3D-[Pr(Im)₃(ImH)]@ImH: Ein dreidimensionales Netzwerk mit vollständiger Stickstoffkoordination aus einer Imidazolschmelze*

3D-[Pr(Im)₃(ImH)]@ImH: A Three-Dimensional Network with Complete Nitrogen Coordination Obtained from an Imidazole Melt*

Klaus Müller-Buschbaum

Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln, Greinstraße 6, D-50939 Köln, Germany Sonderdruckanforderungen an Dr. Klaus Müller-Buschbaum. Fax: +49 (0)221 470 5083. E-mail: Klaus.Mueller-Buschbaum@uni-koeln.de

Z. Naturforsch. **61b**, 792 – 798 (2006); eingegangen am 8. Februar 2006

Professor Wolfgang Jeitschko zum 70. Geburtstag gewidmet

The reaction of a melt of unsubstituted imidazole with praseodymium metal yields bright green crystals of 3D-[Pr(Im)₃(ImH)]@ImH. Imidazolate ligands coordinate η^1 via both N atoms their 1,3 positioning within the heterocycle being responsible for the connection of praseodymium atoms. A 3-dimensional network is formed with imidazole molecules from the melt intercalated in the crystal structure. The imidazole molecules can be released and temperature dependent reversibly be exchanged with gas molecules including argon. Thus the solvent free high temperature synthesis of rare earth elements with amine melts can also be utilized for "crystal engineering" and the synthesis of compounds with material science aspects. Furthermore 3D-[Pr(Im)₃(ImH)]@ImH is the first unsubstituted imidazolate of the lanthanides.

Key words: Lanthanides, Imidazole, Crystal Structure, Crystal Engineering, Praseodymium

Einleitung

Aufbauend auf zwei Arbeiten zu substituierten Selten-Erd-Pyrazolaten [1,2] haben wir uns in den letzten Jahren bemüht, solvensfreie Synthesemethoden in der Selten-Erd-Stickstoff-Koordinationschemie neben klassischen Lösungsmittelverfahren zu etablieren, einschließlich Kristallisation der Produkte unter den thermisch extremen Reaktionsbedingungen [3-11]. Gerade für eine sauerstoff- und halogenfreie Koordinationschemie ist die gleichsam erreichbare Vermeidung von Coliganden attraktiv, da die Bildung vollständiger Stickstoff-Koordinationssphären aus Lösung sonst zumeist an multichelatisierende Liganden gebunden ist [12-16]. Wie bereits für Pyrazolate [8, 9, 17], Carbazolate [6, 7] oder Benzotriazolate [18] gezeigt, können N-Heterozyklen ferner dazu neigen, eindimensionale Koordinationspolymere zu bilden. Der Einsatz dergleichen Liganden in Lösung wie in Ln-Carbazolaten [19, 20] oder mit

sterisch wirksamen Substituenten wie in Pyrazolaten [1, 2, 21] führt lediglich zu kleinen komplexen Einheiten. Durch Wahl geeignet verbrückend koordinierender Fünfring-Heterozyklen können im Sinne eines "Chemical Engineering" gezielt auch dreidimensionale Netzwerke aufgebaut werden, die sowohl vollständige Stickstoffkoordination zeigen als auch homoleptischen Charakter haben können. Vor kurzem für den 3-N-Liganden 1,2,4-Triazol vorgestellt [22,23], kann auch der 2-N-Ligand Imidazol Raumnetze aufbauen, wie 3D-[Pr(Im)₃(ImH)]@ImH zeigt. Das bekannte Lösungsmittel N-MeIm erlaubt durch den Methylsubstituenten hingegen keine Vorder- und Rückseitenkoordination, wie auch Addukte mit Selten-Erd-Halogeniden [24, 25] und das Carbazolat [Sm(N-MeIm)₄(Cbz)₂] [20] zeigen, in denen N-MeIm end-on koordiniert.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese

Die Bildung von 3D-[Pr(Im)₃(ImH)]@ImH erfolgt, wie z.B. in [11] beschrieben, durch Oxidation des mittels Amalgamierung aktivierten Praseodymmetalls

^{*} ImH = imidazole, $C_3H_3N_2H$; Im⁻ = imidazolate anion, $C_3H_3N_2^-$. The compound can also be described by the formula ${}_3^3[Pr(Im)_3(ImH)]@ImH$.

