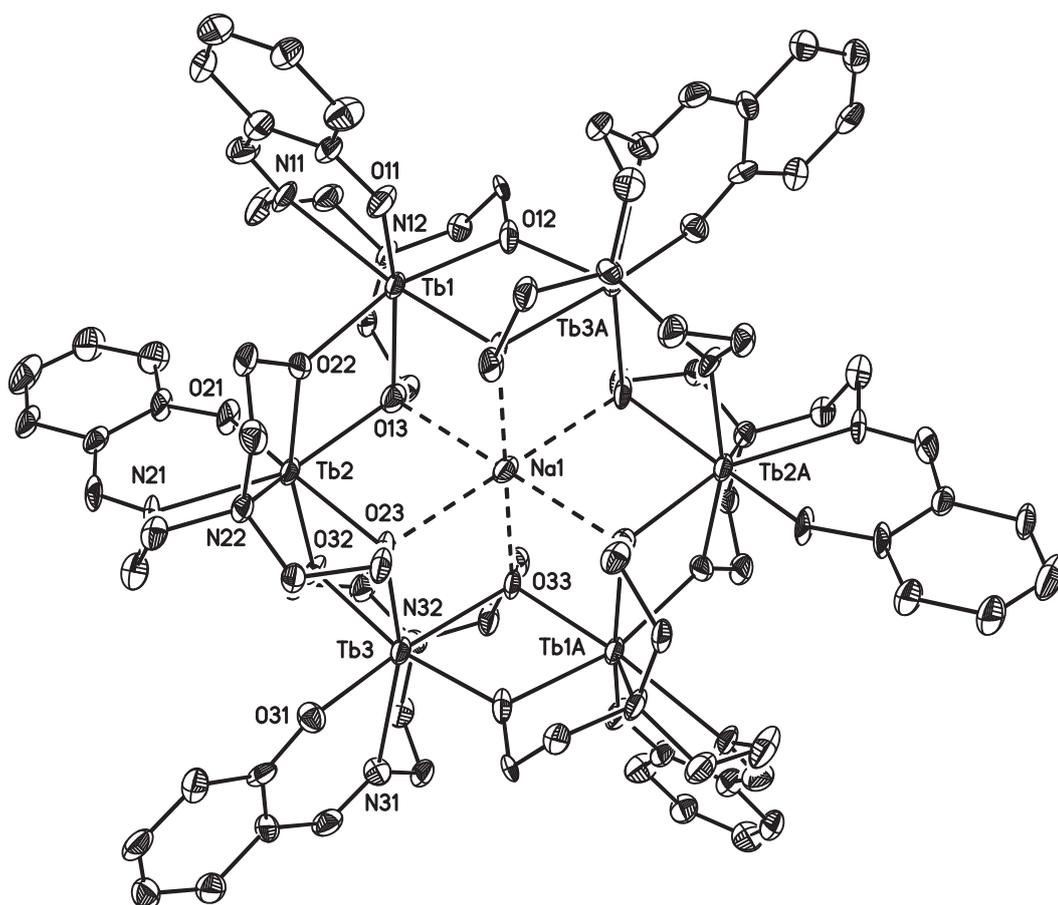
tragen 375 pm für Tb1–Tb2, 373 pm für Tb2–Tb3 und 374 pm für Tb3–Tb1A und sind somit etwa 3 pm kürzer als die Abstände im Gadoliniumkomplex **7**. In der Literatur liegen die Abstände für benachbarte Terbiumionen in einem planaren tetranuklearen Komplex zwischen 367 pm und 407 pm.<sup>[174]</sup> Die Terbiumionen sind darin alkoxy- und hydroxyverbrückt. Die hier beobachteten Abstände zwischen den Terbiumionen liegen damit im Bereich der bisher gefundenen.

Die Kristallpackung von Komplex **9** ist schematisch in Abbildung 5.9 dargestellt. Dafür wurden die Terbiumionen des hexanuklearen Komplexes als Ecken der Sechsringe dargestellt. Wie in Komplex **7** liegen die Terbiumionen eines Rings in einer Ebene und die Sechsringe stehen mit einem Winkel von 89.3° nahezu orthogonal zueinander. Dabei befinden sich die Sechsringe gleicher Ausrichtung zwischen den senkrecht dazu liegenden Sechsringen (Abbildung 5.9 rechts). Der Abstand der Ebenen, welche durch die parallelen Ringe definiert werden, ist mit 1397 pm kürzer als der Abstand der Ebenen in Komplex **7**. Auch hier entstehen durch die orthogonale Anordnung der Ringe Hohlräume, in denen sich das Gegenion befindet. Das freie Volumen der Zelle wurde mit dem Programm PLATON berechnet und zu 20.9% des Zellvolumens bestimmt.<sup>[170]</sup> Erwähnenswert ist wiederum, dass in der Struktur von **9** keine Wasserstoffbrückenbindungen sowie keine  $\pi - \pi$ - und C-H- $\pi$ -Wechselwirkungen festgestellt werden können.

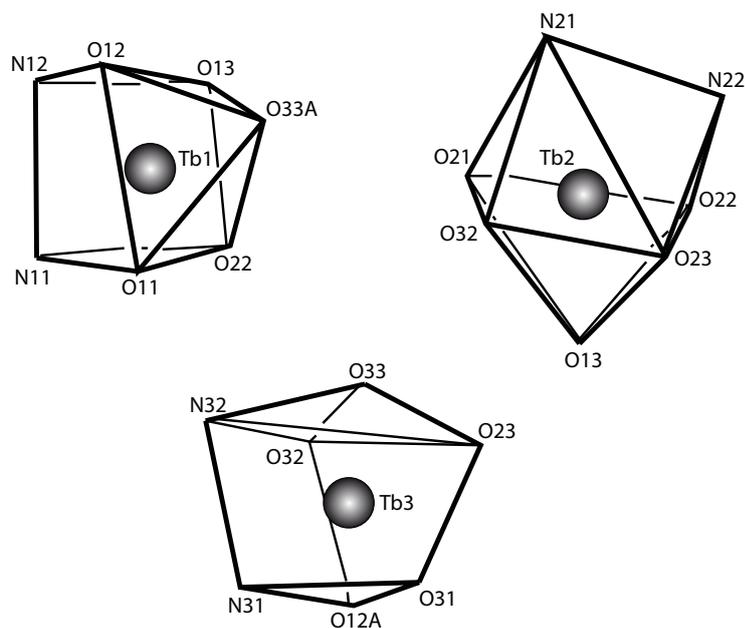
### [NaC{Dy<sub>6</sub>(sabhea)<sub>6</sub>}]Cl (**10**)

Der Komplex [NaC{Dy<sub>6</sub>(sabhea)<sub>6</sub>}]Cl (**10**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und das Komplexkation [NaC{Dy<sub>6</sub>(sabhea)<sub>6</sub>}]<sup>+</sup> ist isostrukturell zu Komplex **7**. In der asymmetrischen Einheit des Komplexes **10** befindet sich die Hälfte des Komplexkations [NaC{Dy<sub>6</sub>(sabhea)<sub>6</sub>}]<sup>+</sup>, ein halbes Chloridion sowie ein viertel Wassermolekül und ein Methanolmolekül. Die Molekülstruktur des Komplexkations [NaC{Dy<sub>6</sub>(sabhea)<sub>6</sub>}]<sup>+</sup> und das Nummerierungsschema der Heteroatome sind in Abbildung 5.10 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Die Koordinationspolyeder der Dysprosiumionen wurden nach der CShM-Methode mit dem Programm SHAPE bestimmt (Vgl. 3.2).<sup>[117]</sup> Wie bei den Komplexen **7**, **8** und **9** können den Dysprosiumionen verschiedene Polyeder zugeordnet werden (Tabelle 12.15). Jedoch kann die Koordinationsumgebung vom Dysprosiumion Dy1 mit einem Parameter von 20.11 als verzerrte pentagonale Bipyramide JPBPY-7 beschrieben werden. Mit einem Parameter von 7.12 lässt sich das Koordinationspolyeder am Dysprosiumion Dy2 als



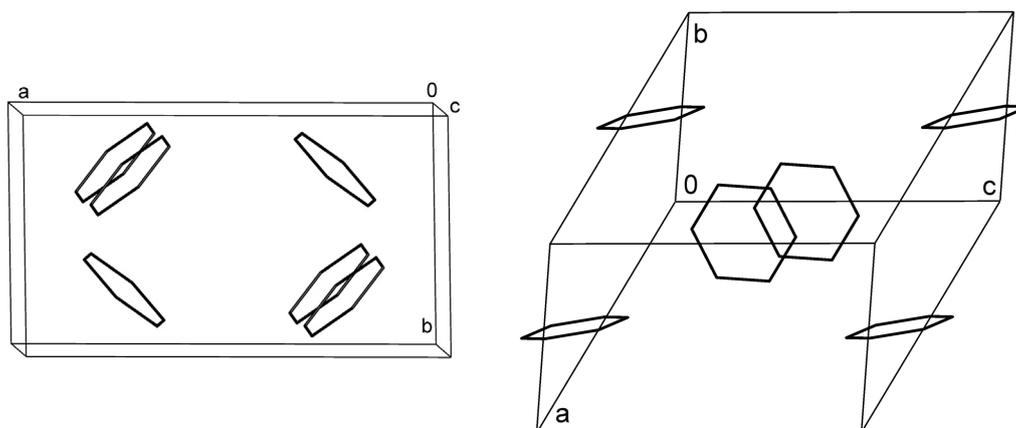
**Abbildung 5.7:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Heteroatome des Komplexations  $[\text{Na}\{\text{Tb}_6(\text{sabhea})_6\}]^+$  (**9**). Symmetrieäquivalente Atome sind mit dem Suffix A gekennzeichnet. Die gestrichelten Linien stellen elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem Templation und den Sauerstoffatomen dar. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome und das Gegenion sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.



**Abbildung 5.8:** Schematische Darstellung der Koordinationspolyeder der Terbiumpionen von Komplex **9** (überkappedes trigonales Prisma für Tb1, überkappedes Oktaeder für Tb2, verlängerte Dreieckspyramide für Tb3).

**Tabelle 5.3:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) für Komplex  $[\text{Na}\{\text{Tb}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$  (**9**).

Tb1–O11	223.7(8)	Tb2–O21	224.7(7)	Tb3–O31	225.5(8)
Tb1–O12	228.5(7)	Tb2–O22	227.3(7)	Tb3–O32	229.6(7)
Tb1–O13	236.1(8)	Tb2–O23	233.7(7)	Tb3–O33	237.9(7)
Tb1–N11	249.4(8)	Tb2–N21	248.7(8)	Tb3–N31	249.1(8)
Tb1–N12	261.9(9)	Tb2–N22	263.8(9)	Tb3–N32	264.2(9)
Tb1–O22	226.3(7)	Tb2–O32	228.0(7)	Tb3–O12A	226.8(7)
Tb1–O33A	234.7(7)	Tb2–O13	233.4(8)	Tb3–O23	233.5(7)
Tb1–Tb2	375.08(7)	Tb2–Tb3	372.92(6)	Tb3–Tb1A	374.48(6)
Na1–O13	255.9(7)	Na1–O23	256.2(8)	Na1–O33	250.7(7)
Na1–Tb1	371.80(5)	Na1–Tb2	374.91(4)	Na1–Tb3	375.58(5)
O11–Tb1–N11	72.1(3)	O21–Tb2–N21	71.8(3)	O31–Tb3–N31	72.2(3)
N11–Tb1–N12	68.7(3)	N21–Tb2–N22	67.4(3)	N31–Tb3–N32	67.3(3)
O12–Tb1–N12	69.6(3)	O22–Tb2–N22	68.7(3)	O32–Tb3–N32	69.3(3)
O13–Tb1–N12	70.3(3)	O23–Tb2–N22	69.7(3)	O33–Tb3–N32	69.2(3)



**Abbildung 5.9:** Schematische Darstellung der Kristallpackung von Komplex **9**. Zur besseren Übersicht wurden lediglich die Terbiumionen als Ecken der Sechsringe dargestellt. Links: Blick in Richtung *c*-Achse. Rechts: Blick auf die *b, c*-Ebene.

überkapptes trigonales Prisma CTPR-7 beschreiben. Dem Dysprosiumion  $Dy_3$  kann mit einem Parameter von 15.73 das überkappede Oktaeder COC-7 zugeordnet werden.<sup>[169]</sup>

Die Bindungslängen der Dysprosium(III)ionen zu den Sauerstoffatomen liegen im Bereich von 223 pm bis 234 pm und sind verglichen mit den Gd–O-Bindungen etwa 3 pm kürzer. Die Dy–N-Bindungen weisen Längen im Bereich von 248 pm bis 263 pm auf und sind mit den Gd–N-Bindungen in Komplex **7** nahezu identisch. Die Liganden weisen ebenfalls Bisswinkel zwischen  $67^\circ$  und  $73^\circ$  auf. Dabei sind die Winkel der Chelatsechsringe die Größten. Die Dy–O- und Dy–N-Bindungen liegen im erwarteten Bereich.<sup>[44,98,119,174,175]</sup>

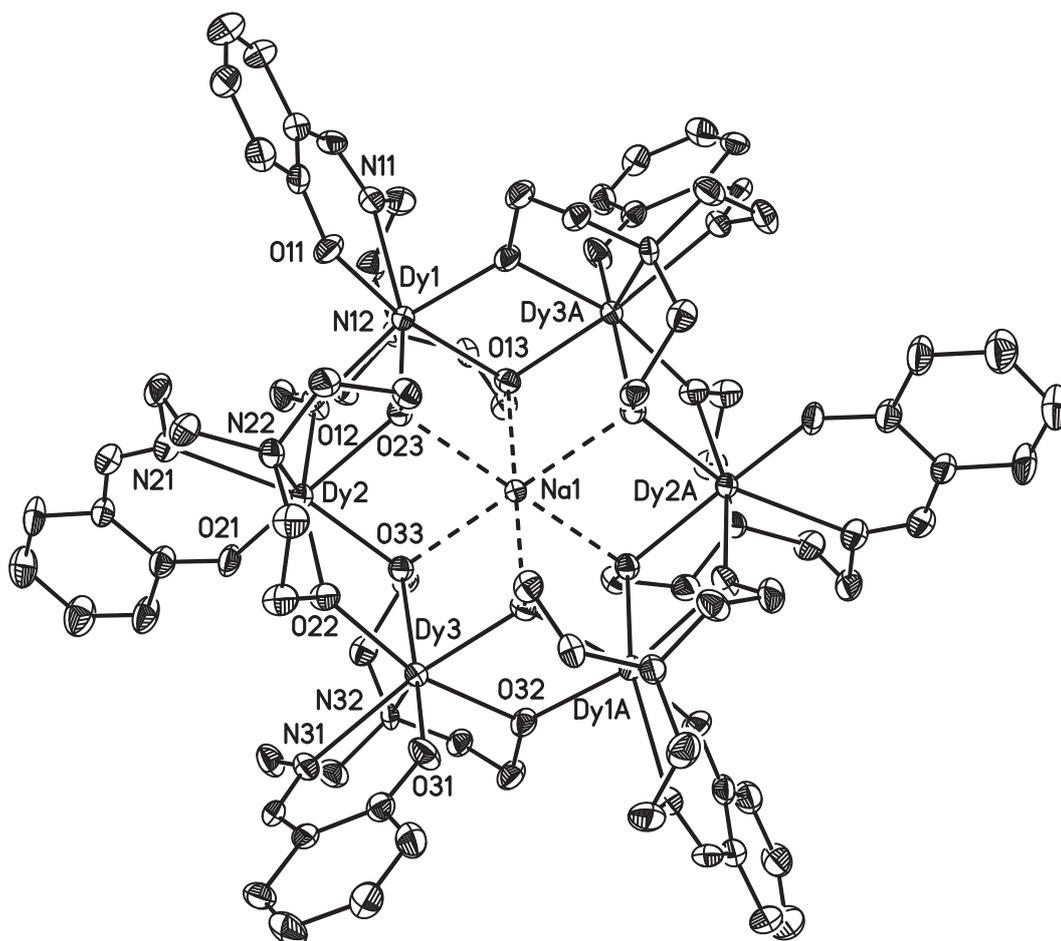
Der Abstand zwischen dem eingekapselten Templatation Na1 und den Alkoxy-sauerstoffatomen Oj3 beträgt zwischen 253 pm und 258 pm, was im erwarteten Bereich für eingekapselte Natriumionen liegt.<sup>[87,88]</sup> Im Vergleich der  $Ln_j$ –Na1-Abstände von Komplex **7** und **10** sind die  $Dy_j$ –Na1-Abstände mit 372 pm um 5 pm kürzer als die  $Gd_j$ –Na1-Abstände. Die  $Dy_j$ – $Dy_{(j+1)}$ -Abstände liegen mit 372 pm im selben Bereich wie die Dy–Na-Abstände und sind ebenfalls 5 pm kürzer als die Gd–Gd-Abstände in Komplex **7**. In der Literatur sind bereits mehrkernige Dysprosiumkomplexe bekannt.<sup>[44,174,175]</sup> Die Abstände der Dysprosiumionen liegen darin zwischen 365 pm und 404 pm für einen alkoxy- und hydroxyverbrückten, planaren tetranuklearen Dysprosiumkomplex.<sup>[174]</sup> Bei einem carboxylatverbrückten, linearen tetranuklearen Dysprosiumkomplex liegen die Abstände zwischen 406 pm und 424 pm.<sup>[44]</sup> Die Abstände der Dysprosiumionen im zyklischen

**Tabelle 5.4:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) für Komplex  $[\text{Na}\{\text{Dy}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$  (**10**).

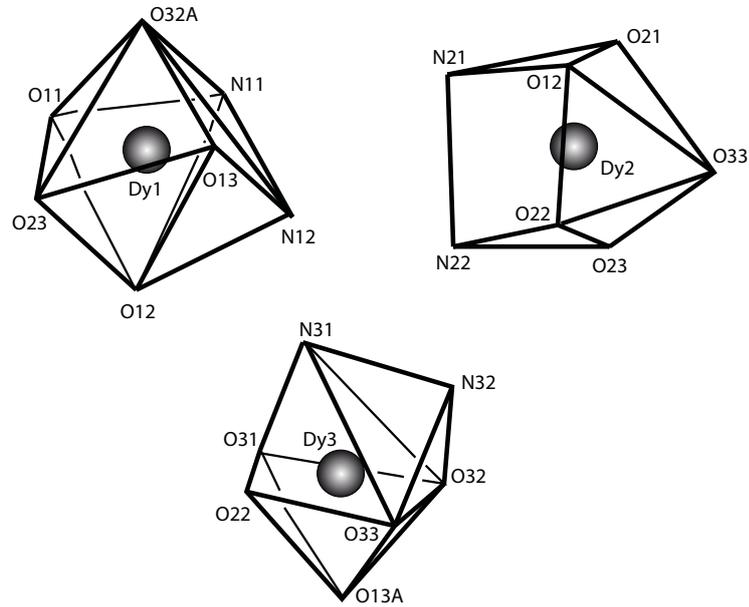
Dy1–O11	223.1(5)	Dy2–O21	222.9(5)	Dy3–O31	223.1(4)
Dy1–O12	227.9(4)	Dy2–O22	228.0(4)	Dy3–O32	227.7(5)
Dy1–O13	233.0(5)	Dy2–O23	234.1(4)	Dy3–O33	233.8(4)
Dy1–N11	251.1(5)	Dy2–N21	249.3(6)	Dy3–N31	247.8(5)
Dy1–N12	262.7(6)	Dy2–N22	262.5(6)	Dy3–N32	263.4(5)
Dy1–O32A	225.7(5)	Dy2–O12	224.9(4)	Dy3–O22	225.8(4)
Dy1–O23	232.3(4)	Dy2–O33	233.4(4)	Dy3–O13A	233.2(4)
Dy1–Dy2	373.43(4)	Dy2–Dy3	372.36(4)	Dy3–Dy1A	370.54(4)
Na1–O13	253.4(4)	Na1–O23	258.0(4)	Na1–O33	254.9(4)
Na1–Dy1	372.37(3)	Na1–Dy2	372.99(3)	Na1–Dy3	370.68(3)
O11–Dy1–N11	72.40(18)	O21–Dy2–N21	72.99(18)	O31–Dy3–N31	72.81(17)
N11–Dy1–N12	67.47(17)	N21–Dy2–N22	68.30(19)	N31–Dy3–N32	68.45(17)
O12–Dy1–N12	69.16(16)	O22–Dy2–N22	68.70(16)	O32–Dy3–N32	69.27(16)
O13–Dy1–N12	70.34(16)	O23–Dy2–N22	70.55(16)	O33–Dy3–N32	70.59(15)

Komplex **10** liegen mit 372 pm im Bereich der bisher gefundenen.

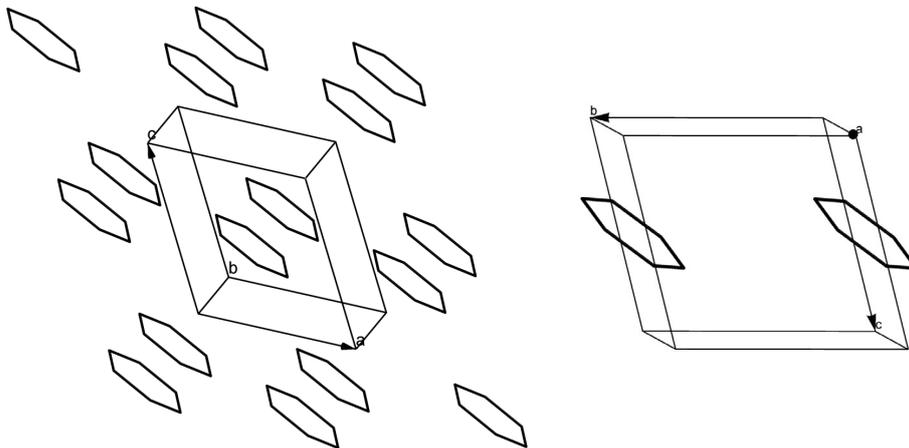
Eine schematische Darstellung der Kristallstruktur von Komplex **10** ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Hierfür wurden zur besseren Übersicht lediglich die Dysprosiumionen als Ecken der Hexagone dargestellt. Anders als bei den hexanuklearen Komplexen **7**, **8** und **9** sind die Sechsringe in Komplex **10** parallel angeordnet. In der Zelle befinden sich zwei halbe Sechsringe, die in den  $a, c$ -Ebenen liegen (Abbildung 5.12 rechts). Der Abstand dieser Hexagone beträgt 728 pm. Der kürzeste Abstand zwischen Dysprosiumionen zwei benachbarter Ringe liegt in Komplex **10** bei 758 pm. Das freie Volumen der Zelle, welches durch Lösungsmittelmoleküle besetzt werden kann, wurde mit dem Programm PLATON berechnet und zu 24.1 % des Zellvolumens bestimmt.<sup>[170]</sup> Dieses große freie Volumen kann auf die Änderung der Anordnung der Komplexmoleküle in der Zelle zurückgeführt werden. In der supramolekularen Struktur von Komplex **10** treten nur zwischen den Lösungsmittelmolekülen Wasserstoffbrückenbindungen auf. Erwähnenswert ist wiederum, dass keine  $\pi - \pi$ - und C-H- $\pi$ -Wechselwirkungen in der Struktur von **10** beobachtet werden können.



**Abbildung 5.10:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Heteroatome des Komplexations von  $[\text{Na}\{\text{Dy}_6(\text{sabhea})_6\}]^+$  (**10**). Symmetrieäquivalente Atome sind mit dem Suffix A gekennzeichnet. Die gestrichelten Linien stellen elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem Templat und den Sauerstoffatomen dar. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome, das Gegenion und die Lösemittelmoleküle sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.



**Abbildung 5.11:** Schematische Darstellung der Koordinationspolyeder der Dysprosiumionen von Komplex **10** (pentagonale Bipyramide für Dy1, überkapptes trigonales Prisma für Dy2, überkapptes Oktaeder für Dy3).



**Abbildung 5.12:** Schematische Darstellung der Kristallpackung von Komplex **10**. Zur besseren Übersicht wurden lediglich die Dysprosiumionen als Ecken der Sechsringe dargestellt. Links: Blick auf die  $a, c$ -Ebene. Rechts: Blick auf die  $b, c$ -Ebene.

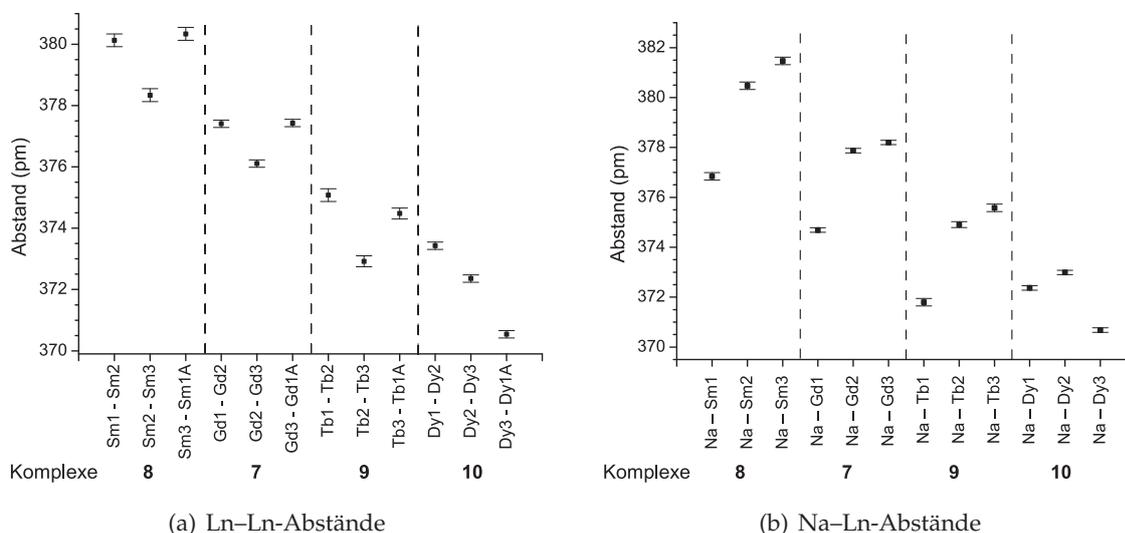
### Vergleich der Kristallstrukturen

Anhand der vorliegenden Kristallstrukturen können die Abstände der Lanthanoidionen der Komplexe verglichen werden. Die Abstände der Lanthanoidionen untereinander sowie die Abstände der Lanthanoidionen zum eingekapselten Natriumion sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst und zur Veranschaulichung in Abbildung 5.13 grafisch dargestellt. Dabei fällt auf, dass sich sowohl die Abstände der Lanthanoidionen im Ringsystem der hexanuklearen Komplexe, als auch die Abstände der Lanthanoidionen zum Templation in der Periode verkürzen, was auf die Abnahme des Ionenradius mit steigender Ordnungszahl zurückzuführen ist. Durch die Abnahme der Ionenradien in der Periode verkürzen sich die Ln–O-Bindungslängen, was in einem kürzeren Ln–Ln-Abstand resultiert. Der mittlere Samarium–Samarium-Abstand im Ringsystem von Komplex **8** ist mit 379 pm rund 8 pm länger als der mittlere Abstand der Dysprosiumionen im Ringsystem des Komplexes **10**, welcher etwa bei 371 pm liegt. Auch die Samarium–Natrium-Abstände liegen bei einer mittleren Länge von 379 pm und sind damit etwa 7 pm länger als die Dysprosium–Natrium-Abstände in Komplex **10** mit einem mittleren Abstand von 372 pm. Damit liegen die Lanthanoid–Lanthanoid-Abstände und die Abstände der Lanthanoidionen zum Natrium-Templation im selben Bereich.

Die variablen Ringdurchmesser, welche durch die verschiedenen Ionenradien der Lanthanoidionen hervorgerufen werden, haben lediglich geringe Änderungen des Volumens zur Folge, welches für Lösungsmittelmoleküle frei zugänglich ist. So hat der Gadoliniumkomplex **7** das gleiche freie Volumen wie der Samariumkomplex **8**, bei denen sich die Abstände der Lanthanoidionen im Ringsystem nur um etwa 2 pm unterscheiden. Auch der Terbiumkomplex **9** weist in etwa das gleiche freie Volumen auf. Lediglich das freie Volumen des Dysprosiumkomplexes **10** ist, bedingt durch die veränderte Anordnung der Komplexmoleküle in der Zelle, circa 3% größer.

Durch die Bestimmung der Koordinationspolyeder der Lanthanoidionen mit Continuous Shape Measure lassen sich die Polyeder der Lanthanoidionen untereinander vergleichen. Dabei fällt auf, dass alle Koordinationsumgebungen des Gadoliniumkomplexes **7**, Samariumkomplexes **8** und Terbiumkomplexes **9** übereinstimmen und, dass sich ein Koordinationspolyeder im Dysprosiumkomplex **10** unterscheidet.

Wie bereits erwähnt sind in der Literatur hexanukleare zyklische Lanthanoidkomplexe bekannt.<sup>[95,98]</sup> Bei *Langley et al.* wird bei der Synthese der hexanuklearen Komplexe ohne



**Abbildung 5.13:** Vergleich der Abstände der Lanthanoidionen im Zyklus und der Abstände der Lanthanoidionen zum Natrium-Templationen der Komplexe **7**, **8**, **9** und **10**. Die Fehlerbalken entsprechen den dreifachen Fehlern der Abstände aus den Kristallstrukturen.

**Tabelle 5.5:** Abstände (pm) der Lanthanoidionen untereinander und die der Lanthanoidionen zum Natrium-Templation der hexanuklearen Komplexe  $[\text{Na} \subset \{\text{Ln}_6(\text{sabhea})_6\}] \text{Cl}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}$  (**7**),  $\text{Sm}$  (**8**),  $\text{Tb}$  (**9**),  $\text{Dy}$  (**10**)).

	<b>8</b> ( $\text{Ln} = \text{Sm}$ )	<b>7</b> ( $\text{Ln} = \text{Gd}$ )	<b>9</b> ( $\text{Ln} = \text{Tb}$ )	<b>10</b> ( $\text{Ln} = \text{Dy}$ )
Ln1–Ln2	380.13(7)	377.41(4)	375.08(7)	373.43(4)
Ln2–Ln3	378.34(7)	376.11(4)	372.92(6)	372.36(4)
Ln3–Ln1A	380.34(7)	377.43(4)	374.48(6)	370.54(4)
Na–Ln1	376.84(5)	374.69(3)	371.80(5)	372.37(3)
Na–Ln2	380.47(5)	377.87(3)	374.91(4)	372.99(3)
Na–Ln3	381.47(5)	378.20(3)	375.58(5)	370.68(3)

Templation Triethanolamin als Ligand verwendet, wodurch die Verbrückung zwischen den Lanthanoidionen bei *Langley et al.* identisch mit der in dieser Arbeit vorgestellten Verbrückung in den hexanuklearen Komplexen ist. Folglich sind die in dieser Arbeit gefundenen Abstände der Lanthanoidionen im Ringsystem der Komplexe mit Natrium-Templation im Einklang mit den von *Langley et al.* gefundenen Abständen, welche für die Gadoliniumionen bei 377 pm und für die Dysprosiumionen bei 373 pm liegen.

### 5.1.3 Magnetische Eigenschaften

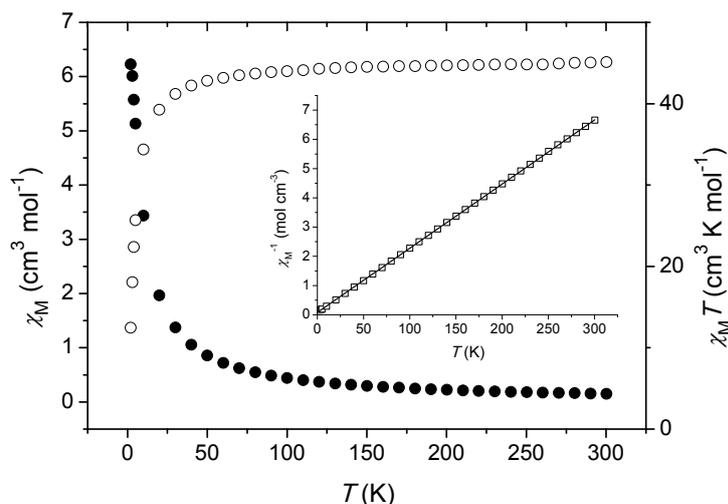
Für die hexanuklearen Komplexe  $[\text{NaC}\{\text{Ln}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}$  (7),  $\text{Sm}$  (8),  $\text{Tb}$  (9),  $\text{Dy}$  (10)) wurden die temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilitäten im Bereich von 2 bis 300 K gemessen. In den Abbildungen 5.14, 5.16, 5.17 und 5.18 sind die Suszeptibilitäten als Funktionen  $\chi_M = f(T)$  und  $\chi_M T = f(T)$  für die Komplexe 7, 8, 9 und 10 dargestellt.

Der experimentell ermittelte  $\chi_M T$ -Wert des Komplexes  $[\text{NaC}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$  (7) liegt für 300 K bei einem Wert von  $45.11 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , was etwas tiefer als der erwartete *spin-only*-Wert für sechs magnetisch isolierte Gadolinium(III)ionen von  $47.28 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  für  $g_J = 2$  ist. Beim Abkühlen sinkt der  $\chi_M T$ -Wert leicht auf  $42.20 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei 30 K ab, um dann rapide auf einen Wert von  $12.47 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  für 2 K zu sinken. Dieser Verlauf deutet auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Gadolinium(III)ionen hin. Eine Auswertung der magnetischen Daten kann jedoch mit Hilfe derzeit zur Verfügung stehenden Verfahren aus speichertechnischen Gründen nicht erfolgen.

Mit Hilfe des experimentell ermittelten  $\chi_M T$ -wertes bei 300 K lässt sich der  $g_J$ -Wert der Gadoliniumionen nach Gleichung 3.1 ableiten, wobei  $\chi_M T(1\text{Gd}) = \chi_M T/6$  und  $F \approx 1/8$  ist. Daraus ergibt sich für Komplex 7  $g_J$  zu 1.95.

Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei 2 K für den Komplex 7 ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Die durchgezogene Linie entspricht der Brillouin-Funktion mit  $S = 3.5$  und  $g_J = 1.95$ . In Abbildung 5.15 ist zu erkennen, dass die Kurve der Brillouin-Funktion über den Werten der gemessenen Magnetisierungen liegen. Diese Abweichung der Brillouin-Funktion kann auf antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Gadoliniumionen oder eine Nullfeldaufspaltung hindeuten.

Die Funktion  $\chi_M^{-1} = f(T)$  für Komplex 7 ist in Abbildung 5.14 Inset dargestellt und entspricht über den ganzen Temperaturbereich dem *Curie-Weiss*-Gesetz.

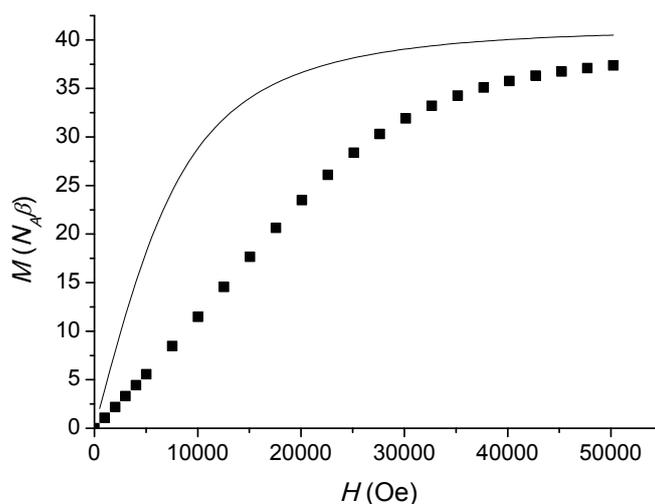


**Abbildung 5.14:** Diagramm der thermischen Abhängigkeit von  $\chi_M$  (●) und  $\chi_M T$  (○) des hexanuklearen Komplexes  $[\text{Na}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$  (**7**) bei einem angelegten Feld von 2000 Oe. Inset: Thermische Abhängigkeit von  $\chi_M^{-1}$ . Die durchgezogene Linie entspricht den aus dem *Curie-Weiss*-Gesetz berechneten Parametern aus dem Text.

Die Auswertung der experimentell ermittelten Werte liefert eine *Curie*-Konstante von  $C = 45.58 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  und eine *Weiss*-Konstante von  $\Theta = -3.70 \text{ K}$ . Die negative *Weiss*-Konstante deutet auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Gadoliniumionen hin.

