

Synthesen und Strukturen
neuer mehrkerniger Amidokomplexe
der
Seltenen Erden

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Ulrich Schaller
aus Neuenbürg (Enzkreis)

Göttingen 2000

D7

Referent: Prof. Dr. J. Magull

Korreferent: Prof. G. M. Sheldrick, PhD

Tag der mündlichen Prüfung: 01.11.2000

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Supramolekulare Chemie — Vom einkernigen Komplex zum Übermolekül	1
1.2	Mehrfacherkennung — Einschluß-Komplexe mit Übergangsmetallen	3
1.3	Molekulare und supramolekulare Funktionseinheiten	4
1.4	Selbstorganisation	5
1.5	Selbstorganisation in der Lanthanoidchemie	6
2	Aufgabenstellung	11
3	Gang der Untersuchung	13
3.1	Verbindungen der Seltenen Erden mit Oxasilylamiden	13
3.1.1	Die Struktur von $[\text{Yb}_4(\mu_4\text{-O})(\text{NHPH})_3(\text{OSiMe}_2\text{NPh})_6\text{Na}_5(\text{thf})_7] \cdot \text{THF}$ 1	13
3.1.2	Die Struktur von $[\text{Na}_2(\text{thf})_3\text{Yb}(\text{OSiMe}_2\text{NPhSiMe}_2\text{O})(\text{OSiMe}_2\text{NPh})(\text{NHPH})]_2$ 2	17
3.2	Verbindungen der Seltenen Erden mit Guanidinderivaten	23
3.2.1	Die Struktur von $[\{(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NHR})\}\text{LnBr}_2(\text{thf})_3]$ 3 – 7	25
3.2.2	Die Struktur von $[\{(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NH}_2)\}_2\text{Gd}\{(\text{NPh})(\text{NH})\text{C}(\text{NHPH})\}]_2 \cdot 2 \text{ THF}$ 8	28
3.2.3	Die Struktur von $[\{(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NH}_2)\}_2\text{Yb}\{(\text{NPh})(\text{NH})\text{C}(\text{NHPH})\}]_2 \cdot 2 \text{ THF}$ 9	32
3.2.4	Die Struktur von $[\text{Na}(\text{thf})_x\{(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NH}_2)\}_2\text{Ln}\{(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NH})\}]_2$ 10 und 11	34
3.2.5	Die Struktur von $[\{(\text{NPh})_2\text{C}(\mu_3\text{-N})\}\text{Ln}_2\text{Br}_3(\text{thf})_4]_2$ 12 – 14	37
3.2.6	Die Struktur von $[\{(\text{NPh})_2\text{C}(\mu_3\text{-N})\}\text{Sm}_2\text{Br}_3(\text{thf})_4]_2$ 15	40
3.3	Untersuchungen zur Reaktivität der einkernigen Guanidin-Komplexe	42
3.3.1	Die Struktur von $[(\text{Cp}^*)\text{YbBr}(\text{thf})_2]_2$ 16	42
3.3.2	Die Struktur von $[\text{Gd}(\text{dmf})_8]\text{Br}_3$ 17	46
3.4	Verbindungen von Heterometallen	48
3.4.1	Die Struktur von $[(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})\text{W}(\mu_2\text{-N}^t\text{Bu})_2\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\mu_2\text{-Br})]_2$ 18	50
3.4.2	Die Struktur von $[\text{Li}_3(\text{thf})_2\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4\text{Br}]_2 \cdot 2 \text{ PhCH}_3$ 19	52
3.4.3	Die Struktur von $[\text{Na}(\mu_2\text{-NH}^t\text{Bu})(\mu_2\text{-N}^t\text{Bu})(\mu_3\text{-N}^t\text{Bu})\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})]_2$ 20	55

3.5	Orientierende Versuche mit $[\text{ReO}_4]^\ominus$ -Anionen	57
3.5.1	Die Struktur von $[\text{Na}(\text{thf})_2(\mu_3\text{-NPh})(\mu_2\text{-NPh})_2\text{Re}(\text{NPh})_2]$ <u>21</u> und von $[\text{Na}(\text{thf})_2(\mu_3\text{-NPh})(\mu_2\text{-NPh})_2\text{Re}(\text{NPh})_2 \cdot \text{PhCH}_3]$ <u>22</u>	58
3.5.2	Vergleich der Bindungsparameter in den Wolfram- und Rhenium-Imido-Komplexen	61
4	Experimenteller Teil	63
4.1	Allgemeines	63
4.2	Spektroskopische Untersuchungen	63
4.3	Massenspektrometrie	64
4.4	Ausgangsverbindungen	64
4.4.1	Darstellung von Lanthanoid(III)bromiden	64
4.4.2	Darstellung von $[\text{KCp}^*]$	65
4.4.3	Darstellung von $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{thf})_2]$	65
4.4.4	Darstellung von $[\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{NH}^t\text{Bu})_2]$	65
4.4.5	Darstellung von AgReO_4	66
4.5	Darstellung von $[\text{Yb}_4(\mu_4\text{-O})(\text{NHPH})_3(\text{OSiMe}_2\text{NPh})_6\text{Na}_5(\text{thf})_7] \cdot \text{THF}$ <u>1</u> und $[\text{Na}_2(\text{thf})_3\text{Yb}(\text{OSiMe}_2\text{NPhSiMe}_2\text{O})(\text{OSiMe}_2\text{NPh})(\text{NHPH})_2]$ <u>2</u>	66
4.6	Darstellung von $[(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NHR})]\text{LnBr}_2(\text{thf})_3$ <u>3</u> – <u>7</u>	67
4.7	Darstellung von $[(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NH}_2)]_2\text{Ln}\{(\text{NPh})(\text{NH})\text{C}(\text{NHPH})\}_2 \cdot 2 \text{ THF}$ <u>8</u> , <u>9</u>	67
4.8	Darstellung von $[\text{Na}(\text{thf})_3\{(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NH}_2)\}_2\text{Sm}\{(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NH})\}_2]$ <u>10</u>	68
4.9	Darstellung von $[\text{Na}(\text{thf})_2\{(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NH}_2)\}_2\text{Yb}\{(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NH})\}_2]$ <u>11</u>	68
4.10	Darstellung von $[(\text{NPh})_2\text{C}(\mu_3\text{-N})]\text{Ln}_2\text{Br}_3(\text{thf})_4]_2 \cdot x \text{ THF}$ <u>12</u> – <u>15</u>	68
4.11	Darstellung von $[(\text{Cp}^*)\text{YbBr}(\text{thf})_2]_2$ <u>16</u>	69
4.12	Darstellung von $[\text{Gd}(\text{dmf})_8]\text{Br}_3$ <u>17</u>	69
4.13	Darstellung von $[(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})\text{W}(\mu_2\text{-N}^t\text{Bu})_2\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\mu_2\text{-Br})_2]$ <u>18</u>	69
4.14	Darstellung von $[\text{Li}_3(\text{thf})_2\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4\text{Br}]_2 \cdot 2 \text{ PhCH}_3$ <u>19</u>	70
4.15	Darstellung von $[\text{Na}(\mu_2\text{-NH}^t\text{Bu})(\mu_2\text{-N}^t\text{Bu})(\mu_3\text{-N}^t\text{Bu})\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_2]$ <u>20</u>	70
4.16	Darstellung von $[\text{Na}(\text{thf})_2(\mu_3\text{-NPh})(\mu_2\text{-NPh})_2\text{Re}(\text{NPh})_2]$ <u>21</u>	70
4.17	Darstellung von $[\text{Na}(\text{thf})_2(\mu_3\text{-NPh})(\mu_2\text{-NPh})_2\text{Re}(\text{NPh})_2 \cdot \text{PhCH}_3]$ <u>22</u>	71

5	Kristallstrukturuntersuchungen	72
5.1	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [Yb ₄ (μ ₄ -O)(NPh) ₃ (OSiMe ₂ NPh) ₆ Na ₅ (thf) ₇] · THF <u>1</u>	74
5.2	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [Na ₂ (thf) ₃ Yb(OSiMe ₂ NPhSiMe ₂ O)(OSiMe ₂ NPh)(NPh)] ₂ <u>2</u>	81
5.3	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [{(NPh) ₂ C(NPh)}PrBr ₂ (thf) ₃] · 1/2 THF <u>3</u>	86
5.4	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [{(NPh) ₂ C(NH ₂)}SmBr ₂ (thf) ₃] · 3/4 THF <u>4</u>	89
5.5	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [{(NPh) ₂ C(NH ₂)}GdBr ₂ (thf) ₃] · 3/4 THF <u>5</u>	93
5.6	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [{(NPh) ₂ C(NPh)}ErBr ₂ (thf) ₃] · THF <u>6</u>	97
5.7	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [{(NPh) ₂ C(NH ₂)}YbBr ₂ (thf) ₃] <u>7</u>	101
	5.7.1 orthorhombische Elementarzelle	101
	5.7.2 monokline Elementarzelle	104
5.8	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [{(NPh) ₂ C(NH ₂)} ₂ Gd{(NPh)(NH)C(NPh)}] ₂ · 2 THF <u>8</u>	108
5.9	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [{(NPh) ₂ C(NH ₂)} ₂ Yb{(NPh)(NH)C(NPh)}] ₂ · 2 THF <u>9</u>	111
5.10	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [Na(thf) ₃ {(NPh) ₂ C(NH ₂)} ₂ Sm{(NPh) ₂ C(NH)}] ₂ <u>10</u>	116
5.11	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [Na(thf) ₂ {(NPh) ₂ C(NH ₂)} ₂ Yb{(NPh) ₂ C(NH)}] ₂ <u>11</u>	122
5.12	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [{(NPh) ₂ C(μ ₃ -N)}Sm ₂ Br ₃ (thf) ₄] ₂ · 2 THF <u>12</u>	126
5.13	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [{(NPh) ₂ C(μ ₃ -N)}Gd ₂ Br ₃ (thf) ₄] ₂ · 2 THF <u>13</u>	131
5.14	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [{(NPh) ₂ C(μ ₃ -N)}Yb ₂ Br ₃ (thf) ₄] ₂ · 4 THF <u>14</u>	136
5.15	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [{(NPh) ₂ C(μ ₃ -N)}Sm ₂ Br ₃ (thf) ₄] ₂ <u>15</u>	140
5.16	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [(Cp*)YbBr(thf) ₂] ₂ <u>16</u>	143

5.17	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [Gd(dmf) ₈]Br ₃ <u>17</u>	145
5.18	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [(N ^t Bu)(NH ^t Bu)W(μ ₂ -N ^t Bu) ₂ Sm(N(SiMe ₃) ₂)(μ ₂ -Br)] ₂ <u>18</u>	148
5.19	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [Li ₃ (thf) ₂ W(N ^t Bu) ₄ Br] ₂ · 2 PhCH ₃ <u>19</u>	151
5.20	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [Na(μ ₂ -NH ^t Bu)(μ ₂ -N ^t Bu)(μ ₃ -N ^t Bu)W(N ^t Bu)] ₂ <u>20</u>	154
5.21	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [Na(thf) ₂ (μ ₃ -NPh)(μ ₂ -NPh) ₂ Re(NPh)] ₂ <u>21</u>	157
5.22	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [Na(thf) ₂ (μ ₃ -NPh)(μ ₂ -NPh) ₂ Re(NPh)] ₂ · PhCH ₃ <u>22</u>	161
6	Zusammenfassung	164
A	Verzeichnis der Verbindungen	167
B	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	168
	Literatur	171

1 Einleitung

Die Komplexchemie sowohl von Seltenen Erden als auch von Übergangsmetallen ist — wie auch die Molekülchemie — vornehmlich eine Chemie der kleinen und mittelgroßen Verbindungen. Viele lebenswichtige Prozesse in biologischen Systemen laufen jedoch unter der Mitwirkung von großen bis sehr großen Molekülen ab. Als Beispiele seien genannt:

- Substratbindung an ein Rezeptorprotein
- enzymatische Reaktionen
- Bildung von Protein/Protein-Komplexen
- immunologische Antigen/Antikörper-Assoziation
- Biosynthese der Desoxyribonucleinsäure (DNA)
- Signalauslösung durch Neurotransmitter

Für diese Prozesse von hochselektiver Erkennung, Reaktion, Regulation und Transport bilden Wechselwirkungen auf molekularer Ebene die Grundlage. Damit heben sich diese Systeme von solchen mit Wechselwirkungen auf atomarer Ebene ab — sie gehören zu dem Gebiet der Supramolekularen Chemie [1]. Für die grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiet der Supramolekularen Chemie erhielt *Jean-Marie Lehn* im Jahre 1987 den Nobelpreis für Chemie.

1.1 Supramolekulare Chemie —

Vom einkernigen Komplex zum Übermolekül

Herkömmliche Moleküle bestehen aus Atomen, die durch chemische Bindungen kovalenten Charakters zusammengehalten werden. Lagern sich mehrere molekulare Spezies durch nichtkovalente, also vielmehr zwischenmolekulare Kräfte, zusammen, so erhält man ein Übermolekül. Diese Kräfte können zum Beispiel elektrostatische Wechselwirkungen wie Ion-Dipol- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen oder *Van-der-Waals*-Kräfte sein. Der Begriff des Übermoleküls wurde bereits im Jahre 1937 von *Wolf* eingeführt [2]. Ein Übermolekül setzt sich definitionsgemäß aus einem Rezeptor und einem Substrat, welches meist die kleinere Komponente darstellt, zusammen.

Die Entwicklung neuer supramolekularer Systeme muß sich nicht auf die oben genannten biologischen Prozesse beschränken. Lediglich die Grundidee der molekularen Erkennung

eines Substrats durch einen Rezeptor, die auf die „Schlüssel-Schloß“-Vorstellung von *Emil Fischer* aus dem Jahre 1894 zurückgeht [3], die Selbstorganisation der molekularen Bausteine und die chemische Funktionalität des Übermoleküls sind die gemeinsamen Prinzipien, auf denen alle supramolekularen Systeme beruhen.

Somit sollten durch gezieltes Design definierte neue molekulare Gerüste aufgebaut werden können, die auch jenseits der belebten Natur völlig neuartige Prozesse ausführen können. Supramolekulare Reagenzien, supramolekulare Katalysatoren oder membranlösliche Trägersysteme mit lipophilen Rezeptoren sind mögliche Ziele dieser Entwicklung. Durch andere Modifizierungen des Rezeptors können beispielsweise photoaktive Rezeptoren gewonnen werden, die sich zur Lichtumwandlung und Ladungstrennung eignen. Elektronenübertragung kann durch redoxaktive langkettige Polyolefine verwirklicht werden, und durch Stapelung von makrocyclischen Rezeptoren zu tubularen flüssigkristallinen Phasen können Ionenkanäle generiert werden. Diese Beispiele stellen nur einen kleinen Teil der vielen Möglichkeiten dar, die das Feld der Supramolekularen Chemie eröffnet.

Molekulare Rezeptoren sind mehr als herkömmliche Komplexliganden. Der Informationsgehalt der Bindungsstellen, also die Komplementarität zum entsprechenden Substrat, ist hier weitaus höher und führt zu der charakteristischen hohen Selektivität. Solche angepaßten Rezeptoren sind in der Lage, entsprechende Substrate aus dem gesamten Spektrum der Chemie zu binden, seien sie anionisch, kationisch oder neutral — anorganischer, organischer oder biologischer Herkunft. Zum Beispiel bilden Rezeptoren, die intramolekulare Hohlräume aufweisen, mit den entsprechenden Substraten Einschlußkomplexe, die Cryptate.

Die einfachsten Substrate wie Kationen der Alkali- und Erdalkalimetalle, Lanthanoid-Ionen oder Halogenid-Anionen haben eine sphärische Ausdehnung. Mit Arbeiten über Alkalimetall-Kationen und makrocyclische Liganden wie 18-Krone-6 oder Valinomycin, ein 36-gliedriges Cyclodepsipeptid-Antibiotikum, haben *Lehn* et al. ihre Arbeiten über die Supramolekulare Chemie begonnen. Als Modellsysteme für elektrische Phänomene in Nervenzellen, die auf Änderungen des Konzentrationsgradienten von Natrium- und Kalium-Ionen über Membranen beruhen, wurde die Bindung von Alkalimetallionen durch Kronenether und Kryptanden und deren Selektivität untersucht. In Abbildung 1 ist als Beispiel die Struktur des Rubidium-Cryptaten $[\text{Rb} \subset (2.2.2)]\text{SCN} \cdot \text{H}_2\text{O}^1$ [4] dargestellt ((2.2.2) = $(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)$).

Neben kationischen sphärischen Substraten wurden auch tetraedrische sowie anionische

¹⁾ „ \subset “ ist das Zeichen für einen Einschlußkomplex, der durch einen Endorezeptor gebildet wird.

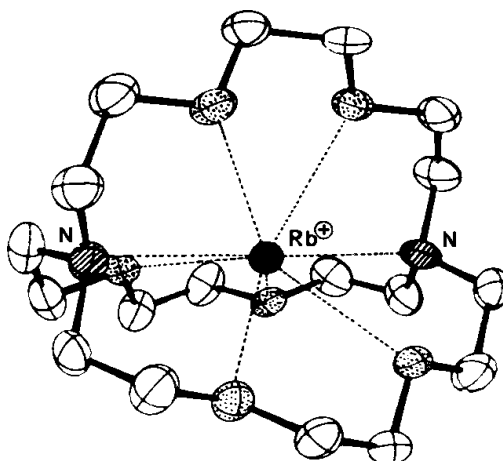


Abb. 1: Die Struktur von $[\text{Rb} \subset (2.2.2)]\text{SCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [4]

Substrate und deren Erkennung untersucht. So haben *Lehn* et al. Guanidinium-Gruppen, die in biologischen Rezeptoren als Bindungsstellen auftreten, sowohl in acyclische als auch in makrocyclische Strukturen eingebaut und mit diesen Systemen Carboxylat- und Phosphat-Anionen selektiv gebunden [5,6].

1.2 Mehrfacherkennung —

Einschluß-Komplexe mit Übergangsmetallen

Vereinigt man mehrere Rezeptoren in einer makropolycyclischen Struktur, entstehen Core-rezeptoren mit mehreren bindenden Untereinheiten, die entweder mehrere Substrate gleichzeitig oder polyfunktionelle Substrate mehrfach binden können. So ist in dem Cluster-Cryptat $[\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_3)](\text{ClO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})$ eine $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})_2]^{4\oplus}$ -Gruppierung im Hohlraum des Makrocyclus' ($\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_3$) gebunden [7]. Eine schematische Darstellung dieser Verbindung ist in Abbildung 2 zu sehen.

Auf der Suche nach einer Modellsubstanz für den redoxaktiven Eisen-Schwefel-Cluster in dem Enzym Nitrogenase wurde das $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ -Zentrum in einen makropolycyclischen Rezeptor eingebaut [8]. Von solchen supramolekularen Spezies erhofft man sich also, daß sie auch in der anorganischen und bioanorganischen Chemie zur Entwicklung neuer Strukturen und Reaktivitäten — etwa auf den Gebieten der Cokatalysatoren und Carrier — beitragen können.

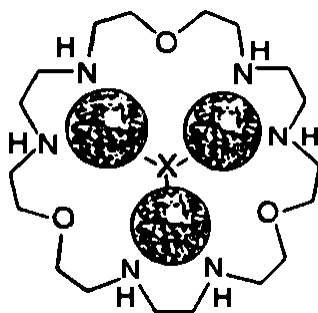


Abb. 2: Der Cu₃-Komplex [Cu₃(OH)₂(C₁₈H₄₂N₆O₃)](ClO₄)₄(H₂O) [7]

1.3 Molekulare und supramolekulare Funktionseinheiten

Chemische Systeme, welche strukturell organisiert sind sowie funktionell zusammenhängen und als solche in supramolekulare Strukturen eingebaut sind, werden als molekulare Funktionseinheiten bezeichnet [1]. Sie können bestimmte Funktionen verschiedener Art ausüben, je nachdem, ob sie auf Photonen, Elektronen oder Ionen reagieren, auf magnetische Felder oder Wärme ansprechen oder chemische Reaktionen eingehen können. Ein Beispiel für eine solche molekulare Funktionseinheit sind die Europium(III)- und Terbium(III)-Cryptate des makrobicyclischen Liganden Bis[nitrilotri(methylen)]-tris(2,2'-bipyridyl) ([bipy.bipy.bipy]) [9]. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um molekulare Funktionseinheiten zur Lichtumwandlung. Die Struktur dieses Makrocyclus' ist in Abbildung 3 dargestellt.

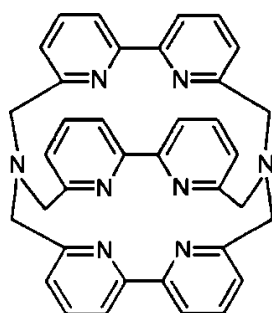


Abb. 3: Der Makrocyclus [bipy.bipy.bipy] [9]

Der Komplex und der ablaufende Prozeß der Lichtumwandlung mit den Schritten Absorption (**A**), Energietransfer (**ET**) und Emission (**E**) sind in Abbildung 4 skizziert. Die 2,2'-Bipyridyl-Einheiten des Liganden absorbieren UV-Licht (**A**) und übertragen die ent-

sprechende Energie auf das Lanthanoid-Kation, welches im Molekülhohlraum gebunden ist (**ET**). Das Lanthanoid-Kation emittiert schließlich Licht im sichtbaren Bereich (**E**). Der Prozeß läuft in wäßriger Lösung ab. Das Phänomen der Lumineszenz wird bei den freien Ionen unter denselben Bedingungen nicht beobachtet. Bei diesen Systemen denkt man unter anderem an Anwendungen im Bereich von Lumineszenzmarkern für monoklonale Antikörper und Nucleinsäuren [10].

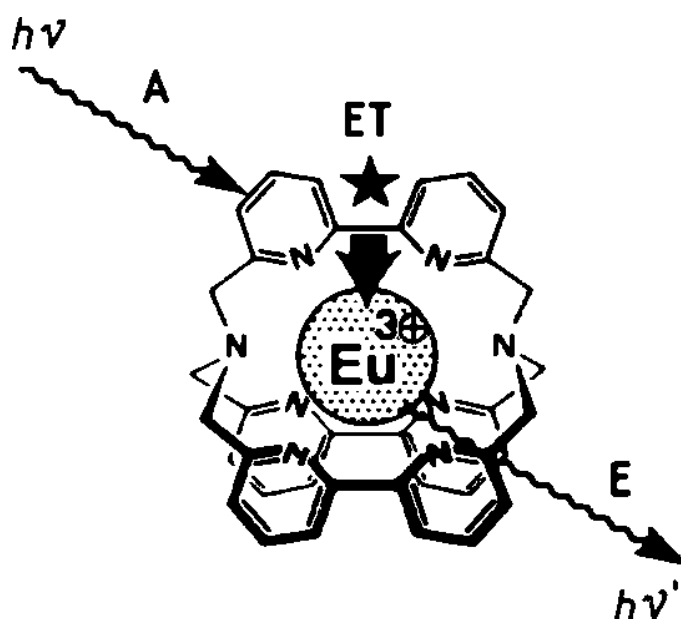


Abb. 4: Der Komplex [Eu(III) · (bpy)3] und der beobachtete A-ET-E-Prozeß [10]

1.4 Selbstorganisation

Mehrfachbindung mit positiver Kooperation und Selbstorganisation sind Prozesse, mit denen sich molekulare Funktionseinheiten zum Beispiel zur Verstärkung von Signalen planen lassen. Solche Phänomene sind in der Biologie weit verbreitet. So entspricht die spontane Bildung der Doppelhelix von Nucleinsäuren dem Selbstaufbau einer supramolekularen Struktur, die durch das vorgegebene Muster der Base-Base-Wechselwirkungen verursacht wird.

In der Komplexchemie der Übergangsmetalle sind Beispiele für selbstorganisierte Spezies erst seit wenigen Jahren in der Literatur häufiger zu finden [11,12]. *Fujita et al.* konnten zum Beispiel den makrotricyclischen Pd-Komplex [Pd₆L₄](NO₃)₁₂ (L = py₃COAc)

und weitere nanometergroße Makrocyclen darstellen [13]. Das Kugel-Stab-Modell dieser Verbindung ist in Abbildung 5 dargestellt.

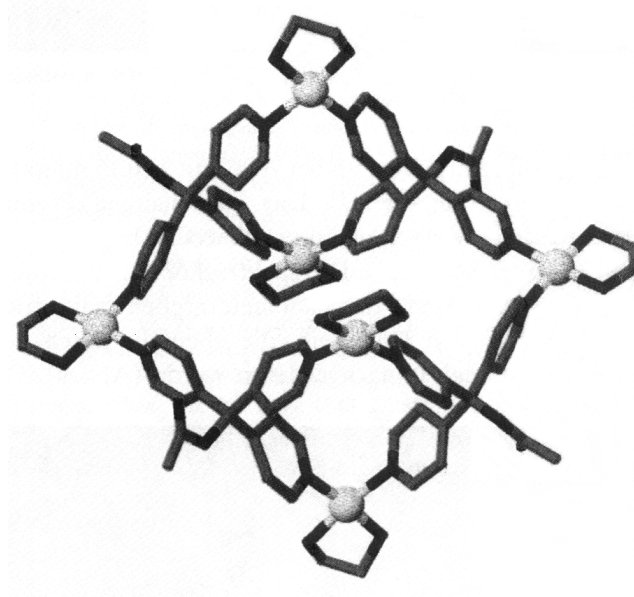


Abb. 5: Das Kugel-Stab-Modell von $[\text{Pd}_6\text{L}_4]^{12\oplus}$ [13]

Diese Verbindung kann in ihrem inneren Hohlraum selektiv Dicarboxylat-Ionen binden.

