

**Kationeneinfluss auf die photophysikalischen
Eigenschaften von kristallinen Verbindungen mit
dem $[\text{W}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ -Anion**

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
M. Sc. Thorsten Hummel
aus Reutlingen

Tübingen
2020

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:

12. November 2020

Stellvertretender Dekan:

Prof. Dr. József Fortágh

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Hans-Jürgen Meyer

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Eberhard Schweda

Die vorliegende Arbeit wurde von November 2016 bis Juli 2020 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter der Leitung von Prof. Dr. H.-Jürgen Meyer angefertigt.

Meinem Doktorvater

Herrn Prof. Dr. Hans-Jürgen Meyer

danke ich herzlich für die Überlassung des interessanten Themas, die ständige Gesprächsbereitschaft, für die guten Arbeitsbedingungen und die weit reichenden Freiheiten bei der Arbeit.

Jürgen, ich möchte dir danken für die mittlerweile sieben Jahre, die ich einschließlich meiner HiWi-Zeit im Arbeitskreis verbringen durfte und für die spannenden Themengebiete, die ich in dieser Zeit erforschen konnte.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinem zweiten Doktorvater Herrn Prof. Dr. Michael Seitz für die stete Diskussionsbereitschaft während meiner Promotion als auch die erfolgreiche gemeinsame Forschung bedanken.

Ich möchte mich bei meinen Eltern für die Unterstützung und Hilfe während meines Studiums bedanken, ohne die ich nicht in der Lage gewesen wäre zu studieren und schlussendlich meine Frau kennenzulernen.

Dr. Markus Ströbele danke ich für seine fachliche und menschliche Hilfe sowohl während meiner HiWi-Zeit, während meiner Bachelor und Masterarbeit, und schließlich meiner Promotion. Für die endlosen Stunden und Tage rund um Synthese und Kristallographie, sowie Hilfe beim Lösen von Strukturen aus Einkristall- und Pulverdaten.

Dr. Jochen Glaser für anregende fachliche Diskussionen.

Dr. Thomas Geiger und M. Sc. Michael Fingerle für die Aufnahme und Hilfe von NMR-Messungen und die gegenseitige Hilfe rund um das Thema Chemie und Forschung.

Prof. Dr. Thomas Jüstel und Dr. David Enseling für Lumineszenzmessungen sowie fachliche Diskussionen.

Dr. Wolfgang Leis danke ich für die endlosen Stunden vor dem Lumineszenzspektrometer.

Elke Nadler für die Aufnahme von SEM Bildern sowie EDX Messungen.

Ich danke Maria Elena Martinez Monje für Ihre Hilfe und Unterstützung während Ihres neunmonatigen Aufenthalts in Tübingen bei der Synthese der Verbindungen $(PPh_4)_2[M_6I_{14}]$ sowie $(PPh_4)_2[M_6I_8(NO_3)_6]$ mit $M = Mo, W$.

Ich danke Anna Merkulova, die unter Anleitung von Dr. Agnieszka Moś-Hummel die Synthese von $Ag_2[W_6I_{14}]$ durchführte.

Für meine Freunde Daniel Eppacher und Michael Kaiser, die mit mir diese Reise begannen, deren Weg jedoch abrupt endete.

Weiterhin gilt mein Dank allen Weggefährten mit denen ich zusammenarbeite, für das gute Arbeitsklima und den guten Teamgeist innerhalb und außerhalb des Labors, Florian Pachel, Manuel Löber, Patrick Schmidt, Dr. Konstantin Dolabdjian, Robert Schmitt, Arin-Daniel Fuhrmann, Dr. Maja Orłowska, Dr. David Schneider, Dr. Danuta Dutczak, und Dr. Markus Kalmutzki.

Mein besonderer Dank gilt meiner Frau Agnieszka ohne deren Unterstützung und Zuspruch diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Du bringst mich zum Lachen und lässt mich durchhalten entgegen alle Widersachen.

Für meine Frau

Inhaltsverzeichnis

Einleitung.....	1
Wolframiodide.....	3
Lumineszenzeigenschaften ternärer Wolframiodide.....	7
Singulett-Sauerstoff.....	9
Gegenstand dieser Arbeit.....	11
Verwendete Techniken, Software und Geräte.....	13
Verwendete Geräte.....	15
Röntgenpulverdiffraktometrie.....	15
Einkristalldiffraktometrie.....	15
Lumineszenzmessungen.....	16
Elektronenmikroskopie.....	20
Massenspektrometrie.....	20
Lichtmikroskopie.....	21
Kernspinresonanzmessungen.....	21
Hochleistungsflüssigkeitschromatographie.....	21
Verwendete Techniken.....	22
Verwendete Programme.....	22
Experimental Teil.....	25
I. $A_2[W_6I_{14}]$ mit $A = Ag, Li, Na$	27
Einleitung.....	27
Resultate und Diskussion.....	29
Zusammenfassung.....	43
Synthese und Charakterisierung.....	45
II. $EA[W_6I_{14}]$ mit $EA = Mg, Ca, Sr, Ba$	55
Einleitung.....	55
Resultate und Diskussion.....	57
Zusammenfassung.....	63
Synthese und Charakterisierung.....	64
III. $(Org)_2[W_6I_{14}]$ mit $Org = PPN, PPh_4$	69

Einleitung.....	69
Resultate und Diskussion	71
Zusammenfassung.....	90
Synthese und Charakterisierung	91
IV. (<i>Org</i>) ₂ [M ₆ I ₈ L ₆]@Silikon.....	97
Einleitung.....	97
Resultate und Diskussion	99
Zusammenfassung.....	111
Synthese und Charakterisierung	112
V. [Krypt-RE]-[W ₆ I ₁₄] mit RE = Yb, Nd, Lu	117
Einleitung.....	117
Resultate und Diskussion	122
Zusammenfassung.....	134
Synthese und Charakterisierung	135
VI. Oxidation mittels [M ₆ I ₁₄] ²⁻ -Anion.....	145
Einleitung.....	145
Resultate und Diskussion	148
Zusammenfassung.....	154
Synthese und Charakterisierung	155
Zusammenfassung	159
Veröffentlichungen.....	167
Literaturverzeichnis	169

Einleitung

Wolframiodide

Binäre Clusterverbindungen, bestehend aus einem zweiwertigen Metall und einem Halogenid der Form $[M_yX_x]$ mit $M =$ Wolfram und Molybdän sowie $X =$ Halogenid sind bereits seit langem Gegenstand der akademischen Forschung. Bereits 1857 wurde eine Verbindung der Zusammensetzung $[W_6X_{12}]$ mit $X =$ Cl, Br, I beschrieben.^[1] Hierbei liegt ein oktaedrisch koordinierter Kern aus Metallatomen vor, welcher von acht inneren μ_3 -verbrückenden (über den Dreiecksflächen) Halogenatomen sowie sechs weiteren äußeren Halogenliganden koordiniert ist (Abbildung 1). Die Metallhalogenidcluster $[Mo_6X_{12}]$ und $[W_6X_{12}]$ mit $X =$ Cl, Br, I kristallisieren isotyp zueinander.^[2]

Von besonderem Interesse unter den genannten binären Verbindungen des Typs $[M_6X_{12}]$ ist das System Metall–Iod, welches im Vergleich zu den Systemen Metall–Halogenid mit $Halogenid =$ F, Cl, Br, eine vielfältigere Strukturchemie bietet. Durch die Möglichkeit von Iod–Iod-Bindungen (I_2^- - und I_3^- -Einheiten, I_5^- -Einheiten ... I_∞^-)^[3] sind Substanzen realisierbar sind, welche mit Chlor und Fluor nicht zu realisieren sind. In Lösung sind mehrere Polybromide und Polychloride bekannt,^[4] im Festkörper ist das Br_3^- -Anion^[5] sowie das Br_4^{2-} -Anion^[6] beschrieben.^[7]

Das binäre System Wolfram–Iod bietet neben den hexanuklearen Clusterkernen, auch tri-, tetra-, und pentanukleare Cluster.^[8] Im System Wolfram–Chlor ist zusätzlich zu den hexanuklearen Clustern (W_6Cl_{12} , W_6Cl_{18})^[9] nur ein (ternärer) trinuklearer Cluster ($Na_3[W_3Cl_{13}]$)^[10] beschrieben. Im System Wolfram–Brom sind

tetra- (W_4Br_{10}),^[11] penta- ($W_5Br_{12}\cdot SbBr_3$),^[12] und hexanukleare (W_6Br_{12} , W_6Br_{14} , W_6Br_{16} , W_6Br_{18})^[6, 13] Cluster bekannt.

Die Darstellung von Wolframiodiden birgt eine Vielzahl an Herausforderungen. Die Syntheseroute über die Elemente stellte sich als ineffizient heraus, da Wolframmetall zu reaktionsträge erscheint.^[11] Auch Versuche über einen Halogenaustausch ausgehend von WCl_6 und HI erbrachten keine definierten Edukte.^[14] Eine vorgeschlagene Syntheseroute basiert auf der Reaktion von $W(CO)_6$ und I_2 . Hier besteht die Herausforderung des Kohlenstoffmonoxiddrucks im geschlossenen System, sowie die Tatsache, dass hierbei nur Produktgemische entstehen, welche mühsam getrennt werden müssen.^[15] Erst im Jahr 2016 gelang es eine effiziente Synthesestrategie zu entwickeln, um einen Zugang zu binären Wolframiodiden zu gewährleisten.^[16] Ausgehend von einem Halogenaustausch zwischen WCl_6 und SiI_4 kann hierbei der dreikernige Cluster W_3I_{12} sowie der vierkernige Cluster W_4I_{13} gezielt erhalten werden. Hieraus ergeben sich nun zahlreiche Zugänge zu trigonalen (W_3I_{12}),^[17] tetragonalen (W_4I_{13}),^[18] quadratisch pyramidalen (W_5I_{12}),^[19] W_5I_{16} ,^[20] $W_{15}I_{47}$ ^[21] bis hin zu oktaedrischen (W_6I_{12}),^[15b] W_6I_{16} ,^[22] W_6I_{18} ,^[15b] W_6I_{22} ^[23] Wolframiodidclustern (Abbildung 1). Hierbei ist anzumerken, dass W_6I_{18} bislang nur als Nebenphase bekannt ist. Ein Übersichtsartikel über binäre Wolframiodide wurde von *Ströbele et. al.* veröffentlicht.^[8]

Wolframiodide der Zusammensetzung WI_x mit $x = 3, 5$, und 6 sind, im Gegensatz zu anderen Metallen der 6. Nebengruppe wie Mo, unbekannt.^[8] Die Existenz von WI_4 wurde schon früh postuliert,^[14, 24] dessen Identität wurde bisher nicht nachgewiesen.^[25]

Neben den neutralen Spezies des Typs $[M_6I_{12}]$ sind die Salze des Typs $[M_6I_{14}]^{2-}$ mit $M = W, Mo$ und dem Aufbau $[M_6I_8^i I_6^a]^{2-}$ ($i = \text{innen}, a = \text{außen}$) von Interesse.

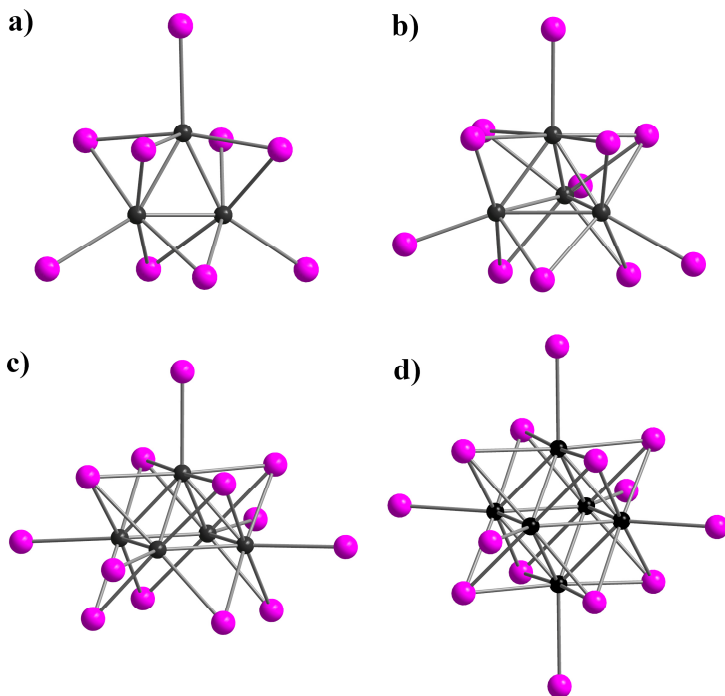


Abbildung 1: Die Strukturfragmente a) $[(W_3I_6^i I_3^a)]$, b) $[(W_4I_7^i I_4^a)]$, c) $[(W_5I_8^i I_5^a)]$, und d) $[(W_6I_8^i I_6^a)]$ ($i = \text{innen}, a = \text{außen}$) aus den Strukturen der tri-, tetra-, penta-, und hexanuklearen Wolframiodidcluster.

Die sechs äußeren Liganden X^a sind schwächer gebunden und können ausgetauscht werden. Für Molybdänhalogenidcluster ist dies schon lange bekannt. So konnte bereits 1960 gezeigt werden, dass es möglich ist, einige äußere Halogenide $[Mo_6Cl_8X_4]$ (in Lösung) durch andere Halogenidliganden auszutauschen.^[26] Kurz darauf gelang auch der Austausch durch komplexere Liganden wie Methanolat und

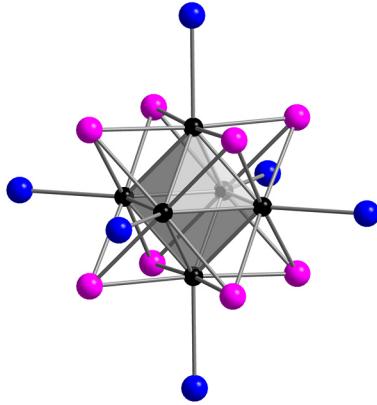


Abbildung 1: Projektion eines $[M_6X_8^iX_6^a]$ -Clusters (i = innen, a = außen) mit $M = \text{Mo}$, W (schwarze Kugeln), $X^i = \text{Halogenid}$ (violette Kugeln) und $X^a = \text{Ligand}$ (blaue Kugeln).

Ethanolat,^[27] sowie die Eröffnung einer neuen Austauschroute der Liganden über Silbersalze.^[26, 28] Damit konnten die äußeren Liganden, neben der Bildung von AgI als Triebkraft, gegen Trifluoeracetate, Tosylate, etc. unter der Bildung von Clustern des Typs $[M_6X_8^iL_6^a]$ mit $M = \text{Mo}$, W und $L = \text{Ligand}$ ausgetauscht werden.^[29] In diesem Zusammenhang sind Pseudohalogenide als Liganden bekannt, wie z. B. $L = \text{N}_3$,^[30] CN ,^[31] NCO ,^[32] NCS ,^[32] NO_3 ,^[33] NO_2 ^[33] oder eine Vielzahl rein organischer Liganden mit teilweise ausgedehnten π -Systemen. Ein Übersichtsartikel von *Mikhaylov et. al.* fasst ligandensubstituierte Molybdän- und Wolframhalogenidcluster zusammen.^[34]

Lumineszenzeigenschaften ternärer Wolframiodide

Clusteranionen des Typs $[M_6X_8^iX_6^a]^{2-}$ oder $[M_6X_8^iL_6^a]^{2-}$ mit $M = \text{Mo, W, } X = \text{Cl, Br, I, } L = \text{Ligand}$ besitzen interessante photophysikalische sowie photochemische Eigenschaften. Sie zeigen sowohl in Lösung als auch im Festkörper breite Anregungsbanden vom UV- bis in den sichtbaren Bereich ($\approx 550 \text{ nm}$). In Folge einer Anregung mit Photonen von S_0 nach S_1 zeigen sie, nach einem Übergang von angeregten Singulettzuständen S_1 in angeregte Triplett-niveaus T_1 (Intersystem Crossing, ISC) breite Phosphoreszenzbanden vom roten bis in den infraroten Bereich.^[35] Die verbrückenden inneren Halogenidatome sind hierbei maßgeblich für die Energie des angeregten Triplettzustandes verantwortlich, während die äußeren Halogenidliganden die nichtstrahlenden Desaktivierungsraten beeinflussen.^[36]

Beim Übergang in der Reihe $[W_6X_{14}]$ mit $X = \text{Chlor}$ über Brom nach Iod wurde eine Blauverschiebung (hypsochrome Verschiebung) von 833 nm auf 698 nm in der Emissionsbande beschrieben.^[36] Die elektronischen Eigenschaften der Liganden bewirken eine Blauverschiebung der Emissionsbande, für elektronenziehende Liganden (-I-Effekt) und elektronenschiebende Liganden eine Rotverschiebung (+I-Effekt).^[37] Der Austausch der äußeren Liganden kann aber hierbei nicht nur die Lage des Emissionsmaximums oder die Quantenausbeute beeinflussen, sondern z. B. auch die Löslichkeit.^[38]

Iod als innerer Ligand zeigt in der Reihe der reinen Halogenidcluster $[M_6X_{14}]^{2-}$ die höchste Phosphoreszenzquantenausbeute. So steigt die Phosphoreszenzquantenausbeute in $[Mo_6X_{14}]$ in Lösung von 0,008 ($X = \text{Chlor}$) über

0,3 ($X = \text{Brom}$) auf 1,0 ($X = \text{Iod}$).^[29c, 29d] Binäre Metalliodidcluster zeigen im Festkörper moderate Quantenausbeuten bis zu 0,42.^[37, 39] Dies ist der Grund für den Fokus der Forschung auf Metalliodidcluster.

Wolfram- und Molybdäncluster der Typen $[M_6X_8X_6]$ und $[M_6X_8L_6]$ zeigen sauerstoffabhängiges quenching (Lumineszenzlöschung) in Gegenwart von molekularem Sauerstoff. *Kautsky* postulierte einen Energietransfer von angeregten Triplettzuständen des Sensitizers hier $[M_6X_8L_6]^{2-}$ auf molekularen Sauerstoff im Triplettzustand (allotroper Zustand) unter der Bildung von Singulett-Sauerstoff (Abbildung 3).^[40] Der Übergang von nur einem Elektron führt zur Bildung des Superoxid-Ions, O_2^- .^[35b] Clusteranionen der Form $[M_6X_8X_6]^{2-}$ zeigen quenching in Lösung, aber nicht im Festkörper, während ligandensubstituierte Cluster $[M_6X_8L_6]^{2-}$ quenching sowohl im Festkörper als auch in Lösung zeigen.^[29d]

Clusterverbindungen mit solchen Eigenschaften zeigen eine Vielzahl an möglichen Anwendungen, z. B. als Solarzelle,^[41] als Sauerstoffsensoren,^[42] bei der Hydrolyse von Wasser,^[43] als auch der Photoreduktion von CO_2 zu Methanol^[44]. Singulett-Sauerstoff zeigt bakterienabtötende Wirkung,^[45] und Anwendung in der Tumorthherapie^[46].

Neben der Möglichkeit, die Eigenschaften über die Liganden zu steuern, gibt es zwei weitere Möglichkeiten, die elektronische Struktur der Cluster und damit die Eigenschaften zu beeinflussen. Clusterverbindungen mit Metallen, die mehr oder weniger Valenzelektronen besitzen (5. und 7. Nebengruppe), wie es bei $[Mo_4Ru_2Se_8]$, $[(Mo_{6-n}W_nCl_8)F_6^a]^{2-}$ $n = 0-6$ oder $[Ta_5MoCl_{18}]^{3-}$ bereits bekannt ist, wurden auf Grund des Fehlens einer Lumineszenzintensität nicht weiter untersucht.^[47]

Singulett-Sauerstoff

Luftsauerstoff ist ein Diradikal (paramagnetisch), dessen allotroper Triplettzustand $^3\text{O}_2$ (Termsymbol $X^3\Sigma_g^-$) bei Raumtemperatur besetzt ist. Der energetisch höherliegende $a^1\Delta_g$ Singulett-Zustand bleibt unbesetzt (diamagnetisch). Erste theoretische Vorhersagen über Singulett-Sauerstoff wurden bereits im Jahr 1930 gemacht.^[48] Es gibt zwei Arten von reaktivem Singulett-Sauerstoff, die beide bei Raumtemperatur langsam zerfallen und oft nur als $^1\text{O}_2$ beschrieben werden. Sie werden jedoch besser mit ihren Term-Symbolen $a^1\Delta_g$ und $b^1\Sigma_g^+$ beschrieben, die entsprechend die Molekülorbitalsymmetrie wiedergeben.^[49] Der tiefere Zustand der beiden ist $a^1\Delta_g$ mit einer Differenz von ≤ 94 kJ/mol^[50] zum Triplettzustand, während der höhere Singulettzustand $b^1\Sigma_g^+ \leq 63$ kJ/mol höher als $a^1\Delta_g$ liegt (≤ 63 kJ/mol höher als $X^3\Sigma_g^-$).^[50] Abbildung 3 zeigt die Abfolge der Niveaus in einem modifizierten Jabłoński-Termschema.

Singulett-Sauerstoff in der Gasphase ist bis zu mehreren Minuten stabil. Mit einem geeigneten Reaktionspartner oder in Lösung schrumpfen die Relaxationszeiten.^[51] Die Abklingzeit von $a^1\Delta_g$ liegt für $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$ im Bereich von Mikro- bis Millisekunden (abhängig vom Lösungsmittel). Eine deutlich kürzere Abklingzeit, im Bereich von Nanosekunden, kann für die Übergänge $a^1\Delta_g - b^1\Sigma_g^+$ und $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$ beobachtet werden.^[52]

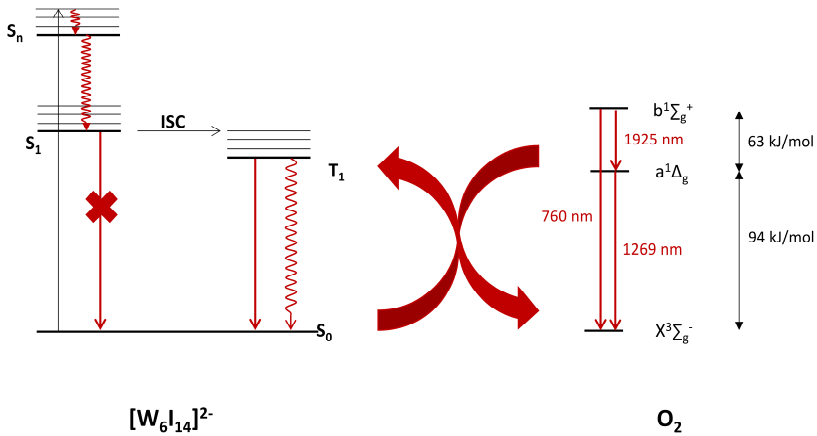


Abbildung 2: Modifiziertes schematisches Jabłoński-Termschema zur Entstehung von Singulett-Sauerstoff basierend auf einem Energietransfer von einem Sensibilisator $[W_6I_{14}]^{2-}$ auf Sauerstoff. Die Lage der einzelnen Niveaus ist hierbei nicht maßstabsgetreu.

Singulett-Sauerstoff kann über die rote Chemolumineszenz und den charakteristischen (spinverbotenen) Singulett-Triplett-Übergang (Interkonfigurationsübergang) bei 1268,6 nm ($a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$) nachgewiesen werden.^[53] Dieser Übergang wurde während der Reaktion von Wasserstoffperoxid und Natriumhypochlorit in einer wässrigen Lösung zuerst von *Seliger* und *Khan et. al.* beschrieben.^[53a, 53b] Die beiden anderen schwächeren Übergänge $b^1\Sigma_g^+ - a^1\Delta_g$ bei 1925 nm^[54] und $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$ bei 760 nm^[55] wurden erst später entdeckt. Ein chemischer Nachweis ist die Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit 1,3-Diphenylisobenzofuran (DPBF), welche mit $a^1\Delta_g$ in organischen Lösungsmitteln über einer Peroxidspezies als Zwischenprodukt zu 1,2-Dibenzoylbenzol (DBB) reagieren. Das Verschwinden der typischen gelben bis grünen Fluoreszenz von

10

DPBF deutet auf die Anwesenheit von $a^1\Delta_g$ hin.^[56] Aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit bieten modifizierte DPBF-Spezies sogar die Möglichkeit der Verwendung in biologischen Systemen.^[57]

Singulett-Sauerstoff ($a^1\Delta_g$ und $b^1\Sigma_g^+$) kann gequenchet werden. Zwei Pfade scheinen opportun zu sein, ein strahlender und ein nicht strahlender Übergang. Ohne ein anderes Substrat in der Gasphase sind die Strahlungsübergänge zwischen den Sauerstoffzuständen nicht erlaubt, da diese Übergänge elektrische Dipole sind (niedrige Geschwindigkeitskonstante).^[50] In Lösung existiert ein nicht strahlender Relaxationsprozess mit Lösungsmittelmolekülen oder anderen Substratmolekülen (Energieübertrag auf Schwingungsmoden) als Hauptpfad der Relaxation.^[52b, 58] Dieses Verhalten gilt für $a^1\Delta_g$ und $b^1\Sigma_g^+$.^[59] Singulett-Sauerstoff bietet im allgemeinen drei Hauptreaktionstypen: [4+2]-Cycloadditionen^[60] (meist Diels-Alder-Ähnlich^[61]), [2+2]-Cycloadditionen^[62] und En-Reaktionen^[63].

Übersichtsartikel zu Singulett-Sauerstoff wurden von *Khan*^[64], *Clennan*^[65] und *Ogilby*^[50] (speziell zu $b^1\Sigma_g^+$) verfasst.

Gegenstand dieser Arbeit

Es sind verschiedene hexanukleare $[M_6]$ -Cluster bekannt mit Metallen wie Mo, W, aber auch Re. Unter diesen liegt der Fokus in dieser Arbeit auf Wolframhalogenidclustern $[W_6X_8X_6]^{2-}$, da sie unter den genannten Verbindungen nach Photonenanregung die höchsten Phosphoreszenz- und Singulett-

Sauerstoffquantenausbeuten zeigen. Es ist eine partielle Substitution der Metalle im Kern berichtet, jedoch zeigen heteroatomare Clusterkerne keine Lumineszenz nach Photonenanregung und werden deshalb im Weiteren vernachlässigt.

Neben Halogeniden sind auch Pseudohalogenide als innere und äußere Ligandensphäre in $[W_6X_8X_6]^{2-}$ mit $X = F, Cl, Br, I$ und S, Se, Te bekannt. Pseudohalogenide als Liganden zeigen jedoch keine Lumineszenzintensität. Iod als innerer und äußere Ligand in $[W_6I_8I_6]^{2-}$ ist Gegenstand dieser Forschung, da es unter den Halogeniden die höchste Quantenausbeute bietet.

Die äußeren Liganden können in Lösung durch organische oder anorganische Liganden ausgetauscht werden. Die elektronische Art der äußeren Liganden beeinflusst neben Eigenschaften wie der Löslichkeit, die photophysikalischen Eigenschaften, wie Quantenausbeuten oder das Quenchingverhalten unter verschiedenen Atmosphären.

Neben dem Einfluss des Kerns und der inneren und äußeren Ligandenhülle wurde der Rolle des Kations in $Q_2[W_6I_{14}]$ wenig Beachtung geschenkt. Bisher sind ternäre Cluster bekannt mit den Kationen $Q =$ für K, Rb, Cs sowie $Q = n$ -Tetrabutylammonium (TBA) als organisches Kation.^[66] In dieser Arbeit wird der Einfluss der Kationen auf die photophysikalischen Eigenschaften von $[W_6I_{14}]^{2-}$ -Clusteranionen beleuchtet.

Verwendete Techniken, Software und Geräte

Verwendete Geräte

Röntgenpulverdiffraktometrie

Stoe STADI-P: Pulverproben wurden unter Argonatmosphäre (Handschuhkasten) mit Lithelenfett zwischen zwei Mylarfolien fixiert. Pulver-XRD-Muster von kristallinen Produkten wurden bei Raumtemperatur mit einem *Stoe STADI-P* Röntgendiffraktometer unter Verwendung von Ge-monochromierter Cu-K_{α1}-Strahlung ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) und einem *Mythen-1K* Detektor vermessen. Standardmessungen wurden in einem 2θ -Bereich zwischen 5° und 70° mit einer Auflösung von $0,02^\circ$ aufgenommen.

Einkristalldiffraktometrie

Stoe IPDS 2T: Ausgewählte Einkristalle wurden auf die Spitze einer Glasfaser für Intensitätsmessungen mit einem Einkristall-Röntgendiffraktometer (*IPDS 2T, Stoe*, Darmstadt, Deutschland) montiert, das mit graphitmonochromierter Mo-K_{α1}-Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) ausgestattet ist. Die Intensitätsdaten wurden von der *IDPS*-Software auf Lorentzeffekte und Polarisierungseffekte korrigiert, während Absorptionseffekte mit dem Programm *X-Red / X-Shape* der *Stoe*-Software angepasst wurden.

Stoe StadiVari: Ausgewählte Einkristalle wurden mit einem *Metaljet D2, Stoe StadiVari*, mit Ga-K_{α1}-Strahlung ($\lambda = 1,34143 \text{ \AA}$) vermessen.

Brucker D8 VENTURE: Ein geeigneter Einkristall wurde an einem Brucker *D8 VENTURE* mit einer beschichteten Mikrofokusquelle aus Mo-I μ S-Diamond, einer Mehrschichtoptik, einem Kappa-Goniometer und einem *PHOTON III C14*-Detektor mit Mo-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) vermessen. Gemessene Daten wurden mit *APEX*^[66] verarbeitet und mit *Saint*^[67] reduziert, skaliert und die Absorptionseffekte mit *SADABS*^[68] korrigiert.

Brucker APEX DUO CCD: Ein geeigneter Einkristall wurde mit einem *Brucker APEX DUO* sealed-tube CCD-Diffraktometer mit Mo-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) und einem Graphitmonochromator gemessen. Gemessene Daten wurden mit *APEX*^[66] verarbeitet und mit *Saint*^[67] reduziert und skaliert, sowie Absorptionseffekte mit *SADABS*^[68] korrigiert.

Rigaku XtaLAB-Synergie: Ein geeigneter Einkristall wurde mit einem *PhotonJet* mit Mo-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) auf einem *Rigaku XtaLab Synergie*-System vermessen.

Lumineszenzmessungen

Fluoreszenzspektrometer FLS920: Das Spektrometer *FLS920* (Edinburgh Instruments) ist ausgestattet mit einer ozonfreien 450-W-Xenon-Entladungslampe (*OSRAM*) und einem Kryostaten "*MicrostatN*" auf der Probenkammer von *Oxford Instruments* sowie mit einer Spiegeloptik für Pulverproben. Zur Detektion wurde eine *R2658P*-Einzelphotonenzähl-Fotovervielfacherröhre (*Hamamatsu*) verwendet. Alle Lumineszenzspektren wurden mit einer spektralen Auflösung von 1 nm, einer

Verweilzeit von 0,4 s in 1 nm Schritten und 3 Wiederholungen aufgenommen. Die Quantenausbeuten wurden nach *Yuichiro Kawamura* gemessen.^[69] Reflexionsspektren wurden in einer mit BaSO₄ (99 % Sigma-Aldrich) ausgekleideter Ulbricht-Kugel mit einem *FS900* Spektrometer mit einer 450 W Xenonlampe und einem gekühlten Photomultiplier (*Hamatsu R928*) aufgenommen. Lebenszeitmessungen wurden mit einer Xe μ -flash Lampe *μ F920* als Anregungsquelle aufgenommen. Zur Detektion wurde ebenfalls eine *R2658P*-Einzelphotonenzähl-Fotovervielfacherröhre (*Hamamatsu*) verwendet.

PTI Quantamaster QM4: Das *PTI Quantamaster QM4* Spektrofluorimeters ist ausgestattet mit einer kontinuierlichen 75 W Xenon-Kurzbogenlampe als Anregungsquelle. Die Emission wurde mit dem *PTI-Detektormodul R928* in 90 ° überwacht. Einzelgitter-Monochromatoren werden im Anregungs- und Emissionspfad verwendet, ein Blaze-Monochromator mit 1200 Rillen/mm und 300 nm in der Emission und ein Blaze-Monochromator mit 1200 Rillen/mm und 400 nm im Anregungsweg.

Zeitgesteuerte Spektren oder Lebensdauermessungen wurden unter Verwendung einer Xenon-Blitzlampe (*Hamamatsu L4633*, Pulsbreite ca. 1,5 s FWHM) durchgeführt. Die Emission wurde unter Verwendung eines *PTI PI.7R*-Detektormoduls (*Hamamatsu PMT R5509-72*, minimale Reaktionszeit 3 ns mit einem bei 1500 V betriebenen *Hamamatsu C9525*-Netzteil und einer auf -80 °C eingestellten *Hamamatsu* Flüssigstickstoff-Kühleinheit *C9940*) im UV-Vis- und NIR-Wellenlängenbereich ($300 \text{ nm} < \lambda_{\text{em}} < 1700 \text{ nm}$) überwacht. Um Anregungslicht höherer Ordnung zu vermeiden, wurden bei Bedarf

Langpassfilterglasplatten im Emissionspfad verwendet, insbesondere für Nahinfrarotmessungen wurden *RG650*- oder *RG800*-Filter verwendet. Die spektrale Auswahl wurde durch Monochromatoren mit einem Gitter erreicht (Anregung: 1200 Rillen/mm, 300 nm Blaze; UV-Vis-Emission: 1200 Rillen/mm, 500 nm Blaze und NIR-Emission: 600 Rillen/mm, 1200 nm Blaze). Alle niedrig emittierenden UV-Vis- und alle NIR-Emitter wurden unter Verwendung einer *UG11*-Bandpassfilterglasplatte (Transmissionsfenster ca. 300 bis 400 nm, Dicke 3 mm) im Anregungsweg untersucht, um verbleibendes Streulicht vom Anregungsmonochromator zu entfernen. Feste Proben wurden in regulären Borosilikatglas-NMR-Röhrchen (5 mm Außendurchmesser) vorbereitet und in einem selbstgebauten Probenhalter vermessen. Wenn nicht anders angegeben, wurden alle Spektren bei Raumtemperatur (20–25 °C) aufgenommen. Die Lebenszeitdatenanalyse (Entfaltung, statistische Parameter usw.) wurde mit dem Softwarepaket *Felix32* von *PTI* oder der *DAS*-Analyse von *Horiba* durchgeführt. Die Abklingdaten wurden entweder durch „tail-fitting“ (Ausschluss des Lampenpulsbereichs) oder durch Rekonvolutionsanpassung mit der Instrumentenantwortfunktion (*IRF*) analysiert, die unter Verwendung einer verdünnten wässrigen Dispersion von kolloidaler Kieselsäure (*Ludox® AM-30*) bestimmt wurde.

Horiba Fluorolog-3 DF: Das *Horiba Fluorolog-3 DF* Spektrometer ist ausgestattet mit einer 450 W Xenon-Lampe für steady-state Messungen. Die Emission wurde entweder in einem 15 ° oder in einem 90 ° Winkel mit einem *Hamamatsu R2658P PMT* (UV/vis/NIR, 200 nm < λ_{em} < 1000 nm) oder einem *Hamamatsu H10330-75*

PMT (NIR, $900 \text{ nm} < \lambda_{\text{em}} < 1700 \text{ nm}$) Detektor aufgenommen. Ein Doppelgitter-Monochromator *320DFX* (1200 Rillen/nm bei 330 nm Anregung) wurde für die spektrale Auswahl im Anregungspfad verwendet, während im sichtbaren und nahen Infrarot-Emissionspfad die Einzelgitter-Monochromatoren *iHR550* (1200 Rillen/nm, bei 500 nm Anregung) und *iHR320* (600 Rillen/nm, bei 1000 nm Anregung) verwendet wurden. Um Anregungslicht höherer Ordnung zu vermeiden, wurden bei Bedarf Langpassfilter verwendet.

Alle UV-Vis- und alle NIR-Emitter wurden unter Verwendung eines *UG11*-Bandpassfilters (Transmissionsfenster ca. 300 bis 400 nm, Dicke 3 mm) im Anregungsweg untersucht, um verbleibendes Streulicht vom Anregungsmonochromator zu entfernen. Feste Proben wurden in regulären Borosilikatglas-NMR-Röhrchen (5 mm Außendurchmesser) vorbereitet und in einem selbthergestellten Probenhalter vermessen. Wenn nicht anders angegeben, wurden alle Spektren bei Raumtemperatur (20–25 °C) aufgenommen. Die Lebenszeitdatenanalyse (Entfaltung, statistische Parameter usw.) wurde mit dem Softwarepaket *Felix32* von *PTI* oder mit der *DAS*-Analyse von *Horiba* durchgeführt. Die Lebenszeitdaten wurden entweder durch „tail-fitting“ (unter Ausschluss des Lampenpulsbereichs) oder durch Rekonvolutionsanpassung mit der Instrumentenantwortfunktion (IRF) analysiert, die unter Verwendung einer verdünnten wässrigen Dispersion von kolloidalem Siliciumdioxid (*Ludox® AM-30*) bestimmt wurde.

Singulett-Sauerstoffquantenausbeuten: Die Proben wurden bei 400 nm unter Verwendung des frequenzverdoppelten Ausgangs eines bei 1 kHz arbeitenden

gepulsten Femtosekundenlasers angeregt. Die charakteristische Phosphoreszenz aus Singulett-Sauerstoff bei 1270 nm wurde mit einem 1064 nm Langpass- und einem 1270/20 nm Bandpassfilter vor einem NIR-sensitiven PMT isoliert. Phenalenon in Acetonitril ($\phi\Delta = 0,99 \pm 0,03$) diente als Referenzsensibilisator.^[70]

Elektronenmikroskopie

Hitachi SU803: Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) sowie Bilder wurden mit einem *Hitachi SU803* Transmissionselektronenmikroskop aufgenommen.

Hitachi TM3030+: Daten der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) wurden mit einem *Hitachi TM3030+* mit einem *Bruker Quantax 70* EDX-System gesammelt.

Massenspektrometrie

Bruker Esquire 300 plus: ESI-MS (electron spray ionisation) Messungen wurden in Dichlormethan mit einem *Bruker Esquire 3000 plus Ion Trap LC/MS(n)* System mit ESI Interphase im positiven und negativen Modus durchgeführt.

Lichtmikroskopie

Olympus BX60F5: Photographien der gezeigten Kristalle wurden mit einem *Olympus BX60F5* Mikroskop ausgestattet mit einer *Hitachi HV-C20A CCD* Kamera aufgenommen.

Kernspinresonanzmessungen

Bruker AVANCE III HD: ^1H -NMR Messungen in Lösung wurden an einem *Bruker, AVANCE III HD* 400 MHz Gerät durchgeführt.

Bruker Varian oder AVANCE: 1D-MAS-NMR- und 2D-EXSY-NMR-Experimente wurden mit einem *Varian-600-MHz*-Spektrometer (14,1 T), das mit einer 3,2-mm-Doppelresonanz MAS NMR Sonde ausgestattet war, und einem *Bruker-Avance-500-MHz*-Spektrometer (11,74 T), das mit einem 2,5-mm-Breitband ausgestattet war, durchgeführt.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

1260 Infinity II: HPLC-Messungen wurden durch eine Kombination von *1260 Infinity II* von *Agilent Technologies*, Waldbronn sowie der Massenspektrometrie, *AmaZon SL* mit einer ESI-Quelle, *Bruker, Bremen* kontrolliert.

Verwendete Techniken

Alle Syntheseschritte wurden, falls nicht explizit verschieden vermerkt, in einer Handschuhbox (*Braun Labmaster*) unter Argonatmosphäre mit Sauerstoff- und Wassermengen unter 1 ppm durchgeführt. Feststoffgemische wurden unter Argonatmosphäre präpariert, in selbstgemachten Quarzampullen (Innendurchmesser: 0,7 cm, Länge: 5–7 cm) gefüllt und unter Vakuum versiegelt, während die Gemenge mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurden. Die befüllten Ampullen wurden in *Simon-Müller-Öfen* gegeben bzw. in selbsthergestellte liegende Quarzöfen (Temperaturgradient), wobei die Temperatur individuell angepasst wurde, um gut kristallisierte Produkte mit hoher Ausbeute oder Einkristalle zu erhalten.

Verwendete Programme

Grafiken: Bilder von Kristallstrukturen wurden mit dem Programm *Diamond 4.1* von *crystal impact* angefertigt und teilweise mit *GIMP 2.10.10* bearbeitet. Kollektive Bilder von Röntgenpulvermessungen wurden mit dem Programm *WinXPow Graphic 3.0.2.2* sowie andere Grafiken mit *Origin 8.5.0 SR1* erstellt.

Pulver-Röntgenbeugungsanalyse: Röntgenpulveraufnahmen wurden, für isotype Verbindungen, durch globale Verfeinerung mit dem Programmpaket *WinPlotr (FullProf Suite)*^[71] verfeinert. Bislang neue Kristallstrukturen wurden indiziert, mit direkten Methoden unter Verwendung von *EXPO 2014*^[72] gelöst und anschließend mit *WinPlotr (FullProf Suite)*^[71] verfeinert.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse: Die Kristallstrukturen wurden mit direkten Methoden (SHELXS) gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Vollmatrix auf F^2 verfeinert (SHELXL-2015).^[73]

Kernspinresonanz: Relative Intensitäten sowie Verhältnisse wurden durch Entfaltung mit der *Bruker Topspin 4.0* Software erhalten.

Experimental Teil

I. $A_2[W_6I_{14}]$ mit $A = Ag, Li, Na$

Der Inhalt dieses Kapitels wurde veröffentlicht unter dem Manuskripttitel: „Lithium and Sodium Ion Distributions in $A_{2-x}[W_6I_{14}]$ Structures“ unter der Mitwirkung von Dr. Agnieszka Moś-Hummel, Anna Merkulova, Dr. Markus Ströbele, Arun Krishnamurthy, Prof. Dr. Scott Kroecker, und Prof. Dr. Hans-Jürgen Meyer.

Die Festkörper-NMR-Messungen von $Li_{2-x}[W_6I_{14}]$ und $Na_{2-x}[W_6I_{14}]$ wurden von Arun Krishnamurthy und Prof. Dr. Scott Kroecker durchgeführt und ausgewertet. Dr. Agnieszka Moś-Hummel und Anna Merkulova synthetisierten $Ag_2[W_6I_{14}]$, und Dr. Markus Ströbele half bei der Rietveld-Verfeinerung der Verbindungen aus Pulverdaten.

Einleitung

Ausgehend von $W_3I_8 \cdot nI_2$ ($n = 0, \frac{1}{2}, 2$) können mehrere binäre^[16] und ternäre^[74] Wolframiodidverbindungen hergestellt werden. Ein bevorzugtes Ausgangsmaterial ist W_3I_{12} ($W_3I_8 \cdot 2I_2$), da es in großem Maßstab und in hohen Ausbeuten hergestellt werden kann. Reaktionen mit dieser Verbindung liefern nicht nur Cluster mit dem trigonalen W_3I_8 -Clusterkern,^[17] sondern auch tetraedrische W_4I_{10} ,^[18] quadratische pyramidale W_5I_{12} ,^[19] und oktaedrische W_6I_{12} -Clusterkerne^[2].

Oktaedrische Clusterverbindungen $A_2[W_6I_{14}]$ mit $A =$ Alkalimetallen sind von aktuellem Interesse, da sie als Ausgangsmaterialien für die Herstellung von ligandensubstituierten $A_2[W_6I_8L_6]$ -Clustern dienen können. Verbindungen mit dem

$[M_6I_8L_6]^{2-}$ -Ion ($M = Mo, W$) haben bereits bemerkenswerte photophysikalische Eigenschaften in Bezug auf Phosphoreszenz und die Erzeugung von Singulett-Sauerstoff gezeigt.^[35b] Jüngste Entdeckungen zeigen, dass durch lösungsmittelvermittelte Aufreinigung die Lumineszenzeffizienz (erhöhte Lumineszenzlebensdauer) von $Cs_2[Mo_6I_{14}]$, durch die Verwendung von Dehydratisierungsmitteln wie 1-PrOH erhöht wird.^[75]

Kürzlich wurde von unserem Arbeitskreis über die Herstellung einer Reihe von $A_{2-x}[W_6I_{14}]$ -Verbindungen durch Festkörperreaktionen von W_3I_{12} mit geeigneten Mengen an Alkalimetalliodid (AI) mit $A = Na, K, Rb,$ und Cs berichtet.^[74] Die Kristallstrukturen von $Rb_2[W_6I_{14}]$ und $Cs_2[W_6I_{14}]$ wurden isostrukturell zur berichteten Struktur von $Cs_2[Mo_6I_{14}]$ verfeinert.^[76] Die kubische Struktur von $K_2[W_6I_{14}]$ ist eng mit der Kristallstruktur des bekannten $Pb[Mo_6Cl_{14}]$ -Typs verwandt.^[77] Beide Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe $Pn\bar{3}$ mit derselben Anordnung von Metallhalogenidclustern, jedoch mit unterschiedlichen Verteilungen von Gegenkationen. Ein K^+ -Ion in $K_2[W_6I_{14}]$ besetzt eine $4c$ -Lage ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), welche mit der Position von Pb^{2+} in $Pb[Mo_6Cl_{14}]$ übereinstimmt. Das zweite K^+ -Ion nimmt eine $6d$ -Lage ein ($\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$) und wurde mit einer teilweisen Besetzung verfeinert die mit $\frac{2}{3}$ übereinstimmt.

Die entsprechende Natriumverbindung wurde als „ $Na[W_6I_{14}]$ “ isostrukturell zu $Pb[Mo_6Cl_{14}]$ verfeinert, und ist in Übereinstimmung mit den für $Ag[W_6Br_{14}]$ ^[78] und $Na[W_6Br_{14}]$ ^[79] publizierten Kristallstrukturen. Die Verteilung von Natriumionen in der Struktur von $Na_{2-x}[W_6I_{14}]$ wird nun in dieser Arbeit erneut untersucht.

Es wurde ebenfalls erwähnt, dass eine entsprechende Lithiumverbindung existiert, aber eine Strukturverfeinerung blieb bisher erfolglos, da die Positionen der Li^+ -Ionen nicht aus Röntgenpulverbeugungsdaten bestimmt werden konnten. In dieser Arbeit untersuchen wir die Strukturen von $A_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ -Verbindungen mit $A = \text{Li}$ und Na unter Verwendung von ^7Li - und ^{23}Na -NMR erneut, um die Kationenverteilungen in diesen Verbindungen zu ermitteln, und führen darüber hinaus $\text{Ag}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ als Referenzverbindung ein.

Resultate und Diskussion

$A_2[M_6X_{14}]$ -Verbindungen ($M = \text{Mo}, \text{W}; X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit zweiwertigen A -Ionen nehmen bekanntermaßen die $\text{Pb}[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ -Struktur mit der Raumgruppe $Pn\bar{3}$ ein.^[77a, 80] Diese Struktur kann von einer hierarchischen Steinsalzstruktur abgeleitet werden, in der Pb^{2+} und $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ die Positionen bzw. die Schwerpunkte von Na^+ und Cl^- einnehmen.^[77a]

Die Kristallstruktur von $\beta\text{-Cu}_2[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$ kann als strukturelles Derivat des $\text{Pb}[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ -Typs angesehen werden, das in derselben kubischen Raumgruppe und derselben flächenzentrierten kubischen (face centered cubic = *fcc*) Anordnung von $[\text{W}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ -Clustern kristallisiert (unter Berücksichtigung ihres Schwerpunkts), jedoch mit einer anderen Verteilung von Cu^+ -Ionen in der Struktur. Eine Art von Cu^+ -Ionen nimmt oktaedrische Positionen, ähnlich wie Pb^{2+} in $\text{Pb}[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ ein, während die andere Art eine trigonale planare Position in einer verzerrten oktaedrischen Umgebung einnimmt. Ein Phasenübergang in $\alpha\text{-Cu}_2[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$ führt zu einer Umlagerung der Struktur mit zwei Cu^+ -Ionen in nahezu trigonaler planarer

Umgebung in einer verzerrten oktaedrischen Umgebung von Iodid (Raumgruppe *Pbca*). Die gleiche Struktur zeigt sich für $\text{Cu}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$, eine Verbindung, welche mit $\text{Ag}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ und $\text{Li}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ verwandt ist, wie wir später sehen werden.

$A_2[M_6X_{14}]$ -Verbindungen mit $A = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$ werden durch Festkörperreaktionen in Quarzampullen bei der Umsetzung von Alkaliiodiden (AI) und W_3I_{12} synthetisiert. Kristallstrukturen wurden auf der Basis von Röntgenpulverbeugungsdaten ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$) verfeinert, wobei einige relevante Daten in (Tabelle 2) aufgeführt sind.

