

Redoxaktive Perfluorcarboxylate des Europiums und Ytterbiums als Präkursoren für neue hexanukleare Fluoridcarboxylate

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Florian Morsbach
aus Düsseldorf

Düsseldorf, April 2022

aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Berichtersteller:

1. Prof. Dr. Walter Frank

2. Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 24.05.2022

Für
Ines Kretschmer-Vorwerk

und
Meine Eltern

Gaudeamus Igitur

(altes Studentenlied)

Abschrift für den Medizinerchor

Text: Christian Wilhelm Kindleben (1781)

1 $\text{♩} = 90$

Sopran

1. Gau de - a - mus i - gi - tur, ju - ve - nes dum su - mus
 2. U bi sunt, qui an - te nos in mun - do fu - e - re?
 3. Vi - vat a - ca - de - mi - a, vi - vant pro - fes - so - res!

Alt

Tenor

Bass

5

S.

1. Post ju - cun - dam ju - ven - tu - tem, post mo - les - tam se - nec - tu - tem?
 2. A - de - as ad in - fe - ro - s, tran - se - as ad su - pe - ro - s.
 3. Vi - vat mem - brum quod - li - be - t, vi - vant mem - bra quae - li - be - t.

A.

T.

B.

9

S.

1. Nos ha - be - bit hu - mus, nos ha - be - bit hu - mus.
 2. Hos si vis vi - de - re, hos si vis vi - de - re.
 3. Sem - per si - nt in flo - re, sem - per si - nt in flo - re.

A.

T.

B.

Die vorliegende Arbeit wurde zwischen Oktober 2018 und April 2022 am *Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung* der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Anleitung durch Univ.-Prof. Dr. Walter Frank angefertigt. Das Zweitgutachten wird von Univ.-Prof. Dr. Christian Ganter angefertigt.



Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits veröffentlicht:

- Oxidation of Europium with ammonium perfluorocarboxylates in liquid ammonia: Pathways to europium(II) carboxylates and hexanuclear europium(III) fluoridocarboxylates, F. Morsbach, S. Klenner, R. Pöttgen, W. Frank, *Dalton Trans.* **2022**, 51, 4814–4828.
- Mixed crystal of *bis*(ammonium) and *bis*(oxonium)[*dodecakis*(μ_2 -trifluoroacetato)octa- μ_3 -fluoridotetraaqua-*octahedro*-hexaytterbiate(III)]–water (1/4), containing a hexanuclear ytterbium(III) carboxylate complex with face-capping fluorido ligands and comprising an unusual kind of substitutional disorder, F. Morsbach, W. Frank, *Acta Cryst.* **2022**, E78, DOI: 10.1107/S2056989022004790.

Inhalt

1	Einleitung	1
1.1	Lanthanoide	1
1.1.1	Historische Entwicklung	1
1.1.2	Eigenschaften	4
1.1.3	Verwendung	5
1.2	Perfluorcarbonsäuren und ihre Anhydride	6
1.3	Lanthanoid(II)-carboxylate	7
1.4	Lanthanoid(III)-carboxylate	7
1.4.1	Koordinationsmodi des Carboxylatliganden	7
1.4.2	Lanthanoid(III)-trifluoracetat-trihydrate	8
1.4.3	Lanthanoid(III)-pentafluorpropionat-trihydrate	8
1.4.4	Lanthanoid(III)-acetat-tetrahydrate	10
1.4.5	Thermische Stabilität des Carboxylatliganden	10
1.5	Käfigverbindungen der Lanthanoide	11
2	Zielsetzung	13
2.1	Hintergrund	13
2.2	Ziele dieser Arbeit	13
3	Eigene Ergebnisse	15
3.1	Das Reaktionssystem A: Europium/Ammoniumperfluorcarboxylat	15
3.2	Das Reaktionssystem B: Lanthanoidcarboxylat/Perfluorcarbonsäure	21
3.3	Kristallstrukturanalyse der wasserfreien Carboxylate	30
3.3.1	$[\text{Eu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{dmf})_2]_\infty$ (1)	31
3.3.2	$(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{CF}_3\text{COOH})_6]$ (2)	33
3.3.3	$(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH})_6] \cdot 8\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$ ($3 \cdot 8\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$)	39
3.4	Lumineszenzeigenschaften der Verbindungen 1, 2 und 3	42
3.5	Kristallstrukturanalyse der hydratisierten Carboxylate	46
3.5.1	$(\text{NH}_4)(\text{H}_3\text{O})[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CF}_3\text{COOH})_3]$ (4)	48
3.5.2	$(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{CF}_3\text{COOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (5)	53
3.5.3	$(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6)	59
3.5.4	$(\text{NH}_4)_4[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH})_2][\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH})_4]$ (7)	67
3.5.5	$[(\text{NH}_4)_{1-x}(\text{H}_3\text{O})_x]_2[\text{Yb}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.25$) (8)	69
4	Experimenteller Teil	75
4.1	Arbeiten unter Inertgas	75
4.2	Ausgangsverbindungen und Lösemittel	75
4.2.1	Destillative Reinigung	75
4.2.2	Kondensation von Ammoniak	75
4.2.3	Chemikalienliste	77
4.3	Synthese der wasserfreien Carboxylate	80
4.3.1	$[\text{Eu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{dmf})_2]_\infty$ (1)	80
4.3.2	$(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{CF}_3\text{COOH})_6]$ (2)	80
4.3.3	$(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH})_6]$ (3)	81
4.4	Synthese der hydratisierten Carboxylate	82

4.4.1	$(\text{NH}_4)(\text{H}_3\text{O})[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CF}_3\text{COOH})_3]$ (4).....	82
4.4.2	$(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{CF}_3\text{COOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (5).....	82
4.4.3	$(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6).....	82
4.4.4	$(\text{NH}_4)_4[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH})_2][\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH})_4]$ (7).....	83
4.4.5	$[(\text{NH}_4)_{1-x}(\text{H}_3\text{O})_x]_2[\text{Yb}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.25$) (8).....	83
4.5	Analysemethoden	84
4.5.1	Einkristallstrukturanalyse	84
4.5.2	Elementaranalyse	84
4.5.3	Europiumgehalt	85
4.5.4	Spektroskopische Methoden	85
4.5.5	Thermoanalyse	88
4.5.6	Karl-Fischer-Titration.....	88
5	Zusammenfassung	89
6	Summary	93
7	Literaturverzeichnis	97
8	Anhang	103
8.1	Abkürzungsverzeichnis	103
8.1.1	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	103
8.1.2	Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen	103
8.2	TGA-Kurven	105
8.3	CIF-Check der Strukturverfeinerungen	107
8.3.1	CIF-Check der Verbindung 1.....	107
8.3.2	CIF-Check der Verbindung 2.....	111
8.3.3	CIF-Check der Verbindung 3.....	116
8.3.4	CIF-Check der Verbindung 4.....	122
8.3.5	CIF-Check der Verbindung 5.....	127
8.3.6	CIF-Check der Verbindung 6.....	132
8.3.7	CIF-Check der Verbindung 8.....	136
8.4	Danksagung	140
	Eidesstattliche Erklärung.....	141



1 Einleitung

1.1 Lanthanoide

Die Informationen in Abschnitt 1.1 stammen, falls keine zusätzliche Quelle genannt wird, aus zwei grundlegenden Lehrbüchern, dem »Holleman-Wiberg«^[1] und dem »Riedel-Janiak«^[2].

Als *Lanthanoide*, also die dem Lanthan ähnlichen Elemente, werden die 14 auf das Lanthan (La) folgenden Metalle bezeichnet: Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu. Zusammen mit den Actinoiden bilden sie den *f*-Block des Periodensystems (**Abb. 1**). Bei den Lanthanoiden werden die *4f*-Orbitale sukzessive mit Elektronen besetzt, wodurch sie sich zwischen die Metalle des *d*-Blocks einordnen. Die Bezeichnung als Lanthanoide rührt von der großen physikalisch-chemischen Ähnlichkeit dieser Elemente zum Lanthan her.^{2†} In der medialen Berichterstattung ist anstelle von Lanthanoiden meist die Rede von *Seltenerden*.

1.1.1 Historische Entwicklung

Tatsächlich sind die Lanthanoide gar nicht selten im Vergleich zu anderen Elementen, sie wurden allerdings zuerst in seltenen Mineralen entdeckt: 1787 in *Ytterbit* (enthält Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) und 1803 in *Cerit* (enthält La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd), wo die Lanthanoide als Oxide vorliegen. Aufgrund ihrer Ähnlichkeit untereinander wurde zunächst nur von zwei neuen Elementen, nämlich Yttrium und Cer, ausgegangen. Als 1839, mehr als 50 Jahre später, erkannt wurde, dass es sich um Elementgemische handelt, konnten diese bis 1907 in die Oxide der heute bekannten Lanthanoide zerlegt werden. Das radioaktive Promethium wurde erst 1945 künstlich erzeugt. Vier Lanthanoide wurden nach dem Entdeckungsort eines der Minerale im schwedischen Bergwerk Ytterby benannt: Yttrium, Terbium, Erbium und Ytterbium. Die anderen tragen Namen, die auf ihre sehr langwierige Entdeckungsgeschichte hinweisen: Lanthan [von *lanthanein* (griech.) »verborgen«], Dysprosium [von *dysprositos* (griech.) »mühsam«] und Didym [von *didymos* (griech.) »doppelt«],^[3] von dem sich herausstellte, dass es aus Praseodym und Neodym bestand [von *prasaíos* (griech.) »lauchgrün« bzw. *néos* (griech.) »neu«].^[4] Der frühere Weg zur Trennung der Lanthanoide war die fraktionierende Kristallisation, bei der die Löslichkeitsunterschiede von Lanthanoid-Doppelsalzen genutzt wurden, um in einigen zehntausend Kristallisationsschritten die Elemente in leichte und schwere Fraktionen aufzuteilen.^[5] Der heutige Weg ist effektiver und nutzt Ionentauscher. Die Gewinnung der Metalle erfolgt mittels Schmelzflusselektrolyse aus den getrennten Oxiden.

i

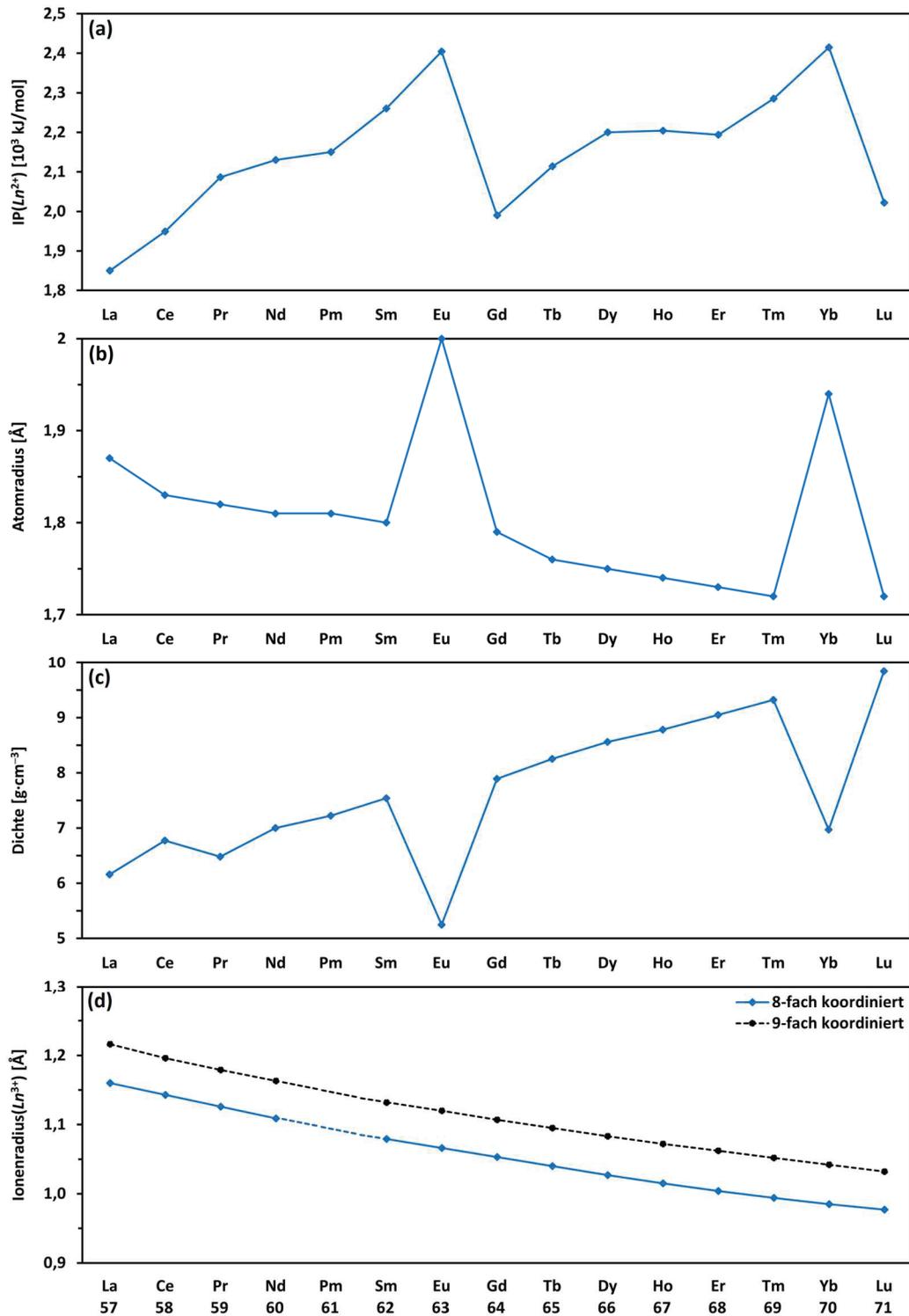
^{2†} Das Symbol *Ln* wird im weiteren Verlauf als Platzhalter für ein beliebiges Lanthanoid verwendet.

Das Lanthan und die Lanthanoide sind in diesem Periodensystem dunkel unterlegt:

		Gruppennummer																	
Per.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	1,008 H 1																		4,003 He 2
2	6,941 Li 3	9,012 Be 4																	
3	22,99 Na 11	24,31 Mg 12																	
4	39,10 K 19	40,08 Ca 20	44,96 Sc 21	47,87 Ti 22	50,94 V 23	52,00 Cr 24	54,94 Mn 25	55,85 Fe 26	58,93 Co 27	58,69 Ni 28	63,55 Cu 29	65,39 Zn 30	69,72 Ga 31	72,61 Ge 32	74,92 As 33	78,96 Se 34	79,90 Br 35	83,80 Kr 36	
5	85,47 Rb 37	87,62 Sr 38	88,91 Y 39	91,22 Zr 40	92,91 Nb 41	95,94 Mo 42	98,91 Tc 43	101,1 Ru 44	102,9 Rh 45	106,4 Pd 46	107,9 Ag 47	112,4 Cd 48	114,8 In 49	118,7 Sn 50	121,8 Sb 51	127,6 Te 52	126,9 I 53	131,3 Xe 54	
6	132,9 Cs 55	137,3 Ba 56	138,9 La 57	178,5 Hf 72	180,9 Ta 73	183,8 W 74	186,2 Re 75	190,2 Os 76	192,2 Ir 77	195,0 Pt 78	197,0 Au 79	200,6 Hg 80	204,4 Tl 81	207,2 Pb 82	209,0 Bi 83	210,0 Po 84	210,0 At 85	222,0 Rn 86	
7	223,0 Fr 87	226,0 Ra 88	227,0 Ac 89	261,1 Rf 104	262,1 Db 105	263,1 Sg 106	262,1 Bh 107	265 Hs 108	268 Mt 109	281 Ds 110	283 Rg 111	277 Cn 112	287 Nh 113	289 Fl 114	288 Mc 115	289 Lv 116	291 Ts 117	294 Og 118	
6	*Elemente der Lanthanoide		140,1 Ce 58	140,9 Pr 59	144,2 Nd 60	144,9 Pm 61	150,4 Sm 62	152,0 Eu 63	157,3 Gd 64	158,9 Tb 65	162,5 Dy 66	164,9 Ho 67	167,3 Er 68	168,9 Tm 69	173,0 Yb 70	175,0 Lu 71			
7	**Elemente der Actinoide		232,0 Th 90	231,0 Pa 91	238,0 U 92	237,0 Np 93	244,1 Pu 94	243,1 Am 95	247,1 Cm 96	247,1 Bk 97	251,1 Cf 98	252,1 Es 99	257,1 Fm 100	258,1 Md 101	259,1 No 102	260,1 Lr 103			

Abb. 1: Position der Lanthanoide im Periodensystem der Elemente.

Eigenschaften der Lanthanoide



■ **Abb. 2:** Ausgewählte periodische Eigenschaften der Lanthanoide: (a) 3. Ionisierungspotentiale (b) Atomradien; (c) Dichten und (d) Ionenradien der 8- und 9-fach koordinierten Ln^{3+} -Ionen nach SHANNON als Beispiel für eine aperiodische Eigenschaft der Lanthanoide.^[6]

1.1.2 Eigenschaften

Da die *f*-Elektronen keine Valenzelektronen sind, haben sie auf die chemischen Eigenschaften der Lanthanoide kaum Auswirkungen. So kommt es, dass die Lanthanoide ähnlich reagieren und dreifach positiv geladene Kationen mit Elektronenkonfigurationen [Xe] $4f^0$ (La^{3+}) bis [Xe] $4f^{14}$ (Lu^{3+}) bilden. Bei den Atomen gibt es scheinbare Ausnahmen der Elektronenkonfigurationen von Lanthan: [Xe] $6s^2$, $5d^1$, $4f^0$ und Gadolinium: [Xe] $6s^2$, $5d^1$, $4f^7$. Jeweils ein Elektron ist hier in das $5d$ -Orbital verschoben, weil die $4f$ -Orbitale hierdurch leer bzw. halb besetzt sind. Dieser energetisch günstigere Zustand ist verantwortlich für *periodische Eigenschaften* der Lanthanoide (■ **Abb. 2**).

i) Periodische Eigenschaften

Die 3. Ionisierungspotentiale (IP) von La, Gd und Lu stellen Minima unter den Lanthanoiden dar. Für sie ist in Verbindungen die einzig relevante Oxidationsstufe +III, da die $4f$ -Orbitale der dreifach positiv geladenen Kationen leer, halb bzw. voll besetzt sind. Die 3. IPs der beiden vorangehenden Elemente Eu und Yb sind entsprechend Maxima. Für sie ist +II auch eine günstige Oxidationsstufe, weil die $4f$ -Orbitale der zweifach positiv geladenen Kationen wieder halb bzw. voll besetzt sind. Die Atomradien der Lanthanoide nehmen von links nach rechts ab, mit Ausnahme von Europium und Ytterbium. Bei ihnen befinden sich nur zwei anstatt drei Elektronen im Leitungsband, woraus eine geringere Anziehung des Elektronengases und zwei ausgeprägte Maxima innerhalb des Verlaufs der Atomradien der Lanthanoide resultieren.

Weitere periodische Eigenschaften der Lanthanoide sind die Dichten, die Schmelzpunkte und die Sublimationsenthalpien. Da diese periodischen Eigenschaften nach dem Gadolinium erkennbar sind, ist in der Literatur vom *gadolinium break* die Rede.^[7-9]

ii) Aperiodische Eigenschaften

Es gibt auch aperiodische Eigenschaften der Lanthanoide, wovon die Abnahme der Ionenradien als am wichtigsten gilt (■ **Abb. 2**, unten). Sie ist als *Lanthanoidenkontraktion* bekannt und eine Folge der mangelnden Abschirmung der Kernladung durch die $4f$ -Orbitale. Mit jedem Proton nimmt die Kontraktion der Elektronenhülle zu und die Radien der Ln^{3+} -Ionen nehmen fast linear ab.

iii) Europium in der Oxidationsstufe +II

Besonders einfach darstellbar sind Ln^{II} -Verbindungen von Europium, denn nur Europium kann in wässriger Lösung wegen seines Standardpotentials $E^\circ(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}) = -0.429 \text{ V}^{[10-11]}$ bzw. $-0.381 \text{ V}^{[12]}$ bereits mit Zink reduziert werden.^[13] Durch die Reduktion ändern sich die Eigenschaften verglichen mit den übrigen Lanthanoiden, die nicht reduziert werden. Die Ionenradien von Eu^{2+} und Sr^{2+} sind mit $r(\text{Eu}^{2+}) = 1.17 \text{ \AA}$, $r(\text{Sr}^{2+}) = 1.18 \text{ \AA}^{[2]}$ fast identisch, wodurch eine ausgeprägte Schrägbeziehung zu den Erdalkalimetallen besteht. Hierzu gehört die Bildung schwerlöslicher Verbindungen, die bei der Reindarstellung von Europium eine wichtige Rolle gespielt haben: Die Fällung von EuSO_4 kann zur Trennung von den anderen Lanthanoiden benutzt werden und ist effektiver als die fraktionierende Kristallisation.^[14] Die Fällung muss allerdings auch oft wiederholt werden, um schlussendlich reines EuSO_4 zu gewinnen.^[15] Weniger Wiederholungsschritte sind bei der Fällung von $\text{EuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[16]}$ nötig. Die elektrolytische Abscheidung als Europiumamalgam ist ebenfalls möglich.^[17] Aus dem nur wenig luftempfindlichen, weißen $\text{EuSO}_4^{[5, 16]}$ können die luftstabilen, gelben Verbindungen $\text{EuCO}_3^{[5, 16]}$ und $\text{EuF}_2^{[18]}$, sowie das rotbraune $\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^{[16, 19]}$ erhalten werden. In konzentrierter Natronlauge löst sich metallisches Eu unter Bildung von gelbem $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^{[16, 20]}$, welches sich aufgrund interner Hydrolyse allerdings auch unter Schutzgas zersetzt. Durch die Reduktion mit Wasserstoff sind die Halogenide^[21-22] $\text{EuCl}_2^{[5]}$, EuBr_2 und $\text{EuI}_2^{[23]}$ sowie die Chalkogenide^[24] EuS , EuSe , EuTe zugänglich. EuCl_2 wurde historisch zur Atommassenbestimmung des Europiums herangezogen.^[15, 25]

1.1.3 Verwendung

Die Lanthanoidforschung erlebt ein stetig wachsendes Interesse, welches auf den technologischen Fortschritt im Bereich der modernen Elektronik zurückzuführen ist. Heute sind alle Lanthanoide von enormer technischer Bedeutung. In der geschichtlichen Entwicklung war der Trend allerdings nicht vorherzusehen, sodass die Lanthanoide mit Ausnahme der Anwendung von Eu als roter Leuchtstoff in Fernsehgeräten ($\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ^[26], $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ ^[27]), lange Zeit eher als »Laborkuriosität« bezeichnet werden konnten.

Es existieren einige besonders prominente Anwendungen:

i) Bedeutung in der Analytik

- Cer lässt sich leicht in die Oxidationsstufe +IV überführen und mit dem Standardpotential von $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = +1.28 \text{ V}^{[11]}$ (bzw. $+1.44 \text{ V}^{[28]}$ in schwefelsaurer Lösung), als Oxidationsmittel in der Maßanalyse verwenden, um Kaliumdichromat zu ersetzen.^[29]
- Lanthan wird als $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ zur Fällungstitration von Fluorid^[30] und als Puffer zur Beseitigung spektraler Interferenzen in der Atomabsorptionsspektroskopie^[31-32] verwendet. Aufgrund der Durchsetzung der wesentlich weniger von Interferenzen betroffenen ICP-OES gegenüber der AAS, wird diese Anwendung auf absehbare Zeit nicht mehr von Bedeutung sein.
- Europium besitzt ein starkes paramagnetisches Moment und wird in der Form bestimmter Tris(β -diketonat)europium(III)-Komplexe eingesetzt, um die Signale komplizierter Spektren in der NMR-Spektroskopie zu verschieben und so aufzutrennen.^[33-35] Die Grundlage für die Wirkung dieser *Lanthanoid-Shift-Reagenzien* ist die Wechselwirkung mit elektronenreichen Gruppen der untersuchten Moleküle.^[36-38]

ii) Bedeutung in der Technik

- Gadolinium besitzt ein starkes paramagnetisches Moment und wird in der Form bestimmter Komplexe als Kontrastmittel in der Magnetresonanztomografie (MRT) verwendet.^[39] Die hohe Austauschrate der an das zentrale Gd^{3+} -Ion gebundenen Wassermoleküle sorgt für eine schnelle Relaxation der bildgebenden Protonen und höhere Signalintensitäten.^[40-42]
- Yttrium-Aluminium-Granat-Kristalle ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) werden mit Neodym dotiert, die als aktives Medium in *Feststofflasern* dienen. Nd:YAG-Laser emittieren bei 1064 nm und sind u. a. dank Techniken wie der Frequenzverdopplung vielseitig einsetzbar.^[43] Neodym kommt ebenfalls als Bestandteil von *Hochleistungsmagneten* vor ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}$)^[44-45] und wird in Elektromotoren für die Automobilindustrie verbaut.^[46]
- Die mit Abstand wichtigste Anwendung von Europium ist die Verwendung in Leuchtstoffen. Wird ein Halbleiter mit Europium dotiert, so luminesziert es bei elektronischer Anregung. Die Lumineszenzeigenschaften hängen vom Oxidationszustand ab:
 - Wird mit Eu^{3+} dotiert, erfolgt die Lumineszenz aufgrund von $4f^6 \rightarrow 4f^6$ -Übergängen. Die Aufspaltung der $4f$ -Orbitale hängt kaum vom Ligandenfeld des Wirtsgitters ab und die scharfen Emissionslinien liegen im roten Spektralbereich, mit kaum variabler Wellenlänge. Plasmabildschirme haben beispielsweise $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ mit orange-roter Emission verwendet.^[47]
 - Wird mit Eu^{2+} dotiert, erfolgt die Lumineszenz aufgrund von $5d^1 \rightarrow 4f^6$ -Übergängen. Die Aufspaltung der $5d$ -Orbitale hängt stark vom Ligandenfeld des Wirtsgitters ab und die breiten Emissionsbanden lassen sich praktisch beliebig in ihrer Wellenlänge einstellen.^[48-49] In LEDs werden verschiedene Europiumverbindungen kombiniert, um weißes Licht zu erzeugen. Ein weiteres Beispiel ist die 5-Euro-Banknote, in der unter Schwarzlicht drei verschiedenfarbige Europiumverbindungen lumineszieren:

(BaO)_xAl₂O₃:Eu²⁺ (blau), SrGa₂S₄:Eu²⁺ (grün) und ein Tris(β-diketonat)europium(III)-Komplex (rot) (■Abb. 3).^[50]

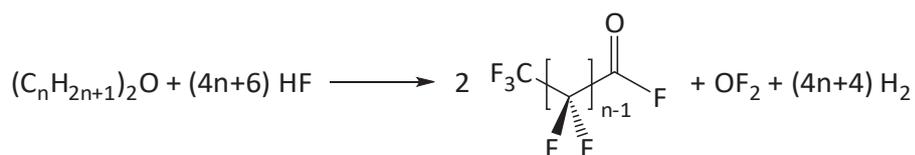
- BaZnCl₄:Eu²⁺^[51], CsSrI₃:Eu²⁺^[52] (blau);
- ZnGa₂S₄:Eu²⁺^[53], Ba₂SiO₄:Eu²⁺^[54] (grün);
- SrNCN:Eu²⁺^[55], SrLiH₃:Eu²⁺^[56] (gelb);
- Ba₂Si₅N₈:Eu²⁺, SrH₂:Eu²⁺ (rot).^[57]



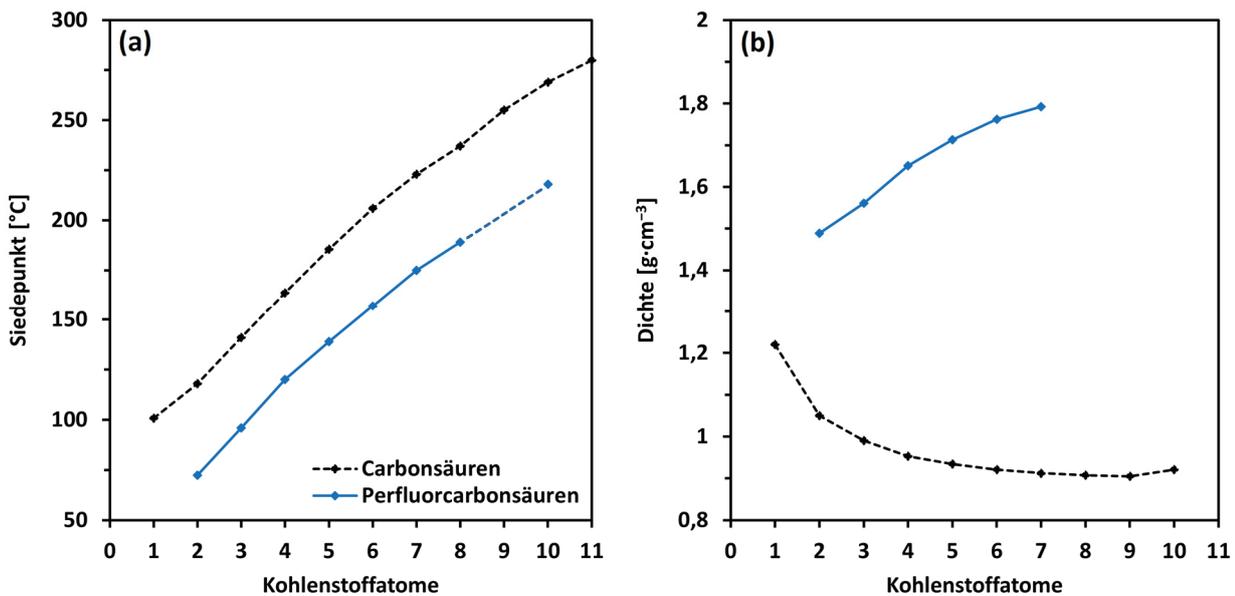
■Abb. 3: Unter UV-Licht lumineszieren in der 5-Euro-Banknote verschiedene Europiumverbindungen.^[47]

1.2 Perfluorcarbonsäuren und ihre Anhydride

Perfluorcarbonsäuren sind Carbonsäuren, in denen alle Wasserstoffatome der Alkylkette durch Fluoratome substituiert sind. Trifluoressigsäure wurde erstmals von SWARTS (1922) synthetisiert.^[58] Während Monofluorameisensäure nur als isoliertes Molekül in der Gasphase existiert,^[59] sind die längerkettigen Homologen durch elektrochemischer Fluorierung der Carbonsäureanhydride, die auf SIMONS (1949) zurückgeht,^[60-62] und anschließender wässriger Aufarbeitung der Reaktionsprodukte zugänglich (■Schema 1). Perfluorcarbonsäuren besitzen wegen der elektronenziehenden Fluoratome ein verringertes Dipolmoment, wodurch Perfluorcarbonsäuren um ca. 50 °C tiefer siedend sind, als ihre unfluorierten Derivate (■Abb. 4).^[60] Die kurzkettigen Perfluorcarbonsäuren sind hygroskopische Flüssigkeiten, die an der Luft zu rauchen beginnen. Sie bilden mit Wasser azeotrope Mischungen mit Siedepunktmaxima: Trifluoressigsäure, 72.4 °C^[60] als Reinstoff bzw. 105.5 °C mit 20.6 % H₂O^[61]; Pentafluorpropionsäure, 95.5 °C als Reinstoff bzw. 108.5 °C mit 9.8 % H₂O^[63]. Die Säurestärke von Trifluoressigsäure ist um vier Größenordnungen höher als von Essigsäure: pK_a(CF₃COOH) = 0.19^[64]; pK_a(CH₃COOH) = 4.75. *Perfluorcarbonsäureanhydride* können durch Dehydratisierung von Perfluorcarbonsäuren mit P₄O₁₀^[61] oder mit α-halogenierten Säurechloriden^[65] erzeugt werden.



■Schema 1: Elektrochemische Fluorierung von Carbonsäureanhydriden.



■Abb. 4: Siedepunkte und Dichten der bei 25 °C flüssigen (Perfluor-)Carbonsäuren.^[60]

1.3 Lanthanoid(II)-carboxylate

Obwohl Ln^{2+} -haltige Materialien ungefähr ein Jahrhundert^[13] bekannt und Gegenstand aktueller Forschungen im Bereich der Leuchtstoffe sind,^[66] ist nur eine kleine Zahl einfacher Ln^{II} -carboxylate literaturbekannt.^[67-72] Bei allen Beispielen handelt es sich bei dem Lanthanoid um Europium, welches elektrochemisch reduziert wurde. Mit Europium(II)-bis(2-hydroxyacetat) wurde das bislang einzige unsolvatisierte Eu^{II} -carboxylat erhalten.^[72]

1.4 Lanthanoid(III)-carboxylate

1.4.1 Koordinationsmodi des Carboxylatliganden

Die Strukturchemie der Ln^{III} -carboxylate ist bereits umfangreich untersucht worden. Hier werden daher *Trifluoracetat*, *Pentafluorpropionat* und *Acetat als Carboxylat-Ionen* herausgegriffen.

Für Carboxylatliganden werden innerhalb der Ln^{III} -carboxylate vier Koordinationsmodi gefunden, die nach der Zahl miteinander verbrückter Metallatome und nach der Art der Koordinationsstellen klassifiziert werden (vgl. ■Abb. 5–6):^[73]

- a) monodentat (carboxylato- κ^1O)
- b) bidentat-verbrückend (μ_2 -carboxylato- $\kappa^1O:\kappa^1O'$)
- c) bidentat-chelatisierend (carboxylato- κ^2O,O')
- d) tridentat-verbrückend (μ_2 -carboxylato- $\kappa^1O':\kappa^2O,O'$)

Die O–C–O'-Bindungswinkel liegen bei ca. 130° für die Koordinationsmodi a) und b) bzw. ca. 119° für die Koordinationsmodi c) und d).^[73-75] Die Ln – Ln -Bindungslängen liegen bei ca. 4,5 Å für den bidentat-verbrückenden und ca. 4,2 Å für den tridentat-verbrückenden Koordinationsmodus.^[73-75] Die unterschiedlichen O–C–O'-Bindungswinkel und Ln –O-Bindungslängen haben Einfluss auf das IR-Spektrum der Carboxylatliganden, genauer auf die Wellenzahldifferenz von symmetrischer und asymmetrischer O–C–O'-Valenzschwingung. Mit steigendem Bindungswinkel nimmt allgemein die Wellenzahldifferenz zu.^[76-77]

1.4.2 Lanthanoid(III)-trifluoracetat-trihydrate

Die Ln^{III} -trifluoracetat-trihydrate kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Sie bilden dimere $[Ln_2(O_2CCF_3)_6(H_2O)_6]$ -Baueinheiten ($Ln = Pr-Lu$), in denen die Ln^{3+} -Ionen schaufelradförmig von vier Trifluoracetatoliganden verbrückt und von zwei weiteren Liganden endständig koordiniert werden (■Abb. 5). Je drei Wasserliganden vervollständigen die Koordinationssphäre der Ln^{3+} -Ionen, wodurch diese die Koordinationszahl acht erreichen.^[78] Dies steht im Einklang mit der Neigung der Ln^{3+} -Ionen zu hohen Koordinationszahlen in Lösung und im Festkörper.^[79-81] Aufgrund der ähnlichen Ionenradien der Ln^{3+} -Ionen werden annähernd gleiche Gitterkonstanten für diese Reihe isotyper Verbindungen gefunden: $a = 9.18 \text{ \AA}$, $b = 18.83 \text{ \AA}$, $c = 9.76 \text{ \AA}$ mit $\beta = 114.0^\circ$. Von $[Tb_2(O_2CCF_3)_6(H_2O)_6]$ ist ein Tautomer literaturbekannt, $[Tb_2(O_2CCF_3)_5(CF_3COOH)(H_2O)_5(OH)]$, worin ein H^+ von einem Wasserliganden an ein O-Atom eines benachbarten Trifluoracetatoliganden umgelagert wird.^[82-83] Da dieser zweikernige Komplex zentrosymmetrisch ist, muss die Position des Wasserstoffatoms auf beiden Seiten des Dimers halb besetzt sein. Beide Tautomere liegen im Kristall statistisch verteilt vor. Ein anderer Aufbau der Ln^{III} -trifluoracetat-trihydrate aus polymeren $[Ln(O_2CCF_3)_3(H_2O)_3]_\infty$ -Strängen ($Ln = La-Ce$), wird für die frühen Lanthanoide beschrieben.^[84]

CSD-Einträge und Literatur zu Ln^{III} -trifluoracetat-trihydraten:

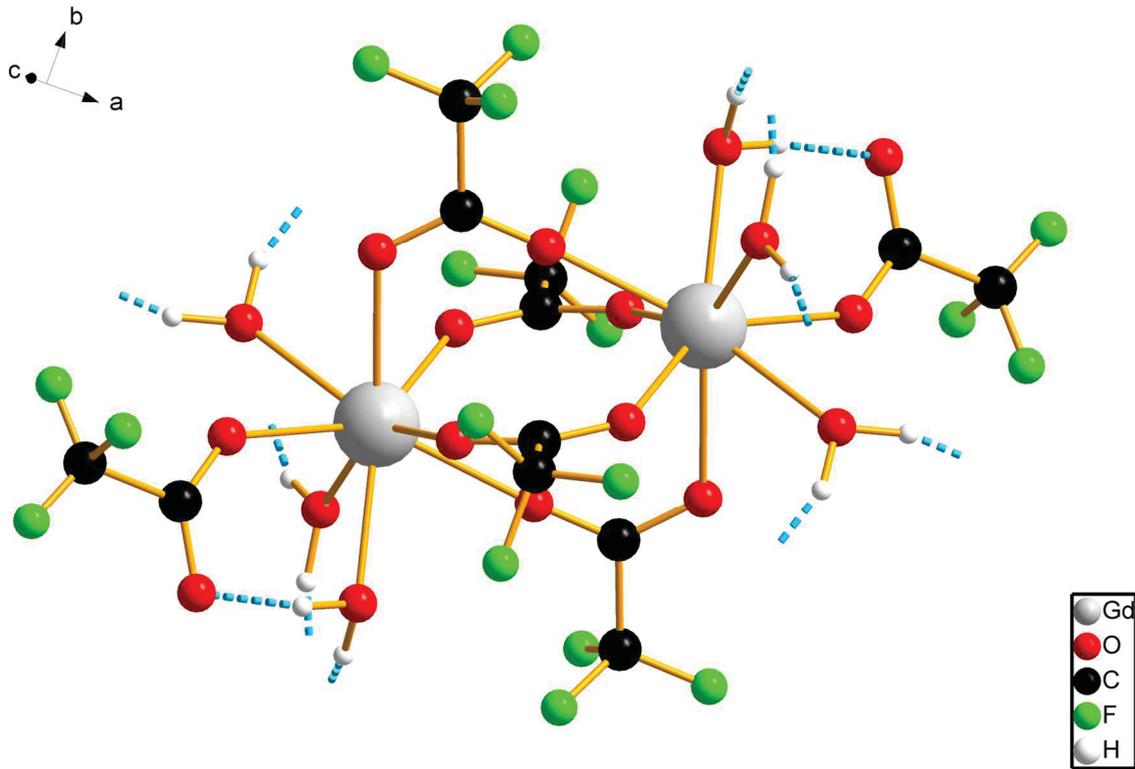
• $La(O_2CCF_3)_3 \cdot 3H_2O$	-	1999; Lit. [84]
• $Ce(O_2CCF_3)_3 \cdot 3H_2O$	-	1999; Lit. [84]
• $Pr(O_2CCF_3)_3 \cdot 3H_2O$	FACAPR	1978; Lit. [85]
• $Nd(O_2CCF_3)_3 \cdot 3H_2O$	ROZHIA	2017; Lit. [86]
• $Sm(O_2CCF_3)_3 \cdot 3H_2O$?	
• $Eu(O_2CCF_3)_3 \cdot 3H_2O$	COZLEI	1984
• $Gd(O_2CCF_3)_3 \cdot 3H_2O$	SERYOD	1996; Lit. [75][87]
• $Tb(O_2CCF_3)_3 \cdot 3H_2O$	XOCDIC	2002; Lit. [82][88][89]
• $Dy(O_2CCF_3)_3 \cdot 3H_2O$	DASFOS	1999; Lit. [90]
• $Ho(O_2CCF_3)_3 \cdot 3H_2O$?	
• $Er(O_2CCF_3)_3 \cdot 3H_2O$?	
• $Tm(O_2CCF_3)_3 \cdot 3H_2O$	GETPEB	2006; Lit. [78]
• $Yb(O_2CCF_3)_3 \cdot 3H_2O$?	
• $Lu(O_2CCF_3)_3 \cdot 3H_2O$	XEWYIH	1999; Lit. [84]

Ln^{III} -trifluoracetate lassen sich durch Reaktion der entsprechenden Oxide in Trifluoressigsäure^[91] erhalten und in wässriger Lösung als Trihydrate kristallisieren.^[92] Die Löslichkeit der Trifluoracetate in reiner, wasserfreier Trifluoressigsäure ist mit 0.142 g/100 g TFA (Lanthan) bis 0.059 g/100 g TFA (Neodym) gering und unter Normalbedingungen kaum von präparativem Nutzen.^[91]

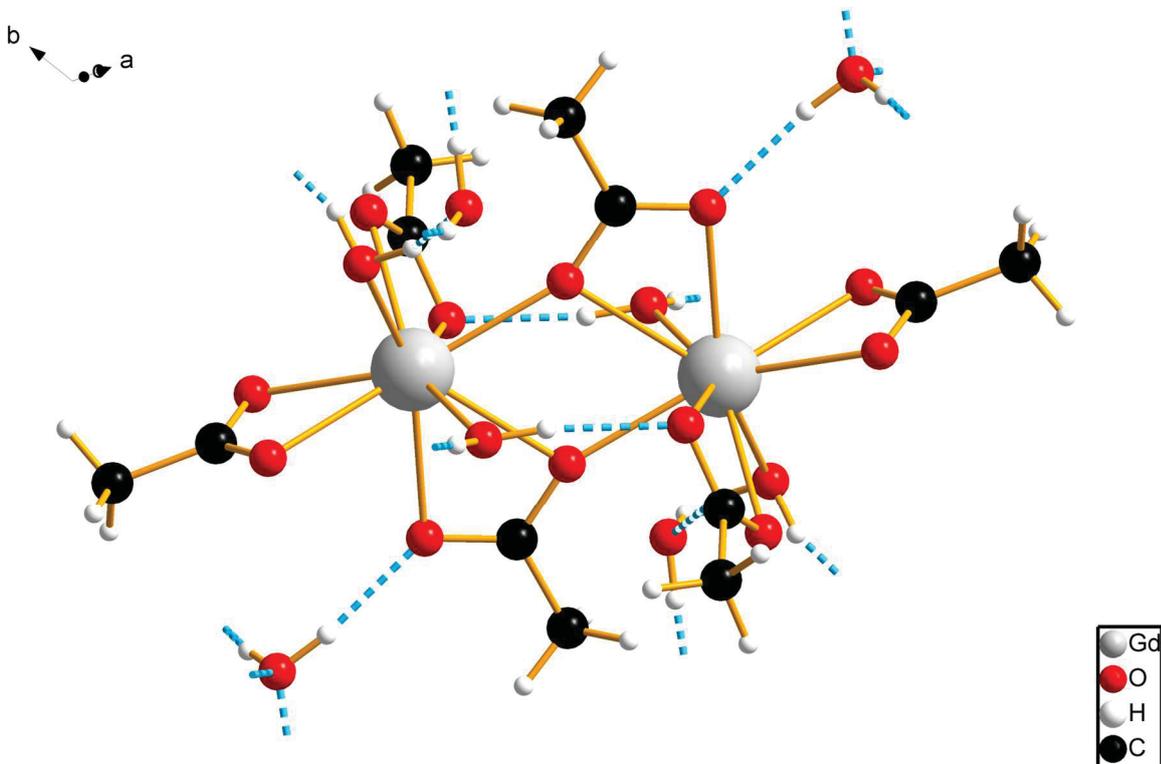
1.4.3 Lanthanoid(III)-pentafluorpropionat-trihydrate

Nur von Gadolinium(III)-pentafluorpropionat-trihydrat ist eine Struktur hinterlegt (DELHIM).^[73] Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 9.29 \text{ \AA}$, $b = 10.37 \text{ \AA}$, $c = 11.47 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.4^\circ$, $\beta = 108.6^\circ$, $\gamma = 106.5^\circ$, $R_1 = 0.058$. Sie bildet im Festkörper ebenfalls dimere Baueinheiten, deren Aufbau sich analog zu den Ln^{III} -trifluoracetat-trihydraten beschreiben lässt.

Solvatfreie Lanthanoidperfluorcarboxylate sind gegenwärtig nicht literaturbekannt.



■ **Abb. 5:** *Tetrakis*(μ_2 -trifluoracetato- $\kappa^1O:\kappa^1O'$)hexaaquabis(trifluoracetato- κ^1O)digadolinium(III)].^{[75] 3†}



■ **Abb. 6:** *Bis*(μ_2 -acetato- $\kappa^1O':\kappa^2O,O'$)tetraquatetrakis(acetato- κ^2O,O')digadolinium(III)]–Wasser (1/4).^[93]

i

3† Wasserstoffbrücken werden in allen Abbildungen durch »unterbrochene« blaue Stäbe gekennzeichnet.

1.4.4 Lanthanoid(III)-acetat-tetrahydrate

Die Ln^{III} -acetat-tetrahydrate kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Sie bilden dimere $[Ln_2(O_2CCH_3)_6(H_2O)_4]$ -Baueinheiten ($Ln = Nd-Lu$), in denen die Ln^{3+} -Ionen von nur zwei tridentaten Acetatliganden verbrückt und chelatisierend von vier weiteren Acetatliganden koordiniert werden. Je zwei Wasserliganden vervollständigen die Koordinationssphäre der Ln^{3+} -Ionen, wodurch diese die Koordinationszahl neun erreichen (**Abb. 6**).^[94-95] Vier weitere Wassermoleküle sind als eigentliches Kristallwasser einbezogen, das nicht an Ln^{III} -Zentren koordiniert. Die niedrigere Koordinationszahl der Ln^{III} -Zentren der Perfluorcarboxylate ist auf den sterischen Anspruch der Trifluormethyl- bzw. Pentafluorethylgruppen zurückzuführen.

CSD-Einträge und Literatur zu Ln^{III} -acetat-tetrahydraten:

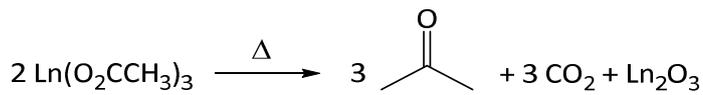
• $La(O_2CCH_3)_3 \cdot 4H_2O$?	
• $Ce(O_2CCH_3)_3 \cdot 4H_2O$?	
• $Pr(O_2CCH_3)_3 \cdot 4H_2O$?	
• $Nd(O_2CCH_3)_3 \cdot 4H_2O$	RILZIV	1997
• $Sm(O_2CCH_3)_3 \cdot 4H_2O$	QQQEMA	1999; Lit. [96][97][98]
• $Eu(O_2CCH_3)_3 \cdot 4H_2O$	FUZZUV	1988
• $Gd(O_2CCH_3)_3 \cdot 4H_2O$	ACAQGD	1980; Lit. [93][94][99]
• $Tb(O_2CCH_3)_3 \cdot 4H_2O$	QQQEMJ	2003; Lit. [89][98]
• $Dy(O_2CCH_3)_3 \cdot 4H_2O$	QQQEMM	2002; Lit. [100][101]
• $Ho(O_2CCH_3)_3 \cdot 4H_2O$	HOLACT	1979; Lit. [102]
• $Er(O_2CCH_3)_3 \cdot 4H_2O$	TACERB	1972
• $Tm(O_2CCH_3)_3 \cdot 4H_2O$	QQQEMV	2004
• $Yb(O_2CCH_3)_3 \cdot 4H_2O$	QQQEMY	2018
• $Lu(O_2CCH_3)_3 \cdot 4H_2O$	QQQENA	1999; Lit. [96]

Die Acetate der frühen Lanthanoide bis Neodym bilden keine Tetrahydrate, sondern verschiedene Hemi-^[103], Mono-^[96, 104-105] und Sesquihydrate^[106-109] die Ketten- oder Netzwerkstrukturen ausbilden. Die stärkere Vernetzung der Metallatome macht es möglich, auch mit weniger Kristallwasser hohe Koordinationszahlen zu erreichen. Solvatfreie Ln^{III} -acetate konnten auf verschiedenen Wegen für fast alle Lanthanoide erhalten werden.^[103, 109-112]

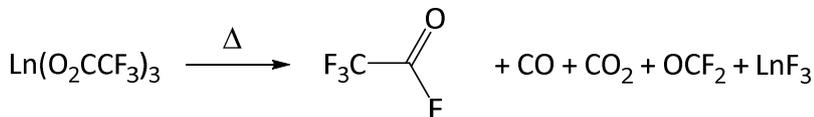
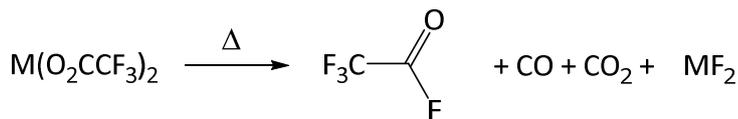
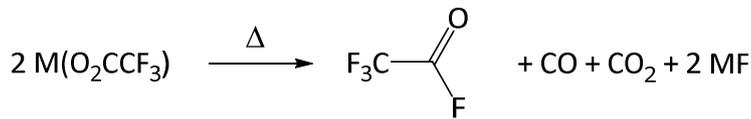
1.4.5 Thermische Stabilität des Carboxylatliganden

Die Ln^{III} -acetate besitzen keine Schmelzpunkte, sondern zersetzen sich unter Dekarboxylierung, die über die Zwischenstufe der Oxycarbonate ($Ln_2O_3 \cdot CO_2$, ca. 450 °C) zu den entsprechenden Oxiden führt (Ln_2O_3 , ca. 600-900 °C) (**Schema 2**).^[113] Die Thermolyse der Ln^{III} -perfluorcarboxylate führt zu den entsprechenden Fluoriden (LnF_3 , ca. 300 °C), bei noch höheren Temperaturen in Anwesenheit von Sauerstoff, auch zu den Oxofluoriden ($LnOF$, ca. 700 °C).^[92] Der Mechanismus der Thermolyse wurde mittels TG-MS- bzw. TG-IR-Kopplung aufgeklärt und unterscheidet sich für die Lanthanoide von den Elementen der ersten und zweiten Gruppe (**Schema 3**). Für Alkalimetall- und Erdalkalimetalltrifluoracetate wird die Zersetzung durch die Dekarboxylierung des Trifluoracetatoliganden eingeleitet. Das hierbei gebildete Carbanion CF_3^- fragmentiert zu Fluorid und Difluorcarben, welches mit dem zweiten Trifluoracetatoliganden unter Abspaltung von CO und Fluorid zu Trifluoracetylfluorid reagiert.^[114-117] Für Ln^{III} -trifluoracetate folgt die Reaktion von Trifluoracetylfluorid mit dem dritten Trifluoracetatoliganden unter Abspaltung von Fluorid zu Trifluoressigsäureanhydrid.^[118] Es zerfällt zu Trifluoracetylfluorid, CO und Carbonylfluorid.^[119] Neben diesen flüchtigen Reaktionsprodukten entstehen nur die Fluoride als feste Reaktionsprodukte, welche sich mittels Pulverdiffraktometrie

nachweisen lassen. Die längerkettigen Ln^{III} -perfluorcarboxylate zersetzen sich nach alternativen Mechanismen, wobei endständige Perfluorolefine nachgewiesen wurden.^[120]



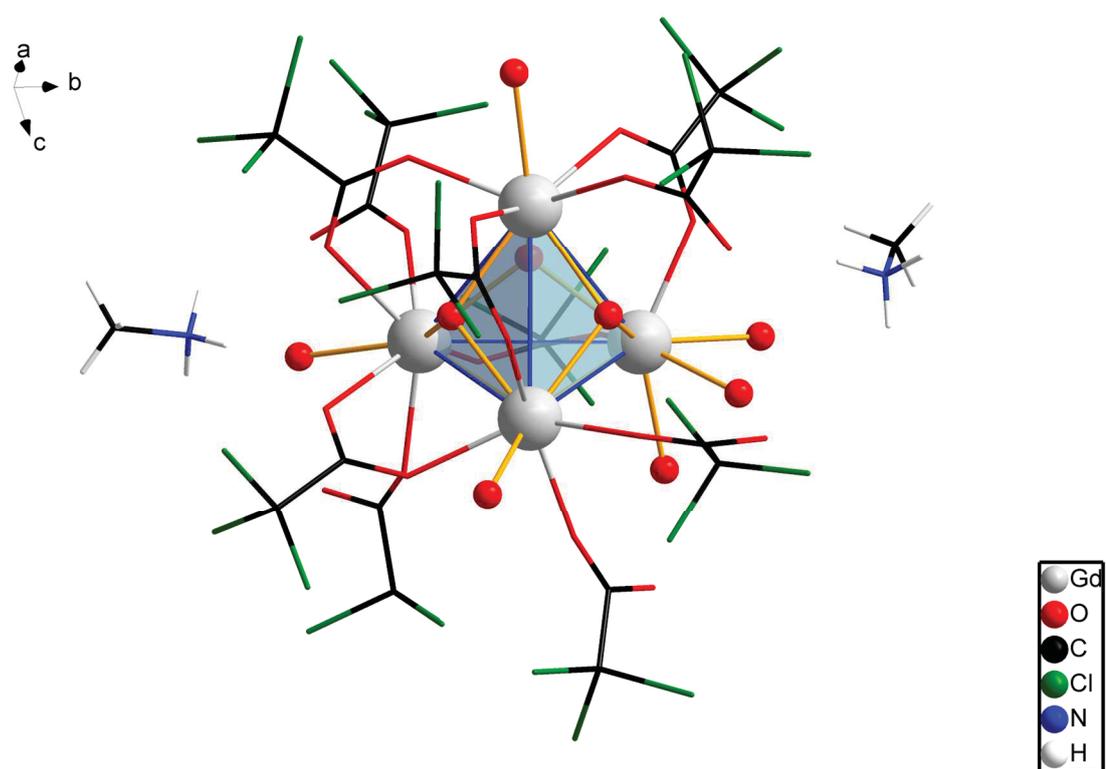
■ **Schema 2:** Thermolyse der Ln^{III} -acetate.^[113]



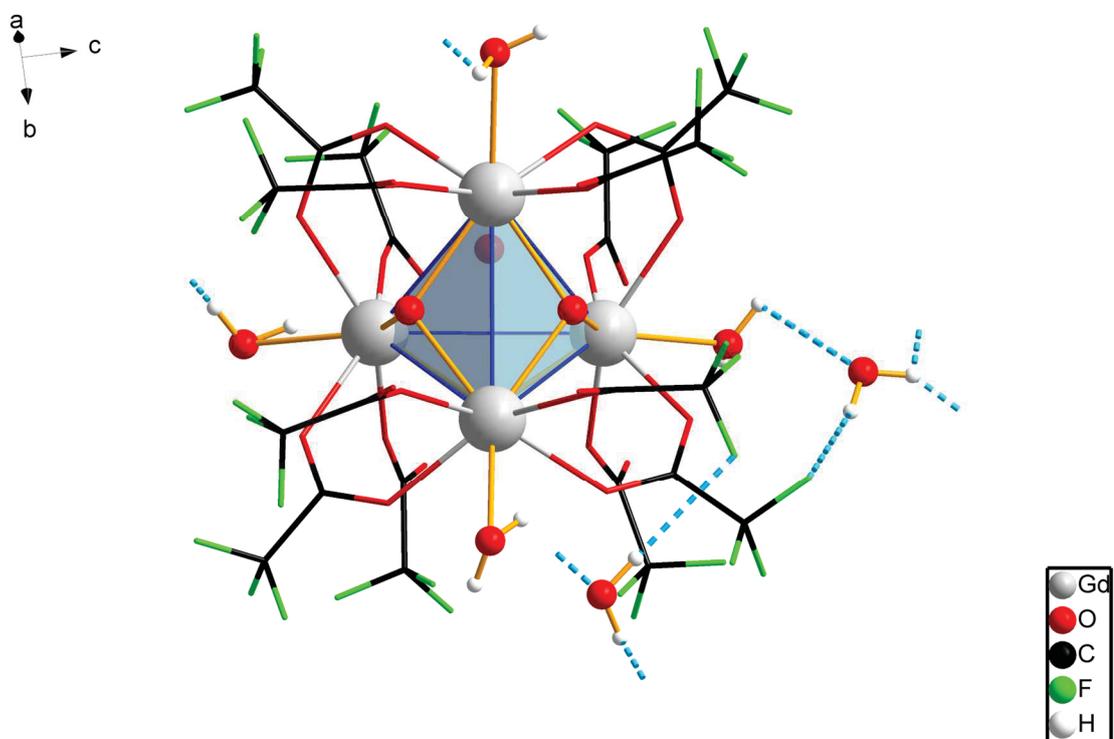
■ **Schema 3:** Thermolyse der Alkalimetall-, Erdalkalimetall-^[117] und Ln^{III} -trifluoracetate.^[118]

1.5 Käfigverbindungen der Lanthanoide

Lanthanoide bilden unter bestimmten Bedingungen nicht nur Dimere, sondern Verbindungen mit mehrkernigen, polyedrischen Käfigen, worin einige Lanthanoid(III)-Kationen einen $[Ln_n]$ -Polyeder ($n = 4, 5, 6, 8, 9$) aufspannen. Anders als bei Metallclustern wird der Zusammenhalt der Ln^{III} -Zentren von Anionen gewährleistet, beispielsweise von Hydroxid-Ionen, die die Polyederflächen besetzen. Häufig sind die Lanthanoidcluster zusätzlich oxozentriert, mit einem Oxidion im Polyederzentrum. Die Peripherie wird durch weitere Anionen gebildet, welche die Polyederkanten bzw. Polyederecken besetzen und mehrere Ln^{III} -Zentren miteinander verbrücken. Bei diesen weiteren Anionen handelt es sich um Polyselenid^[121-122], β -Diketonat^[123-130], Carboxylat^[131-132], Trifluormethansulfonat^[133] und Tetracyanidopalladat(II)^[134]. Die zwei Verbindungen $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{O}_2\text{CCl}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Gd}_4(\text{OH})_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ sind die einzig bekannten, in denen Perhalogenocarboxylate eingebaut wurden.^[131-132] Um den Aufbau solcher Verbindungen zu beschreiben, werden neben der Polyedergröße, Angaben über die Besetzung der Flächen, Ecken und Kanten des Polyeders benötigt. Die Gd^{3+} -Ionen bilden in diesen Beispielen $[\text{Gd}_4]$ -Tetraeder mit nichtbindenden $\text{Gd} \cdots \text{Gd}$ -Abständen von 3.8-3.9 Å. Die vier Tetraederflächen werden von Hydroxid-Ionen besetzt. Die Tetraederecken werden von vier Wassermolekülen besetzt. Die sechs Tetraederkanten werden in unterschiedlicher Weise durch Carboxylatliganden verbrückt [Trichloracetat (■ **Abb. 7**) bzw. Trifluoracetat (■ **Abb. 8**)], oder von weiterem Wasser koordiniert. Die $\text{Gd}-\text{O}$ -Bindungslängen liegen bei 2.3-2.5 Å.



■ **Abb. 7:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_2\text{-O}_2\text{CCCl}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.^{[131] 4†}



■ **Abb. 8:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Gd}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_8(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$.^[132]

i

4† Zur besseren Übersicht hier in kombinierter Kugel-Stab- und Drahtmodell-Darstellung.



2 Zielsetzung

2.1 Hintergrund

Anorganische Trifluoracetate bilden eine bis heute intensiv untersuchte Stoffklasse, beginnend mit der erstmaligen Synthese von Trifluoressigsäure durch SWARTS (1922).^[58, 135-142] In neuerer Zeit haben Metalltrifluoracetate als Präkursoren für Metallfluoride an Aufmerksamkeit gewonnen, wobei der Trifluoracetatoligand als Fluoridquelle fungiert.^[115-117, 143-145] Auf diese Weise sind fluoridische Mikroschichten und Nanomaterialien zugänglich.^[146-148] Weiterhin zeigt das Trifluoracetat-Ion sich als effizienter Ligand, um schwere *p*-Block-Metalle^[149-150] und *d*-Block-Metalle^[151-158] in niedrigen Oxidationsstufen zu stabilisieren. Teilweise sind diese Oxidationsstufen ungewöhnlich niedrig, wie im Fall des *Tetrakis*(trifluoracetato)dibismuth(II), $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$.^[159] Die Ursache hierfür kann in der elektronenziehenden Eigenschaft dieses Liganden vermutet werden. Eine ähnliche stabilisierende Wirkung des Trifluoracetato- und höherer Perfluorcarboxylatoliganden auf die Oxidationsstufe +II der Lanthanoide ist insbesondere für Europium und Ytterbium zu erwarten, wegen ihrer speziellen Elektronenkonfigurationen unter den *f*-Block-Metallen. Recherchen in der CCDC Datenbank ergaben, dass die Substanzklasse der Ln^{II} -perfluorcarboxylate aktuell nicht literaturbekannt ist. Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit von Ln^{2+} -^[10] und der Lewis-Acidität von Ln^{3+} -Ionen^[38] in Verbindungen, ist eine umfangreiche Folgechemie für die potentiellen Ln^{II} -perfluorcarboxylate zu erwarten.

2.2 Ziele dieser Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist aus den oben genannten Gründen die Synthese und Charakterisierung von Lanthanoidperfluorcarboxylaten, wobei der Wechsel der Oxidationsstufe von +II nach +III eine zentrale Rolle spielen soll. Die Reaktionsprodukte sollen stofflich und in ausgewählten Fällen auch kristallstrukturanalytisch charakterisiert und die Ergebnisse in einem umfassenden chemischen und strukturchemischen Literaturumfeld diskutiert werden. Von Interesse ist besonders die Reaktivität der Ln^{II} -perfluorcarboxylate gegenüber Perfluorcarbonsäuren hinsichtlich der Frage, ob die Bildung Brønsted-saurer Säureaddukte realisierbar ist und wie diese sich ggf. strukturchemisch von ihren normalvalenten Homologen unterscheiden. Es ist diesbezüglich bekannt, dass Wassermoleküle aus Ln^{III} -perfluorcarboxylat-hydraten gegen Carbonsäuremoleküle substituiert werden können.^[160] Für die Bildung solcher Säureaddukte sind die Thuliumverbindung $\text{Tm}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6 \cdot 2\text{CF}_3\text{COOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,^[78] und weitere Trifluoracetate des Typs $\text{Ln}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 2\text{CF}_3\text{COOH}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm-Dy}$) beispielhaft.^[161]



3 Eigene Ergebnisse

3.1 Das Reaktionssystem A: Europium/Ammoniumperfluorcarboxylat

i) Reaktionen in flüssigem Ammoniak

Europium und Ytterbium lösen sich in flüssigem Ammoniak unter Bildung dunkelblauer Lösungen, die in höchsten Konzentrationen bronzefarben schimmern.^[162] Die Lösungen erhalten ihre Farbe durch solvatisierte Elektronen, wobei Ln^{2+} -Ionen vorliegen.^[163-165] Für die Synthese niedervalenter Lanthanoide ist Ammoniak somit ein geeignetes Reaktionsmedium. Diese Route wird beispielsweise zur Synthese von $Ln(C_5H_5)_2$,^[166-167] $Ln(PH_2)_2$,^[168] $Ln(NH_2)_2$,^[169-172] ($Ln = Eu, Yb$) und unsolvatisierter Eu^{II} - und Yb^{II} -halogenide^[173] beschrieben.

ii) Synthese Ln^{II} -perfluorcarboxylat-haltiger Substanzen

Es war naheliegend anzunehmen, dass flüssiges Ammoniak auch ein geeignetes Reaktionsmedium für die Synthese unsolvatisierter Ln^{II} -perfluorcarboxylate darstellt, wobei die Erfolgsaussichten mit Europium am größten sind. Tatsächlich führt die Zugabe von $NH_4(O_2CCF_3)$ zu den blauen Lösungen von Europium in flüssigem Ammoniak zur Fällung eines gelbes Feststoffes. Durch Verdampfen des Ammoniaks wird ein luftempfindliches, gelbes Pulver erhalten, dass sich in PXRD-Experimenten als röntgenamorph erwiesen hat. Neben einem gewissen Anteil an NH_4F , welches elementaranalytisch, ionenchromatografisch und IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde, wurde ein Verhältnis von 77 % Eu^{2+} zu 23 % Eu^{3+} ^{151}Eu -Mößbauer-spektroskopisch festgestellt (■Abb. 9). Mit $NH_4(O_2CC_2F_5)$, welches aus Pentafluorpropionsäure in flüssigem Ammoniak *in situ* für die Reaktion erzeugt wurde, wurde unter analogen Reaktionsbedingungen ein ebenfalls gelbes Pulver mit einem Verhältnis von 50 % Eu^{2+} zu 50 % Eu^{3+} erhalten. Es lässt sich schlussfolgern, dass die Substanzen große Anteile an Eu^{II} -Verbindungen, darunter auch $Eu(O_2CCF_3)_2$ bzw. $Eu(O_2CC_2F_5)_2$, beinhalten und die Zersetzung der Perfluorcarboxylate, bei gleichzeitiger Oxidation des Europiums, eine Rolle als Nebenreaktion spielt. Die Umsetzungen laufen also nicht so glatt ab, wie in idealisierter Form in ■Schema 4 formuliert.



