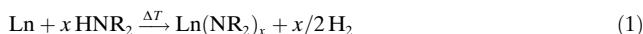


# $^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$ , ein homoleptisches Raumnetz mit ikosaedrischer Stickstoffkoordination von $\text{Eu}^{\text{II}}$ \*\*

Klaus Müller-Buschbaum,\* Yassin Mokaddem, Falko M. Schappacher und Rainer Pöttgen

Netzwerkstrukturen von Koordinationspolymeren sind seit der Einführung der metall-organischen Gerüststrukturen (MOFs, metal organic frameworks)<sup>[1]</sup> ein viel untersuchtes Gebiet, da man sich z.B. verspricht, sie als Speicher für Wasserstoff und andere Gase verwenden zu können.<sup>[2]</sup> Die Chemie der Seltenerdelemente sollte in der Lage sein, auch hier Akzente zu setzen, da bei großen Ionenradien unter Berücksichtigung der relativ geringen Oxidationszahlen in Abhängigkeit vom Platzbedarf des Liganden eine sehr große Bandbreite an Koordinationszahlen (C.N. zwischen 3 und 16) in molekularen Komplexen beobachtet wird<sup>[3]</sup> und damit sehr unterschiedliche Verknüpfungsmuster für Koordinationspolymere zugänglich sein sollten. Wegen ihrer außergewöhnlichen Oxophilie basiert auch die Raumnetzchemie der Seltenerdmetalle fast vollständig auf Sauerstoff-Koordinationspolymeren.<sup>[4]</sup> Über Stickstoffatome koordinierte Seltenerd-MOFs sind bislang hingegen nur in sehr kleiner Zahl mit den fünfgliedrigen aromatischen Stickstoffheterocyclen 1,2,4-Triazol und Imidazol bekannt.<sup>[5]</sup>

Zur Synthese amidischer Seltenerdmetall-Stickstoff-Raumnetze und -Koordinationspolymere wurden solvensfreie Synthesen in der Schmelze des jeweiligen Amins genutzt [Gl. (1)].<sup>[6]</sup>



Versuche, mit dem UV-Absorber<sup>[7]</sup> 1H-1,2,3-Benzotriazol ein erweitertes, konjugiertes System eines Triazols für die Synthese von Netzwerken nutzbar zu machen, führten hingegen zu eindimensionalen Koordinationspolymeren, in denen das Rückgrat der aromatischen CH-Gruppen eine höherdimensionale Verknüpfung verhindert, welche aber zum Teil interessante Lumineszenzeigenschaften zeigen.<sup>[8]</sup>

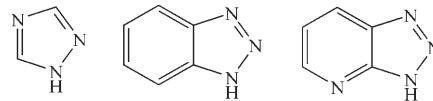
[\*] Priv.-Doz. Dr. K. Müller-Buschbaum, Dr. Y. Mokaddem  
Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln  
Greinstrasse 6, 50939 Köln (Deutschland)  
Fax: (+49) 221-470-5083  
E-Mail: Klaus.Mueller-Buschbaum@uni-koeln.de

F. M. Schappacher, Prof. Dr. R. Pöttgen  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Universität Münster  
Correnstraße 30, 48149 Münster (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des SPP1166 „Lanthanoid-spezifische Funktionalitäten“ gefördert. Wir danken Prof. Dr. G. Meyer für seine Unterstützung.  $\text{Tzpy}^- = \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4^-$ .

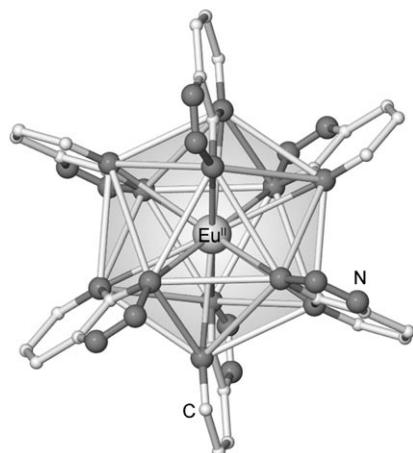
 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Wir berichten hier am Beispiel von  $^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  ( $\text{Tzpy}^- = \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4^-$ ), wie unter Verwendung von 1H-1,2,3-Triazolo[4,5-*b*]pyridin ein kompliziertes, dreidimensionales Netzwerk aufgebaut werden konnte. Durch Einführung eines weiteren, pyridinartigen Stickstoffatoms in das Benzotriazol wird eine zusätzliche 1,3-Chelatbindung ermöglicht, was mehrdimensionale Verknüpfungen erlaubt. Bezuglich der Synthesestrategie vollzieht sich gleichermaßen ein Übergang von den Triazolaten, die drei N-Atome enthalten, zur Hochtemperaturchemie<sup>[6]</sup> der  $\text{N}_4$ -Liganden (Schema 1).