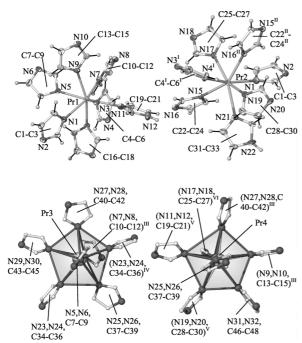


Abb. 1. Die pentagonal-bipyramidalen Einheiten $[Pr(Im)_{6/2} ImH]$ in 3D- $[Pr(Im)_3(ImH)]$ @ImH. Für die vier kristallographisch unabhängigen Pr-Lagen sind für Pr1 und Pr2 die Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % dargestellt, für Pr3 und Pr4 die Koordinationspolyeder mittels schattierter Flächen ohne Schwingungsellipsoide. Kanten der Polyeder stellen in dieser wie den folgenden Abbildungen keine Bindungen dar. Symmetrieoperationen: I: -x+1/2, y+1/2, -z+1/2; II: -x+3/2, y+1/2, -z+1/2; III: -x+3/2, y+1/2, -z+1/2; IV: -x+3/2, y-1/2, -z+1/2; V: -x+1, -y, -z; VI: x+1/2, -y+1/2, z-1/2.

mit einer Schmelze von Imidazol. Dabei werden das Selten-Erd-Imidazolat und Wasserstoff gebildet. Bei Einsatz im Verhältnis Metall: Amin von 1:5 kommt es zum Aufbrauchen der Edukte, indem das vierte Äquivalent Imidazol die Koordinationssphäre der dreiwertigen Kationen auffüllt, das fünfte Äquivalent in die Struktur des Netzwerkes intercaliert wird.

$$Pr + 5 \text{ ImH} \longrightarrow 3D-[Pr(Im)_3(ImH)]@ImH + 3/2 \text{ H}_2 (1)$$

Kristallstruktur

3D-[Pr(Im)₃(ImH)]@ImH (Im $^-$ = Imidazolat-Anion C₃H₃N₂ $^-$, ImH = Imidazol, C₃H₃N₂H) enthält vier kristallographisch unterschiedliche Praseodym(III)-Ionen, die von je sechs Imidazolat-Anionen und einem Imidazolmolekül in Form verzerrter pentagonaler Bipyramiden umgeben sind (Abb. 1). Die

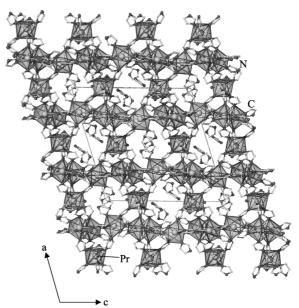


Abb. 2. Das dreidimensionale Raumnetz 3D-[Pr(Im)₃ (ImH)]@ImH mit Blick entlang [0-10]. Die Koordinationspolyeder um die Pr-Ionen sind eingezeichnet. Die Struktur wird von Kanälen durchgezogen, in die Imidazolmoleküle eingelagert sind, so dass sich ein Verhältnis von einem Äquivalent intercalierter Moleküle pro Formeleinheit ergibt.

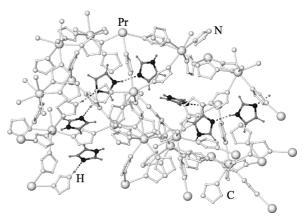


Abb. 3. Das Wasserstoffbrückenbindungssystem intercalierter Imidazolmoleküle. Das Raumnetz ist hell eingezeichnet (Pr-Ionen als große Kugeln, C-Atome als kleine und N-Atome als mittlere Kugeln), die intercalierten Moleküle sind dunkel eingezeichnet und deuten einen Kanal in der Struktur an. Wasserstoffbrücken finden sich sowohl zwischen den eingelagerten Molekülen als auch zu koordinierenden Imidazolmolekülen (gestrichelte Linien).