■Schema 4: Umsetzung von Europium mit Ammoniumperfluorcarboxylaten in flüssigem Ammoniak.

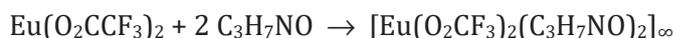
iii) Synthese und Charakterisierung von 1

Beim Versuch, die oben beschriebenen Substanzen zu reinigen, ist die Lösemittelwahl aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit auf aprotische Lösungsmittel begrenzt. In Trifluoressigsäureanhydrid erweist sich die $Eu(O_2CCF_3)_2$ -haltige Substanz als unlöslich. In N,N-Dimethylformamid (DMF) löst sie

sich unter Bildung einer gelben Lösung, die sich vom unlöslichen, weißen Rückstand trennen lässt. Nachdem diese Lösung auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt und bei 8 °C in einer verschlossenen Ampulle gelagert wurde, wuchsen innerhalb von 1–2 Wochen haarfeine, gelbe Kristallnadeln von **1**, die sich bei RT umgehend wieder aufzulösen beginnen. Ein zur Kristallstrukturanalyse geeigneter Kristall konnte direkt aus der Lösung ausgewählt werden. Die Mutterlauge wurde abgesaugt und das kristalline Material im Vakuum getrocknet. Für den erhaltenen gelben Feststoff wurde ein Verhältnis von 88 % Eu^{2+} zu 12 % Eu^{3+} ^{151}Eu -Mößbauer-spektroskopisch festgestellt. Die Signalintensität im Mößbauer-Spektrum ist u. a. auch davon abhängig, wie stark die Europiumatome an ein Kristallgitter gebunden sind, was hier nicht berücksichtigt werden konnte. Ausgehend vom Flächenverhältnis kann also nicht unmittelbar auf das Atomverhältnis von Eu^{2+} zu Eu^{3+} geschlossen werden. Der kleine Anteil an Oxidationsprodukt ist mutmaßlich auf die Isolierung der extrem oxidationsempfindlichen Substanz aus der Mutterlauge und die Probenpräparation zur ^{151}Eu -Mößbauer-spektroskopischen Messung zurückzuführen.

Aus der $\text{Eu}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2$ -haltigen Substanz, die sich ebenfalls gut in DMF löst, konnten keine Kristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet sind.

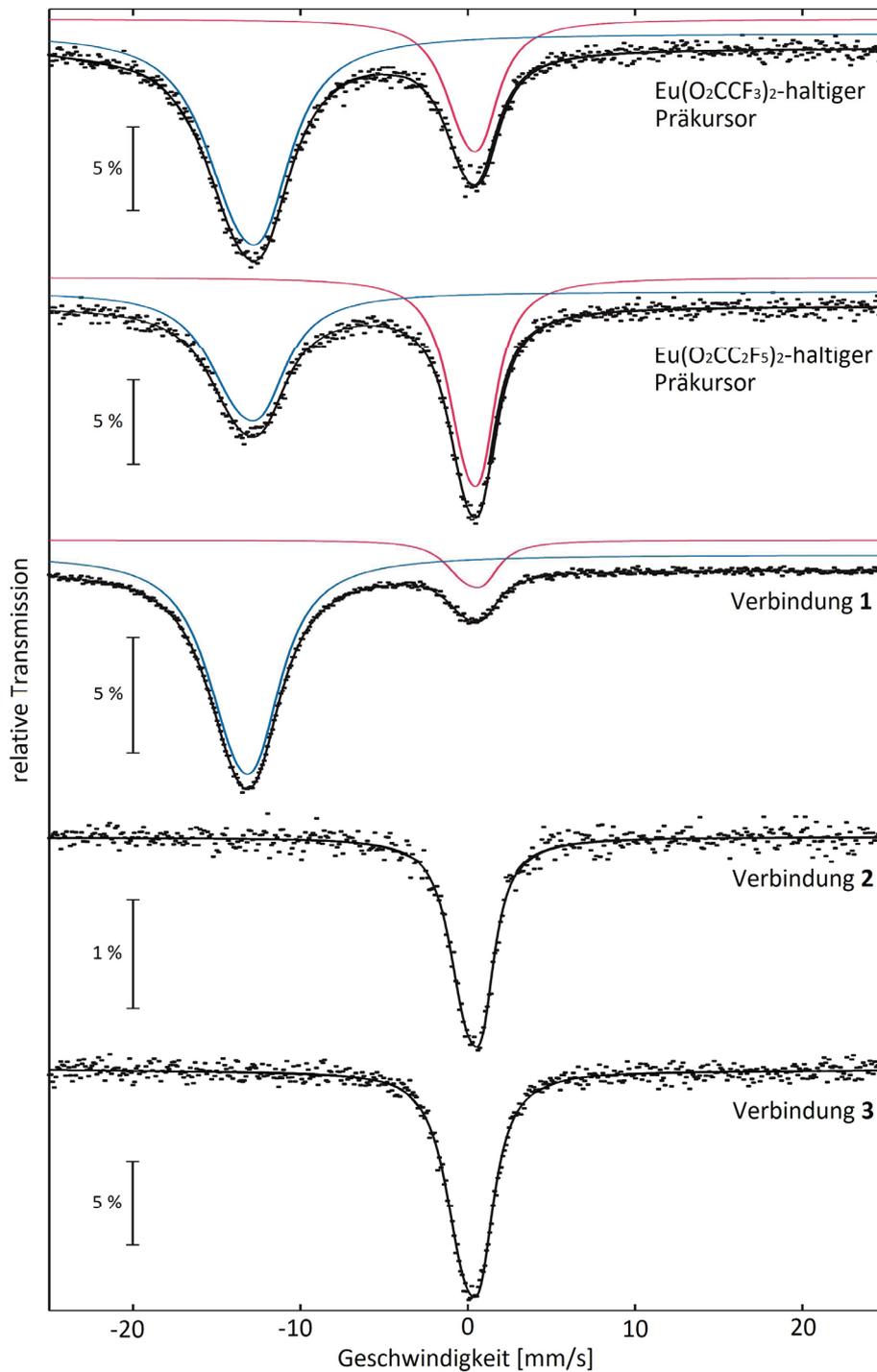
Im IR-Spektrum des Präkursors, aus dem u. a. **1** synthetisiert wurde, ruft die Anwesenheit von NH_4F ein charakteristisches Muster von drei Banden bei ca. 3200, 3050 und 2900 cm^{-1} hervor, die auf N–H-Valenzschwingungen zurückzuführen sind (**Abb. 10**). Im IR-Spektrum von **1** weisen diese nur eine sehr geringe Intensität auf. Das IR-Spektrum von **1** zeigt typische Banden für Trifluoracetat und für DMF,^[174–176] insbesondere die Bande der C–H-Valenzschwingungen bei 2940 cm^{-1} (**Abb. 11**). Die Zuordnung der Banden des Trifluoracetat-Ions erfolgte anhand der IR-Spektren von Metalltrifluoracetaten^[177–178], ferner auch von Trifluoressigsäure^[179–181] und von Trifluoressigsäureestern^[182–184] (**Tab. 1**). Es handelt sich bei **1** also nicht um solvatfreies $\text{Eu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$, sondern um ein DMF-Addukt. Bei der thermoanalytischen Charakterisierung mittels TGA und DSC verliert dieses bereits knapp oberhalb von RT ungefähr ein Äquivalent DMF (ca. 13 % Masseverlust, ber. 13.95 % für 1 Äq. DMF), in Verbindung mit einem breiten, endothermen Effekt zwischen RT und 180 °C (**Abb. 12**). Ein weiterer endothermer Effekt ($T_{\text{onset}} = 221$ °C), gefolgt von exothermen Effekten ($T_{\text{onset}} = 255$ °C), indiziert die schmelzende Zersetzung der Substanz. Der Massenrückstand ist mit der vollständigen Zersetzung zu EuF_3 kompatibel [ca. 45 %, ber. 46.32 %, bezogen auf das *Bis*(N,N-dimethylformamid)-Addukt]. Die Kristallstrukturanalyse bestätigt, dass es sich bei **1** um $\text{Eu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ handelt, welches sich gemäß **Schema 5** aus der $\text{Eu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ -haltigen Substanz bildet.



Schema 5: Extraktion von Europium(II)-trifluoracetat mit N,N-Dimethylformamid.

Bei pulverdiffraktometrischen Experimenten erfolgt im Röntgenstrahl eine rasche Zersetzung der Substanz in der ungekühlten Glaskapillare, weshalb kein Vergleich mit dem aus den Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramm möglich war.

Mößbauer-Spektren von 1–3

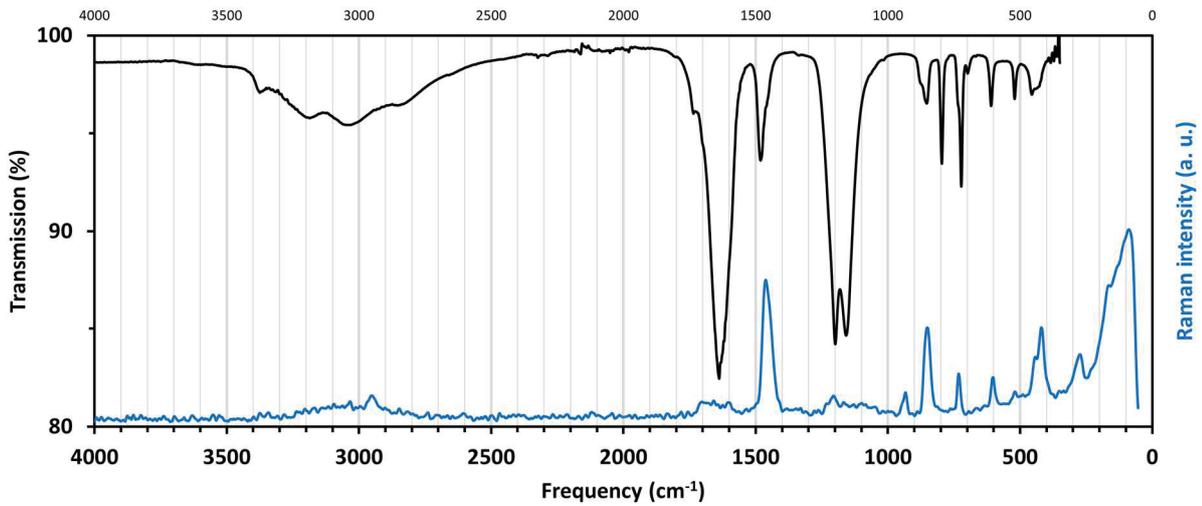


■ **Abb. 9:** ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren von **1**, **2** und **3** (bei 78 K), sowie der korrespondierenden Präkursoren (bei 6 K). Die experimentellen Daten werden durch Punkte repräsentiert und die angepassten Kurven werden durch Linien repräsentiert. Signale mit Isomerieverschiebungen um 0 mm/s entsprechen Eu^{3+} und Signale um -13 mm/s entsprechen Eu^{2+} . Die Flächenverhältnisse von $\text{Eu}^{2+}:\text{Eu}^{3+}$ sind: 88:12 für **1**; 77:23 für den $\text{Eu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ -haltigen Präkursor und 50:50 für den $\text{Eu}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2$ -haltigen Präkursor. **2** und **3** enthalten nur Eu^{3+} und werden erst an späterer Stelle diskutiert.

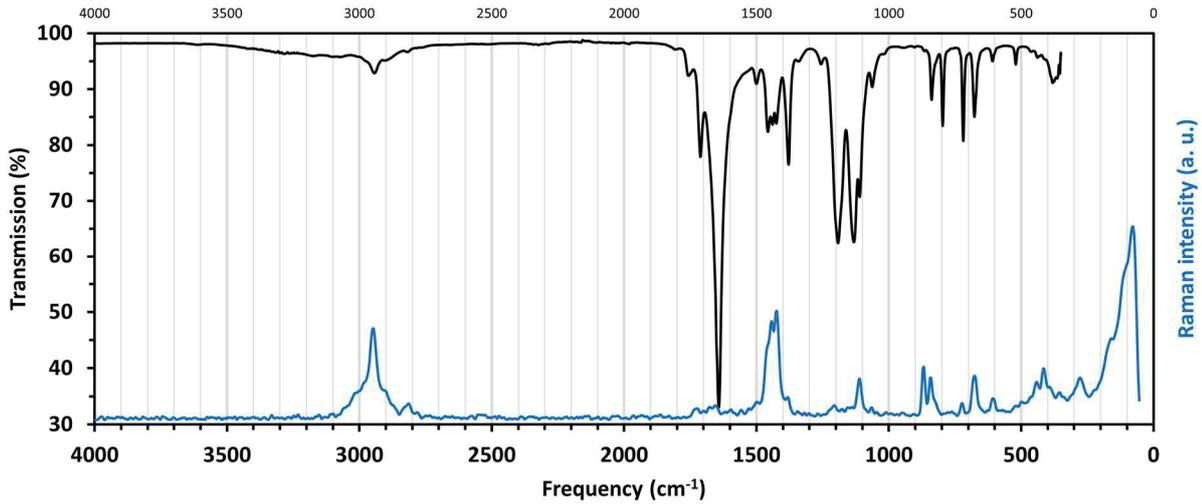
Bandenzuordnung der Trifluoracetate

Tab. 1: Bandenzuordnung in den IR-Spektren der Trifluoracetate 1, 2, 4 und 5. Literaturwerte als Mittelwert aus den verfügbaren Quellen. [177-184]									
			Präkursor	1	2	4	5		
CF₃COOH									
v(O—H)	3586		-	-	3661	3607	3606		
v(O—H), H ₂ O	ca. 3250		3374	-	3500	3540	3537		
NH₄F									
v(O—H), NH ₄ ⁺	3117	NH₄(O₂CCF₃)	3181	-	3190	sehr schwach	sehr schwach		
v(O—H), NH ₄ ⁺	3016		3040	-	3072	sehr schwach	sehr schwach		
v(O—H), NH ₄ ⁺	2805		2849	-	2963	sehr schwach	sehr schwach		
CF₃COOH									
v(C=O)	1827	CF₃COOX	1807	1725	1755	1750	1774		
v(COO), asym.	-		-	1641	1725	1694	1700		
v(COO), sym.	-		1482	1455	1623	1605	1598		
v(C—O)	1433		-	-	1477	1460	1475		
v(C—F)	1246		1200	1190	1424	1423	1425		
v(C—F)	1184		1160	1130	1200	1200	1200		
v(C—C)	821		854	840	1155	1146	1150		
δ(O—C—O)	787		800	800	844	846	850		
δ(CF ₃)	707		723	720	800	800	800		
δ(CF ₃)	594		610	607	720	723	725		
δ(CF ₃)	515		520	520	612	613	615		
δ(C—CO ₂)	457		456	435	521	521	520		
δ(CF ₃)	247		-	-	434	443	453		
DMF									
v(C—H)	2949		-	2942	-	-	-		
v(C=O)	1682		-	1713	-	-	-		
v(C—N)	1503		-	1500	-	-	-		
δ(N—CH ₃)	1441		-	1438	-	-	-		
δ(N—CH ₃)	1406		-	1427	-	-	-		
δ(C—H)	1391		-	1379	-	-	-		
v(N—CH ₃)	1256		-	1256	-	-	-		
δ(N—CH ₃)	1092		-	1109	-	-	-		
δ(C—H)	1064		-	1061	-	-	-		
δ(O=C—N)	661		-	678	-	-	-		

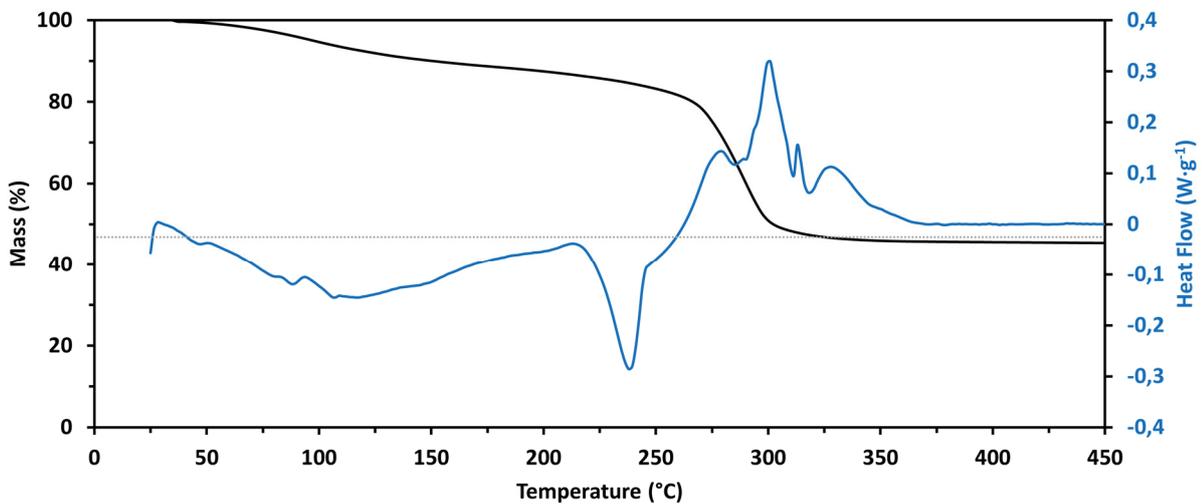
Analytik zu 1



■ Abb. 10: IR- und Raman-Spektrum der $\text{Eu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ -haltigen Substanz, aus der u. a. 1 erhalten wurde.

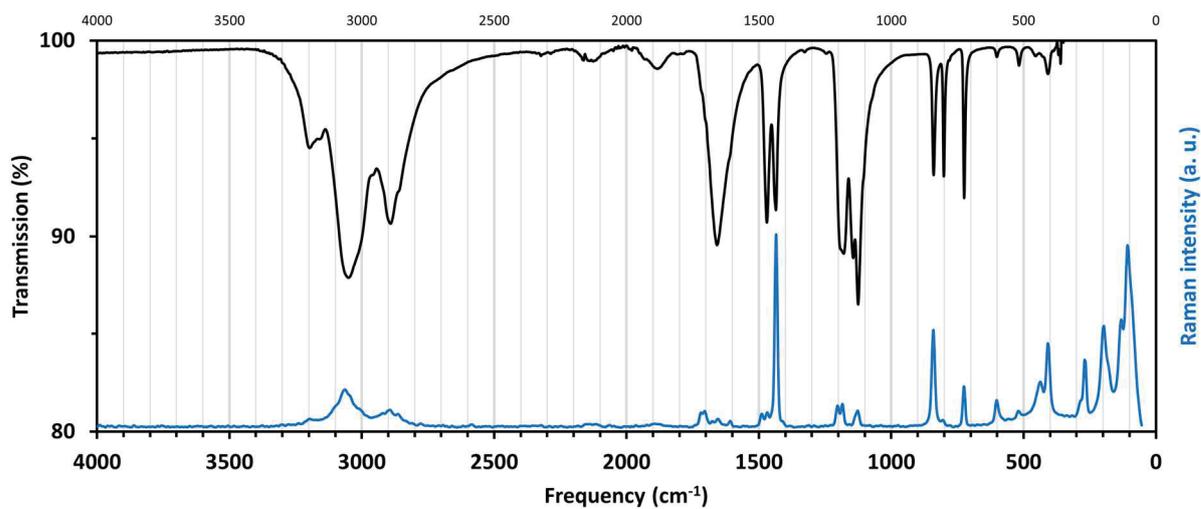


■ Abb. 11: IR- und Raman-Spektrum von 1, $[\text{Eu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{dmf})_2]_\infty$.

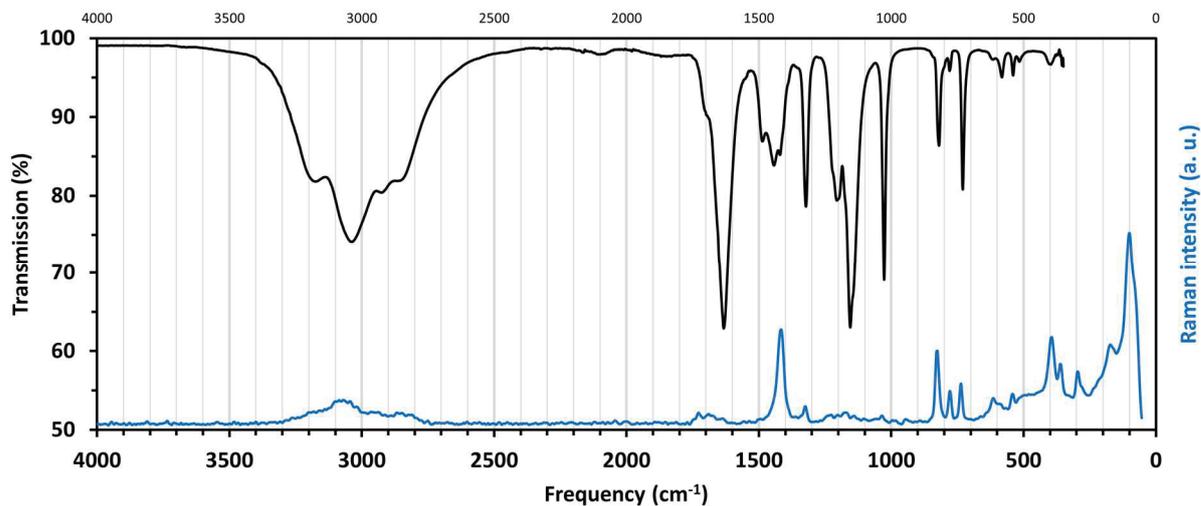


■ Abb. 12: DSC- und TGA-Kurven von 1.

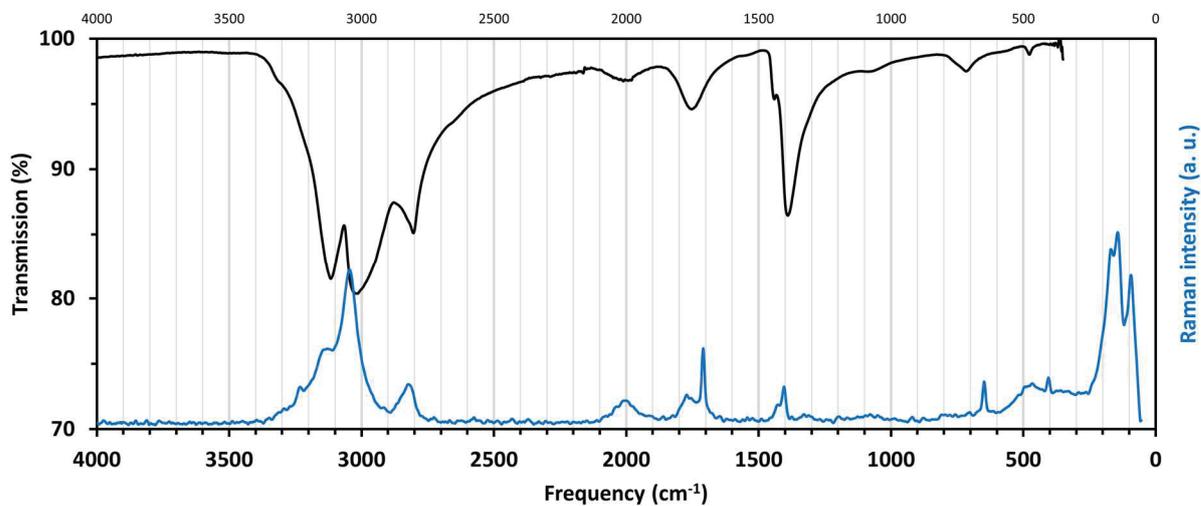
Vergleichsspektren



■ Abb. 13: IR- und Raman-Spektrum von Ammoniumtrifluoracetat.



■ Abb. 14: IR- und Raman-Spektrum von Ammoniumpentafluorpropionat.



■ Abb. 15: IR- und Raman-Spektrum von Ammoniumfluorid.

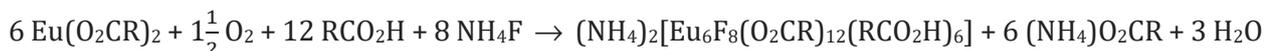
3.2 Das Reaktionssystem B: Lanthanoidcarboxylat/Perfluorcarbonsäure

Bei der Umsetzung der $\text{Eu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ - bzw. $\text{Eu}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2$ -haltigen Substanzen in Trifluoressigsäure bzw. Pentafluorpropionsäure wurden sechs neue *oktahedro*-hexanukleare Eu^{III} -Komplexe erhalten. Bei der Umsetzung einer Yb-perfluorcarboxylat-haltigen Substanz in wässriger Trifluoressigsäure wurde ein neuer *oktahedro*-hexanuklearer Yb^{III} -Komplex erhalten.

i) Kristallisation aus wasserfreien Perfluorcarbonsäuren

In wässriger Lösung sind Eu^{2+} -Ionen aufgrund des Standardpotentials $E^\circ(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}) = -0.38 \text{ V}^{[12]}$ thermodynamisch nicht beständig. Trotzdem sind Lösungen mit Eu^{2+} in Abwesenheit von Sauerstoff aufgrund der kinetischen Barriere der Hydrolyse praktisch stabil.^[185-186]

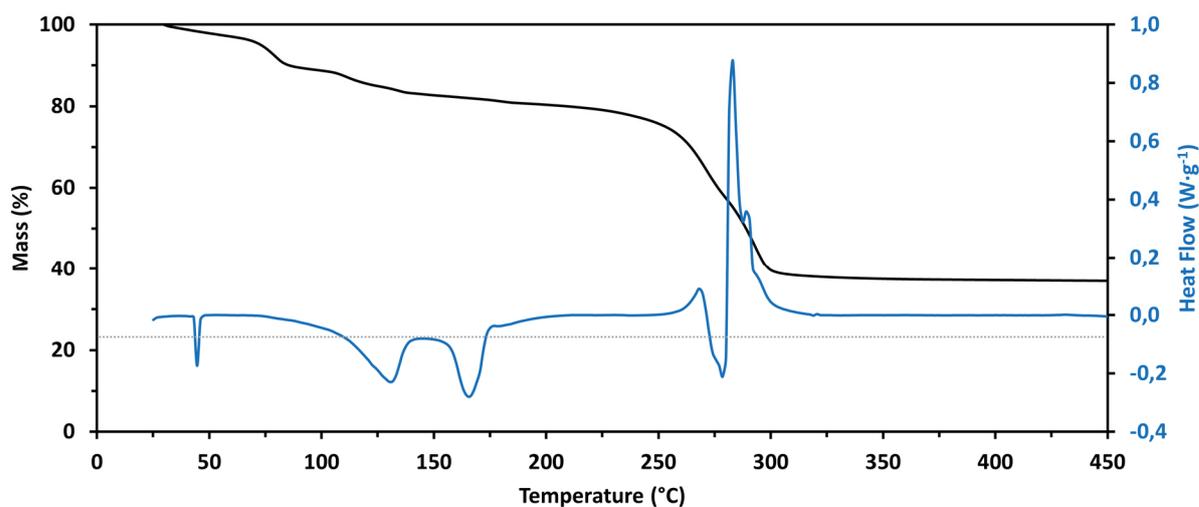
Eine ähnliche Stabilität von Eu^{2+} konnte ebenfalls in Lösungen von Eu^{II} -perfluorcarboxylaten in wasserfreien Perfluorcarbonsäuren beobachtet werden. Im geschlossenen Rohr können die gelben Lösungen praktisch unbegrenzt gelagert werden, ohne dass es Anzeichen für eine Entfärbung gibt, während die rasche Entfärbung an der Luft eine Oxidation von Eu^{2+} zu Eu^{3+} anzeigt. Eine Gelbfärbung ist ein typisches Merkmal von Eu^{2+} .^[16, 18-20] Werden die Lösungen in Reagenzgläsern mit Schliff und PTFE-Ringdichtung bei 8 °C gelagert, bilden sich innerhalb von 2–3 Wochen farblose, rautenförmige Kristalle (**Abb. 20**). Der Oxidationszustand des Europiums in den Kristallen konnte wieder mittels ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie aufgeklärt werden, wobei es sich im Ergebnis um Eu^{III} -Verbindungen handelt. Die Karl-Fischer-Titration eines Teils der Mutterlaugen ergab Wassergehälter von 1–2 %. Perfluorcarbonsäuren sind hygroskopisch und für ihr »kriechendes« Verhalten bekannt, was eine Erklärung für minimale Undichtigkeiten der PTFE-Ringdichtungen darstellt. Das Kristallwachstum hängt mutmaßlich mit Feuchtigkeitsspuren und Luftsauerstoff zusammen, die in das Reagenzglas eindringen und gemäß **Schema 6** zur langsamen Oxidation führen. Die Zersetzung von $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist ein Beispiel für einen Hydrolyseprozess in Abwesenheit von Sauerstoff.^[20]



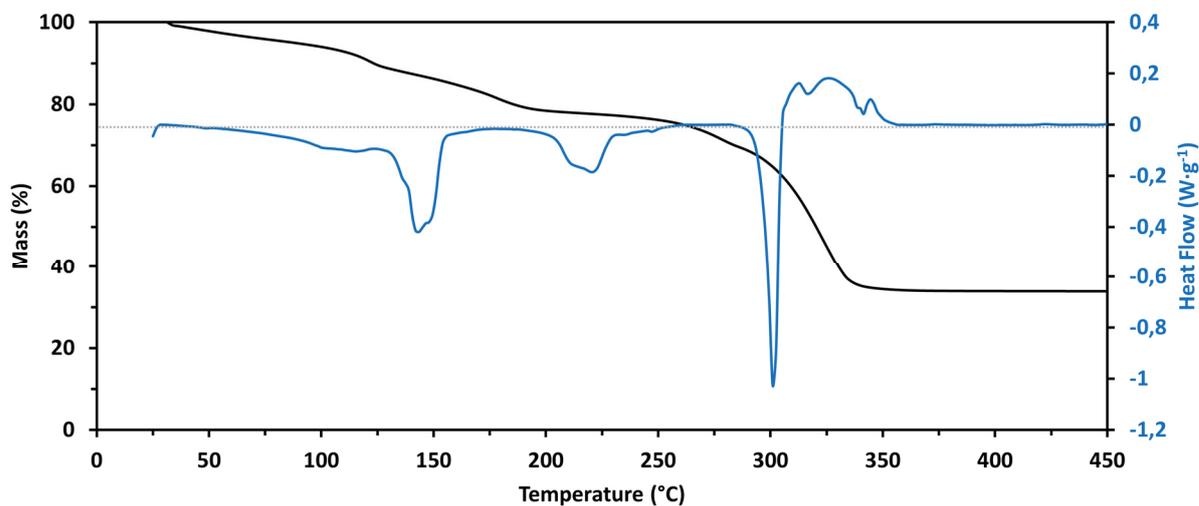
Schema 6: Gleichungen für die Bildung von **2** und **3** aus Eu^{II} -perfluorcarboxylaten in Perfluorcarbonsäuren.

Gegen die Vermutung, dass auch EuF_3 bzw. Eu^{III} -perfluorcarboxylate beteiligt sind, spricht, dass beide in wasserfreien Perfluorcarbonsäuren kaum löslich sind.^[91] Die Kristallstrukturanalyse konnte die Verbindungen als Komplexe des Typs $(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CR})_{12}(\text{RCOOH})_6]$ identifizieren, mit $\text{R} = \text{CF}_3$ (**2**) bei Trifluoressigsäure und $\text{R} = \text{C}_2\text{F}_5$ (**3**) bei Pentafluorpropionsäure als Lösemittel. Da es sich bei den Kristallen von **3** um das *Oktakis*(Pentafluorpropionsäure)-Addukt handelt, werden diese hier als $3 \cdot 8\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$ bezeichnet. Kristalle von $3 \cdot 8\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$ geben außerhalb der Mutterlauge rasch ihre Kristallsäure ab und werden bei der Trocknung im Vakuum zu **3** abgebaut. Dieser weiße Feststoff ist, genau wie **2**, bei RT weitgehend luftstabil. Bei der thermoanalytischen Untersuchung mittels TGA und DSC geben **2** und **3**, knapp oberhalb von RT bis ca. 185 °C bzw. 205 °C in einem stufenweisen, endothermen Prozess sechs Äquivalente Säure ab (ca. 20 %, ber. 21.78 % für 6 Äq. CF_3COOH bezogen auf **2**; ca. 22 %, ber. 24.36 % für 6 Äq. $\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$ bezogen auf **3**) (**Abb. 16–17**). Die Zersetzung von **2** ($T_{\text{onset}} = \text{ca. } 255 \text{ °C}$) und **3** ($T_{\text{onset}} = \text{ca. } 280 \text{ °C}$) ist kompatibel mit der Zersetzung zu EuF_3 (ca. 36 %, ber. 39.92 % bezogen auf **2**; ca. 34 %, ber. 31.03 % bezogen auf **3**). Die größere Temperaturstabilität der Pentafluorpropionate gegenüber den Trifluoracetaten bestätigt sich bei der thermoanalytischen Untersuchung der beiden Präkursoren, aus denen **2** und **3** erhalten wurden (**Abb. 18–19**).

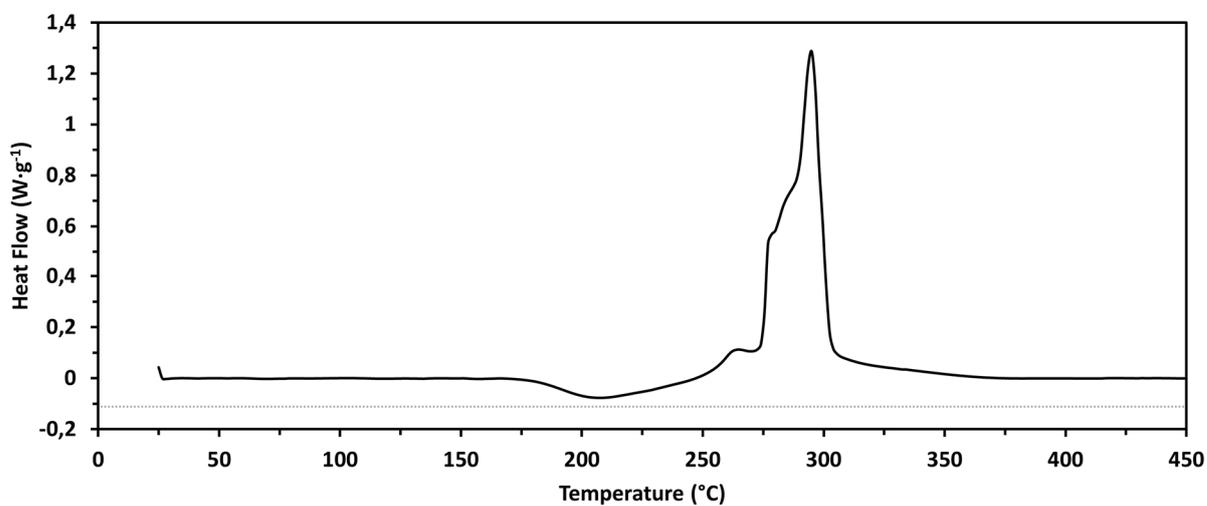
Thermoanalytik von 2-3



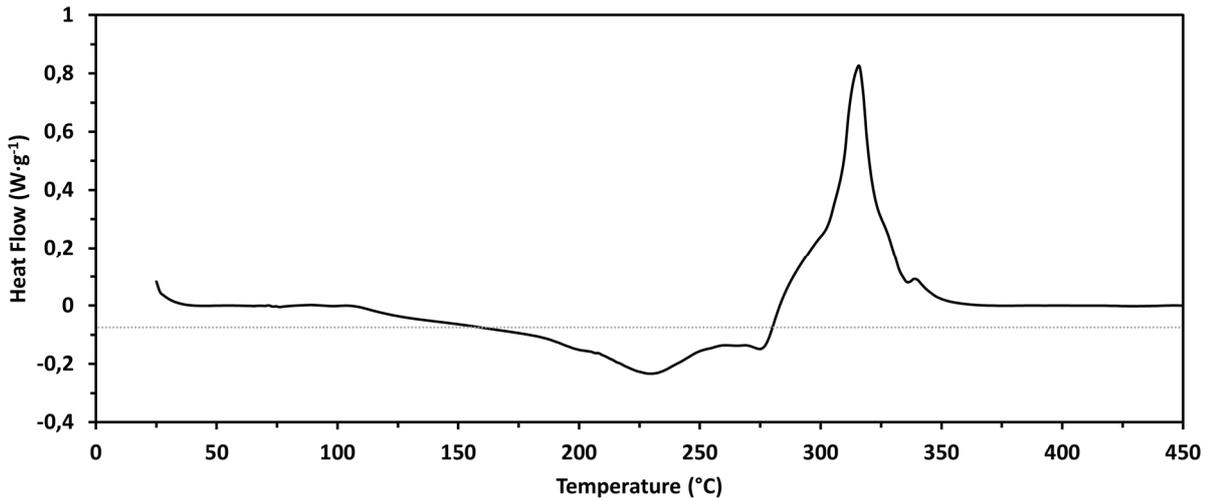
■ Abb. 16: DSC- und TGA-Kurven von 2.



■ Abb. 17: DSC- und TGA-Kurven von 3.

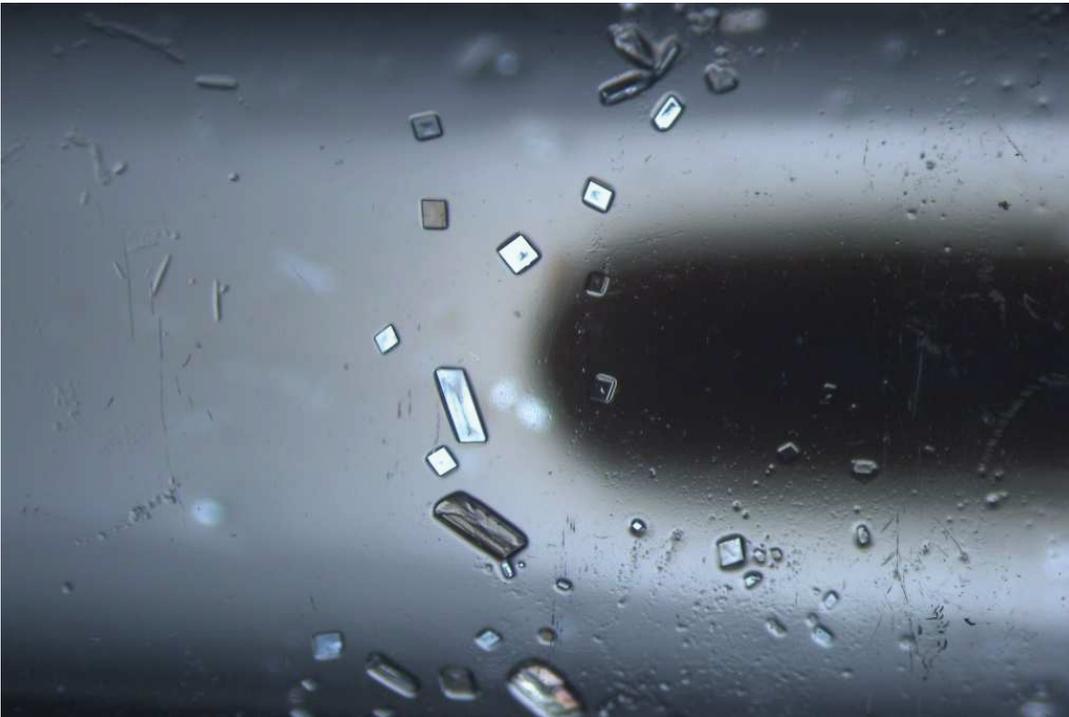


■ Abb. 18: DSC-Kurve der Eu(O₂CCF₃)₂-haltigen Substanz.



■ **Abb. 19:** DSC-Kurve der $\text{Eu}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2$ -haltigen Substanz.

Kristallmorphologie



■ **Abb. 20:** Kristallmorphologie von **2** unter einem Polarisationsfiltermikroskop, mit Rührkern am Boden der Ampulle als Größenvergleich. Die Kristalle im gewählten Bildausschnitt erreichen eine Größe von ca. 0,5–1,5 mm. Die Kristallgestalt von **2** ist repräsentativ für die Verbindungen **2–8**.

ii) Kristallisation aus wasserhaltigen Perfluorcarbonsäuren

Werden die Lösungen nicht im verschlossenen Reagenzglas, sondern offen an der Luft gelagert, bilden sich innerhalb von zwei Tagen Kristalle von **4**, in denen die Trifluoressigsäure aus **2** teilweise durch Aqualiganden ersetzt ist. Der Wassergehalt der Mutterlauge von **4** betrug ca. 12 %. Wird die Lösung erst nach einer Woche an der Luft weiterverarbeitet, können Kristalle von **5** geerntet werden, in denen die Trifluoressigsäure vollständig durch Aqualiganden ersetzt ist. Der Wassergehalt der Mutterlauge von **5** entspricht mit ca. 23 % ungefähr der azeotropen Zusammensetzung des Systems Trifluoressigsäure-Wasser.^[61] In analoger Weise können aus der $\text{Eu}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2$ -haltigen Substanz und Pentafluorpropionsäure Kristalle der Verbindungen **6** und **7** erhalten werden, die als hydratisierte Derivate von **3** aufgefasst werden können.

Aus einem, bezüglich der Oxidationsstufe von Yb, nicht näher charakterisierten Yb-trifluoracetat, welches durch die Reaktion von Ytterbium mit $\text{NH}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)$ in flüssigem Ammoniak erhalten wurde, bilden sich in wässriger Trifluoressigsäure außerdem noch Kristalle von **8**, die einen hydratisierten *oktahedro*-hexanuklearen $[\text{Yb}_6\text{F}_8]$ -Kern enthalten, der sich nahtlos in die Reihe der hier vorgestellten Europiumverbindungen **2–7** einfügt.

Nach einer systematischen Nomenklatur wurden die Verbindungen **2–8** wie folgt bezeichnet:

- Diammonium[*dodekakis*(μ_2 -trifluoracetato)*hexakis*(trifluoressigsäure)okta- μ_3 -fluorido-*oktahedro*-hexaeuropiat(III)], $(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{CF}_3\text{COOH})_6]$ (**2**)
- Diammonium[*dodekakis*(μ_2 -pentafluorpropionato)*hexakis*(pentafluorpropion-säure)okta- μ_3 -fluorido-*oktahedro*-hexaeuropiat(III)]—Pentafluorpropionsäure (1/8), $(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH})_6] \cdot 8\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$ (**3**· $8\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$)
- Ammoniumoxonium[*dodekakis*(μ_2 -trifluoracetato)*tris*(trifluoressigsäure)okta- μ_3 -fluorido-triaqua-*oktahedro*-hexaeuropiat(III)], $(\text{NH}_4)(\text{H}_3\text{O})[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CF}_3\text{COOH})_3]$ (**4**)
- Diammonium[*dodekakis*(μ_2 -trifluoracetato)okta- μ_3 -fluoridohexaaqua-*oktahedro*-hexaeuropiat(III)]—Trifluoressigsäure—Wasser (1/2/0.5), $(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{CF}_3\text{COOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**5**)
- Diammonium[*dodekakis*(μ_2 -pentafluorpropionato)okta- μ_3 -fluoridohexaaqua-*oktahedro*-hexaeuropiat(III)]—Pentafluorpropionsäure—Wasser (1/2/4), $(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**6**)
- Tetraammonium[*dodekakis*(μ_2 -pentafluorpropionato)*bis*(Pentafluorpropionsäure)okta- μ_3 -fluoridotetraaqua-*oktahedro*-hexaeuropiat(III)][*dodekakis*(μ_2 -pentafluorpropionato)*tetrakis*(Pentafluorpropionsäure)okta- μ_3 -fluoridodiaqua-*oktahedro*-hexaeuropiat(III)], $(\text{NH}_4)_4[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH})_2][\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH})_4]$ (**7**)
- Diammonium[*dodekakis*(μ_2 -trifluoracetato)okta- μ_3 -fluoridotetraaqua-*oktahedro*-hexaytterbiat(III)]—Wasser (1/4), $[(\text{NH}_4)_{1-x}(\text{H}_3\text{O})_x]_2[\text{Yb}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.25$) (**8**)

Im weiteren Verlauf werden nur noch die Verbindungsnummern verwendet.

iii) Zur Frage: Fluorid oder Hydroxid?

Es gibt Gründe, die Zusammensetzung der Komplexe zu hinterfragen, da F^- und OH^- , sowie NH_4^+ und H_3O^+ , aufgrund ähnlicher Elektronenzahlen von F/O bzw. N/O, bei der Kristallstrukturanalyse kaum voneinander unterscheidbar sind. Um welche Ionen es sich handelt, muss anhand von Indizien durch zusätzliche Analytik bewiesen werden.

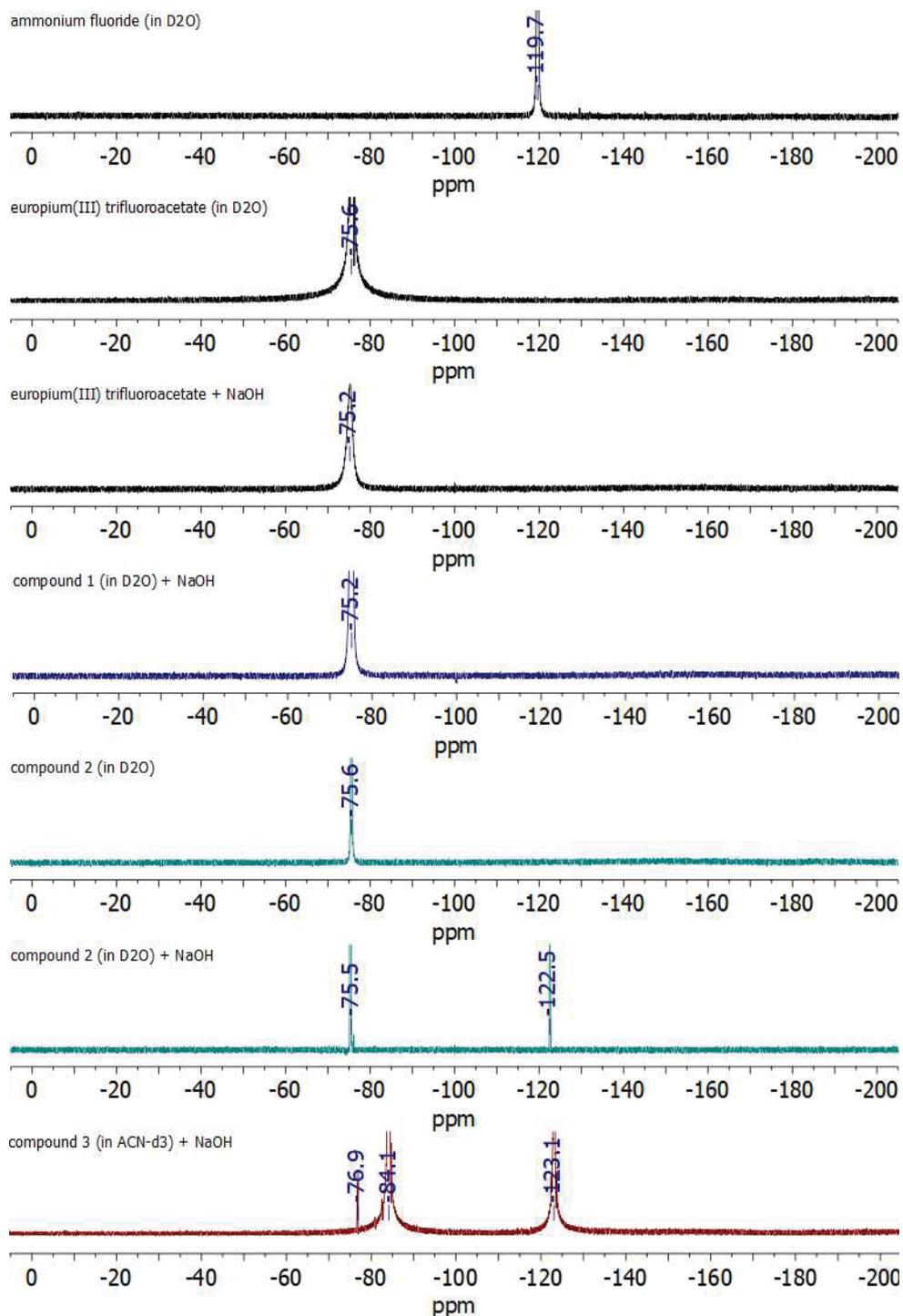
μ_3 -Hydroxidoliganden sind als typisches Hydrolyseprodukt bekannt und kommen in zahlreichen Käfigverbindungen der Lanthanoide vor.^[121-134, 187] Überzeugende Argumente für die Besetzung der Oktaederflächen mit μ_3 -Fluoridoliganden anstelle von μ_3 -Hydroxidoliganden sind besonders: (i) die Strukturverfeinerung mit Atomformfaktoren für O anstelle von F an den entsprechenden Positionen führt bei Datensätzen mit $R_1 < 4\%$ zu physikalisch unsinnigen anisotropen Auslenkungsparametern; (ii) die Berechnung der empirischen Bindungsordnungssummen der Eu^{3+} -Ionen zeigt eine bessere Übereinstimmung für die Annahme als $\text{Eu}-\text{F}$ -Bindungen als für die Annahme als $\text{Eu}-\text{O}$ -Bindungen und bestätigt, dass es sich um Komplexe des Typs $[\text{Eu}_6\text{F}_8]$ und nicht um $[\text{Eu}_6(\text{OH})_8]$ handelt; (iii) die hydrolytische Freisetzung der an Eu^{3+} gebundenen Fluoridionen macht sie ^{19}F -NMR-spektroskopisch detektierbar. Dass diese Fluoridionen nicht etwa aus der Hydrolyse der Trifluoracetationen stammen, ist sichergestellt, da $\text{Eu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ nicht so reagiert (■Abb. 21, siehe Anhang). Aufgrund der schlechten Löslichkeit von teilweise mitgefälltem EuF_3 ist nur eine qualitative Auswertung möglich, genauso wie mittels Ionenchromatografie; (iv) das Beispiel einer Struktur mit $[\text{Tb}_6\text{F}_8]$ -Kern aus einer aktuellen Publikation von LING *et al.* im Jahr 2020.^[188]

iv) Zur Frage: Ammonium oder Oxonium?

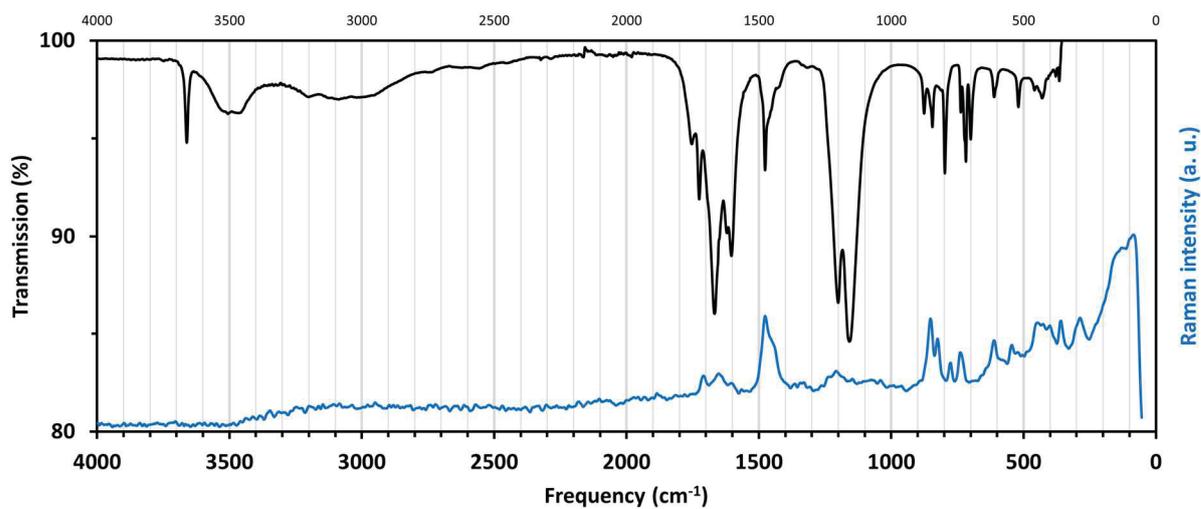
In den IR-Spektren der Verbindungen **2–8** ruft die Anwesenheit von Ammonium ein charakteristisches Muster von drei Banden bei ca. 3200, 3050 und 2900 cm^{-1} hervor, die von N–H-Valenzschwingungen stammen. Die Bandenzuordnung in den IR-Spektren der Trifluoracetate **2, 4** und **5**, die im Zusammenhang mit **1** bereits diskutiert wurde, zeigt die voranstehende ■Tab. 1. Die Bandenzuordnung in den IR-Spektren der Pentafluorpropionate **3, 6** und **7** zeigt ■Tab. 2. Die Zuordnung der Banden des Pentafluorpropionat-Ions erfolgte über IR-Spektren von Pentafluorpropionsäure^[189-190] und von Pentafluorpropionsäureestern.^[191-192]

Die IR-Spektren der Verbindungen **2–8** sind auf den folgenden Seiten in ■Abb. 22–27 abgebildet.

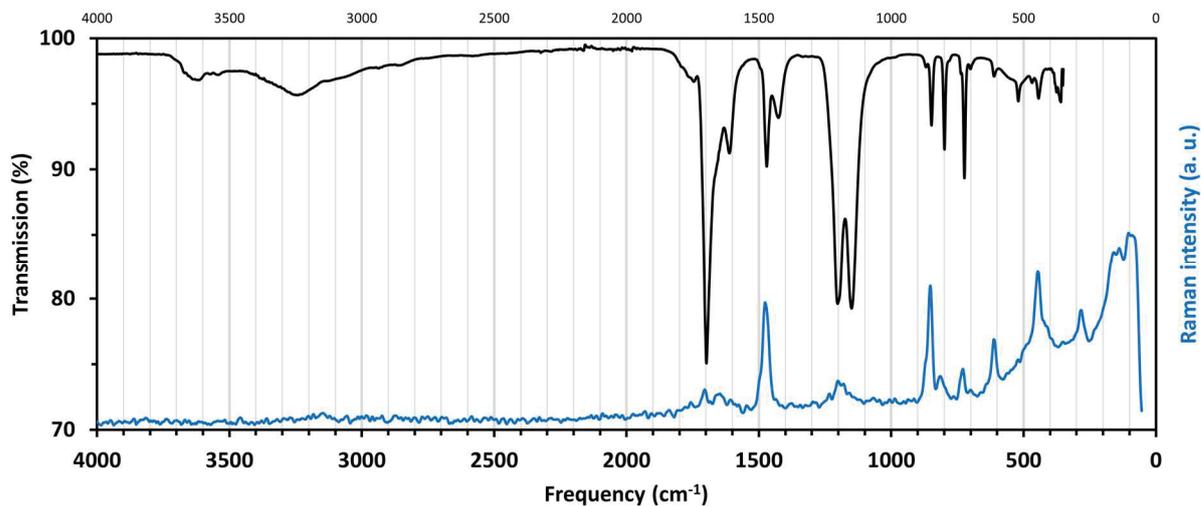
NMR-Spektren von 1–3



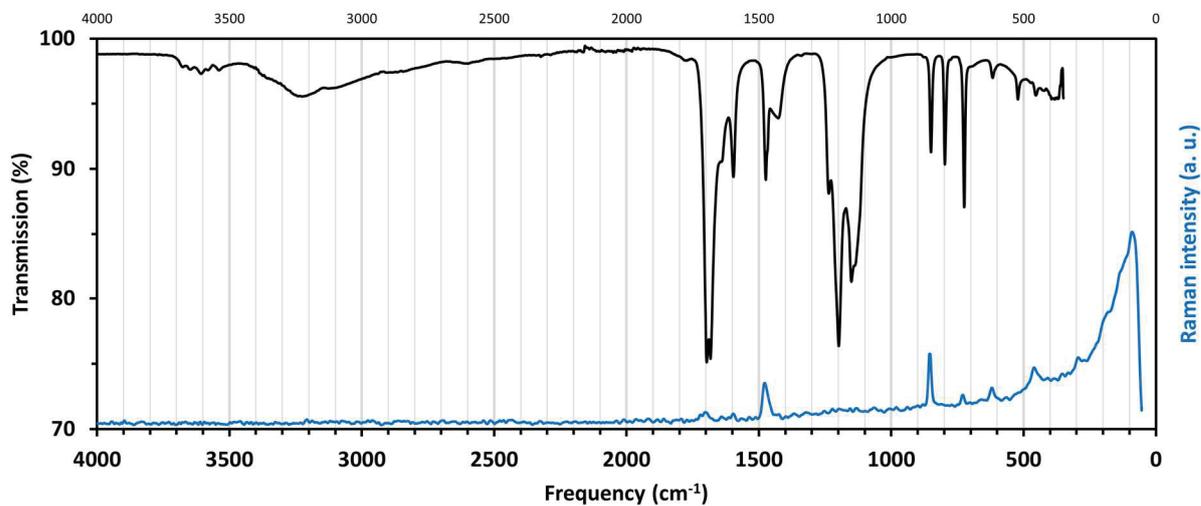
■ **Abb. 21:** ^{19}F -NMR-Spektren, die das Vorhandensein von Fluorid-Ionen in **2** und **3** belegen. Durch die Hydrolyse der Komplexe mit Natronlauge wurden die Fluorid-Ionen zur Detektion freigesetzt. Die Verschiebung freier Fluorid-Ionen ist stark vom Lösemittel abhängig und liegt in D₂O bei ca. 123 ppm und in Acetonitril-d₃ bei ca. 77 ppm.^[193] Aufgrund der schlechten Löslichkeit von teilweise mitgefälltem EuF₃ neben Eu(OH)₃ war bei diesen Experimenten nur eine qualitative Auswertung möglich.

IR-Spektren der Trifluoracetate **2**, **4** und **5**

■ **Abb. 22:** IR- und Raman-Spektrum von **2**, $(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{CF}_3\text{COOH})_6]$.

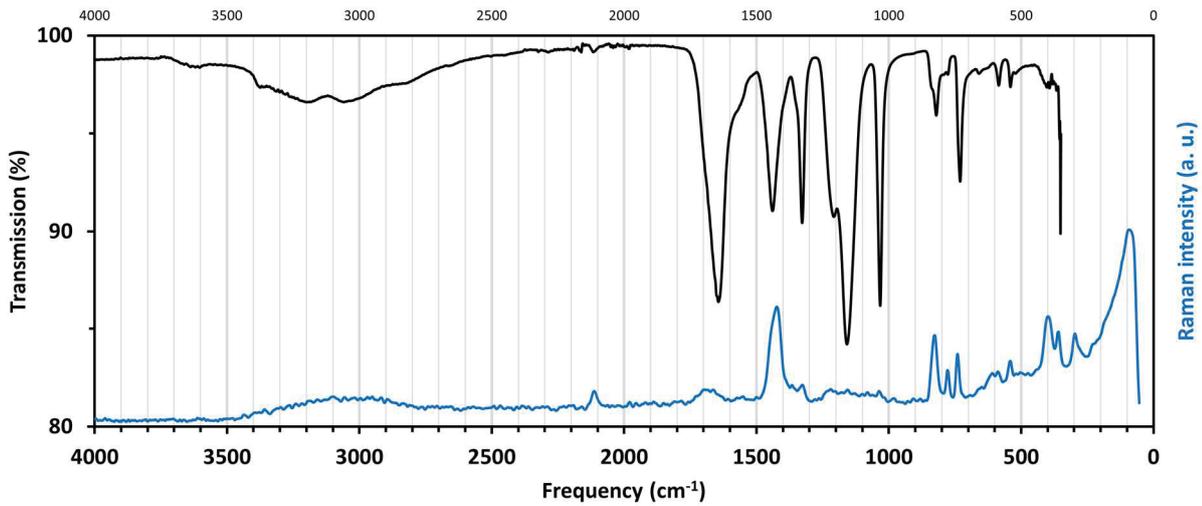


■ **Abb. 23:** IR- und Raman-Spektrum von **4**, $(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{CF}_3\text{COOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

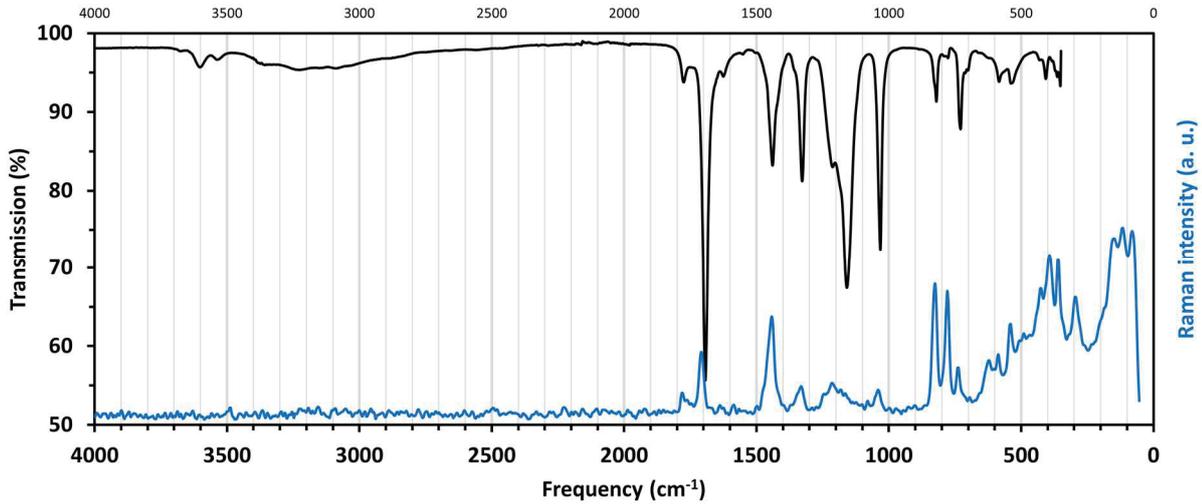


■ **Abb. 24:** IR- und Raman-Spektrum von **5**, $(\text{NH}_4)(\text{H}_3\text{O})[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CF}_3\text{COOH})_3]$.

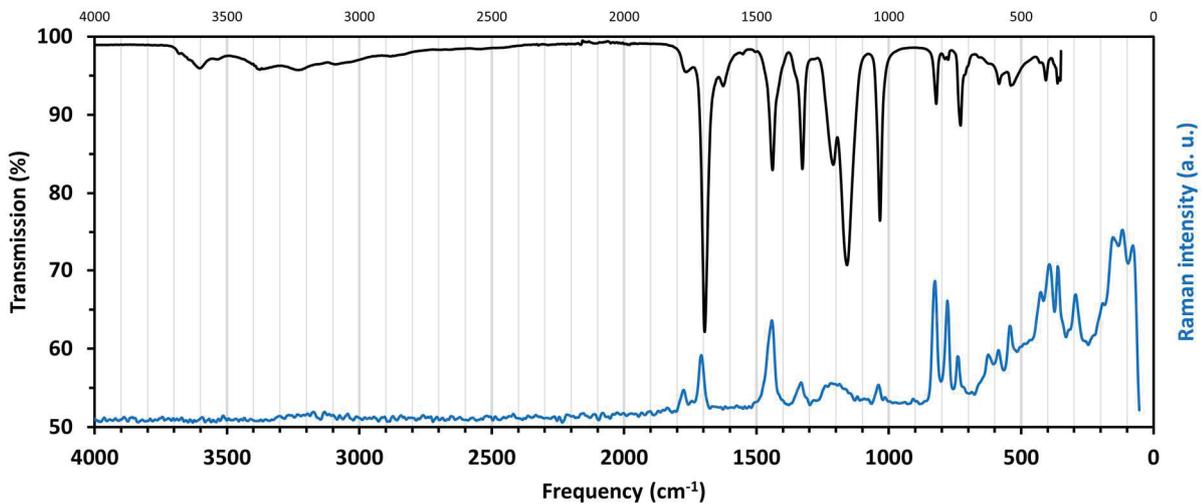
IR-Spektren der Pentafluorpropionate 3, 6 und 7



■ **Abb. 25:** IR- und Raman-Spektrum der $\text{Eu}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2$ -haltigen Substanz.