NMR Spektroskopie von $\text{Li}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ und $\text{Na}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$

Im ^7Li -MAS-NMR-Spektrum sind zwei Li-Positionen deutlich zu erkennen: Ein schmaler Peak bei -4,8 ppm (FWHM = 180 Hz) und ein breiteres Signal bei -1,5 ppm (FWHM = 400 Hz) (Abbildung 4). Basierend auf der gut dokumentierten Beziehung zwischen chemischen Verschiebungen von Kationen und Koordinationsumgebungen,^[81] kann daraus gefolgert werden, dass der stärker abgeschirmte Peak (-4,8 ppm) eine größere Koordinationszahl aufweist als der weniger abgeschirmte Peak (-1,5 ppm). Die relative integrierte Intensität dieser Peaks beträgt jeweils etwa 40:60, was anzeigt, dass diese Positionen nicht gleichmäßig besetzt sind. Der schmalere Peak weist keine rotierenden Seitenbanden auf, während der breitere Peak rotierende Seitenbanden aufweist, die sich über etwa 100 kHz erstrecken. Dies impliziert, dass der letztere eine nicht zu vernachlässigende quadrupolare Wechselwirkung besitzt, die aus einer asymmetrischen strukturellen Umgebung resultiert, während der erste vermutlich in einer symmetrischeren

Umgebung lokalisiert ist. Die schmale Peakbreite kann jedoch hauptsächlich auf eine Verminderung der Bewegung zurückzuführen sein.

Bei Temperaturschwankungen werden geringfügige Änderungen beobachtet. Beim Erhöhen der Temperatur von -10 auf +60 °C verschiebt sich die relative Intensität der beiden Peaks leicht zugunsten des breiteren Peaks, wobei der schmale Peak von 42 % auf 38 % abnimmt, was durch einen Anstieg des breiteren Peaks von 58 % auf 62 % widerspiegelt wird. Die chemischen Verschiebungen ändern sich in diesem Temperaturbereich ebenfalls geringfügig (0,2 ppm), was auf eine Konvergenz hinweist und auf eine bevorstehende Koaleszenz hindeutet. Die Änderung der Peakbreiten mit zunehmender Temperatur ist ähnlich. Der schmale Peak wird breiter, während der breite Peak schmaler wird. Das Verringern der Temperatur führt in etwa zu entgegengesetzten Trends, was darauf hindeutet, dass die temperaturbedingten Änderungen reversibel sind. Die Austauschspektroskopie (EXSY) ist besonders aussagekräftig für die Definition der Ionenmobilität (Abbildung 5). Off-Diagonale Kreuzpeaks werden bei Mischzeiten von mehr als 100 ms beobachtet (Abbildung 5, unten), während bei einer kurzen Mischzeit von 1 ms keine Kreuzpeaks beobachtet werden (Abbildung 5, oben). Die Kreuzpeakintensität steigt von 100 ms auf etwa 750 ms an, woraufhin sie sich abflacht und andeutet, dass Li-Ionen zwischen diesen Stellen ausgetauscht werden. Ein weiterer Beweis für den Ionenaustausch sind die unterschiedlichen Relaxationszeiten dieser Positionen. Der schmale Peak bei -4,8 ppm hat T_1 -Zeiten von 10, 5 und 2 s bei Erhöhung der Temperatur von -10 auf +60 °C, wohingegen die T_1 -Zeiten des breiteren Peaks mit 20, 12 und 5 s ungefähr doppelt so groß sind. Normalerweise könnte man dies so interpretieren, dass diese

beiden Peaks aus unterschiedlichen Lithiumphasen herrühren. Die EXSY-Spektren zeigen jedoch deutlich, dass sich diese Stellen auf der Millisekunden-Zeitskala austauschen, was bestätigt, dass sie sich in derselben

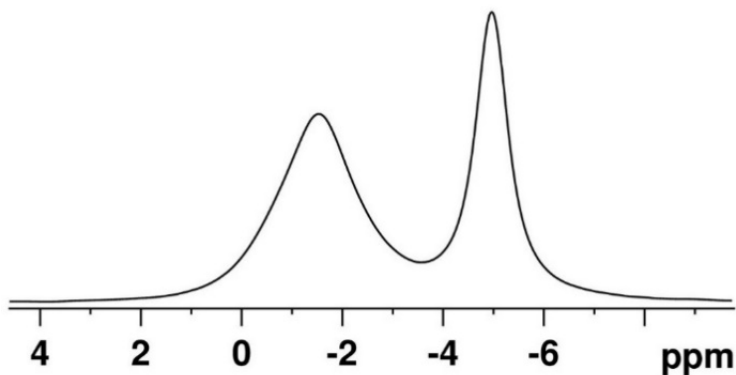


Abbildung 4: ⁷Li-MAS-NMR-Spektrum von $\text{Li}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$.

Phase befinden. Basierend auf den Relaxationsdaten, der Peakform und dem Fehlen einer Quadrupolverbreiterung ist es wahrscheinlich, dass die kurze Spin-Gitter-Relaxationszeit, die mit dem schmalen Peak verbunden ist, auf Bewegung zurückzuführen ist. Daher zeigen die ⁷Li-NMR-Daten für $\text{Li}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ eine dynamische Störung zwischen zwei kristallographisch unterschiedlichen Positionen an, von denen sich mindestens eine in einer verzerrten polyedrischen Umgebung befindet. Ihre Belegung ist temperaturabhängig und bedingt reversibel, obwohl irreversible Änderungen auf der Zeitskala von Monaten auftreten, die zur vollständigen Belegung der stärker verzerrten Lage mit der niedrigeren Koordination führen.

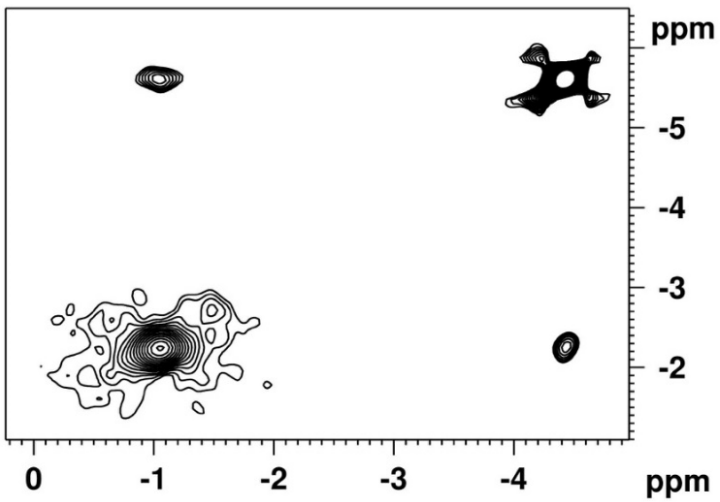
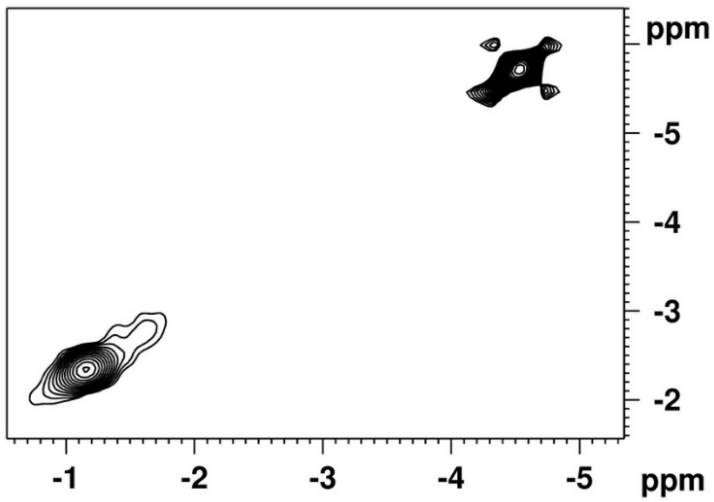


Abbildung 5: ${}^7\text{Li}$ -EXSY-NMR-Spektrum von $\text{Li}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$, mit Mischzeiten von 1 ms (oben) and 250 ms (unten).

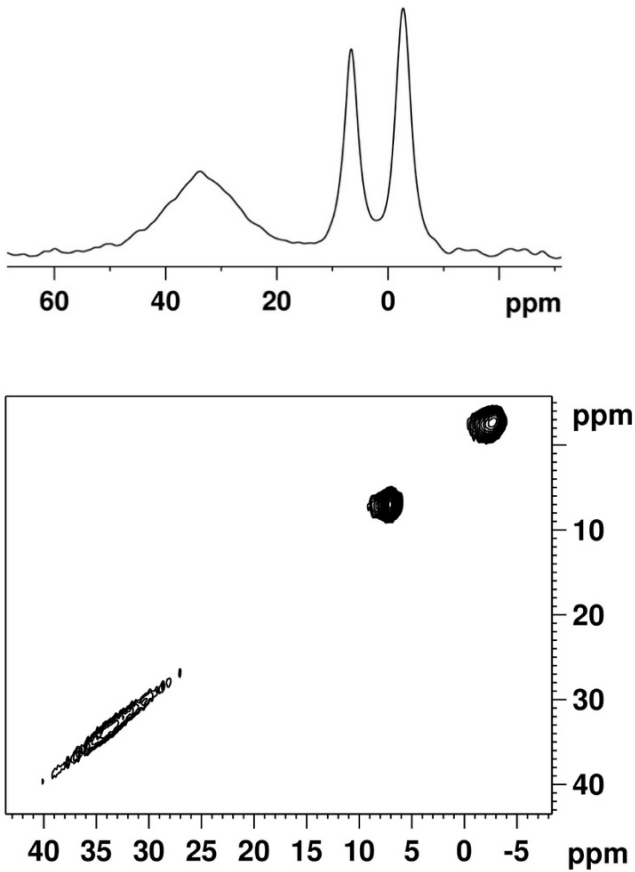


Abbildung 3: ^{23}Na -MAS-NMR-Spektrum von $\text{Na}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$. 1D-Spektrum (oben) und 2D-EXSY-Spektrum mit einer Mischzeit von 1,5 s (unten).

Das ^{23}Na -MAS-NMR von $\text{Na}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ zeigt ein Spektrum, das dem Lithiumanalogon bemerkenswert ähnlich ist (Abbildung 6, oben). Der Peak bei -3 ppm ist auf verbliebenes NaI aus der Synthese zurückzuführen.^[82] Die beiden anderen Peaks zeigen, dass Natrium in unterschiedlichen chemischen Umgebungen

mit einem Verhältnis von 38:62 vorliegt. Der breite Peak um +33 ppm (62 % integrierte Intensität) weist wahrscheinlich eine niedrigere Koordinationszahl und eine signifikante Verzerrung von der tetraedrischen Geometrie auf, wie es sich bereits durch die Kristallstruktur abzeichnet. Die Position des schmalen Peaks bei +7 ppm zeigt eine höhere Koordinationszahl, möglicherweise sechs, basierend auf der Kristallstruktur, und das Fehlen einer quadrupolaren Verbreiterung zweiter Ordnung zeigt eine sehr geringe Abweichung von der oktaedrischen Punktgruppensymmetrie an. Das 2D-²³Na-EXSY-Spektrum (Abbildung 6, unten) zeigt auch bei sehr langen Mischzeiten (bis zu 1,75 s) keinen Hinweis auf einen Austausch zwischen beiden Positionen. Dies könnte aufgrund der geringeren Beweglichkeit von Na im Vergleich zu Li erwartet werden. Die T₁-Zeiten der beiden Nicht-NaI-Peaks betragen 2 s und 7 s, wobei der Unterschied auf ein stärkeres Maß an Bewegung oder "Klappern" an der verzerrten Stelle mit niedrigeren Koordinaten hindeutet, selbst wenn kein Ionenaustausch stattfindet.

Kristallstruktur von Ag₂[W₆I₁₄]

Ag₂[W₆I₁₄] wurde hergestellt und strukturell charakterisiert, um als Referenzverbindung für Li_{2-x}[W₆I₁₄] zu dienen, da angenommen wurde, dass es dieselbe Struktur besitzt. Die Kristallstruktur von Ag₂[W₆I₁₄] wurde in der Raumgruppe *Pbca* gelöst und verfeinert. Einige relevante Daten sind in (Tabelle 2) aufgeführt. Die Kristallstruktur ist isostrukturell zu Cu₂[Mo₆I₁₄]^[83] mit Silberionen auf einer 8c-Lage in einer nahezu trigonal planaren Iodidumgebung, wobei die interatomaren Ag-I Abstände 2,637(9) Å, 2,709(9) Å und 2,741(9) Å betragen.

Eine andere mögliche Position für Silberionen in der Struktur von $\text{Ag}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ ist auf einer $4a$ -Lage, diese bleibt jedoch unbesetzt. Silberionen auf dieser Position wären von einem stark verzerrten Oktaeder mit Ag–I Abständen von 3,192(6) Å (2x), 3,199(5) Å (2x) und 2,618(6) Å (2x) umgeben. Die erwarteten Ag–I Abstände in oktaedrischen Hohlräumen können mit 3,0169(1) Å aus AgI (kubischer NaCl-Typ) abgeschätzt werden.^[84]

Kristallstrukturen entsprechender Wolframbromide wurden für $\text{Ag}[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$ mit der Raumgruppe $Pn\bar{3}$ und für $\text{Ag}_2[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$ mit der Raumgruppe $P2_1/c$ berichtet, welche $[\text{W}_6\text{Br}_{14}]^{n-}$ -Clusterkerne mit $n = 1$ und 2 enthalten.^[78]

Kristallstruktur von $\text{Li}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$

Die Kristallstruktur von $\text{Li}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ wurde in der Raumgruppe $Pbca$ mit einer ähnlichen Anordnung von Wolframiodidclustern wie in $\text{Ag}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ gelöst und verfeinert (Abbildung 7). Lithiumionen in der Struktur können jedoch auf Basis von Röntgenpulverdaten nicht sicher bestimmt werden. Daher wurde die Struktur auf die wahrscheinlichsten Hohlräume untersucht, die von Lithiumionen besetzt sein können. ^7Li -NMR-Studien legen nahe, dass es zwei Lithiumumgebungen gibt, eine mit einer höheren Koordinationszahl und einer geringen Verzerrung von einem regulären Polyeder, wahrscheinlich einem Oktaeder, und eine andere mit einer niedrigeren Koordinationszahl und einer verzerrten polyedrischen Umgebung. Eine wahrscheinliche Lücke für Lithium, die im Weiteren als Li1 bezeichnet wird, entspricht einer $4a$ -Lage (0, 0, 0) mit einer sechsfach koordinierten Iodidumgebung, welche ein verzerrtes Oktaeder bildet. Auf dieser Position ist Li1 von einem apikalen

und zwei inneren Iodidliganden von zwei verschiedenen $[\text{W}_6\text{I}_8\text{I}_6^{\text{a}}]$ -Clustern ($i =$ innen; $a =$ außen) mit interatomaren Li1–I Abständen von 2,710(4) Å, 3,202(4) Å und 3,224(4) Å umgeben (Abbildung 8, oben links). Der durchschnittliche Li1–I Abstand (3,045(4) Å) stimmt gut mit dem entsprechenden Abstand in LiI (3,0129(2) Å) überein.^[85]

Die für das zweite Lithium, Li2 zugewiesene Position ist, wie in der Differenz-Fourier-Karte angegeben, eine $8c$ -Lage (0,341(4) Å, 0,719(2) Å, 0,256(2) Å). Die Verfeinerung in einer Umgebung mit sechs Iodidionen ergab Li2–I Abstände von 2,95(4) Å, 2,96(4) Å, 3,00(4) Å, 3,48(6) Å, 3,62(5) Å und 3,67(4) Å.

Wir stellen fest, dass die hier vorgeschlagene $8c$ -Lage von Li2 in $\text{Li}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ leicht gegenüber der entsprechenden $8c$ -Lage von Ag in $\text{Ag}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ (0,2915(4) Å, 0,6206(7) Å, 0,2077(4) Å) und Cu in $\text{Cu}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ (0,28017(6) Å, 0,63204(9) Å, 0,20985(6) Å) verschoben ist, in denen Ag^+ und Cu^+ Ionen trigonal planare Iodidumgebungen aufweisen (Abbildung 8, unten rechts).^[83, 86] Im Wesentlichen teilen sich zwei Kationen in $A_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ ($A = \text{Ag}, \text{Cu}$) einen Oktaederhohlraum, indem sie eine $8c$ -Lage einnehmen. Infolgedessen befinden sie sich in der Nähe gegenüberliegender trigonaler Flächen eines verzerrten Oktaeders. Die verfeinerte Lithiumposition von Li2 entspricht ungefähr diesem Bild mit Li–Li Abständen von 5,98(5) Å.

Die Gesamtverteilung der Lithiumionen auf diesen Stellen kann aus dem im ^7Li -NMR-Experiment erhaltenen Signalverhältnis von 40:60, dem Verhältnis von Li2:Li1 angenähert werden. Wenn die Li1-Lage ($4a$) vollständig besetzt ist, beträgt die entsprechende Anzahl an Lithiumionen auf der Li2-Position ($8c$) 2,6667

(Besetzungsfaktor von $\frac{1}{3}$), was zu der Zusammensetzung $\text{Li}_{1,66}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ führt. Variable ^7Li -NMR-Signalverhältnisse aus verschiedenen Präparationen und Handhabungen der Verbindung lassen jedoch auf variable Mengen an Lithiumionen und damit auf einen gewissen Grad der Phasenbreite für $\text{Li}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ schließen. Eine genaue Analyse des Li^+ -Gehalts ist schwierig, da LiI für die Synthese verwendet wurde, und dies obwohl in Röntgenpulverdiffraktogrammen keine oder nur eine vernachlässigbar kleine LiI -Nebenphase und in NMR-Studien keine Nebenphase nachgewiesen wurde.

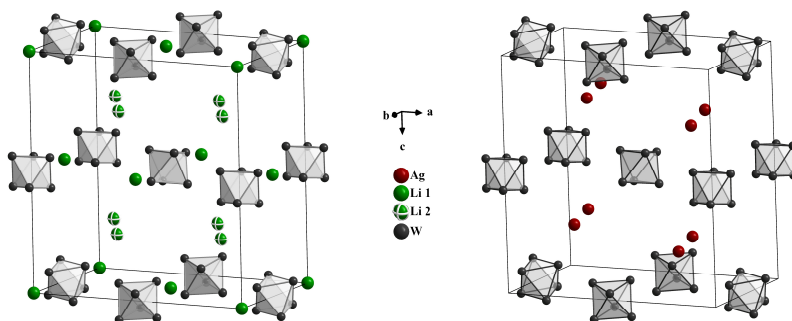


Abbildung 7: Elementarzelle von $\text{Li}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ mit zwei kristallographischen Li^+ -Positionen Li1 ($4a$) und Li2 ($8c$, links) sowie die Elementarzelle von $\text{Ag}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ mit einer Ag^+ -Position ($8c$, rechts). Iodidliganden sind der Übersichtlichkeit geschuldet weggelassen.

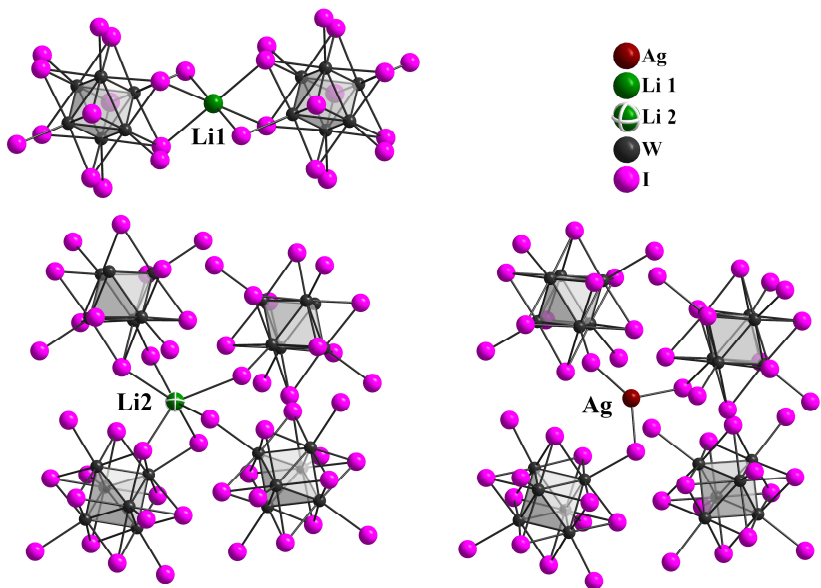


Abbildung 8: Umgebung von Li^+ -Ionen in $\text{Li}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ mit einer beinahe oktaedrischen Umgebung von Li1 ($4a$, oben links) und einer stark verzerrten sechsfachen Umgebung von Li2 ($8c$, unten links), die tatsächlich eng mit der dreifachen koordinierten Umgebung ($8c$) Umgebung von Ag^+ in $\text{Ag}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ verwandt ist (rechts).

Kristallstruktur von $\text{Na}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$

Es wurde kürzlich berichtet, dass die Kristallstruktur von „ $\text{Na}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ “ isostrukturell zur Struktur von $\text{Pb}[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ ist.^[74] Unsere aktuellen Untersuchungen deuten jedoch auf das Vorhandensein einer weiteren Natriumposition in der Struktur und damit auf die Zusammensetzung $\text{Na}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ hin. Analog zu $\text{Li}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ wurden in unseren durchgeführten NMR-Studien zwei Natriumpositionen identifiziert, eine mit einer

niedrigeren und eine mit einer höheren Koordinationszahl. Oktaedrische $[M_6X_8]$ -Cluster wie beispielsweise $[(M_6I_8)I_2I_{4/2}]$ mit $M = Mo, W$ treten normalerweise mit 24 Elektronen pro Cluster auf, was mit $[W_6I_{14}]^{2-}$ übereinstimmt. In der Literatur wurde jedoch über $Na[W_6Br_{14}]$ mit der Struktur des $Pb[Mo_6Cl_{14}]$ -Typs und sogar über neutrales $[W_6Br_{14}]$ berichtet, welches auch als $Na[W_6Br_{14}]$ bezeichnet wird.^[78] Nach unserem Kenntnisstand enthalten nur zwei Verbindungen $[W_6Br_{14}]$ -Cluster mit 23 Elektronen pro Cluster, nämlich $Na[W_6Br_{14}]$ und $Ag[W_6Br_{14}]$ (beide in der Raumgruppe $Pbca$). Bei den in Tabelle 1 aufgeführten $[W_6X_{14}]^{2-}$ -Clustern sind für die W–W-Abstände innerhalb der Verbindungen keine signifikanten Unterschiede erkennbar. Lediglich die W–Br Abstände scheinen im Vergleich zu den Iodidverbindungen geringfügig verkürzt zu sein. Dies wird typischerweise als Ergebnis der kleineren Radien von Bromidionen erhalten die den Clusterkern umgeben.

Die strukturelle Charakterisierung dieser Verbindungen basiert auf Röntgenbeugungsstudien und es ist naheliegend, dass Kationenstörungen in diesen Verbindungen die Grenzen der Röntgenpulverdiffraktometrie ausloten.

Tabelle 1: Durchschnittliche interatomare Abstände (Å) in $A_{2-x}[W_6I_{14}]$ -Verbindungen mit acht inneren (i) und sechs äußeren (a) Liganden.

Verbindung	W–W	W–I ⁱ	W–I ^a
$Li_{2-x}[W_6I_{14}]$	2,653(4)	2,790(5)	2,813(5)
$Na_{2-x}[W_6I_{14}]$	2,685(2)	2,783(2)	2,799(2)
$K_2[W_6I_{14}]$ ^[74]	2,669(2)	2,799(3)	2,839(3)
$Rb_2[W_6I_{14}]$ ^[74]	2,675(5)	2,804(6)	2,784(5)
$Ag_2[W_6I_{14}]$	2,690(6)	2,783(7)	2,861(7)
$Cs_2[W_6I_{14}]$ ^[74]	2,664(9)	2,800(1)	2,832(2)
$(TBA)_2[W_6I_{14}]$ ^[37]	2,657(6)	2,784(8)	2,857(5)
$Na[W_6Br_{14}]$ ^[77a]	2,6513(4)	2,6119(9)	2,5657(7)
$Ag[W_6Br_{14}]$ ^[77b]	2,648(2)	2,616(4)	2,575(6)
$Ag_2[W_6Br_{14}]$ ^[77b]	2,633(6)	2,624(2)	2,613(2)

Wolframcluster in der Struktur von $Na_{2-x}[W_6I_{14}]$ sind, wie in Abbildung 9 gezeigt, ähnlich wie in der Struktur von $Pb[Mo_6Cl_{14}]$ angeordnet. Laut ²³Na-NMR-Studien gibt es zwei kristallographisch unterschiedliche Na⁺-Positionen in der Struktur. Na1 nimmt eine 4c-Lage ein (½, 0, 0) und befindet sich in einer leicht verzerrten oktaedrischen Umgebung apikaler Iodidliganden von Clustern mit einem durchschnittlichen Na1–I Abstand von 3,179(1) Å, was vollständig mit der Position von Pb²⁺ in $Pb[Mo_6Cl_{14}]$ übereinstimmt. Die Position von Na2 konnte mit

Röntgenpulverbeugungstechniken nicht sicher bestimmt werden. Eine wahrscheinliche Position für Na2 ist auf einer $6d$ -Lage ($\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$), welche zu einer $[4+4]$ -Koordination mit vier kürzeren ($3,321(2)$ Å) und vier längeren ($3,600(3)$ Å) Na–I Bindungen führen würde (Abbildung 10). Dies entspricht der Struktur von $K_2[W_6I_{14}]$, in der K^+ -Ionen auf einer $4c$ - und einer $6d$ -Lage mit durchschnittlichen K–I Abständen von $3,507(2)$ Å von sechs Iodidliganden und mit Abständen von $3,568(2)$ Å für die acht nächstgelegenen Iodidnachbarn vorliegen. Die Zusammensetzung der Natriumverbindung konnte als $Na_{1,45}[W_6I_{14}]$ bestimmt werden, wobei Natriumionen durch NMR-Studien, EDX-Messungen und Rietfeld-Verfeinerung auf zwei verschiedene Positionen verteilt wurden. Es kommt aber auch eine Phasenbreite in Betracht, wie dies für die entsprechende Lithiumverbindung bereits erwähnt wurde.

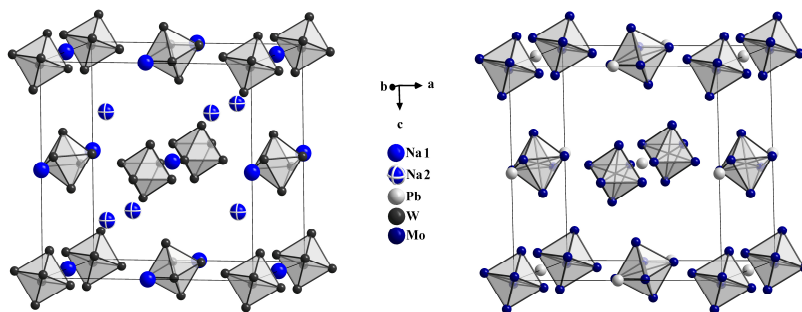


Abbildung 9: Elementarzelle von $Na_{2-x}[W_6I_{14}]$ mit zwei Na^+ -Lagen Na1 ($4c$) und Na2 ($6d$, links), sowie die Elementarzelle von $Pb[Mo_6Cl_{14}]$ mit der Lage von Pb^{2+} ($4c$, rechts). Iodid- und Chloridliganden sind der Übersichtlichkeit geschuldet weggelassen.

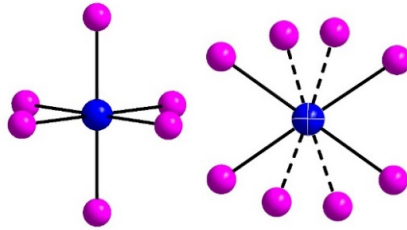


Abbildung 10: Oktaedrische Umgebung von Na1 (*4c*, links) und die achtfach [4+4]-Koordination von Na2 (*6d*, rechts) in $\text{Na}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$.

Zusammenfassung

Beinahe *fcc*-Anordnungen von Clustern (in Bezug auf ihren Schwerpunkt) sind am häufigsten für $A_2[M_6X_{14}]$ -Verbindungen anzutreffen, bei denen sich Kationen in geeigneten Hohlräumen befinden. Im Allgemeinen bietet diese Anordnung von Clustern oktaedrische und tetraedrische Hohlräume, die mit Kationen besetzt werden können. Abhängig von der Ausrichtung der $[M_6X_{14}]^{2-}$ -Cluster bieten diese Hohlräume möglicherweise variablen Raum und variable Koordinationszahlen für Kationen.

Kristalline Proben von $\text{Li}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$, $\text{Na}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ und $\text{Ag}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ wurden synthetisiert und strukturell charakterisiert. $\text{Ag}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ kristallisiert isotyp zu $\text{Cu}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$.

Das Vorhandensein von zwei kristallographisch getrennten Kationenpositionen für Lithium- und Natriumionen in den Strukturen von $\text{Li}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ und $\text{Na}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$

wurde durch ^7Li - und ^{23}Na -NMR-Studien eindeutig identifiziert. Es wird angenommen, dass sich Lithiumionen in $\text{Li}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ in nahezu oktaedrischen Hohlräumen ($\text{Li}1$, $4a$) und stark verzerrten oktaedrischen Hohlräumen ($\text{Li}2$, $8c$) befinden, ähnlich zu Ag^+ in $\text{Ag}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$. Eine teilweise Besetzung dieser Stellen durch Li^+ -Ionen ergibt eine maximale Besetzung von 8/12 für die Zusammensetzung $\text{Li}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$, während in unseren Stichproben eine Zusammensetzung von $\text{Li}_{1,66}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ angenommen werden kann. NMR-Studien zeigen eine temperaturabhängige dynamische Störung von Lithiumionen zwischen beiden kristallographisch getrennten Lagen.

Natriumionen in der Struktur von $\text{Na}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ wurden ebenfalls zwei kristallographisch eindeutigen Lagen zugeordnet. $\text{Na}1$ -Ionen wurden in verzerrten oktaedrischen Hohlräumen ($4c$) ähnlich zu Pb^{2+} -Positionen in $\text{Pb}[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ verfeinert. Es wird angenommen, dass $\text{Na}2$ -Ionen ($6d$) eine verzerrte achtfache $[4+4]$ - oder vielmehr tetraedrische $[4+0]$ -66Umgebung einnehmen. Teilbesetzungen dieser Lagen mit Na^+ -Ionen bieten eine maximale Besetzung von 8/10 für $\text{Na}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$. Die Zusammensetzung unserer Probe wurde mittels EDX-Messungen und Röntgenpulverdiffraktometrie auf $\text{Na}_{1,45}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ festgelegt. Für Na^+ -Ionen in der Struktur wird unter Umgebungsbedingungen keine Ionenmobilität erhalten. Die Kristallstruktur ist eng verwandt mit der Struktur von $\text{K}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$.

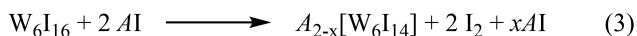
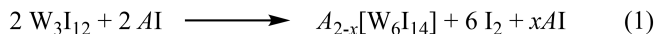
Der Einfluss der Reaktionsbedingungen (Abkühlgeschwindigkeit) auf die Kationenverteilung in den Strukturen ist nicht bekannt, aber NMR-Studien zeigen, dass Li-Ionen dazu neigen, die Lage mit der niedrigeren Koordination ($4a$) über einen längeren Zeitraum hinweg an Luft vollständig zu besetzen.

Die Verbindung mit $A = \text{Li}$ ist eine Ausnahme unter den $A_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ -Verbindungen mit $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ und Ag , da sie in Wasser und anderen polaren Lösungsmitteln löslich ist.

Synthese und Charakterisierung

Darstellung: Die Proben wurden wie zuvor beschrieben hergestellt, wobei mehrere Wolframiodidverbindungen als Ausgangsmaterial verwendet wurden.^[16, 74] Pulverproben von $A_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ wurden aus Gemischen eines binären Wolframiodids (W_3I_{12} ,^[17] W_4I_{13} ^[18] oder W_6I_{16} ^[22]) und Metalliodid AI ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$) erhalten. Metalliodide wurden wie gekauft ohne weitere Aufreinigung verwendet. LiI und AgI stammten von *Sigma-Aldrich* (beide 99,99 %) und NaI von *ABCR* (> 99 %). Das Ausgangsgemenge (300 mg, nach Reaktionsgleichung (1–3)) wurden unter Argon (Handschuhkasten) homogenisiert und unter Vakuum in selbstgemachten Quarzglasampullen (Länge ≈ 6 cm, Innendurchmesser = 0,7 cm) eingeschmolzen. Die Ampullen wurden 24 Stunden in einem selbstgebauten Röhrenofen bei 550 °C für die Reaktionen ausgehend von W_3I_{12} oder W_4I_{13} und bei 375 °C für die Reaktion mit W_6I_{16} und einer Heiz- und Abkühlrate von 2 °C/min erhitzt. Der Teil der Ampulle, der das Ausgangsgemenge enthielt, wurde 550 °C ausgesetzt, während die andere Seite der Ampulle an einem Ende des Ofens zur Abscheidung von I_2 platziert wurde. Drei Reaktionswege wurden erfolgreich für die Herstellung von $A_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$

getestet, wie in den folgenden Reaktionen (1–3) mit $A = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ und Ag gezeigt wird.



$\text{A}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ -Verbindungen bilden sich im heißen Abschnitt der Ampullen, während sich im kälteren Teil der Ampulle überschüssiges Jod ansammelt. Alle Produkte wurden als kristalline Pulver mit grüner Körperfarbe für die Lithiumverbindung, fast schwarz für die Natriumverbindung und hellbraun für die Silberverbindung in hohen Ausbeuten (> 95 %) gemäß den Röntgenpulvernbeugungsmustern (XRD) erhalten. Diagramme zur Strukturverfeinerung zeigten nur minimale Nebenphasen (Abbildung 11 und Abbildung 12). Bei der Synthese von $\text{Na}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ wurde ein Überschuss an NaI verwendet, um die Bildung von $[\text{W}_6\text{I}_{12}]$ als Nebenphase zu unterbinden. AI -Nebenphasen wurden erst sichtbar, wenn die AI -Menge auf 10 % Überschuss ($\text{A}_{2,2}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$) oder mehr erhöht wurde.

Röntgenpulverdiffraktometrie: Pulver-XRD-Muster von kristallinen Produkten wurden mit einem *STADI-P* Röntgendiffraktometer aufgenommen. $\text{Ag}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ wurde isotyp zu $\text{Cu}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ indiziert, wobei die Ag -Positionen frei verfeinert wurden.

Weitere Einzelheiten zu den Kristalluntersuchungen sind beim Fachinformationszentrum Karlsruhe erhältlich, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen,

Germany (fax: +49-7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 433783 für $\text{Li}_{1,66}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$, CSD 433784 für $\text{Na}_{1,45}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$, und CSD 33782 für $\text{Ag}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$. Darüber hinaus enthalten die Nummern CCDC 1584914, 1584915 und 1584918 die zusätzlichen kristallografischen Daten für diese Veröffentlichung.

Tabelle 2: Kristallstruktur- und Strukturverfeinerungsdaten von $A_2[W_6I_{14}]$ mit $A = \text{Li}$, Na, und Ag.

Empirische Formel	$\text{Li}_{1,66}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$	$\text{Ag}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$	$\text{Na}_{1,45}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$
CSD-Nummer	433783	33782	433784
CCDC-Nummer	1584914	1584915	1584918
Formelgewicht / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2893,58	3095,44	2902,58
Temperatur / K	298(2)	298(2)	298(2)
Wellenlänge/ Å	1,54060	1,54060	1,54060
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	kubisch
Raumgruppe	$Pbca$	$Pbca$	$Pn\bar{3}$
a / Å	16,4662(2)	16,4658(3)	14,3642(1)
b / Å	10,3468(1)	10,2817(2)	
c / Å	17,4227(2)	17,3902(2)	
Volumen / Å ³	2968,30(6)	2944,12(7)	2963,77(4)
Z	4	4	4
μ (Cu-K α) / mm^{-1}	154,071	167,657	154,488
Dichte (berechnet) / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	6,459	6,983	6,766
Theta-Bereich für die Datenerfassung / °	2,5–60	2,5–59,5	2,5–60
Gesamtzahl der Reflexe	2298	2212	771
Verfeinerte Parameter	77	53	43
Verfeinerte Strukturparameter	62	44	433
R_p , R_{wp}	4,1694 5,4807	4,9873 6,4162	3,7951 5,2106
R_{Bragg}	2,9935	3,2609	2,6095
χ^2	1,0526	1,792	1,37

$\text{Li}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$

Der Lithiumgehalt von $\text{Li}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ wurde mit Li auf den Positionen $4a$ und $8c$ mit $x = 0$ festgelegt. Die Lithiumzusammensetzung und Verteilung konnten mit der Rietveld-Methode nicht verfeinert werden. Daher wurde nach Auswahl der am besten geeigneten Positionen für Lithium und gemäß der isotypen Verbindung $\text{Ag}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ die Verteilung nach NMR-Studien durchgeführt. Es wurde gefunden, dass die Verteilung von Lithium in der Struktur in einem Verhältnis von 60:40 vorliegt. Bei einer vollständig besetzten $4a$ -Lage (Li1) beträgt der Besetzungsfaktor für die Position $8c$ (Li2) $\frac{1}{3}$, was zu einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{1,66}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ führt.

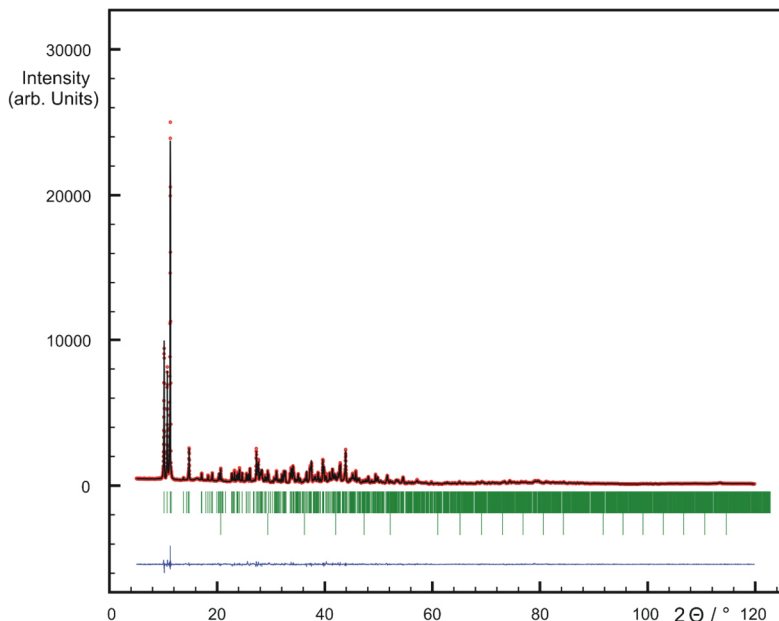


Abbildung 4: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Li}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ mit beobachtetem Röntgenpulverdiffraktogramm (rote Punkte), berechnetem Muster (schwarze Linie), Bragg-Positionen (grüne Linien) und Differenzkurve (blaue Linie). Die zweite Linie der Bragg-Positionen entspricht $\text{LiI} \cdot \text{H}_2\text{O}$ als Nebenphase.

Na_{2-x}[W₆I₁₄]

Wir glauben, dass die Natriumverbindung Na_{1,45}[W₆I₁₄] eine Phasenbreite aufweist, die durch EDX-Messungen, NMR-Studien und Rietveld-Verfeinerungen sowie durch Änderungen der Körperfärbung des Produkts angezeigt wird.

EDX-Messungen wurden mit gepressten Tabletten aus Na_{2-x}[W₆I₁₄] durchgeführt. Die Messungen waren innerhalb jeder Charge konsistent. Dies führte zu den Zusammensetzungen Na_{1,47}[W₆I_{14,65}] bzw. Na_{1,36}[W₆I_{14,33}].

Die Rietveld Verfeinerung von Na_{2-x}[W₆I₁₄] zeigt eine Zusammensetzung von Na_{1,37}[W₆I₁₄]. Der Besetzungsfaktor der *4c*-Position (Na1) wurde auf eins beschränkt, während die zweite Position *6d* (Na2) mit einem Besetzungsfaktor von 0,25(6) frei verfeinert wurde. Die spätere Position zeigt einen hohen Temperaturfaktor, der mit einem zu großen Hohlraum für Na2 (vier kürzere 3,321(2) Å und vier längere 3,600(3) Å Abstände) erklärt werden kann.

NMR-Studien legen eine Verteilung von 62:38 für Natrium (Na1:Na2) in der Struktur nahe. Den Studien zufolge und unter der Annahme, dass Na1 (*6d*) vollständig besetzt ist (siehe Rietveld-Verfeinerung), deuten NMR-Messungen auf eine Zusammensetzung von Na_{1,61}[W₆I₁₄] hin.

Tabelle 3: Gemittelte Zusammensetzungen von verschiedenen Messmethoden an $\text{Na}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$.

Messmethode	Zusammensetzung
EDX	$\text{Na}_{1,47}[\text{W}_6\text{I}_{14,65}]$
	$\text{Na}_{1,36}[\text{W}_6\text{I}_{14,33}]$
Rietveld-Verfeinerung	$\text{Na}_{1,37}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$
NMR-Studien	$\text{Na}_{1,61}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$
Gemittelte Zusammensetzung	$\text{Na}_{1,45}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$

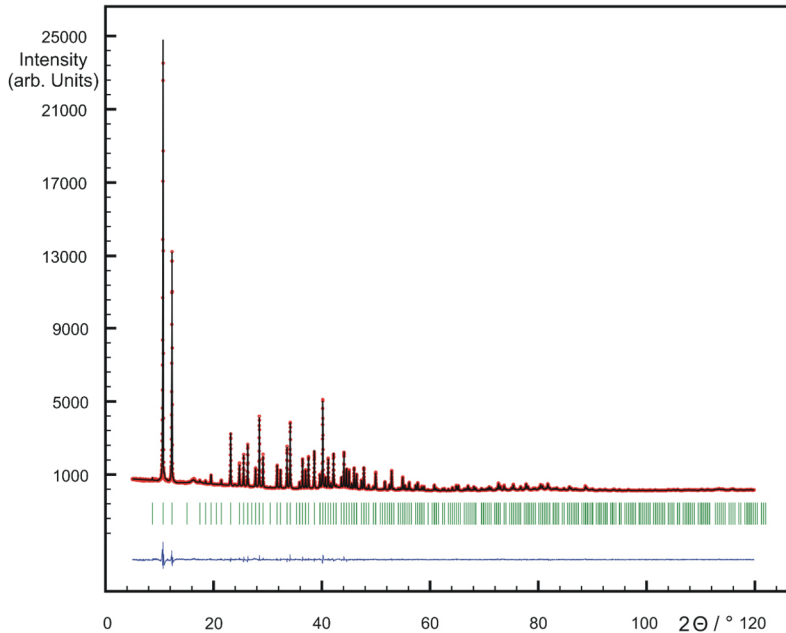


Abbildung 5: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Na}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ mit beobachtetem Röntgenpulverdiffraktogramm (rote Punkte), berechnetem Muster (schwarze Linie), Bragg-Positionen (grüne Linien) und Differenzkurve (blaue Linie).

NMR-Messungen

1D-MAS-NMR- und 2D-EXSY-NMR-Experimente wurden mit einem *Varian* 600 MHz Spektrometer (14,1 T), das mit einer 3,2 mm Doppelresonanz-MAS-NMR-Sonde ausgestattet war, und einem *Bruker-Avance-500*-MHz-Spektrometer (11,74 T), das mit einem 2,5 mm Breitband-MAS-NMR-Sonde ausgestattet war durchgeführt. Die Proben wurden im magischen Winkel mit einer Drehgeschwindigkeit von 14 kHz (± 5 Hz) und 30 kHz (± 2 Hz) bei 14,1 bzw. 11,74 T gedreht. Die Resonanzfrequenzen bei 14,1 und 11,74 T für ^7Li betragen 194,37 und 233,23 MHz bzw. 132,29 und 158,74 MHz für ^{23}Na . Blochzerfallsexperimente wurden mit Pulslängen und Relaxationsverzögerungen von 0,395 μs und 5 s für ^7Li und 0,375 μs und 5 s für ^{23}Na durchgeführt.

Die Pulslängen entsprachen in all diesen Fällen einem Spitzenwinkel von 15° , der alle Stellen mit unterschiedlichen Quadrupol-Kopplungskonstanten (CQ) gleichermaßen anregen würde. Das MAS-NMR-Signal wurde über 128 und 512 Transienten für ^7Li bzw. ^{23}Na gemittelt. Die chemischen Verschiebungen wurden auf 1 Mol LiCl und 0,1 Mol NaNO_3 bezogen. Relative Intensitäten und Spektralparameter wurden durch Entfaltung unter Verwendung der *Bruker Topspin*-Software erhalten. Variable Temperatur (VT)-NMR-Spektren des $\text{Li}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ -Komplexes wurden bei 14,1 T aufgenommen. Die Probentemperatur wurde von -15°C bis $+60^\circ\text{C}$ variiert und auf 0°C zurückgeführt. Die Probe hatte ausreichend Zeit, um die gewünschte Temperatur zu erreichen, und wurde unter Verwendung des VT-Gasregler-Setups des Geräteherstellers konstant gehalten.

2D-EXSY-NMR-Experimente wurden bei 11,74 T und einer Temperatur von 288 K durchgeführt. Die Spektralbreiten in den Dimensionen F1 und F2 wurden für ^7Li bzw. ^{23}Na auf 15 und 80 ppm eingestellt, und die Anzahl der Inkremente in der indirekten Dimension betrug 128. Für jedes Inkrement wurden 16 Transienten mit einer Verzögerung von 5 Sekunden erfasst. Die 90° -Pulsängen ("solide 90° ") betragen 3,32 und $4,25 \mu\text{s}$ für ^7Li bzw. ^{23}Na . Die Mischzeit wurde über einen weiten Bereich variiert (100 μs , 1 ms, 0,1 s, 0,25 s, 0,5 s, 0,75 s, 1 s und 1,5 s), um 2D-EXSY-NMR Spektren hoher Qualität zu erhalten.

EDX-Analyse: Daten der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) wurden mit einem *Hitachi TM3030+* gesammelt. Die Messung wurde mit zwei gepressten Tabletten von $\text{Na}_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ durchgeführt, was zu den Zusammensetzungen $\text{Na}_{1,47}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ und $\text{Na}_{1,36}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ führte.

II. $EA[W_6I_{14}]$ mit $EA = Mg, Ca, Sr, Ba$

Dieses Kapitels wurde veröffentlicht unter dem Titel: „Alkaline Earth Cluster Compounds $AE[W_6I_{14}]$ and the Solvate $[Ca(C_2H_6SO)_6][W_6I_{14}]$ “ unter der Mitwirkung von Dr. Agnieszka Moś-Hummel, Dr. Markus Ströbele, und Prof. Dr. Hans-Jürgen Meyer.

Dr. Agnieszka Moś-Hummel half bei der Synthese von $[Ca(C_2H_6SO)_6][W_6I_{14}]$ sowie Dr. Markus Ströbele bei der Rietveld-Verfeinerung.

Einleitung

Binäre Wolframiodidcluster wurden in den letzten Jahrzehnten aufgrund ihrer vielversprechenden Eigenschaften intensiv untersucht.^[15b] Unter diesen wurden ternäre Salze mit dem oktaedrischen Wolframiodidcluster $[W_6I_{14}]^{2-}$ mit Alkalimetallen (A) als $A_2[W_6I_{14}]$ oder kationenarmen $A_{2-x}[W_6I_{14}]$ Derivaten beschrieben.^[74, 87] Diese Verbindungen mit isolierten $[W_6I_8I_6^a]^{2-}$ -Clustern gelten als nützliche Ausgangsmaterialien für die Herstellung kationensubstituierter Spezies wie $(TBA)_2[W_6I_{14}]$,^[38b] die eine hohe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln haben. Diese Verbindung kann dann zur Herstellung von ligandensubstituierten Clustern wie $(TBA)_2[W_6I_8(O_3S_2C_7H_7)_6]$ verwendet werden, die verbesserte Lumineszenzeigenschaften einschließlich hoher Singulett-Sauerstoffquantenausbeuten aufweisen.^[38b, 88] Diese Verbindungen haben

möglicherweise Anwendung als Sauerstoffsensoren^[42, 89] in der photodynamischen Therapie sowie im Bioimaging^[46a, 90].