1.5 Selbstorganisation in der Lanthanoidchemie

Die Entwicklung von speziellen Rezeptoren für Seltenerd-Ionen stellt naturgemäß ein Problem dar, denn diese Metall-Kationen bevorzugen bei der Koordination keinen durch d -Orbitale vermittelten Bindungsmodus. Trotzdem sind solche Systeme von großem Interesse, denn für neue Anwendungen von Lanthanoid-Komplexen in der Kernspintomographie, als Lumineszenzfarbstoffe und als Katalysatoren zur selektiven Spaltung von RNA und DNA müssen die spezifischen Eigenschaften des Metallions durch eine genau eingestellte Koordinationssphäre verstärkt werden können [14]. Auch werden Systeme zur selektiven Erkennung von Anionen erforscht. So kann der von *Pecoraro* et al. dargestellte Gadolinium-[15]Metallakrone-5-Komplex in seinem Inneren selektiv Nitrat-Ionen binden, während Chlorid-Ionen an der Peripherie angelagert werden. Die dimere Verbindung besteht aus zwei $[(\text{C}_{45}\text{H}_{50}\text{N}_{10}\text{O}_{15}\text{Cu}_5)\text{Gd}]^{3\oplus}$ -Einheiten [15].

Mit dem in Abbildung 6 dargestellten Liganden L^1 konnten *Piguet* et al. durch Umsetzung mit verschiedenen Lanthanoidperchloraten die selbstorganisierten homonuklearen

dreisträngigen Helicate der Zusammensetzung $[\text{Ln}_2(\text{L}^1)_3]^{6\oplus}$ darstellen [16]. Der Ligand L^1 ist in Abbildung 6 dargestellt. Diese Verbindungen gehören zu den ersten beschriebenen helicalen supramolekularen Lanthanoidkomplexen.

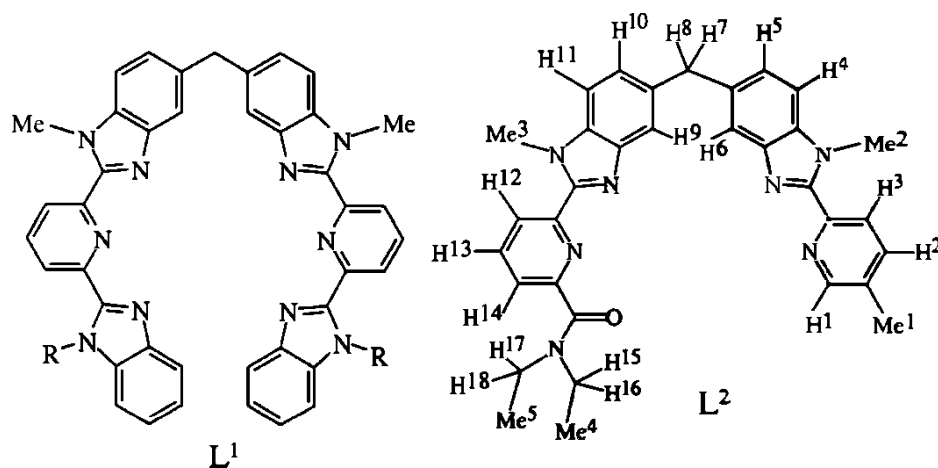


Abb. 6: Die Liganden L^1 und L^2 in den Helicaten $[\text{Ln}_2(\text{L}^1)_3]^{6\oplus}$ [16] und $[\text{LnCo}(\text{L}^2)_3]^{5\oplus}$ [17]

Dagegen bilden sich mit 1:1-Mischungen aus $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$ und $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ bei der Umsetzung mit dem Liganden L^2 (Abbildung 6) die heteronuklearen Helicate $[\text{LnCo}(\text{L}^2)_3]^{5\oplus}$ [17]. Sie sind in Abbildung 7 skizziert.

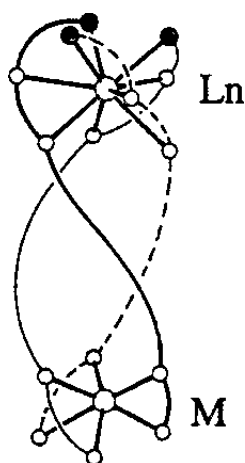


Abb. 7: Skizze des Helicats $[\text{LnCo}(\text{L}^2)_3]^{5\oplus}$ [17]

Die Geometrie am Co-Zentrum ist verzerrt oktaedrisch, während das Lanthanoid-Ion dreifach überkappt pseudo-trigonal-prismatisch koordiniert ist. Diese Verbindung ist am

Cobalt-Zentrum redoxreversibel, wie durch cyclovoltammetrische Messungen festgestellt wurde. Außerdem erhält man nach der Freisetzung der Ln(III)-Ionen annähernd quantitativ das reine *fac*-Isomer von $[\text{Co}(\text{L}^2)_3]^{3\oplus}$, während bei der Synthese ohne Ln(III)-Ionen 80 % des *mer*-Isomers gebildet werden.

Raymond et al. erhielten durch Reaktion eines C_3 -symmetrischen Acyl-pyrazolinon-Liganden (H_3L) mit dreiwertigen Metallionen wie Ga(III), V(III), Fe(III) und In(III) supramolekulare dreidimensionale Ringarchitekturen der Zusammensetzung $[\text{M}_6\text{L}_6]$. Einen octameren Lanthan-Pyrazolat-Cluster ergab die Umsetzung von Lanthan-Acetylacetonat-Hydrat mit dem Liganden $\text{H}_3\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Dimethylsulfoxid [18]. Der Komplex weist eine quadratisch-antiprismatische, dreidimensionale $[\text{La}_8\text{L}_8]$ -Ringstruktur auf. In allen acht Ecken des Polyeders befinden sich hierbei Lanthanionen, während jeder Ligand eine der acht Dreiecksflächen des Antiprismas überdacht. Abbildung 8 zeigt den Aufbau dieser Verbindung.

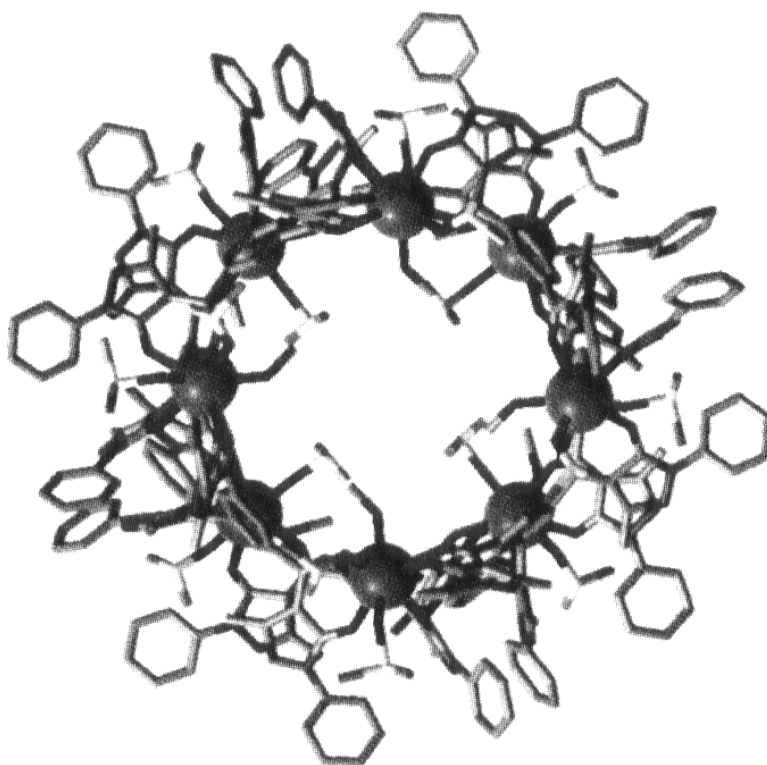


Abb. 8: Die Struktur von $[\text{La}_8\text{L}_8]$ [18]

In jüngster Zeit wurden auch in der Organolanthanoidchemie größere zum Teil hochsymmetrische Aggregate dargestellt [19]. *Teuben* et al. erhielten zum Beispiel durch Be-

handlung des THF-Addukts $[\text{CpYbCl}_2(\text{thf})_3]$ mit heißem Toluol den ionischen Komplex $[\text{Cp}_3\text{Yb}_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{thf})_3][\text{Cp}_6\text{Yb}_6(\mu_6\text{-Cl})(\mu\text{-Cl})_{12}] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ [20]. Die Struktur des Cl-zentrierten oktaedrischen Anions ist in Abbildung 9 dargestellt.

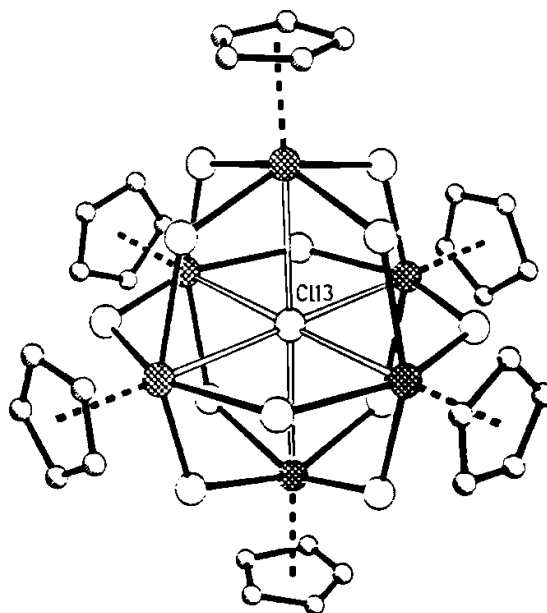


Abb. 9: Die Struktur des Anions in $[\text{Cp}_3\text{Yb}_3(\text{Cl})_2(\text{Cl})_3(\text{thf})_3][\text{Cp}_6\text{Yb}_6(\text{Cl})(\text{Cl})_{12}]$ [20]

Das Kation besteht aus einem gleichseitigen $[\text{Yb}_3]$ -Dreieck, welches von drei Chlor-Atomen kantenverbrückt und von zwei gegenüberliegenden Chlor-Atomen flächenverbrückt wird. Das Anion ist ein nahezu regelmäßiges $[\text{Yb}_6]$ -Oktaeder, welches von einem Chlor-Atom zentriert und von 12 Chloratomen über seinen Kanten verbrückt ist.

Im Falle der Samariumverbindung $[\text{CpSmCl}_2(\text{thf})_3]$ konnte der Komplex $[\text{Cp}_{12}\text{Sm}_{12}(\mu_3\text{-Cl})_{24}] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ erhalten werden. In ihm sind zwölf $[\text{CpSmCl}_2]$ -Fragmente ikosaedrisch angeordnet. Die Struktur dieser Verbindung zeigt Abbildung 10. *P. Roesky* et al. fanden, daß die Transmetallierung von Kalium-*ortho*-Nitrophenolat mit Yttrium- und Lutetiumchlorid zu den unendlichen Ketten $[\{(\text{THF})_4[\text{K}(\text{o-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{O})_4\text{Ln}]_4\}_\infty]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$) führt. Durch Kristallisation an Luft anstatt unter Inertgasbedingungen konnte der Cluster $[\text{Ln}_{14}(\text{o-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{O})_{24}(\mu_4\text{-OH})_2(\mu_3\text{-OH})_{16}]$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}$) dargestellt werden [21].

Mit Selbstorganisationsprozessen wird auch die Bildung von mehrkernigen Heterodimetall-Clustern mit interstitiellen Perchlorat-Anionen erklärt. So konnten *Hendrickson* et al. einen $[\text{Gd}_6\text{Cu}_{12}]$ -Cluster darstellen, in dem ein Perchlorat-

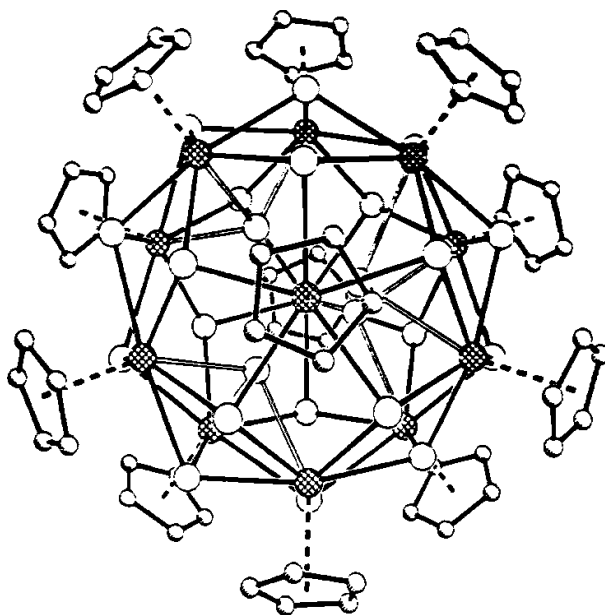


Abb. 10: Die Struktur von $[\text{Cp}_{12}\text{Sm}_{12}(\mu_3\text{-Cl})_{24}] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ [20]

Anion zwischen allen zwölf Cu-Atomen verbrückend wirkt [22]. Solche Systeme sollen zur Herstellung von magnetischen Nanomaterialien geeignet sein.

Die Grenzen zwischen Komplexverbindungen und supramolekularen Spezies sind oft nicht genau zu ziehen. Es bleibt schwierig zu unterscheiden, ob es sich bei einer entsprechenden Verbindung um ein System handelt, welches sich durch Selbstorganisationsprozesse aufgebaut hat, oder lediglich um eine Verbindung mit komplexem Aufbau.

So können etwa mit anionischen Amidoliganden ein- und mehrkernige Komplexe sowohl der Übergangsmetalle als auch der Seltenen Erden in großer Zahl und Vielfalt dargestellt werden. Insbesondere besteht Interesse an mehrzähligen Amidoliganden, die in der Supramolekularen Chemie in Zukunft eine wichtige Rolle spielen könnten. Dabei werden neben katalytischen Anwendungen auch die Herstellung von mikroporösen metallorganischen Materialien und Zeolithanaloga in Betracht gezogen [23]. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit verschiedenen Ligandsystemen, die Amidofunktionen beinhalten. Es soll gezeigt werden, daß mit ihnen eine vielfältige Strukturchemie der Seltenen Erden aufgebaut werden kann.

2 Aufgabenstellung

In der Komplexchemie der Seltenen Erden sind polynukleare Verbindungen bisher wenig untersucht. Zum Aufbau solcher Systeme sind Liganden, die Amidofunktionen als Koordinationsstellen besitzen, auf Grund der verbrückenden Eigenschaften solcher Stickstoffatome besonders geeignet. Bisherige Untersuchungen erfolgten vorwiegend unter Verwendung von Chelatliganden (L) wie **Tetramethyldibenzotetraaza[14]annulen** $[(L)Ln(Hal)(NH_3)(thf)]$ [24], **AmidoIminoPenten** $[(L)Ln(Hal)_2(thf)_2]$, $[(L)_2Ln(Hal)]$ [25,26] und Phenylbenzamidinatothiocarbonyl $[(L)Ln(\mu-L)(Hal)(thf)_2]$ [27]. Dieser Ansatz wurde dann um ein Ligandensystem erweitert, in dem nun nicht mehr Stickstoffdonoratome im Vordergrund stehen, sondern weichere Donoratome eine Flexibilisierung der Koordinationssphäre ermöglichen. Zu diesem Zweck wurden Liganden des Typs Bis(**diphenylchalkogenophosphoryl**)amid ($dppaE_2$) eingesetzt. Der gezielte Aufbau von funktionellen Komplexen des Typs $[(L)LnX_2]$ war hierbei das Hauptmotiv. Daraus sollten vor allem Amido-verbrückte Verbindungen dargestellt werden [28].

Es stellt sich nun die Frage, ob nicht die Trennung zwischen chelatisierenden und verbrückenden Liganden aufgehoben werden könnte und durch geeignete Wahl von Multifunktionsliganden mehrkernige Komplexe direkt zugänglich sind. Um nun das Thema mehrkerniger Komplexe mit Amidoliganden umfassend zu beleuchten, muß die Frage gestellt werden, ob Chelatliganden zwingend notwendig sind, oder ob einfache Amidoliganden ebenso eingesetzt werden können, um polynukleare Verbindungen zu erhalten.

Bei Untersuchungen zum Komplexbildungsverhalten von Anilid-Anionen als Liganden für Lanthanoiden konnte neben zweikernigen Verbindungen des Samariums, Gadoliniums und Ytterbiums der vierkernige Gadolinium-Komplex $[Gd_4(\mu_4-O)(NHPPh)_3(OSiMe_2NPh)_6Na_5(thf)_7] \cdot THF$ dargestellt werden [29]. Die Herkunft des Oxasilylamidoliganden war zunächst ein überraschender Befund. Die Bildung dieses Liganden konnte aber auf Spuren von polymeren Siloxan-Einheiten aus dem verwendeten Schliffett zurückgeführt und schließlich am System $(Me_2SiO)_3/NaNHPPh/THF$ nachvollzogen werden [28]. Im Rahmen dieser Arbeit soll nun zunächst die Reproduzierbarkeit der vierkernigen Verbindung mit gezielter Synthese des Oxasilylamido-Ligandensystems belegt werden.

Untersuchungen zur Darstellung von weiteren mehrkernigen Systemen mit Lanthanoid-Ionen sollen daran anschließend mit Ligand-Systemen fortgesetzt werden, die mehrere Stickstoff-Atome als Donoren beinhalten. Da anionische Amido-Funktionen in Liganden zur Verbrückung zwischen mehreren Metallzentren neigen, erscheinen solche Ligandensysteme

me zum Aufbau von mehrkernigen Komplexverbindungen als geeignet. Am Beispiel von N,N'-Diphenylguanidin und N,N',N''-Triphenylguanidin soll das Komplexbildungsverhalten solcher Systeme untersucht werden.

Ein dritter Teilaspekt der Amidoligandenchemie der Lanthanoiden stellt die Möglichkeit dar, Amido-verbrückte Heterometallkomplexe aufzubauen. Hier stand die Frage im Vordergrund, wie sich unterschiedliche Metall-Ionen (paramagnetische oder redoxaktive Zentren) in die Verbindungen einbauen lassen. Orientierende Versuche an Yb-W-Verbindungen haben zu der Verbindung $[\text{Li}(\text{thf})_2(\text{N}^t\text{Bu})_4\text{W}_2\text{Yb}(\mu_2\text{-N}^t\text{Bu})_4]$ geführt [30]. Ausgehend von diesen Ergebnissen soll zur Darstellung neuartiger Heterometallkomplexe der Seltenen Erden zunächst die Wolfram-Amido-Imido-Verbindung $[\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{NH}^t\text{Bu})_2]$ [31] dargestellt und mit verschiedenen Metallierungsreagenzien deprotoniert werden, um dann als Ligandsystem verwendet und mit Lanthanoidhalogeniden umgesetzt zu werden.

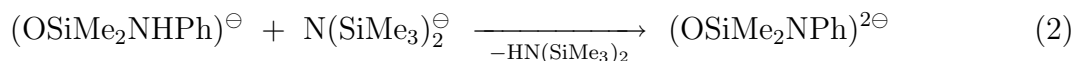
Auf der Grundlage der Ergebnisse über die vierkernigen Komplexe mit interstitiellem Oxid-Ion soll schließlich in orientierenden Versuchen untersucht werden, ob sich dieses formal durch eine Gruppierung ersetzen läßt, die ebenso anionisch ist sowie eine sphärische Ausdehnung besitzt und zugleich einen Heterometallkern aufweist. Zu diesem Zweck soll das tetraedrische Perrhenat-Ion $[\text{ReO}_4]^\ominus$ als interstitielle Gruppe eingesetzt und somit erforscht werden, ob sich ein solches Metall-Sauerstofffragment zum Aufbau von mehrkernigen Heterometallkomplexen der Seltenen Erden eignet.

Die Strukturen der synthetisierten Komplexe sollen mit Hilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden.

3 Gang der Untersuchung

3.1 Verbindungen der Seltenen Erden mit Oxasilylamiden

Bei der Umsetzung von Gadolinium(III)bromid mit Natriumanilid in Tetrahydrofuran im stöchiometrischen Verhältnis 1:3 konnte die Verbindung $[\text{Gd}_4(\mu_4\text{-O})(\text{NHPH})_3(\text{OSiMe}_2\text{NPh})_6\text{Na}_5(\text{thf})_7] \cdot \text{THF}$ erhalten werden [29]. Die Bildung der Oxasilylamidoliganden wurde zunächst damit erklärt, daß das Metallierungsreagenz $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ Spuren von Natriumtrimethylsilanolat (NaOSiMe_3) enthielt. Aufgrund von Beobachtungen anderer Arbeitsgruppen [32] und eigener Untersuchungen kann nun die Bildung der Oxasilylamidoliganden auf die Reaktion von NaNHPH mit polymeren $\{\text{Me}_2\text{SiO}\}_n$ -Einheiten aus dem Schliffett „Baysilone“ zurückgeführt werden [33]. Aufgrund von Untersuchungen am Modellsystem Hexamethylcyclotrisiloxan $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ und NaNHPH in THF und der Ergebnisse von *Herberich et al.* [34] konnten nun zunächst das Monoanion $(\text{OSiMe}_2\text{NHPH})^\ominus$ und mit einem weiteren Äquivalent $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ das Dianion $(\text{OSiMe}_2\text{NPh})^{2\ominus}$ dargestellt werden [28]. Den Reaktionsweg zeigen die Reaktionsgleichungen 1 und 2:



Bei der Umsetzung dieses Dianions und NaNHPH mit YbBr_3 in THF kann man in größeren Mengen die analoge Ytterbium-Verbindung $[\text{Yb}_4(\mu_4\text{-O})(\text{NHPH})_3(\text{OSiMe}_2\text{NPh})_6\text{Na}_5(\text{thf})_7] \cdot \text{THF}$ **1** isolieren.

3.1.1 Die Struktur von



1 kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten und zwei THF-Molekülen in der Elementarzelle. Die zentrale Baueinheit in dieser Verbindung ist ein verzerrtes Tetraeder aus vier Ytterbium-Atomen, das von einem interstitiellen Oxid-Ion zentriert wird. Es fällt auf, daß dieses aus dem Zentrum des Tetraeders zum Ytterbiumatom Yb(1) hin verschoben ist: Zu diesem beträgt der Yb–O-Abstand 215 pm, zu den anderen Lanthanoidatomen Yb(2), Yb(3) und Yb(4) rund 222 pm.

Über allen sechs Kanten des Tetraeders befindet sich jeweils ein Oxa-Dimethylsilyl-N-Phenylamido-Ligand $(\text{O-SiMe}_2\text{-NPh})^{2\ominus}$, welcher über seine Sauerstoffatome μ_2 -verbrückend und mit dem Stickstoffatom terminal an die beiden Ytterbiumatome der

jeweiligen Kante bindet. Ein Ausschnitt aus der Struktur von 1 mit dem $[\text{Yb}_4]$ -Tetraeder und den koordinierenden Atomen der Liganden ist in Abbildung 11 dargestellt.

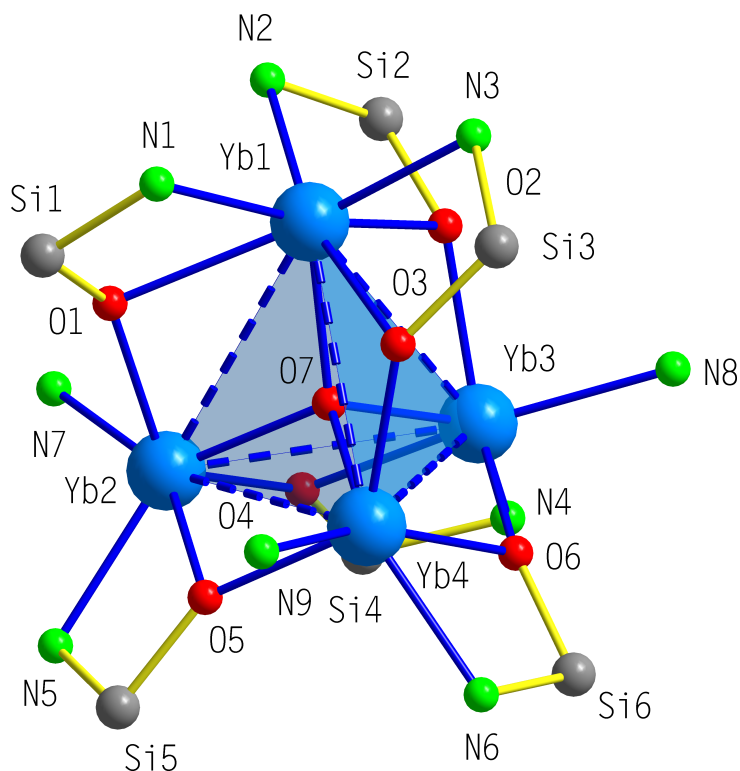


Abb. 11: Das Yb_4 -Tetraeder und die koordinierenden Ligandatome von 1 im Kristall

Somit binden diese Liganden zudem η^2 -artig mit ihren Stickstoff- und ihren Sauerstoffatomen, und zwar ist $\text{Yb}(1)$ von drei Liganden chelatisiert, während die anderen drei Ytterbiumatome nur von jeweils einem Liganden chelatartig koordiniert sind. Diese Anordnung der Liganden erklärt den Befund, daß sich die Bindungslängen zwischen $\text{Yb}(1)$ und seinen koordinierenden Ligandatomen um etwa 20 pm voneinander unterscheiden, während über $\text{Yb}(2)$, $\text{Yb}(3)$ und $\text{Yb}(4)$ der „Biß“ annähernd symmetrisch ist. $\text{Yb}(1)$ ist von den Stickstoffatomen $\text{N}(1)$, $\text{N}(2)$ und $\text{N}(3)$ rund 238 pm entfernt und von den Sauerstoffatomen $\text{O}(1)$, $\text{O}(2)$ und $\text{O}(3)$ rund 250 pm. Die Ytterbiumatome $\text{Yb}(2)$, $\text{Yb}(3)$ und $\text{Yb}(4)$ haben sowohl zu den entsprechenden Stickstoffatomen $\text{N}(5)$, $\text{N}(4)$ und $\text{N}(6)$ als auch zu den Sauerstoffatomen $\text{O}(5)$, $\text{O}(4)$ und $\text{O}(6)$ einen Abstand von etwa 230 pm (lediglich der Abstand $\text{Yb}(3)$ – $\text{O}(4)$ beträgt 235,9 pm und ist damit um wenige Pikometer verlängert).