■ **Abb. 26:** IR- und Raman-Spektrum von **3**, $(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH})_6]$.



■ **Abb. 27:** IR- und Raman-Spektrum von **6/7**, $(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

3.3 Kristallstrukturanalyse der wasserfreien Carboxylate

■ **Tab. 3:** Experimentelle Details der Kristallstrukturanalyse von **1**, **2** und **3**·8C₂F₅COOH.

Parameter	1	2	3 ·8C ₂ F ₅ COOH
CCDC	2125846 (JAVNAZ)	2125847 (JAVNED)	2125848 (JAVNIH)
Kristalldaten			
Farbe/Gestalt	Gelb/Nadel	Farblos/Prisma	Farblos/Plättchen
Chemische Formel	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₆ F ₆ Eu	C ₃₆ H ₁₄ N ₂ O ₃₆ F ₆₂ Eu ₆	C ₇₈ H ₂₂ N ₂ O ₅₂ F ₁₃₈ Eu ₆
<i>M_r</i>	524.20	3140.31	5352.80
Temperatur [K]	120(2)	223(2)	120(2)
Kristallgröße [mm]	0.08 × 0.07 × 0.02	0.16 × 0.11 × 0.11	0.39 × 0.33 × 0.12
Kristallsystem, RG	Triklin, <i>P</i> $\bar{1}$	Monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Gitterparameter			
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	8.1855(7)	12.0562(4)	17.6214(13)
	9.5209(8)	25.5991(8)	33.280(2)
	11.2944(10)	27.1945(9)	26.1987(19)
α , β , γ [°]	98.367(5)	90	90
	99.729(5)	95.521(3)	91.721(4)
	101.090(6)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	836.81(17)	8354.1(5)	15357.2(18)
<i>Z</i>	2	4	4
ρ [g·cm ⁻³], ber.	2.08	2.50	2.32
μ [mm ⁻¹]	3.8	4.7	2.7
Datensammlung			
Diffraktometer	Bruker APEX II CCD	STOE IPDS 2T	Bruker APEX II CCD
Wellenlänge [Å]	0.71073 Mo <i>K</i> α	0.71073 Mo <i>K</i> α	0.71073 Mo <i>K</i> α
Absorptionskorrektur	Multi-scan (SADABS)	Gaussian (SHELXT)	Multi-scan (SADABS)
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.631, 0.928	0.633, 0.742	0.309, 0.430
<i>F</i> ₀₀₀	506	5872	10160
Indexgrenzen	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14
	-10 ≤ <i>k</i> ≤ 11	-30 ≤ <i>k</i> ≤ 30	-30 ≤ <i>k</i> ≤ 30
	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-32 ≤ <i>l</i> ≤ 32	-32 ≤ <i>l</i> ≤ 32
Messbereich [°]	1.9 ≤ θ ≤ 25.1	2.2 ≤ θ ≤ 25.0	1.5 ≤ θ ≤ 25.0
Vollständigkeit [%]	99.2	99.9	99.3
Reflexe, gemessen	10288	50839	229309
Reflexe, unabhängig	2968	14759	26839
Reflexe, beobachtet	1958	12450	21715
<i>R</i> _{int}	0.094	0.135	0.055
Verfeinerung			
<i>R</i> -Werte [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	<i>R</i> ₁ = 0.045; <i>wR</i> ₂ = 0.090	<i>R</i> ₁ = 0.089; <i>wR</i> ₂ = 0.229	<i>R</i> ₁ = 0.039; <i>wR</i> ₂ = 0.078
<i>R</i> -Werte [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.087; <i>wR</i> ₂ = 0.103	<i>R</i> ₁ = 0.111; <i>wR</i> ₂ = 0.262	<i>R</i> ₁ = 0.056; <i>wR</i> ₂ = 0.087
<i>S</i> (Goodness-of-fit)	1.04	1.04	1.07
Anz. der Reflexe (<i>m</i>)	2968	14759	26839
Anz. der Parameter (<i>n</i>)	261	1420	2567
Anz. der restraints	50	549	110
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ [e Å ⁻³]	1.43, -1.45	3.98, -2.01	1.89, -1.00

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}; S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}; w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (0.0215P)^2 + 3.8152P}; P = \frac{F_o^2 + 2F_c^2}{3}$$

Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse von **1–3**·8C₂F₅COOH sind in **■Tab. 3** zusammengefasst. Kristallauswahl und Kristallmessung, sowie Strukturlösung und -verfeinerung wurden ausgeführt, wie in den allgemeinen Informationen in 4.6.1 beschrieben. Spezielle Details sind in den folgenden Abschnitten zu finden.

3.3.1 $[\text{Eu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{dmf})_2]_\infty$ (**1**)

i) Erläuterung des Strukturmodells

Verbindung **1**, *catena*-Poly[europium(II)-bis(μ_2 -N,N-dimethylformamido)bis(μ_2 -trifluoracetato)], kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 2$). Die asymmetrische Einheit enthält ein Eu^{2+} -Ion, zwei Trifluoracetat-Ionen und zwei Moleküle DMF, alle in allgemeiner Lage (**Abb. 28**). Das zentrale Eu^{2+} -Ion wird von insgesamt acht O-Atomen koordiniert, vier aus der asymmetrischen Einheit und vier weitere, symmetrieäquivalente. Die Bindungsordnungen s_i von Eu1 wurden anhand der $\text{Eu1}-\text{O}_i$ Bindungslängen d_i dem empirischen Konzept von BROWN und ALTERMATT folgend berechnet.^[194] Die Bindungsordnungssumme S von 1.92 steht in guter Übereinstimmung mit dem Erwartungswert für Europium in der Oxidationsstufe +II (**Tab. 4**). Somit ist sichergestellt, dass die Strukturaufklärung eines solvatisierten Eu^{II} -perfluorcarboxylates gelungen ist. Die $\text{Eu}^{\text{II}}-\text{O}$ -Bindungslängen liegen mit 2.542(6)–2.623(6) Å im Bereich literaturbekannter Eu^{II} -carboxylate von 2.39–2.87 Å ($\bar{\sigma}$ 2.63 Å).^[68-72] Die Eu^{2+} -Ionen werden von zwei einander gegenüberliegenden μ_2 -Trifluoracetatoliganden und zwei DMF-Molekülen schaufelradförmig zu Strängen verknüpft. Dieses Verknüpfungsmuster setzt sich in Kettenwachstumsrichtung in alternierender Orientierung fort (**Abb. 29**). Es bildet sich ein lineares Koordinationspolymer mit nichtbindenden $\text{Eu}\cdots\text{Eu}$ -Abständen von 4.0838(13)–4.1049(13) Å und Inversionszentren zwischen zwei Eu^{2+} -Ionen. Die Eu^{2+} -Ionen werden quadratisch-antiprismatisch von O-Atomen koordiniert,^[81] wobei die individuellen Koordinationspolyeder untereinander jeweils kantenverknüpft sind. Die Verknüpfung der Eu^{2+} -Ionen in **1** weist offensichtliche Ähnlichkeiten zum $[\text{Eu}_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{SO}_3)_2]_2(\text{dmf})_4]_\infty$ auf,^[195] mit seinen $\text{Eu}\cdots\text{Eu}$ -Abständen von 4.0964(5)–4.1251(5) Å. Da diese Abstände von der Natur der Brückenliganden und ihrem Koordinationsmodus abhängen, sind Vergleiche mit weiteren Eu^{II} -carboxylaten (4.24–4.30 Å)^[68-72] deutlich weniger aufschlussreich. Üblicherweise liegen *nichtbindende* $\text{Ln}\cdots\text{Ln}$ -Abstände in exklusiv durch Perfluorcarboxylatoliganden verbrückten Komplexen bei 4.5 Å.^[73] Die Beteiligung von DMF als monodentat-verbrückender Ligand scheint diese Abstände zu verkürzen. Die $\text{O}-\text{C}-\text{O}'$ -Winkel der Carboxylatoliganden in **1** sind mit 130.8(10)–131.7(10)° typisch für den bidentat-verbrückenden Koordinationsmodus.^[73-74, 131]

Anders als bei **1** und der verwandten Verbindung sind die Eu^{2+} -Ionen in $[\text{Eu}(\text{OAc})_2(\text{HAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$ nicht linear, sondern in einem Zick-Zack-Muster angeordnet.^[69]

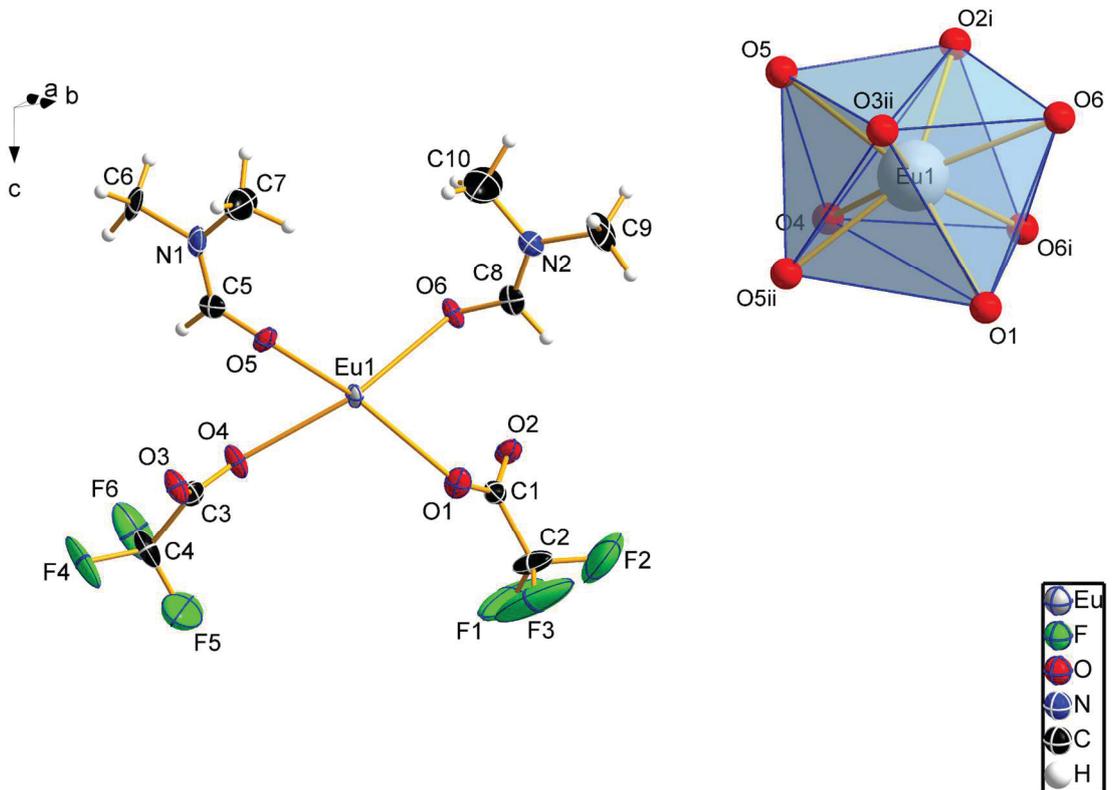
ii) Aspekte der supramolekularen Assoziation im Festkörper

Van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den CF_3 - und CH_3 -Gruppen benachbarter Stränge des Koordinationspolymers bewirken den Zusammenhalt der Ketten in den Kristallen von **1**. Das Fehlen stärkerer Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen, senkrecht zur kristallografischen a -Achse erklärt die mechanische Labilität dieser extrem feinen Kristallnadeln (**Abb. 30**).

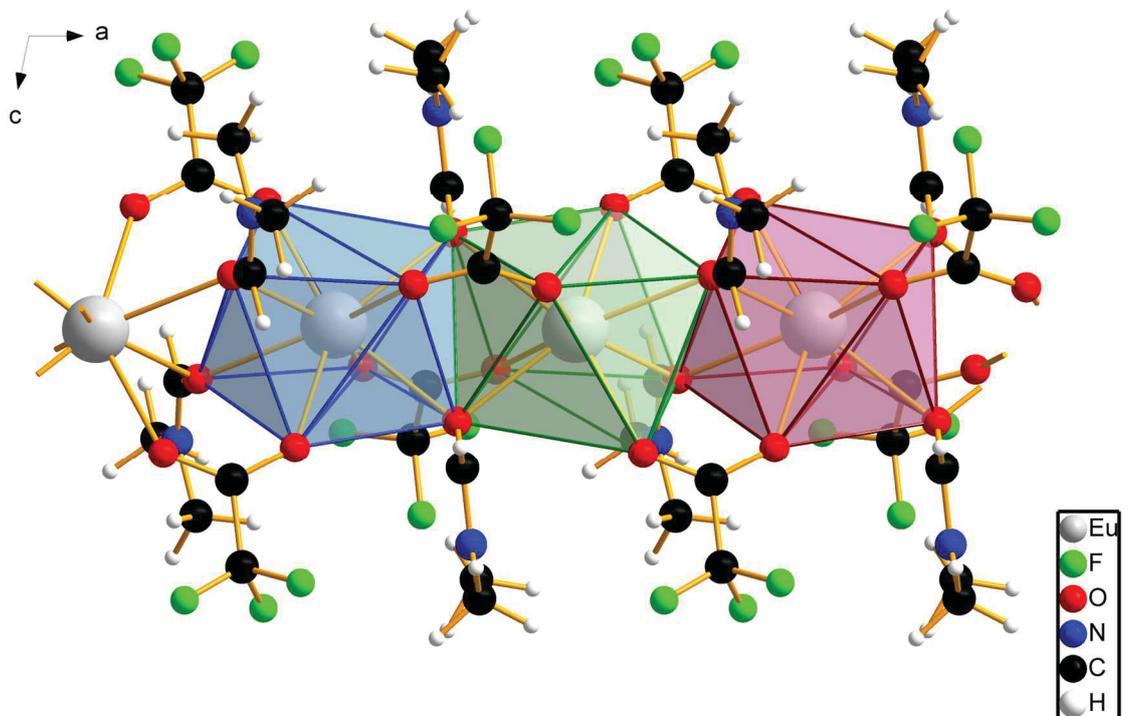
Tab. 4: Ausgewählte Strukturparameter [Å, °] und Bindungsordnungssumme der Europiumatome in **1**.

Parameter	d_i	s_i	Parameter	
Eu1—O4	2.542(6)	0.29	Eu1 \cdots Eu1 ⁱ	4.0839(13)
Eu1—O2 ⁱ	2.546(6)	0.29	Eu1 \cdots Eu1 ⁱⁱ	4.1049(13)
Eu1—O1	2.563(6)	0.28		
Eu1—O3 ⁱⁱ	2.565(7)	0.28	O1—C1—O2	130.8(10)
Eu1—O6 ⁱ	2.598(6)	0.26	O3—C3—O4	131.7(10)
Eu1—O6	2.614(6)	0.25		
Eu1—O5 ⁱⁱ	2.620(6)	0.25		
Eu1—O5	2.623(6)	0.25		
		S		1.92

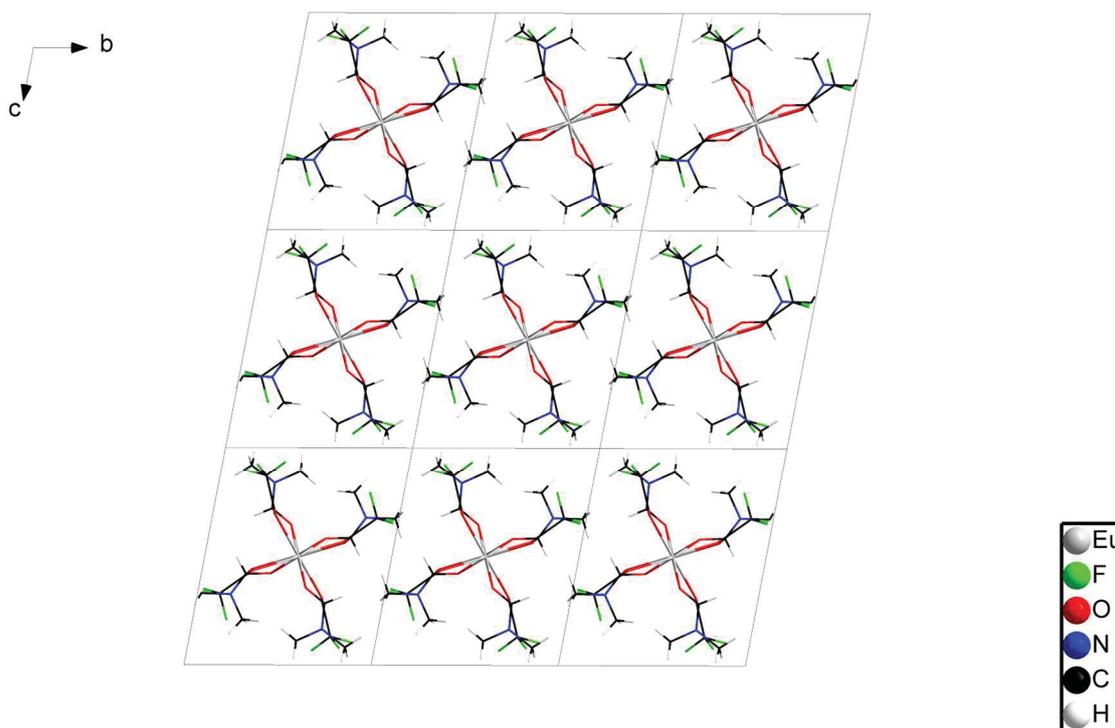
$d_0(\text{Eu}^{\text{II}}-\text{O}) = 1.943$ Å, $B = 0.49$.^[196] Symmetriekodierungen: (i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) -x, 1-y, 1-z.



■ **Abb. 28:** Gewählte asymmetrische Einheit von **1** und Koordinationspolyeder von Eu1. Die CF_3 -Gruppe an C3 ist fehlgeordnet. Zur besseren Übersicht wird hier nur die stärker besetzte Teilbesetzungslage dargestellt. [Symmetriekodierungen: (i) $1-x, 1-y, 1-z$; (ii) $-x, 1-y, 1-z$.]



■ **Abb. 29:** Ausschnitt aus der Kettenstruktur von **1** mit vier Wiederholungseinheiten und Blickrichtung entgegen der kristallografischen b -Achse. Die Eu^{2+} -Ionen werden quadratisch-antiprismatisch koordiniert, wobei die individuellen Koordinationspolyeder miteinander kantenverknüpft sind.



■ **Abb. 30:** Anordnung der Stränge in **1** mit Blickrichtung entlang der kristallografischen a -Achse [100]. Entlang der kristallografischen b - und c -Achse leisten nur schwache Wechselwirkungen zwischen den CF_3 - und CH_3 -Gruppen einen Beitrag zur supramolekularen Assoziation der Kristallstruktur.

3.3.2 $(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{CF}_3\text{COOH})_6]$ (**2**)

i) Spezielle Details der Kristallstrukturanalyse

Kristalle von **2** waren bei der Kristallstrukturanalyse notorisch verzwillingt. Basierend auf einem Datensatz mit den Intensitätsdaten beider Individuen und unter der Annahme der Additivität dieser Intensitäten für überlappende Reflexe (Zwillingsintegration), wurde eine testweise Verfeinerung mit der Option HKLF5 von SHELXL durchgeführt. Aufgrund von Unzulänglichkeiten dieser Verfeinerung, einschließlich Konvergenzproblemen, wurde dieser Ansatz wieder verworfen und eine Verfeinerung nur mit den Intensitätsdaten des Hauptindividuum durchgeführt, deren Beeinträchtigung durch das Begleitindividuum mit der Zwillingsmatrix $-1 \ 0 \ 0 \ 0 \ -1 \ 0 \ 0.431 \ 0 \ 1$, geschrieben in Zeilen, und der Option TWIN von SHELXL berücksichtigt wurde. Diese Vorgehensweise lieferte das beste Ergebnis in Bezug auf die Plausibilität der geometrischen Parameter und der anisotropen Atomauslenkung, wobei einige Restelektronendichtemaxima- und -minima im Bereich von $4 \text{ e}/\text{\AA}^3$, die eindeutig mit der Verzwilligung zusammenhängen, toleriert werden müssen. Der Anteil des Begleitindividuum verfeinerte in den finalen Stadien der konvergenten Verfeinerung auf 0.252(2).

ii) Erläuterung des Strukturmodells

Verbindung **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ ($Z = 4$). Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur enthält sechs Eu^{3+} -, zwei NH_4^+ -, acht Fluorid- und zwölf Trifluoressigsäure-Ionen, sowie sechs Moleküle Trifluoressigsäure, alle in allgemeiner Lage. Das zentrale Strukturmerkmal sind die sechs kristallografisch unabhängigen Eu^{3+} -Ionen, die einen $[\text{Eu}_6]$ -Oktaeder ausbilden, dessen nichtbindende $\text{Eu}\cdots\text{Eu}$ -Abstände bei $3.9827(15)$ – $4.0093(15) \text{ \AA}$ ($\varnothing 4.00 \text{ \AA}$) liegen. Die Abweichung von der idealen Oktaedersymmetrie beträgt aufgrund der Spannweite dieser Abstände von ca. 0.03 \AA

weniger als 1 %. Jeder $[\text{Eu}_6]$ -Oktaeder verfügt über sechs Ecken, acht Flächen und zwölf Kanten, die von den Liganden koordiniert werden. Jede der acht Oktaederflächen wird von μ_3 -Fluoridoliganden überkappt. Alle zwölf Oktaederkanten und alle sechs Oktaederecken werden von O-Atomen weiterer, peripherer Liganden koordiniert (**Abb. 31**). Die μ_3 -Fluoridoliganden bilden hierbei einen $[\text{F}_8]$ -Kubus, der den $[\text{Eu}_6]$ -Oktaeder durchdringt und dessen Flächen die Basis für sechs quadratisch-antiprismatische Koordinationspolyeder von Eu1–Eu6 darstellen. Die Deckflächen dieser Polyeder werden von O-Atomen überkappt, wodurch alle Eu^{3+} -Ionen die Koordinationszahl neun erreichen. Die Eu—F- und die Eu—O-Bindungslängen aller an Eu1–Eu6 koordinierenden Atome, sowie die dazugehörigen empirischen Bindungsordnungen s_i sind in **Tab. 5** gegeben. Die Bindungsordnungssummen S liegen etwas über dem Erwartungswert von 3.00 für Eu^{3+} (\emptyset 3.13), zeigen allerdings wesentlich bessere Übereinstimmungen als es für die Annahme der Anionen auf den Oktaederflächen als OH^- (\emptyset 3.60) der Fall ist und sprechen für einen $[\text{Eu}_6\text{F}_8]$ -Kern in **2**. Es wird sich im weiteren Verlauf der Diskussion der Verbindungen **3–8** zeigen, dass die Bindungsordnungssummen der Ln^{3+} -Ionen für die Komplexe dieser Art systematisch bei 3.1–3.2 liegen.

Die zwölf Kanten des $[\text{Eu}_6]$ -Oktaeders werden allseitig von μ_2 -Trifluoracetatoliganden koordiniert, die jeweils zwei der Eu^{3+} -Ionen miteinander verbrücken (**Abb. 32**). Die O—C—O'-Winkel erscheinen inhomogen und liegen im Bereich von $123(3)$ – $132(2)^\circ$ (\emptyset 127°), sind im Mittel allerdings noch mit dem bidentaten Koordinationsmodus vereinbar. Die O—C—O'-Winkel von μ_2 -Carboxylatoliganden liegen für den bidentaten Koordinationsmodus in Ln^{III} -trifluoracetaten bei ca. 130° ^[78, 82-90] und für den tridentaten Koordinationsmodus in Ln^{III} -acetaten bei ca. 120° ^[93-102]

Die sechs Ecken des $[\text{Eu}_6]$ -Oktaeders werden von jeweils einem Molekül CF_3COOH koordiniert, das eine O—H...O'-Wasserstoffbrücke zu einem der benachbarten μ_2 -Trifluoracetatoliganden bildet (**Abb. 33**). Diesen Wasserstoffbrücken lässt sich der Graph-Set-Deskriptor $S_1^1(6)$ zuordnen.^[197] Die außergewöhnlich scharfe Bande der O—H-Valenzschwingung im IR-Spektrum von **2** bei 3661 cm^{-1} lässt weiterhin vermuten, dass diese Wasserstoffbrücken schwach sind, da im stärkeren Fall eine Bandenverbreiterung und kleinere Wellenzahlen erwartet werden.^[179-180]

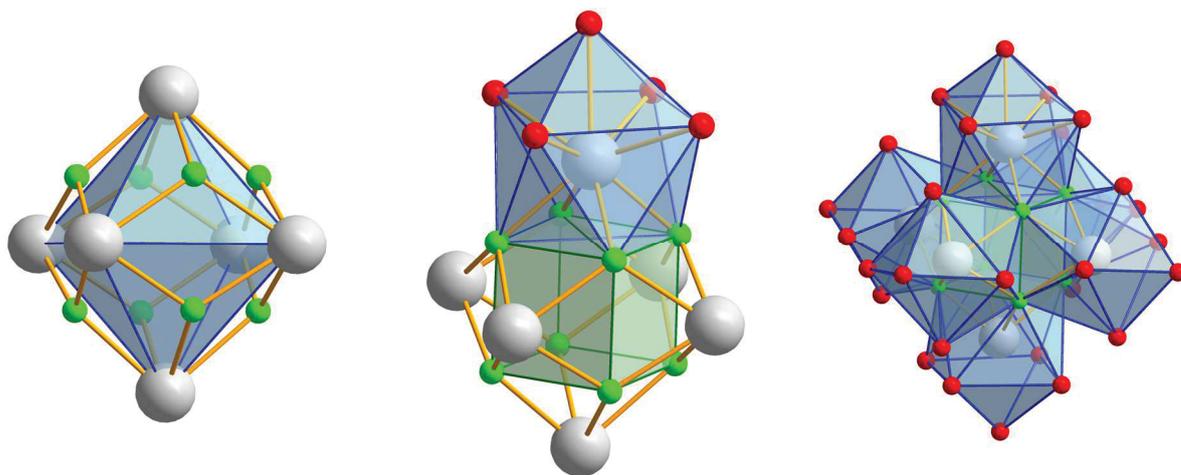


Abb. 31: Polyeder des zentralen Strukturmerkmals in **2**. Die Eu^{3+} -Ionen spannen ein Oktaeder auf, dessen acht Oktaederflächen von μ_3 -Fluoridoliganden überkappt werden. Diese Fluorid-Ionen bilden einen $[\text{F}_8]$ -Kubus, der den $[\text{Eu}_6]$ -Oktaeder durchdringt. Jede der sechs Kubusflächen bildet die Grundfläche für eines von sechs überkappten quadratisch-antiprismatischen Koordinationspolyedern, in denen die Eu^{3+} -Ionen neunfach koordiniert werden. Man beachte die analoge Konstruktion des zentralen Strukturmerkmals der Verbindung **3**- $\text{8C}_2\text{F}_5\text{COOH}$, die im nächsten Abschnitt diskutiert wird. [Farbkodierung der Atome: Eu (grau); F (grün); O (rot).]

Tab. 5: Ausgewählte Strukturparameter [\AA , °] und Bindungsordnungssummen der Eu^{3+} -Ionen in **2**.

Parameter ^{5†}	d_i	s_i	Parameter	d_i	s_i
Eu1—F1	2.400(13)	0.31	Eu4—F2	2.426(13)	0.28
Eu1—F2	2.382(13)	0.37	Eu4—F3	2.417(15)	0.29
Eu1—F3	2.382(13)	0.32	Eu4—F6	2.403(12)	0.30
Eu1—F4	2.406(13)	0.30	Eu4—F7	2.390(12)	0.31
Eu1—O1	2.751(19)	0.16	Eu4—O7	2.566(17)	0.27
Eu1—O13	2.355(17)	0.46	Eu4—O18	2.367(17)	0.46
Eu1—O15	2.42(2)	0.30	Eu4—O24	2.488(16)	0.33
Eu1—O17	2.497(17)	0.32	Eu4—O25	2.385(18)	0.43
Eu1—O19	2.383(17)	0.43	Eu4—O33	2.384(17)	0.43
		S 3.07			S 3.11
Eu2—F1	2.378(13)	0.32	Eu5—F3	2.361(14)	0.34
Eu2—F4	2.377(12)	0.33	Eu5—F4	2.368(13)	0.33
Eu2—F5	2.402(12)	0.30	Eu5—F7	2.364(12)	0.34
Eu2—F8	2.391(11)	0.31	Eu5—F8	2.413(14)	0.30
Eu2—O3	2.528(17)	0.29	Eu5—O9	2.720(18)	0.18
Eu2—O14	2.388(17)	0.43	Eu5—O20	2.454(17)	0.36
Eu2—O21	2.368(19)	0.46	Eu5—O26	2.380(17)	0.44
Eu2—O28	2.469(17)	0.34	Eu5—O27	2.359(18)	0.46
Eu2—O29	2.373(15)	0.44	Eu5—O35	2.412(17)	0.40
		S 3.23			S 3.11
Eu3—F1	2.377(14)	0.33	Eu6—F5	2.390(12)	0.31
Eu3—F2	2.390(13)	0.32	Eu6—F6	2.404(13)	0.30
Eu3—F5	2.380(12)	0.32	Eu6—F7	2.399(13)	0.31
Eu3—F6	2.346(12)	0.35	Eu6—F8	2.363(12)	0.34
Eu3—O5	2.688(19)	0.19	Eu6—O11	2.766(19)	0.15
Eu3—O16	2.406(17)	0.41	Eu6—O30	2.502(17)	0.32
Eu3—O22	2.357(18)	0.47	Eu6—O32	2.373(17)	0.45
Eu3—O23	2.351(18)	0.47	Eu6—O34	2.337(18)	0.49
Eu3—O31	2.439(17)	0.37	Eu6—O36	2.431(17)	0.38
		S 3.22			S 3.04

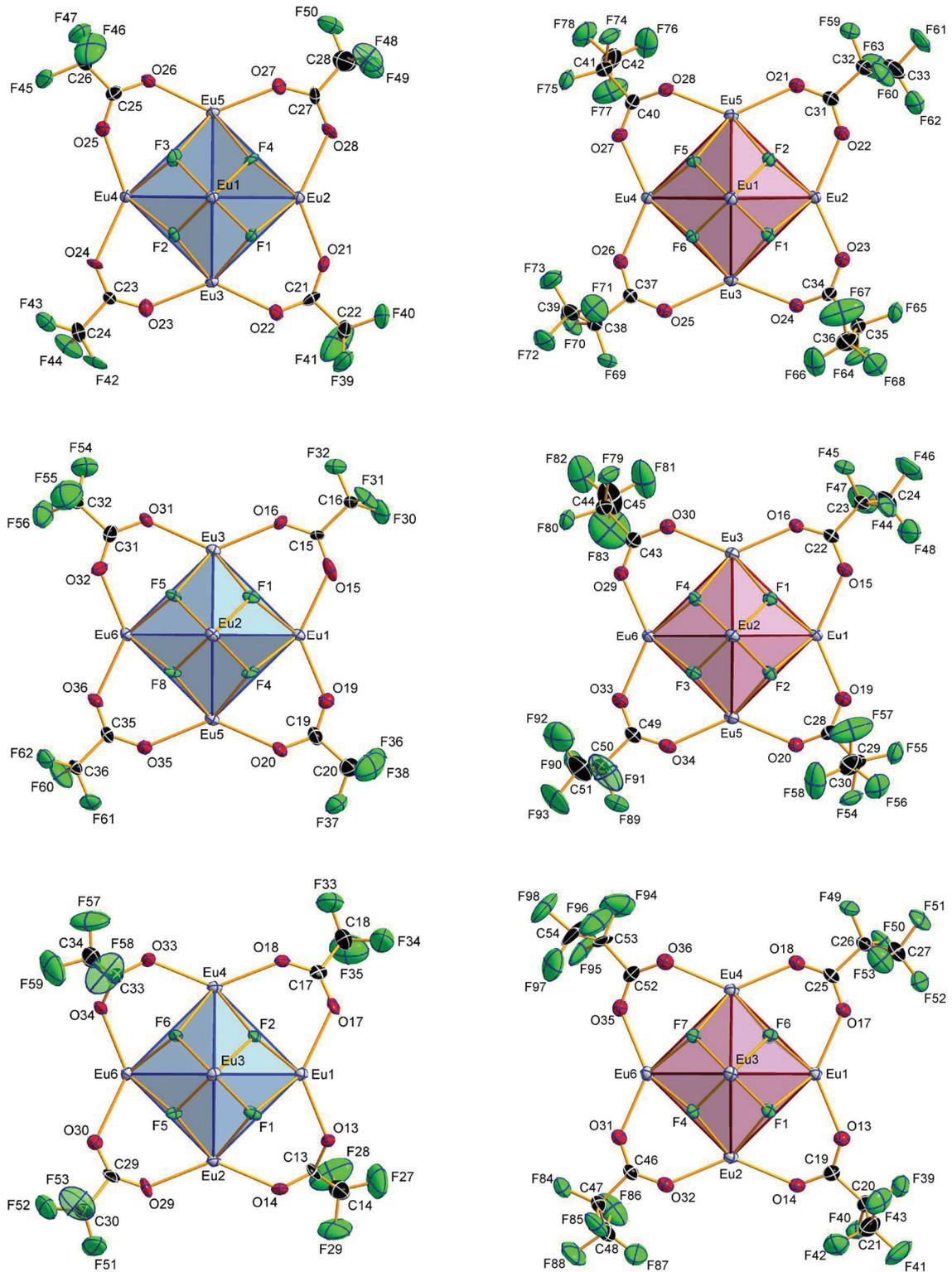
Zusammenfassung wichtiger Spannweiten [\AA , °]

	min.	max.	\varnothing	
Eu—F	2.330(13)	2.427(13)	2.39	Oktaederflächen
Eu—O	2.341(18)	2.501(17)	2.40	Oktaederkanten
Eu—O	2.530(17)	2.765(19)	2.67	Oktaederecken
Eu...Eu	3.9828(16)	4.0323(15)	4.01	
C—O (C=O)	1.19(3)	1.21(3)	1.21	Oktaederecken
C—O (C—O)	1.26(3)	1.34(4)	1.30	Oktaederecken
C—O (C—O)				Oktaederkanten
O—C—O'	123(3)	132(2)	127	

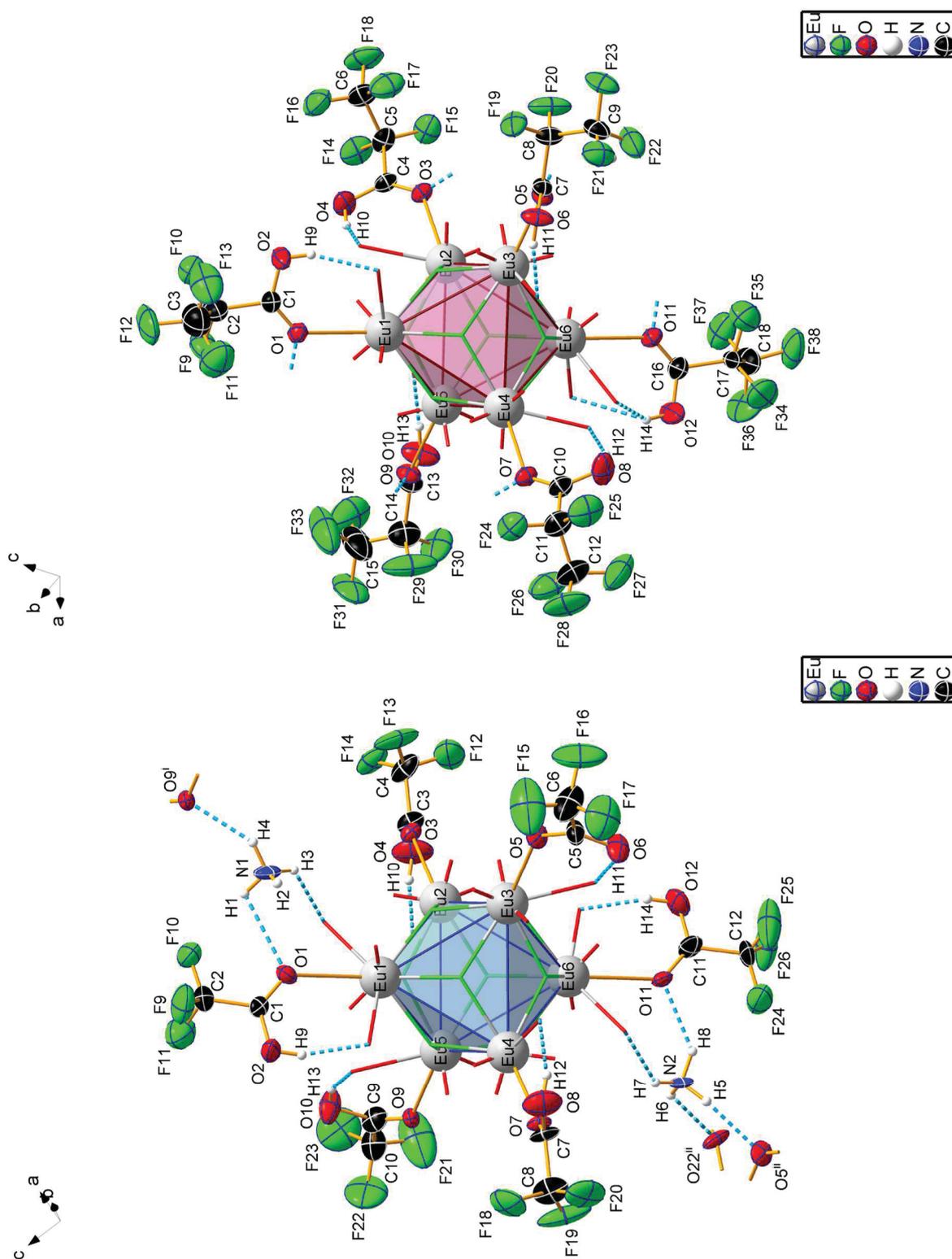
$$d_0(\text{Eu}^{\text{III}}-\text{F}) = 1.961 \text{ \AA}, B = 0.37;^{[198]} \quad d_0(\text{Eu}^{\text{III}}-\text{O}) = 2.074 \text{ \AA}, B = 0.37.^{[194]}$$

$$S = \sum s_i = \sum \exp\left(\frac{d_0 - d_i}{B}\right)$$

i
5† Eu—O-Bindungen, die an Oktaederecken liegen, sind in der Tabelle fett markiert.

Koordination der Oktaederkanten in **2** und **3**·8C₂F₅COOH

■ **Abb. 32:** Koordination der drei »äquatorialen« Ebenen der [Eu₆F₈]-Kerne in **2** (oben) und **3**·8C₂F₅COOH (unten) mit der Blickrichtung entlang Eu1...Eu6 (links), Eu2...Eu4 (mittig) und Eu3...Eu5 (rechts). Die CF₃-Gruppen an den C-Atomen C19, C23, C27 und C31 in **2** und die C₂F₅-Gruppen an den C-Atomen C31 und C52 in **3**·8C₂F₅COOH sind fehlgeordnet. Zur besseren Übersicht werden hier nur die stärker besetzten Teillagen dargestellt. Die weiteren Liganden an den »meridionalen« Ebenen und an den Oktaederecken werden nicht gezeigt. Die Ellipsoide werden für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Koordination der Oktaederecken in **2** und **3**·8C₂F₅COOH

■ **Abb. 33:** Koordination der Oktaederecken der [Eu₆F₈]-Kerne in **2** (links) und **3**·8C₂F₅COOH (rechts). Die Richtungen weiterer Eu—O-Bindungen werden durch kurze Stäbe angedeutet und Wasserstoffbrücken durch »unterbrochene«, blaue Stäbe gekennzeichnet. Die CF₃-Gruppe an C1 in **2** und die C₂F₅-Gruppe an C16 in **3**·8C₂F₅COOH sind fehlgeordnet. Zur besseren Übersicht werden hier nur die stärker besetzten Teilbesetzungslagen dargestellt. Die Ellipsoide werden für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. [Symmetriekodierungen für **2**: (i) $x+1, y, z$; (ii) $x-1, y, z$.]

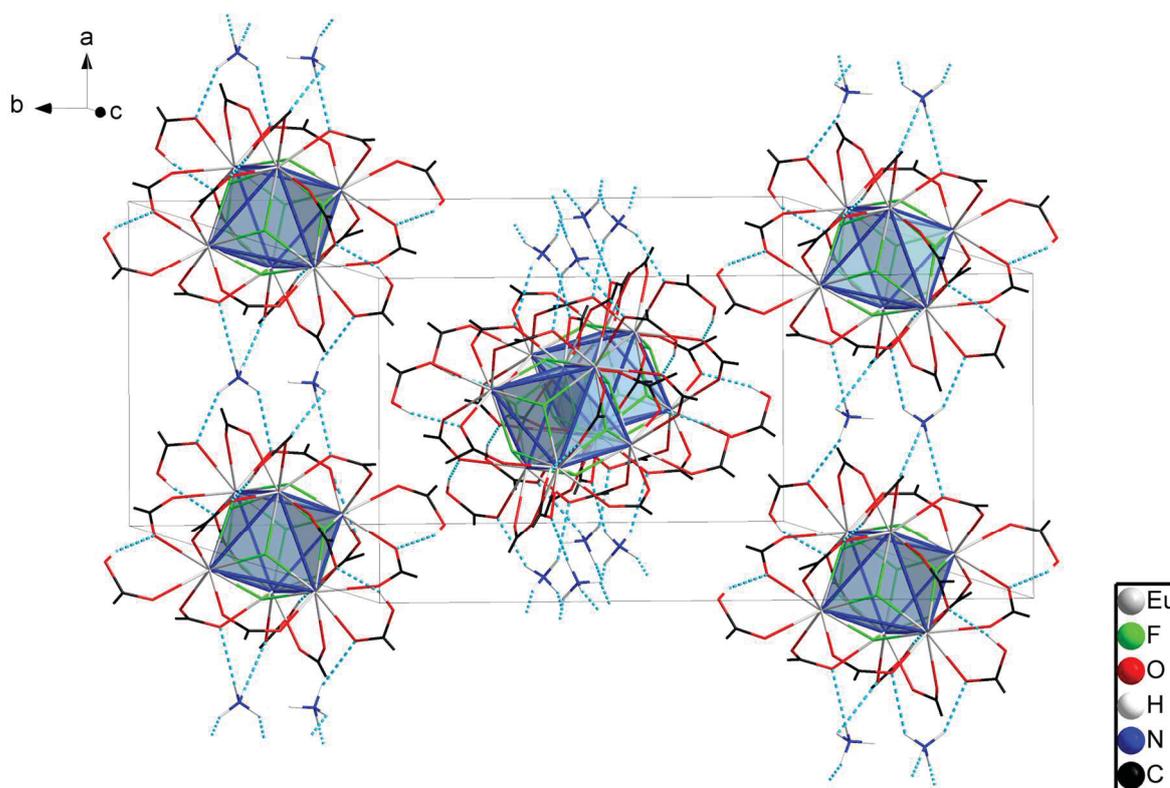
iii) Aspekte der supramolekularen Assoziation im Festkörper

Der Ladungsausgleich des beschriebenen $[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{CF}_3\text{COOH})_6]^{2-}$ Komplexes wird durch zwei kristallografisch unabhängige NH_4^+ -Ionen gewährleistet, die durch weitere Wasserstoffbrücken diese Komplexe entlang der kristallografischen a -Achse verknüpfen (■Abb. 34). Die geometrischen Parameter aller Wasserstoffbrücken in **2** sind in ■Tab. 6 gegeben.

■Tab. 6: Geometrische Parameter [\AA , $^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen in **2**.

D—H...A	$d(\text{D—H})$ [\AA]	$d(\text{H...A})$ [\AA]	$d(\text{D...A})$ [\AA]	$\theta(\text{D—H...A})$ [$^\circ$]
N1—H1...O1	0.91	2.51	2.82(3)	100.5
N1—H3...O13	0.91	2.17	2.85(3)	131.1
N1—H4...O9 ⁱ	0.91	2.11	2.91(3)	146.1
N2—H5...O5 ⁱⁱ	0.91	2.06	2.89(3)	150.6
N2—H6...O22 ⁱⁱ	0.91	2.34	3.00(3)	128.9
N2—H7...O34	0.91	2.22	2.95(3)	136.6
N2—H8...O11	0.91	2.11	2.85(3)	137.3
Trifluoressigsäure				
O2—H9...O17	0.83	1.83	2.64(2)	163.6
O4—H10...O28	0.83	1.90	2.68(3)	155.9
O6—H11...O31	0.83	1.85	2.66(3)	163.6
O8—H12...O24	0.83	1.92	2.70(3)	156.4
O10—H13...O20	0.83	1.90	2.68(3)	155.3
O12—H14...O30	0.83	1.84	2.65(3)	164.0

Symmetriekodierungen: (i) $x+1, y, z$; (ii) $x-1, y, z$.



■Abb. 34: Packungsbild der *oktahedro*-hexanuklearen Komplexe in **2**. NH_4^+ -Ionen verknüpfen die Komplexe entlang der kristallografischen a -Achse und gewährleisten die supramolekulare Assoziation in der Kristallstruktur. Es konnten keine Wasserstoffbrücken senkrecht zu dieser Achse identifiziert werden.

3.3.3 $(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH})_6] \cdot 8\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$ ($3 \cdot 8\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$)

i) Gemeinsamkeiten und Unterschiede von 2 und 3

Verbindung $3 \cdot 8\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$ kristallisiert, so wie **2**, im monoklinen Raumgruppentyp $P2_1/n$ ($Z = 4$). Die asymmetrische Einheit enthält sechs Eu^{3+} -, zwei NH_4^+ -, acht Fluorid- und zwölf Pentafluorpropionat-Ionen, sowie insgesamt vierzehn Moleküle Pentafluorpropionsäure, alle in allgemeiner Lage. Das zentrale Strukturmerkmal ist wieder ein anionischer Komplex mit einem $[\text{Eu}_6\text{F}_8]$ -Kern, dessen Koordinationsmuster völlig analog zu dem bei **2** ist. Die nichtbindenden $\text{Eu} \cdots \text{Eu}$ -Abstände liegen mit $3.9537(4)$ – $3.9978(5)$ Å (\emptyset 3.98 Å) im gleichen engen Bereich wie in **2**. Die zwölf Oktaederkanten werden allseitig von μ_2 -Pentafluorpropionatoliganden und die sechs Oktaederecken werden von $\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$ Molekülen koordiniert (**Abb. 33** u. **Abb. 35**). Die $\text{Eu}-\text{F}$ - und $\text{Eu}-\text{O}$ -Bindungslängen aller an $\text{Eu}1$ – $\text{Eu}6$ koordinierenden Atome, sowie die dazugehörigen empirischen Bindungsordnungen s_i sind in **Tab. 7** gegeben. Die berechneten Bindungsordnungssummen S bestätigen den fluoridischen Charakter der Komplexe. Die $\text{O}-\text{C}-\text{O}'$ -Winkel der Carboxylatoliganden in $3 \cdot 8\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$ liegen mit $126.6(8)$ – $129.6(5)^\circ$ (\emptyset 128.3°) diesmal in einem enger umgrenzten Bereich.

Die insgesamt vierzehn Säuremoleküle in der asymmetrischen Einheit von $3 \cdot 8\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$ können in sechs interne unterschieden werden, die die Ecken des $[\text{Eu}_6]$ -Oktaeders koordinieren und in acht externe, die in schichtartigen Regionen lokalisiert sind, die sich entlang der a,c -Ebene in den Höhen 0 und $\frac{1}{2}$ der Elementarzelle erstrecken. Alle Säuremoleküle, interne und externe, sind in klassische $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}'$ -Wasserstoffbrücken involviert. Die geometrischen Parameter dieser Wasserstoffbrücken und derer der beiden NH_4^+ -Ionen sind in **Tab. 8** gegeben. Die internen Säuremoleküle an $\text{Eu}1$ – $\text{Eu}5$ bilden Wasserstoffbrücken zu benachbarten μ_2 -Pentafluorpropionatoliganden aus, denen sich wie von **2** bekannt, der Graph-Set-Deskriptor $S_1^1(6)$ zuordnen lässt (**Abb. 33**). Das interne Säuremolekül an $\text{Eu}6$ bildet eine gegabelte Wasserstoffbrücke zu $\text{O}33$ und $\text{O}35$ [$R_1^2(4)$].

ii) Schichten von Pentafluorpropionsäure in 3

Die acht externen Säuremoleküle können in vier unterschieden werden, die einfache ($\text{O}46$, $\text{O}48$) oder gegabelte ($\text{O}50$, $\text{O}52$) Wasserstoffbrücken zu peripheren Liganden am zentralen $[\text{Eu}_6\text{F}_8]$ -Kern bilden [$D_1^1(2)$ bzw. $R_1^2(4)$], und in vier, welche zu zwei Dimeren assoziiert sind [$R_2^2(8)$] (**Abb. 36**). Die Einlagerung dieser Dimere als spezielles Strukturmerkmal hängt mutmaßlich mit den größeren Abständen benachbarter Komplexe aufgrund der vergrößerten Perfluoralkylkettenlänge zusammen. Die H-Atom-Positionen lassen sich anhand verschiedener $\text{C}-\text{O}$ -Bindungslängen eindeutig festlegen, die für die $\text{C}=\text{O}$ -Bindungen (\emptyset 1.19 Å) um 0.1 Å kürzer sind als für die $\text{C}-\text{OH}$ -Bindungen (\emptyset 1.29 Å). Die $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstände der Dimere von $2.577(8)$ – $2.752(9)$ Å (\emptyset 2.66 Å) kennzeichnen vier mittelstarke Wasserstoffbrücken.^[199] Die Wasserstoffbrücken der internen Säuremoleküle sind schwächer und die der übrigen externen Säuremoleküle deutlich schwächer, mit $2.669(6)$ – $2.904(7)$ Å (\emptyset 2.76 Å) bzw. $2.902(6)$ – $3.081(7)$ Å (\emptyset 2.99 Å). Die Bildung eines 1:8-Säureadduktes ist bemerkenswert, da unter den bekannten Säureaddukten von L_n -carboxylaten solche ohne direkte Bindungen zwischen Säuremolekülen und Eu^{2+} -^[69] bzw. L_n^{3+} -Ionen^[78, 82-83, 160-161] nicht erwähnt werden. Die Anwesenheit von Carbonsäure-Dimeren in L_n -carboxylaten ist ebenfalls beispiellos.

Die NH_4^+ -Ionen bilden einfache und gegabelte Wasserstoffbrücken zu externen Säuremolekülen und zu peripheren Liganden am zentralen Komplex. Da diese Säuremoleküle ihrerseits wiederum Wasserstoffbrücken zu weiteren Liganden ausbilden, sind die NH_4^+ -Ionen Teil eines ausgedehnten Wasserstoffbrückennetzwerkes mit maximalen Ringgrößen, denen sich die Graph-Set-Deskriptoren $R_4^3(14)$ (für $\text{N}1$) und $R_3^3(12)$ (für $\text{N}2$) zuordnen lassen.

Tab. 7: Ausgewählte Strukturparameter [\AA , $^\circ$] und Bindungsordnungssummen der Eu^{3+} -Ionen in $3 \cdot 8\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$.

Parameter ^{6†}	d_i	s_i	Parameter	d_i	s_i
Eu1—F1	2.349(3)	0.35	Eu4—F5	2.353(3)	0.35
Eu1—F2	2.417(3)	0.29	Eu4—F6	2.390(3)	0.31
Eu1—F5	2.370(3)	0.33	Eu4—F7	2.372(3)	0.33
Eu1—F6	2.369(3)	0.33	Eu4—F8	2.381(3)	0.32
Eu1—O1	2.655(4)	0.21	Eu4—O7	2.657(4)	0.21
Eu1—O13	2.370(4)	0.45	Eu4—O18	2.387(4)	0.43
Eu1—O15	2.462(4)	0.35	Eu4—O26	2.367(4)	0.45
Eu1—O17	2.358(4)	0.46	Eu4—O27	2.363(4)	0.46
Eu1—O19	2.388(4)	0.43	Eu4—O36	2.446(4)	0.37
		S 3.20			S 3.22
Eu2—F1	2.391(3)	0.31	Eu5—F2	2.344(3)	0.36
Eu2—F2	2.378(3)	0.32	Eu5—F3	2.373(3)	0.33
Eu2—F3	2.375(3)	0.33	Eu5—F5	2.381(3)	0.32
Eu2—F4	2.376(3)	0.33	Eu5—F8	2.358(3)	0.34
Eu2—O3	2.701(4)	0.18	Eu5—O9	2.644(4)	0.21
Eu2—O14	2.446(4)	0.37	Eu5—O20	2.370(4)	0.45
Eu2—O22	2.378(4)	0.44	Eu5—O21	2.453(4)	0.36
Eu2—O23	2.365(4)	0.46	Eu5—O28	2.380(4)	0.44
Eu2—O32	2.389(4)	0.43	Eu5—O34	2.383(4)	0.43
		S 3.16			S 3.24
Eu3—F1	2.364(3)	0.34	Eu6—F3	2.370(3)	0.33
Eu3—F4	2.365(3)	0.34	Eu6—F4	2.377(3)	0.32
Eu3—F6	2.385(3)	0.32	Eu6—F7	2.402(3)	0.30
Eu3—F7	2.344(3)	0.36	Eu6—F8	2.358(3)	0.34
Eu3—O5	2.650(4)	0.21	Eu6—O11	2.672(4)	0.20
Eu3—O16	2.375(4)	0.44	Eu6—O29	2.362(4)	0.46
Eu3—O24	2.388(4)	0.43	Eu6—O31	2.359(4)	0.46
Eu3—O25	2.494(4)	0.32	Eu6—O33	2.424(4)	0.39
Eu3—O30	2.374(4)	0.44	Eu6—O35	2.411(4)	0.40
		S 3.19			S 3.21

Zusammenfassung wichtiger Spannweiten [\AA , $^\circ$]

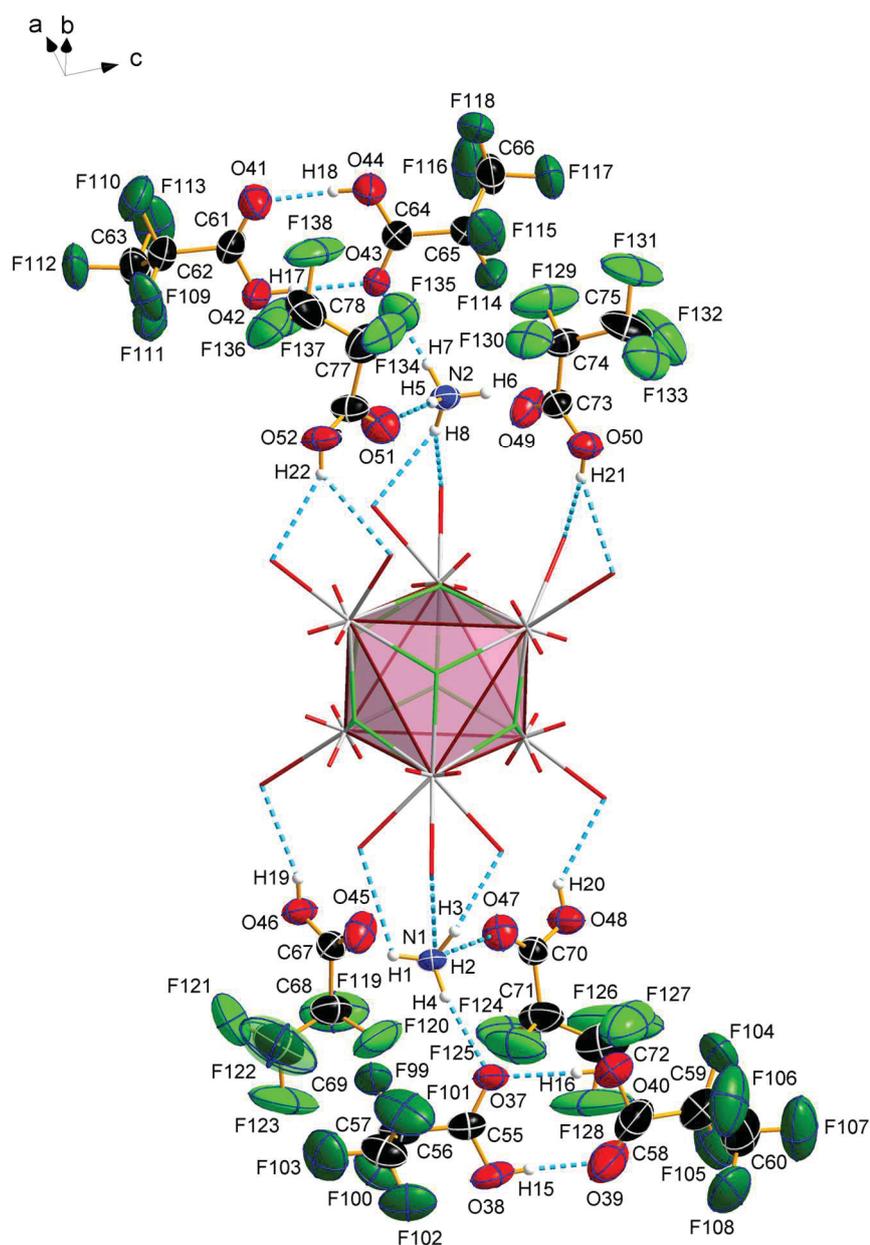
	min.	max.	\varnothing	
Eu—F	2.344(3)	2.416(3)	2.37	Oktaederflächen
Eu—O	2.359(4)	2.494(4)	2.40	Oktaederkanten
Eu—O	2.644(4)	2.701(4)	2.66	Oktaederecken
Eu...Eu	3.9537(4)	4.0029(7)	3.98	
C—O (C=O)	1.165(17)	1.294(9)	1.19	Oktaederecken
C—O (C—O)	1.276(11)	1.303(10)	1.29	Oktaederecken
C—O (C—O)				Oktaederkanten
O—C—O'	126.7(8)	129.7(6)	128.3	

$$d_0(\text{Eu}^{\text{III}}-\text{F}) = 1.961 \text{ \AA}, B = 0.37;^{[198]} \quad d_0(\text{Eu}^{\text{III}}-\text{O}) = 2.074 \text{ \AA}, B = 0.37.^{[194]}$$

$$S = \sum s_i = \sum \exp\left(\frac{d_0 - d_i}{B}\right)$$

i

6† Eu—O-Bindungen, die an Oktaederecken liegen, sind in der Tabelle fett markiert.

Orientierung der Kristallsäure in $3 \cdot 8C_2F_5COOH$ 

■ **Abb. 36:** Pentafluorpropionsäure-Moleküle (F-Atome in hellgrün) und -Dimere (F-Atome in dunkelgrün), lokalisiert in schichtenartigen Regionen parallel zur a,c -Ebene in den Höhen 0 und $\frac{1}{2}$ der Elementarzelle, sowie die NH_4^+ -Ionen und ihre Verknüpfung. Der $[Eu_6F_8(O_2CC_2F_5)_{12}(C_2F_5COOH)_6]^{2-}$ Komplex im Zentrum wird nur teilweise dargestellt. Die Richtungen weiterer Eu—O-Bindungen werden durch kurze Stäbe angedeutet und Wasserstoffbrücken durch »unterbrochene«, blaue Stäbe gekennzeichnet. Die C_2F_5 -Gruppen an C58, C61, C64, C73 und C76 sind fehlgeordnet, wobei hier nur die stärker besetzte Teilage gezeigt wird.

■ **Tab. 8:** Geometrische Parameter [\AA , $^\circ$] der Wasserstoffbrückenbindungen in $3 \cdot 8C_2F_5COOH$.

D—H \cdots A	$d(D-H)$ [\AA]	$d(H\cdots A)$ [\AA]	$d(D\cdots A)$ [\AA]	$\theta(D-H\cdots A)$ [$^\circ$]
N1—H1 \cdots O30	0.91	2.56	3.034(6)	113.3
N1—H2 \cdots O45	0.91	2.29	2.921(8)	126.2
N1—H2 \cdots O47	0.91	2.15	2.909(8)	139.8
N1—H3 \cdots O5	0.91	2.43	3.081(7)	128.2

N1—H3···O24	0.91	2.11	2.933(6)	149.6
N1—H4···O37	0.91	2.10	2.989(7)	165.9
N2—H5···O51	0.91	2.04	2.917(8)	162.0
N2—H6···O49	0.91	2.41	2.874(8)	111.7
N2—H7···O43	0.91	2.18	3.034(7)	155.1
N2—H8···O9	0.91	2.19	3.034(7)	153.1
N2—H8···O28	0.91	2.25	2.590(7)	132.9
Pentafluorpropionsäure, intern				
O2—H9···O15	0.84	1.92	2.725(6)	158.9
O4—H10···O14	0.84	1.91	2.669(6)	149.9
O6—H11···O25	0.84	1.87	2.680(6)	160.8
O8—H12···O36	0.84	1.92	2.727(6)	160.7
O10—H13···O21	0.84	1.92	2.723(6)	160.1
O12—H14···O33	0.84	2.28	2.863(7)	127.2
O12—H14···O35	0.84	2.25	2.904(7)	134.5
Pentafluorpropionsäure, extern				
O38—H15···O39	0.84	1.78	2.613(11)	171.5
O40—H16···O37	0.84	1.94	2.752(9)	163.4
O42—H17···O43	0.84	1.86	2.701(7)	179.7
O44—H18···O41	0.84	1.77	2.577(8)	159.6
O46—H19···O11	0.84	2.27	3.003(6)	146.2
O48—H20···O3	0.84	2.20	2.902(6)	140.4
O50—H21···O1	0.84	2.35	2.962(6)	130.3
O50—H21···O19	0.84	2.24	3.038(6)	157.9
O52—H22···O7	0.84	2.24	2.970(6)	145.7
O52—H22···O18	0.84	2.40	3.081(7)	136.0

Symmetriekodierungen: -

3.4 Lumineszenzeigenschaften der Verbindungen 1, 2 und 3

i) Lumineszenzspektroskopische Charakterisierung von 1

Nach den Ergebnissen der ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie enthält der gelbe Feststoff, der bei der Trocknung der Kristalle von **1** erhalten wurde, einen kleinen Anteil an Oxidationsprodukt. Dieser Befund wird von der lumineszenzspektroskopischen Charakterisierung bestätigt. Da die Substanz unter einer UV-Lampe mit einem Emissionsmaximum von 265 nm kaum sichtbar rot luminesziert, kann Eu^{III} nur als Verunreinigung enthalten sein. Die Lumineszenzspektren dieser Verunreinigung zeigen typische $4f^6 \leftrightarrow 4f^6$ Übergänge von Eu^{III} (**Abb. 37a**).^[200] Die Abklingkurve der Lumineszenz aus dem 5D_0 Niveau wurde als multiexponentielle Funktion angenähert (**Abb. 37c**) und Abklingzeiten im Millisekundenbereich wurden ermittelt (**Tab. 9**). Diese sind typisch für Eu^{III} in Verbindungen mit organischen Liganden und kürzer als die Eu^{III} -dotierter fluoridischer anorganischer Materialien, für deren Lumineszenz aus dem 5D_0 Niveau Abklingzeiten bis zu 10 ms berichtet werden.^[201-202] Bei einer Anregungswellenlänge von 300 nm ist die breitbandige Fluoreszenz der organischen Liganden in **1**, mit einem Emissionsmaximum bei 334 nm, dominant (**Abb. 37b**). Diese Zuordnung wird durch die Abklingzeit der Fluoreszenz von 32.2(1) ns bestätigt (**Abb. 37d**). Bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm wird eine nur schwache Emissionsbande, mit einem Emissionsmaximum bei 456 nm, detektiert, bei der es sich um die Lumineszenz der $4f^6 5d^1 \leftrightarrow 4f^7$ Übergänge von Eu^{II} handeln könnte. Die verkürzte Abklingzeit von $<0.1 \mu\text{s}$ ist allerdings untypisch für diese Übergänge, die konsistent in der Größenordnung einer Mikrosekunde liegen.^[203] Zusammen mit der geringen Bandenintensität suggeriert dies einen effektiven Quenchingmechanismus der Eu^{II} -Lumineszenz bei RT. Als mögliche Erklärungen hierfür kommen in Betracht: (i) eine kleine Bandlücke des Koordinationspolymers, die eine thermische Ionisierung des angeregten $5d$ -Elektrons ins Leitungsband verursacht.^[204] Diese

Vermutung wird durch die gelbe Farbe der Substanz unterstützt, die für eine Absorption von blauem Licht spricht; (ii) die Gegenwart von Eu^{II} neben Eu^{III} ermöglicht einen Energietransfer aufgrund von Metall-zu-Metall Charge-Transfer-Übergängen;^[205] (iii) Löschung durch nicht-strahlende Relaxation der angeregten Zustände aufgrund von Vibrationen der DMF-Liganden. Lumineszenzspektroskopie bei Temperaturen unter 100 K könnten helfen, genauere Einblicke in den Quenchingmechanismus der vermuteten Eu^{II} -Lumineszenz bei 456 nm zu gewinnen.