Koordinationszahl beträgt sieben; es liegt vollständige Stickstoff-Koordination vor, der Koordinationsmodus ist jeweils η^1 . Verbrückend können nur die Anionen wirken, die mit ihren zwei N-Atomen

zwei verschiedene Praseodym-Ionen verknüpfen. In allen drei Raumrichtungen ausgeprägt, ergibt sich ein kompliziertes Netzwerk (Abb. 2). Anders als beispielsweise $3D-[Yb(Tz)_3]$, $Tz^- = 1,2,4-Tri$ azolat-Anion, C₂H₂N₃⁻, welches für Yb^{III} die ReO₃-Struktur eckenverknüpfter Oktaeder adaptiert [23], vermögen die pentagonalen Bipyramiden in 3D-[Pr(Im)₃(ImH)]@ImH keinen einfachen Strukturtypen anzunehmen, da Fünfecke nicht als Raumteiler dienen können. Daraus resultieren weite, zeolith-artige Lücken im Netzwerk in Form gewundener Kanäle unbegrenzter Ausdehnung, in die pro Formeleinheit ein Molekül Imidazol aus der Schmelze in kristallographisch ausgeordnete Positionen intercaliert wird. Die Querausdehnung dieser Kanäle beträgt 545-670 pm (Abb. 3). Imidazolmoleküle bilden in den Kanälen zueinander und zu den koordinierenden Imidazolmolekülen Wasserstoffbrücken aus. Die Pr-N-Abstände reichen von 252(1) pm bis 266(1) pm. Die kurzen Abstände repräsentieren anionische Koordinationen, die langen N-Donoranbindungen und entsprechen Erwartungswerten für Pr^{III} [26] wie im Pyridylbenzimidazolat [Pr(Pybiz)₂(PybizH)₂][Pr(Pybiz)₄]*2PybizH, PybizH = 2(2-Pyridyl)benzimidazol, $C_{12}H_8N_3H$, Pybiz⁻ = Pyridylbenzimidazolatanion $C_{12}H_8N_3^-$, mit Pr-N zwischen 247 pm und 265 pm [27]. In 4f-Pyridylbenzimidazolaten wirkt das zweite N-Atom der Imidazolringe jedoch nicht koordinierend [3, 4, 27, 28]. In 3D-[Pr(Im)₃(ImH)]@ImH sind die Wasserstoffbrücken bei N-N-Abständen von 277(1) bis 296(1) pm um 12-27 Grad N-H···N gewinkelt. Weitere kristallographische Daten zur Strukturverfeinerung von 3D-[Pr(Im)₃(ImH)]@ImH sind in Tab. 1, ausgewählte interatomare Abstände in Tab. 2 zusammengefasst. Netzwerke der Selten-

Tab. 1. Kristallographische Daten von 3D-[Pr(Im)₃(ImH)] @ImH. Standardabweichungen sind in Klammern gegeben.

	8-8
Formel	$C_{15}H_{17}N_{10}Pr$
Gitterkonstanten, a [pm]	2329,2(5),
<i>b</i> [pm]	1400,4(3),
c [pm]	2347,9(5)
β [°]	107,51(3)
$V [10^6 \text{ pm}^3]$	7303(3)
Z	16
T[K]	150
$d_{\text{calc.}} [\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$	2,489
Röntgenstrahlung	Mo- K_{α} ,
	$\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$
Messdaten	$2,94 \le 2\theta \le 54,68,$
	$\Delta\Omega=2^{\circ}$,
	$\varphi = 0/90^{\circ}$
	$-29 \le h \le 30;$
	$-17 \le k \le 18$;
	$-30 \le l \le 30$
Anzahl gemessener Reflexe	102265
Anzahl unabhängiger Reflexe; R_{int} (alle)	16229; 0,281
Parameter	937
Verhältnis Reflexe / Parameter	17
Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	53,1
R_1^a für n Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$; n	$R_1 = 0.072; 8149$
für alle Reflexe	$R_1 = 0.154$
wR_2^b (alle)	$wR_2 = 0.176$
Restelektronendichte	$+1,2/-1,8 \text{ e/pm} \cdot 10^6$
$\frac{a}{a}R_1 = \sum [F_1 - F_2] / \sum [F_2] \cdot \frac{b}{w} R_2 = (\sum w(F_1)^2 - F_2)^2 / \sum w(F_2)^4 /$	