$A_2[W_6I_{14}]$ -Verbindungen mit A = Alkalimetall werden üblicherweise aus Festkörperreaktionen von Gemengen eines binären Wolframiodids (z. B. W_3I_{12} ^[16] oder W_6I_{12} ^[2]) und Alkaliiodiden AI in geeigneten Anteilen bei erhöhten Temperaturen erhalten. An diesem Punkt wird angenommen, dass Erdalkaliverbindungen der Form $EA[W_6I_{14}]$ mit derselben Synthesemethode hergestellt werden können, wie in diesem Bericht bestätigt wird.

Die Herstellung von ternären Wolframclusterverbindungen mittels Lösungsschemie war bisher unmöglich, da Ausgangsverbindungen wie der Cluster W_6I_{12} unlöslich sind, offensichtlich aufgrund ihrer starken $W-I^{(a-a)}-W$ -Kopplung zwischen den Clustern innerhalb der Schichten der W_6I_{12} -Struktur.^[2, 22] Mit dem kürzlich entdeckten binären Wolframiodid W_6I_{22} ist dieses Problem nicht länger vorhanden und der Einsatz von W_6I_{22} ist ein vielversprechender Ansatz für Reaktionen bei Raumtemperatur in Lösung sowie für den effektiven Ligandenaustausch an Clustern.^[8, 23] Wir präsentieren die Darstellung der neuen $EA[W_6I_{14}]$ -Verbindungen mit $EA = Mg, Ca, Sr$ und Ba über Festkörper- und Lösungsreaktionen. Kristallstrukturen werden für die $EA[W_6I_{14}]$ -Verbindungen sowie das solvatisierte Derivat $[Ca(C_2H_6SO)_6][W_6I_{14}]$ präsentiert.

Resultate und Diskussion

Das schwarze kristalline Material W_6I_{22} wurde gemäß der Literatur hergestellt und kann ohne Weiteres an der Luft gehandhabt werden.^[23] Es löst sich in polaren organischen Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Aceton, offenbar da die Cluster innerhalb der Struktur von W_6I_{22} weniger eng verbrückt sind. Die Kristallstruktur von W_6I_{22} basiert auf dem $[W_6I_8^4]$ -Clusterkern mit zwei Iodidoliganden und vier Triiodidbrücken, die von zusätzlichen I_2 -Molekülen umgeben sind gemäß der Verbrückung $[(W_6I_8^4)I_2^3(I_3)^{a-4/2}] \cdot 2I_2 \cdot (I_2)_{2/2}$.

Die Zugabe von Erdalkaliiodid zu einer Lösung von W_6I_{22} in Aceton führt zur Fällung von $EA[W_6I_{14}]$ mit $EA = Mg, Ca, Sr$ und Ba . Entsprechende Festkörperreaktionen wurden durchgeführt, indem W_3I_{12} und EAI_2 in Quarzglasampullen bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt wurden. Röntgenpulverbeugungsstudien an Produkten aus beiden Reaktionswegen (Lösung und Festkörper) bestätigen die Identität der entsprechenden $EA[W_6I_{14}]$ -Produkte. Dies zeigt, dass die Synthese über Lösung einen signifikanten Fortschritt bzw. eine Vereinfachung für solche Reaktionen darstellt. Überraschenderweise erscheinen kristalline Produkte aus beiden Reaktionswegen mit dunkelgrüner Körperfärbung, wie dies bereits für die kationendefizitären Verbindungen $A_{2-x}[W_6I_{14}]$ mit $A = Li, Na$ beobachtet wurde.^[74, 87]

Im Allgemeinen wird erwartet, dass die Variation der elektronischen Situation an der am häufigsten anzutreffenden $[W_6I_{14}]^{2-}$ -Clusterspezies mit 24 Elektronen pro Cluster in Richtung der oxidierten $[W_6I_{14}]$ -Spezies mit 23 Elektronen pro Cluster eine Farbänderung verursacht. Dies wurde beispielhaft für das Paar des orangefarbenen $(TBA)_2[Mo_6Cl_{14}]$ und dem dunkelgrünen $(TBA)[Mo_6Cl_{14}]$ mittels Elektrochemie

gezeigt.^[29b] Die Strukturverfeinerungen an $EA[W_6I_{14}]$ -Verbindungen ergaben mit Ausnahme von Ba vollständig besetzte EA -Positionen. Daher wird angenommen, dass die grüne Körperfarbe dieser Verbindungen eher auf Defekte bzw. einen Einbau von Iod in die Struktur, als auf die generelle elektronische Situation/Ladung zurückzuführen ist. Ein Vergleich der elektrochemischen Eigenschaften hat gezeigt, dass die formalen Oxidationspotentiale von Molybdänclustern etwa 0,3 V größer sind als die der entsprechenden Wolframcluster.^[91]

Kristallstruktur von $EA[W_6I_{14}]$

Die Röntgenpulverdiffraktogramme aller $EA[W_6I_{14}]$ -Verbindungen wurden isotyp indiziert und ihre Kristallstrukturen aus Einkristall- und Röntgenpulverdaten verfeinert (Tabelle 4). Eine grafische Darstellung der Abhängigkeit des Volumens der Elementarzellen von $EA[W_6I_{14}]$ -Verbindungen von den jeweiligen $(EA)^{2+}$ -Radien gemäß den von *Shannon*^[92] angegebenen Werten ist in Abbildung 13 dargestellt.

Die Kristallstrukturen der $EA[W_6I_{14}]$ -Verbindungen wurden auf Basis ihrer Röntgenpulverdiffraktogramme verfeinert (*Rietveld*). Sie kristallisieren in der Raumgruppe $Pn\bar{3}$ (Nr. 201) isostrukturell zu $Pb[Mo_6Cl_{14}]$ (Abbildung 14 und Tabelle 4).^[77a] Im Gegensatz zu den anderen vorgestellten EA -Verbindungen zeigt $Ba_{0,85}[W_6I_{14}]$ eine signifikante Unterbesetzung für Ba.

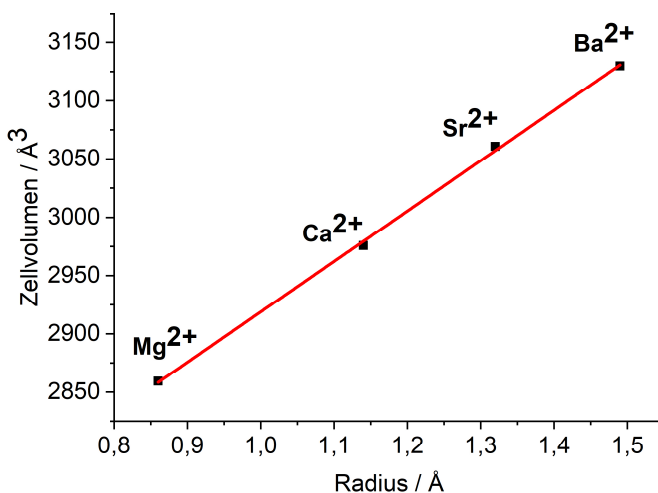


Abbildung 6: Erhöhung des Zellvolumens von $EA[W_6I_{14}]$ -Verbindungen in Abhängigkeit der entsprechenden Radien der Erdalkaliumionen $(EA)^{2+}$.

Die Kristallstrukturen können als hierarchische Steinsalzstruktur angesehen werden, in der EA^{2+} - und $[W_6X_{14}]^{2-}$ -Einheiten Na^+ und Cl^- in der Struktur von NaCl ersetzen. Ähnliche strukturelle Anordnungen sind für $T[M_6X_{14}]$ -Verbindungen mit den zweiwertigen Kationen $T = Pb, Hg, Fe, Co, Cd$ sowie $M = Mo, W$ und $X = Cl, Br, I$ berichtet.^[80] Diese topologische Anordnung von nahezu sphärischen $[W_6X_{14}]^{2-}$ -Clustern in flächenzentrierter Form zeigt oktaedrische Zwischenräume, die mit den zweiwertigen Gegenkationen auf einer $4c$ -Lage in der Raumgruppe $Pn\bar{3}$ besetzt sind. Eine ähnliche Anordnung von Clustern konnte für $A_2[W_6I_{14}]$ -Verbindungen ($A =$ Alkalimetall) gezeigt werden, die mit der Besetzung von oktaedrischen und tetraedrischen Hohlräumen erklärt werden können und zu partiellen Besetzungen führen aufgrund der Existenz von N oktaedrischen und $2N$ tetraedrischen Hohlräumen in fcc -Gittern von N Clustern.

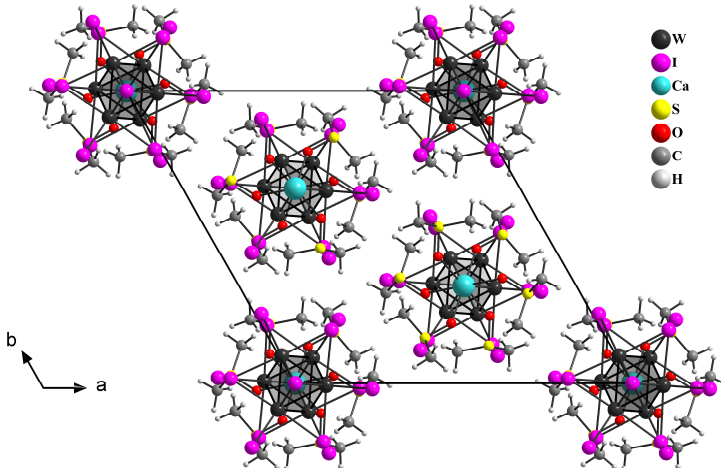


Abbildung 7: Elementarzelle von $EA[W_6I_{14}]$ mit $EA = Mg, Ca, Sr, Ba$ am Beispiel von $Mg[W_6I_{14}]$ mit Mg auf einer $4c$ -Lage. Innere Iodidliganden der Cluster sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Verbindungen mit $[\text{W}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ -Ionen können in polaren organischen Lösungsmitteln gelöst werden. Dennoch ist nach unserer Erfahrung DMSO das beste Lösungsmittel für Wolframiodidverbindungen. Die Kristallisation von $\text{EA}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ aus DMSO-Lösung ergab jedoch die Bildung schwarzer Einkristalle. Die Kristallisation von $\text{Ca}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ aus einer Lösung von DMSO ergab nach Verdampfen des Lösungsmittels blockförmige Einkristalle von $[\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_6][\text{W}_6\text{I}_{14}]$. Die Kristallstruktur von $[\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_6][\text{W}_6\text{I}_{14}]$ wurde basierend auf Einkristall-Röntgenbeugungsdaten verfeinert (Abbildung 15 und Tabelle 4). Es kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ mit $a = 16,7775(2) \text{ \AA}$ und $c = 16,4221(3) \text{ \AA}$. Die Struktur von

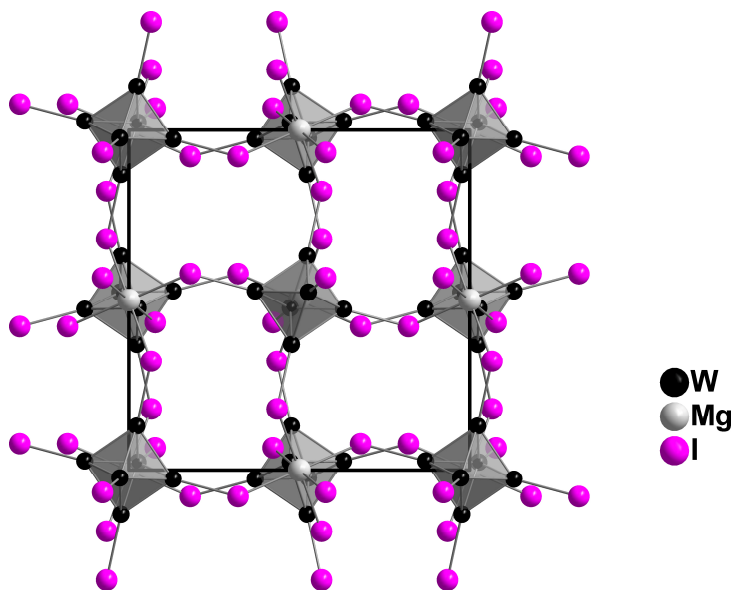


Abbildung 8: Projektion der Elementarzelle von $[\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_6][\text{W}_6\text{I}_{14}]$ auf die ab -Ebene. Die Schwerpunkte der Wolframcluster liegen auf $(0, 0, 0)$, $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3})$ und

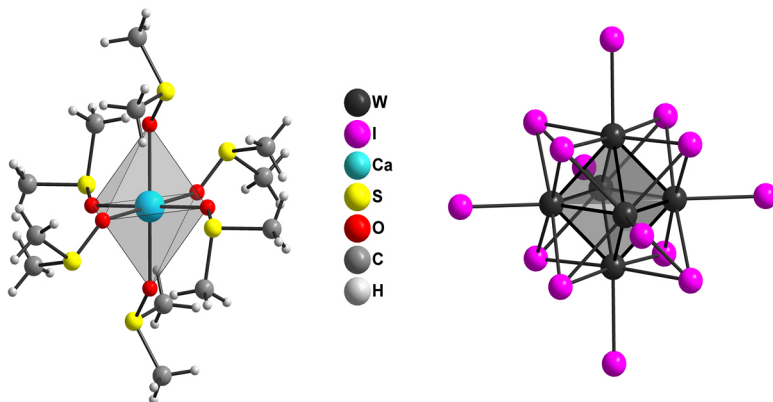


Abbildung 9: Oktaedrische Umgebung der Calciumionen mit sechs DMSO-Liganden in $[\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_6][\text{W}_6\text{I}_{14}]$ (links) sowie der $[\text{W}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ -Cluster (rechts).

$[\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_6][\text{W}_6\text{I}_{14}]$ enthält isolierte $[\text{W}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ -Cluster und Ca^{2+} -Ionen, die von sechs Sauerstoffatomen von sechs DMSO-Molekülen nahezu oktaedrisch umgeben sind (Abbildung 16). Ein ähnliches Solvat wurde für $[\text{Ca}(\text{DMF})_6][\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ beschrieben, welches triklin ($P\bar{1}$) in einer Schichtstruktur kristallisiert. Ähnliche solvatisierte Calciumverbindungen sind für mehrere Übergangsmetallclusterkomplexe mit Molybdänhalogeniden^[93] und Wolframoxiden^[94] bekannt.

Lumineszenz

$(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ und andere Verbindungen, die auf den $[\text{W}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ -Clustern basieren, stellen herausragende Materialien für optische Eigenschaften dar (Lumineszenz und Singulett-Sauerstoffproduktion).^[38b, 39a] Die Alkaliverbindungen $\text{A}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ zeigten aufgrund ihrer dunklen Körperfarben schlechte Lumineszenzeigenschaften im

kristallinem Zustand.^[74, 87] Das gleiche Problem tritt bei $EA[W_6I_{14}]$ -Verbindungen auf. Aufgrund ihrer dunkelgrünen Körperfarbe können ihre Lumineszenzeigenschaften nur bei niedrigen Temperaturen (flüssiges N_2 , 77 K) mit einem Emissionsmaximum bei 630 nm und 644 nm für die Sr- und Ba-Verbindung beobachtet werden.

Zusammenfassung

Es wurden zwei neue Syntheserouten für $EA[W_6I_{14}]$ -Verbindungen mit $EA = Mg, Ca, Sr, Ba$ einmal über Festkörper- sowie über Lösungsschemie eingeführt. Die dunkelgrüne Körperfarbe von kristallinen Pulvern kann vermutlich auf eine oxidierte Clusterspezies zurückzuführen sein, die durch Punktdefekte in den Strukturen verursacht wird. Daher zeigen diese Verbindungen nur schwache Lumineszenzeigenschaften im Vergleich zur intensiven orangeroten Lumineszenz anderer $[W_6I_{14}]^{2-}$ -Cluster mit organischen Kationen wie $(TBA)_2[W_6I_{14}]$. Wenn $Ca[W_6I_{14}]$ in DMSO gelöst wird, können schwarze Einkristalle von $[Ca(C_2H_6SO)_6][W_6I_{14}]$ kristallisiert werden.

Der Einsatz von W_6I_{22} in (Aceton-)Lösung bietet einen neuen und effizienten Weg für die Synthese multinärer Wolframiodidclusterverbindungen mit Zugang zu einem breiten Anwendungsspektrum, einschließlich Ligandensubstitutionsreaktionen.

Synthese und Charakterisierung

Die Verbindungen wurden wie gekauft ohne weitere Aufreinigung verwendet. WCl_6 (*Acros Organic*, 99,9+ %), SiI_4 (*Chempur*, 99 %), MgI_2 , CaI_2 (*Sigma-Aldrich*, 99,95 %), SrI_2 (*Sigma-Aldrich*, $\geq 99,99$ %), BaI_2 (*Sigma-Aldrich*, 99,995 %), DMSO (*PanReac AppliChem*, 99,5 %) und Aceton (*VWR Chemicals*, HPLC-Qualität). Synthetisierte $EA[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ -Verbindungen werden in hohen Ausbeuten (> 85 %) für $EA = \text{Mg}$, Ca , Sr (nur 60 % für $\text{Ba}_{0,85}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$) mit W_6I_{12} als Nebenphase erhalten.

$EA[\text{W}_6\text{I}_{14}]$:

a) aus Lösung: W_6I_{22} wurde gemäß der Literatur hergestellt.^[8] Die Reaktion von 50 mg (13,0 μmol) W_6I_{22} und $EA\text{I}_2$ (13,0 μmol) wurde in Aceton (50 ml) unter Luft durchgeführt. Nach einem Tag Rühren kann das Produkt als ausgefallenes dunkelgrünes Pulver erhalten werden.

b) durch Festkörperreaktion: Proben von $EA[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ wurden aus W_3I_{12} und dem entsprechenden Erdalkaliiodid (MgI_2 , CaI_2 , SrI_2 , BaI_2) synthetisiert. Eine Mischung aus 200 mg (96,0 μmol) W_3I_{12} und 192 μmol $EA\text{I}_2$ wurde unter Argon vermennt, in eine selbstgemachte Quartzglasampulle gegeben und unter Kühlung im Vakuum abgeschmolzen. Der Teil der Ampulle mit den Ausgangsgemenge wurde in einem selbstgebauten Röhrenofen für 24 Stunden auf 550 °C erhitzt, während der kältere Teil der Ampulle bei Raumtemperatur blieb, wodurch ein Temperaturgradient erzeugt wurde.

[Ca(C₂H₆SO)₆][W₆I₁₄]:

Ca[W₆I₁₄] (5,0 mg, 1,7 μmol) wurde in DMSO (10 ml) gelöst. Nach Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur wurde ein kristallines Pulver von [Ca(C₂H₆SO)₆][W₆I₁₄] als schwarze, blockförmige Kristalle erhalten.

Rasterelektronenmikroskopie: Rasterelektronenmikroskopbilder (REM) wurden mit einem Transmissionselektronenmikroskop (*Hitachi SU803*) an Einkristallen (Abbildung 17) von [Ca(C₂H₆SO)₆][W₆I₁₄] durchgeführt.

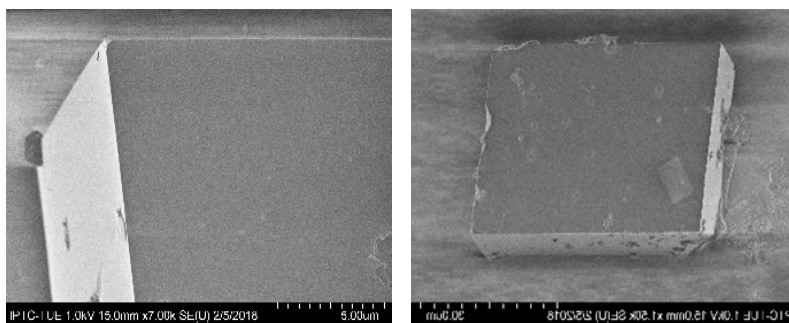


Abbildung 10: REM-Aufnahmen von [Ca(C₂H₆SO)₆][W₆I₁₄]-Einkristallen.

Lumineszenzmessungen: Anregungs- und Emissionsspektren wurden mit einem Fluoreszenzspektrometer (*FLS920*) aufgenommen.

Röntgenbeugung: Ein Einkristall von [Ca(C₂H₆SO)₆][W₆I₁₄] wurde ausgewählt und mit einem *Stoe IPDS 2T* Einkristall-Röntgendiffraktometer vermessen. EA[W₆I₁₄] Verbindungen wurden isostrukturell zu Pb[Mo₆Cl₁₄] indiziert. Kristallstrukturen wurden durch globale Verfeinerung verfeinert (*Winplotr, Fullprof Suite*)^[71]. Die freie Verfeinerung des Besetzungsfaktors SOF (site occupation factor) für die Kationen

zeigt eine Belegung von $> 99,8\%$ und daher wurde der SOF auf eins festgesetzt. Im Falle von $\text{Ba}_{0,85}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ wurde die Besetzung frei auf $0,85$ verfeinert.

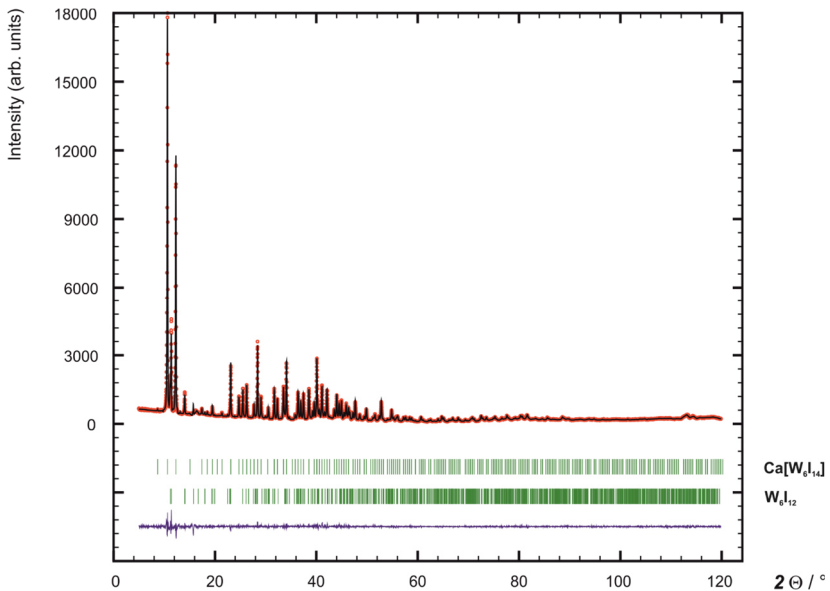


Abbildung 18: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Ca}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ mit beobachtetem Röntgenpulverdiffraktogramm (rote Punkte), berechnetem Muster (schwarze Linie), Bragg-Positionen (grüne Linien) und Differenzkurve (blaue Linie). Die zweite Linie der Bragg-Positionen entspricht W_6I_{12} als Nebenphase.

Die CCDC-Nummern 1901256 für $[\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_6][\text{W}_6\text{I}_{14}]$, CCDC 1901246 für $\text{Mg}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$, CCDC 1901247 für $\text{Ca}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$, CCDC 1901248 für $\text{Sr}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$, und CCDC 1901249 für $\text{Ba}_{0,85}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ enthalten die zusätzliche kristallographische Daten zu diesem Kapitel. Diese Daten erhalten Sie kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, oder über die E-Mail: data_request@ccdc.cam.ac.uk, oder über den Kontakt: Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +441223 336033.

Tabelle 4: Kristallstruktur- und Strukturverfeinerungsdaten von $EA[W_6I_{14}]$ mit $EA =$

Mg, Ca, Sr, Ba und $[Ca(C_2H_6SO)_6][W_6I_{14}]$.

Empirische Form	Mg $[W_6I_{14}]$	Ca $[W_6I_{14}]$	Sr $[W_6I_{14}]$	Ba _{0.85} $[W_6I_{14}]$	$[Ca(C_2H_6SO)_6][W_6I_{14}]$
Formelgewicht / $g \cdot mol^{-1}$	2904,02	2919,79	2967,33	3017,04	3388,59
Kristallsystem	kubisch	kubisch	kubisch	kubisch	trigonal
Raumgruppe	$Pn \bar{3}$	$Pn \bar{3}$	$Pn \bar{3}$	$Pn \bar{3}$	$R \bar{3}$
Gitterparameter					
$a / \text{Å}$	14,1933(1)	14,38351(8)	14,51923(8)	14,6277(3)	16,7775(2)
$b / \text{Å}$					16,7775(2)
$c / \text{Å}$					16,4221(3)
Volumen / Å^3	2859,26(3)	2975,74(3)	3060,77(3)	3129,9(1)	4003,3(1)
Dichte (berechnet) / $g \cdot cm^{-3}$	3,37287	3,25845	3,2195	3,17928	4,217
Absorptionsmo- effizient / mm^{-1}					21,332
Kristallgröße / mm^3					0,2 x 0,2 x 0,2
Temperatur / K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	150(2)
Theta-Bereich für die Datenerfassung / $^\circ$	2,5–60	2,5–60	2,5–60	2,5–60	2,849–25,001
Wellenlänge / Å	1,5406	1,5406	1,5406	1,5406	0,71073
Gesamtzahl der Reflexe	744	774	784	811	19007
Verfeinerte intensitätsbeein- flussende Parameter	32	15	15	10	69
Goodness-of-fit on F^2	1,024	1,110	1,210	1,341	1,029
R_p , R_{wp}	$R_p =$ 0,0318 $R_{wp} =$ 0,0422	$R_p = 0,0415$ $R_{wp} = 0,0577$	$R_p = 0,0440$ $R_{wp} = 0,0576$	$R_p = 0,0389$ $R_{wp} = 0,0539$	
R_{Bragg}	1,4747	2,3701	1,7960	2,6793	
χ^2	1,0480	1,2330	1,4642	1,7994	
Finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]					$R_1 = 0,0270$, $wR_2 = 0,0683$
R Indizes (alle Daten)					$R_1 = 0,0430$, $wR_2 = 0,0749$
Restelektronend- ichte / $e \text{ Å}^{-3}$					1,959 und -1,526

III. $(Org)_2[W_6I_{14}]$ mit $Org = PPN, PPh_4$

Ein Teil dieses Kapitels wurde veröffentlicht unter dem Titel: „Solid-State Phosphorescence of $A_2[W_6I_{14}]$ with $A = PPN, PPh_4$ “ unter der Mitwirkung von Dr. Markus Ströbele, Arin-Daniel Fuhrmann, Dr. David Enseling, Prof. Dr. Thomas Jüstel und Prof. Dr. Hans-Jürgen Meyer.

Dr. Markus Ströbele half bei der Strukturverfeinerungen, Arin-Daniel Fuhrmann entwickelte die Idee der Aufreinigung der Clusterverbindungen über Säulenchromatographie und steuerte Einkristalldaten zu $(PPN)_2[Mo_6I_{14}]$ bei, und Dr. David Enseling sowie Prof. Dr. Thomas Jüstel führten die Lumineszenzmessungen durch und werteten sie aus. Darüber hinaus wurden die Einkristallmessungen von Dr. Jakub Wojciechowski (*Rigaku*), Dr. Hartmut Schubert und Dr. Cäcilia Maichle-Mössmer (Universität Tübingen) durchgeführt.

Einleitung

Es ist bekannt, dass Clusterverbindungen des $[M_6X_{14}]^{2-}$ -Typs mit $M = Mo, W$ und $X = Cl, Br, I$ bemerkenswerte photophysikalische Eigenschaften haben, die Emissionen aus Triplettzuständen bei Anregung mit UV/VIS-Licht aufweisen. Unter den Wolframhalogeniden zeigen Iodide die höchsten Lumineszenzquantenausbeuten im roten Bereich des sichtbaren Spektrums und die kürzesten Emissionswellenlängen.^[36] Photolumineszenzstudien an $[M_6X_{14}]^{2-}$ -Ionen in Lösung haben gezeigt, dass die Phosphoreszenz in Gegenwart von O_2 gequenchet wird, was

zur Bildung von Singulett-Sauerstoff ($a^1\Delta_g$) führt.^[35b] Diese Beobachtung hat zur Entwicklung eines Sauerstoffsensors auf der Basis von $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ geführt.^[42, 88d, 95] Photolumineszenzstudien an kristallinem $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ haben gezeigt, dass kein Phosphoreszenzquenching vorliegt, was das Fehlen eines Energietransfers vom Metalliodidcluster auf atmosphärisches O_2 im festen Zustand zeigt.^[38b] Dasselbe Verhalten ist nachgewiesen für $[\text{M}_6\text{X}_{14}]^{2-}$ mit $M = \text{Mo}$.^[76] Es ist jedoch bemerkenswert zu erwähnen, dass ein Energietransfer bzw. die Bildung von Singulett-Sauerstoff für ligandensubstituierte Cluster im festen Zustand und in Lösung erhalten wird, so z. B. für $[\text{M}_6\text{IsL}_6]^{2-}$ -Ionen (in denen L ein anorganischer oder organischer Ligand ist).^[37, 38b, 91, 96] Die elektronische Struktur von $[\text{M}_6\text{X}_{14}]^{2-}$ -Clusterverbindungen und der vorgeschlagene photophysikalische Mechanismus wurden an anderer Stelle beschrieben.^[97]

Anorganische Clusterverbindungen des Typs $A_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ mit $A = \text{Li, Na, K, Rb}$ und Cs wurden bereits hergestellt und strukturell charakterisiert.^[74, 87] Bei Photoanregung zeigen ihre kristallinen Pulver eine rote Phosphoreszenz, ähnlich der Emission von $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{X}_{14}]$. Untersuchungen ihrer photophysikalischen Eigenschaften wurden jedoch durch die Tatsache eingeschränkt, dass sie mit unterschiedlichen Körperfarben auftraten (einige traten als dunkle Pulver auf), offensichtlich aufgrund des Vorhandenseins von Verunreinigungen oder Defekten.

In dieser Arbeit stellen wir eine Reinigungsmethode für $(\text{Org})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ mit $\text{Org} =$ organische Kationen vor. Darüber hinaus werden hybride organisch-anorganische $(\text{Org})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ -Verbindungen mit ihren Kristallstrukturen und Photolumineszenzeigenschaften beschrieben, um den Einfluss großer Kationen zu

untersuchen. Nachdem bereits über Verbindungen mit $Org = TBA$ berichtet wurde, haben wir im Folgenden die organischen Kationen $Org = PPN$ (μ -Nitridobis(triphenylphosphan)) und PPh_4 (Tetraphenylphosphonium) ausgewählt.

Resultate und Diskussion

Synthese und Struktur

Die hier vorgestellten Verbindungen des Typs $(Org)_2[W_6I_{14}]$ mit $Org = PPh_4$ ($((C_6H_5)_4P)$) oder PPN ($((C_6H_5)_3PNP(C_6H_5)_3)$) wurden durch Kationenaustauschreaktionen ausgehend von $Cs_2[W_6I_{14}]$ mit einem organischen Iodid synthetisiert. Die analogen Molybdänverbindungen $(PPN)_2[Mo_6I_{14}]$ und $(PPh_4)_2[Mo_6I_{14}]$ wurden entsprechend mit $Cs_2[Mo_6I_{14}]$ als Edukt hergestellt.^[76] Das bereits bekannte $(TBA)_2[W_6I_{14}]$ dient im Weiteren als Referenz.

Alle organisch-anorganischen Clusterverbindungen wurden entweder aus Aceton oder Dichlormethan kristallisiert. Die Titelverbindungen kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und verhalten sich an feuchter Luft stabil (unverändertes Röntgenpulverdiffraktogramm nach zwei Wochen). Strukturen von $(Org)_2[Mo_6I_{14}]$ und $(Org)_2[W_6I_{14}]$ weisen mit allen drei organischen Kationen die gleiche prinzipielle Anordnung auf, wenn kleine Reste an Lösungsmittel in der Struktur des Letzteren vernachlässigt werden (Tabelle 9). Diese Anordnung kann von einer rhomboedrisch

verzerrten primitiven Anordnung von $[W_6I_{14}]^{2-}$ -Sphären abgeleitet werden, in denen die organischen Kationen mit ihren Schwerpunkten tetraedrische Lücken besetzen ((x, y, z) und (1-x, 1-y, 1-z)). Dieses Muster wird in Abbildung 19 durch die

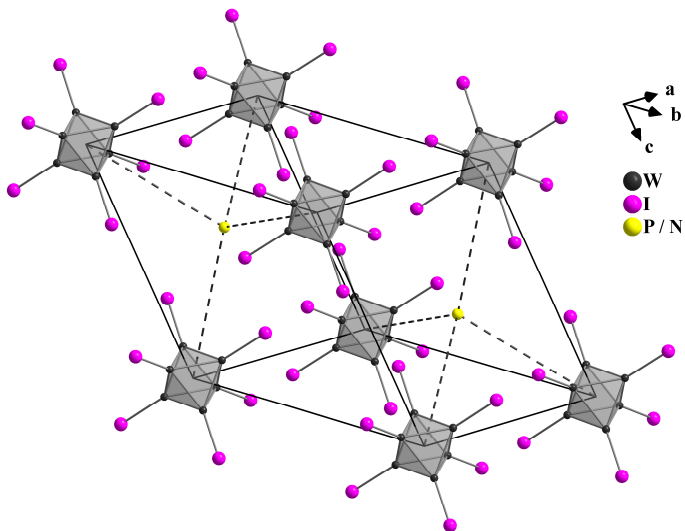


Abbildung 11: Anordnung innerhalb der Elementarzelle von $(Org)_2[W_6I_{14}]$ -Verbindungen mit $Org = PPh_4, PPN$. Stickstoff-Positionen von PPN^+ und Phosphor-Positionen von PPh_4^+ sind als gelbe Kugeln gekennzeichnet. Flächenverbrückende innere Iodidliganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Elementarzelle von $(Org)_2[W_6I_{14}]$ unterstrichen, in der sich die Schwerpunkte der Cluster auf den Ecken der Elementarzelle (Inversionszentren) befinden, und die Kationen, Phosphor im Fall des $(PPh_4)^+$ -Ions und Stickstoff im Fall des $(PPN)^+$ -Ions,

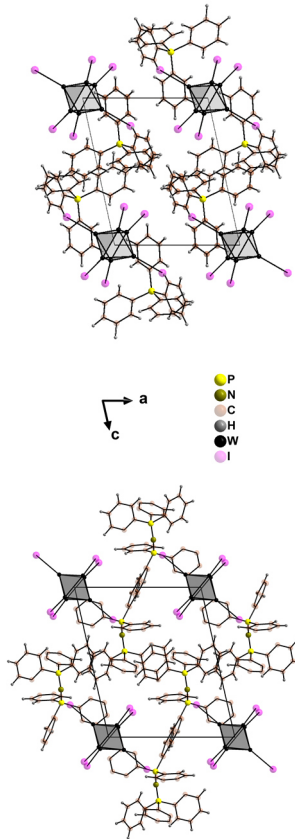


Abbildung 12: Projektion der Kristallstrukturen von $(\text{PPN})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ (links) und $(\text{PPh}_4)_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ (rechts) in der ac -Ebene. Die flächenüberkappenden inneren Iodidliganden der Cluster sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

in tetraedrischen Zwischenräumen liegen. Die einzelnen W–W- und W–I-Abstände in den dargestellten $(\text{Org})_2[\text{W}_6\text{I}_6^{\text{Ia}}]$ -Strukturen unterscheiden sich nicht signifikant und stimmen mit den entsprechenden Werten anderer Verbindungen mit $[\text{W}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ -Clustern überein (Tabelle 5). Die in Abbildung 19 gezeigte einfache Modellkristallstruktur von $(\text{Org})_2[\text{M}_6\text{I}_{14}]$ -Verbindungen drückt natürlich nicht die

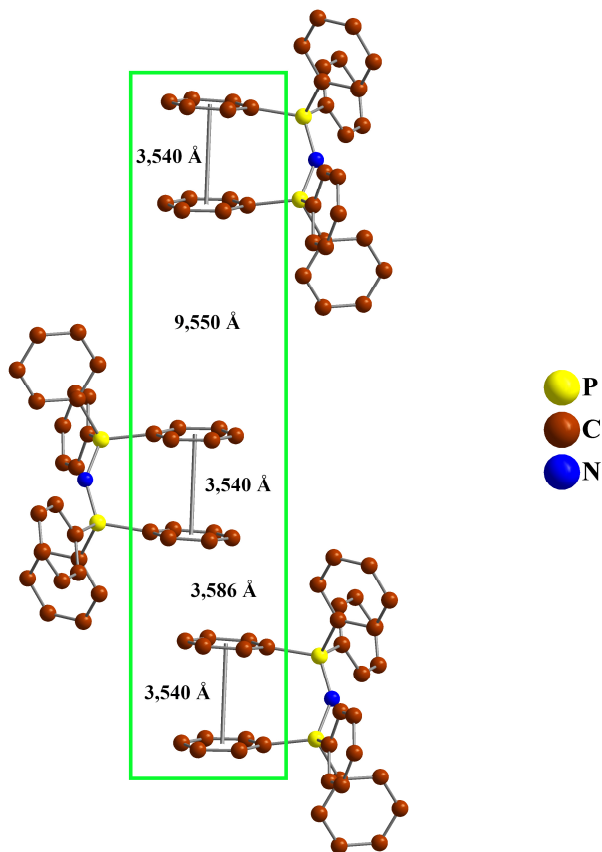


Abbildung 13: Anordnung des “ π -stackings” der Phenylringe innerhalb von kristallinem $(PPN)_2[W_6I_{14}]$ eingerahmt in grün. Die $[W_6I_{14}]^{2-}$ -Cluster sowie Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Expansion von *Org*-Kationen im Kristallraum aus. Eine vollständigere Darstellung der triklinen Kristallstrukturen ist in Abbildung 20 dargestellt, in der die Trennung der Cluster durch raumfordernde Kationen hervorgehoben wird. Die Trennung der Clusterzentren entspricht Werten, die mit den *a*- und *c*-Gitterparametern übereinstimmen, wodurch schichtartige Anordnungen innerhalb der *ab*-Ebene

entstehen. Ein bemerkenswertes Merkmal der Struktur von $(PPN)_2[W_6I_{14}]$ ist das „ π -stacking“ der Phenylringe entlang [2–1–2]. Zwei Phenylringe eines PPN-Kations sind in einem Abstand von 3,540 Å parallel zueinander ausgerichtet. Ein weiteres Paar Phenylringe ist in einem Abstand von 3,586 Å auf letzterem gestapelt (Abbildung 21).

Tabelle 5: Durchschnittliche interatomare Abstände in $[W_6I_6I_8]^{2-}$ -Clustern in Å.

Verbindung	W–W	W–I ⁱ	W–I ^a
$(TBA)_2[W_6I_{14}]^{[37]}$	2,66(8)	2,78(6)	2,86(7)
$(PPh_4)_2[W_6I_{14}]$	2,670(5)	2,798(7)	2,836(9)
$(PPN)_2[W_6I_{14}]$	2,6706(1)	2,7983(1)	2,8379(1)

Aufreinigung von $(Org)_2[W_6I_{14}]$

Wolfram- und Molybdäncluster des Typs $(Org)_2[W_6I_{14}]$ mit *Org* = TBA, PPh₄ oder PPN werden nach der Kristallisation aus Lösung in verschiedenen Körperfarben von fast schwarz bis gelb und orange erhalten, obwohl anhand der Röntgenpulverdiffraktometrie kein kristallines Nebenprodukt nachgewiesen werden konnte. Als Nebenprodukt von $(Org)_2[W_6I_{14}]$ können nur Spuren von Wolframmetall vermutet werden, da diese bereits in der Ausgangsverbindung WCl_6 enthalten ist. In dem Versuch, hochreine $(Org)_2[W_6I_{14}]$ -Verbindungen mit ihren charakteristischen gelben bis orangefarbenen Körperfarben zu erhalten, wurde die Säulenchromatographie erfolgreich als Reinigungsmethode unter Verwendung von

Kieselgel als stationäre Phase und Dichlormethan als Eluent eingeführt. Der chromatographische Trennungsprozess für $(PPN)_2[M_6I_{14}]$ mit $M = W, Mo$ ergab, wie in Abbildung 22, dargestellt höhere Mobilitäten für Wolframcluster und niedrigere Mobilitäten für Molybdäncluster im Vergleich zu ihren entsprechenden Verunreinigungen. $(Org)_2[W_6I_{14}]$ -Verbindungen erscheinen als gelbe Lösungen bzw. als gelbe bis bernsteinfarbene Kristallpulver (Abbildung 23). Die dunkelgrüne bis schwarze röntgenamorphe Fraktion, die während des Trennprozesses der Wolframclusterverbindungen bildete, wurde isoliert und in Aceton gelöst. Die Zugabe von $(PPN)Cl$ zu der Lösung ergab kristallines $(PPN)_2[W_6I_{14}]$. Nach dieser Beobachtung kann angenommen werden, dass das Nebenprodukt bei der Herstellung von $(Org)_2[W_6I_{14}]$ -Verbindungen tatsächlich die oxidierten $(23e^-)$ Clusterspezies $[W_6I_{14}]^+$ ist.^[29b]

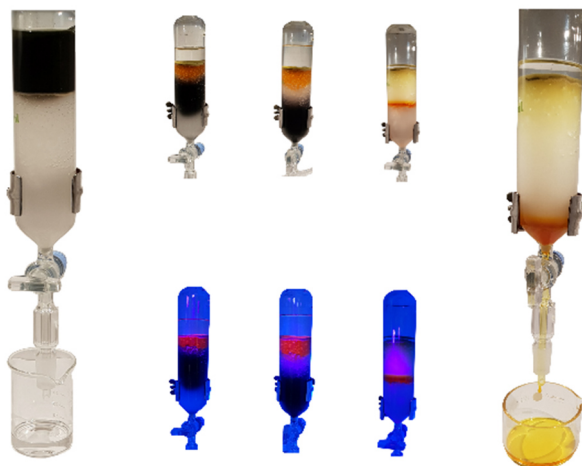


Abbildung 14: Reinigung von $(Org)_2[W_6I_{14}]$ -Verbindungen (von links nach rechts), am Beispiel von $(PPN)_2[W_6I_{14}]$ durch Säulenchromatographie unter Tageslicht (Mitte, oben) und unter Lichtanregung mit 400 nm (Mitte, unten).

Entsprechende analoge Verbindungen wurden als $(PPN)_2[W_6Br_{14}]$ und $(PPN)[W_6Br_{14}]$ publiziert, die in der Raumgruppe $P2_1/n$ kristallisieren. Für diese Verbindungen wurden jedoch keine Emissionsspektren angegeben.^[98] Ebenso können, in der Reaktion verbliebene Alkalihalogenide Al , durch Chromatographie entfernt werden. In der Reihe der durchgeführten Experimente konnte gezeigt werden, dass die Säulenchromatographie ebenfalls erfolgreich auf ligandensubstituierte Wolfram- und Molybdänhalogenidcluster angewendet werden kann.

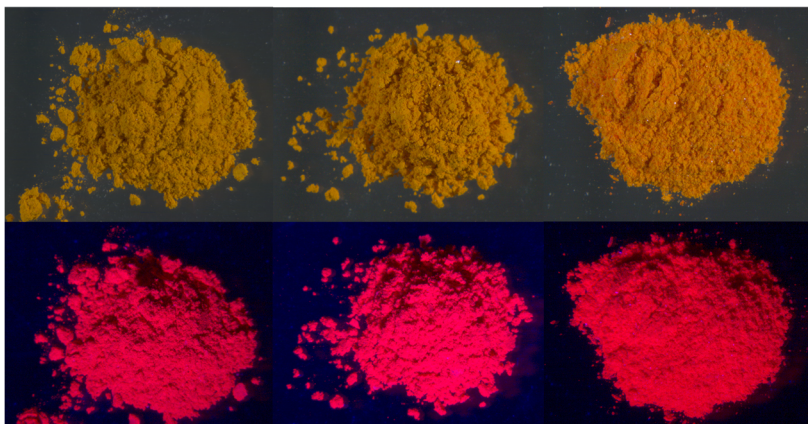


Abbildung 15: Pulverproben von $(Org)_2[W_6I_{14}]$ with $Org = TBA, PPh_4, PPN$ (von links nach rechts) nach der Aufreinigung unter Tageslicht (oben) und unter Lichtanregung mit 400 nm (unten).

EDX Messungen

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wurde durchgeführt, um die Zusammensetzung von $(\text{PPN})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ zu validieren und den Chloridgehalt der hergestellten Proben zu untersuchen, welcher auf zwei Gründe zurückgeführt werden kann. Einer ist die Verwendung von $(\text{PPN})\text{Cl}$ anstelle der entsprechenden Iodidspezies (aufgrund der Nichtverfügbarkeit des entsprechenden Iodids) und der andere die Herstellung von Wolframiodid aus Wolframchlorid durch Halogenidaustausch entweder über eine Salzschnmelze^[13a] oder einer Reaktion mit SiI_4 ^[16]. Nach den Ergebnissen der EDX-Messungen an Kristallproben (Abbildung 24) wurden geringe Mengen an Chlorid (0,2 Massen-%) gefunden, was zu der berechneten Zusammensetzung $(\text{PPN})_2[\text{W}_6\text{I}_{13,84}\text{Cl}_{0,16}] \cdot 0,3 \text{ DCM}$ führt (Tabelle 9). Ein gemischter Halogenidcluster wurde zuvor von uns in der kationendefizitären Struktur von $\text{K}_{1,8}[\text{W}_6\text{I}_5\text{Cl}_9]$ erhalten, welche mittels Rietveld-Verfeinerung aus Pulverdaten verfeinert wurde (Abbildung 30). Entsprechend der Strukturverfeinerung mischen sich Chlorid- und Iodidionen über alle inneren und äußeren Positionen des oktaedrischen Wolframclusters (Abbildung 25). Daher kann dasselbe Verhalten für $(\text{PPN})_2[\text{W}_6\text{I}_{13,84}\text{Cl}_{0,16}] \cdot 0,3 \text{ DCM}$ in Betracht gezogen werden.

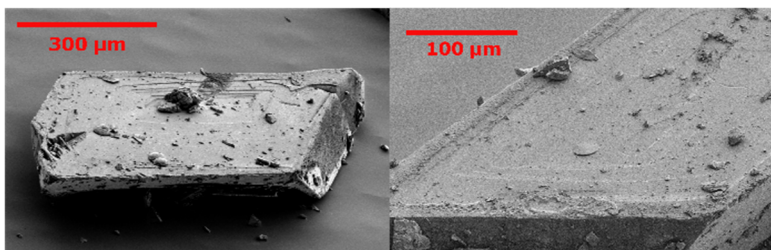


Abbildung 16: Elektronenmikroskopaufnahme von $(\text{PPN})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ -Einkristallen.

Es ist nicht verwunderlich, dass gewisse Spuren von Chlorid in den Strukturen zu finden sind, da die Bindungsstärke der Halogen–Metall-Bindung $M-X$ in der Reihe von Cl, über Br nach I abnimmt. In der Reihe der Halogenide von MoX_2 mit Mo in der Oxidationsstufe +2 steigt die Standardbildungsenthalpie der Feststoffe $-\Delta_f H$ 298 von Cl nach I an mit $X = Cl$: 67,7 kcal/mol, $X = Br$: 62,4 kcal/mol, $X = I$: 5,3 kcal/mol (geschätzt).^[99] Derselbe Trend ist für Wolfram zu beobachten. Da jedoch keine Daten für Wolfram +2 vorliegen, wurde Wolfram in der Oxidationsstufe +5 gewählt, um den Trend hin von Cl über Br nach I zu verdeutlichen. Die Standardbildungsenthalpie sinkt mit $X = Cl$: 118,6 kcal/mol, $X = Br$: 75,6 kcal/mol, $X = I$: 14 kcal/mol (geschätzt).^[99] Die Stärke der Molybdän–Halogenid-Bindung gegenüber der Wolframspezies spiegelt sich ebenfalls in den Ergebnissen der EDX-Messungen von $(Org)_2[M_6I_{14}]$ wieder. So enthalten die Molybdänspezies einen deutlich höheren Chloridgehalt (im Durchschnitt 2 Chlorid auf 14 Iod bei $M = Mo$, und 0,1 Chlorid auf 14 Iod bei $M = W$). Die Verunreinigung eines Wolfram- und Molybdäniodidclusters mit Chlorid wird sich, wie im Weiteren bestätigt, auf die photophysikalischen Eigenschaften, insbesondere die Lage der maximalen Emission auswirken.