Auch bei der Betrachtung der Brückenatome $\text{O}(1)$ bis $\text{O}(6)$ der Liganden fallen Unter-

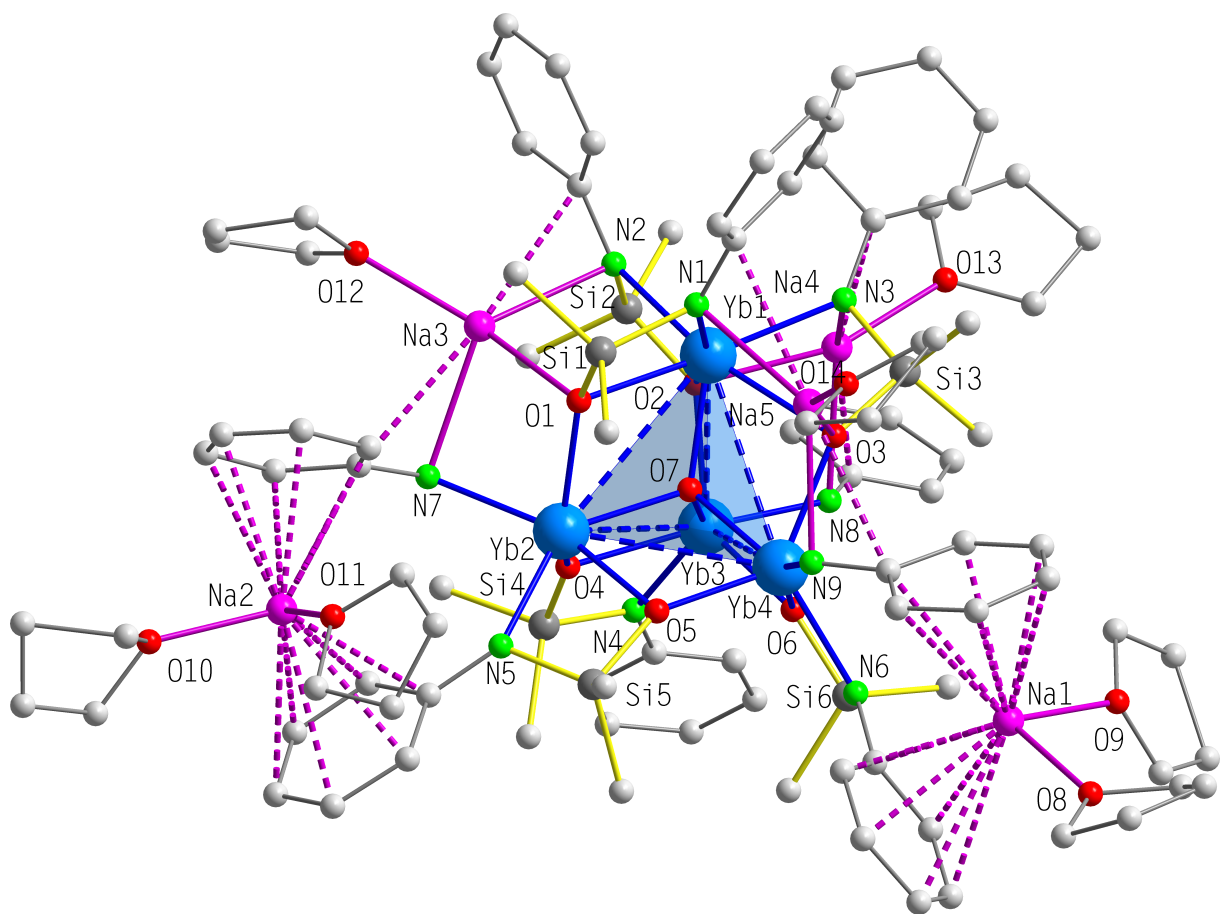
schiede auf. So betragen die Abstände von O(1), O(2) und O(3) zu Yb(1) circa 250 pm und zu Yb(2), Yb(3) und Yb(4) in derselben Brücke rund 225 pm und sind damit rund 25 pm kürzer. In den verbleibenden drei Brücken ist der Längenunterschied zwar nicht aufgehoben aber doch geringer; so sind die Ytterbiumatome (Yb(3), Yb(2), Yb(4)), die von jeweiligen Liganden zusätzlich noch chelatisiert sind, von O(4), O(5) und O(6) 236 bis 229 pm entfernt und das jeweils andere Ytterbiumatom (Yb(2), Yb(4), Yb(3)) 217 bis 219 pm.

Da aufgrund dieser Koordinationsverhältnisse an das Ytterbiumatom Yb(1) gleich drei NPh-Gruppen von Oxasilylamidoliganden binden, sind es offensichtlich sterische Gründe, die dazu führen, daß zwar an Yb(2), Yb(3) und Yb(4), nicht aber an Yb(1), noch zusätzlich je ein monoanionischer Anilido-Ligand gebunden ist. Die Abstände der Lanthanoidatome zu den Stickstoffatomen N(7), N(8) und N(9) betragen 233 bis 236 pm und sind damit nicht signifikant verschieden zu den Yb–N-Abständen in den Oxasilylamido-Liganden.

Innerhalb der Oxasilylamido-Liganden betragen die Längen der Si–N-Bindungen rund 172 pm und die der Si–O-Bindungen circa 162 pm und zeigen somit keine Auffälligkeiten. Die Struktur von 1 zeigt Abbildung 12.

Die äußere Koordinationssphäre in 1 wird von fünf Natrium-Ionen gebildet, die durch die Sauerstoffatome von insgesamt sieben THF-Molekülen koordiniert sind. Die Na–O-Bindungslängen bewegen sich dabei zwischen 224 und 236 pm, wobei sie in mehrere Gruppen eingeteilt werden können:

- An den Natriumionen Na(1) und Na(2) befinden sich jeweils zwei THF-Moleküle, bei denen die eine Bindung mit 223,9 pm zwischen Na(1) und O(8) beziehungsweise 227,7 pm zwischen Na(2) und O(10) vergleichsweise kurz ist.
- Die andere Bindung mit rund 231 (Na(1)–O(9)) beziehungsweise 235,3 pm (Na(2)–O(11)) fällt um 7 bis 8 pm länger aus.
- Die Abstände der verbleibenden drei Sauerstoffatome O(12), O(13) und O(14) zu den entsprechenden Natriumatomen Na(3), Na(4) und Na(5) liegen mit 226 bis 231 pm gerade in der Mitte dieses Bereiches.
- Die Bindungen der letzten drei Natriumatome zu den Sauerstoffatomen von Oxasilylamido-Liganden sind im Vergleich hierzu erwartungsgemäß gestreckt, und zwar betragen die Bindungslängen zu den Sauerstoffatomen O(1), O(2) und O(3) rund 236 pm.

Abb. 12: Die Struktur von 1 im Kristall

Weiterhin sind die Natriumatome Na(3), Na(4) und Na(5) von den Stickstoffatomen N(7), N(8) und N(9) der Anilido-Liganden und von N(2), N(3) und N(1) der Oxasilylamido-Liganden koordiniert. Auch hier sind die Abstandsbereiche unterschiedlich:

- Die Stickstoffatome der Anilid-Anionen binden an die Natriumatome mit einem Abstand von 249 bis 251 pm.
- Die anderen Stickstoffatome sind mit 254 bis 257,4 pm an die Natriumatome gebunden und damit rund 6 pm weiter vom Alkalimetallzentrum entfernt.

Die Natriumionen Na(1) und Na(2) befinden sich dabei zusätzlich zwischen jeweils zwei Phenylringen eines Oxasilylamido-Liganden und eines Anilido-Liganden und weisen zu deren Kohlenstoffatomen Abstände zwischen 276 pm und 319 pm auf. In der Literatur findet man bei Natrium-Komplexen mit koordinierenden Phenylringen Abstände bis zu 309 pm, die als koordinative Bindungen bewertet werden [35–37]. Die Koordinationssphäre von Na(1) und Na(2) wird schließlich wie oben beschrieben durch je zwei Sauerstoffatome zweier THF-Moleküle vervollständigt. Ordnet man den Phenylringen formal einen Beitrag von 1 zur Koordinationszahl zu, so ergibt sich für diese Natriumatome die Koordinationszahl 4. Die anderen drei Natriumionen Na(3), Na(4) und Na(5) sind jeweils von einem Sauerstoffatom eines THF-Moleküls, einem Sauerstoff- und einem Stickstoffatom je eines Oxasilylamido-Liganden und einem Stickstoffatom eines Anilido-Liganden umgeben. Damit erhalten auch diese Natrium-Atome eine verzerrt tetraedrische Umgebung, allerdings existieren noch Kontakte zwischen diesen Natriumionen und den *ipso*-Kohlenstoffatomen der koordinierenden Anilido-Liganden, die mit 280 bis 298 pm im selben Bereich liegen wie die Abstände der Ionen Na(1) und Na(2) zu den Kohlenstoffatomen der Phenylringe. Bei der Synthese von **1** konnte neben dem gewünschten Produkt noch eine weitere Verbindung in geringer Menge erhalten werden. Für die hellroten quaderförmigen Kristalle ergab die Kristallstrukturanalyse die Zusammensetzung $[\text{Na}_2(\text{thf})_3\text{Yb}(\text{OSiMe}_2\text{NPhSiMe}_2\text{O})(\text{OSiMe}_2\text{NPh})(\text{NHPH})]_2$ **2**.

3.1.2 Die Struktur von



Verbindung **2** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei unabhängigen halben Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

Dieser dimere Ytterbium-Komplex besitzt ein inversionssymmetrisches $[\text{Yb}_2\text{Na}_2\text{O}_4\text{N}_2]$ -Gerüst, welches von zwei flächenverknüpften Kuben abgeleitet werden kann. Zwei ge-

genüberliegende Ecken dieses Doppelquaders sind nicht besetzt, und die mittlere Fläche besteht aus einem $[\text{Yb}_2\text{O}_2]$ -Viereck. Der Winkel $\text{O}(1)\text{--Yb}(1)\text{--N}(3)$ beträgt nahezu 170° , wodurch die beiden Ligandatome etwas zum Zentrum des Gerüsts geneigt sind. Das zentrale $[\text{Yb}_2\text{O}_2]$ -Viereck ist an den Ecken, in denen sich die Sauerstoffatome befinden, ein wenig gestaucht, was man am Winkel $\text{O}(3)\text{--Yb}(1)\text{--O}(3')$ von $75,6^\circ$ erkennen kann. Dementsprechend beträgt der Winkel $\text{Yb}(1)\text{--O}(3)\text{--Yb}(1')$ $104,4^\circ$. In Abbildung 13 ist ein Strukturausschnitt von **2** mit dem zentralen Gerüst und den koordinierenden Ligandatomen dargestellt.

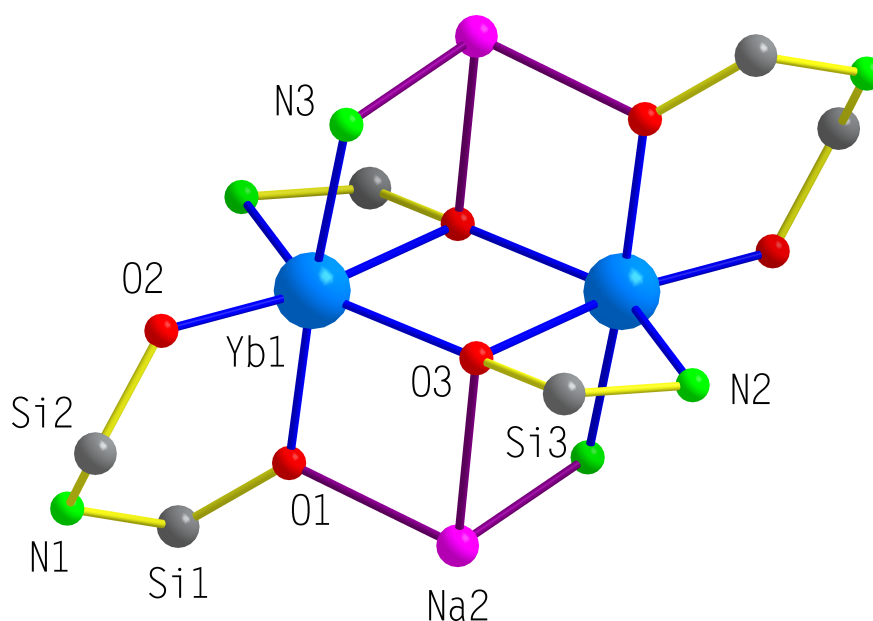


Abb. 13: Das $[\text{Yb}_2\text{Na}_2\text{O}_4\text{N}_2]$ -Gerüst und die koordinierenden Ligandatome von **2** im Kristall

An die Lanthanoidatome binden monoanionische Anilido-Liganden und dianionische Oxadimethylsilylamido-Liganden in derselben Weise wie in **1** und dem analog aufgebauten Gadoliniumkomplex: Zwei Anilid-Anionen verbrücken mit ihrem Stickstoffatom ($\text{N}(3)$) jeweils ein Ytterbium- und ein Natrium-Ion mit einem Abstand von 238 pm zu $\text{Yb}(1)$ und 240,8 pm zu $\text{Na}(2)$. Die beiden Ytterbiumatome werden wiederum von zwei Oxasilylamido-Liganden mit ihren Sauerstoffatomen ($\text{O}(3)$) asymmetrisch verbrückt, und zwar mit Abständen von 240 pm für $\text{Yb}(1)\text{--O}(3)$ und 224,3 pm für $\text{Yb}(1')\text{--O}(3)$. Die längere Bindung gehört außerdem zu der chelatisierenden Funktion des Liganden; die zweite Koordinationsstelle am Ytterbium-Atom ist durch das zugehörige Stickstoffatom $\text{N}(2)$ in einem Abstand von 232,6 pm besetzt. Damit ist diese Bindung etwa 5 pm kürzer

als diejenige zum Stickstoffatom des Anilido-Liganden.

Zusätzlich enthält **2** zwei symmetrisch gebaute N-Phenyl-bis(dimethylsilanolato)-Liganden, die über ihre Sauerstoffatome η^2 -artig an jeweils ein Ytterbium-Ion und μ_2 -verbrückend an ein Na- und ein Yb-Ion binden. Dabei gehört die Yb(1)–O(1)–Na(2)-Brücke zum $[\text{Yb}_2\text{Na}_2\text{O}_4\text{N}_2]$ -Gerüst, während das Sauerstoffatom O(2) zum peripheren Natriumatom Na(1) hin verbrückt. Die Abstände der Ytterbium-Ionen zu den Sauerstoffatomen O(1) und O(2) der Silanolato-Liganden liegen bei 219 bis 221 pm und sind damit im Vergleich zu denen in den Silylamido-Liganden leicht verkürzt. Das innere Natriumion Na(2) ist im Abstand von 224 pm von O(1) koordiniert, das außenliegende Natriumion Na(1) bindet hingegen in einem deutlich größeren Abstand von 229 pm an O(2). In diesem Liganden errechnet sich die Winkelsumme um das Stickstoffatom zu $359,3^\circ$. Alle drei Einzelwinkel um N(1) betragen annähernd 120° . Somit ist die Umgebung von N(1) trigonal-planar. Die Ytterbiumatome sind in **2** verzerrt oktaedrisch koordiniert.

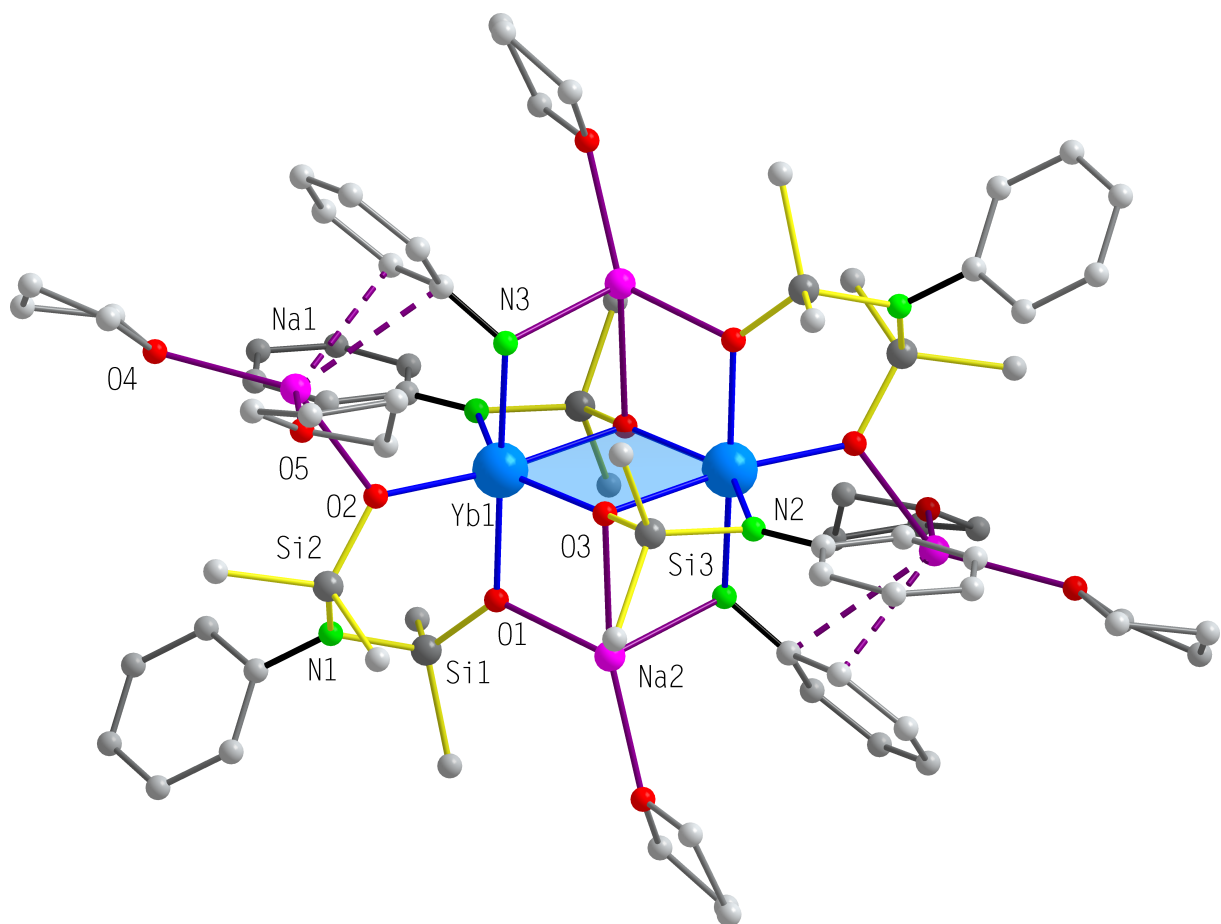
Die Natriumatome des Doppelkubus' sind jeweils noch vom Sauerstoffatom O(6) eines THF-Moleküls im Abstand von 235,5 pm koordiniert. Für diese Alkalimetallionen ergibt sich somit eine Koordinationszahl von 4. Die Koordinationssphäre um die äußeren Natriumatome wird ergänzt durch zwei THF-Moleküle, die über ihre Sauerstoffatome O(4) und O(5) in einem Abstand von rund 233 pm an das Metallatom gebunden sind.

Wie in den tetrameren Lanthanoidkomplexen sind die Natriumionen Na(1) und Na(1') zusätzlich η^2 -artig von zwei Kohlenstoffatomen von Phenylringen der Anilido-Liganden mit Abständen von 285,7 und 286,6 pm koordiniert. Wertet man den Beitrag der Na–C-Bindungen zur Koordinationszahl als 1, so ergibt sich auch für die äußeren Natriumionen eine Koordinationszahl von 4. Ein Molekül von **2** ist in Abbildung 14 abgebildet.

Die Bildung des dianionischen Liganden $(\text{OSiMe}_2\text{NPhSiMe}_2\text{O})^{2\ominus}$ kann man sich ebenfalls durch einen nucleophilen Angriff von HNPh^\ominus auf die Si-Atome in $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ erklären. Neben der Deprotonierung des Monoanions $(\text{OSiMe}_2\text{NHPH})^\ominus$ (Gleichung 1), welche das Dianion $(\text{OSiMe}_2\text{NPh})^{2\ominus}$ ergibt (Gleichung 2 auf Seite 13), kann hier eine Umlagerung stattgefunden haben, die zum Dianion $(\text{OSiMe}_2\text{NPhSiMe}_2\text{O})^{2\ominus}$ führt (Gleichung 3).



Bei Untersuchungen zur Reaktivität des hydrido-verbrückten Samariumkomplexes $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\mu\text{-H})_2]$ fanden *Evans* et al. die Verbindung $[\{(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{thf})\}_2(\mu\text{-OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{O})]$ [38]. Die Bildung dieser Verbindung

Abb. 14: Die Struktur von 2 im Kristall

wurde zunächst beobachtet, als $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\mu\text{-H})]_2$ in Tetrahydrofuran gelöst wurde, welches in mit Schliff Fett auf Siloxanbasis („Dow Corning“) versehenen Reaktionsgefäßen destilliert worden war. Ihre Reproduktion gelang durch die Umsetzung von $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\mu\text{-H})]_2$ mit Hexamethylcyclotrisiloxan, wobei wahrscheinlich ein Äquivalent Me_2SiH_2 abgespalten wurde. Auffällig bei dieser Reaktion ist, daß offensichtlich die Hydrido-Brückenliganden als starke Nucleophile den Siloxan-Ring angreifen. Ein Molekül dieser Verbindung enthält zwei $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{thf})]^\oplus$ -Einheiten, welche über ein $(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{O})^{2\ominus}$ -Fragment miteinander verknüpft sind. Durch das zentrale Sauerstoffatom verläuft eine zweizählige Drehachse. Betrachtet man die Cp^* -Ringe so, als würden sie formal je eine Koordinationsstelle am Metallatom besetzen, dann ist jedes der beiden Samariumatome verzerrt tetraedrisch von zwei Sauerstoffatomen und zwei Cp^* -Liganden umgeben. In Abbildung 15 ist die Struktur dieser Verbindung abgebildet.

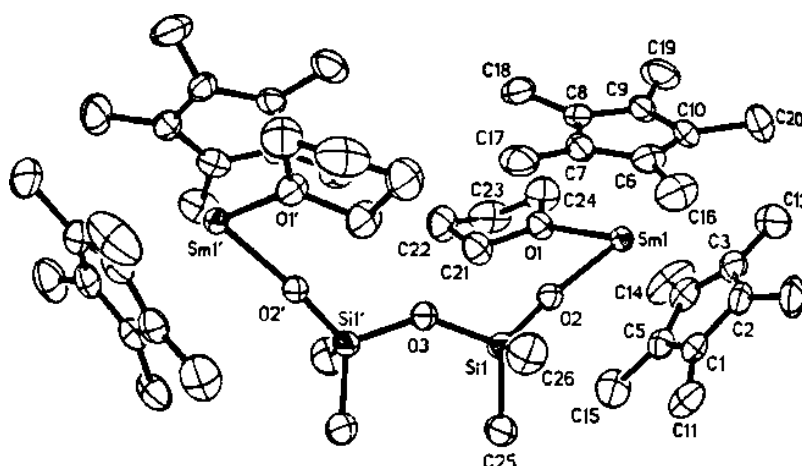


Abb. 15: Die Struktur von $\{[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{thf})]^\oplus\}_2(\mu\text{-OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{O})^{2\ominus}$ [38]

Tabelle 1 zeigt einen Vergleich der Bindungslängen zwischen den Liganden in 1 und 2. Es fällt auf, daß in 1 die Yb–N-Bindungen zu den Anilido-Liganden kürzer sind als in 2, während es sich für die Bindungslängen zu den Oxadimethylsilylamido-Liganden genau umgekehrt verhält. Auch die Sauerstoffatome des Silylamido-Liganden sind in 2 vom Yb-Zentrum weniger weit entfernt als in 1. Beim Vergleich dieser Bindungslängen ist jedoch zu beachten, daß die Messung der Reflexintensitäten für 1 bei -70°C und für 2 bei -140°C erfolgte. Die geringere Meßtemperatur kann demnach auch für kleine Unterschiede in den Bindungslängen verantwortlich sein.

Ligand	Bindung	Abstände /pm in	
		<u>1</u>	<u>2</u>
(NHP h^{\ominus})	Yb–N	233 – 236	238
(OSiMe $_2$ NPh) $^{2\ominus}$	Yb(1)–N	238	232
	Yb(1)–O(1,2,3)	250	240
	Yb(2,3,4)–O(1,2,3)	225	224
(PhN(SiMe $_2$ O) $_2$) $^{2\ominus}$	Yb(1)–O(1,2)	—	219 – 221

Tabelle 1: Vergleich der Bindungslängen in 1 und 2

Die Koordinationsarten der beiden Silylliganden, wie sie in den Verbindungen $[\text{Yb}_4(\mu_4\text{-O})(\text{NHPPh})_3(\text{OSiMe}_2\text{NPh})_6\text{Na}_5(\text{thf})_7] \cdot \text{THF}$ 1 und $[\text{Na}_2(\text{thf})_3\text{Yb}(\text{OSiMe}_2\text{NPhSiMe}_2\text{O})(\text{OSiMe}_2\text{NPh})(\text{NHPPh})]_2$ 2 vorkommen, sind in Abbildung 16 dargestellt.