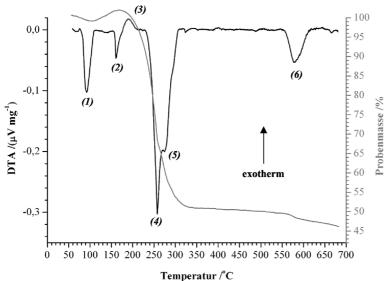
^a $R_1 = \Sigma[|F_0| - |F_c|]/\Sigma[|F_0|];$ ^b $wR_2 = (\Sigma w(F_0^2 - F_c^2)^2/\Sigma w(F_0^4))^{1/2}$ [35].

Erd-Elemente wie das vorgestellte sind auch insofern von Interesse, dass sie aufgrund der hohen Koordinationszahlen der 4*f*-Ionen die bislang realisierten Netzwerkstrukturen erheblich erweitern können [29], Netzwerke mit siebenfach oder höher koordinierten Metallzentren bislang selten sind [30–32] und mit Selten-Erd-Elementen und Stickstoff unbekannt waren.

Winkel Atom Abstände Pr1-N1 258(1) Pr3-N6 254(1) N1-Pr1-N3 72,6(3) $Pr3-N8^{III}$ Pr1-N3 252(1) 255(1) N5-Pr1-N7 81.8(3) Pr3-N23 Pr1-N5 255,3(9) 252.5(9)N9-Pr1-N11 160,5(3) 254,7(9) Pr3-N24IV Pr1-N7 255(1)N1-Pr1-N13 74,2(3) Pr1-N9 Pr3-N25 N15-Pr2-N17 252(1)262(1)75,4(3) Pr1-N11 254(1) Pr3-N27 266(1) N15-Pr2-N21 71,2(3) Pr1-N13 265(1) Pr3-N29 264(1) N19-Pr2-N21 73,5(4) $Pr4-N10^{III}$ 254(1) N2-Pr2-N4^I Pr2-N2 253(1) 164,3(4) Pr4-N12^V Pr2-N4I 251,8(9) N23-Pr3-N25 255(1) 73,0(3) $Pr4-N18^{VI}$ Pr2-N15 N23-Pr3-N29 73,5(3) 254(1) 255(1)Pr2-N16^{II} Pr4-N20V N27-Pr3-N29 258(1) 253(1) 72,7(3) Pr2-N17 Pr4-N26 N6-Pr3-N8^{III} 167,5(4) 261(1) 255(1) Pr4-N28^{III} N10^{III}-Pr4-N28^{III} Pr2-N19 252(1) 261(1)74.7(3)N20^V-Pr4-N31 Pr2-N21 262(1) Pr4-N31 261(1) 72,7(4) N10^{III}-Pr4-N31 N-N(range) 130(2) C-N(range) 135(2) -72,7(4) N18^{VI}-Pr4-N26 140(2) 165,7(4) 140(2)

Tab. 2. Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) zwischen Atomen von 3D-[Pr(Im)₃(ImH)]@ImH. Standardabweichungen sind in Klammern gegeben.

I: Symmetrieoperation: -x + 1/2, y + 1/2, -z + 1/2; II: Symmetrieoperation: -x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2; III: Symmetrieoperation: -x + 3/2, y + 1/2, -z + 1/2; IV: Symmetrieoperation: -x + 3/2, y - 1/2, -z + 1/2; V: Symmetrieoperation: -x + 1, -y, -z; VI: Symmetrieoperation: x + 1/2, -y + 1/2, z - 1/2.