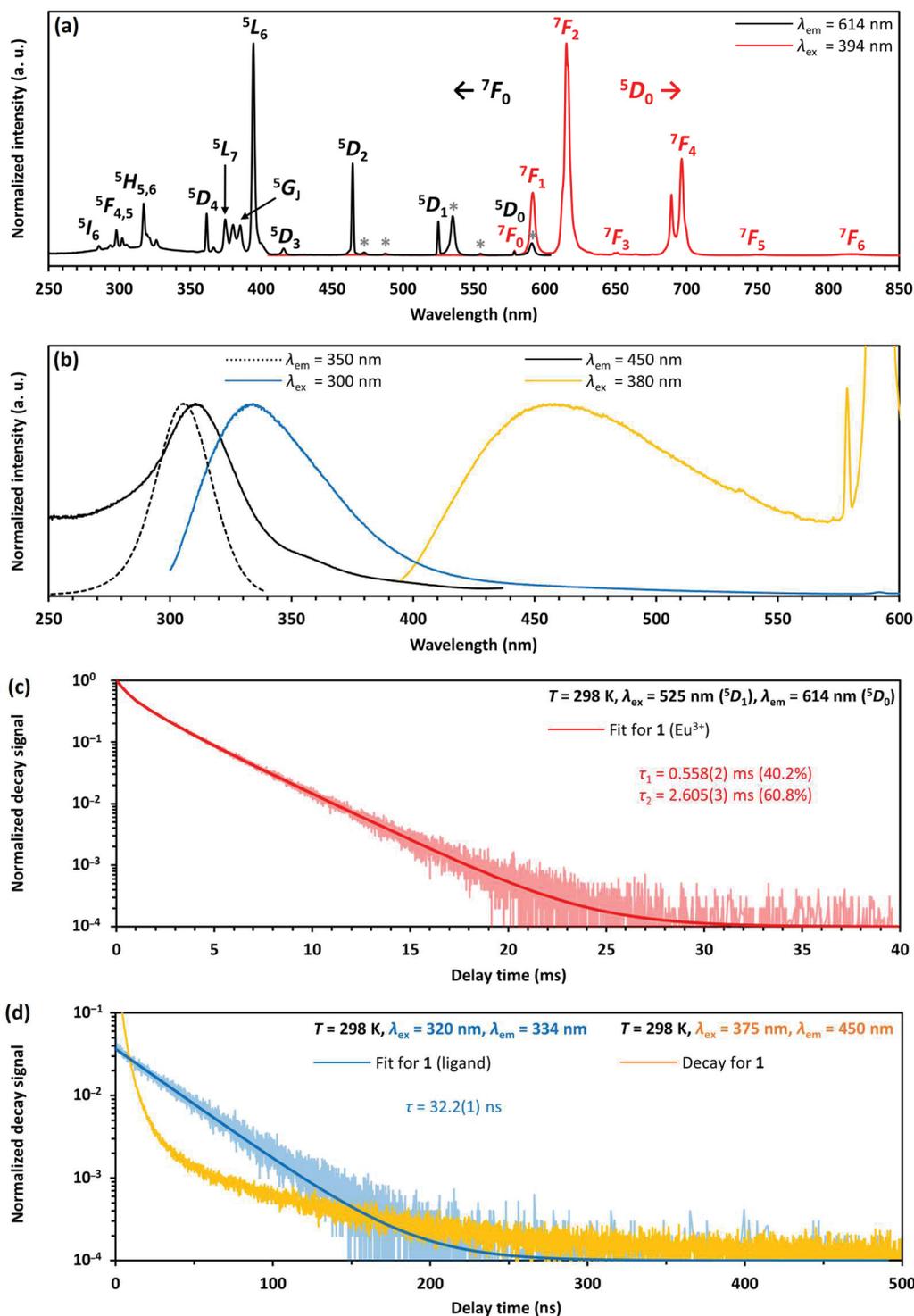
ii) Lumineszenzspektroskopische Charakterisierung von **2** und **3**

Die Verbindungen **2** und **3** zeigen unter einer UV-Lampe eine sehr intensive rote Lumineszenz (um einen besseren Eindruck zu erhalten, siehe **Abb. 38d**), die typisch für die $4f^6 \leftrightarrow 4f^6$ Übergänge von Eu^{III} ist.^[200] Die Photolumineszenzspektren von **2** (**Abb. 38a**) und **3** (**Abb. 38b**) sind mit dieser Beobachtung konsistent und zeigen äußerst schmalbandige Linien in Anregung und Emission. Die Emission erfolgt aus dem 5D_0 -Niveau, da selbst in Anbetracht der niedrigen Schwingungsenergien der fluorinierten organischen Liganden eine Emission aus dem 5D_1 - oder 5D_2 -Niveau unwahrscheinlich bleibt.^[200] Die intensivste Linie in den Anregungsspektren liefert der $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ Übergang bei 394 nm, während die Emissionsspektren vom $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ Übergang bei 614 nm dominiert werden. Die höhere Intensität des elektrisch dipol-erlaubten $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ Übergangs verglichen mit der deutlich geringeren Intensität des magnetisch dipol-erlaubten $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ Übergangs bei 591 nm spricht dafür, dass alle Eu^{3+} -Ionen in **2** und **3** in nicht-zentrosymmetrischen Positionen lokalisiert sind.^[200] Dies stimmt mit den Strukturmodellen beider Verbindungen überein. Es gibt in den Anregungsspektren außerdem keine Hinweise auf Ligand-zu-Metall Charge-Transfer-Übergänge. Die Abklingkurven von **2** und **3** wurden als multiexponentielle Funktionen angenähert (**Abb. 38c**) und Abklingzeiten von 0.39(1) ms (19.5 %) und 1.15(1) ms (80.5 %) für **2** und von 1.48(1) ms für **3** wurden ermittelt (**Tab. 9**). Diese Abklingzeiten sind länger als die ähnlich konstruierter Eu^{III} -hydroxido-Komplexe, die im Bereich von 0.3–0.5 ms liegen.^[206–207] LING *et al.* haben beobachtet, dass Fluorid-Ionen in einem Komplex mit einem analog zu **2** und **3** gebauten $[\text{Tb}_6\text{F}_8]$ -Kern, aufgrund ihrer niedrigen Schwingungsenergie kaum zur nicht-strahlenden Relaxation der angeregten Zustände von Tb^{III} beitragen.^[188] Hierdurch wird die Lumineszenzlebensdauer verglichen mit ähnlich konstruierten Tb^{III} -hydroxido-Komplexen erhöht. Diese Beobachtung wird von den Komplexen **2** und **3** konsistent bestätigt.

Tab. 9: Abklingzeiten der Eu^{III} -Lumineszenz von **1**, **2** und **3**, und von Eu^{III} -hydroxido-Komplexen.

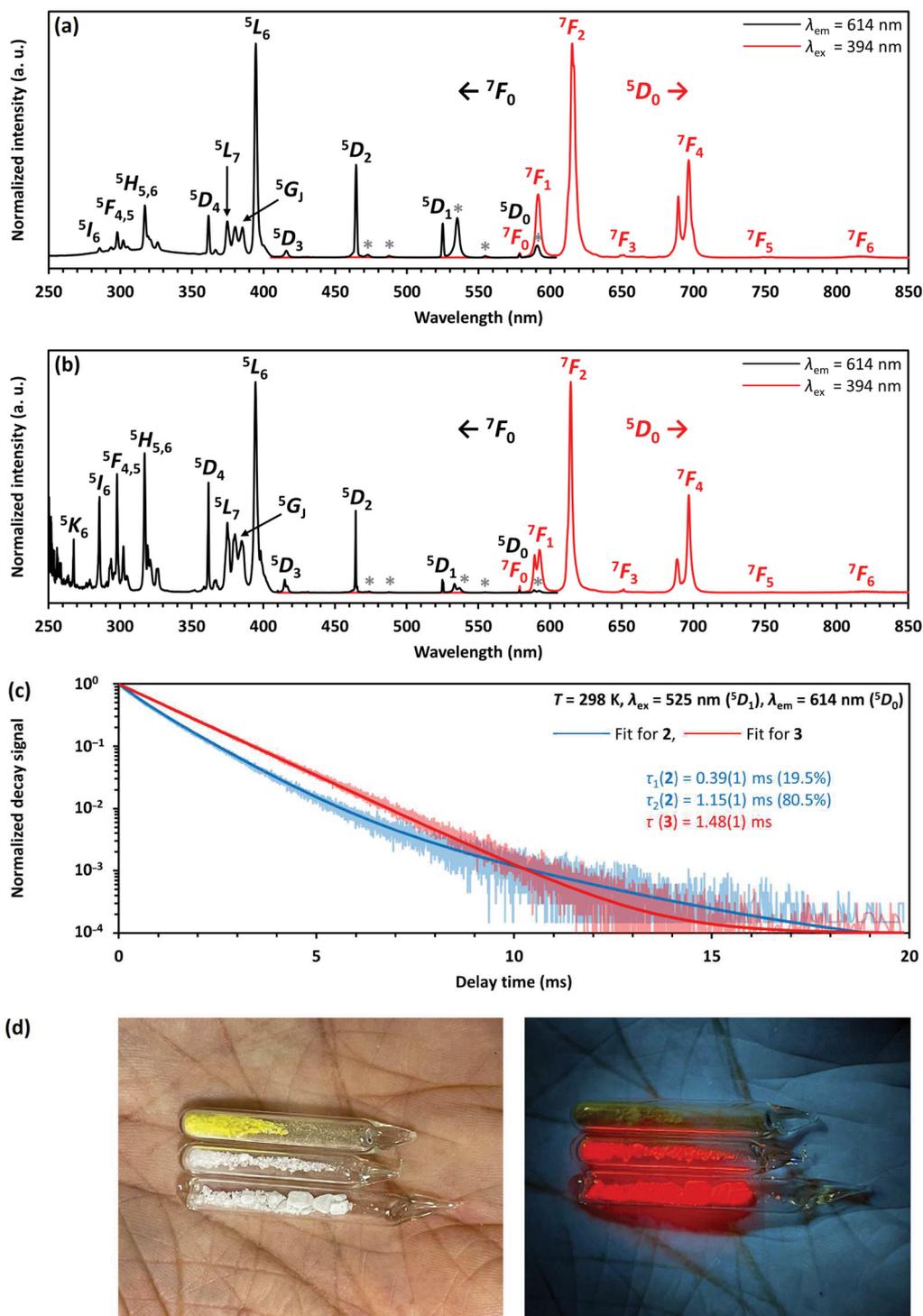
Verbindung	T [K]	Spezies	τ [ms]	Anteil	Ref.
1	298	Eu^{III}	0.56(2)	0.402	Hier
			2.61(3)	0.608	
2	298	Eu^{III}	0.39(1)	0.195	Hier
			1.15(1)	0.805	
3	298	Eu^{III}	1.48(1)	1.000	Hier
			[$\text{Eu}_9(\text{L1})_{16}(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_4\text{-O})$]	298	
[$\text{Eu}_9(\text{L2})_{16}(\mu_3\text{-OH})_9(\mu_4\text{-OH})$]	78	Eu^{III}	0.31(2)		[207]

τ = Abklingzeit; L1 = (substituierte) 2-Hydroxybenzophenone; L2 = 9-Hydroxyphenalen-1-on.

Photolumineszenzspektren von **1**

■ **Abb. 37:** Photolumineszenzspektren von **1** bei 298 K: (a) Anregungs- und Emissionsspektren von Eu^{III} . Anregungslinien, die mit einem Stern markiert sind, kennzeichnen Übergänge aus thermisch populierte 7F_J -Niveaus ($J = 1, 2$) in die korrespondierenden Niveaus der markierten Anregungslinien; (b) Anregungs- und Emissionsbanden der Fluoreszenz. Die scharfen Peaks am rechten Rand des Spektrums stammen von der gleichzeitigen Anregung von Eu^{III} bei $\lambda_{ex} = 380$ nm; (c) Abklingkurven der Lumineszenz aus dem 5D_0 -Niveau und bei $\lambda_{em} = 614$ nm; (d) Abklingkurven der Fluoreszenz bei $\lambda_{em} = 334$ nm (blau) und $\lambda_{em} = 450$ nm (gelb).

Photolumineszenzspektren von 2 und 3



■ **Abb. 38:** Photolumineszenzspektren von 2 und 3 bei 298 K: (a) Anregungs- und Emissionsspektren von Eu^{III} . Anregungslinien, die dort mit einem Stern markiert sind, kennzeichnen Übergänge aus thermisch populierte 7F_J -Niveaus ($J = 1, 2$) in die korrespondierenden Niveaus der markierten Anregungslinien; (b) siehe (a); (c) Abklingkurven der Lumineszenz aus dem 5D_0 -Niveau und bei $\lambda_{em} = 614$ nm; (d) 1, 2 und 3 in Glasampullen im Tageslicht und unter dem Licht einer handelsüblichen UV-Lampe.

3.5 Kristallstrukturanalyse der hydratisierten Carboxylate

■ **Tab. 10:** Experimentelle Details der Kristallstrukturanalyse von **4**, **5** und **6**.

Parameter	4	5	6
CCDC			
Kristalldaten			
Farbe/Gestalt	Farblos/Plättchen	Farblos/Plättchen	Farblos/Plättchen
Chemische Formel	C ₃₀ H ₁₆ NO ₃₄ F ₅₃ Eu ₆	C ₂₈ H ₂₃ N ₂ O _{34.5} F ₅₀ Eu ₆	C ₄₂ H ₃₀ N ₂ O ₃₈ F ₇₈ Eu ₆
<i>M_r</i>	2853.26	2801.30	3564.50
Temperatur [K]	120(2)	120(2)	120(2)
Kristallgröße [mm]	0.22 × 0.17 × 0.08	0.27 × 0.17 × 0.04	0.16 × 0.16 × 0.04
Kristallsystem, RG	Triklin, <i>P</i> $\bar{1}$	Triklin, <i>P</i> $\bar{1}$	Triklin, <i>P</i> $\bar{1}$
Gitterparameter			
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	11.9872(7) 12.4242(8) 14.6295(8)	11.9719(7) 12.3871(7) 14.4957(9)	12.6296(5) 13.6904(5) 13.7176(5)
α , β , γ [°]	103.003(2) 100.820(2) 117.211(2)	107.437(2) 109.024(2) 103.878(2)	84.226(2) 87.437(2) 77.262(2)
<i>V</i> [Å ³]	1178.63(19)	1797.99(19)	2483.30(16)
<i>Z</i>	1	1	1
ρ [g·cm ⁻³], ber.	2.66	2.59	2.38
μ [mm ⁻¹]	5.4	5.4	4.0
Datensammlung			
Diffraktometer	Bruker APEX II CCD	Bruker APEX II CCD	Bruker APEX II CCD
Wellenlänge [Å]	0.71073 Mo <i>K</i> α	0.71073 Mo <i>K</i> α	0.71073 Mo <i>K</i> α
Absorptionskorrektur	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.665; 1.000	0.600, 1.000	0.643; 1.000
<i>F</i> ₀₀₀	1330	1309	1680
Indexgrenzen	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Messbereich [°]	1.5 ≤ θ ≤ 25.5	1.858 ≤ θ ≤ 26.497	2.1 ≤ θ ≤ 26.5
Vollständigkeit [%]	99.4	98.3	99.0
Reflexe, gemessen	26229	18290	36182
Reflexe, unabhängig	6584	7316	10187
Reflexe, beobachtet	6283	6891	9240
<i>R</i> _{int}	0.026	0.027	0.037
Verfeinerung			
<i>R</i> -Werte [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	<i>R</i> ₁ = 0.030; <i>wR</i> ₂ = 0.076	<i>R</i> ₁ = 0.026; <i>wR</i> ₂ = 0.067	<i>R</i> ₁ = 0.029; <i>wR</i> ₂ = 0.074
<i>R</i> -Werte [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.031; <i>wR</i> ₂ = 0.077	<i>R</i> ₁ = 0.028; <i>wR</i> ₂ = 0.069	<i>R</i> ₁ = 0.032; <i>wR</i> ₂ = 0.077
<i>S</i> (Goodness-of-fit)	1.09	1.05	1.04
Anz. der Reflexe (<i>m</i>)	6584	7316	10187
Anz. der Parameter (<i>n</i>)	654	731	975
Anz. der restraints	252	243	440
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ [e Å ⁻³]	1.92, -1.14	1.26, -1.11	1.63, -0.96

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}; S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}; w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (0.0215P)^2 + 3.8152P}; P = \frac{F_o^2 + 2F_c^2}{3}$$

Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse von **4–8** sind in **■Tab. 10** u. **■Tab. 11** zusammengefasst. Kristallauswahl und Kristallmessung, sowie Strukturlösung und -verfeinerung wurden ausgeführt, wie in den allgemeinen Informationen in 4.6.1 beschrieben. Spezielle Details sind in den folgenden Abschnitten zu finden.

Tab. 11: Experimentelle Details der Kristallstrukturanalyse von **7** und **8**.

Parameter	7	8
CCDC		
Kristalldaten		
Farbe/Gestalt	Farblos/Prisma	Farblos/Plättchen
Chemische Formel	C ₉₀ H ₃₆ N ₄ O ₆₇ F ₁₆₆ Eu ₁₂	C ₂₄ H _{23.50} N _{1.50} O _{32.50} F ₄₄ Yb ₆
<i>M_r</i>	7222.5	2727.15
Temperatur [K]	120(2)	120(2)
Kristallgröße [mm]	0.17 × 0.10 × 0.09	0.17 × 0.11 × 0.05
Kristallsystem, RG	Triklin, <i>P</i> $\bar{1}$	Monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Gitterparameter		
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	13.943(1) 24.605(2) 28.528(2)	12.1449(13) 17.5051(16) 15.1885(16)
α , β , γ [°]	85.849(4) 89.759(4) 78.010(4)	90 102.999(4) 90
<i>V</i> [Å ³]	9547.4(13)	3146.3(6)
<i>Z</i>	2	2
ρ [g·cm ⁻³], ber.	2.51	2.88
μ [mm ⁻¹]	4.1	9.0
Datensammlung		
Diffraktometer	Bruker APEX II CCD	Bruker APEX II CCD
Wellenlänge [Å]	0.71073 Mo <i>K</i> α	0.71073 Mo <i>K</i> α
Absorptionskorrektur	Multi-scan	Multi-scan
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.698, 1.000	0.665, 1.000
<i>F</i> ₀₀₀	6778	2508
Indexgrenzen	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -29 ≤ <i>k</i> ≤ 29 -33 ≤ <i>l</i> ≤ 33	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Messbereich [°]	1.1 ≤ θ ≤ 25.0	1.8 ≤ θ ≤ 27.5
Vollständigkeit [%]	99.2	99.8
Reflexe, gemessen	134881	48765
Reflexe, unabhängig	33403	7213
Reflexe, beobachtet	24446	6768
<i>R</i> _{int}	0.082	0.035
Verfeinerung		
<i>R</i> -Werte [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]	-	<i>R</i> ₁ = 0.019; <i>wR</i> ₂ = 0.043
<i>R</i> -Werte [alle Daten]	-	<i>R</i> ₁ = 0.021; <i>wR</i> ₂ = 0.044
<i>S</i> (Goodness-of-fit)	-	1.075
Anz. der Reflexe (<i>m</i>)	-	7213
Anz. der Parameter (<i>n</i>)	-	717
Anz. der restraints	-	268
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ [e Å ⁻³]	-	0.96, -0.89

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}; S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}; w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (0.0215P)^2 + 3.8152P}; P = \frac{F_o^2 + 2F_c^2}{3}$$

3.5.1 $(\text{NH}_4)(\text{H}_3\text{O})[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CF}_3\text{COOH})_3]$ (4)

Verbindung **4** kristallisiert, so wie die anderen hydratisierten Europium(III)-fluoridocarboxylate in dieser Arbeit (**5–7**), in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 1$). Das zentrale Strukturmerkmal bildet ein zentrosymmetrischer, *oktahedro*-hexanuklearer $[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CF}_3\text{COOH})_3]^{2-}$ Komplex. Die Kristallstruktur zeigt damit den gleichen grundsätzlichen Aufbau, der für **2–3** beschrieben wurde, mit dem Unterschied, dass es sich anstelle eines *Hexakis*(perfluorcarbonsäure)-Addukts hier um ein gemischtes *Tris*(perfluorcarbonsäure)-Addukt und Trihydrat handelt, bezogen auf die Koordination des anionischen Komplexes. Die Koordination der Oktaederkanten in **4** wird in **Abb. 39** dargestellt. Der zentrosymmetrische Komplex verfügt nur über drei kristallografisch unabhängige Eu^{3+} -Ionen. Die $\text{Eu}-\text{F}$ - und $\text{Eu}-\text{O}$ -Bindungslängen zu allen an $\text{Eu}1-\text{Eu}3$ koordinierenden Atomen, sowie die nicht bindenden $\text{Eu}\cdots\text{Eu}$ -Abstände sind in **Tab. 12** gegeben und liegen in den Bereichen, die von den *Hexakis*(perfluorcarbonsäure)-Addukten **2–3** bekannt sind.

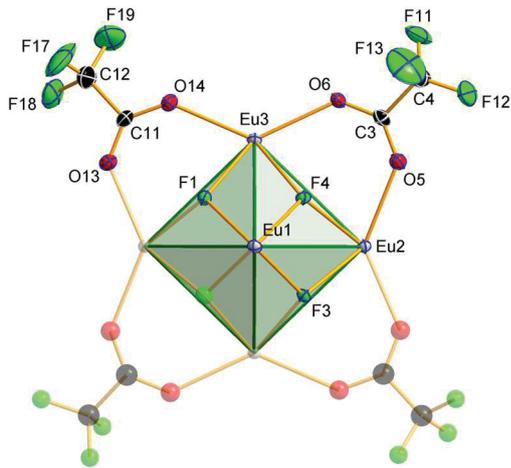
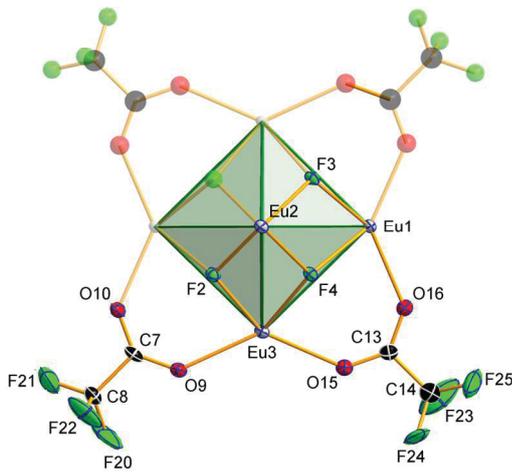
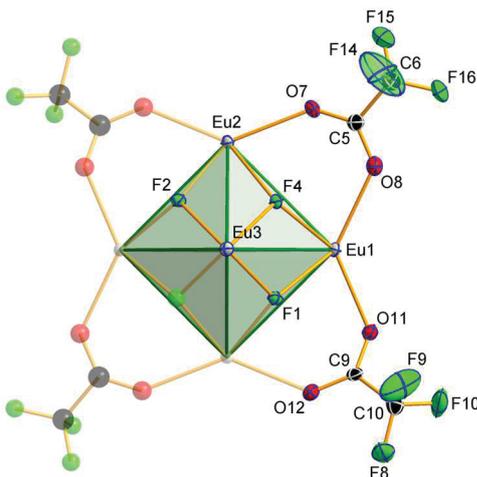
Für oktaedrische Komplexe, deren Zentralatom bzw. in diesem Fall, deren zentrale Baueinheit durch zwei verschiedene Liganden im Verhältnis 3:3 koordiniert wird, ist eine C_{3v} -symmetrische und eine C_{2v} -symmetrische Konformation möglich. Beide Punktgruppen besitzen kein Inversionszentrum. Die zentrosymmetrische Lage des Komplexes in **4** bedingt, dass die Positionen der Liganden an $\text{Eu}3$ und an $\text{Eu}3^i$ fehlgeordnet und jeweils zur Hälfte von Wasser und von Trifluoressigsäure besetzt sind. Es ergeben sich zwei gegenläufig orientierte Stränge für die Verknüpfung der Komplexe entlang der Verbindungsachse $\text{Eu}3\cdots\text{Eu}3^i$, die in **Abb. 40** dargestellt werden. Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur enthält damit drei Eu^{3+} -, vier Fluorid- und sechs Trifluoressigsäure-Ionen, sowie jeweils zweieinhalb Moleküle Wasser und Trifluoressigsäure, alle in allgemeiner Lage, die eine Hälfte des zentrosymmetrischen Komplexes bilden.^{7†} Ein fehlgeordnetes Kation, ebenfalls in allgemeiner Lage, komplettiert die asymmetrische Einheit. Im Fall der Koordination von Trifluoressigsäure ist dieses Kation ein NH_4^+ -Ion, welches eine Wasserstoffbrücke mit einem $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstand von 2.70(3) Å an das Carbonyl-O17 der Trifluoressigsäure doniert. Im Fall der Koordination von Wasser ist dieses Kation ein H_3O^+ -Ion, welches eine $\text{O}-\text{H}\cdots\text{OH}_3$ -Wasserstoffbrücke mit einem $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstand von 2.94(3) Å vom O17A des Wassermoleküls akzeptiert. Die Besetzungsfaktoren der Teilbesetzungslagen für die beiden Liganden und die hiermit korrespondierenden Kationen, erreichten bei freier Verfeinerung annähernd den Erwartungswert von 0.5:0.5 und wurden aus Vereinfachungsgründen auf den Wert von exakt 0.5 festgelegt.

Alle beschriebenen Teile der Struktur sind in ein supramolekulares Netzwerk eingebunden, mit weiteren $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}'$ -, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ - und $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ -Wasserstoffbrücken. Ein Ausschnitt aus diesem Netzwerk wird in **Abb. 41** gezeigt. Alle Wasserstoffbrücken liegen im mittleren bis schwachen Bereich und ihre geometrischen Parameter sind in **Tab. 13** zusammengefasst. Im Gegensatz zu **2–3** kommt es in **4** zu einer dreidimensionalen Verknüpfung der individuellen Oktaeder, sodass jeder Oktaeder mit sechs weiteren in Kontakt steht. Die Verknüpfung entlang der Verbindungsachse $\text{Eu}2\cdots\text{Eu}2^i$ erfolgt über Aqualiganden (O2), deren H8 über zwei Positionen fehlgeordnet sind. H9 ist an effektiven Wasserstoffbrücken nicht beteiligt, da die $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}'$ -Winkel zu angrenzenden O-Atomen $< 90^\circ$ sind. Die Verknüpfung entlang der Verbindungsachse $\text{Eu}3\cdots\text{Eu}3^i$ erfolgt über schwache, elektrostatische $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ Wasserstoffbrücken zwischen Wasser (O17A) und Trifluoressigsäure (F26). Kompensiert wird der schwache Zusammenhalt des Kristallgefüges in dieser Richtung durch die Verknüpfung zu weiteren zwei Oktaedern, die nicht orthogonal hierzu, sondern leiterartig über jeweils ein NH_4^+ - (N1) und ein H_3O^+ -Ion (O1) erfolgt, woran $\text{Eu}1$ und $\text{Eu}3$, sowie symmetrieäquivalente Europiumzentren beteiligt sind.

i

^{7†} Durch die Verdopplung der Formeleinheit, um den Komplex in **4** als Ganzes zu beschreiben, halbiert sich die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle auf eins.

Koordination der Oktaederkanten in 4

Blickrichtung entlang $\text{Eu1}\cdots\text{Eu1}^i$ Blickrichtung entlang $\text{Eu2}\cdots\text{Eu2}^i$ Blickrichtung entlang $\text{Eu3}\cdots\text{Eu3}^i$

■ **Abb. 39:** Koordination der drei »äquatorialen« Ebenen des $[\text{Eu}_6\text{F}_8]$ -Kerns in 4 mit dem Blick entlang $\text{Eu1}\cdots\text{Eu1}^i$, $\text{Eu2}\cdots\text{Eu2}^i$ und $\text{Eu3}\cdots\text{Eu3}^i$. Die CF_3 -Gruppen an C9, C11 und C11 sind fehlgeordnet. Zur besseren Übersicht werden nur die stärker besetzten Teillagen dargestellt. Die weiteren Liganden an den »meridionalen« Ebenen und an den Oktaederecken werden nicht gezeigt. Die Ellipsoide werden für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Symmetrieäquivalente Liganden werden transparent dargestellt.

Tab. 12: Ausgewählte Strukturparameter [\AA , $^\circ$] und Bindungsordnungssummen der Eu^{3+} -Ionen in **4**.

Parameter ^{8†}	d_i	s_i	S.O.F.	
Eu1—F1	2.394(3)	0.31		
Eu1—F2 ⁱ	2.389(3)	0.31		
Eu1—F3	2.350(3)	0.35		
Eu1—F4	2.366(3)	0.33		
Eu1—O3	2.767(4)	0.15		
Eu1—O8	2.473(4)	0.34		
Eu1—O10 ⁱ	2.416(4)	0.40		
Eu1—O11	2.379(4)	0.44		
Eu1—O16	2.365(4)	0.46		
		S	3.09	
Eu2—F1 ⁱ	2.375(3)	0.33		
Eu2—F2	2.391(3)	0.31		
Eu2—F3	2.416(3)	0.29		
Eu2—F4	2.395(3)	0.31		
Eu2—O2	2.527(5)	0.29		
Eu2—O5	2.403(4)	0.41		
Eu2—O7	2.392(4)	0.42		
Eu2—O12 ⁱ	2.417(4)	0.40		
Eu2—O13 ⁱ	2.400(4)	0.41		
		S	3.18	
Eu3—F1	2.369(3)	0.33		
Eu3—F2	2.361(3)	0.34		
Eu3—F3 ⁱ	2.378(3)	0.32		
Eu3—F4	2.362(3)	0.34		
Eu3—O6	2.408(4)	0.41		
Eu3—O9	2.414(4)	0.40		
Eu3—O14	2.409(4)	0.40		
Eu3—O15	2.365(4)	0.46		
Eu3—O17	2.782(10)	0.15	0.5	
Eu3—O17A	2.779(15)	0.15	0.5	
		S	3.15	\emptyset

Zusammenfassung wichtiger Spannweiten [\AA , $^\circ$]

	min.	max.	\emptyset	
Eu—F	2.350(3)	2.417(3)	2.38	Oktaederflächen
Eu—O	2.365(4)	2.473(4)	2.40	Oktaederkanten
Eu—O	2.527(5)	2.883(15)	2.69	Oktaederecken
Eu...Eu	3.9574(4)	4.0179(6)	3.99	
C—O (C=O)	1.216(8)	1.279	1.25	Oktaederecken
C—O (C—O)	1.289(8)	1.333	1.31	Oktaederecken
C—O (C—O)	1.224(8)	1.255(8)	1.24	Oktaederkanten
O—C—O'	128.9(6)	130.4(5)	129.0	

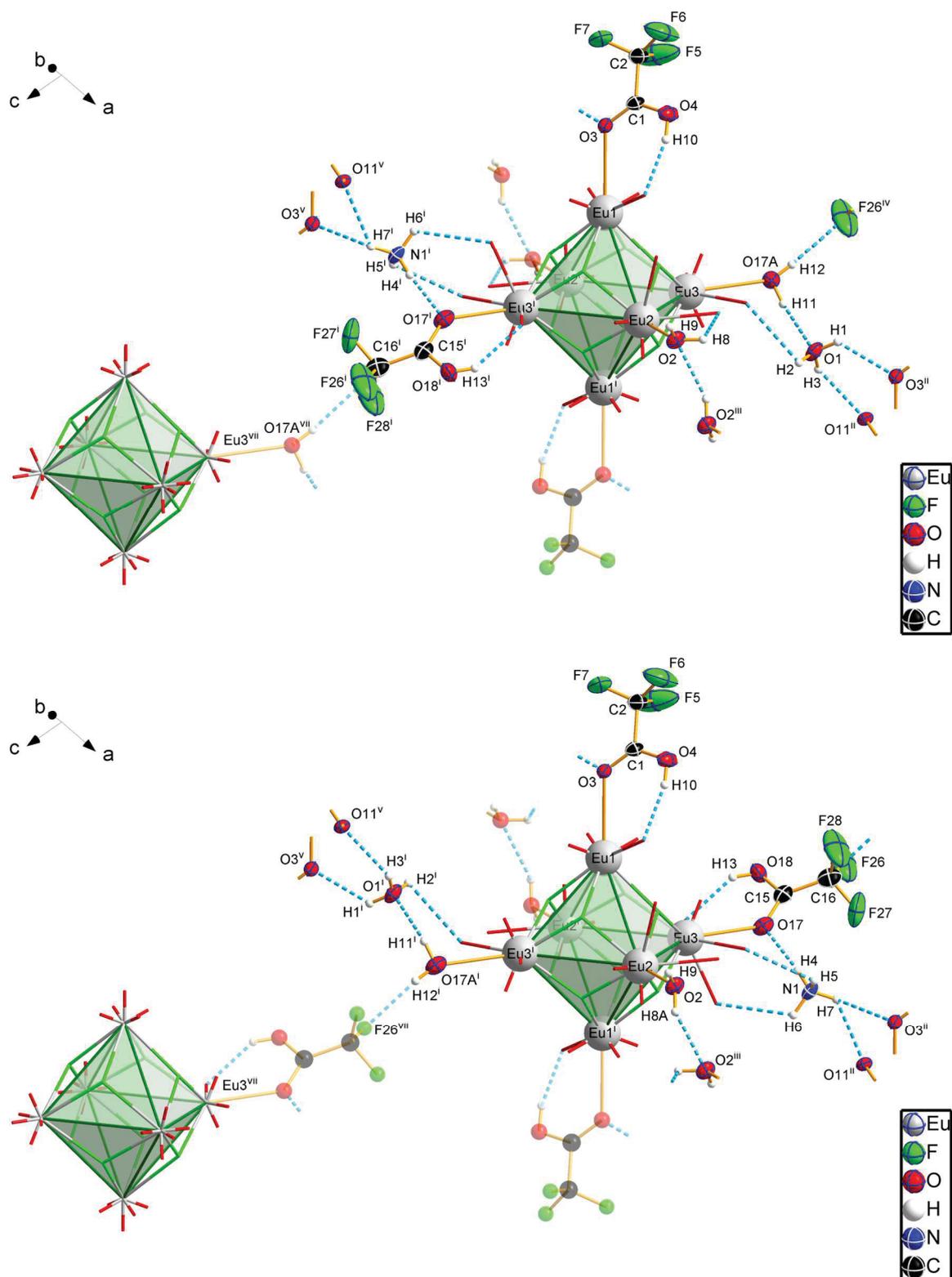
$d_0(\text{Eu}^{\text{III}}-\text{F}) = 1.961 \text{ \AA}$, $B = 0.37$; ^[198] $d_0(\text{Eu}^{\text{III}}-\text{O}) = 2.074 \text{ \AA}$, $B = 0.37$.^[194] Symmetriekodierungen: (i) 1-x, 2-y, 1-z.

$$S = \sum s_i = \sum \exp\left(\frac{d_0 - d_i}{B}\right)$$

i

8† Eu—O-Bindungen, die an Oktaederecken liegen, sind in der Tabelle fett markiert.

Koordination der Oktaederecken in 4



■ **Abb. 40:** Koordination der Oktaederecken der $[Eu_6F_8]$ -Kerne in 4 für zwei gegenläufig orientierte Stränge entlang $Eu_3 \cdots Eu_3^i$, deren statistische Verteilung im Kristall die Zentrosymmetrie des Komplexes erklären kann. Die Richtungen weiterer $Eu-O$ -Bindungen werden durch kurze Stäbe angedeutet und Wasserstoffbrücken durch »unterbrochene«, blaue Stäbe gekennzeichnet. Die Ellipsoide werden für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Symmetrieäquivalente Teile der Struktur werden transparent dargestellt. [Symmetriekodierungen: (i) $1-x, 2-y, 1-z$; (ii) $1+x, y, z$; (iii) $2-x, 3-y, 1-z$; (iv) $1-x, 1-y, -z$; (v) $-x, 2-y, 1-z$; (vi) $x-1, y-1, z$; (vii) $x, 1+y, 1+z$; (viii) $2-x, 2-y, 1-z$; (ix) $x-1, y, z$.]

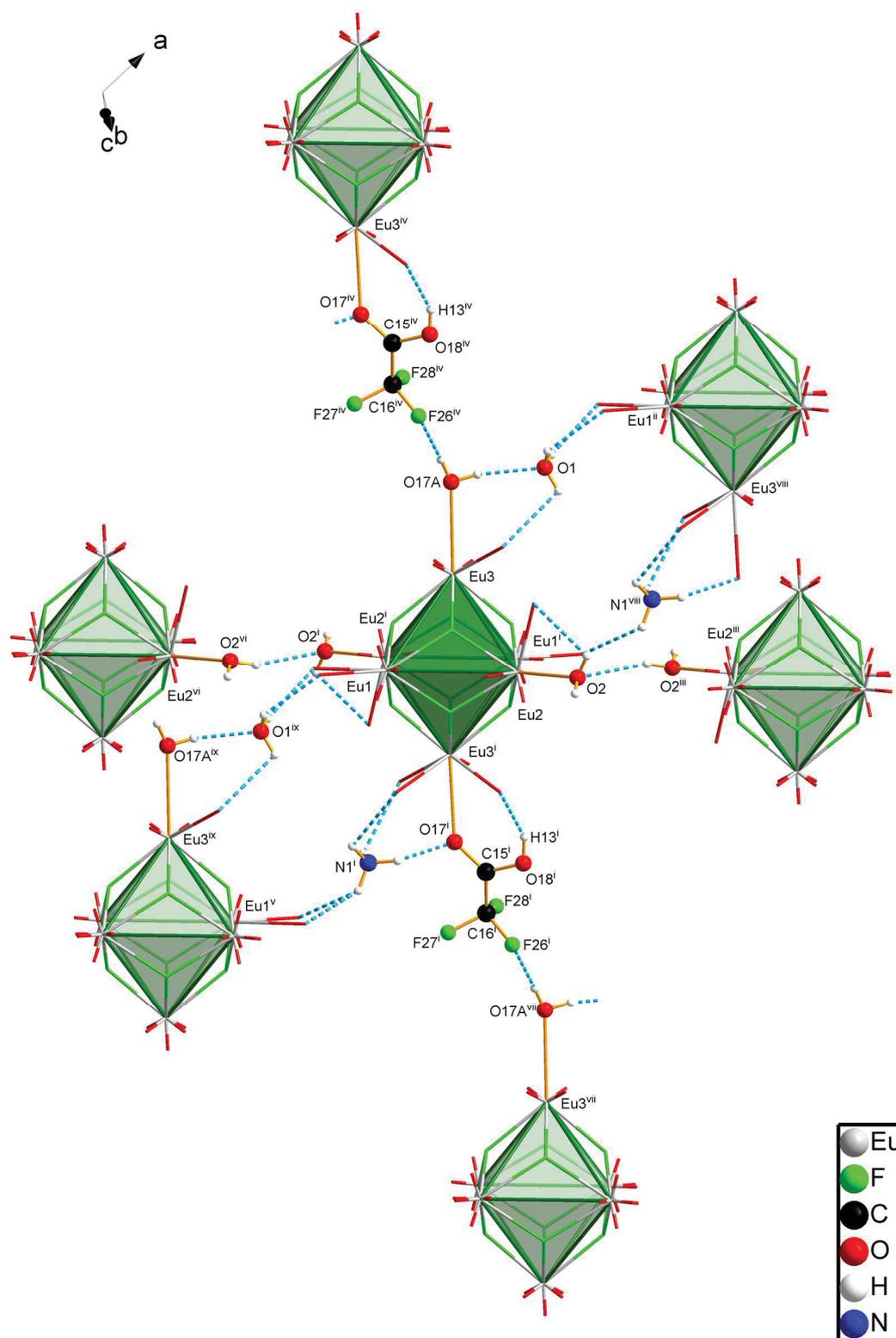
Supramolekulare Assoziation der Komplexe in **4**

Abb. 41: Ausschnitt aus dem supramolekularen Wasserstoffbrückennetzwerk in **4**. Die μ_2 -Carboxylatliganden an den Oktaederkanten werden nur teilweise gezeigt. Die Richtungen weiterer Eu—O-Bindungen werden durch kurze Stäbe angedeutet und Wasserstoffbrücken durch »unterbrochene«, blaue Stäbe gekennzeichnet. [Symmetriekodierungen: (i) $1-x, 2-y, 1-z$; (ii) $1+x, y, z$; (iii) $2-x, 3-y, 1-z$; (iv) $1-x, 1-y, -z$; (v) $-x, 2-y, 1-z$; (vi) $x-1, y-1, z$; (vii) $x, 1+y, 1+z$; (viii) $2-x, 2-y, 1-z$; (ix) $x-1, y, z$.]

■Tab. 13: Geometrische Parameter [Å, °] der Wasserstoffbrückenbindungen in 4.

D—H···A	$d(D—H)$ [Å]	$d(H···A)$ [Å]	$d(D···A)$ [Å]	$\theta(D—H···A)$ [°]
O1—H1···O3 ⁱⁱ	0.84	2.10	2.82(3)	143.2
O1—H2···O6	0.84	2.40	2.91(3)	119.6
O1—H3···O11 ⁱⁱ	0.84	2.31	2.97(3)	135.2
N1—H4···O17	0.91	1.91	2.70(3)	144.8
N1—H5···O6	0.91	2.48	2.94(4)	111.7
N1—H6···O9	0.91	2.51	3.06(4)	119.1
N1—H7···O3 ⁱⁱ	0.91	2.33	2.98(4)	128.8
N1—H7···O11 ⁱⁱ	0.91	2.21	2.99(4)	143.0
O2—H8···O5	0.84(2)	2.26(12)	2.747(7)	117(11)
O2—H8A···O2 ⁱⁱⁱ	0.83(2)	2.15(7)	2.942(10)	157(16)
O4—H10···O8	0.84	1.86	2.676(7)	162.9
O17A—H11···O1	0.84(2)	2.23(12)	2.94(3)	144(18)
O17A—H12···F26 ^{iv}	0.82(10)	2.28(7)	3.07(2)	161(6)
O18—H13···O14	0.84	2.10	2.726(10)	131.2

Symmetriekodierungen: (i) $1-x, 2-y, 1-z$; (ii) $1+x, y, z$; (iii) $2-x, 3-y, 1-z$; (iv) $1-x, 1-y, -z$; (v) $-x, 2-y, 1-z$; (vi) $x-1, y-1, z$; (vii) $x, 1+y, 1+z$; (viii) $2-x, 2-y, 1-z$; (ix) $x-1, y, z$.

3.5.2 $(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{CF}_3\text{COOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (5)

Verbindung 5 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 1$). Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur enthält drei Eu^{3+} -, vier Fluorid- und sechs Trifluoracetat-Ionen, sowie drei Wassermoleküle, alle in allgemeiner Lage. Diese Bausteine bilden eine Hälfte eines zentrosymmetrischen, *oktahedro*-hexanuklearen $[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2-}$ Komplexes. Ein NH_4^+ -Ion, ein Molekül CF_3COOH , sowie ein Wassermolekül, ebenfalls in allgemeiner Lage, komplettieren die asymmetrische Einheit. Die Position des Wassermoleküls ist nur teilweise besetzt. Der Ladungsausgleich des anionischen Komplexes wird durch zwei symmetrieäquivalente Kationen sichergestellt. Die $\text{Eu}-\text{F}$ - und $\text{Eu}-\text{O}$ -Bindungslängen zu allen an $\text{Eu}1-\text{Eu}3$ koordinierenden Atomen, sowie die dazugehörigen empirischen Bindungsordnungen s_i sind in ■Tab. 14 gegeben und liegen in Bereichen, die von 2–4 bekannt sind. Die nichtbindenden $\text{Eu}\cdots\text{Eu}$ -Abstände liegen im Bereich von 3.9184(4)–4.0302(5) Å (\emptyset 3.98 Å) und zeigen mit der Spannweite von 0.11 Å eine Verzerrung des $[\text{Eu}_6]$ -Oktaeders von ca. 2.8 %, die bei 2–4 weniger als halb so groß ist.

Die Koordination der Oktaederkanten wird in ■Abb. 42 gezeigt. Von den zwölf μ_2 -verbrückenden Trifluoracetatoliganden ist der mit O14—C11—O15 fehlgeordnet und tritt zum Teil in einer alternativen, monodentaten Bindungssituation auf. Dabei wird im Gedankenexperiment der Aqualigand mit O1 (an $\text{Eu}3$) durch O14A verdrängt und an die Position des ehemaligen O14 (an $\text{Eu}2$) umgelagert. Der $\text{Eu}3\cdots\text{O}14\text{A}$ -Abstand liegt mit 3.488(4) Å außerhalb des effektiven Bereichs für Bindungen, sodass im monodentaten Fall $\text{Eu}1-\text{Eu}2$ neunfach und $\text{Eu}3$ achtfach koordiniert werden, während im bidentaten Fall alle Europiumzentren neunfach koordiniert werden. In den finalen Stadien der konvergenten Strukturverfeinerung, verfeinerten die Besetzungsfaktoren für den mono- bzw. bidentaten Trifluoracetatoliganden und die mit diesen Koordinationsmodi verknüpften Teile der Struktur auf 0.555(5):0.445(5).

Die Koordination der Oktaederecken wird in ■Abb. 43 gezeigt. Die Aqualiganden mit O2 und O3 dort sind mit $\text{Eu}-\text{O}$ -Bindungslängen von 2.523(3)–2.574(3) Å (\emptyset 2.55 Å) stärker gebunden als die Carbonsäuremoleküle in 2–3 (\emptyset 2.67 Å). Beispiele für vergleichbar hydratisierte Käfigverbindungen der Lanthanoide sind zwei Carboxylate mit $[\text{Gd}_4(\text{OH})_4]$ -Kernen,^[131-132] in denen die Tetraederecken von Aqualiganden mit $\text{Gd}-\text{O}$ -Bindungslängen von 2.45(1)–2.50(1) Å koordiniert werden, wobei die

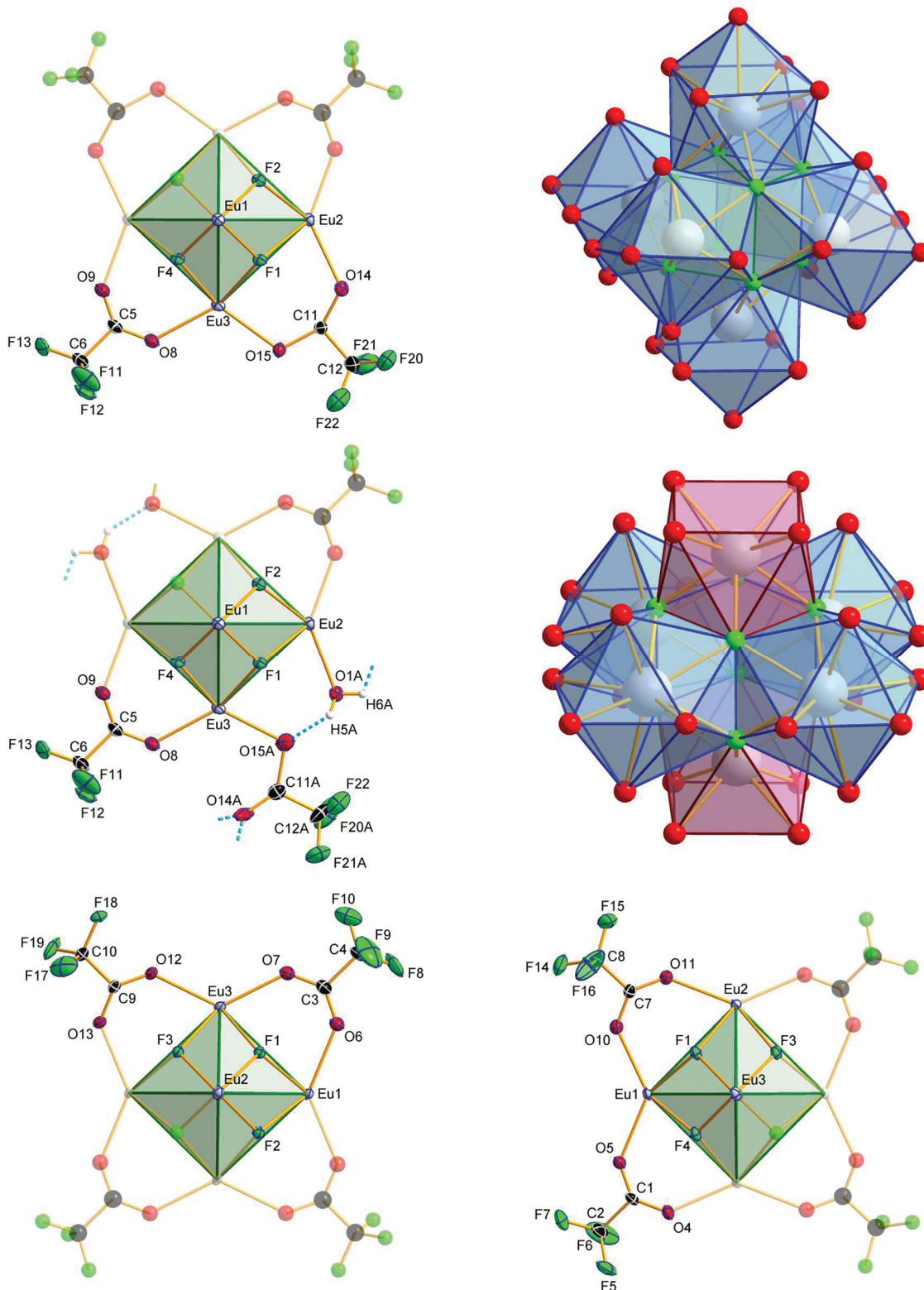
Gadoliniumzentren die Koordinationszahl acht erreichen. Die Bindungslängen sind damit kürzer als in **4–6** gefunden, was mit der um eins erhöhten Koordinationszahl der Europiumzentren in diesen Verbindungen im Zusammenhang steht.

Das Molekül CF_3COOH , welches über keine direkte Bindung zum $[\text{Eu}_6\text{F}_8]$ -Kern verfügt, ist in zwei Orientierungen fehlgeordnet. Dies scheint unabhängig von der oben beschriebenen Hydratisomerie des Komplexes zu geschehen, da die Besetzungsfaktoren in den finalen Stadien der konvergenten Strukturverfeinerung auf 0.810(5):0.190(5) verfeinerten. In der stärker besetzten Teillage ordnen sich zwei symmetrieäquivalente Carbonsäuremoleküle so zueinander an, sodass zwischen ihnen eine Lücke entsteht, in die ein H_2O -Dimer eingelagert werden kann. Die beiden an einem solchen Dimer beteiligten Wassermoleküle sind symmetrieäquivalent, wobei ein Restelektronendichtemaximum im Bereich von $1 \text{ e}/\text{Å}^3$ auf einem Inversionszentrum mittig zwischen den O-Atomen (O16) verbleibt. Aufgrund eines $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstandes von $2.73(3) \text{ Å}$ kann es sich allerdings nicht um ein symmetrisches H_5O_2^+ -Ion handeln, dessen $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstand bei ca. $2.4\text{--}2.5 \text{ Å}$ liegt.^[208] Durch freie Verfeinerung wurde eine Besetzung der Lücken von ca. 30 % erhalten, wobei die Auslenkungsparameter von O16 zu groß erscheinen. Aufgrund der komplizierten Überlagerung mehrerer Fehlordnungen der Kristallstruktur, wurde der Besetzungsfaktor von O16 und H11 auf den günstigen Wert von 0.250 festgelegt, wodurch die zentrosymmetrische Verbindung **5** formal ein Hemihydrat ist. Aufgrund einer Wasserstoffbrücke zwischen beiden Wassermolekülen ist H12 zwangsläufig fehlgeordnet und teilt sich diese Besetzung mit H12A. In der geringer besetzten Teillage sind die symmetrieäquivalenten Carbonsäuremoleküle um ca. 90° verkippt, sodass sie aufeinander zuweisen. Mit $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abständen von $4.24(3) \text{ Å}$ sind sie für Carbonsäuredimere zu weit voneinander entfernt. Allerdings wird die Lücke verkleinert, sodass eine Einlagerung von Wassermolekülen nicht mehr möglich ist.

Alle beschriebenen Teile von **5** sind Teil eines supramolekularen Wasserstoffbrückennetzwerkes, in dem es zur dreidimensionalen Vernetzung der anionischen Komplexe kommt. Einen Ausschnitt hiervon zeigt **Abb. 44**, in der ein zentrales Oktaeder dunkel eingefärbt wurde, um die Verknüpfung zu verdeutlichen. Jedes Oktaeder ist entlang der kristallografischen *b*-Achse über die Aqualiganden an Eu2 mit zwei weiteren Oktaedern verknüpft. Jedes Oktaeder ist außerdem entlang der *a*-Achse leiterartig über NH_4^+ -Ionen und über die Aqualiganden an Eu1 mit zwei Oktaedern verknüpft. Die Verknüpfung entlang der *c*-Achse erfolgt indirekt über die Schichten aus Kristalltrifluoressigsäure inklusive Wasserdimeren. Alle Wasserstoffbrücken liegen im mittleren bis schwachen Bereich und ihre geometrischen Parameter sind in **Tab. 15** zusammengefasst.

Der Aqualigand mit O1 verfeinert ohne weitere Einschränkungen auf einen Abstand zu Eu3 von ca. 3.5 Å , der mit Bezug auf die oben genannten Werte unrealistisch ist. Die Eu3—O1-Bindungslänge wurde daher auf einen denkbaren Wert von 2.7 Å festgelegt. In Verbindung mit einem Restelektronendichtemaximum von $1 \text{ e}/\text{Å}^3$ im Abstand von ca. 3.5 Å zu Eu3 und den Auslenkungsparametern für O1 ist dies ein Hinweis auf eine weitere Fehlordnung dieses Wassermoleküls. Es wird vermutet, dass diese Fehlordnung mit der Nähe zu einem Kation zusammenhängt, welches mit ca. 2.9 Å in der Reichweite für eine Wasserstoffbrücke vom Aqualiganden zum Kation ist und für dessen H-Atome einige Restelektronendichteminima gefunden werden. Es gibt somit Hinweise dafür, dass in **5** ein Teil der NH_4^+ - durch H_3O^+ -Ionen substituiert sein könnte. Warum sich im Fall von NH_4^+ das Wassermolekül aber auf einen Abstand von 3.5 Å zu Eu3 entfernt, anstatt eine Wasserstoffbrücke zu akzeptieren, bleibt zunächst ohne Erklärung. Die Einführung von Teilbesetzungslagen für den Aqualiganden und das Kation verursachte Konvergenzprobleme, weshalb dieser Ansatz verworfen werden musste.

Koordination der Oktaederkanten in 5



■ **Abb. 42:** Koordination der drei »äquatorialen« Ebenen des $[\text{Eu}_6\text{F}_8]$ -Kerns in **5** mit dem Blick entlang $\text{Eu1}\cdots\text{Eu1}^i$, $\text{Eu2}\cdots\text{Eu2}^i$ und $\text{Eu3}\cdots\text{Eu3}^i$. Die CF_3 -Gruppen an den C-Atomen C3, C5 und C9 sind fehlgeordnet. Zur besseren Übersicht werden hier nur die stärker besetzten Teillagen dargestellt. Die weiteren Liganden an den »meridionalen« Ebenen und an den Oktaederecken werden nicht gezeigt. Die Ellipsoide werden für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Neunfach koordinierte Eu^{3+} -Ionen an Eu1 und Eu1^i liegen für den bidentaten Carboxylatliganden vor (blaue Polyeder). Achtfach koordinierte Eu^{3+} -Ionen liegen entsprechend für den monodentaten Carboxylatliganden vor (rote Polyeder).

Tab. 14: Ausgewählte Strukturparameter [\AA , $^\circ$] und Bindungsordnungssummen der Eu^{3+} -Ionen in 5.

Parameter ^{9†}	d_i	s_i	S.O.F.	
Eu1—F1	2.398(2)	0.31		
Eu1—F2	2.374(2)	0.33		
Eu1—F3 ⁱ	2.414(2)	0.29		
Eu1—F4	2.361(2)	0.34		
Eu1—O3	2.574(3)	0.26		
Eu1—O5	2.394(3)	0.42		
Eu1—O6	2.395(3)	0.42		
Eu1—O10	2.385(3)	0.43		
Eu1—O13 ⁱ	2.425(3)	0.39		
		S 3.19		
Eu2—F1	2.399(2)	0.31		
Eu2—F2	2.394(2)	0.31		
Eu2—F3	2.399(2)	0.31		
Eu2—F4 ⁱ	2.405(2)	0.30		
Eu2—O1A	2.435(7)	0.38	0.555	
Eu2—O2	2.523(3)	0.30		
Eu2—O4 ⁱ	2.394(3)	0.42		
Eu2—O9 ⁱ	2.405(3)	0.41		
Eu2—O11	2.399(3)	0.42		
Eu2—O14	2.440(5)	0.37	0.445	
		S 3.14	\emptyset	
Eu3—F1	2.337(2)	0.36		
Eu3—F2 ⁱ	2.346(2)	0.35		
Eu3—F3	2.351(2)	0.35		
Eu3—F4	2.340(2)	0.36		
Eu3—O1	2.703(2)	0.18	0.445	
Eu3—O7	2.381(3)	0.44		
Eu3—O8	2.395(3)	0.42		
Eu3—O12	2.414(3)	0.40		
Eu3—O15	2.407(5)	0.41	0.445	
Eu3—O15A	2.382(5)	0.43	0.555	
		S 3.18	\emptyset	

Zusammenfassung wichtiger Spannweiten [\AA , $^\circ$]

	min.	max.	\emptyset	
Eu—F	2.337(2)	2.414(2)	2.38	Oktaederflächen
Eu—O	2.381(3)	2.440(5)	2.40	Oktaederkanten
Eu—O	2.523(3)	2.574(3)	2.55	Oktaederecken (ohne Eu3—O1)
Eu...Eu	3.9184(4)	4.0302(5)	3.98	
C—O (C=O)	-	-	-	Oktaederecken
C—O (C—O)	-	-	-	Oktaederecken
C—O (C—O)	1.233(6)	1.256(5)	1.25	Oktaederkanten
O—C—O'	128.3	133.4	131.2	

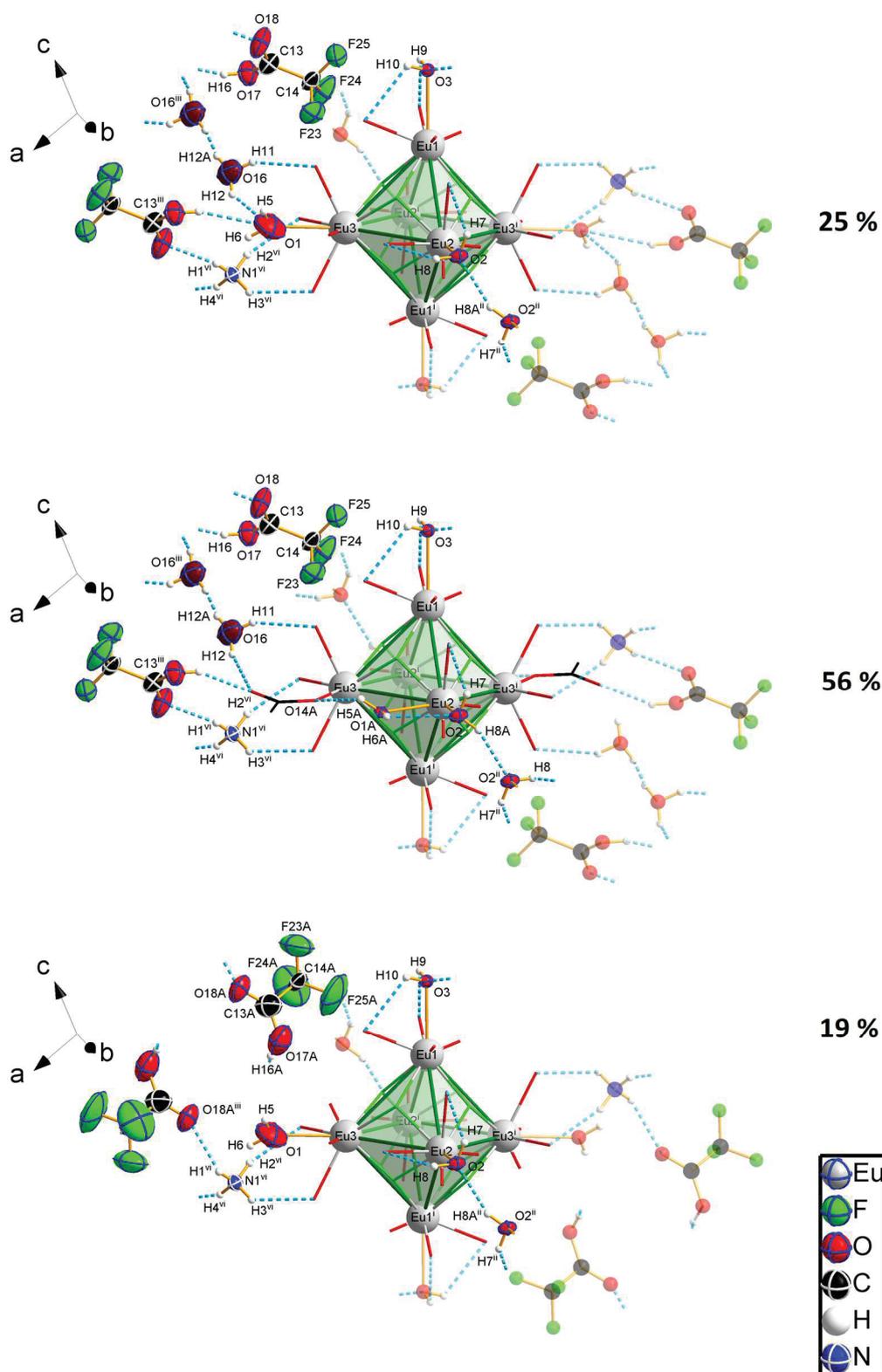
$d_0(\text{Eu}^{\text{III}}-\text{F}) = 1.961 \text{ \AA}$, $B = 0.37$; ^[198] $d_0(\text{Eu}^{\text{III}}-\text{O}) = 2.074 \text{ \AA}$, $B = 0.37$. ^[194] Symmetriekodierungen: (i) 1-x, 1-y, 1-z.

$$S = \sum s_i = \sum \exp\left(\frac{d_0 - d_i}{B}\right)$$

i

^{9†} Eu—O-Bindungen, die an Oktaederecken liegen, sind in der Tabelle fett markiert.

Koordination der Oktaederecken in 5



■ **Abb. 43:** Koordination der Oktaederecken des $[\text{Eu}_6\text{F}_8]$ -Kerns in **5** in den unterschiedlichen Bindungssituationen, die aus den voneinander unabhängigen Fehlordnungen von Komplex und Trifluoressigsäure resultieren. Das Wassermolekül mit O16 ist nur teilweise besetzt mit den Besetzungsfaktoren 0.250 für O16 und H11, sowie 0.125 für H12 und H12A. Die Richtungen weiterer Eu—O-Bindungen werden durch kurze Stäbe angedeutet und Wasserstoffbrücken durch »unterbrochene«, blaue Stäbe gekennzeichnet. [Symmetriekodierungen: (i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) 1-x, 2-y, 1-z; (iii) 2-x, 1-y, 2-z; (iv) x-1, y, z; (v) 1-x, 1-y, 2-z; (vi) 1+x, y, z; (vii) x-1, y, z-1; (viii) -x, 1-y, 1-z.]