**Schema 1.** 1,2,4-Triazol, 1H-1,2,3-Benzotriazol, 1H-1,2,3-Triazolo[4,5-*b*]pyridin (von links nach rechts).

$^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  ist neuartig, da die Chelatbindungen von sechs Pyridinotriazolat-Anionen an ein  $\text{Eu}^{\text{II}}$ -Atom die höchstmögliche Koordinationszahl von zwölf um Europium ergeben, und zwar in Form eines leicht verzerrten Ikosaeders (Abbildung 1). Ikosaedrische Koordination war zuvor für Koordinationspolymere und Netzwerke unbekannt und führt zu einer ebenfalls zuvor unbeobachteten Komplexität in der Topologie eines Ln-Koordinationspolymeren. Dieses außergewöhnliche N-Ln-Koordinationspolyeder war nur von den



**Abbildung 1.** Die ikosaedrische Koordination von sechs Pyridinotriazolat-Liganden in  $^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$ , die jeweils als 1,3-Chelat koordinieren und eine Koordinationszahl von zwölf für  $\text{Eu}^{\text{II}}$  ergeben. Das Koordinationspolyeder ist eingezzeichnet, wobei Striche zwischen N-Atomen keine Bindungen repräsentieren.

Monomeren  $[\text{Pr}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_6][\text{ClO}_4]_3$ <sup>[9a]</sup> in dem sechs 1,8-Naphthyridin-Ringe an  $\text{Pr}^{\text{III}}$  ebenfalls über 1,3-Chelatbindungen koordinieren, und  $[\text{La}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3)_4][\text{ClO}_4]_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ <sup>[9b]</sup> das vier dreizähnige Kappen aufweist, bekannt. In den wenigen zum Vergleich stehenden Raumnetzen komplexer Sel tenerdmetallamide zeigen die Kationen geringere Koordinationszahlen von sechs für  $\text{Ln}^{\text{III}}$  in  $^3[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  und  $^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]@\text{NH}_3$ <sup>[5a,c]</sup> oder acht für  $\text{Eu}^{\text{II}}$  in  $^3[\text{Eu}(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  ( $\text{Tz}^- = 1,2,4\text{-Triazolat}, \text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3^-$ ;  $\text{TzH} = 1,2,4\text{-Triazol}, \text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$ ;  $\text{Im}^- = \text{Imidazolat}, \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2^-$ ).

Außerdem enthält die Kristallstruktur von  $^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  zwei weitere Eu-Lagen, die von den Triazolatringen der  $\text{Tzpy}^-$ -Ionen  $\eta^1:\eta^1:\eta^1$ - bzw.  $\eta^2:\eta^1$ -koordiniert werden, sodass sich Koordinationszahlen von acht und neun ausbilden. Die unterschiedlichen Koordinationszahlen spiegeln sich auch in den Eu-N-Abständen wider. Diese reichen von 258(2)–284(2) pm für C.N. = 8 über 263(1)–294(2) pm für C.N. = 9 bis 296(1)–311(1) pm für C.N. = 12 im Ikosaeder. Zu unterscheiden ist hierbei auch, dass in der Chelatbindung offenbar ausschließlich N-Donorwechselwirkungen vorliegen, während die kleineren Eu-N-Abstände Kation-Anion-Wechselwirkungen zugeschrieben werden können. Beziiglich der Ln-N-Abstände innerhalb der Ikosaeder stimmen die Verbindungen  $^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  und  $[\text{Pr}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_6][\text{ClO}_4]_3$  sowie  $[\text{La}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3)_4][\text{ClO}_4]_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ <sup>[9]</sup> ebenfalls überein, da auch für die beiden letzteren große Pr/La-N-Abstände von 274–277 pm bzw. 273–283 pm gefunden werden, was deutlich über den für  $\text{Pr}^{\text{III}}$  und  $\text{La}^{\text{III}}$  erwarteten Werten liegt.<sup>[9,10]</sup> Unter der Voraussetzung, dass keiner der Liganden in  $^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  zu einem Dianion reduziert wurde, enthalten alle drei unterschiedlichen kristallographischen Lagen  $\text{Eu}^{\text{II}}$ <sup>[10]</sup> in Einklang mit anderen Amiden, die zweiwertiges Europium enthalten.<sup>[11]–[15]</sup>  $^{151}\text{Eu}$ -Mößbauer-Spektroskopie bestätigt, dass Europium tatsächlich als  $\text{Eu}^{\text{II}}$  vorliegt.<sup>[12]</sup>