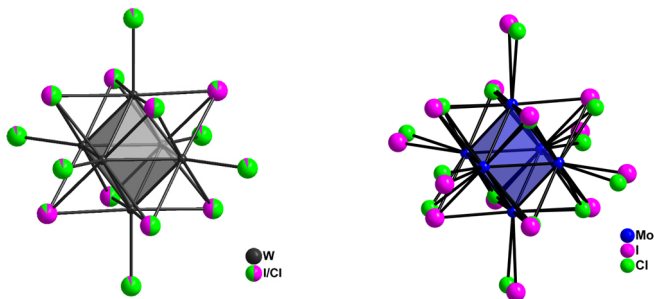


Abbildung 17: Das $[\text{W}_6\text{I}_5\text{Cl}_9]^{2-}$ -Ion in $\text{K}_{1,8}[\text{W}_6\text{I}_5\text{Cl}_9]$ verfeinert aus einer Rietveld-Verfeinerung (Röntgenpulvermessung) mit gemischter Besetzung von Chlor und Jod auf derselben Position (links) sowie das $[\text{Mo}_6\text{I}_{10,1}\text{Cl}_{3,9}]^{2-}$ -Ion verfeinert aus einer Einkristallmessung mit Chlor und Iod auf getrennten Positionen (rechts).

Tabelle 6: EDX-Daten mit dem Ausmaß der Chloridverunreinigung von ausgewählten $(\text{Org})_2[\text{M}_6\text{I}_{14}]$ -Clusterverbindungen mit $M = \text{Mo}, \text{W}$. Der gesamte Iodid- und Chlorid-Gehalt wurde auf 14 normiert.

Verbindung	Durchschnittlicher Iod-Gehalt	Durchschnittlicher Chlor-Gehalt	Berechnete Zusammensetzung
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$	11,49	2,42	$(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_6\text{I}_{11,56}\text{Cl}_{2,44}]$
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_6\text{I}_{10,1}\text{Cl}_{3,9}] \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$	10,16	3,83	$(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_6\text{I}_{10,17}\text{Cl}_{3,83}]$
$(\text{PPN})_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$	13,39	0,64	$(\text{PPN})_2[\text{Mo}_6\text{I}_{13,39}\text{Cl}_{0,61}]$
$(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$	13,84	0,16	$(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_{13,98}\text{Cl}_{0,02}]$
$(\text{PPh}_4)_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$	13,90	0,10	$(\text{PPh}_4)_2[\text{W}_6\text{I}_{13,90}\text{Cl}_{0,10}]$
$(\text{PPN})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}] \cdot 0,3 \text{ DCM}$	13,98	0,02	$(\text{PPN})_2[\text{W}_6\text{I}_{13,8}\text{Cl}_{0,16}]$

Lumineszenz von $(Org)_2[M_6I_{14}]$

Cluster des Typs $[M_6X_{14}]^{2-}$ mit $M = Mo, W$ und $X = Cl, Br, I$ wurden bereits ausführlich in Lösung untersucht, wobei sich herausstellte, dass die Spezies mit Alkalimetallkationen die intensivste Photolumineszenz mit einer Quantenausbeute von 0,39 unter allen Wolframhalogeniden aufwies.^[36] Darüber hinaus gibt es eine Blauverschiebung der maximalen Emissionsbanden beim Übergang von Cl über Br nach I (λ_{max} : 833 nm, 758 nm, 698 nm).^[35b] Messungen an kristallinem $(TBA)_2[W_6I_{14}]$ wurden mit Emissionsbandenmaxima im Bereich von 685 bis 735 nm in der Literatur berichtet (Tabelle 7). Diese Variation ist in der Tat überraschend, kann jedoch teilweise durch die Chloridkontamination innerhalb der $[W_6I_{14}]^{2-}$ -Clustern erklärt werden, die aus der Synthese ausgehend von Wolframchlorid resultiert. Eine ähnliche Variation der Emissionsmaxima innerhalb eines Molybdäncluster von 690 nm und 728 nm wurde für das Paar $(PPh_4)_2[Mo_6I_{14}]$ und $(PPh_4)_2[Mo_6I_{10,1}Cl_{3,9}] \cdot 0,6 H_2O$ (getrennt hergestellt und charakterisiert) erhalten (Tabelle 7). Eine weitere Möglichkeit der Rotverschiebung ergibt sich aus der teilweisen Hydrolysierung der Cluster, so zeigt $[W_6I_8](OH)_4(H_2O)_2 \cdot nH_2O$ eine deutliche Rotverschiebung bei 700 nm gegenüber anderen ligandensubstituierten Spezies bei ≈ 660 nm.^[100]

Tabelle 7: Lumineszenzdaten von ausgewählten (Org)₂[M₆L₈L₆]-Verbindungen.

Verbindung	Maximum der Emission / nm		Lebenszeiten / μs			Φ _{Em}		Lösung
	Pulver	Lösung	N ₂	Luft	O ₂	Luft	Argon	
(TBA) ₂ [W ₆ I ₁₄]	680, 685 ^[90] 713 ^[91] 730 ^[24b]	685 ^[90] 698 ^[22]		12 ^[90] 14,1 ^[24b]		0,16 0,29 ^[90] 0,33 ^[90]	0,16	0,23 ^[90] 0,39 ^[22]
(Ph ₄ P) ₂ [W ₆ I ₁₄]	690		12,8	12,6	12,6	0,16	0,16	
(PPN) ₂ [W ₆ I ₁₄]-0.3 DCM	696		19	19	19	0,42	0,42	
(TBA) ₂ [Mo ₆ I ₁₄]	698 727 ^[76c] 734 ^[32] 735 ^[90]	730 ^[32] 738 ^[76c]		19 ^[32, 90] 18 ^[76c]		0,10 ^[76] c. 90]		0,12 ^[32, 90] 0,10 ^[76c]
(PPh ₄) ₂ [Mo ₆ I _{11,9}]	690		109	103	109			
(PPh ₄) ₂ [Mo ₆ I _{10,1} Cl _{3,9}]-0.5 H ₂ O	728							
(PPN) ₂ [Mo ₆ I ₁₄]	688		69,9	68,4	68,1	< 0,05	< 0,05	

Maximale Emissionen werden subjektiv bestimmt, und daher gibt es viele geringfügige Unterschiede bei bestimmten Werten (Standardunsicherheiten spielen ebenfalls eine Rolle). Ein wesentlicher Effekt sind jedoch die Kontaminationen. Abbildung 26 zeigt die kontinuierliche Rotverschiebung mit höheren Chloranteilen in den Strukturen von Molybdän- und Wolframhalogenidclustern. Selbst bei Einkristallmessungen sind, aufgrund von Absorptionskorrekturproblemen in der Nähe des Schweratomkerns oder der Tatsache, dass das zweite Halogenid nur eine

geringfügig kürzere Bindung (W–Cl, bzw. W–I) aufweist, selbst geringe Mengen an Chlorkontaminationen kaum sichtbar. Außerdem liegen die thermischen

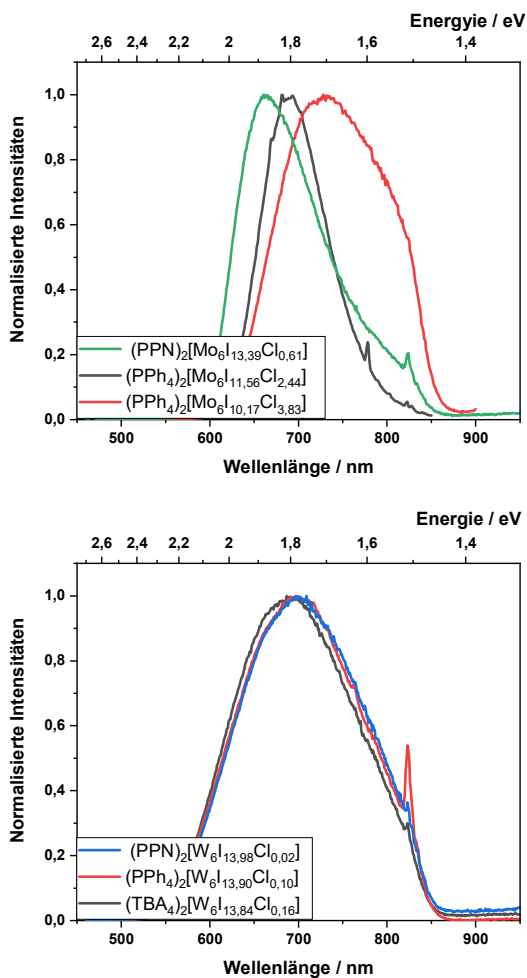


Abbildung 18: Emissionsspektren von ausgewählten $(Org)_2[M_6I_{14}]$ -Verbindungen mit $Org = TBA, PPh_4, PPN$ und $M = Mo$ (oben) und W (unten) mit unterschiedlichen Gehalten an Chlorid in den Strukturen. Der Gesamtthalo­genanteil wurde auf 14 normiert.

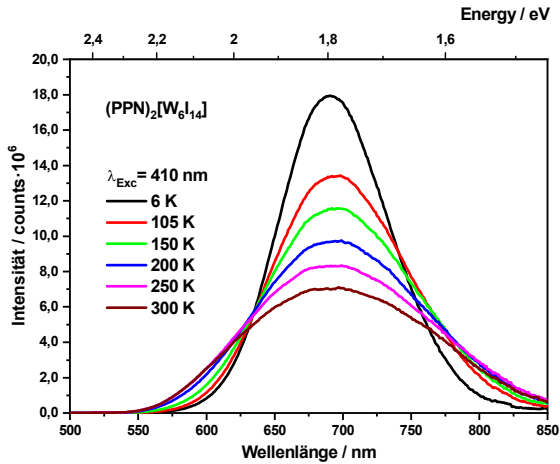
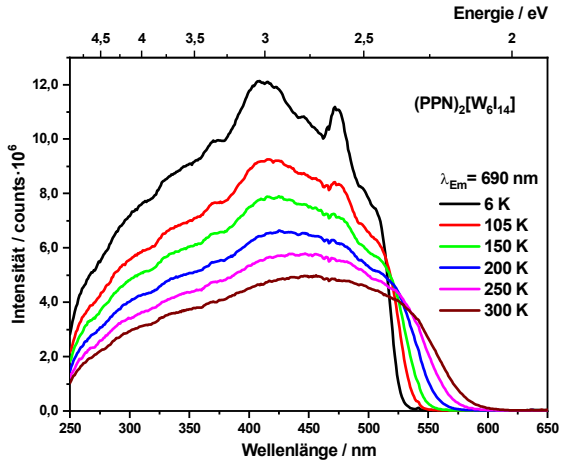


Abbildung 19: Anregungs- (oben) und Emissionsspektrum (unten) von kristallinem $(\text{PPN})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ aufgenommen zwischen 6 K und Raumtemperatur.

Iodidellipsoide entlang der W–I-Bindung und verursachen daher Elektronendichte entlang dieser Bindung, die mit der Lage des zweiten Halogenids überlappt.

Es wurde festgestellt, dass die Phosphoreszenz in Gegenwart von molekularem O₂ in Lösung gequenchet wird, was durch einen Energietransfer von angeregten Triplettzuständen des Clusters in den Triplettzustand von Sauerstoff erklärt wird und zur Bildung von Singulett-Sauerstoff ¹O₂ (a¹Δ_g) führt. Das Phosphoreszenzquenching wurde praktisch durch Photolumineszenzmessungen gezeigt, welche unter verschiedenen Atmosphären (N₂-Atmosphäre oder mit O₂ gespült) durchgeführt wurden.

Lumineszenz- bzw. Phosphoreszenzquantenausbeuten von kristallinem (TBA)₂[W₆I₁₄] wurden im Bereich von 0,16 bis 0,33 angegeben.^[101] Das Fehlen eines signifikanten Phosphoreszenzquenchings von (TBA)₂[M₆I₁₄] (M = Mo, W) im Feststoff ist typisch für alle Festkörperverbindungen die den [W₆I₁₄]²⁻-Cluster enthalten.^[37]

Phosphoreszenzstudien an Pulverproben von (Org)₂[W₆I₁₄] mit Org = PPh₄ oder PPN ergaben typische breite Anregungsbanden, die sich vom tiefen UV bis in den sichtbaren Bereich ziehen. Die Emissionsspektren zeigen die üblichen breiten Emissionsbanden mit einem Maximum zwischen 690 nm und 700 nm (Abbildung 27). Anregungs- und Emissionsspektren wurden bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Photolumineszenzmessungen an festen Proben von (Org)₂[W₆I₁₄] mit Org = TBA, PPh₄, PPN unter reiner N₂- sowie reiner O₂-Atmosphäre haben gezeigt, dass in Gegenwart von Sauerstoff kein signifikantes Phosphoreszenzquenching auftritt wie es für [W₆I₁₄]²⁻-Clusterverbindungen zu erwarten war.

Die Bestimmung der Quantenausbeuten ergab Werte von φ_P = 0,16, 0,16 und 0,42 (TBA, PPh₄, und PPN). Diese Quantenausbeuten sinken auf 0,09, 0,08 und 0,25,

nachdem die Proben sechs Monate lang Luft sowie Umgebungslicht ausgesetzt waren (Tabelle 7), obwohl die Röntgenpulverbeugungsmuster über diesen Zeitraum keine signifikanten Änderungen zeigten. Der Rückgang der Quantenausbeuten kann auf eine oberflächliche Zersetzung zurückzuführen sein. Dennoch zeigt $(PPN)_2[W_6I_{14}]$ im festen Zustand eine deutlich höhere Phosphoreszenzquantenausbeute als die beiden anderen Verbindungen (Messungen der Quantenausbeute wurden für getrennt präparierte Proben zweimal mit exakt denselben Ergebnissen wiederholt). Da alle drei vorgestellten Verbindungen in Bezug auf die Gesamtstruktur ähnlich zu sein scheinen, werden verschiedene Aspekte berücksichtigt, die das unterschiedliche Verhalten beeinflussen könnten:

1. Es wurden die Absorptionsspektren verschiedener Konzentrationen von $(PPh_4)I$ und $(PPN)Cl$ in Ethanol aufgezeichnet. Mit zunehmender Konzentration ist in den Absorptionsspektren eine leichte Verschiebung des Spektrums hin zu höheren Wellenlängen zu beobachten. Derselbe Effekt zeigt sich in den Anregungsspektren, wobei die Verschiebung der Bänder jedoch ausgeprägter ist (Abbildung 28). Dies deutet auf eine Änderung der elektronischen Zustände von $(PPN)Cl$ bzw. $(PPh_4)I$ hin, die mit ihrer Fähigkeit zur Bildung von π -Wechselwirkungen verbunden sein könnten.^[102] π -stacking kann auch in der Kristallstruktur von $(PPN)_2[W_6I_{14}]$ beobachtet werden (Abbildung 21).

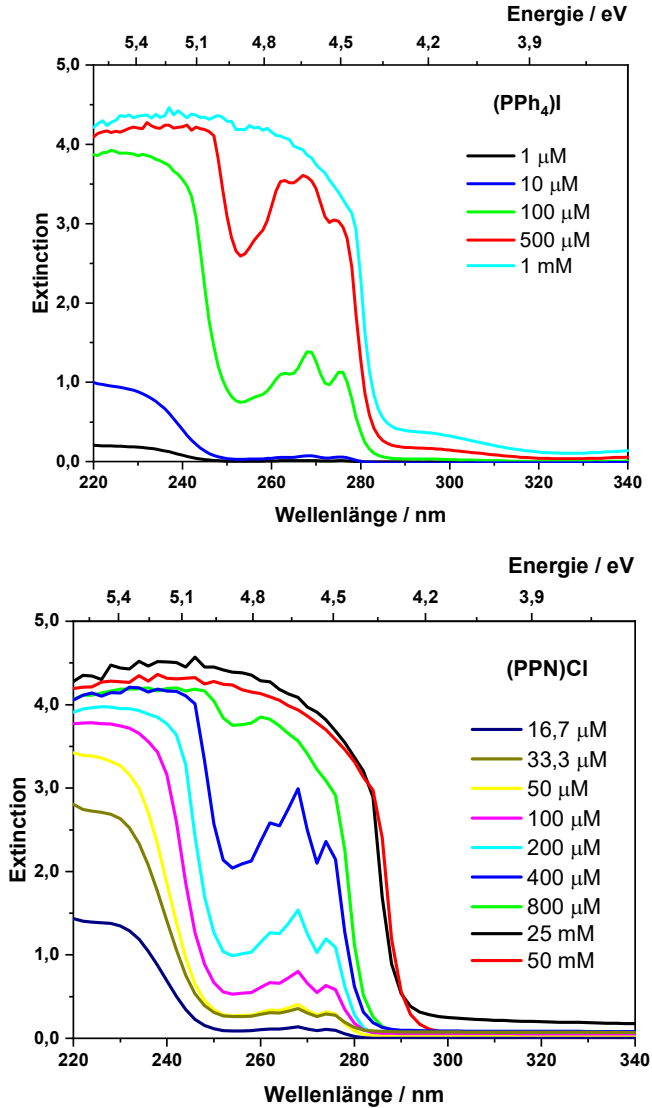


Abbildung 28: Konzentrationsabhängige Absorptionsspektren von (PPh₄)I (oben) und (PPN)Cl (unten) in Ethanol.

2. Anregungsspektren von festem $(Org)_2[M_6I_{14}]$ mit $M = Mo, W$ und $Org = PPh_4$ und PPN sowie $Cs_2[M_6I_{14}]$ wurden bei niedrigen Temperaturen aufgenommen, um die Feinstruktur der Spektren zu sehen (Abbildung 29). Diese Beispiele wurden ausgewählt, weil sie unterschiedliche Quantenausbeuten zeigen ($Cs < 0,05$; $PPh_4 \approx 0,2$; $PPN \approx 0,4$) und das Cs^+ -Ion selbst im betrachteten Temperaturintervall keine Emission zeigt. Wie in Abbildung 29 gezeigt, verhalten sich die Anregungsspektren der Feststoffe bei niedrigen Wellenlängen unterschiedlich. Während $Cs_2[W_6I_{14}]$ und $(PPh_4)_2[W_6I_{14}]$ ein Minimum aufweisen, zeigt $(PPN)_2[W_6I_{14}]$ eine nahezu konstante Anregung. Ein ähnliches Verhalten lässt sich bei der Molybdänspezies erkennen.

3. Die berechnete Dichte aus Einkristalldaten von $(PPN)_2[W_6I_{14}]$ ist mit $3,0529 \text{ g/cm}^3$ niedriger als die der anderen Verbindungen mit $3,2455 \text{ g/cm}^3$ ($Org = TBA$) und $3,5699 \text{ g/cm}^3$ ($Org = PPh_4$). Trotz der geringeren Dichte von $(PPN)_2[W_6I_{14}]$ ist die Struktur dichter gepackt, und Anion und Kation weisen kürzere Iod–Wasserstoff- und damit kürzere Iod–Wasserstoff–Kohlenstoff-Abstände auf ($Org = PPN: \approx 2,7 \text{ \AA}$; $Org = TBA$ oder $PPh_4 \approx 3,0 \text{ \AA}$). Daher muss der Anion–Anion-Abstand vergrößert werden, um die geringere Dichte von $(PPN)_2[W_6I_{14}]$ erklären zu können. Dies könnte die höhere Phosphoreszenzquantenausbeute dieser Spezies aufgrund der verringerten Energiemigration erklären.

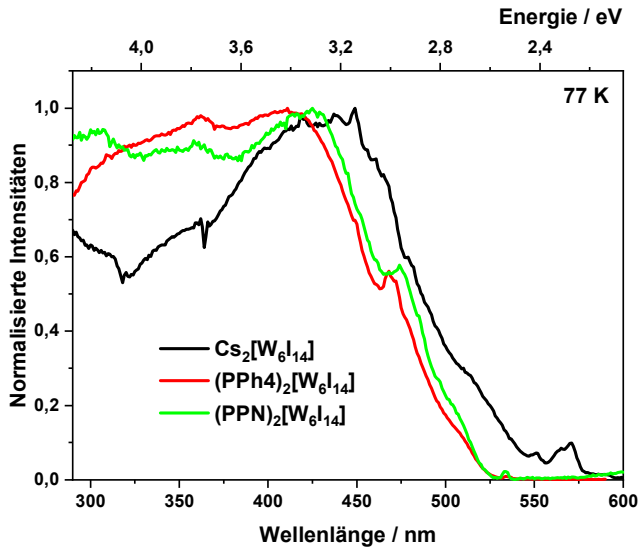
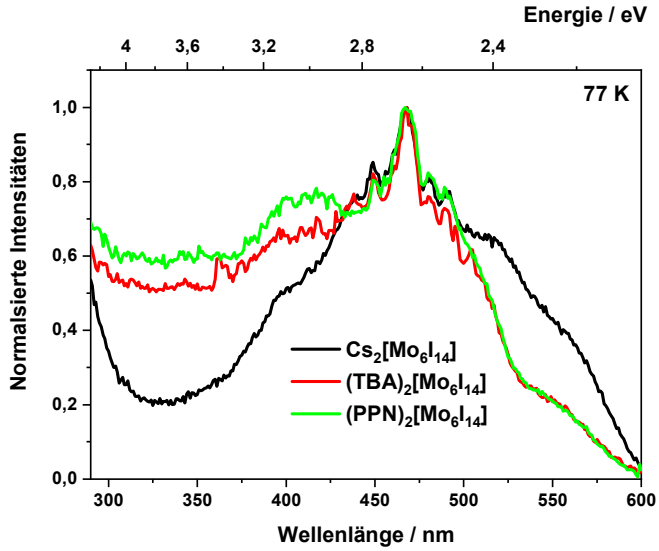


Abbildung 20: Vergleich der Anregungsspektren von kristallinem $(\text{Kation})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ mit $\text{Kation} = \text{Cs}, \text{PPh}_4, \text{PPN}$ und $M = \text{Mo}, \text{W}$ bei 77 K.

Zusammenfassung

Metalliodidcluster-Verbindungen des Typs $(Org)_2[M_6I_{14}]$ mit $Org = PPh_4, PPN$ und $M = Mo$, wurden synthetisiert und strukturell charakterisiert. Die Säulenchromatographie wurde als effiziente Methode zur Reinigung von Clusterverbindungen eingeführt, die eine wichtige Voraussetzung für die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften darstellt. Die Photolumineszenz von $(Org)_2[W_6I_{14}]$ -Verbindungen ist durch Phosphoreszenz aus angeregten Triplettzuständen im roten Bereich des sichtbaren Spektrums gekennzeichnet. In Lösung wird die Phosphoreszenz von $[W_6I_{14}]^{2-}$ -Clusterionen aufgrund des Energietransfers von angeregten Triplettzuständen des Clusters auf molekularen Sauerstoff unter Bildung von Singulett-Sauerstoff ($a^1\Delta_g$) gequencht. Unsere Ergebnisse mit den Titelverbindungen haben bestätigt, dass es im festen Zustand kein Lumineszenzquenching gibt. Unter den untersuchten Verbindungen besitzt $(PPN)_2[W_6I_{14}]$ die höchste Quantenausbeute, die für Verbindungen auf der Basis des $[W_6I_{14}]^{2-}$ -Clusters publiziert wurden. Die Gründe, welche eine derart hohe Quantenausbeute in einer $(Org)_2[W_6I_{14}]$ -Verbindung hervorrufen, sind noch nicht abschließend geklärt.

Synthese und Charakterisierung

Darstellung: W_3I_{12} ^[16] und $\text{Cs}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ ^[74] wurde wie in der Literatur beschrieben synthetisiert. Tetraphenylphosphoniumiodid (*Alfa Aesar*, 98+ %) und μ -Nitrido-bis(triphenylphosphan) (*Alfa Aesar*, 99,9 %) wurden wie gekauft ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die Synthesen wurden gemäß den Gleichungen (4–5) durchgeführt. $\text{Cs}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ und das entsprechende Iodide *OrgX* wurden in einer 1:1 Aceton/Ethanol-Lösung gelöst und über Nacht gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde (*Org*)₂[W_6I_{14}] als dunkles Pulver erhalten.



Röntgenanalyse: Ein Einkristall aus $(\text{PPh}_4)_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ wurde mit einem *Stoe Metaljet D2*, ein Einkristall von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_6\text{I}_{11,9}] \cdot 0,7 \text{H}_2\text{O}$ an einem *Brucker D8 VENTURE*, ein Einkristall vom $(\text{PPN})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}] \cdot 0,3 \text{DCM}$ wurde auf einem *Rigaku XtaLab-Synergie* Diffraktometer, und ein Einkristall von $(\text{PPN})_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ wurde mit einem *Brucker APEX DUO CCD* vermessen. Die Verfeinerung der Kristallstruktur von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ führte zu einer geringeren Iodidbesetzung (ca. 85 %), was zur Zusammensetzung $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_6\text{I}_{11,9}]$ führte. Dieses Verhalten wurde bereits für MoI_2 und MoI_3 berichtet.^[103] Im Gegensatz zu anderen bekannten Molybdäniiodidclustern können keine Chloridspuren nachgewiesen werden. Eine Pulverprobe von $\text{K}_{1,8}[\text{W}_6\text{I}_5\text{Cl}_9]$ wurde an einem *Stoe STADI-P* Diffraktometer vermessen. Der Iod- und Chlorgehalt wurde auf derselben Position verfeinert und der Gesamtgehalt

wurde auf einen Besetzungsfaktor (S. O. F.) von eins festgelegt. Die partielle Besetzung wurde im Anschluss frei verfeinert.

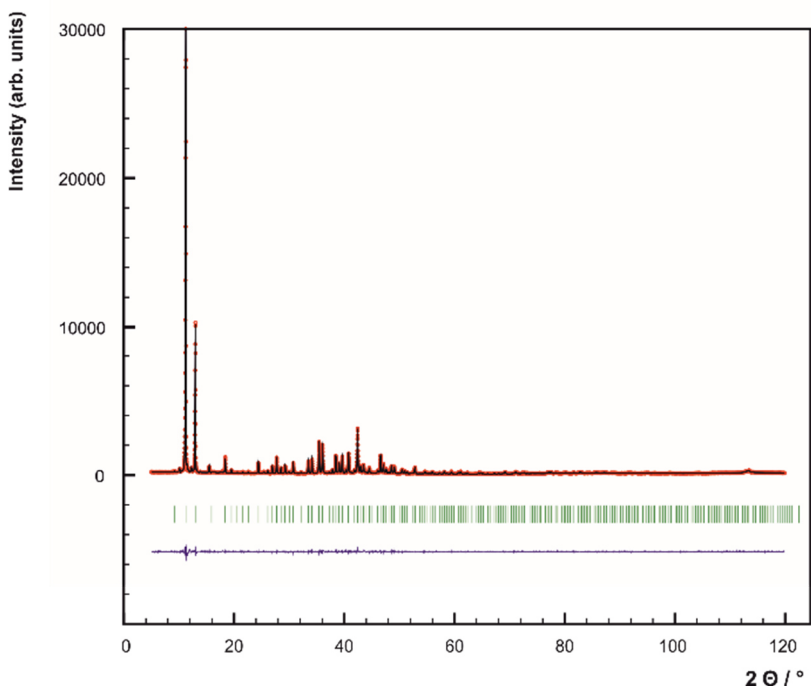


Abbildung 21: Rietveld-Verfeinerung von $K_{1,8}[W_6I_5Cl_9]$ mit beobachtetem Röntgenpulverdiffraktogramm (rote Punkte), berechnetem Muster (schwarze Linie), Bragg-Positionen (grüne Linien) und Differenzkurve (blaue Linie).

Die CSD-Nummern 1875485 für $(PPh_4)_2[W_6I_{14}]$, CSD 1878503 für $(PPN)_2[W_6I_{14}] \cdot 0.3 DCM$, CSD 1875482 für $(PPN)_2[Mo_6I_{14}]$, CSD 1939412 für $(PPh_4)_2[Mo_6I_{11,9}] \cdot 0.7 \cdot H_2O$, CSD 1935102 für $(PPh_4)_2[Mo_6I_{10,1}Cl_{3,9}] \cdot 0.6 H_2O$ und CSD 1922830 für $K_{1,8}[W_6I_5Cl_9]$ enthalten die zusätzlichen kristallographischen Daten zu diesem Kapitel. Diese Daten erhalten Sie kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, oder über die E-Mail:

data_request@ccdc.cam.ac.uk, oder über den Kontakt: Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +441223 336033.

Aufreinigung: Proben von allen berichteten Verbindungen wurden über Säulenchromatographie aufgereinigt. Die entsprechenden Pulver wurden in Dichlormethan gelöst und auf eine Silicagelsäule (0,063–0,020) aufgebracht. Im Anschluss wurde Aceton benutzt, um die aufgereinigten Verbindungen von der Säule zu spülen.

Lumineszenz Messungen: Anregungs- und Emissionsspektren wurden an einem *FLS920* Fluoreszenzspektrometer vermessen. Quantenausbeuten wurden nach *Yuichiro Kawamura*^[69] mit einer Anregung von 450 nm, mit 3 nm spektralen Auflösung und die Emission von 420 nm bis 870 nm mit einer spektralen Auflösung von 0,5 nm mit 0,5 nm Schritten bestimmt. Lumineszenzdaten von (PPh₄)I- und (PPN)Cl-Lösungen wurden an einem *PTI Quantamaster QM4* Spektrometer vermessen.

EDX-Analyse: EDX-Messungen wurden auf einem *Hitachi SU8030* bei 15,0 kV an Einkristallen durchgeführt und offenbarten die Zusammensetzung von (PPN)₂[W₆I₁₄]-0,3 DCM mit einer kleinen Spur Chlorid (0,2 Massen %), was in der Zusammensetzung (PPN)₂[W₆I_{13,84}Cl_{0,16}]-0,3 DCM resultiert.

Tabelle 8: Kristallstruktur- und Strukturverfeinerungsdaten von $(Org)_2[M_6I_{14}]$ mit $Org = PPh_4, PPN, M = W, Mo$ sowie $K_{1,8}[W_6I_5Cl_9]$.

	(PPh ₄) ₂ [W ₆ I ₁₄]	(PPN) ₂ [W ₆ I ₁₄]-0.3 DCM	(PPN) ₂ [Mo ₆ I ₁₄]
CCDC Nummer	1875485	1878503	1875482
Formelgewicht / g·mol ⁻¹	3558,55	4008,12	3429,34
Temperatur / K	123(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge / Å	1,34143	0,71073	0,71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Gitterparameter / Å			
<i>a</i> / Å	11,0190(5)	11,4200(2)	11,9545(2)
<i>b</i> / Å	13,1721(5)	13,9583(2)	13,1904(3)
<i>c</i> / Å	13,5527(6)	15,2919(2)	14,3885(3)
α / °	66,455(3)	64,763(1)	87,150(1)
β / °	71,325(3)	85,269(1)	77,373(1)
γ / °	69,939(3)	81,536(1)	81,093(1)
Volumen / Å ³	1655,1(1)	2180,38(6)	2186,98(8)
Z	1	1	1
Dichte (berechnet) / g/cm ³	3,570	3,053	2,604
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	48,581	12,988	5,888
F(000)	1544	1777,4	1560
Theta-Bereich für die Datenerfassung / °	3,167 bis 57,279	2,273 bis 25,027	2,115 bis 28,700
Gemessene Reflexe	18858	38431	46837
Unabhängige Reflexe	6532 [R(int) = 0,028]	7699 [R(int) = 0,0252]	11231 [R(int) = 0,0344]
Vollständigkeit zu Theta = 25,027 °	98,9 %	99,9 %	99,7 %
Daten/Beschränkungen/Parameter	5746 / 410 / 317	7699 / 0 / 470	11231 / 0 / 442
Goodness-of-fit on F ²	1,0568	1,0400	1,007
Finale R Indizes [I>2sigma(I)]	R ₁ = 0,0382; wR ₂ = 0,0461	R ₁ = 0,0186; wR ₂ = 0,0430	R ₁ = 0,0212; wR ₂ = 0,0365
R Indizes (alle Daten)	R ₁ = 0,0413; wR ₂ = 0,0476	R ₁ = 0,0209; wR ₂ = 0,0438	R ₁ = 0,0337; wR ₂ = 0,0388
Largest diff. peak and hole / e ⁻ ·Å ⁻³	1,66 und -3,11	1,137 und -1,574	0,803 und -0,693

Tabelle 9: Kristallstruktur- und Strukturverfeinerungsdaten von (Org)₂[M₆I₁₄] mitOrg = PPh₄, PPN, M = W, Mo sowie K_{1,8}[W₆I₅Cl₉].

	(PPh ₄)[Mo ₆ I _{11,9}]·0.7H ₂ O	(PPh ₄) ₂ [Mo ₆ I _{10,1} Cl _{3,9}]·0.6H ₂ O	K _{1,8} [W ₆ I ₅ Cl ₉]
CCDC Nummer	1939412	1935102	1922830
Formelgewicht / g·mol ⁻¹	2786,54	2684,04	2534,94
Temperatur / K	301(2)	293(2)	298(2)
Wellenlänge / Å	0,71073	0,71073	1,54060
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Kubisch
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	Pn $\bar{3}$
Gitterparameter / Å			
a / Å	11,014(2)	1094,07(3)	13,6350(2)
b / Å	13,297(2)	1322,51(4)	13,6350(2)
c / Å	13,502(2)	1341,44(4)	13,6350(2)
α / °	65,595(4)	65,649(2)	90
β / °	71,243(4)	71,339(2)	90
γ / °	69,551(4)	69,506(2)	90
Volumen / Å ³	1650,6(4)	1620,92(9)	2534,94(9)
Z	1	1	4
Dichte (berechnet) / g/cm ³	2,803	2,750	5,58478
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	6,787	6,169	
F(000)	1252	1217,3	
Theta-Bereich für die Datenerfassung / °	2,808 bis 25,023	2,367 bis 25,027	2,5 bis 59,94
Gemessene Reflexe	44012	15401	660
Unabhängige Reflexe	5808 [R(int) = 0,0254]	5681 [R(int) = 0,0208]	
Vollständigkeit zu Theta = 25,027 °	99,8 %	99,3 %	
Daten/Beschränkungen /Parameter	5808 / 0 / 334	5681 / 0 / 361	
Goodness-of-fit on F ²	1,186	1,255	
R _p , R _{wp}			4,9213; 6,8957
R _{Bragg}			1,7294
χ^2			1,0382
Finale R Indizes [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0,0296; wR ₂ = 0,0650	R ₁ = 0,0411; wR ₂ = 0,0838	
R Indizes (alle Daten)	R ₁ = 0,0310; wR ₂ = 0,0656	R ₁ = 0,0472; wR ₂ = 0,0861	
Restelektronendichte / e·Å ⁻³	1,154 und -0,932	0,581 und -0,562	

IV. $(Org)_2[M_6I_8L_6]@Silikon$

Dieses Kapitel wurde veröffentlicht unter dem Titel: “Photodynamic Properties of Tungsten Iodide Clusters incorporated into Silicone: $A2[M_6I_8L_6]@silicone$ ” unter der Mitwirkung von Dr. Danuta Dutczak, Alexander Y. Alekseev, Lyubov S. Adamenko, Dr. Michael A. Shestopalov, Dr. Yuri V. Mironov, Dr. David Enseling, Prof. Dr. Thomas Jüstel, und Prof. Dr. Hans-Jürgen Meyer.

Dr. Danuta Dutczak entwickelte die Idee der Inkorporation der Clusterproben in Silikon. Dr. David Enseling und Prof. Dr. Thomas Jüstel führten die Lumineszenz-Messungen durch. Die PDI-Aktivitätstests von Bakterien- und Pilzproben wurden von Lyubov S. Adamenko, Alexander Y. Alekseev, Dr. Michael A. Shestopalov, und Dr. Yuri V. Mironov durchgeführt und ausgewertet.

Einleitung

Verbindungen vom Typ $(Org)_2[W_6X_8^iX_6^a]$ mit *Org* = organischem Kation, *X* = Halogenid wurden bereits ausgiebig wegen ihrer vielseitigen photophysikalischen Eigenschaften beschrieben.^[30, 34, 88b-d, 88f, 104] Sie bestehen aus einem hexanuklearen Wolframkern mit acht μ_3 -verbrückenden (*i* = innere, über den Dreiecksflächen) und sechs terminalen (*a* = äußere) Liganden an den Ecken des Kerns. Ligandensubstituierte Cluster können durch eine Ligandenaustauschreaktionen in Lösung synthetisiert werden. Dies geschieht meist durch eine Reaktion mit Silbersalzen, wie z. B. $Ag(C_7H_7SO_3)$ um $(Org)_2[W_6X_8(C_7H_7SO_3)_6]$ zu erhalten.

Bei Anregung mit UV/Vis-Strahlung emittieren alle diese Cluster Licht mit einem breiten Emissionsband im tiefroten Bereich des sichtbaren Spektrums (650–700 nm). Als konkurrierender Prozess wird die Lumineszenz (tatsächlich Phosphoreszenz) in Gegenwart von molekularem Sauerstoff gequenchet.^[37] Dieser Quenchingprozess beinhaltet einen Energietransfer von Cluster-Triplett-Zuständen zu Sauerstoff im Grundzustand ($X^3\Sigma_g$). Die Quantenausbeute der O_2 ($a^1\Delta_g$) Emission kann über die charakteristische Phosphoreszenz bei 1275 nm bestimmt werden.^[53b] Die Abhängigkeit der Photolumineszenzintensität vom Sauerstoffpartialdruck ist vollständig reversibel. Dies qualifiziert diesen Materialtyp zum Einsatz als Sauerstoffsensor.^[42, 89]

Ähnliche Eigenschaften werden für die Grundverbindungen $A_2[W_6X_8X_6]$ angegeben. Sie zeigen jedoch Lumineszenzquenching durch molekularen Sauerstoff bzw. die Erzeugung von Singulett-Sauerstoff nur in Lösung und nicht im kristallinen Zustand. Insbesondere Wolframiodidverbindungen sind von Interesse, da sie die höchsten Quantenausbeuten unter gemischten $[W_6X_8X_6]$ -Halogenidclustern aufweisen.^[36]

Die Darstellung von $(Org)_2[W_6X_8L_6]$ erfordert mehrere Schritte, wobei einige Standardverfahren befolgt werden. Der Flaschenhals der Reaktionskette beinhaltet die Umwandlung von (unlöslichem) $Cs_2[W_6I_8I_6]$ zu $(Org)_2[W_6I_8I_6]$, wobei *Org* typischerweise TBA (*n*-Tetrabutylammonium) ist. Es wird ein neuer Syntheseweg vorgestellt, welcher von W_6I_{22} startet und eine effiziente Synthese von $(Org)_2[W_6I_8L_6]$ -Verbindungen mit hohem Volumen ermöglicht.

Diese Verbindungen sowie die Molybdänanaloga $(Org)_2[Mo_6I_8L_6]$ sind Gegenstand umfangreicher Forschungsarbeiten, die von Leuchtstoffen^[38e] über Desinfektion^[105]

bis hin zu photodynamischer Therapie^[90b] oder photodynamischer Reduktion^[43-44] reichen. Die photodynamische Inaktivierung von Bakterien oder Zellen wird meist durch die schlechte Zellaufnahme, ohne die Verwendung von Trägermolekülen begrenzt. Jedoch gibt es aufkeimende Forschung, welche sich diesem Problem widmet.^[46a] Für antibakterielle und antimykotische Studien, die durchgeführt wurden, werden Verbindungen in Silikonmatrizen eingebettet. Es wurden die Wolframiodidverbindungen $(TBA)_2[W_6I_8(C_7H_7SO_3)_6]$ und $(TBA)_2[W_6I_8(COOCF_3)_6]$ ausgewählt, da ihre photophysikalischen Eigenschaften gut untersucht sind und sich bekanntermaßen an feuchter Luft ausreichend stabil verhalten. Eine entsprechende Molybdäniodidverbindung wird ebenfalls verwendet und untersucht.

Resultate und Diskussion

Es wurde über verschiedene Wege berichtet, ternäre Wolframiodide zu synthetisieren.^[1, 15] Ein begrenzender Schritt bei der Synthese von ligandensubstituierten Clusterverbindungen ist die Umwandlung von unlöslichem $Cs_2[W_6I_8I_6]$ in die lösliche Vorläuferverbindung $(TBA)_2[W_6I_8I_6]$ durch Kationenaustausch. Dieser Schritt erfolgt nicht in Lösung, sondern vielmehr aus einer Aufschlämmung von $Cs_2[W_6I_8I_6]$ -Pulver.^[74] $(TBA)_2[W_6I_8I_6]$ wird dann mit einem entsprechenden Silbersalz (z. B. $Ag(C_7H_7SO_3)$, $Ag(COOCF_3)$ usw.) umgesetzt um die sechs terminalen Iodidoliganden zu ersetzen und $(TBA)_2[W_6I_8L_6]$ zu erhalten. Nach einer neuen Reaktionsstrategie wurde lösliches W_6I_{22} ^[106] anstelle von $Cs_2[W_6I_{14}]$ eingesetzt, was eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit sowie ein hohes

Synthesevolumen (≥ 5 g) von $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8\text{I}_6]$ ermöglicht und damit letztendlich den ligandensubstituierten Clustern.

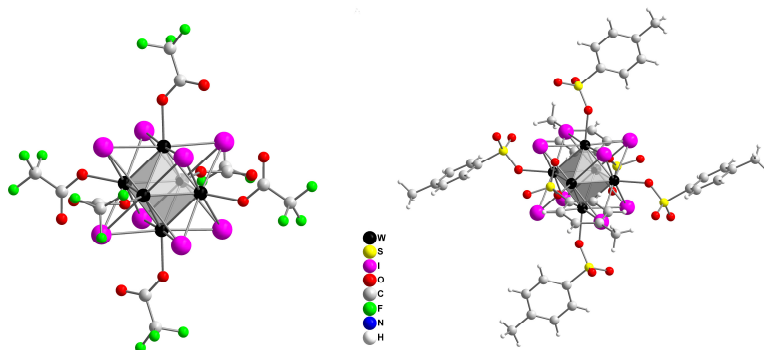


Abbildung 31: Ansicht der Clusteranionen $[\text{W}_6\text{I}_8(\text{COOCF}_3)_6]^{2-}$ (links) und $[\text{W}_6\text{I}_8(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_6]^{2-}$ (rechts).

Das Lumineszenzspektrum eines solchen mikrokristallinen $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_6]$ zeigt bei Anregung mit 400 nm Strahlung eine breite Emissionsbande bei 678 nm (1,83 eV) aus angeregten Spin-Triplett-Zuständen. Die Phosphoreszenz wird in Gegenwart von Sauerstoff ausgelöscht. Daher nehmen die Phosphoreszenzintensität sowie die Abklingzeit mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck ab. Die Abklingzeit von $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_6]$ in reinem Stickstoff beträgt 24 μs und in reinem Sauerstoff 11,9 μs . Ähnliche Eigenschaften werden für $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ mit einer maximalen Emissionslage bei 660 nm (1,88 eV) und einer Lumineszenzlebensdauer von 29,2 μs und 9,9 μs beobachtet. Die entsprechende Molybdänspezies $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_6]$ zeigt eine Emissionsbande bei 676 nm (1,83 eV) und Abklingzeiten von 147 μs und 64 μs in Stickstoff- und Sauerstoffatmosphäre.

Einkapselung von $A_2[M_6I_8L_6]$ in Silikon

Molybdän- und Wolframcluster vom Typ $(Org)_2[M_6I_8L_6]$ sind wasserunlöslich und neigen dazu, in feuchter Umgebung zu hydrolysieren. Für eine mögliche Anwendung außerhalb und innerhalb medizinischer Anwendungen müssen die Verbindungen daher entweder mit einem geeigneten Liganden ausgestattet oder in ein Trägermaterial eingebettet werden. Es sind bereits verschiedene Ansätze

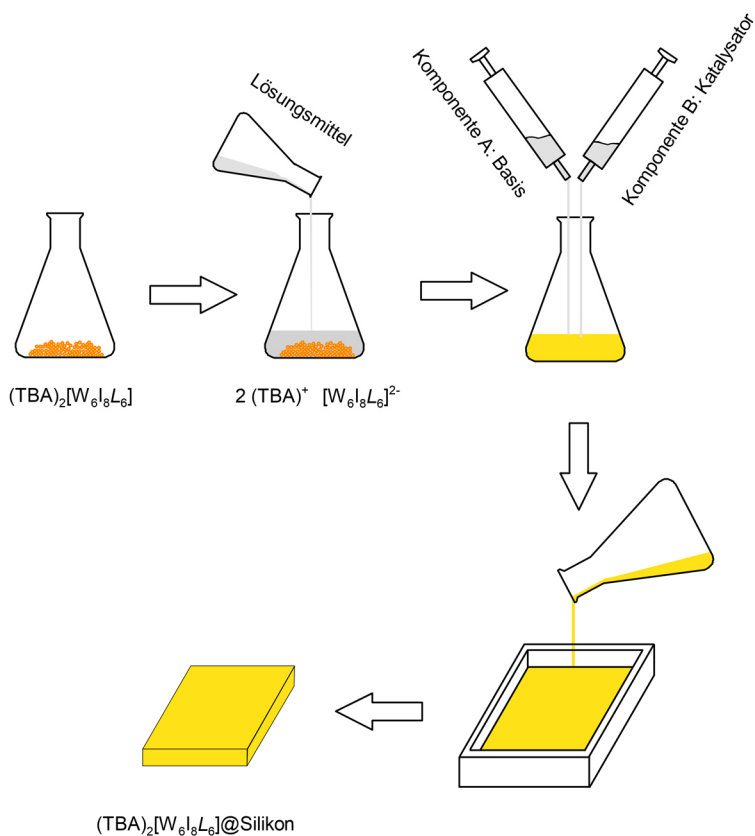


Abbildung 22: Einkapselung von $(TBA)_2[W_6I_8L_6]$ in Silikon.

beschrieben, nämlich der Einbau in funktionalisierte Polystyrolmikrokugeln (PS-SH, PS-Py, PS-COOH),^[46b, 107] bei denen der labile NO₃-Ligand durch eine Polymermatrix ersetzt wird oder der Cluster in biologischen Anwendungen in Mitochondrien^[46a] eingebracht wird, um eine Degeneration zu verhindern. Im Fall von [Mo₆I₈@PS-SH] zeigt diese Verbindung jedoch kein Lumineszenzquenching weder durch Lösungsmittel noch Sauerstoff und daher keine Singulett-Sauerstoffproduktion. Ein weiterer Ansatz ist der Einbau in fluorierte Matrizes, um die Sauerstoffdiffusion und damit die Singulett-Sauerstoffproduktion zu erhöhen.^[108] Um biologische Anwendungen anzustreben, wurden die Clusterverbindungen in eine Silikonmatrix eingebaut (Abbildung 32), um die Produktion von Singulett-Sauerstoff aufrechtzuerhalten und die dunkel- und photoinduzierte antibakterielle und antimykotische Aktivitäten dieser Materialien zu messen. Dimethylsilikon ist eines der einfach verfügbaren durchlässigen Elastomere (Abbildung 32).^[109] Diese Art von



Abbildung 23: Aufnahme einer mit $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_6]$ dotierten Silikonscheibe unter Tageslicht (oben) und unter UV-Bestrahlung (unten, 366 nm).

Polymer wird üblicherweise in der Blutoxygenierung, Gastrennung und Arzneimittelabgabe verwendet.^[110] Es wurde allgemein verfügbares Zweikomponenten RTV-Silikon (Raumtemperaturvulkanisation) verwendet, welches aufgrund der hohen Flexibilität der Sauerstoff-Silikon-Ketten, die Öffnungen und Löcher in der Matrix für die Gasdiffusion erzeugen ($570 \text{ cm}^3 \text{ mm}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ bei Raumtemperatur), eine hohe Sauerstoffdurchlässigkeit bietet. Es ist möglich, Gas in (Silikon-)Kautschuken zu lösen. Daher kann Gas in das Material diffundieren und von Öffnung zu Öffnung wandern. Die Geschwindigkeit der Diffusion ist eine Funktion der Löslichkeit (abhängig von der Polarität von Gas und Kautschuk) und der Diffusionsrate (abhängig von der Größe des Gases).^[110] Die unterschiedliche Diffusionsrate kann zur Trennung von Gasen verwendet werden. Dimethylsilikonkautschuke bieten die größte O_2 -Permeabilität verschiedener Polymere, da das Si–O–Si-Grundgerüst flexibel ist.^[109] Diese Flexibilität hängt jedoch von der Polarität der an das Si–O–Gerüst gebundenen Reste ab, in diesem Fall Methyl. Als Katalysator für die Polymerisation kann entweder ein Diacetylperoxid oder Essigsäure verwendet werden. Es wird ein Platinvernetzer verwendet, was insbesondere bei Medizinprodukten üblich ist, da sie weniger unerwünschte Nebenprodukte bilden.^[111] Ein weiterer Vorteil von Elastomeren ist die Tatsache, dass nahezu alle vorstellbaren Formen erzeugt werden können. Die jeweilige Clusterverbindung wurde durch Lösen in Dichlormethan unter Dissoziation in TBA^+ -Ionen und $[\text{M}_6\text{I}_8\text{L}_6]^2$ -Cluster in Silikon eingebettet. Die Verfestigung der Matrix beginnt mit der Zugabe der zweiten Komponente (siehe experimenteller Abschnitt). Abbildung 33 zeigt das Beispiel von $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_6]$, welches in Silikon eingebaut ist.