Supramolekulare Assoziation der Komplexe in 5

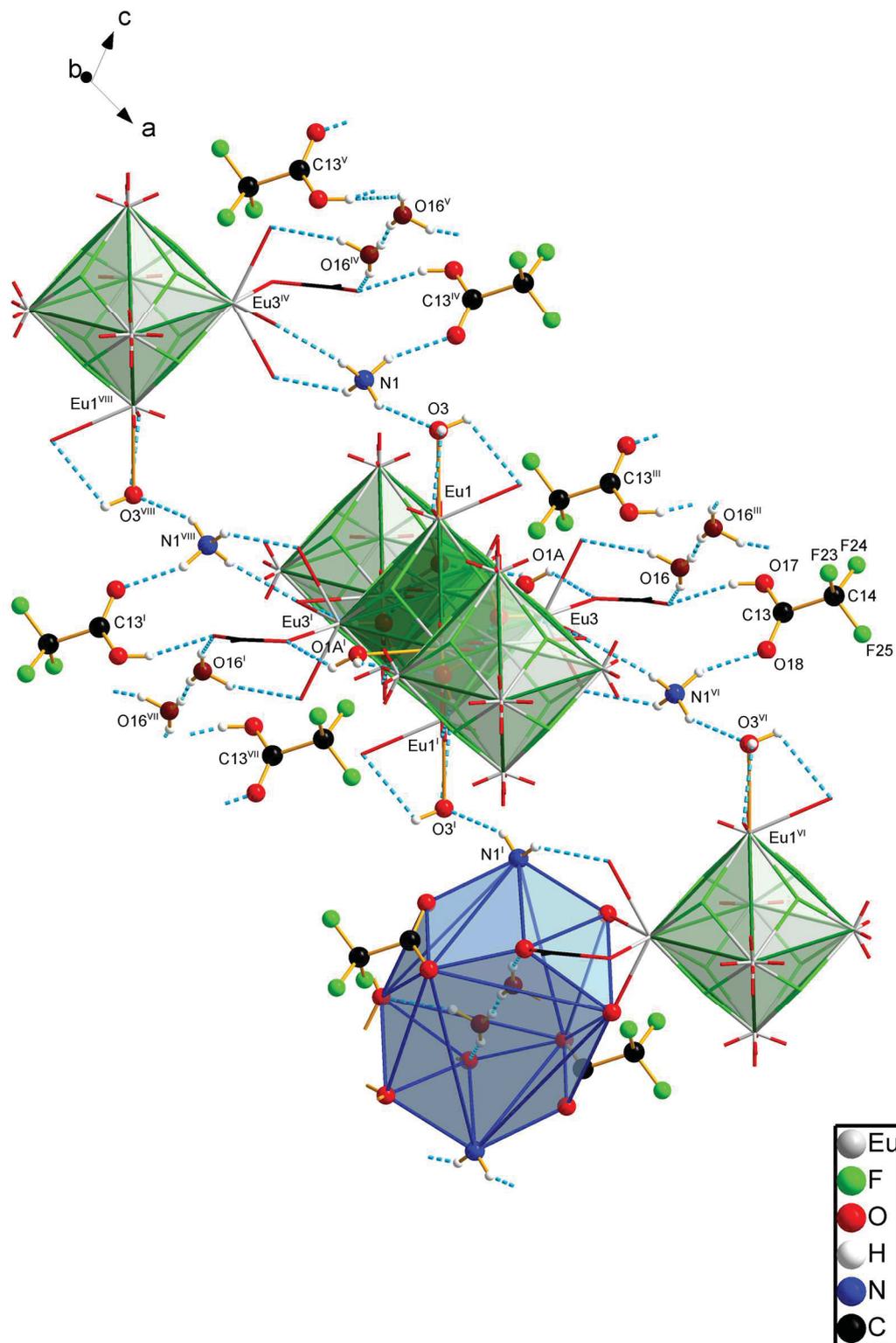


Abb. 44: Ausschnitt aus dem supramolekularen Wasserstoffbrückennetzwerk in 5. Jedes Oktaeder ist entlang der kristallografischen *b*-Achse über die Aqualiganden an Eu2 mit zwei weiteren Oktaedern verknüpft. Jedes Oktaeder ist außerdem entlang der *a*-Achse über die NH_4^+ -Ionen und die Aqualiganden an Eu1 mit zwei weiteren Oktaedern verknüpft. Die Verknüpfung entlang der *c*-Achse erfolgt indirekt über die Schichten aus Kristalltrifluoressigsäure mit eingelagerten Wasserdimeren. Für eines dieser Dimere wurde die Lücke als blaues Polyeder ausgezeichnet. [Symmetriekodierungen: (i) 1-*x*, 1-*y*, 1-*z*; (ii) 1-*x*, 2-*y*, 1-*z*; (iii) 2-*x*, 1-*y*, 2-*z*; (iv) *x*-1, *y*, *z*; (v) 1-*x*, 1-*y*, 2-*z*; (vi) 1+*x*, *y*, *z*; (vii) *x*-1, *y*, *z*-1; (viii) -*x*, 1-*y*, 1-*z*.]

■Tab. 15: Geometrische Parameter [Å, °] der Wasserstoffbrückenbindungen in **5**.

D—H…A	$d(D-H)$ [Å]	$d(H…A)$ [Å]	$d(D…A)$ [Å]	$\theta(D-H…A)$ [°]
N1—H1…O18 ^v	0.91	1.97	2.75(2)	143.1
N1—H1…O18A ^v	0.91	2.12	2.79(18)	129.7
N1—H2…O8 ^{iv}	0.91	2.17	3.023(5)	156.1
N1—H3…O12 ^{iv}	0.91	2.20	2.913(5)	134.3
N1—H4…O3	0.91	2.03	2.849(5)	149.1
O1A—H5A…O15A	0.830(2)	1.69(6)	2.253(10)	123(6)
O1A—H6A…O2	0.830(2)	2.43(6)	2.830(8)	110(5)
O2—H7…O11	0.82(2)	2.34(8)	2.739(4)	111(6)
O2—H8…O14	0.83(2)	2.21(9)	2.672(7)	115(7)
O2—H8A…O2 ⁱⁱ	0.83(2)	2.12(6)	2.875(6)	151(12)
O3—H9…O5	0.801(19)	2.268(18)	2.627(4)	107.8(16)
O3—H10…O6	0.861(18)	2.342(18)	2.747(4)	109.1(15)
O16—H12A…O16 ⁱⁱⁱ	0.830(2)	1.90(3)	2.73(3)	173(4)
O16—H11…O7	0.831(2)	2.288(19)	3.025(16)	148(3)
O16—H12…O14A	0.830(2)	1.99(3)	2.772(17)	156(6)
O16—H12…O1	0.830(2)	1.860(19)	2.56(2)	142(3)
O17—H16…O14A ⁱⁱⁱ	0.84	1.91	2.683(6)	152.6
O17A—H16A…F12A	0.84	2.10	2.808(19)	142.1

Symmetriekodierungen: (ii) 1-x, 2-y, 1-z; (iii) 2-x, 1-y, 2-z; (iv) x-1, y, z; (v) 1-x, 1-y, 2-z.

3.5.3 $(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**6**)

Verbindung **6** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 1$). Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur enthält drei Eu^{3+} -, vier Fluorid- und sechs Pentafluorpropionat-Ionen, sowie drei Wassermoleküle, alle in allgemeiner Lage. Diese Bausteine bilden eine Hälfte eines zentrosymmetrischen, *oktahedro*-hexanuklearen $[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2-}$ Komplexes. Ein NH_4^+ -Ion, ein Molekül $\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$ und zwei Wassermoleküle, ebenfalls in allgemeiner Lage, komplettieren die asymmetrische Einheit. Die Koordination der Oktaederkanten wird in ■Abb. 45 gezeigt. Die $\text{Eu}-\text{F}$ - und $\text{Eu}-\text{O}$ -Bindungslängen zu allen an $\text{Eu}1-\text{Eu}3$ koordinierenden Atomen, sowie die nichtbindenden $\text{Eu}\cdots\text{Eu}$ -Abstände sind in ■Tab. 17 gegeben und liegen in Bereichen, die von **2-5** bekannt sind. Die Verbindungen **5** und **6** verhalten sich in Bezug auf die Koordination der Oktaederecken ihrer zentralen Kerne zueinander wie **2** und **3**. Im Fall von **2** und **3** handelt es sich um *Hexakis*(perfluorcarbonsäure)-Addukte und bei **5** und **6** um Hexahydrate.

Die Aqualiganden mit O1, O2 und O3 an $\text{Eu}1$, $\text{Eu}2$ und $\text{Eu}3$ sind Bestandteil von insgesamt drei viergliedrigen Ringsystemen, in denen sich jeweils zwei symmetrieäquivalente Aqualiganden und zwei weitere Moleküle um ein Inversionszentrum herum anordnen und durch Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft werden. Den Ringsystemen, die in ■Abb. 46 und ■Abb. 47 gezeigt werden, lässt sich jeweils der Graph-Set-Deskriptor $R_4^4(8)$ zuordnen.^[197] Im Fall des Aqualiganden mit O1 (an $\text{Eu}1$) lässt sich für die weiteren Moleküle das Wassermolekül mit O18 inklusive symmetrieäquivalentem Wassermolekül identifizieren. Bei der freien Verfeinerung von O18 liegt der Besetzungsfaktor annähernd bei 1.0. Im Fall der beiden Aqualiganden mit O2 (an $\text{Eu}2$) und O3 (an $\text{Eu}3$) verfeinern die Besetzungsfaktoren der weiteren Moleküle für die Besetzung mit H_2O auf ca. 0.9 und für die Besetzung mit NH_4^+ auf ca. 1.1. Das zur asymmetrischen Einheit gehörende NH_4^+ -Ion ist also über zwei Positionen fehlgeordnet, von denen eine (NH_4^+ hier als N1 bezeichnet) mit dem Wassermolekül mit O19 und eine (NH_4^+ hier als N2 bezeichnet) mit dem Wassermolekül mit O20 in Konkurrenz stehen. Aufgrund der Inversionssymmetrie der Ringsysteme muss jede dieser Positionen zur Hälfte mit NH_4^+ und zur Hälfte mit H_2O besetzt sein. In den finalen Stadien der konvergenten Verfeinerung verfeinerten die

Besetzungsfaktoren der Teilbesetzungslagen (N1 gekoppelt an O20 und N2 gekoppelt an O19) auf 0.50(3):0.50(3) und stützen damit die Richtigkeit des Strukturmodells. Es ergeben sich insgesamt vier unterschiedliche Situationen für die Verteilung von N1 und O19 sowie, N2 und O20 auf die zwei Paare symmetrieäquivalenter Positionen. Dieses Bild der Kristallstruktur verkompliziert sich weiter durch die Fehlordnung des C₂F₅COOH-Moleküls, die Einfluss auf die Orientierung der C₂F₅-Gruppe an C10 hat. Die Besetzungsfaktoren von C₂F₅COOH und der hiermit gekoppelten C₂F₅-Gruppe verfeinerten auf 0.922(3):0.078(3). Die Besetzungsfaktoren weiterer fehlgeordneter C₂F₅-Gruppen verfeinerten auf Werte zwischen 0.752(4):0.248(4) und 0.861(6):0.139(6).

Das supramolekulare Wasserstoffbrückennetzwerk, an dem die drei beschriebenen Ringsysteme und einige der C₂F₅-Gruppen beteiligt sind, verknüpft wie in **Abb. 48** und **Abb. 49** gezeigt, jeden Oktaeder entlang der drei kristallografischen Achsen mit sechs weiteren Oktaedern. Bei Betrachtung der Oktaeder als voluminöse Kugeln kann entsprechend eine verzerrte, kubisch-primitive Packung der Komplexe in **6** erkannt werden. Alle Wasserstoffbrücken liegen im mittleren bis schwachen Bereich und ihre geometrischen Parameter sind in **Tab. 16** zusammengefasst.

Tab. 16: Geometrische Parameter [Å, °] der Wasserstoffbrückenbindungen in **6**.

D—H...A	<i>d</i> (D—H) [Å]	<i>d</i> (H...A) [Å]	<i>d</i> (D...A) [Å]	∠(D—H...A) [°]
O1—H1...O18 ⁱⁱ	0.829(19)	1.96(2)	2.770(4)	167(4)
O1—H2...O9	0.818(19)	2.35(5)	2.707(4)	107(4)
O2—H3...O12	0.834(19)	2.24(4)	2.664(4)	111(3)
O2—H4...O19 ⁱⁱⁱ	0.83(2)	1.93(5)	2.67(3)	149(6)
O2—H4A...O19	0.84(2)	2.10(7)	2.85(5)	150(7)
O3—H5...O11 ⁱ	0.830(2)	2.23(3)	2.612(4)	108(3)
O3—H6...O20 ^{iv}	0.830(2)	2.07(4)	2.86(4)	157(5)
O3—H6A...O20	0.830(2)	1.96(4)	2.74(4)	155(4)
O18—H7...O1	0.862(16)	1.928(14)	2.778(4)	169(5)
O18—H8...F7 ⁱⁱ	0.825(19)	2.41(3)	3.190(8)	157(5)
O18—H8...F6A ⁱⁱ	0.825(19)	2.33(5)	2.99(4)	137(5)
O19—H9...O17 ⁱ	0.860(17)	1.984(18)	2.84(2)	178(14)
O19—H10...F6 ⁱⁱⁱ	0.83(2)	2.28(7)	3.03(5)	152(11)
N1—H11...O2	0.91	1.96	2.81(6)	154.0
N1—H12...O2 ⁱⁱⁱ	0.91	1.92	2.82(4)	171.8
N1—H13...O17 ⁱ	0.91	1.98	2.86(4)	162.2
N1—H14...F6 ⁱⁱⁱ	0.91	2.21	2.96(5)	137.9
O20—H15...O8 ^{iv}	0.83(2)	2.58(11)	2.99(4)	111(10)
O20—H16...F11	0.85(2)	2.11(2)	2.84(4)	145(7)
N2—H17...O3	0.91	1.93	2.78(5)	154.8
N2—H18...O3 ^{iv}	0.91	1.94	2.64(5)	132.0
N2—H19...O8 ^{iv}	0.91	2.07	2.89(4)	149.6
N2—H20...F11	0.91	2.22	2.95(5)	136.8
O16—H21...O18	0.84	1.75	2.587(6)	171.7
O16A—H21A...O11	0.84	2.20	2.899(16)	141.0

Symmetriekodierungen: (i) 1-*x*, 1-*y*, 1-*z*; (ii) 1-*x*, 1-*y*, 2-*z*; (iii) 1-*x*, -*y*, 1-*z*; (iv) -*x*, 1-*y*, 1-*z*; (v) *x*, *y*, *z*-1; (vi) *x*, *y*-1, *z*; (vii) *x*, 1+*y*, *z*; (viii) 1-*x*, 2-*y*, 1-*z*; (ix) 1+*x*, *y*, *z*.

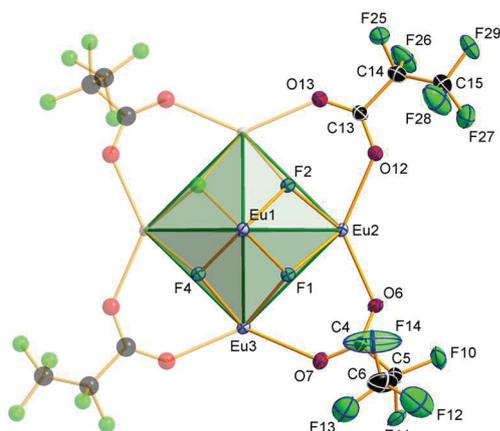
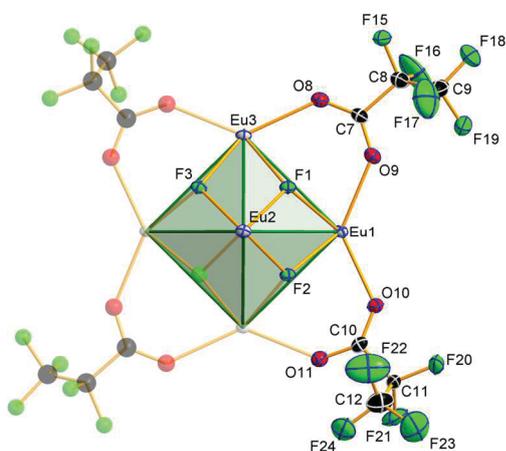
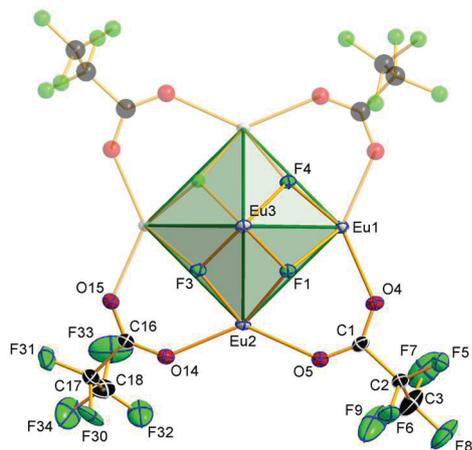
Koordination der Oktaederkanten in **6**Blickrichtung entlang $\text{Eu1}\cdots\text{Eu1}^i$ Blickrichtung entlang $\text{Eu2}\cdots\text{Eu2}^i$ Blickrichtung entlang $\text{Eu3}\cdots\text{Eu3}^i$

Abb. 45: Koordination der drei »äquatorialen« Ebenen des $[\text{Eu}_6\text{F}_8]$ -Kerns in **6** mit dem Blick entlang $\text{Eu1}\cdots\text{Eu1}^i$, $\text{Eu2}\cdots\text{Eu2}^i$ und $\text{Eu3}\cdots\text{Eu3}^i$. Die C_2F_5 -Gruppen an C1, C7, C10 und C16 sind fehlgeordnet. Zur besseren Übersicht werden nur die stärker besetzten Teillagen dargestellt. Die weiteren Liganden an den »meridionalen« Ebenen und an den Oktaederecken werden nicht gezeigt. Die Ellipsoide werden für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Symmetrieäquivalente Liganden werden transparent dargestellt.

Tab. 17: Ausgewählte Strukturparameter [\AA , $^\circ$] und Bindungsordnungssummen der Eu^{3+} -Ionen in **6**.

Parameter ^{10†}	d_i	s_i	
Eu1—F1	2.382(2)	0.32	
Eu1—F2	2.368(2)	0.33	
Eu1—F3 ⁱ	2.389(2)	0.31	
Eu1—F4	2.383(2)	0.32	
Eu1—O1	2.551(3)	0.28	
Eu1—O4	2.392(3)	0.42	
Eu1—O9	2.409(3)	0.40	
Eu1—O10	2.397(3)	0.42	
Eu1—O15 ⁱ	2.400(3)	0.41	
		S	3.22
Eu2—F1	2.384(2)	0.32	
Eu2—F2	2.375(2)	0.33	
Eu2—F3	2.390(2)	0.31	
Eu2—F4 ⁱ	2.388(2)	0.32	
Eu2—O2	2.571(3)	0.26	
Eu2—O5	2.426(3)	0.39	
Eu2—O6	2.393(3)	0.42	
Eu2—O12	2.417(3)	0.40	
Eu2—O14	2.399(3)	0.42	
		S	3.15
Eu3—F1	2.366(2)	0.33	
Eu3—F2 ⁱ	2.393(2)	0.31	
Eu3—F3	2.372(2)	0.33	
Eu3—F4	2.372(2)	0.33	
Eu3—O3	2.590(3)	0.25	
Eu3—O7	2.420(3)	0.39	
Eu3—O8	2.447(3)	0.36	
Eu3—O11 ⁱ	2.401(3)	0.41	
Eu3—O13 ⁱ	2.407(3)	0.41	
		S	2.92

Zusammenfassung wichtiger Spannweiten [\AA , $^\circ$]

	min.	max.	\emptyset	
Eu—F	2.366(2)	2.393(2)	2.38	Oktaederflächen
Eu—O	2.392(3)	2.447(3)	2.41	Oktaederkanten
Eu—O	2.551(3)	2.590(3)	2.57	Oktaederecken
Eu...Eu	3.9752(4)	4.0077(4)	3.99	
C—O (C=O)	-	-	-	Oktaederecken
C—O (C—O)	-	-	-	Oktaederecken
C—O (C—O)	1.233(5)	1.251(5)	1.24	Oktaederkanten
O—C—O'	128.9(4)	130.4(4)	129.7	

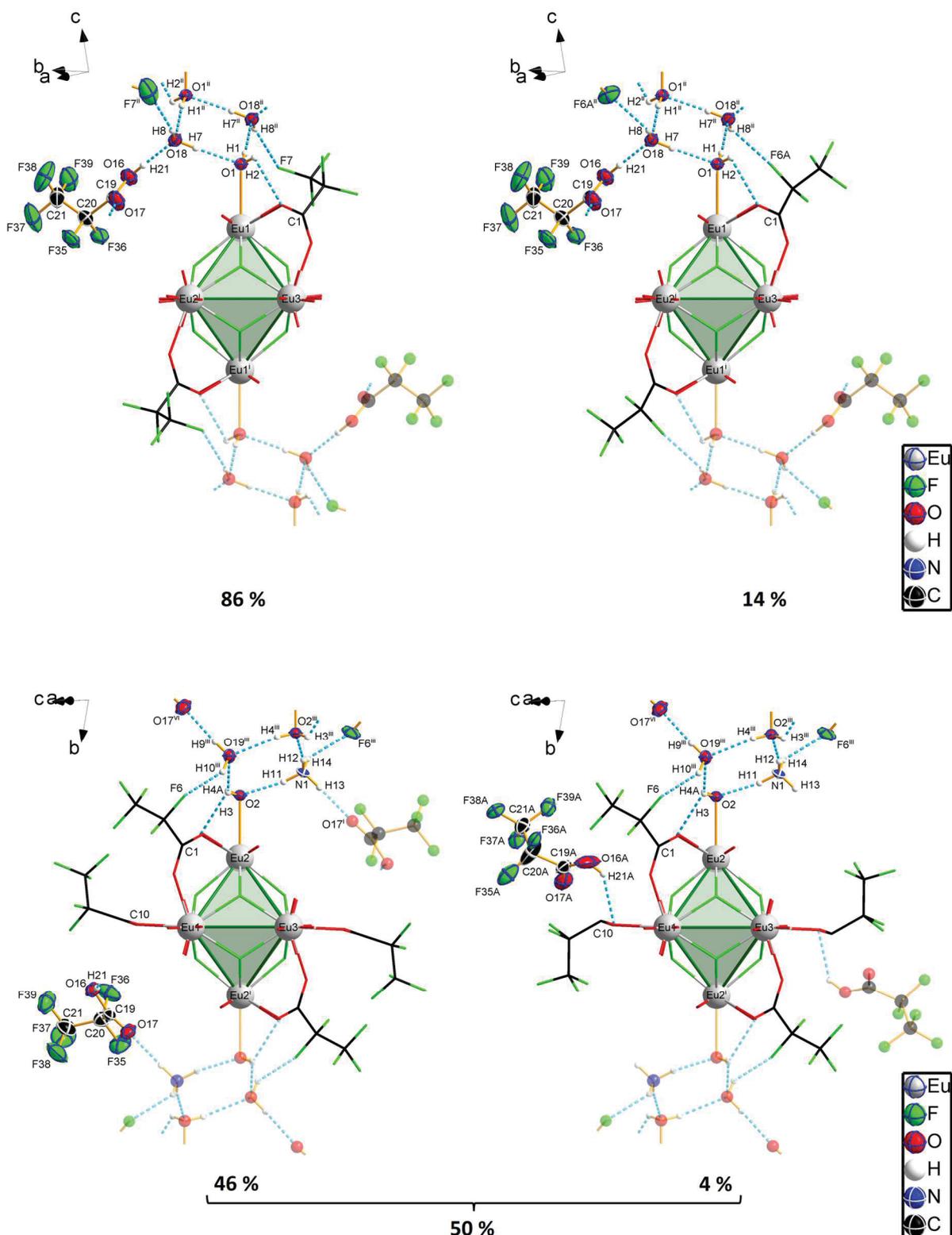
$d_0(\text{Eu}^{\text{III}}-\text{F}) = 1.961 \text{ \AA}$, $B = 0.37$; ^[198] $d_0(\text{Eu}^{\text{III}}-\text{O}) = 2.074 \text{ \AA}$, $B = 0.37$. ^[194] Symmetriekodierungen: (i) 1-x, 1-y, 1-z.

$$S = \sum s_i = \sum \exp\left(\frac{d_0 - d_i}{B}\right)$$

i

10† Eu—O-Bindungen, die an Oktaederecken liegen, sind in der Tabelle fett markiert.

Koordination der Oktaederecken in 6



■ **Abb. 46:** Koordination der Oktaederecken des $[\text{Eu}_6\text{F}_8]$ -Kerns in **6** in den unterschiedlichen Bindungssituationen, die aus den voneinander unabhängigen Fehlordnungen von Komplex und Pentafluorpropionsäure resultieren. Die μ_2 -Carboxylatoliganden an den Oktaederekanten werden nur teilweise gezeigt. Die Richtungen weiterer Eu—O-Bindungen werden durch kurze Stäbe angedeutet und Wasserstoffbrücken durch »unterbrochene«, blaue Stäbe gekennzeichnet. [Symmetriekodierungen: (i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) 1-x, 1-y, 2-z; (iii) 1-x, -y, 1-z; (iv) -x, 1-y, 1-z; (v) x, y, z-1; (vi) x, y-1, z; (vii) x, 1+y, z; (viii) 1-x, 2-y, 1-z; (ix) 1+x, y, z.]

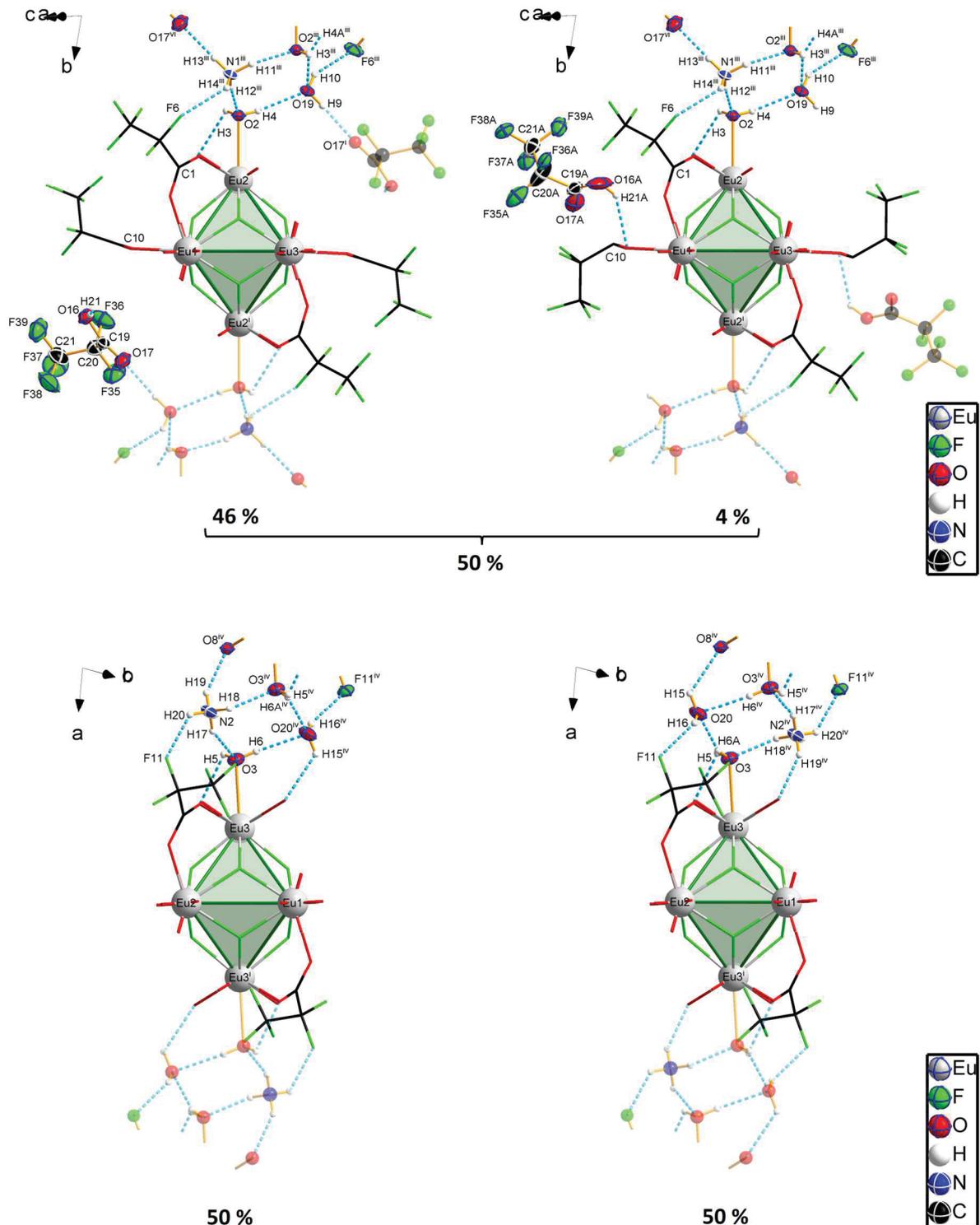
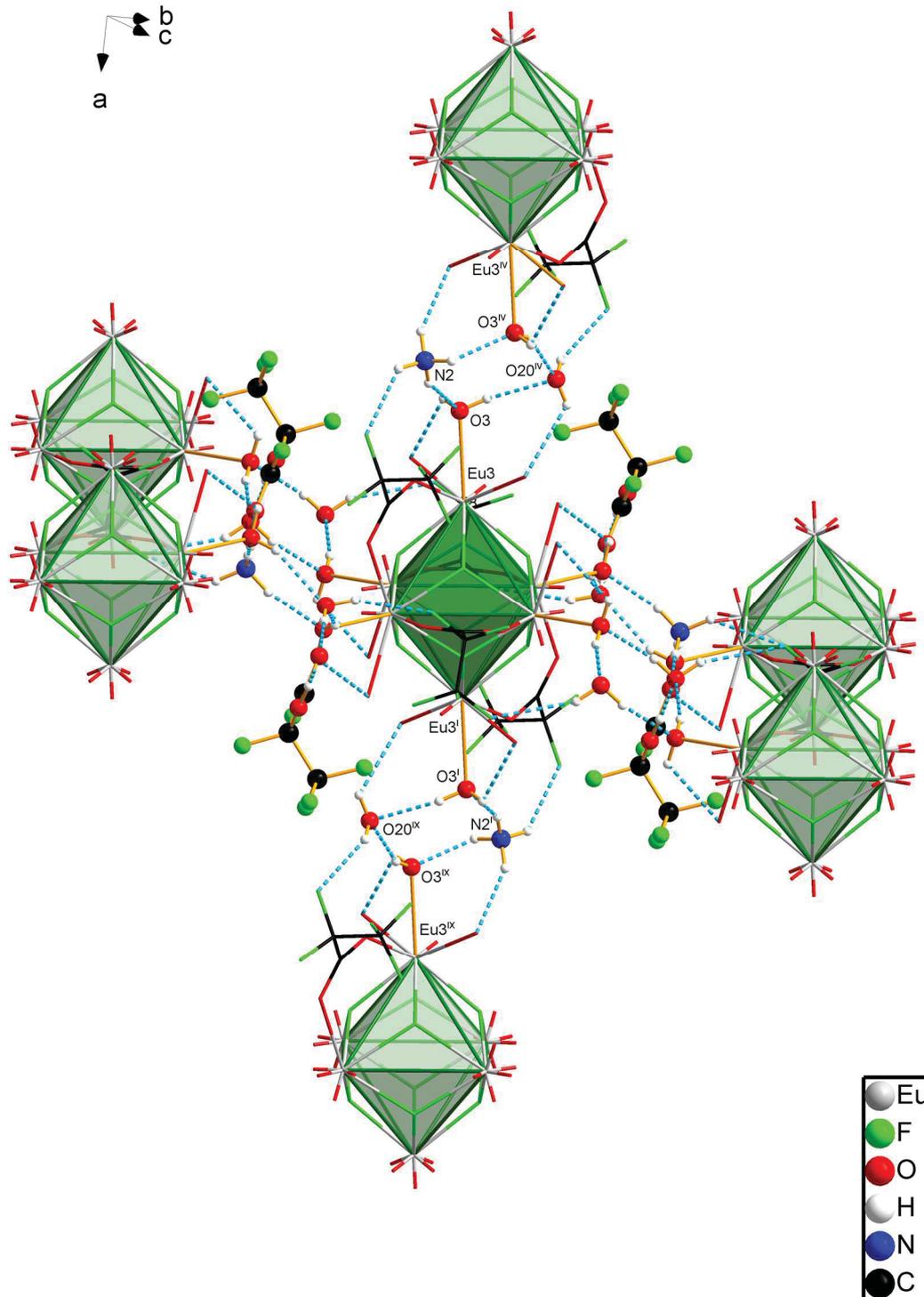
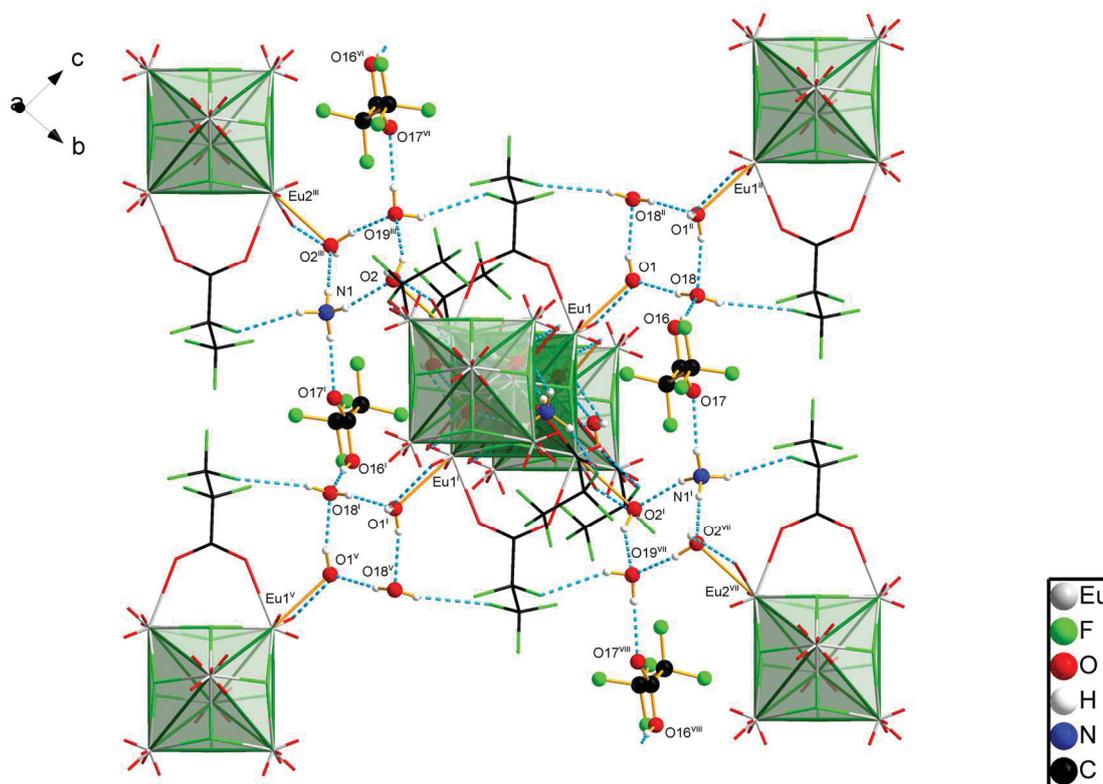
Koordination der Oktaederecken in **6** (Fortsetzung)

Abb. 47: Koordination der Oktaederecken des [Eu₆F₈]-Kerns in **6** in den unterschiedlichen Bindungssituationen, die aus den voneinander unabhängigen Fehlordnungen von Komplex und Pentafluorpropionsäure resultieren. Die μ_2 -Carboxylatoliganden an den Oktaederkanten werden nur teilweise gezeigt. Die Richtungen weiterer Eu—O-Bindungen werden durch kurze Stäbe angedeutet und Wasserstoffbrücken durch »unterbrochene«, blaue Stäbe gekennzeichnet. [Symmetriekodierungen: (i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) 1-x, 1-y, 2-z; (iii) 1-x, -y, 1-z; (iv) -x, 1-y, 1-z; (v) x, y, z-1; (vi) x, y-1, z; (vii) x, 1+y, z; (viii) 1-x, 2-y, 1-z; (ix) 1+x, y, z.]

Supramolekulare Assoziation der Komplexe in **6**

■ **Abb. 48:** Ausschnitt aus dem supramolekularen Wasserstoffbrückennetzwerk in **6**. Die μ₂-Carboxylatoliganden an den Oktaederkanten werden nur teilweise gezeigt. Die Richtungen weiterer Eu—O-Bindungen werden durch kurze Stäbe angedeutet und Wasserstoffbrücken durch »unterbrochene«, blaue Stäbe gekennzeichnet. [Symmetriekodierungen: (i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) 1-x, 1-y, 2-z; (iii) 1-x, -y, 1-z; (iv) -x, 1-y, 1-z; (v) x, y, z-1; (vi) x, y-1, z; (vii) x, 1+y, z; (viii) 1-x, 2-y, 1-z; (ix) 1+x, y, z.]

Supramolekulare Assoziation der Komplexe in **6** (Fortsetzung)

■ **Abb. 49:** Ausschnitt aus dem supramolekularen Wasserstoffbrückennetzwerk in **6** mit der Blickrichtung entlang der kristallografischen a -Achse. Die μ_2 -Carboxylatoliganden an den Oktaederkanten werden nur teilweise gezeigt. Die Richtungen weiterer Eu—O-Bindungen werden durch kurze Stäbe angedeutet und Wasserstoffbrücken durch »unterbrochene«, blaue Stäbe gekennzeichnet. [Symmetriekodierungen: (i) $1-x, 1-y, 1-z$; (ii) $1-x, 1-y, 2-z$; (iii) $1-x, -y, 1-z$; (iv) $-x, 1-y, 1-z$; (v) $x, y, z-1$; (vi) $x, y-1, z$; (vii) $x, 1+y, z$; (viii) $1-x, 2-y, 1-z$; (ix) $1+x, y, z$.]

3.5.4 $(\text{NH}_4)_4[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH})_2][\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH})_4]$ (7)

Verbindung **7** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 2$). Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur enthält zwei der unter **2–6** bereits intensiv diskutierten Komplexe mit $[\text{Eu}_6\text{F}_8]$ -Kern, deren Oktaederkanten alle von μ_2 -Pentafluorpropionatoliganden koordiniert werden. Anders als die hydratisierten Komplexe in **4–6** sind diese in **7** nicht zentrosymmetrisch. Die Elementarzelle enthält folglich zwei Formeleinheiten mit insgesamt vier *oktahedro*-hexanuklearen Komplexen.

Die gesamte Kristallstruktur, inklusive der $[\text{Eu}_6\text{F}_8]$ -Kerne ist über zwei Positionen fehlgeordnet, was aus Restelektronendichtemaxima im Bereich von 12–14 $\text{e}/\text{\AA}^3$ an jedem der Europiumzentren hervorgeht. Eine ca. 10 %-ige Besetzung dieser »Schattenatomlagen« führt zu Ellipsoiden, die denen der Hauptlage entsprechen (**Abb. 50**). Eine Berücksichtigung dieser Fehlordnung für den Rest der Kristallstruktur ist aufgrund der Überlagerung mit der Vielzahl individuell fehlgeordneter Liganden praktisch ausgeschlossen. Eine Strukturverfeinerung, die den gängigen Qualitätsansprüchen für die Strukturverfeinerung kleiner Molekülverbindungen genügt, war aus diesem Grund nicht möglich, trotz eines Datensatzes mit einem akzeptablen R_{int} von ca. 8 %. Die Diskussion beschränkt sich daher auf die Klärung der chemischen Zusammensetzung von **7**. Die Kristallstruktur von **7** beinhaltet zwei unterschiedliche Hydratisierungsstufen des *Hexakis*(pentafluorpropionsäure)-Addukts **3**. Der erste Komplex ist ein gemischtes Bis(pentafluorpropionsäure)-tetrahydrat und der zweite Komplex ist ein *Tetrakis*(pentafluorpropionsäure)-dihydrat. Vier kristallografisch unabhängige NH_4^+ -Ionen, die sich ungleichmäßig auf die beiden anionischen Komplexe verteilen, gewährleisten die Ladungsneutralität, sodass **7** aus einem supramolekularen Kation, $[(\text{NH}_4)_3[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH})_2]]^+$, und einem supramolekularen Anion, $[(\text{NH}_4)[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH})_4]]^-$, zusammengesetzt ist, die das Salz mit der in der Überschrift vereinfacht dargestellten Formel bilden (**Abb. 51**).

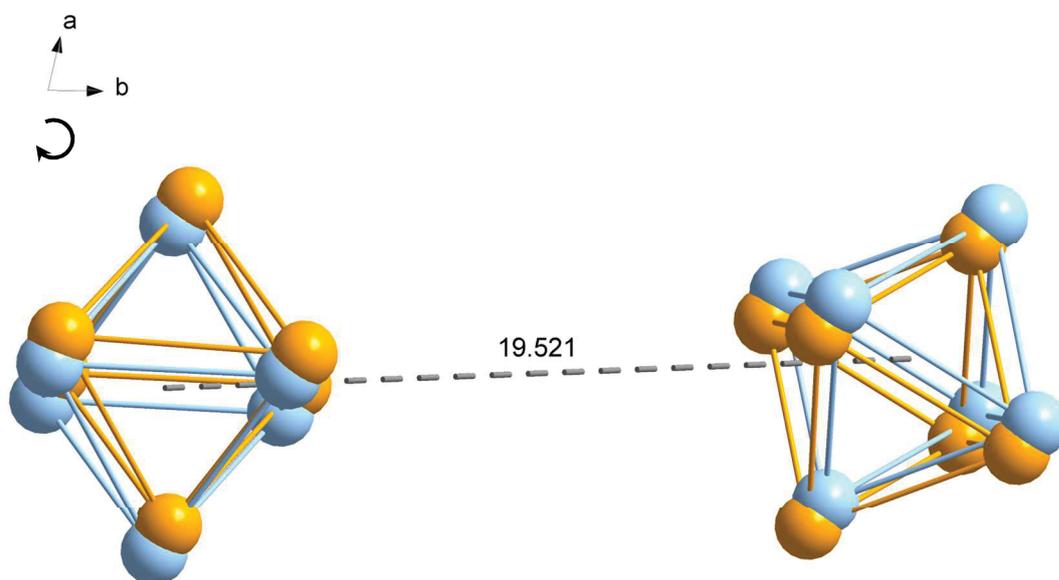
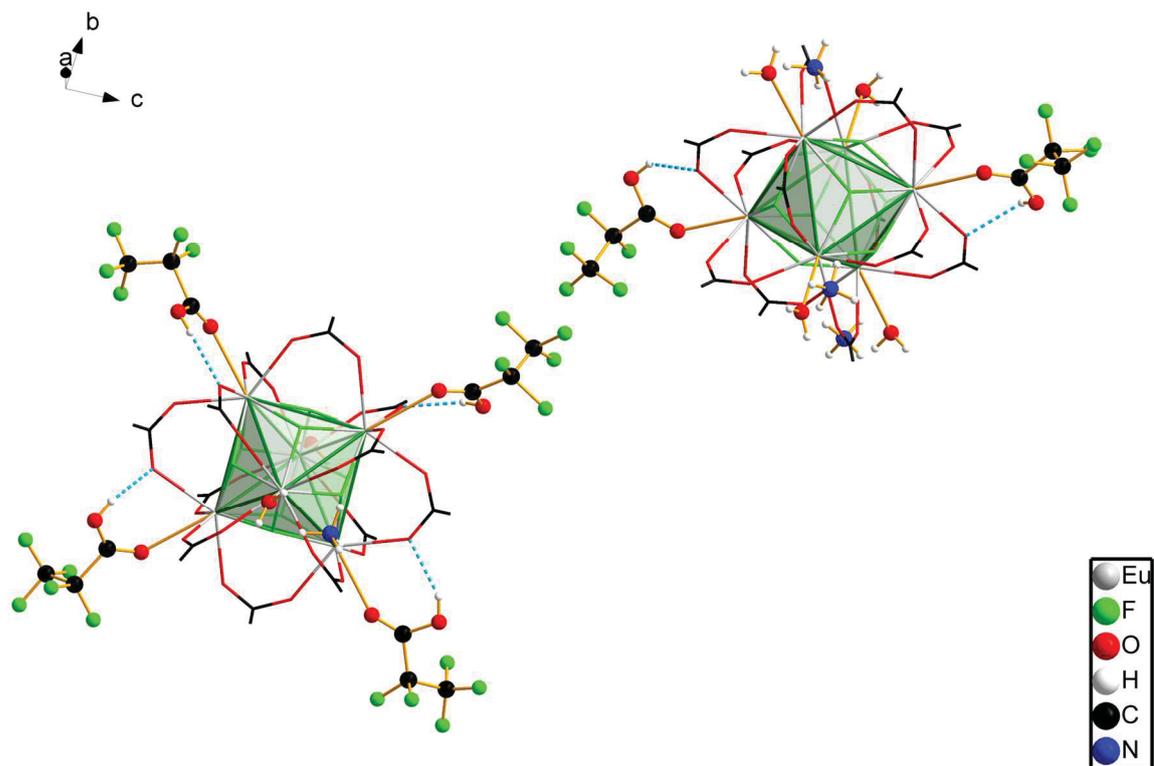


Abb. 50: Darstellung der fehlgeordneten $[\text{Eu}_6]$ -Oktaeder in **7** mit dem Blick entlang der kristallografischen c -Achse. Die geringer besetzte Teillage (orange) wird durch die Torsion der stärker besetzten Teillage (blau) um diese Achse erhalten. Die Zentren der Oktaeder sind jeweils ca. 20 Å voneinander entfernt.

Koordination der Oktaederecken in 7



■ **Abb. 51:** Koordination der Oktaederecken der zwei kristallografisch unabhängigen $[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}]^{2-}$ Komplexe in **7** durch $\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$ und Wasser im Verhältnis 4:2 (links) und 2:4 (rechts) und Verteilung der NH_4^+ -Ionen, die zur Bildung eines supramolekularen Kations, $[(\text{NH}_4)_3[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}]]^+$, und eines supramolekularen Anions, $[(\text{NH}_4)[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}]]^-$, führt. Die weiteren Teile Struktur werden hier als Drahtmodell gezeigt, wobei die C_2F_5 -Gruppen der μ_2 -Pentafluorpropionatoliganden nur durch kurze Stäbe angedeutet werden. Die $\text{C}_2\text{F}_5\text{COO}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken werden durch »unterbrochene«, blaue Stäbe gekennzeichnet.

3.5.5 $[(\text{NH}_4)_{1-x}(\text{H}_3\text{O})_x]_2[\text{Yb}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.25$) (**8**)

i) Spezielle Details der Kristallstrukturanalyse

Beim Versuch, die Synthese des $\text{Eu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ -haltigen Präkursors auf Ytterbium zu übertragen, wurde durch die Reaktion von Ytterbium mit $\text{NH}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)$ in flüssigem Ammoniak ein grünlicher Feststoff erhalten, dessen Farbe die Anwesenheit von Yb^{2+} -Ionen vermuten lässt. Bei Löseversuchen in Trifluoressigsäure und Kristallisation unter nicht-inerten Bedingungen, wurden aus dieser Lösung farblose Kristalle erhalten, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Der untersuchte Kristall stellte sich als Verbindung **8** heraus, die durch $\text{NH}_4^+/\text{H}_3\text{O}^+$ -Substitution charakterisiert ist. Solche Substitutionsmischkristalle wurden vorwiegend für anorganische Verbindungen gefunden, in denen die $\text{NH}_4^+/\text{H}_3\text{O}^+$ -Substitution keine Auswirkungen auf die Anordnung der anderen Atome hat.^[209-212] Bei **8** wird hingegen eine deutliche Abhängigkeit der Struktur von der Besetzung der Kationenlage durch NH_4^+ oder H_3O^+ beobachtet, die durch ein FehlordnungsmodeLL berücksichtigt werden konnte. In den finalen Stadien der konvergenten Strukturverfeinerung verfeinerten die Besetzungsfaktoren von NH_4^+ und H_3O^+ auf 0.749(4):0.251(4), wobei die kationenabhängig fehlgeordneten Teile der Struktur mit diesen Faktoren gekoppelt waren.

ii) Erläuterung des Strukturmodells

Verbindung **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ ($Z = 2$). Die asymmetrische Einheit enthält drei Yb^{3+} -, vier Fluorid- und sechs Trifluoracetat-Ionen, sowie zwei Wassermoleküle, alle in allgemeiner Lage. Diese Bausteine bilden eine Hälfte eines zentrosymmetrischen, *oktahedro*-hexanuklearen $[\text{Yb}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ -Komplexes. Zwei Wassermoleküle und ein NH_4^+ - oder H_3O^+ -Ion, ebenfalls in allgemeiner Lage, komplettieren die asymmetrische Einheit (**Abb. 52**). Die Ladung des zweifach negativ geladenen Anions wird durch zwei symmetrieäquivalente Kationen ausgeglichen. Mit obigen Besetzungsfaktoren kann **8** als $[(\text{NH}_4)_{1-x}(\text{H}_3\text{O})_x]_2[\text{Yb}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.25$) beschrieben werden. Das auffälligste Strukturmotiv in **8** ist ein $[\text{Yb}_6]$ -Oktaeder mit nichtbindenden $\text{Yb} \cdots \text{Yb}$ -Abständen von 3.7576(3)–3.9413(5) Å (\emptyset 3.83 Å), dessen acht Oktaederflächen von μ_3 -Fluoridoliganden überkappt werden. Im NH_4^+ -Fall werden alle zwölf Oktaederkanten des zentralen $[\text{Yb}_6\text{F}_8]$ -Kerns von μ_2 -Trifluoracetatoliganden koordiniert. $\text{Yb}1$ erreicht in dieser Situation die Koordinationszahl acht, während $\text{Yb}2$ und $\text{Yb}3$ durch die Koordination zusätzlicher Wassermoleküle an den Oktaederecken die Koordinationszahl neun erreichen. Im H_3O^+ -Fall bindet ein Trifluoracetatoligand nur monodentat an $\text{Yb}2$, während beide Wassermoleküle an $\text{Yb}3$ binden, wodurch $\text{Yb}1$ und $\text{Yb}2$ achtfach koordiniert sind und $\text{Yb}3$ neunfach koordiniert ist. Die Art des Kations scheint die weiteren Teile der Struktur und sogar das Substitutionsmuster des $[\text{Yb}_6\text{F}_8]$ -Kerns zu beeinflussen. Der umgekehrte Fall, dass die hydratisieren Anionen ursächlich für die $\text{NH}_4^+/\text{H}_3\text{O}^+$ -Substitution sind, kann nicht ausgeschlossen werden. Die $\text{Yb}-\text{O}$ -Bindungslängen von 2.23(4)–2.329(2) Å (\emptyset 2.30 Å) und die $\text{O}-\text{C}-\text{O}'$ -Winkel der Trifluoracetatoliganden von 129.6(3)–132.2(3)° (\emptyset 129.9°) liegen im typischen Bereich für den bidentat-verbrückenden Koordinationsmodus.^[78, 82-90] Die $\text{Yb}-\text{F}$ - und $\text{Yb}-\text{O}$ -Bindungslängen, zusammen mit den dazugehörigen empirischen Bindungsordnungen s_i sind in **Tab. 18** gegeben. Die Berechnung der Bindungsordnungssummen S der Yb^{3+} -Ionen sind mit 3.01–3.13 der Beleg für die fluoridische Natur von **8**.

Vergleiche des Anions mit denen der Europiumkomplexe **2–7** und einem Terbiumkomplex^[188] zeigen, dass die $[\text{Ln}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CR})_{12}]^{2-}$ Komplexe durch die Lanthanoidenkontraktion beeinflusst werden und das wesentliche Strukturparameter infolge der abnehmenden Ionenradien in der Reihenfolge $\text{Eu} \rightarrow \text{Tb} \rightarrow \text{Yb}$ abnehmen: (i) $d(\text{Ln} \cdots \text{Ln})$: 4.00 \rightarrow 3.97 \rightarrow 3.83 Å; (ii) $d(\text{Ln}-\text{O})$: 2.40 \rightarrow 2.34 \rightarrow 2.30 Å; (iii) $d(\text{Ln}-\text{F})$: 2.38 \rightarrow 2.38 \rightarrow 2.29 Å. Hierzu passen auch die Ionenradien der neunfach koordinierten Ln^{3+} -Ionen: 1.12 Å (Eu^{3+}) \rightarrow 1.10 Å (Tb^{3+}) \rightarrow 1.04 Å (Yb^{3+}).^[6]

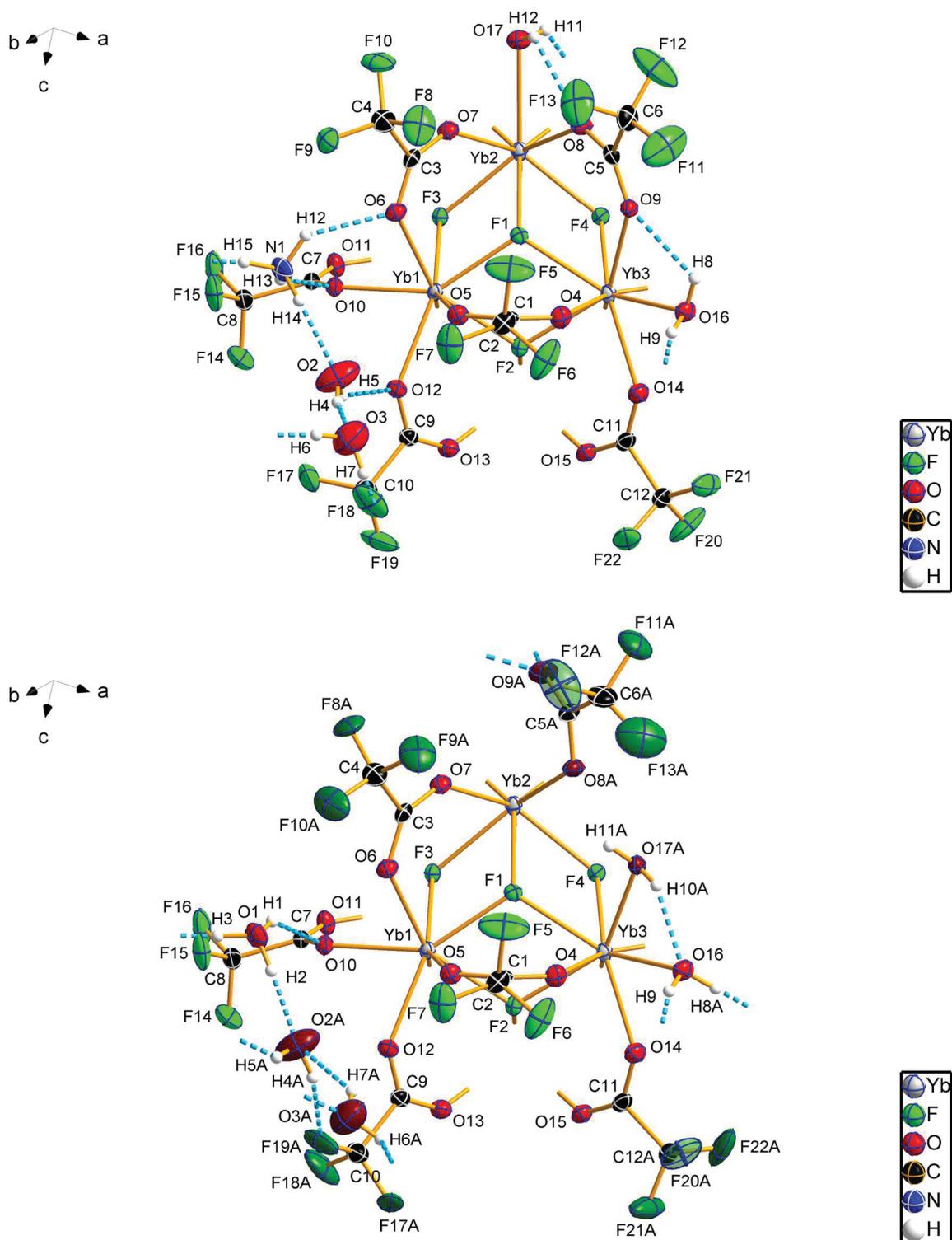
Asymmetrische Einheit von **8**

Abb. 52: Gewählte asymmetrische Einheiten von **8** für die Besetzung der Kationenlage mit NH_4^+ (oben) und H_3O^+ (unten) in separater Darstellung, mit gleicher Blickrichtung und Skalierung. Die CF_3 -Gruppen an C5 und C11 sind zusätzlich rotatorisch fehlgeordnet, wobei hier nur die stärker besetzte Teillage gezeigt wird. Richtungen weiterer Yb—O- und Yb—F-Bindungen werden durch kurze Stäbe angedeutet und Wasserstoffbrücken durch »unterbrochene« blaue Stäbe gekennzeichnet.

Tab. 18: Ausgewählte Strukturparameter [\AA , °] und Bindungsordnungssummen der Yb^{3+} -Ionen in **8**.

Parameter ^{11†}	d_i	s_i	S.O.F.	
Yb1—F1	2.2375(17)	0.38		
Yb1—F2	2.2382(17)	0.37		
Yb1—F3	2.2431(17)	0.37		
Yb1—F4 ^{vi}	2.2444(17)	0.37		
Yb1—O5	2.273(2)	0.43		
Yb1—O6	2.306(2)	0.40		
Yb1—O10	2.291(2)	0.41		
Yb1—O12	2.309(2)	0.39		
		S 3.13		
Yb2—F1	2.3276(17)	0.29		
Yb2—F2 ^{vi}	2.2895(17)	0.33		
Yb2—F3	2.3061(17)	0.31		
Yb2—F4	2.3035(17)	0.31		
Yb2—O17	2.544(3)	0.21	0.749	
Yb2—O7	2.303(2)	0.40		
Yb2—O8	2.299(13)	0.40	0.749	
Yb2—O8A	2.23(4)	0.48	0.251	
Yb2—O13 ^{vi}	2.329(2)	0.37		
Yb2—O15 ^{vi}	2.286(2)	0.42		
		S 3.02 ∅		
Yb3—F1	2.3321(17)	0.29		
Yb3—F2	2.3316(17)	0.29		
Yb3—F3 ^{vi}	2.3210(17)	0.30		
Yb3—F4	2.3509(17)	0.28		
Yb3—O16	2.448(2)	0.27		
Yb3—O4	2.323(2)	0.38		
Yb3—O9	2.312(11)	0.39	0.749	
Yb3—O11 ^{vi}	2.321(2)	0.38		
Yb3—O14	2.290(2)	0.42		
Yb3—O17A	2.27(4)	0.44	0.251	
		S 3.01 ∅		

Zusammenfassung wichtiger Spannweiten [\AA , °]

	min.	max.	∅	
Yb—F	2.2375(17)	2.3509(17)	2.29	Oktaederflächen
Yb—O	2.23(4)	2.329(2)	2.30	Oktaederkanten
Yb—O	2.448(2)	2.544(3)	2.50	Oktaederecken
Yb...Yb	3.7576(3)	3.9431(5)	3.83	
C—O (C=O)	-	-	-	Oktaederecken
C—O (C—O)	-	-	-	Oktaederecken
C—O (C—O)	-	-	-	Oktaederkanten
O—C—O'	129.6(3)	132.2(3)	129.9	

 $d_0(\text{Yb}^{\text{III}}-\text{F}) = 1.875 \text{\AA}$, $B = 0.37$; ^[198] $d_0(\text{Yb}^{\text{III}}-\text{O}) = 1.965 \text{\AA}$, $B = 0.37$. ^[194] Symmetriekodierungen: (vi) 1-x, 1-y, 1-z.

$$S = \sum s_i = \sum \exp\left(\frac{d_0 - d_i}{B}\right)$$

i
11† Yb—O-Bindungen, die an Oktaederecken liegen, sind in der Tabelle fett markiert.

iii) Aspekte der supramolekularen Assoziation im Festkörper

Unter Annäherung der *oktahedro*-hexanuklearen Komplexe als voluminöse Kugeln, bilden diese eine verzerrte *fcc*-Packung. Wie in der Bildunterschrift zu **Abb. 53** genauer erläutert, besetzen die kleineren Kationen in stark azentrischer Weise alle Tetraederlücken dieser Packung. Zusammen mit den Kristallwassermolekülen bilden diese Komponenten ein durch Wasserstoffbrücken geknüpft, supramolekulares Netzwerk. Die geometrischen Parameter der Wasserstoffbrücken, die als schwach bis mittelstark zu klassifizieren sind, sind in **Tab. 19** gegeben. Zwei symmetrieäquivalente Paare von Wassermolekülen, die ringförmig um ein Inversionszentrum angeordnet sind, bilden ein besonders auffälliges Strukturmerkmal innerhalb des Netzwerks. Die Positionen und Orientierungen dieser Wassermoleküle hängen deutlich von der Art des Kations ab. Wie aus **Abb. 54** erkennbar ist, hängt die Teillage, die von O2 und O3 besetzt wird, mit NH_4^+ und die, die von O2A und O3A besetzt wird, mit H_3O^+ zusammen. Beiden Motiven lässt sich der Graph-Set-Deskriptor $R_4^4(8)$ zuordnen,^[197] wobei die Richtungen der Donoren innerhalb der ringförmigen $(\text{H}_2\text{O})_4$ -Einheiten gegenläufig orientiert sind. Im NH_4^+ -Fall ist die $(\text{H}_2\text{O})_4$ -Einheit, bis auf die H-Atome an den Ecken (H5, H5ⁱⁱ, H7, H7ⁱⁱ), annähernd planar, während im H_3O^+ -Fall alle H-Atome aus der Ebene der O-Atome ausgelenkt sind. In beiden Fällen sind zwei weitere viergliedrige Ringe anelliert, denen sich ebenfalls der Graph-Set-Deskriptor $R_4^4(8)$ zuordnen lässt. Im NH_4^+ -Fall sind daran jeweils zwei Wassermoleküle (O2, O3), ein NH_4^+ -Ion und ein Wasserligand (O17) beteiligt. Im H_3O^+ -Fall sind daran zwei Wassermoleküle (O2A, O3A), ein H_3O^+ -Ion und O9A des monodentaten Trifluoracetatoliganden beteiligt. Aufgrund der höheren freien Solvatisierungsenergie von H_3O^+ verglichen mit NH_4^+ ,^[213-214] ist die primäre Wasserstoffbrücke des H_3O^+ -Ions kürzer bzw. stärker als die des NH_4^+ -Ions [$\text{O1}\cdots\text{O2A}$ 2.619(18) Å vs. $\text{N1}\cdots\text{O17}$ 2.766(7) Å]. Dass es sich tatsächlich um ein H_3O^+ -Ion und nicht etwa um das fehlgeordnete NH_4^+ -Ion handelt, lässt sich durch den Vergleich dieser Wasserstoffbrücke mit theoretischen Rechnungen für hydratisierte NH_4^+ -Ionen in der Gasphase belegen, denen zufolge der $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstand im $\text{NH}_4^+\cdots(\text{H}_2\text{O})$ bei 2.73 Å liegt und durch die Koordination weiterer Wassermoleküle noch zunimmt [$\text{NH}_4^+\cdots(\text{H}_2\text{O})_2$ 2.78 Å].^[215-216] Die Unterschreitung dieses »Mindestabstandes« in der Kristallstruktur von **8** um mehr als 0.1 Å, macht ein NH_4^+ -Ion in dieser Position unwahrscheinlich und verifiziert die Annahme, dass es sich um ein H_3O^+ -Ion handeln muss.

Mit weiteren $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}'$ -, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ -, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ - und $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$ -Wasserstoffbrücken werden insgesamt vier der *oktahedro*-hexanuklearen Komplexe miteinander verknüpft. Jeder dieser Komplexe weist selbst wiederum Verknüpfungen in drei symmetrieäquivalente Richtungen auf.