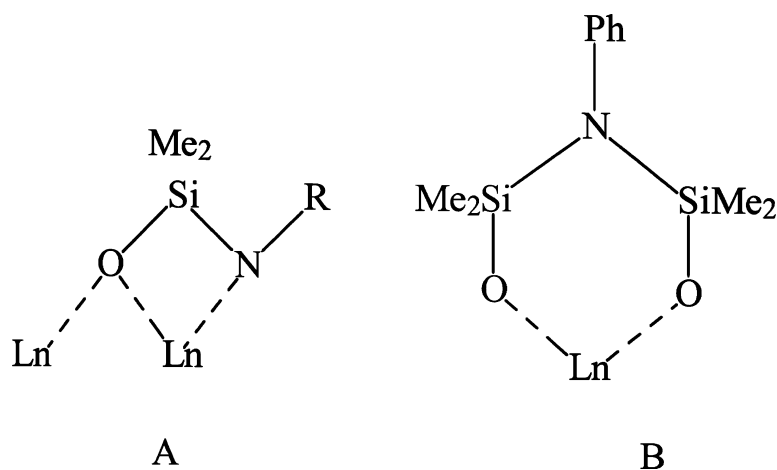


Abb. 16: Der Oxasilylylamidoligand in 1 sowie der N-Phenyl-bis(dimethylsilanolato)-Ligand in 2 und ihre Koordination an die Lanthanoidionen

3.2 Verbindungen der Seltenen Erden mit Guanidinderivaten

In der Komplexchemie der Seltenen Erden sind polynukleare Verbindungen, insbesondere mit organischen Liganden, die Stickstoffatome als Donoren enthalten, bisher wenig untersucht. Interessante Fragestellungen sind hierbei die Möglichkeiten einer Ligandentransformation in der Koordinationssphäre der Metallionen, die Strukturaufklärung neuer Verbindungen, das Verhalten in Lösung sowie im Festkörper und die Untersuchung magnetischer Eigenschaften. Anionische Amidoliganden sind aufgrund ihrer verbrückenden Eigenschaft zur Bindung mehrerer Metallzentren fähig. Bei der Suche nach einem möglichen Ligandsystem mit mehreren Stickstoffatomen als Koordinationsstellen im Molekül erschienen Derivate des Guanidins mit drei an ein gemeinsames Kohlenstoffatom gebundenen Stickstoffatomen als geeignet. Die Grundeinheit $(\text{CN}_3)^{3\ominus}$ ist zum Carbonat-Dianion isoelektronisch. Zunächst wurden als Modellsysteme N,N'-Diphenylguanidin und N,N',N''-Triphenylguanidin gewählt. Es soll untersucht werden, ob mit diesen Ligandsystemen die Trennung zwischen Chelat- und Brückenligand aufgehoben werden kann. Abbildung 17 zeigt die Strichformel dieser Guanidinderivate und die gefundenen Koordinationsformen in den im folgenden beschriebenen Verbindungen.

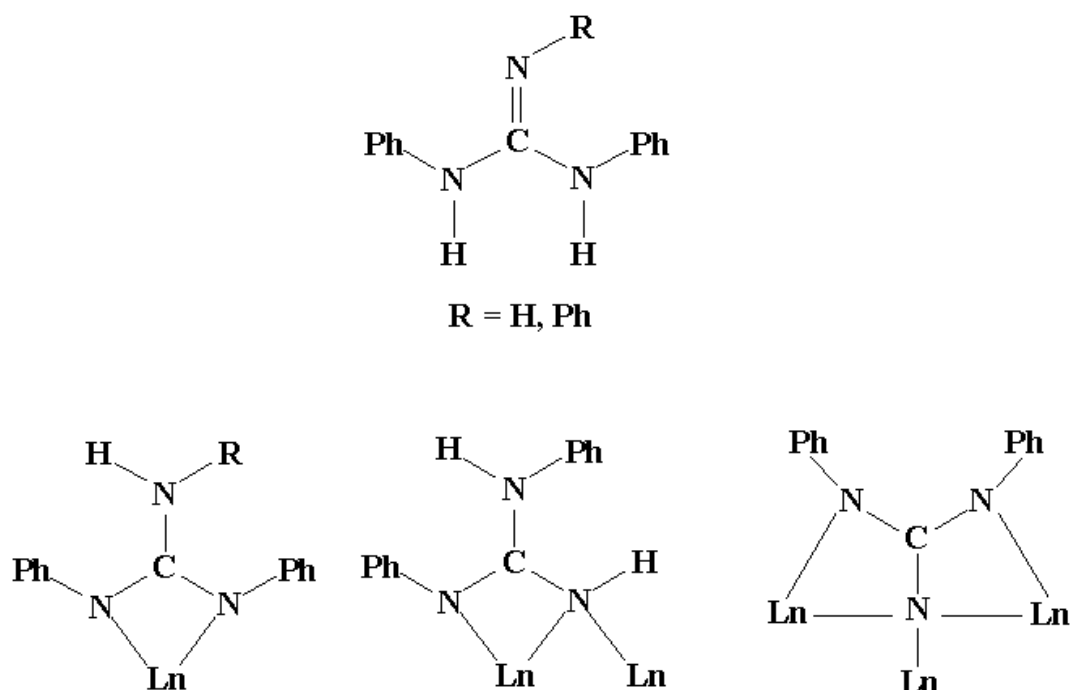


Abb. 17: Di- und Triphenylguanidin und ihre Koordinationsformen

Guanidin, das Iminoderivat des Harnstoffs, kommt in der Natur beispielsweise im Zuckerrübensaft vor und ist Baustein des Antibiotikums Streptomycin. Biologisch wichtige Guanidinderivate sind zum Beispiel Arginin und Kreatin. Da die freie Form des Guanidins hygroskopisch ist und an Luft Kohlendioxid anzieht, wird es als Guanidiniumhydrochlorid gehandelt [39]. Dieses erhält man durch Erhitzen von Cyanamid mit Ammoniumchlorid. Die Komplexchemie der Guanidine ist bisher wenig entwickelt. Verbindungen, die Seltene Erden enthalten, kennt man bisher nur mit kationischen Guanidinliganden [40,41]. Mit Übergangsmetallen gibt es einige Komplexe, in denen Guanidine in unterschiedlichen Bindungsmodi — einzähnig neutral, μ_2 -artig verbrückend und η^2 -artig chelatisierend als anionische Liganden — vorliegen [42–49]. Abbildung 18 zeigt die Struktur des von *Kilner* et al. dargestellten Molybdän-Komplexes $[\text{Mo}(\text{Cp}^*)\{(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NHPH})\}(\text{CO})_2]$ mit einem monoanionischen chelatartig bindenden Triphenylguanidid-Liganden.

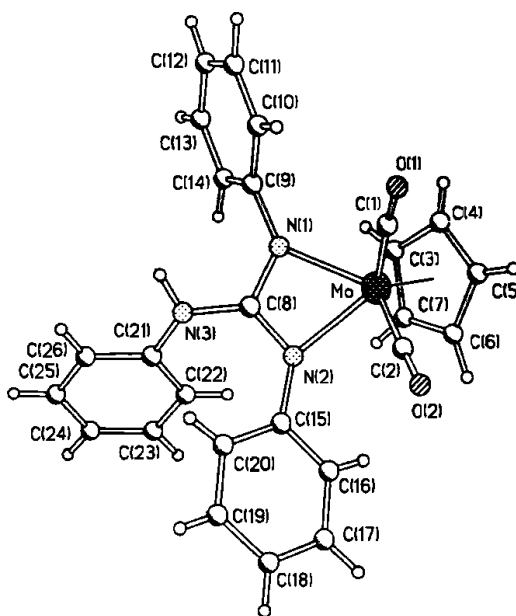


Abb. 18: Die Struktur von $[\text{Mo}(\text{Cp}^*)\{(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NHPH})\}(\text{CO})_2]$ [42]

Das Di-Lithiumsalz des Triphenylguanidins liegt im Kristall als Dimeres vor [50], und vom Antimon konnte eine Verbindung charakterisiert werden, in der die koordinierenden Guanidineinheiten sowohl monoanionisch als auch dianionisch vorliegen [51].

Als einfach deprotonierte Spezies gleichen sie Heteroallylssystemen wie den Benzamidinaten, die beispielsweise von *Edelmann* et al. und *Teuben* et al. an einkernigen Verbindungen der Seltenen Erden bereits gut untersucht worden sind [52–55].

Das Komplexbildungsverhalten von (AIP)H (2-Phenylamino-4-phenylimino-pent-2-en bzw. 2-*iso*-Propylamino-4-*iso*-propylimino-pent-2-en) als zweizähnigem Liganden wurde in unserer Arbeitsgruppe bereits untersucht [26,25]. In Abbildung 19 ist beispielhaft ein $\{^i\text{PrAIP}\}\text{Ln}$ -Fragment skizziert.

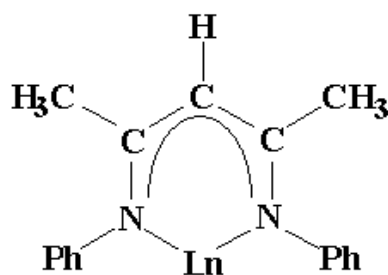


Abb. 19: Der Ligand $(^i\text{PrAIP})^\ominus$ und die Koordination an ein Ln-Kation

Um das Komplexbildungsverhalten der ausgewählten Guanidine zu untersuchen, wurden zunächst die Mono-Natriumsalze der Guanidine mit verschiedenen Lanthanoidhalogeniden in THF im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 umgesetzt. Dabei bildeten sich die Verbindungen 3 – 7.

3.2.1 Die Struktur von $\{(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NHR})\}\text{LnBr}_2(\text{thf})_3$ 3 – 7

Alle diese Verbindungen mit der Zusammensetzung $\{[\eta^2-(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NH}_2)]\text{LnBr}_2(\text{thf})_3\}$ sind zueinander isostrukturell.

4 (Ln = Sm), 5 (Ln = Gd) und eine Modifikation von 7 (Ln = Yb) sind zudem isotyp und kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die zweite Modifikation von 7 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Verbindungen mit Triphenylguanidid als Ligand (3 (Ln = Pr) und 6 (Ln = Er)) sind ebenfalls zueinander isostrukturell, kristallisieren aber unterschiedlich: 3 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$, während 6 triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert. Die Abmessungen der Elementarzellen sind in beiden Fällen annähernd gleich. Allerdings weicht in 6 der Winkel γ zwischen a und b mit $91,57^\circ$ zu stark vom rechten Winkel ab, so daß die Aufstellung einer monoklinen Elementarzelle nicht sinnvoll war und daher eine triklone Elementarzelle ausgewählt wurde. Entsprechend der Konvention für triklone Systeme, daß für die Gitterkonstanten $a < b < c$ gelten soll, sind die Achsen a und b im Vergleich zu 3 vertauscht. Dies bedingt auch die gegenseitige Vertauschung der Winkel α und β .

Zusätzlich enthalten die Elementarzellen noch bis zu ein Molekül THF pro Formeleinheit. Die Struktur der Verbindungen 4, 5 und 7 ist in Abbildung 20 dargestellt.

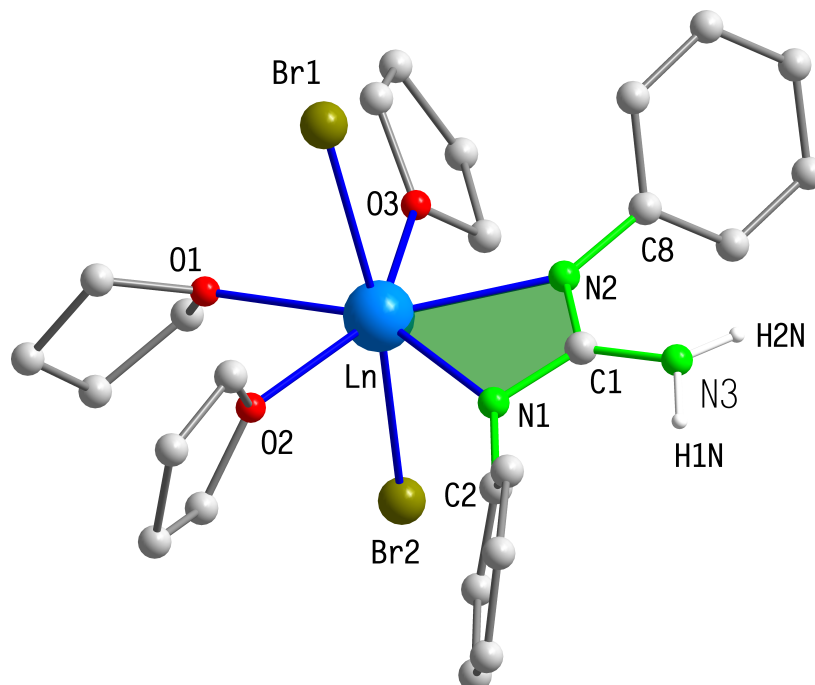


Abb. 20: Die Struktur von 4 (Ln = Sm), 5 (Ln = Gd) und 7 (Ln = Yb) im Kristall

Die Donoratome der Liganden spannen um das zentrale Seltenerd-Ion eine verzerrte pentagonale Bipyramide auf. Diese Bindungslängen korrelieren dementsprechend mit der Abnahme der Lanthanoid-Ionenradien infolge der Lanthanoidenkontraktion. Zwei Sauerstoffatome der drei koordinierenden THF-Moleküle liegen senkrecht zu einer gedachten Ln-C(1)-Verbindungsline und haben zum Zentralatom einen Abstand von 246 bis 236 pm. Das dritte Sauerstoffatom liegt in der Verlängerung dieser Linie, und der Metall-Sauerstoff-Abstand ist bis zu 6 pm länger.

Die Bromidionen befinden sich in den axialen Positionen in einem Abstand von 288 bis 274 pm um das Zentralatom, und die Ln-Br-Bindungen bilden zueinander einen Winkel zwischen 164° und 170° .

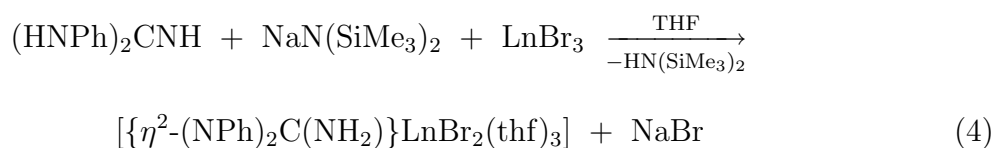
Das Guanidid-Anion koordiniert mit zwei Stickstoffatomen im Abstand von rund 228 bis 248 pm η^2 -artig an das Lanthanoid-Ion. Innerhalb des Liganden betragen die C-N-Abstände zu den koordinierenden Stickstoffatomen um 133 pm und zum Stickstoffatom der Aminogruppe 134 bis 138 pm. Die Koordinationszahl an den Metallionen beträgt somit insgesamt sieben. Aus den Bindungsparametern läßt sich schließen, daß sich über

die beiden koordinierenden Stickstoffatome und das zentrale Kohlenstoffatom ein konjugiertes π -Elektronen-System erstreckt und daß das Stickstoffatom der Aminogruppe nicht einbezogen ist.

Die Seltenerd-Stickstoff-Abstände bewegen sich im selben Bereich wie in verwandten Systemen mit anderen stickstoffhaltigen Chelatliganden wie z. B. $[\{\text{AIP}\}_3\text{Ln}]$, $[\{\text{AIP}\}\text{LnBr}_2(\text{thf})_2]$ [26] oder $[\{^i\text{Pr-AIP}\}_2\text{LnBr}]$ [25]. Eben solche Abstände werden gefunden in $[(\text{tcb})\{\text{Et}_2\text{NC}(\text{S})\text{NH}\}\text{LnBr}(\text{thf})_2]$ [27] und auch in den Benzamidinato-Komplexen $[\{\text{PhC}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\}_2\text{Yb}(\text{NMe}_2\text{CS}_2)]$, $[\{\text{PhC}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\}_2\text{Yb}(\text{SePh})(\text{thf})]$ [52], $[\{\text{PhC}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\}_2\text{Yb}(\text{SeMes})(\text{thf})]$ [53] oder $[\{\text{MeOC}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\}_3\text{Pr}]$ [56]. Die Koordinationszahlen in den genannten Verbindungen bewegen sich zwischen sechs und acht.

Der Winkel $\text{N}(1)\text{-Ln-N}(2)$ beträgt etwa 55° , wobei mit $\text{N}(1)$ und $\text{N}(2)$ die koordinierenden Stickstoffatome benannt sind. Die mit den drei Stickstoffatomen aufgespannte (CN_3) -Ebene im Liganden ist planar.

Die Bildung der einkernigen Verbindungen kann mit der folgenden Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Wie bereits erwähnt, sind die einkernigen Verbindungen **3** und **6** mit Triphenylguanidin als Ligand in ihrem Aufbau zu den Komplexen mit Diphenylguanidin isostrukturell und weisen vergleichbare Bindungsparameter ohne Auffälligkeiten auf. Abbildung 21 zeigt die Struktur von **3** und **6**.

Wie auch beispielsweise bei den Ligandsystemen 2-Phenyl-**A**mido-4-phenyliminopent(en) (AIP) [57] und Bis(**d**iphenylthiophosphoryl)**a**mid (dppaE₂) [28] bereits beobachtet wurde, sind die Spezies „ $[\{\text{L}\}_2\text{LnX}]$ “ nicht einfach zugänglich. So konnte auch mit den hier beschriebenen Guanidinderivaten kein monofunktioneller einkerniger Komplex dargestellt werden. Dagegen führen Reaktionen mit Seltenerdbromiden und einfach deprotoniertem Diphenylguanidin im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 überraschenderweise zu den zweikernigen Verbindungen $[\{(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NH}_2)\}_2\text{Ln}\{(\text{NPh})(\text{NH})\text{C}(\text{NHPH})\}_2 \cdot 2 \text{THF}]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ (**8**); $\text{Ln} = \text{Yb}$ (**9**)). Offenbar aufgrund der Tatsache, daß die Stickstoffatome von Amidogruppen als harte *Lewis*-Basen zur Verbrückung neigen, dimerisiert die hypothetische Spezies „ $[\{\text{L}\}_3\text{Ln}]$ “ zum zweikernigen Komplex.

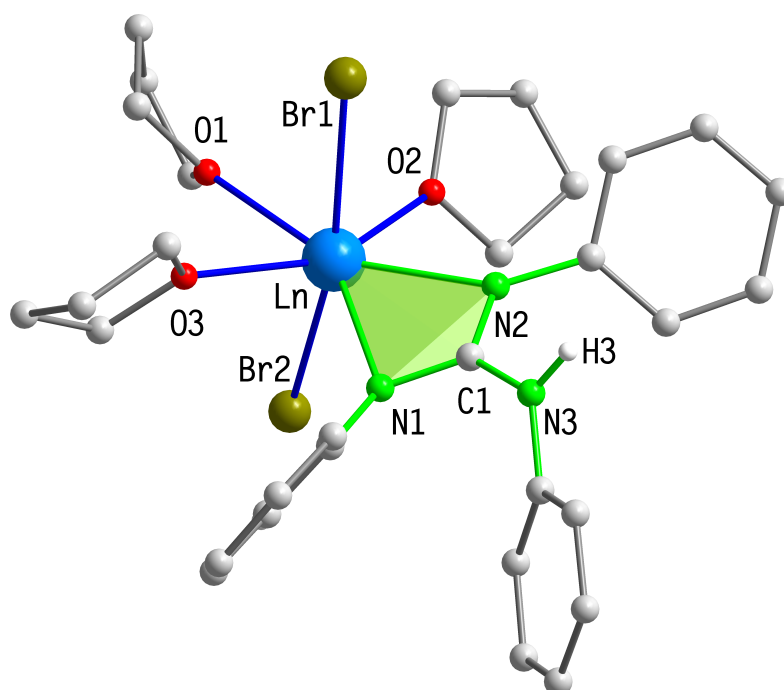
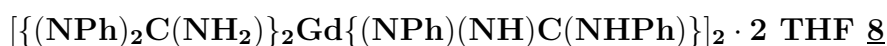


Abb. 21: Die Struktur von 3 (Ln = Pr) und 6 (Ln = Er) im Kristall

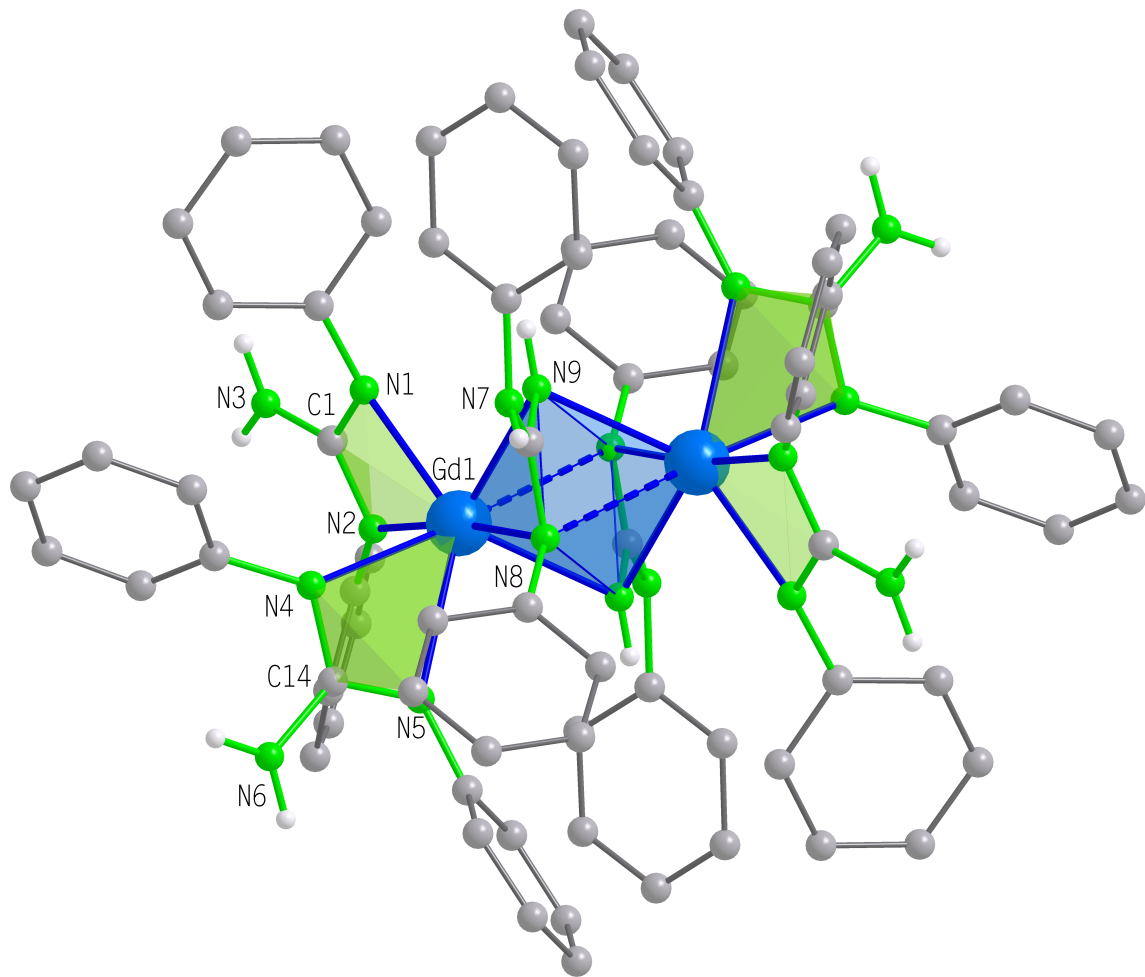
3.2.2 Die Struktur von



Verbindung 8 kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Struktur von 8 ist in Abbildung 22 dargestellt.

In 8 sind die beiden Gd-Atome durch die Guanidin-Liganden auf unterschiedliche Art koordiniert. Je ein Ligand bindet an die beiden Metallatome terminal η^2 -artig wie in den einkernigen Verbindungen; die Gd–N-Abstände betragen 255 und 263 pm und die entsprechenden C(14)–N-Abstände 141 und 134 pm. Die Bindungslänge von C(14) zum nicht koordinierenden Stickstoffatom der freien Aminogruppe beträgt 148 pm. Damit können die Bindungsverhältnisse wiederum mit einem konjugierten π -Elektronensystem zwischen N(4), C(14) und N(5) sowie einer C(14)–N(6)-Einfachbindung beschrieben werden.

An jedes Metallatom bindet ein weiterer Ligand zwar ebenfalls terminal η^2 -artig, allerdings weichen die Bindungslängen erheblich von denen der anderen Liganden ab. So sind die Gd–N-Abstände auf 220 und 234 pm verkürzt. Die koordinierenden Stickstoffatome sind vom zentralen C(1)-Atom 133 und 124 pm entfernt. Das dritte Stickstoffatom N(3) ist mit einem Abstand von 126 pm an C(1) gebunden. Diese ungewöhnlichen Bindungslängen

Abb. 22: Die Struktur von 8 im Kristall

können nicht mehr mit einem konjugierten π -Elektronensystem erklärt werden. Vielmehr greift hier ein Modell, nach dem an den beiden koordinierenden N-Atomen jeweils eine negative Ladung lokalisiert ist, während das nicht koordinierende Stickstoffatom N(3) als einfach positiv geladenes Imminium-Kation vorliegt. Dieser Befund könnte auch die besonders kurzen Gd–N-Abstände erklären. Ein kurzer Gd–N-Abstand ist immer mit einem langen C–N-Abstand korreliert und umgekehrt.