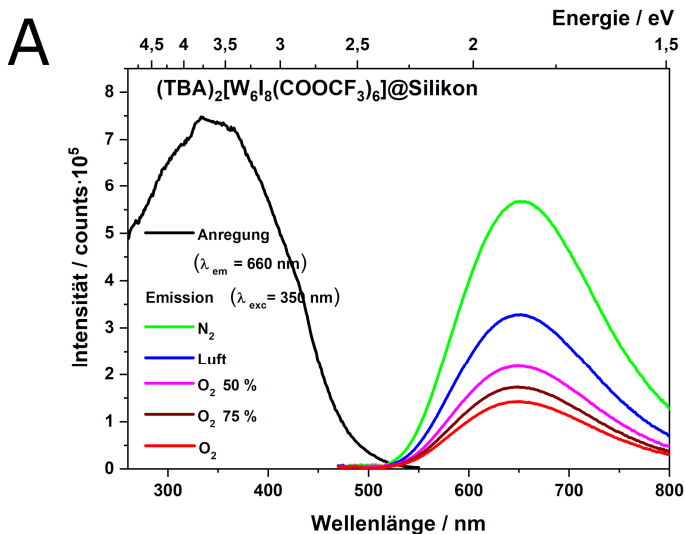
Lumineszenz von $A_2[M_6I_8L_6]@Silikon$

In Silikon eingebaute Cluster $(Org)_2[M_6I_8L_6]@Silikon$ zeigen ähnlich breite Anregungs- und Emissionsbanden wie im festen Zustand oder in Lösung. Kristalline Proben der ligandensubstituierten Verbindungen $[W_6I_8^iL_6^a]^{2-}$ zeigen Lumineszenzquenchingraten in der Größenordnung von 50 % für $L =$ Tosylat und 66 % für $L =$ Trifluoracetat (Abbildung 34 A, B).^[37, 38b]

Die Abhängigkeit der Emissionsintensität, d. h. der Lumineszenzquenchingrate vom Sauerstoffpartialdruck, kann als Maß für die Singulett-Sauerstoffproduktionsrate angesehen werden. Die aufgezeichneten Spektren von in Silikon eingebetteten Clustern zeigen nur geringe Abweichungen von denen der jeweiligen kristallinen Pulver (36 % bzw. 57 %). Die gemessenen Phosphoreszenzquantenausbeuten (Φ_P) steigen im Fall von $(TBA)_2[W_6I_8(C_7H_7SO_3)_6]$ von 0,028 in Lösung auf 0,14 @Silikon und für $(TBA)_2[W_6I_8(COOCF_3)_6]$ von 0,015 in Lösung auf 0,21 @Silikon. Dies ist nicht unerwartet, da bereits gezeigt wurde, dass Sauerstoffquenching in Lösung effizienter ist. $(TBA)_2[Mo_6I_8(C_7H_7SO_3)_6]$ zeigte nach dem Einbau in Silikon keinen signifikanten Unterschied in der Quantenausbeute.

Das Photolumineszenzspektrum von $(TBA)_2[Mo_6I_8(C_7H_7SO_3)_6]@Silikon$ (Abbildung 34 C) zeigt eine signifikante Verschiebung des Emissionsmaximums. Während für $(TBA)_2[Mo_6I_8(C_7H_7SO_3)_6]$ eine maximale Emissionslage bei etwa 660 bis 670 nm erwartet wird, ist eine Rotverschiebung hin zu 731 nm zu beobachten. Die Lebensdauern angeregter Zustände verringern sich von 147 μs (im Festkörper) auf 47 μs (@Silikon), was auf eine Art Transformation der Clusterverbindung hindeutet. Dieser Befund ist höchstwahrscheinlich auf die Hydrolyse des Clusters

bzw. die Substitution terminaler Liganden zu Aquahydroxokomplexen zurückzuführen, wie bereits in der Literatur beschrieben.^[90a] Diese Degradation ist bei Molybdänhalogenclustern im Vergleich zu Wolframhalogenclustern signifikant schneller.^[90a] Dasselbe Verhalten tritt hier zu Tage in dem Sinne, dass die Cluster@Silikon in der Silikonmatrix „verdünnt“ werden, welche Spuren von Sauerstoff und Wasser enthält und außerdem für kleine Moleküle und Gase durchlässig ist.^[109] Hydrolysierte- und Aquakomplexe zeigen tendenziell eine signifikante Abnahme der Phosphoreszenzintensität (aufgrund nicht strahlender Deaktivierung durch Wasser), einschließlich einer Rotverschiebung im Emissionsspektrum.^[90b] Die Lumineszenzspektren der Wolframverbindungen blieben in festem Zustand, in Lösung und eingebettet in Silikon mehr oder weniger gleich (Tabelle 9).



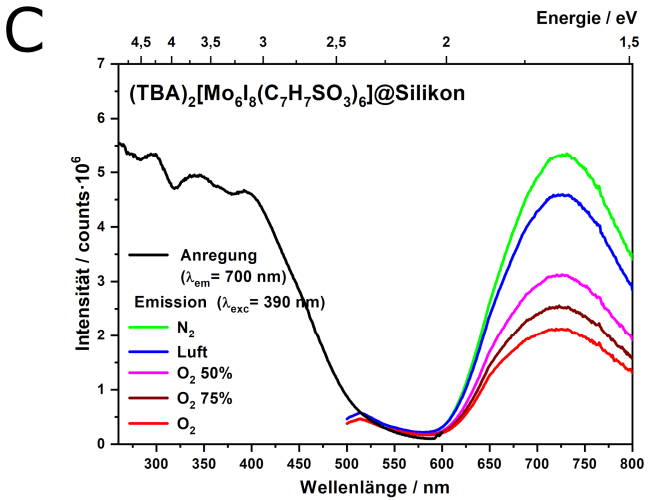
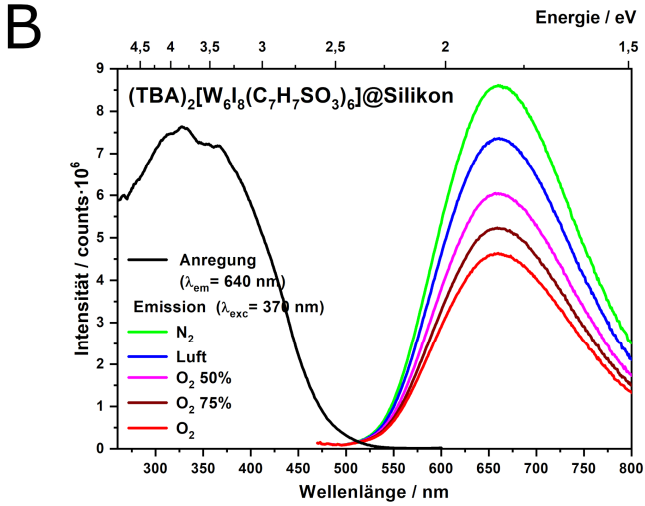


Abbildung 24: Anregungs- und Emissionsspektrum von (TBA)₂[W₆I₈(COOCF₃)₆] (A), (TBA)₂[W₆I₈(C₇H₇SO₃)₆] (B), and (TBA)₂[Mo₆I₈(C₇H₇SO₃)₆] (C) eingekapselt in Silikon, aufgezeichnet unter verschiedenen O₂-Partialdrücken im Bereich von 0 mbar O₂ (in N₂) bis 1013 mbar O₂ (reines O₂).

Tabelle 10: Lumineszenzeigenschaften von $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_6]$, $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_6]$ und $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{COOCF}_3)_6]$ im festen Zustand, in Lösung und nach dem Einbringen in Silikon.

Verbindung	Emissions - maximum in / nm		$\tau_{1/2} / \mu\text{s}$			$\text{N}_2/\text{O}_2^{\text{a)}$ quenching	Φ_p
	Pulver	N_2	Luft	O_2	Luft		
$(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_6]$							
Im Festkörper ^[38b]	678	24		11,9		50,4 %	
In Lösung ^[38b]	675	40,2	1,94	0,91		97,7 %	0,028
@Silikon	660	28	24	18		35,7 %	0,14
$(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_6]$							
Im Festkörper ^[112]	676	147	111	64		56,5 %	
In Lösung ^[112]	671	232	4,94	2,11		99,1 %	0,011
@Silikon	731	47	38	27		42,6 %	0,02
$(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{COOCF}_3)_6]$							
Im Festkörper ^[37]	660	29,2		9,9		66,1 %	0,04
In Lösung ^[37]	677	36	1,08	0,23		99,4 %	0,015
@Silikon	651	30,2		12,9		57,3 %	0,21

a) N_2/O_2 quenching: Lumineszenzlöschung beim Umschalten der Atmosphäre von N_2 auf O_2 .

Antibakterielle und antimykotische Untersuchungen der Silikonmaterialien

Eine Bewertung der Aktivität der antimikrobiellen photodynamischen Inaktivierung (PDI)^[113] auf der Oberfläche des reinen Silikons und der cluster-dotierten Materialien auf die gramnegativen Bakterien *E. coli*, *S. typhimurium*, *P. aeruginosa* und das grampositive Bakterium *S. aureus* wurde unternommen. Es wurde auch eine antimykotische photodynamische Inaktivierungsaktivität an *C. albicans* Pilzen beurteilt. Mit Mikroorganismen infizierte Proben wurden 10 Minuten lang mit einer weißen Punktlichtquelle (400–800 nm) bestrahlt (Abbildung 35).

Die erhaltenen Daten (Tabelle 11) zeigen, dass $(TBA)_2[W_6I_8(COOCF_3)_6]@Silikon$ und $(TBA)_2[W_6I_8(C_7H_7SO_3)_6]@Silikon$ eine merkliche lichtinduzierte antimikrobielle Aktivität zeigen, während $(TBA)_2[Mo_6I_8(C_7H_7SO_3)_6]@Silikon$ und reines Silikon nur eine sehr geringe Aktivität gegen die Negativkontrolle aufweisen, die keinem Licht ausgesetzt war. Da das Lumineszenzquenching durch Sauerstoff für $(TBA)_2[W_6I_8(COOCF_3)_6]$ (57,3 %) höher ist als für $(TBA)_2[W_6I_8(C_7H_7SO_3)_6]$ (35,7 %), wird angenommen, dass die Singulett-Sauerstoffproduktion im ersten Fall effizienter verläuft. Es war jedoch unerwartet, dass die PDI-Aktivität für $(TBA)_2[W_6I_8(C_7H_7SO_3)_6]@Silikon$ höher war als für die anderen Proben, während die Molybdänspezies die schlechteste PDI-Aktivität zeigt. Der mögliche Grund für dieses Verhalten könnte der Unterschied in der Singulett-Sauerstofflebensdauer sein, die auf den unterschiedlichen Selbstquenchingeffekt zurückzuführen ist, der zuvor an den Hexacyanidorhenium-Clusterkomplexen nachgewiesen wurde.^[114] Darüber hinaus wurde zuvor berichtet, dass oktaedrische Wolframiodidclusterkomplexe

$[W_6I_8L_6]^{2-}$ unter Beleuchtung nicht nur Singulett-Sauerstoff, sondern auch Superoxidionen O_2^- erzeugen können.^[35b] Ein solches reaktives Sauerstoffradikal hat eine signifikant höhere Lebensdauer als Singulett-Sauerstoff (Minuten gegenüber Mikrosekunden in wässrigem Medium)^[115] und können daher eine längere Wirkung auf Mikroorganismen haben. Diese beiden Möglichkeiten können der Grund für eine so niedrige PDI-Aktivität für $(TBA)_2[Mo_6I_8(C_7H_7SO_3)_6]@Silikon$ sein, die mit der PDI-Aktivität für das reine Silikon vergleichbar ist. Die präsentierten Daten für die Bakterienkulturen stimmen gut mit den zuvor für cluster-dotierte Fluoroplasten F-32L^[108] überein, d. h. die resistentesten Mikroorganismen hierbei sind grampositive *S. aureus* und gramnegative *P. aeruginosa*. Trotzdem zeigte $(TBA)_2[W_6I_8(C_7H_7SO_3)_6]@Silikon$ selbst für *S. aureus* und *P. aeruginosa* eine signifikante PDI-Aktivität mit einer Proliferationshemmung von Mikroorganismen bis zu 98 %. Die Daten der antimykotischen PDI-Aktivität von clusterbasierten Materialien werden zum ersten Mal vorgestellt.

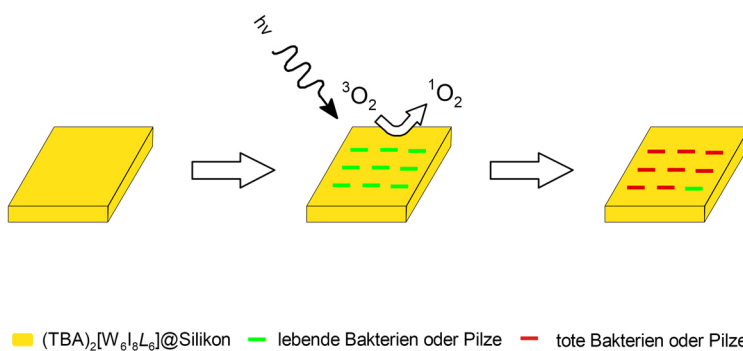


Abbildung 35: Schematischer Überblick über die antibakteriellen Eigenschaften von Cluster@Silikon.

Tabelle 11: Der Prozentsatz der koloniebildenden Einheiten im Vergleich zur Kontrolle für das cluster-dotierte Silikon nach Bestrahlung mit einer Weißlichtquelle. Das Konfidenzintervall wird für P = 0,95 berechnet.

Probe	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. typhimurium</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>C. albicans</i> (Pilz)
Negative Kontrollgruppe	100 ± 7	100 ± 6	100 ± 8	100 ± 11	100 ± 3
Reines Silikon	89,9 ± 7,1	99,4 ± 3,9	93,1 ± 4,8	88,0 ± 4,4	82,5 ± 6,8
(TBA) ₂ [W ₆ I ₈ (COOCF ₃) ₆]@Silikon	17,8 ± 2,4	1,7 ± 0,3	1,09 ± 0,05	9,2 ± 0,9	4,6 ± 0,5
(TBA) ₂ [W ₆ I ₈ (C ₇ H ₇ SO ₃) ₆]@Silikon	0,89 ± 0,09	0,8 ± 0,1	0,93 ± 0,05	2,1 ± 0,4	2,6 ± 0,2
(TBA) ₂ [Mo ₆ I ₈ (C ₇ H ₇ SO ₃) ₆]@Silikon	99,7 ± 4,5	90,2 ± 9,8	83,6 ± 4,8	67,6 ± 8,5	90,5 ± 5,4

Zusammenfassung

(TBA)₂[W₆I₈L₆]-Clusterverbindungen sind bekannt für ihre photophysikalischen Eigenschaften, einschließlich ihrer Aktivität als wirksame Singulett-Sauerstoffsensibilisatoren mit Luftsauerstoff. Der Einsatz von Singulett-Sauerstoff als rückstandsfreies Mittel bei der Neutralisation von Bakterien, Pilzen oder sogar Viren ist eine große Herausforderung.

Die betrachteten Clusterverbindungen gehören zu der kleinen Gruppe anorganischer Singulett-Sauerstoffsensibilisatoren, die in Gegenwart von Singulett-Sauerstoff, im Vergleich zu der Vielzahl ihrer organischen Gegenstücke, weitgehend intakt bleiben. Im Rahmen der aktuellen Exploration wurden Clusterverbindungen in eine Silikonmatrix eingebettet, um deren lichtinduzierte antimikrobielle Aktivität zu untersuchen. Die Verbundwerkstoffe (TBA)₂[W₆I₈L₆]@Silikon zeigen gute chemische und photochemische Stabilitäten mit ähnlichen Eigenschaften wie ihre jeweiligen kristallinen Pulver. (TBA)₂[W₆I₈(COOCF₃)₆]@Silikon und (TBA)₂[W₆I₈(C₇H₇SO₃)₆]@Silikon zeigen eine hohe lichtinduzierte antimikrobielle Aktivität gegen eine Reihe von Bakterien, einschließlich multiresistenter Krankenhauskeimen wie *S. aureus* und *P. aeruginosa* sowie Pilzen. Die etwas geringere Effizienz von (TBA)₂[W₆I₈(COOCF₃)₆]@Silikon könnte auf die längere Singulett-Sauerstofflebensdauer zurückgeführt werden.

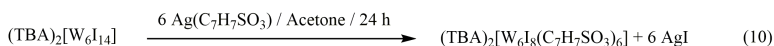
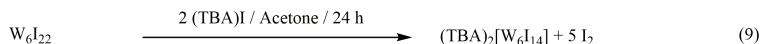
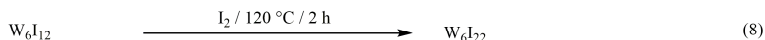
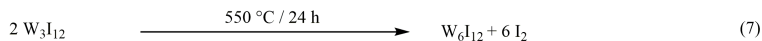
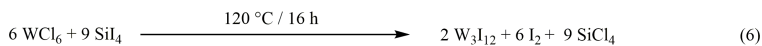
Synthese und Charakterisierung

Die Herstellung und strukturelle Charakterisierung von $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_6]$,^[38b] $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_6]$,^[38b, 91] und $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{COOCF}_3)_6]$ ^[37] wurde bereits in der Literatur berichtet. Es wird eine großvolumige Synthese für Wolframiodid-Leuchtstoffe mit dem $[\text{W}_6\text{I}_8]^{4+}$ -Kern eingeführt, die von W_6I_{22} anstelle von $\text{Cs}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ startet. W_6I_{22} wurde gemäß der Literatur hergestellt.^[8, 23] Die Produkte der einzelnen Reaktionsschritte wurden mittels Röntgenpulverbeugung überwacht und ausgewertet. W_6I_{22} wurde erstmals in einer großvolumigen Synthese erhalten. Dies zeigte ein Pulvermuster, welches mit zuvor erhaltenen Einkristalldaten übereinstimmt. Die Identität der daraus erhaltenen Verbindungen $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_6]$ und $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{COOCF}_3)_6]$ wurde durch Vergleich mit Einkristalldaten aus der Literatur nachgewiesen.

Synthese von $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8\text{L}_6]$ mit $\text{L} = \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3, \text{COOCF}_3$

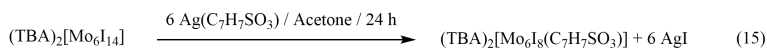
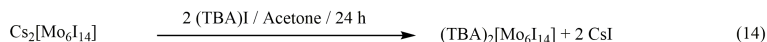
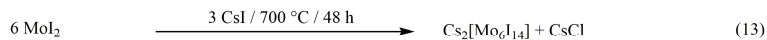
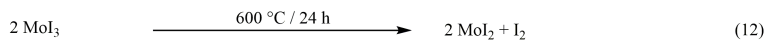
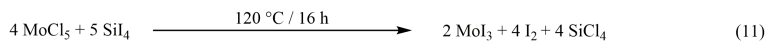
W_6I_{22} (5,0 g, 1,28 mmol) wurde in Aceton (100 ml, HPLC-Qualität) gelöst und $(\text{TBA})\text{I}$ (0,47 g, 1,28 mmol) wurde unter Luft hinzugegeben. Die Lösung wurde einen Tag gerührt und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur verdampft. Das Produkt wurde als dunkelgrünes Pulver erhalten. Iodspuren können durch Säulenchromatographie abgetrennt werden, um ein orangefarbenes Pulver zu erhalten.^[116] Ligandenaustauschreaktionen wurden durchgeführt, indem die terminalen Clusterliganden durch Zugabe von Silber-p-Toluolsulfonat bzw. Silbertrifluoracetat gemäß der folgenden Gleichung am Beispiel von

(TBA)₂[W₆I₈(C₇H₇SO₃)₆] ausgetauscht wurden.^[38b, 91] Alle Reaktionen (6–10) verlaufen in hohen Ausbeuten (> 95 %).



Synthese von (TBA)₂[Mo₆I₈L₆] mit L = C₇H₇SO₃

Die Synthese erfolgte nach dem Literaturverfahren^[38b] ausgehend von einem Halogenidaustausch von MoCl₅ und SiI₄ nach den folgenden Gleichungen am Beispiel von (TBA)₂[W₆I₈(C₇H₇SO₃)₆].^[38b, 91, 117] Alle Reaktionen (11–15) verlaufen in hohen Ausbeuten (> 95 %).



Synthese von Cluster@Silikon

Die Silikonmatrix wurde aus einem handelsüblichen Vulkanisationssilikon bei Raumtemperatur (*RTV2-Silikon SF33*) hergestellt. Typischerweise wurden 4 mg $(\text{TBA})_2[\text{M}_6\text{I}_8\text{L}_6]$ mit $M = \text{Mo}, \text{W}$ und $L = \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3, \text{COOCF}_3$ in 1 ml Dichlormethan (Lösung A) gelöst. Lösung A wurde mit 2 ml Komponentenbasis und 2 ml Komponentenkatalysator aus Silikon gemischt. Die Mischung wurde in eine selbst hergestellte Gussform gegeben und langsam für 5–10 Minuten evakuiert, um Luftblasen aus dem Silikon zu entfernen. Nach 24 h wurde der Verbundstoff entfernt. Alle Silikonscheiben von $A_2[\text{M}_6\text{I}_8\text{L}_6]@\text{Silikon}$ erschienen transparent mit einer gelben Körperfärbung (Abbildung 33), die typischerweise für den verdünnten Feststoff (gemahlen mit BaSO_4) oder die gelöste Clusterverbindung erhalten wurde. Wolframiodidcluster in Silikon zeigen eine sehr gute Stabilität. Die maximale Emission von $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_8(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_6]$, die als Indikator für die Stabilität dient, verschiebt sich nach sechs Monaten @Silikon nur minimal von 660 nm (1,88 eV) auf 662 nm (1,87 eV). Im gleichen Zeitraum zeigt die maximale Emission von $(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_6]$ eine Verschiebung von 731 nm (1,70 eV) auf 744 nm (1,67 eV), was auf eine anhaltende Hydrolyse der Verbindung hinweist.

Lumineszenz Messungen

Anregungs- und Emissionsspektren an $(\text{TBA})_2[\text{M}_6\text{I}_8\text{L}_6]@\text{Silikon}$ mit $M = \text{Mo}, \text{W}$ und $L = \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3, \text{COOCF}_3$ wurden mit einem Fluoreszenzspektrometer *FLS920* (*Edinburgh Instruments*) aufgenommen.

Photodynamische Inaktivierung

Die antibakterielle und antimykotische photodynamische Inaktivierungsaktivität der Materialien auf *Escherichia coli* (ATCC25922), *Staphylococcus aureus* (ATCC25923), *Salmonella typhimurium* (ATCC14028) und *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC27853) Bakterien und *Candida albicans* (ATCC10231) Pilzen wurde getestet. Die Bakterien und Pilze wurden in einem Lysogeny broth (LB)-Medium bei 37 °C kultiviert. In den Experimenten wurden in Kochsalzlösung verdünnte Mikroorganismen-Konzentrationen von $1-1,2 \cdot 10^6$ KBE/ml (KBE – koloniebildende Einheiten) verwendet. Die Anzahl lebensfähiger Mikroorganismen wurde durch Zählen der koloniebildenden Einheiten (KBE) nach 24 h Kultivierung geschätzt. Alle Experimente wurden dreifach mit einem Konfidenzintervall für $P = 0,95$ durchgeführt. Alle Silikonproben (Cluster@Silikon) wurden in Streifen mit einer Seitengröße von $0,5 \text{ cm} \times 2,0 \text{ cm}$ geschnitten. Die Streifen wurden mit Mikroorganismen in einer Lösung überzogen, dann auf eine trockene Oberfläche der Petrischalen gelegt und mit einer Punktlichtquelle L8253 (Hamamatsu) in einem Abstand von 20 cm 10 Minuten lang bestrahlt ($400-800 \text{ nm}$, 220 mW/cm^2) für jede Seite, d. h. die Streifen wurden in eine neue Trockenschale überführt und umgedreht, um die zweite Seite zu bearbeiten. Für die Negativkontrolle wurden alle beschriebenen Verfahren durchgeführt, aber die Streifen wurden zur gleichen Zeit an einem dunklen Ort platziert. Nach der Bestrahlung wurden die Streifen in Reagenzgläser gegeben und 1 min mit $1000 \mu\text{L}$ Salzlösung suspendiert. $1000 \mu\text{L}$ des Kulturmediums wurden aus dem Reagenzglas gesammelt und in LB-Agar-Kulturmedium kultiviert. Die Anzahl der Kolonien wurde nach 24 h gezählt.

V. [Krypt-RE]-[W₆I₁₄] mit RE = Yb, Nd, Lu

Dieses Kapitels wurde veröffentlicht unter dem Titel: „Energy Transfer in Supramolecular [Crypt-RE]-[W₆I₁₄] Solids“ unter der Mitwirkung von Dr. Wolfgang Leis, Aaron Eckhardt, Dr. Markus Ströbele, Dr. David Enseling, Prof. Dr. Thomas Jüstel und Prof. Dr. Hans-Jürgen Meyer.

Dr. Wolfgang Leis und Prof. Dr. Michael Seitz stellten die verwendeten Kryptatverbindungen bereit und führten die Lumineszenzmessungen der trivalenten Kryptate durch. Die weiteren Lumineszenzmessungen wurden von Dr. David Enseling und Prof. Dr. Thomas Jüstel ausgeführt und ausgewertet. Aaron Eckardt half bei der Synthese der ein- und zweiwertigen Cluster-Kryptat-Verbindungen im Rahmen seiner Bachelorarbeit und Dr. Markus Ströbele half bei der Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen. Darüber hinaus wurden die Einkristallmessungen von Dr. Jakub Wojciechowski (*Rigaku*), Dr. Hartmut Schubert und Dr. Cäcilia Maichle-Mössmer (Universität Tübingen) durchgeführt.

Einleitung

Die Emission von Seltenerdionen (RE) wird häufig in verschiedenen Anwendungen eingesetzt.^[118] Die direkte Anregung dreiwertiger Seltenerdionen ist aufgrund der schmalen Absorptionsbanden und des niedrigen Absorptionskoeffizienten dieser Seltenerdionen problematisch, was der Grund für die Entwicklung einer Vielzahl von Sensibilisierungsschemata für Eu³⁺- oder Tb³⁺-aktivierte Leuchtstoffe ist. Daher wird

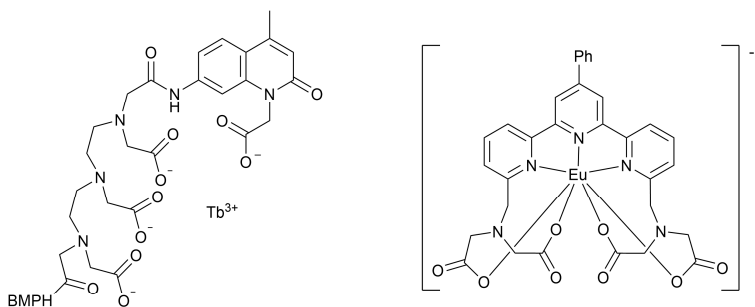
eine indirekte Anregung mit Hilfe eines Energietransfers vom Liganden zum Metallzentrum über organische oder anorganische Liganden verwendet. Häufig verwendete Seltenerdkomplexe umfassen β -Diketonate,^[119] Phenanthrene,^[120] Phenanthroline,^[121] Terpyridine,^[122] Carbostyrile,^[123] Bipyridine,^[124] Porphyrin-Komplexe,^[125] EDTA^[126]/DTPA,^[123a, 127] DOTA-Komplexe,^[128] sowie Kronenether^[129] und Kryptate^[130].

Allen gemein ist, dass das Seltenerdion von einem oder mehreren multidentaten Liganden umgeben ist. Ein anderer Typ sind Komplexe mit Seltenerdionen welche mit einem anderen Metallkomplex verbunden sind und als Sensitizer dienen, so z. B. Ytterbium-DOTA-Komplexe, die mit einem Porphyrin-Palladium-Komplex^[131] oder Carbostyryl^[123b] funktionalisiert sind. Weiterhin sind rein anorganische Antennen im Festkörper, wie Cr^{3+} als Sensitizer für Nd^{3+} in $\text{LiNbO}_3:\text{Nd},\text{Cr}$ ^[132] oder in Yttriumaluminiumgranat (YAG: Nd,Cr),^[133] bekannt. Abbildung 36 gibt einen Überblick über die Strukturen von gewöhnlich benutzten Komplexen, welche in der Lage sind, Seltenerdionen anzuregen.

Im Folgenden liegt der Fokus auf Seltenerdionen, die in Trisbipyridin-Kryptanden eingebaut sind, da die erhaltenen Kryptate selbst unter harschen chemischen Bedingungen keine Anzeichen der Zersetzung zeigen.^[134]

Kryptate sind Koordinationsverbindungen, welche aus Kryptanden (multidentale Liganden mit einem dreidimensionalen Hohlraum) und verschiedenen Kationen inklusive Seltenerdionen aufgebaut sind. Kryptate, die optisch aktive Kationen beinhalten, wurden hinsichtlich ihrer verschiedenen Anwendungen als

Lumineszenzsensoren für die Energieumwandlung, für die Wirkstoffentdeckung sowie biomedizinische Anwendungen untersucht.^[135]



BMPH = N-(β -maleimidopropionic acid) hydrazide

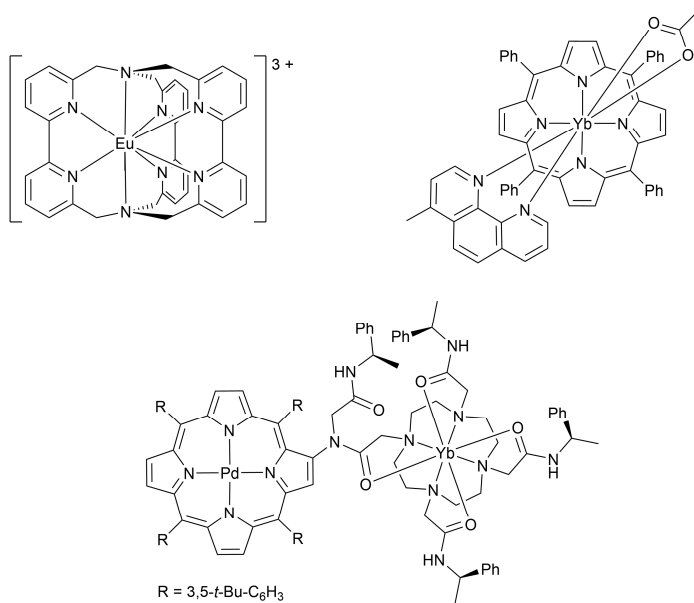


Abbildung 25: Eine Auswahl von gewöhnlich benutzten Komplexen um Seltenerdionen anzuregen, so z. B. DTPA-Carboxystyryl-Komplexe, Terpyridin-Komplexe, Kryptanden, Porphyrin-Komplexe, und DOTA-Komplexe funktionalisiert mit Porphyrin-Palladium (von oben nach unten, mit unterschiedlicher Anregungseffizienz).

Allen oben genannten Komplexen ist gemeinsam, dass eine indirekte Anregung der Seltenerdmission über eine Antenne energiereiche Anregung im UV-Bereich erfordert. In dieser Arbeit wird der Wolframiodidcluster $[\text{W}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ als Ion vorgestellt, welcher durch sichtbares Licht angeregt werden kann.

Wolframclusterverbindungen mit dem $[\text{W}_6\text{X}_{14}]^{2-}$ -Ion, wobei X ein Halogenid (Cl, Br, I) ist, wurden für ihre vielversprechenden photophysikalischen Eigenschaften beschreiben, so z. B. ihre tiefrote Phosphoreszenz.^[36, 38b, 97, 136] Unter diesen wurden Wolframiodidcluster auf Grund ihrer hohen Lumineszenzquantenausbeuten fokussiert. Alkalimetallverbindungen wurden als $A_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ für $A = \text{Li}-\text{Cs}$ ^[74, 87] sowie die entsprechenden Erdalkaliverbindungen $EA[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ mit $EA = \text{Mg}-\text{Ba}$ ^[137] berichtet. Clusterverbindungen von $[\text{W}_6\text{X}_{14}]^{2-}$ sowie ligandensubstituierte $[\text{W}_6\text{I}_8\text{L}_6]^{2-}$ -Cluster werden üblicherweise als (*n*-)Tetrabutylammoniumsalze (TBA) hergestellt, da sie in mehreren organischen Lösungsmitteln löslich sind und als geeignete Spezies für Lumineszenzstudien gelten. Die Lumineszenzquantenausbeute von kristallinem $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ wurde nach verschiedenen Berichten im Bereich zwischen 0,16 und 0,33 angegeben.^[90b, 116] Kürzlich wurde für kristallines $(\text{PPN})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ ($\text{PPN} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$)^[116] eine bemerkenswert hohe Lumineszenzquantenausbeute in der Größenordnung von 0,42 erreicht, was Fragen zur Rolle der Kationen (insbesondere ihrer Größe) bei der Festkörperlumineszenz von $[\text{W}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ -Clustern aufwirft, da angenommen wurde, dass Kationen eher die Packungsabfolge in der Struktur als die spektroskopischen Eigenschaften von Clustern beeinflussen.

Die zugrunde liegenden photophysikalischen Eigenschaften von $[\text{W}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ -Clustern, einschließlich Anregung, Intersystem Crossing (ISC) in Tripletzustände und der

Energieübertragung von angeregten Triplettzuständen auf Sauerstoff unter Bildung von Singulett-Sauerstoff ($a^1\Delta_g$), sind in der Literatur ausreichend beschrieben.^[39a, 40a, 40b] Ligandensubstitutionen dieser grundlegenden Clustertyps ermöglicht, dass hohe Singulett-Sauerstoffquantenausbeuten ($> 90\%$)^[39a] als potenzielles Ziel für therapeutische Anwendungen angesehen werden.^[45-46]

In dieser Arbeit wird der Energietransfer von einem Vis angeregten $[W_6I_{14}]^{2-}$ -Cluster zu einem Metall-Kryptat-Komplex innerhalb einer supramolekularen Kryptat-Cluster-Anordnung untersucht. Es wurde ein Kryptate ausgewählt, um Seltenerdionen einzuführen, da Wolframiodidcluster vom Typ $RE(III)[W_6I_{14}]$ oder sogar $RE(II)[W_6I_{15}]$ nicht bekannt sind. Gängige Kryptate auf Basis von Trisbipyridin benötigen zur Anregung UV-Licht im Wellenlängenbereich bis zu 350 nm. Zur Verwendung als Markierung bei biologischen Anregungen, sind Wellenlängen im Vis-Bereich eher geeignet, um phototoxische Einflüsse zu verhindern. Ein kürzlich entwickeltes Kryptat auf Basis von β -Carbolin und Bipyridin-N-oxiden kann mit Wellenlängen bis zu 476 nm angeregt werden und bietet zusätzlich den Vorteil einer stabilen Chiralität.^[138] Die $[W_6I_{14}]$ -Clusterverbindungen in dieser Arbeit ermöglichen eine Anregung mit Wellenlängen bis zu 550 nm.^[74]

Kryptate treten als große Kationen auf, fast so groß wie $[W_6I_{14}]^{2-}$ -Cluster und bieten im Vergleich zu anderen Komplexbildnern eine hohe Selektivität und Bindungsstärke zum Metallkation, was bedeutet, dass unterschiedliche Kryptanden für den Einbau verschiedener Kationen benötigt werden. Daher wurden zwei unterschiedliche Kryptanden mit einer Auswahl von Kationen und dem $[W_6I_{14}]^{2-}$ -

Cluster kombiniert, was zu den Zusammensetzungen [$\{C_{18}H_{36}N_2O_6\}_2A$][W_6I_{14}] mit $A = K, Rb, Cs$ und [$\{C_{24}H_{35}N_4O_4\}Na$] $_2$ [W_6I_{14}] mit Natrium führte. Kryptate, welche für Seltenerdionen geeignet sind, wurden ausgehend von Kryptanden auf der Basis von Trisbipyridin als [$\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}RE \cdot Cl$][W_6I_{14}] und [$\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}RE \cdot DMSO$] $_2$ [W_6I_{14}] $_3$ mit $RE = Nd, Yb, Lu$ erhalten. Es werden die Synthesen, Kristallstrukturen und Lumineszenzeigenschaften dieser Verbindungen berichtet.

Resultate und Diskussion

Kryptat-[W_6I_{14}]-Verbindungen wurden als gelbe bis orangefarbene Feststoffe aus Reaktionen in organischen Lösungen von A_2 [W_6I_{14}] mit einem Kryptanden oder Kryptat erhalten. Anfängliche Reaktionen wurden mit handelsüblichem [2.2.2]Kryptand (**1**) durchgeführt und ergaben K-, Rb-, und Cs-Kryptate. Das Na-Kryptat wurde unter Verwendung eines von [2.2.2]Kryptand abgeleiteten

Kryptanden (**2**) hergestellt, indem eine Diethoxyethan-Einheit gegen eine Bipyridin-Einheit ausgetauscht wurde. Schließlich wurde ein Derivat eines Trisbipyridin-Kryptanden (**3**) verwendet, um Seltenerdionen aufzunehmen, was zu Nd-, Yb-, und

Lu-Kryptaten führt. Alle Kryptationen und der $[W_6I_{14}]^{2-}$ -Cluster selbst sind in
Abbildung 37 dargestellt. In einem Versuch, insbesondere das Infrarot

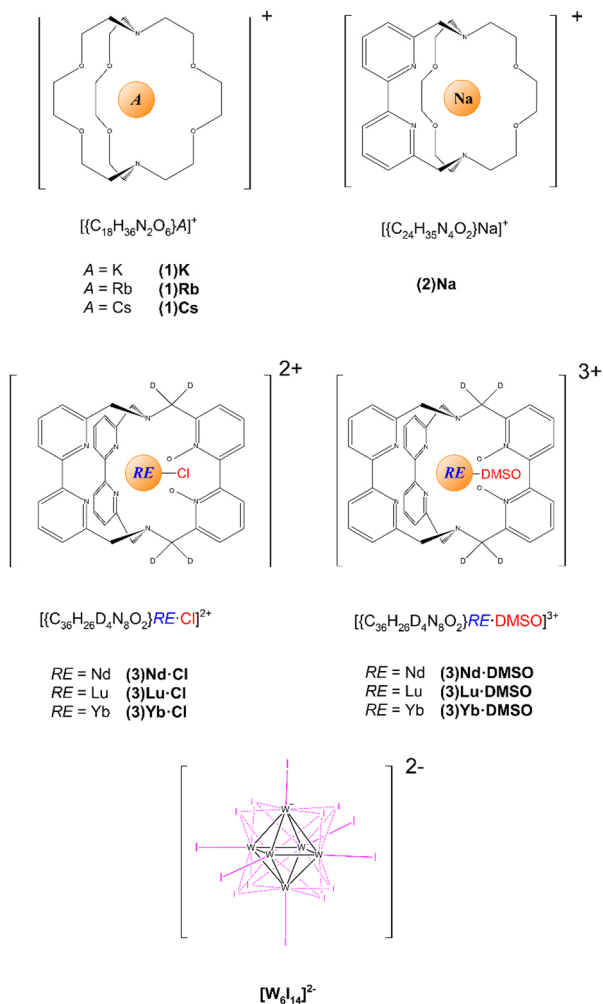


Abbildung 26: Schematischer Überblick über die Kryptate, welche in Kombination mit dem $[W_6I_{14}]^{2-}$ -Cluster (unten) verwendet wurden. Hierbei symbolisieren **(1)**, **(2)** und **(3)** die drei verschiedenen verwendeten Kryptandengrundkörper.

-Lumineszenzquenching von Yb^{3+} und Nd^{3+} zu verringern, wurden Wasserstoffatome von Methylengruppen in **(3)** teilweise durch Deuterium ersetzt.^[139] Strukturverfeinerungsdaten aller Verbindungen sind in Tabelle 12 bis Tabelle 14 aufgeführt.

(1)K-, (1)Rb-, (1)Cs- und (2)Na-Kryptate

Der [2.2.2.]Kryptand wurde mit $A_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ in einem Molverhältnis von 2:1 in Aceton/Ethanol umgesetzt, um einen Kryptatcluster zu bilden, in dem das jeweilige Alkaliion $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ des verwendeten Clusters in den Kryptanden eingebaut ist. Hierbei wird eine Verbindung der Zusammensetzung $[\{\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6\}A]_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ erhalten. Kristallstrukturen von **(1)K**, **(1)Rb** und **(1)Cs** wurden aus Röntgeneinkristalldaten gelöst und verfeinert. Alle drei Verbindungen kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Tabelle 12). Die Kristallstrukturen können als alternierende Schichtanordnung von $[\{\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6\}A]^+$ - und $[\text{W}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ -Clusterionen beschrieben werden. Da der Kryptatbaustein nicht kugelförmig ist, kann keine dichteste Kugelpackung der Bausteine angenommen werden. Alle drei Verbindungen wurden aus Lösungsmittel (DMSO/Aceton) mit unterschiedlichen Mengen an Lösungsmittelmolekülen in der Struktur kristallisiert, was zu den Zusammensetzungen **(1)K**·2 Aceton, **(1)Rb**·DMSO, **(1)Cs** · 0,82 Aceton · 0,58 H_2O führte. Die Reaktion von $\text{Cs}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ mit $[\{\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{O}_4\}\text{Na}]\text{Br}$ ergab ein gelbes Pulver, das durch Röntgeneinkristallverfeinerung als $[\{\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{O}_4\}\text{Na}]_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ **(2)Na** charakterisiert wurde.

Zusätzlich wurde das Erdalkaliekryptat $[\{C_{18}H_{36}N_2O_6\}Sr][W_6I_{14}]$ aus der Reaktion von $Sr[W_6I_{14}]$ mit [2.2.2]Kryptand in Acetonitrillösung hergestellt. Das erhaltene Pulver wurde aus Dimethylformamid (DMF) kristallisiert, was zu der Zusammensetzung $[\{C_{18}H_{36}N_2O_6\}Sr(H_2O)(DMF)][W_6I_{14}] \cdot 2,7 \text{ DMF} \cdot 0,30$ Acetonitril führte. **1(Sr)** wird nicht weiter diskutiert, nachdem keine signifikante Lumineszenzintensität bei Raumtemperatur beobachtet werden konnte.

(3)Nd·Cl-, (3)Lu·Cl-, (3)Yb·Cl- und (3)Nd·DMSO-, (3)Lu·DMSO-, (3)Yb·DMSO-Krytate

$Cs_2[W_6I_{14}]$ und $[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}RE \cdot Cl]Cl_2$ mit $RE = Nd, Lu, Yb$ wurden in einem Molverhältnis von 1:1 in Acetonlösung umgesetzt. In allen drei Fällen wurden im Laufe von zwölf Stunden orange bis braune Pulverniederschläge erhalten, die isoliert und mit Wasser gewaschen wurden, um $CsCl$ zu entfernen. Basierend auf dem Molverhältnis von 1:1 wurde eine Verbindung der Zusammensetzung $[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}RE \cdot Cl][W_6I_{14}]$ erwartet. Ein entsprechendes $W:RE:Cl$ -Verhältnis von 6:1:1 wurde durch EDX-Messungen (Tabelle 12) für alle drei Proben bestätigt.

Tabelle 12: Energiedispersive Röntgenspektroskopiemessung von den Produkten aus der Reaktion von $Cs_2[W_6I_{14}]$ mit $[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}RE \cdot Cl]Cl_2$ mit $RE = Nd, Lu, Yb$. Die Ergebnisse sind auf die sechs Wolframatome von $[W_6I_{14}]^{2-}$ normalisiert.

Element	Gemessene Zusammensetzung (3)Lu·Cl	Gemessene Zusammensetzung (3)Nd·Cl	Gemessene Zusammensetzung (3)Yb·Cl
W	6	6	6
I	12,27 ± 2,67	13,78 ± 1,50	7,90 ± 1,76
RE	0,97 ± 0,06	0,95 ± 0,10	0,98 ± 0,10
Cl	0,92 ± 0,17	1,09 ± 0,29	1,07 ± 0,19

Die erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogramme, die für **(3)Yb·Cl** und **(3)Lu·Cl** erhalten wurden, erschienen sehr ähnlich. Jedoch wurde für **(3)Nd·Cl** ein unterschiedliches Muster erhalten, was auf unterschiedliche Lösungsmittelgehalte in der Elementarzelle zurückzuführen sein könnte (Abbildung 38).

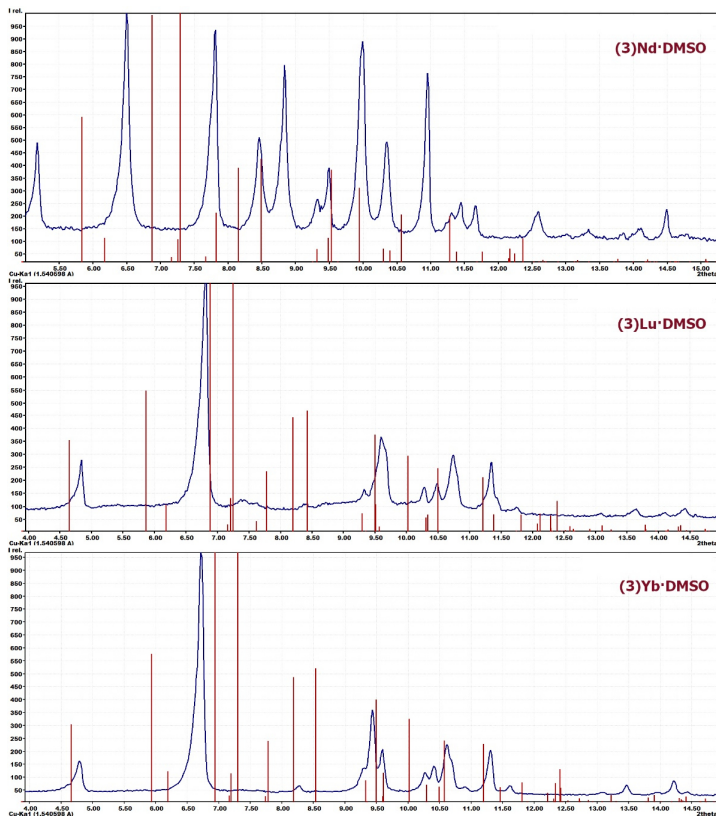


Abbildung 38: Röntgenpulvermessungen des Produkts aus der Reaktion von $[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}RE \cdot Cl]Cl_2$ mit $Cs_2[W_6I_{14}]$. Da sich die Menge der in den Einkristallen enthaltenen Lösungsmittel unterscheidet, wird nicht erwartet, dass die Messungen übereinstimmen. Pulvermessungen der angenommenen Verbindungen **(3)RE·Cl** zeigen das gleiche Muster für $RE = Yb$ und Lu . Bragg-Positionen und Intensitäten der Referenzverbindungen $[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}RE \cdot Cl]_2[W_6I_{14}]_3$ sind als rote Bragg-Positionen dargestellt.

Nach erfolglosen Versuchen, Einkristalle von **(3)Nd·Cl**, **(3)Lu·Cl** und **(3)Yb·Cl** zu erhalten, wurden ihre Pulver in DMSO gelöst und umkristallisiert, um Einkristalle zu erhalten. Während dieses Prozesses wurde eine strukturelle Veränderung aus den aufgenommenen Röntgenpulverdiffraktogrammen (Abbildung 38) ersichtlich. Kristallstrukturverfeinerungen offenbarten die Substitution des Chlorids in **(3)RE·Cl** durch DMSO, welches über das Sauerstoffatom gebunden ist und **(3)RE·DMSO** ergibt (Abbildung 39). Die Bipyridineinheiten, welche das DMSO-κO flankieren sind leicht auseinanderbewegt, um den räumlichen Bedarf des DMSO-Moleküls zu berücksichtigen. Schlussendlich wird die Substitution begleitet von einer Änderung der allgemeinen Ladung des Kryptats von +2 auf +3 und führt zu $[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}RE·DMSO]_2[W_6I_{14}]_3$ mit $RE = Nd, Yb, Lu$. Die Verbindungen **(3)RE·DMSO** kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Elementarzelle beinhaltet den $[W_6I_{14}]^{2-}$ -Baustein und das Kryptat in einem Verhältnis von 2:3, wobei das jeweilige Seltenerdskation in den Kryptanden eingebaut wird.