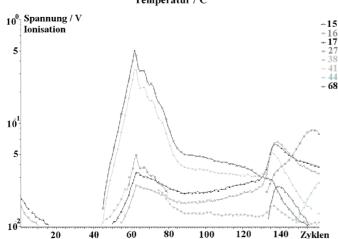


Abb. 4. Das Ergebnis simultaner DTA/TG/MS von 3D-[Pr(Im) $_3$ (ImH)] @ImH. Oben sind der Verlauf des Wärmeflusses (schwarz) und der Probenmasse (grau) gegen die Temperatur aufgetragen, unten die Ionisation zugehöriger Massen m/z, wobei Zyklen des MS direkt mit der Temperatur korreliert werden können. Es wurde ein Massenscan mit 0,2 s pro m/z verwendet.

Thermische und spektroskopische Eigenschaften

Da 3D-[Pr(Im)₃(ImH)]@ImH aus einer Schmelze des Liganden gewonnen wurde, sind die thermische Stabilität des Gerüstes ebenso von Interesse wie eine mögliche Abgabe der eingelagerten Äquivalente Imidazol. Entsprechend wurde mittels simultaner DTA/TG kombiniert mit Massenspektrometrie eine thermische Untersuchung des Reaktionsgemenges durchgeführt. Dabei zeigt sich in der Abfolge der Messsignale zunächst überschüssiges Imidazol, wobei 3D-[Pr(Im)₃(ImH)]@ImH in kleiner Menge Spülgas aufnimmt, bevor es in mehreren Schritten Imidazol abgibt; das Gerüst selbst ist thermisch aber erheblich stabiler und zersetzt sich in einem letzten Schritt erst bei 560 °C.

Im Wärmefluss sind im Einzelnen fünf endotherme und ein exothermes Signal erkennbar (Abb. 4). Bei 85 °C (erwartet 88 °C, Signal (1)) wird der Schmelzpunkt überschüssigen Imidazols detektiert, bevor ab 120 °C die Probenmasse bis 170 °C um 4 % zunimmt, begleitet von einem ebenfalls endothermen Signal (2). Bis 210 °C wird diese aufgenommene Menge – begleitet von einem exothermen Signal (3) – wieder abgegeben. Unter Schutzgasbedingungen im Ar-Strom ausgeführt, wird diese Aufnahme vorsichtig als reversible, temperaturabhängige Aufnahme von Schutzgas gedeutet. Unterstützt wird dies von einem Massenscan, bei dem gleichsam die gesamte, auf dem Detektor des MS von eintreffenden Massen ausgelöste Spannung im selben Bereich einen Einbruch der Basislinie zeigt, bevor bei der anschließenden Massenab-

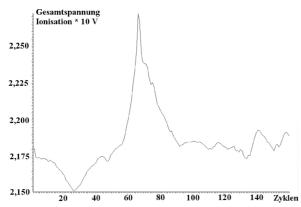


Abb. 5. Der Verlauf der Gesamtionisation auf dem Detektor des Quadropol-MS gegen die Zyklen des Massenscans.

gabe höhere Spannungen detektiert werden (Abb. 5). Gerade diese Grundspannung auf dem Detektor wird von der Ionisation des Schutzgasstroms ausgelöst.