Für den Komplex  $[\text{Na}\{\text{Sm}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$  (**8**) liegt der experimentell ermittelte  $\chi_M T$ -Wert für 300 K bei  $2.30 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ . Dieser Wert ist deutlich höher als der erwartete *spin-only*-Wert für sechs magnetisch unabhängige Samarium(III)ionen von  $0.54 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei  $g_J = 2/7$  und  $J = 5/2$ . Ebenso wie bei Europium(III)ionen ist der Energieunterschied zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand bei Samarium(III)ionen klein. Der erste angeregte Zustand  ${}^6\text{H}_{7/2}$  liegt bei Samarium(III)ionen um einen Energieunterschied von  $700 \text{ cm}^{-1}$  höher als der Grundzustand  ${}^6\text{H}_{5/2}$ , wodurch eine thermische Besetzung des ersten angeregten Zustandes bei Zimmertemperatur erfolgen kann. [122,159,176–178]

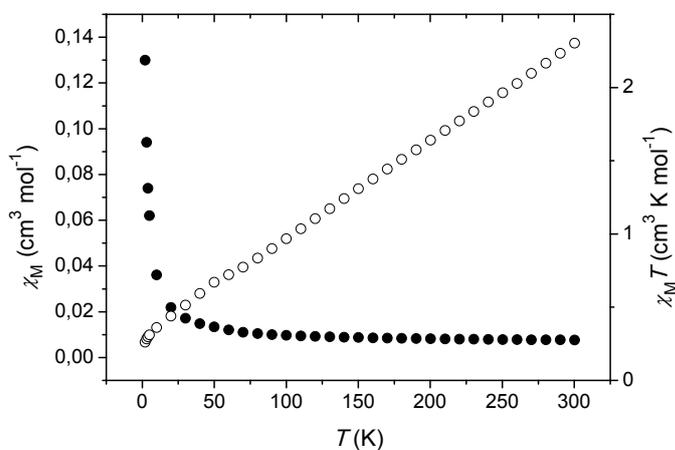
Beim Abkühlen fällt der experimentell ermittelte  $\chi_M T$ -Wert bis zu einer Temperatur von 10 K linear auf einen Wert von  $0.36 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  ab. Beim weiteren Absenken der Temperatur sinkt der  $\chi_M T$ -Wert schneller, um bei 2 K einen Wert von  $0.26 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  zu erreichen. Der lineare Abfall von  $\chi_M T$  mit abnehmender Temperatur deutet auf die Depopulation des ersten angeregten Zustandes hin.



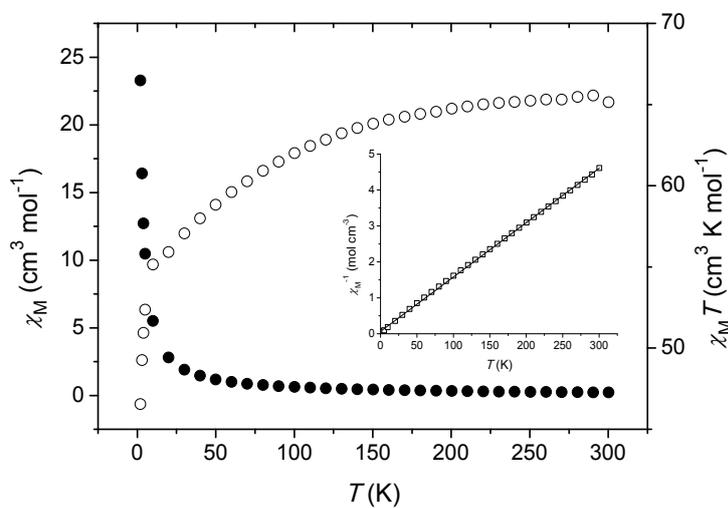
**Abbildung 5.15:** Feldabhängigkeit der Magnetisierung von Komplex **7** bei 2 K. Die durchgezogene Linie entspricht der Brillouin-Funktion für  $S = 3.5$  und  $g_J = 1.95$ .

Die magnetischen Messungen für den Terbium(III)komplex  $[\text{Na}\{\text{Tb}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$  (**9**) wurden an einer in Paraffin verschmolzenen Probe durchgeführt. Für den Komplex **9** liegt der experimentell ermittelte  $\chi_M T$ -Wert für 300 K bei  $65.14 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , was etwas tiefer als der erwartete *spin-only*-Wert für sechs magnetisch unabhängige Terbiumionen von  $70.92 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei  $g_J = 3/2$  und  $J = 6$  ist. Beim Abkühlen steigt der  $\chi_M T$ -Wert auf  $65.56 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei 290 K um dann kontinuierlich auf einen Wert von  $55.10 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei 20 K zu sinken. Beim weiteren Abkühlen fällt der  $\chi_M T$ -Wert schnell auf  $46.55 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei 2 K. Dieses Verhalten deutet auf eine Kombination aus der schrittweise Depopulation der Stark-Niveaus und der antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Terbiumionen hin. Wie bereits in Abschnitt 3.3 erwähnt, findet durch das Ligandenfeld die Aufspaltung des Grundzustandes in Stark-Niveaus statt.<sup>[133]</sup> Die Funktion  $\chi_M^{-1} = f(T)$  für Komplex **9** ist in Abbildung 5.17 Inset dargestellt und entspricht über den ganzen Temperaturbereich dem *Curie-Weiss*-Gesetz. Die Auswertung der experimentell ermittelten Werte liefert eine *Curie*-Konstante von  $C = 66.09 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  und eine *Weiss*-Konstante von  $\Theta = -4.36 \text{ K}$ .

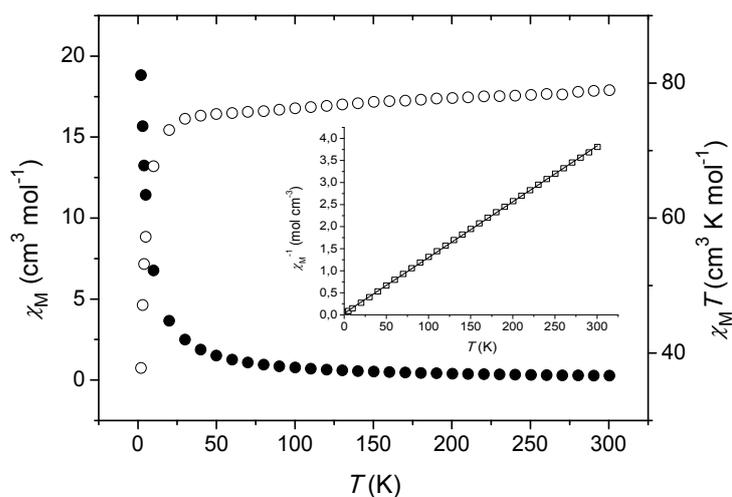
Der experimentelle  $\chi_M T$ -Wert des Komplexes  $[\text{Na}\{\text{Dy}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$  (**10**) beträgt bei 300 K  $78.92 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , was tiefer als der erwartete *spin-only*-Wert für sechs unabhängige Dysprosium(III)ionen von  $85.02 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  für  $g_J = 4/3$  und  $J = 15/2$  ist. Als Ursache



**Abbildung 5.16:** Diagramm der thermischen Abhängigkeit von  $\chi_M$  (●) und  $\chi_M T$  (○) des hexanuklearen Komplexes  $[\text{NaC}\{\text{Sm}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$  (8) bei einem angelegten Feld von 2000 Oe.



**Abbildung 5.17:** Diagramm der thermischen Abhängigkeit von  $\chi_M$  (●) und  $\chi_M T$  (○) des hexanuklearen Komplexes  $[\text{NaC}\{\text{Tb}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$  (9) bei einem angelegten Feld von 2000 Oe. Inset: Thermische Abhängigkeit von  $\chi_M^{-1}$ . Die durchgezogene Linie entspricht den aus dem Curie-Weiss-Gesetz berechneten Parametern aus dem Text.



**Abbildung 5.18:** Diagramm der thermischen Abhängigkeit von  $\chi_M$  (●) und  $\chi_M T$  (○) des hexanuklearen Komplexes  $[\text{Na} \subset \{\text{Dy}_6(\text{sabhea})_6\}] \text{Cl}$  (**10**) bei einem angelegten Feld von 2000 Oe. Inset: Thermische Abhängigkeit von  $\chi_M^{-1}$ . Die durchgezogene Linie entspricht den aus dem *Curie-Weiss*-Gesetz berechneten Parametern aus dem Text.

dafür kann eine Aufspaltung des Grundzustandes in Stark-Niveaus durch das Ligandenfeld und die schrittweise Depopulation gesehen werden. Beim Absenken der Temperatur fällt der  $\chi_M T$ -Wert langsam auf  $74.72 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei 30 K ab. Beim weiteren Abkühlen sinkt der  $\chi_M T$ -Wert schnell auf  $37.76 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei 2 K ab, was auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung bei tiefen Temperaturen hindeutet. Das Verhalten über den gesamten Temperaturbereich deutet folglich auf eine Kombination aus der antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Dysprosiumionen und der schrittweise Depopulation der Stark-Niveaus hin.<sup>[179,180]</sup>

Die Funktion  $\chi_M^{-1} = f(T)$  für Komplex **10** ist in Abbildung 5.18 Inset dargestellt und entspricht über den ganzen Temperaturbereich dem *Curie-Weiss*-Gesetz. Die Auswertung der experimentell ermittelten Werte liefert eine *Curie*-Konstante von  $C = 79.05 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  und eine *Weiss*-Konstante von  $\Theta = -2.75 \text{ K}$ .

## 5.2 Komplexe mit Kaliumionen als Templat

### 5.2.1 Synthese und Charakterisierung

Analog zu den hexanuklearen Komplexen mit Natriumionen als Templat können die Komplexe  $[\text{K}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$  (**11**) und  $[\text{K}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})\}]\text{Cl}$  (**12**) mit Kaliumionen als Templat synthetisiert werden. Der Ligand ist wiederum vollständig deprotoniert und wirkt zwischen den Gadoliniumionen verbrückend, wodurch erneut hexanukleare, zyklische Lanthanoidkomplexe entstehen.

Die Reaktion von Gadolinium(III)chlorid Hexahydrat und dem Liganden  $\text{H}_3\text{sabhea}$  im Verhältnis 1 : 2 führt unter Zugabe von sechs Äquivalenten Kaliumhydroxid in methanolischer Lösung zu dem Komplex **11**. Die entsprechende Reaktion in ethanolischer Lösung führt zum Komplex **12**.

Die Komplexe wurden kristallin erhalten und konnten mittels Kristallstrukturanalyse, Massenspektrometrie, IR Spektroskopie und Elementaranalyse untersucht werden.

Aus der Kristallstrukturanalyse ist ersichtlich, dass bei dem aus Ethanol kristallisierten Komplex **12** an zwei Gadoliniumionen zusätzlich Wasser- bzw. Ethanolmoleküle koordinieren, wodurch für zwei Gadoliniumionen eine höhere Koordinationszahl resultiert. Die zusätzliche Koordination von Lösungsmittelmolekülen an Gadoliniumionen in Komplex **12** wird ebenfalls durch die Elementaranalyse bestätigt.

### 5.2.2 Kristallstrukturen

#### $[\text{K}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$ (**11**)

Die Molekülstruktur des hexanuklearen Komplexkations  $[\text{K}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6\}]^+$  (**11**) und das Nummerierungsschema der Heteroatome sind in Abbildung 5.19 dargestellt. Der Komplex  $[\text{K}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$  (**11**) ist isostrukturell zu Komplex  $[\text{Na}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$  (**7**) und kristallisiert ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ . In der asymmetrischen Einheit des zentrosymmetrischen Komplexes befindet sich die Hälfte des Komplexmoleküls **11** sowie ein halbes Chloridion, welches auf vier Positionen fehlgeordnet ist. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

Die Gadolinium(III)ionen werden wie in Komplex **7** siebenfach mit einem  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Donor-

satz koordiniert. Dabei werden die Gadolinium(III)ionen von jeweils einem vollständig deprotoniertem Ligandmolekül koordiniert und die Alkoxy-sauerstoffatome Oj2 und Oj3 verbrücken zusätzlich zwischen den zwei benachbarten Gadolinium(III)ionen, wodurch ebenfalls ein zentrosymmetrisches, sechsgliedriges Ringsystem entsteht. Wie in Komplex 7 beträgt die Koordinationszahl an den Gadolinium(III)ionen sieben. Die Koordinationspolyeder der Gadoliniumionen von Komplex 11 wurden nach der CShM-Methode mit dem Programm SHAPE bestimmt (Vgl. 3.2).<sup>[117]</sup> Dabei ergaben sich für die einzelnen Gadoliniumionen wie bei Komplex 7 verschiedenen Polyeder (Abbildung 5.20, Tabelle 12.16). Die Koordinationsumgebung vom Gadoliniumion Gd1 lässt sich mit einem Parameter von 23.39 am ehesten als überkapptes trigonales Prisma CTPR-7 beschreiben. Hingegen kann das Koordinationspolyeder des Gadoliniumions Gd2 mit einem Parameter von 8.98 als überkapptes Oktaeder COC-7 beschrieben werden. Dem Gadoliniumion Gd3 kann mit einem Parameter von 27.30 die verlängerte Dreieckspyramide JETPY-7 zugeordnet werden.<sup>[169]</sup>

Die Gd–O-Bindungslängen liegen im Bereich von 226 pm bis 238 pm und stimmen mit den Gd–O-Abständen in Komplex 7 annähernd überein. Die Gd–N-Bindungslängen liegen zwischen 251 pm und 268 pm und sind damit etwa 2 pm länger als in Komplex 7. Die Bisswinkel der Liganden liegen im Bereich von 67° bis 72°. Nichtsdestotrotz liegen die Gd–O- und Gd–N-Bindungslängen in den erwarteten Bereichen.<sup>[98,106,119,121,123,124]</sup>

Im Unterschied zu Komplex 7 befindet sich in Komplex  $[K\{Gd_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$  (11) ein Kaliumion als Templat im Zentrum. Die Abstände der Sauerstoffatome Oj3 zu dem Templat K1 liegen im Bereich von 270 pm bis 273 pm und die Gdj–K1-Abstände liegen zwischen 380 pm und 385 pm. Damit sind die K–O-Abstände im Mittel etwa 15 pm länger, die K–Gd-Abstände etwa 5 pm länger als die Na–O- bzw. Na–Gd-Abstände in Komplex 7. Folglich ist der Durchmesser des Ringsystems von Komplex 11 im Vergleich zum isostrukturellen Komplex 7 größer. Außerdem sind die Gd–Gd-Abstände durch den größeren Ionenradius des Kaliumions mit ca. 383 pm etwa 6 pm länger als die Gdj–Gd(j+1)-Abstände in Komplex 7.

Eine schematische Darstellung der Kristallpackung von Komplex 11 ist in Abbildung 5.21 zu sehen. Hierfür wurden zur besseren Übersicht lediglich die Gadoliniumionen als Sechsringe dargestellt. Wie in Komplex 7 liegen die Gadoliniumionen des Komplexes 11 in einer Ebene und die Hexagone stehen mit einem Winkel von 89.3° nahezu orthogonal zueinander. Dabei befinden sich zwei komplette Sechsringe und vier Sechsringe zur

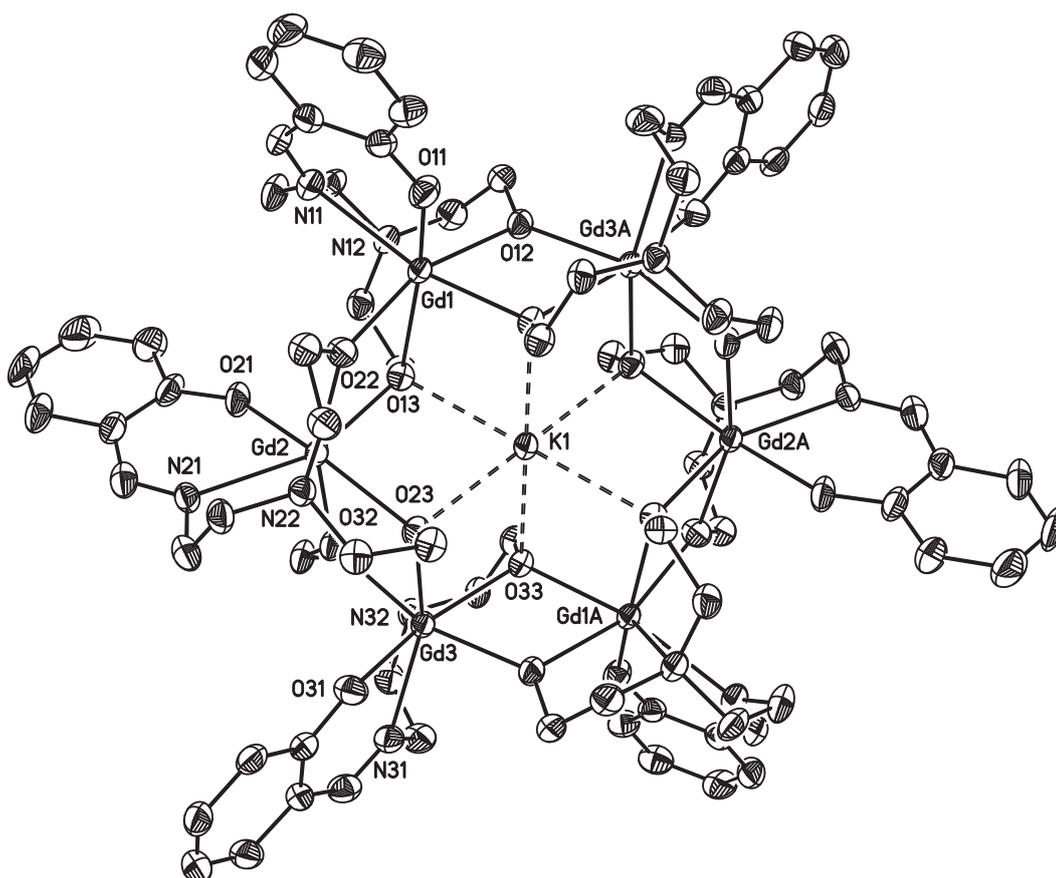
**Tabelle 5.6:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für Komplex  $[\text{K}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$  (**11**).

Gd1–O11	225.7(4)	Gd2–O21	226.6(4)	Gd3–O31	226.2(4)
Gd1–O12	233.4(4)	Gd2–O22	232.0(4)	Gd3–O32	232.8(4)
Gd1–O13	237.4(3)	Gd2–O23	237.3(4)	Gd3–O33	238.2(4)
Gd1–N11	251.1(4)	Gd2–N21	250.9(5)	Gd3–N31	251.2(5)
Gd1–N12	263.0(5)	Gd2–N22	266.4(5)	Gd3–N32	267.8(4)
Gd1–O22	230.1(4)	Gd2–O32	230.8(4)	Gd3–O12A	230.2(4)
Gd1–O33A	234.0(3)	Gd2–O13	233.6(4)	Gd3–O23	233.4(4)
Gd1–Gd2	383.36(4)	Gd2–Gd3	381.94(3)	Gd3–Gd1A	383.36(4)
K1–O13	272.5(4)	K1–O23	273.1(4)	K1–O33	269.6(3)
K1–Gd1	380.24(2)	K1–Gd2	383.21(3)	K1–Gd3	384.93(3)
O11–Gd1–N11	72.16(15)	O21–Gd2–N21	72.08(16)	O31–Gd3–N31	71.60(15)
N11–Gd1–N12	68.11(15)	N21–Gd2–N22	67.16(14)	N31–Gd3–N32	67.46(15)
O12–Gd1–N12	69.41(14)	O22–Gd2–N22	68.14(14)	O32–Gd3–N32	68.72(13)
O13–Gd1–N12	69.35(13)	O23–Gd2–N22	68.35(13)	O33–Gd3–N32	68.21(13)

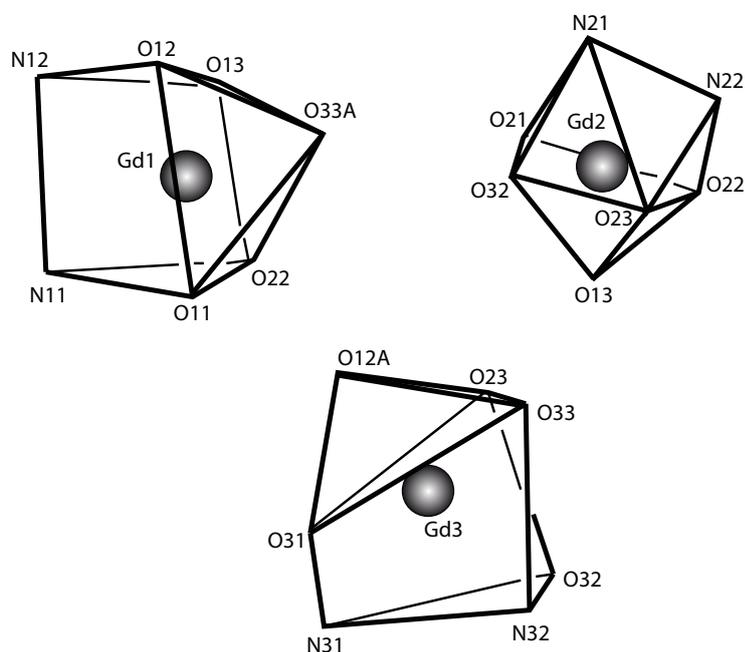
Hälfte in der Elementarzelle. Die Sechsringe gleicher Ausrichtung liegen zwischen den dazu orthogonalen Sechsringen (Abbildung 5.3 rechts). Der Abstand der parallelen Hexagone, welche sich in der gleichen Zelle befinden, beträgt 1412 pm und ist damit etwa 12 pm länger als der Abstand der parallelen Ringe in Komplex **7**. Durch die orthogonale Anordnung der Ringe entstehen in der Kristallstruktur Hohlräume, in denen sich das Gegenion befindet. Das freie Volumen der Zelle wurde mit dem Programm PLATON berechnet und zu 11.8 % des Zellvolumens bestimmt.<sup>[170]</sup> Trotz des größeren Abstandes der parallelen Sechsringe im Vergleich zu Komplex **7** ist das freie Volumen von Komplex **11** etwa 10 % kleiner. Erwähnenswert ist wiederum, dass in der supramolekularen Struktur von Komplex **11** keine  $\pi - \pi$ - und C-H- $\pi$ -Wechselwirkungen sowie keine Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet werden können.

### $[\text{K}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})\}]\text{Cl}$ (**12**)

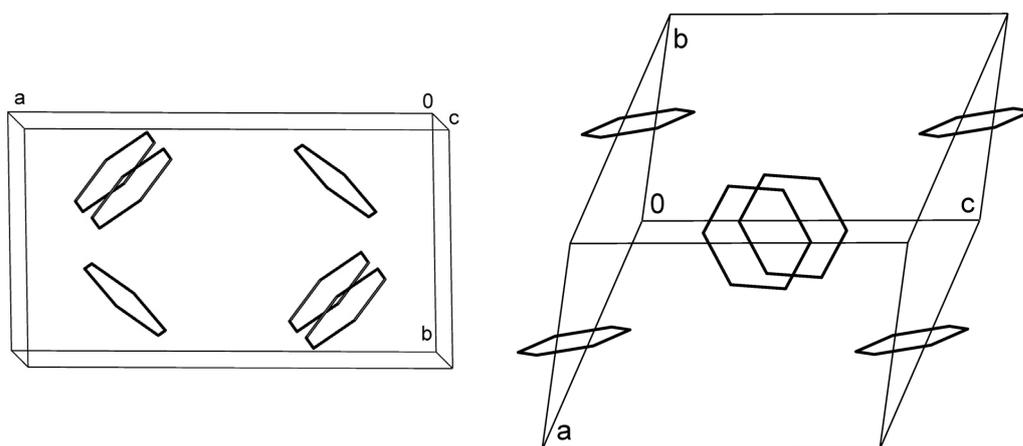
Der hexanukleare Komplex  $[\text{K}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})\}]\text{Cl}$  (**12**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ . In der asymmetrischen Einheit des zentrosymmetri-



**Abbildung 5.19:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Heteroatome des Komplexations  $[K\{Gd_6(sabhea)_6\}]^+$  (**11**). Symmetrieäquivalente Atome sind mit dem Suffix A gekennzeichnet. Die gestrichelten Linien stellen elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem Templatton und den Sauerstoffatomen dar. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome und Gegenionen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.



**Abbildung 5.20:** Schematische Darstellung der Koordinationspolyeder der Gadoliniumionen von Komplex **11** (überkappedes trigonales Prisma für Gd1, überkappedes Oktaeder für Gd2, verlängerte Dreieckspyramide für Gd3).



**Abbildung 5.21:** Schematische Darstellung der Kristallpackung von Komplex **11**. Zur besseren Übersicht wurden lediglich die Gadoliniumionen als Ecken der Sechsringe dargestellt. Links: Blick in Richtung *c*-Achse. Rechts: Blick auf die *b,c*-Ebene.

schen Komplexes befindet sich die Hälfte des Komplexmoleküls **12** sowie ein halbes Chloridion, welches über zwei Positionen fehlgeordnet ist und ein viertel Ethanolmolekül. Die Molekülstruktur des Komplexkations  $[\text{K}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})\}]^+$  (**12**) und das Nummerierungsschema der Heteroatome sind in Abbildung 5.22 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst.

Im Gegensatz zu Komplex **7** koordiniert im Komplex **12** am Gd1-Ion ein zusätzliches Ethanol- bzw. Wassermolekül, wobei sich die Sauerstoffatome auf der gleichen Lage befinden und jedes Molekül halbbesetzt ist. An den Gadolinium(III)ionen Gd2 und Gd3 trägt die Koordinationszahl mit einem  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Donorsatz wie in Komplex **7** sieben. Durch das zusätzlich koordinierende Lösungsmittelmolekül wird das Gd1-Ion achtfach mit einem  $\text{N}_2\text{O}_6$ -Donorsatz koordiniert. Daraus ergibt sich nach CShM mit dem Programm SHAPE für das Gadoliniumion Gd1 mit einem Wert von 21.36 eine verlängerte Dreiecksbipyramide JETBPY-8.<sup>[117,134]</sup> Das Koordinationspolyeder am Gadoliniumion Gd2 lässt sich mit einem Parameter von 7.54 als überkapptes Oktaeder COC-7 beschreiben. Für das Gadoliniumion Gd3 wird mit einem Wert von 22.72 die verlängerte Dreieckspyramide JETPY-7 als Polyeder erhalten (Abbildung 5.23, Tabelle 12.17).<sup>[169]</sup> Die Gadolinium(III)ionen werden jeweils von einem vollständig deprotonierten Ligandmolekül koordiniert. Dabei verbrücken wie in Komplex **7** die Alkoxy-sauerstoffatome Oj2 und Oj3 zwischen zwei Gadolinium(III)ionen, wodurch ein zentrosymmetrisches, sechsgliedriges Ringsystem entsteht.

Die Gd–O-Bindungslängen am Gd1 liegen zwischen 225 pm und 253 pm, wobei die Bindung zum Lösungsmittelmolekül die längste ist. Für die Gadolinium(III)ionen Gd2 und Gd3 liegen die Gd–O-Bindungslängen im Bereich von 227 bis 234 pm. Die Gd–N-Bindungen liegen bei allen Gadolinium(III)ionen zwischen 250 pm und 266 pm. Die Bisswinkel der Liganden liegen im Bereich von  $66^\circ$  bis  $72^\circ$ , wobei die Chelatsechsringe den größten Winkel aufweisen. Ebenso wie in Komplex **11** liegen die Bindungslängen in den erwarteten Bereichen.<sup>[98,106,119,121,123,124]</sup>

Wie in Komplex **11** befindet sich in Komplex **12** ein Kaliumion im Zentrum der Sechsrings. Das Templation K1 geht dabei mit den Alkoxy-sauerstoffatomen Oj3 elektrostatische Wechselwirkungen ein. Die K–O-Abstände liegen zwischen 270 pm und 280 pm. Die Abstände zwischen dem Kaliumion K1 und den Gadolinium(III)ionen Gdj liegen bei 399 pm ( $j = 1$ ), 379 pm ( $j = 2$ ) und 374 pm ( $j = 3$ ). Während sich das Ringsystem in den Komplexen **7** und **11** als rund beschreiben lässt, kommt es bei Komplex **12** durch

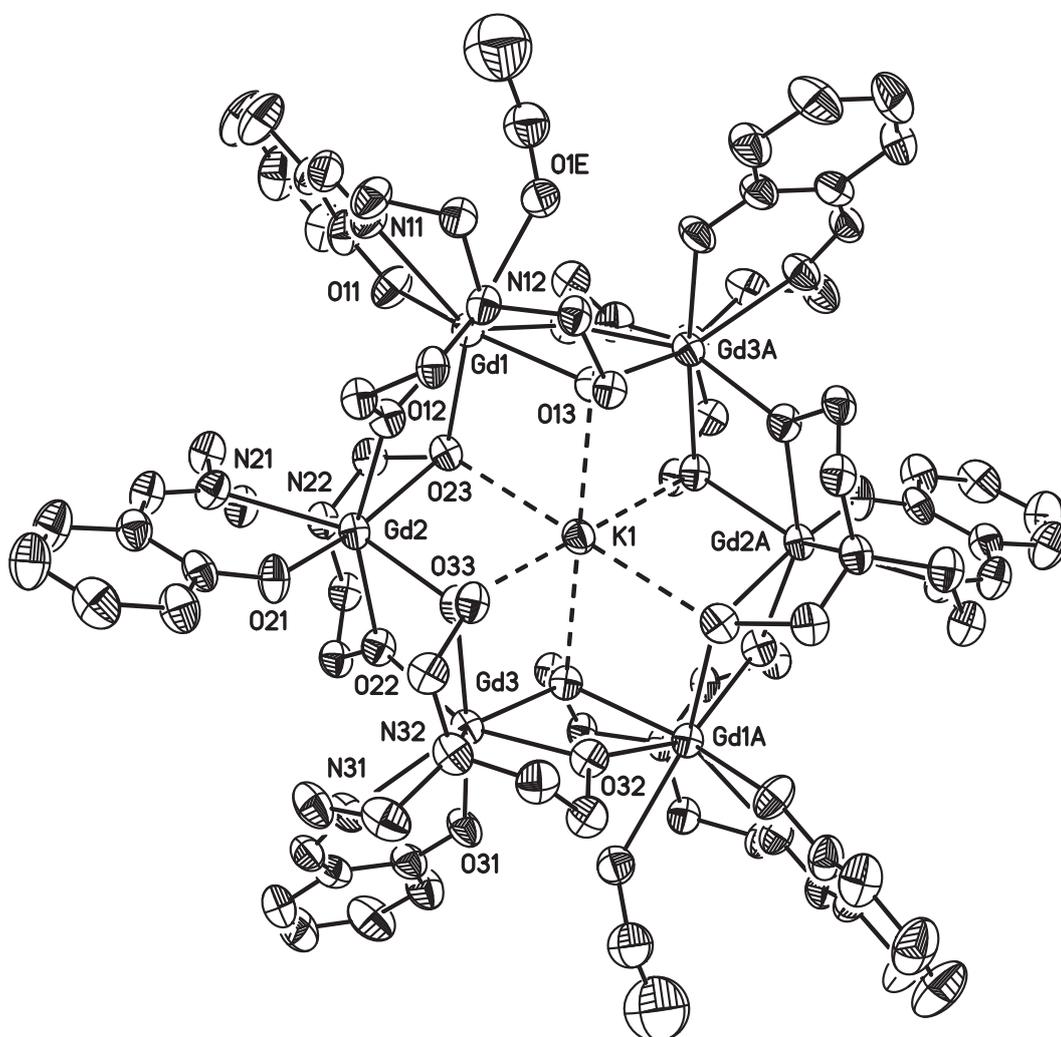
das zusätzlich koordinierende Lösungsmittelmolekül an Gd1 zu einer Verzerrung des Ringsystems, wodurch es als Ellipse beschrieben werden kann. Der Abstand des Templations zum achtfach koordinierten Gadoliniumion Gd1 ist etwa 22 pm länger als die Abstände zu den siebenfach koordinierten Gadoliniumionen. Die Abstände der Gadolinium(III)ionen untereinander liegen zwischen 381 pm und 391 pm und weisen somit ebenfalls auf die Verzerrung hin.

Eine schematische Darstellung der Kristallpackung von Komplex **12** ist in Abbildung 5.24 zu sehen. Zur besseren Übersicht wurden lediglich die Gadoliniumionen als Eckpunkte der Sechsringe dargestellt. In der Elementarzelle befinden sich acht Hexagone zur Hälfte und zwei zu je einem Viertel. Anders als in Komplex **7** liegen die Gadoliniumionen in Komplex **12** nicht in einer Ebene, sondern sind leicht sesselförmig angeordnet (Abbildung 5.24 links). Der Abstand der Gadoliniumionen Gd2, Gd1A und Gd3A von der Ebene, die durch die Gadoliniumionen Gd1, Gd3 und Gd2A definiert ist, beträgt jeweils 26 pm. Aus Abbildung 5.24 links wird ersichtlich, dass die Hexagone nicht parallel angeordnet sind. Die Sechsringe sind mit einem Winkel von etwa  $14^\circ$  zueinander geneigt. In Abbildung 5.24 rechts ist zu erkennen, dass die Sechsringe leicht verdreht hintereinander angeordnet sind. Dabei sind die Moleküle jeweils um einen Winkel von rund  $21^\circ$  gedreht.

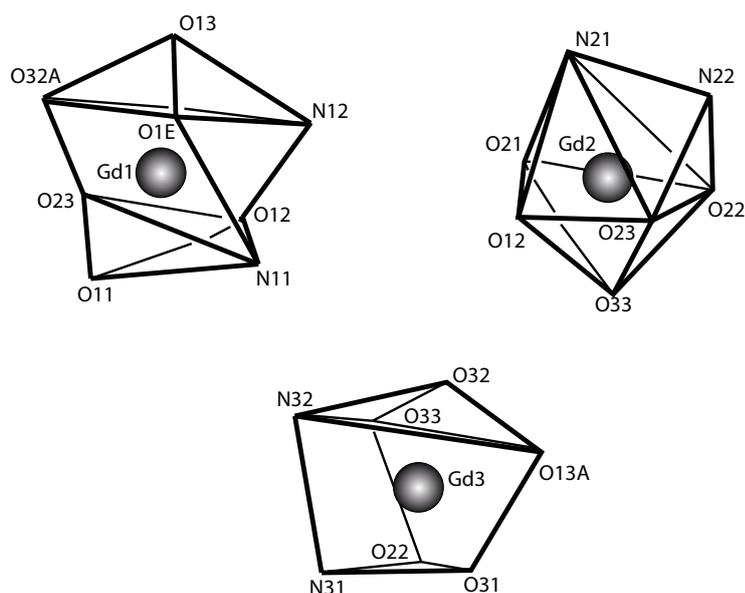
Das freie Volumen der Zelle, welches durch Lösungsmittelmoleküle besetzt werden kann, wurde mit dem Programm PLATON berechnet und zu 25.2 % des Zellvolumens bestimmt.<sup>[170]</sup> Dieses große Volumen im Vergleich zu Komplex **11** kann wiederum auf die Änderung der Anordnung der Komplexmoleküle in der Zelle zurückgeführt werden. Auch in der supramolekularen Struktur von Komplex **12** können keine  $\pi - \pi$ - und C-H- $\pi$ -Wechselwirkungen sowie keine Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet werden können.

### Vergleich der Kristallstrukturen

Die Abstände der Lanthanoidionen untereinander sowie die Abstände der Lanthanoidionen zum Templat (M) sind für die Komplexe **7**, **11** und **12** in Tabelle 5.8 zusammengefasst und zur Veranschaulichung in Abbildung 5.25 grafisch dargestellt. Beim Vergleich des Komplexes **7** mit Natriumion als Templat mit Komplex **11** mit Kaliumion als Templat fallen Unterschiede in den Abständen der Ionen auf. Wie in Abbildung 5.25 zu sehen, verlängern sich durch den größeren Ionenradius des Kaliumions im Vergleich



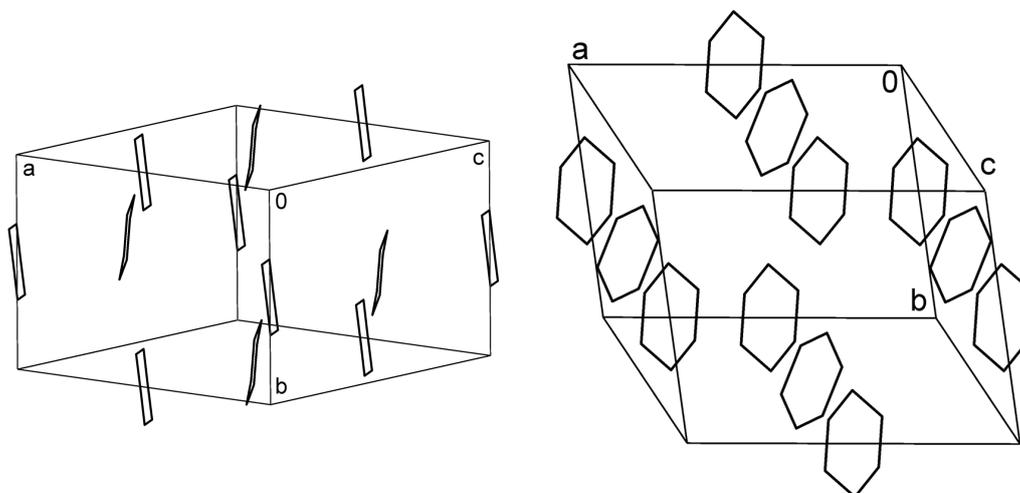
**Abbildung 5.22:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Heteroatome des Komplexkations  $[\text{K}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})\}]^+$  (**12**). Symmetrieäquivalente Atome sind mit dem Suffix A gekennzeichnet. Die gestrichelten Linien stellen elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem Templation und den Sauerstoffatomen dar. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.