Das Raumnetz von  $^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  wird durch Verknüpfungen der Koordinationspolyeder um die Eu-Atome so aufgebaut, dass nur die Ikosaeder in  $c$ -Richtung verknüpfen, während die Verknüpfungen in der  $a_1, a_2$ -Fläche durch die Polyeder um die anderen beiden Eu-Lagen realisiert werden (Abbildung 2). Es ergibt sich eine große rhomboedrische Elementarzelle, deren  $c$ -Achse mit 6940.9(6) pm sehr lang ist.<sup>[13]</sup>

## Experimentelles

$^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$ : Eu (0.5 mmol, 76 mg, ChemPur 99.9%), 1*H*-1,2,3-Triazolo[4,5-*b*]pyridin ( $\text{TzpyH}$ ,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_4$ ; 1.5 mmol, 180 mg, Aldrich 98%) und Pyridin (Py,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ; 7.5 mmol, 600 mg) sowie etwas Hg (0.1 mmol, 20 mg; zur Aktivierung des Europiums) wurden in eine Duranglas-Ampulle gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter flüssigem Stickstoff aufgefroren, mehrfach entgast und die Ampulle unter Vakuum abgeschmolzen. Das Reaktionsgemenge wurde in 4 h auf 100°C und danach in 100 h auf 190°C (Pyridin unter solvothermalen Bedingungen: Sdp. = 115°C) aufgeheizt und 144 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde in 400 h auf 90°C und in weiteren 13 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Neben Pyridin finden sich nach der Reaktion große Mengen orangefarbener, transparenter Kristalle von  $^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$ , die stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind. Ausbeute (Eu): 144 mg (86%); C,H,N-Analyse für  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_8\text{Eu}$  (%), gef.: C 31.0, H 1.6, N 28.5; ber.: C 30.78, H 1.54, N 28.71; Mid-IR:  $\bar{\nu} = 3135\text{m}, 1590\text{m}, 1568\text{m}, 1517\text{w}, 1480\text{w}, 1438\text{m}$ ,