In Abbildung 23 sind die beiden Resonanzstrukturen des Guanidid-Anions dargestellt. Das Isomere **A** weist eine delokalisierte negative Ladung zwischen den koordinierenden Stickstoffatomen und dem zentralen Kohlenstoffatom sowie von diesem ausgehend eine Einfachbindung zur neutralen Aminogruppe auf. In **B** hingegen ist an jedem koordinierenden Stickstoffatom eine negative Ladung lokalisiert, und eine einfach kationische Iminio-Gruppe ist an das zentrale C-Atom über eine C–N-Doppelbindung gebunden.

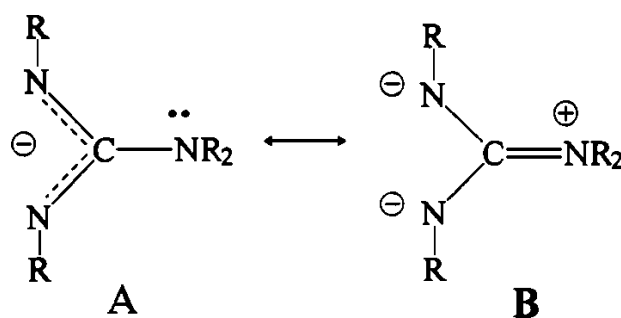


Abb. 23: Die Resonanz-Strukturen des monoanionischen Guanidid-Liganden

Diese Koordinationsform wird zwar häufig diskutiert, wurde aber bisher bei einem chelatisierenden Guanidid-Monoanion noch nicht beobachtet. So wird in den Verbindungen $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)\{\eta^2\text{-(NPh)}_2\text{CNHPh}\}\text{Cl}]$ bzw. $[\text{Ru}(\eta\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Pr-}p)\{\eta^2\text{-(NPh)}_2\text{CNHPh}\}\text{Cl}]$ [45] den monoanionischen Triphenylguanidid-Liganden die Koordinationsform **A** zugeschrieben. Die Bindungslängen in den Liganden bestätigen diese Theorie, denn die Abstände des zentralen C-Atoms von den koordinierenden Stickstoffatomen betragen 131 bis 133 pm und vom nicht gebundenen Stickstoffatom 138 beziehungsweise 137 pm. In Abbildung 24 ist die Struktur der Verbindung $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)\{\eta^2\text{-(NPh)}_2\text{CNHPh}\}\text{Cl}]$ dargestellt.

Ein weiteres Beispiel ist das zweikernige Komplexkation $[\text{Mo}_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{-(NPh)}_2\text{CNHPh}\}_4]^\oplus$, das durch Oxidation mit AgBF_4 aus dem Neutralkomplex $[\text{Mo}_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{-(NPh)}_2\text{CNHPh}\}_4]$ hervorgeht [48]. Das Kation dieser Verbindung ist in Abbildung 25 zu sehen.

In der oxidierten Form sind die C–N-Abstände zu den koordinierenden Stickstoffatomen

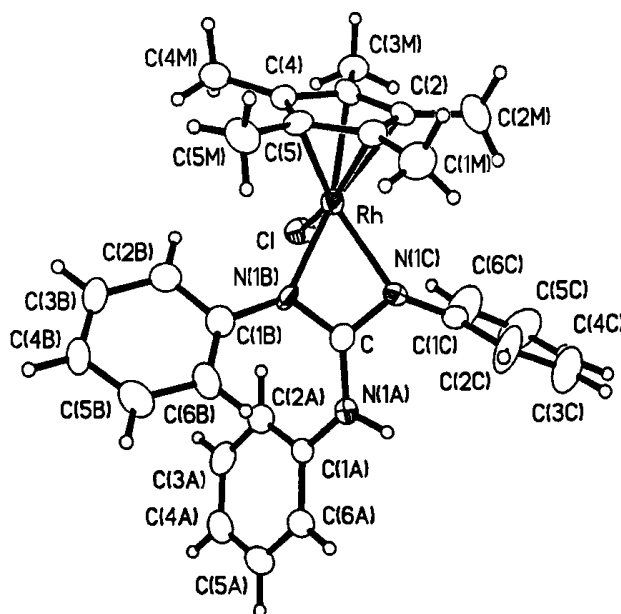


Abb. 24: Die Struktur von $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)\{\eta^2\text{-(NPh)}_2\text{CNHPh}\}\text{Cl}]$ [45]

gegenüber der neutralen Verbindung von 133 und 134 pm auf 139 und 143 pm gestreckt. Die Verkürzung der C–N-Bindung zum nicht koordinierenden Stickstoffatom von 141 auf 138 pm kann jedoch nicht als signifikant betrachtet werden. Dennoch weisen diese Veränderungen darauf hin, daß bei der oxidierten Spezies im Gleichgewicht zwischen den beiden Tautomeren die Koordinationsform **B** einen stärkeren Beitrag leistet als beim neutralen Komplexmolekül.

Nach *Allen et al.* [58] hat eine C–N-Einfachbindung mit einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom eine Länge von 133 pm und eine entsprechende C–N-Doppelbindung 128 pm. Mit diesen Befunden lassen sich die Bindungsverhältnisse in **8** mit der Koordinationsform **B** beschreiben.

Eine weitere Koordinationsform des Chelatliganden wird zwischen den beiden Metallzentren verwirklicht. Zwei Liganden binden wiederum η^2 -artig an je ein Gadoliniumatom, wobei hier die koordinierenden Stickstoffatome unterschiedlich substituiert sind: Das Stickstoffatom N(8) trägt eine Phenylgruppe und ist mit einem Abstand von 243,9 pm an Gd(1) gebunden. An N(9) ist ein Wasserstoffatom gebunden, und der Abstand Gd(1)–N(9) beträgt 236,9 pm. Letzteres Stickstoffatom befindet sich in den nur chelatisierend wirkenden Liganden stets in der nach außen hin neutralen nicht koordinierenden (NH₂)-Gruppe. Das Stickstoffatom N(9) der NH-Gruppe verbrückt dagegen zwischen den beiden

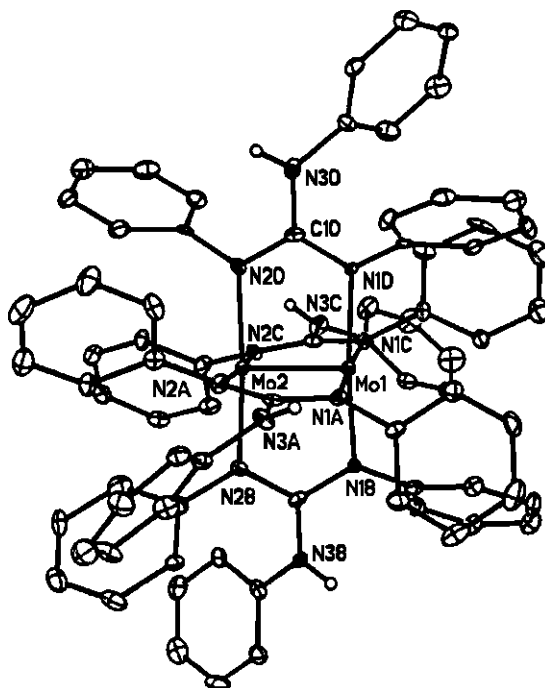
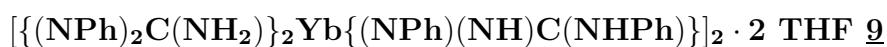


Abb. 25: Das Kation von $[\text{Mo}_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{-(NPh)}_2\text{CNHPh}\}_4][\text{BF}_4]$ [48]

Metallatomen ($\text{N}(9)\text{-Gd}(1) = 236,9 \text{ pm}$ und $\text{N}(9)\text{-Gd}(1') = 256,3 \text{ pm}$) und bewirkt so die Dimerisierung des $[\{\text{L}\}_3\text{Ln}]$ -Fragmentes. Dadurch wird ein zentraler Gd_2N_2 -Vierring gebildet. Im Gegensatz dazu kann das andere Stickstoffatom $\text{N}(8)$ mit einem Abstand von $302,6 \text{ pm}$ zum zweiten Metallatom $\text{Gd}(1')$ nicht mehr als verbrückend angesehen werden. Somit beträgt die Koordinationszahl für die beiden Gadoliniumatome sieben. Zusätzlich zum Komplex kristallisieren in der Elementarzelle noch zwei THF-Moleküle.

Führt man die analoge Reaktion, also die Umsetzung von Gadolinium(III)bromid mit je zwei Äquivalenten Diphenylguanidin und Natriumbis(trimethylsilyl)amid, nun mit Ytterbium(III)bromid durch, so erhält man die entsprechende zweiker-nige Ytterbiumverbindung. Sie weist allerdings gegenüber 8 gewisse Unterschiede auf. Die Kristallstrukturanalyse der gelben Kristalle ergab die Zusammensetzung $\{[(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NH}_2)]_2\text{Yb}\{(\text{NPh})(\text{NH})\text{C}(\text{NHPH})\}_2 \cdot 2 \text{ THF}$ 9.

3.2.3 Die Struktur von



Verbindung 9 kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei halben Molekülen und zwei Molekülen THF in der asymmetrischen Einheit. In Abbildung 26 ist die Struktur

von 9 dargestellt.

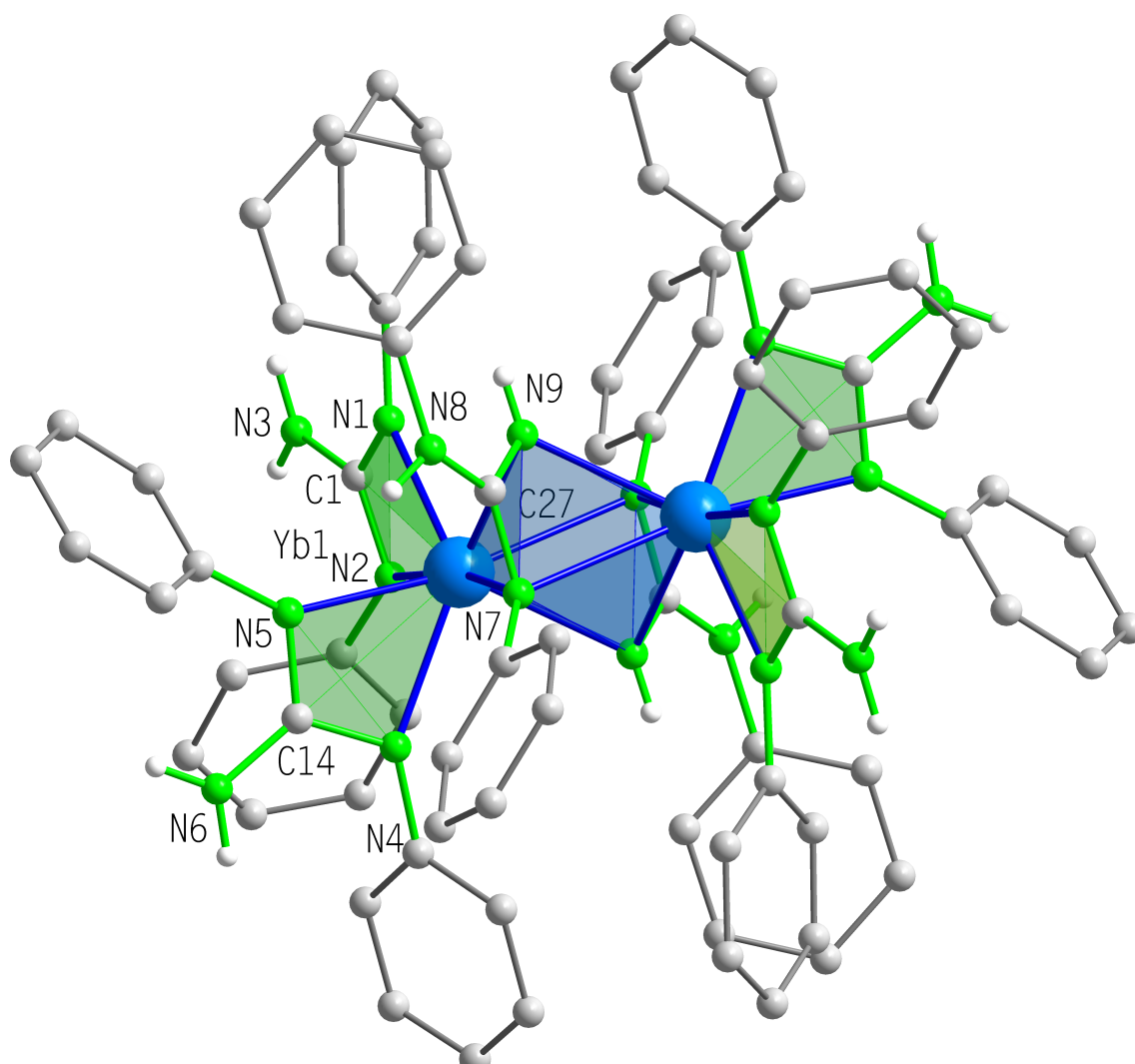


Abb. 26: Die Struktur von 9 im Kristall

Wie in 8 binden Guanidid-Liganden zum einen an die beiden Seltenerd-Atome terminal η^2 -artig. Hier treten allerdings keine zwei unterschiedlichen Koordinationsformen auf. Wie anhand der Bindungslängen zu erkennen ist, liegt in dieser Verbindung lediglich die Koordinationsform **A** vor, denn die Abstände der Ytterbium-Atome zu den koordinierenden Stickstoffatomen N(1), N(2), N(4) und N(5) liegen in einem engen Bereich von 232,5 bis 233,7 pm. Auch die Bindungslängen der zentralen Kohlenstoffatome C(1) und C(14) zu diesen Stickstoffatomen sind mit 132,6 bis 133,8 pm annähernd gleich. Schließlich wird die Annahme der Koordinationsform **A** durch die Bindungslängen der zentralen Kohlenstoff-

atome C(1) und C(14) zu den nicht koordinierenden Stickstoffatomen N(3) und N(6) der freien Aminogruppen von rund 136 pm bekräftigt. Damit kommt diesen terminal η^2 -artig bindenden Liganden wiederum ein konjugiertes π -Elektronensystem zu.

Ferner wirken zwei Liganden verbrückend, der Unterschied zu 8 besteht jedoch darin, daß in 9 nicht nur ein sondern zwei Stickstoffatome dieser Liganden μ_2 -artig an die Seltenerd-Atome binden. Dieser Befund kann mit dem kleineren Ionenradius von Ytterbium gegenüber Gadolinum aufgrund der Lanthanoidenkontraktion erklärt werden. So bindet N(7) mit Abständen von 263,6 und 266 pm an die beiden Ytterbiumatome und N(9) mit 242,4 und 239,2 pm. An N(7) ist im Gegensatz zu N(9) eine Phenylgruppe gebunden, was die unterschiedlichen Bindungslängen zu den Ytterbiumatomen erklärt. N(9) gehört dagegen zu einer (NH^\ominus) -Gruppe. Mit rund 133,5 pm für die Bindungen N(7)–C(27) und N(9)–C(27) liegen diese im üblichen Bereich. Das Stickstoffatom N(8) der freien $(\text{HNPh})^\ominus$ -Gruppe hat zu C(27) einen Abstand von 136,7 pm. Mit diesen Bindungsparametern liegt auch hier ein konjugiertes π -Elektronensystem vor, welches sich über N(7), C(27) und N(9) erstreckt.

In Tabelle 2 sind zum Vergleich die wichtigsten Bindungslängen von 8 und 9 aufgelistet.

Setzt man Samarium(II)jodid dagegen mit der dreifachen Menge an Diphenylguanidin und $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Tetrahydrofuran um, so erhält man ebenso einen zweikernigen Komplex. Die Kristallstrukturanalyse der erhaltenen Kristalle ergab die Zusammensetzung $[\text{Na}(\text{thf})_3\{(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NH}_2)\}_2\text{Sm}\{(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NH})\}]_2$ 10.

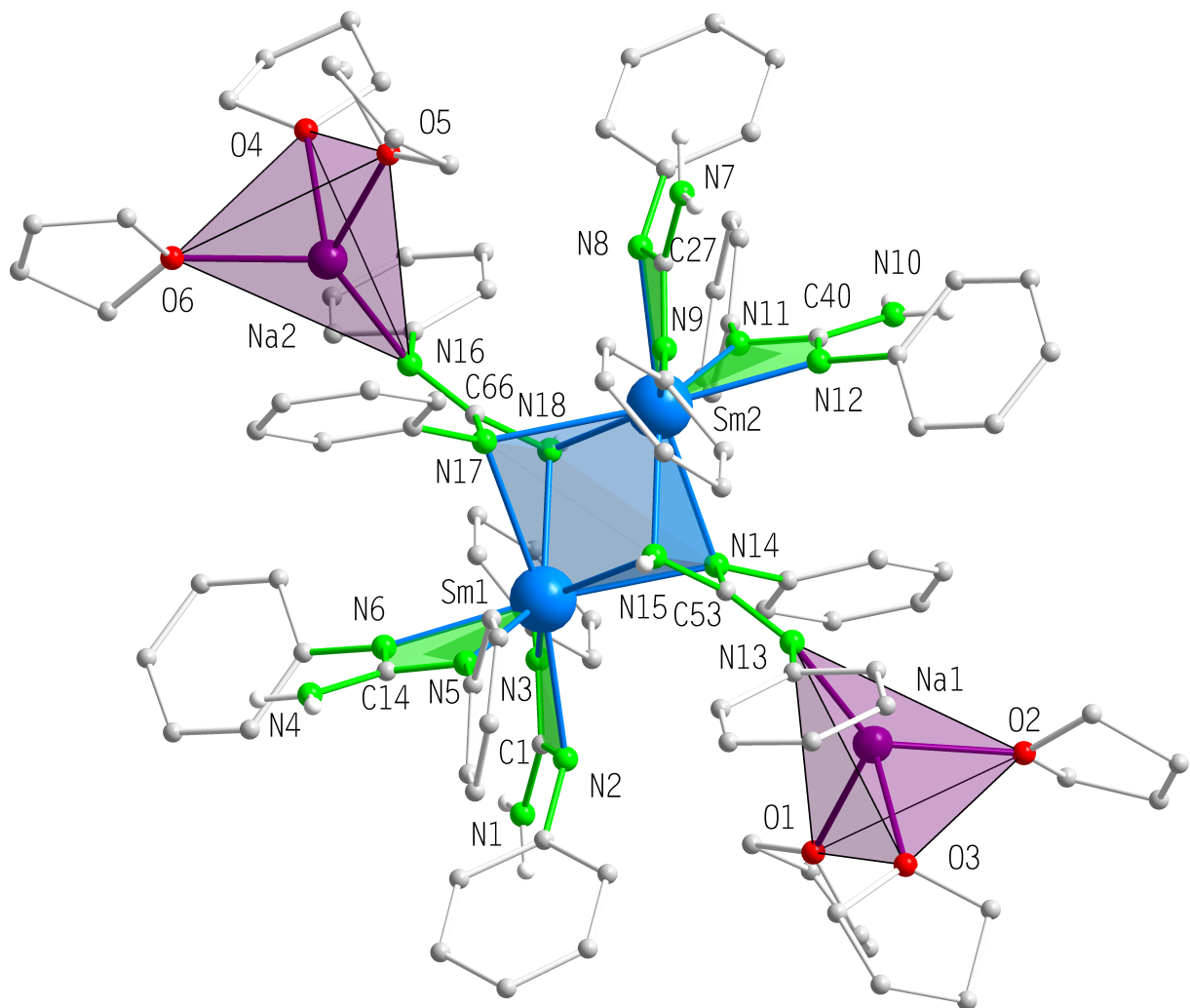
3.2.4 Die Struktur von



Verbindung 10 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle²⁾. Die Struktur eines Moleküls von 10 ist in Abbildung 27 dargestellt.

Das Molekül enthält wiederum an beiden Seltenerd-Ionen je zwei η^2 -artig endständig gebundene Guanidinliganden. Die Stickstoffatome sind 243 bis 248 pm vom jeweiligen Zentralatom entfernt. Innerhalb der Liganden variieren die N–C-Abstände von 131 bis 136 pm für die bindenden Stickstoffatome und von 135 bis 139 pm für die Stickstoffatome

²⁾Bei dem zur Röntgenstrukturanalyse benutzten Kristall handelte es sich um einen racemischen Zwilling im Verhältnis 15:85; der Flack-Parameter beträgt 0.150(13).

Abb. 27: Die Struktur von 10 im Kristall

Bindung	Abstände /pm in	
	<u>8</u> , Ln = Gd	<u>9</u> , Ln = Yb
<i>Ligand 1: Koordinationsform A</i>		
Ln – NPh	254,5 pm; 263,4 pm	232,5 – 234,8 pm
C(zentral) – NPh	142,4 pm; 133,6 pm	132,6 – 134,0 pm
C(zentral) – NH ₂	148,0 pm	134,7 – 136,0 pm
<i>Ligand 2: Koordinationsform B</i>		
Ln – NPh	219,6 pm; 233,6 pm	—
C(zentral) – NPh	132,9 pm; 124,4 pm	—
C(zentral) – NH ₂ [⊕]	125,8 pm	—
<i>Ligand 3:</i>		
Ln – NPh	243,9 pm; (302,6 pm)	259,5 – 272,2 pm
Ln – NH	236,9 pm; 256,3 pm	239,2 – 242,4 pm
C(zentral) – NPh	133,5 pm	132,5 – 133,2 pm
C(zentral) – NH	140,7 pm	133,7 pm
C(zentral) – NHPH	137,3 pm	136,3 – 136,7 pm

Tabelle 2: Vergleich der Bindungslängen in 8 und 9

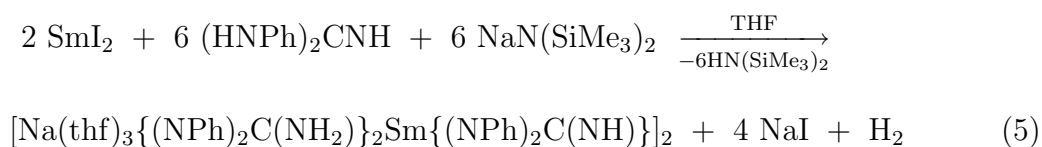
der freien Aminogruppen. Die verbrückenden Liganden binden jeweils η^2 -artig und mit jedem Stickstoffatom μ_2 -artig an die beiden Samariumionen in einem Abstand von 248 bis 263 pm, so daß die Metallatome und die Stickstoffatome symmetrische (Ln₂N)-Brücken bilden.

Allerdings sind in diesem Falle die beiden verbrückenden Liganden zweifach negativ geladen, und daher enthält das Molekül als Ladungsausgleich noch zusätzlich zwei [Na(thf)₃][⊕]-Fragmente, die an je ein Stickstoffatom der nicht an Seltenerd-Ionen koordinierten N-Phenylgruppe dieser verbrückenden Liganden gebunden sind. Die Samariumionen liegen in dieser Verbindung ebenfalls in der Oxidationsstufe +III vor, was auch an der Verfärbung der Reaktionslösung von türkisblau nach gelb innerhalb einer Stunde und an den fast farblosen Kristallen zu erkennen ist. Die Oxidation hat sehr wahrscheinlich unter Abspaltung eines halben Äquivalents Wasserstoff stattgefunden.

Die N–C-Abstände innerhalb der verbrückenden Liganden bewegen sich im selben Bereich wie bei den chelatisierenden Liganden, allerdings ist die Bindung zum amidartigen Stickstoffatom aufgrund der lokalisierten negativen Ladung auf rund 131 pm verkürzt. Die Koordinationszahl für die Samariumionen beträgt somit 8.

Die beiden Natriumionen sind jeweils koordiniert von den Sauerstoffatomen dreier THF-Moleküle und dem Stickstoffatom der Amidogruppe, welche nicht zwischen den beiden Seltenerdzentren verbrückt. Außerdem bestehen Na–C-Kontakte zu je zwei Kohlenstoffatomen der Phenylringe einer verbrückenden Amidogruppe, die zwischen 291 und 309 pm liegen. Die Na–O-Abstände betragen 229 bis 239 pm und sind lang in den transständigen Positionen zu den Na–C-Kontakten. Die Bindungslängen zu den Stickstoffatomen betragen rund 235 pm. Einschließlich der Bindungen zu den Kohlenstoffatomen erhalten die Natrium-Ionen somit jeweils die Koordinationszahl 4 + 2.

Die Bildung des zweikernigen Komplexes aus SmI_2 läßt sich mit folgender Reaktionsgleichung beschreiben:



Führt man nun die analoge Umsetzung mit Ytterbium(III)bromid durch, so erhält man die Verbindung $[\text{Na}(\text{thf})_2\{(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NH}_2)\}_2\text{Yb}\{(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NH})\}_2]$ **11**. Sie kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Der molekulare Aufbau einschließlich der Bindungsparameter entspricht unter Berücksichtigung der Lanthanoidenkontraktion dem von Verbindung **10**, außer daß die beiden Natrium-Atome anstatt von drei nur von jeweils zwei THF-Molekülen koordiniert sind. Aus diesem Grund kann hier auf eine detaillierte Besprechung verzichtet werden.

Mit einem höheren Anteil an Base gelingt es, auch das dritte Stickstoffatom im Guanidingerüst als Koordinationsstelle nutzbar zu machen. Zur Deprotonierung werden zwei Äquivalente $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ und ein Äquivalent NaH verwendet. Bei diesen Reaktionen bilden sich die Verbindungen **12**, **13**, **14** und **15**.