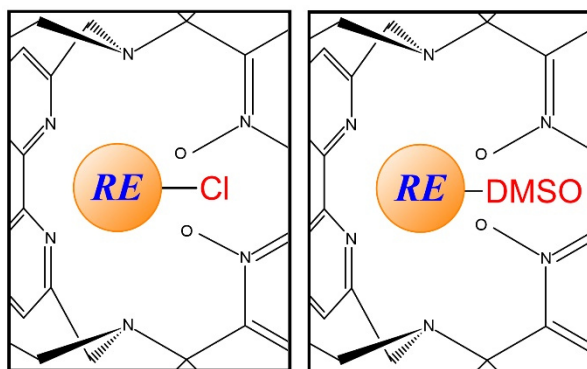


Abbildung 27: Schematische Präsentation von $RE-Cl$ und $RE-DMSO$ in den Strukturen von $[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}RE·Cl]^{2+}$ und $[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}RE·DMSO]^{3+}$.

Lumineszenz

Die elektronische Struktur der Cluster des Typs $[W_6X_{14}]$ mit $X = Cl, Br, I$ ist wohlbekannt.^[97] Nach Anregung des Grundzustands (über Ligand-Metall-Ladungstransfer^[140]) und Intersystem Crossing in angeregte Tripletzustände tritt eine radiative Relaxation des Clusters unter Phosphoreszenz auf, typischerweise im Bereich von 700 nm (Abbildung 40).

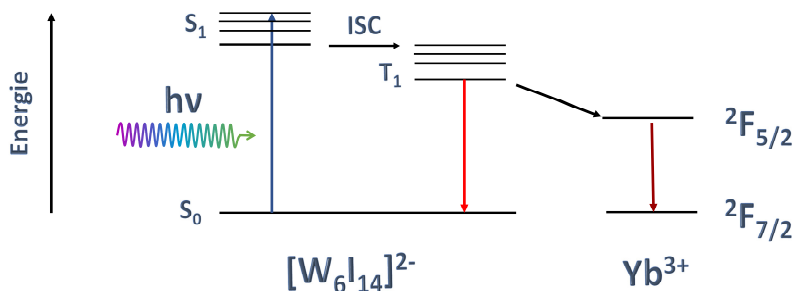


Abbildung 28: Elektronische Übergänge in $[W_6I_{14}]^{2-}$ zeigen die Anregung von S_0 nach S_1 , Intersystem Crossing (ISC) in Tripletzustände und einen Energietransfer in 4f-Niveaus von Yb^{3+} , wobei sich der angeregte Zustand $^2F_{5/2}$ von Yb^{3+} bildet.

Ein Energietransfer von angeregten Tripletzuständen des Clusters auf molekularen Sauerstoff mit dem entsprechenden Quenching der Lumineszenz (unter der Bildung von Singulett-Sauerstoff) wurde als ein möglicher Deaktivierungskanal berichtet. Ein entsprechender Deaktivierungskanal angeregter Clusterzustände kann durch einen Energieübertrag von angeregten Clusterzuständen auf ein Seltenerdion angenommen werden, beispielsweise wenn ein Energieübertrag in den $^2F_{7/2}$ -Grundzustand von Yb^{3+} erfolgen kann (Abbildung 40). Aufgrund der Stabilität der $4f^{14}$ -Konfiguration des Yb^{2+} -Ions kann die $^2F_{5/2} - ^2F_{7/2}$ Emission auch auf einen internen Redoxprozess

zurückzuführen sein, welcher einen Elektronentransfer von angeregten Zuständen des Clusteranions auf Yb^{3+} -Ionen beinhaltet.^[141] In den Lumineszenzspektren gibt es keine zuordenbare Emission von Charge-Transfer-Zuständen, sondern es ist nur die Emission von Yb^{3+} zu beobachten. Im Falle des Nd^{3+} -Kryptats jedoch sind die vergleichbaren Charge-Transfer Anregungen unwahrscheinlich, da die zugehörigen Charge-Transfer-Niveaus energetisch höher liegen. Entsprechende Photolumineszenzstudien wurden an Festkörperproben durchgeführt.

(1)K, (1)Rb, und (1)Cs

Proben von **(1)K**, **(1)Rb**, and **(1)Cs** zeigen typische breite Anregungsspektren von ungefähr 200 nm bis 550 nm, wie es vom $[\text{W}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ -Cluster zu erwarten war. Nach Anregung bei 430 nm zeigen alle Proben breite Emissionsspektren im tiefroten Bereich, wobei die Emissionsbandenmaxima bei 705 nm für **(1)Na**, bei 702 nm für **(1)K** 708 nm für **(1)Rb** und bei 709 nm für **(1)Cs** liegen. Zum Vergleich zeigen $A_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ -Verbindungen mit A = Alkalimetall eine große Verschiebung des Emissionsmaximums von (665–710 nm).^[74, 87]

Andere $A_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ -Verbindungen mit großen Kationen (PPh₄, PPN) zeigen im kristallinen Zustand bei Raumtemperatur Emissionsmaxima zwischen 690 nm und 696 nm.^[116] Die Lebensdauern von **(1)K–(1)Cs** liegen zwischen 10 und 13 μs , was mit Ergebnissen übereinstimmt, die für andere Verbindungen mit dem $[\text{W}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ -Cluster berichtet wurden.^[74, 116] Im Festkörper ist kein signifikantes Sauerstoffquenching für **(1)K–(1)Cs** zu beobachten. Bei Anregung bei Raumtemperatur mit einer üblichen 365 nm UV-Lampe ist die Emission von $[\text{W}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ -Verbindungen mit organischen Kationen (TBA, PPh₄, PPN) für das Auge

deutlich sichtbar, wie es auch für **(1)K**, **(1)Rb**, und **(1)Cs** der Fall ist. Im Gegensatz zu dieser Beobachtung wird die Emission von $A_2[W_6I_{14}]$ mit $A = \text{Li-Cs}$ nur bei niedrigen Temperaturen beobachtet (Abbildung 41).

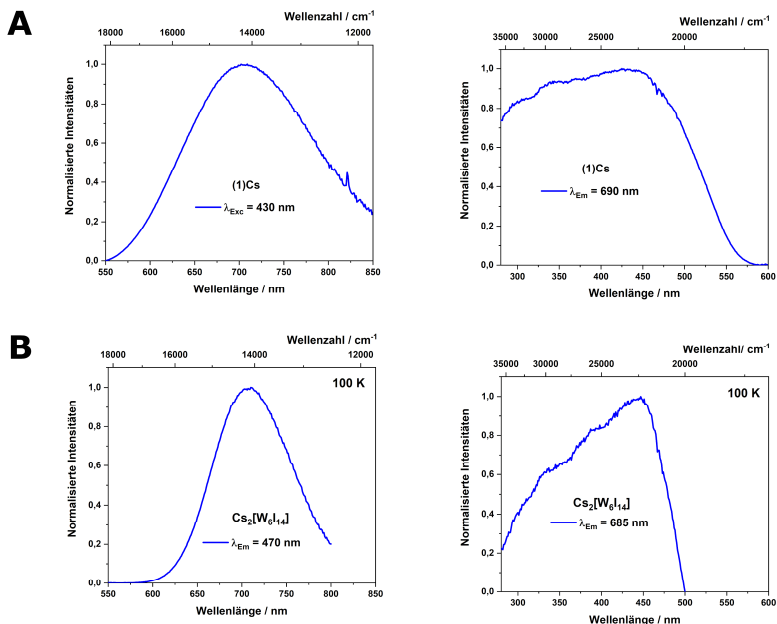


Abbildung 41: Die normalisierten Emissionsspektren von kristallinem **(1)Cs** (A, Raumtemperatur) und $\text{Cs}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ (B, bei 100 K) zeigen die $[\text{W}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ -Emissionen bei Anregung der Clusteranionen mit jeweils Licht der Wellenlänge 430 nm und 470 nm. Anregungsspektren wurden bei einer Emission von 690 nm und 685 nm für den $[\text{W}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ -Cluster aufgezeichnet.

(3)Nd·Cl, (3)Lu·Cl, und (3)Yb·Cl

Normalerweise zeigen Kryptate mit RE^{3+} -Ionen welche auf Bipyridin basieren schmale Absorptionsbanden unter 350 nm ($< 28600 \text{ cm}^{-1}$).^[139] Kryptate die ein lumineszentes Seltenerdion tragen, zeigen die charakteristischen Emissionsbanden

des entsprechenden Metallions, falls ein Energietransfer vom Kryptand zum Metall effektiv ist. Dies kann der Fall sein, wenn das energetisch niedrigste Triplett-niveau des Kryptanden mehr als 2000 cm^{-1} höher liegt als das angeregte Niveau des Seltenerdions. Ein Energietransfer von Ligand zu RE^{3+} ist möglich, wenn das Triplett-niveau des Liganden höher ist als das angeregte Niveau des Seltenerdions.^[138b, 139] Das ${}^2F_{5/2}$ -Niveau von Yb^{3+} liegt bei ca. 10250 cm^{-1} , während das ${}^4F_{3/2}$ -Niveau von Nd^{3+} bei ca. 11500 cm^{-1} liegt.^[142] Nd^{3+} zeigt typischerweise drei Emissionsbänder im Infrarotbereich, nämlich die Übergänge ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$, und ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{13/2}$, während Yb^{3+} nur den Übergang ${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$ besitzt.^[143]

Es wurden Photolumineszenzexperimente von **(3)Nd·Cl**, **(3)Lu·Cl**, **(3)Yb·Cl** und **(3)Nd·DMSO**, **(3)Lu·DMSO**, **(3)Yb·DMSO** durchgeführt. Die DMSO-haltigen Spezies zeigten keine Lumineszenz, weder für das Clusteranion noch für Nd^{3+} oder Yb^{3+} , daher wurden alle weiteren Messungen an den chloridhaltigen Verbindungen durchgeführt. Eine Erklärung für das Fehlen der Lumineszenz des DMSO-Addukts könnte auf das Quenching der RE^{3+} -Emission durch Obertöne der C–H Schwingung zurückzuführen sein.

Die Anregungsspektren von **(3)Nd·Cl**, **(3)Lu·Cl** und **(3)Yb·Cl** zeigen Ähnlichkeit mit den Anregungsspektren des $[W_6I_{14}]^{2-}$ -Clusterkerns mit einer breiten Bande vom UV-Bereich bis zu 550 nm . Nach Anregung bei 400 nm wurde eine Emission bei 977 nm für **(3)Yb·Cl** (Abbildung 42 A) beobachtet, was auf den ${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$ Übergang von Ytterbium zurückzuführen ist (Literatur: $975\text{ nm}^{[139]}$).

Für **(3)Nd·Cl** (Abbildung 42 B) wurden Emissionsbanden bei 1072 nm und 1336 nm detektiert, was mit den Übergängen ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$ (Literatur: 1075 nm^[139]) und ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{13/2}$ von Neodym übereinstimmt. Die Emissionsbande von $[W_6I_{14}]^{2-}$ ist in diesen Proben nicht detektierbar, jedoch erscheint bei tiefen Temperaturen (gemessen bei 77 K) eine Bande in der Lutetiumprobe die der $[W_6I_{14}]^{2-}$ -Emission zuzuordnen ist (Abbildung 43 A). Die Lebenszeiten der $[W_6I_{14}]^{2-}$ -Clusteremission in **(3)Lu·Cl** wurde gemessen mit 0,86 μ s. Die Lebenszeiten des Clusterkerns $[W_6I_{14}]^{2-}$ liegt typischerweise im Bereich zwischen 12–20 μ s.^[116] Die Lebenszeiten der RE^{3+} -Emissionen wurden dadurch erhalten, dass die Abklingkurven von **(3)Nd·Cl** und

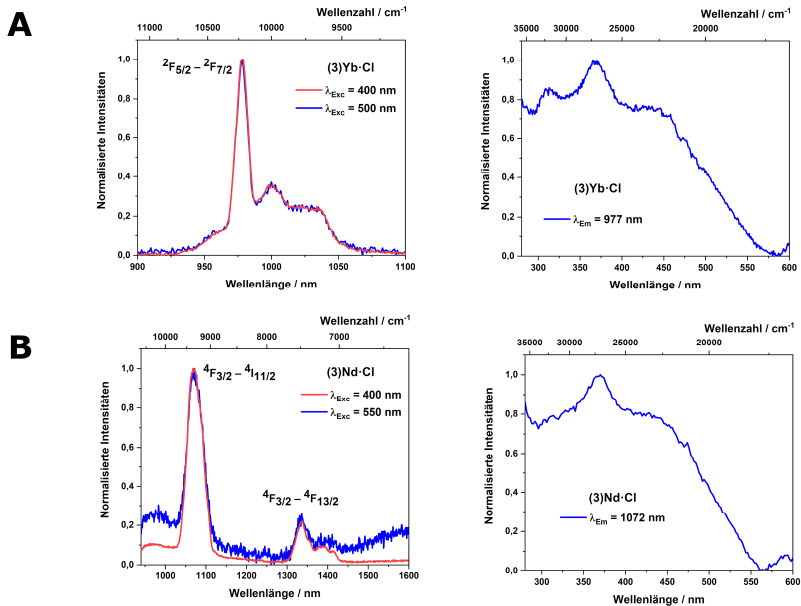


Abbildung 29: Normalisierte Emissionsspektren von kristallinem **(3)Yb·Cl** (A) und **(3)Nd·Cl** (B) zeigen die Yb^{3+} - bzw. Nd^{3+} -Emission bei Anregung des Clusterkerns mit 400 nm und 550 nm. Anregungsspektren werden bei der Emission von 977 nm für Yb^{3+} und der Emission bei 1072 nm für Nd^{3+} aufgezeichnet.

(3)Yb·Cl monoexponential gefittet wurden. Daraus resultierten Lebenszeiten von 0,53 μ s und 3,10 μ s.

Es sind keine Lebenszeiten von kristallinem $[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}Yb\cdot Cl]Cl_2$ oder $[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}Nd\cdot Cl]Cl_2$ bekannt, jedoch wurden Daten in Lösung veröffentlicht.^[139]

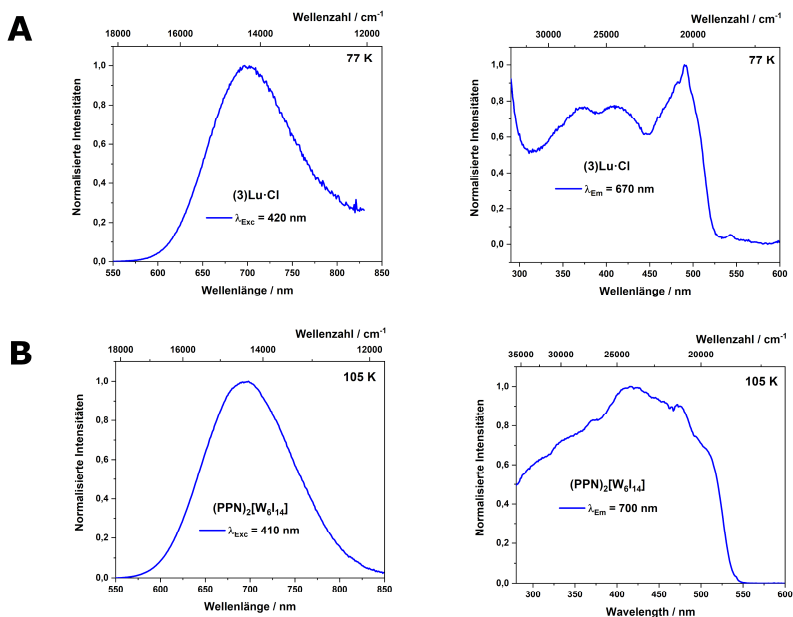


Abbildung 43: Die normalisierten Emissionsspektren von kristallinem (3)Lu·Cl (A, bei 77 K) und (PPN)₂[W₆I₁₄] (B, 105 K) zeigen die [W₆I₁₄]²⁻-Emissionen bei Anregung der Clusteranionen mit jeweils Licht der Wellenlänge 420 nm und 410 nm. Anregungsspektren werden bei der Emission von 670 nm und 700 nm für den [W₆I₁₄]²⁻-Cluster aufgezeichnet.

Zusammenfassung

Die neuartigen Materialien des Typs [Krypt-*A*]-[W₆I₁₄] und [Krypt-*RE*]-[W₆I₁₄] sind einfach zugänglich über Salzmethathesen oder Komplexierung der Alkalimetallkationen durch einen entsprechenden Kryptanden. Die supramolekularen Anordnungen aus [W₆I₁₄]²⁻-Clustern und Metallkryptatkationen wurden strukturell untersucht und ihre photochemischen Eigenschaften analysiert. Im Festkörper bringen die neuen Verbindungen [Krypt-*RE*]-[W₆I₁₄] mit nahinfraroten Seltenerdelementen drei photophysikalische Systeme zusammen: Cluster, Kryptand, und Seltenerdion. Verbindungen des Typs *A*₂[W₆I₁₄] mit *A* = Li–Cs können im UV- und Vis-Bereich angeregt werden und zeigen breite Phosphoreszenzemission um 700 nm bei 77 K. Eine ähnliche Clusterlumineszenz bzw. Phosphoreszenz konnte in [Krypt-*RE*]-[W₆I₁₄] gezeigt werden. Jedoch, verschwindet die Phosphoreszenzemission der Wolframcluster in gleichzeitiger Gegenwart der lumineszenten Seltenerdionen Yb³⁺ und Nd³⁺. Dies kann als Anzeichen für einen effizienten Energietransfer von angeregten Triplettzuständen des Clusters zum *RE*³⁺-Ion gesehen werden. Die Emission von Yb³⁺ bei 977 nm (²F_{5/2} – ²F_{7/2}) und Nd³⁺ bei 1072 nm (⁴F_{3/2} – ⁴I_{11/2}) sind in den nahinfrarot Emissionsspektren deutlich nachweisbar (Abbildung 42 und Abbildung 44).

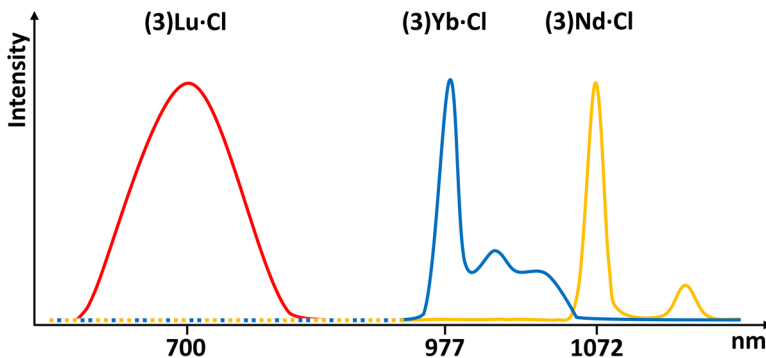


Abbildung 44: Schematischer Überblick über die Emission der [Krypt-RE]-[W₆I₁₄]-Verbindungen (77 K), bei Anregung des [W₆I₁₄]²⁻-Clusters mit sichtbarem Licht. Die Clusteremission bleibt sichtbar für (3)Lu·Cl, sie verschwindet (gestrichelte Linie) als Resultat des Energietransfers in (3)Nd·Cl und (3)Yb·Cl.

Ein signifikanter Beitrag der Anregung durch Trisbipyridin-basierte Kryptanden ist durch die Abwesenheit von Absorptions- oder Anregungsbanden im Wellenlängenbereich über 350 nm unwahrscheinlich. Dies qualifiziert [W₆I₁₄]²⁻ im Festkörper als „Antenne“ für eine effiziente Anregung von nahinfrarot lumineszenten Seltenerdionen mit sichtbarem Licht.

Synthese und Charakterisierung

Ternäre Wolframiodide $A_2[W_6I_{14}]$ mit $A = K, Rb, Cs$ und $Sr[W_6I_{14}]$ wurden, wie zuvor beschrieben, ausgehend von W_3I_{12} und AI oder AI_2 synthetisiert (KI: Merck, $\geq 99,8\%$; RbI: ABCR, $99,9\%$; CsI: ABCR, $> 99,9\%$; und SrI_2 : Sigma-Aldrich, $\geq 99,99\%$).^[74, 87, 137] [2.2.2]Kryptand [C₁₈H₃₆N₂O₆] wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet (Merck, $> 99,0\%$). Proben von [C₂₄H₃₅N₄O₄]NaBr,

$[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}Nd \cdot Cl]Cl_2$, $[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}Lu \cdot Cl]Cl_2$ und $[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}Yb \cdot Cl]Cl_2$ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.^[139, 144]

$[\{C_{18}H_{36}N_2O_6\}A]_2[W_6I_{14}]$

Die Verbindungen $[\{C_{18}H_{36}N_2O_6\}K]_2[W_6I_{14}]$ (**1**)**K**, $[\{C_{18}H_{36}N_2O_6\}Rb]_2[W_6I_{14}]$ (**1**)**Rb**, und $[\{C_{18}H_{36}N_2O_6\}Cs]_2[W_6I_{14}]$ (**1**)**Cs** wurden durch Auflösen der entsprechenden Wolframiodidcluster $A_2[W_6I_{14}]$ (200 mg, $A = Na$ (68,4 μ mol), $A = K$ (67,6 μ mol), $A = Rb$ (65,6 μ mol), $A = Cs$ (63,6 μ mol)) mit der zweifachen molaren Menge des entsprechenden [2.2.2]Kryptanden in einem 1:1 Gemisch aus Aceton/Ethanol (50 ml) erhalten. Nach zwei Tagen Rühren wurde das Präzipitat durch Filtration isoliert, mit Wasser gewaschen, und als hellbraunes Pulver nach Reaktion (16) erhalten, welches im Anschluss an Luft getrocknet wurde.



$A = Na, K, Rb, Cs$

Einkristalle, die für Einkristall-Röntgenbeugung geeignet sind, wurden dadurch erhalten, indem eine Lösung des Cluster-Kryptats in Aceton überschichtet wurde. Die Einkristalle wiesen eine gelbe ($A = K, Rb$) bis orange ($A = Cs$) Körperfarbe auf (Abbildung 45).

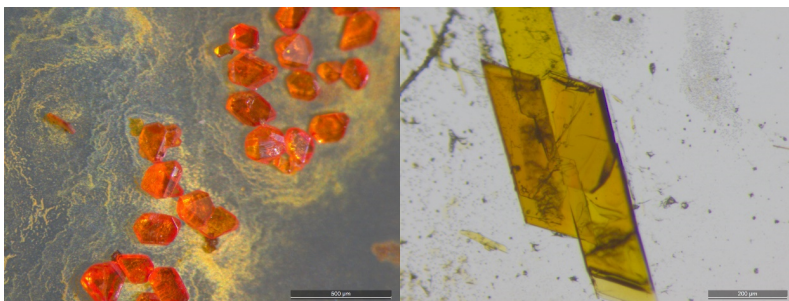


Abbildung 30: Lichtmikroskopieaufnahmen von **(1)Cs**-Einkristallen (links) und **(1)K**-Einkristallen (rechts).

ESI-MS: Theoretische Werte: $m/z = 2752,8$ für $[W_6I_{13}]^-$; $m/z = 399,5$ für $[\{C_{18}H_{36}N_2O_6\}Na]^+$; $m/z = 419,6$ für $[\{C_{18}H_{36}N_2O_6\}K]^+$; $m/z = 462,0$ für $[\{C_{18}H_{36}N_2O_6\}Rb]^+$; und $m/z = 509,4$ für $[\{C_{18}H_{36}N_2O_6\}Cs]^+$.

Gemessene Werte: **(1)Na**: $m/z = 399,2$ für $[\{C_{18}H_{36}N_2O_6\}Na]^+$, $2754,5$ für $[W_6I_{13}]^-$; **(1)K**: $m/z = 415,2$ für $[\{C_{18}H_{36}N_2O_6\}K]^+$, $2754,1$ für $[W_6I_{13}]^-$; **(1)Rb**: $m/z = 461,2$ für $[\{C_{18}H_{36}N_2O_6\}Rb]^+$, $2753,7$ für $[W_6I_{13}]^-$; **(1)Cs**: $m/z = 2754,1$ für $[W_6I_{13}]^-$; gelöste Kristalle von **(1)Cs** neigen dazu, Cs während der Messung gegen andere alkalische Ionen auszutauschen, daher konnte kein $[\{C_{18}H_{36}N_2O_6\}Cs]^+$ -Ion beobachtet werden.

$[\{C_{24}H_{35}N_4O_4\}Na]_2[W_6I_{14}]$

$[\{C_{24}H_{35}N_4O_4\}Na]Br$ (5 mg, 13 μ mol) wurde in einem 1:1 Gemisch aus Aceton/Ethanol (50 ml) mit der zweifachen molaren Menge $K_2[W_6I_{14}]$ (39 mg, 0,026 mmol) gemäß Reaktion (17) gelöst. Die Lösung wurde zwei Tage gerührt und das Lösungsmittel verdampfte an der Luft aus dem geöffneten Gefäß. Das Produkt wurde

mit Wasser gewaschen und als gelbes bis braunes Pulver erhalten. $[\{C_{24}H_{35}N_4O_4\}Na]_2[W_6I_{14}]$ (**2**)**Na** wurde, nach Umkristallisation aus DMSO, als gelbe Kristalle erhalten.

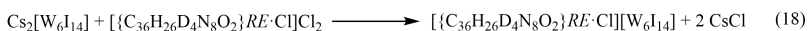


$[\{C_{18}H_{36}N_2O_6\}Sr][W_6I_{14}]$

Ein dunkelgrünes Pulver von $[\{C_{18}H_{36}N_2O_6\}Sr][W_6I_{14}]$ (**1**)**Sr** wurde aus äquimolaren Mengen von $Sr[W_6I_{14}]$ (200 mg, 67,4 μ mol) und derselben molaren Menge an [2.2.2.]Kryptand in Acetonitril erhalten. Das Vorgehen ist äquivalent zu der Synthese von (**1**)**Na**, (**1**)**K**, (**1**)**Rb**, und (**1**)**Cs**.

$[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}RE \cdot Cl][W_6I_{14}]$ und $[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}RE \cdot DMSO]_2[W_6I_{14}]_3$

$[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}RE \cdot Cl]Cl_2$ ($RE = Nd$: 5 mg, 5,80 μ mol, $RE = Lu$: 5 mg, 5,51 μ mol, $RE = Yb$: 5 mg, 5,52 μ mol) wurde in einer 1:1 Lösung aus Aceton/Ethanol (50 ml) mit derselben molaren Menge an $Cs_2[W_6I_{14}]$ gelöst, wie in der Reaktion (18) gezeigt. Die Lösung wurde für zwei Tage gerührt und das erhaltene Pulver mit Wasser gewaschen nachdem das Lösungsmittel verdampft ist. Die Produkte wurden als hellbraune Pulver für $[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}Nd \cdot Cl][W_6I_{14}]$ (**3**)**Nd·Cl**, $[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}Lu \cdot Cl][W_6I_{14}]$ (**3**)**Lu·Cl** und $[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}Yb \cdot Cl][W_6I_{14}]$ (**3**)**Yb·Cl** erhalten.



$RE = Nd, Lu, Yb$

Die Kristallisation von **(3)Nd·Cl**, **(3)Lu·Cl** und **(3)Yb·Cl** in mit Diethylether überschichtetem DMSO ergab hellgrüne bis gelbe Kristalle von:

- $[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}Nd \cdot DMSO)_2[W_6I_{14}]_3]$ **(3)Nd·DMSO**
- $[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}Nd \cdot DMSO)_2[W_6I_{14}]_3]$ **(3)Lu·DMSO**
- $[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}Nd \cdot DMSO)_2[W_6I_{14}]_3]$ **(3)Yb·DMSO**

Röntgenanalyse

Röntgenpulvermessungen von kristallinen Produkten wurden mit einem Röntgendiffraktometer (*Stoe STADI-P*, Ge-Monochromator) unter Verwendung von Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung und einem *Mythen IK*-Detektor durchgeführt.

Röntgeneinkristallmessungen wurden mit Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) auf einem *STOE IPDS II* Diffraktometer für **(1)Cs**, auf einem *APEX-II-CCD*-Diffraktometer für **(1)K**, **(1)Rb**, **(1)Sr**, **(2)Na**, **(3)Nd·DMSO** und **(3)Lu·DMSO** sowie auf einem *Rigaku XtaLab*-Synergie Diffraktometer für **(3)Yb·DMSO** durchgeführt. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden unter Verwendung des „riding model“ mit festen Abständen isotrop verfeinert.

Tabelle 13: Kristallstruktur- und Strukturverfeinerungsdaten von **(1)K**, **(1)Rb**, und **(1)Cs**.

Verbindung	(1)K	(1)Rb	(1)Cs
Empirische Formel	$[(C_{18}H_{36}N_2O_6)K]_2[W_6I_{14}]$	$[(C_{18}H_{36}N_2O_6)Rb]_2[W_6I_{14}]$	$[(C_{18}H_{36}N_2O_6)Cs]_2[W_6I_{14}]$
CSD-Nummer	1937039	1937051	1937550
Genaue Formel	$[(C_{18}H_{36}N_2O_6)K]_2[W_6I_{14}] \cdot 2 C_3H_6O$	$[(C_{18}H_{36}N_2O_6)Rb]_2[W_6I_{14}] \cdot 0.5 C_4H_{12}O_2S_2$	$[(C_{18}H_{36}N_2O_6)Cs]_2[W_6I_{14}] \cdot 0.82 C_3H_6O \cdot 0.58 H_2O$
Formulgewicht	3826,97	3881,68	3956,52
Temperatur / K	100(2)	100(2)	293(2)
Wellenlänge / Å	0,71073	0,71073	0,71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Gitterparameter			
<i>a</i>	16,2061(6)	10,863(1)	14,8492(4)
<i>b</i>	16,5636(6)	13,777(2)	15,1634(5)
<i>c</i>	17,6306(6)	13,879(2)	22,2020(8)
α	72,864(2)	74,868(5)	72,954(3)
β	66,933(2)	85,696(5)	87,373(3)
γ	68,017(1)	79,503(5)	59,816(2)
Volumen / Å ³	3976,5(3)	1970,7(4)	4100,2(2)
Z	2	1	2
Dichte (berechnet) / g·cm ⁻³	3,196	3,271	3,205
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	14,233	15,504	14,574
F(000)	3398	1714	3480
Kristallgröße / mm ³	0,14 x 0,13 x 0,11	0,259 x 0,084 x 0,055	0,170 x 0,06 x 0,06
Theta-Bereich für die Datenerfassung / °	1,650 bis 25,026	1,880 bis 27,769	2,690 bis 25,500
Indexbereich	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Gemessene Reflexe	59772	65904	17545
Unabhängige Reflexe	14000 [R(int) = 0,0285]	9207 [R(int) = 0,0171]	7542 [R(int) = 0,0753]
Vollständigkeit zu Theta = 25,242° / %	99,7	99,9	48,7
Absorptionskorrektur	Numerisch	Numerisch	Numerisch
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Beschränkungen / Parameter	14000 / 0 / 743	9207 / 0 / 370	7542 / 246 / 649
Goodness-of-fit on F ²	1,010	1,095	1,047
Final R Indizes [I>2σ(I)]	R ₁ = 0,0219, wR ₂ = 0,0393	R ₁ = 0,0123, wR ₂ = 0,0245	R ₁ = 0,0477, wR ₂ = 0,1052
R Indizes (alle Daten)	R ₁ = 0,0367, wR ₂ = 0,0430	R ₁ = 0,0140, wR ₂ = 0,0249	R ₁ = 0,0769, wR ₂ = 0,1204
Restelektronendichte / e·Å ⁻³	1,050 bis -0,896	0,777 bis -0,651	1,072 bis -1,056

Tabelle 14: Kristallstruktur- und Strukturverfeinerungsdaten von (1)Sr und (2)Na.

Verbindung	(1)Sr	(2)Na
Empirische Formel	[{C ₁₈ H ₃₆ N ₂ O ₆ }Sr][W ₆ I ₁₄]	[{C ₂₄ H ₃₅ N ₄ O ₄ }Na] ₂ [W ₆ I ₁₄]
CSD-Nummer	1937593	1937034
Genaue Formel	[{C ₁₈ H ₃₆ N ₂ O ₆ }(H ₂ O)(C ₃ H ₇ NO)Sr][W ₆ I ₁₄] · 2 C ₃ H ₇ NO · 0.701 C ₃ H ₇ NO · 0.299 H ₃ CCN	[{C ₂₄ H ₃₅ N ₄ O ₄ }Na] ₂ [W ₆ I ₁₄]
Formelgewicht	3643,94	3810,78
Temperatur / K	100(2)	100(2)
Wellenlänge / Å	0,71073	0,71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterparameter / Å		
<i>a</i>	17,4169(5)	11,5824(2)
<i>b</i>	19,2144(6)	11,7282(2)
<i>c</i>	20,5070(7)	14,5135(3)
α		106,396(1)
β		91,055(1)
γ		95,029(1)
Volumen / Å ³	6862,8(4)	1882,15(6)
Z	4	1
Dichte (berechnet) / g·cm ⁻³	3,527	3,362
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	17,128	14,933
F(000)	6377	1684
Kristallgröße / mm ³	0,022 x 0,02 x 0,02	
Theta-Bereich für die Datenerfassung / °	1,865 bis 27,103	1,767 bis 27,501
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 22, -24 ≤ k ≤ 24, -26 ≤ l ≤ 26	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 18
Gemessene Reflexe	51859	88555
Unabhängige Reflexe	15131 [R(int) = 0,0237]	8601 [R(int) = 0,0224]
Vollständigkeit zu Theta = 25,242° / %	99,9	100,0
Absorptionskorrektur	Numerisch	Numerisch
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Beschränkungen / Parameter	15131 / 0 / 597	8601 / 6 / 490
Goodness-of-fit on F ²	1,033	1,045
Final R Indizes [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0193, wR ₂ = 0,0409	R ₁ = 0,0150, wR ₂ = 0,0316
R Indizes (alle Daten)	R ₁ = 0,0212, wR ₂ = 0,0416	R ₁ = 0,0176, wR ₂ = 0,0323
Restelektronendichte / e·Å ⁻³	1,900 und -1,268	0,743 und -1,413

Tabelle 15: Kristallstruktur- und Strukturverfeinerungsdaten von **3)Nd·DMSO**,**(3)Yb·DMSO** und **(3)Lu·DMSO**.

Verbindung	(3)Nd·DMSO	(3)Yb·DMSO	(3)Lu·DMSO
Empirische Formel	$[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}Nd \cdot DMSO]_2$ [W ₆ I ₁₄] ₃	$[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}Yb \cdot DMSO]_2$ [W ₆ I ₁₄] ₃	$[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}Lu \cdot DMSO]_2$ [W ₆ I ₁₄] ₃
CSD-Nummer	1939598	1938653	1940624
Genaue Formel	$[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}Nd \cdot DMSO]_2$ [W ₆ I ₁₄] ₃ · 7.56 C ₂ H ₆ SO · 1.58 C ₄ H ₁₀ O · 1.44 C ₆ H ₁₄ · 3.04 H ₂ O	$[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}Yb \cdot DMSO]_2$ [W ₆ I ₁₄] ₃ · 3.78 C ₂ H ₆ SO · 0.79 C ₄ H ₁₀ O · 0.72 C ₆ H ₁₄ · 1.52 H ₂ O	$[\{C_{36}H_{26}D_4N_8O_2\}Lu \cdot DMSO]_2$ [W ₆ I ₁₄] ₃ · 7.42 C ₂ H ₆ SO · 2 C ₄ H ₁₀ O · 1.56 C ₆ H ₁₄ · H ₂ O
Formelgewicht	11183,63	11301,32	11239,12
Temperatur / K	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge / Å	0,71073	0,71073	0,71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Gitterparameter / Å			
<i>a</i>	14,560(3)	14,5137(6)	14,576(6)
<i>b</i>	24,342(5)	24,5673(8)	24,51(1)
<i>c</i>	30,796(6)	30,292(1)	30,76(1)
β	100,660(3)	100,756(3)	101,658(5)
Volumen / Å ³	10726(4)	10611,1(6)	10763(8)
Z	2	2	2
Dichte (berechnet) / g·cm ⁻³	3,462	3,537	3,468
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	16,262	16,857	16,640
F(000)	9768,6	9862,5	9807
Kristallgröße / mm ³	0,04 x 0,02 x 0,02	0,080 x 0,020 x 0,013	0,12 x 0,02 x 0,002
Theta-Bereich für die Datenerfassung / °	1,346 bis 25,027	1,587 bis 28,282	1,352 bis 27,027
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17, -28 ≤ k ≤ 28, -36 ≤ l ≤ 36	-17 ≤ h ≤ 17, -29 ≤ k ≤ 25, -36 ≤ l ≤ 36	-17 ≤ h ≤ 17, -29 ≤ k ≤ 29, -36 ≤ l ≤ 36
Gemessene Reflexe	163742	63338	160431
Unabhängige Reflexe	18954 [R(int) = 0,0812]	18698 [R(int) = 0,0758]	19021 [R(int) = 0,0887]
Vollständigkeit zu Theta = 25,242° / %	100,0	99,8	100,0
Absorptionskorrektur	Numerisch	Numerisch	Numerisch
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least squares on F ²	Full-matrix least squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Beschränkungen / Parameter	18954 / 270 / 1013	18698 / 473 / 994	19021 / 315 / 995
Goodness-of-fit on F ²	1.134	1,031	1.125
Final R Indizes [I > 2sigma(I)]	R ₁ = 0,0562, wR ₂ = 0,1280	R ₁ = 0,0691, wR ₂ = 0,1782	R ₁ = 0,0639, wR ₂ = 0,1468
R Indizes (alle Daten)	R ₁ = 0,0899, wR ₂ = 0,1521	R ₁ = 0,1120, wR ₂ = 0,2040	R ₁ = 0,0934, wR ₂ = 0,1722
Restelektronendichte / e·Å ⁻³	3,746 und -2,281	4,181 und -2,821	3,911 und -3,094

Die CCDC-Nummern 1937039 für $[\{C_{18}H_{36}N_2O_6\}K]_2[W_6I_{14}]$ **(1)K**, CCDC 1937051 für $[\{C_{18}H_{36}N_2O_6\}Rb]_2[W_6I_{14}]$ **(1)Rb**, CCDC 1937550 für $[\{C_{18}H_{36}N_2O_6\}Cs]_2[W_6I_{14}]$ **(1)Cs**, CCDC 1901249 für $[\{C_{18}H_{36}N_2O_6\}Sr][W_6I_{14}]$ **(1)Sr**, CCDC 1937034 für $[\{C_{24}H_{22}N_4O_4\}Na]_2[W_6I_{14}]$ **(2)K**, CCDC 1939598 für $[\{C_{36}H_{22}D_8N_8O_2\}Nd \cdot DMSO]_2[W_6I_{14}]_3$ **(3)Nd·DMSO**, CCDC 1940624 für $[\{C_{36}H_{22}D_8N_8O_2\}Lu \cdot DMSO]_2[W_6I_{14}]_3$ **(3)Lu·DMSO** und CCDC 1938653 für $[\{C_{36}H_{22}D_8N_8O_2\}Yb \cdot DMSO]_2[W_6I_{14}]_3$ **(3)Yb·DMSO** enthalten die zusätzlichen kristallografischen Daten für dieses Kapitel. Diese Daten erhalten Sie kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, oder per E-Mail an data_request@ccdc.cam.ac.uk, oder durch Kontaktaufnahme mit The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; Fax: +441223 336033.

ESI-MS-Messungen

ESI-MS (electron spray ionisation) Messungen wurden in Dichlormethan mit einem *Bruker Esquire 3000* durchgeführt.

Photolumineszenz-Spektroskopie

Anregungs-, Emissions- und Lebenszeitmessungen von **(1)Na**, **(1)K**, **(1)Rb**, und **(1)Cs** wurden an einem *FLS920 (Edinburgh Instruments)* Fluoreszenzspektrometer aufgenommen. Für Anregungs- und Emissionsspektren von **(3)Nd·Cl**, **(3)Lu·Cl**, und **(3)Yb·Cl** wurde ein *Horiba Fluorolog-3 DF*-Spektrometer verwendet wurde,

während für Lebenszeitmessungen ein *PTI Quantamaster QM4 Spektrometer* verwendet wurde.

EDX-Messungen

EDX-Messdaten wurden mit einem Transmissionselektronenmikroskop *Hitachi SU8030* mit entweder 15 kV oder 25 kV mit Pulverproben (C-Tape) aufgenommen, wobei die Zusammensetzung [$\{C_3H_2D_4N_8O_2\}RE \cdot Cl$] [W_6I_{14}] mit $RE = Lu, Nd, Yb$ gezeigt werden konnte (Tabelle 12).

VI. Oxidation mittels $[M_6I_{14}]^{2-}$ -Anion

Dieses Kapitel beinhaltet das unveröffentlichte Manuskript mit dem Titel: „Degradation of Organic Substrates by Singlet Oxygen produced by $[M_6I_{14}]^{2-}$ Photosensitizers“.

Dr. Mikkel Bregnhøj und Prof. Dr. Peter. R. Ogilby (Universität Aarhus, Dänemark) haben die Messung der Singulett-Sauerstoff-Quantenausbeute geplant und ausgeführt. Dr. Dorothee Wistuba (Universität Tübingen) hat die HPLC- und Massenspektrometriemessungen sowie Dr. Thomas Geiger (Universität Tübingen) die NMR-Messungen durchgeführt.

Einleitung

Der Zugang zu sauberem Wasser ist eine entscheidende Voraussetzung für die menschliche Entwicklung. Dies geht einher mit der Gegenwart von mehr Chemikalien und Pharmazeutika im Abwasser. Die meisten Schadstoffe haben entweder eine hohe thermische Stabilität^[145] oder ihre Zersetzungsprodukte zeigen noch toxischere Eigenschaften (Xenobiotika), wie dies bei der Verwendung von Chlor als Desinfektionsmittel^[146] zu beobachten ist. Die Bildung toxischer Verbindungen kann durch Verwendung starker Oxidationsreagenzien vermieden werden.

Im Allgemeinen werden häufig reaktive Sauerstoffspezies (*ROS*) bei der Abwasserbehandlung^[147] verwendet. Hierbei verwendetes Ozon (O_3) reagiert

selektiv mit Doppelbindungen. Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und eine Kombination aus O_3 und UV-Licht erzeugen Hydroxylradikale ($\text{OH}\cdot$), die unselektiv mit verschiedensten Substraten reagieren. Ein weiteres nicht selektives Oxidationsmittel ist Singulett-Sauerstoff ($a^1\Delta_g$ und $b^1\Sigma_g^+$), der ebenfalls $\text{OH}\cdot$ produzieren kann. Tabelle 15 gibt einen Überblick und eine Einordnung der Oxidationskraft von Singulett-Sauerstoff im Vergleich zu anderen Oxidationsmitteln. Das Oxidationspotential von Singulett-Sauerstoff liegt mit +0,81 im Bereich von Ozon (+1,03).^[148] Üblicherweise verwendete Sensibilisatoren für Singulett-Sauerstoff sind organische Verbindungen wie Methylenblau oder Bordipyrrromethenfarbstoffe, die als *BODIPY* bezeichnet werden und Singulett-Sauerstoffquantenausbeuten von bis zu $\Phi_\Delta = 1$ aufweisen.^[149] Sie erfordern jedoch eine UV-Anregungsquelle und neigen zur Selbstzersetzung mit Singulett-Sauerstoff.

Ein weiterer photokatalytischer Ansatz für die Zersetzung von Substraten in Wasser umfasst den Einsatz von Metalloxidhalbleitern (CeO_2 , ZnO , TiO_2 , WO_3 usw.).^[150]

Ein Problem bei der Verwendung aller angesprochenen Verbindungen und Verbindungsklassen ist die Tatsache, dass UV-Licht benötigt wird, um eine reaktive Form zu erzeugen, die es ermöglicht, Substrate zu zersetzen. In jedem dieser Fälle wäre Tageslicht eine vorteilhafte Anregungsquelle. Ziel ist es daher, ein starkes oxidierendes Reagenz zu finden, welche mit Tageslicht angeregt werden kann, unselektiv mit Substraten reagiert, sowie ungiftige Abbauprodukte erzeugt.

Nicht nur organische Verbindungen, sondern auch anorganische Verbindungen zeigen die Bildung von Singulett-Sauerstoff. Metallhalogenidcluster $[\text{M}_6\text{X}_{14}]^{2-}$ mit $\text{M} = \text{Mo}$, W und $\text{X} = \text{Halogenid}$ werden wegen ihrer photophysikalischen Eigenschaften,

einschließlich Phosphoreszenz und/oder Erzeugung von Singulett-Sauerstoff bis zu Anregungswellenlängen von 550 nm, verwendet.^[34, 37, 46b, 49, 91] Die Bildung von Singulett-Sauerstoff beinhaltet einen Energie-/Elektronentransfer von Triplettzuständen des Sensibilisators in die Triplettzustände von Sauerstoff.^[40a, 40b, 52b, 58b]

Eine breite Palette möglicher Anwendungen wurde bereits für Verbindungen untersucht, die $[M_6X_{14}]^{2-}$ -Cluster enthalten, wie z. B. die Verwendung in Solarzellen,^[41] in Sauerstoffsensoren,^[42] die Hydrolyse von Wasser,^[43] die Photoreduktion von CO₂ zu Methanol,^[44] sowie den photokatalytischen Abbau von Rhodamin^[151]. Von $[M_6X_8L_6]^{2-}$ (L = organischer Ligand) hergestellter Singulett-Sauerstoff zeigt bakterizide Aktivität,^[45] und Anwendung in der Tumorthherapie^[46].

In dieser Arbeit wird die Untersuchung des Abbaus der Substrate Anthracen und Diclofenac durch Singulett-Sauerstoff präsentiert, welcher durch Metallhalogenidcluster erzeugt wird.^[37, 116]

Tabelle 16: Elektrodenpotential ausgewählter Halbreaktion in wässriger Lösung bei pH 7 und 25 °C.^[148]

Halbreaktion	E_0 (vs. NHE)
$O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\cdot-}$	-0,18
$H_2O_2 + e^- + H^+ \rightarrow OH\cdot + H_2O$	+0,39
$^1O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\cdot-}$	+0,81
$O_3 + e^- \rightarrow O_3^{\cdot-}$	+1,03
$OH\cdot + e^- + H^+ \rightarrow H_2O$	+2,31

Resultate und Diskussion

Rein anorganische Clusterverbindungen vom Typ $A_2[M_6X_{14}]$ mit $A = \text{Kation}$, $M = \text{Mo, W}$ und $X = \text{Halogenid}$ können unter Photoanregung in einem weiten Bereich des UV/Vis-Spektrums Singulett-Sauerstoff erzeugen. Einige bemerkenswerte Merkmale sind die hohen Phosphoreszenzquantenausbeuten (Φ_P) und die hohe Singulett-Sauerstoffquantenausbeuten (Φ_Δ) in Lösung. Obwohl sie in Gegenwart von Singulett-Sauerstoff stabil bleiben, zeigen ihre $[M_6X_{14}]^{2-}$ -Ionen in einigen Lösungsmitteln keine optimale Stabilität.^[90a] Gleiches gilt für ligandensubstituierte Cluster des Typs $A_2[M_6X_8L_6]$, in denen L ein organischer Ligand ist und möglicherweise sogar aromatische/ π -Systeme trägt welche besonders empfindlich gegenüber Reaktionen mit Singulett-Sauerstoff sind.

Der Reaktionsmechanismus zwischen Singulett-Sauerstoff und organischen Substraten wurde mit $a^1\Delta_g$ und nicht mit $b^1\Sigma_g^+$ bestätigt (es ist zu beachten, dass $b^1\Sigma_g^+$ zu $a^1\Delta_g$ relaxiert).^[50, 59] Die Bildung von Endoperoxiden wird üblicherweise als Ergebnis oder Zwischenprodukt von Reaktionen mit Singulett-Sauerstoff erhalten.