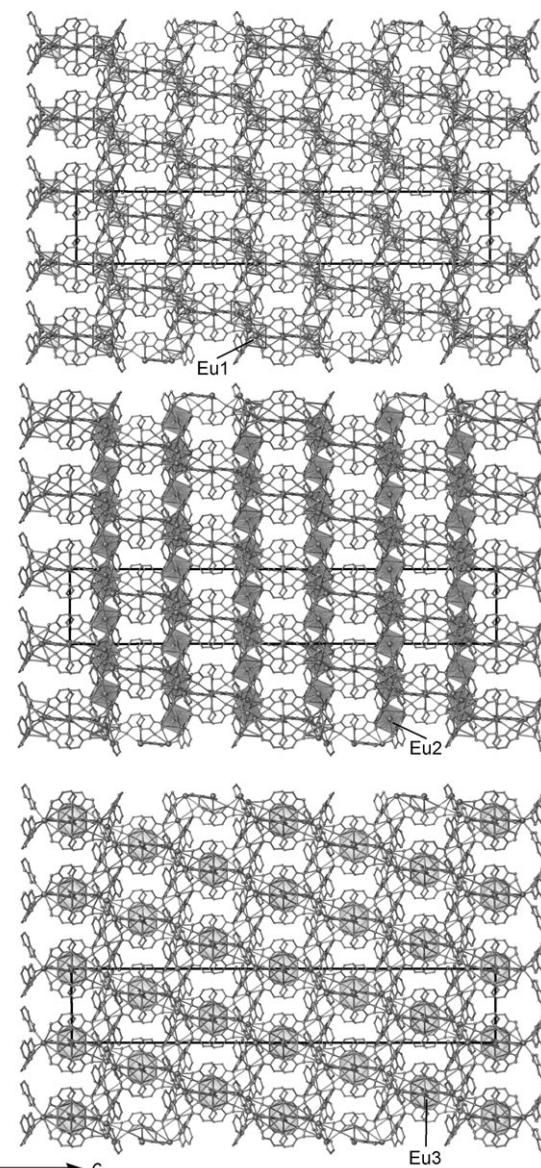


Abbildung 2. Die Raumnetzstruktur von  $^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  mit Blick entlang [100], wobei die Koordinationspolyeder um jeweils eine kristallographisch unabhängige Eu-Sorte eingezeichnet sind (von oben nach unten: Eu1, C.N. = 9; Eu2, C.N. = 8; Eu3, C.N. = 12).

1402vs, 1343w, 1300m, 1255m, 1176m, 1154m, 1131m, 1111m, 981m, 925w, 802m, 780vs, 704m, 650m, 595w, 563m, 459m  $\text{cm}^{-1}$ ; Far-IR:  $\bar{\nu} = 594\text{w}, 562\text{m}, 458\text{m}, 442\text{w}, 404\text{w}, 288\text{w}, 249\text{w}, 156\text{sh } \text{cm}^{-1}$ .

Die gleiche Reaktion wurde auch ohne Pyridin durchgeführt. Hierzu wird eine um 15 K höhere Reaktionstemperatur von 205°C benötigt, bei gleichen Haltezeiten und Rampensteigungen.  $^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  fällt jedoch nur als pulverförmiges Produkt an, und bereits geringfügiges Überheizen führt zur Zersetzung des Liganden (Zersetzungspunkt  $\text{TzpyH}$ : 208°C), was für die Synthese in solvothermalen Pyridin spricht.

Eingegangen am 8. September 2006,  
veränderte Fassung am 8. Februar 2007  
Online veröffentlicht am 4. Mai 2007