3.2.5 Die Struktur von $[\{(\text{NPh})_2\text{C}(\mu_3\text{-N})\}\text{Ln}_2\text{Br}_3(\text{thf})_4]_2$ **12** – **14**

Die Verbindungen **12** und **13** sind zueinander isotyp und kristallisieren triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei unabhängigen Molekülhälften in der asymmetrischen Einheit. Zusätzlich kristallisieren jeweils zwei Moleküle THF pro Formeleinheit. Der molekulare Aufbau von **14** entspricht dem der Verbindungen **12** und **13**, die Verbindung kristallisiert ebenfalls triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$, allerdings mit einer im Vergleich zu **12** und **13** halbierten c-Achse und nur einer Molekülhälfte in der asymmetrischen Einheit. Den Aufbau von **12** – **14** zeigt Abbildung 28.

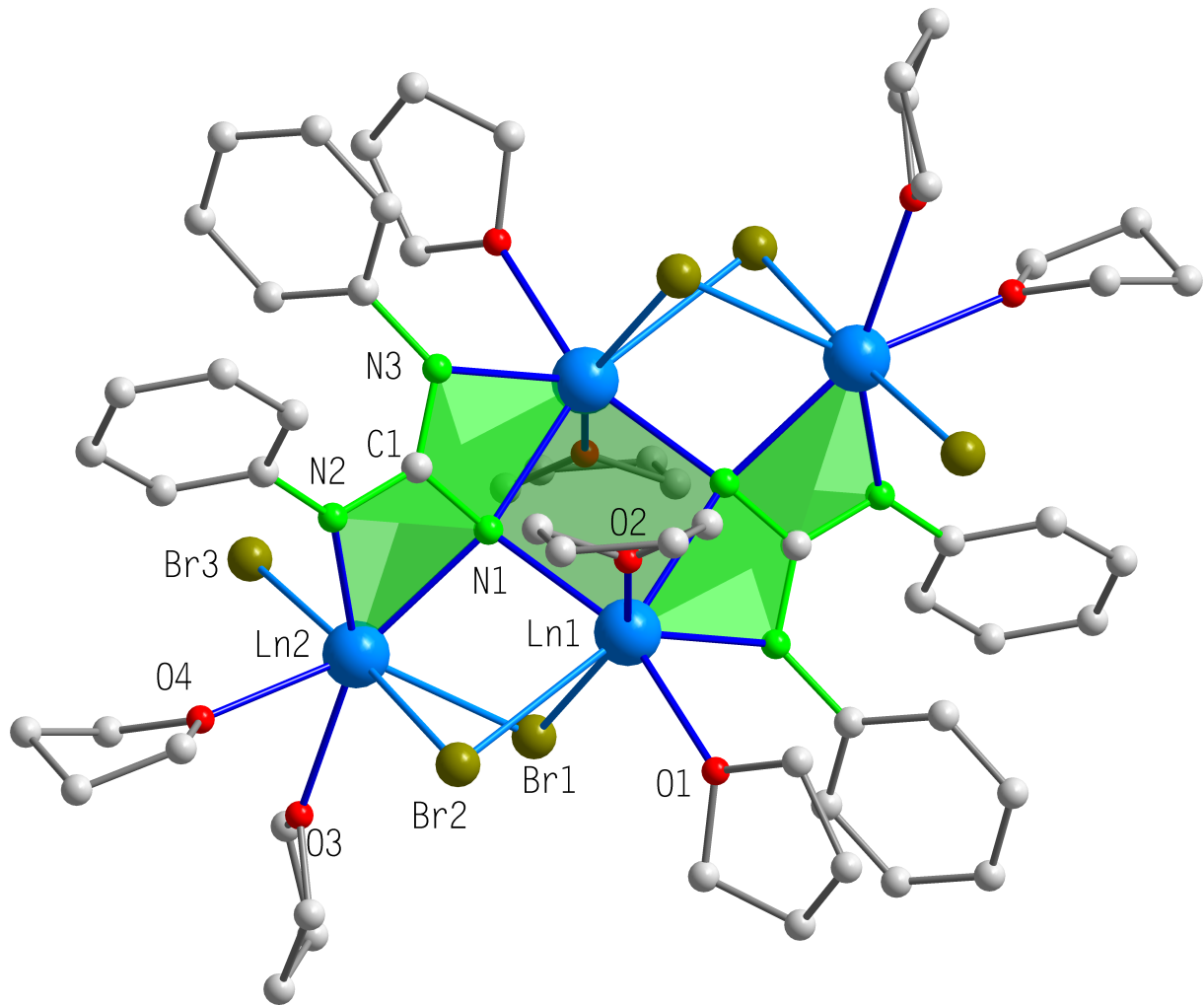


Abb. 28: Die Struktur von 12 (Ln = Sm), 13 (Ln = Gd) und 14 (Ln = Yb) im Kristall

Aufgrund ihres analogen Aufbaus werden diese drei Verbindungen hier gemeinsam besprochen. Die Bindungsparameter verändern sich nur leicht entsprechend dem Gang der Lanthanoidenkontraktion.

Das gesamte Molekül besteht aus vier Lanthanoidionen, die durch zwei Guanidinliganden zu einem vierkernigen Komplex zusammengefügt werden. Hierbei sind in einer Molekülhälfte Ln(2) und Ln(1') η^2 -artig an die Stickstoffatome N(1) und N(2) beziehungsweise an N(1) und N(3) gebunden. Dabei betragen die Ln–N-Abstände zu den μ_1 -artig gebundenen Stickstoffatomen N(2) und N(3) 239 bis 224 pm und sind demgegenüber zum μ_3 -verbrückenden N(1) um rund 10 pm auf 248 bis 235 pm verlängert. N(2) und N(3) gehören zu den einfach anionischen Stickstoffatomen aus den N-Phenylgruppen des Liganden, während N(1) zweifach negativ geladen ist und damit keine Substituenten trägt und zwischen den Seltenerd-Atomen Ln(1), Ln(1') und Ln(2) μ_3 -verbrückend wirkt. Der Abstand dieses Stickstoffatoms zum dritten Metallion Ln(1) ist aufgrund der zweifach negativen Ladung mit 234 – 224 pm für eine solche Koordinationsart auffällig kurz.

Die beiden μ_3 -koordinierenden Stickstoffatome N(1) und N(1') bilden mit Ln(1) und Ln(1') einen zentralen Ln₂N₂-Vierring. Die Winkelsumme um das zentrale Kohlenstoffatom des Guanidinliganden C(1) beträgt 360°; somit befindet es sich mit den drei umgebenden Stickstoffatomen in einer Ebene. Der Abstand von C(1) zum μ_3 -artig koordinierenden N(1) beträgt etwa 137 pm. Die chelatartig koordinierenden Stickstoffatome sind 139 bis 133 pm von C(1) entfernt. Das dreifach verbrückende Stickstoffatom N(1) ragt aus der von Ln(1), Ln(1') und Ln(2) gebildeten Ebene leicht heraus.

Über der Verbindungslinie zwischen Ln(1) und Ln(2) binden zwei Bromo-Liganden μ_2 -verbrückend an die beiden Seltenerd-Atome. Eine Bromo-Brücke ist dabei annähernd symmetrisch mit Br–Ln-Abständen von 297 – 285 pm und 299 – 290 pm. Die zweite Brücke weist mit Bindungslängen zwischen 307 und 314 pm sowie 280 und 293 pm zwei unterschiedlich lange Abstände zu den Lanthanoidionen auf. Die beiden Brücken bilden miteinander einen Winkel von knapp 80°. Mit rund 175° fast linear zu einer der beiden Bromo-Brücken befindet sich an Ln(2) noch ein drittes terminal koordinierendes Bromidion im Abstand zwischen 283 und 274 pm. Die Koordinationssphäre an diesem Seltenerd-Ion wird ergänzt durch zwei THF-Moleküle. Ebenso sind an Ln(1) zwei THF-Moleküle über ihre Sauerstoffatome koordiniert. Die Abstände zu den entsprechenden Sauerstoffatomen betragen 235 bis 252 pm. Die Koordinationszahl der Metallatome beträgt 7.

3.2.6 Die Struktur von $[\{(NPh)_2C(\mu_3-N)\}Sm_2Br_3(thf)_4]_2$ 15

Bei analoger Reaktionsführung konnte im Falle der vierkernigen Samariumverbindung die Verbindung $[\{(NPh)_2C(\mu_3-N)\}Sm_2Br_3(thf)_4]_2$ 15 isoliert werden, die nach der Röntgenstrukturanalyse als eine isomere Variante zu 12 – 14 beschrieben werden kann. Die Kristallstruktur von 15 ist in Abbildung 29 dargestellt.

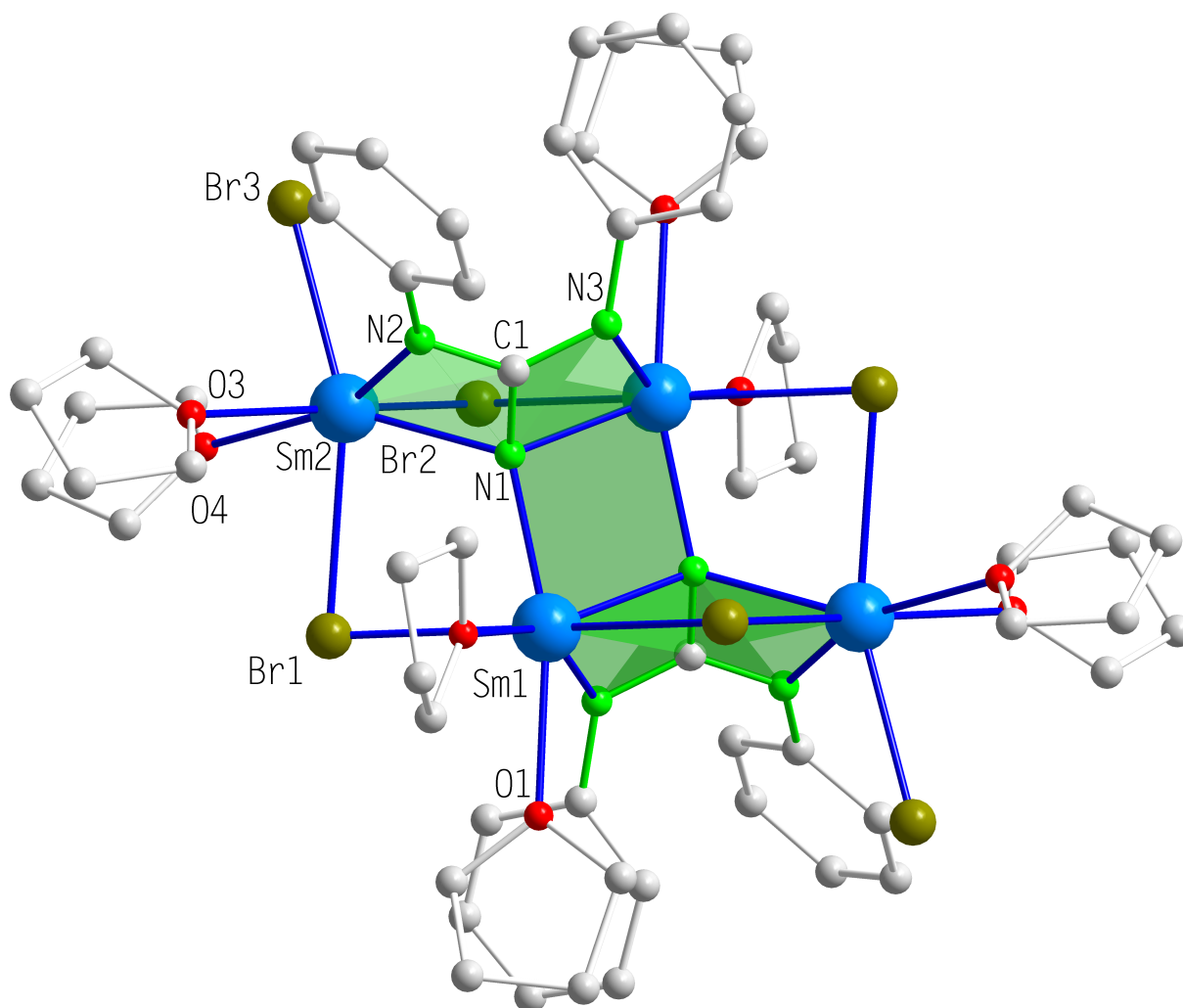


Abb. 29: Die Struktur von 15 im Kristall

15 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Strukturelle Unterschiede zu 12 – 14 erkennt man besonders in der anderen Art der Bromo-Brücken. In dieser Verbindung werden im Gegensatz zu den zweifachen Bromobrücken in 12 jeweils zwei Samarium-Ionen von nur einem Bromo-Liganden miteinander verknüpft. Dadurch bildet sich ein achteckriger $[Sm_4Br_4]$ -Ring aus. Die Bin-

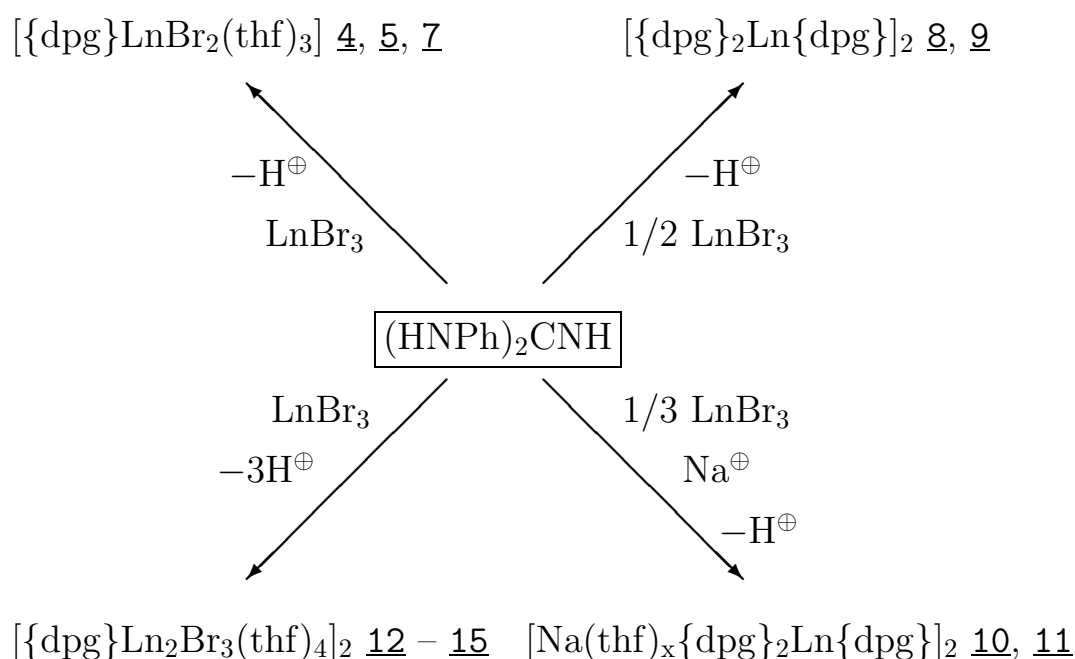


Abb. 30: Die dargestellten Verbindungen mit Diphenylguanidin (= dpg) als anionischer Ligand

Bindungslängen bewegen sich zwischen 291 und 297 pm und liegen somit in einem engeren Bereich als in 12. Auch der Abstand zum terminal gebundenen Bromatom ist mit 279 pm leicht verkürzt. Zwei Bromo-Brücken bilden am gemeinsamen Samariumatom einen Winkel von 157° , und der in 12 annähernd lineare Winkel zum terminalen Bromo-Liganden ist in 15 auf 158° verengt. Die Bindungslängen der Samariumionen zu den chelatisierend bindenden Stickstoffatomen betragen 233 bis 240 pm und sind somit im Vergleich zu 12 lediglich um wenige Pikometer kürzer. Der Abstand des μ_3 -verbrückenden Stickstoffatoms zum dritten Samariumatom ist gegenüber 12 um 6 pm auf 228 pm verkürzt.

Die anderen Bindungsparameter weisen keine wesentlichen Unterschiede zu 12 – 14 auf. Die Koordinationszahl der Samariumatome beläuft sich auch hier auf 7.

In Abbildung 30 sind die verschiedenen Reaktionen und dargestellten Verbindungen, die Diphenylguanidin als anionische Liganden enthalten, zusammenfassend dargestellt.

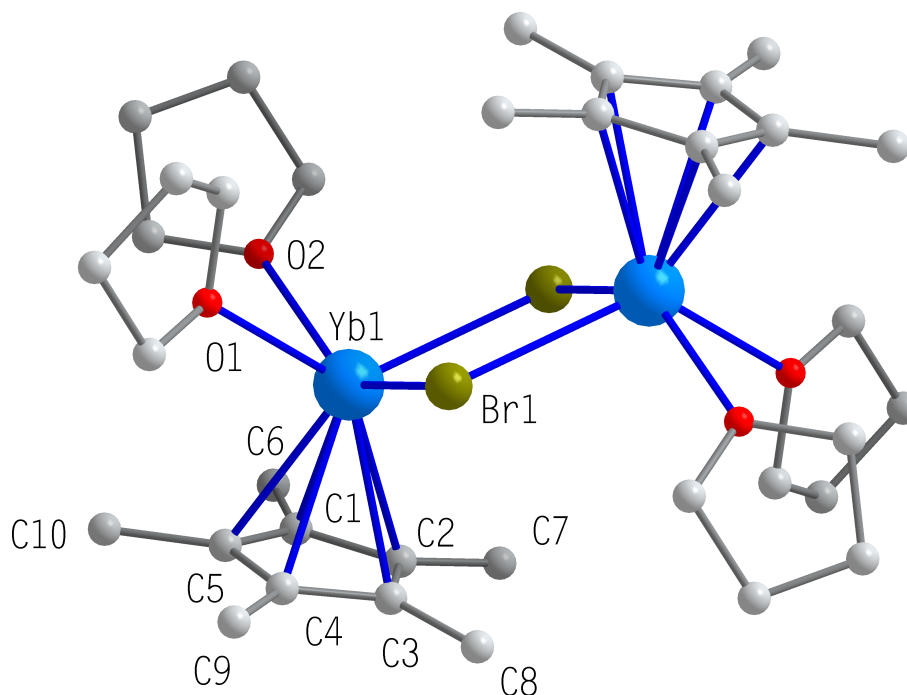
3.3 Untersuchungen zur Reaktivität der einkernigen Guanidin-Komplexe

Die Einheit „ $\{\text{dpg}\}\text{LnBr}_2$ “ (dpg = Diphenylguanidid) könnte als Baustein für ein mehrkerniges System geeignet sein. Denkbar wäre hierbei eine Verbrückung über die beiden Halogenid-Ionen. Verbindungen dieser Art mit sterisch anspruchsvollen Liganden wie zum Beispiel Cyclopentadienid in der Peripherie sind eingehend untersucht. Die Vielfalt an Strukturvarianten des Typs „ $\{\text{Cp}\}_2\text{LnX}$ “ ist beachtlich [59,60]. Dabei können die Cyclopentadienid-Ringe zusätzlich unterschiedlich substituiert oder auch durch andere sperrige Ligandsysteme wie zum Beispiel $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$ [61] oder Allyl-Liganden [62] ersetzt sein. Die Monohalogenide neigen also zur Dimerisierung, wohingegen die Verbindungen $\{\text{Cp}\}\text{LnX}_2(\text{thf})_x$ als Monomere vorliegen [63]. Der überwiegende Teil der bekannten Verbindungen enthält Lanthanoidionen in der Oxidationsstufe +III [64].

Eine weitere Art der Verknüpfung könnte über die in den Verbindungen $\{\text{dpg}\}\text{LnBr}_2(\text{thf})_3$ **3** – **7** freie Aminogruppe an ein zweites Metallzentrum verwirklicht werden. Mit der Verbindung $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{thf})_2]$, dessen zweiwertiges Samariumion als Reduktionsmittel ein H-Atom am Stickstoffatom dieser Aminogruppe abstrahieren und dann als Sm(III) an dieses Stickstoffatom binden könnte, wäre so der Aufbau eines Stickstoff-verbrückten Heterometallkomplexes denkbar. Deshalb wurde $\{(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NH}_2)\}\text{YbBr}_2(\text{thf})_3$ **7** mit der Verbindung $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{thf})_2]$ in THF umgesetzt. Überraschenderweise kam es jedoch nicht zu einer Verknüpfung der beiden Moleküle sondern zu einer Redoxreaktion unter Ligandenaustausch. Die Kristallstrukturanalyse der aus der Umsetzung erhaltenen Kristalle ergab die Zusammensetzung $[(\text{Cp}^*)\text{YbBr}(\text{thf})_2]_2$ **16**. Dabei konnte ausgeschlossen werden, daß Verbindung **16** Samarium- anstatt Ytterbiumatome enthält. Die Auslenkungsparameter zeigten, daß die Verfeinerung des vorliegenden Strukturmodells lediglich bei der Besetzung der Schweratomlagen mit Ytterbium zu einem schlüssigen Ergebnis führte.

3.3.1 Die Struktur von $[(\text{Cp}^*)\text{YbBr}(\text{thf})_2]_2$ **16**

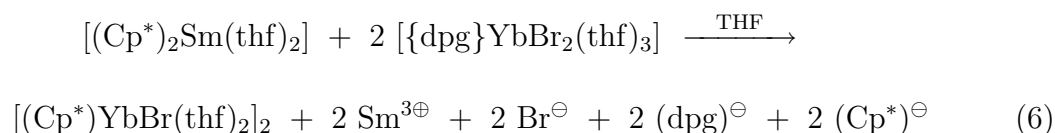
Verbindung **16** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Abbildung 31 zeigt die Struktur von **16** im Kristall. Das gesamte Molekül besteht aus zwei Ytterbium-Atomen, die jeweils von einem Pentamethylcyclopentadienid-Liganden η^5 -artig koordiniert sind und an je zwei Sauerstoffatome zweier THF-Moleküle gebunden sind. Diese Einheiten werden durch zwei Bromidionen μ_2 -artig verbrückt. Die Cyclopentadienyl-Ringe sind dabei in *trans*-Stellung zu-

Abb. 31: Die Struktur von 16 im Kristall

einander angeordnet. Die Kohlenstoffatome des $(\text{Cp}^*)^\ominus$ -Ringes haben zu Yb(1) Abstände von 265,8 bis 272,3 pm, was zeigt, daß dieser Ligand η^5 -artig an das Metallzentrum bindet. Die Abstände der Sauerstoffatome zum Yb-Ion betragen 247 und 249 pm. Die verbrückenden Bromo-Liganden sind 291,7 und 294 pm von den Metallatomen entfernt. Durch diese Verbrückung bildet sich ein zentraler viergliedriger $[\text{Yb}_2\text{Br}_2]$ -Ring, in dem die Winkel um die Ytterbium-Atome 85° und um die Bromid-Ionen 95° betragen. Die Sauerstoffatome stehen in einem Winkel von 75° zueinander und sind aus der Ebene des zentralen Vierrings um 106° beziehungsweise um $117,5^\circ$ nach außen gekippt. Das Lot auf die Mitte des Cyclopentadienid-Ring steht zu der Ebene des zentralen Vierrings in einem Winkel von 121° . Um die Ytterbium-Ionen bildet sich damit eine quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie aus.

Den Ytterbium-Ionen kommt im ionischen Modell jeweils eine Oxidationszahl von +II zu. Bei der Umsetzung muß also eine Redoxreaktion stattgefunden haben. Die Redoxpotentiale von Sm(III)/Sm(II) und Yb(III)/Yb(II) gegen die Normalwasserstoffelektrode betragen in wäßriger Lösung $-1,5$ V und $-1,1$ V [65]. Daraus ist ersichtlich, daß ein System, in dem in wäßriger Lösung nebeneinander Sm(II)- und Yb(III)-Ionen vorliegenden, nicht stabil ist und demzufolge die Sm(II)-Ionen oxidiert und die Yb(III)-Ionen reduziert

werden. Der Chelateffekt bewirkt zudem, daß der Chelatligand Diphenylguanidid das Metallzentrum mit der höheren Oxidationsstufe bevorzugt. Schließlich kann noch eine Rolle spielen, daß der Cp*-Ligand die weichere *Lewis*-Base ist und somit an Yb(II) als die weichere *Lewis*-Säure bindet. Reaktionsgleichung 6 verdeutlicht den möglichen Ablauf der Reaktion:



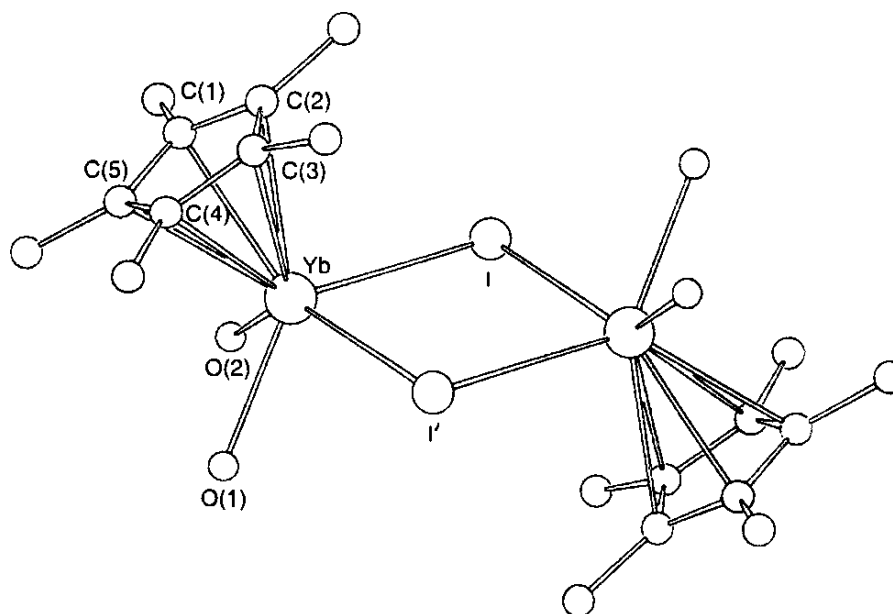
Ob sich eine Verbindung der etwaigen Zusammensetzung „ $\{\text{dpg}\}\text{Sm}(\text{Cp}^*)\text{Br}$ “ gebildet hat, konnte nicht geklärt werden, wobei es ohnehin schwierig ist, in diesen komplexen Reaktionsgemischen über die in Lösung vorliegenden Spezies eine genaue Aussage zu treffen.