Ab 235 °C gibt die Probe in mehreren Schritten bis 330 °C 49 % der Gesamtmasse ab (Signale (4) und (5)). Das simultane MS-Experiment zeigt, dass es sich tatsächlich um eine vierstufige Abgabe von Imidazolmolekülen handelt (Imidazol, $C_3H_3N_2H^+$, m/z =68, Fragmente CN_2H^+ , m/z = 41, HCN^+ , m/z =27, NH_3^+ , m/z = 17, NH_2^+ , m/z = 16). Die stufenweise Abgabe kann neben unreagiertem Imidazol (Sdp. 255 °C) über die kristallographisch unterschiedlichen Äquivalente intercalierten Imidazols gedeutet werden, die unterschiedlich stark durch Wasserstoffbrücken an das Gerüst gebunden sind (Abb. 3) und im Wärmefluss zu dem endothermen Signal (4) vereint sind. Das Signal (5) hingegen kann mit der Abgabe des koordinierten Äquivalentes ImH ab 270 °C identifiziert werden. Wie gerade für Benzotriazolate und 1,2,4-Triazolate der 4f-Elemente gezeigt [18, 23], kann sich auch hier unter Erhitzen eine homoleptische Verbindung der Zusammensetzung "[Pr(Im)3]" bilden, deren Isolierung bislang aber noch nicht gelang. Die Probe zeigt danach über einen weiten Temperaturbereich keine Änderung, bevor bei 560 °C das Gerüst unter Zersetzung der organischen Liganden zerfällt (Signal (6)). Imidazol- und Imidazolatgruppen (m/z = 68, 67) sind in diesem Temperaturbereich nicht mehr im MS detektierbar, dafür nehmen die Massen kleinerer Fragmente zu $(CN_2H_4^+, m/z = 44, CN_2H^+, m/z = 41, C_3H_2^+,$ m/z = 38, HCN⁺, m/z = 27, NH₃⁺, m/z = 17, NH₂⁺, m/z = 16, NH⁺, m/z = 15). Das Gerüst weist somit eine für ein Koordinationspolymer außergewöhnliche thermische Stabilität auf.

Um die Ergebnisse der Einkristall- und thermischen Untersuchung zu bestätigen, wurden MIR-, FIR- und Raman-Spektren aufgenommen. Das FIR-Spektrum zeigt Pr-N-Streckschwingungen (304, 278, 197, 176 cm $^{-1}$), welche Imidazol nicht aufweist. Damit reiht sich das Pr-Imidazolatgerüst gut in Untersuchungen an Ln-Amiden ein, die ν (Ln-N) im selben Bereich zeigen [3-11, 17, 18, 23, 27, 28]. Aufgrund der Verzerrungen der pentagonalen Bipyramiden enthält das Ramanspektrum keine signifikante Pr-N-Schwingung. Die N-H-Streckschwingung im MIR-Spektrum bestätigt, dass Imidazolmoleküle in 3D-[Pr(Im)₃(ImH)]@ImH vorliegen.

Zusammenfassung

Die Bildung von 3D-[Pr(Im)₃(ImH)]@ImH zeigt, dass bei geeigneter Ligandenwahl die solvensfreie, direkte Oxidation von Selten-Erd-Metallen mit Aminen auch dazu benutzt werden kann, gezielt Raumnetzstrukturen mit vollständiger Stickstoff-Koordination aufzubauen. Aufgrund pentagonal-bipyramidaler Koordinationssphären der Pr-Ionen ergibt sich ein kompliziertes Netzwerk, welches eine erhebliche thermische Stabilität aufweist, die weit über die von Imidazol hinausgeht. In das Gerüst sind Moleküle aus der Schmelze eingelagert, die bei erhöhten Temperaturen ebenso abgegeben werden, wie koordiniertes Imidazol. Zusätzlich scheint 3D-[Pr(Im)₃(ImH)]@ImH auch Gasmoleküle aus einem Ar-Schutzgasstrom temperaturabhängig und reversibel aufnehmen zu können, was die Verbindung auch materialwissenschaftlich reizvoll macht.

Experimenteller Teil

Praseodym (STREM, 99,9 %), Imidazol (ACROS, 98 %) und Quecksilber (Riedel de Haen, 99,99 %) wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Alle Handgriffe wurden aufgrund der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Produktes mittels Schlenktechnik oder unter Handschuhkasten-Schutzgasbedingungen ausgeführt. Die IR-Spektren wurden auf einem BRUKER FTIR-IS66V-S Spektrometer, das Ramanspektrum auf einem BRUKER FRA 106-S Spektrometer aufgenommen. Die thermische Analyse wurde mit einer kombinierten NETZSCH DTA/TG/MS-Anlage STA-409 mit QMS-421 im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 700 °C in einem Ar-Strom von 60 ml/min. an 26,1 mg von 3D-[Pr(Im)₃(ImH)]@ImH durchgeführt. Parallel wurde ein Massenscan mit 0,2 s im Bereich *m/z* von 10 bis 90 ausgeführt.