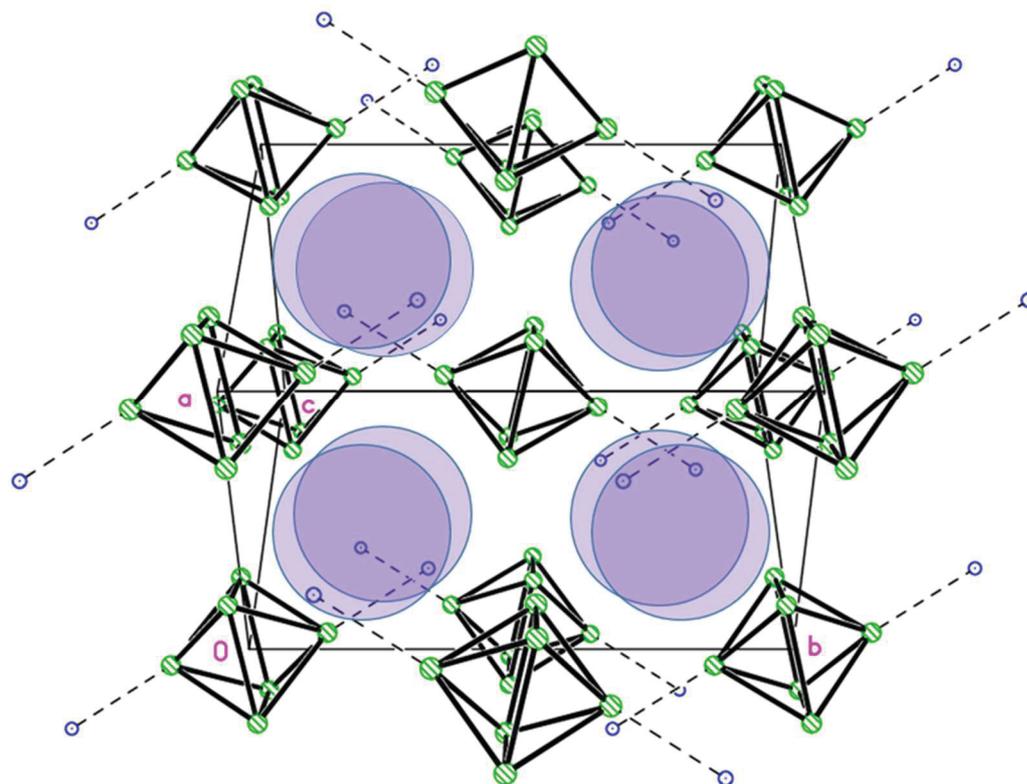
Tab. 19: Geometrische Parameter [Å, °] der Wasserstoffbrückenbindungen in **8**.

D—H⋯A	$d(\text{D}-\text{H})$ [Å]	$d(\text{H}\cdots\text{A})$ [Å]	$d(\text{D}\cdots\text{A})$ [Å]	$\theta(\text{D}-\text{H}\cdots\text{A})$ [°]
N1—H15⋯O17ⁱ	0.91	1.86	2.766(7)	172
N1—H14⋯O2	0.91	1.95	2.837(9)	165
N1—H13⋯O10	0.91	2.08	2.853(10)	142
N1—H12⋯F9	0.91	2.28	3.132(11)	157
O1—H2⋯O2A	0.84	1.78	2.619(18)	175
O1—H3⋯O9A ⁱ	0.84	2.01	2.842(16)	173
O1—H1⋯O10	0.84	2.30	3.03(3)	145
O2—H4⋯O3	0.83(1)	1.91(3)	2.704(11)	159(7)
O2—H5⋯O12	0.83(1)	2.31(5)	2.978(7)	138(6)
O3—H6⋯O2 ⁱⁱ	0.85(1)	2.22(2)	3.055(10)	167(8)
O3—H7⋯O17 ⁱⁱⁱ	0.85(1)	2.01(2)	2.835(9)	163(8)
O2A—H4A⋯F19A	0.83(1)	1.90(7)	2.68(2)	156(17)
O2A—H5A⋯O3A ⁱⁱ	0.83(1)	2.35(14)	2.96(3)	131(16)
O3A—H7A⋯O2A	0.84(1)	2.20(15)	2.91(4)	143(23)
O3A—H6A⋯O9A ⁱⁱⁱ	0.83(1)	2.6(2)	3.03(4)	115(19)
O16—H8⋯O9	0.83(1)	2.28(6)	2.639(10)	107(4)

O16—H8A...O16 ^{iv}	0.84(1)	2.07(2)	2.903(5)	179(17)
O16—H9...F16 ^v	0.82(1)	2.17(2)	2.954(3)	160(4)
O17—H11...O8	0.84(1)	2.25(8)	2.593(7)	105(7)
O17—H10...O13 ^{vi}	0.81(1)	2.22(5)	2.754(4)	123(5)
O17A—H10A...O16	0.83(1)	1.92(2)	2.56(3)	134(5)

Symmetriekodierungen: (i) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (ii) $1-x, 2-y, 1-z$; (iii) $\frac{1}{2}+x, \frac{3}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; (iv) $2-x, 1-y, 1-z$; (v) $1+x, y, z$; (vi) $1-x, 1-y, 1-z$.

Packung der Oktaeder in **8**



■ **Abb. 53:** Schematisches Packungsbild von **8**. Die Anionen werden durch $[Yb_6]$ -Oktaeder repräsentiert, während die Kationen durch Kreise und deren nächste Kation-Anion-Kontakte durch gestrichelte Linien dargestellt werden. Die Anionen bilden eine verzerrte *fcc*-Packung, in der die Positionen der Kationen stark aus den Zentren der durch transparente Kreise dargestellten Tetraederlücken, hin zu einem der Anionen verschoben sind. Diese Verschiebung findet in Richtung $[1\ 0\ 1]$ und, weniger ausgeprägt, in Richtung $[0\ 1\ 0]$ der *P*-zentrierten Elementarzelle statt.

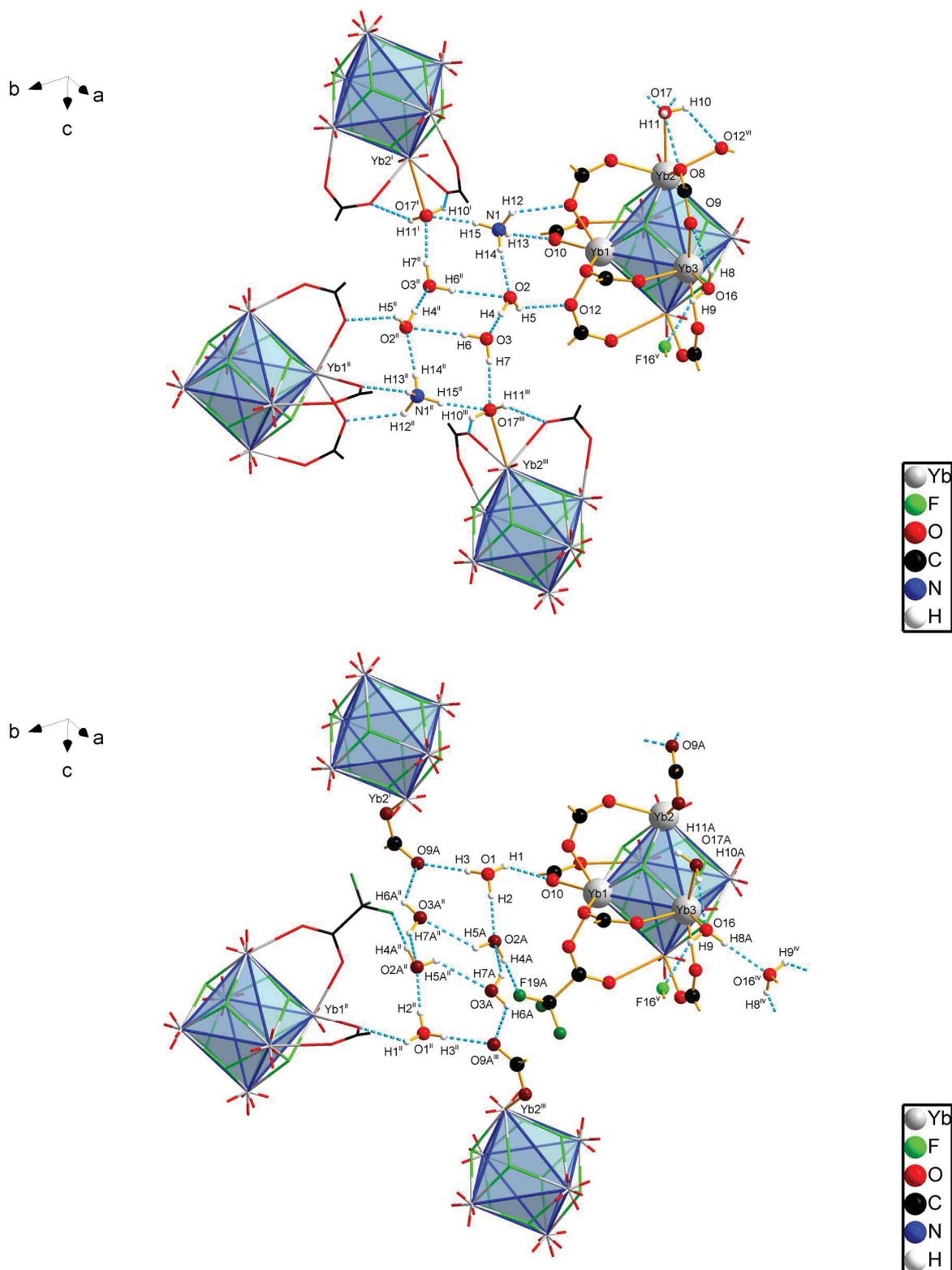
Supramolekulare Assoziation in **8**

Abb. 54: Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückennetzwerk in **8** für die Besetzung der Kationenlage mit NH_4^+ (oben) und H_3O^+ (unten). Zur besseren Übersicht sind nur Yb1, Yb2, Yb3, einige symmetrieäquivalente Yb^{3+} -Ionen und F-, O-, sowie H-Atome, die an Wasserstoffbrücken beteiligt sind, mit Beschriftungen versehen. [Symmetriekodierungen: (i) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (ii) $1-x, 2-y, 1-z$; (iii) $\frac{1}{2}+x, 3/2-y, \frac{1}{2}+z$; (iv) $2-x, 1-y, 1-z$; (v) $1+x, y, z$; (vi) $1-x, 1-y, 1-z$.]

4

4 Experimenteller Teil

4.1 Arbeiten unter Inertgas

Die experimentellen Arbeiten wurden, falls nicht anders beschrieben, mittels einer modifizierten Schlenktechnik an einer kombinierten Vakuum-Inertgas-Linie ausgeführt (■Abb. 55). Als Inertgas wird Argon verwendet, dessen Reinheitsgrad mind. 99.999 % beträgt. Die Restanteile an Sauerstoff und Feuchtigkeit werden vom Hersteller mit ≤ 2 ppmv angegeben. Mit einer Drehschieberpumpe können die Aufbauten auf minimal bis zu 10^{-4} hPa evakuiert werden. Die Reaktionsgefäße sind mit Young-PTFE-Ventilhähnen ausgestattet, die Schliffverbindungen mit Teflonringdichtungen versehen. Feststoffe, die empfindlich gegen Luft und/oder Luftfeuchtigkeit sind, wurden unter Argon in einer MBRAUN LABmaster pro Glovevox gehandhabt.^[217-218]

4.2 Ausgangsverbindungen und Lösemittel

Die verwendeten Chemikalien (■Tab. 20) wurden in handelsüblicher Qualität bezogen und wie erhalten eingesetzt, oder in der nachfolgend beschriebenen Weise vorbehandelt.

4.2.1 Destillative Reinigung

Trifluoressigsäure bzw. Pentafluorpropionsäure wurden mit ca. 10 Vol.-% des entsprechenden Anhydrids versetzt, unter Schutzgasatmosphäre über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert und unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt. Für Trifluoressigsäure wurde damit ein Wassergehalt von 10 ppm erreicht. (Die Handelsware hatte einen Wassergehalt von 230 ppm.) Es wurden nur solche Mengen bereitgestellt, die innerhalb eines Monats verbraucht werden konnten, um die Qualität der Destillate zu gewährleisten. Ammoniumtrifluoacetat bzw. Ammoniumpentafluorpropionat wurden in der Glovebox aufbewahrt. Lösemittel wurden unter Schutzgasatmosphäre über Molsieb 3Å oder 4Å destilliert und über Molsieb gelagert. Der Wassergehalt wurde durch eine Karl-Fischer-Titration überprüft und die Lösemittel bis zu einem Wassergehalt von max. 10 ppm verwendet.

4.2.2 Kondensation von Ammoniak

Ammoniak wurde aus einer Druckgasflasche kondensiert und vor der Verwendung über Natrium getrocknet. Das Natrium wurde hierzu in einer Umkehrfritte mit Petrolether vom Mineralöl befreit, unter strömendem Schutzgas getrocknet und in der Glovebox aufbewahrt. Ein Stückchen wurde im Schutzgasgegenstrom in ein 100-ml-Reaktionsgefäß mit Schliff NS 14/23, Young-Hahn, aufgesetztem Trockeneiskühler und Überdruckventil gegeben und von einem Ethanol-Trockeneis-Bad gekühlt, während aus der Druckgasflasche Ammoniak eingeleitet wurde (■Abb. 56).

Sobald die benötigte Menge kondensiert wurde, wurde das Gefäß umgehängt und das getrocknete Ammoniak am V-Hahn der Inertgaslinie in das zuvor evakuierte Reaktionsgefäß überkondensiert.^{12†} Sämtliche Schliffe wurden bei Arbeiten mit flüssigem Ammoniak zusätzlich zur Teflonringdichtung mehrfach mit Teflonband umwickelt. Teflonringdichtungen sind bei normalen Umständen geeignet, eine Schliffverbindung ausreichend gegen die äußere Atmosphäre abzudichten. Bei diesen tiefen Temperaturen, unter denen das Ammoniakgas kondensiert wird, kann allerdings Luftfeuchtigkeit im Kapillarspalt oberhalb des Teflonrings kondensieren. Dieses würde aufgrund der Hygroskopie von Ammoniak in den Kolben eindringen, sobald die Schliffverbindung geöffnet wird. Das Eindringen von Feuchtigkeit durch das Überdruckventil wurde durch einen angesetzten Trockenturm verhindert. Das Kaliumhydroxid, mit dem der Trockenturm gefüllt wurde, wurde mit Raschig-Ringen vermengt, um eventuelle Verschlüsse durch hochviskose Kaliumhydroxidlösung zu verhindern. Überschüssiges Ammoniak wurde in einer Waschflasche mit Wasser absorbiert.

^{12†} Das Umkondensieren von Ammoniak ohne die Anwendung von Vakuum benötigt wesentlich mehr Zeit. Gegen Ende des Vorganges kann es sogar hilfreich sein, mit einer Heißluftpistole vorsichtig den Eisschild zu schmelzen, der sich durch Luftfeuchtigkeit aufgrund der Verdampfungskälte an der Kolbenaußenseite bildet.

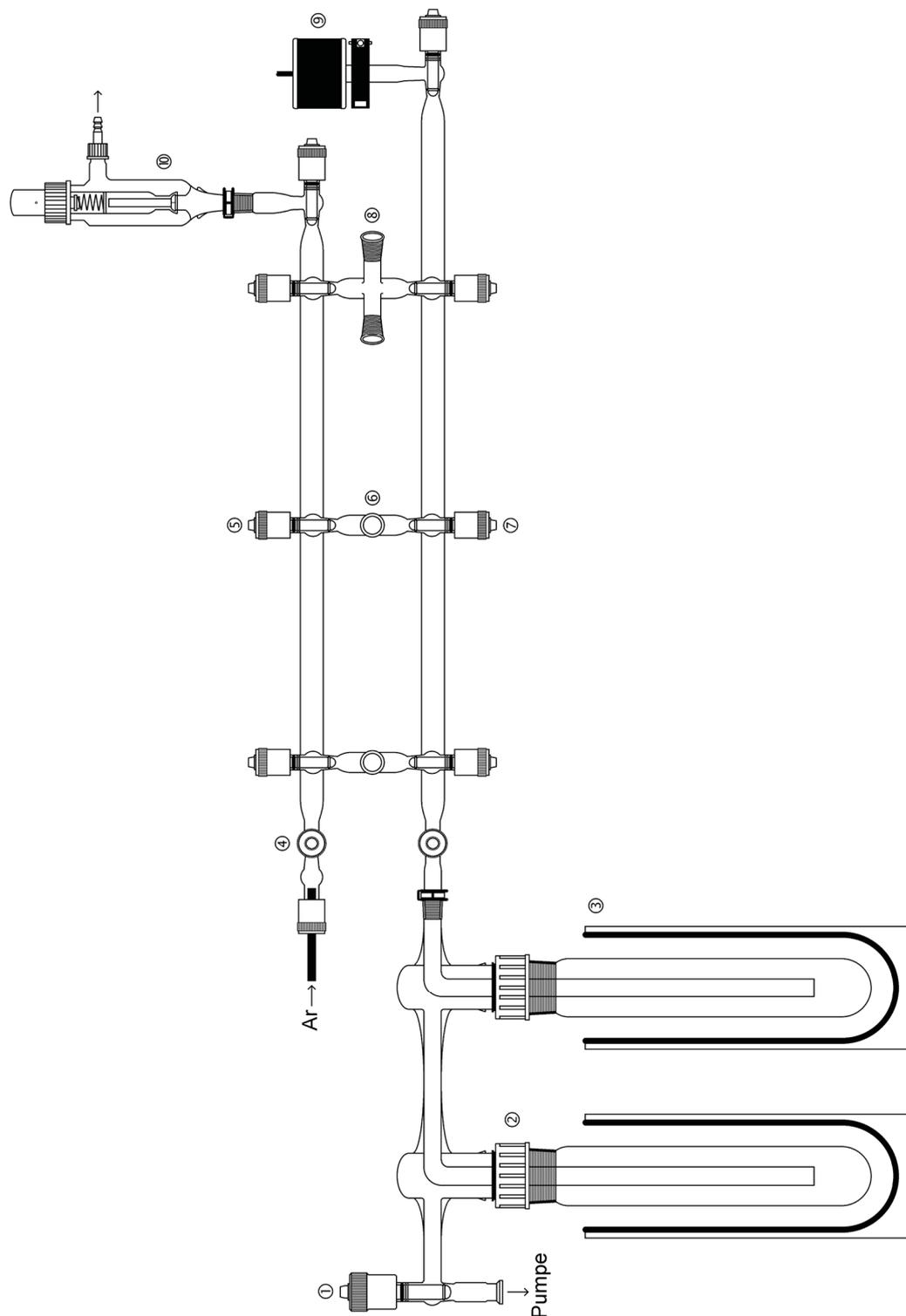
4.2.3 Chemikalienliste

■ Tab. 20: Für diese Arbeit verwendete Chemikalien.

Chemikalie	M [g·mol ⁻¹]	$\rho_{20^\circ\text{C}}$ [g·cm ⁻³]	T_b [°C]	Qualität
Aceton	58.08	0.791	56	
Acetonitril-d3	44.07		81	99.8 %
Ammoniak	17.03			99.98 %
Ammoniumpentafluorpropionat	181.06			95 %
Ammoniumtrifluoracetat	131.05			98 %
Argon	39.95			99.999 %
Cerdisulfat	332.23			0.1 mol/l
Deuteriumoxid	20.03	1.107		
Eisen(III)-chlorid-hexahydrat	270.29			
Ethanol, MEK-vergällt	46.07	0.789	78	95 %
Europium	151.96			99.999 %
Europium(III)-oxid	351.93			99.9 %
Ferroin				0.025 mol/l
HYDRANAL™ Coulomat AG, für cKFT				
Methanol	32.04	0.792	65	
Natrium	22.99			99 %
Natronlauge	40.00	1.43		40 %
Natronlauge	40.00			0.1 mol/l
N,N-Dimethylformamid	73.09	0.950	153	
Pentafluorpropionsäureanhydrid	310.05	*1.571	69-70	98 %
Pentafluorpropionsäure	164.03	*1.561	96-97	97 %
Petrolether			40-60	
Phenolphthalein (in Ethanol)				0.5 %
Phosphorpentoxid	283.89			
Phosphorsäure	97.99	1.71		85 %
Quecksilber(II)-chlorid	271.52			
Salzsäure	36.46	1.19		37 %
Schwefelsäure	98.08	1.84		98 %
Tetrahydrofuran	72.11	0.889		
Trifluoressigsäureanhydrid	210.03	1.511	40	99 %
Trifluoressigsäure	114.02	1.489	73	99 %
Trockeneis				
Tetrahydrofuran	72.11	0.889		
Wasserstandard, 0.01 % für cKFT				100 ppm
Zinkgries, 20–30 mesh	65.38			

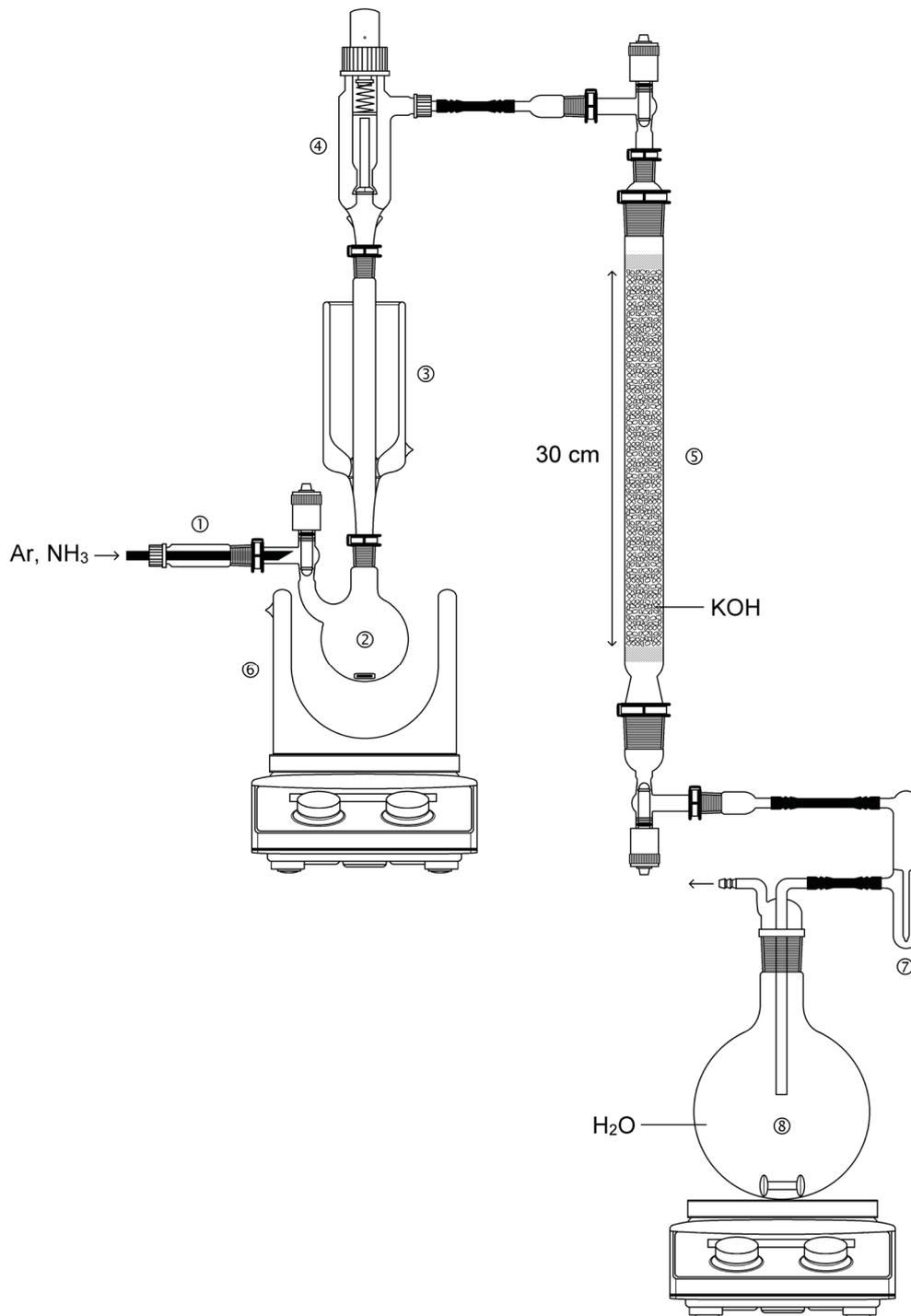
*Dichte bei 25 °C

Kombinierte Vakuum-Inertgas-Linie



■ **Abb. 55:** Kombinierte Vakuum-Inertgas-Linie zur Ausführung von Arbeiten unter inerten Reaktionsbedingungen. Die wichtigsten Bauteile werden mit Nummern bezeichnet: (1) Absperrhahn zur Pumpe; (2) Kühlfallen; (3) Dewargefäße; (4) Absperrhahn zur Argonbombe; (5) Absperrhahn zum Vakuum-Teil; (6) Schliffhülse NS 14/23; (7) Absperrhahn zum Inertgas-Teil; (8) V-Anschluss mit 2 × Hülse NS 14/23; (9) Druckmesser; (10) Überdruckventil mit Mineralölfüllung.

Versuchsaufbau zur Kondensation und Trocknung von Ammoniak



■ **Abb. 56:** Aufbau zur Kondensation und Trocknung von Ammoniak. Die wichtigsten Bauteile werden mit Nummern bezeichnet: (1) Gaseinlass, mit Verbindung zur Argon- und zur Ammoniakbombe; (2) Reaktionsgefäß mit Young-Hahn; (3) Trockeneiskühler; (4) Überdruckventil mit Mineralölfüllung; (5) Trockenturm; (6) Kühlbad; (7) Blasenähler; (8) Gaswaschflasche zur Absorption von überschüssigem Ammoniak.

4.3 Synthese der wasserfreien Carboxylate

4.3.1 [Eu(O₂CCF₃)₂(dmf)₂]_∞ (1)

In einem repräsentativen Experiment wurden 0.684 g (4.50 mmol) Eu in einem Reaktionsgefäß mit glasummanteltem Rührkern in 50 ml getrocknetem, flüssigen NH₃ gelöst. 1.179 g (9.90 mmol) NH₄(O₂CCF₃) wurden im Schutzgasgegenstrom zu der blauen Lösung gegeben. Die gelbe Suspension wurde 1 h bei ca. -30 °C nachgerührt. Das NH₃ wurde verdampft und der Rückstand im Hochvakuum für 8 h getrocknet, bis ein Druck von 10⁻³ hPa erreicht wurde und der Rückstand zu einem feinen, gelben Pulver zermahlen werden konnte (1.30 g). 400 mg dieses Präkursors wurden in 4 ml DMF gerührt und die unlöslichen Anteile über Nacht absitzen gelassen. Die überstehende gelbe Lösung wurde in eine Ampulle gedrückt und im Vakuum DMF abdestilliert, bis die Lösung auf die Hälfte ihres Ausgangsvolumens eingeeengt war. Die mittels Teflonringdichtung verschlossene Ampulle wurde bei 8 °C gelagert, wobei nach einigen Wochen haarfeine, gelbe Kristallnadeln von **1** wuchsen, die äußerst luftempfindlich sind und sich bei RT rasch wieder aufzulösen beginnen. Ein geeigneter Kristall zur Kristallstrukturanalyse wurde direkt aus der kalten Mutterlauge entnommen. Die Mutterlauge wurde abgesaugt und die Kristalle im Hochvakuum bis zu einem Druck von 5·10⁻³ hPa getrocknet (0.230 g, 43 % bezogen auf Eu). IR-Spektrum [cm⁻¹]: ν_{as}(COO): 1638 (s); ν_s(COO): 1482 (m); ν(C-F): 1200, 1160 (s); ν(C-C): 854 (w); δ(CF₃): 800 (m); δ(O-C-O): 723 (m); δ(CF₃): 610, 520, 450 (w). Banden, die von DMF hervorgerufen werden: ν(C-H): 2942 (w); ν(C=O): 1713 (m); ν(C-N) 1500 (w); δ(N-CH₃): 1438, 1427 (w); δ(CH₃): 1379 (m); 1351 (vw); ν(N-CH₃): 1256 (vw); γ(N-CH₃): 1110 (m); δ(CH₃): 1061 (w); δ(O=C-N): 678 (w). Raman-Spektrum [cm⁻¹]: 2947 (s); ν_{as}(COO): 1660 (w); ν_s(COO): 1462 (s); δ(CF₃): 1205 (w); 933 (w); ν(C-C): 850 (s); δ(O-C-O): 733 (m); δ(CF₃): 600 (m), 520 (w), 417 (s); 270 (m); 85 (s). ¹⁹F-NMR-Spektrum (D₂O/NaOH) [ppm]: -75.18 (s, CF₃). ¹⁵¹Eu-Mößbauer-Spektrum [mm·s⁻¹]: Eu^{III}: 0.23 (12 %), Eu^{II}: -13.06 (88 %).

Elementaranalyse für den Präkursor [ber. für C₄O₄F₆Eu (378.0 g·mol⁻¹)]:

	C	H	N	Eu	
berechnet	12.7	0.0	0.0	40.2	%
gefunden	11.6	1.0	1.9	36.9	%

Elementaranalyse von **1** [ber. für C₁₀H₁₄N₂O₆F₆Eu (524.2 g·mol⁻¹)]:

	C	H	N	Eu	
berechnet	22.9	2.7	5.3	29.0	%
gefunden	20.8	2.3	5.0	31.6	%

4.3.2 (NH₄)₂[Eu₆F₈(O₂CCF₃)₁₂(CF₃COOH)₆] (2)

Synthese und Kristallisation von **2** wurden ausgeführt wie oben für **1** beschrieben, wobei in einem repräsentativen Experiment 150 mg Präkursor, welcher aus flüssigem NH₃ erhalten wurde, und 3 ml wasserfreie Trifluoressigsäure als Lösungsmittel eingesetzt wurden. Die Mutterlauge von **2** wurde abgesaugt und die Kristalle im Hochvakuum vorsichtig bis zu einem Druck von 10⁻² hPa getrocknet (81 mg, 31 %, bezogen auf Eu). *Die cKFT der Mutterlauge ergab einen Wassergehalt von 1.9 %. IR-Spektrum [cm⁻¹]: ν(O-H): 3661 (m), 3500 (w); ν(N-H): 3190, 3072, 2963 (w); ν(C=O): 1755, 1725 (m); ν_{as}(COO): 1670 (s); 1600 (s); ν_s(COO): 1477 (m); δ(O-H): 1424 (w, sh); ν(C-F): 1199, 1155 (s); γ(O-H): 877 (w); ν(C-C): 844 (w); δ(CF₃): 800 (m); 737 (w); δ(O-C-O): 719 (m); 701 (w); δ(CF₃): 612, 521, 443 (w). Raman-Spektrum [cm⁻¹]: ν(C=O): 1716 (m); ν_{as}(COO): 1660 (m); 1600 (w); ν_s(COO): 1473 (s); ν(C-F): 1205 (m); ν(C-C): 850 (s); 835 (s); 775 (m); 741 (s); δ(CF₃): 613 (m), 548 (w); 440

(*m*); 363 (*w*); 285 (*m*); 93 (*s*). ^{19}F -NMR-Spektrum ($\text{D}_2\text{O}/\text{NaOH}$) [ppm]: -75.54 (*s*, CF_3); -122.49 (*s*, F^-). ^{151}Eu -Mößbauer-Spektrum [$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$]: Eu^{III} : 0.18.

Elementaranalyse von **2** [ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_{36}\text{F}_{62}\text{Eu}_6$ ($3140.2\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)]:

	C	H	N	Eu	
berechnet	13.8	0.5	0.9	29.0	%
gefunden	13.9	0.6	1.1	29.4	%

4.3.3 $(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH})_6]$ (**3**)

Pentafluorpropionsäure wurde für die Synthese von **3** frisch erzeugt, indem 10 ml (50.7 mmol) PFPA im 25-ml-Kolben einer Mikrodestille unter Eiskühlung langsam mit 95 % des stöchiometrisch benötigten Wassers (0.87 ml, 48.2 mmol) versetzt wurden. Unter Schutzgasatmosphäre wurde über eine 10-cm-Vigreuxkolonne fraktioniert destilliert und die Hauptfraktion bei 96-97 °C gesammelt (Ölbad 115 °C). In einem Reaktionsgefäß mit glasummanteltem Rührkern wurden 0.89 ml (8.4 mmol) Pentafluorpropionsäure sehr *langsam* über ein Stülpseptum zu 50 ml getrocknetem, flüssigen NH_3 getropft. Anschließend wurden im Schutzgasgegenstrom 0.638 g (4.2 mmol) Eu zugegeben und die gelbe Suspension 1 h bei ca. -30 °C nachgerührt. Das NH_3 wurde verdampft und der Rückstand 8 h im Hochvakuum getrocknet, bis ein Druck von 10^{-3} hPa erreicht wurde und der Rückstand zu einem feinen, gelben Pulver zermahlen werden konnte (1.12 g). Die Kristallisation von **3**· $8\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$ wurde ausgeführt wie für **1** beschrieben, wobei in einem repräsentativen Experiment 230 mg Präkursor, welcher aus flüssigem NH_3 erhalten wurde, und 3 ml wasserfreie Pentafluorpropionsäure eingesetzt wurden. Die Mutterlauge von **3**· $8\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$ wurde abgesaugt und die Kristalle im Hochvakuum bis zu einem Druck von 10^{-2} hPa getrocknet und hierbei zu **3** abgebaut (163 mg, 28 %, bezogen auf Eu). *Die cKFT der Mutterlauge ergab einen Wassergehalt von 0.95 %. IR-Spektrum [cm^{-1}]: $\nu(\text{O}-\text{H})$: 3602 (*w*), 3538 (*vw*); $\nu(\text{N}-\text{H})$: 3226, 3100, 2882 (*w*); $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1775 (*w*); $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$: 1693 (*s*); 1625 (*w*); $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$: 1439 (*m*); $\nu(\text{CF}_3-\text{CF}_2)$: 1328 (*m*); $\nu(\text{C}-\text{F})$: 1213 (*m*), 1159 (*s*); $\nu(\text{CF}_2-\text{COO})$: 1032 (*s*); $\delta(\text{C}-\text{C})$: 821 (*w*); $\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})$: 729 (*m*); $\delta(\text{CF}_3)$: 584, 539 (*w*); 407 (*w*). Raman-Spektrum [cm^{-1}]: $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1776 (*w*); $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$: 1709 (*s*); $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$: 1442 (*s*); $\nu(\text{CF}_3-\text{CF}_2)$: 1332 (*w*); $\nu(\text{C}-\text{F})$: 1218 (*w*), $\nu(\text{CF}_2-\text{COO})$: 1039 (*w*); $\delta(\text{C}-\text{C})$: 826 (*s*); 779 (*s*); $\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})$: 739 (*m*); 624 (*w*); $\delta(\text{CF}_3)$: 584, 542 (*w*); 426 (*s*); 394 (*s*); 361 (*s*); 295 (*m*); 143, 118, 78 (*s*). ^{19}F -NMR-Spektrum ($\text{ACN}-d^3/\text{NaOH}$) [ppm]: -76.9 (*s*, F^-); -84.1 (*s*, CF_3); -123.1 (*s*, CF_2). ^{151}Eu -Mößbauer-Spektrum [$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$]: Eu^{III} : 0.31.

Elementaranalyse für den Präkursor [ber. für $\text{C}_6\text{O}_4\text{F}_{10}\text{Eu}$ ($478.0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)]:

	C	H	N	Eu	
berechnet	15.1	0.0	0.0	31.8	%
gefunden	12.9	1.0	1.8	35.9	%

Elementaranalyse für **3** [ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_{36}\text{F}_{98}\text{Eu}_6$ ($4040.3\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)]:

	C	H	N	Eu	
berechnet	16.0	0.4	0.7	22.6	%
gefunden	16.4	0.4	0.7	21.1	%

4.4 Synthese der hydratisierten Carboxylate

4.4.1 $(\text{NH}_4)(\text{H}_3\text{O})[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CF}_3\text{COOH})_3]$ (**4**)

Synthese und Kristallisation von **4** wurden ausgeführt wie oben für **2** beschrieben, wobei in einem repräsentativen Experiment 100 mg Präkursor und 2 ml wasserfreie Trifluoressigsäure eingesetzt wurden. Die gelbe Lösung wurde offen an der Luft gelagert, wobei innerhalb von zwei Tagen farblose Kristalle von **4** wuchsen. Ein geeigneter Kristall zur Kristallstrukturanalyse wurde direkt aus der Mutterlauge entnommen. Die Mutterlauge* wurde abgesaugt und die Kristalle im Hochvakuum bis zu einem Druck von 10^{-2} hPa getrocknet (70 mg, 47 %, bezogen auf Eu). *Die Titration der Mutterlauge ergab einen Säureanteil von 87.8 %, angenommen als Trifluoressigsäure. Die Differenz (12.2 %) kann als Wassergehalt der Mutterlauge angesehen werden. IR-Spektrum [cm^{-1}]: $\nu(\text{O}-\text{H})$: 3606, 3537 (vw), 3225 (w); $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1774 (vw); $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$: 1700 (s); 1600 (m); $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$: 1475 (m); 1425 (w); 1222 (m); $\nu(\text{C}-\text{F})$: 1200, 1150 (s); $\nu(\text{C}-\text{C})$: 850 (m); $\delta(\text{CF}_3)$: 800 (m); $\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})$: 725 (s); $\delta(\text{CF}_3)$: 615, 520, 453 (vw). Raman-Spektrum [cm^{-1}]: $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$: 1709 (w); 1593 (w); $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$: 1481 (s); $\nu(\text{C}-\text{C})$: 856 (s); $\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})$: 733 (w); $\delta(\text{CF}_3)$: 625, 455 (w); 297 (vw); 85 (s).

Elementaranalyse für **4** [ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{NO}_{34}\text{F}_{53}\text{Eu}_6$ (2853.3 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

	C	H	N	Eu	
berechnet	12.6	0.6	0.5	32.0	%
gefunden	10.6	0.7	1.1	34.6	%

4.4.2 $(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 2\text{CF}_3\text{COOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**5**)

Synthese und Kristallisation von **5** wurden ausgeführt wie oben für **4** beschrieben, wobei in einem repräsentativen Experiment 170 mg Präkursor, welcher aus flüssigem NH_3 erhalten wurde, und 3 ml wasserfreie Trifluoressigsäure als Lösungsmittel eingesetzt wurden. Die gelbe Lösung wurde offen an der Luft gelagert, wobei innerhalb einer Woche farblose Kristalle von **5** wuchsen. Ein geeigneter Kristall zur Kristallstrukturanalyse wurde direkt aus der Mutterlauge entnommen. Die Mutterlauge* wurde abgesaugt und die Kristalle im Hochvakuum bis zu einem Druck von 10^{-2} hPa getrocknet (63 mg, 24 %, bezogen auf Eu). *Die Titration der Mutterlauge ergab einen Säureanteil von 77.2 %, angenommen als Trifluoressigsäure. Die Differenz (22.8 %) kann als Wassergehalt der Mutterlauge angesehen werden. IR-Spektrum [cm^{-1}]: $\nu(\text{O}-\text{H})$: 3607 (w), 3540 (vw), 3225 (w); 1750 (w); $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$: 1694 (s); 1605 (m); $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$: 1460 (m); 1423 (w); $\nu(\text{C}-\text{F})$: 1200, 1146 (s); $\gamma(\text{O}-\text{H})$: 858 (vw); $\nu(\text{C}-\text{C})$: 846 (w); $\delta(\text{CF}_3)$: 800 (m); 733 (vw); $\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})$: 723 (m); 700 (vw); $\delta(\text{CF}_3)$: 613 (vw), 521, 443 (w). Raman-Spektrum [cm^{-1}]: 1750 (vw); $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$: 1709 (w); 1650 (w); $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$: 1466 (s); $\nu(\text{C}-\text{F})$: 1200 (w); $\nu(\text{C}-\text{C})$: 850 (s); $\delta(\text{CF}_3)$: 825 (w); $\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})$: 733 (m); $\delta(\text{CF}_3)$: 617 (m), 444 (s); 285 (m); 154, 90 (s). ^{19}F -NMR-Spektrum ($\text{D}_2\text{O}/\text{NaOH}$) [ppm]: -75.56 (s, CF_3); -122.52 (s, F^-).

Elementaranalyse für **5** [ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_{34.5}\text{F}_{50}\text{Eu}_6$ (2801.3 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

	C	H	N	Eu	
berechnet	12.0	0.8	1.0	32.6	%
gefunden	11.4	0.8	1.0	31.9	%

4.4.3 $(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 2\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**6**)

Synthese und Kristallisation von **6** und **7** wurden ausgeführt wie oben für **3** beschrieben, wobei in einem repräsentativen Experiment 230 mg Präkursor und 3 ml der Pentafluorpropionsäure aus **3**

eingesetzt wurden. Die gelbe Lösung wurde offen an der Luft gelagert, wobei nach einigen Tagen farblose Kristalle von **6** mit geringen Anteilen von **7** wuchsen. Die Ampulle wurde verschlossen, um die weitere Hydrolyse zu **3** zu begrenzen. Kristalle zur Kristallstrukturanalyse wurden direkt aus der Mutterlauge entnommen. Die Mutterlauge* wurde abgesaugt und die Kristalle im Hochvakuum bis zu einem Druck von 10^{-2} hPa getrocknet (200 mg, ca. 40 %, bezogen auf Eu). *Die Titration ergab einen Säureanteil von 94.8 %, angenommen als Trifluoressigsäure. Die Differenz (5.2 %) kann als Wassergehalt der Mutterlauge angesehen werden. IR-Spektrum [cm^{-1}]: $\nu(\text{O}-\text{H})$: 3603 (*w*), 3536 (*vw*), 3375 (*w*); $\nu(\text{N}-\text{H})$: 3229, 3091, 2875 (*w*); $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1764 (*w*); $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$: 1696 (*s*); 1626 (*w*); $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$: 1439 (*m*); $\nu(\text{CF}_3-\text{CF}_2)$: 1327 (*m*); $\nu(\text{C}-\text{F})$: 1210 (*m*), 1158 (*s*); $\nu(\text{CF}_2-\text{COO})$: 1034 (*s*); $\delta(\text{C}-\text{C})$: 821 (*w*); $\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})$: 729 (*m*); $\delta(\text{CF}_3)$: 584, 539 (*w*); 407 (*w*). Raman-Spektrum [cm^{-1}]: $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1776 (*w*); $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$: 1709 (*s*); $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$: 1442 (*s*); $\nu(\text{CF}_3-\text{CF}_2)$: 1332 (*w*); $\nu(\text{C}-\text{F})$: 1218 (*w*), $\nu(\text{CF}_2-\text{COO})$: 1039 (*w*); $\delta(\text{C}-\text{C})$: 826 (*s*); 779 (*s*); $\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})$: 739 (*m*); 624 (*w*); $\delta(\text{CF}_3)$: 584, 542 (*w*); 426 (*s*); 394 (*s*); 361 (*s*); 295 (*m*); 143, 118, 78 (*s*).

Elementaranalyse für

6 [ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_{38}\text{F}_{78}\text{Eu}_6$ ($3564.5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)] und

7 [ber. für $\text{C}_{90}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_{66}\text{F}_{166}\text{Eu}_{12}$ ($7204.5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)]:

	C	H	N	Eu	
berechnet für 6	14.2	0.8	0.8	25.6	%
berechnet für 7	15.0	0.5	0.8	25.3	%
gefunden	13.8	0.4	0.7	26.0	%

4.4.4 $(\text{NH}_4)_4[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH})_2][\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH})_4]$ (**7**)

Siehe Verbindung **6**.

4.4.5 $[(\text{NH}_4)_{1-x}(\text{H}_3\text{O})_x]_2[\text{Yb}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.25$) (**8**)

In einem repräsentativen Experiment wurden 0.584 g (0.337 mmol) Yb in 50 ml getrocknetem, flüssigen NH_3 gelöst und mit 0.903 g (0.675 mmol) $\text{NH}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)$ versetzt. Die rotbraune Suspension wurde 1 h bei ca. -30°C nachgerührt. Das NH_3 wurde verdampft und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet, bis ein Druck von 10^{-3} hPa erreicht wurde und der Rückstand zu einem feinen, grünlichen Pulver zermahlen werden konnte (0.816 g). 100 mg dieses Präkursors wurden mit 2 ml wasserfreier Trifluoressigsäure gerührt und die unlöslichen Anteile über Nacht absitzen gelassen. Der Überstand wurde in eine Ampulle gedrückt und offen an der Luft gelagert, wobei innerhalb einer Woche farblose Kristalle von **8** wuchsen. Ein geeigneter Kristall zur Kristallstrukturanalyse wurde direkt aus der Mutterlauge entnommen. Die Mutterlauge wurde abgesaugt und die Kristalle im Hochvakuum bis zu einem Druck von 10^{-2} hPa getrocknet (50 mg, 27 %, bezogen auf Yb). IR-Spektrum [cm^{-1}]: $\nu(\text{O}-\text{H})$: 3374, 3287 (*w*); $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$: 1665 (*s*); 1613 (*m*); 1569 (*m*); $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$: 1473 (*m*); 1342 (*w*); $\nu(\text{C}-\text{F})$: 1204, 1142 (*s*); $\nu(\text{C}-\text{C})$: 849 (*m*); $\delta(\text{CF}_3)$: 798 (*m*); $\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})$: 724 (*s*); 687 (*w*); $\delta(\text{CF}_3)$: 613, 522, 452 (*vw*).

Elementaranalyse für **8** [ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{23.50}\text{N}_{1.50}\text{O}_{32.50}\text{F}_{44}\text{Yb}_6$ ($2727.2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)]:

	C	H	N	Yb	
berechnet	10.6	0.9	0.8	38.1	%
gefunden	10.7	0.8	1.0	-	%

4.5 Analysemethoden

4.5.1 Einkristallstrukturanalyse

Kristalle von **1–8** wurden von der Mutterlauge in perfluorierte Öltropfen transferiert und unter einem Polarisationsfiltermikroskop geeignete Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse ausgewählt. Der ausgewählten Kandidaten wurden mittels CryoLoop™ auf einem Goniometerkopf montiert und mit monochromatischer Mo- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) geröntgt. Die Messungen erfolgten für **2** mit einem *STOE & Cie IPDS 2T* Diffraktometer bei 223 K und für alle anderen Verbindungen mit einem *Bruker APEX II CCD* Diffraktometer bei 120 K. Zellbestimmung, Datensammlung, Datenintegration und Datenreduktion erfolgten mit den Programmen *X-AREA*^[219] bzw. *APEX2*^[220]. Für **2** wurde eine numerische Absorptionskorrektur mit *XPREP* vorgenommen. Für alle anderen Verbindungen wurde eine Multi-Scan-Korrektur mit *SADABS* vorgenommen. Strukturlösung mittels Direkten Methoden und Strukturverfeinerung erfolgten mit dem *SHELXTL*-Programmpaket.^[221-222] Die Positionen aller Nichtwasserstoffatome wurden erst unter Verwendung isotroper Auslenkungsparameter lokalisiert und anschließend unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter, durch die Minimierung der Fehlerquadratsummen innerhalb mehrerer Rechenzyklen, verfeinert.

H-Atome wurden mit idealisierten Bindungslängen und Bindungswinkeln in das Strukturmodell einbezogen. Für H-Atome, die an C, N oder O gebunden sind, wurde ein Reitermodell, mit festgelegten Bindungslängen von 0.98, 0.95, 0.91 und 0.83 Å für CH₃, CH, NH und OH, verwendet. H-Atome an H₂O und an H₃O⁺ wurden zunächst auf die Position des Mutteratoms generiert und die Molekülgeometrie durch 1,3-Abstände von 1.31 und 1.39 Å für H₂O und H₃O⁺ festgelegt. Die Ammoniumionen wurden als starre Gruppen mit idealisierter tetraedrischer Geometrie behandelt. Die Auslenkungsparameter der H-Atome U_{iso} wurden auf das 1.5, 1.5, 1.5 und 1.2-fache der äquivalenten Auslenkungsparameter U_{eq} der Mutteratome von OH, NH, CH₃ und CH gesetzt. Fehlgeordnete Perfluoralkylgruppen wurden durch Teilbesetzungslagen berücksichtigt und dann mit U_{ij} -restraints und nötigenfalls mit weiteren geometrischen Einschränkungen versehen. Pentafluorethylgruppen wurden anschließend als starre Gruppen behandelt und verfeinert.

Die ausverfeinerten Datensätze wurden mittels *checkCIF*^[223] auf ihre Publikationsreife hin geprüft und die Berichte an diese Arbeit angehängt. Die Molekülgrafiken wurden mit *DIAMOND*^[224] erstellt, wobei die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % und die H-Atome mit willkürlich gewählte Radien dargestellt werden.

4.5.2 Elementaranalyse

Die CHNS-Analysen wurden mit einem *vario MICRO cube* Elementaranalysator^[225] durchgeführt. Hierzu wurden ca. 2 mg der Proben in einen Miniaturtiegel aus Zinn eingewogen und verschlossen. Die Proben werden im Sauerstoffstrom verbrannt und die Verbrennungsgase durch eine Kombination von Oxidations- und Reduktionskatalysatoren zu CO₂, H₂O, SO₂ und N₂ umgesetzt. Die Gase werden von einer Adsorptionssäule gebunden und mit Helium als Trägergas nach dem Prinzip der thermisch programmierten Desorption nacheinander von einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor erfasst. Gegen eine externe Kalibrierung mit Sulfanilamid erfolgt die Angabe der Ergebnisse in % C, H, N, S bezogen auf die Einwaage. Die Reproduzierbarkeit unter Wiederholbedingungen lag bei ca. 0.3 % abs.

4.5.3 Europiumgehalt

Die Elementaranalysen werden durch den Europiumgehalt ergänzt, der mit einer titrimetrischen Methode bestimmt wurden.^[226-229] Hierzu wurden 20-150 mg der Probe eingewogen^{13†} und in 10 ml halbkonz. Salzsäure gelöst. Diese Lösung wurde mit 50 ml Wasser in einen Tropftrichter gespült und auf eine 20 cm hohe Schicht Zinkamalgame^{14†} getropft, welches in eine Chromatographiesäule (Ø 2 cm) gefüllt worden war. Das in den Proben enthaltene Eu^{3+} wird durch Zinkamalgame zu Eu^{2+} reduziert. Ein zu diesem Zweck geeignetes Zinkamalgame enthält 1 % seiner eigenen Masse an Quecksilber.^[230] Die unten austropfende Flüssigkeit wurde in einem 250-ml-Dreihalskolben aufgefangen, der 15 ml $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Reagenz und zwei Tropfen Ferroin enthält [2.70 g $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml Schwefelsäure, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$, lösen.]. Um Luftsauerstoff zu verdrängen und fernzuhalten, wurde ein stetiger Stickstoffstrom durch den Kolben hindurchgeleitet. Nachdem die Lösung den Reduktor passiert hatte, wurde mit 40 ml Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/l}$, nachgewaschen, der Kolbeninhalt (*nicht* mehr unter Schutzgas) mit 2 ml konz. Phosphorsäure angesäuert und mit Cerdisulfat, $c[\text{}^{1/1} \text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 0.05 \text{ mol/l}$, bis zum scharf erfolgenden Farbumschlag von orange nach blau titriert. Da der Endpunkt deutlich »schleppt«, muss gegen Ende sehr langsam titriert werden! Ein Teil des Europiums entgeht durch Sauerstoff in den verwendeten Reagenzien und/oder durch Hydrolyse der Erfassung. Aus diesem Grund wurde die verwendete Cerdisulfatlösung empirisch gegen Portionen von Eu_2O_3 eingestellt, die etwa so viel Europium entsprachen, wie in den Proben erwartet wurde. Die Zuverlässigkeit wurde anhand Standardabweichungen abgeschätzt, die bei der Mehrfachbestimmung von Eu_2O_3 erhalten wurden (■Tab. 21). Bei der sorgfältigen Ausführung der Bestimmung ist davon auszugehen, dass die Reproduzierbarkeit auch für sehr kleine Einwaagen besser $\pm 1 \%$ abs. ist.

Der apparative Aufbau zur Bestimmung des Europiumgehaltes wird in ■Abb. 57 gezeigt.

4.5.4 Spektroskopische Methoden

i) ¹⁵¹Eu-Mößbauer-Spektroskopie

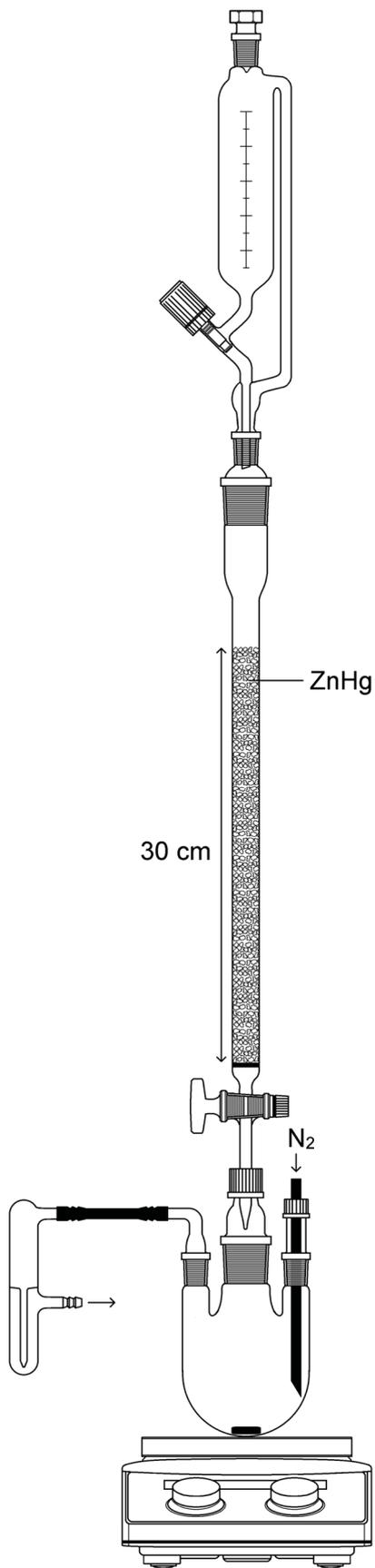
Zur ¹⁵¹Eu-Mößbauer-spektroskopischen Untersuchung wurden die Proben mit α -Quarz gemischt und in einem dünnwandigen PMMA-Behälter (Ø 2 cm) luftdicht verklebt. Die Absorberdicke wurde so berechnet, dass sie 10 mg Eu/cm^2 des Probenträgers entsprach. Die vorbereiteten Proben wurden von einem Kryostaten mit Stickstoff auf 78 K (1, 2 und 3), oder mit Helium auf 6 K (Präkursoren) abgekühlt, während die ¹⁵¹Sm:EuF₃-Röntgenquelle bei RT gehalten wurde. Die Anregung der Probe erfolgte in Transmissionsgeometrie mit dem 21.53 keV-Übergang von ¹⁵¹Eu mit einer Aktivität von 55 MBq (1 % der Gesamt-Aktivität der Röntgenquelle). Die Ergebnisse wurden mit dem Programm *WinNormos for Igor6*^[231] gefittet und mit dem Programm *CorelDraw 2017*^[232] geplottet.

i

13† Die Waage in der Glovebox ist zu diesem Zweck ungeeignet, da sie aufgrund der fehlenden Luftfeuchtigkeit keinen stabilen Wert anzeigt. Bei der Analyse luftempfindlicher Verbindungen müssen diese in der Glovebox zunächst ungefähr eingewogen und die genaue Masse nach dem Ausschleusen durch die Rückwaage des Probengefäßes auf einer außerhalb befindlichen Analysenwaage bestimmt werden.

14† Das Zinkgries (Korngröße 20-30 mesh) wird mit der notwendigen Menge einer kaltgesättigten Lösung von HgCl_2 in Wasser (ca. 4.8 %-ig) versetzt und mit dem Glasstab durchgerührt, wobei die Amalgamierung unter Erwärmung und Graufärbung des Zinks innerhalb einer Minute vonstattengeht. Der Überstand wird abdekantiert und das Zinkamalgame mit verd. Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/l}$, gewaschen.

Versuchsaufbau zur Europiumbestimmung



■ **Abb. 57:** Versuchsaufbau zur Europiumbestimmung.

Ergebnisse der Europiumbestimmung

■ Tab. 21: Ergebnisse der Europiumbestimmung.

#	Verbindung	m_{Ein} [g]	V [ml]	$m(\text{Eu})$ [g]	WFR [%]	\emptyset	Stabw.
Methodenfaktor bei 200 mg Eu_2O_3 (99.9 %)							
1	Eu_2O_3	0.1993	22.00	0.1672	97.0	96.8	0.27
2		0.1917	21.02	0.1597	96.4		
3		0.1429	15.75	0.1197	96.9		
4		0.1943	21.44	0.1629	97.0		
5		0.2148	23.70	0.1801	97.0		
6		-	-	-	-		
7		-	-	-	-		
Methodenfaktor bei 100 mg Eu_2O_3 (99.9 %) und weniger							
1	Eu_2O_3	0.0730	8.25	0.0627	99.3	99.5	0.51
2		0.0539	6.10	0.0463	99.5		
3		0.0205	2.30	0.0175	98.6		
4		0.0198	2.25	0.0171	99.9		
5		0.0197	2.24	0.0170	99.9		
6		0.0198	2.23	0.0169	99.0		
7		0.0208	2.37	0.0180	99.9		
Analyseergebnisse							
1	Präkursor	0.1591	7.85	0.0600	37.7	36.9	0.73
2	$\text{Eu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$	0.2437	11.56	0.0883	36.2		
3		0.2361	11.40	0.0871	36.9		
1	Präkursor	0.2148	9.40	0.0718	33.4	34.1	0.98
2	$\text{Eu}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2$	0.2061	9.05	0.0691	33.6		
3		0.2638	12.15	0.0928	35.2		
1	1	0.1108	4.60	0.0351	31.7	31.6	0.21
2		0.1301	5.35	0.0409	31.4		
3		-	-	-	-		
1	2	0.0683	2.65	0.0202	29.6	29.4	0.39
2		0.0785	3.00	0.0229	29.2		
3		-	-	-	-		
1	3	0.0743	2.05	0.0157	21.1	21.1	-
2		-	-	-	-		
3		-	-	-	-		
1	4	0.0109	0.45	0.0034	31.5	31.9	0.35
2		0.1263	5.27	0.0403	31.9		
3		0.1161	4.90	0.0374	32.2		
1	5	0.0617	2.80	0.0214	34.7	34.7	-
2		-	-	-	-		
3		-	-	-	-		
1	6/7	0.0951	3.30	0.0252	26.5	26.0	0.68
2		0.1271	4.25	0.0325	25.5		
3		-	-	-	-		

ii) Photolumineszenzspektroskopie

Statische und zeitaufgelöste photolumineszenzspektroskopische Untersuchungen von **1**, **2** und **3** wurden mit einem *FLS1000* Photolumineszenzspektrometer (*Edinburgh Instruments*) durchgeführt, mit einer 450 W Xe-Lampe als Anregungsquelle, Anregungs- und Emissions-Monochromatoren in Czerny-Turner-Geometrie (Fokallänge 2×325 mm) und Peltier-gekühltem *PMT-980* Photomultiplier als Detektor. Alle Spektren und Abklingkurven wurden bei 298±5 K gemessen. Emissionsspektren wurden bezüglich Gittereffizienz und Multiplierempfindlichkeit korrigiert und Anregungsspektren zusätzlich bezüglich des Lampenspektrums korrigiert. Abklingkurven wurden mit Zeit-korrelierter Einzelphotonendetektion aufgenommen. Im Zeitbereich <1 µs wurden gepulste Laserdioden mit Pulsbreiten von ca. 75 ps zur Anregung verwendet: *EPL-320* zur Anregung bei 320 nm und *EPL-375* zur Anregung bei 375 nm (*Edinburgh Instruments*). Im Zeitbereich >1 µs wurde eine 150 W Xe-Blitzlichtlampe mit Pulsbreiten von ca. 2 µs verwendet.

iii) Schwingungsspektroskopie

IR-Spektren wurden mit einem *Perkin Elmer Spectrum Two* FT-IR-Spektrometer,^[233] ausgestattet mit ATR-Einheit und LiTaO₃-Detektor (4000–350 cm⁻¹) aufgenommen. Raman-Spektren wurden mit einem *Bruker MultiRAM* Raman-Spektrometer,^[234] ausgestattet mit Nd:YAG-Laser (1064 nm) und InGaAs-Detektor (4000–70 cm⁻¹) aufgenommen. Die Intensität der Banden und Linien wird wie folgt klassifiziert: *s* (*strong*) ≥50 % der Intensität der stärksten Bande bzw. der stärksten Linie; *m* (*medium*) ≥30 %; *w* (*weak*) ≥10 %; *vw* (*very weak*) ≤10 %.

iv) ¹⁹F-NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden mit einem *Bruker Avance III 300 MHz* NMR-Spektrometer aufgenommen. Hierzu wurden ca. 10-20 mg der Probe in einem NMR-Röhrchen in 0.7 ml D₂O gelöst und ein erstes ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen. Die an Europium gebundenen Fluorid-Ionen, wurden durch einen Tropfen konz. NaOH freigesetzt und ein zweites ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von teilweise mitgefälltem EuF₃ ist nur eine qualitative Auswertung möglich. Die chemische Verschiebung der Signale wurde auf die Anregungsfrequenz von CFC₃ referenziert. Die Bearbeitung der Spektren erfolgte mit dem Programm *MestReNova*.^[235]

4.5.5 Thermoanalyse

TGA-Kurven wurden im Temperaturbereich von 25-600 °C mit einem *Netzsch TG 209 F3* System aufgenommen. DSC-Kurven wurden im Temperaturbereich von 25-450 °C mit einem *Mettler Toledo DSC 1 STAR^e* System aufgenommen. Hierzu wurden 10-15 mg der Probe in einen Miniaturtiegel aus Aluminium eingewogen und unter Stickstoffatmosphäre aufgeheizt. Eine Basislinienkorrektur der DSC-Kurven wurde vorgenommen.

4.5.6 Karl-Fischer-Titration

Die Wasserbestimmungen wurden mit einem *Metrohm 831 KF Coulometer* durchgeführt. Hierzu wurden 0.1 ml Probeflüssigkeit mittels 1-ml-PE-Spritze inkl. Kanüle aufgezogen und die Spritze auf der Analysenwaage tariert. Anschließend wurde die Probe über das Septum in die Probenkammer eingespritzt und die Einwaage durch Rückwaage der Spritze ermittelt. Die Ergebnisse wurden gegen einen frisch geöffneten 100 ppm Wasserstandard korrigiert. Die Mutterlaugen der hydratisierten Carboxylate wurden nicht mittels cKFT auf ihren Wassergehalt untersucht, sondern durch Titration der enthaltenen Säure gegen Natronlauge und anschließende Differenzbildung.

5

5 Zusammenfassung

Die Reaktionen von $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2\text{CCF}_3$ und $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5$ mit Europium in flüssigem Ammoniak führt zu gelben Substanzen, in denen mittels ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie hohe Anteile an $\text{Eu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ bzw. $\text{Eu}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2$ nachgewiesen wurden. Diese Oxidation des Europiums wird von einer Aktivierung von C–F-Bindungen der perfluorierten Carboxylat-Ionen begleitet, was einen gewissen Gehalt an NH_4F in den Substanzen mit sich bringt. Mit diesen luftempfindlichen Substanzen als Präkursoren, konnten sieben neue Europiumverbindungen und in analoger Weise eine neue Ytterbiumverbindung synthetisiert und u. a. kristallstrukturanalytisch charakterisiert werden (■Tab. 22):

- $[\text{Eu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{dmf})_2]_\infty$ (**1**)
- $(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{CF}_3\text{COOH})_6]$ (**2**)
- $(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH})_6] \cdot 8\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$ (**3**· $8\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$)
- $(\text{NH}_4)(\text{H}_3\text{O})[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CF}_3\text{COOH})_3]$ (**4**)
- $(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{CF}_3\text{COOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**5**)
- $(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**6**)
- $(\text{NH}_4)_4[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{24}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH})_2][\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH})_4]$ (**7**)
- $[(\text{NH}_4)_{1-x}(\text{H}_3\text{O})_x]_2[\text{Yb}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.25$) (**8**)

Verbindung **1** ist ein Koordinationspolymer, welches das Bis(N,N-dimethylformamid)-Solvat von $\text{Eu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ und das erste synthetisierte Ln^{II} -perfluorcarboxylat darstellt. Im Rahmen einer Erstbestimmung konnte auch seine Festkörperstruktur aufgeklärt werden.

Die weiteren Verbindungen **2–8** sind fluoridische Ln^{III} -perfluorcarboxylate, die als gemeinsames Strukturmerkmal über *oktahedro*-hexanukleare $[\text{Ln}_6]$ -Kerne verfügen, deren Oktaederflächen von μ_3 -Fluoridoliganden überkappt werden. Eine Recherche in der CSD^[236] (Version 5.43, Update Nov. 2021) belegt den Neuigkeitswert dieser Verbindungen: Es gibt 80 Treffer für *oktahedro*-hexanukleare Lanthanoidkomplexe des Typs, $[\text{Ln}_6\text{L}_8]$, mit acht beliebigen μ_3 -Liganden und ohne zentrale μ_6 -Liganden, aber nur zwei enthalten μ_3 -Halogenidoliganden: ein Carboxylatokomplex mit $[\text{Tb}_6\text{F}_8]$ -^[188] und ein Cyclopentadienylkomplex mit $[\text{Yb}_6\text{I}_8]$ -Kern.^[237] Bei **3**· $8\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$ handelt es sich zusätzlich um ein seltenes Beispiel für ein labiles 1:8-Addukt mit acht Äquivalenten Kristallsäure, welches außerhalb der Mutterlauge sehr leicht zu **3** abgebaut wird.