Oxidation von Anthracen

Die Singulett-Sauerstoffsensibilisatoren $(TBA)_2[W_6I_{14}]$, $(TBA)_2[Mo_6I_{14}]$ und Methylenblau (als Referenz verwendet) wurden mit Anthracen als Substrat in Chloroform gelöst und für 30 min und 390 min bestrahlt. Tabelle 16 gibt einen Überblick über die Singulett-Sauerstoffquantenausbeuten (Φ_Δ) beider verwendeter Clusterverbindungen im Vergleich zu Methylenblau. Die Umwandlung von

Anthracen wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Messungen überwacht. Das Hauptreaktionsprodukt von Anthracen mit Singulett-Sauerstoff wurde bereits als Anthracen-9,10-endoperoxid beschrieben, dass sich über mehrere Schritte weiter in Anthrachinon zersetzen kann (Abbildung 46).^[152]

Tabelle 17: Singulett-Sauerstoffquantenausbeuten (Φ_{Δ}) von $[\text{M}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ -Clustern, die als (TBA = *n*-Tetrabutylammonium) Salze in luftgesättigtem Acetonitril eingesetzt werden.

Photo-sensibilisator	Lebenszeit der angeregten Zustände (Luft) / μs	Phosphoreszenz-quantenausbeuten, Φ_p	Singulett-Sauerstoffquantenausbeuten, Φ_{Δ}
(TBA) ₂ [Mo ₆ I ₁₄]	18 ^[88c] , 19 ^[90b]	0,0023	0,96 ± 0,05
(TBA) ₂ [W ₆ I ₁₄]	12 ^[90b] , 14,1 ^[38b]	0,0085	0,67 ± 0,04
Methylenblau			0,52 ± 0,06 bis 1,1 ± 0,13 ^[149a] (Lösungsmittel-abhängig)

In einem Vorversuch wurde Anthracen als Blindprobe bestrahlt. Es ist bekannt, dass Anthracen unter Bestrahlung mit Umgebungslicht über eine $[4\pi_s+4\pi_s]$ -Cycloaddition langsam zu Dianthracen dimerisiert. Dieser Prozess kann in Lösung und unter Bestrahlung mit UV-Licht beschleunigt werden.^[153] Nach 390 Minuten Bestrahlung von reinem Anthracen wird ein Anthracen/Anthracen-Dimer-Verhältnis von 1:0,164 erhalten. Überraschenderweise konnten auch geringe Mengen an

Anthracen-9,10-endoperoxid und Anthrachinon nachgewiesen werden (0,107 bzw. 0,048).

Reaktionen zwischen Sensibilisator und Anthracen nach 30-minütiger Bestrahlung ergab ungefähr Anthracen-9,10-endoperoxid in einem Anthracen/Peroxid-Verhältnis von 1:0,25 für den Molybdäncluster sowie für Methylenblau. Die Verwendung des Wolframclusters als Photosensibilisator ergab nur Spuren des Endoperoxids. Zusätzlich erzeugte die Reaktion mit Methylenblau signifikante Mengen des Dimers in einem Anthracen/Anthracen-Dimer-Verhältnis von ungefähr 1:0,2, was bei Reaktionen mit Molybdän- und Wolframclustern als Sensibilisatoren ($< 0,1$) kaum der Fall war.

Am bemerkenswertesten ist die Reaktion des Molybdänclusters nach 390 Minuten unter Bildung des Anthracen-9,10-endoperoxid mit einem Anthracen/Peroxid-Verhältnis von 1:1,51. Methylenblau zeigt hierbei nur ein Verhältnis von 1:0,53, und der Wolframcluster ergab wiederum nur geringe Mengen des Endoperoxids ($< 0,1$).

Das erwartete Hauptzersetzungsprodukt des Endoperoxids Anthrachinon war in allen betrachteten Fällen kaum zu beobachten. Andere in Abbildung 46 (unten) angegebene Zersetzungsprodukte von Anthracen scheinen nicht oder nicht nachweisbar vorhanden zu sein, was mit den entsprechenden Experimenten übereinstimmt.^[154]

Insgesamt können die Cluster $(TBA)_2[Mo_6I_{14}]$ und $(TBA)_2[W_6I_{14}]$ Anthracen in Lösung oxidieren. Die Oxidationskraft von $(TBA)_2[Mo_6I_{14}]$ liegt hierbei im Bereich von Methylenblau. Die unterschiedlichen Mengen an Zersetzungsprodukten (Tabelle 19) in diesem Experiment können mit dem Unterschied in der Singulett-150

Sauerstoffquantenausbeute der Cluster korreliert werden. Je höher die Singulett-Sauerstoffquantenausbeute (Tabelle 16) ist, desto mehr Anthracen wurde zersetzt (Tabelle 17).

Tabelle 18: Prozentsatz an zersetztem Anthracen nach 390 min Bestrahlung

Photosensibilisator	Anthracen, zersetzt nach 390 min Bestrahlung
Methylenblau	70,9 %
(TBA) ₂ [Mo ₆ I ₁₄]	62,4 %
(TBA) ₂ [W ₆ I ₁₄]	38,8 %

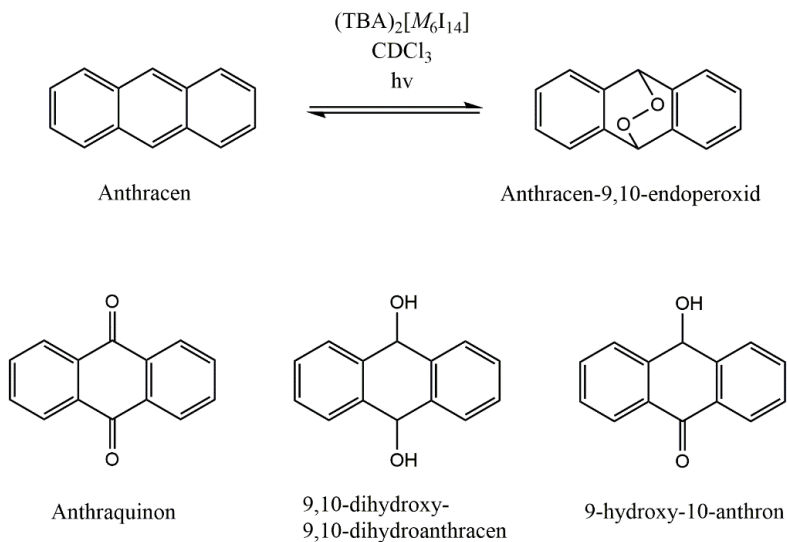


Abbildung 31: Reaktionsschema der Oxidation von Anthracen zu Anthracen-9,10-endoperoxid (oben). Zersetzungsprodukte von Anthracen-9,10-endoperoxid (unten).

Oxidation von Diclofenac

Es konnte gezeigt werden, dass Anthracen durch Singulett-Sauerstoff abgebaut werden kann. Eine der größten Herausforderungen neben Hormonen (Anti-Baby-Pille) und Antibiotika sind jedoch Schmerzmittel. Unter anderem wird Diclofenac als nichtsteroidales, entzündungshemmendes Mittel eingestuft, das in fast allen Ländern unter verschiedenen Marken und Namen verkauft wird. Es findet Verwendung zur Behandlung von starken Schmerzen und als Antirheumatikum. Im Handel erhältlich ist das Natrium- oder Kaliumsalz in Form von Pillen oder, mit DMSO als Träger, in Gel oder Cremes.

Eine Ethanollösung aus Diclofenac-Natriumsalz und $(PPN)_2[W_6I_{14}]$ wurde mit Licht zwischen 305 nm und 400 nm bestrahlt. Diclofenac allein degradiert nicht mit UV-Strahlung. Abbauprodukte werden mit Hilfe von HPLC abgetrennt und ihre einzelnen Massen massenspektrometrisch untersucht.

Der Abbaumechanismus von Diclofenac sowie die resultierenden Produkte in Lösung sind bereits gut untersucht durch H_2O_2 - und H_2O_2/UV -Kombinationen sowie die Reduktion durch hydratisierte Elektronen. Die dadurch erhaltenen Zersetzungsprodukte sind in Abbildung 47 dargestellt.^[155] Ähnliche Produkte werden für den Abbau mit Singulett-Sauerstoff erwartet. Nach den ersten 90 Minuten Bestrahlung mit $[W_6I_{14}]^{2-}$ als Sensibilisator konnte kein Abbau von Diclofenac beobachtet werden. Nach 210 Minuten konnten erste Zersetzungsprodukte beobachtet werden, und nach 270 Minuten wurden 40 % der ursprünglichen Menge zersetzt (Abbildung 48). Nach einem Tag kann keine weitere Zersetzung beobachtet

152

werden. Während der Zersetzung ändert sich die Farbe der Lösung innerhalb von 24 Stunden Bestrahlung von hellgelb nach orange. Die gleiche Farbänderung kann beobachtet werden, indem nur der Wolframiodidcluster in Ethanollösung bestrahlt wird, was auf eine teilweise Zersetzung des Clusters hindeutet.

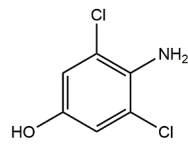
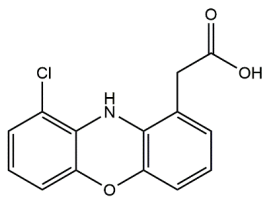
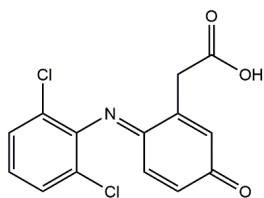
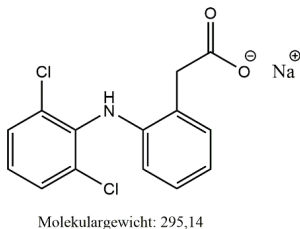


Abbildung 32: Struktur von Diclofenac-Natriumsalz (oben) und bekannte Fragmente der Zersetzung von Diclofenac in Lösung (unten).

Der Fragmentierungsweg von Diclofenac mit Singulett-Sauerstoff unterscheidet sich vom Abbauweg des Substrats mit H_2O_2 /UV- und Elektronenreduktion. Die erwartete Fragmentierung beträgt $m/z = 310, 275$ und 178 .^[155b] Bei der Behandlung mit Singulett-Sauerstoff kann jedoch keines dieser Fragmente gefunden werden. Die gemessenen Fragmente sind schwerer als Diclofenac selbst ($m/z = 295$), dies deutet auf eine mögliche Rekombination hin. Der Peak in der HPLC-Messung, welcher Diclofenac zugeordnet ist, nimmt innerhalb von 24 Stunden Bestrahlung um 40 % ab.

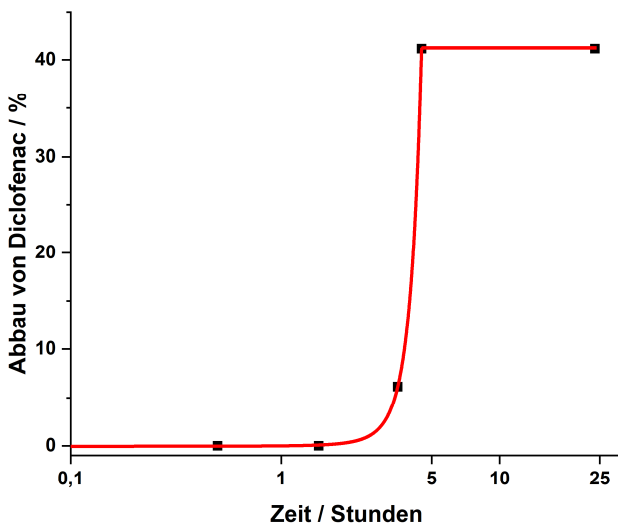


Abbildung 33: Zersetzung von Diclofenac-Natriumsalz (logarithmische Skala) über einen Zeitraum von 24 Stunden mit $(PPN)_2[W_6I_{14}]$ als Singulett-Sauerstoffquelle in Prozent.

Zusammenfassung

Cluster vom Typ $(Org)_2[M_6I_{14}]$ mit *Org* = organischem Kation und *M* = Mo, W sind in verschiedenen organischen Lösungsmitteln löslich und ihre $[M_6I_{14}]^{2-}$ -Cluster produzieren Singulett-Sauerstoff in Gegenwart von molekularem Sauerstoff bei Bestrahlung mit Licht im UV/Vis-Bereich. Am bemerkenswertesten ist die Singulett-Sauerstoffherzeugung von $[Mo_6I_{14}]^{2-}$ mit einer Singulett-Sauerstoffquantenausbeute von ungefähr 1. Singulett-Sauerstoff ist eine reaktive Sauerstoffspezies, die organische Substrate abbauen kann.

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass ternäre Metallhalogenidcluster $[M_6I_{14}]^{2-}$ mit $M = Mo, W$ Anthracen in organischer Lösung unter UV-Bestrahlung mittels Singulett-Sauerstofferzeugung abbauen können. Die Abbaurrate von $[Mo_6I_{14}]^{2-}$ liegt in der Größenordnung von Methyleneblau, das als Referenzverbindung verwendet wird. Das zweite System, das präsentiert wird, ist der Abbau von Diclofenac-Natriumsalz durch $[W_6I_{14}]^{2-}$. Nach fünf Stunden werden 40 % des Substrats zersetzt.

Synthese und Charakterisierung

Oxidation von Anthracen

Synthese: Proben von $(TBA)_2[Mo_6I_{14}]$ ^[76, 88a] und $(TBA)_2[W_6I_{14}]$ ^[37] wurden gemäß der Literatur hergestellt. Anthracen (*Sigma-Aldrich*) wurde in einer evakuierten selbst hergestellten Zweikammer-Quarzampulle in einem selbstgebauten Röhrenofen bei 180 °C mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von 2 K/min für drei Tage sublimiert. Anthracen wurde aus der Sublimation als transparenter Feststoff erhalten und die Reinheit wurde durch Röntgenpulverbeugung und ¹H-NMR überprüft.

Die jeweiligen Pulver von $(TBA)_2[Mo_6I_{14}]$, $(TBA)_2[W_6I_{14}]$, Methyleneblau und Anthracen wurden in $CDCl_3$ (0,5 ml) mit einer Konzentration von 5 mmol in einem Standard-Quarz-NMR-Röhrchen für ¹H-NMR-Messungen gelöst. Bevor die Lösungen in die NMR-Röhrchen gefüllt wurden, wurden die Lösungen mit Sauerstoff gespült. Die Lösungen wurden anschließend Licht (400 nm LED) ausgesetzt. ¹H-NMR (*Bruker, AVANCE III HD* 400 MHz) wurde nach 30 Minuten

und 390 Minuten aufgezeichnet. Die Spektren wurden ausgewertet und die Verhältnisse der erhaltenen Verbindungen berechnet. Abbauprodukte des TBA⁺-Kations oder Methyleneblaus wurden gesehen, aber nicht weiter untersucht.

Tabelle 19: Zersetzungsprodukte von Anthracen nach Exposition gegenüber ausgewählten Photosensibilisatoren, normalisiert auf einen Anthracenwert von 1. Methyleneblau dient als Referenz.

	Photosensibilisator	Anthracen : Peroxid : Dimer	Anthrachinon
30 min	(TBA) ₂ [Mo ₆ I ₁₄]	1 : 0,228 : 0,059	-
	(TBA) ₂ [W ₆ I ₁₄]	1 : 0,042 : 0,075	-
	Methyleneblau	1 : 0,262 : 0,201	-
390 min	(TBA) ₂ [Mo ₆ I ₁₄]	1 : 1,473 : 0,245	0,020
	(TBA) ₂ [W ₆ I ₁₄]	1 : 0,061 : 0,305	-
	Methyleneblau	1 : 0,530 : 0,824	0,113
Blindwerte	Anthracen nach Bestrahlung	1 : 0,107 : 0,164	0,048

Oxidation von Diclofenac

Das Natriumsalz von Diclofenac 2-{2-[(2,6-Dichlorphenyl)amino]phenyl}essigsäure (*Sigma-Aldrich*) und Ethanol (*Chromasolv, Riedel-de Haën*, 99,9 %) wurde wie gekauft, ohne weitere Aufreinigung verwendet. Proben von (PPN)₂[W₆I₁₄] wurden gemäß der Literatur hergestellt.^[116] 100,0 mg Diclofenac und 10,0 mg (PPN)₂[W₆I₁₄] wurden in 100 ml Ethanol gelöst und die Lösung zehn Minuten mit Sauerstoff gespült. Die Probe wurde mit einer 500 W 156

Quecksilber-Hochdrucklampe in Kombination mit einem dichroitischen Spiegel und zusätzlichen optischen Sperrfiltern bestrahlt.

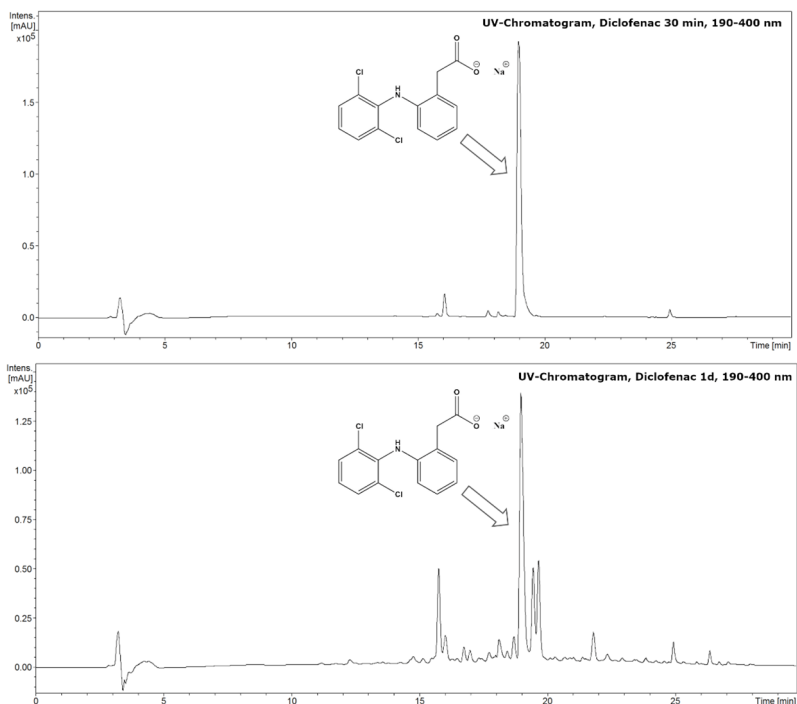


Abbildung 49: Chromatogramm von Diclofenac mit $(PPN)_2[W_6I_{14}]$ nach 30 min (oben) und 24 h (unten) Bestrahlung.

Der Wellenlängenbereich liegt zwischen 305 und 400 nm. Die Proben wurden nach 30 min, 90 min, 210 min, 270 min und nach einem Tag Bestrahlung vermessen. Der Abbau wurde durch eine Kombination von HPLC (*1260 Infinity II* von *Agilent Technologies*) und Massenspektrometrie (*AmaZon SL* mit einer *ESI-Quelle*, *Bruker*) kontrolliert. Der Prozentsatz der Degeneration wurde durch Integration der HPLC-UV-Messung nach 19 Minuten (Diclofenac) bei 278 nm Bestrahlung berechnet.

Zusammenfassung

- Die Verbindungen $\text{Ag}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ und $A_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ mit $A = \text{Na}, \text{Li}$ wurden aus binären Wolframiodiden (W_3I_{12}) und entsprechenden Alkaliiodiden hergestellt. Kristallstrukturen werden auf der Basis von Röntgenbeugungsdaten analysiert und die Lithium- und Natriumionenverteilungen in den Strukturen durch ^7Li - und ^{23}Na -Festkörper-NMR-Messungen untersucht. Die Lithiumverbindung ist eine Ausnahme in der Reihe der $A_{2-x}[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ -Verbindungen, da sie die einzige Verbindung ist, die in Wasser löslich ist.

- Die Erdalkali-Wolframiodid-Cluster $EA[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ mit $EA = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ und die solvatisierte Verbindung $[\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_6][\text{W}_6\text{I}_{14}]$ wurden hergestellt und strukturell charakterisiert. Ausgehend von W_6I_{22} , einer außergewöhnlichen Verbindung unter binären Wolframiodiden da sie in üblichen polaren organischen Lösungsmitteln löslich ist, wurde eine neue Synthese für $EA[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ eingeführt. Als Beweis für die breite Anwendbarkeit von W_6I_{22} berichten wir über die Synthese der neuen $EA[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ -Verbindungen im Vergleich zu Festkörperreaktion ausgehend von W_3I_{12} .

- Hybride organisch-anorganische Clusterverbindungen des Typs $(\text{Org})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ mit $\text{Org} = \text{Ph}_4\text{P}, \text{PPN}$ wurden durch Kationenaustauschreaktionen ausgehend von $\text{Cs}_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ mit einem entsprechenden organischen Halogenid hergestellt und zusätzlich wird ein Reinigungsverfahren für $(\text{Org})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ -Verbindungen durch Säulenchromatographie eingeführt. Kristallstrukturen von Verbindungen

wurden basierend auf Einkristall-Röntgenbeugungsdaten gelöst und verfeinert. Die Photolumineszenzeigenschaften der neuen $(Org)_2[W_6I_{14}]$ -Verbindungen zeigen bei Anregung zwischen 300 und 500 nm eine orange bis tiefrote Emission. $(PPN)_2[W_6I_{14}]$ ist eine Ausnahme unter Verbindungen mit dem $[W_6I_{14}]^{2-}$ -Ion, da es eine Festkörperphosphoreszenz mit einer Quantenausbeute (ΔP) in der Größenordnung von 40 % zeigt.

- Die lichtinduzierten antibakteriellen und antimykotischen Eigenschaften von $(Org)_2[M_6I_8L_6]$ mit $M = Mo, W$, und $L = \text{Ligand}$ wurden untersucht. Die photoaktiven Verbindungen $(TBA)_2[W_6I_8(C_7H_7SO_3)_6]$ und $(TBA)_2[W_6I_8(COOCF_3)_6]$ wurden in eine durchlässige und transparente Silikonmatrix eingebettet und auf ihre Anwendung bei der Zersetzung multiresistenter bioaktiver Spezies (Krankenhauskeime) wie *S. aureus* und *P. aeruginosa* sowie Pilzen untersucht. Darüber hinaus präsentieren wir einen neuen Syntheseweg für diese Art von Clusterverbindungen mit hohem Volumen, die von der löslichen Verbindung W_6I_{22} ausgeht.
- Mehrere supramolekulare Strukturen mit $[W_6I_{14}]^{2-}$ -Clustern und Metallkryptaten wurden synthetisiert und ihre Kristallstrukturen und photophysikalische Eigenschaften untersucht. Die UV/Vis-Photoanregung von kristallinem $[Krypt-A]-[W_6I_{14}]$ und $[Krypt-RE]-[W_6I_{14}]$ ergab eine Phosphoreszenz des Clusters bzw. des photophysikalisch aktiven Seltenerdmetallzentrums (RE). Ein Energietransfer von Cluster zu Kryptat wird mit einem photophysikalisch aktiven Seltenerdion durch Emission von Yb^{3+} bei 977 nm (${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$) und Nd^{3+} bei 1072 nm (${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$)

nachgewiesen. Diese Ergebnisse zeigen, dass eine effektive Anregung von Seltenerdionen, die im nahen Infrarot emittieren, unter Anregung bis zu 550 nm mit [Krypt-RE]-[W₆I₁₄]-Anordnungen möglich ist.

- Ternäre Molybdän- und Wolframiodidcluster des Typs (Org)₂[M₆I₁₄] sind wichtige Photosensibilisatoren, die in der Lage sind, Singulett-Sauerstoff in Gegenwart von molekularem Sauerstoff unter Bestrahlung in einem weiten Bereich des UV/Vis-Spektrums zu erzeugen. Singulett-Sauerstoff hat ein hohes Potenzial in verschiedenen Anwendungen, einschließlich des Abbaus verschiedener Substrate in Lösung. Wir präsentieren die Singulett-Sauerstoffquantenausbeuten der gegebenen Clusterverbindungen. Anschließend untersuchen wir den Abbau von Anthracen durch [Mo₆I₁₄]²⁻- und [W₆I₁₄]²⁻-Photosensitizer und den Abbau von Diclofenac durch [W₆I₁₄]²⁻. Zersetzungen und Zersetzungswege werden durch NMR- und Massenspektren überwacht.

Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Wahl der Kationen durchaus Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften von $[W_6I_{14}]^{2-}$ -Clustern hat. So lassen sich nicht nur die Lage der maximalen Emission (Kation = Li–Cs), sondern auch die Quantenausbeute (Kation = PPN) und Löslichkeit der Verbindungen beeinflussen (Kation = Li, wasserlöslich).

Kationen können, sollten sie geeignete Energieniveaus besitzen, eine bedeutende Rolle für die photophysikalischen Eigenschaften in Bezug auf Energie- oder Elektronentransfer von angeregten Clusterzuständen auf Kationenzustände spielen. Neben diesem Übertrag auf z. B. lumineszente Ionen (Yb^{3+} , Nd^{3+}) könnte unter diesen Gesichtspunkt auch ein Energie- oder Elektronentransfer vom Cluster auf redoxaktive Metalle wie Fe, Mn, etc. möglich sein, um hiermit molekulare Solarzellen zu synthetisieren (z. B. $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$). Die Metallionen könnten hierbei mit Kryptaten, DOTA-Komplexen oder Porphyrinderivaten (Häme) stabilisiert werden. Für einen effektiveren Energie- oder Elektronentransfer gäbe es die Möglichkeit nicht nur salzartige Verbindungen in Betracht zu ziehen, sondern kovalente Bindungen zwischen dem anionischen Cluster und einem stabilisierten Kation. Bei Verbindungen mit geeigneten Energieniveaus ist auch ein Energietransfer von (komplexen) Kation auf Cluster möglich, um die photophysikalischen Eigenschaften zu steuern.

Veröffentlichungen

- [1] **T. Hummel**, W. Leis, A. Eckhardt, M. Ströbele, D. Enseling, T. Jüstel, und H.-J. Meyer „Energy Transfer in Supramolecular [Crypt-RE]-[W₆I₁₄] Solids”, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 9795–9803.
- [2] **T. Hummel**, D. Dutczak, S. Lyubov, S. Adamenko, A. Y. Alekseev, M. A. Shestopalov, Y. V. Mironov, D. Enseling, T. Jüstel, und H.-J. Meyer „Photodynamic Properties of Tungsten Iodide Clusters Incorporated into Silicone: $A_2[M_6I_8L_6]@silicone$ ”, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 22257–22263.
- [3] T. Geiger, S. Schundelmeier, **T. Hummel**, M. Ströbele, W. Leis, M. Seitz, C. Zeiser, L. Moretti, M. Maiuri, G. Curello, K. Broch, J. Vahland, K. Leo, C. Maichle-Mössmer, B. Speiser, und H. Bettinger, “Modulating the Electronic and Solid State Structure of Organic Semiconductors by Site-Specific Substitution: the Case of Tetrafluoropentacenes”, *F. Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 3420–3434.
- [4] **T. Hummel**, M. Ströbele, M. E. Martinez-Monje, CCDC 1875477: Experimental Crystal Structure Determination, **2019**.
- [5] **T. Hummel**, M. Ströbele, A.-D. Fuhrmann, D. Enseling, T. Jüstel, und H.-J. Meyer, “Solid-State Phosphorescence of $A_2[W_6I_{14}]$ with $A = PPN, PPh_4$ ”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *37*, 4014–4019.
- [6] **T. Hummel**, A. Moś-Hummel, M. Ströbele, und H.-J. Meyer, “Earth Alkaline Cluster Compounds $EA[W_6I_{14}]$ and the Solvate $Ca(C_2H_6SO)_6[W_6I_{14}]$ ”, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2019**, *645*, 831–834.
- [7] **T. Hummel**, A. Moś-Hummel, A. Merkulova, M. Ströbele, A. Krishnamurthy, S. Kroeker, und H.-J. Meyer „Lithium and Sodium Ion Distribution in $A_{2-x}[W_6I_{14}]$ Structures”, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 2570–2576.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Riche, Recherches sur Le Tungstène Et Ses Composés, *Ann. Chim. Phys.* **1857**, 3, 5–80,
- [2] H. Schäfer, H. G. von Schnering, J. Tillack, F. Kuhnen, H. Wöhrle, H. Baumann, Neue Untersuchungen über die Chloride des Molybdäns, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 353, 281–310, <https://www.doi.org/10.1002/zaac.19673530510>.
- [3] P. H. Svensson, L. Kloo, Synthesis, structure, and bonding in polyiodide and metal iodide–iodine systems, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1649–1684, <https://www.doi.org/10.1021/cr0204101>.
- [4] K. S. Thanthiriwatte, J. M. Spruell, D. A. Dixon, K. O. Christe, H. D. B. Jenkins, Structures, Vibrational Frequencies, and Stabilities of Halogen Cluster Anions and Cations, $X_n^{+/-}$, $n = 3, 4$, and 5, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 8136–8146, <https://www.doi.org/10.1021/ic501211f>.
- [5] K. N. Robertson, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, O. Knop, Polyhalide Anions in Crystals. 3. Das Br_8^{2-} -Anion im Dichinuclidinium-Oktabromid – Die Kristallstrukturen von Me_4PBr_3 und Chinuclidiniumtribromid sowie ab initio-Berechnungen an Polybromidanionen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1572–1591, <https://www.doi.org/10.1002/zaac.19976230117>.
- [6] R. Siepmann, H. G. von Schnering, Crystalline Structure of W_6Br_{16} . A Compound with Polycations (W_6Br_8) $^{6+}$ and Polyanions (Br_4) $^{2-}$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 357, 289–298, <https://www.doi.org/10.1002/zaac.19683570417>.
- [7] G. R. Burns, R. M. Renner, A Raman and resonance Raman study of polybromide anions and a study of the temperature dependence of the Raman-active phonons of tetrabutylammonium tribromide, *Spectrochim. Acta* **1991**, 47A, 991–999, [https://www.doi.org/10.1016/0584-8539\(91\)80030-M](https://www.doi.org/10.1016/0584-8539(91)80030-M).
- [8] M. Ströbele, H.-J. Meyer, Pandora's box of binary tungsten iodides, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 1547–1561, <https://www.doi.org/10.1039/c8dt04004d>.
- [9] a) M. Ströbele, T. Jüstel, H. Bettentrup, H.-J. Meyer, The Synthesis and Luminescence of W_6Cl_{12} and Mo_6Cl_{12} Revisited, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 822–827, <https://www.doi.org/10.1002/zaac.200801383>; b) S. Dill, M. Ströbele, H.-J. Meyer, Synthesis and crystal structure of [(n-Bu) $_4N$][W_6Cl_{18}], *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 948–950, <https://www.doi.org/10.1002/zaac.200300028>; c) S. Tragl, M. Ströbele, J. Glaser, C. Vicent, R. Llusar, H.-J. Meyer, Compounds with the Electron-Rich [W_6Cl_{18}] $^{2-}$ Cluster Anion, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 3825–3831, <https://www.doi.org/10.1021/ic8019843>; d) S. Dill, J. Glaser, M. Ströbele, S. Tragl, H.-J. Meyer, Beyond the conventional number of electrons in M_6X_{12} type metal halide clusters: W_6Cl_{18} , $(Me_4N)_2[W_6Cl_{18}]$, and $Cs_2[W_6Cl_{18}]$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 987–992, <https://www.doi.org/10.1002/zaac.200400036>.

- [10] M. Weisser, S. Tragl, H.-J. Meyer, Synthesis and crystal structure of $\text{Na}_3[\text{W}_3\text{Cl}_{13}]$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1885–1889, <https://www.doi.org/10.1002/zaac.200600073>.
- [11] M. Ströbele, H.-J. Meyer, W_4Br_{10} Cluster Intermediates in the Solid State Nucleation of W_6Br_{12} , *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 945–949, <https://www.doi.org/10.1002/zaac.201200010>.
- [12] M. Ströbele, H.-J. Meyer, Low-Temperature Preparation of Tungsten Halide Clusters: Crystal Structure of the Adduct $\text{W}_5\text{Br}_{126} \cdot \text{SbBr}_3$, *Russ. J. Coord. Chem.* **2012**, *38*, 178–182, <https://www.doi.org/10.1134/S1070328412020078>.
- [13] a) R. D. Hogue, R. E. Mccarley, Chemistry of Polynuclear Metal Halides .5. Reactions and Characterization of Compounds Containing Tungsten Halide Cluster Species, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1354–1360, <https://www.doi.org/10.1021/ic50088a012>; b) H. Schäfer, H. G. von Schnering, A. Simon, D. Giegling, D. Bauer, R. Siepmann, B. Spreckel, Weitere Halogenide Mit Me_6 -Gruppen, *J. Less-Common. Met.* **1966**, *10*, 154–155, [https://www.doi.org/10.1016/0022-5088\(66\)90128-7](https://www.doi.org/10.1016/0022-5088(66)90128-7); c) H. Schäfer, R. Siepmann, Tungsten Bromides W_6Br_{12} , W_6Br_{14} , W_6Br_{16} and W_6Br_{18} , *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *357*, 273–288, <https://www.doi.org/10.1002/zaac.19683570416>.
- [14] E. Defacqz, Chimie Minérale – sur un nouvel iodure de tungstène, *C. r. heb. séances Acad. sci.* **1898**, *127*, 510–512.
- [15] a) A. D. Westland, N. Muriithi, Reactions of Halocarbonyls of Group VIb Elements. II. Complexes of Molybdenum and Tungsten Containing Group Va Donors or Phenyl Isocyanide, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2356–2361, <https://www.doi.org/10.1021/ic50128a028>; b) J. D. Franolic, J. R. Long, R. H. Holm, Comprehensive Tungsten-Iodine Cluster Chemistry - Isolated Intermediates in the Solid-State Nucleation of $[\text{W}_6\text{I}_{14}]^{2-}$, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8139–8153, <https://doi.org/10.1021/ja00136a011>.
- [16] M. Ströbele, C. Castro, R. F. Fink, H.-J. Meyer, A Facile Method for the Synthesis of Binary Tungsten Iodides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4814–4817, <https://www.doi.org/10.1002/anie.201509084>.
- [17] M. Ströbele, H.-J. Meyer, The Archetype Tungsten Iodide Cluster Compound W_3I_8 , *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642*, 631–634, <https://www.doi.org/10.1002/zaac.201600075>.
- [18] M. Ströbele, H.-J. Meyer, The Missing Binary Tungsten Iodide Archetype Cluster W_4I_{10} , *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642*, 1409–1411, <https://www.doi.org/10.1002/zaac.201600315>.
- [19] M. Ströbele, H.-J. Meyer, Cluster Helix Structure of the Binary Compound W_5I_{12} , *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642*, 677–680, <https://www.doi.org/10.1002/zaac.201600131>.
- [20] M. Ströbele, H.-J. Meyer, Thermal Iodine Loss Cascade of W_5I_{16} , *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 14300–14305, <https://www.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02417>.
- [21] M. Ströbele, H.-J. Meyer, The New Binary Tungsten Iodide $\text{W}_{15}\text{I}_{47}$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 62–66, <https://www.doi.org/10.1002/zaac.200900443>.

- [22] M. Ströbele, H.-J. Meyer, A Reaction Cycle for Octahedral Tungsten Iodide Clusters, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5880–5884, <https://www.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00537>.
- [23] M. Ströbele, H.-J. Meyer, Origins of Iodine-Rich W_6I_{12} Cluster Compounds and the Soluble Compound W_6I_{22} , *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 12867–12872, <https://www.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01812>.
- [24] a) E. Defacqz, Chimie Minérale – Sur un iode de tungstène, *C. r. hebdomadaire des séances Acad. sci.* **1898**, *126*, 962–964, ; b) E. Defacqz, Contributions à l'étude du tungstène et de ses composés, *Ann. Chim. Phys.* **1901**, *22*, 238–288,
- [25] a) S. S. Yarovoi, A. I. Smolentsev, A. V. Ermolaev, Y. V. Mironov, Crystal structure of WI_4 , *J. Struct. Chem.* **2016**, *57*, 199–201, <https://www.doi.org/10.1134/S002247661601025x>; b) P. Schneiderhan, P. Schmidt, M. Ströbele, C. P. Romao, H.-J. Meyer, New Modification of TeI_4 Possessing the Crystal Structure Proposed for WI_4 , *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20*, 3780–3784, <https://www.doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00053>.
- [26] J. C. Sheldon, Chloromolybdenum(II) Compounds, *Inorg. Chem.* **1960**, 1007–1014, <https://doi.org/10.1039/JR9600001007>.
- [27] P. Nannelli, B. P. Block, Molybdenum(II) Cluster Compounds Involving Alkoxy Groups, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2423–2426, <https://www.doi.org/10.1021/ic50069a047>.
- [28] R. D. Adams, G. Chen, J. Huang, Preparation and Structural Characterization of a Hexanuclear Molybdenum (II) Cluster Containing Carboxylate Ligands $(Bu_4N)_2[Mo_6(\mu_3-Cl)_8(O_2CMe)_6]$, *J. Clust. Sci.* **1993**, *4*, 151–157, <https://www.doi.org/10.1007/BF00702715>.
- [29] a) M. N. Sokolov, K. A. Brylev, P. A. Abramov, M. R. Gallyamov, I. N. Novozhilov, N. Kitamura, M. A. Mikhaylov, Complexes of $\{W_6I_8\}^{4+}$ Clusters with Carboxylates: Preparation, Electrochemistry, and Luminescence, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 4131–4137, <https://www.doi.org/10.1002/ejic.201700618>; b) N. A. Vorotnikova, Y. A. Vorotnikov, I. N. Novozhilov, M. M. Syrokvashin, V. A. Nadolinny, N. V. Kuratieva, D. M. Benoit, Y. V. Mironov, R. I. Walton, G. J. Clarkson, N. Kitamura, A. J. Sutherland, M. A. Shestopalov, O. A. Efremova, 23-Electron Octahedral Molybdenum Cluster Complex $[\{Mo_6I_8\}Cl_6]^-$, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 811–820, <https://www.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02760>; c) K. Kirakci, P. Kubat, J. Langmaier, T. Polivka, M. Fuciman, K. Fejfarova, K. Lang, A comparative study of the redox and excited state properties of $(nBu_4N)_2[Mo_6X_{14}]$ and $(nBu_4N)_2[Mo_6X_8(CF_3COO)_6]$ ($X = Cl, Br, \text{ or } I$), *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7224–7232, <https://www.doi.org/10.1039/c3dt32863e>; d) K. Harder, W. Preetz, Preparation and Spectroscopic Characterization of the Cluster Anion $[(Mo_6Cl_8^I)(CF_3COO)_6]^{2-}$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *612*, 97–100, <https://www.doi.org/10.1002/zaac.19926120116>.
- [30] D. Bublitz, W. Preetz, M. K. Simsek, Synthesis, crystal structure, and spectroscopic properties of the cluster anions $[(Mo_6X_8^I)(N_3)_6]^{2-}$; $X^I = Cl$,

- Br, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1–7,
<https://www.doi.org/10.1002/zaac.19976230102>.
- [31] M. K. Simsek, D. Bublitz, W. Preetz, Preparation, crystal structures, vibrational spectra, and normal coordinate analysis of $[(\text{Mo}_6\text{Br}_8^i)\text{Y}_6^a]^{2-}$; $\text{Y}^a = \text{CN}, \text{NCS}$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1885–1891,
<https://www.doi.org/10.1002/zaac.19976231211>.
- [32] M. K. Simsek, W. Preetz, Darstellung, Kristallstrukturen, Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse von $(\text{TBA})_2[(\text{Mo}_6\text{X}_8^i)\text{Y}_6^a]^{2-}$; $\text{X}^i = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{Y}^a = \text{NCO}, \text{NCSe}$, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1997**, *623*, 515–523,
<https://www.doi.org/10.1002/zaac.19976230181>.
- [33] P. Braack, M. K. Simsek, W. Preetz, Darstellung, Kristallstrukturen und Schwingungsspektren von $[(\text{Mo}_6\text{X}_8^i)\text{Y}_6^a]^{2-}$; $\text{X}^i = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{Y}^a = \text{NO}_3, \text{NO}_2$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *624*, 375–380,
[https://www.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3749\(199803\)624:3<375::AID-ZAAC375>3.0.CO;2-V](https://www.doi.org/10.1002/(SICI)1521-3749(199803)624:3<375::AID-ZAAC375>3.0.CO;2-V).
- [34] M. A. Mikhaylov, M. A. Sokolov, Molybdenum Iodides – from Obscurity to Bright Luminescence, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 4181–4197,
<https://www.doi.org/10.1002/ejic.201900630>.
- [35] a) A. W. Maverick, H. B. Gray, Luminescence and Redox Photochemistry of the Molybdenum(II) Cluster $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1298–1300, <https://www.doi.org/10.1021/ja00395a088>;
 b) J. A. Jackson, C. Turro, M. D. Newsham, D. G. Nocera, Oxygen Quenching of Electronically Excited Hexanuclear Molybdenum and Tungsten Halide Clusters, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4500–4507,
<https://www.doi.org/10.1021/j100374a029>.
- [36] T. C. Zietlow, D. G. Nocera, H. B. Gray, Photophysics and Electrochemistry of Hexanuclear Tungsten Halide Clusters, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1351–1353, <https://www.doi.org/10.1021/ic00229a011>.
- [37] L. Riehl, A. Seyboldt, M. Ströbele, D. Enseling, T. Jüstel, M. Westberg, P. R. Ogilby, H.-J. Meyer, A ligand substituted tungsten iodide cluster: luminescence vs. singlet oxygen production, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15500–15506, <https://www.doi.org/10.1039/c6dt02471h>.
- [38] a) E. V. Svezhentseva, A. O. Solovieva, Y. A. Vorotnikov, O. G. Kurskaya, K. A. Brylev, A. R. Tsygankova, M. V. Edeleva, S. N. Gyrylova, N. Kitamura, O. A. Efremova, M. A. Shestopalov, Y. V. Mironov, A. M. Shestopalov, Water-soluble hybrid materials based on $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) cluster complexes and sodium polystyrene sulfonate, *New. J. Chem.* **2017**, *41*, 1670–1676,
<https://www.doi.org/10.1039/c6nj03469a>; b) A. Seyboldt, D. Enseling, T. Jüstel, M. Ivanovic, H. Peisert, T. Chassé, H.-J. Meyer, Ligand Influence on the Photophysical Properties and Electronic Structures of Tungsten Iodide Clusters, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 5387–5394,
<https://doi.org/10.1002/ejic.201700910>; c) K. Kiracsi, P. Kubat, M. Kucerakova, V. Sicha, H. Gbelcova, P. Lovecka, P. Grznarova, T. Ruml, K. Lang, Water-soluble octahedral molybdenum cluster compounds $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$ and $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{NCS})_6]$: Syntheses, luminescence, and in

- vitro studies, *Inorg. Chim. Acta.* **2016**, *441*, 42–49, <https://www.doi.org/10.1016/j.ica.2015.10.043>.
- [39] a) M. Bregnhøj, K. Strunge, R. J. Sorensen, M. Ströbele, T. Hummel, H.-J. Meyer, F. Jensen, P. R. Ogilby, Tungsten Iodide Clusters as Singlet Oxygen Photosensitizers: Exploring the Domain of Resonant Energy Transfer at 1 eV, *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 1730–1739, <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpca.9b00541>; b) T. Keszthelyi, D. Weldon, T. N. Andersen, T. D. Poulsen, K. V. Mikkelsen, P. R. Ogilby, Radiative transitions of singlet oxygen: New tools, new techniques and new interpretations, *Photochem. Photobiol.* **1999**, *70*, 531–539, [https://www.doi.org/10.1562/0031-8655\(1999\)070<0531:Rtoson>2.3.Co;2](https://www.doi.org/10.1562/0031-8655(1999)070<0531:Rtoson>2.3.Co;2).
- [40] a) H. Kautsky, H. de Bruijn, Die Aufklärung der Photolumineszenztlung fluoreszierender Systeme durch Sauerstoff: Die Bildung aktiver diffusionsfähiger Sauerstoffmoleküle durch Sensibilisierung, *Naturwissenschaften* **1931**, *19*, 1043–1043, <https://www.doi.org/10.1007/BF01516190>; b) H. Kautsky, Reciprocal action between sensitizers and oxygen in light, *Biochem. Z.* **1937**, *291*, 271–284, ; c) A. Schönberg, Notitz über die photochemische Bildung von Biradikalen, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1935**, *518*, 299–302, <https://doi.org/10.1002/jlac.19355180119>.
- [41] A. Renaud, F. Grasset, B. Dierre, T. Uchikoshi, N. Ohashi, T. Takei, A. Planchat, L. Cario, S. Jobic, F. Odobel, S. Cordier, Inorganic Molybdenum Clusters as Light-Harvester in All Inorganic Solar Cells: A Proof of Concept, *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 2284–2289, <https://www.doi.org/10.1002/slct.201600508>.
- [42] D. J. Osborn, G. L. Baker, R. N. Ghosh, Mo₆Cl₁₂-incorporated sol-gel for oxygen sensing applications, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2005**, *36*, 5–10, <https://www.doi.org/10.1007/s10971-005-4788-1>.
- [43] M. Feliz, M. Puche, P. Atienzar, P. Concepcion, S. Cordier, Y. Molard, In Situ Generation of Active Molybdenum Octahedral Clusters for Photocatalytic Hydrogen Production from Water, *Chem. Sus. Chem.* **2016**, *9*, 1963–1971, <https://www.doi.org/10.1002/cssc.201600381>.
- [44] P. Kumar, S. Kumar, S. Cordier, S. Paofai, R. Boukherroub, S. L. Jain, Photoreduction of CO₂ to methanol with hexanuclear molybdenum [Mo₆Br₁₄]²⁻ cluster units under visible light irradiation, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 10420–10423, <https://www.doi.org/10.1039/c3ra47255h>.
- [45] K. Kirakci, P. Kubat, M. Dusek, K. Fejfarova, V. Sicha, J. Mosinger, K. Lang, A Highly Luminescent Hexanuclear Molybdenum Cluster - A Promising Candidate toward Photoactive Materials, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3107–3111, <https://www.doi.org/10.1002/ejic.201200402>.
- [46] a) K. Kirakci, J. Zelenka, M. Rumlova, J. Cvacka, T. Ruml, K. Lang, Cationic octahedral molybdenum cluster complexes functionalized with mitochondria-targeting ligands: photodynamic anticancer and antibacterial activities, *Biomater. Sci.* **2019**, *7*, 1386–1392, <https://www.doi.org/10.1039/c8bm01564c>; b) K. Kirakci, P. Kubat, K. Fejfarova, J. Martincik, M. Nikl, K. Lang, X-ray Inducible Luminescence

- and Singlet Oxygen Sensitization by an Octahedral Molybdenum Cluster Compound: A New Class of Nanoscintillators, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 803–809, <https://www.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02282>.
- [47] a) P. Brückner, G. Peters, W. Preetz, Darstellung, ^{19}F -NMR-spektroskopischer Nachweis und Untersuchung zur Bildung der metallgemischten Clusteranionen $[(\text{Mo}_{6-n}\text{W}_n\text{Cl}_8)\text{F}_6]^{2-}$, $n = 0\text{--}6$., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1669–1677, <https://www.doi.org/10.1002/zaac.19946201002>; b) W. Honle, H. D. Flack, K. Yvon, Single-Crystal X-Ray Study of Mo_6Se_8 -Type Selenides Containing Partially Substituted $(\text{Mo},\text{Me})_6$ Clusters ($\text{Me} = \text{Ru},\text{Re}$), *J. Solid. State. Chem.* **1983**, *49*, 157–165, [https://www.doi.org/10.1016/0022-4596\(83\)90109-3](https://www.doi.org/10.1016/0022-4596(83)90109-3); c) J. L. Meyer, R. E. Mccarley, Chemistry of the polynuclear metal halides. 13. Mixed-metal $\text{M}_6\text{X}_{12}^{n+}$ species containing both tantalum and molybdenum, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1867–1872, <https://www.doi.org/10.1021/ic50185a034>.
- [48] a) R. S. Mulliken, Interpretation of the Atmospheric Oxygen Bands; Electronic Levels of the Oxygen Molecule, *Nature* **1928**, *122*, 505–505, <https://www.doi.org/10.1038/122505a0>; b) G. N. Lewis, The atom and the molecule, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762–785, <https://www.doi.org/10.1021/ja02261a002>.
- [49] a) G. Herzberg, Photography of the Infra-red solar spectrum to wavelength 12,900 Å, *Nature* **1933**, *133*, 759–759, <https://www.doi.org/10.1038/133759a0>; b) E. Hückel, Zur Quantentheorie der Doppelbindung, *Zeitschrift für Physik* **1930**, *60*, 423–456, <https://www.doi.org/10.1007/BF01341254>.
- [50] D. Weldon, T. D. Poulsen, K. V. Mikkelsen, P. R. Ogilby, Singlet sigma: The "other" singlet oxygen in solution, *Photochem. Photobiol.* **1999**, *70*, 369–379, [https://www.doi.org/10.1562/0031-8655\(1999\)070<0369:Sstsoi>2.3.Co;2](https://www.doi.org/10.1562/0031-8655(1999)070<0369:Sstsoi>2.3.Co;2).
- [51] F. Wilkinson, W. P. Helman, A. B. Ross, Rate Constants for the Decay and Reactions of the Lowest Electronically Excited Singlet-State of Molecular-Oxygen in Solution. An Expanded and Revised Compilation, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **1995**, *24*, 663–1021, <https://www.doi.org/10.1063/1.555965>.
- [52] a) K. I. Salokhiddinov, I. M. Byteva, G. P. Gurinovich, Lifetime of singlet oxygen in various solvents, *J. Appl. Spectrosc.* **1981**, *34*, 561–564, <https://www.doi.org/10.1007/BF00613067>; b) R. Schmidt, H. D. Brauer, Radiationless Deactivation of Singlet Oxygen ($^1\Delta_g$) by Solvent Molecules, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6976–6981, <https://www.doi.org/10.1021/ja00257a012>.
- [53] a) H. H. Seliger, A Photoelectric Method for the Measurement of Spectra of Light Sources of Rapidly Varying Intensities, *Anal. Biochem.* **1960**, *1*, 60–65, [https://www.doi.org/10.1016/0003-2697\(60\)90019-1](https://www.doi.org/10.1016/0003-2697(60)90019-1); b) A. U. Khan, M. Kasha, Red Chemiluminescence of Molecular Oxygen in Aqueous Solutions, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 2105–2106, <https://www.doi.org/10.1063/1.1734588>; c) P. T. Chou, H. Frei, Sensitization of O_2 $1\Sigma_g^+ - ^1\Delta_g$ Emission in Solution, and Observation of

- O₂ ¹Δ_g – 3Σ_g⁻ Chemiluminescence Upon Decomposition of 1,4-Dimethylnaphthalene Endoperoxide, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *122*, 87–92, [https://www.doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)85483-X](https://www.doi.org/10.1016/0009-2614(85)85483-X); d) A. U. Khan, Direct Spectroscopic Observation of 1.27 μm and 1.58 μm Emission of Singlet (¹Δ_g) Molecular Oxygen in Chemically Generated and Dye-Photosensitized Liquid Solutions at Room Temperature, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *72*, 112–114, [https://www.doi.org/10.1016/0009-2614\(80\)80252-1](https://www.doi.org/10.1016/0009-2614(80)80252-1); e) A. U. Khan, M. Kasha, Direct Spectroscopic Observation of Singlet Oxygen Emission at 1268 nm Excited by Sensitizing Dyes of Biological Interest in Liquid Solution, *P. Natl. Acad. Sci. USA* **1979**, *76*, 6047–6049, <https://www.doi.org/10.1073/pnas.76.12.6047>.
- [54] B. Wang, P. R. Ogilby, Quenching of b¹Σ_g⁺ Oxygen in Solution, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 193–195, <https://www.doi.org/10.1021/j100103a033>.
- [55] a) R. Schmidt, M. Bodesheim, Time-Resolved Measurement of O₂(¹Σ_g⁺) in Solution - Phosphorescence from an Upper Excited-State, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2874–2876, <https://www.doi.org/10.1021/j100062a024>; b) R. Schmidt, M. Bodesheim, Efficiencies of O₂(¹Σ_g⁺) and O₂(¹Δ_g) Formation in the Primary Steps of Triplet-State Photosensitization in Solution, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 111–116, [https://www.doi.org/10.1016/0009-2614\(93\)85427-P](https://www.doi.org/10.1016/0009-2614(93)85427-P); c) P. T. Chou, G. T. Wei, C. H. Lin, C. Y. Wei, C. H. Chang, Direct spectroscopic evidence of photosensitized O₂ 765 nm (¹Σ_g⁺ – ³Σ_g⁻) and O₂ dimol 634 and 703 nm ((¹Δ_g)₂ – (³Σ_g⁻)₂) vibronic emission in solution, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3031–3032, <https://www.doi.org/10.1021/ja952352p>.
- [56] a) J. A. Howard, G. D. Mendenhall, Autoxidation and Photooxidation of 1,3-Diphenylisobenzofuran - Kinetic and Product Study, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 2199–2201, <https://www.doi.org/10.1139/v75-307>; b) R. H. Young, K. Wehrly, R. L. Martin, Solvent Effects in Dye-Sensitized Photooxidation Reactions, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5774–5779, <https://www.doi.org/10.1021/ja00751a031>; c) P. Carloni, E. Damiani, L. Greci, P. Stipa, F. Tanfani, E. Tartaglini, M. Wozniak, On the Use of 1,3-Diphenylisobenzofuran (DPBF). Reactions with Carbon and Oxygen-Centered Radicals in Model and Natural Systems, *Res. Chem. Intermediat.* **1993**, *19*, 395–405, <https://www.doi.org/10.1163/156856793x00181>.
- [57] C. Schmitz, J. M. Aubry, J. Rigaudy, A New Access to the Anthracene Core - Synthesis of two Water-Soluble Singlet Oxygen Traps Derived from 1,3-Diphenylisobenzofuran and 9,10-Diphenylanthracene, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 1425–1430, [https://www.doi.org/10.1016/0040-4020\(82\)80224-X](https://www.doi.org/10.1016/0040-4020(82)80224-X).
- [58] a) A. A. Krasnovsky, Photo-Luminescence of Singlet Oxygen in Pigment Solutions, *Photochem. Photobiol.* **1979**, *29*, 29–36, <https://www.doi.org/10.1111/j.1751-1097.1979.tb09255.x>; b) J. R. Hurst, G. B. Schuster, Nonradiative Relaxation of Singlet Oxygen in Solution, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5756–5760, <https://www.doi.org/10.1021/ja00356a009>.