3D- $[Pr(Im)_3(ImH)]@ImH$

Pr-Metall (1 mmol = 141 mg) und Imidazol (C_3H_3NNH , ImH, 4 mmol = 272 mg) werden in einer evakuierten DURAN-Glasampulle mit etwa 20 mg Hg eingeschmolzen. Das Reaktionsgemenge wird in sechs Stunden auf 140 °C und in 120 h auf 180 °C erhitzt. Ab 160 °C ist erste Grünfärbung der Imidazolschmelze zu beobachten. Nach 96 h Halten wird das Reaktionsgemenge in 200 h auf 120 °C und in 24 h auf RT abgekühlt. Es ergibt sich ein vollständig hellgrüner, kristalliner Schmelzkuchen des Produktes neben geringen Verunreinigungen durch Edukte. Ausbeute: 385 mg = 81 %.

MIR (KBr): $\tilde{v}=3059,\ 1596,\ 1565,\ 1522,\ 1472,\ 1440,\ 1419,\ 1368,\ 1328,\ 1297,\ 1269,\ 1227,\ 1174,\ 1146,\ 1117,\ 1068,\ 1049,\ 1027,\ 1003,\ 975,\ 812,\ 795,\ 766,\ 743,\ 683,\ 643\ cm^{-1}.$ – FarIR (PE): $\tilde{v}=569,\ 543,\ 513,\ 482,\ 433,\ 408,\ 352,\ 304,\ 278,\ 197,\ 176,\ 155,\ 108,\ 74\ cm^{-1}.$ – Raman: $\tilde{v}=3067,\ 2227,\ 1597,\ 1565,\ 1535,\ 1502,\ 1441,\ 1418,\ 1366,\ 1328,\ 1271,\ 1141,\ 1115,\ 1057,\ 1028,\ 1004,\ 987,\ 976,\ 812,\ 704,\ 626,\ 569\ cm^{-1}.$ – $C_{15}H_{17}N_{10}Pr\ (477,9)\ calcd.\ C\ 37,7,\ H\ 3,6,\ N\ 29,3;\ gef.:\ C\ 38,0,\ H\ 3,7,\ N\ 29,2.$

Imidazol [33]

MIR (KI): $\tilde{v} = 3147, 3126, 1451, 1329, 1325, 1265, 1188, 1149, 1056, 937, 843, 758, 739, 661, 623 cm⁻¹. – FarIR (PE): <math>\tilde{v} = 148, 90, 77$ cm⁻¹. – Raman: $\tilde{v} = 3124, 3121, 1416, 1320, 1238, 1144, 1114, 803, 661, 622, 130, 70$ cm⁻¹.

Von einer Auswahl von fünf Kristallen von 3D-[Pr(Im)3(ImH)]@ImH wurde ein Einkristall der Abmessungen $(0.2 \times 0.2 \times 0.1)$ mm³ für die Einkristallstrukturanalyse ausgewählt. Die Datensammlung erfolgte auf einem STOE IPDS-II Diffraktometer bei 150 K. Ein mit Ausnahme der intercalierten Moleküle vollständiges Strukturmodell wurde mit Direkten Methoden erhalten [34] und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert [35]. Dabei wurden alle fehlenden Atome aufgefunden und anisotrop verfeinert, die H-Atome isotrop nach dem 1,2-fachen der Auslenkungsparameter benachbarter C/N-Atome in geometrisch vorgegebenen Positionen. 3D-[Pr(Im)3(ImH)]@ImH kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Tab. 1 enthält kristallographische Daten zur Strukturbestimmung, Tab. 2 ausgewählte interatomare Abstände und Winkel. Weitere Informationen zur Einkristallstrukturanalyse wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (fax: +44 1223336033 or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) hinterlegt und können unter Angabe des Zeitschriftenzitats und des Autors erbeten werden (CCDC-609489).