**Abbildung 5.23:** Schematische Darstellung der Koordinationspolyeder der Gadoliniumionen von Komplex **12** (verlängerte Dreiecksbipyramide für Gd1, übercapptes Oktaeder für Gd2, verlängerte Dreiecksbipyramide für Gd3).

**Tabelle 5.7:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) für Komplex  $[\text{K}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})\}]\text{Cl}$  (**12**).

Gd1–O11	224.7(4)	Gd2–O21	227.2(4)	Gd3–O31	228.6(4)
Gd1–O12	234.6(4)	Gd2–O22	232.6(4)	Gd3–O32	226.7(4)
Gd1–O13	239.0(4)	Gd2–O23	233.7(4)	Gd3–O33	233.3(4)
Gd1–N11	262.9(5)	Gd2–N21	252.0(5)	Gd3–N31	250.5(5)
Gd1–N12	265.4(5)	Gd2–N22	265.7(5)	Gd3–N32	264.2(5)
Gd1–O32A	237.8(4)	Gd2–O12	229.8(4)	Gd3–O22	231.7(4)
Gd1–O23	240.1(4)	Gd2–O33	234.4(4)	Gd3–O13A	232.7(4)
Gd1–O1E	252.6(5)				
Gd1–Gd2	390.65(4)	Gd2–Gd3	381.19(4)	Gd3–Gd1A	382.48(4)
K1–O13	278.1(4)	K1–O23	280.3(4)	K1–O33	270.6(4)
K1–Gd1	398.55(3)	K1–Gd2	378.67(3)	K1–Gd3	374.31(3)
O11–Gd1–N11	71.68(17)	O21–Gd2–N21	71.27(17)	O31–Gd3–N31	71.59(17)
N11–Gd1–N12	65.92(16)	N21–Gd2–N22	67.54(17)	N31–Gd3–N32	68.45(17)
O12–Gd1–N12	67.50(15)	O22–Gd2–N22	68.63(15)	O32–Gd3–N32	69.38(16)
O13–Gd1–N12	68.64(14)	O23–Gd2–N22	69.41(15)	O33–Gd3–N32	69.89(15)



**Abbildung 5.24:** Schematische Darstellung der Kristallpackung von Komplex **12**. Zur besseren Übersicht wurden lediglich die Gadoliniumionen als Eckpunkte der Sechsringe dargestellt. Links: Sesselförmige Anordnung der Gadoliniumionen. Rechts: Blick auf die *a, b*-Ebene.

zum Natriumion nicht nur die Abstände der Gadoliniumionen zum Templation, sondern auch die Abstände der Gadoliniumionen im Zyklus. Während der mittlere Gadolinium-Gadolinium-Abstand von Komplex **7** 377 pm beträgt, liegt der mittlere Gadolinium-Gadolinium-Abstand von Komplex **11** bei 383 pm. Damit sind der Ringdurchmesser und der -umfang von der Größe des Templations abhängig und können darüber gesteuert werden.

Des Weiteren ist aus Abbildung 5.25 zu erkennen das in Komplex **12** durch die zusätzliche Koordination von Lösungsmittelmolekülen eine Verzerrung des Ringsystems vorliegt. Diese wird durch die höhere Koordinationszahl an den sich gegenüberliegenden Gadoliniumionen Gd1 und Gd1A hervorgerufen. Die Verzerrung des Ringsystems spiegelt sich an dem 22 pm längeren Abstand des achtfach koordinierten Gadoliniums zum Kaliumion (399 pm) im Gegensatz zu den siebenfach koordinierten Gadoliniumionen (377 pm) wider (Abbildung 5.25(b)). Des Weiteren sind die Abstände der Gadoliniumionen im Zyklus von **12** stark unterschiedlich. So ist der Abstand des achtfach koordinierten Gadoliniums (Gd1) zum benachbarten Gadoliniumion der asymmetrischen Einheit (Gd2) mit 391 pm etwa 9 pm länger als der Abstand zum benachbarten Gadoliniumion der nächsten Einheit (Gd3A). Dieser hat eine Länge von 382 pm und ist mit dem Abstand zwischen den Gadoliniumionen Gd2 und Gd3 nahezu identisch (Abbildung 5.25(a)).

**Tabelle 5.8:** Abstände (pm) der Lanthanoidionen untereinander und Abstände der Lanthanoidionen zum Templat (M) der hexanuklearen Komplexe  $[\text{Na}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$  (**7**),  $[\text{K}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$  (**11**) und  $[\text{K}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})\}]\text{Cl}$  (**12**).

	<b>7</b> (M = Na)	<b>11</b> (M = K)	<b>12</b> (M = K)
Gd1–Gd2	377.41(4)	383.36(4)	390.65(4)
Gd2–Gd3	376.11(4)	381.94(3)	381.19(4)
Gd3–Gd1A	377.43(4)	383.36(4)	382.48(4)
M–Gd1	374.69(3)	380.24(2)	398.55(3)
M–Gd2	377.87(3)	383.21(3)	378.76(3)
M–Gd3	378.20(3)	384.93(3)	374.31(3)

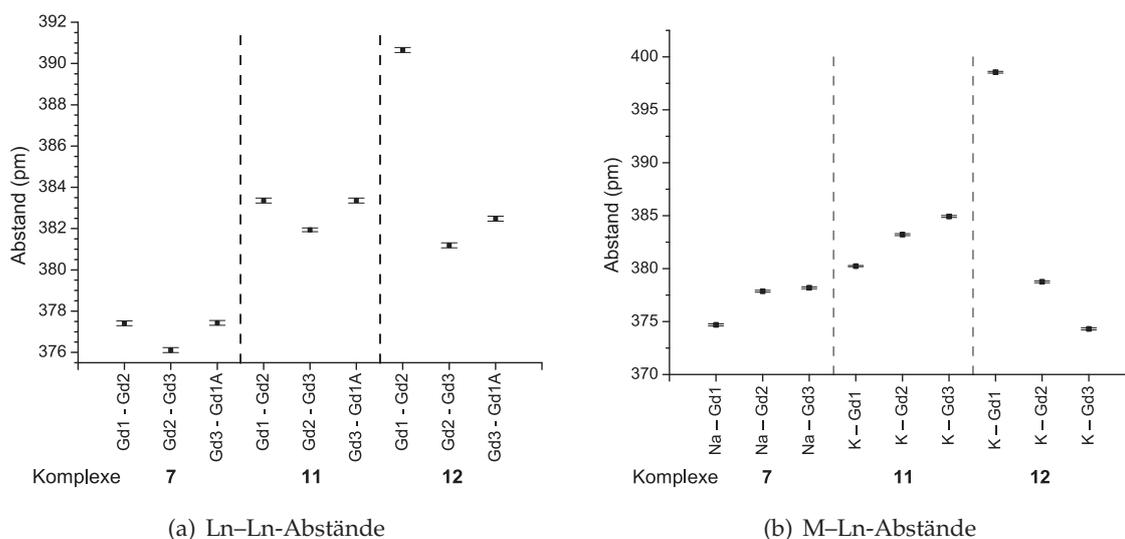
Durch den größeren Ringdurchmesser von Komplex **11** im Vergleich zu Komplex **7** resultiert ein kleineres für Lösungsmittelmoleküle zugängliches Volumen. Das freie Volumen von **11** ist mit circa 12 % des Zellvolumens etwa 10 % kleiner als das des Komplexes **7**. Hingegen führt die Änderung der Kristallpackung in Komplex **12** zu einer Volumenvergrößerung auf etwa 25 % des Zellvolumens.

Wie bereits in Abschnitt 5.1.1 erwähnt, liegen die Gadolinium–Gadolinium-Abstände in einem hexanuklearen zyklischen Komplex von *Langley et al.*, welcher kein Templat besitzt, bei 377 pm.<sup>[98]</sup> Damit sind die Abstände zwischen den Gadoliniumionen des hier vorgestellten Komplexes **11** mit einem Kalium-Templat um etwa 6 pm länger.

### 5.2.3 Magnetische Eigenschaften

Die temperaturabhängigen Suszeptibilitäten wurden für die hexanuklearen Komplexe  $[\text{K}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$  (**11**) und  $[\text{K}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})\}]\text{Cl}$  (**12**) in einem Temperaturbereich von 2 K bis 300 K gemessen und als Funktionen  $\chi_M = f(T)$  und  $\chi_M T = f(T)$  in Abbildung 5.26 für Komplex **11** und **12** dargestellt.

Aus den Diagrammen in Abbildung 5.26 ist zu erkennen, dass die Kurvenverläufe der Suszeptibilitäten für die Komplexe **11** und **12** identisch sind. Die experimentell ermittelten  $\chi_M T$ -Werte bei 300 K liegen für Komplex **11** bei einem Wert von  $44.62 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  und für Komplex **12** bei einem Wert von  $42.55 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , was in beiden Komplexen tiefer als der erwartete *spin-only*-Wert für sechs magnetisch isolierte Gadolini-

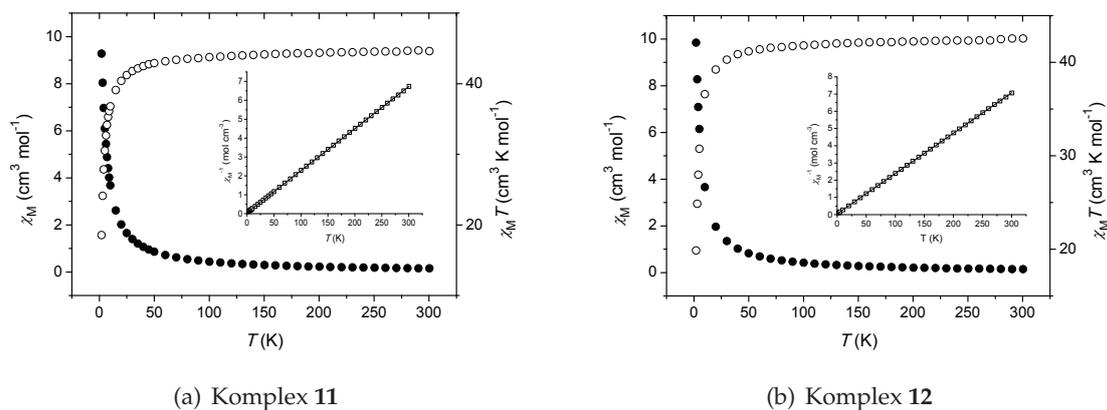


**Abbildung 5.25:** Vergleich der Abstände der Lanthanoidionen im Zyklus und der Abstände der Lanthanoidionen zu den Templationen (M) von Komplex **7**, **11** und **12**.

um(III)ionen von  $47.28 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  für  $g_J = 2$  ist. Beim Absenken der Temperatur fällt der  $\chi_M T$ -Wert bei Komplex **11** langsam auf  $40.39 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei 20 K ab, um bei weiterem Abkühlen schnell auf  $18.54 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei 2 K zu sinken. Bei Komplex **12** fällt der  $\chi_M T$ -Wert beim Abkühlen ebenfalls langsam auf  $39.22 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei 20 K ab, um dann schnell auf  $19.86 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei 2 K zu sinken. Beim Vergleich der Suszeptibilitäten von Komplex **11** und **12** mit Komplex **11** sind gleiche Kurvenverläufe zu erkennen. Diese Verläufe deuten in allen drei Fällen auf antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Gadolinium(III)ionen hin. Wie bereits in Kapitel 5.1.3 erwähnt kann eine Auswertung der magnetischen Daten mit Hilfe derzeit zur Verfügung stehenden Verfahren aus speichertechnischen Gründen nicht erfolgen.

Mit Hilfe der experimentell ermittelten  $\chi_M T$ -Werte bei 300 K lässt sich der  $g_J$ -Wert der Gadoliniumionen nach Gleichung 3.1 ableiten, wobei  $\chi_M T(1\text{Gd}) = \chi_M T/6$  und  $F \approx 1/8$  ist. Dabei wird für Komplex **11**  $g_J = 1.94$  und für Komplex **12**  $g_J = 1.90$  erhalten.

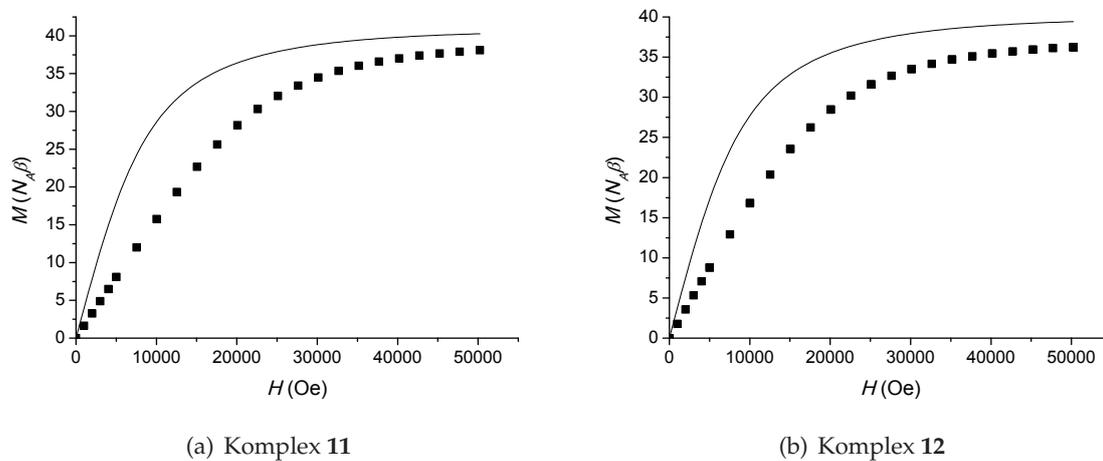
Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei 2 K für die Komplexe **11** und **12** ist in Abbildung 5.27(a) und 5.27(b) dargestellt. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Brillouin-Funktionen mit  $S = 3.5$  und  $g_J = 1.94$  bzw.  $g_J = 1.90$  für Komplex **11** bzw. **12**. Dabei ist zu erkennen, dass bei beiden Komplexen die Kurve der Brillouin-Funktionen über den Werten der gemessenen Magnetisierungen liegen. Diese Abweichung der Brillouin-Funktion kann auf antiferromagnetische Wechselwirkungen zwi-



**Abbildung 5.26:** Diagramm der thermischen Abhängigkeit von  $\chi_M$  (●) und  $\chi_M T$  (○) der hexanuklearen Komplexe  $[\text{K}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$  (**11**) (a) und  $[\text{K}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})\}]\text{Cl}$  (**12**) (b) bei einem angelegten Feld von 2000 Oe. Inset: Thermische Abhängigkeiten von  $\chi_M^{-1}$ . Die durchgezogenen Linien entsprechen den aus dem *Curie-Weiss*-Gesetz berechneten Parametern aus dem Text.

schen den Gadoliniumionen oder eine Nullfeldaufspaltung hindeuten.

Die Funktion  $\chi_M^{-1} = f(T)$  für die Komplexe **11** und **12** ist in den Insetts der Abbildungen 5.26(a) und 5.26(b) dargestellt und entspricht für beide Komplexe über den ganzen Temperaturbereich dem *Curie-Weiss*-Gesetz. Die Auswertung der experimentell ermittelten Werte liefert für Komplex **11** eine *Curie*-Konstante von  $C = 44.94 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  und eine *Weiss*-Konstante von  $\Theta = -2.46 \text{ K}$ . Für Komplex **12** wurde eine *Curie*-Konstante von  $C = 42.72 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  und eine *Weiss*-Konstante von  $\Theta = -2.07 \text{ K}$  ermittelt. Die negativen *Weiss*-Konstanten deuten auf antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Gadoliniumionen der Komplexe **11** und **12** hin.



**Abbildung 5.27:** Feldabhängigkeit der Magnetisierung der Komplexe **11** und **12** bei 2 K. Die durchgezogenen Linien entsprechen der Brillouin-Funktion für  $S = 3.5$  und  $g_J = 1.94$  für Komplex **11** sowie  $S = 3.5$  und  $g_J = 1.90$  für Komplex **12**.

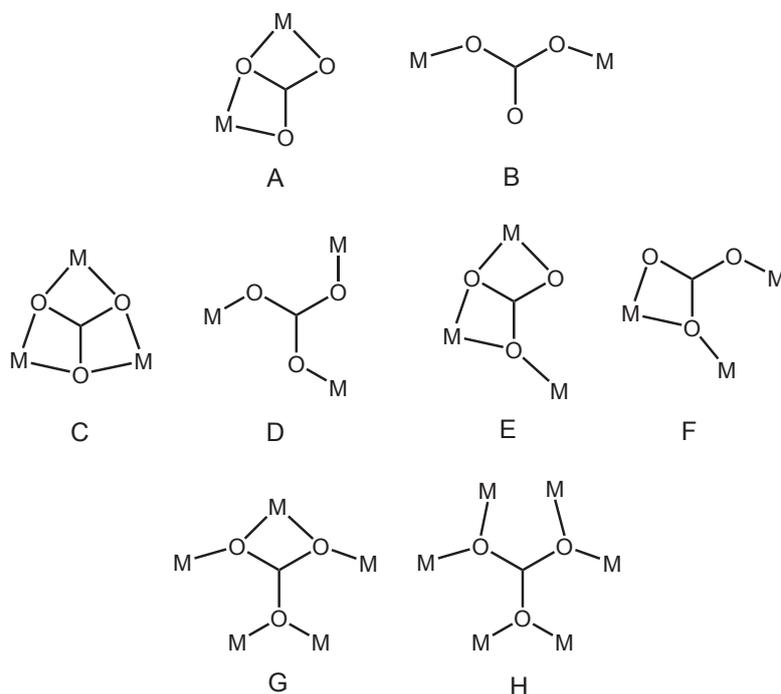
## 6 Zyklische nonanukleare Komplexe

### 6.1 Synthese und Charakterisierung

Wie bereits in Kapitel 5 erwähnt, werden zyklische hexanukleare Komplexe von Alkalimetallionen mit geeignetem Ionenradius bei vollständiger Deprotonierung des Liganden H<sub>3</sub>sabhea stabilisiert. Hingegen können zyklische nonanukleare Komplexe erhalten werden, wenn entweder der Ligand nicht vollständig deprotoniert wird, oder das verwendete Alkalimetall-Templation einen kleineren Ionenradius als ein Natriumion aufweist. So wird bei der Reaktion von Gadolinium(III)chlorid Hexahydrat mit dem Liganden H<sub>3</sub>sabhea und Natriumhydroxid im Verhältnis 1 : 1 : 2 in Methanol der nonanukleare zyklische Komplex  $[\text{Gd}_9(\text{sabhea})_3(\text{Hsabhea})_3(\text{H}_2\text{sabhea})_3(\mu_3\text{-CO}_3)_3(\text{MeOH})_3]\text{Cl}(\text{OH})_2$  (**13**) erhalten. Der gleiche Komplex wird auch bei der Reaktion von Gadolinium(III)chlorid Hexahydrat mit dem Liganden H<sub>3</sub>sabhea und Lithiumhydroxid im Verhältnis 1 : 1 : 3 in Methanol erhalten.

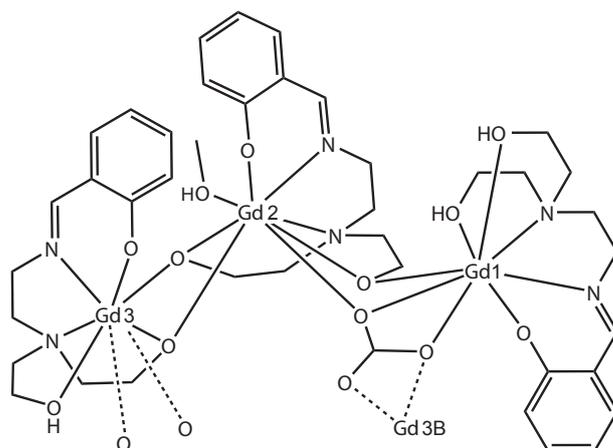
In der Literatur ist die Bildung von Carbonationen durch CO<sub>2</sub>-Absorption aus der Luft vorwiegend bei Übergangsmetallkomplexen bekannt.<sup>[181–198]</sup> Jedoch sind nur wenige Lanthanoidkomplexe bekannt, bei denen sich Carbonationen durch CO<sub>2</sub>-Fixierung bilden.<sup>[199–201]</sup> Aus der Vielzahl der beobachteten Verbrückungsmöglichkeiten sind ausgewählte Koordinationsmodi in Schema 6.1 dargestellt.<sup>[181,184]</sup> Bei Übergangsmetallkomplexen wird in erster Linie die symmetrische, monodentate Koordination von drei Metallionen (Modus D) beobachtet.<sup>[181,189,191,192,196,197]</sup> In den bisher bekannten CO<sub>2</sub>-fixierenden Lanthanoidkomplexen wurden zwei Verbrückungsmodi beobachtet. Zum einen der  $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Bindungsmodus (C), zum anderen ein  $\mu_5\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Bindungsmodus (G).

Der Komplex **13** wurde kristallin erhalten und konnte mittels Kristallstrukturanalyse,



**Abbildung 6.1:** Verschiedene Koordinationsmöglichkeiten des Carbonatoliganden.

Massenspektrometrie, Elementaranalyse und IR-Spektroskopie charakterisiert werden. Der  $C_3$ -symmetrische, nonanukleare Komplex **13** ist aus  $\{Gd_3\}$ -Einheiten aufgebaut, welche in Abbildung 6.2 schematisch dargestellt sind. Die Koordination der Gadoliniumionen in den  $\{Gd_3\}$ -Einheiten ist dabei unterschiedlich. Das Gadoliniumion  $Gd_1$  wird von einem einfach deprotonierten Liganden koordiniert und kann somit als  $\{Gd_1(H_2sabhea)\}$ -Komplexfragment beschrieben werden, das Gadoliniumion  $Gd_2$  wird von einem dreifach deprotonierten Liganden und einem Methanolmolekül koordiniert und kann als  $\{Gd_2(sabhea)(MeOH)\}$ -Komplexfragment beschrieben werden und das Gadoliniumion  $Gd_3$  wird von einem zweifach deprotonierten Liganden koordiniert und lässt sich als  $\{Gd_3(Hsabhea)\}$ -Fragment beschreiben. Die Verbrückung der Gadolinium(III)ionen innerhalb der  $\{Gd_3\}$ -Einheiten erfolgt über die deprotonierten Alkoxyoxygenatome der drei Liganden  $H_3sabhea$ . Ein Ligand ist am Phenolatsauerstoffatom deprotoniert und wirkt somit nicht verbrückend, ein Ligand ist dreifach deprotoniert und verbrückt zwischen den drei Gadoliniumionen der asymmetrischen Einheit verbrückend und ein Ligand ist zweifach deprotoniert und wirkt zwischen zwei Gadoliniumionen verbrückend. Zusätzlich erfolgt zwischen zwei Gadoliniumionen in der trinuklearen Einheit eine Ver-

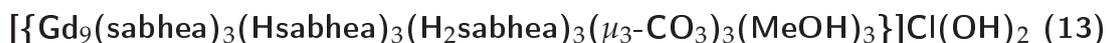


**Abbildung 6.2:** Schematische Darstellung der Struktur der  $\{Gd_3\}$ -Einheit des Komplexes  $[\{Gd_9(sabhea)_3(Hsabhea)_3(H_2sabhea)_3(\mu_3-CO_3)_3(MeOH)_3\}]Cl(OH)_2$  (**13**). Die gestrichelten Linien stellen Bindungen zu den Atomen der nächsten Einheiten dar.

brückung über ein Carbonation, welches durch  $CO_2$ -Absorption aus der Luft gebildet wird. Anders als die Verbrückung der Gadoliniumionen innerhalb der asymmetrischen Einheit erfolgt die Verbrückung der Gadoliniumionen zwischen den asymmetrischen Einheiten ausschließlich über Carbonationen. Dabei weisen die Carbonationen einen  $\mu_3$ - $\eta^1:\eta^2:\eta^2$ -Bindungsmodus (Abbildung 6.1 E) auf, der bisher bei Lanthanoidkomplexen nicht beobachtet wurde. Des Weiteren sind bisher in der Literatur keine carbonatverbrückten Gadoliniumkomplexe bekannt, bei denen  $CO_2$ -Absorption aus der Luft beobachtet wurde.

Das Vorhandensein der Carbonationen in Komplex **13** wird durch das IR-Spektrum bestätigt. Im Spektrum des carbonatverbrückten Komplexes sind Absorptionbanden bei  $1559\text{ cm}^{-1}$ ,  $1472\text{ cm}^{-1}$  und  $668\text{ cm}^{-1}$  vorhanden, die in den IR-Spektren der hexanuklearen Komplexe nicht beobachtet werden können und sich der symmetrischen und asymmetrischen Valenz- bzw. der Deformationsschwingung des Carbonations zuordnen lassen.<sup>[183,200]</sup>

## 6.2 Kristallstrukturen



Der Komplex  $[\{\text{Gd}_9(\text{sabhea})_3(\text{Hsabhea})_3(\text{H}_2\text{sabhea})_3(\mu_3\text{-CO}_3)_3(\text{MeOH})_3\}]\text{Cl}(\text{OH})_2$  (13) kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $P2_13$ . In der asymmetrischen Einheit des  $C_3$ -symmetrischen Komplexes 13 befindet sich ein Drittel des Komplexmoleküls. Als Gegenionen befinden sich Chlorid- und Hydroxidionen in der asymmetrischen Einheit, wovon sich ein Hydroxidion auf der  $C_3$ -Achse im Zentrum des neungliedrigen Rings befindet. Des Weiteren befinden sich zwei Methanolmoleküle in der asymmetrischen Einheit, wobei sich eines der Methanolmoleküle ebenfalls auf einer  $C_3$ -Achse befindet. Im  $C_3$ -symmetrischen nonanuklearen Komplex 13 werden die  $\{\text{Gd}_3\}$ -Einheiten ausschließlich über Carbonationen mit einem  $\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Bindungsmodus verbrückt. Die Struktur der asymmetrischen Einheit, das Nummerierungsschema der Heteroatome sowie die Verbrückung zu den Atomen der nächsten Einheiten sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Die Molekülstruktur des Komplexkations  $[\{\text{Gd}_9(\text{sabhea})_3(\text{Hsabhea})_3(\text{H}_2\text{sabhea})_3(\mu_3\text{-CO}_3)_3(\text{MeOH})_3\}]^{3+}$  ist in Abbildung 6.4 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Die Gadolinium(III)ionen besitzen alle die Koordinationszahl acht. Die Koordinationspolyeder der Gadoliniumionen wurden nach CShM mit dem Programm SHAPE analysiert.<sup>[117]</sup> Dabei ergaben sich für die Gadoliniumionen Gd1 und Gd2 trianguläre Dodekaeder TDD-8 mit Werten von 1.59 und 1.19. Die Koordinationsumgebung am Gadoliniumion Gd3 ist stärker verzerrt und kann mit einem Wert von 22.44 als verlängerte Dreiecksbipyramide JETBPY-8 beschrieben werden (Abbildung 6.5, Tabelle 12.18).<sup>[134]</sup>

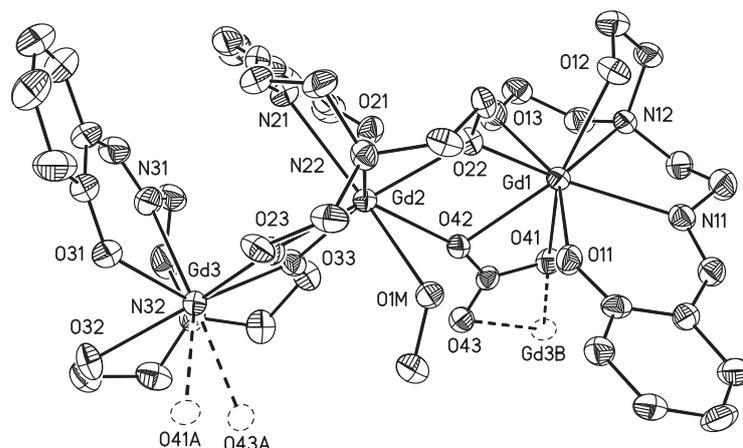
Das Gadolinium(III)ion Gd1 wird von den Sauerstoff- und Stickstoffatomen eines einfach deprotonierten Liganden und den Carbonatsauerstoffatomen O41 und O42 koordiniert. Ein vollständig deprotoniertes Ligandmolekül, ein Methanolmolekül und das Carbonatsauerstoffatom O42 koordinieren am Gadolinium(III)ion Gd2. Das Gadolinium(III)ion Gd3 wird von einem zweifach deprotonierten Liganden sowie den Carbonatsauerstoffatomen O41A und O42A der nächsten Einheit koordiniert. Die Alkoxy-sauerstoffatome O22 und O23 des vollständig deprotonierten Ligandmoleküls am Gd2-Ion wirken verbrückend. Dabei vervollständigt das Alkoxy-sauerstoffatom O22 die Koordinationsumgebung am Gd1-Ion und das Alkoxy-sauerstoffatom O23 vervollständigt die Koordinati-

onsumgebung am Gd<sup>3+</sup>-Ion. Auch das deprotonierte Alkoxy-Sauerstoffatom O<sub>33</sub> des Liganden am Gd<sup>3+</sup>-Ion verbrückt zwischen den Gadolinium(III)-Ionen Gd<sup>2+</sup> und Gd<sup>3+</sup>. Die Grundflächen der verzerrt quadratischen Antiprismen werden bei Gd<sup>1+</sup> durch O<sub>11</sub>, O<sub>22</sub>, O<sub>12</sub>, N<sub>11</sub> und O<sub>13</sub>, O<sub>41</sub>, O<sub>42</sub>, N<sub>12</sub>, bei Gd<sup>2+</sup> durch O<sub>21</sub>, O<sub>23</sub>, O<sub>33</sub>, N<sub>21</sub> und O<sub>1M</sub>, O<sub>22</sub>, O<sub>42</sub>, N<sub>22</sub> und bei Gd<sup>3+</sup> durch O<sub>23</sub>, O<sub>33</sub>, O<sub>41</sub>, O<sub>43</sub> und O<sub>31</sub>, O<sub>32</sub>, N<sub>31</sub>, N<sub>32</sub> definiert.

Die Gd<sup>1+</sup>-O-Bindungslängen liegen zwischen 229 pm und 244 pm. Hierbei sind die Bindungen zu den protonierten Alkoxy-Sauerstoffatomen O<sub>12</sub> und O<sub>13</sub> mit 241 pm und die Bindungen zu den Carbonat-Sauerstoffatomen O<sub>41</sub>, bzw. O<sub>42</sub> mit 242 pm, bzw. 244 pm die längsten. Die Gd<sup>1+</sup>-N-Bindungslängen liegen im Bereich von 251 pm bis 263 pm. Die Gd<sup>2+</sup>-O-Bindungen sind zwischen 232 pm und 247 pm lang, wobei die Bindungen zum Sauerstoffatom O<sub>1M</sub> des Methanolmoleküls und dem Carbonat-Sauerstoffatom O<sub>42</sub> die längsten sind. Die Gd<sup>2+</sup>-N-Bindungslängen liegen zwischen 255 pm und 264 pm. Am Gd<sup>3+</sup>-Ion haben die Gd-O-Bindungen eine Länge von 227 pm bis 255 pm. Dabei sind die Bindungen zu den Carbonat-Sauerstoffatomen O<sub>41A</sub> und O<sub>43A</sub> und zum protonierten Alkoxy-Sauerstoffatom O<sub>32</sub> die längsten. Die Gd<sup>3+</sup>-N-Bindungslängen liegen zwischen 251 pm und 262 pm. In allen Liganden sind die Gd-N-Bindungen zu den Iminstickstoffatomen N<sub>j1</sub> die kürzesten. Die Bisswinkel in den Liganden liegen zwischen 65° und 73°. Verglichen mit diesen Bisswinkeln hat das koordinierende Carbonation einen deutlich kleineren Bisswinkel von 54° für O<sub>41</sub>-Gd<sup>1+</sup>-O<sub>42</sub> und 53° für O<sub>41</sub>-Gd<sup>3+</sup>-O<sub>43</sub>. Die Gd-Gd-Abstände in der alkoxyverbrückten {Gd<sub>3</sub>}-Einheit liegen bei etwa 384 pm. Der Gd<sup>3+</sup>-Gd<sup>1+</sup>- bzw. Gd<sup>1+</sup>-Gd<sup>3+</sup>-Abstand ist mit 496 pm deutlich länger, was sich auf die Verbrückung durch die Carbonationen zurückführen lässt.

Anders als bei den hexanuklearen Komplexen, bei denen die Lanthanoidionen in einer Ebene liegen, sind durch die unterschiedlichen Verbrückungen die Gadoliniumionen von Komplex **13** im Zyklus zickzackförmig angeordnet (Abbildung 6.6).

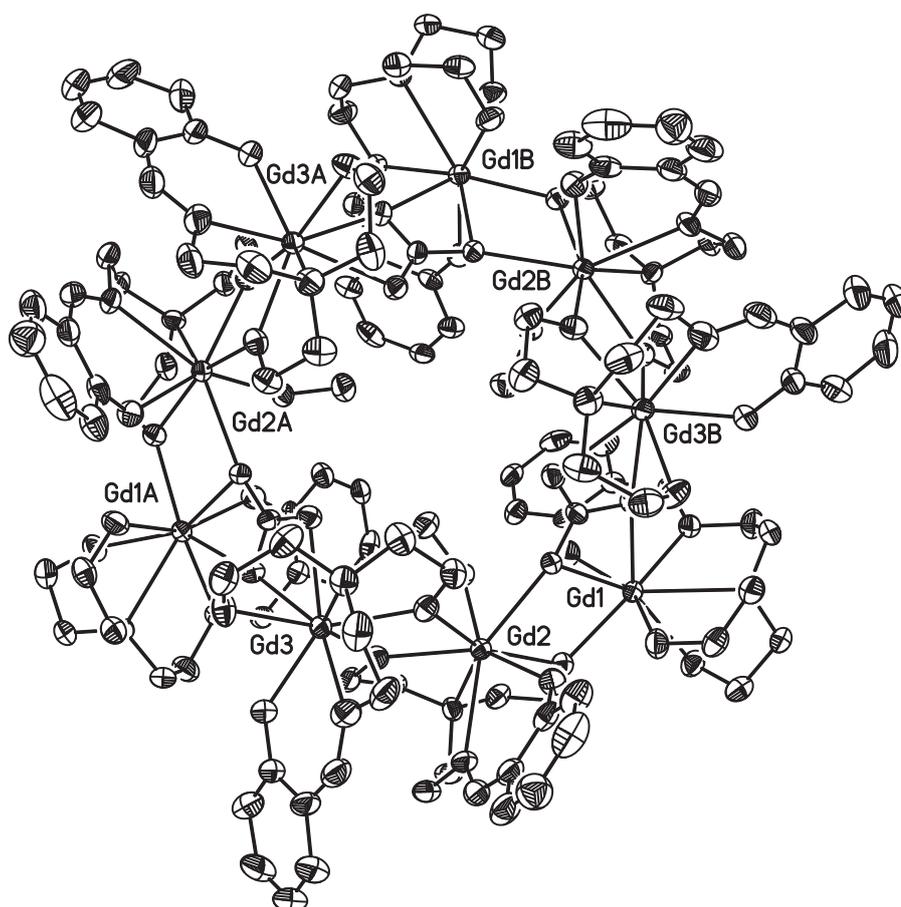
Allein aus der erhaltenen Kristallstruktur ist es nicht möglich eine Aussage über die Protonierungen der Sauerstoffatome der Liganden zu treffen. Um die Protonierungsgrade zu bestimmen wurden Berechnungen zur Bindungswertsumme (BVS) durchgeführt.<sup>[202]</sup> Die Werte der BVS für Komplex **13** sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Daraus wird ersichtlich, dass die Alkoxy-Sauerstoffatome O<sub>12</sub> und O<sub>13</sub> des Liganden am Gd<sup>1+</sup>-Ion und O<sub>32</sub> des Liganden am Gd<sup>3+</sup>-Ion protoniert sind. Die verbrückenden Alkoxy-Sauerstoffatome O<sub>22</sub> und O<sub>23</sub> des Liganden am Gd<sup>2+</sup>-Ion und O<sub>33</sub> des Liganden am Gd<sup>3+</sup>-Ion sind hingegen deprotoniert, was im Einklang mit der Kristallstrukturanalyse steht. Auch sind,



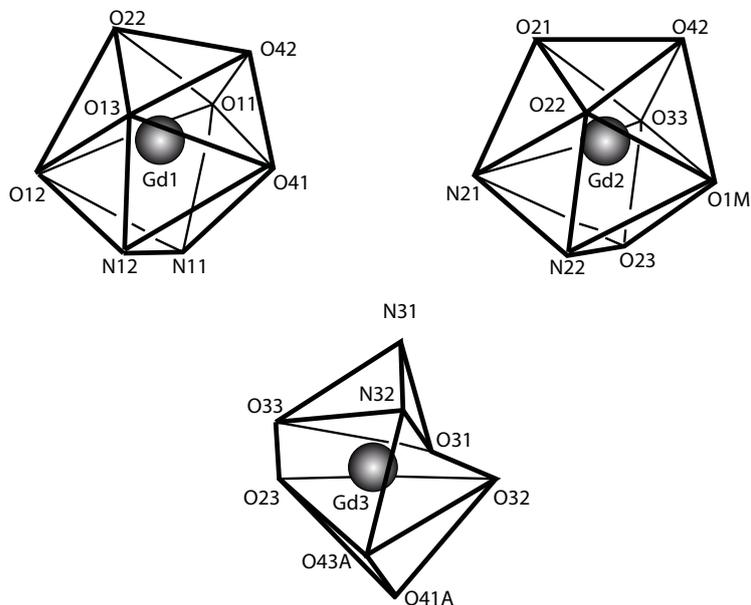
**Abbildung 6.3:** Struktur der asymmetrischen Einheit des nonanuklearen Komplexkations  $[\{Gd_9(sabhea)_3(Hsabhea)_3(H_2sabhea)_3(\mu_3-CO_3)_3(MeOH)_3\}]^{3+}$  (**13**). Die gestrichelten Linien stellen Bindungen zu Atomen der benachbarten Einheiten dar. Die Atome der nächsten Einheiten sind durch gestrichelte Ellipsoide abgebildet. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

**Tabelle 6.1:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) für Komplex  $[\{Gd_9(sabhea)_3(Hsabhea)_3(H_2sabhea)_3(\mu_3-CO_3)_3(MeOH)_3\}]Cl(OH)_2$  (**13**).