Unter den zahlreichen halogeno-verbrückten Komplexen der Seltenen Erden sind bisher nur wenige Verbindungen mit zweiwertigen Metallzentren bekannt. Dabei wird die Verbrückung meist durch Iodo-Liganden realisiert [66–71].

Zu **16** isostrukturell ist die Verbindung $[(\text{Cp}^*)\text{Yb}(\mu\text{-I})(\text{thf})_2]_2$, die neben $[(\text{Cp}^*)\text{Yb}(\mu\text{-I})(\text{dme})]_2$ von *Lawless* et al. durch die Reaktion von Natriumpentamethylcyclopentadienid mit Ytterbium(II)iodid erstmals dargestellt wurde [72]. Auch sie bildet ein iodo-verbrücktes Dimer mit zwei zueinander *trans*-orientierten Cp*-Liganden und ist isostrukturell zur entsprechenden Samarium-Verbindung [66]. Die Struktur dieser Verbindung ist in Abbildung 32 dargestellt.

Die Abstände der Ytterbium-Atome zum Zentrum des koordinierenden Cp*-Liganden betragen ebenso wie in **16** 241 pm. Die Yb–I-Bindungen haben Längen von 313 und 317 pm. Zu den Sauerstoffatomen der THF-Moleküle betragen die Bindungslängen 244 und 247 pm und sind damit um wenige Pikometer kürzer als in **16**.

Die Bromide von zweiwertigen Lanthanoiden sind aufgrund der höheren Elektronegativität von Brom weitaus seltener. Neben **16** ist das von *Magull* et al. gefundene SmBr₂-Lösungsmitteladdukt $[(\text{dme})_2\text{SmBr}(\mu_2\text{-Br})]_2$ [73] die bisher einzige Verbindung dieser Art. In dieser Verbindung setzt sich die verzerrt pentagonal-bipyramidale Koordinationssphäre um die beiden Metallzentren aus jeweils einem terminalen und zwei verbrückenden Bromid-Liganden sowie zwei Sauerstoffatomen eines DME-Liganden zusammen. Vom zweiwertigen Ytterbium existiert eine Verbindung, die das Komplexkation $[\text{Yb}(\mu\text{-Cl})(\text{thf}_3)]_2^{2\oplus}$ und zwei Triphenylmethanid-Anionen enthält [74].

Abb. 32: Die Struktur von $[(\text{Cp}^*)\text{Yb}(\mu\text{-I})(\text{thf})_2]_2$ [72]

Die von *Evans* et al. dargestellte Verbindung $[(\text{Cp}^*)\text{SmI}(\text{thf})_2]_2$ [66] wurde sowohl aus der Umsetzung von $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{thf})_2]$ mit SmI_2 als auch bei der Reaktion von SmI_2 mit einem Äquivalent $[\text{KCp}^*]$ erhalten. Es wurde daher versucht, **16** durch die Umsetzung von $[\text{YbBr}_2(\text{thf})_2]$ mit $[\text{KCp}^*]$ in THF zu reproduzieren. Dabei konnte jedoch kein einkristallines Produkt erhalten werden.

Der Bromo-verbrückte Cyclopentadienyl-Komplex des dreiwertigen Ytterbiums $[(\text{Cp}^*)_2\text{YbBr}]_2$ konnte von *Lueken* et al. durch die Umsetzung von Ytterbium(III)bromid mit Natriumcyclopentadienid in Benzol dargestellt werden [75]. Im Vergleich zu **16** sind die Yb–Br-Bindungen um circa 14 pm auf rund 280 pm verkürzt. Die Yb–C-Abstände fallen dementsprechend mit 249 bis 267 pm um durchschnittlich 11 pm kürzer aus. Die Winkel der Bromo-Brücken Yb–Br–Yb sind mit $95,4^\circ$ beziehungsweise $95,0^\circ$ in **16** ebenso wie die Winkel um die Ytterbiumatome mit $84,4^\circ$ anstatt 85° nur sehr wenig aufgeweitet. Die veränderten Bindungsparameter können durch den größeren Ionenradius von Yb(II) im Vergleich zu Yb(III) erklärt werden. Die Differenzen zwischen den Bindungslängen in den beiden besprochenen Verbindungen entspricht in etwa der Differenz zwischen den Ionenradien von Yb(II) und Yb(III) für die Koordinationszahl sechs. Diese betragen für Yb(II) 116 pm und für Yb(III) 101 pm [76].

Ein weiterer Versuch, die Reaktivität der gefundenen einkernigen Guanidin-Komplexe

zu untersuchen, war die Umsetzung von $[(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NH}_2)]\text{GdBr}_2(\text{thf})_3 \cdot 3/4 \text{ THF } \underline{5}$ mit 4,4'-Bipyridyl. Durch dieses Molekül sollten zwei Komplexeinheiten miteinander verknüpft werden. Da nach der Zugabe von 4,4'-Bipyridyl zur THF-Lösung des Seltenerd-Komplexes ein pulveriger Feststoff ausfiel, wurde das Reaktionsgemisch mit Dimethylformamid versetzt. Aus der vom verbliebenen Niederschlag befreiten Lösung konnten innerhalb von zwei Wochen bei $-26 \text{ }^\circ\text{C}$ farblose Kristalle isoliert werden. Die Kristallstrukturanalyse ergab die Zusammensetzung $[\text{Gd}(\text{dmf})_8]\text{Br}_3$ 17.

3.3.2 Die Struktur von $[\text{Gd}(\text{dmf})_8]\text{Br}_3$ 17

Verbindung 17 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Das Kation besteht aus einem Gadolinium-Ion, welches von den Sauerstoffatomen der acht Dimethylformamid-Moleküle verzerrt quadratisch-antiprismatisch umgeben ist. Die Struktur des Kations ist in Abbildung 33 dargestellt.

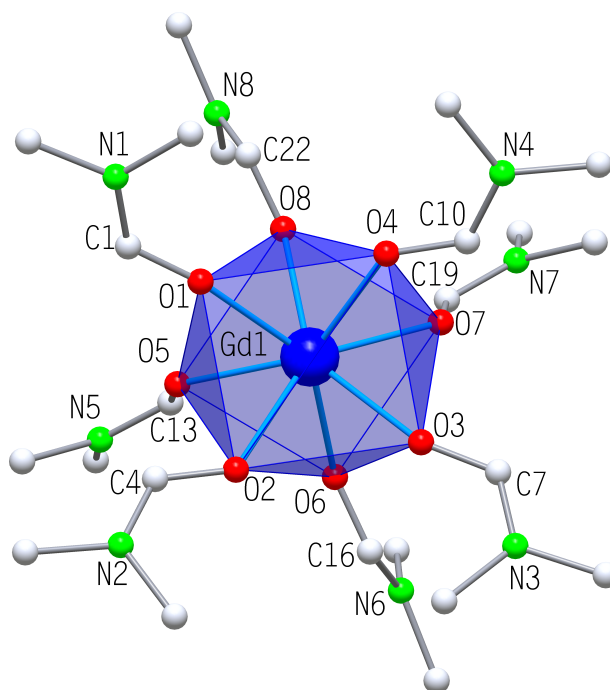


Abb. 33: Die Struktur des Kations von 17 im Kristall

Die eine Fläche des Antiprismas bilden die Sauerstoffatome O(1) bis O(4) und die andere O(5) bis O(8). Die Gd–O-Bindungslängen liegen zwischen 234,5 und 240 pm. Innerhalb der beiden Flächen betragen die Winkel zwischen benachbarten Sauerstoffatomen mit dem Gadoliniumatom als Scheitelpunkt $73,4$ bis 76° beziehungsweise $70,8$ bis 73° .

Die Stickstoffatome der Dimethylformamid-Liganden sind trigonal-planar von jeweils drei Kohlenstoffatomen umgeben. Die C–O-Abstände bewegen sich zwischen 123,5 und 126 pm, was für solche Doppelbindungen den erwarteten Werten entspricht. Die C–N-Bindungen weisen für die an Sauerstoff gebundenen Kohlenstoffatome Längen von rund 130 bis 132 pm auf. Die Methylgruppen sind mit Abständen zwischen 144 und 147 pm an die entsprechenden Stickstoffatome gebunden. Pro Komplexkation befinden sich als Gegenionen drei Bromid-Ionen in der asymmetrischen Einheit. Dabei weist eines der Bromid-Ionen eine Fehlordnung im Verhältnis 2:1 auf.

In der Literatur sind einige Komplexe der Seltenen Erden mit Dimethylformamid als Ligand beschrieben. Bei der überwiegenden Anzahl handelt es sich hierbei um Komplexkationen. Allerdings ist die achtfache Koordination des Lanthanoid-Ions ausschließlich mit DMF als Liganden wie in 17 eher ungewöhnlich. Die Lanthan-, Praseodym- und Neodym-Analoga kommen als Kationen in der von *Wu* et al. gefundenen Verbindung $[\text{W}_4\text{Ag}_5\text{S}_{16}][\text{Ln}(\text{dmf})_8]$ vor [77]. Sie wurde durch Umsetzung von Diammonium-(tetrathio)wolframat mit Silbernitrat und Lanthanoid-Nitrat-Hexahydrat in DMF und Acetonitril erhalten. Die Ln–O-Bindungslängen von 243 pm sind mit denen in 17 vergleichbar. Ebenfalls die Koordinationszahl acht weist das Lanthanoid-Ion in der Verbindung $[\text{Eu}(\text{thd})_3(\text{dmf})_2]$ (thd = 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat) auf. Die Abstände des Zentralions zu den Sauerstoffatomen der DMF-Liganden liegen zwischen 244 und 249 pm und sind damit um rund 10 pm größer als in 17. Den Koordinationspolyeder bildet wiederum ein verzerrtes quadratisches Antiprisma. Diese Verbindung wird als Shift-Reagens in der Magnetischen Kernresonanzspektroskopie verwendet [78]. Die Verbindung $[\text{Nd}(\text{dmf})_3(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ verwirklicht für das Seltenerd-Ion die Koordinationszahl neun und als Koordinationspolyeder ein dreifach überkapptes trigonales Prisma mit Nd–O-Abständen von 240 pm für die Sauerstoffatome der DMF-Liganden [79,80]. Heterometallische eindimensionale Ketten von Seltenerd- und Übergangsmetall-Kationen, die über Cyano-Gruppen verbrückt sind, liegen in Verbindungen der Zusammensetzung $\{(\text{dmf})_x\text{Ln}_y[\text{M}(\text{CN})_4]\}_\infty$ ($x = 10, y = 2$; $x = 5, y = 1$; $x = 4, y = 1$; Ln = Sm, Er, Yb; M = Ni, Pd) vor. Die Seltenerd-Ionen sind auch hier verzerrt quadratisch-antiprismatisch mit drei Stickstoffatomen von Cyano-Brückenliganden und fünf Sauerstoffatomen der DMF-Liganden umgeben [81].

3.4 Verbindungen von Heterometallen

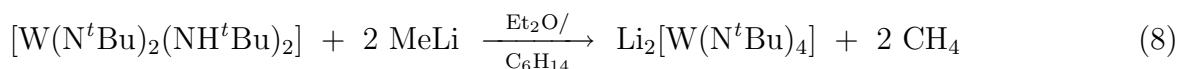
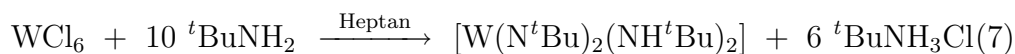
Komplexe der Übergangsmetalle mit imidartigen Liganden sind seit etwa 1980 Gegenstand eingehender Forschungen. Das Interesse liegt hierbei insbesondere auf d^0 -Systemen der IV. bis VI. Nebengruppe [82–89,31,90].

Reaktionen von Imido-Komplexen der frühen Übergangsmetalle werden als Modellsysteme zur Beschreibung wichtiger katalytisch unterstützter Prozesse in der chemischen Industrie wie zum Beispiel der Ammoniak-Synthese oder der Oxidation von Propen zu Acrolein im SOHIO-Prozeß untersucht [91,92]. Ferner werden Imido-Liganden häufig zur Stabilisierung hoher Oxidationsstufen an Metallatomen eingesetzt. Schließlich werden sie auf die Anwendbarkeit in der Katalyse wie etwa für C-H-Bindungsaktivierung und Cycloadditionen untersucht [93–96].

Am Modellsystem $[W(N^tBu)_2(NH^tBu)_2]$ sollte untersucht werden, ob sich Heterometallkomplexe aufbauen lassen, in denen Imido- oder Amido-Brückenliganden das Seltenerd- und das Übergangsmetallzentrum miteinander verknüpfen. $[W(N^tBu)_2(NH^tBu)_2]$ gewinnt man durch Umsetzung von Wolfram(VI)chlorid mit *tertiär*-Butylamin in Heptan und Umkristallisieren aus Toluol [31]. Dabei mußte festgestellt werden, daß sich durch die Umkristallisierung die Ausbeute erheblich verschlechtert. Die gute Löslichkeit des Produktes in Toluol ist dafür verantwortlich. Allerdings ist dieser Schritt zur Reinigung des Produktes dringend erforderlich. Die in der Literatur angegebene Ausbeute von 57% konnte nicht erreicht werden, das beste Ergebnis lag bei 47%. Es stellte sich heraus, daß neben der ausreichend langen Reaktionszeit eine hohe Reinheit des verwendeten Wolfram(VI)chlorids und die möglichst niedrige Kristallisationstemperatur von entscheidender Bedeutung für eine akzeptable Ausbeute sind. Von dieser Verbindung konnte bisher noch keine zufriedenstellende Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden, da sie bei der Kristallisation zu starken Fehlordnungen neigt. Auch bei mehreren eigenen Messungen zeigte sich dieses Problem.

Setzt man diese Wolframverbindung mit zwei Äquivalenten Methyllithium in Diethylether/Hexan um, so erhält man das Imido-Analogon des Wolfram(VI)-Dianions in Form seines Dilithiumsalzes. Diese Verbindung war neben der Verbindung $[Li(tmeda)Re(N^tBu)_4]$ der erste homoleptische Imido-Komplex eines Nebengruppenelementes [97]. Die Darstellung des Wolfram-Imido-Komplexes und seines Dilithiumsalzes

verdeutlicht das folgende Reaktionsschema:



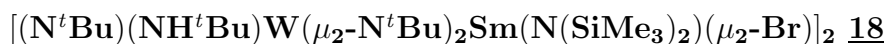
Wilkinson et al. konnten durch die Umsetzung von $\text{Li}_2[\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4]$ mit Aluminiumtrichlorid beziehungsweise Aluminiumtrimethyl die Verbindungen $[\text{W}\{(\mu\text{-N}^t\text{Bu})_2\text{AlCl}_2\}]_2$ und $[\text{W}\{(\mu\text{-N}^t\text{Bu})_2\text{AlMe}_2\}]_2$ darstellen [98]. Sie enthalten in der Mitte einen verzerrten $[\text{WN}_4]$ -Tetraeder, der mit zwei $[\text{AlN}_4]$ -Tetraedern kantenverknüpft ist.

In der von *Nugent* et al. gefundenen Verbindung $[(\text{NMe}_2)_2\text{M}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})]_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) wirken zwei *tertiär*-Butylimido-Gruppen zwischen zwei Metallatomen μ_2 -verbrückend. Allgemein findet man bei Elementen der V. Nebengruppe unter diesem Verbindungstyp eher Monomere wie zum Beispiel die Komplexe $[(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})]$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$), während mit Elementen der IV. Nebengruppe Dimere oder Polymere gebildet werden [99]. Mit sperrigeren Resten am Imido-Stickstoffatom und mit sterisch anspruchsvolleren Liganden an der Peripherie der Verbindungen lassen sich allerdings auch hier monomere Strukturen kinetisch stabilisieren [100].

Für Versuche, Heterometallkomplexe der Seltenen Erden mit imidartigen Liganden darzustellen, bietet sich das Dianion $[\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4]^{2\ominus}$ als Ligand an. Auch durch die Reaktion von $[\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{NH}^t\text{Bu})_2]$ mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium läßt sich das Di-Lithium-tetra-Imidowolframat $\text{Li}_2[\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4]$ darstellen. Setzt man dieses mit $[\text{YbI}_2(\text{thf})_4]$ in THF um, so erhält man einen imidoverbrückten Wolfram-Ytterbium-Heterometallkomplex der Zusammensetzung $[\text{Li}(\text{thf})_2(\text{N}^t\text{Bu})_4\text{W}_2\text{Yb}(\mu_2\text{-N}^t\text{Bu})_4]$ [30]. Die Wolframatome liegen hier in der Oxidationsstufe +VI vor, und das Ytterbiumatom wurde zur Oxidationsstufe +III oxidiert. Die Verbindung setzt sich aus alternierend angeordneten $[\text{WN}_4]$ - und $[\text{YbN}_4]$ -Tetraedern zusammen, die miteinander kantenverknüpft sind.

Die Verwendung von Lithium-Organyle als Deprotonierungsmittel hat nun zum Nachteil, daß die Lithium-Kationen dazu neigen, sich in das Komplexmolekül einzubauen. Um den Einbau von Lithium-Ionen in das Komplexmolekül zu verhindern, wurde nun alternativ Natriumbis(trimethylsilyl)amid eingesetzt. So erhält man bei der Reaktion von $[\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{NH}^t\text{Bu})_2]$ mit SmBr_3 und $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Heptan und wenigen Millilitern THF gelbe quaderförmige Kristalle von $[(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})\text{W}(\mu_2\text{-N}^t\text{Bu})_2\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\mu_2\text{-Br})]_2$ **18**.

3.4.1 Die Struktur von



Verbindung **18** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Struktur eines Moleküls der Verbindung ist in Abbildung 34 dargestellt.

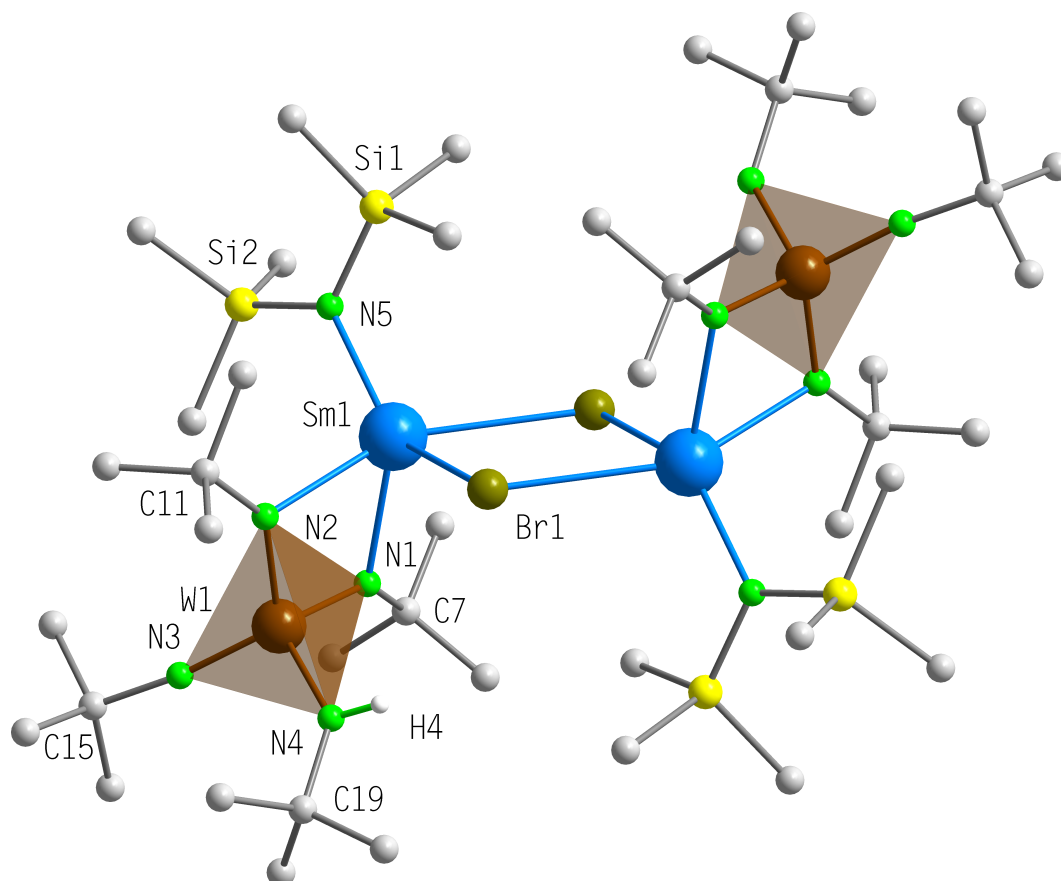


Abb. 34: Die Struktur von **18** im Kristall

Das gesamte Molekül ist aufgebaut aus einem zentralen inversionssymmetrischen Sm_2Br_2 -Vierring und zwei $[W(N^tBu)_3(NH^tBu)]^\ominus$ -Einheiten, die η^2 -artig an die Samariumatome gebunden sind. Zusätzlich sind an die Samariumatome noch zwei monoanionische Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden $N(SiMe_3)_2^\ominus$ koordiniert.

Im $[Sm_2Br_2]$ -Vierring liegen symmetrische Bromo-Brücken mit $Sm-Br$ -Abständen von 298,2 pm für $Sm(1)-Br(1)$ und 299,1 pm für $Sm(1)-Br(1')$ vor. Der Winkel $Sm(1)-Br(1)-Sm(1')$ in der Bromo-Brücke beträgt 104° und zwischen zwei Brom-Atomen ($Br(1)-Sm(1)-Br(1')$) $75,6^\circ$. Über zwei Stickstoffatome von *N-tertiär*-Butylgruppen bindet das Wolfram-

Amido-Imido-Fragment als monoanionischer Chelatligand η^2 -artig an das Samariumatom mit Abständen von 240,6 pm zu N(1) und 242,3 pm zu N(2). Die Stickstoffatome schließen das Lanthanoidion mit einem Winkel von $69,7^\circ$ ein.

Am Wolframatom befindet sich eine terminal gebundene *tertiär*-Butylimido-Gruppe mit einer W(1)–N(3)-Bindungslänge von 174,3 pm. Der Winkel W(1)–N(3)–C(15) ist mit $173,2^\circ$ annähernd linear. Eine *tertiär*-Butylamido-Gruppe bindet mit ihrem Stickstoffatom N(4) ebenfalls endständig an das Wolframatom mit einem Abstand von 196,1 pm. Hier beträgt der Winkel W(1)–N(4)–C(19) $136,4^\circ$. Die Umgebung um N(4) ist nahezu planar. Dieser Befund läßt sich mit einer sp^2 -Hybridisierung an N(4) und einem freien nicht koordinierenden Elektronenpaar in einem p -Orbital beschreiben. Die Stickstoffatome N(1) und N(2), die an das Samariumatom Sm(1) binden, sind von W(1) 186 und 184,4 pm entfernt. Damit liegen diese Bindungslängen genau zwischen den gefundenen Längen für die W–N-Bindung zum terminalen Stickstoffatom N(4) mit rund 196 pm und der W–N-Bindung zum verbrückenden Stickstoffatom N(3) mit rund 174 pm. Die negative Ladung am koordinierenden Amidostickstoff-Atom und die Doppelbindung zwischen W(1) und dem koordinierenden Imidostickstoff-Atom sind demnach resonanzstabilisiert und führen zu den gemittelten Bindungslängen. Die Winkel um N(1) und N(2) betragen rund 139° .

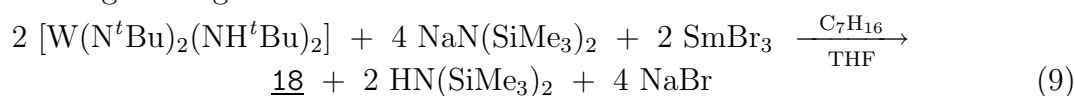
Die Sm(1)–N-Abstände betragen 240,6 pm für N(1) und 242,3 pm für N(2) und liegen damit im üblichen Bereich für μ_2 -verbrückende Amidoliganden. Die fünfte Koordinationsstelle am Samariumatom besetzt das Stickstoffatom N(5) eines Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden mit einer Bindungslänge von 227,6 pm. Die Si–N-Abstände liegen mit 171 bis 173 pm im Bereich einer gewöhnlichen Si–N-Einfachbindung.

Aufgrund der W–N-Bindungslängen kann man den als Imid-artig angesehenen Stickstoffatomen die Ladung -2 , den amidischen Stickstoffatomen die Ladung -1 zuordnen. Weiterhin erhalten die Bromidionen je eine einfach negative Ladung. Die Samariumatome weisen die Oxidationsstufe +III auf. Damit verbleibt bei den Wolframatomen die Oxidationsstufe +VI.