Dan

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit innerhalb des SPP-1166 "Lanthanoid-spezifische Funktionalitäten in Molekül und Material" und Prof. Dr. Gerd Meyer für seine Unterstützung und die herausragenden Arbeitsbedingungen.

- [1] G. B. Deacon, A. Gitlits, B. W. Skelton, A. H. White, J. Chem Soc., Chem. Commun. 1213 (1999).
- [2] G. B. Deacon, A. Gitlits, P.W. Roesky, M. R. Bürgstein, K. C. Lim, B. W. Skelton, A. H. White, Chem. Eur. J. 7, 127 (2001).
- [3] K. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 628, 2731 (2002).
- [4] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, Inorg. Chem. 42, 2742 (2003).
- [5] K. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 629, 2127 (2003).
- [6] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 629, 1610 (2003).
- [7] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, Eur. J. Inorg. Chem. 4330 (2004).
- [8] C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, Z. Naturforsch. 59b, 562 (2004).
- [9] C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 631, 1191 (2005).
- [10] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, Inorg. Chem. 45, 2678 (2006).
- [11] K. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 631, 811 (2005).
- [12] T. Gröb, G. Seybert, W. Massa, F. Weller, P. Ravi,

- A. Greiner, K. Dehnicke, Angew. Chem. 112, 4542 (2000); Angew. Chem. Int. Ed. 39, 4373 (2000).
- [13] M. S. Haghighi, C. L. Teske, H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. 608, 73 (1992).
- [14] C. Piguet, A.F. Williams, G. Bernardinelli, J.-C. G. Bünzli, Inorg. Chem. 32, 4139 (1993).
- [15] P.B. Iveson, C. Riviere, D. Guillaneux, M. Nierlich, P. Thuery, M. Ephritikhine, C. Madic, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1512 (2001).
- [16] L. Natrajan, J. Pecaut, M. Mazzanti, C. LeBrun, Inorg. Chem. 44, 4756 (2005).
- [17] C. C. Quitmann, V. Bezugly, F. R. Wagner, K. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 632, im Druck (2006).
- [18] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, Eur. J. Inorg. Chem. 2000 (2006).
- [19] G. B. Deacon, C. M. Forsyth, B. M. Gatehouse, P. A. White, Aust. J. Chem. 43, 795 (1990).
- [20] W. J. Evans, G. W. Rabe, J. W. Ziller, Organometallics 13, 1641 (1994).
- [21] G. B. Deacon, C. M. Forsyth, A. Gitlits, B. W. Skelton, A. H. White, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1239 (2004).
- [22] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, Z. Kristallogr., Suppl. 22, 170 (2005).

- [23] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 2060 (2006).
- [24] W. J. Evans, G. W. Rabe, J. W. Ziller, Inorg. Chem. 33, 3072 (1994).
- [25] W. J. Evans, J. L. Shreeve, T. J. Boyle, J. W. Ziller, J. Coord. Chem. 34, 229 (1995).
- [26] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A 32, 751 (1976).
- [27] C. Quitmann, Dissertation Universität zu Köln (2004).
- [28] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 630, 131 (2004).
- [29] S. R. Batten, R. Robson, Angew. Chem. 110, 1558 (1998); Angew. Chem. Int. Ed. 37, 1460 (1998).
- [30] D.-L. Long, A. J. Blake, N. R. Champness, C. Wilson, M. Schröder, J. Am. Chem. Soc. 123, 3401 (2001).

- [31] S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, Angew. Chem. 109, 652 (1997); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 36, 636 (1997).
- [32] D.-L. Long, R. J. Hill, A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, D. M. Proserpio, C. Wilson, M. Schröder, Angew. Chem. 116, 1887 (2004); Angew. Chem. Int. Ed. 43, 1851 (2004).
- [33] B. Schrader, Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds, 2nd Edition, Wiley VCH, Weinheim (1989).
- [34] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Göttingen (1997).
- [35] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen (1997).