

## Kurzzusammenfassung

Im Fokus dieser Dissertation stand die Untersuchung von Koordinationspolymeren mit Acetylendicarbonsäure ( $\text{H}_2\text{ADC}$ ) als verbrückendem Linker. Neben strukturchemischen Interessen wurden auch Struktur-Eigenschaftsbeziehungen eingehend untersucht.

Bei den Alkalimetallacetylendicarboxylaten gelang es, die Kristallstrukturen der bislang unbekanntenen wasserfreien Natrium- sowie der Caesiumverbindung mittels Strukturlösung aus hochaufgelösten Synchrotron-Pulverdaten aufzuklären.  $\infty^3[\text{Na}_2(\text{ADC})]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle, während  $\infty^3[\text{Cs}_2(\text{ADC})]$  in der monoklinen Raumgruppe  $I2/a$  (Nr. 15) mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert.

Ein weiteres Augenmerk lag in der Synthese von Acetylendicarboxylaten mit Lanthanoidkationen. Hier konnte die Reihe der bekannten Verbindungen des Typs  $\infty^3[\text{SE}_2(\text{ADC})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{SE(III)} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Gd}$  ( $P\bar{1}$ , Nr. 2,  $Z = 2$ ) um die Elemente Samarium, Europium, Terbium und Dysprosium in einkristalliner Form sowie die Elemente Yttrium, Holmium und Erbium in pulverkristalliner Form erweitert werden. Die Koordinationspolymere  $\infty^3[\text{Eu}_2(\text{ADC})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\infty^3[\text{Tb}_2(\text{ADC})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zeigen trotz direkter Koordination von Wassermolekülen an das Seltenerd-Metall eine Photolumineszenz, die in Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Claudia Wickleder von der Universität in Siegen untersucht wurde.

Ein besonderes Highlight stellt die Synthese und Charakterisierung des zweiwertigen Europium-Acetylendicarboxylats  $\infty^3[\text{Eu}(\text{ADC})]$  dar, welches isotyp zu  $\infty^3[\text{Sr}(\text{ADC})]$  in der Raumgruppe  $I4_1/amd$  (Nr. 141) mit  $Z = 4$  kristallisiert. Das gelbe polykristalline Pulver wurde entweder aus elementarem Europium und  $\text{H}_2\text{ADC}$  in flüssigem Ammoniak oder aus  $\text{EuBr}_2$  und  $\text{K}_2\text{ADC}$  dargestellt und ist (für einige Monate mindestens) auch an Luft stabil. Auch hier wurde die Kristallstruktur aus einem hochaufgelösten Synchrotron-Pulverdiffraktogramm gelöst.

Ein weiteres Augenmerk wurde auf die Untersuchung der thermischen Ausdehnung der wasserfreien Alkalimetall-Acetylendicarboxylate sowie der Acetylendicarboxylate im SrADC-Typ mittels temperaturabhängiger Röntgenpulverdiffraktometrie gelegt. Die wasserfreien Alkalimetall-Acetylendicarboxylate zeigen erwartungsgemäß eine positive thermische Ausdehnung unterhalb von Raumtemperatur. Die literaturbekannten wasserfreien Erdalkalimetall-Acetylendicarboxylate  $\infty^3[\text{Ca}(\text{ADC})]$  und  $\infty^3[\text{Sr}(\text{ADC})]$  ( $I4_1/amd$ , Nr. 141,  $Z = 4$ ) sowie die im

gleichen Strukturtyp kristallisierenden wasserfreien  $\text{[Pb(ADC)]}$  und  $\text{[Eu(ADC)]}$  zeigen eine negative thermische Ausdehnung im untersuchten Temperaturbereich. Abhängig von der Bindungslänge zwischen Metall-Kation und Carboxylat-Funktion des Linkers wird eine Zunahme des Volumenausdehnungskoeffizienten  $\beta_V$  beobachtet.

## Abstract

The aim of this thesis is the investigation of coordination polymers with the acetylenedicarboxylate ( $\text{ADC}^{2-}$ ) as bridging linker molecule.

The crystal structures of two new anhydrous alkaline metal acetylenedicarboxylates were solved and refined from high resolution synchrotron powder diffraction data.  $\overset{\infty}{3}[\text{Na}_2(\text{ADC})]$  crystallizes in the monoclinic space group  $C2/m$  (no. 14,  $Z = 4$ ), whereas  $\overset{\infty}{3}[\text{Cs}_2(\text{ADC})]$  crystallizes in the monoclinic space group  $I2/a$  (no. 15,  $Z = 8$ ). Both compounds were obtained by dehydration of their respective hydrates.

As only a few acetylenedicarboxylates with trivalent metal ions are known in the literature up to now, another topic of this thesis was the characterization of rare earth acetylenedicarboxylates. While the structure type  $\overset{\infty}{3}[\text{SE}_2(\text{ADC})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $P\bar{1}$ , no. 2,  $Z = 2$ ) is already known for  $\text{SE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$ , seven new coordination polymers of this type ( $\text{SE} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) were obtained. The photoluminescence of the rare earth coordination polymers  $\overset{\infty}{3}[\text{Eu}_2(\text{ADC})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\overset{\infty}{3}[\text{Tb}_2(\text{ADC})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  was investigated in collaboration with the work group of Prof. Dr. Claudia Wickleder from the University of Siegen.

A highlight of this thesis is the synthesis and characterization of an anhydrous Europium(II)-acetylenedicarboxylate that crystallizes isostructurally to  $\overset{\infty}{3}[\text{Sr}(\text{ADC})]$  in the tetragonal space group  $I4_1/amd$  (no. 141) with  $Z = 4$ .  $\overset{\infty}{3}[\text{Eu}(\text{ADC})]$  can be obtained as a yellow polycrystalline powder, starting from either elemental europium and  $\text{H}_2\text{ADC}$  in liquid ammonia or  $\text{EuBr}_2$  and  $\text{K}_2\text{ADC}$ . It is stable in air and moisture at least for several months. The crystal structure was refined from high resolution synchrotron powder diffraction data.

The thermal behavior of several anhydrous acetylenedicarboxylates was investigated by temperature-dependent synchrotron powder diffraction. The known alkaline metal acetylenedicarboxylates  $\overset{\infty}{3}[\text{Li}_2(\text{ADC})]$ ,  $\overset{\infty}{3}[\text{Na}_2(\text{ADC})]$ ,  $\overset{\infty}{3}[\text{K}_2(\text{ADC})]$ ,  $\overset{\infty}{3}[\text{Rb}_2(\text{ADC})]$  and  $\overset{\infty}{3}[\text{Cs}_2(\text{ADC})]$  show a positive thermal expansion between 120 K and room temperature. The compounds, which crystallize isostructurally in the SrADC-type, namely  $\overset{\infty}{3}[\text{Ca}(\text{ADC})]$ ,  $\overset{\infty}{3}[\text{Sr}(\text{ADC})]$ ,  $\overset{\infty}{3}[\text{Pb}(\text{ADC})]$  as well as the new  $\overset{\infty}{3}[\text{Eu}(\text{ADC})]$ , show a negative thermal expansion below room temperature. Depending on the bond lengths between the metal cation and the carboxylic group of the linker molecule, the volume expansion coefficient increases.