In **2** und **3** wurde der Oxidationszustand des Europiums neben ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie mittels Photolumineszenzspektroskopie verifiziert. Hierbei konnte die Beobachtung von LING *et al.* aus 2020 auch für Europium bestätigt werden, dass μ_3 -Fluoridoliganden aufgrund ihrer niedrigen Schwingungsenergie kaum zur nichtstrahlenden Relaxation der angeregten Zustände der Ln^{3+} -Ionen beitragen und zu längeren Lumineszenzlebensdauern als bei ähnlich konstruierten Komplexen mit μ_3 -Hydroxidoliganden führen.^[188]

Durch die Koordination von μ_2 -Perfluorcarboxylatoliganden an allen zwölf Oktaederkanten der $[Ln_6F_8]$ -Kerne werden diese in **2–8** zu anionischen $[Ln_6F_8(O_2CR)_{12}]^{2-}$ Komplexen erweitert, deren sechs Oktaederecken in unterschiedlicher Weise koordiniert sind. Hierbei wurde für die Eu^{III} -perfluorcarboxylate **2–7** eine Abhängigkeit der Koordination dieser Oktaederecken vom Wassergehalt der Mutterlauge bei der Kristallisation der Verbindungen festgestellt. Während in aus wasserfreien Perfluorcarbonsäuren die entsprechenden *Hexakis*(perfluorcarbonsäure)-Addukte **2** und **3** kristallisieren, bilden sich mit steigendem Wassergehalt bei der Synthese die partiell bis vollständig hydratisierten Varianten **4–7** dieser Verbindungen (■Abb. 58).

Aufgrund der fehlenden Löslichkeit des in analoger Weise synthetisierten Ytterbium-Präkursors in wasserfreien Perfluorcarbonsäuren, konnte nur die vollständig hydratisierte Verbindung **8** durch die Kristallisation aus wässrigen Lösungen erhalten werden.

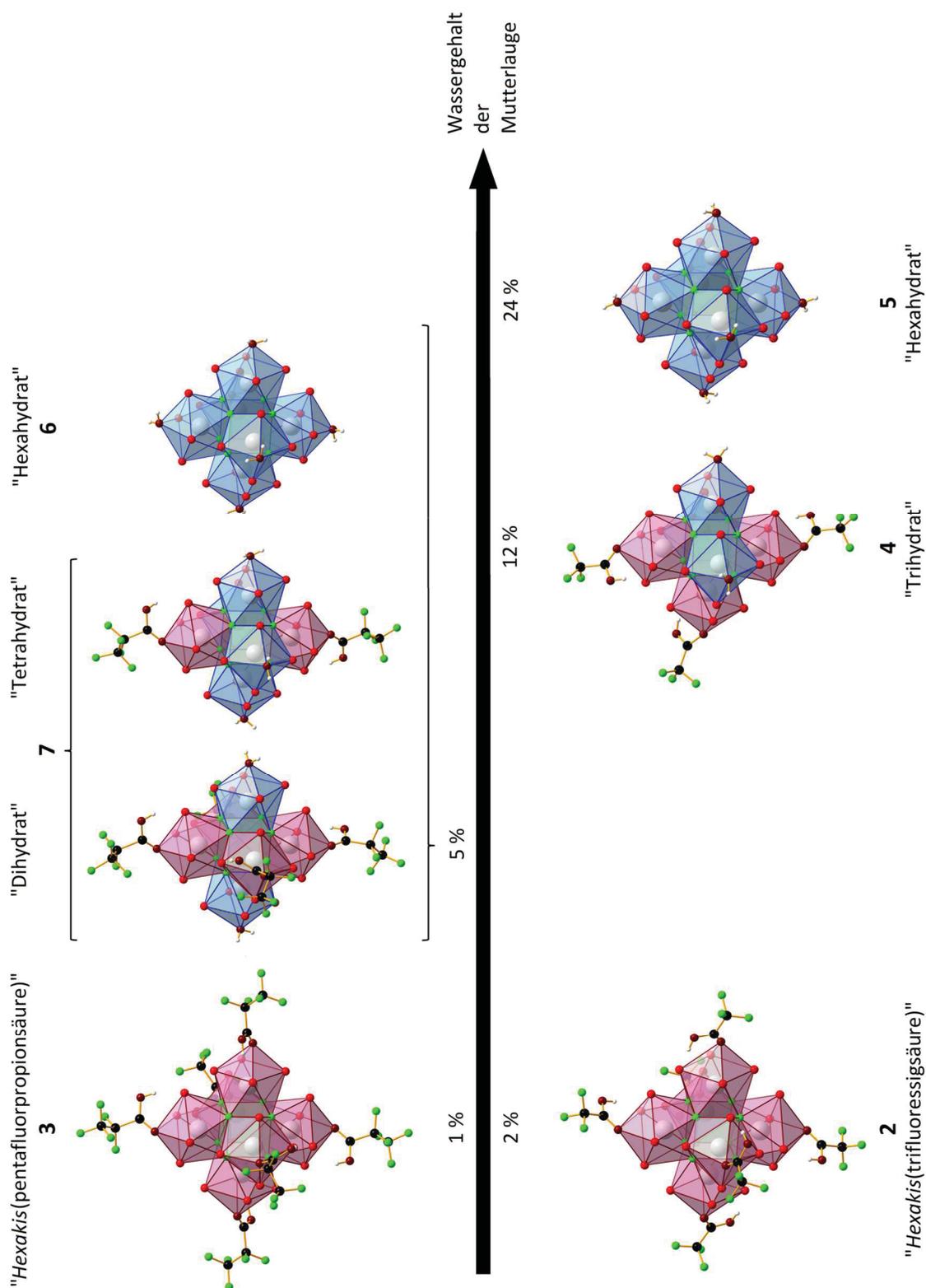
Werden Lösungen mit entsprechendem Wassergehalt in verschlossenen Gefäßen bei 8 °C gelagert, können die Kristalle von **2–8** nach mehrmonatigem Wachstum eine Größe von mehreren Millimetern erreichen (■Abb. 59).

■Tab. 22: Vergleich ausgewählter Strukturparameter [\AA , °] der Verbindungen **1–8**.

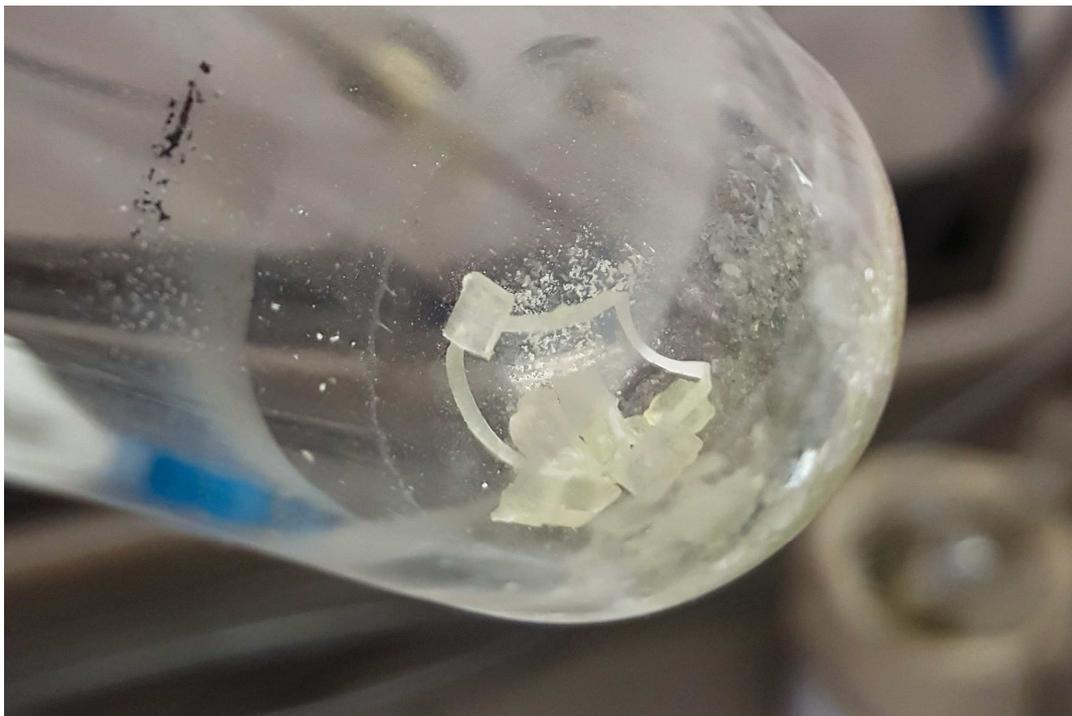
	1	2 [Eu ₆ F ₈]	3	4	5	6	7	8 [Yb ₆ F ₈]	[Tb ₆ F ₈]
RG	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$Pnma$
Z	2	4	4	1	1	1	2	2	4
a	8.19	12.06	17.62	11.99	11.97	12.63	13.94	12.14	36.19
b	9.52	25.60	33.28	12.42	12.39	13.69	24.61	17.51	23.76
c	11.29	27.19	26.20	14.63	14.50	13.72	28.53	15.19	15.01
α	98.4	90	90	103.0	107.4	84.23	85.8	90	90
β	99.7	95.5	91.7	100.8	109.0	87.44	89.8	103.0	90
γ	101.1	90	90	117.2	103.9	77.26	78.0	90	90
R_1	0.045	0.089	0.039	0.030	0.026	0.029	-	0.019	0.098
$wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.090	0.023	0.078	0.076	0.067	0.074	-	0.043	0.023
$Ln-F$	-	2.39	2.37	2.38	2.38	2.38	-	2.29	2.38
$Ln-O$, Kanten	-	2.40	2.40	2.40	2.40	2.41	-	2.30	2.34
$Ln-O$, Ecken	-	2.67	2.66	2.69	2.55	2.57	-	2.50	-
$Ln \cdots Ln$	4.09	4.01	3.98	3.99	3.98	3.99	-	3.83	3.97

Der [Tb₆F₈]-Kern ist das bisher einzige Beispiel einer anderen Arbeitsgruppe für Komplexe dieser Art.^[188]

Neben den beschriebenen Hydratisierungsstufen der Komplexe weisen die Verbindungen **2–8** weitere interessante Struktureigenschaften auf, wie die für **3**·8C₂F₅COOH erwähnte Einlagerung von Perfluorcarbonsäuremolekülen ohne direkte Bindung an ein Lanthanoid, die auch **5** und **6** zeigen. Die Einlagerung von Wasserdimeren wird in **5** beobachtet. In den meisten Fällen sind signifikante Anteile der Kristallstrukturen fehlgeordnet, was sowohl abhängig voneinander als auch unabhängig voneinander auftreten kann. Das interessanteste Beispiel in diesem Zusammenhang ist sicherlich die Bildung eines Substitutionsmischkristalls von **8**, in dem die Substitution eines Teils der NH₄⁺-Ionen durch H₃O⁺-Ionen Einfluss auf weite Teile der Kristallstruktur ausübt, darunter eine Abhängigkeit des Koordinationsmodus eines der μ_2 -Carboxylatoliganden, der im einen Fall bidentat und im anderen Fall monodentat an die Ytterbiumzentren koordiniert.



■ **Abb. 58:** Hydratisierungsgrad der zentralen $[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CR})_{12}]^{2-}$ Komplexe in **2–7**, in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Mutterlauge bei der Synthese der Verbindungen. Bei der Kristallzucht in annähernd wasserfreien Perfluorcarbonsäuren werden die entsprechenden *Hexakis*(perfluorcarbonsäure)-Addukte **2–3** erhalten. Bei größeren Wassergehalten findet eine schrittweise Hydratisierung statt, wobei in $\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$ bereits bei ca. 5 % H_2O in der Mutterlauge ein kombiniertes Di- und Tetra- (**7**), sowie ein Hexahydrat (**6**) erhalten werden. Bei CF_3COOH treten erst bei ca. 12 % bzw. 24 % H_2O (azeotrope Zusammensetzung) ein Tri- (**4**) und ein Hexahydrat (**5**) auf.



■ **Abb. 59:** Kristalle von **3** nach der Entfernung der Mutterlauge und der Trocknung im Vakuum, mit Teflonring am Boden der Ampulle als Größenvergleich. Die monoklinen Kristalle erreichen eine Größe von ca. 2–3 mm. Das Wachstum von Kristallen dieser Größe hat drei Monate benötigt.

Potential für weitere Untersuchungen bietet der Einfluss weiterer Hydratisierungsstufen sowie die Verwendung anderer Carboxylate auf die strukturchemischen Eigenschaften der Verbindungen. Aus spektroskopischer Sicht ist der Einfluss der Aqualiganden auf die Lumineszenzlebensdauer der hydratisierten Komplexe von Interesse. Aus materialtechnischer Sicht stellen die hier vorgestellten Verbindungen potentielle Präkursoren für neue, fluoridische Materialien dar.

6

6 Summary

The reactions of ammonium trifluoroacetate and ammonium pentafluoropropionate with europium in liquid ammonia yield yellow substances in which high amounts of europium(II) trifluoroacetate and europium(II) pentafluoropropionate, respectively, could be detected *via* ^{151}Eu -Mössbauer spectroscopy. This oxidation of europium is accompanied by an activation of C–F bonds of the perfluorinated carboxylate ions, which results in a certain amount of NH_4F in the substances. Using these air-sensitive substances as precursors, seven new europium compounds and, in an analogous procedure, one new ytterbium compound were synthesized in the course of this work and characterized, including by crystal structure analysis (■Tab. 23):

- $[\text{Eu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{dmf})_2]_\infty$ (**1**)
- $(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{CF}_3\text{COOH})_6]$ (**2**)
- $(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH})_6] \cdot 8\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$ (**3**· $8\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$)
- $(\text{NH}_4)(\text{H}_3\text{O})[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CF}_3\text{COOH})_3]$ (**4**)
- $(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{CF}_3\text{COOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**5**)
- $(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**6**)
- $(\text{NH}_4)_4[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{24}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH})_2][\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_{12}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH})_4]$ (**7**)
- $[(\text{NH}_4)_{1-x}(\text{H}_3\text{O})_x]_2[\text{Yb}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.25$) (**8**)

Compound **1** is a coordination polymer representing the bis(*N,N*-dimethylformamide) solvate of $\text{Eu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ and the first synthesized Ln^{II} perfluorocarboxylate whose identity could be verified by the successful determination of its solid-state structure.

The other compounds **2–8** are fluoridic Ln^{III} perfluorocarboxylates, all of which contain *octahedro*-hexanuclear $[\text{Ln}_6]$ cores as a shared structural feature, with their octahedral faces capped by μ_3 -fluorido ligands. A search in the CSD^[236] (version 5.43, update Nov. 2021) demonstrates the novelty of these compounds: There are 80 hits for *octahedro*-hexanuclear lanthanide complexes of the type, $[\text{Ln}_6\text{L}_8]$, with any eight μ_3 -ligands and no central μ_6 -ligands, but only two contain μ_3 -halogenido ligands: a carboxylato complex with $[\text{Tb}_6\text{F}_8]$ -^[188] and a cyclopentadienyl complex with $[\text{Yb}_6\text{I}_8]$ -core.^[237]

In addition, **3**· $8\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$ is a rare example of a labile adduct with eight equivalents of crystallized acid, which is readily degraded to **3** in the absence of the mother liquor.

In **2** and **3**, the oxidation state of europium was verified by photoluminescence spectroscopy in addition to ^{151}Eu -Mössbauer spectroscopy. Here, the observation of LING *et al.* from 2020 could also be confirmed for europium that μ_3 -fluorido ligands hardly contribute to the nonradiative relaxation of the excited states of the Ln^{3+} ions due to their low vibrational energy and thus lead to longer luminescence lifetimes compared to similarly constructed complexes with μ_3 -hydroxido ligands.^[188]

By coordinating μ_2 -perfluorocarboxylato ligands to all twelve octahedral vertices of the $[Ln_6F_8]$ cores, these are expanded in **2–8** to anionic $[Ln_6F_8(O_2CR)_{12}]^{2-}$ complexes, whose six octahedral vertices can be coordinated in different ways. For the Eu^{III} perfluorocarboxylates **2–7**, the coordination of these octahedral vertices was found to depend on the water content of the mother liquor during crystallization of the compounds. While the *hexakis*(perfluorocarboxylic acid) adducts **2** and **3** crystallize from anhydrous perfluorocarboxylic acids, the partially to completely hydrated derivatives **4–7** of these compounds form with increasing water content during the synthesis (**Abb. 60**). Due to the lack of solubility of the synthesized ytterbium precursor in anhydrous perfluorocarboxylic acids, only the fully hydrated compound **8** could be obtained by crystallization from aqueous solutions.

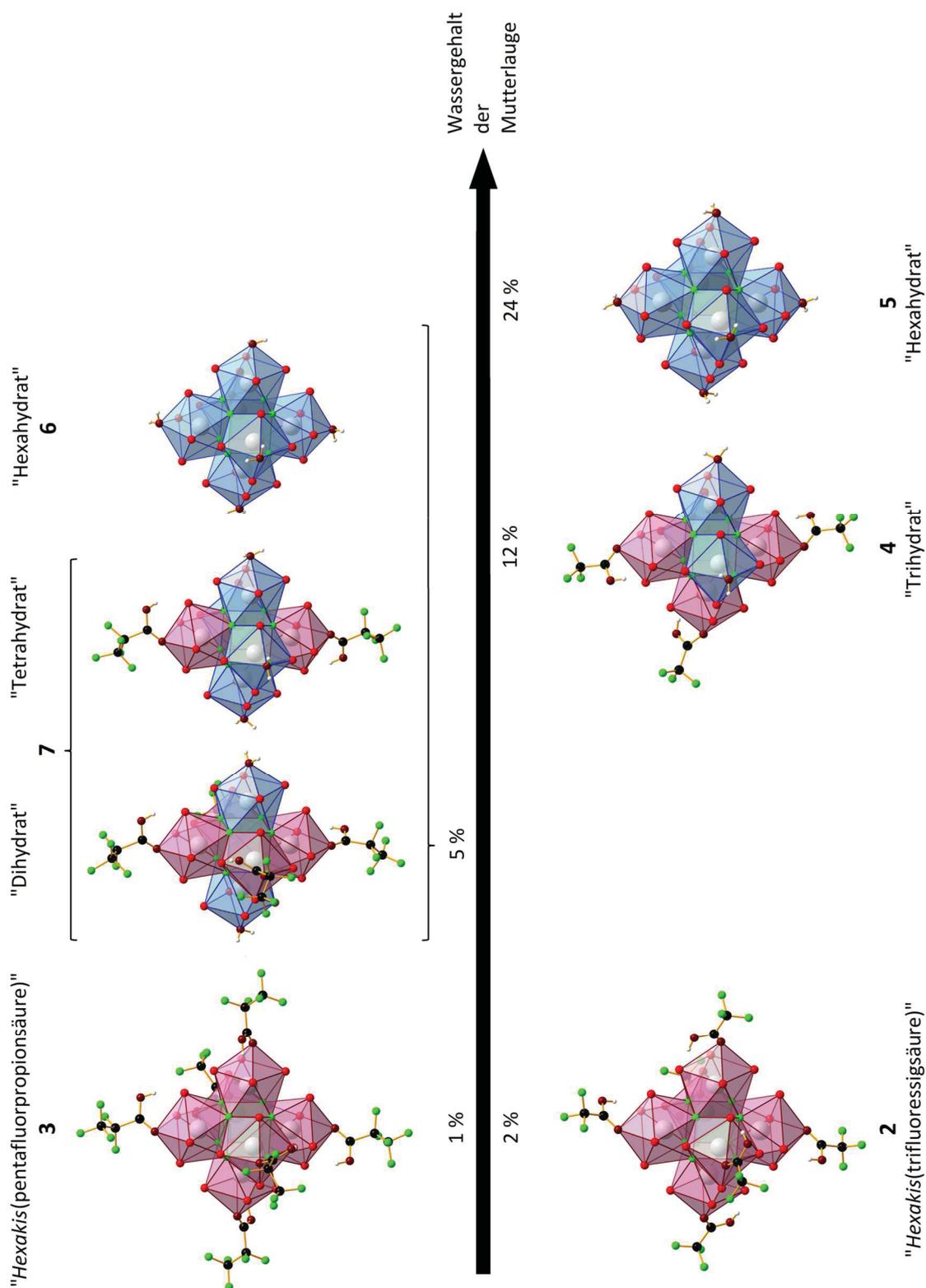
If solutions with appropriate water content are stored in sealed vessels at 8 °C, crystals of **2–8** can reach a size of several millimeters after several months of growth (**Abb. 61**).

Tab. 23: Selected structural parameters [\AA , °] of the compounds **1–8**.

	1	2	3	4	5	6	7	8	
		[Eu ₆ F ₈]						[Yb ₆ F ₈]	[Tb ₆ F ₈]
RG	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$Pnma$
Z	2	4	4	1	1	1	2	2	4
a	8.19	12.06	17.62	11.99	11.97	12.63	13.94	12.14	36.19
b	9.52	25.60	33.28	12.42	12.39	13.69	24.61	17.51	23.76
c	11.29	27.19	26.20	14.63	14.50	13.72	28.53	15.19	15.01
α	98.4	90	90	103.0	107.4	84.23	85.8	90	90
β	99.7	95.5	91.7	100.8	109.0	87.44	89.8	103.0	90
γ	101.1	90	90	117.2	103.9	77.26	78.0	90	90
R_1	0.045	0.089	0.039	0.030	0.026	0.029	-	0.019	0.098
$wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.090	0.023	0.078	0.076	0.067	0.074	-	0.043	0.023
<i>Ln–F</i>	-	2.39	2.37	2.38	2.38	2.38	-	2.29	2.38
<i>Ln–O, Kanten</i>	-	2.40	2.40	2.40	2.40	2.41	-	2.30	2.34
<i>Ln–O, Ecken</i>	-	2.67	2.66	2.69	2.55	2.57	-	2.50	-
<i>Ln...Ln</i>	4.09	4.01	3.98	3.99	3.98	3.99	-	3.83	3.97

The [Tb₆F₈]-core is the only example from another research group for complexes of this type.^[188]

In addition to the described hydration steps of the complexes, compounds **2–8** present other interesting structural features, such as the inclusion of perfluorocarboxylic acid molecules without direct bonding to a lanthanoid, as mentioned for **3**·8C₂F₅COOH, which are also observed in **5** and **6**. The inclusion of water dimers is also observed in **5**. In most cases, the crystal structures are affected by significant disorder, both dependent and independent. The most interesting example in this context is certainly the formation of a mixed crystal of **8**, in which a substitution of some of the NH₄⁺ ions by H₃O⁺ ions influences large parts of the crystal structure, including a dependence of the coordination mode of one of the μ_2 -carboxylato ligands, which coordinates bidentate to the ytterbium centers in one case and monodentate in the other case.



■ **Abb. 60:** Degree of hydration of the central $[\text{Eu}_6\text{F}_8(\text{O}_2\text{CR})_{12}]^{2-}$ complexes in **2–7**, in dependence on the water content of the mother liquor during the synthesis of the compounds. When crystals are grown in nearly anhydrous perfluorocarboxylic acids, the corresponding *hexakis*(perfluorocarboxylic acid) adducts **2–3** are obtained. At higher water contents, a stepwise hydration takes place, whereas in $\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$ a combined di- and tetra- (**7**), as well as a hexahydrate (**6**) are obtained already at about 5% H_2O in the mother liquor. In CF_3COOH , a tri- (**4**) and a hexahydrate (**5**) occur at about 12% and 24% H_2O (azeotropic composition), respectively.



■ **Abb. 61:** Crystals of **3** after removal of the mother liquor and drying in vacuum, with Teflon ring at the bottom of the ampoule for size comparison. The monoclinic crystals reach a size of about 2–3 mm. The growth of crystals of this size required three months.

Potential for further studies is offered by the influence of further hydration steps as well as the use of other carboxylates on the structural chemical properties of this class of compounds. From a spectroscopic point of view, the influence of the aqua ligands on the luminescence lifetime of the hydrated complexes is of interest. From a materials engineering point of view, the compounds presented here are potential precursors for new fluoride-based materials.



7 Literaturverzeichnis

1. Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N., *Anorganische Chemie*, 103th ed., Walter de Gruyter, Berlin, **2017**, 2288-2311.
2. Riedel, E.; Janiak, C., *Anorganische Chemie*, 9th ed., Walter de Gruyter, Berlin, **2015**, 781-794.
3. Sitzmann, H., *Lanthanoide*, In: *RÖMPP Online*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2021**.
4. Meyer, G., *Chem. Unserer Zeit* **2001**, *35*, 116-123.
5. Fernelius, W. C., *Inorganic Syntheses, Volume II*, 1st ed., McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, **1946**, 29-71.
6. Shannon, R. D., *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751-767.
7. Persson, I.; D'Angelo, P.; Panfilis, S. D.; Sandström, M.; Eriksson, L., *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3056-3066.
8. Rigault, S.; Piguet, C., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9304-9305.
9. Roy, A.; Nag, K., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 331-334.
10. McCoy, H. N., *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1577-1580.
11. Ruland, A.; Ruland, U., *Küster-Thiel: Analytik - Daten, Formeln, Übungsaufgaben*, 109th ed., Walter de Gruyter, Berlin, **2019**, 234-244.
12. Biedermann, G.; Terjosin, G. S., *Acta Chem. Scand.* **1969**, *23*, 1896-1902.
13. McCoy, H. N., *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1756.
14. McCoy, H. N., *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 2279-2281.
15. McCoy, H. N., *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 1131-1134.
16. Brauer, G., *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 1st ed., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**, 1066-1116.
17. McCoy, H. N., *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3432-3433.
18. Pink, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *356*, 319-320.
19. Pink, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *353*, 247-249.
20. Bärnighausen, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *342*, 233-239.
21. Klemm, W.; Döll, W., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, *241*, 233-238.
22. Klemm, W.; Döll, W., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, *241*, 239-258.
23. Bärnighausen, H., *J. Prakt. Chem.* **1961**, *14*, 313-322.
24. Klemm, W.; Senff, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, *241*, 259-263.
25. Baxter, G. P.; Tuemmler, F. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 602-604.
26. Levine, A. K.; Palilla, F. C., *Appl. Phys. Lett.* **1964**, *5*, 118-120.
27. Trond, S. S.; Martin, J. S.; Stanavage, J. P.; Smith, A. L., *J. Electrochem. Soc.* **1969**, *116*, 1047-1049.
28. Schulze, G.; Simon, J.; Martens-Menzel, R., *Jander/Jahr: Maßanalyse - Titrations mit chemischen und physikalischen Indikationen*, 19th ed., Walter de Gruyter, Berlin, **2017**, 190-194.
29. Petzold, W., *Die Cerimetrie und die Anwendung der Ferroine als maßanalytische Redoxindikatoren*, 1st ed., Verlag Chemie GmbH, Weinheim, **1955**.
30. Harzdorf, C., *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1967**, *233*, 348-355.

31. Schinkel, H., *GIT Fachz. Lab.* **1991**, *35*, 25-30.
32. Schinkel, H., *Störungen der Flammen-ES und -AAS*, 1st ed., Ottweiler Druckerei und Verlag, Ottweiler, **1997**.
33. Hinckley, C. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5160-5162.
34. Paul, J.; Schlögl, K.; Silhan, W., *Monatsh. Chem.* **1972**, *103*, 243-254.
35. Damska, A.; Janowski, A., *Org. Magn. Reson.* **1980**, *13*, 122-125.
36. Cockerill, A. F.; Davies, G. L. O.; Harden, R. C.; Rackham, D. M., *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 553-588.
37. Flockhart, B. D.; Jonas, J., *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1976**, *6*, 69-130.
38. Sanders, J. K. M.; Williams, D. H., *Nature* **1972**, *240*, 385-390.
39. Janiak, C.; Meyer, H.-J.; Gudat, D.; Kurz, P., *Moderne Anorganische Chemie*, 5th ed., Walter de Gruyter, Berlin, **2018**, 517-519.
40. Micskei, K.; Powell, D. H.; Helm, L.; Brücher, E.; Merbach, A. E., *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 1011-1020.
41. Powell, D. H.; Dhubhghaill, O. M. N.; Pubanz, D.; Helm, L.; Lebedev, Y. S.; Schlaepfer, W.; Merbach, A. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9333-9346.
42. Caravan, P.; Merbach, A. E., *Chem. Commun.* **1997**, 2147-2148.
43. Roesky, P. W.; Rösch, E. S., *Yttrium - kaum bekannt, aber viel genutzt*, In: *Chemie der Elemente*, Gesellschaft Deutscher Chemiker e. V. (GDCh), Frankfurt a. M., **2019**, 101-193.
44. Croat, J. J.; Herbst, J. F.; Lee, R. W.; Pinkerton, F. E., *Appl. Phys. Lett.* **1984**, *44*, 148-150.
45. Goll, D.; Kronmüller, H., *Naturwissenschaften* **2000**, *87*, 423-438.
46. Döring, C.; Dietel, A.-M.; Butovskii, M. V.; Bezugly, V.; Wagner, F. R.; Kempe, R., *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10679-10683.
47. Kohlmann, H., *Europium - das Lanthanoid, das aus der Reihe tanzt*, In: *Chemie der Elemente*, Gesellschaft Deutscher Chemiker e. V. (GDCh), Frankfurt a. M., **2019**, 148-150.
48. Suta, M.; Lavoie-Cardinal, F.; Wickleder, C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10949-10954.
49. Suta, M.; Lavoie-Cardinal, F.; Wickleder, C., *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 11042-11047.
50. Suyver, J. F.; Meijerink, A., *Chemisch Weekblad* **2002**, *98*, 12-13.
51. Wickleder, C., *J. Alloys Compd.* **2000**, *300-301*, 193-198.
52. Suta, M.; Wickleder, C., *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 5233-5245.
53. Zhang, S.; Wickleder, C.; Häusel, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1772.
54. Streit, H. C.; Kramer, J.; Suta, M.; Wickleder, C., *Materials* **2013**, *6*, 3079-3093.
55. Krings, M.; Montana, G.; Dronskowski, R.; Wickleder, C., *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1694-1699.
56. Kunkel, N.; Meijerink, A.; Kohlmann, H., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4807-4813.
57. Höpfe, H. A.; Lutz, H.; Morys, P.; Schnick, W.; Seilmeier, A., *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, *61*, 4807-4813.
58. Swarts, F., *Acad. Roy. Belg.* **1922**, *8*, 343-370.
59. Havlas, Z.; Kovář, T.; Zahradník, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7243-7246.
60. Kauck, E. A.; Diesslin, A. R., *Ind. Eng. Chem.* **1951**, *43*, 2332-2334.
61. Tedder, J. M., *Chem. Rev.* **1955**, *55*, 787-827.
62. Simons, J. H.; Francis, H. T.; Hogg, J. A., *J. Electrochem. Soc.* **1949**, *95*, 53-54.
63. Husted, D. R.; Ahlbrecht, A. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1605-1608.
64. Milne, J. B.; Parker, T. J., *J. Solution Chem.* **1981**, *10*, 479-487.
65. Amiet, L.; Disdier, C., *U.S. Patent 4,595,541* **1986**.
66. Ruegenberg, F.; García-Fuente, A.; Seibald, M.; Baumann, D.; Peschke, S.; Urland, W.; Meijerink, A.; Huppertz, H.; Suta, M., *Adv. Opt. Mater.* **2021**, *9*, 2101643.
67. Lossin, A.; Meyer, G., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *614*, 12-16.
68. Starynowicz, P., *J. Alloys Compd.* **1995**, *224*, 217-219.
69. Starynowicz, P., *Polyhedron* **1995**, *14*, 3573-3577.
70. Starynowicz, P., *J. Alloys Compd.* **1995**, *225*, 406-408.
71. Starynowicz, P., *J. Alloys Compd.* **1998**, *268*, 47-49.
72. Starynowicz, P., *J. Alloys Compd.* **1998**, *275-277*, 815-817.
73. Rohde, A.; Urland, W., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1141-1144.
74. Cañadillas-Delgado, L.; Fabelo, O.; Cano, J.; Pasán, J.; Delgado, F. S.; Lloret, F.; Julveb, M.; Ruiz-Pérez, C., *CrystEngComm* **2009**, *11*, 2131-2142.
75. John, D.; Rhode, A.; Urland, W., *Z. Naturforsch.* **2006**, *61b*, 699-707.

76. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd. ed., Wiley Interscience, New York, **1978**, 233.
77. Deacon, G. B.; Phillips, R. J., *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227-250.
78. Gutnikov, S. I.; Karpova, E. V.; Zakharov, M. A.; Boltalin, A. I., *Russ. J. Inorg. Chem.* **2006**, *51*, 541-548.
79. Spedding, F. H.; Pikal, M. J.; Ayers, B. O., *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 2440-2449.
80. Powell, D. H.; Merbach, A. E., *Magn. Reson. Chem.* **1994**, *32*, 739-745.
81. Karraker, D. G., *J. Chem. Educ.* **1970**, *47*, 424-430.
82. Belyi, V. I.; Rastorguev, A. A.; Remova, A. A.; Romanenko, G. V.; Sokolova, N. P., *J. Struct. Chem.* **2002**, *43*, 587-594.
83. Sokolova, N. P.; Varand, V. L.; Romanenko, G. V.; Lisoivan, V. I.; Fadeeva, V. P.; Sheludyakova, L. A., *Russ. J. Coord. Chem.* **2002**, *29*, 362-368.
84. Kepert, C. J.; Wei-Min, L.; Junk, P. C.; Skelton, B. W.; White, A. H., *Aust. J. Chem.* **1999**, *52*, 459-480.
85. Bone, S. P.; Sowerby, D. B.; Verma, R. D., *Dalton Trans.* **1978**, 1544-1548.
86. She, J.; Nie, R.; Sun, X.; Peng, B., *Proc. SPIE* **2017**, 10256.
87. Katti, K. V.; Singh, P. R.; Barnes, C. L., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1996**, *26*, 349-355.
88. Rastorguev, A. A.; Remova, A. A.; Romanenko, G. V.; Sokolova, N. P.; Belyi, V. I.; Larionov, S. V., *J. Struct. Chem.* **2001**, *42*, 759-766.
89. Barja, B.; Baggio, R.; Garland, M. T.; Aramendia, P. F.; Peña, O.; Pereg, M., *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *346*, 187-196.
90. Romanenko, G. V.; Sokolova, N. P.; Larionov, S. V., *J. Struct. Chem.* **1999**, *40*, 325-329.
91. Hara, R.; Cady, G. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4285-4287.
92. Roberts, J. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1087-1088.
93. De, A.; Pradhan, S. S.; Biswas, B., *J. Indian Chem. Soc.* **2017**, *94*, 1063-1071.
94. Favas, M. C.; Kepert, D. L.; Skelton, B. W.; White, A. H., *Dalton Trans.* **1980**, 454-458.
95. Vadura, R.; Kvapil, J., *Mat. Res. Bull.* **1971**, *6*, 865-873.
96. Kepert, C. J.; Wei-Min, L.; Junk, P. C.; Skelton, B. W.; White, A. H., *Aust. J. Chem.* **1999**, *52*, 437-458.
97. Arias, J. L.; Cabrera, A.; Sharma, P.; Rosas, N.; Garcia, J. L.; Hernandez, S., *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *310*, 261-264.
98. Yu, Q.; Zhou, X.; Liu, M.; Chen, J.; Zhou, Z.; Xia, Y.; Cai, Y., *J. Rare Earths* **2008**, *26*, 178-184.
99. Evangelisti, M.; Roubeau, O.; Palacios, E.; Camón, A.; Hooper, T. N.; Brechin, E. K.; Alonso, J. J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6606-6609.
100. Baggio, R.; Muñoz, J. C.; Pereg, M., *Acta Cryst.* **2002**, *C58*, 498-500.
101. Lorusso, G.; Roubeau, O.; Evangelisti, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3360-3363.
102. Bats, J. W.; Kalus, R.; Fuess, H., *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 1225-1227.
103. Gomez-Torres, S., *Dissertation*, Köln, **2007**.
104. Ganapathy, S.; Chacko, V. P.; Bryant, R. G.; Etter, M. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3159-3165.
105. Janczak, J.; Kubiak, R., *Polyhedron* **2014**, *81*, 695-704.
106. Vadura, R.; Kvapil, J., *Mat. Res. Bull.* **1973**, *8*, 813-816.
107. Kvapil, J.; Vadura, R., *Mat. Res. Bull.* **1973**, *8*, 807-812.
108. Lossin, A.; Meyer, G., *Z. Naturforsch.* **1992**, *47b*, 1602-1608.
109. Gomez-Torres, S.; Pantenburg, I.; Meyer, G., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1989-1994.
110. Meyer, G.; Gieseke-Vollmer, D., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1603-1608.
111. Lossin, A.; Meyer, G., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 438-443.
112. Lossin, A.; Meyer, G., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1609-1615.
113. Patil, K. C.; Chandrashekhar, G. V.; George, M. V.; Rao, C. N. R., *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 257-265.
114. Simons, J. H.; Bond, R. L.; McArthur, R. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 3477-3480.
115. Dallenbach, R.; Tissot, P., *J. Thermal Anal.* **1977**, *11*, 61-69.
116. Dallenbach, R.; John, O.; Tissot, P., *J. Appl. Electrochem.* **1979**, *9*, 643-645.
117. Dallenbach, R.; Tissot, P., *J. Thermal Anal.* **1981**, *20*, 409-417.
118. Rillings, K. W.; Roberts, J. E., *Thermochim. Acta* **1974**, *10*, 285-298.
119. Corbett, P. J.; Whittle, E., *J. Chem. Soc.* **1963**, 3247-3251.
120. LaZerte, J. D.; Hals, L. J.; Reid, T. S.; Smith, G. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4525-4528.

121. Pernin, C. G.; Ibers, J. A., *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3802-3803.
122. Pernin, C. G.; Ibers, J. A., *J. Clust. Sci.* **1999**, *10*, 71-90.
123. Xiong, R.-G.; Zuo, J.-L.; Yu, Z.; You, X.-Z.; Chen, W., *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 490-494.
124. Hubert-Pfalzgraf, L. G.; Miele-Pajot, N.; Papiernik, R.; Vaissermann, J., *Dalton Trans.* **1999**, 4127-4130.
125. Xu, G.; Wang, Z.-M.; He, Z.; Lu, Z.; Liao, C.-S.; Yan, C.-H., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6802-6807.
126. Roesky, P. W.; Canseco-Melchor, G.; Zulys, A., *Chem. Commun.* **2004**, 738-739.
127. Baskar, V.; Roesky, P. W., *Dalton Trans.* **2006**, 676-679.
128. Gamer, M. T.; Lan, Y.; Roesky, P. W.; Powell, A. K.; Clérac, R., *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6581-6583.
129. Petit, S.; Baril-Robert, F.; Pilet, G.; Reber, C.; Luneau, D., *Dalton Trans.* **2009**, 6809-6815.
130. Andrews, P. C.; Deacon, G. B.; Gee, W. J.; Junk, P. C.; Urbatsch, A., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3273-3282.
131. Rohde, A.; Urland, W., *Dalton Trans.* **2006**, 2974-2978.
132. John, D.; Urland, W., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2587-2590.
133. Babai, A.; Mudring, A.-V., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1956-1958.
134. Liu, J.; Meyers, E. A.; Shore, S. G., *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5410-5411.
135. Haszeldine, R. N., *J. Chem. Soc.* **1951**, 584-587.
136. Fujioka, G. S.; Cady, G. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2451-2454.
137. Sartori, P.; Fazekas, J.; Schnackers, J., *J. Fluorine Chem.* **1972**, *1*, 463-471.
138. Garner, C. D.; Hughes, B., *Inorg. Chem.* **1974**, *14*, 463-471.
139. Garner, C. D.; Hughes, B., *Adv. Inorg. Chem.* **1975**, *17*, 1-47.
140. Reiss, G. J.; Frank, W.; Schneider, J., *Main Group Metal Chem.* **1995**, *18*.
141. Llordés, A.; Zalamova, K.; Ricart, S.; Palau, A.; Pomar, A.; Puig, T.; Hardy, A.; Bael, M. K. v.; Obradors, X., *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1686-1694.
142. Dissanayake, K. T.; Mendoza, L. M.; Martin, P. D.; Suescun, L.; Rabuffetti, F. A., *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 170-176.
143. Fujihara, S.; Tada, M.; Kimura, T., *Thin Solid Films* **1997**, *304*, 252-255.
144. Fujihara, S.; Ono, S.; Kishiki, Y.; Tada, M.; Kimura, T., *J. Fluorine Chem.* **2000**, *105*, 65-70.
145. Czajkowski, D.; Simon, I.; Frank, W., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, *645*, 402-408.
146. Mishra, S.; Daniele, S.; Ledoux, G.; Jeanneau, E.; Joubert, M.-F., *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3756-3758.
147. Mishra, S.; Ledoux, G.; Jeanneau, E.; Daniele, S.; Joubert, M.-F., *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1490-1502.
148. Mishra, S.; Daniele, S., *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 8379-8448.
149. Garner, C. D.; Hughes, B., *Inorg. Chem.* **1974**, *14*, 1722-1724.
150. Cooper, B. F. T.; Macdonald, C. L. B., *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1551-1555.
151. Cotton, F. A.; Norman, J. G., *J. Coord. Chem.* **1971**, *1*, 161-172.
152. Sikirica, M.; Gardenic, D., *Acta Cryst.* **1974**, *B30*, 144-146.
153. Santure, D. J.; McLaughlin, K. W.; Huffman, J. C.; Sattelberger, A. P., *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1877-1883.
154. Cotton, F. A.; Dikarev, E. V.; Feng, X., *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *237*, 19-26.
155. Cotton, F. A.; Dikarev, E. V.; Petrukhina, M. A., *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 6072-6079.
156. Dikarev, E. V.; Gray, T. G.; Li, B., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1721-1724.
157. Dikarev, E. V.; Filatov, A. S.; Clérac, R.; Petrukhina, M. A., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 744-751.
158. Li, B.; Zhang, H.; Huynh, L.; Shatruk, M.; Dikarev, E. V., *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9155-9159.
159. Dikarev, E. V.; Li, B., *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3461-3466.
160. Gellecom, N. v., *Dissertation*, Düsseldorf, **2012**.
161. Boyle, T. J.; Yonemoto, D. T.; Sears, J. M.; Treadwell, L. J.; Bell, N. S.; Cramer, R. E.; Neville, M. L.; Stillman, G. A. K.; Bingham, S. P., *Polyhedron* **2017**, *131*, 59-73.
162. Warf, J. C.; Korst, W. L., *J. Phys. Chem.* **1956**, *60*, 1590-1591.
163. Catterall, R.; Symons, M. C. R., *J. Chem. Soc.* **1965**, 3763-3770.
164. Thompson, D. S.; Stone, M. J.; Waugh, J. S., *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 934-935.
165. Warf, J. C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 383.
166. Fischer, E. O.; Fischer, H., *J. Organometal. Chem.* **1965**, *3*, 181-187.
167. Hayes, R. G.; Thomas, J. L., *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2521-2522.

168. Pytlewsky, L. L.; Howell, J. K., *Chem. Commun.* **1967**, 1280.
169. Juza, R.; Hadenfeldt, C., *Naturwissenschaften* **1968**, *55*, 229.
170. Hadenfeldt, C.; Juza, R., *Naturwissenschaften* **1969**, *56*, 282.
171. Hadenfeldt, C.; Jacobs, H.; Juza, R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *379*, 144-156.
172. Görne, A. L.; George, J.; Leusen, J. v.; Dück, G.; Jacobs, P.; Muniraju, N. K. C.; Dronskowski, R., *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 6161-6168.
173. Howell, J. K.; Pytlewsky, L. L., *J. Less-Common Met.* **1969**, *18*, 437-439.
174. Waal, D.; Heyns, A. M.; Range, K. J.; Eglmeier, C., *Spectrochim. Acta* **1990**, *46A*, 1649-1657.
175. Oxton, I. A.; Knop, O.; Falk, M., *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 2675-2682.
176. Pankewitz, T.; Lagutschenkov, A.; Niedner-Schatteburg, G.; Xantheas, S. S.; Lee, Y. T., *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 074307.
177. Baillie, M. J.; Brown, D. H.; Moss, K. C.; Sharp, D. W. A., *J. Chem. Soc.* **1968**, 3110-3114.
178. Faniran, J. A.; Patel, K. S., *Spectrochim. Acta* **1976**, *32A*, 1351-1354.
179. Fuson, N.; Josien, M.-L.; Jones, E. A.; Lawson, J. R., *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 1627-1634.
180. Kagarise, R. E., *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 519-522.
181. Redington, R. L.; Lin, K. C., *Spectrochim. Acta* **1971**, *27A*, 2445-2460.
182. Crowder, G. A., *Spectrochim. Acta* **1971**, *28A*, 1625-1629.
183. Crowder, G. A., *Spectrochim. Acta* **1971**, *27A*, 1873-1877.
184. Crowder, G. A., *J. Fluorine Chem.* **1972**, *1*, 219-225.
185. Cai, Y.; Espenson, J. H., *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 489-495.
186. Voorde, M. V. d.; Geboes, B.; Hoogerstraete, T. V.; Hecke, K. V.; Cardinaels, T.; Binnemans, K., *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 14758-14768.
187. Richens, D. T., *The Chemistry of Aqua Ions: Synthesis, Structure and Reactivity: A Tour Through the Periodic Table of the Elements*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, West Sussex, UK, **1997**.
188. Ling, B.-K.; Li, J.; Zhai, Y.-Q.; Hsu, H.-K.; Chan, Y.-T.; Chen, W.-P.; Han, T.; Zheng, Y.-Z., *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 9130-9133.
189. Crowder, G. A., *J. Fluorine Chem.* **1972**, *1*, 385-389.
190. Rontu, N.; Vaida, V., *J. Mol. Struct.* **2006**, *237*, 19-26.
191. Crowder, G. A., *J. Fluorine Chem.* **1972**, *2*, 217-224.
192. Crowder, G. A., *J. Fluorine Chem.* **1973**, *3*, 133-140.
193. Gerken, M.; Boatz, J. A.; Kornath, A.; Haiges, R.; Schneider, S.; Schroer, T.; Christe, K. O., *J. Fluorine Chem.* **2002**, *116*, 49-58.
194. Brown, I. D.; Altermatt, D., *Acta Cryst.* **1985**, *B41*, 244-247.
195. Gudenschwager, M.; Wickleder, M. S., *CCDC 1045819: Experimental Crystal Structure Determination*, **2015**.
196. Trzęsowska, A.; Kruszyński, R.; Bartczak, T., *Acta Cryst.* **2006**, *B62*, 745-753.
197. Etter, M. C.; MacDonald, J. C.; Bernstein, J., *Acta Cryst.* **1990**, *B46*, 256-262.
198. Brese, N. E.; O'Keeffe, M., *Acta Cryst.* **1991**, *B47*, 192-197.
199. Harris, T. K.; Mildvan, A. S., *Proteins: Struct. Funct. Genet.* **1999**, *35*, 275-282.
200. Binnemans, K., *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *295*, 1-45.
201. Tu, D.; Liu, Y.; Zhu, H.; Li, R.; Liu, L.; Chen, X., *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1166-1171.
202. Tu, D.; Liu, Y.; Zhu, H.; Li, R.; Liu, L.; Chen, X., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1128-1133.
203. Poort, S. H. M.; Meyerink, A.; Blasse, G., *J. Phys. Chem. Solids* **1997**, *58*, 1451-1456.
204. Gramm, V. K.; Smets, D.; Grzesiak, I.; Block, T.; Pöttgen, R.; Suta, M.; Wickleder, C.; Lorenz, T.; Ruschewitz, U., *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*.
205. Joos, J. J.; Seijo, L.; Barandiarán, Z., *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 1581-1586.
206. Zhang, B.; Xiao, T.; Liu, C.; Li, Q.; Zhu, Y.; Tang, M.; Du, C.; Song, M., *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13332-13340.
207. Greisch, J.-F.; Harding, M. E.; Schäfer, B.; Ruben, M.; Klopffer, W.; Kappes, M. M.; Schooss, D., *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1727-1731.
208. Yeh, L. I.; Okumura, M.; Myers, J. D.; Price, J. M.; Lee, Y. T., *J. Chem. Phys.* **1998**, *91*, 7319-7330.
209. Boeyens, J. C. A.; McDougal, G. J.; Smit, J. v., *J. Solid State Chem.* **1976**, *18*, 191-199.
210. Thomas, J. O.; Farrington, G. C., *Acta Cryst.* **1983**, *B39*, 227-235.
211. Ferey, G.; Loiseau, T.; Lacorre, P.; Taulelle, F., *J. Solid State Chem.* **1993**, *105*, 179-190.
212. Basciano, L. C.; Peterson, R. C., *Mineral. Mag.* **2007**, *71*, 427-441.

213. Taft, R. W.; Wolf, J. F.; Beauchamp, J. L.; Scorrano, G.; Arnett, E. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1240.
214. Saielli, G., *J. Phys. Chem.* **2010**, *A114*, 7261-7265.
215. Jiang, J. C.; Chang, H.-C.; Lee, Y. T.; Lin, S. H., *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3123-3135.
216. Mautner, M., *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 213-284.
217. Shriver, D. F.; Drezdson, M. A., *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., USA, **1986**.
218. Böhme, U., *Inertgasttechnik*, 1st ed., Walter de Gruyter, Berlin, **2020**.
219. X-AREA, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2009**.
220. APEX2, v2014.11-0, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, **2014**.
221. Sheldrick, G. M., *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3-8.
222. Sheldrick, G. M., *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3-8.
223. Spek, A. L., *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7-13.
224. Brandenburg, K., *DIAMOND*, 4.6.4, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2020**.
225. vario MICRO, 3.1.13, Elementar Analysensysteme GmbH, Langenselbold, Germany, **2015**.
226. Sato, M.; Kodama, S.; Mori, N., *Bunseki Kagaku* **1971**, *20*, 557-561.
227. Antonovic, V. P.; Chivireva, N. A.; Stoyanova, I. V.; Zinchenko, V. F.; Efrushina, N. P.; Lasovskaya, O. N.; Golik, N. N., *J. Anal. Chem.* **2003**, *58*, 1042-1048.
228. Stoyanov, A. O.; Chivireva, N. A.; Stoyanova, I. V.; Timukhin, E. V.; Antonovich, V. P., *J. Anal. Chem.* **2011**, *66*, 470-475.
229. Shpigun, L. K.; Tsuntsaeva, M. N.; Lunina, V. K.; Prokhorova, G. V., *J. Anal. Chem.* **2001**, *57*, 68-72.
230. Stone, H. W.; Hume, D. N., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **1939**, *11*, 598-602.
231. Brand, R. A., *WinNormos for Igor6*, version for Igor6.2 or above: 22.02.2017, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, Germany, **2017**.
232. CorelDRAW Graphics Suite 2017, 19.0.0.328, Corel Corp., Ottawa, Canada, **2017**.
233. Spectrum™, 10, PerkinElmer Inc., Waltham, MA, USA, **2008**.
234. OPUS, 6.5, Bruker Corp., Billerica, MA, USA, **2009**.
235. MestReNova, 14.2.0, Mestrelab Research S. L., Santiago de Compostela, Spain, **2020**.
236. Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C., *Acta Cryst.* **2016**, *B72*, 171-179.
237. Constantine, S. P.; Lima, G. M. D.; Hitchcock, P. B.; Lawless, G. A., *Chem. Commun.* **1996**, 2421-2422.



8 Anhang

8.1 Abkürzungsverzeichnis

8.1.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

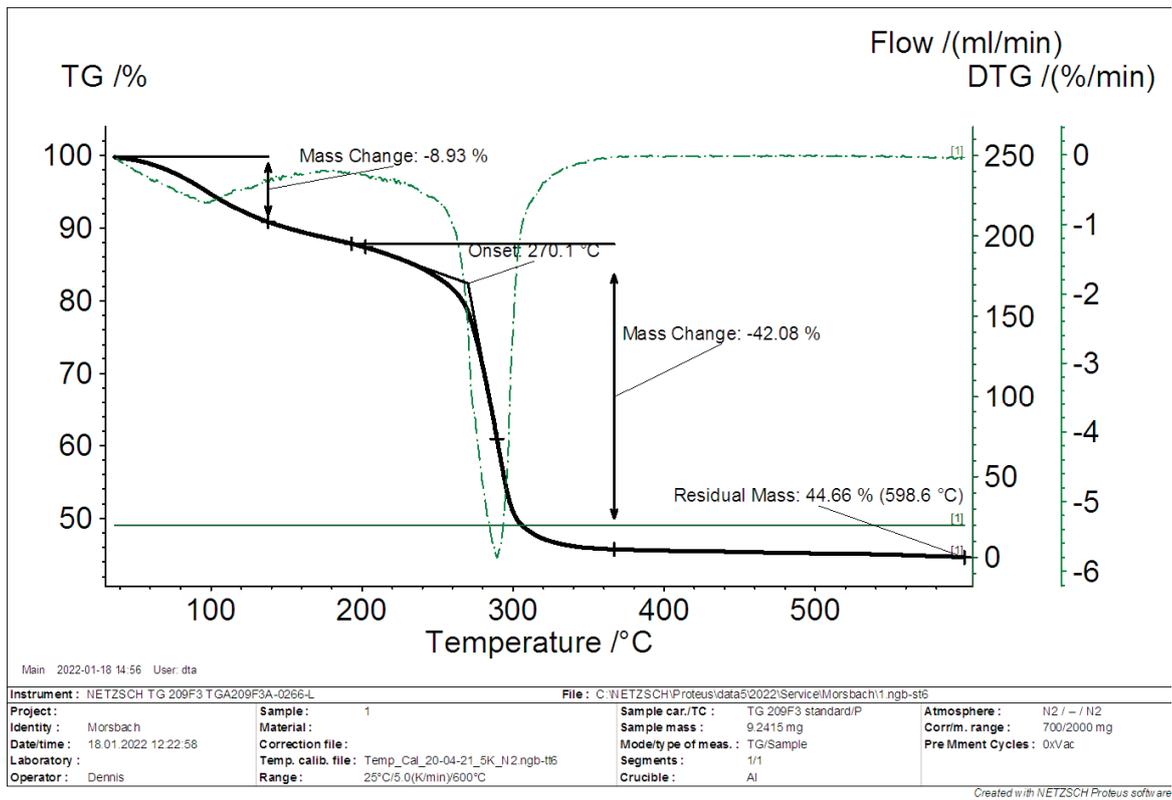
abs.	absolut
Äq.	Äquivalent
ber.	berechnet
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
cKFT	Karl-Fischer-Titration (coulometrisch)
DMF	N,N-Dimethylformamid
gef.	gefunden
IR	Infrarot
PFPA	Pentafluorpropionsäureanhydrid
RG	Raumgruppe
Ref.	Referenz
rel.	relativ
RT	Raumtemperatur
S.O.F.	Besetzungsfaktor
Stabw.	Standardabweichung
TFAA	Trifluoressigsäureanhydrid
TFA	Trifluoressigsäure
WFR	Wiederfindungsrate

8.1.2 Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen

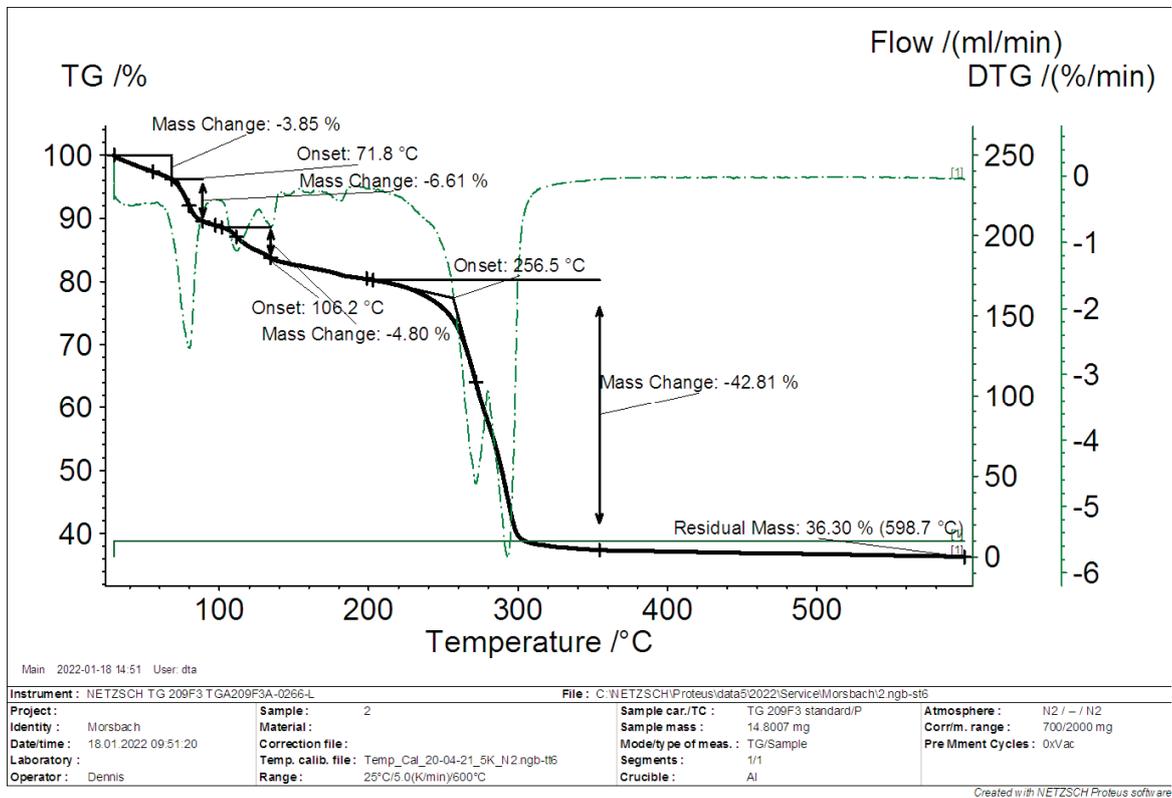
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	Gitterparameter
c	Stoffmengenkonzentration
d	Bindungslänge, Atomabstand
M	Molmasse
m	Masse
n	Stoffmenge
S	Bindungsordnungssumme
s	Teilvalenz
T_b	Siedepunkt

t	Methodenfaktor
V	Volumen
Z	Zahl der Formeleinheiten
δ, γ	Deformationsschwingung
θ	Bindungswinkel
λ	Wellenlänge
ρ	Dichte
μ	Absorptionskoeffizient
ν	Valenzschwingung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
ω	Massenanteil
\emptyset	Mittelwert

8.2 TGA-Kurven



■ Abb. 62: Original-TGA-Kurve von 1.



■ Abb. 63: Original-TGA-Kurve von 2.

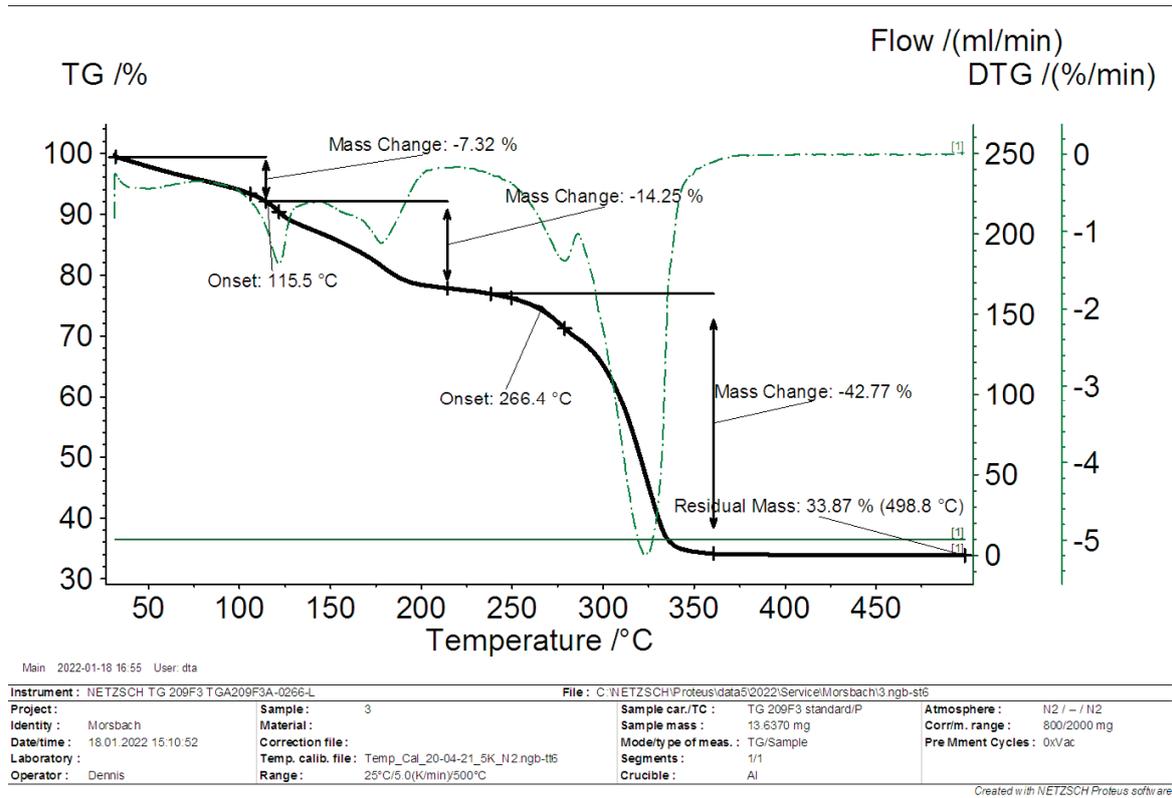


Abb. 64: Original-TGA-Kurve von 3.

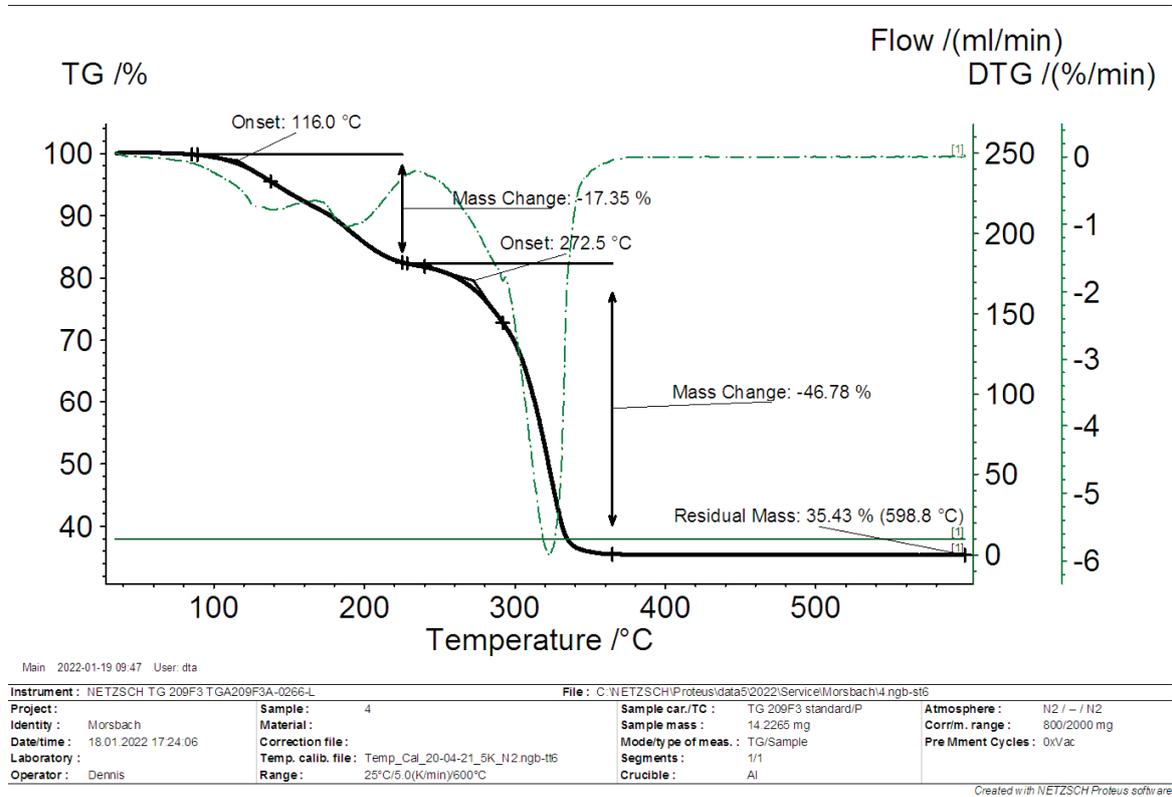


Abb. 65: Original-TGA-Kurve von 6.