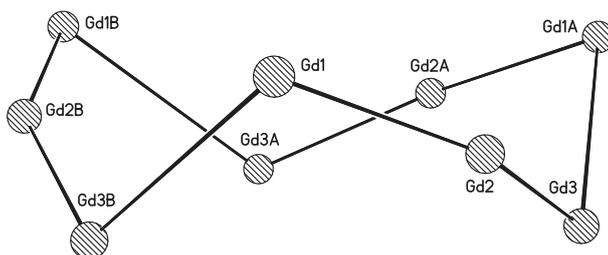
Gd1–O11	228.7(5)	Gd2–O21	236.7(5)	Gd3–O31	227.1(6)
Gd1–O12	241.2(6)	Gd2–O22	233.7(5)	Gd3–O32	249.5(6)
Gd1–O13	241.1(6)	Gd2–O23	232.9(5)	Gd3–O33	231.5(5)
Gd1–N11	250.9(7)	Gd2–N21	254.8(6)	Gd3–N31	253.1(7)
Gd1–N12	263.2(6)	Gd2–N22	264.4(6)	Gd3–N32	261.8(7)
Gd1–O22	229.7(5)	Gd2–O33	231.8(5)	Gd3–O23	229.7(5)
Gd1–O41	242.0(5)	Gd2–O42	246.4(5)	Gd3–O41A	255.3(5)
Gd1–O42	243.6(5)	Gd2–O1M	246.6(5)	Gd3–O43A	242.4(5)
Gd1–Gd2	385.79(7)	Gd2–Gd3	381.69(7)	Gd3–Gd1A	496.46(8)
O11–Gd1–N11	73.3(2)	O21–Gd2–N21	69.9(2)	O31–Gd3–N31	72.3(2)
N11–Gd1–N12	69.2(2)	N21–Gd2–N22	68.5(2)	N31–Gd3–N32	67.4(2)
O12–Gd1–N12	65.8(2)	O22–Gd2–N22	67.95(18)	O32–Gd3–N32	65.1(2)
O13–Gd1–N12	64.9(2)	O23–Gd2–N22	66.96(19)	O33–Gd3–N32	67.9(2)
O41–Gd1–O42	54.23(17)			O43A–Gd3–O41A	52.51(18)



**Abbildung 6.4:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Gadoliniumionen des Komplexkations  $[\{Gd_9(sabhea)_3(Hsabhea)_3(H_2sabhea)_3(\mu_3-CO_3)_3(MeOH)_3\}]^{3+}$  (**13**). Symmetrieäquivalente Atome sind mit den Suffixen A und B gekennzeichnet. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.



**Abbildung 6.5:** Schematische Darstellung der Koordinationspolyeder der Gadoliniumionen von Komplex **13** (trianguläre Dodekaeder für Gd1 und Gd2, verlängerte Dreiecksbipyramide für Gd3).



**Abbildung 6.6:** Schematische Darstellung der zickzackförmigen Anordnung der Gadoliniumionen im zyklischen Komplex **13**.

**Tabelle 6.2:** Bindungswalenzsummen<sup>a)</sup> für ausgewählte Sauerstoffatome der Kristallstruktur von **13**. Die Werte in Klammern geben die BVS der protonierten Atome an, welche in Übereinstimmung mit der Kristallstruktur stehen.

O11	1.90	O21	1.80	O31	1.95
O12	1.37 (2.37)	O22	2.10	O32	1.26 (2.26)
O13	1.38 (2.38)	O23	2.17	O33	2.14
O41	1.99	O42	2.15	O43	1.98
O1M	1.31 (2.31)				

a)  $BVS = \sum_i \exp[(r_{0,i} - r_i)/B]$  mit  $B = 37$  pm,  $r_{0,Gd-O} = 212.8$  pm,  $r_{0,C-O} = 139.0$  pm und  $r_{0,O-H} = 95.0$  pm.<sup>[202]</sup>

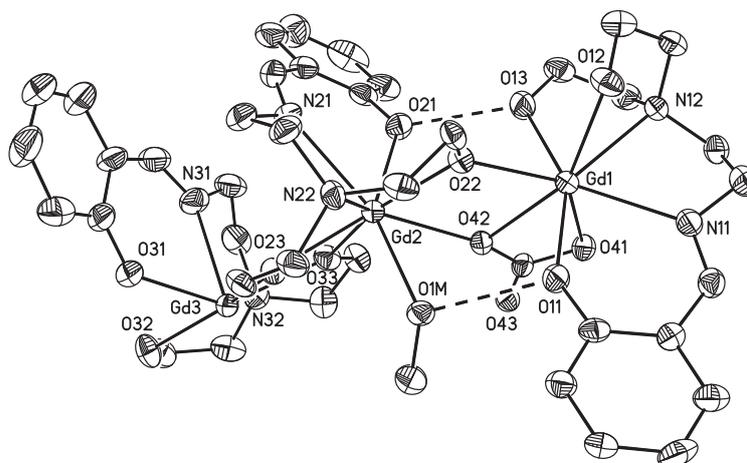
**Tabelle 6.3:** Abstände (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ) der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen aus Komplex **13**.

D-H ··· A	D-H	H ··· A	D-H ··· A	$\alpha(D-H \cdots A)$
O13-H ··· O21	95	168.5	257.4(8)	154
O1M-H ··· O11	95	212.5	269.1(7)	117

entsprechend den Bindungswalenzsummen und der Kristallstrukturanalyse, die Phenolatsauerstoffatome O11, O21 und O31 der Liganden deprotoniert.

In der Kristallstruktur sind Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den kokristallisierenden Methanolmolekülen und den protonierten Alkoxy-sauerstoffatomen O12 und O32 vorhanden, wodurch sich ein dreiminensionales Netzwerk bildet. Zusätzlich sind zwischen dem Alkoxy-sauerstoffatom O13 und dem Phenolatsauerstoffatom O21, beziehungsweise dem Sauerstoffatom O1M des koordinierenden Methanolmoleküls und dem Phenolatsauerstoffatom O11 intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden (Tabelle 6.3). Die O-H ··· O-Abstände liegen bei 168 pm, bzw. 212 pm, die O ··· O-Abstände bei 257 pm, bzw. 269 pm. Die D-H ··· A-Winkel betragen  $154^{\circ}$  bzw.  $117^{\circ}$ . In Abbildung 6.7 sind die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen dargestellt.

Die Abstände der Gadoliniumionen im zyklischen Komplex **13** sind durch die verschiedenen Brückenliganden stark unterschiedlich. In Tabelle 6.4 sind die Abstände der Gadoliniumionen für den hexanuklearen Komplex mit Kalium-Templation **11** und den nonanuklearen Komplex **13** zusammengefasst. Dabei fällt auf, dass die Abstände der hy-



**Abbildung 6.7:** Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in der asymmetrischen Einheit von Komplex **13**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die gestrichelten Linien stellen die Wasserstoffbrückenbindungen dar. Entsprechende Abstände (pm): O13···O21 257.4 und O11···O1M 269.1.

**Tabelle 6.4:** Vergleich der Abstände (pm) der Lanthanoidionen des hexanuklearen Komplexes  $[K\{Gd_6(sabhea)_6\}]Cl$  (**11**) und des nonanuklearen Komplexes  $[Gd_9(sabhea)_3(Hsabhea)_3(H_2sabhea)_3(\mu_3-CO_3)_3(MeOH)_3]Cl(OH)_2$  (**13**).

	<b>11</b>	<b>13</b>
Gd1–Gd2	383.36(4)	385.79(7)
Gd2–Gd3	381.94(3)	381.69(7)
Gd3–Gd1A	383.36(4)	496.36(8)

roxyverbrückten Gadoliniumionen mit 382 pm bzw. 386 pm etwa bei der gleichen Länge liegen, wie die Abstände im hexanuklearen Gadoliniumkomplex mit Kalium-Templation **11**. Hingegen ist der Abstand der Gadoliniumionen, welche ausschließlich über Carboxylatgruppen verbrückt sind, mit 496 pm deutlich länger.

### 6.3 Magnetische Eigenschaften

Für Komplex  $[Gd_9(sabhea)_3(Hsabhea)_3(H_2sabhea)_3(\mu_3-CO_3)_3(MeOH)_3]Cl(OH)_2$  (**13**) wurde die temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität, auf Grund von Ausrichtungseffekten der gepulverten Probe, an einer in Paraffin verschmolzenen Probe in ei-

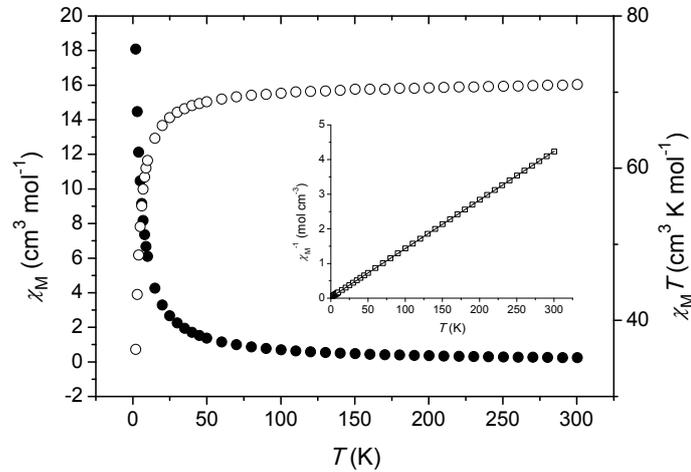
nem Temperaturbereich von 2 bis 300 K gemessen. In Abbildung 6.8 sind die Funktionen  $\chi_M = f(T)$  und  $\chi_M T = f(T)$  für Komplex **13** dargestellt. Der experimentell ermittelte  $\chi_M T$ -Wert des Komplexes **13** bei 300 K liegt bei  $70.99 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , was dem *spin-only*-Wert für neun magnetisch isolierte Gadoliniumionen von  $70.92 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei  $g_J = 2$  entspricht. Beim Absenken der Temperatur auf 50 K fällt der  $\chi_M T$ -Wert langsam auf  $68.72 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  ab, um dann beim weiteren Abkühlen schnell auf  $36.19 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei 2 K zu sinken. Dieser Verlauf spricht für eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Gadoliniumionen. Jedoch ist aus speichertechnischen Gründen eine Auswertung der magnetischen Daten mit Hilfe derzeit zur Verfügung stehenden Verfahren nicht möglich.

Aus dem experimentell ermittelten  $\chi_M T$ -Wert bei 300 K lässt sich der  $g_J$ -Wert der Gadoliniumionen nach Gleichung 3.1 ableiten, wobei  $\chi_M T(1\text{Gd}) = \chi_M T/9$  und  $F \approx 1/8$  ist. Daraus ergibt sich für Komplex **13**  $g_J$  zu 2.00.

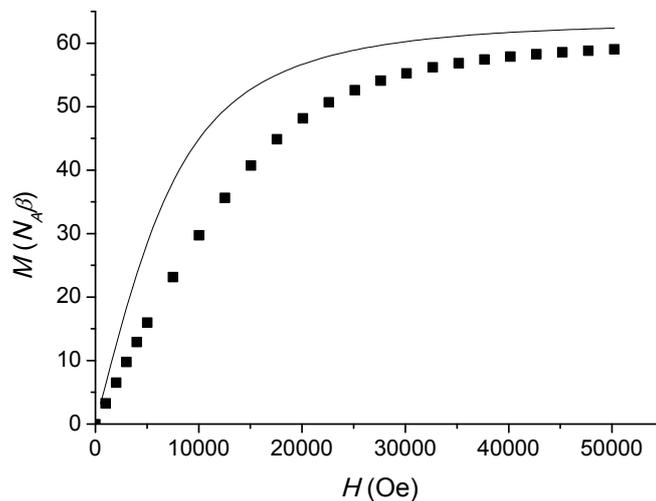
Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei 2 K für den Komplex **13** ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Die durchgezogene Linie entspricht der Brillouin-Funktion mit  $S = 3.5$  und  $g_J = 2.00$ . Dabei ist zu erkennen, dass die Kurve der Brillouin-Funktion über den Werten der gemessenen Magnetisierungen liegen. Diese Abweichung der Brillouin-Funktion kann auf antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Gadoliniumionen oder eine Nullfeldaufspaltung hindeuten.

Die Funktion  $\chi_M^{-1} = f(T)$  für Komplex **13** ist in Abbildung 6.8 Inset dargestellt und entspricht über den ganzen Temperaturbereich dem *Curie-Weiss*-Gesetz. Die Auswertung der experimentell ermittelten Werte liefert eine *Curie*-Konstante von  $C = 71.28 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  und eine *Weiss*-Konstante von  $\Theta = -1.88 \text{ K}$ . Die negative *Weiss*-Konstante deutet auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Gadoliniumionen hin.

Wie bereits erwähnt wurde von *Plass et al.* ein dinuklearer Gadoliniumkomplex mit dem Liganden H<sub>3</sub>sabhea beschrieben, bei dem die Verbrückung der Gadoliniumionen ebenfalls durch die deprotonierten Alkoxy-sauerstoffatome des Liganden erfolgt.<sup>[106]</sup> Der Abstand der Gadoliniumionen in diesem Komplex beträgt 376 pm und es wird eine antiferromagnetische Wechselwirkung mit einer Kopplungskonstanten von  $J = -0.198 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt. Bei carboxylatverbrückten dinuklearen Gadoliniumkomplexen mit längeren Gd–Gd-Abständen werden kleinere Kopplungskonstanten  $J$  von  $-0.003 \text{ cm}^{-1}$  bis  $-0.011 \text{ cm}^{-1}$



**Abbildung 6.8:** Diagramm der thermischen Abhängigkeit von  $\chi_M$  (●) und  $\chi_M T$  (○) des nonanuklearen Komplexes  $\{[\text{Gd}_9(\text{sabhea})_3(\text{Hsabhea})_3(\text{H}_2\text{sabhea})_3(\mu_3\text{-CO}_3)_3(\text{MeOH})_3]\}\text{Cl}(\text{OH})_2$  (**13**) bei einem angelegten Feld von 2000 Oe. Inset: Thermische Abhängigkeit von  $\chi_M^{-1}$ . Die durchgezogene Linie entspricht den aus dem Curie-Weiss-Gesetz berechneten Parametern aus dem Text.



**Abbildung 6.9:** Feldabhängigkeit der Magnetisierung von Komplex **13** bei 2 K. Die durchgezogene Linie entspricht der Brillouin-Funktion für  $S = 3.5$  und  $g_J = 2.0$ .

gefunden.<sup>[120,121,131,203]</sup> Auch in oxoverbrückten tetranuklearen Gadoliniumkomplexen mit vergleichbarem Gd–Gd-Abstand zu Komplex **13** wurden deutlich kleinere Kopplungskonstanten  $J$  mit  $-0.019 \text{ cm}^{-1}$  und  $-0.031 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt.<sup>[203,204]</sup> Auf Grund dieser Ergebnisse wird infolge des größeren Gd–Gd-Abstandes in Komplex **13** eine kleinere Kopplungskonstante zwischen den alkoxyverbrückten Gadoliniumionen Gd2 und Gd3 als im dinuklearen Gadoliniumkomplex mit gleichem Verbrückungsmuster erwartet.

In der Literatur sind bislang nur wenige carbonatverbrückte Gadoliniumkomplexe bekannt.<sup>[205,206]</sup> Bisher wurden die magnetischen Eigenschaften carbonatverbrückter Gadoliniumkomplexe nicht untersucht, weshalb keine genaue Aussage über die Stärke der magnetischen Wechselwirkung der carbonatverbrückten Gadoliniumionen aus Komplex **13** getroffen werden kann. Jedoch ist anzunehmen, dass die Wechselwirkung zwischen den carbonatverbrückten schwächer als bei den alkoxyverbrückten Gadoliniumionen ist. Wie bereits erwähnt ist jedoch eine Auswertung der magnetischen Daten mit Hilfe derzeit zur Verfügung stehenden Verfahren aus speichertechnischen Gründen nicht möglich.



# 7 Polynukleare Komplexe

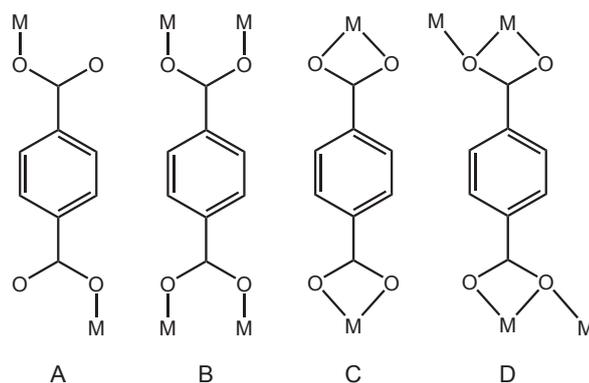
## 7.1 Synthese und Charakterisierung

In Kapitel 3 wurde die Synthese von mononuklearen Lanthanoidkomplexen mit dem Liganden Hsaluns-penp vorgestellt. Bei diesen Liganden findet im Gegensatz zu dem Liganden H<sub>3</sub>sabhea (Vergleich Kapitel 4, 5 und 6) keine Verbrückung über die Heteroatome der Seitenketten statt. Die mononuklearen Komplexe verfügen zusätzlich über koordinierende Nitrationen, die sich durch geeignete Coliganden austauschen lassen sollten und so einen Zugang zu höhernuklearen Komplexen ermöglichen würden. In diesem Kapitel wird die Verknüpfung der mononuklearen Komplexe zu Koordinationspolymeren beschrieben.

Terephthalationen (*p*-Benzoldicarboxylationen, *p*-bdc) wurden als Brückenliganden für Übergangsmetallkomplexe<sup>[172,207–249]</sup> und Lanthanoidkomplexe bereits intensiv untersucht.<sup>[250–263]</sup> Dabei konnte eine Vielzahl von Verbrückungsmöglichkeiten beobachtet werden, von denen ausgewählte Modi in Abbildung 7.1 dargestellt sind. Der am häufigsten beobachtete Verbrückungsmodus in Übergangsmetallkomplexen ist die Verbrückung von zwei Metallionen im  $\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1$ -Bindungsmodus (Modus A). Bei den terephthalatverbrückten Lanthanoidkomplexen wurde hingegen Modus B und C häufig beobachtet.<sup>[251,256,257,259–263]</sup>

Wie bereits in Abschnitt 3.2 gezeigt koordinieren an den Lanthanoidionen der mononuklearen Komplexe **1**, **2** und **3** neben dem Liganden Hsaluns-penp zwei zweizählige Nitrationen, wodurch Neutralkomplexe entstehen. Ein Austausch der Nitratocoliganden durch Terephthalationen sollte eine Verbrückung der mononuklearen Komplexe zu Koordinationspolymeren ermöglichen.

Die Reaktion von Gadolinium(III)chlorid Hexahydrat und dem Liganden Hsaluns-penp



**Abbildung 7.1:** Verschiedene Verbrückungsmöglichkeiten des Terephthalations.

in Methanol mit einer wässrigen Dinatriumterephthalatlösung im Verhältnis 1 : 1 : 1 führt unter der Zugabe eines Äquivalentes Natriumhydroxid zum polynuklearen Gadoliniumkomplex  $[\text{Gd}(\text{saluns-penp})(p\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$  (**14**). Der Komplex konnte kristallin erhalten und mittels Kristallstrukturanalyse untersucht werden. In der monomeren Einheit des Neutralkomplexes **14** koordiniert ein Ligandmolekül, ein Terephthalation und ein Wassermolekül an einem Gadoliniumion. Die Terephthalationen verbrücken im  $\mu_2 - \eta^1 : \eta^1$ -Bindungsmodus (Modus A) zwischen zwei Gadoliniumionen, wodurch eine terephthalatverbrückte, eindimensionale Kette entsteht.

Der Komplex **14** wurde außerdem mittels IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektrometrie charakterisiert. Im IR-Spektrum des terephthalatverbrückten Komplexes sind starke Absorptionbanden bei  $1573 \text{ cm}^{-1}$  und  $1375 \text{ cm}^{-1}$  vorhanden, welche der asymmetrischen, bzw. symmetrischen Valenzschwingung der Carboxylatgruppen für unsymmetrisch koordinierende Terephthalationen zugeordnet werden können.<sup>[211]</sup>

In analogen Reaktionen mit Europium(III)chlorid Hexahydrat bzw. Terbium(III)chlorid Hexahydrat konnten der Europiumkomplex  $[\text{Eu}(\text{saluns-penp})(p\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$  (**15**) und der Terbiumkomplex  $[\text{Tb}(\text{saluns-penp})(p\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$  (**16**) erhalten werden. Die Komplexe **15** und **16** wurden mikrokristallin erhalten. Die erhaltenen Kristalle waren jedoch für die Kristallstrukturanalyse nicht geeignet.

Die Bildung der Komplexe wurde daher mittels IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektrometrie bestätigt. Die IR-Spektren der Komplexe **15** und **16** sind mit dem Spektrum von Komplex **14** identisch. So sind in den IR-Spektren der Komplexe **15** und **16**

wie bei Komplex **14** die Absorptionsbanden des koordinierenden Liganden vorhanden. Des Weiteren sind ebenfalls starke Absorptionsbanden bei  $1573\text{ cm}^{-1}$  und  $1375\text{ cm}^{-1}$  vorhanden, die der  $\nu_{as}(\text{CO}_2)$  und  $\nu_s(\text{CO}_2)$  Valenzschwingung für unsymmetrisch koordinierende Terephthalationen zugeordnet werden können.<sup>[211]</sup> Die IR-Spektren weisen weiterhin eine breite Absorptionsbande bei  $3420\text{ cm}^{-1}$  auf, welche für kristallisierte Wassermoleküle charakteristisch ist. In den Massenspektren der Komplexe **15** und **16** werden Signale detektiert, die den protonierten Komplexmolekülen  $[\text{Ln}(\text{saluns-penp})(p\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O}) + 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ) entsprechen.

Da bedauerlicherweise bei den Komplexen  $[\text{Eu}(\text{saluns-penp})(p\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$  (**15**) und  $[\text{Tb}(\text{saluns-penp})(p\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$  (**16**) die Kristallstrukturanalyse nicht möglich war, wurde der Lösungsmittelgehalt mit Hilfe der Elementaranalysen ermittelt. Die so ermittelte molare Masse wurde für die Interpretation der magnetischen Daten eingesetzt.

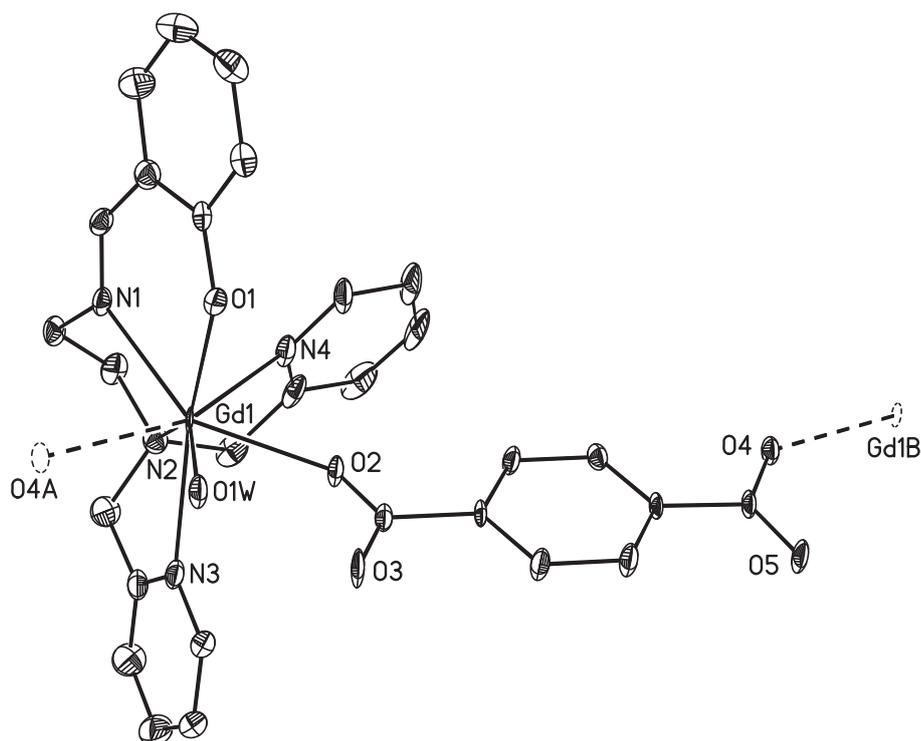
## 7.2 Kristallstrukturen

### $[\text{Gd}(\text{saluns-penp})(p\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (**14**)

Der polynukleare Komplex  $[\text{Gd}(\text{saluns-penp})(p\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$  (**14**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die mononuklearen Einheiten  $[\text{Gd}(\text{saluns-penp})(p\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})]$  des Komplexes **14** werden zu linearen Ketten verbrückt. Die Verbrückung der mononuklearen Einheiten erfolgt über die Carboxylatsauerstoffatome der Terephthalsäure mit einem  $\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1$ -Bindungsmodus. Die Molekülstruktur der asymmetrischen Einheit, die Nummerierung der Heteroatome und die Verbrückung zu den benachbarten Einheiten ist in Abbildung 7.2 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungswinkel und -längen sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

In der asymmetrischen Einheit des Komplexes **14** kristallisieren neben dem neutralen Komplexmolekül  $[\text{Gd}(\text{saluns-penp})(p\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})]$  drei Wasser- und drei Methanolmoleküle. Am Gadolinium(III)ion koordinieren ein deprotoniertes Ligandmolekül saluns-penp, ein zweifach deprotoniertes Terephthalation und ein Wassermolekül. Daraus ergibt sich ein achtfach koordiniertes Gadolinium(III)ion mit einem  $\text{N}_4\text{O}_4$ -Donorsatz. Nach CShM wird mit einem Parameter von 35.35 eine stark gestreckte Dreiecksbipyramide JETBPY-8 als Koordinationsumgebung erhalten (Abbildung 7.3, Tabelle 12.19).<sup>[117,134]</sup>

Die Bindungslängen des Gadolinium(III)ions zu den Sauerstoffatomen liegen zwischen 222 pm und 241 pm. Dabei sind die Bindungen zu den Carboxylatsauerstoffatomen

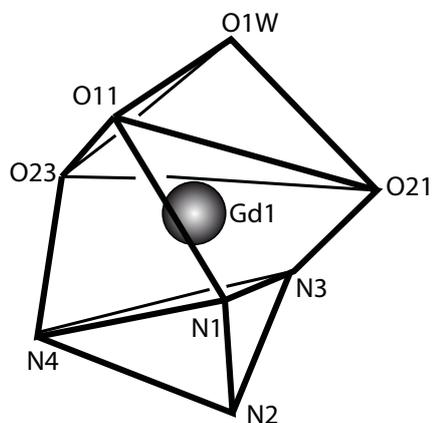


**Abbildung 7.2:** Struktur der asymmetrischen Einheit des polynuklearen Komplexes  $[\text{Gd}(\text{salunpenp})(p\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$  (**14**) mit Nummerierungsschema der Heteroatome. Die gestrichelten Linien stellen Bindungen zu Atomen der nächsten Einheiten dar. Die Atome der benachbarten Einheiten sind als gestrichelte Ellipsoide abgebildet. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

O2 und O4A deutlich länger. Die Gd1–N-Bindungen weisen Längen zwischen 250 pm und 267 pm auf, welche in Übereinstimmung mit den entsprechenden Bindungen aus Komplex **1** sind. Die Bisswinkel im Liganden liegen zwischen  $63^\circ$  und  $72^\circ$ . Der Winkel zwischen den Carboxylatsauerstoffatomen der verbrückenden Terephthalsäuren beträgt  $142^\circ$ .

In Abbildung 7.4 sind Ausschnitte der Kristallstruktur des eindimensionalen Koordinationspolymers **14** dargestellt. Dabei sind die mononuklearen Einheiten über die Carboxylatsauerstoffatome der Terephthalsäure zu einem eindimensionalen, linearen Koordinationspolymer verbrückt. Der Abstand der Gadolinium(III)ionen innerhalb dieser Ketten beträgt 1156 pm.

In der Kristallpackung sind die eindimensionalen Ketten antiparallel zueinander an-



**Abbildung 7.3:** Schematische Darstellung des Koordinationspolyeder des Gadoliniumions von Komplex **14** (verlängerte Dreiecksbipyramide).

**Tabelle 7.1:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) für Komplex  $[\text{Gd}(\text{saluns-penp})(p\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$  (**14**).

Gd1–O1	222.4(6)	Gd1–N4	256.7(9)
Gd1–N1	250.4(8)	Gd1–O2	238.4(7)
Gd1–N2	265.5(9)	Gd1–O4A	241.1(6)
Gd1–N3	261.2(8)		
O1–Gd1–N1	72.1(3)	N2–Gd1–N4	63.7(3)
N1–Gd1–N2	68.3(3)	O2–Gd1–O4A	142.4(2)
N2–Gd1–N3	62.9(3)		

geordnet. Die  $[\text{Gd}(\text{saluns-penp})(p\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})]$ -Ketten gleicher Ausrichtung bilden dabei Ebenen, die annähernd parallel zur  $a, b$ -Ebene der Zelle verlaufen (Abbildung 7.4 oben). Dabei besitzen die Gadoliniumionen zweier gleichgerichteter, benachbarter Stränge einen Abstand von 1154 pm.

Die antiparallel ausgerichteten Ketten sind in Richtung der  $a$ -Achse zueinander verschoben (Abb. 7.4 unten rechts). Der kürzere Abstand der Gadolinium(III)ionen zwischen den antiparallelen Strängen beträgt 771 pm, der längere Abstand beträgt 968 pm.

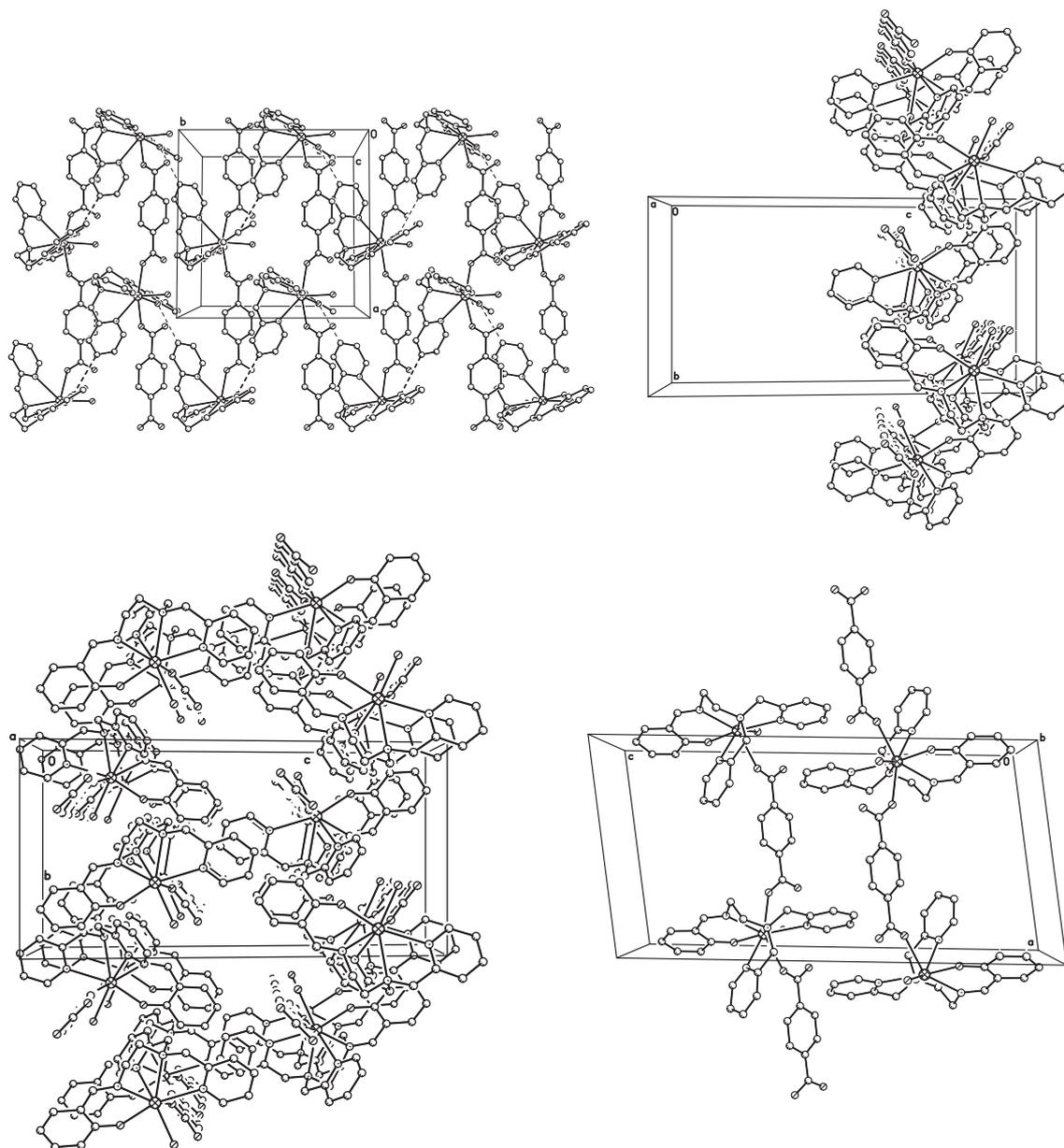
Zwischen Strängen unterschiedlicher Kettenrichtung bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen aus (Abb. 7.4 links oben). Durch die Wasserstoffbrückenbindungen, welche sich zwischen dem Phenolatsauerstoffatom O1 und dem Wasserstoffatom am C19 des Pyridinringes ausbilden, werden die eindimensionalen Ketten zu einem zweidimensionalen Netzwerk verbrückt. Die  $\text{C}_{\text{py}} \cdots \text{O}$ -Abstände liegen mit 331 pm im erwarteten Bereich für  $\text{C-H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen.<sup>[125]</sup>

Des Weiteren treten in der Kristallstruktur von Komplex **14**  $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen zwischen parallelverschobenen Pyridinringen auf (Abbildung 7.4 unten links). Die Ketten, zwischen denen die Wechselwirkungen auftreten, sind dabei ebenfalls antiparallel ausgerichtet und verlaufen gleichfalls annähernd parallel zur  $a, b$ -Ebene der Zelle. Der Abstand der Pyridinringe, bei denen die  $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen beobachtet werden, beträgt 388 pm, was auf schwache Wechselwirkungen schließen lässt.<sup>[264]</sup> Durch die auftretenden  $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen entstehen in der supramolekularen Struktur Hohlräume, in denen sich die Lösungsmittelmoleküle befinden. Das für Lösungsmittelmoleküle frei zugängliche Volumen beträgt 17.3 % des Zellvolumens.<sup>[170]</sup>

In der Kristallstruktur von Komplex **14** beträgt der kürzeste Abstand zwischen zwei Gadoliniumionen 771 pm. Damit ist der kürzeste Abstand zwischen den Gadoliniumionen im terephthalatverbrückten polynuklearen Komplex **14** etwa 78 pm kleiner, als der kürzeste Abstand im mononuklearen Komplex **1**.

### 7.3 Magnetische Eigenschaften

Die temperaturabhängigen Suszeptibilitäten wurden für die polynuklearen Komplexe  $[\text{Ln}(\text{saluns-penp})(p\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}$  (**14**),  $\text{Eu}$  (**15**) und  $\text{Tb}$  (**16**)) in einem Temperaturbereich von 2 bis 300 K gemessen. In den Abbildungen 7.5, 7.7 und 7.8 sind die magnetischen Suszeptibilitäten als Funktionen  $\chi_{\text{M}} = f(T)$  und  $\chi_{\text{M}}T = f(T)$  für die Komplexe **14**, **15** und **16** dargestellt.