**Stichwörter:** Amide · Lanthanoide · Metall-organische Gerüste · Netzwerkstrukturen · N-Liganden

- [1] a) S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558–1595; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460–1494; b) P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2850–2880; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2638–2684; c) M. Eddaoudi, J. Kim, J. B. Wachter, H. K. Chae, M. O’Keefe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4368–4369; d) C. M. Liu, S. Gao, H. Z. Kou, *Chem. Commun.* **2001**, 1670–1671; e) K. Biryadha, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3542–3545; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3392–3395.
- [2] a) H. Althues, S. Kaskel, *Langmuir* **2002**, *18*, 7428–7435; b) G. Ferey, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3084–3098; c) M. O’Keefe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- [3] a) K. Dehnicke, A. Greiner, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1378–1392; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1340–1354; b) M. Westerhausen, M. Hartmann, A. Pfitzner, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 837–850; c) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1007–1009; d) H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, J. Pickardt, H. Schwarz, K. Eckart, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 215–225; e) M. Karl, G. Seybert, W. Massa, K. Harms, S. Agarwal, R. Maleika, W. Stelter, A. Greiner, W. Heitz, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1301–1309; f) H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865–986; g) H. W. Görlicher, M. Spiegler, R. Anwander, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 4287–4288; h) R. Anwander, O. Runte, J. Eppinger, G. Gerstberger, E. Herdtweck, M. Spiegler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 847–858.
- [4] a) L. P. Wu, M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *249*, 183–189; b) T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1651–1657; c) D.-L. Long, A. J. Blake, N. R. Champness, C. Wilson, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3401–3402; d) D.-L. Long, A. J. Blake, N. R. Champness, C. Wilson, M. Schröder, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2510–2513; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2444–2447; e) L. Pan, N. Zheng, Y. Wu, S. Han, R. Yang, X. Huang, J. Li, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 828–830; f) R. Cao, D. F. Sun, Y. C. Liang, M. C. Hong, K. Tatsumi, Q. Shi, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2087–2094; g) Y. Kim, D.-Y. Jung, *Chem. Commun.* **2002**, 908–909; h) X. Zheng, C. Sun, S. Lu, F. Liao, S. Gao, L. Jin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3262–3268.
- [5] a) K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, *Chem. Commun.* **2006**, 2060–2062; b) K. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch. B* **2006**, *61*, 792–797; c) K. Müller-Buschbaum, S. Gomez-Torres, P. Larsen, C. Wickleder, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 655–659.
- [6] a) K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 811–828; b) G. B. Deacon, A. Gitlits, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Commun.* **1999**, 1213–1214; c) G. B. Deacon, A. Gitlits, P. W. Roesky, M. R. Bürgstein, K. C. Lim, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 127–138; d) K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2731–2737; e) K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2742–2751; f) K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2127–3132; g) K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4330–4337; h) G. B. Deacon, C. M. Forsyth, A. Gitlits, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Trans.* **2004**, 1239–1247; i) C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1191–1198.
- [7] a) BASF Technical Information, *Uvinul Lichtschutzmittel*, EVP 004605 d, **2005**; b) UMID, UmweltMedizinischerDienst, *Abchlussbericht zur multizentrischen MCS-Studie*, Bundesamt für Strahlenschutz, Umwelt-Bundesamt, **2005**.
- [8] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2000–2010.
- [9] a) A. Clearfield, R. Gopal, R. W. Olsen, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 911–915; b) R. Schwesinger, K. Piontek, W. Littke, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 344–345; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 318–319.
- [10] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [11] a) G. B. Deacon, C. M. Forsyth, B. M. Gatehouse, P. A. White, *Aust. J. Chem.* **1990**, *43*, 795–806; b) K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1610–1616; c) C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*, 562–566.
- [12] Innig vermengte Proben von  $^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  mit BN oder Celite (Kieselgur) wurden mittels  $^{151}\text{Eu}$ -Mößbauer-Spektroskopie bei 78 K untersucht. Bei beiden Proben zeigt sich ein Hauptsignal bei  $\delta = -12.9 \text{ mm s}^{-1}$  entsprechend  $\text{Eu}^{II}$ . Außerdem weisen beide Proben in geringem Maße ein Signal bei  $\delta = 0.8 \text{ mm s}^{-1}$  auf, das  $\text{Eu}^{III}$  zuzuordnen ist. Daraus ergibt sich ein  $\text{Eu}^{II}/\text{Eu}^{III}$ -Verhältnis von 80:20. Dieses könnte mit einer Gemischvalenz von vier Äquivalenten  $\text{Eu}^{II}$  mit einem Äquivalent  $\text{Eu}^{III}$  gedeutet werden. Wegen der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit von  $^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  kann der geringe  $\text{Eu}^{III}$ -Anteil in der  $^{151}\text{Eu}$ -Mößbauer-spektroskopischen Untersuchung aber auch aus beginnender Zersetzung oder Hydrolyse stammen, die mit einer Oxidation von  $\text{Eu}^{II}$  zu  $\text{Eu}^{III}$  einhergeht. Im Anschluss durchgeführte pulverdiffraktometrische Untersuchungen der Proben der  $^{151}\text{Eu}$ -Mößbauer-Spektroskopie zeigen tatsächlich schwache Reflexe von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  und  $\text{EuOOH}$ , die den  $\text{Eu}^{III}$ -Anteil ausmachen. Das aus der Mößbauer-spektroskopischen Untersuchung erhaltenen Verhältnis  $\text{Eu}^{II}/\text{Eu}^{III}$  von 4:1 kann auch nicht mit dem Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse in Einklang gebracht werden, nach dem alle Eu-N-Abstände für  $\text{Eu}^{III}$  deutlich zu groß sind (über 50 pm für die ikosaedrisch koordinierte  $\text{Eu}^{III}$ -Lage).<sup>[14a]</sup> Deswegen gehen wir von einer Zweiwertigkeit aller Eu-Lagen in  $^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  aus (siehe auch Hintergrundinformationen).
- [13] Einkristallstrukturuntersuchung ( $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_8\text{Eu}$ ,  $M = 390.2 \text{ g mol}^{-1}$ ): Kristallabmessungen  $0.1 \times 0.1 \times 0.05 \text{ mm}^3$ , Raumgruppe  $R\bar{3}c$  (Nr. 167),  $a_{1,2} = 1409.9(2)$ ,  $c = 6940.9(6) \text{ pm}$ ,  $T = 170 \text{ K}$ ,  $Z = 36$ ,  $V = 11\,949(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.952 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max.}} = 47.98^\circ$ , Diffraktometer STOE IPDS II, Messtyp  $\omega$ -Scan mit  $\Delta\omega = 2^\circ$  und  $\phi = 0.90^\circ$ , Strahlung  $\text{MoK}_{\alpha}$ , Wellenlänge  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , 32 697 gemessene Reflexe, 2051 unabhängige Reflexe, davon 921 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ , Zahl der verfeinerten Parameter 161, Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS-97),<sup>[14a]</sup> die Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL-97)<sup>[14b]</sup> für alle unabhängigen Reflexe gegen  $|F^2|$ ,  $R_1 = 0.0606$  für 921 mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $wR_2 = 0.0956$  für alle 2051 unabhängigen Reflexe; Restelektronendichte  $+1.15/-0.83 \text{ e}/(10^6 \text{ pm}^3)$ . Die Wasserstoffatome wurden in vorgegebenen Positionen behandelt, mit dem 1.2-fachen isotropen Auslenkungsparameter der benachbarten C-Atome (AFIX43). Der große Detektorabstand, der wegen der ungünstigen Gitterparameter zu wählen war, erforderte eine Begrenzung des Winkelbereichs in  $2\theta$ , und die wegen der Kristallgröße sehr geringe Streukraft des Kristalls machte eine Behandlung von Teilen des Pyridylrings mithilfe eines „rigid-bond“-Modells notwendig.<sup>[14b]</sup> Alle Nicht-H-Atompositionen wurden anisotrop verfeinert. Die Integrität von Symmetrie und Kristallsystem wurde gesondert überprüft<sup>[14c]</sup> und die Metrik mittels Pulverdiffraktometrie abgesichert. CCDC-620198 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{Eu1-N2}$  263(1),  $\text{Eu1-N6}$  285(1),  $\text{Eu1-N7}$  294(1),  $\text{Eu1-Eu2}$  422.2(1),  $\text{Eu2-N5}$  258(2),  $\text{Eu2-N1}$  265(2),  $\text{Eu2-N3}$  274(2),