8.3 CIF-Check der Strukturverfeinerungen

8.3.1 CIF-Check der Verbindung 1

checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) Verbindung_1

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

Datablock: Verbindung_1

Bond precision: C-C = 0.0150 A Wavelength=0.71073
 Cell: a=8.1855 (7) b=9.5209 (8) c=11.2944 (10)
 alpha=98.367 (5) beta=99.729 (5) gamma=101.090 (6)
 Temperature: 120 K

	Calculated	Reported
Volume	836.81 (13)	836.81 (13)
Space group	P -1	P -1
Hall group	-P 1	-P 1
Moiety formula	C10 H14 Eu F6 N2 O6	C10 H14 Eu F6 N2 O6
Sum formula	C10 H14 Eu F6 N2 O6	C10 H14 Eu F6 N2 O6
Mr	524.20	524.20
Dx, g cm-3	2.080	2.080
Z	2	2
Mu (mm-1)	3.840	3.840
F000	506.0	506.0
F000'	506.06	
h, k, lmax	9, 11, 13	9, 11, 13
Nref	2997	2968
Tmin, Tmax	0.735, 0.919	0.631, 0.928
Tmin'	0.717	

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.631 Tmax=0.928

AbsCorr = MULTI-SCAN

Data completeness= 0.990 Theta (max)= 25.125

R(reflections)= 0.0453 (1958)

wR2(reflections)=
0.1032 (2968)

S = 1.038

Npar= 261

CIF-Check der Verbindung 1 (Fortsetzung)

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format

test-name_ALERT_alert-type_alert-level.

Click on the hyperlinks for more details of the test.

● **Alert level C**

PLAT213_ALERT_2_C	Atom F1	has ADP max/min Ratio	3.8	prolat
PLAT213_ALERT_2_C	Atom F3	has ADP max/min Ratio	3.7	prolat
PLAT213_ALERT_2_C	Atom F4	has ADP max/min Ratio	3.6	prolat
PLAT213_ALERT_2_C	Atom F6	has ADP max/min Ratio	3.1	prolat
PLAT220_ALERT_2_C	NonSolvent Resd 1 C	Ueq(max)/Ueq(min) Range	3.5	Ratio
PLAT222_ALERT_3_C	NonSolvent Resd 1 H	Uiso(max)/Uiso(min) Range	4.4	Ratio
PLAT242_ALERT_2_C	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	N2 Check		
PLAT342_ALERT_3_C	Low Bond Precision on C-C Bonds	0.015 Ang.		
PLAT911_ALERT_3_C	Missing FCF Refl Between Thmin & STh/L=	0.597	28	Report
PLAT975_ALERT_2_C	Check Calcd Resid. Dens.	0.99Ang From O2	0.57	eA-3
PLAT975_ALERT_2_C	Check Calcd Resid. Dens.	1.01Ang From O3	0.52	eA-3
PLAT977_ALERT_2_C	Check Negative Difference Density on H63		-0.39	eA-3
PLAT977_ALERT_2_C	Check Negative Difference Density on H81		-0.36	eA-3
PLAT977_ALERT_2_C	Check Negative Difference Density on H102		-0.53	eA-3
PLAT977_ALERT_2_C	Check Negative Difference Density on H103		-0.35	eA-3

● **Alert level G**

PLAT002_ALERT_2_G	Number of Distance or Angle Restraints on AtSite		13	Note
PLAT003_ALERT_2_G	Number of Uiso or Uij Restrained non-H Atoms ...		11	Report
PLAT004_ALERT_5_G	Polymeric Structure Found with Maximum Dimension		1	Info
PLAT171_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains EADP Records		1	Report
PLAT172_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains DFIX Records		1	Report
PLAT176_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains SADI Records		3	Report
PLAT177_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains DELU Records		3	Report
PLAT186_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains ISOR Records		1	Report
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of		C2	Check
PLAT301_ALERT_3_G	Main Residue Disorder	(Resd 1)	16%	Note
PLAT380_ALERT_4_G	Incorrectly? Oriented X(sp ²)-Methyl Moiety		C9	Check
PLAT764_ALERT_4_G	Overcomplete CIF Bond List Detected (Rep/Expd) .		1.19	Ratio
PLAT767_ALERT_4_G	INS Embedded LIST 6 Instruction Should be LIST 4			Please Check
PLAT774_ALERT_1_G	Check X-Y Bond in CIF: Eul	--Eul ..	4.08	Ang.
PLAT774_ALERT_1_G	Check X-Y Bond in CIF: Eul	--Eul ..	4.10	Ang.
PLAT794_ALERT_5_G	Tentative Bond Valency for Eul	(II)	2.36	Info
PLAT860_ALERT_3_G	Number of Least-Squares Restraints		50	Note
PLAT909_ALERT_3_G	Percentage of I>2sig(I) Data at Theta(Max) Still		55%	Note
PLAT941_ALERT_3_G	Average HKL Measurement Multiplicity		3.5	Low
PLAT965_ALERT_2_G	The SHELXL WEIGHT Optimisation has not Converged			Please Check
PLAT978_ALERT_2_G	Number C-C Bonds with Positive Residual Density.		0	Info

0 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain

0 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully

15 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight

21 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected

2 **ALERT type 1** CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data

CIF-Check der Verbindung 1 (Fortsetzung)

```
17 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient
 7 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low
 8 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion
 2 ALERT type 5 Informative message, check
```

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E* or *IUCrData*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

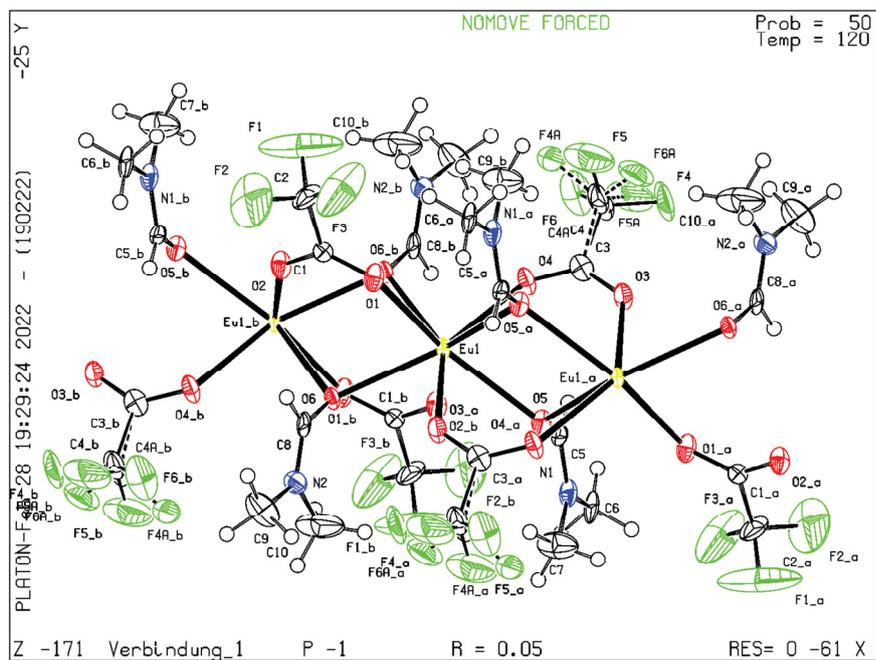
Publication of your CIF in other journals

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 19/02/2022; check.def file version of 19/02/2022

CIF-Check der Verbindung 1 (Fortsetzung)

Datablock Verbindung_1 - ellipsoid plot



CIF-Check der Verbindung 2 (Fortsetzung)

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format

test-name_ALERT_alert-type_alert-level.

Click on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level B

PLAT220_ALERT_2_B	NonSolvent Resd 1 F Ueq(max)/Ueq(min) Range	8.4	Ratio
PLAT342_ALERT_3_B	Low Bond Precision on C-C Bonds	0.03778	Ang.

Alert level C

RINTA01_ALERT_3_C	The value of Rint is greater than 0.12		
	Rint given 0.135		
PLAT020_ALERT_3_C	The Value of Rint is Greater Than 0.12	0.135	Report
PLAT084_ALERT_3_C	High WR2 Value (i.e. > 0.25)	0.26	Report
PLAT213_ALERT_2_C	Atom F42 has ADP max/min Ratio	3.9	oblate
PLAT213_ALERT_2_C	Atom F45 has ADP max/min Ratio	3.2	prolat
PLAT213_ALERT_2_C	Atom F10A has ADP max/min Ratio	3.5	prolat
PLAT213_ALERT_2_C	Atom C15 has ADP max/min Ratio	3.1	prolat
PLAT213_ALERT_2_C	Atom C32 has ADP max/min Ratio	3.1	prolat
PLAT218_ALERT_3_C	Constrained U(ij) Components(s) for C16 .	6	Check
PLAT218_ALERT_3_C	Constrained U(ij) Components(s) for C36 .	6	Check
PLAT220_ALERT_2_C	NonSolvent Resd 1 C Ueq(max)/Ueq(min) Range	3.5	Ratio
PLAT234_ALERT_4_C	Large Hirshfeld Difference O8 --C7 .	0.22	Ang.
PLAT234_ALERT_4_C	Large Hirshfeld Difference O9 --C9 .	0.19	Ang.
PLAT234_ALERT_4_C	Large Hirshfeld Difference O15 --C15 .	0.22	Ang.
PLAT242_ALERT_2_C	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	C1	Check
PLAT242_ALERT_2_C	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	C7	Check
PLAT242_ALERT_2_C	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	C36	Check
PLAT601_ALERT_2_C	Unit Cell Contains Solvent Accessible VOIDS of .	31	Ang**3
PLAT906_ALERT_3_C	Large K Value in the Analysis of Variance	2.162	Check
PLAT910_ALERT_3_C	Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min).	10	Note
PLAT911_ALERT_3_C	Missing FCF Refl Between Thmin & STh/L= 0.595	36	Report
PLAT918_ALERT_3_C	Reflection(s) with I(obs) much Smaller I(calc) .	2	Check

Alert level G

PLAT002_ALERT_2_G	Number of Distance or Angle Restraints on AtSite	72	Note
PLAT003_ALERT_2_G	Number of Uiso or Uij Restrained non-H Atoms ...	71	Report
PLAT007_ALERT_5_G	Number of Unrefined Donor-H Atoms	14	Report
PLAT083_ALERT_2_G	SHELXL Second Parameter in WGHT Unusually Large	492.28	Why ?
PLAT172_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains DFIX Records	25	Report
PLAT173_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains DANG Records	10	Report
PLAT176_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains SADI Records	5	Report
PLAT177_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains DELU Records	1	Report
PLAT178_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains SIMU Records	4	Report
PLAT186_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains ISOR Records	11	Report
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	C2	Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	C4	Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	C6	Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	C8	Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	C10	Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	C12	Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	C14	Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	C16	Check

CIF-Check der Verbindung 2 (Fortsetzung)

```

PLAT242_ALERT_2_G Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C18 Check
PLAT242_ALERT_2_G Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C20 Check
PLAT242_ALERT_2_G Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C22 Check
PLAT242_ALERT_2_G Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C24 Check
PLAT242_ALERT_2_G Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C26 Check
PLAT242_ALERT_2_G Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C28 Check
PLAT242_ALERT_2_G Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C30 Check
PLAT242_ALERT_2_G Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C32 Check
PLAT242_ALERT_2_G Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C34 Check
PLAT301_ALERT_3_G Main Residue Disorder .....(Read 1 ) 11% Note
PLAT367_ALERT_2_G Long? C(sp?)-C(sp?) Bond C27 - C28 . 1.52 Ang.
PLAT432_ALERT_2_G Short Inter X...Y Contact F14 ..C15 . 2.86 Ang.
                    3/2-x,1/2+y,3/2-z = 2_656 Check
PLAT434_ALERT_2_G Short Inter HL..HL Contact F23 ..F56A . 2.81 Ang.
                    -1/2+x,3/2-y,1/2+z = 4_576 Check
PLAT434_ALERT_2_G Short Inter HL..HL Contact F26 ..F36A . 2.72 Ang.
                    -1/2+x,3/2-y,-1/2+z = 4_575 Check
PLAT434_ALERT_2_G Short Inter HL..HL Contact F35 ..F38A . 2.69 Ang.
                    1-x,1-y,2-z = 3_667 Check
PLAT434_ALERT_2_G Short Inter HL..HL Contact F47 ..F11A . 2.73 Ang.
                    -1+x,y,z = 1_455 Check
PLAT767_ALERT_4_G INS Embedded LIST 6 Instruction Should be LIST 4 Please Check
PLAT794_ALERT_5_G Tentative Bond Valency for Eu1 (III) . 3.07 Info
PLAT794_ALERT_5_G Tentative Bond Valency for Eu2 (III) . 3.23 Info
PLAT794_ALERT_5_G Tentative Bond Valency for Eu3 (III) . 3.22 Info
PLAT794_ALERT_5_G Tentative Bond Valency for Eu4 (III) . 3.10 Info
PLAT794_ALERT_5_G Tentative Bond Valency for Eu5 (III) . 3.14 Info
PLAT794_ALERT_5_G Tentative Bond Valency for Eu6 (III) . 3.04 Info
PLAT860_ALERT_3_G Number of Least-Squares Restraints ..... 549 Note
PLAT870_ALERT_4_G ALERTS Related to Twinning Effects Suppressed .. ! Info
PLAT909_ALERT_3_G Percentage of I>2sig(I) Data at Theta(Max) Still 74% Note
PLAT913_ALERT_3_G Missing # of Very Strong Reflections in FCF .... 2 Note
PLAT931_ALERT_5_G CIFcalcFCF Twin Law ( 0 0 1) Est.d BASF 0.26 Check
PLAT933_ALERT_2_G Number of HKL-OMIT Records in Embedded .res File 20 Note
PLAT941_ALERT_3_G Average HKL Measurement Multiplicity ..... 3.4 Low
PLAT965_ALERT_2_G The SHELXL WEIGHT Optimisation has not Converged Please Check
PLAT967_ALERT_5_G Note: Two-Theta Cutoff Value in Embedded .res .. 50.0 Degree

```

```

0 ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain
2 ALERT level B = A potentially serious problem, consider carefully
22 ALERT level C = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight
50 ALERT level G = General information/check it is not something unexpected

```

```

0 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data
39 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient
15 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low
11 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion
9 ALERT type 5 Informative message, check

```

CIF-Check der Verbindung 2 (Fortsetzung)

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E* or *IUCrData*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

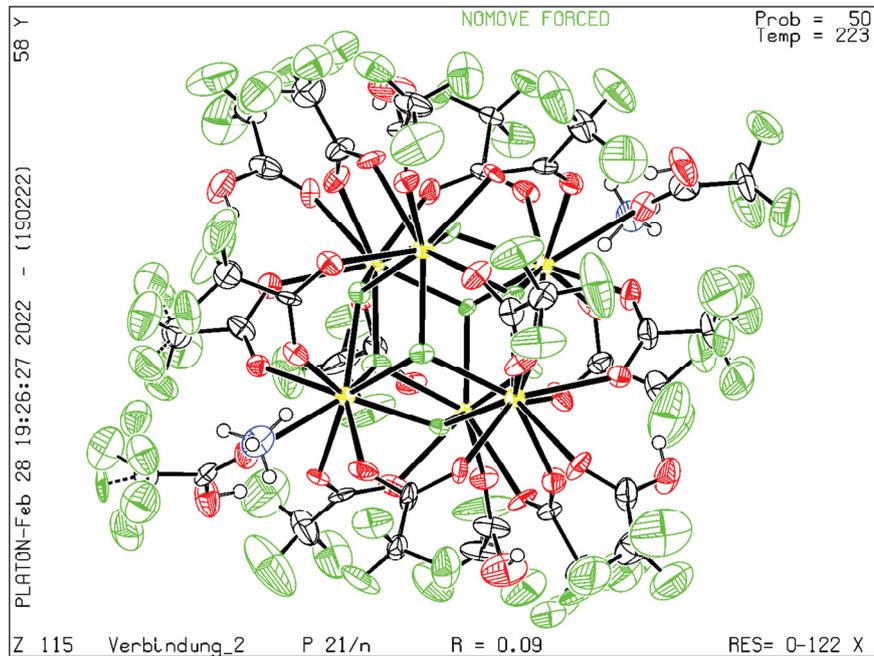
Publication of your CIF in other journals

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 19/02/2022; check.def file version of 19/02/2022

CIF-Check der Verbindung 2 (Fortsetzung)

Datablock Verbindung_2 - ellipsoid plot



CIF-Check der Verbindung 3 (Fortsetzung)

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format
test-name_ALERT_alert-type_alert-level.
 Click on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level B

PLAT220_ALERT_2_B NonSolvent Resd 1 F Ueq(max)/Ueq(min) Range 7.5 Ratio

Alert level C

PLAT213_ALERT_2_C Atom F82 has ADP max/min Ratio 4.0 prolat
 PLAT213_ALERT_2_C Atom F93 has ADP max/min Ratio 3.4 oblate
 PLAT213_ALERT_2_C Atom F95 has ADP max/min Ratio 3.3 prolat
 PLAT213_ALERT_2_C Atom F97A has ADP max/min Ratio 3.3 prolat
 PLAT213_ALERT_2_C Atom C53 has ADP max/min Ratio 3.9 prolat
 PLAT213_ALERT_2_C Atom C54 has ADP max/min Ratio 3.2 oblate
 PLAT214_ALERT_2_C Atom F15A (Anion/Solvent) ADP max/min Ratio 4.3 prolat
 PLAT220_ALERT_2_C NonSolvent Resd 1 C Ueq(max)/Ueq(min) Range 4.1 Ratio
 PLAT230_ALERT_2_C Hirshfeld Test Diff for F32 --C15 . 5.8 s.u.
 PLAT230_ALERT_2_C Hirshfeld Test Diff for F124 --C71 . 5.9 s.u.
 PLAT234_ALERT_4_C Large Hirshfeld Difference F11 --C3 . 0.17 Ang.
 PLAT234_ALERT_4_C Large Hirshfeld Difference F12 --C3 . 0.16 Ang.
 PLAT234_ALERT_4_C Large Hirshfeld Difference F31 --C15 . 0.16 Ang.
 PLAT234_ALERT_4_C Large Hirshfeld Difference F34A --C17A . 0.24 Ang.
 PLAT234_ALERT_4_C Large Hirshfeld Difference F37A --C18A . 0.24 Ang.
 PLAT234_ALERT_4_C Large Hirshfeld Difference F63 --C33 . 0.16 Ang.
 PLAT234_ALERT_4_C Large Hirshfeld Difference F83 --C45 . 0.19 Ang.
 PLAT234_ALERT_4_C Large Hirshfeld Difference F91 --C51 . 0.17 Ang.
 PLAT234_ALERT_4_C Large Hirshfeld Difference F94 --C53 . 0.20 Ang.
 PLAT234_ALERT_4_C Large Hirshfeld Difference F104 --C59 . 0.21 Ang.
 PLAT234_ALERT_4_C Large Hirshfeld Difference F105 --C59 . 0.21 Ang.
 PLAT234_ALERT_4_C Large Hirshfeld Difference C74 --C75 . 0.21 Ang.
 PLAT234_ALERT_4_C Large Hirshfeld Difference F134 --C77 . 0.21 Ang.
 PLAT234_ALERT_4_C Large Hirshfeld Difference F135 --C77 . 0.19 Ang.
 PLAT234_ALERT_4_C Large Hirshfeld Difference F137 --C78 . 0.22 Ang.
 PLAT234_ALERT_4_C Large Hirshfeld Difference C76 --C77 . 0.22 Ang.
 PLAT234_ALERT_4_C Large Hirshfeld Difference C77 --C78 . 0.22 Ang.
 PLAT234_ALERT_4_C Large Hirshfeld Difference F123 --C69 . 0.23 Ang.
 PLAT234_ALERT_4_C Large Hirshfeld Difference F126 --C72 . 0.19 Ang.
 PLAT234_ALERT_4_C Large Hirshfeld Difference F128 --C72 . 0.16 Ang.
 PLAT234_ALERT_4_C Large Hirshfeld Difference C71 --C72 . 0.19 Ang.
 PLAT242_ALERT_2_C Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C13 Check
 PLAT242_ALERT_2_C Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C14 Check
 PLAT242_ALERT_2_C Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C35 Check
 PLAT242_ALERT_2_C Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C44 Check
 PLAT242_ALERT_2_C Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C47 Check
 PLAT242_ALERT_2_C Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C50 Check
 PLAT242_ALERT_2_C Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C67 Check
 PLAT242_ALERT_2_C Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C68 Check
 PLAT242_ALERT_2_C Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C70 Check
 PLAT242_ALERT_2_C Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C71 Check
 PLAT250_ALERT_2_C Large U3/U1 Ratio for Average U(i,j) Tensor 2.3 Note
 PLAT250_ALERT_2_C Large U3/U1 Ratio for Average U(i,j) Tensor 2.3 Note
 PLAT250_ALERT_2_C Large U3/U1 Ratio for Average U(i,j) Tensor 2.5 Note
 PLAT250_ALERT_2_C Large U3/U1 Ratio for Average U(i,j) Tensor 3.5 Note
 PLAT260_ALERT_2_C Large Average Ueq of Residue Including F104 0.139 Check

CIF-Check der Verbindung 3 (Fortsetzung)

PLAT260_ALERT_2_C	Large Average Ueq of Residue Including	F129	0.103	Check
PLAT260_ALERT_2_C	Large Average Ueq of Residue Including	F134	0.114	Check
PLAT260_ALERT_2_C	Large Average Ueq of Residue Including	F119	0.130	Check
PLAT260_ALERT_2_C	Large Average Ueq of Residue Including	F124	0.130	Check
PLAT342_ALERT_3_C	Low Bond Precision on C-C Bonds		0.011	Ang.
PLAT360_ALERT_2_C	Short C(sp3)-C(sp3) Bond C68 - C69		1.43	Ang.
PLAT910_ALERT_3_C	Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min).		6	Note
PLAT911_ALERT_3_C	Missing FCF Refl Between Thmin & STh/L=	0.595	179	Report
PLAT971_ALERT_2_C	Check Calcd Resid. Dens.	1.38Ang From F57	1.93	eA-3
PLAT971_ALERT_2_C	Check Calcd Resid. Dens.	1.57Ang From F83	1.90	eA-3
PLAT971_ALERT_2_C	Check Calcd Resid. Dens.	1.50Ang From F67	1.80	eA-3
PLAT971_ALERT_2_C	Check Calcd Resid. Dens.	1.50Ang From F77	1.53	eA-3

Alert level G

PLAT002_ALERT_2_G	Number of Distance or Angle Restraints on AtSite		22	Note
PLAT003_ALERT_2_G	Number of Uiso or Uij Restrained non-H Atoms ...		11	Report
PLAT007_ALERT_5_G	Number of Unrefined Donor-H Atoms		22	Report
PLAT083_ALERT_2_G	SHELXL Second Parameter in WGHT Unusually Large		94.97	Why ?
PLAT171_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains EADP Records		32	Report
PLAT172_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains DFIX Records		8	Report
PLAT176_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains SADI Records		2	Report
PLAT186_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains ISOR Records		8	Report
PLAT230_ALERT_2_G	Hirshfeld Test Diff for F106 --C60		7.5	s.u.
PLAT231_ALERT_4_G	Hirshfeld Test (Solvent) F109 --C62		5.6	s.u.
PLAT232_ALERT_2_G	Hirshfeld Test Diff (M-X) Eu4 --O7		5.5	s.u.
PLAT232_ALERT_2_G	Hirshfeld Test Diff (M-X) Eu6 --O11		6.0	s.u.
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of		C3	Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of		C6	Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of		C9	Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of		C12	Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of		C15	Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of		C21	Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of		C24	Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of		C27	Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of		C30	Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of		C36	Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of		C39	Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of		C42	Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of		C45	Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of		C48	Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of		C51	Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of		C57	Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of		C69	Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of		C72	Check
PLAT301_ALERT_3_G	Main Residue Disorder	(Resd 1)	11%	Note
PLAT302_ALERT_4_G	Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 2)		70%	Note
PLAT302_ALERT_4_G	Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 3)		70%	Note
PLAT302_ALERT_4_G	Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 4)		70%	Note
PLAT302_ALERT_4_G	Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 5)		70%	Note
PLAT302_ALERT_4_G	Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 6)		70%	Note
PLAT432_ALERT_2_G	Short Inter X...Y Contact O45 ..C43		2.86	Ang.
		x, y, z =	1_555	Check
PLAT432_ALERT_2_G	Short Inter X...Y Contact O47 ..C34		2.89	Ang.
		x, y, z =	1_555	Check
PLAT432_ALERT_2_G	Short Inter X...Y Contact O49 ..C28		2.91	Ang.
		x, y, z =	1_555	Check

CIF-Check der Verbindung 3 (Fortsetzung)

```

PLAT432_ALERT_2_G Short Inter X...Y Contact O51 ..C40 . 2.86 Ang.
x,y,z = 1_555 Check
PLAT434_ALERT_2_G Short Inter HL..HL Contact F10 ..F97A . 2.73 Ang.
-1/2+x,3/2-y,1/2+z = 4_576 Check
PLAT434_ALERT_2_G Short Inter HL..HL Contact F10 ..F95 . 2.82 Ang.
-1/2+x,3/2-y,1/2+z = 4_576 Check
PLAT434_ALERT_2_G Short Inter HL..HL Contact F13 ..F34 . 2.82 Ang.
-1/2+x,3/2-y,1/2+z = 4_576 Check
PLAT434_ALERT_2_G Short Inter HL..HL Contact F23 ..F101 . 2.83 Ang.
x,y,z = 1_555 Check
PLAT434_ALERT_2_G Short Inter HL..HL Contact F40 ..F13A . 2.75 Ang.
-1/2+x,3/2-y,1/2+z = 4_576 Check
PLAT434_ALERT_2_G Short Inter HL..HL Contact F43 ..F96A . 2.70 Ang.
-1/2+x,3/2-y,1/2+z = 4_576 Check
PLAT434_ALERT_2_G Short Inter HL..HL Contact F43 ..F94 . 2.83 Ang.
-1/2+x,3/2-y,1/2+z = 4_576 Check
PLAT434_ALERT_2_G Short Inter HL..HL Contact F44 ..F98A . 2.73 Ang.
-1/2+x,3/2-y,1/2+z = 4_576 Check
PLAT434_ALERT_2_G Short Inter HL..HL Contact F44 ..F98 . 2.74 Ang.
-1/2+x,3/2-y,1/2+z = 4_576 Check
PLAT434_ALERT_2_G Short Inter HL..HL Contact F47 ..F113 . 2.81 Ang.
-1+x,y,z = 1_455 Check
PLAT434_ALERT_2_G Short Inter HL..HL Contact F54 ..F82 . 2.75 Ang.
1/2+x,3/2-y,1/2+z = 4_676 Check
PLAT434_ALERT_2_G Short Inter HL..HL Contact F56 ..F69 . 2.77 Ang.
1/2+x,3/2-y,1/2+z = 4_676 Check
PLAT434_ALERT_2_G Short Inter HL..HL Contact F72 ..F62A . 2.83 Ang.
-1/2+x,3/2-y,-1/2+z = 4_575 Check
PLAT434_ALERT_2_G Short Inter HL..HL Contact F82 ..F31A . 2.38 Ang.
-1/2+x,3/2-y,-1/2+z = 4_575 Check
PLAT434_ALERT_2_G Short Inter HL..HL Contact F88 ..F11A . 2.52 Ang.
3/2-x,-1/2+y,1/2-z = 2_645 Check
PLAT434_ALERT_2_G Short Inter HL..HL Contact F92 ..F38B . 2.82 Ang.
3/2-x,-1/2+y,1/2-z = 2_645 Check
PLAT434_ALERT_2_G Short Inter HL..HL Contact F100 ..F30A . 2.75 Ang.
1/2-x,-1/2+y,1/2-z = 2_545 Check
PLAT434_ALERT_2_G Short Inter HL..HL Contact F102 ..F130 . 2.82 Ang.
1/2-x,-1/2+y,1/2-z = 2_545 Check
PLAT434_ALERT_2_G Short Inter HL..HL Contact F103 ..F133 . 2.82 Ang.
-1/2+x,3/2-y,-1/2+z = 4_575 Check
PLAT720_ALERT_4_G Number of Unusual/Non-Standard Labels ..... 6 Note
PLAT767_ALERT_4_G INS Embedded LIST 6 Instruction Should be LIST 4 Please Check
PLAT794_ALERT_5_G Tentative Bond Valency for Eu1 (III) . 3.20 Info
PLAT794_ALERT_5_G Tentative Bond Valency for Eu2 (III) . 3.16 Info
PLAT794_ALERT_5_G Tentative Bond Valency for Eu3 (III) . 3.19 Info
PLAT794_ALERT_5_G Tentative Bond Valency for Eu4 (III) . 3.22 Info
PLAT794_ALERT_5_G Tentative Bond Valency for Eu5 (III) . 3.24 Info
PLAT794_ALERT_5_G Tentative Bond Valency for Eu6 (III) . 3.21 Info
PLAT860_ALERT_3_G Number of Least-Squares Restraints ..... 110 Note
PLAT909_ALERT_3_G Percentage of I>2sig(I) Data at Theta(Max) Still 58% Note
PLAT933_ALERT_2_G Number of HKL-OMIT Records in Embedded .res File 4 Note
PLAT965_ALERT_2_G The SHELXL WEIGHT Optimisation has not Converged Please Check
PLAT967_ALERT_5_G Note: Two-Theta Cutoff Value in Embedded .res .. 50.0 Degree
PLAT978_ALERT_2_G Number C-C Bonds with Positive Residual Density. 0 Info

```

0 ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain

CIF-Check der Verbindung 3 (Fortsetzung)

```
1 ALERT level B = A potentially serious problem, consider carefully
58 ALERT level C = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight
73 ALERT level G = General information/check it is not something unexpected

0 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data
85 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient
6 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low
33 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion
8 ALERT type 5 Informative message, check
```

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E* or *IUCrData*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

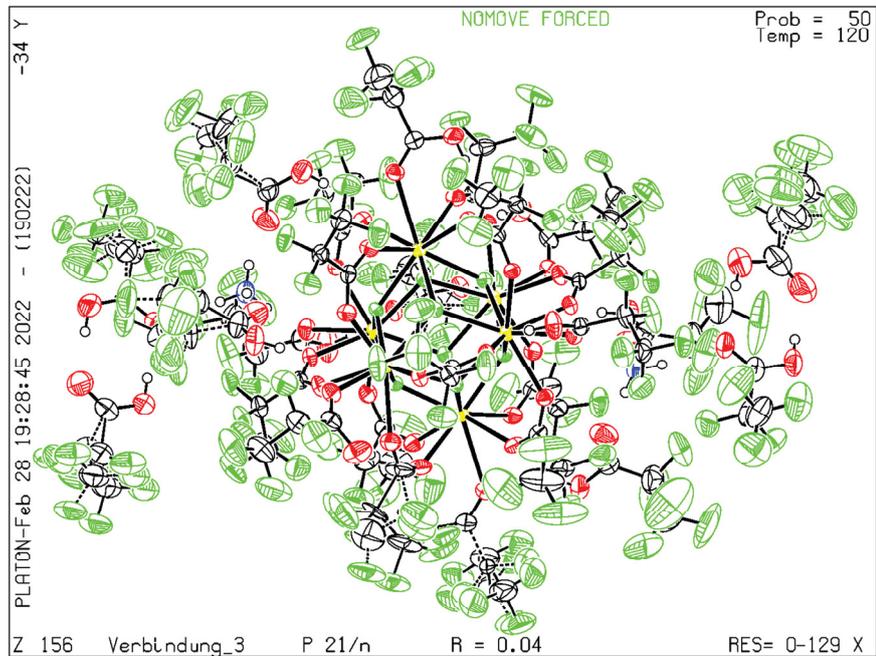
Publication of your CIF in other journals

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 19/02/2022; check.def file version of 19/02/2022

CIF-Check der Verbindung 3 (Fortsetzung)

Datablock Verbindung_3 - ellipsoid plot



CIF-Check der Verbindung 4 (Fortsetzung)

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format
test-name_ALERT_alert-type_alert-level.
 Click on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level B

PLAT220_ALERT_2_B NonSolvent Resd 1 F Ueq(max)/Ueq(min) Range 9.6 Ratio

Alert level C

PLAT213_ALERT_2_C Atom F16 has ADP max/min Ratio 3.4 prolat
 PLAT213_ALERT_2_C Atom F20 has ADP max/min Ratio 3.7 prolat
 PLAT242_ALERT_2_C Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C8 Check
 PLAT342_ALERT_3_C Low Bond Precision on C-C Bonds 0.0112 Ang.
 PLAT911_ALERT_3_C Missing FCF Refl Between Thmin & STh/L= 0.600 38 Report
 PLAT971_ALERT_2_C Check Calcd Resid. Dens. 1.05Ang From Eu3 1.94 eA-3
 PLAT971_ALERT_2_C Check Calcd Resid. Dens. 0.85Ang From Eul 1.85 eA-3
 PLAT971_ALERT_2_C Check Calcd Resid. Dens. 1.50Ang From F22 1.79 eA-3
 PLAT975_ALERT_2_C Check Calcd Resid. Dens. 0.83Ang From O10 . 1.15 eA-3
 PLAT977_ALERT_2_C Check Negative Difference Density on H9 . -0.33 eA-3

Alert level G

PLAT002_ALERT_2_G Number of Distance or Angle Restraints on AtSite 13 Note
 PLAT003_ALERT_2_G Number of Uiso or Uij Restrained non-H Atoms ... 37 Report
 PLAT004_ALERT_5_G Polymeric Structure Found with Maximum Dimension 1 Info
 PLAT007_ALERT_5_G Number of Unrefined Donor-H Atoms 9 Report
 PLAT083_ALERT_2_G SHELXL Second Parameter in WGHT Unusually Large 19.91 Why ?
 PLAT154_ALERT_1_G The s.u.'s on the Cell Angles are Equal ..(Note) 0.002 Degree
 PLAT171_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains EADP Records 5 Report
 PLAT172_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains DFIX Records 5 Report
 PLAT173_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains DANG Records 2 Report
 PLAT177_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains DELU Records 3 Report
 PLAT178_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains SIMU Records 2 Report
 PLAT186_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains ISOR Records 11 Report
 PLAT232_ALERT_2_G Hirshfeld Test Diff (M-X) Eul --03 . 6.0 s.u.
 PLAT232_ALERT_2_G Hirshfeld Test Diff (M-X) Eul --08 . 5.5 s.u.
 PLAT232_ALERT_2_G Hirshfeld Test Diff (M-X) Eu3 --017 . 12.3 s.u.
 PLAT232_ALERT_2_G Hirshfeld Test Diff (M-X) Eu3 --017A . 12.3 s.u.
 PLAT242_ALERT_2_G Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C2 Check
 PLAT242_ALERT_2_G Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C4 Check
 PLAT242_ALERT_2_G Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C6 Check
 PLAT242_ALERT_2_G Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C14 Check
 PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of F26 Constrained at 0.5 Check
 PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of F27 Constrained at 0.5 Check
 PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of F28 Constrained at 0.5 Check
 PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of O17 Constrained at 0.5 Check
 PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of O17A Constrained at 0.5 Check
 PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of O18 Constrained at 0.5 Check
 PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of C15 Constrained at 0.5 Check
 PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of C16 Constrained at 0.5 Check
 PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H8 Constrained at 0.5 Check
 PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H8A Constrained at 0.5 Check
 PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H11 Constrained at 0.5 Check
 PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H12 Constrained at 0.5 Check

CIF-Check der Verbindung 4 (Fortsetzung)

```

PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H13           Constrained at      0.5 Check
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of O1           Constrained at      0.5 Check
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H1           Constrained at      0.5 Check
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H2           Constrained at      0.5 Check
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H3           Constrained at      0.5 Check
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of N1           Constrained at      0.5 Check
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H4           Constrained at      0.5 Check
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H5           Constrained at      0.5 Check
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H6           Constrained at      0.5 Check
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H7           Constrained at      0.5 Check
PLAT301_ALERT_3_G Main Residue Disorder .....(Resd 1 ) 25% Note
PLAT302_ALERT_4_G Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 2 ) 100% Note
PLAT302_ALERT_4_G Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 3 ) 100% Note
PLAT767_ALERT_4_G INS Embedded LIST 6 Instruction Should be LIST 4 Please Check
PLAT794_ALERT_5_G Tentative Bond Valency for Eul (III) . 3.09 Info
PLAT811_ALERT_5_G No ADDSYM Analysis: Too Many Excluded Atoms ... ! Info
PLAT860_ALERT_3_G Number of Least-Squares Restraints ..... 252 Note
PLAT933_ALERT_2_G Number of HKL-OMIT Records in Embedded .res File 18 Note
PLAT941_ALERT_3_G Average HKL Measurement Multiplicity ..... 4.0 Low
PLAT965_ALERT_2_G The SHELXL WEIGHT Optimisation has not Converged Please Check
PLAT967_ALERT_5_G Note: Two-Theta Cutoff Value in Embedded .res .. 51.0 Degree
PLAT978_ALERT_2_G Number C-C Bonds with Positive Residual Density. 0 Info

```

```

0 ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain
1 ALERT level B = A potentially serious problem, consider carefully
10 ALERT level C = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight
54 ALERT level G = General information/check it is not something unexpected

```

```

1 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data
23 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient
5 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low
31 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion
5 ALERT type 5 Informative message, check

```

CIF-Check der Verbindung 4 (Fortsetzung)

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E* or *IUCrData*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 19/02/2022; check.def file version of 19/02/2022

8.3.5 CIF-Check der Verbindung 5

checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) Verbindung_5

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

Datablock: Verbindung_5

Bond precision: C-C = 0.0072 Å Wavelength=0.71073

Cell: a=11.9719(7) b=12.3871(7) c=14.4957(9)
 alpha=107.437(2) beta=109.024(2) gamma=103.878(2)

Temperature: 120 K

	Calculated	Reported
Volume	1797.99(19)	1797.99(19)
Space group	P -1	P -1
Hall group	-P 1	-P 1
Moiety formula	C24 H12 Eu6 F44 O30, 2(C2 H F3 O2), 2(H4 N), 2(H0.50 O0.25)	C24 H12 Eu6 F44 O30, 2(C2 H F3 O2), 2(H4 N), 2(H0.50 O0.25)
Sum formula	C28 H23 Eu6 F50 N2 O34.50	C28 H23 Eu6 F50 N2 O34.50
Mr	2801.30	2801.30
Dx, g cm ⁻³	2.587	2.587
Z	1	1
Mu (mm ⁻¹)	5.366	5.366
F000	1309.0	1309.0
F000'	1309.33	
h, k, lmax	15, 15, 18	15, 15, 18
Nref	7444	7316
Tmin, Tmax	0.357, 0.824	0.600, 1.000
Tmin'	0.228	

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.600 Tmax=1.000
 AbsCorr = MULTI-SCAN

Data completeness= 0.983 Theta(max)= 26.497

CIF-Check der Verbindung 5 (Fortsetzung)

R(reflections)= 0.0259(6891) wR2(reflections)=
0.0691(7316)
S = 1.051 Npar= 731

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format
test-name_ALERT_alert-type_alert-level.
Click on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level C

PLAT077_ALERT_4_C	Unitcell Contains Non-integer Number of Atoms ..	Please Check
PLAT213_ALERT_2_C	Atom F7 has ADP max/min Ratio	3.6 prolat
PLAT220_ALERT_2_C	NonSolvent Resd 1 F Ueq(max)/Ueq(min) Range	6.0 Ratio
PLAT220_ALERT_2_C	NonSolvent Resd 1 O Ueq(max)/Ueq(min) Range	5.4 Ratio
PLAT222_ALERT_3_C	NonSolvent Resd 1 H Uiso(max)/Uiso(min) Range	5.4 Ratio
PLAT234_ALERT_4_C	Large Hirshfeld Difference F17A --C10 .	0.19 Ang.
PLAT234_ALERT_4_C	Large Hirshfeld Difference F19A --C10 .	0.19 Ang.
PLAT242_ALERT_2_C	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	Eu3 Check
PLAT260_ALERT_2_C	Large Average Ueq of Residue Including F23A	0.107 Check
PLAT911_ALERT_3_C	Missing FCF Refl Between Thmin & STh/L= 0.600	124 Report
PLAT973_ALERT_2_C	Check Calcd Positive Resid. Density on Eu2	1.06 eA-3
PLAT976_ALERT_2_C	Check Calcd Resid. Dens. 0.98Ang From N1 .	-0.61 eA-3
PLAT976_ALERT_2_C	Check Calcd Resid. Dens. 0.74Ang From N1 .	-0.53 eA-3
PLAT977_ALERT_2_C	Check Negative Difference Density on H2 .	-0.41 eA-3
PLAT977_ALERT_2_C	Check Negative Difference Density on H3 .	-0.54 eA-3
PLAT977_ALERT_2_C	Check Negative Difference Density on H4 .	-0.41 eA-3

Alert level G

PLAT002_ALERT_2_G	Number of Distance or Angle Restraints on AtSite	33 Note
PLAT003_ALERT_2_G	Number of Uiso or Uij Restrained non-H Atoms ...	32 Report
PLAT007_ALERT_5_G	Number of Unrefined Donor-H Atoms	6 Report
PLAT083_ALERT_2_G	SHELXL Second Parameter in WGHT Unusually Large	5.85 Why ?
PLAT154_ALERT_1_G	The s.u.'s on the Cell Angles are Equal ..(Note)	0.002 Degree
PLAT171_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains EADP Records	3 Report
PLAT172_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains DFIX Records	11 Report
PLAT173_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains DANG Records	5 Report
PLAT176_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains SADI Records	6 Report
PLAT177_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains DELU Records	3 Report
PLAT186_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains ISOR Records	11 Report
PLAT230_ALERT_2_G	Hirshfeld Test Diff for F22A --C12A .	7.2 s.u.
PLAT232_ALERT_2_G	Hirshfeld Test Diff (M-X) Eu3 --O1 .	9.3 s.u.
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	C2 Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	C4 Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	C6 Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	C8 Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	C10 Check
PLAT300_ALERT_4_G	Atom Site Occupancy of O16 Constrained at	0.25 Check
PLAT300_ALERT_4_G	Atom Site Occupancy of H11 Constrained at	0.25 Check
PLAT300_ALERT_4_G	Atom Site Occupancy of H12 Constrained at	0.125 Check
PLAT300_ALERT_4_G	Atom Site Occupancy of H12A Constrained at	0.125 Check
PLAT301_ALERT_3_G	Main Residue Disorder(Resd 1)	33% Note
PLAT302_ALERT_4_G	Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 2)	100% Note
PLAT302_ALERT_4_G	Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 3)	100% Note
PLAT302_ALERT_4_G	Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 5)	100% Note

CIF-Check der Verbindung 5 (Fortsetzung)

```

PLAT304_ALERT_4_G Non-Integer Number of Atoms in ..... (Resd 2 )      6.48 Check
PLAT304_ALERT_4_G Non-Integer Number of Atoms in ..... (Resd 3 )      1.52 Check
PLAT304_ALERT_4_G Non-Integer Number of Atoms in ..... (Resd 5 )      0.75 Check
PLAT367_ALERT_2_G Long? C(sp?)-C(sp?) Bond C3 - C4 . 1.55 Ang.
PLAT417_ALERT_2_G Short Inter D-H..H-D H1 ..H6 . 1.83 Ang.
                                     -1+x,y,z = 1_455 Check
PLAT432_ALERT_2_G Short Inter X...Y Contact F23 ..C3 . 2.96 Ang.
                                     x,y,z = 1_555 Check
PLAT432_ALERT_2_G Short Inter X...Y Contact O16 ..C13A . 2.59 Ang.
                                     2-x,1-y,2-z = 2_767 Check
PLAT432_ALERT_2_G Short Inter X...Y Contact O17A ..C3 . 2.91 Ang.
                                     x,y,z = 1_555 Check
PLAT434_ALERT_2_G Short Inter HL..HL Contact F6 ..F17 . 2.83 Ang.
                                     -1+x,-1+y,z = 1_445 Check
PLAT434_ALERT_2_G Short Inter HL..HL Contact F15 ..F24A . 2.82 Ang.
                                     x,1+y,z = 1_565 Check
PLAT767_ALERT_4_G INS Embedded LIST 6 Instruction Should be LIST 4 Please Check
PLAT794_ALERT_5_G Tentative Bond Valency for Eul (III) . 3.19 Info
PLAT811_ALERT_5_G No ADDSYM Analysis: Too Many Excluded Atoms .... ! Info
PLAT860_ALERT_3_G Number of Least-Squares Restraints ..... 243 Note
PLAT910_ALERT_3_G Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min). 1 Note
PLAT912_ALERT_4_G Missing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.600 4 Note
PLAT933_ALERT_2_G Number of HKL-OMIT Records in Embedded .res File 30 Note
PLAT941_ALERT_3_G Average HKL Measurement Multiplicity ..... 2.5 Low
PLAT965_ALERT_2_G The SHELXL WEIGHT Optimisation has not Converged Please Check
PLAT967_ALERT_5_G Note: Two-Theta Cutoff Value in Embedded .res .. 53.0 Degree
PLAT978_ALERT_2_G Number C-C Bonds with Positive Residual Density. 0 Info

```

```

0 ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain
0 ALERT level B = A potentially serious problem, consider carefully
16 ALERT level C = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight
47 ALERT level G = General information/check it is not something unexpected

```

```

1 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data
31 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient
6 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low
21 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion
4 ALERT type 5 Informative message, check

```

CIF-Check der Verbindung 5 (Fortsetzung)

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E* or *IUCrData*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

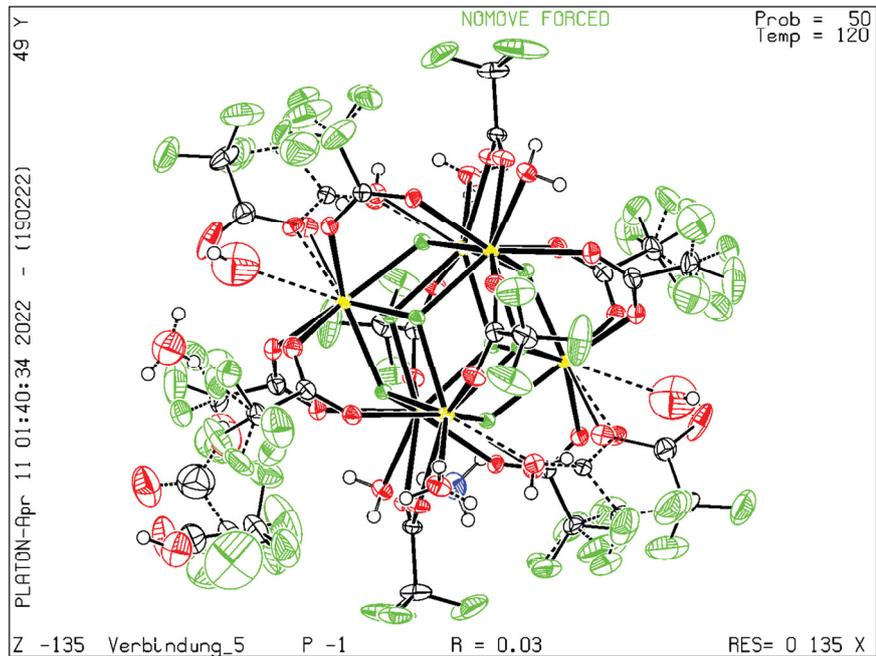
Publication of your CIF in other journals

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 19/02/2022; check.def file version of 19/02/2022

CIF-Check der Verbindung 5 (Fortsetzung)

Datablock Verbindung_5 - ellipsoid plot



CIF-Check der Verbindung 6 (Fortsetzung)

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format

test-name_ALERT_alert-type_alert-level.

Click on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level B

PLAT220_ALERT_2_B NonSolvent Resd 1 F Ueq(max)/Ueq(min) Range 7.5 Ratio

Alert level C

PLAT213_ALERT_2_C Atom F10 has ADP max/min Ratio 3.1 prolat
 PLAT910_ALERT_3_C Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min). 5 Note
 PLAT911_ALERT_3_C Missing FCF Refl Between Thmin & STh/L= 0.600 52 Report
 PLAT971_ALERT_2_C Check Calcd Resid. Dens. 0.89Ang From Eu3 1.71 eA-3
 PLAT973_ALERT_2_C Check Calcd Positive Resid. Density on Eu1 1.44 eA-3
 PLAT973_ALERT_2_C Check Calcd Positive Resid. Density on Eu3 1.37 eA-3
 PLAT973_ALERT_2_C Check Calcd Positive Resid. Density on Eu2 1.36 eA-3

Alert level G

PLAT002_ALERT_2_G Number of Distance or Angle Restraints on AtSite 38 Note
 PLAT003_ALERT_2_G Number of Uiso or Uij Restrained non-H Atoms ... 56 Report
 PLAT007_ALERT_5_G Number of Unrefined Donor-H Atoms 10 Report
 PLAT088_ALERT_2_G SHELXL Second Parameter in WGHT Unusually Large 5.24 Why ?
 PLAT154_ALERT_1_G The s.u.'s on the Cell Angles are Equal ..(Note) 0.002 Degree
 PLAT171_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains EADP Records 17 Report
 PLAT172_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains DFIX Records 18 Report
 PLAT173_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains DANG Records 6 Report
 PLAT176_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains SADI Records 4 Report
 PLAT177_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains DELU Records 3 Report
 PLAT178_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains SIMU Records 3 Report
 PLAT186_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains ISOR Records 9 Report
 PLAT232_ALERT_2_G Hirshfeld Test Diff (M-X) Eu3 --O3 5.4 s.u.
 PLAT242_ALERT_2_G Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C6 Check
 PLAT242_ALERT_2_G Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C15 Check
 PLAT301_ALERT_3_G Main Residue Disorder(Resd 1) 40% Note
 PLAT302_ALERT_4_G Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 2) 100% Note
 PLAT302_ALERT_4_G Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 3) 100% Note
 PLAT302_ALERT_4_G Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 5) 100% Note
 PLAT302_ALERT_4_G Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 6) 100% Note
 PLAT302_ALERT_4_G Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 7) 100% Note
 PLAT302_ALERT_4_G Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 8) 100% Note
 PLAT304_ALERT_4_G Non-Integer Number of Atoms in (Resd 2) 10.14 Check
 PLAT304_ALERT_4_G Non-Integer Number of Atoms in (Resd 3) 0.86 Check
 PLAT304_ALERT_4_G Non-Integer Number of Atoms in (Resd 5) 1.50 Check
 PLAT304_ALERT_4_G Non-Integer Number of Atoms in (Resd 6) 1.50 Check
 PLAT304_ALERT_4_G Non-Integer Number of Atoms in (Resd 7) 2.50 Check
 PLAT304_ALERT_4_G Non-Integer Number of Atoms in (Resd 8) 2.50 Check
 PLAT432_ALERT_2_G Short Inter X...Y Contact O16A ..C10 . 2.52 Ang.
 PLAT432_ALERT_2_G Short Inter X...Y Contact C10 ..C19A . 1_555 Check
 PLAT432_ALERT_2_G Short Inter X...Y Contact C10 ..C19A . 2.93 Ang.
 PLAT432_ALERT_2_G Short Inter X...Y Contact C10 ..C19A . 1_555 Check
 PLAT721_ALERT_1_G Bond Calc 0.90000, Rep 0.91000 Dev... 0.01 Ang.
 N2 -H19 1_555 1_555 # 146 Check
 PLAT725_ALERT_2_G D-H Calc 0.90000, Rep 0.91000 Dev... 0.01 Ang.

CIF-Check der Verbindung 6 (Fortsetzung)

```

          N2          -H19          1_555  1_555 ..... # 24 Check
PLAT767_ALERT_4_G INS Embedded LIST 6 Instruction Should be LIST 4 Please Check
PLAT794_ALERT_5_G Tentative Bond Valency for Eul (III) . 3.22 Info
PLAT811_ALERT_5_G No ADDSYM Analysis: Too Many Excluded Atoms ... ! Info
PLAT860_ALERT_3_G Number of Least-Squares Restraints ..... 440 Note
PLAT912_ALERT_4_G Missing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.600 53 Note
PLAT933_ALERT_2_G Number of HKL-OMIT Records in Embedded .res File 12 Note
PLAT941_ALERT_3_G Average HKL Measurement Multiplicity ..... 3.6 Low
PLAT978_ALERT_2_G Number C-C Bonds with Positive Residual Density. 0 Info

```

```

0 ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain
1 ALERT level B = A potentially serious problem, consider carefully
7 ALERT level C = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight
40 ALERT level G = General information/check it is not something unexpected

2 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data
17 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient
5 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low
21 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion
3 ALERT type 5 Informative message, check

```

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E* or *IUCrData*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

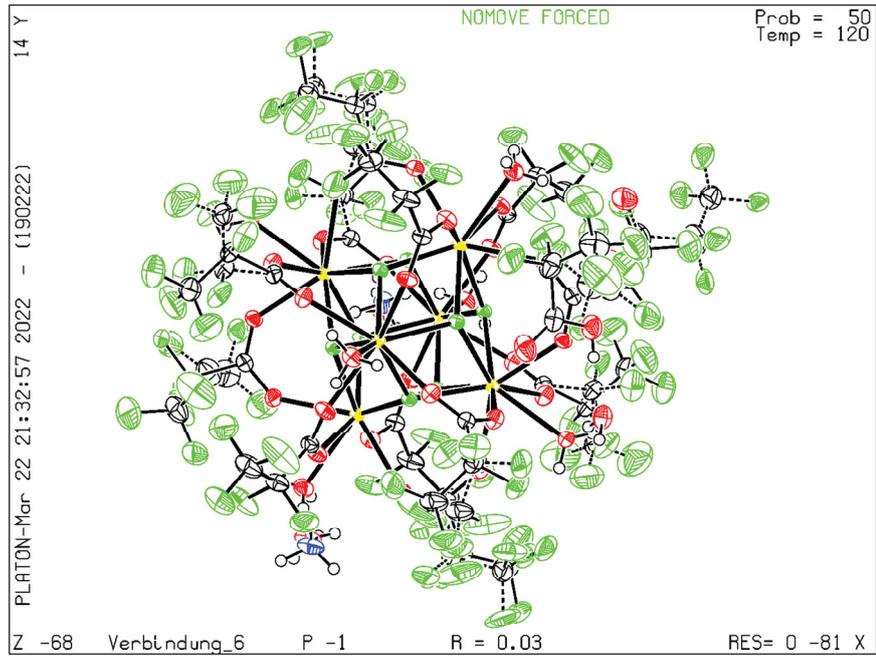
Publication of your CIF in other journals

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

CIF-Check der Verbindung 6 (Fortsetzung)

PLATON version of 19/02/2022; check.def file version of 19/02/2022

Datablock Verbindung_6 - ellipsoid plot



CIF-Check der Verbindung 8 (Fortsetzung)

R(reflections)= 0.0186(6768) wR2(reflections)=
0.0438(7213)
S = 1.075 Npar= 717

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format
test-name_ALERT_alert-type_alert-level.
Click on the hyperlinks for more details of the test.

● **Alert level C**

PLAT220_ALERT_2_C	NonSolvent	Resd 1	F	Ueq(max)/Ueq(min) Range	5.7	Ratio
PLAT242_ALERT_2_C	Low	'MainMol'	Ueq as Compared to Neighbors of		C2	Check
PLAT314_ALERT_2_C	Small Angle for H2O: Metal-O17		-H10	.	94.75	Degree
PLAT314_ALERT_2_C	Small Angle for H2O: Metal-O17A		-H10A	.	91.82	Degree
PLAT911_ALERT_3_C	Missing FCF Refl Between Thmin & STh/L=		0.600		6	Report
PLAT977_ALERT_2_C	Check Negative Difference Density on H15		.		-0.46	eA-3

● **Alert level G**

PLAT002_ALERT_2_G	Number of Distance or Angle Restraints on AtSite				60	Note
PLAT003_ALERT_2_G	Number of Uiso or Uij Restrained non-H Atoms ...				31	Report
PLAT007_ALERT_5_G	Number of Unrefined Donor-H Atoms				7	Report
PLAT042_ALERT_1_G	Calc. and Reported Moiety Formula Strings Differ				Please	Check
PLAT083_ALERT_2_G	SHELXL Second Parameter in WGT Unusually Large				6.72	Why ?
PLAT168_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains EXYZ Records				1	Report
PLAT171_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains EADP Records				7	Report
PLAT172_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains DFIX Records				22	Report
PLAT173_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains DANG Records				7	Report
PLAT176_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains SADI Records				10	Report
PLAT186_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains ISOR Records				9	Report
PLAT242_ALERT_2_G	Low	'MainMol'	Ueq as Compared to Neighbors of		C4	Check
PLAT242_ALERT_2_G	Low	'MainMol'	Ueq as Compared to Neighbors of		C10	Check
PLAT301_ALERT_3_G	Main Residue Disorder	(Resd 1)			34%	Note
PLAT302_ALERT_4_G	Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder	(Resd 2)			100%	Note
PLAT302_ALERT_4_G	Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder	(Resd 3)			100%	Note
PLAT302_ALERT_4_G	Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder	(Resd 4)			100%	Note
PLAT302_ALERT_4_G	Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder	(Resd 5)			100%	Note
PLAT302_ALERT_4_G	Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder	(Resd 6)			100%	Note
PLAT302_ALERT_4_G	Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder	(Resd 7)			100%	Note
PLAT302_ALERT_4_G	Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder	(Resd 8)			100%	Note
PLAT304_ALERT_4_G	Non-Integer Number of Atoms in	(Resd 1)			108.20	Check
PLAT304_ALERT_4_G	Non-Integer Number of Atoms in	(Resd 2)			0.90	Check
PLAT304_ALERT_4_G	Non-Integer Number of Atoms in	(Resd 3)			2.25	Check
PLAT304_ALERT_4_G	Non-Integer Number of Atoms in	(Resd 4)			2.25	Check
PLAT304_ALERT_4_G	Non-Integer Number of Atoms in	(Resd 5)			3.75	Check
PLAT304_ALERT_4_G	Non-Integer Number of Atoms in	(Resd 7)			0.75	Check
PLAT304_ALERT_4_G	Non-Integer Number of Atoms in	(Resd 8)			0.75	Check
PLAT432_ALERT_2_G	Short Inter X...Y Contact	F9	..C9	.	2.97	Ang.
		-1/2+x, 3/2-y, -1/2+z	=		4_575	Check
PLAT432_ALERT_2_G	Short Inter X...Y Contact	F10A	..C11	.	2.93	Ang.
		-1/2+x, 3/2-y, -1/2+z	=		4_575	Check
PLAT434_ALERT_2_G	Short Inter HL...HL Contact	F5	..F14	.	2.66	Ang.
		1/2+x, 3/2-y, -1/2+z	=		4_675	Check
PLAT434_ALERT_2_G	Short Inter HL...HL Contact	F6	..F16	.	2.82	Ang.
		1+x, y, z	=		1_655	Check

CIF-Check der Verbindung 8 (Fortsetzung)

```

PLAT434_ALERT_2_G Short Inter HL..HL Contact F7      ..F12B      .      2.73 Ang.
                                     3/2-x,1/2+y,1/2-z =      2_655 Check
PLAT434_ALERT_2_G Short Inter HL..HL Contact F15      ..F19      .      2.68 Ang.
                                     -1/2+x,3/2-y,-1/2+z =      4_575 Check
PLAT767_ALERT_4_G INS Embedded LIST 6 Instruction Should be LIST 4      Please Check
PLAT794_ALERT_5_G Tentative Bond Valency for Yb1      (III)      .      3.13 Info
PLAT811_ALERT_5_G No ADDSYM Analysis: Too Many Excluded Atoms ....      ! Info
PLAT860_ALERT_3_G Number of Least-Squares Restraints .....      268 Note
PLAT912_ALERT_4_G Missing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.600      6 Note
PLAT965_ALERT_2_G The SHELXL WEIGHT Optimisation has not Converged      Please Check
PLAT967_ALERT_5_G Note: Two-Theta Cutoff Value in Embedded .res ..      55.0 Degree
PLAT978_ALERT_2_G Number C-C Bonds with Positive Residual Density.      0 Info

```

```

0 ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain
0 ALERT level B = A potentially serious problem, consider carefully
6 ALERT level C = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight
42 ALERT level G = General information/check it is not something unexpected

1 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data
18 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient
3 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low
22 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion
4 ALERT type 5 Informative message, check

```

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E* or *IUCrData*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

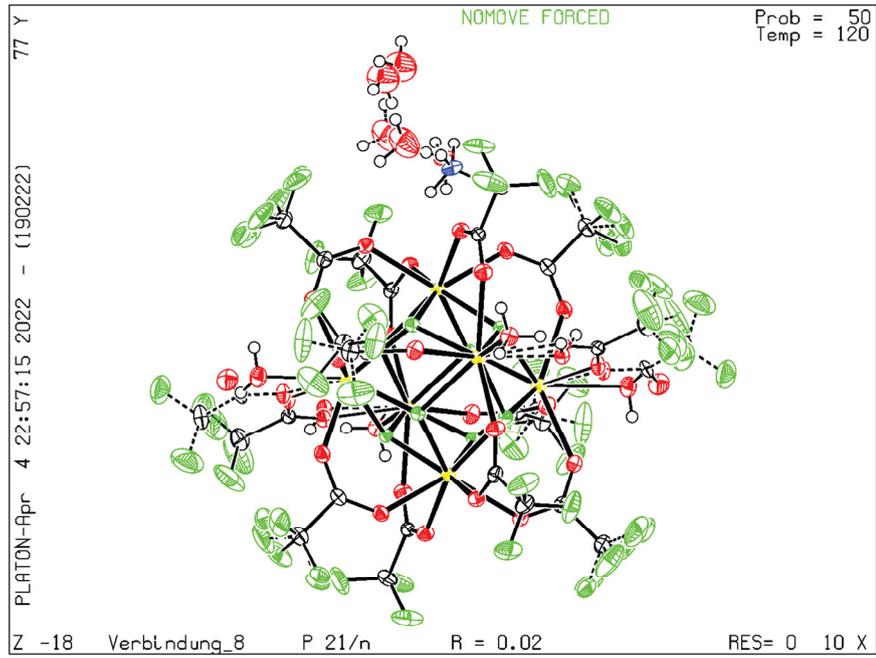
Publication of your CIF in other journals

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

CIF-Check der Verbindung 8 (Fortsetzung)

PLATON version of 19/02/2022; check.def file version of 19/02/2022

Datablock Verbindung_8 - ellipsoid plot



8.4 Danksagung

Allen Personen, die mittelbar oder unmittelbar zur Entstehung der Arbeit beigetragen haben, bin ich zu Dank verpflichtet. Hr. Prof. Dr. *Frank* danke ich besonders für die kompetente Betreuung der Promotion und die gute Vereinbarkeit der Forschungsarbeiten mit meiner eigenen Lehrtätigkeit am Heinrich-Hertz-Berufskolleg.

Bei der Ausführung der Experimente war der Rat von Dr. Peter *Barthen* und Peter *Roloff* mir eine wertvolle Hilfe. Beide haben mit ihrer jahrzehntelangen Erfahrung mein Wissen um die Methoden der inerten Reaktionsführung bereichert.

Die Aufklärung der Oxidationsstufe von Europium in den Verbindungen hat Steffen *Klenner* durch die Aufnahme der ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren an der Universität Münster geleistet.

Der Jürgen Manchot Stiftung danke ich für die finanzielle Förderung der Dissertation.

Die gute Aufnahme durch die Institutsangehörigen hat mir geholfen, mich in die Arbeitsabläufe einzufinden und die Zeit im AK Frank in guter Erinnerung zu behalten. Als da wären zum heutigen Tag in willkürlicher Reihenfolge: Nadine *Hannig*, Angelina (Angi) *Trappen*, Tessa *Michel*, Tobias (Tobi) *Herrmann*, Ann-Kathrin *Scherer*, Lukas *Träger*, Dr. Guido J. *Reiß*, Jaqueline (Jacky) *Heimgert*, Prof. Dr. Markus *Suta*, Marten *Lichte*, Felix *Freese*, Dr. Guido *Kreiner*, Chantal *Siemes*, René *Schlotts*, Eleonore (Eli) *Hammes* und Katarzyna (Kasha) *Skierkowska*.

Vielen Dank dafür!

Ich wünsche euch zahllose Einkristalle und immer eine Hand breit Argon im Kolben.

Florian Morsbach

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere an Eides statt, dass die Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter strenger Beachtung der »Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf« erstellt wurde. Die Dissertation wurde in der vorliegenden oder in ähnlicher Form bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keinen erfolglosen Promotionsversuch unternommen.

Düsseldorf, den _____

Florian Morsbach