**Abbildung 7.4:** Ausschnitte der Kristallstruktur des Koordinationspolymers  $[\text{Gd}(\text{saluns-penp})(p\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$  (**14**). Die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Oben: Die linearen Ketten sind antiparallel zueinander ausgerichtet und durch Wasserstoffbrückenbindungen zu einem zweidimensionalen Netzwerk verbrückt (Blickrichtung:  $c$ - bzw.  $a$ -Achse). Unten:  $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen der parallel verschobenen Pyridinringe mit Blickrichtung in  $a$ - bzw.  $b$ -Achse.

Für den Komplex **14** wurden die magnetischen Messungen an einer in Paraffin verschmolzenen Probe durchgeführt. Der experimentell ermittelte  $\chi_M T$ -Wert bei 300 K von  $7.51 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  ist etwas tiefer als der erwartete *spin-only*-Wert für ein Gadoliniumion bei  $g = 2$ . Beim Abkühlen bleibt der  $\chi_M T$ -Wert bis zu einer Temperatur von 10 K nahezu konstant und sinkt dann auf einen Wert von  $7.27 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei 2 K ab. Der Verlauf der temperaturabhängigen Suszeptibilität kann folglich auf eine schwache antiferromagnetische Kopplung bei tiefen Temperaturen oder eine schwache Nullfeldaufspaltung  $D$  am Gadoliniumion hindeuten. Die experimentellen Daten wurden deshalb mit dem Hamilton-Operator aus Gleichung 7.1 mit dem Programm DAVE ausgewertet.<sup>[130]</sup>

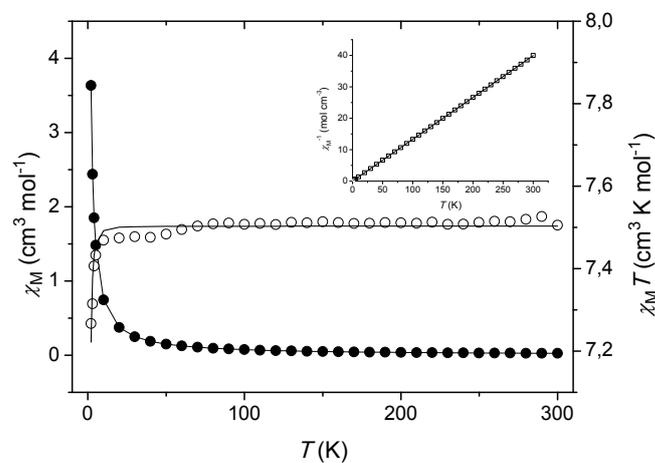
$$\hat{H} = \bar{g}\mu\vec{B}\hat{S} + D \left( S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right) \quad (7.1)$$

Eine gute Anpassung an die experimentellen Daten wurden mit den Parametern  $g = 1.95$  und  $D = -0.30 \text{ cm}^{-1}$  erzielt. Ein solches Verhalten bei tiefen Temperaturen deutet nicht auf eine magnetische Wechselwirkung, sondern auf eine Nullfeldaufspaltung am Gadolinium(III)ion hin.

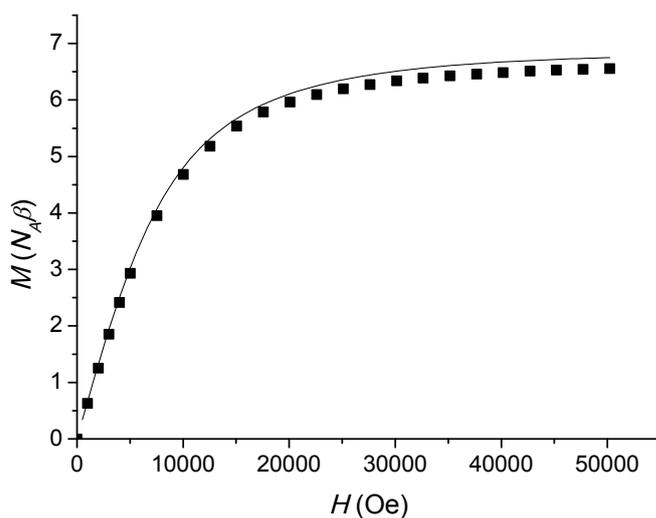
Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei 2 K für den Komplex **14** ist in Abbildung 7.6 dargestellt. Die durchgezogene Linie entspricht der Brillouin-Funktion mit  $S = 3.5$  und  $g_J = 1.95$ . Dabei ist zu erkennen, dass der Kurvenverlauf der Brillouin-Funktion leicht von den gemessenen Werten der Magnetisierung abweicht, was wiederum auf eine schwache antiferromagnetische Kopplung oder eine schwache Nullfeldaufspaltung hinweist.

Die Funktion  $\chi_M^{-1} = f(T)$  für Komplex **14** ist in Abbildung 7.5 Inset dargestellt und entspricht über den ganzen Temperaturbereich dem *Curie-Weiss*-Gesetz. Die Auswertung der experimentell ermittelten Werte liefert eine *Curie*-Konstante von  $C = 7.52 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  und eine *Weiss*-Konstante von  $\Theta = -0.12 \text{ K}$ , welche auf eine sehr schwache antiferromagnetische Wechselwirkung bei Komplex **1** hindeuten könnte.

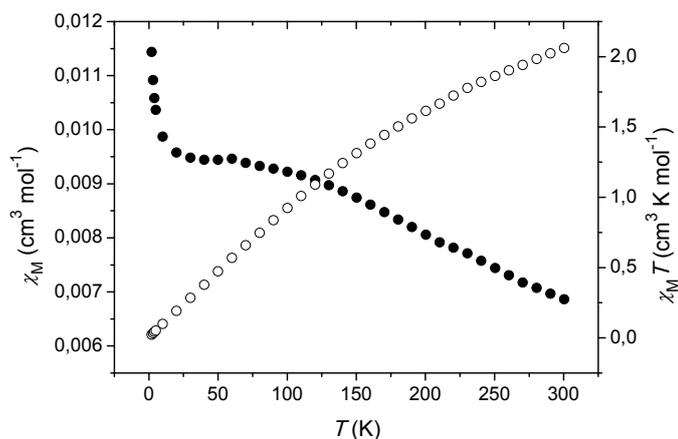
Für den Komplex  $[\text{Eu}(\text{saluns-penp})(p\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$  (**15**) liegt der experimentell ermittelte  $\chi_M T$ -Wert bei 300 K bei  $2.06 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  (Abbildung 7.7). Der theoretische *spin-only*-Wert für ein Europium(III)ion liegt bei  $0.00 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , da Europium(III)ionen den nichtmagnetischen Grundzustand  $^7F_0$  besitzen. Durch den kleinen Energieunterschied zwischen dem Grundzustand und den ersten angeregten Zuständen ist die thermische Besetzung der ersten angeregten Zustände möglich (Vergleich Abschnitt 3.3).



**Abbildung 7.5:** Diagramm der thermischen Abhängigkeit von  $\chi_M$  (●) und  $\chi_M T$  (○) des polynuklearen Komplexes  $[\text{Gd}(\text{saluns-penp})(p\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$  (**14**) bei einem angelegten Feld von 1000 Oe. Inset: Thermische Abhängigkeit von  $\chi_M^{-1}$ . Die durchgezogene Linie entspricht den aus dem Curie-Weiss-Gesetz berechneten Parametern aus dem Text.



**Abbildung 7.6:** Feldabhängigkeit der Magnetisierung von Komplex **14** bei 2 K. Die durchgezogene Linie entspricht der Brillouin-Funktion für  $S = 3.5$  und  $g_J = 1.95$ .

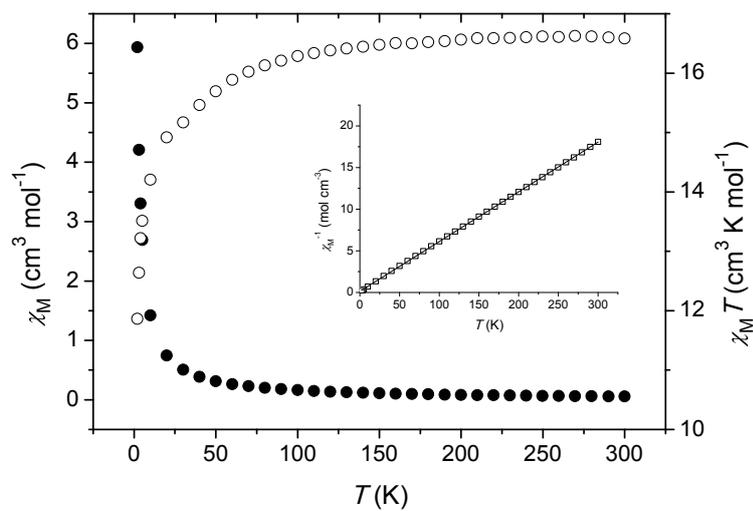


**Abbildung 7.7:** Diagramm der thermischen Abhängigkeit von  $\chi_M$  (●) und  $\chi_M T$  (○) des polynuklearen Komplexes  $[\text{Eu}(\text{saluns-penp})(p\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$  (**15**) bei einem angelegten Feld von 1000 Oe.

Beim Absenken der Temperatur fällt der  $\chi_M T$ -Wert kontinuierlich ab, um bei 2 K einen Wert von  $0.02 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  zu erreichen. Der Kurvenverlauf und der  $\chi_M T$ -Wert von  $0.02 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei 2 K sprechen für die vollständige Depopulation der angeregten Zustände bei tiefen Temperaturen.

Der experimentell ermittelte  $\chi_M T$ -Wert für den Komplex  $[\text{Tb}(\text{saluns-penp})(p\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$  (**16**) liegt bei 300 K bei einem Wert von  $16.58 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , was deutlich höher als der erwartete *spin-only*-Wert von  $11.82 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  für  $g = 3/2$  und  $J = 6$  ist. Dies könnte zum einen an einer zu hohen molaren Masse des Komplexes durch Lösungsmittelmoleküle liegen. Zum anderen kann der Grundzustand  ${}^7F_6$  durch ein Ligandenfeld in Stark-Niveaus aufgespalten werden. Ist der Energieunterschied zwischen den einzelnen Stark-Niveaus groß, können die Niveaus bei Raumtemperatur nicht mehr statistisch besetzt werden, was zu einer Abweichung des *spin-only*-wertes führt.<sup>[133]</sup> Beim Abkühlen der Probe fällt der  $\chi_M T$ -Wert langsam auf  $16.02 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei 70 K ab, um dann schnell auf  $11.86 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei 2 K zu sinken. Dieser Kurvenverlauf ist auf eine Depopulation der Stark-Niveaus zurückzuführen.

Die Funktion  $\chi_M^{-1} = f(T)$  für Komplex **16** ist in Abbildung 7.8 Inset dargestellt und entspricht über den ganzen Temperaturbereich dem *Curie-Weiss*-Gesetz. Die Auswertung der experimentell ermittelten Werte liefert eine *Curie*-Konstante von  $C = 16.74 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  und eine *Weiss*-Konstante von  $\Theta = -2.28 \text{ K}$ .



**Abbildung 7.8:** Diagramm der thermischen Abhängigkeit von  $\chi_M$  (●) und  $\chi_M T$  (○) des polynuklearen Komplexes  $[\text{Tb}(\text{saluns-penp})(p\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$  (**16**) bei einem angelegten Feld von 1000 Oe. Inset: Thermische Abhängigkeit von  $\chi_M^{-1}$ . Die durchgezogene Linie entspricht den aus dem *Curie-Weiss*-Gesetz berechneten Werten aus dem Text.

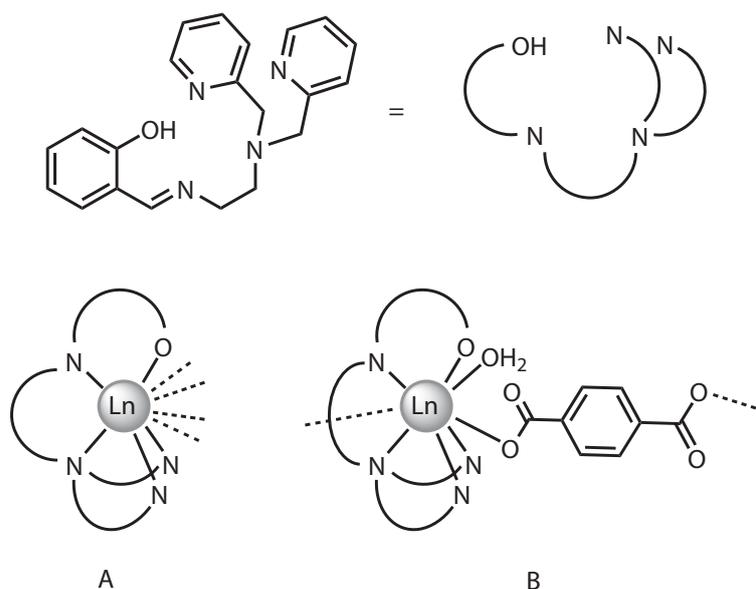


## 8 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von Lanthanoidkomplexen basierend auf den Schiff-Base Liganden *N*-Salicyliden-2-(bis-(2-hydroxyethyl)amino)ethylamin (H<sub>3</sub>sabhea) und *N*-Salicyliden-2-(bis-(2-pyridylmethyl)amino)ethylamin (Hsaluns-penp). Unter Verwendung der Liganden konnten homometallische ein- und mehrkernige Lanthanoidkomplexe, aber auch heterometallische *3d/4f*-Komplexe gezielt synthetisiert werden. Im Vordergrund stand dabei die zielgerichtete Synthese von zyklischen Lanthanoidkomplexen. Alle Komplexe wurden charakterisiert und hinsichtlich ihren magnetischen Eigenschaften untersucht.

Mit dem Liganden Hsaluns-penp konnten die mononuklearen Lanthanoidkomplexe [Ln(saluns-penp)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Ln = Gd (**1**), Eu (**2**) und Tb (**3**), Abbildung 8.1 A) synthetisiert und charakterisiert werden. Dabei werden die Lanthanoidionen von dem fünfzähligen deprotonierten Liganden Hsaluns-penp und zwei zweizähligen Nitrationen koordiniert. Die Messung der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität deutet bei dem Gadoliniumkomplex **1** auf eine Kombination aus einer schwachen intermolekularen antiferromagnetischen Wechselwirkung und einer schwachen Nullfeldaufspaltung hin. Bei dem Europium(III)komplex **2** konnte bei Raumtemperatur eine Magnetisierung gemessen werden, was auf eine Besetzung angeregter Zustände bei Raumtemperatur hindeutet. Das Absinken der Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen spricht für eine vollständige Depopulation der angeregten Zustände. Im Terbiumkomplex **3** deutet der Kurvenverlauf auf die Depopulation der Stark-Niveaus hin, welche durch die Aufhebung der Entartung des Grundzustandes durch ein Ligandenfeld entstehen.

Durch den Austausch der Nitratocoliganden der mononuklearen Komplexe durch verbrückende Terephthalatcoliganden (*p*-Benzoldicarboxylat, *p*-bdc) konnten die eindimensionalen Koordinationspolymere [Ln(saluns-penp)(*p*-bdc)(H<sub>2</sub>O)]<sub>∞</sub> (Ln = Gd (**14**), Eu (**15**) und Tb (**16**), Abbildung 8.1 B) synthetisiert werden. Die polynuklearen Komplexe konn-



**Abbildung 8.1:** Schematische Darstellung des Liganden N-Salicyliden-2-(bis-(2-pyridylmethyl)amino)ethylamin (Hsaluns-penp) und der erhaltenen Komplexe.

ten mikrokristallin erhalten werden und im Falle des Gadolinium(III)komplexes war die Bestimmung der Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse möglich. In der monomeren Einheit von **14** wird das Gadoliniumion von dem monoanionischen Ligand Hsaluns-penp, einem Wassermolekül und einem Terephthalation koordiniert. Die Verbrückung zu linearen Ketten erfolgt über Terephthalationen mit einem  $\mu_2 - \eta^1 : \eta^1$ -Bindungsmodus. Die Messung der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität des polynuklearen Gadoliniumkomplexes **14** deutet auf eine schwache antiferromagnetische Wechselwirkung oder eine schwache Nullfeldaufspaltung hin. Bei dem polynuklearen Europium(III)komplex **15** konnte bei Raumtemperatur eine Magnetisierung gemessen werden, was auf eine Besetzung angeregter Zustände bei Raumtemperatur hindeutet. Das Absinken der Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen spricht für eine vollständige Depopulation der angeregten Zustände. Im Terbiumkomplex **16** deutet der Kurvenverlauf auf die Depopulation der Stark-Niveaus hin. Diese entstehen durch die Aufhebung der Entartung des Grundzustandes durch ein Ligandenfeld.

Unter Verwendung des Liganden H<sub>3</sub>abhea war die Synthese von pentanuklearen  $3d/4f$ -Komplexen erfolgreich (Abbildung 8.2 A). Bei den Komplexen  $[\text{Cu}_4\text{Ln}(\text{Hsabhea})_4]^{3+}$  (Ln = La (**4** und **5**) und Gd (**6**)) wird das zentrale Lanthanoidion tetraedrisch von Kupfer-

---

rionen umgeben. Der Ligand H<sub>3</sub>sabhea koordiniert in seiner dianionischen Form. Die Verbrückung zwischen dem zentralen Lanthanoidion und den Kupferionen erfolgt über das deprotonierte Phenolatsauerstoffatom und über das deprotonierte Alkoxysauerstoffatom der Liganden.

Die temperaturabhängigen Messungen der Magnetisierungen zeigen für den Kupfer/Lanthan-Komplex eine antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Kupferionen mit  $J_{CuCu} = -2.06 \text{ cm}^{-1}$ . Bei dem Kupfer/Gadolinium-Komplex wurde zur Berechnung der Kopplung zwischen den Kupferionen und dem Gadoliniumion die aus dem Kupfer/Lanthan-Komplex erhaltene Kopplungskonstante  $J_{CuCu}$  eingesetzt. Damit ergab sich eine ferromagnetische Wechselwirkung mit  $J_{CuGd} = +2.74 \text{ cm}^{-1}$ . Die hier gefundenen Kopplungskonstanten sind größer als die der bisher aus der Literatur bekannten [Cu<sup>II</sup><sub>4</sub>Gd<sup>III</sup>]-Komplexe mit tetraedrischer Anordnung. Der in dieser Arbeit vorgestellte Kupfer/Gadolinium-Komplex **6** ist der erste strukturell und magnetochemisch charakterisierte [Cu<sup>II</sup><sub>4</sub>Gd<sup>III</sup>]-Komplex, bei dem die Kupferionen tetraedrisch um das Gadoliniumion angeordnet sind.

In Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen war mit dem Liganden H<sub>3</sub>sabhea die gezielte Synthese von Lanthanoidkomplexen mit Ringstruktur möglich (Abbildung 8.2 B und C). So konnten zielgerichtet zyklische hexa- und nonanukleare Lanthanoidkomplexe synthetisiert und charakterisiert werden.

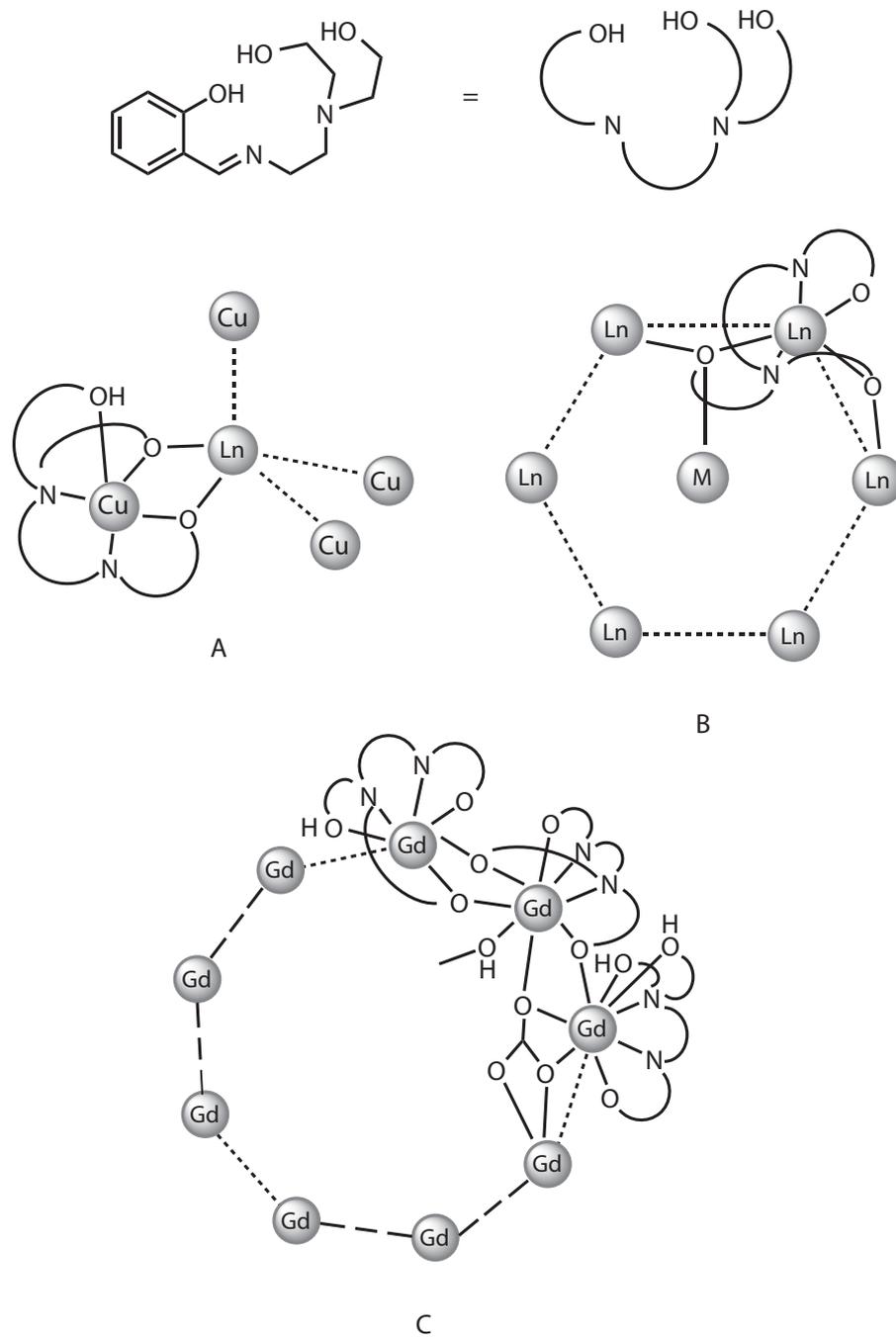
Bei den hexagonalen Komplexen [M{Ln<sub>6</sub>(sabhea)<sub>6</sub>}]Cl (M = Na, Ln = Gd (**7**), Sm (**8**), Tb (**9**), Dy (**10**); M = K, Ln = Gd (**11**)) ist der Ligand H<sub>3</sub>sabhea vollständig deprotoniert und verbrückt zwischen drei Lanthanoidionen (Abbildung 8.2 B), wodurch zentrosymmetrische Lanthanoidkomplexe entstehen. Im Zentrum der Ringstrukturen befinden sich Templationen, welche die hexagonalen Komplexe stabilisieren und die durch die Zugabe der jeweiligen Base variiert wurden. Durch den Ionenradius des eingeführten Templations kann der Abstand der Lanthanoidionen in der Ringstruktur, und damit der Ringdurchmesser und -umfang, gesteuert werden. Des Weiteren wurde durch eine Änderung des Lösungsmittels und dessen Koordination eine elliptische Verzerrung des Ringsystems erzielt.

Die Verläufe der Suszeptibilitätskurven deuten bei den hexagonalen Gadoliniumkomplexen auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung hin. Für den Samariumkomplex lässt der Kurvenverlauf auf die Depopulation des ersten angeregten Zustandes schließen. Wie

bei Europium(III)ionen ist der Energieunterschied zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand bei Samarium(III)ionen klein. Eine Besetzung des ersten angeregten Zustandes kann damit bereits bei Zimmertemperatur erfolgen. Die temperaturabhängigen Magnetisierungsmessungen für den hexagonalen Terbium- und den hexagonalen Dysprosiumkomplex deuten auf eine Kombination aus antiferromagnetischer Wechselwirkung und der Depopulation der Stark-Niveaus hin.

Die Darstellung des nonagonalen Gadoliniumkomplexes konnte durch verschiedene Synthesemethoden realisiert werden. Dabei wird der zyklische nonanukleare Komplex  $[\{\text{Gd}_9(\text{sabhea})_3(\text{Hsabhea})_3(\text{H}_2\text{sabhea})_3(\mu_3\text{-CO}_3)_3(\text{MeOH})_3\}]\text{Cl}(\text{OH})_2$  (**13**) erhalten, wenn keine vollständige Deprotonierung des Liganden stattfindet, oder ein Templation eingesetzt wird, welches nicht zur Stabilisierung der hexagonalen Struktur beiträgt. Der  $C_3$ -symmetrische nonanukleare Komplex ist aus  $\{\text{Gd}_3\}$ -Einheiten aufgebaut (Abbildung 8.2 C). Die Verbrückung der Gadolinium(III)ionen innerhalb der  $\{\text{Gd}_3\}$ -Einheiten erfolgt über die deprotonierten Alkoxy-sauerstoffatome der drei Liganden, wobei einer der drei Liganden ausschließlich am Phenolatsauerstoffatom deprotoniert wurde und somit keine Verbrückung über die Alkoxy-sauerstoffatome erfolgen konnte. Der zweifach deprotonierte Ligand verbrückt zwischen zwei Gadoliniumionen, der dreifach deprotonierte Ligand verbrückt zwischen drei Gadoliniumionen der  $\{\text{Gd}_3\}$ -Einheiten. Durch  $\text{CO}_2$ -Absorption aus der Luft werden Carbonationen gebildet, welche ebenso zwischen zwei Gadoliniumionen der trinuklearen Einheit verbrücken. Die Verbrückung der Gadoliniumionen der trinuklearen Einheiten erfolgt ausschließlich über die Carbonationen. Der hier gefundenen  $\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Verbrückungsmodus des Carbonations konnte bei Lanthanoidkomplexen mit  $\text{CO}_2$ -Fixierung aus der Luft bisher nicht beobachtet werden. Ebenso ist der in dieser Arbeit vorgestellte Komplex **13** bisher der erste Gadoliniumkomplex bei dem die Bildung von Carbonationen durch Kohlendioxidabsorption beobachtet wurde. Wie bei den zyklischen hexanuklearen Gadoliniumkomplexen deutet der Kurvenverlauf der temperaturabhängigen Magnetisierungsmessung des nonanuklearen Gadoliniumkomplexes auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung hin.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass mit dem Liganden  $\text{H}_3\text{sabhea}$  hexanukleare Komplexe mit Ringstruktur synthetisiert wurden, bei denen Ringdurchmesser und



**Abbildung 8.2:** Schematische Darstellung des Liganden *N*-Salicylidene-2-(bis-(2-hydroxyethyl)amino)ethylamin (H<sub>3</sub>sabhea) und der damit dargestellten Komplexe.

-umfang, und damit die Abstände der Lanthanoidionen, durch das Templatation gesteuert werden können. Darüber hinaus konnte, abgesehen von bekannten dreikernigen Lanthanoidkomplexen, der erste ringförmige Lanthanoidkomplex mit einer ungeradzahlig Nuklearität im Ringsystem dargestellt werden. Des Weiteren wurde der erste Kupfer/Gadolinium-Komplex strukturell und magnetisch charakterisiert, bei dem die Kupferionen tetraedrisch um das Gadoliniumion angeordnet sind. Mit dem Liganden Hsaluns-penp wurden erstmals Lanthanoidkomplexe dargestellt und auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht.

# Experimentelles



## 9 Messmethoden

### Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden mit einem Leco CHNS-932 bzw. einem Elementaranalysator VARIO EL III durch Mikroverbrennungsanalyse durchgeführt.

### NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AVANCE 200 und 400 Spektrometer angefertigt. Die chemischen Verschiebungen wurden auf Tetramethylsilan bezogen.

### IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker IFS55/Equinox Spektrometer im Wellenzahlbereich von  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $370\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Proben wurden als KBr-Pressling vermessen.

### Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit einem Bruker MAT SSQ 710 Spektrometer für EI Messungen und einem MAT95XL der Firma Finnigan für ESI Messungen angefertigt.

### Suszeptibilitätsmessungen

Die Suszeptibilitätsmessungen wurden an gemörserten Proben in Gelatinekapseln mit einem MPMSR-5S SQUID Magnetometer der Firma Quantum-Design, ausgestattet mit einem 5 Tesla Magneten, in einem Temperaturbereich von 300 K bis 2 K durchgeführt. Die erhaltenen Werte wurden um den Diamagnetismus der Gelatine kapsel und den intrinsischen Diamagnetismus der Probe korrigiert.

Die molaren Suszeptibilitäten der Komplexe beruhen auf den molaren Massen, welche aus den Elementaranalysen berechnet wurden.

### **Einkristallstrukturbestimmungen**

Die Einkristallstrukturmessungen wurden mit einem Nonius KappaCCD Diffraktometer mit mit Mo-K<sub>α</sub> Strahlung und Graphit-Monochromator im Stickstoffstrom durchgeführt. Die Strukturlösungen erfolgten mit SHELXS-97 (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe 1998), die Verfeinerungen mit SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen 1997). Die Strukturgrafiken wurden mit SHELXP erstellt.

Die Einkristallstrukturbestimmung, Strukturlösung und Verfeinerung für Komplex 14 wurde durch Dr. Anja Burkhardt, DESY, HASYLAB, D-22607 Hamburg, Deutschland durchgeführt. Die Daten wurden an der Beamline X06DA (Swiss Light Source) aufgenommen.

Eine Zusammenfassung der kristallographischen Daten und der Strukturverfeinerungsdaten ist in Kapitel 11 gegeben.

# 10 Synthesen

## 10.1 Materialien

Die Liganden H<sub>3</sub>sabhea<sup>[102]</sup> und Hsaluns-penp<sup>[111]</sup> wurden nach den veröffentlichten Vorschriften hergestellt. Alle anderen Chemikalien und Lösungsmittel sind kommerziell erhältlich und wurden, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

## 10.2 Synthese der mononuklearen Komplexe

### [Gd(saluns-penp)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1)

Zu einer methanolischen Lösung (6 mL) des Liganden Hsaluns-penp (107 mg, 0.31 mmol) wird eine methanolische Lösung (6 mL) von Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (139 mg, 0.31 mmol) getropft. Anschließend wird Natriumhydroxid (12 mg, 0.30 mmol) in Methanol (6 mL) gelöst, filtriert und zugetropft. Die gelbe Lösung wird zur Kristallisation stehengelassen und nach einer Woche kristallisieren hellgelbe Prismen, die filtriert, mit Methanol gewaschen und einen Tag luftgetrocknet werden.

Ausbeute: 94 mg (49 %). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3430 m br  $\nu$ (OH), 3070 w  $\nu$ (CH)<sup>arom.</sup>, 2917 w  $\nu_{as}$ (CH<sub>2</sub>), 2868 w  $\nu_s$ (CH<sub>2</sub>), 1624 vs  $\nu$ (C=N), 1601 m  $\nu$ (C=C)<sup>arom.</sup>, 1544 m  $\nu_{as}$ (NO<sub>2</sub>), 1482 s  $\nu$ (C=N)<sup>Pyridin</sup>, 1467 s, 1384 s  $\nu_s$ (NO<sub>2</sub>), 1293 vs, 1273 s, 1150 m  $\nu$ (Ar-O), 1028 w, 1020 m  $\gamma$ (NO), 912 m, 764 m, 757 m, 598 w. MS (micro-ESI in MeOH):  $m/z$  = 564 (100 %, [Gd(saluns-penp)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>). Elementaranalyse berechnet (%) für [Gd(saluns-penp)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>GdN<sub>6</sub>O<sub>7</sub> (626.68 g/mol): C 40.25, H 3.38, N 13.41; gefunden: C 40.28, H 3.26, N 13.45.

**[Eu(saluns-penp)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2)**

Zu einer methanolischen Lösung (5 mL) des Liganden Hsaluns-penp (87 mg, 0.25 mmol) wird eine methanolische Lösung (5 mL) von Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (113 mg, 0.25 mmol) getropft. Anschließend wird Natriumhydroxid (10 mg, 0.25 mmol) in Methanol (5 mL) gelöst, filtriert und zugetropft. Die orangefarbene Lösung wird zur Kristallisation stehengelassen und nach kristallisieren einer Woche orange Prismen. Die Kristalle werden filtriert, mit Methanol gewaschen und einen Tag an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 33 mg (47 %). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3435 m br  $\nu$ (OH), 3070 w  $\nu$ (CH)<sup>arom.</sup>, 2916 w  $\nu_{as}$ (CH<sub>2</sub>), 2867 w  $\nu_s$ (CH<sub>2</sub>), 1624 vs  $\nu$ (C=N), 1601 m  $\nu$ (C=C)<sup>arom.</sup>, 1545 s  $\nu_{as}$ (NO<sub>2</sub>), 1478 vs  $\nu$ (C=N)<sup>Pyridin</sup>, 1449 s, 1384 m  $\nu_s$ (NO<sub>2</sub>), 1344 s, 1333 s, 1321 s, 1294 vs, 1272 vs, 1150 m  $\nu$ (Ar-O), 1028 m, 1020 s  $\gamma$ (NO), 911 m, 764 s, 744 m, 599 m. MS (DEI):  $m/z$  = 560 (100%, [Eu(saluns-penp)(NO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>), 622 (14%, [Eu(saluns-penp)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + H]<sup>+</sup>). Elementaranalyse berechnet (%) für [Eu(saluns-penp)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>EuN<sub>6</sub>O<sub>7</sub> (626.68 g/mol): C 40.59, H 3.41, N 13.52; gefunden: C 40.31, H 3.13, N 13.35.

**[Tb(saluns-penp)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (3)**

Die methanolische Lösung (8 mL) von Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (152 mg, 0.34 mmol) wird zu einer methanolischen Lösung (8 mL) des Liganden Hsaluns-penp (117 mg, 0.34 mmol) getropft. Anschließend wird Natriumhydroxid (16 mg, 0.34 mmol) in Methanol (8 mL) gelöst, filtriert und zugetropft. Die entstandene orangegelbe Lösung wird zur Kristallisation stehen gelassen und nach 9 Tagen bilden sich orange Prismen. Die Prismen werden filtriert, mit Methanol gewaschen und einen Tag an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 48 mg (23 %). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3392 m br  $\nu$ (OH), 3070 w  $\nu$ (CH)<sup>arom.</sup>, 2967 w, 2917 w  $\nu_{as}$ (CH<sub>2</sub>), 2868 w  $\nu_s$ (CH<sub>2</sub>), 1626 vs  $\nu$ (C=N), 1602 s  $\nu$ (C=C)<sup>arom.</sup>, 1545 s  $\nu_{as}$ (NO<sub>2</sub>), 1471 vs  $\nu$ (C=N)<sup>Pyridin</sup>, 1447 s, 1384 m  $\nu_s$ (NO<sub>2</sub>), 1345 s, 1335 s, 1321 s, 1294 vs, 1274 vs, 1150 m  $\nu$ (Ar-O), 1028 m, 1020 s  $\gamma$ (NO), 912 m, 765 s, 741 m, 599 m. MS (DEI):  $m/z$  = 566 (100%, [Tb(saluns-penp)(NO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>), 628 (14%, [Tb(saluns-penp)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + H]<sup>+</sup>). Elementaranalyse berechnet (%) für [Tb(saluns-penp)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>6</sub>O<sub>7</sub>Tb (628.35 g/mol): C 40.14, H 3.37, N 13.37; gefunden: C 40.02, H 3.15, N 13.21.

### 10.3 Synthese der pentanuklearen Komplexe

#### [Cu<sub>4</sub>La(Hsabhea)<sub>4</sub>]Cl<sub>3</sub> (4)

Die methanolische H<sub>3</sub>sabhea-Lösung (100 mg, 0.39 mmol, in 7 mL MeOH) wird in eine methanolische LaCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O-Lösung (97 mg, 0.39 mmol, in 5 mL MeOH) getropft. Anschließend wird Natriumhydroxid (31 mg, 0.78 mmol) in Methanol (5 mL) gelöst, filtriert und zugetropft, wobei sich in der gelb-orangen Lösung ein gelblicher Niederschlag bildet. Nachdem sich der Niederschlag nach zehn minütigem Rühren gelöst hat, werden 67 mg (0.39 mmol) CuCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, gelöst in 5 mL Methanol, zugetropft und die entstehende dunkle blaugrüne Lösung wird zur Kristallisation stehen gelassen. Nach fünf Tagen bilden sich dunkelblaue Prismen.