- [59] R. Schmidt, M. Bodesheim, Radiationless deactivation of the second excited singlet state $^1\Sigma_g^+$ of O_2 in solution, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 4769–4774, <https://www.doi.org/10.1021/jp981170p>.
- [60] P. D. Bartlett, A. P. Schaap, Stereospecific Formation of 1,2-Dioxetanes from *cis*- and *trans*-Diethoxyethylenes by Singlet Oxygen, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3223–3225, <https://www.doi.org/10.1021/ja00713a072>.
- [61] a) M. Prein, W. Adam, The Schenck ene reaction: Diastereoselective oxyfunctionalization with singlet oxygen in synthetic applications, *Angew. Chem. Int. Edit.* **1996**, *35*, 477–494, <https://www.doi.org/10.1002/anie.199604771>; b) E. L. Clennan, New mechanistic and synthetic aspects of singlet oxygen chemistry, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 9151–9179, [https://www.doi.org/10.1016/S0040-4020\(00\)00794-8](https://www.doi.org/10.1016/S0040-4020(00)00794-8).
- [62] G. O. Schenck, A. Ziegler, Die Synthese des Ascaridols, *Naturwissenschaften* **1944**, *32*, 157–157, <https://www.doi.org/10.1007/BF01467891>.
- [63] G. O. Schenck, Zur Theorie der photosensibilisierten Reaktion mit molekularem Sauerstoff, *Naturwissenschaften* **1948**, *35*, 28–29, <https://www.doi.org/10.1007/BF00626628>.
- [64] A. U. Khan, The discovery of the chemical evolution of singlet oxygen. Some current chemical, photochemical, and biological applications, *Int. J. Quantum Chem.* **1991**, *39*, 251–267, <https://www.doi.org/10.1002/qua.560390305>.
- [65] E. L. Clennan, A. Pace, Advances in singlet oxygen chemistry, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6665–6691, <https://www.doi.org/10.1016/j.tet.2005.04.017>.
- [66] APEX v. 2012.10_0, Bruker AXS Inc. Madison, WI **2012**,
- [67] SAINT v. 7.99A, Bruker AXS Inc. Madison, WI **2010**,
- [68] G. M. Sheldrick, SADABS, University of Göttingen **2008**,
- [69] Y. Kawamura, H. Sasabe, C. Adachi, Simple accurate system for measuring absolute photoluminescence quantum efficiency in organic solid-state thin films, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, *43*, 7729–7730, <https://www.doi.org/10.1143/Jjap.43.7729>.
- [70] a) C. Marti, O. Jurgens, O. Cuenca, M. Casals, S. Nonell, Aromatic ketones as standards for singlet molecular oxygen $O_2(^1\Delta_g)$ photosensitization. Time-resolved photoacoustic and near-IR emission studies, *J. Photoch. Photobio. A* **1996**, *97*, 11–18, [https://www.doi.org/10.1016/1010-6030\(96\)04321-3](https://www.doi.org/10.1016/1010-6030(96)04321-3); b) R. Schmidt, C. Tanielian, R. Dunsbach, C. Wolff, Phenalenone, a Universal Reference Compound for the Determination of Quantum Yields of Singlet Oxygen $O_2(^1\Delta_g)$ Sensitization, *J. Photoch. Photobio. A* **1994**, *79*, 11–17, [https://www.doi.org/10.1016/1010-6030\(93\)03746-4](https://www.doi.org/10.1016/1010-6030(93)03746-4).
- [71] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR, A Windows tool for powder diffraction patterns analysis, *Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC7)* **2000**, *118*,
- [72] a) A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falcicchio, EXPO 2014, *J. Appl. Cryst.* **2013**, *46*, 1231–

- 1235, ; b) A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi, EXPO: a program for full powder pattern decomposition and crystal structure solution, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 339–340, <https://www.doi.org/10.1107/S0021889898007729>.
- [73] G. M. Sheldrick, SHELX-2015: Program Package for Crystal Structure Determination, *University of Göttingen* **1997**,
- [74] T. Hummel, M. Ströbele, D. Schmid, D. Enseling, T. Jüstel, H.-J. Meyer, Characterization of $A_x[W_6I_{14}]$ as Key Compounds for Ligand-Substituted $A_2[W_6I_8L_6]$ Clusters, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 5063–5067, <https://www.doi.org/10.1002/ejic.201600926>.
- [75] N. Saito, P. Lemoine, S. Cordier, Y. Wada, T. Ohsawa, N. Saito, F. Grasset, J. S. Cross, N. Ohashi, Solvent-mediated purification of hexamolybdenum cluster halide, $Cs_2[Mo_6Cl_{14}]$ for enhanced optical properties, *Crystengcomm* **2017**, *19*, 6028–6038, <https://www.doi.org/10.1039/c7ce01440f>.
- [76] K. Kirakci, S. Cordier, C. Perrin, Synthesis and characterization of $Cs_2Mo_6X_{14}$ ($X = Br$ or I) hexamolybdenum cluster halides: Efficient Mo_6 cluster precursors for solution chemistry syntheses, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 411–416, <https://www.doi.org/10.1002/zaac.200400281>.
- [77] a) S. Bösch, H. L. Keller, Synthesis and Crystal-Structure of the Homologous Series $Pb[Mo_6X_{14}]$, $X = Cl, Br, I$, *Z. Kristallogr.* **1992**, *200*, 305–315, <https://www.doi.org/10.1524/zkri.1992.200.3-4.305>; b) P. A. Abramov, A. V. Rogachev, M. A. Mikhailov, A. V. Virovets, E. V. Peresyphkina, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, Hexanuclear chloride and bromide tungsten clusters and their derivatives, *Russ. J. Coord. Chem.* **2014**, *40*, 259–267, <https://www.doi.org/10.1134/S1070328414050017>.
- [78] Y. Q. Zheng, H. Borrmann, Y. Grin, K. Peters, H. G. von Schnering, The cluster compounds $Ag[W_6Br_{14}]$ and $Ag_2[W_6Br_{14}]$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2115–2119, [https://www.doi.org/10.1002/\(Sici\)1521-3749\(199912\)625:12<2115::Aid-Zaac2115>3.3.Co;2-R](https://www.doi.org/10.1002/(Sici)1521-3749(199912)625:12<2115::Aid-Zaac2115>3.3.Co;2-R).
- [79] J. Saßmannshausen, H.-G. von Schnering, Synthese und Kristallstruktur der molekularen Clusterverbindung W_6Br_{14} , *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1312–1320, <https://www.doi.org/10.1002/zaac.19946200728>.
- [80] a) H. G. Schnering, Crystal Structure of $Hg[Mo_6Cl_8]Cl_6^a$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *385*, 75–84, <https://www.doi.org/10.1002/zaac.19713850111>; b) S. Ihmaine, C. Perrin, M. Sergent, Octahedral cluster compounds in the tungsten bromide chemistry: MW_6Br_{14} and $M_2W_6Br_{14}$. The crystal structure of CdW_6Br_{14} , *Croat. Chem. Acta* **1995**, *68*, 877–884, <https://www.doi.org/10.1002/chin.199610004>; c) M. Ströbele, H.-J. Meyer, New Tungsten Chloride Cluster Compounds Containing Iron or Cobalt: MW_2Cl_{10} and MW_6Cl_{14} ($M = Fe, Co$), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1024–1029, <https://www.doi.org/10.1002/zaac.201100030>.
- [81] a) Z. Xu, J. F. Stebbins, 6Li Nuclear-Magnetic-Resonance Chemical Shifts, Coordination Number and Relaxation in Crystalline and Glassy Silicates, *Solid State Nucl.* **1995**, *5*, 103–112,

- [https://www.doi.org/10.1016/0926-2040\(95\)00026-M](https://www.doi.org/10.1016/0926-2040(95)00026-M); b) A. M. George, S. Sen, J. F. Stebbins, ^{23}Na chemical shifts and local structure in crystalline, glassy, and molten sodium borates and germanates, *Solid State Nucl.* **1997**, *10*, 9–17, [https://www.doi.org/10.1016/S0926-2040\(97\)00072-6](https://www.doi.org/10.1016/S0926-2040(97)00072-6); c) V. K. Michaelis, P. M. Aguiar, S. Kroeker, Probing alkali coordination environments in alkali borate glasses by multinuclear magnetic resonance, *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, *353*, 2582–2590, <https://www.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.04.029>.
- [82] S. F. Dec, G. E. Maciel, J. J. Fitzgerald, Solid-State ^{23}Na and ^{27}Al MAS-NMR-Study of the Dehydration of $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9069–9077, <https://www.doi.org/10.1021/ja00181a006>.
- [83] A. Peppenhorst, H. L. Keller, Trigonal planare CuX_3 -Gruppen in $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{X}_{14}$, $X = \text{Cl, Br, I}$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 663–669, <https://www.doi.org/10.1002/zaac.19966220415>.
- [84] S. Hull, D. A. Keen, Pressure-induced phase transitions in AgCl , AgBr , and AgI , *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 750–761, <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.750>.
- [85] D. Fischer, A. Müller, M. Jansen, Is there a wurtzite-modification of lithium bromide? – Studies on the system LiBr/LiI –, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2697–2700, <https://www.doi.org/10.1002/zaac.200400352>.
- [86] Y.-Q. Zheng, C. Peters, Y. Grin, H. G. von Schnering, Syntheses and Crystal Structures of the Cluster Compounds $A_2[(\text{W}_6\text{Br}^{18})\text{Br}^{a6}]$ with $A = \text{K, Rb, Cs}$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *624*, 506–512, [https://www.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3749\(199803\)624:3<506::AID-ZAAC506>3.0.CO;2-A](https://www.doi.org/10.1002/(SICI)1521-3749(199803)624:3<506::AID-ZAAC506>3.0.CO;2-A).
- [87] T. Hummel, A. Mos-Hummel, A. Merkulova, M. Ströbele, A. Krishnamurthy, S. Kroeker, H.-J. Meyer, Lithium and Sodium Ion Distributions in $\text{A}_2\cdot x[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ Structures, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 2570–2576, <https://www.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02948>.
- [88] a) P. Brückner, W. Preetz, M. Pünjer, Synthesis, crystal structure, NMR, vibrational spectra, and normal coordinate analysis of the cluster anions $[(\text{Mo}_6\text{I}_8^{\text{I}})\text{Y}_6^{\text{a}}]^{2-}$, $\text{Y}^{\text{a}} = \text{F, Cl, Br, I}$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 8–17, <https://www.doi.org/10.1002/zaac.19976230103>; b) M. N. Sokolov, M. A. Mihailov, E. V. Peresyphkina, K. A. Brylev, N. Kitamura, V. P. Fedin, Highly luminescent complexes $[\text{Mo}_6\text{X}_8(n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$ ($X = \text{Br, I}$), *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6375–6377, <https://www.doi.org/10.1039/c1dt10376h>; c) M. N. Sokolov, M. A. Mikhailov, K. A. Brylev, A. V. Virovets, C. Vicent, N. B. Kompankov, N. Kitamura, V. P. Fedin, Alkynyl Complexes of High-Valence Clusters. Synthesis and Luminescence Properties of $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{C}(\text{O})\text{OMe})_6]^{2-}$, the First Complex with Exclusively Organometallic Outer Ligands in the Family of Octahedral $\{\text{M}_6\text{X}_8\}$ Clusters, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12477–12481, <https://www.doi.org/10.1021/ic401377g>; d) K. Kiracki, K. Fejfarova, M. Kucerakova, K. Lang, Hexamolybdenum Cluster Complexes with Pyrene and Anthracene Carboxylates: Ultrabright Red Emitters with the Antenna Effect, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*,

- 2331–2336, <https://www.doi.org/10.1002/ejic.201402076>; e) O. A. Efremova, M. A. Shestopalov, N. A. Chirtsova, A. I. Smolentsev, Y. V. Mironov, N. Kitamura, K. A. Brylev, A. J. Sutherland, A highly emissive inorganic hexamolybdenum cluster complex as a handy precursor for the preparation of new luminescent materials, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 6021–6025, <https://www.doi.org/10.1039/c3dt53126k>; f) O. A. Efremova, Y. A. Vorotnikov, K. A. Brylev, N. A. Vorotnikova, I. N. Novozhilov, N. V. Kuratieva, M. V. Edeleva, D. M. Benoit, N. Kitamura, Y. V. Mironov, M. A. Shestopalov, A. J. Sutherland, Octahedral molybdenum cluster complexes with aromatic sulfonate ligands, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15427–15435, <https://www.doi.org/10.1039/c6dt02863b>.
- [89] R. N. Ghosh, P. A. Askeland, S. Kramer, R. Loloee, Optical dissolved oxygen sensor utilizing molybdenum chloride cluster phosphorescence, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 221103–221103, <https://www.doi.org/10.1063/1.3595483>.
- [90] a) E. V. Svezhentseva, Y. A. Vorotnikov, A. O. Solovieva, T. N. Pozmogova, I. V. Eltsov, A. A. Ivanov, D. V. Evtushok, S. M. Miroshnichenko, V. V. Yanshole, C. J. Eling, A. M. Adawi, J. S. G. Bouillard, N. V. Kuratieva, M. S. Fufaeva, L. V. Shestopalova, Y. V. Mironov, O. A. Efremova, M. A. Shestopalov, From Photoinduced to Dark Cytotoxicity through an Octahedral Cluster Hydrolysis, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17915–17920, <https://www.doi.org/10.1002/chem.201804663>; b) D. V. Evtushok, A. R. Melnikov, N. A. Vorotnikova, Y. A. Vorotnikov, A. A. Ryadun, N. V. Kuratieva, K. V. Kozyr, N. R. Obedinskaya, E. I. Kretov, I. N. Novozhilov, Y. V. Mironov, D. V. Stass, O. A. Efremova, M. A. Shestopalov, A comparative study of optical properties and X-ray induced luminescence of octahedral molybdenum and tungsten cluster complexes, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 11738–11747, <https://www.doi.org/10.1039/c7dt01919j>.
- [91] A.-D. Fuhrmann, A. Seyboldt, A. Schank, G. Zitzer, B. Speiser, D. Enseling, T. Jüstel, H.-J. Meyer, Luminescence Quenching of Ligand-Substituted Molybdenum and Tungsten Halide Clusters by Oxygen and Their Oxidation Electrochemistry, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 4259–4266, <https://www.doi.org/10.1002/ejic.201700763>.
- [92] R. D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystallogr. A* **1976**, *A 32*, 751–767, <https://www.doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [93] a) V. A. Khutornoi, N. G. Naumov, Y. V. Mironov, O. Oeckler, A. Simon, V. E. Fedorov, Novel complexes $[M(\text{DMF})_6][\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{NCS})_6]$ ($M = \text{Mn}^{2+}$, CO^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Cd^{2+}): Synthesis, structure determination, and properties, *Russ. J. Coord. Chem.* **2002**, *28*, 183–190, <https://www.doi.org/10.1023/A:1014724002211>; b) Z. S. Kozhomuratova, Y. V. Mironov, M. A. Shestopalov, Y. M. Gaifulin, N. V. Kurat'eva, E. M. Uskov, V. E. Fedorov, Cluster compounds $[\text{Ca}(\text{DMF})_6][\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ and $[\{\text{Ca}(\text{OPPh}_3)_4\}\{\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}\}]_\infty$: Synthesis, crystal structure, and properties, *Russ. J. Coord. Chem.* **2007**, *33*, 1–6,

- <https://www.doi.org/10.1134/S1070328407010010>; c) X. Liu, L.-Z. Cai, G.-C. Guo, Q. Li, J.-S. Huang, Synthesis and Crystal Structure of [Ca(DMF)₆][Mo₆Br₈Cl₆], *Chinese J. Struct. Chem.* **2006**, 90–94,
- [94] a) J. Zhang, Hexa-kis-(di-methyl sulfoxide-κO)calcium μ₆-oxido-dodeca-kis-μ₂-oxido-hexa-oxido-hexa-tungstate(VI), *Acta Cryst.* **2012**, E68, m702, <https://www.doi.org/10.1107/S1600536812018338>; b) A. Mos, M. Ströbele, H.-J. Meyer, Detection and Characterization of Compounds in the Mn-W-Cl System through a Combined Thermal Scanning - XRD Approach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, 641, 1722–1727, <https://www.doi.org/10.1002/zaac.201500129>.
- [95] P. Zhang, D. J. Osborn, G. L. Baker, R. N. Ghosh, High temperature oxygen sensing using K₂Mo₆Cl₁₄ luminescence, *Sensors 2005 IEEE* **2005**, 1–2, 628–631, <https://www.doi.org/10.1109/ICSENS.2005.1597777>.
- [96] A. D. Fuhrmann, A. Seyboldt, D. Enseling, T. Justel, H. J. Meyer, Preparation and Luminescence of Cluster Compounds [W₆Br₈L₆]²⁻ with L = CF₃COO and C₇H₇SO₃, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643, 1451–1455, <https://www.doi.org/10.1002/zaac.201700216>.
- [97] T. G. Gray, Divergent electronic structures of isoelectronic metaloclusters: tungsten(II) halides and rhenium(III) chalcogenide halides, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2581–2593, <https://www.doi.org/10.1002/chem.200800152>.
- [98] T. C. Zietlow, W. P. Schäfer, B. Sadeghi, D. G. Nocera, H. B. Gray, Preparation and Properties of [(C₆H₅)₃P]₂N]W₆Br₁₄, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2198–2201, <https://www.doi.org/10.1021/ic00233a020>.
- [99] M. W. M. Hisham, S. W. Benson, Thermochemistry of Inorganic Solids. 7. Empirical Relations among Enthalpies of Formation of Halides, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 3631–3637, <https://www.doi.org/10.1021/j100297a033>.
- [100] D. V. Evtushok, A. R. Melnikov, N. A. Vorotnikova, Y. A. Vorotnikov, A. A. Ryadun, N. V. Kuratieva, K. V. Kozyr, N. R. Obedinskaya, E. I. Kretov, I. N. Novozhilov, Y. V. Mironov, D. V. Stass, O. A. Efremova, M. A. Shestopalov, A comparative study of optical properties and X-ray induced luminescence of octahedral molybdenum and tungsten cluster complexes, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 11738–11747, <https://www.doi.org/10.1039/c7dt01919j>.
- [101] Y. A. Vorotnikov, M. A. Mikhailov, K. A. Brylev, D. A. Piryazev, N. V. Kuratieva, M. N. Sokolov, Y. V. Mironov, M. A. Shestopalov, Synthesis, crystal structure, and luminescence properties of complexes (4-ViBnNMe₃)₂[{M₆(μ₃-I)₈}I-6] (M = Mo, W; (4-ViBnNMe₃)⁺ is trimethyl(4-vinylbenzyl)ammonium), *Russ. Chem. Bull.* **2015**, 64, 2591–2596, <https://www.doi.org/10.1007/s11172-015-1194-x>.
- [102] C. R. Martinez, B. L. Iverson, Rethinking the term "pi-stacking", *Chem. Sci.* **2012**, 3, 2191–2201, <https://www.doi.org/10.1039/c2sc20045g>.
- [103] a) L. A. Klinkova, Thermal Stability of Molybdenum Diodide, *Inorg. Mater.* **1982**, 18, 1631–1634, ; b) S. A. Eremin, L. A. Klinkova, V. U. Korolev, R. Y. Kucherov, The Effectiveness of Thermionic Topping,

- Therm. Eng.* **1982**, *29*, 621–622, ; c) Z. G. Aliev, L. A. Klinkova, I. V. Dubrovin, L. O. Atovmyan, The Preparation and Structure of Molybdenum Diiodide, *Zh. Neorg. Khim.* **1981**, *26*, 1964–1967,
- [104] a) O. A. Efremova, M. A. Shestopalov, N. A. Chirtsova, A. I. Smolentsev, Y. V. Mironov, N. Kitamura, K. A. Brylev, A. J. Sutherland, A highly emissive inorganic hexamolybdenum cluster complex as a handy precursor for the preparation of new luminescent materials, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 6021–6025, <https://www.doi.org/10.1039/c3dt53126k>;
 b) M. A. Mikhailov, K. A. Brylev, P. A. Abramov, E. Sakuda, S. Akagi, A. Ito, N. Kitamura, M. N. Sokolov, Synthetic Tuning of Redox, Spectroscopic, and Photophysical Properties of $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ Core Cluster Complexes by Terminal Carboxylate Ligands, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8437–8445, <https://www.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01042>.
- [105] A. Barras, S. Cordier, R. Boukherroub, Fast photocatalytic degradation of rhodamine B over $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{N}_3)_6]^{2-}$ cluster units under sun light irradiation, *Appl. Catal. B-Environ.* **2012**, *123*, 1–8, <https://www.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.006>.
- [106] H. Schäfer, H. G. Schulz, Das System Wolfram/Iod, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *516*, 196–200, <https://www.doi.org/10.1002/zaac.19845160924>.
- [107] a) N. A. Vorotnikova, M. V. Edeleva, O. G. Kurskaya, K. A. Brylev, A. M. Shestopalov, Y. V. Mironov, A. J. Sutherland, O. A. Efremova, M. A. Shestopalov, One-pot synthesis of $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ -doped polystyrene microspheres via a free radical dispersion copolymerisation reaction, *Polym. Int.* **2017**, *66*, 1906–1912, <https://www.doi.org/10.1002/pi.5473>;
 b) N. A. Vorotnikova, O. A. Efremova, A. R. Tsygankova, K. A. Brylev, M. V. Edeleva, O. G. Kurskaya, A. J. Sutherland, A. M. Shestopalov, Y. V. Mironov, M. A. Shestopalov, Characterization and cytotoxicity studies of thiol-modified polystyrene microbeads doped with $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ (X = Cl, Br, I), *Polym. Advan. Technol.* **2016**, *27*, 922–928, <https://www.doi.org/10.1002/pat.3749>.
- [108] N. A. Vorotnikova, A. Y. Alekseev, Y. A. Vorotnikov, D. V. Evtushok, Y. Molard, M. Amela-Cortes, S. Cordier, A. I. Smolentsev, C. G. Burton, P. M. Kozhin, P. Zhu, P. D. Topham, Y. V. Mironov, M. Bradley, O. A. Efremova, M. A. Shestopalov, Octahedral molybdenum cluster as a photoactive antimicrobial additive to a fluoroplastic, *Mat. Sci. Eng. C-Mater.* **2019**, *105*, 110150, <https://www.doi.org/10.1016/j.msec.2019.110150>.
- [109] W. L. Robb, Thin silicone membranes - their permeation properties and some applications, *Ann. NY Acad. Sci.* **1968**, *146*, 119–137, <https://www.doi.org/10.1111/j.1749-6632.1968.tb20277.x>.
- [110] E. L. Warrick, O. R. Pierce, K. E. Polmanteer, J. C. Saam, Silicone Elastomer Developments 1967-1977, *Rubber Chem. Technol.* **1979**, *52*, 437–525, <https://www.doi.org/10.5254/1.3535229>.
- [111] L. N. Lewis, J. Stein, Y. Gao, R. E. Colborn, G. Hutchins, Platinum Catalysts Used in the Silicones Industry, *Platinum Metals Rev.* **1997**, *41*, 66–75,

- [112] M. A. Mikhailov, A. L. Gushchin, M. R. Gallyamov, A. V. Virovets, M. N. Sokolov, D. G. Sheven, V. V. Pervukhin, Tosylate Cluster Complexes (Bu₄N)₂[M₆I₈(O₃SC₆H₄CH₃)₆] (M = Mo, W), *Russ. J. Coord. Chem.* **2017**, *43*, 172–180, <https://www.doi.org/10.1134/S107032841702004x>.
- [113] M. R. Hamblin, Antimicrobial photodynamic inactivation: a bright new technique to kill resistant microbes, *Curr. Opin. Microbiol.* **2016**, *33*, 67–73, <https://www.doi.org/10.1016/j.mib.2016.06.008>.
- [114] A. O. Solovieva, K. Kirakci, A. A. Ivanov, P. Kubat, T. N. Poznaogova, S. M. Miroshnichenko, E. V. Vorontsova, A. V. Chechushkov, K. E. Trifonova, M. S. Fufaeva, E. I. Kretov, Y. V. Mironov, A. F. Poveshchenko, K. Lang, M. A. Shestopalov, Singlet Oxygen Production and Biological Activity of Hexanuclear Chalcocyanide Rhenium Cluster Complexes [$\{Re_6Q_8\}(CN)_6\}^{4+}$ (Q = S, Se, Te), *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 13491–13499, <https://www.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02212>.
- [115] a) M. Hayyan, M. A. Hashim, I. M. AlNashef, Superoxide Ion: Generation and Chemical Implications, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3029–3085, <http://www.doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00407>; b) E. Appiani, R. Ossola, D. E. Latch, P. R. Erickson, K. McNeill, Aqueous singlet oxygen reaction kinetics of furfuryl alcohol: effect of temperature, pH, and salt content, *Environ. Sci. Process Impacts* **2017**, *19*, 507–516, <https://www.doi.org/10.1039/c6em00646a>.
- [116] T. Hummel, M. Ströbele, A. D. Fuhrmann, D. Enselsing, T. Jüstel, H.-J. Meyer, Solid-State Phosphorescence of $A_2[W_6I_{14}]$ with $A = PPN, PPh_4$, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 4014–4019, <https://www.doi.org/10.1002/ejic.201900788>.
- [117] M. Ströbele, R. Thalwitzer, H.-J. Meyer, Facile Way of Synthesis for Molybdenum Iodides, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12074–12078, <https://www.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02229>.
- [118] a) T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays, *Angew. Chem. Int. Edit.* **1998**, *37*, 3085–3103, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19981204\)37:22<3084::AID-ANIE3084>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19981204)37:22<3084::AID-ANIE3084>3.0.CO;2-W); b) C. Feldmann, T. Jüstel, C. R. Ronda, P. J. Schmidt, Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 511–516, <https://www.doi.org/10.1002/adfm.200301005>.
- [119] a) C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, Electroluminescence mechanisms in organic light emitting devices employing a europium chelate doped in a wide energy gap bipolar conducting host, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 8049–8055, <https://www.doi.org/10.1063/1.373496>; b) M. L. R., N. J. Rose, E. Abramson, J. C. Caris, Synthesis and Fluorescence of Some Trivalent Lanthanide Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5117–5125, <https://www.doi.org/10.1021/ja01077a015>.
- [120] a) J. R. Darwent, W. J. Dong, C. D. Flint, N. W. Sharpe, Intermolecular Energy-Transfer between Phenanthrene and Lanthanide Ions in Aqueous Micellar Solution, *J. Chem. Soc. Faraday T.* **1993**, *89*, 873–880, <https://www.doi.org/10.1039/ft9938900873>; b) D. V. Kolechko, F. A. Kolokolov, A. I. Ofliidi, A. A. Pikula, V. T. Panyushkin, I. E. Mikhailov,

- G. A. Dushenko, Novel Luminescent Lanthanides Complexes with 1,10-Phenanthroline-2,9-Dicarboxylic Acid, *Dokl. Chem.* **2011**, *441*, 374–378, <https://www.doi.org/10.1134/S0012500811120068>; c) M. P. C. Campello, E. Palma, I. Correia, P. M. R. Paulo, A. Matos, J. Rino, J. Coimbra, J. C. Pessoa, D. Gambino, A. Paulo, F. Marques, Lanthanide complexes with phenanthroline-based ligands: insights into cell death mechanisms obtained by microscopy techniques, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 4611–4624, <https://www.doi.org/10.1039/c9dt00640k>.
- [121] a) L. N. Puntus, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, J.-C. G. Bünzli, Role of inner- and outer-sphere bonding in the sensitization of Eu^{III}-luminescence deciphered by combined analysis of experimental electron density distribution function and photophysical data, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11095–11107, <https://www.doi.org/10.1021/ic801402u>; b) Y. Hasegawa, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, Effective photosensitized, electro-sensitized, and mechanosensitized luminescence of lanthanide complexes, *NPG Asia Materials* **2018**, *10*, 52–70, <https://www.doi.org/10.1038/s41427-018-0012-y>.
- [122] V. M. Mikkala, M. Helenius, I. Hemmila, J. Kankare, H. Takalo, Development of Luminescent Europium(III) and Terbium(III) Chelates of 2,2':6',2''-Terpyridine Derivatives for Protein Labeling, *Helv. Chim. Acta.* **1993**, *76*, 1361–1378, <https://www.doi.org/10.1002/hlca.19930760323>.
- [123] a) O. H. Ge, P. R. Selvin, Carbostyryl derivatives as antenna molecules for luminescent lanthanide chelates, *Bioconjugate Chem.* **2004**, *15*, 1088–1094, <https://www.doi.org/10.1021/bc049915j>; b) D. Kovacs, D. Phipps, A. Orthaber, K. E. Borbas, Highly luminescent lanthanide complexes sensitized by tertiary amide-linked carbostyryl antennae, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 10702–10714, <https://www.doi.org/10.1039/c8dt01270a>.
- [124] a) L. J. Charbonniere, R. Ziessel, M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, C. Boehme, G. Wipff, Luminescent lanthanide complexes of a bis-bipyridine-phosphine-oxide ligand as tools for anion detection, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7779–7788, <https://www.doi.org/10.1021/ja0200847>; b) S. I. Klink, H. Keizer, F. C. J. M. van Veggel, Transition metal complexes as photosensitizers for near-infrared lanthanide luminescence, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4319–4321, [https://www.doi.org/10.1002/1521-3773\(20001201\)39:23<4319::Aid-Anie4319>3.0.Co;2-X](https://www.doi.org/10.1002/1521-3773(20001201)39:23<4319::Aid-Anie4319>3.0.Co;2-X).
- [125] a) G. F. Stelmakh, M. P. Tsvirko, Delayed Fluorescence from Upper Excited Electron-States of Metalloporphyrins, *Opt. Spektrosk.* **1980**, *49*, 511–516; b) M. P. Tsvirko, G. F. Stelmakh, V. E. Pyatosin, K. N. Solovyov, T. F. Kachura, Fluorescence from Upper $\pi\pi^*$ Electronic States of Lanthanide-Porphyrin Complexes, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *73*, 80–83, [https://www.doi.org/10.1016/0009-2614\(80\)85207-9](https://www.doi.org/10.1016/0009-2614(80)85207-9); c) H. He, A. G. Sykes, P. S. May, G. He, Structure and photophysics of near-infrared emissive ytterbium(III) monoporphyrinate acetate complexes having neutral bidentate ligands, *Dalton Trans.* **2009**, 7454–7461, <https://www.doi.org/10.1039/b909243a>.

- [126] J. J. Michels, J. Huskens, D. N. Reinhoudt, Noncovalent binding of sensitizers for lanthanide(III) luminescence in an EDTA-bis(β -cyclodextrin) ligand, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2056–2064, <https://www.doi.org/10.1021/ja017025y>.
- [127] M. H. V. Werts, J. W. Hofstraat, F. A. J. Geurts, J. W. Verhoeven, Fluorescein and eosin as sensitizing chromophores in near-infrared luminescent ytterbium(III), neodymium(III) and erbium(III) chelates, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *276*, 196–201, [https://www.doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00800-2](https://www.doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00800-2).
- [128] D. Parker, Luminescent lanthanide sensors for pH, pO_2 and selected anions, *Coordin. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 109–130, [https://www.doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00241-1](https://www.doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00241-1).
- [129] Y. Liu, B. H. Han, Y. T. Chen, The complexation thermodynamics of light lanthanides by crown ethers, *Coordin. Chem. Rev.* **2000**, *200*, 53–73, [https://www.doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00239-8](https://www.doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00239-8).
- [130] a) B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, Les Cryptates, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 2889–2892, [https://www.doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)88300-3](https://www.doi.org/10.1016/S0040-4039(01)88300-3); b) B. Alpha, J. M. Lehn, G. Mathis, Energy-Transfer Luminescence of Europium(III) and Terbium(III) Cryptates of Macrobicyclic Polypyridine Ligands, *Angew. Chem. Int. Edit.* **1987**, *26*, 266–267, <https://www.doi.org/10.1002/anie.198702661>.
- [131] a) A. Beeby, R. S. Dickins, S. FitzGerald, L. J. Govenlock, C. L. Maupin, D. Parker, J. P. Riehl, G. Siligardi, J. A. G. Williams, Porphyrin sensitization of circularly polarised near-IR lanthanide luminescence: enhanced emission with nucleic acid binding, *Chem. Commun.* **2000**, 1183–1184, <https://www.doi.org/10.1039/b002452j>; b) V. Bulach, F. Sguerra, M. W. Hosseini, Porphyrin lanthanide complexes for NIR emission, *Coordin. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1468–1478, <https://www.doi.org/10.1016/j.ccr.2012.02.027>.
- [132] S. Mahpoud, N. Chamiel, A. M. Weiss, M. Rosenbluh, A. Herman, A. Shoham, B. Lipavsky, S. R. Rotman, Luminescence from chromium-neodymium-doped lithium niobate, *Opt. Mater.* **1999**, *13*, 55–61, [https://www.doi.org/10.1016/S0925-3467\(99\)00011-7](https://www.doi.org/10.1016/S0925-3467(99)00011-7).
- [133] J. Dong, P. Z. Deng, Y. H. Zhang, Y. P. Liu, J. Xu, W. Chen, Ti : sapphire laser-pumped self-Q-switched Cr, Nd : YAG laser with single-longitudinal-mode output, *Microw. Opt. Techn. Lett.* **2000**, *26*, 124–127, [https://www.doi.org/10.1002/1098-2760\(20000720\)26:2<124::Aid-Mop17>3.0.Co;2-9](https://www.doi.org/10.1002/1098-2760(20000720)26:2<124::Aid-Mop17>3.0.Co;2-9).
- [134] a) E. Kreidt, C. Dee, M. Seitz, Chiral Resolution of Lanthanoid Cryptates with Extreme Configurational Stability, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 8752–8754, <https://www.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01407>; b) E. Kreidt, W. Leis, M. Seitz, Direct solid-phase synthesis of molecular heterooligonuclear lanthanoid-complexes, *Nat. Com.* **2020**, *11*, 1–7, <https://www.doi.org/10.1038/s41467-020-15199-8>.
- [135] a) P. Leonard, C. B. Nolan, F. Stomeo, T. Gunnlaugsson, Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Lanthanides, *Top. Curr. Chem.* **2007**, 1–43, https://www.doi.org/10.1007/128_2007_142; b) J.-C.

- G. Bünzli, Rising Stars in Science and Technology: Luminescent Lanthanide Materials, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 5058–5063, <https://www.doi.org/10.1002/ejic.201701201>; c) H. Bazin, M. Preaudat, E. Trinquet, G. Mathis, Homogeneous time resolved fluorescence resonance energy transfer using rare earth cryptates as a tool for probing molecular interactions in biology, *Spectrochim. Acta A* **2001**, *57*, 2197–2211, [https://www.doi.org/10.1016/S1386-1425\(01\)00493-0](https://www.doi.org/10.1016/S1386-1425(01)00493-0); d) J. M. Zwier, H. Bazin, L. Lamarque, G. Mathis, Luminescent Lanthanide Cryptates: from the Bench to the Bedside, *Inorg. Chem* **2014**, *53*, 1854–1866, <https://www.doi.org/10.1021/ic402234k>.
- [136] a) J. R. Schoonover, T. C. Zietlow, D. L. Clark, J. A. Heppert, M. H. Chisholm, H. B. Gray, A. P. Sattelberger, W. H. Woodruff, Resonance Raman Spectra of $[M_6X_8Y_6]^{2-}$ Cluster Complexes (M = Mo, W; X, Y = Cl, Br, I), *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6606–6613, <https://www.doi.org/10.1021/ic960184b>; b) A. W. Maverick, J. S. Najdzionek, D. Mackenzie, D. G. Nocera, H. B. Gray, Spectroscopic, Electrochemical, and Photochemical Properties of Molybdenum(II) and Tungsten(II) Halide Clusters, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1878–1882, <https://www.doi.org/10.1021/ja00345a034>.
- [137] T. Hummel, A. Mos-Hummel, M. Ströbele, H.-J. Meyer, Alkaline Earth Cluster Compounds $AE[W_6I_{14}]$ and the Solvate $[Ca(C_2H_6SO)_6][W_6I_{14}]$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, *645*, 831–834, <https://www.doi.org/10.1002/zaac.201900057>.
- [138] a) J. M. Lehn, C. O. Roth, Synthesis and Properties of Sodium and Europium(III) Cryptates Incorporating the 2,2'-Bipyridine 1,1'-Dioxide and 3,3'-Biisoquinoline 2,2'-Dioxide Units, *Helv. Chim. Acta.* **1991**, *74*, 572–578, <https://www.doi.org/10.1002/hlca.19910740314>; b) L. Prodi, M. Maestri, V. Balzani, J. M. Lehn, C. Roth, Luminescence Properties of Cryptate Europium(III) Complexes Incorporating Heterocyclic N-Oxide Groups, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *180*, 45–50, [https://www.doi.org/10.1016/0009-2614\(91\)87114-Q](https://www.doi.org/10.1016/0009-2614(91)87114-Q); c) E. Kreidt, C. Bischof, C. Platas-Iglesias, M. Seitz, Magnetic Anisotropy in Functionalized Bipyridyl Cryptates, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5549–5557, <https://www.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00591>.
- [139] C. Doffek, N. Alzakhem, M. Molon, M. Seitz, Rigid, Perdeuterated Lanthanoid Cryptates: Extraordinarily Bright Near-IR Luminophores, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4539–4545, <https://www.doi.org/10.1021/ic202376k>.
- [140] a) L. M. Robinson, R. L. Bain, D. F. Shriver, D. E. Ellis, Effect of Coordination Environment on the Electronic Structure and Properties of Mo_6 -Based Systems: A Density Functional Treatment, *Inorg. Chem* **1995**, *34*, 5588–5596, <https://www.doi.org/10.1021/ic00126a032>; b) R. Ramirez-Tagle, R. Arratia-Perez, Electronic structure and molecular properties of the $[Mo_6X_8L_6]^{2-}$; X = Cl, Br, I; L = F, Cl, Br, I clusters, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *460*, 438–441, <https://www.doi.org/10.1016/j.cplett.2008.06.035>.

- [141] a) L. van Pieterse, M. Heeroma, A. Meijerink, Charge transfer luminescence of Yb³⁺, *J. Lumin.* **2000**, *91*, 177–193, [https://www.doi.org/10.1016/S0022-2313\(00\)00214-3](https://www.doi.org/10.1016/S0022-2313(00)00214-3); b) W. D. Horrocks, J. P. Bolender, W. D. Smith, R. M. Supkowski, Photosensitized near infrared luminescence of ytterbium(III) in proteins and complexes occurs via an internal redox process, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5972–5973, <https://www.doi.org/10.1021/ja9644211>.
- [142] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, Electronic Energy Levels in Trivalent Lanthanide Aquo Ions .I. Pr³⁺ Nd³⁺ Pm³⁺ Sm³⁺ Dy³⁺ Ho³⁺ Er³⁺ and Tm³⁺, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 4424–4442, <https://www.doi.org/10.1063/1.1669893>.
- [143] Y. Hasegawa, Y. Wada, S. Yanagida, Strategies for the design of luminescent lanthanide(III) complexes and their photonic applications, *J. Photoch. Photobio. C* **2004**, *5*, 183–202, <https://www.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2004.10.003>.
- [144] C. Doffek, N. Alzakhem, C. Bischof, J. Wahsner, T. Guden-Silber, J. Lugger, C. Patas-Iglesias, M. Seitz, Understanding the Quenching Effects of Aromatic C-H- and C-D-Oscillators in Near-IR Lanthanoid Luminescence, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16413–16423, <https://www.doi.org/10.1021/ja307339f>.
- [145] N. S. Fernandes, M. A. D. Carvalho, R. A. Mendes, M. Ionashiro, Thermal decomposition of some chemotherapeutic substances, *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, *10*, 459–462, <https://doi.org/10.1590/S0103-50531999000600007>.
- [146] H. Sanderson, D. J. Johnson, C. J. Wilson, R. A. Brain, K. R. Solomon, Probabilistic hazard assessment of environmentally occurring pharmaceuticals toxicity to fish, daphnids and algae by ECOSAR screening, *Toxicol. Lett.* **2003**, *144*, 383–395, [https://www.doi.org/10.1016/S0378-4274\(03\)00257-1](https://www.doi.org/10.1016/S0378-4274(03)00257-1).
- [147] L. Guitaya, P. Drogui, J. F. Blais, In situ reactive oxygen species production for tertiary wastewater treatment, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2015**, *22*, 7025–7036, <https://www.doi.org/10.1007/s11356-014-3907-3>.
- [148] W. H. Koppenol, D. M. Stanbury, P. L. Bounds, Electrode potentials of partially reduced oxygen species, from dioxygen to water, *Free Radic. Biol. Med.* **2010**, *49*, 317–322, <https://www.doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2010.04.011>.
- [149] a) R. T. Kuznetsova, I. Aksenova, V., D. E. Bashkirtsev, A. S. Shulev, E. V. Antina, M. B. Berezin, N. A. Bumagina, Determination of the Quantum Yield of Singlet Oxygen Sensitized by Halogenated Boron Difluoride Dipyrromethenes, *High Energy Chem.* **2017**, *51*, 175–181, <https://www.doi.org/10.1134/S0018143917030079>; b) L. Huang, J. Z. Zhao, Iodo-Bodipys as visible-light-absorbing dual-functional photoredox catalysts for preparation of highly functionalized organic compounds by formation of C–C bonds via reductive and oxidative quenching catalytic mechanisms, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 23377–23388, <https://www.doi.org/10.1039/c3ra43299h>.

- [150] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi, D. W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69–96, <https://www.doi.org/10.1021/cr00033a004>.
- [151] A. Barras, S. Cordier, R. Boukherroub, Fast photocatalytic degradation of rhodamine B over $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{N}_3)_6]^{2-}$ cluster units under sun light irradiation, *Appl. Catal. B-Environ* **2012**, *123*, 1–8, <https://www.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.006>.
- [152] C. S. Foote, S. Wexler, W. Ando, R. Higgins, Chemistry of Singlet Oxygen. 4. Oxygenations with Hypochlorite-Hydrogen Peroxide, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 975–981, <https://doi.org/10.1021/ja01006a023>.
- [153] H. Bouas-Laurent, A. Castellan, J.-P. Desvergne, R. Lapouyade, Photodimerization of anthracenes in fluid solution: structural aspects, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 43–55, <https://www.doi.org/10.1039/A801821I>.
- [154] H. Fidder, A. Lauer, W. Freyer, B. Koeppel, K. Heyne, Photochemistry of Anthracene-9,10-endoperoxide, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6289–6296, <https://doi.org/10.1021/jp901073s>.
- [155] a) E. Rosales, S. Diaz, M. Pazos, M. A. Sanroman, Comprehensive strategy for the degradation of anti-inflammatory drug diclofenac by different advanced oxidation processes, *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *208*, 130–141, <https://www.doi.org/10.1016/j.seppur.2018.04.014>; b) H. Yu, E. Nie, J. Xu, S. W. Yan, W. J. Cooper, W. H. Song, Degradation of Diclofenac by Advanced Oxidation and Reduction Processes: Kinetic Studies, Degradation Pathways and Toxicity Assessments, *Water. Res.* **2013**, *47*, 1909–1918, <https://www.doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.016>.