Eu2-N6 284(2), Eu3-N7 296(1), Eu3-N8 311(1); N2-Eu1-N2<sup>I</sup> 87.5(6), N2-Eu1-N6<sup>I</sup> 86.8(7), N2-Eu1-N7 95.1(7), N1-Eu2-N6 70.0(8), N5-Eu2-N1<sup>II</sup> 88.5(9), N6-Eu2-N6<sup>II</sup> 174.5(9), N7-Eu3-N7<sup>III</sup> 180(1), N7-Eu3-N7<sup>IV</sup> 113.3(8), N7-Eu3-N7<sup>I</sup> 66.8(8), N8-Eu3-N8<sup>V</sup> 180(1), N8-Eu3-N8<sup>VI</sup> 120.0(9), N8<sup>I</sup>-Eu3-N8<sup>III</sup> 60.1(7). Symmetrieeoperationen: I:  $-y, x-y, z$ ; II:  $y+1/3, x-1/3, -z+1/6$ ; III:  $-x, -y, -z$ ; IV:  $y, -x+y, -z$ ; V:  $-x+1/3, -x+y-1/3, -z+1/6$ . VI:  $-x+y; -x; z$ .

[14] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**; c) A. L. Spek, PLATON-99, A Multipurpose Crystallographic Tool, Universität Utrecht, **1999**.