#### [Cu<sub>4</sub>La(Hsabhea)<sub>4</sub>][La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (5)

Eine methanolische La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O-Lösung (196 mg, 0.45 mmol, in 6 mL MeOH) wird zu einer methanolischen H<sub>3</sub>sabhea-Lösung (114 mg, 0.45 mmol, in 6 mL MeOH) getropft. Zu der entstehenden gelben Lösung wird Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O (109 mg, 0.45 mmol), gelöst in Methanol (6 mL) getropft, wobei eine dunkelgrüne Lösung entsteht. Anschließend wird Natriumhydroxid (54 mg, 1.35 mmol) in Methanol (6 mL) gelöst, filtriert und zugetropft. In der blaugrünen Lösung entsteht ein grünbrauner Niederschlag, der filtriert wird. In der klaren Lösung, die zur Kristallisation stehen gelassen wird, bilden sich nach sechs Tagen blaue Prismen, welche filtriert, mit wenig Methanol gewaschen und einen Tag an der Luft getrocknet werden.

Ausbeute: 81 mg (18 %). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3392 s br  $\nu$ (OH), 2910 m  $\nu_{as}$ (CH<sub>2</sub>), 2859 m  $\nu_s$ (CH<sub>2</sub>), 1643 s  $\nu$ (C=N), 1599 s  $\nu$ (C=C)<sup>arom.</sup>, 1545 m (NO<sub>2</sub>), 1472 s, 1446 s, 1384 s  $\nu_s$ (NO<sub>2</sub>), 1295 s br, 1196 m  $\nu$ (Ar-OH), 1080 s, 1066 s, 1035 s  $\gamma$ (NO), 889 m, 768 m, 571 m. MS (micro-ESI in MeOH):  $m/z$  = 314 (100%, [Cu(Hsabhea) + H]<sup>+</sup>), 627 (2%, [Cu<sub>2</sub>(Hsabhea)<sub>2</sub> + H]<sup>+</sup>). Elementaranalyse berechnet (%) für [Cu<sub>4</sub>La(Hsabhea)<sub>4</sub>][La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] · 2 H<sub>2</sub>O, C<sub>52</sub>H<sub>76</sub>Cu<sub>4</sub>La<sub>2</sub>N<sub>14</sub>O<sub>32</sub> (1941.23 g/mol): C 32.17, H 3.95, N 10.10; gefunden: C 31.48, H 3.73, N 9.87.

**[Cu<sub>4</sub>Gd(Hsabhea)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (6)**

In eine methanolische Lösung (8 mL) des Liganden H<sub>3</sub>sabhea (119 mg, 0.47 mmol) wird eine methanolische Lösung (8 mL) von Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (213 mg, 0.47 mmol) getropft. Zu der entstehenden gelben Lösung wird eine methanolische Lösung (6 mL) von Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (114 mg, 0.47 mmol) getropft, wodurch ein dunkelgrüne Lösung entsteht. Anschließend wird Natriumhydroxid (57 mg, 1.42 mmol) in Methanol (8 mL) gelöst, filtriert und zugetropft. In der entstehenden blaugrünen Lösung bildet sich ein grüngrauer Niederschlag, der filtriert wird. Die klare Lösung wird zur Kristallisation stehen gelassen und nach etwa einem Monat bilden sich dunkelblaue Prismen. Diese werden filtriert, mit wenig Methanol gewaschen und einen Tag an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 14 mg (2 %). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3401 m br  $\nu$ (OH), 2924 w  $\nu_{as}$ (CH<sub>2</sub>), 1340 m  $\nu$ (C=N), 1597 w  $\nu$ (C=C)<sup>arom.</sup>, 1541 w  $\nu_{as}$ (NO<sub>2</sub>) 1469 m, 1446 m, 1384 vs  $\nu_s$ (NO<sub>2</sub>), 1291 m, 1075 m, 1033 w  $\gamma$ (NO), 938 w, 894 m, 768 m. MS (micro-ESI in MeOH):  $m/z$  = 1323 (100%, [Cu<sub>4</sub>(Hsabhea)<sub>4</sub> + MeOH + 2 H<sub>2</sub>O + H]<sup>+</sup>). Elementaranalyse berechnet (%) für [Cu<sub>4</sub>Gd(Hsabhea)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5 H<sub>2</sub>O, C<sub>52</sub>H<sub>82</sub>Cu<sub>4</sub>GdN<sub>11</sub>O<sub>26</sub> (1688.70 g/mol): C 36.98, H 4.89, N 9.12; gefunden: C 36.91, H 4.55, N 8.78.

**10.4 Synthese der zyklischen hexanuklearen Komplexe****10.4.1 Komplexe mit Natriumionen als Templat****[NaC{Gd(sabhea)}<sub>6</sub>]Cl (7)**

Die Synthese des Komplexes [NaC{Gd<sub>6</sub>(sabhea)<sub>6</sub>]Cl (7) kann nach zwei Methoden durchgeführt werden.

*Methode A*

Zu einer methanolischen Lösung des Liganden H<sub>3</sub>sabhea (92 mg, 0.36 mmol, in 7 mL) wird eine methanolische Lösung von GdCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (135 mg, 0.36 mmol, in 7 mL) getropft. Anschließend wird Natriumhydroxid (44 mg, 1.09 mmol) in Methanol (7 mL) gelöst, filtriert und zugetropft. Während der Zugabe bildet sich ein gelber Niederschlag, der sich sofort wieder löst. Die entstehende orange Lösung wird zur Kristallisation stehen gelassen. Über Nacht bildet sich das Produkt in Form oranger Prismen, welche filtriert, mit Methanol gewaschen und einen Tag an der Luft getrocknet werden.

Ausbeute: 110 mg (72 %). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3413$  m br  $\nu(\text{OH})$ , 3043 m  $\nu(\text{CH})^{\text{arom.}}$ , 3020 m, 2946 m  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ , 2848 s  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ , 2696 w, 1629 vs  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1597 s  $\nu(\text{C}=\text{C})^{\text{arom.}}$ , 1540 s, 1470 vs, 1450 s, 1399 m, 1344 s, 1193 m, 1149 m  $\nu(\text{Ar-O})$ , 1089 s, 1076 s, 938 m, 898 s  $\gamma(\text{CH})^{\text{arom.}}$ , 795 w, 759 s, 739 m, 597 m, 577 m, 558 m, 441 m.

#### Methode B

Zu einer methanolischen Lösung des Liganden  $\text{H}_3\text{sabhea}$  (144 mg, 0.57 mmol, in 10 mL) wird eine methanolische Lösung von  $\text{GdCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (106 mg, 0.28 mmol, in 10 mL) getropft. Anschließend wird Natriumhydroxid (68 mg, 1.71 mmol) in Methanol (10 mL) gelöst, filtriert und zugetropft. Während der Zugabe bildet sich ein gelber Niederschlag, der sich sofort wieder löst. Die entstehende klare orange Lösung wird zur Kristallisation stehen gelassen. Über Nacht kristallisiert das Produkt in Form oranger Prismen, die filtriert, mit Methanol gewaschen und einen Tag an der Luft getrocknet werden.

Ausbeute: 83 mg (68 %).

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3413$  m br  $\nu(\text{OH})$ , 3043 m  $\nu(\text{CH})^{\text{arom.}}$ , 3020 m, 2946 m  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ , 2848 s  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ , 2696 w, 1628 vs  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1597 s  $\nu(\text{C}=\text{C})^{\text{arom.}}$ , 1540 s, 1470 vs, 1450 s, 1399 m, 1344 s, 1193 m, 1149 m  $\nu(\text{Ar-O})$ , 1089 s, 1076 s, 938 m, 898 s  $\gamma(\text{CH})^{\text{arom.}}$ , 795 w, 759 s, 739 m, 597 m, 577 m, 558 m, 441 m. MS (micro-ESI in MeOH):  $m/z = 2462$  (100 %,  $[\text{Na}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6\}]^+$ ). Elementaranalyse berechnet (%) für  $[\text{Na}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{MeOH}$ ,  $\text{C}_{80}\text{H}_{112}\text{ClGd}_6\text{N}_{12}\text{NaO}_{21}$  (2579.8 g/mol): C 37.25, H 4.38, N 6.52; gefunden: C 36.68, H 3.85, N 6.13.

#### $[\text{Na}\{\text{Sm}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$ (8)

Die Synthese des Komplexes  $[\text{Na}\{\text{Sm}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$  (8) wird nach *Methode B* bei Komplex 7 durchgeführt.

Zu einer methanolischen  $\text{H}_3\text{sabhea}$ -Lösung (162 mg, 0.64 mmol, in 8 mL MeOH) wird eine methanolische Lösung (8 mL) von  $\text{SmCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (117 mg, 0.32 mmol) getropft. Anschließend wird Natriumhydroxid (77 mg, 1.93 mmol) in Methanol (8 mL) gelöst, filtriert und zugegeben. Während der Zugabe der Natriumhydroxidlösung bildet sich ein Niederschlag, der sich unmittelbar wieder löst. Aus der entstehenden orangen Lösung kristallisieren nach zwei Tagen orange Prismen. Diese werden filtriert, mit Methanol gewaschen und einen Tag an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 56 mg (42 %). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3392$  m br  $\nu(\text{OH})$ , 3041 m  $\nu(\text{CH})^{\text{arom.}}$ ,

3020 m, 2944 m  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ , 2843 s  $\nu_s(\text{CH}_2)$ , 2694 w, 1628 vs  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1596 s  $\nu(\text{C}=\text{C})^{arom.}$ , 1540 s, 1470 vs, 1449 s, 1399 m, 1343 s, 1148 m  $\nu(\text{Ar}-\text{O})$ , 1087 s, 1074 s, 937 m, 897 s  $\gamma(\text{CH})^{arom.}$ , 794 w, 760 s, 740 m, 596 m. MS (micro-ESI in MeOH):  $m/z = 436$  (60%,  $[\text{Sm}(\text{sabhea}) + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$ ), 1322 (100%,  $[\text{NaSm}_3(\text{sabhea})_3 + 2 \text{MeOH} + 2 \text{H}_2\text{O}]^+$ ), 2422 (60%,  $[\text{Na}\{\text{Sm}_6(\text{sabhea})_6\}]^+$ ). Elementaranalyse berechnet (%) für  $[\text{Na}\{\text{Sm}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$ ,  $\text{C}_{78}\text{H}_{102}\text{ClN}_{12}\text{NaO}_{18}\text{Sm}_6$  (2456.3 g/mol): C 38.14, H 4.19, N 6.84; gefunden: C 35.15, H 3.83, N 5.84.

### $[\text{Na}\{\text{Tb}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$ (9)

Die Synthese des Komplexes  $[\text{Na}\{\text{Tb}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$  (9) wird nach der *Methode A* und *Methode B* bei Komplex 7 durchgeführt.

#### *Methode A*

In eine methanolische Lösung des Liganden  $\text{H}_3\text{sabhea}$  (132 mg, 0.52 mmol, in 8 mL MeOH) wird eine methanolische Lösung (8 mL) von  $\text{TbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (195 mg, 0.52 mmol) getropft, wobei eine gelbe Lösung entsteht. Anschließend werden Natriumhydroxid (63 mg, 1.57 mmol) in Methanol (8 mL) gelöst, filtriert und zugetropft. Es entsteht eine orange Lösung mit einem farblosen Niederschlag, der filtriert wird. Die klare Lösung wird bei Raumtemperatur zu Kristallisation stehen gelassen. Nach ein paar Tagen bilden sich farblose Prismen, welche filtriert, mit Methanol gewaschen und einen Tag an der Luft getrocknet werden.

Ausbeute: 9 mg (4 %). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3400$  m br  $\nu(\text{OH})$ , 3032 w  $\nu(\text{CH})^{arom.}$ , 2945 m  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ , 2851 s  $\nu_s(\text{CH}_2)$ , 1629 vs  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1596 s  $\nu(\text{C}=\text{C})^{arom.}$ , 1540 s, 1471 vs, 1450 s, 1400 m, 1343 s, 1149 m  $\nu(\text{Ar}-\text{O})$ , 1089 m, 1076 s, 940 w, 899 s  $\gamma(\text{CH})^{arom.}$ , 765 s, 598 m. MS (micro-ESI in MeOH):  $m/z = 1247$  (14%,  $[\text{NaTb}_3(\text{sabhea})_3]^+$ ), 1655 (8%,  $[\text{NaTb}_4(\text{sabhea})_4]^+$ ), 2471 (100%,  $[\text{Na}\{\text{Tb}_6(\text{sabhea})_6\}]^+$ ). Elementaranalyse berechnet (%) für  $[\text{Na}\{\text{Tb}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$ ,  $\text{C}_{78}\text{H}_{102}\text{ClN}_{12}\text{NaO}_{18}\text{Tb}_6$  (2507.71 g/mol): C 37.36, H 4.10, N 6.70; gefunden: C 35.79, H 3.99, N 6.13.

#### *Methode B*

In eine methanolische Lösung des Liganden  $\text{H}_3\text{sabhea}$  (149 mg, 0.59 mmol, in 8 mL MeOH) wird eine methanolische Lösung (8 mL) von  $\text{TbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (110 mg, 0.29 mmol) getropft, wobei eine gelbe Lösung entsteht. Anschließend werden Natriumhydroxid (71

mg, 1.78 mmol) in Methanol (8 mL) gelöst, filtriert und zugetropft. Dabei entsteht eine orange Lösung, die bei Raumtemperatur zu Kristallisation stehen gelassen wird. Nach ein paar Tagen bilden sich farblose Prismen, welche filtriert, mit Methanol gewaschen und einen Tag an der Luft getrocknet werden.

Ausbeute: 104 mg (84 %). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3430$  m br  $\nu(\text{OH})$ , 3032 w  $\nu(\text{CH})^{\text{arom.}}$ , 2945 m  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ , 2851 s  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ , 1631 vs  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1598 s  $\nu(\text{C}=\text{C})^{\text{arom.}}$ , 1540 s, 1471 vs, 1449 s, 1399 m, 1343 s, 1150 m  $\nu(\text{Ar-O})$ , 1089 m, 1079 s, 936 w, 900 s  $\gamma(\text{CH})^{\text{arom.}}$ , 765 s, 596 m.

### [Na $\subset$ {Dy<sub>6</sub>(sabhea)<sub>6</sub>}]Cl (10)

Die Synthese des Komplexes [Na $\subset$ {Dy<sub>6</sub>(sabhea)<sub>6</sub>}]Cl (10) wird nach *Methode B* bei Komplex 7 durchgeführt.

In eine methanolische Lösung des Liganden H<sub>3</sub>sabhea (457 mg, 1.81 mmol, in 20 mL MeOH) wird eine methanolische Lösung von DyCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (341 mg, 0.90 mmol, in 20 mL MeOH) getropft. Zu der entstehenden gelben Lösung wird eine methanolische Natriumhydroxidlösung (217 mg, 5.43 mmol, in 10 mL MeOH), welche vorher filtriert wird, getropft. Die entstehende orange Lösung wird zur Kristallisation stehen gelassen. Nach zwei Tagen bilden sich farblose Prismen, welche filtriert, mit Methanol gewaschen und einen Tag an der Luft getrocknet werden.

Ausbeute: 248 mg (65 %). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3392$  m br  $\nu(\text{OH})$ , 3043 m  $\nu(\text{CH})^{\text{arom.}}$ , 3022 m, 2944 m  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ , 2851 s  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ , 2697 w, 1630 vs  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1596 s  $\nu(\text{C}=\text{C})^{\text{arom.}}$ , 1540 s, 1471 vs, 1450 s, 1399 m, 1343 s, 1272 m, 1247 w, 1194 m, 1149 m  $\nu(\text{Ar-O})$ , 1090 s, 1077 s, 1044 m, 1033 m, 1022 m, 940 m, 899 s  $\gamma(\text{CH})^{\text{arom.}}$ , 797 w, 762 s, 741 m, 598 m, 444 s. MS (micro-ESI in MeOH):  $m/z = 2494$  (100 %, [Na $\subset$ {Dy<sub>6</sub>(sabhea)<sub>6</sub>}]<sup>+</sup>). Elementaranalyse berechnet (%) für [Na $\subset$ {Dy<sub>6</sub>(sabhea)<sub>6</sub>}]Cl, C<sub>78</sub>H<sub>102</sub>ClDy<sub>6</sub>N<sub>12</sub>NaO<sub>18</sub> (2529.2 g/mol): C 37.04, H 4.06, N 6.65; gefunden: C 37.20, H 3.97, N 6.56.

#### 10.4.2 Komplexe mit Kaliumionen als Templat

### [K $\subset$ {Gd<sub>6</sub>(sabhea)<sub>6</sub>}]Cl (11)

Eine methanolische Lösung (6 mL) von GdCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (57 mg, 0.15 mmol) wird zu einer methanolischen Lösung (10 mL) des Liganden H<sub>3</sub>sabhea (77 mg, 0.30 mmol) getropft. Anschließend wird Kaliumhydroxid (52 mg, 0.90 mmol) in Methanol (6 mL) gelöst, filtriert und zugetropft. Die entstehende orange Lösung wird zur Kristallisation stehen gelassen.

Über Nacht kristallisiert **11** als hellgelbe Prismen, die filtriert, mit Methanol gewaschen und einen Tag an der Luft getrocknet werden.

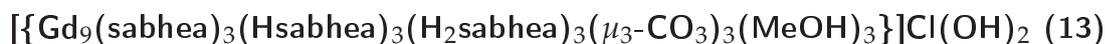
Ausbeute: 46 mg (70 %). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3393 m br  $\nu(\text{OH})$ , 3042 m  $\nu(\text{CH})^{\text{arom.}}$ , 3021 m, 2943 m  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ , 2845 s  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ , 2696 w, 1627 vs  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1596 s  $\nu(\text{C}=\text{C})^{\text{arom.}}$ , 1540 s, 1470 vs, 1450 m, 1399 m, 1344 s, 1271 w, 1193 m, 1149 m  $\nu(\text{Ar}-\text{O})$ , 1090 s, 1076 s, 939 m, 899 m  $\gamma(\text{CH})^{\text{arom.}}$ , 796 w, 760 m, 597 m, 559 m, 440 m. MS (micro-ESI in MeOH):  $m/z$  = 440 (66 %,  $[\text{Gd}(\text{sabhea}) + \text{MeOH} + \text{H}]^+$ ), 815 (40 %,  $[\text{Gd}_2(\text{sabhea})_2 + \text{H}]^+$ ), 846 (100 %,  $[\text{Gd}_2(\text{sabhea})_2 + \text{MeOH} + \text{H}]^+$ ), 1219 (20 %,  $[\text{Gd}_3(\text{sabhea})_3 + \text{H}]^+$ ), 1625 (10 %,  $[\text{Gd}_4(\text{sabhea})_4 + \text{H}]^+$ ). Elementaranalyse berechnet (%) für  $[\text{K}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$ ,  $\text{C}_{78}\text{H}_{102}\text{ClGd}_6\text{KN}_{12}\text{O}_{18}$  (2513.8 g/mol): C 37.27, H 4.09, N 6.69; gefunden: C 36.62, H 3.99, N 6.04.

### $[\text{K}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})\}]\text{Cl}$ (**12**)

In eine ethanolische Lösung (12 mL) des Liganden  $\text{H}_3\text{sabhea}$  (243 mg, 0.96 mmol) wird eine ethanolische Lösung (12 mL) von  $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (179 mg, 0.48 mmol) getropft, gefolgt von der Zugabe einer ethanolischen Kaliumhydroxidlösung (162 mg, 2.89 mmol, in 12 mL). Bei der Zugabe der KOH-Lösung bildet sich in der entstehenden orangen Lösung ein gelblicher Niederschlag, der abfiltriert wird. Die orange Lösung wird stehengelassen und nach einem Tag kristallisieren orange Prismen von **12**. Diese werden filtriert, mit Ethanol gewaschen und einen Tag an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 92 mg (45 %). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3392 m br  $\nu(\text{OH})$ , 3044 m  $\nu(\text{CH})^{\text{arom.}}$ , 3020 m  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ , 2950 m  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ , 2843 s  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ , 1627 vs  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1596 s  $\nu(\text{C}=\text{C})^{\text{arom.}}$ , 1540 s, 1471 vs, 1450 m, 1400 m, 1344 s, 1275 w, 1193 m, 1148 m  $\nu(\text{Ar}-\text{O})$ , 1091 s, 1076 s, 897 m  $\gamma(\text{CH})^{\text{arom.}}$ , 796 w, 758 m, 598 m, 576 m, 559 m, 441 m. MS (micro-ESI in MeOH):  $m/z$  = 440 (16 %,  $[\text{Gd}(\text{sabhea}) + \text{MeOH} + \text{H}]^+$ ), 814 (40 %,  $[\text{Gd}_2(\text{sabhea})_2 + \text{H}]^+$ ), 846 (100 %,  $[\text{Gd}_2(\text{sabhea})_2 + \text{MeOH} + \text{H}]^+$ ), 1221 (20 %,  $[\text{Gd}_3(\text{sabhea})_3 + \text{H}]^+$ ). Elementaranalyse berechnet (%) für  $[\text{K}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})\}]\text{Cl}$ ,  $\text{C}_{80}\text{H}_{110}\text{ClGd}_6\text{KN}_{12}\text{O}_{20}$  (2577.85 g/mol): C 37.27, H 4.30, N 6.52; gefunden: C 37.49, H 4.29, N 6.05.

## 10.5 Synthese der zyklischen nonanuklearen Komplexe



Die Synthese von Komplex **13** kann nach zwei Methoden durchgeführt werden.

### Methode A

In eine methanolische H<sub>3</sub>sabhea-Lösung (265 mg, 1.05 mmol, in 12 mL MeOH) wird eine methanolische Lösung (12 mL) von GdCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (391 mg, 1.05 mmol) getropft. Anschließend wird eine methanolische Natriumhydroxidlösung (84 mg, 2.10 mmol, in 12 mL) filtriert und zugetropft. Aus der entstehenden orange-gelben Lösung kristallisieren nach ein paar Tagen hellbraune Prismen, welche filtriert, mit Methanol gewaschen und einen Tag an der Luft getrocknet werden.

Ausbeute: 96 mg (22 %). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3392 m br  $\nu(\text{OH})$ , 2847 s  $\nu_s(\text{CH}_2)$ , 1628 vs  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1596 m  $\nu(\text{C}=\text{C})^{\text{arom.}}$ , 1576 w, 1559 m  $\nu_s(\text{CO}_3)$ , 1540 s, 1521 m, 1507 m, 1472 s  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3)$ , 1457 m, 1399 m, 1346 m, 1194 w, 1149 m  $\nu(\text{Ar-O})$ , 1089 s, 898 m  $\gamma(\text{CH})^{\text{arom.}}$ , 760 m, 668 s  $\gamma(\text{CO}_3)$ . MS (micro-ESI in MeOH):  $m/z$  = 440 (26%, [Gd(sabhea) + MeOH + H]<sup>+</sup>), 813 (37%, [Gd<sub>2</sub>(sabhea)<sub>2</sub> + H]<sup>+</sup>), 845 (100%, [Gd<sub>2</sub>(sabhea)<sub>2</sub> + MeOH + H]<sup>+</sup>), 1219 (40%, [Gd<sub>3</sub>(sabhea)<sub>3</sub> + H]<sup>+</sup>), 1628 (20%, [Gd<sub>4</sub>(sabhea)<sub>3</sub>(Hsabhea) + H]<sup>+</sup>). Elementaranalyse berechnet (%) für  $[\{\text{Gd}_9(\text{sabhea})_3(\text{Hsabhea})_3(\text{H}_2\text{sabhea})_3(\mu_3\text{-CO}_3)_3(\text{MeOH})_3\}]\text{Cl}(\text{OH})_2 \cdot \text{MeOH}$ , C<sub>124</sub>H<sub>180</sub>ClGd<sub>9</sub>N<sub>18</sub>O<sub>42</sub> (4045.55 g/mol): C 36.81, H 4.48, N 6.23; gefunden: C 34.02, H 4.14, N 5.76.

### Methode B

Eine methanolische Lösung GdCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (101 mg, 0.27 mmol, in 4 mL MeOH) wird in eine methanolische H<sub>3</sub>sabhea-Lösung (69 mg, 0.27 mmol, in 4 mL MeOH) getropft. Zu der entstehenden gelben Reaktionsgemisch wird eine methanolische Lösung von LiOH · H<sub>2</sub>O (34 mg, 0.82 mmol, in 4 mL MeOH) getropft, wobei gegen Ende der Zugabe ein oranger Niederschlag dauerhaft bestehen bleibt. Dieser wird filtriert und die erhaltene gelb-orange Lösung wird bei Raumtemperatur zur Kristallisation stehen gelassen. Nach 3 Wochen kristallisieren hellbraune Prismen, diese werden filtriert, mit Methanol gewaschen und einen Tag an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 14 mg (12 %). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3392 m br  $\nu(\text{OH})$ , 2847 s  $\nu_s(\text{CH}_2)$ , 1628 vs  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1596 m  $\nu(\text{C}=\text{C})^{\text{arom.}}$ , 1576 w, 1559 m  $\nu_s(\text{CO}_3)$ , 1540 s, 1521 m, 1507 m, 1472 s

$\nu_{as}(\text{CO}_3)$ , 1457 m, 1399 m, 1346 m, 1194 w, 1149 m  $\nu(\text{Ar-O})$ , 1089 s, 898 m  $\gamma(\text{CH})^{arom.}$ , 760 m, 668 s  $\gamma(\text{CO}_3)$ .

## 10.6 Synthese der polynuklearen Komplexe

### [Gd(saluns-penp)(*p*-bdc)(H<sub>2</sub>O)]<sub>∞</sub> (14)

In eine methanolische Lösung des Liganden Hsaluns-penp (61 mg, 0.18 mmol, in 4 mL MeOH) wird eine methanolische Lösung von GdCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (65 mg, 0.18 mmol, in 4 mL MeOH) getropft, wobei eine gelbe Lösung entsteht. Anschließend wird Natriumhydroxid (7 mg, 0.18 mmol) in Methanol (4 mL) gelöst, filtriert und zugetropft. Zu einer wässrigen Lösung von Terephthalsäure (29 mg, 0.18 mmol, in 4 mL H<sub>2</sub>O) wird eine wässrige Natriumhydroxidlösung (14 mg, 0.36 mmol, in 4 mL H<sub>2</sub>O) getropft, 20 Minuten gerührt und filtriert. Diese Lösung wird zu der obigen Lösung getropft. Während der Zugabe entsteht ein farbloser Niederschlag, der filtriert wird (91 mg). In dem gelben Filtrat entstehen während der Filtration mikrokristalline farblose Prismen. Die Kristalle werden filtriert, mit Methanol gewaschen und einen Tag an der Luft getrocknet. Zur Charakterisierung werden die farblosen Kristalle verwendet. Durch den Vergleich der spektroskopischen Daten des Niederschlages mit den spektroskopischen Daten der Kristalle kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem Niederschlag ebenfalls um den Komplex **14** handelt.

Ausbeute: 20 mg (15 %). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3413 s br  $\nu(\text{OH})$ , 3071 m  $\nu(\text{CH})^{arom.}$ , 2964 w  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ , 2919 w  $\nu_s(\text{CH}_2)$ , 1632 vs  $\nu(\text{C=N})$ , 1604 s  $\nu(\text{C=C})^{arom.}$ , 1573 s  $\nu_{as}(\text{CO}_2)$ , 1500 w, 1472 m  $\nu(\text{C=N})^{Pyridin}$ , 1450 m, 1375 vs  $\nu_s(\text{CO}_2)$ , 1342 m, 1151 w  $\nu(\text{Ar-O})$ , 1014 m, 911 w, 824 w, 755 m, 638 w, 599 w, 520 m. MS (micro-ESI in DMSO und MeOH):  $m/z$  = 689 (100 %, [Gd(saluns-penp)(*p*-bdc) + Na]<sup>+</sup>), 782 (21%, [Gd(saluns-penp)(*p*-bdc) + 2 H<sub>2</sub>O + DMSO + H]<sup>+</sup>), 860 (55%, [Gd(saluns-penp)(*p*-bdc) + H<sub>2</sub>O + 3 MeOH + DMSO + H]<sup>+</sup>). Elementaranalyse berechnet (%) für [Gd(saluns-penp)(*p*-bdc)(H<sub>2</sub>O)] · MeOH · 3 H<sub>2</sub>O, C<sub>30</sub>H<sub>37</sub>GdN<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (770.89 g/mol): C 46.74, H 4.84, N 7.27; gefunden: C 46.73, H 4.23, N 6.83.

**[Eu(saluns-penp)(*p*-bdc)(H<sub>2</sub>O)]<sub>∞</sub> (15)**

Eine methanolische Lösung von EuCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (75 mg, 0.20 mmol, in 4 mL MeOH) wird in eine methanolische Lösung von Hsaluns-penp (71 mg, 0.20 mmol, in 4 mL MeOH) getropft, wobei eine gelbe Lösung entsteht. Eine methanolische Natriumhydroxidlösung (8 mg, 0.20 mmol, in 4 mL MeOH) wird filtriert und zugetropft. Anschließend wird Terephthalsäure (34 mg, 0.20 mmol) in H<sub>2</sub>O (5 mL) gelöst, mit einer wässrigen Natriumhydroxidlösung (16 mg, 0.41 mmol, in 5 mL H<sub>2</sub>O) versetzt und zu der obigen Lösung getropft. Während der Zugabe entsteht ein farbloser Niederschlag, der bestehen bleibt und filtriert wird (100 mg). Aus der gelben Lösung kristallisieren nach einem Tag mikrokristalline farblose Prismen, die filtriert, mit Methanol gewaschen und einen Tag an der Luft getrocknet werden. Zur Charakterisierung werden die farblosen Kristalle verwendet. Durch den Vergleich der spektroskopischen Daten des Niederschlages mit den Daten der Kristalle kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem Niederschlag ebenfalls um den Komplex **15** handelt.

Ausbeute: 10 mg (6 %). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3432 s br  $\nu$ (OH), 3061 m  $\nu$ (CH)<sup>arom.</sup>, 2968 w  $\nu_{as}$ (CH<sub>2</sub>), 2885 w  $\nu_s$ (CH<sub>2</sub>), 1630 vs  $\nu$ (C=N), 1604 s  $\nu$ (C=C)<sup>arom.</sup>, 1573 s  $\nu_{as}$ (CO<sub>2</sub>), 1505 w, 1470 m  $\nu$ (C=N)<sup>Pyridin</sup>, 1447 m, 1375 s  $\nu_s$ (CO<sub>2</sub>), 1345 m, 1150 w  $\nu$ (Ar-O), 1014 m, 910 w, 818 m, 756 s, 596 m, 513 s. MS (micro-ESI in MeOH):  $m/z$  = 663 (76%, [Eu(saluns-penp)(*p*-bdc) + H]<sup>+</sup>), 753 (50%, [Eu(saluns-penp)(*p*-bdc) + 5 H<sub>2</sub>O + H]<sup>+</sup>), 841 (74%, [Eu(saluns-penp)(*p*-bdc) + H<sub>2</sub>O + 5 MeOH + H]<sup>+</sup>). Elementaranalyse berechnet (%) für [Eu(saluns-penp)(*p*-bdc)(H<sub>2</sub>O)] · 7 H<sub>2</sub>O · 1.5 MeOH, C<sub>30.5</sub>H<sub>47</sub>EuN<sub>4</sub>O<sub>14.5</sub> (853.68 g/mol): C 42.91, H 5.55, N 6.56; gefunden: C 42.33, H 4.00, N 6.04.

**[Tb(saluns-penp)(*p*-bdc)(H<sub>2</sub>O)]<sub>∞</sub> (16)**

Eine methanolische Lösung von TbCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (68 mg, 0.18 mmol, in 4 mL MeOH) wird in eine methanolische Lösung von Hsaluns-penp (63 mg, 0.18 mmol, in 4 mL MeOH) getropft, wobei eine gelbe Lösung entsteht. Eine methanolische Natriumhydroxidlösung (7 mg, 0.18 mmol, in 4 mL MeOH) wird filtriert und zugetropft. Anschließend wird Terephthalsäure (30 mg, 0.18 mmol) in H<sub>2</sub>O (5 mL) gelöst, mit einer wässrigen Natriumhydroxidlösung (15 mg, 0.37 mmol, in 5 mL H<sub>2</sub>O) versetzt und zu der obigen Lösung getropft. Während der Zugabe entsteht ein farbloser Niederschlag, der bestehen bleibt und filtriert wird (88 mg). Aus der gelben Lösung kristallisieren nach einem Tag mikro-

talline farblose Prismen, welche filtriert, mit Methanol gewaschen und einen Tag an der Luft getrocknet werden. Zur Charakterisierung werden die farblosen Kristalle verwendet. Durch den Vergleich der spektroskopischen Daten des Niederschlages mit denen der Kristalle kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem Niederschlag ebenfalls um den Komplex **16** handelt.

Ausbeute: 12 mg (8 %). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3422 s br  $\nu(\text{OH})$ , 3061 m  $\nu(\text{CH})^{\text{arom.}}$ , 2921 w  $\nu_s(\text{CH}_2)$ , 2857 s  $\nu_s(\text{CH}_2)$ , 1629 vs  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1603 vs  $\nu(\text{C}=\text{C})^{\text{arom.}}$ , 1572 vs  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ , 1505 m, 1471 s  $\nu(\text{C}=\text{N})^{\text{Pyridin}}$ , 1443 m, 1376 s  $\nu_s(\text{CO}_2)$ , 1346 s, 1149 m  $\nu(\text{Ar-O})$ , 1014 m, 911 m, 819 m, 754 s, 638 w, 598 w, 514 m. MS (micro-ESI in MeOH):  $m/z$  = 759 (100%,  $[\text{Tb}(\text{saluns-penp})(p\text{-bdc}) + 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$ ). Elementaranalyse berechnet (%) für  $[\text{Tb}(\text{saluns-penp})(p\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot 1.5\text{MeOH}$ ,  $\text{C}_{30.5}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{O}_{14.5}\text{Tb}$  (860.65 g/mol): C 42.56, H 5.50, N 6.51; gefunden: C 42.10, H 3.82, N 5.91.

# Anhang



---

## Übersicht der Komplexe

### Mononukleare Komplexe

- 1 [Gd(saluns-penp)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]
- 2 [Eu(saluns-penp)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]
- 3 [Tb(saluns-penp)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

### Pentanukleare heterometallische Komplexe

- 4 [Cu<sub>4</sub>La(Hsabhea)<sub>4</sub>]Cl<sub>3</sub>
- 5 [Cu<sub>4</sub>La(Hsabhea)<sub>4</sub>][La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]
- 6 [Cu<sub>4</sub>Gd(Hsabhea)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

### Zyklische hexanukleare Komplexe

- 7 [NaC{Gd<sub>6</sub>(sabhea)<sub>6</sub>}]Cl
- 8 [NaC{Sm<sub>6</sub>(sabhea)<sub>6</sub>}]Cl
- 9 [NaC{Tb<sub>6</sub>(sabhea)<sub>6</sub>}]Cl
- 10 [NaC{Dy<sub>6</sub>(sabhea)<sub>6</sub>}]Cl
- 11 [KC{Gd<sub>6</sub>(sabhea)<sub>6</sub>}]Cl
- 12 [KC{Gd<sub>6</sub>(sabhea)<sub>6</sub>(EtOH)(H<sub>2</sub>O)}]Cl

### Zyklische nonanukleare Komplexe

- 13 [{Gd<sub>9</sub>(sabhea)<sub>3</sub>(Hsabhea)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>sabhea)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(MeOH)<sub>3</sub>}]Cl(OH)<sub>2</sub>

---

## Polynukleare Komplexe

- 14  $[\text{Gd}(\text{saluns-penp})(p\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$
- 15  $[\text{Eu}(\text{saluns-penp})(p\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$
- 16  $[\text{Tb}(\text{saluns-penp})(p\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$

# 11 Angaben zu den Kristallstrukturanalysen

**Tabelle 11.1:** Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung für Komplex [Gd(saluns-penp)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1).

Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> GdN <sub>6</sub> O <sub>7</sub>
Molmasse (g mol <sup>-1</sup> )	626.69
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
a (pm)	894.37(2)
b (pm)	1765.95(3)
c (pm)	2806.48(6)
$\alpha$ (°)	90.00
$\beta$ (°)	90.00
$\gamma$ (°)	90.00
Zellvolumen (nm <sup>3</sup> )	4.43259(16)
Z	8
Kristallgröße (mm)	0.4 × 0.4 × 0.4
Temperatur (K)	133(2)
Wellenlänge (pm)	71.073
Dichte <sub>ber</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.878
F(000)	2472
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	3.050
gemessener $\theta$ -Bereich (°)	2.65, 27.46
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 9, -22 ≤ k ≤ 18, -32 ≤ l ≤ 36
gemessene Reflexe	5067
unabhängige Reflexe	3234
Goodness-of-Fit an $F^2$	0.924
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0844$ , $wR_2 = 0.0656$
endgültige R-Werte ( $F > 2\sigma(F)$ )	$R_1 = 0.0349$ , $wR_2 = 0.0554$

**Tabelle 11.2:** Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung für Komplex [Eu(saluns-penp)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2).

Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> EuN <sub>6</sub> O <sub>7</sub>
Molmasse (g mol <sup>-1</sup> )	621.40
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
a (pm)	895.340(10)
b (pm)	1769.73(3)
c (pm)	2803.57(4)
$\alpha$ (°)	90.00
$\beta$ (°)	90.00
$\gamma$ (°)	90.00
Zellvolumen (nm <sup>3</sup> )	4.44228(11)
Z	8
Kristallgröße (mm)	0.4 × 0.4 × 0.4
Temperatur (K)	133(2)
Wellenlänge (pm)	71.073
Dichte <sub>ber</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.858
F(000)	2464
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	2.881
gemessener $\theta$ -Bereich (°)	2.72, 27.49
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11, -22 ≤ k ≤ 22, -36 ≤ l ≤ 33
gemessene Reflexe	5092
unabhängige Reflexe	3502
Goodness-of-Fit an $F^2$	0.984
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0655, wR_2 = 0.0531$
endgültige R-Werte ( $F > 2\sigma(F)$ )	$R_1 = 0.0282, wR_2 = 0.0464$

**Tabelle 11.3:** Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung für Komplex [Tb(saluns-penp)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (3).

Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub> Tb
Molmasse (g mol <sup>-1</sup> )	628.36
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
a (pm)	893.73(2)
b (pm)	1763.79(3)
c (pm)	2804.80(6)
$\alpha$ (°)	90.00
$\beta$ (°)	90.00
$\gamma$ (°)	90.00
Zellvolumen (nm <sup>3</sup> )	4.42135(16)
Z	8
Kristallgröße (mm)	0.4 × 0.4 × 0.4
Temperatur (K)	133(2)
Wellenlänge (pm)	71.073
Dichte <sub>ber</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.888
F(000)	2480
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	3.257
gemessener $\theta$ -Bereich (°)	2.73, 27.48
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 11, -22 \leq k \leq 17, -36 \leq l \leq 36$
gemessene Reflexe	5066
unabhängige Reflexe	3076
Goodness-of-Fit an $F^2$	0.946
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0960, wR_2 = 0.0580$
endgültige R-Werte ( $F > 2\sigma(F)$ )	$R_1 = 0.0385, wR_2 = 0.0493$

**Tabelle 11.4:** Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung für Komplex  $[\text{Cu}_4\text{La}(\text{Hsabhea})_4]\text{Cl}_3$  (4).

Summenformel	$\text{C}_{53}\text{H}_{91}\text{Cl}_3\text{Cu}_4\text{LaN}_8\text{O}_{20.5}$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	1667.76
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a (pm)	12.1722(3)
b (pm)	13.9135(6)
c (pm)	21.2710(8)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	77.476(2)
$\beta$ ( $^\circ$ )	87.752(2)
$\gamma$ ( $^\circ$ )	84.191(2)
Zellvolumen ( $\text{nm}^3$ )	3.4981(2)
Z	2
Kristallgröße (mm)	$0.5 \times 0.5 \times 0.5$
Temperatur (K)	183(2)
Wellenlänge (pm)	71.073
Dichte <sub>ber</sub> ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1.583
F(000)	1706
Absorptionskoeffizient ( $\text{mm}^{-1}$ )	1.981
gemessener $\theta$ -Bereich ( $^\circ$ )	1.97, 27.49
Indexgrenzen	$-15 \leq h \leq 14, -18 \leq k \leq 15, -27 \leq l \leq 27$
gemessene Reflexe	15658
unabhängige Reflexe	10894
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.036
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1080, wR_2 = 0.1959$
endgültige R-Werte ( $F > 2\sigma(F)$ )	$R_1 = 0.0682, wR_2 = 0.1705$

**Tabelle 11.5:** Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung für Komplex  $[\text{Cu}_4\text{La}(\text{Hsabhea})_4][\text{La}(\text{NO}_3)_6]$  (**5**).

Summenformel	$\text{C}_{52}\text{H}_{74}\text{Cu}_4\text{La}_2\text{N}_{14}\text{O}_{31}$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	1923.23
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a (pm)	12.3957(6)
b (pm)	17.3203(8)
c (pm)	17.3761(8)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	74.421(3)
$\beta$ ( $^\circ$ )	85.537(3)
$\gamma$ ( $^\circ$ )	88.307(2)
Zellvolumen ( $\text{nm}^3$ )	3.5825(3)
Z	2
Kristallgröße (mm)	$1.0 \times 0.4 \times 0.4$
Temperatur (K)	133(2)
Wellenlänge (pm)	71.073
Dichte <sub>ber</sub> ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1.783
F(000)	1924
Absorptionskoeffizient ( $\text{mm}^{-1}$ )	2.425
gemessener $\theta$ -Bereich ( $^\circ$ )	2.04, 27.46
Indexgrenzen	$-14 \leq h \leq 16, -22 \leq k \leq 22, -20 \leq l \leq 22$
gemessene Reflexe	16149
unabhängige Reflexe	10397
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.029
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1574, wR_2 = 0.2942$
endgültige R-Werte ( $F > 2\sigma(F)$ )	$R_1 = 0.1018, wR_2 = 0.2540$

**Tabelle 11.6:** Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung für Komplex  $[\text{Cu}_4\text{Gd}(\text{Hsabhea})_4](\text{NO}_3)_3$  (**6**).

Summenformel	$\text{C}_{52.5}\text{H}_{82}\text{Cu}_4\text{GdN}_{11}\text{O}_{25.5}$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	1686.70
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a (pm)	14.7306(2)
b (pm)	16.6928(3)
c (pm)	27.4194(5)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	90.00
$\beta$ ( $^\circ$ )	90.2860(10)
$\gamma$ ( $^\circ$ )	90.00
Zellvolumen ( $\text{nm}^3$ )	6.7422(2)
Z	4
Kristallgröße (mm)	$0.6 \times 0.5 \times 0.4$
Temperatur (K)	133(2)
Wellenlänge (pm)	71.073
Dichte <sub>ber</sub> ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1.662
F(000)	3432
Absorptionskoeffizient ( $\text{mm}^{-1}$ )	2.297
gemessener $\theta$ -Bereich ( $^\circ$ )	2.37, 27.47
Indexgrenzen	$-17 \leq h \leq 19, -19 \leq k \leq 21, -35 \leq l \leq 35$
gemessene Reflexe	15107
unabhängige Reflexe	10211
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.037
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1030, wR_2 = 0.1604$
endgültige R-Werte ( $F > 2\sigma(F)$ )	$R_1 = 0.0569, wR_2 = 0.1392$

**Tabelle 11.7:** Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung für Komplex  $[\text{Na} \subset \{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6\}] \text{Cl}$  (7).

Summenformel	$\text{C}_{80}\text{H}_{112}\text{ClGd}_6\text{N}_{12}\text{NaO}_{21}$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	2577.74
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a (pm)	30.0703(7)
b (pm)	16.0186(4)
c (pm)	22.4933(6)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	90.00
$\beta$ ( $^\circ$ )	113.4240(10)
$\gamma$ ( $^\circ$ )	90.00
Zellvolumen ( $\text{nm}^3$ )	9.9418(4)
Z	4
Kristallgröße (mm)	$0.5 \times 0.5 \times 0.4$
Temperatur (K)	183(3)
Wellenlänge (pm)	71.073
Dichte <sub>ber</sub> ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1.722
F(000)	5016
Absorptionskoeffizient ( $\text{mm}^{-1}$ )	4.044
gemessener $\theta$ -Bereich ( $^\circ$ )	2.40, 27.49
Indexgrenzen	$-38 \leq h \leq 38, -19 \leq k \leq 20, -29 \leq l \leq 29$
gemessene Reflexe	11348
unabhängige Reflexe	7947
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.003
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0785, wR_2 = 0.1124$
endgültige R-Werte ( $F > 2\sigma(F)$ )	$R_1 = 0.0426, wR_2 = 0.0992$

**Tabelle 11.8:** Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung für Komplex  $[\text{Na} \subset \{\text{Sm}_6(\text{sabhea})_6\}] \text{Cl}$  (**8**).

Summenformel	$\text{C}_{78}\text{H}_{103}\text{ClN}_{12}\text{NaO}_{18}\text{Sm}_6$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	2456.26
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a (pm)	30.0373(9)
b (pm)	16.0167(5)
c (pm)	22.6435(7)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	90.00
$\beta$ ( $^\circ$ )	113.736(3)
$\gamma$ ( $^\circ$ )	90.00
Zellvolumen ( $\text{nm}^3$ )	9.9722(5)
Z	4
Kristallgröße (mm)	$0.5 \times 0.5 \times 0.5$
Temperatur (K)	133(2)
Wellenlänge (pm)	71.073
Dichte <sub>ber</sub> ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1.636
F(000)	4792
Absorptionskoeffizient ( $\text{mm}^{-1}$ )	3.569
gemessener $\theta$ -Bereich ( $^\circ$ )	2.63, 27.49
Indexgrenzen	$-38 \leq h \leq 38, -19 \leq k \leq 20, -29 \leq l \leq 29$
gemessene Reflexe	11378
unabhängige Reflexe	6979
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.048
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1184, wR_2 = 0.1737$
endgültige R-Werte ( $F > 2\sigma(F)$ )	$R_1 = 0.0578, wR_2 = 0.1493$

**Tabelle 11.9:** Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung für Komplex  $[\text{Na} \subset \{\text{Tb}_6(\text{sabhea})_6\}] \text{Cl}$  (9).

Summenformel	$\text{C}_{78}\text{H}_{102}\text{ClN}_{12}\text{NaO}_{18}\text{Tb}_6$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	2507.68
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a (pm)	29.9246(8)
b (pm)	15.9842(5)
c (pm)	22.3562(6)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	90.00
$\beta$ ( $^\circ$ )	113.3810(10)
$\gamma$ ( $^\circ$ )	90.00
Zellvolumen ( $\text{nm}^3$ )	9.8154(5)
Z	4
Kristallgröße (mm)	$0.6 \times 0.6 \times 0.5$
Temperatur (K)	133(2)
Wellenlänge (pm)	71.073
Dichte <sub>ber</sub> ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1.697
F(000)	4864
Absorptionskoeffizient ( $\text{mm}^{-1}$ )	4.359
gemessener $\theta$ -Bereich ( $^\circ$ )	2.22, 27.51
Indexgrenzen	$-36 \leq h \leq 38, -13 \leq k \leq 20, -28 \leq l \leq 29$
gemessene Reflexe	11092
unabhängige Reflexe	8949
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.028
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0916, wR_2 = 0.2444$
endgültige R-Werte ( $F > 2\sigma(F)$ )	$R_1 = 0.0785, wR_2 = 0.2287$

**Tabelle 11.10:** Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung für Komplex  $[\text{Na}\{\text{Dy}_6(\text{sabhea})_6\}]\text{Cl}$  (**10**).

Summenformel	$\text{C}_{80}\text{H}_{111}\text{ClDy}_6\text{N}_{12}\text{NaO}_{20.50}$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	2602.25
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a (pm)	14.1771(6)
b (pm)	14.3831(7)
c (pm)	14.4424(6)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	97.453(2)
$\beta$ ( $^\circ$ )	106.384(2)
$\gamma$ ( $^\circ$ )	110.701(2)
Zellvolumen ( $\text{nm}^3$ )	2.5551(2)
Z	1
Kristallgröße (mm)	$0.6 \times 0.6 \times 0.5$
Temperatur (K)	183(2)
Wellenlänge (pm)	71.073
Dichte <sub>ber</sub> ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1.691
F(000)	1263
Absorptionskoeffizient ( $\text{mm}^{-1}$ )	4.426
gemessener $\theta$ -Bereich ( $^\circ$ )	2.43, 27.47
Indexgrenzen	$-18 \leq h \leq 17, -16 \leq k \leq 18, -18 \leq l \leq 18$
gemessene Reflexe	11614
unabhängige Reflexe	9115
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.223
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0701, wR_2 = 0.1225$
endgültige R-Werte ( $F > 2\sigma(F)$ )	$R_1 = 0.0467, wR_2 = 0.1146$

**Tabelle 11.11:** Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung für Komplex  $[K\subset\{Gd_6(sabhea)_6\}]Cl$  (11).

Summenformel	$C_{78}H_{102}ClGd_6KN_{12}O_{18}$
Molmasse ( $g\ mol^{-1}$ )	2513.77
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a (pm)	30.2247(8)
b (pm)	16.0754(5)
c (pm)	22.5383(4)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	90.00
$\beta$ ( $^\circ$ )	113.0910(10)
$\gamma$ ( $^\circ$ )	90.00
Zellvolumen ( $nm^3$ )	10.0734(4)
Z	4
Kristallgröße (mm)	$0.5 \times 0.5 \times 0.4$
Temperatur (K)	183(2)
Wellenlänge (pm)	71.073
Dichte <sub>ber</sub> ( $g\ cm^{-3}$ )	1.658
F(000)	4872
Absorptionskoeffizient ( $mm^{-1}$ )	4.023
gemessener $\theta$ -Bereich ( $^\circ$ )	2.39, 27.47
Indexgrenzen	$-35 \leq h \leq 39, -16 \leq k \leq 20, -29 \leq l \leq 26$
gemessene Reflexe	11435
unabhängige Reflexe	9017
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.139
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0575, wR_2 = 0.1178$
endgültige R-Werte ( $F > 2\sigma(F)$ )	$R_1 = 0.0390, wR_2 = 0.1083$

**Tabelle 11.12:** Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung für Komplex  $[\text{K}\{\text{Gd}_6(\text{sabhea})_6(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})\}]\text{Cl}$  (**12**).

Summenformel	$\text{C}_{81}\text{H}_{113}\text{ClGd}_6\text{KN}_{12}\text{O}_{20.50}$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	2600.88
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a (pm)	25.7726(5)
b (pm)	20.9833(4)
c (pm)	24.8039(6)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	90.00
$\beta$ ( $^\circ$ )	119.8490(10)
$\gamma$ ( $^\circ$ )	90.00
Zellvolumen ( $\text{nm}^3$ )	11.6343(4)
Z	4
Kristallgröße (mm)	$0.5 \times 0.5 \times 0.5$
Temperatur (K)	183(2)
Wellenlänge (pm)	71.073
Dichte <sub>ber</sub> ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1.485
F(000)	5068
Absorptionskoeffizient ( $\text{mm}^{-1}$ )	3.487
gemessener $\theta$ -Bereich ( $^\circ$ )	2.60, 27.51
Indexgrenzen	$-33 \leq h \leq 33, -27 \leq k \leq 27, -32 \leq l \leq 29$
gemessene Reflexe	13313
unabhängige Reflexe	9026
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.010
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0840, wR_2 = 0.1307$
endgültige R-Werte ( $F > 2\sigma(F)$ )	$R_1 = 0.0446, wR_2 = 0.1128$

**Tabelle 11.13:** Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung für Komplex  $[\{\text{Gd}_9(\text{sabhea})_3(\text{Hsabhea})_3(\text{H}_2\text{sabhea})_3(\mu_3\text{-CO}_3)_3(\text{MeOH})_3\}]\text{Cl}(\text{OH})_2$  (**13**).

Summenformel	$\text{C}_{13.37}\text{H}_{20}\text{Cl}_{0.11}\text{Gd}_{0.95}\text{N}_{1.89}\text{O}_{4.74}$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	435.75
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$P2_13$
a (pm)	25.046(3)
b (pm)	25.046(3)
c (pm)	25.046(3)
$\alpha$ (°)	90.00
$\beta$ (°)	90.00
$\gamma$ (°)	90.00
Zellvolumen ( $\text{nm}^3$ )	15.7114(3)
Z	12
Kristallgröße (mm)	$0.8 \times 0.8 \times 0.7$
Temperatur (K)	183(2)
Wellenlänge (pm)	71.073
Dichte <sub>ber</sub> ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1.750
F(000)	8124
Absorptionskoeffizient ( $\text{mm}^{-1}$ )	3.839
gemessener $\theta$ -Bereich (°)	1.99, 27.48
Indexgrenzen	$-32 \leq h \leq 32, -29 \leq k \leq 32, -32 \leq l \leq 31$
gemessene Reflexe	12038
unabhängige Reflexe	9969
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.008
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0614, wR_2 = 0.1045$
endgültige R-Werte ( $F > 2\sigma(F)$ )	$R_1 = 0.0397, wR_2 = 0.0927$

**Tabelle 11.14:** Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung für Komplex [Gd(saluns-penp)(*p*-bdc)(H<sub>2</sub>O)]<sub>∞</sub> (**14**).

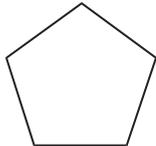
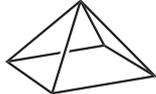
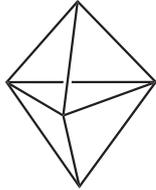
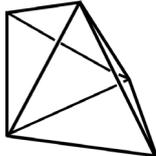
Summenformel	C <sub>40.50</sub> H <sub>40.65</sub> Gd <sub>1.33</sub> N <sub>5.33</sub> O <sub>12</sub>
Molmasse (g mol <sup>-1</sup> )	1003.73
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> (pm)	11.564(2)
<i>b</i> (pm)	11.535(2)
<i>c</i> (pm)	22.797(5)
$\alpha$ (°)	90.00
$\beta$ (°)	98.14(3)
$\gamma$ (°)	90.00
Zellvolumen (nm <sup>3</sup> )	3.0102(10)
<i>Z</i>	3
Temperatur (K)	100(2)
Wellenlänge (pm)	71.250
Dichte <sub>ber</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.661
<i>F</i> (000)	1507
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	2.264
gemessener $\theta$ -Bereich (°)	2.51, 30.64
Indexgrenzen	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -32 ≤ <i>l</i> ≤ 32
gemessene Reflexe	8722
unabhängige Reflexe	7302
Goodness-of-Fit an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.025
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0671, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1337
endgültige <i>R</i> -Werte ( <i>F</i> > 2σ( <i>F</i> ))	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0549, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1280



# 12 Angaben zu Continuous Shape Measure

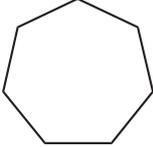
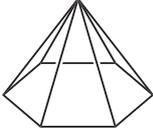
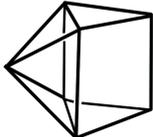
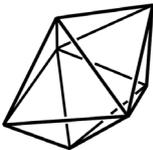
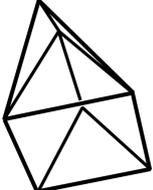
## 12.1 Ideale Polyeder

**Tabelle 12.1:** Graphische Darstellung der idealen Polyeder für die Koordinationszahl 5 und deren Abkürzung.

Pentagon	PP-5	
Vakantes Oktaeder	vOC-5	
Trigonale Bipyramide	TBPY-5	
Quadratische Pyramide	SPY-5	
Trigonale Bipyramide nach Johnson* (J12)	JTBPY-5	

\*Johnson-Körper sind streng konvexe Polyeder, die aus regelmäßigen Vielecken aufgebaut sind. Jedoch sind sie weder platonische Körper, archimedische Körper, Prismen noch Antiprismen.

**Tabelle 12.2:** Graphische Darstellung der idealen Polyeder für die Koordinationszahl 7 und deren Abkürzung.

Heptagon	HP-7	
Hexagonale Pyramide	HPY-7	
Pentagonale Bipyramide	PBPY-7	
Überkapptes Oktaeder	COC-7	
Überkapptes trigonales Prisma	CTPR-7	
Pentagonale Bipyramide nach Johnson (J13)	JPBPY-7	
Verlängerte Dreieckspyramide (J7)	JETPY-7	

**Tabelle 12.3:** Graphische Darstellung der idealen Polyeder für die Koordinationszahl 8 und deren Abkürzung.

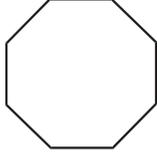
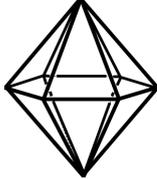
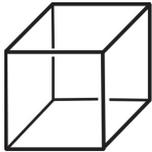
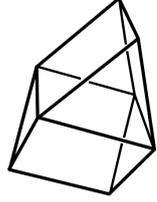
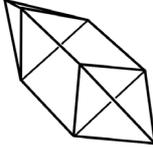
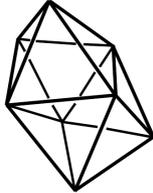
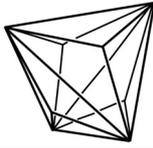
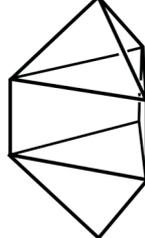
Oktagon	OP-8	
Heptagonale Pyramide	HPY-8	
Hexagonale Bipyramide	HBPY-8	
Würfel	CU-8	
Quadratisches Antiprisma	SAPR-8	
Triangulares Dodekaeder	TDD-8	
Verdrehter Doppelkeil nach Johnson (J26, Gyrobifastigium)	JGBF-8	

Tabelle 12.3: Fortsetzung

Verlängerte Dreiecksbipyramide nach Johnson (J14)	JETBPY-8	
Doppelt erweitertes Dreiecksprisma nach Johnson (J50)	JBTPR-8	
Doppelt erweitertes Dreiecksprisma	BTPR-8	
Trigondodekaeder (J84)	JSD-8	
Triakistetraeder	TT-8	
Verlängerte Dreiecksbipyramide	ETBPY-8	

**Tabelle 12.4:** Graphische Darstellung der idealen Polyeder für die Koordinationszahl 9 und deren Abkürzung.

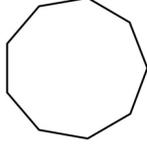
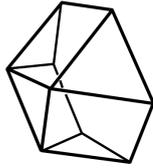
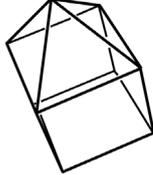
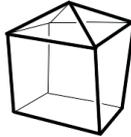
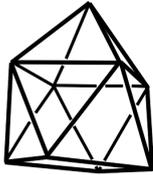
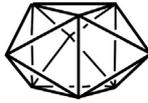
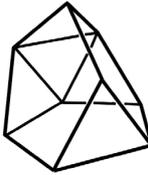
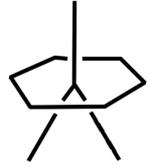
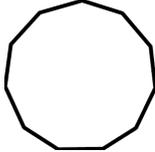
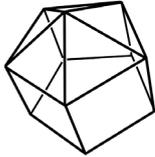
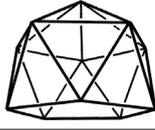
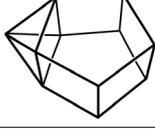
Nonagon	EP-9	
Oktagonale Pyramide	OPY-9	
Heptagonale Bipyramide	HBPY-9	
Dreieckskuppel nach Johnson (J3)	JTC-9	
Verlängerte Quadratpyramide nach Johnson (J8)	JCCU-9	
Überkappter Würfel	CCU-9	
Verdreht verlängerte Quadratpyramide nach Johnson (J10)	JCSAPR-9	

Tabelle 12.4: Fortsetzung

Überkapptes quadratisches Anti- prima	CSAPR-9	
Dreifach überkapptes Dreieckspris- ma nach Johnson (J51)	JTCTPR-9	
Dreifach überkapptes Dreieckspris- ma	TCTPR-9	
Dreifach beschnittener Ikosaeder nach Johnson (J63)	JTDIC-9	
Hula-Hoop	HH-9	
Muffin	MFF-9	

**Tabelle 12.5:** Graphische Darstellung der idealen Polyeder für die Koordinationszahl 11 und deren Abkürzung.

Hendekagon	HP-11	
Dekagonale Pyramide	DPY-11	
Nonagonale Bipyramide	EBPY-11	
Verlängerte pentagonale Pyramide nach Johnson (J9)	JCPPR-11	
Überkapptes pentagonales Antiprisma nach Johnson (J11)	JCPAPR-11	
Erweitertes Fünfeckprisma nach Johnson (J52)	JAPPR-11	
Erweiterte Sphenocorona nach Johnson (J77)	JASPC-11	

## 12.2 CShM-Parameter der Metallionen der Komplexe

**Tabelle 12.9:** CShM-Parameter für das Lanthanion (Koordinationszahl acht) und die Kupferionen (Koordinationszahl fünf) des pentanuklearen Komplexes **4**.

Koordinationszahl 5		Cu1	Cu2	Cu3	Cu4
Pentagon	PP-5	27.910	25.619	21.483	19.561
Vakantes Oktaeder	vOC-5	6.713	6.323	4.486	3.970
Trigonale Bipyramide	TBPY-5	8.350	9.144	10.174	9.118

**Tabelle 12.6:** CShM-Parameter für das Gadoliniumion des mononuklearen Komplexes **1** mit der Koordinationszahl neun.

		Gd1
Nonagon	EP-9	27.307
Oktagonale Pyramide	OPY-9	21.385
Heptagonale Bipyramide	HBPY-9	25.104
Dreieckskuppel nach Johnson (J3)	JTC-9	24.110
Verlängerte Quadratpyramide nach Johnson (J8)		20.844
Überkappter Würfel	CCU-9	22.843
Verdreht verlängerte Quadratpyramide nach Johnson (J10)	JCSAPR-9	20.541
Überkapptes quadratisches Antiprisma	CSAPR-9	22.344
Dreifachüberkapptes trigonales Prisma nach Johnson (J51)	JTCTPR-9	20.480
Dreifachüberkapptes trigonales Prisma	TCTPR-9	22.959
Dreifach beschnittener Ikosaeder nach Johnson (J63)	JTDIC-9	21.948
Hula-Hoop	HH-9	23.662
Muffin	MFF-9	20.906

Tabelle 12.9: Fortsetzung

Quadratische Pyramide	SPY-5	4.821	5.207	6.118	5.815
Trigonale Bipyramide nach Johnson (J12)	JTBPY-5	10.154	9.164	12.070	10.118
Koordinationszahl 8		La			
Oktagon	OP-8	26.528			
Heptagonale Pyramide	HPY-8	18.004			
Hexagonale Bipyramide	HBPY-8	12.912			
Würfel	CU-8	18.466			
Quadratisches Antiprisma	SAPR-8	10.703			
Triangulares Dodekaeder	TDD-8	8.425			
Verdrehter Doppelkeil nach Johnson (J26, Gyrobifastigium)	JGBF-8	7.676			
Verlängerte Dreiecksbipyramide nach Johnson (J14)	JETBPY-8	24.840			
Doppelt erweitertes Dreiecksprisma nach Johnson (J50)	JBTPR-8	7.323			
Doppelt erweitertes Dreiecksprisma	BTPR-8	8.902			
Trigondodekaeder (J84)	JSD-8	5.732			
Triakistetraeder	TT-8	18.818			
Verlängerte Dreiecksbipyramide	ETBPY-8	23.208			

**Tabelle 12.10:** CShM-Parameter für das achtfach und das elffach koordinierte Lanthanion und die Kupferionen (Koordinationszahl fünf) des pentanuklearen Komplexes **5**.

Koordinationszahl 5		Cu1	Cu2	Cu3	Cu4
Pentagon	PP-5	30.923	22.831	28.663	26709
Vakantes Oktaeder	vOC-5	7.814	5.553	6.386	7.397
Trigonale Bipyramide	TBPY-5	4.912	6.323	6.997	6.515
Quadratische Pyramide	SPY-5	4.991	4.557	5.769	5.896

Tabelle 12.10: Fortsetzung

Trigonale Bipyramide nach Johnson (J12)	JTBPY-5	6.780	8.906	7.088	7.182
Koordinationszahl 8		La1			
Oktagon	OP-8	33.328			
Heptagonale Pyramide	HPY-8	17.882			
Hexagonale Bipyramide	HBPY-8	13.826			
Würfel	CU-8	17.021			
Quadratisches Antiprisma	SAPR-8	9.166			
Triangulares Dodekaeder	TDD-8	7.042			
Verdrehter Doppelkeil nach Johnson (J26, Gyrobifastigium)	JGBF-8	10.029			
Verlängerte Dreiecksbipyramide nach Johnson (J14)	JETBPY-8	21.687			
Doppelt erweitertes Dreiecksprisma nach Johnson (J50)	JBTPR-8	8.189			
Doppelt erweitertes Dreiecksprisma	BTPR-8	8.362			
Trigondodekaeder (J84)	JSD-8	9.679			
Triakistetraeder	TT-8	17.426			
Verlängerte Dreiecksbipyramide	ETBPY-8	19.461			
Koordinationszahl 11		La2			
Hendekagon	HP-11	21.403			
Dekagonale Pyramide	DPY-11	13.506			
Nonagonale Bipyramide	EBPY-11	16.920			
Verlängerte pentagonale Pyramide nach Johnson (J9)	JCPPR-11	16.545			
Überkapptes pentagonales Antiprisma nach Johnson (J11)	JCPAPR-11	8.998			
Erweitertes Fünfeckprisma nach Johnson (J52)	JAPPR-11	12.448			

**Tabelle 12.10:** Fortsetzung

Erweiterte Sphenocorona nach Johnson (J77)	JASPC-11	12.449
--	----------	--------

**Tabelle 12.11:** CShM-Parameter für das Gadoliniumion (Koordinationszahl acht) und die Kupferionen (Koordinationszahl fünf) des pentanuklearen Komplexes **6**.

Koordinationszahl 5		Cu1	Cu2	Cu3	Cu4
Pentagon	PP-5	19.098	18.474	21.405	20.816
Vakantes Oktaeder	vOC-5	3.190	11.016	11.506	2.724
Trigonale Bipyramide	TBPY-5	7.470	10.161	12.355	6.987
Quadratische Pyramide	SPY-5	4.841	8.877	9.306	3.891
Trigonale Bipyramide nach Johnson (J12)	JTBPY-5	7.420	15.413	16.373	7.872
Koordinationszahl 8		Gd			
Oktagon	OP-8	16.586			
Heptagonale Pyramide	HPY-8	18.849			
Hexagonale Bipyramide	HBPY-8	17.559			
Würfel	CU-8	14.396			
Quadratisches Antiprisma	SAPR-8	6.850			
Triangulares Dodekaeder	TDD-8	5.851			
Verdrehter Doppelkeil nach Johnson (J26, Gyrobifastigium)	JGBF-8	14.403			
Verlängerte Dreiecksbipyramide nach Johnson (J14)	JETBPY-8	24.952			
Doppelt erweitertes Dreiecksprisma nach Johnson (J50)	JBTPR-8	6.757			
Doppelt erweitertes Dreiecksprisma	BTPR-8	6.863			
Trigondodekaeder (J84)	JSD-8	5.667			
Triakistetraeder	TT-8	14.199			

12.2 CShM-Parameter der Metallionen der Komplexe

---

**Tabelle 12.11:** Fortsetzung

---

Verlängerte Dreiecksbipyramide	ETBPY-8	19.750
--------------------------------	---------	--------

---

---

**Tabelle 12.7:** CShM-Parameter für das Europiumion des mononuklearen Komplexes **2** mit der Koordinationszahl neun.

		Eu1
Nonagon	EP-9	27.216
Oktagonale Pyramide	OPY-9	21.355
Heptagonale Bipyramide	HBPY-9	25.021
Dreieckskuppel nach Johnson (J3)	JTC-9	24.055
Verlängerte Quadratpyramide nach Johnson (J8)	20.750	
Überkappter Würfel	CCU-9	22.743
Verdreht verlängerte Quadratpyramide nach Johnson (J10)	JCSAPR-9	20.600
Überkapptes quadratisches Antiprisma	CSAPR-9	22.396
Dreifachüberkapptes trigonales Prisma nach Johnson (J51)	JTCTPR-9	20.499
Dreifachüberkapptes trigonales Prisma	TCTPR-9	22.997
Dreifach beschnittener Ikosaeder nach Johnson (J63)	JTDIC-9	21.923
Hula-Hoop	HH-9	23.583
Muffin	MFF-9	20.943

**Tabelle 12.8:** CShM-Parameter für das Terbiumion des mononuklearen Komplexes **3** mit der Koordinationszahl neun.

		Tb1
Nonagon	EP-9	27.358
Oktagonale Pyramide	OPY-9	21.430
Heptagonale Bipyramide	HBPY-9	25.262
Dreieckskuppel nach Johnson (J3)	JTC-9	24.189
Verlängerte Quadratpyramide nach Johnson (J8)	20.979	
Überkappter Würfel	CCU-9	22.980
Verdreht verlängerte Quadratpyramide nach Johnson (J10)	JCSAPR-9	20.544
Überkapptes quadratisches Antiprisma	CSAPR-9	22.358
Dreifachüberkapptes trigonales Prisma nach Johnson (J51)	JTCTPR-9	20.484
Dreifachüberkapptes trigonales Prisma	TCTPR-9	22.970
Dreifach beschnittener Ikosaeder nach Johnson (J63)	JTDIC-9	22.002
Hula-Hoop	HH-9	23.744
Muffin	MFF-9	20.939

**Tabelle 12.12:** CShM-Parameter für die Gadoliniumionen des hexanuklearen Komplexes **7**. mit der Koordinationszahl sieben.

		Gd1	Gd2	Gd3
Heptagon	HP-7	26.055	28.489	35.595
Hexagonale Pyramide	HPY-7	27.798	14.728	29.070
Pentagonale Bipyramide	PBPY-7	27.056	13.729	36.270
Überkapptes Oktaeder	COC-7	23.550	8.624	35.391
Überkapptes trigonales Prisma	CTPR-7	23.016	9.358	35.425
Pentagonale Bipyramide nach Johnson (J13)	JPBPY-7	29.903	10.800	28.964
Verlängerte Dreieckspyramide (J7)	JETPY-7	24.539	14.357	27.170

**Tabelle 12.13:** CShM-Parameter für die Samariumionen des hexanuklearen Komplexes **8** mit der Koordinationszahl sieben.

		Sm1	Sm2	Sm3
Heptagon	HP-7	25.973	28.488	35.547
Hexagonale Pyramide	HPY-7	27.837	14.731	29.165
Pentagonale Bipyramide	PBPY-7	26.918	13.463	36.471
Überkapptes Oktaeder	COC-7	23.490	8.694	35.584
Überkapptes trigonales Prisma	CTPR-7	22.935	9.320	35.563
Pentagonale Bipyramide nach Johnson (J13)	JPBPY-7	29.501	10.870	29.175
Verlängerte Dreieckspyramide (J7)	JETPY-7	24.452	14.369	27.132

**Tabelle 12.14:** CShM-Parameter für die Terbiumionen des hexanuklearen Komplexes **9** mit der Koordinationszahl sieben.

		Tb1	Tb2	Tb3
Heptagon	HP-7	26.070	28.487	35.210
Hexagonale Pyramide	HPY-7	27.741	14.365	28.863
Pentagonale Bipyramide	PBPY-7	27.003	13.657	36.089
Überkapptes Oktaeder	COC-7	23.457	8.736	35.270
Überkapptes trigonales Prisma	CTPR-7	22.940	9.435	35.313
Pentagonale Bipyramide nach Johnson (J13)	JPBPY-7	29.918	11.080	28.830
Verlängerte Dreieckspyramide (J7)	JETPY-7	24.520	14.387	27.117

**Tabelle 12.15:** CShM-Parameter für die Dysprosiumionen des hexanuklearen Komplexes **10** mit der Koordinationszahl sieben.

		Dy1	Dy2	Dy3
Heptagon	HP-7	37.66	26.780	30.360
Hexagonale Pyramide	HPY-7	24.957	21.104	20.592
Pentagonale Bipyramide	PBPY-7	25.918	10.925	19.078
Überkapptes Oktaeder	COC-7	24.712	7.374	15.729
Überkapptes trigonales Prisma	CTPR-7	25.096	7.122	17.063
Pentagonale Bipyramide nach Johnson (J13)	JPBPY-7	20.113	9.686	24.956
Verlängerte Dreieckspyramide (J7)	JETPY-7	23.387	9.446	20.921

**Tabelle 12.16:** CShM-Parameter für die Gadoliniumionen des hexanuklearen Komplexes **11** mit der Koordinationszahl sieben.

		Gd1	Gd2	Gd3
Heptagon	HP-7	26.552	27.194	35.967
Hexagonale Pyramide	HPY-7	28.137	15.112	29.417
Pentagonale Bipyramide	PBPY-7	27.477	14.552	36.290
Überkapptes Oktaeder	COC-7	23.921	8.979	35.510
Überkapptes trigonales Prisma	CTPR-7	23.388	9.944	35.544
Pentagonale Bipyramide nach Johnson (J13)	JPBPY-7	30.790	10.891	29.015
Verlängerte Dreieckspyramide (J7)	JETPY-7	24.241	13.447	27.301

**Tabelle 12.17:** CShM-Parameter für die Gadoliniumionen des hexanuklearen Komplexes **12** mit den Koordinationszahlen sieben und acht.

Koordinationszahl 8		Gd1	
Oktagon	OP-8	33.888	
Heptagonale Pyramide	HPY-8	33.879	
Hexagonale Bipyramide	HBPY-8	34.196	
Würfel	CU-8	35.103	
Quadratisches Antiprisma	SAPR-8	29.778	
Triangulares Dodekaeder	TDD-8	28.903	
Verdrehter Doppelkeil nach Johnson (J26, Gyrobifastigium)	JGBF-8	24.038	
Verlängerte Dreiecksbipyramide nach Johnson (J14)	JETBPY-8	21.360	
Doppelt erweitertes Dreiecksprisma nach Johnson (J50)	JBTPR-8	21.649	
Doppelt erweitertes Dreiecksprisma	BTPR-8	27.686	
Trigondodekaeder (J84)	JSD-8	23.594	
Triakistetraeder	TT-8	32.705	
Verlängerte Dreiecksbipyramide	ETBPY-8	32.406	
Koordinationszahl 7		Gd2	Gd3
Heptagon	HP-7	26.425	33.289
Hexagonale Pyramide	HPY-7	16.177	26.748
Pentagonale Bipyramide	PBPY-7	11.560	30.805
Überkapptes Oktaeder	COC-7	7.535	25.291
Überkapptes trigonales Prisma	CTPR-7	8.116	24.919
Pentagonale Bipyramide nach Johnson (J13)	JPBPY-7	13.349	27.213
Verlängerte Dreieckspyramide (J7)	JETPY-7	17.411	22.716

**Tabelle 12.18:** CShM-Parameter für die Gadoliniumionen des nonanuklearen Komplexes **13** mit der Koordinationszahl acht.

		Gd1	Gd2	Gd3
Oktagon	OP-8	31.961	31.102	33.739
Heptagonale Pyramide	HPY-8	22.851	24.004	30.508
Hexagonale Bipyramide	HBPY-8	16.222	15.571	35.895
Würfel	CU-8	12.691	12.033	38.858
Quadratisches Antiprisma	SAPR-8	3.773	2.800	39.636
Triangulares Dodekaeder	TDD-8	1.587	1.192	39.063
Verdrehter Doppelkeil nach Johnson (J26, Gyrobifastigium)	JGBF-8	11.218	11.770	28.615
Verlängerte Dreiecksbipyramide nach Johnson (J14)	JETBPY-8	26.865	28.182	22.435
Doppelt erweitertes Dreiecksprisma nach Johnson (J50)	JBTPR-8	2.779	3.018	33.410
Doppelt erweitertes Dreiecksprisma	BTPR-8	2.196	2.636	37.168
Trigondodekaeder (J84)	JSD-8	3.057	3.057	32.904
Triakistetraeder	TT-8	13.088	12.629	38.392
Verlängerte Dreiecksbipyramide	ETBPY-8	22.717	23.794	28.965

**Tabelle 12.19:** CShM-Parameter für das Gadoliniumion des polynuklearen Komplexes **14** mit der Koordinationszahl acht.

		Gd1
Oktagon	OP-8	48.487
Heptagonale Pyramide	HPY-8	41.708
Hexagonale Bipyramide	HBPY-8	46.058
Würfel	CU-8	47.689
Quadratisches Antiprisma	SAPR-8	45.639
Triangulares Dodekaeder	TDD-8	44.570
Verdrehter Doppelkeil nach Johnson (J26, Gyrobifastigium)	JGBF-8	39.244
Verlängerte Dreiecksbipyramide nach Johnson (J14)	JETBPY-8	35.347
Doppelt erweitertes Dreiecksprisma nach Johnson (J50)	JBTPR-8	40.434
Doppelt erweitertes Dreiecksprisma	BTPR-8	43.606
Trigondodekaeder (J84)	JSD-8	39.824
Triakistetraeder	TT-8	44.695
Verlängerte Dreiecksbipyramide	ETBPY-8	44.281



## Literaturverzeichnis

- [1] W. Plass, *Chem. unserer Zeit* **1998**, 32, 323–333.
- [2] T. Lis, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1980**, 36, 2042–2046.
- [3] R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1804–1816.
- [4] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, 365, 141–143.
- [5] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 278–309.
- [6] E. K. Brechin, *Chem. Commun.* **2005**, 5141–5153.
- [7] G. Christou, *Polyhedron* **2005**, 24, 2065 – 2075.
- [8] E. Cremades, E. Ruiz, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9641–9648.
- [9] S. Hill, R. S. Edwards, N. Aliaga-Alcalde, G. Christou, *Science* **2003**, 302, 1015–1018.
- [10] R. Inglis, L. F. Jones, C. J. Milios, S. Datta, A. Collins, S. Parsons, W. Wernsdorfer, S. Hill, S. P. Perlepes, S. Piligkos, E. K. Brechin, *Dalton Trans.* **2009**, 3403–3412.
- [11] L. Lecren, W. Wernsdorfer, Y.-G. Li, O. Roubeau, H. Miyasaka, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11311–11317.
- [12] L. Lecren, O. Roubeau, C. Coulon, Y.-G. Li, X. F. Le Goff, W. Wernsdorfer, H. Miyasaka, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17353–17363.
- [13] L. Lecren, W. Wernsdorfer, Y.-G. Li, A. Vindigni, H. Miyasaka, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5045–5051.
- [14] L. Lecren, O. Roubeau, Y.-G. Li, X. F. Le Goff, H. Miyasaka, F. Richard, W. Wernsdorfer, C. Coulon, R. Clérac, *Dalton Trans.* **2008**, 755–766.

- [15] C. J. Milios, R. Inglis, A. Vinslava, R. Bagai, W. Wernsdorfer, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12505–12511.
- [16] C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2754–2755.
- [17] E. E. Moushi, C. Lampropoulos, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16146–16155.
- [18] E. E. Moushi, T. C. Stamatatos, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5049–5051.
- [19] M. Murugesu, M. Habrych, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4766–4767. PMID: 15080666.
- [20] O. Roubeau, R. Clérac, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 4325–4342.
- [21] T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6694–6698.
- [22] T. Taguchi, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10579–10589.
- [23] T. Taguchi, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 199–208.
- [24] A. J. Tasiopoulos, W. Wernsdorfer, B. Moulton, M. J. Zaworotko, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15274–15275.
- [25] C.-I. Yang, W. Wernsdorfer, G.-H. Lee, H.-L. Tsai, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 456–457.
- [26] C.-I. Yang, W. Wernsdorfer, K.-H. Cheng, M. Nakano, G.-H. Lee, H.-L. Tsai, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10184–10186.
- [27] R. W. Saalfrank, A. Scheurer, I. Bernt, F. W. Heinemann, A. V. Postnikov, V. Schunemann, A. X. Trautwein, M. S. Alam, H. Rupp, P. Müller, *Dalton Trans.* **2006**, 2865–2874.
- [28] D. Gatteschi, R. Sessoli, A. Cornia, *Chem. Commun.* **2000**, 725–732.

- [29] J.-D. Compain, P. Mialane, A. Dolbecq, I. M. Mbomekallé, J. Marrot, F. Sécheresse, E. Rivière, G. Rogez, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 3077–3081.
- [30] S. Accorsi, A.-L. Barra, A. Caneschi, G. Chastanet, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, C. Mortaló, E. Olivieri, F. Parenti, P. Rosa, R. Sessoli, L. Sorace, W. Wernsdorfer, L. Zobbi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4742–4755.
- [31] S. T. Ochsenbein, M. Murrie, E. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, C. Sekine, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5133–5140.
- [32] L. F. Chibotaru, L. Ungur, C. Aronica, H. Elmoll, G. Pilet, D. Luneau, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12445–12455.
- [33] K. W. Galloway, A. M. Whyte, W. Wernsdorfer, J. Sanchez-Benitez, K. V. Kamenev, A. Parkin, R. D. Peacock, M. Murrie, *Inorg. Chem.* **2008** *47*, 7438–7442.
- [34] F. Klöwer, Y. Lan, J. Nehr Korn, O. Waldmann, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7413–7422.
- [35] M. Murrie, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1986–1995.
- [36] A. Scheurer, A. M. Ako, R. W. Saalfrank, F. W. Heinemann, F. Hampel, K. Petukhov, K. Gieb, M. Stocker, P. Müller, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4784–4792.
- [37] M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K.-i. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3090–3099.
- [38] D. Li, S. Parkin, G. Wang, G. T. Yee, R. Clérac, W. Wernsdorfer, S. M. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4214–4215.
- [39] J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, W. Wernsdorfer, J. M. Clemente-Juan, J. Krzystek, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3027–3038.
- [40] E. Tancini, M. J. Rodriguez-Douton, L. Sorace, A.-L. Barra, R. Sessoli, A. Cornia, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10482–10493.
- [41] L. Chibotaru, L. Ungur, A. Soncini, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4126–4129.
- [42] I. J. Hewitt, J. Tang, N. T. Madhu, C. E. Anson, Y. Lan, J. Luzon, M. Etienne, R. Sessoli, A. K. Powell, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6352–6356.

- [43] B. Hussain, D. Savard, T. J. Burchell, W. Wernsdorfer, M. Murugesu, *Chem. Commun.* **2009**, 1100–1102.
- [44] H. Ke, G.-F. Xu, Y.-N. Guo, P. Gamez, C. M. Beavers, S. J. Teat, J. Tang, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 6057–6059.
- [45] P.-H. Lin, T. J. Burchell, L. Ungur, L. F. Chibotaru, W. Wernsdorfer, M. Murugesu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 9489–9492.
- [46] J. Luzon, K. Bernot, I. J. Hewitt, C. E. Anson, A. K. Powell, R. Sessoli, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 247205.
- [47] R. Sessoli, A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2328–2341.
- [48] J. Tang, I. Hewitt, N. T. Madhu, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, C. Benelli, R. Sessoli, A. K. Powell, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 1729–1733.
- [49] D. E. Freedman, M. V. Bennett, J. R. Long, *Dalton Trans.* **2006**, 2829–2834.
- [50] D. E. Freedman, D. M. Jenkins, A. T. Iavarone, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2884–2885.
- [51] T. D. Harris, M. V. Bennett, R. Clérac, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3980–3988.
- [52] J. M. Zadrozny, D. E. Freedman, D. M. Jenkins, T. D. Harris, A. T. Iavarone, C. Mathonière, R. Clérac, J. R. Long, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 8886–8896.
- [53] A. M. Ako, V. Mereacre, R. Clérac, I. J. Hewitt, Y. Lan, G. Buth, C. E. Anson, A. K. Powell, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 6713–6723.
- [54] A. M. Ako, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, I. J. Hewitt, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem. Commun.* **2009**, 544–546.
- [55] J.-P. Costes, M. Auchel, F. Dahan, V. Peyrou, S. Shova, W. Wernsdorfer, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1924–1934.
- [56] J.-P. Costes, L. Vendier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 2768–2773.
- [57] J.-P. Costes, L. Vendier, W. Wernsdorfer, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 4886–4892.

- [58] S. K. Langley, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 5066–5069.
- [59] V. Mereacre, M. N. Akhtar, Y. Lan, A. M. Ako, R. Clérac, C. E. Anson, A. K. Powell, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 4918–4927.
- [60] V. Mereacre, A. Ako, R. Clérac, W. Wernsdorfer, I. Hewitt, C. Anson, A. Powell, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 3577–3584.
- [61] V. Mereacre, Y. Lan, R. Clérac, A. M. Ako, I. J. Hewitt, W. Wernsdorfer, G. Buth, C. E. Anson, A. K. Powell, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 5293–5302.
- [62] V. M. Mereacre, A. M. Ako, R. Clérac, W. Wernsdorfer, G. Filoti, J. Bartolomé, C. E. Anson, A. K. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9248–9249.
- [63] A. Mishra, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15648–15649.
- [64] G. Novitchi, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, J.-P. Costes, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 1614–1619.
- [65] J. Rinck, G. Novitchi, W. Van den Heuvel, L. Ungur, Y. Lan, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, L. F. Chibotaru, A. K. Powell, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 7583–7587.
- [66] T. Yamaguchi, J.-P. Costes, Y. Kishima, M. Kojima, Y. Sunatsuki, N. Bréfuel, J.-P. Tuchagues, L. Vendier, W. Wernsdorfer, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9125–9135.
- [67] C. M. Zaleski, E. C. Depperman, J. W. Kampf, M. L. Kirk, V. L. Pecoraro, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 3912–3914.
- [68] F. Branzoli, P. Carretta, M. Filibian, G. Zoppellaro, M. J. Graf, J. R. Galan-Mascaros, O. Fuhr, S. Brink, M. Ruben, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4387–4396.
- [69] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8694–8695.
- [70] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 11265–11271.
- [71] N. Ishikawa, M. Sugita, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2991–2995.
- [72] N. Ishikawa, M. Sugita, W. Wernsdorfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3650–3651.

- [73] D. E. Freedman, W. H. Harman, T. D. Harris, G. J. Long, C. J. Chang, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1224–1225.
- [74] K. Bernot, L. Bogani, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7947–7956.
- [75] K. Bernot, L. Bogani, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 3807–3812.
- [76] K. Bernot, J. Luzon, L. Bogani, M. Etienne, C. Sangregorio, M. Shanmugam, A. Caneschi, R. Sessoli, D. Gatteschi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5573–5579.
- [77] K. Bernot, J. Luzon, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, L. Bogani, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 134419-1–134419-11.
- [78] L. Bogani, C. Sangregorio, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5817–5821.
- [79] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Laloti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. A. Novak, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1760–1763.
- [80] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Laloti, R. Sessoli, L. Sorace, V. Tangoulis, A. Vindigni, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 286–292.
- [81] H. Miyasaka, M. Julve, M. Yamashita, R. Clérac, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3420–3437.
- [82] H.-L. Sun, Z.-M. Wang, S. Gao, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1081 – 1100.
- [83] A. L. Dearden, S. Parsons, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 151–154.
- [84] N. Hoshino, A. M. Ako, A. K. Powell, H. Oshio, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3396–3407.
- [85] A. Malassa, C. Agthe, H. Görls, M. Podewitz, L. Yu, C. Herrmann, M. Reiher, M. Westerhausen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *12*, 1777–1790.
- [86] E. J. McInnes, S. Piligkos, G. A. Timco, R. E. Winpenny, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2577–2590.
- [87] R. W. Saalfrank, I. Bernt, E. Uller, F. Hampel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 2482–2485.

- [88] R. W. Saalfrank, N. Löw, B. Demleitner, D. Stalke, M. Teichert, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1305–1311.
- [89] R. W. Saalfrank, I. Bernt, M. M. Chowdhry, F. Hampel, G. B. M. Vaughan, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2765–2769.
- [90] R. Saalfrank, H. Maid, A. Scheurer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 8794–8824.
- [91] G. A. Timco, A. S. Batsanov, F. K. Larsen, C. A. Muryn, J. Overgaard, S. J. Teat, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2005**, 3649–3651.
- [92] P. L. Arnold, N. A. P. Jones, C. D. Carmichael, A. M. Z. Slawin, P. Roussel, J. B. Love, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1833–1835.
- [93] D. M. Barnhart, D. L. Clark, J. C. Gorden, J. C. Huffman, J. G. Watkin, B. D. Zwick, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8461–8462.
- [94] Y. Bretonnière, M. Mazzanti, J. Pécaut, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9012–9013.
- [95] X.-Y. Chen, Y. Bretonnière, J. Pécaut, D. Imbert, J.-C. Bünzli, M. Mazzanti. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 625–637.
- [96] T. Kajiwara, K. Katagiri, S. Takaishi, M. Yamashita, N. Iki, *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 349–351.
- [97] T. Kajiwara, H. Wu, T. Ito, N. Iki, S. Miyano, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1832–1835.
- [98] S. K. Langley, B. Moubaraki, C. M. Forsyth, I. A. Gass, K. S. Murray, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1705–1708.
- [99] L. G. Westin, M. Kritikos, A. Caneschi, *Chem. Commun.* **2003**, 1012–1013.
- [100] J. Xu, K. N. Raymond, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2745–2747.
- [101] A. Zharkouskaya, *Mehrkernige Übergangsmetallkomplexe als Basis für neue Klassen magnetischer Materialien*, Ph.D. thesis, Friedrich-Schiller-Universität Jena **2006**.
- [102] W. Plass, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1635–1644.

- [103] W. Plass, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 627–631.
- [104] W. Plass, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 997–1005.
- [105] W. Plass, A. Pohlmann, J. Rautengarten, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 4207–4210.
- [106] W. Plass, G. Fries, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1205–1207.
- [107] O. Horner, E. Anxolabehere-Mallart, M.-F. Charlot, L. Tchertanov, J. Guilhem, T. A. Mattioli, A. Boussac, J.-J. Girerd, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1222–1232.
- [108] B. Albela, G. Chottard, J.-J. Girerd, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2001**, *6*, 430–434.
- [109] H. Visser, E. Anxolabéhère-Mallart, U. Bergmann, P. Glatzel, J. H. Robblee, S. P. Cramer, J.-J. Girerd, K. Sauer, M. P. Klein, V. K. Yachandra, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7031–7039. PMID: 11459481.
- [110] G. Rogez, É. Rivière, T. Mallah, *C. R. Chim.* **2003**, *6*, 283 – 290.
- [111] L. Sabater, C. Hureau, G. Blain, R. Guillot, P. Thuéry, E. Rivière, A. Aukauloo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 4324–4337.
- [112] L. Sabater, C. Hureau, R. Guillot, A. Aukauloo, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2373–2375.
- [113] E. Bannister, F. A. Cotton, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2276–2280.
- [114] M. T. Kaczmarek, M. Kubicki, A. Mondry, R. Janicki, W. Radecka-Paryzek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 2193–2200.
- [115] H. Zabrodsky, S. Peleg, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7843–7851.
- [116] S. Alvarez, D. Avnir, M. Llunell, M. Pinsky, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 996–1009.
- [117] *SHAPE – Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools*, M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, Version 2.0.
- [118] A. Ruiz-Martínez, D. Casanova, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1291–1303.
- [119] B. Biswas, P. Raghavaiah, N. Aliaga-Alcalde, J.-D. Chen, R. Ghosh, *Polyhedron* **2010**, *29*, 2716–2721.

- [120] D. John, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1966–1968.
- [121] D. John, W. Urland, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2006, 3503–3509.
- [122] T. Tsukuda, T. Suzuki, S. Kaizaki, *Polyhedron* **2007**, 26, 3175 – 3181.
- [123] S. Tanase, S. Sottini, V. Marvaud, E. J. J. Groenen, L.-M. Chamoreau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 3478–3483.
- [124] T. Gao, P.-F. Yan, G.-M. Li, J.-W. Zhang, W.-B. Sun, M. Suda, Y. Einaga, *Solid State Sci.* **2010**, 12, 597 – 604.
- [125] B. P. Hay, V. S. Bryantsev, *Chem. Commun.* **2008**, 2417–2428.
- [126] T. Gao, P.-F. Yan, G.-M. Li, G.-F. Hou, J.-S. Gao, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 2051 – 2058.
- [127] L. Gou, Q.-R. Wu, H.-M. Hu, T. Qin, G.-L. Xue, M.-L. Yang, Z.-X. Tang, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 1922 – 1928.
- [128] T. Tsukuda, T. Suzuki, S. Kaizaki, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 1253 – 1257.
- [129] F. Z. C. Fellah, J.-P. Costes, C. Duhayon, J.-C. Daran, J.-P. Tuchagues, *Polyhedron* **2010**, 29, 2111 – 2119.
- [130] <http://www.ncnr.nist.gov/dave> .
- [131] L. Canadillas-Delgado, O. Fabelo, J. Pasan, F. S. Delgado, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-Perez, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 7286–7293.
- [132] C. Huang (Editor) *Rare Earth Coordination Chemistry - Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons (Asia) **2010**.
- [133] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH Inc., Weinheim **1993**.
- [134] D. Casanova, M. Llunell, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 1479–1494.
- [135] L. Chen, S. R. Breeze, R. J. Rousseau, S. Wang, L. K. Thompson, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 454–465.
- [136] W.-X. Zhang, Y.-Y. Yang, S.-B. Zai, S. Weng Ng, X.-M. Chen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 679–685.

- [137] I. Ramade, O. Kahn, Y. Jeannin, F. Robert, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 930–936.
- [138] S. Alvarez, M. Llunell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3288–3303.
- [139] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.
- [140] D. Plaul, D. Geibig, H. Görls, W. Plass, *Polyhedron* **2009**, *28*, 1982–1990.
- [141] G. Aullon, D. Bellamy, A. Guy Orpen, L. Brammer, d. Eric A. Bruton, *Chem. Commun.* **1998**, 653–654.
- [142] M. G. B. Drew, P. B. Iveson, M. J. Hudson, J. O. Liljenzin, L. Spjuth, P.-Y. Cordier, A. Enarsson, C. Hill, C. Madic, *Dalton Trans.* **2000**, 821–830.
- [143] M. G. B. Drew, M. J. Hudson, P. B. Iveson, M. L. Russell, J.-O. Liljenzin, M. Skålberg, L. Spjuth, C. Madic, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2973–2980.
- [144] X. Li, W. Liu, Z. Guo, M. Tan, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8735–8738.
- [145] Y. Tang, Y. Feng, X. Gan, M. Tan, K. Yu, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3219 – 3223.
- [146] J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J.-P. Laurent, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3429–3433.
- [147] J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5994–6000.
- [148] J.-P. Costes, F. Dahan, G. Novitchi, V. Arion, S. Shova, J. Lipkowski, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 1530–1537.
- [149] G. Novitchi, S. Shova, A. Caneschi, J.-P. Costes, M. Gdaniec, N. Stanica, *Dalton Trans.* **2004**, 1194–1200.
- [150] J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J.-P. Laurent, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1616–1620.
- [151] J.-P. Costes, L. Vendier. *C. R. Chim.* **2010**, *13*, 661–667
- [152] A. E. Ion, E. T. Spielberg, L. Sorace, A. Buchholz, W. Plass, *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 766–771.
- [153] K. Manseki, Y. Kitakamp, M. Sakamoto, H. Sakiyama, A. Matsumoto, Y. Sadaoka, Y. Nishida, M. Sakai, Y. Fukuda, M. Ohba, H. Okawa, *J. Coord. Chem.* **1999**, *48*, 1–13.

- [154] M. Sakamoto, Y. Kitakami, H. Sakiyama, Y. Nishida, Y. Fukuda, M. Sakai, Y. Sadaoka, A. Matsumoto, H. Okawa, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3345–3351.
- [155] M. Andruh, I. Ramade, E. Codjovi, O. Guillou, O. Kahn, J. C. Trombe, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1822–1829.
- [156] C. Aronica, G. Chastanet, G. Pilet, B. Le Guennic, V. Robert, W. Wernsdorfer, D. Luneau, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6108–6119.
- [157] A. Bencini, C. Benelli, A. Caneschi, R. L. Carlin, A. Dei, D. Gatteschi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8128–8136.
- [158] A. Bencini, C. Benelli, A. Caneschi, A. Dei, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 572–575.
- [159] C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2369–2388.
- [160] J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J.-P. Laurent, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2400–2402.
- [161] J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J.-P. Laurent, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1525–1529.
- [162] J.-P. Costes, B. Donnadiou, R. Gheorghe, G. Novitchi, J.-P. Tuchagues, L. Vendier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 5235–5244.
- [163] O. Guillou, P. Bergerat, O. Kahn, E. Bakalbassis, K. Boubekour, P. Batail, M. Guillot, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 110–114.
- [164] T. Kido, Y. Ikuta, Y. Sunatsuki, Y. Ogawa, N. Matsumoto, N. Re, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 398–408.
- [165] M. Sakamoto, M. Hashimura, K. Matsuki, N. Matsumoto, K. Inoue, H. Okawa, *Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 3639–3641.
- [166] J. L. Sanz, R. Ruiz, A. Gleizes, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, J. J. Borrás-Almenar, Y. Journaux, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7384–7393.
- [167] J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J.-P. Laurent, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 169–173.
- [168] N. Zhou, B. Liu, Y. Ma, D. Wang, D. Liao, *J. Coord. Chem.* **2009**, *62*, 1134–1142.
- [169] D. Casanova, P. Alemany, J. M. Bofill, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1281–1295.

- [170] <http://www.cryst.chem.uu.nl/platon/>; Software: <http://www.chem.gla.ac.uk/louis/software/platon/>
- [171] J. M. Stanley, C. K. Chan, X. Yang, R. A. Jones, B. J. Holliday, *Polyhedron* **2010**, *29*, 2511 – 2515.
- [172] X.-M. Li, C.-F. Wang, Y. Ji, L.-C. Kang, X.-H. Zhou, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9166–9173.
- [173] T. Dube, S. Gambarotta, G. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 3967–3973.
- [174] G. Abbas, Y. Lan, G. E. Kostakis, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8067–8072.
- [175] Y.-N. Guo, G.-F. Xu, P. Gamez, L. Zhao, S.-Y. Lin, R. Deng, J. Tang, H.-J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8538–8539.
- [176] M. Andruh, E. Bakalbassis, O. Kahn, J. C. Trombe, P. Porcher, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1616–1622.
- [177] J. Legendziewicz, M. Borzechowska, G. Oczko, G. Meyer, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 53–59.
- [178] G. Oczko, J. Legendziewicz, M. S. Wickleder, G. Meyer, *J. Alloys Compd.* **2002**, *341*, 255–262.
- [179] Y. Gao, G.-F. Xu, L. Zhao, J. Tang, Z. Liu, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11495–11497.
- [180] S.-D. Jiang, B.-W. Wang, G. Su, Z.-M. Wang, S. Gao, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 7448–7451.
- [181] J. C. Anderson, A. J. Blake, R. B. Moreno, G. Raynel, J. van Slageren, *Dalton Trans.* **2009**, 9153–9156.
- [182] S.-D. Bian, J.-H. Jia, Q.-M. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3422–3423.
- [183] A. Company, J.-E. Jee, X. Ribas, J. M. Lopez-Valbuena, L. Gómez, M. Corbella, A. Llobet, J. Mahía, J. Benet-Buchholz, M. Costas, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9098–9110.

- [184] A. Escuer, R. Vicente, S. B. Kumar, X. Solans, M. Font-Bardia, A. Caneschi, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3094–3098.
- [185] M. Fondo, A. M. Garcia-Deibe, N. Ocampo, J. Sanmartin, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.* **2004**, 2135–2141.
- [186] H. Fu, W.-L. Chen, D.-G. Fu, M.-L. Tong, X.-M. Chen, L.-N. Ji, Z.-W. Mao, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 1285–1288.
- [187] E. Garcia-Espana, P. Gavina, J. Latorre, C. Soriano, B. Verdejo, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5082–5083. PMID: 15099087.
- [188] F. Gruber, M. Jansen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 4924–4926.
- [189] D. E. Janzen, M. E. Botros, D. G. VanDerveer, G. J. Grant, *Dalton Trans.* **2007**, 5316–5321.
- [190] P. Kano, C. Madhu, G. Mostafa, T. K. Maji, A. Sundaresan, S. K. Pati, C. N. R. Rao, *Dalton Trans.* **2009**, 5062–5064.
- [191] L.-Y. Kong, Z.-H. Zhang, H.-F. Zhu, H. Kawaguchi, T.-a. Okamura, M. Doi, Q. Chu, W.-Y. Sun, N. Ueyama, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4352–4355.
- [192] L.-Y. Kong, H.-F. Zhu, Y.-Q. Huang, T.-a. Okamura, X.-H. Lu, Y. Song, G.-X. Liu, W.-Y. Sun, N. Ueyama, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8098–8107.
- [193] J. C. Kim, J. Cho, H. Kim, A. J. Lough, *Chem. Commun.* **2004**, 1796–1797.
- [194] Z.-W. Mao, G. Liehr, R. van Eldik, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4839–4840.
- [195] Z.-P. Qi, S.-A. Li, Y.-Q. Huang, G.-C. Xu, G.-X. Liu, L.-Y. Kong, W.-Y. Sun, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 929–934.
- [196] B. Sarkar, B.-J. Liaw, C.-S. Fang, C. W. Liu, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2777–2785.
- [197] A. Schrodt, A. Neubrand, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4579–4584.
- [198] J. P. Wikstrom, A. S. Filatov, E. A. Mikhalyova, M. Shatruk, B. M. Foxman, E. V. Rybak-Akimova, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2504–2514.
- [199] K. S. Jeong, Y. S. Kim, Y. J. Kim, E. Lee, J. H. Yoon, W. H. Park, Y. W. Park, S.-J. Jeon, Z. H. Kim, J. Kim, N. Jeong, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 8134–8138.

- [200] H. Ke, L. Zhao, G.-F. Xu, Y.-N. Guo, J. Tang, X.-Y. Zhang, H.-J. Zhang, *Dalton Trans.* **2009**, 10609–10613.
- [201] X.-L. Tang, W.-H. Wang, W. Dou, J. Jiang, W.-S. Liu, W.-W. Qin, G.-L. Zhang, H.-R. Zhang, K.-B. Yu, L.-M. Zheng, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 3499–3502.
- [202] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1985**, *41*, 244–247.
- [203] A. Rohde, W. Urland, *Dalton Trans.* **2006**, 2974–2978.
- [204] D. John, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2587–2590.
- [205] D. L. Rogow, C. H. Swanson, A. G. Oliver, S. R. J. Oliver, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1533–1541.
- [206] C. Gunanathan, Y. Diskin-Posner, D. Milstein, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 4235–4239.
- [207] E. G. Bakalbassis, J. Mrozinski, C. A. Tsipis, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3684–3690.
- [208] J. Cano, G. De Munno, J. Luis Sanz, R. Ruiz, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, A. Caneschi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1915–1924.
- [209] S. Banerjee, P.-G. Lassahn, C. Janiak, A. Ghosh, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2963 – 2971.
- [210] H.-D. Bian, J.-Y. Xu, W. Gu, S.-P. Yan, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, P. Cheng, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 573 – 576.
- [211] P.-Y. Bu, L. Zhang, L.-C. Li, P. Cheng, S.-P. Yan, Z.-H. Jiang, D.-Z. Liao, *J. Chem. Crystallogr.* **2003**, *33*, 257–262.
- [212] J. Chakraborty, M. Nandi, H. Mayer-Figge, W. S. Sheldrick, L. Sorace, A. Bhaumik, P. Banerjee, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007, 5033–5044.
- [213] C. Chen, D. Huang, X. Zhang, F. Chen, H. Zhu, Q. Liu, C. Zhang, D. Liao, L. Li, L. Sun, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3540–3548.
- [214] K.-Y. Choi, M.-H. Kim, M.-J. Kim, *Transition Met. Chem.* **2004** *29*, 904–910.
- [215] P. Chaudhuri, K. Oder, K. Wieghardt, S. Gehring, W. Haase, B. Nuber, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3657–3658.

- [216] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, 295, 469–472.
- [217] K. Dhara, P. Roy, J. Ratha, M. Manassero, P. Banerjee, *Polyhedron* **2007**, 26, 4509 – 4517.
- [218] Y.-F. Han, T.-W. Wang, Y. Song, Z. Shen, X.-Z. You, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11, 207 – 210.
- [219] C. S. Hong, J. H. Yoon, Y. S. You, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 3341 – 3346.
- [220] C. Seop Hong, J. Hee Yoon, J. Hak Lim, H. Hee Ko, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005, 4818–4821.
- [221] C. S. Hong, Y. S. You, *Polyhedron* **2004**, 23, 1379–1384.
- [222] C. S. Hong, Y. S. You, *Polyhedron* **2004**, 23, 3043–3050.
- [223] W. Huang, D. Hu, S. Gou, H. Qian, H. K. Fun, S. S. S. Raj, Q. Meng, *J. Mol. Struct.* **2003**, 649, 269–278.
- [224] Y. Huang, B. Yan, M. Shao, Z. Chen, *J. Mol. Struct.* **2007** 871, 59–66.
- [225] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, 402, 276–279.
- [226] L. Li, D. Liao, Z. Jiang, S. Yan, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 421–424.
- [227] D. Liu, Y. Sui, C. Huang, T. Pan, X. Huang, J. Chen, X. You, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, 13, 762–765.
- [228] S. S. Massoud, F. A. Mautner, R. Vicente, B. M. Rodrigue, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 3321–3329.
- [229] S. S. Massoud, F. A. Mautner, R. Vicente, H. N. Sweeney, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1489–1500.
- [230] F. A. Mautner, R. Vicente, F. R. Louka, S. S. Massoud, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 1339–1348.
- [231] K. Mochizuki, K. Kashima, T. Weyhermüller, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 891–894.

- [232] P. Mukherjee, D. Ghoshal, E. Zangrando, T. Mallah, N. Chaudhuri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 4675–4680.
- [233] Z.-P. Qi, Q. Yuan, S.-A. Li, T. aki Okamura, K. Cai, W.-Y. Sun, N. Ueyama, *J. Mol. Struct.* **2010**, 973, 104–115.
- [234] A. Ray, M. Mijanuddin, R. Chatterjee, J. Marek, S. Mondal, M. Ali, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 167–170.
- [235] D. Sun, R. Cao, Y. Liang, Q. Shi, W. Su, M. Hong, *Dalton Trans.* **2001**, 2335–2340.
- [236] X. Shi, G. Zhu, X. Wang, G. Li, Q. Fang, G. Wu, G. Tian, M. Xue, X. Zhao, R. Wang, S. Qiu, *Cryst. Growth Des.* **2005**, 5, 207–213.
- [237] X. Shi, G. Zhu, X. Wang, G. Li, Q. Fang, X. Zhao, G. Wu, G. Tian, M. Xue, R. Wang, S. Qiu, *Cryst. Growth Des.* **2005**, 5, 341–346.
- [238] J. Tao, M.-L. Tong, X.-M. Chen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3669–3674.
- [239] C. A. Williams, A. J. Blake, P. Hubberstey, M. Schröder, *Chem. Commun.* **2005**, 5435–5437.
- [240] C. E. Xanthopoulos, M. P. Sigalas, G. A. Katsoulos, C. A. Tsipis, A. Terzis, M. Mentzafos, A. Hountas, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5433–5436.
- [241] D.-R. Xiao, E.-B. Wang, H.-Y. An, Z.-M. Su, Y.-G. Li, L. Gao, C.-Y. Sun, L. Xu, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6673–6686.
- [242] J.-Y. Xu, C.-Z. Xie, F. Xue, L.-F. Hao, Z.-Y. Ma, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, *Dalton Trans.* **2010** 39, 7159–7166.
- [243] L. Yang, F. Bian, S. ping Yan, D. zheng Liao, P. Cheng, Z. hui Jiang, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, 6, 1188–1191.
- [244] L. Yang, Y. Peng, F. Bian, S.-p. Yan, D.-z. Liao, P. Cheng, Z.-h. Jiang, *J. Chem. Crystallogr.* **2005**, 35, 555–559.
- [245] P. Yang, X. Chen, S. Ren, S.-L. Ma, *Struct. Chem.* **2008**, 19, 291–295.
- [246] B.-H. Ye, B.-B. Ding, Y.-Q. Weng, X.-M. Chen, *Cryst. Growth Des.* **2005**, 5, 801–806.

- [247] L. Zhang, Z.-L. You, Q.-Z. Jiao, *Transition Met. Chem.* **2008**, *33*, 573–577.
- [248] F. Zhang, F.-L. Bei, J.-M. Cao, *J. Chem. Crystallogr.* **2008**, *38*, 561–565.
- [249] X.-M. Zhang, M.-L. Tong, X.-M. Chen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1029–1031.
- [250] C. Daiguebonne, N. Kerbellec, O. Guillou, J.-C. Bünzli, F. Gumy, L. Catala, T. Malah, N. Audebrand, Y. Gérault, K. Bernot, G. Calvez, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3700–3708.
- [251] J. Fan, Z.-H. Wang, M. Yang, X. Yin, W.-G. Zhang, Z.-F. Huang, R.-H. Zeng, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 216–225.
- [252] X. Guo, G. Zhu, F. Sun, Z. Li, X. Zhao, X. Li, H. Wang, S. Qiu, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2581–2587.
- [253] R. G. Lawrence, T. A. Hamor, C. J. Jones, K. Paxton, N. M. Rowley, *Dalton Trans.* **2001**, 2121–2126.
- [254] Y.-T. Li, P. Cheng, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, G.-L. Wang, *Synth. React. Inorg., Met.-Org. Chem.* **1996**, *26*, 409–422.
- [255] P. Mahata, K. Ramya, S. Natarajan, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5839–5850.
- [256] L. Na, R. Hua, L. Zhang, W. Zhang, G. Ning, *J. Chem. Crystallogr.* **2009**, *39*, 688–691.
- [257] M.-L. Sun, J. Zhang, Q.-P. Lin, P.-X. Yin, Y.-G. Yao, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9257–9264.
- [258] A. Thirumurugan, S. Natarajan, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 395–399.
- [259] A. Thirumurugan, S. Natarajan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 762–770.
- [260] Y. Wan, L. Zhang, L. Jin, S. Gao, S. Lu, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4985–4994.
- [261] C.-G. Wang, Y.-H. Xing, Z.-P. Li, J. Li, X.-Q. Zeng, M.-F. Ge, S.-Y. Niu, *J. Mol. Struct.* **2009**, *921*, 126–131.
- [262] L.-Q. Yu, R.-D. Huang, Y.-Q. Xu, T.-F. Liu, W. Chu, C.-W. Hu, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 2115–2122.
- [263] Z.-H. Zhang, S.-Y. Wan, T.-a. Okamura, W.-Y. Sun, N. Ueyama, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 679–683.

[264] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885–3896.

# Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe und dass ich nicht die gleiche, eine in wesentlichen Teilen ähnliche oder eine andere Abhandlung bei einer anderen Hochschule als Dissertation eingereicht habe.

Jena, 12. Oktober 2011

---

Juliane Daus