Der Aufbau von 18 kann auch durch kantenverknüpfte Polyeder beschrieben werden: Zwei verzerrt-tetragonale Pyramiden, in dessen Zentrum das Samariumatom von zwei Brom-Atomen und den beiden Stickstoffatomen N(1) und N(2) in der Basisfläche und von N(5) des Bis(trimethylsilyl)amidoliganden in der Spitze umgeben ist, sind dergestalt über eine gemeinsame Kante verknüpft, daß die Spitzen in entgegengesetzte Richtungen zeigen. Mit den jeweils äußeren Kanten sind wiederum zwei verzerrte $[\text{WN}_4]$ -Tetraeder verknüpft. Bedingt durch die Koordination an das Samariumatom ist der Winkel zwi-

schen den verbrückenden Stickstoffatomen N(1) und N(2) vom idealen Tetraederwinkel auf $96,4^\circ$ gestaucht. Dies führt zum Teil zu einer leichten Aufweitung der anderen W(1) einschließenden Winkel auf bis zu $117,4^\circ$.

Obwohl bei der Darstellung von **18** zwei Äquivalente Natriumbis(trimethylsilyl)amid eingesetzt wurden, konnte die Ausgangsverbindung lediglich zum Monoanion deprotoniert werden. Mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ ist es also offensichtlich nicht möglich, den Wolfram-Amido-Imidokomplex zweimal zu deprotonieren; stattdessen findet mit einem $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^\ominus$ -Anion eine Substitutionsreaktion am Samariumatom statt. Die Bildung von **18** könnte mit folgender Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Beim Versuch, das Gadolinium-Analogon von **18** darzustellen, konnten aus der Reaktionslösung sehr große farblose Kristalle isoliert werden. Nach dem Ergebnis der Kristallstrukturanalyse handelte es sich hierbei jedoch lediglich um die Verbindung $[\text{Na}(\text{thf})_6][\text{GdBr}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$. Halogeno-Trimethylsilylamido-Komplexe der Seltenen Erden sind in der Literatur hinlänglich zu finden. Es existieren neben ionischen Komplexen mit lösungsmittelkoordinierten Alkalimetall-Kationen auch Lithium-Halogenid-Addukte sowie Halogeno-verbrückte Dimere [61,67,101–103]. In der Verbindung $[\text{Na}(\text{thf})_6][\text{GdBr}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ weisen die Atome in ihren Lagen starke Fehlorderungen auf, sodaß auf eine eingehende Verfeinerung verzichtet wurde. Die Bildung von Tris(trimethylsilyl)amido-Verbindungen des beteiligten Lanthanoids ist bei einer zu hohen Konzentration von $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^\ominus$ -Ionen gegenüber der Bildung des Heterometallkomplexes offensichtlich begünstigt.

Daher wurde der Versuch wiederholt, allerdings wurde diesmal nach Zugabe aller Edukte das gesamte Lösungsmittel unter Vakuum abkondensiert, um das entstandene $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, und der Rückstand wieder in THF aufgenommen. Zu dieser Lösung wurde ein Äquivalent $n\text{BuLi}$ gegeben. Nach Abtrennen des Niederschlages, erneutem Abkondensieren des Lösungsmittels und Aufnehmen des Rückstandes in Toluol erhält man bei -26°C farblose würfelförmige Kristalle. Die Röntgenstrukturanalyse ergab die Zusammensetzung $[\text{Li}_3(\text{thf})_2\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4\text{Br}]_2 \cdot 2 \text{PhCH}_3$ **19**.

3.4.2 Die Struktur von $[\text{Li}_3(\text{thf})_2\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4\text{Br}]_2 \cdot 2 \text{PhCH}_3$ **19**

Verbindung **19** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem halben Molekül und einem Molekül Toluol in der asymmetrischen Einheit. Sie kann beschrieben

werden als zwei $[\text{Li}_3\text{WN}_3\text{Br}]$ -Heterocubane, die über zwei Li–Br-Bindungen miteinander verknüpft sind. Die Struktur von 19 ist in Abbildung 35 dargestellt.

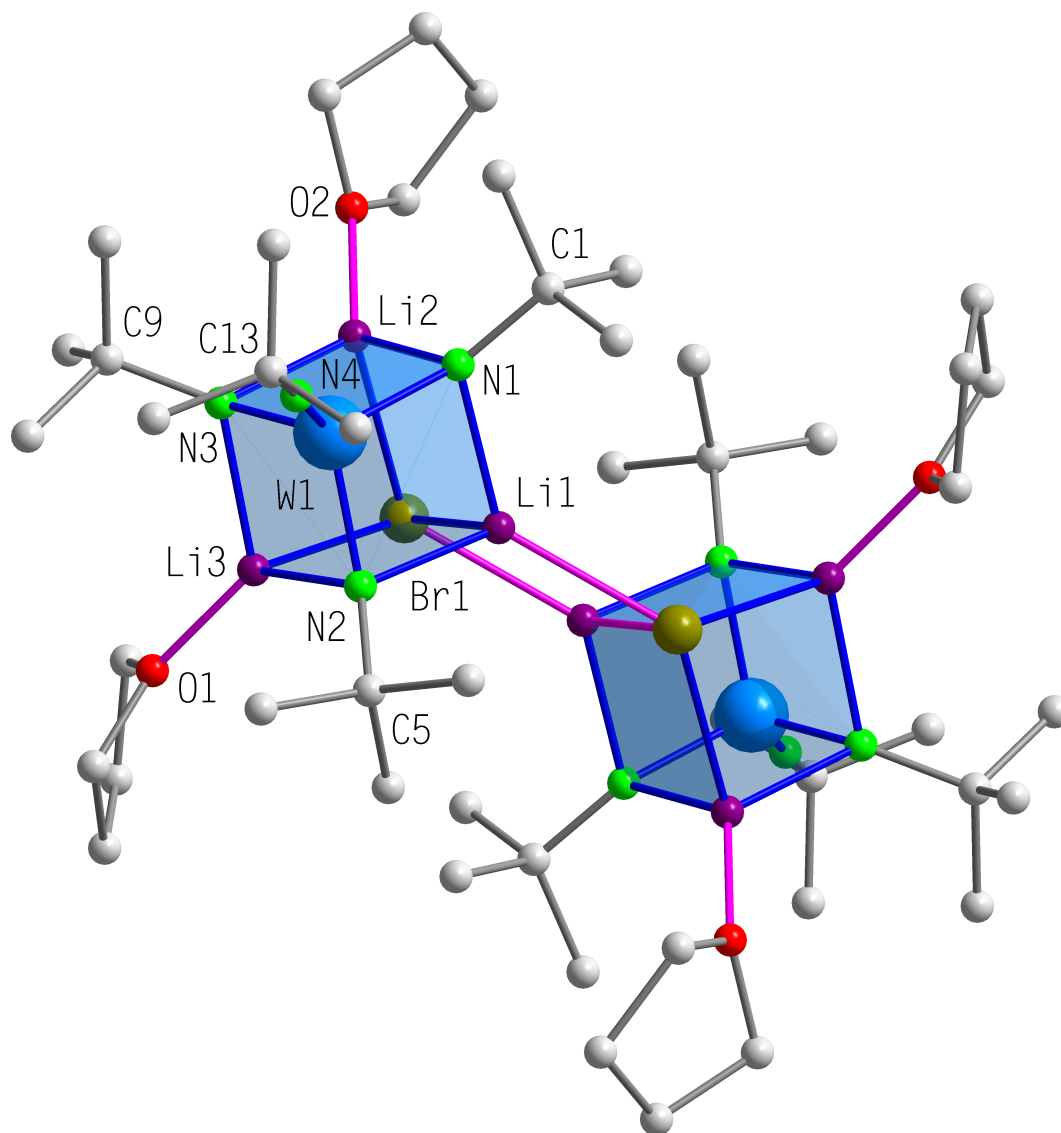


Abb. 35: Die Struktur von 19 im Kristall

Eine Ecke des Heterocubans besetzt das Wolframatom W(1) eines verzerrten $[\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4]^{2\ominus}$ -Tetraeders. Drei der vier Stickstoffatome bilden drei weitere Ecken. Sie sind mit Abständen von rund 189,3 pm an W(1) gebunden. Die Winkel W(1)–N–C für diese Liganden betragen rund $137,8^\circ$. Das Stickstoffatom N(4) der terminal koordinierenden *tertiär*-Butylimidogruppe weist entsprechend seiner Koordinationsweise zu W(1) eine rund 11 pm kürzere Bindungslänge von 178,4 pm auf. Die Gruppierung W(1)–N(4)–

C(13) ist mit einem Winkel von $177,1^\circ$ fast linear. Die gegenüberliegenden Ecken der an W(1) angrenzenden Flächen sind von Lithium-Atomen besetzt. Die Li–N-Abstände bewegen sich zwischen 207 und 212,5 pm. Auf der verbleibenden Ecke, die sich entlang der Raumdiagonalen gegenüber von W(1) befindet, sitzt ein Bromatom, welches im Kubus von den drei Lithiumatomen Li(2), Li(3) und Li(1) 268 bis 272,6 pm entfernt ist. Li(1) bindet zusätzlich an das Bromatom des zweiten Kubus' Br(1') mit dem vergleichsweise kurzen Abstand von 248,7 pm. An die anderen beiden Lithiumatome binden außerdem die Sauerstoffatome zweier THF-Moleküle im Abstand von rund 193 pm.

Die Winkel zwischen den Stickstoffatomen des Kubus', die W(1) einschließen, sind nahezu gleich und betragen rund 101° . Entsprechend aufgeweitet sind die Winkel zwischen N(3) und den inneren Stickstoffatomen N(1), N(2) und N(3) mit 116,5 bis $117,7^\circ$. Um die Lithiumatome sind die chelatisierenden Stickstoffatome (N(1) und N(2) für Li(1), N(1) und N(3) für Li(2), N(2) und N(3) für Li(3)) mit Winkeln um 88° fast rechtwinklig angeordnet. Um das Bromatom schließlich befinden sich die Lithiumatome in Winkeln zwischen $67,2$ und $69,5^\circ$.

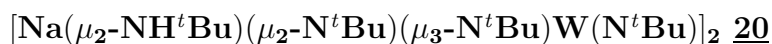
19 kann auch als LiBr-Addukt des Dilithiumsalzes von $[\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{NH}^t\text{Bu})_2]$ angesehen werden: Die Summenformel wäre demnach „ $\{[\text{Li}_2\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4] \cdot \text{LiBr}\}_2$ “.

Alternativ zu den Lithiumorganen wurde mit verschiedenen anderen Reagentien versucht, das Mono- und das Dianion des Wolfram-Amido-Imido-Komplexes darzustellen. Sowohl die Umsetzungen von $[\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{NH}^t\text{Bu})_2]$ mit Natriumhydrid als auch mit Kalium ergaben als kristallines Produkt lediglich die Ausgangsverbindung.

Eine interessante Fragestellung war, ob sich die Metallzentren in 18 durch geeignete Reduktionsmittel reduzieren lassen. Insbesondere die Reduktion der Wolframato- me zu W(V) könnte die Möglichkeit eröffnen, mehrere paramagnetische Zentren in einer Verbindung zu verknüpfen. Da jedoch ein Reduktionsmittel auch stets das Wasserstoffatom des *tertiär*-Butylamido-Liganden zu abstrahieren vermag, wurde versucht, einen Heterometallkomplex herzustellen, der nur Imido-Gruppen aber keine Amido-Gruppen enthält. Eine solche Verbindung könnte zum Beispiel die Zusammensetzung $[\{\text{L}\}_2\text{Ln}(\mu_2\text{-N}^t\text{Bu})\text{W}]_2$ mit einem zweizähligen Chelatliganden L aufweisen. Als Chelatligand bot sich Bis(diphenylthiophosphoryl)amin (dppaS_2)H an. Deshalb wurde zunächst durch Umsetzung von $(\text{dppaS}_2)\text{H}$ mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ und Gadolinium(III)bromid in THF die Verbindung $[\{\text{dppaS}_2\}_2\text{GdBr}(\text{thf})_2]$ [28] dargestellt. Die Reaktionslösung wurde vom Niederschlag abgetrennt, das THF abkondensiert und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Parallel dazu wurde $\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ in Toluol mit zwei Äquivalenten $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt. Die beiden Lösungen wurden anschließend vereinigt.

Bei dieser Reaktion resultiert eine orangebraune Lösung, die, vom entstandenen Niederschlag befreit, nach zwei Wochen bei $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$ farblose plättchenförmige Kristalle enthält. Die Kristallstrukturanalyse ergab für diese Kristalle die Zusammensetzung $[\text{Na}(\mu_2\text{-NH}^t\text{Bu})(\mu_2\text{-N}^t\text{Bu})(\mu_3\text{-N}^t\text{Bu})\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_2]_2$ 20.

3.4.3 Die Struktur von



Verbindung 20 kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Abbildung 36 zeigt die Struktur eines Moleküls von 20.

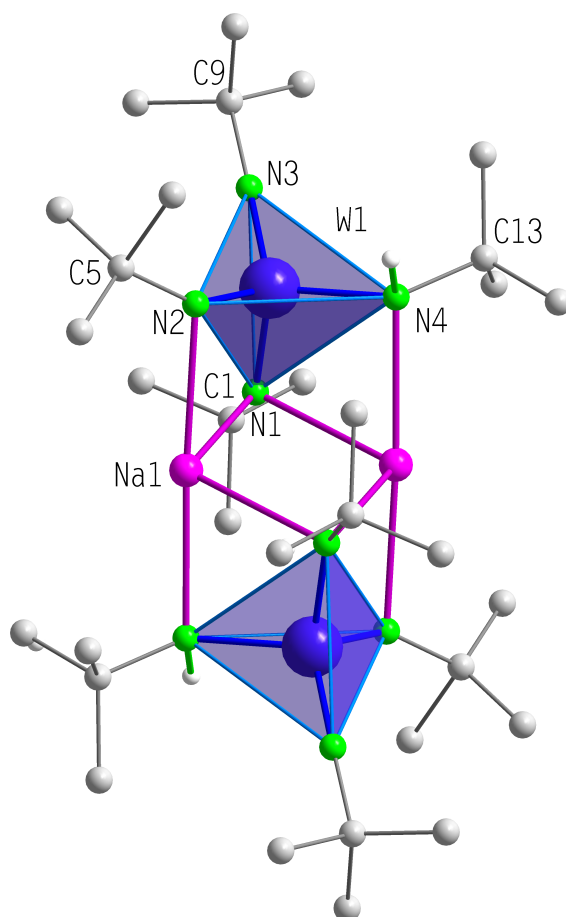


Abb. 36: Die Struktur von 20 im Kristall

Ein vollständiges Molekül besteht aus zwei $[(\text{NH}^t\text{Bu})\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_3]^\ominus$ -Gruppen, deren verzerrte $[\text{WN}_4]$ -Tetraeder über zwei Natrium-Atome miteinander verknüpft sind. Jedes Natrium-Atom ist dabei von je zwei Stickstoffatomen der beiden $[\text{WN}_4]$ -Tetraeder ko-

ordiniert. Dadurch bildet sich ein zentraler $[\text{Na}_2\text{N}_2]$ -Vierring aus, in dessen Mitte sich ein Inversionszentrum befindet. In einer nahezu linearen Achse mit einem Winkel von 177° koordinieren an jedes Natrium-Atom noch die Stickstoffatome N(2) und N(4), so daß sich für die Natriumatome die ungewöhnlich kleine Koordinationszahl von 4 ergibt. Auffällig ist, daß aufgrund der sperrigen *tertiär*-Butylgruppen an den Außenseiten der Natrium-Ionen keine THF-Moleküle koordiniert sind, obwohl die Reaktionslösung einige Milliliter THF enthielt. Im zentralen $[\text{Na}_2\text{N}_2]$ -Vierring betragen die Bindungslängen für Na(1)–N(1) 257 pm. Die Abstände zu den apicalen Positionen sind im Vergleich zu diesen μ_3 -verbrückenden Stickstoffatomen um rund 10 pm verkürzt und betragen 246 pm für Na(1)–N(2) und 247,8 pm für Na(1)–N(4'). Der Vierring in der Basisfläche ist gegenüber den N(2)–Na(1)–N(4)-Achsen nicht rechtwinklig angeordnet sondern lediglich um 71° verkippt.

An die Wolframatome mit der Oxidationsstufe +VI sind terminal je eine *tertiär*-Butylimido-Gruppe über ihr Stickstoffatom N(3) im Abstand von 172 pm gebunden. In einem nahezu rechten Winkel μ_2 -verbrückend zwischen W(1) und Na(1) wirken eine *tertiär*-Butylaminogruppe mit einem Abstand W(1)–N(4) von 197,8 pm und mit einer rund 13 pm kürzeren Bindung von 185,3 pm zu N(2) eine weitere *tertiär*-Butylimidogruppe. Das Stickstoffatom N(1) des vierten Liganden bindet μ_3 -artig an W(1) mit 182,2 pm sowie an Na(1) und Na(1') mit 256,9 beziehungsweise 264,4 pm.

Mit Winkeln von $105,6^\circ$ für N(1)–Na(1)–N(1') beziehungsweise $74,4^\circ$ für Na(1)–N(1)–Na(1') ist der zentrale $[\text{Na}_2\text{N}_2]$ -Vierring rautenförmig. Im Polyeder um das Wolfratom sind die Winkel N(1)–W(1)–N(3), N(2)–W(1)–N(3) und N(3)–W(1)–N(4) mit rund 114° leicht aufgeweitet. Vom idealen Tetraederwinkel nach unten weichen mit durchschnittlich 105° diejenigen Winkel ab, die als Schenkel die Bindungen sowohl zu einem zweifach verbrückenden Stickstoffatom (N(2) oder N(4)) als auch zum dreifach verbrückenden N(1) beinhalten und somit diese Stickstoffatome gegenüber den Natriumionen als Donoratome eines Chelatliganden fungieren. Die terminale *tertiär*-Butylimido-Gruppe von N(3) ist mit 177° nahezu linear an W(1) gebunden. Die beiden μ_2 -verbrückenden $(\text{N}^t\text{Bu})^{2\ominus}$ -Gruppen von N(1) und N(2) binden mit einem Winkel von 140° und 146° an das Wolfratom. Die Amidogruppe schließlich weist mit 133° den kleinsten Winkel auf.

Man kann also feststellen, daß sich mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid als Base das Mononatriumsalz des Wolfram-Amido-Imido-Komplexes bildet. Diese Verbindung liegt in einer dimeren Form vor. Mit Lithium-Organen wie MeLi oder $n\text{BuLi}$ hingegen kann das Dianion als Lithiumsalz $[\text{Li}_2\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4]$ dargestellt werden [97]. Die Struktur von $[\text{Li}_2\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4]$ ist in Abbildung 37 dargestellt.

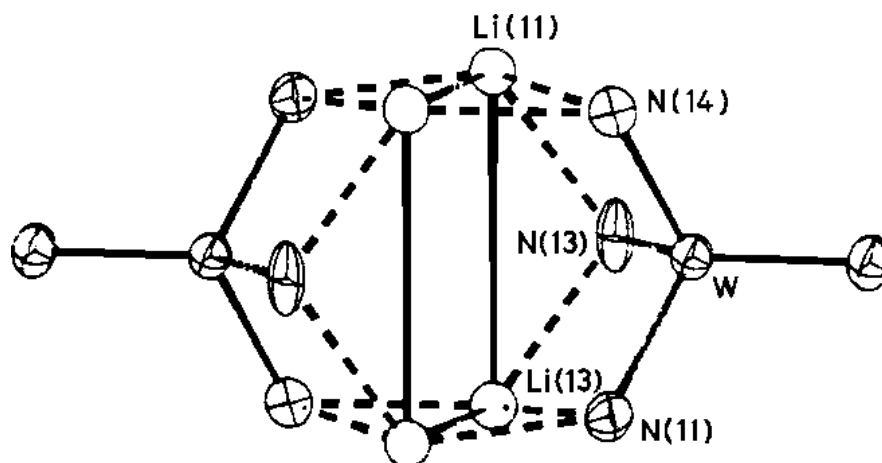


Abb. 37: Die Struktur von $[\text{Li}_2\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4]$ [97] im Kristall

Ein Molekül dieser Verbindung enthält zwei $[\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4]^\ominus$ -Einheiten, die über vier Lithium-Kationen miteinander verbrückt sind. Das gesamte Molekül ist dabei zentrosymmetrisch. An jedes Wolframatom bindet terminal ein $(\text{N}^t\text{Bu})^{2\ominus}$ -Ligand mit einer W–N-Bindungslänge von rund 175 pm und einem W–N–C-Winkel von circa 177° . Die anderen drei *tertiär*-Butylimido-Gruppen binden in Abständen von 186 bis 188 pm und damit knapp 10 pm länger an das zentrale Wolframatom. Die Winkel zwischen dem Wolframatom und den Kohlenstoffatomen der *tertiär*-Butylimido-Gruppen um die entsprechenden Stickstoffatome liegen zwischen 134° und 140° . Die Stickstoffatome dieser drei Brückenliganden sind mit den Symmetrieäquivalenten der zweiten Molekülhälfte über die verbrückenden Lithiumatome in Abständen von 189 bis 223 pm verknüpft. Jedes dieser drei Stickstoffatome bindet dabei an zwei Lithiumatome, und jedes Lithiumatom ist von zwei Stickstoffatomen koordiniert. Damit ergibt sich für die vier Lithiumatome jeweils eine $\mu_2 : \eta^2\text{-}\eta^2$ -artige Koordination. Im Zentrum des Moleküls wird ein Rechteck aus vier Lithiumatomen gebildet, in dessen kurzen Kanten starke Li–Li-Kontakte von 210 bis 220 pm Länge postuliert werden.

Die Bildung des gewünschten W-Gd-Heterometallkomplexes konnte demnach nicht beobachtet werden.

3.5 Orientierende Versuche mit $[\text{ReO}_4]^\ominus$ -Anionen

Bei den Verbindungen $[\text{Ln}_4(\mu_4\text{-O})(\text{NHPH})_3(\text{OSiMe}_2\text{NPh})_6\text{Na}_5(\text{thf})_7] \cdot \text{THF}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ [29], $\text{Ln} = \text{Yb}$ 1 [33]) wurde überraschenderweise gefunden, daß sich in den $[\text{Ln}_4]$ -Tetraeder ein

zentrales Sauerstoff-Atom einbaut. Um zu noch größeren Strukturen mit mehr als vier Lanthanoid-Ionen zu gelangen, wurde versucht, dieses interstitielle Oxid-Ion durch ein tetraedrisch aufgebautes Metallat-Anion zu ersetzen. Das Perrhenat-Ion $[\text{ReO}_4]^\ominus$ erschien dafür als geeignet, zumal es als Silbersalz auf einfache Weise zugänglich ist [104,105]. Die Idee war nun, über die Sauerstoffatome an dieses $[\text{ReO}_4]^\ominus$ -Anion mehrere Seltenerd-Atome zu binden und diese nach außen hin durch eine Hülle aus sterisch anspruchsvollen Chelatliganden abzuschirmen. Als Ligand wurde deshalb ein Oxa(diphenylsilyl)phenylamid-Anion gewählt, welches in seiner Struktur bis auf die Substituenten am Siliciumatom denen in 1 und seinem Gd-Analogon entspricht.

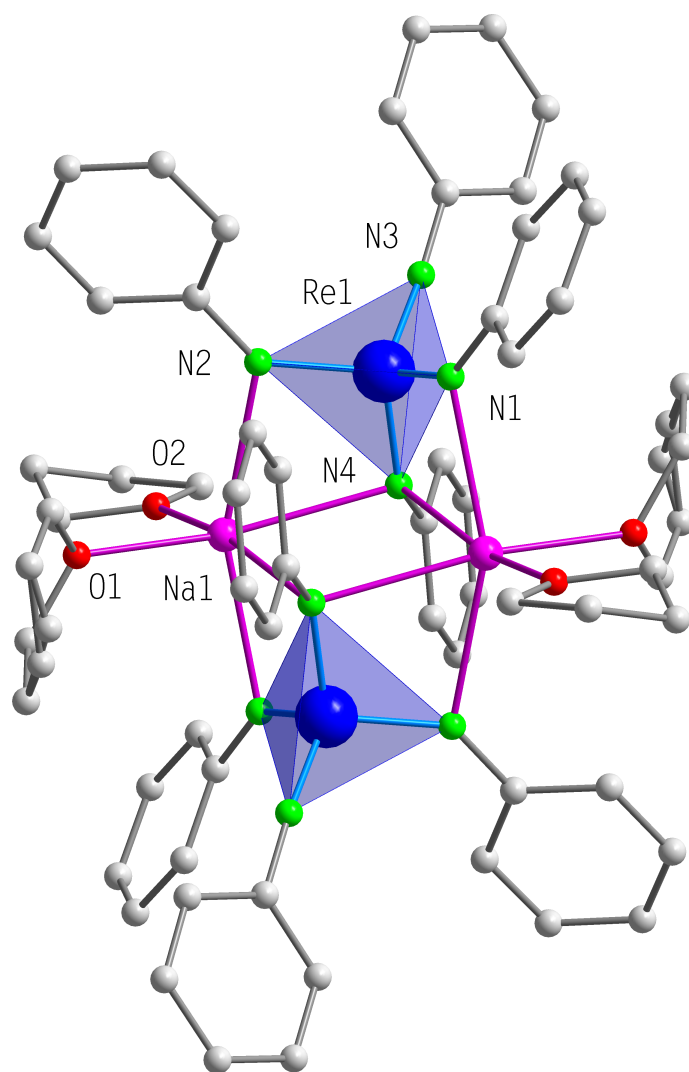
Zur Darstellung des Natriumsalzes des Liganden wurde zunächst Octaphenylcyclotetrasiloxan $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$ in THF mit NaNHPh und $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ umgesetzt.

Bei dieser Reaktion bildet sich entsprechend den Reaktionsgleichungen 1 und 2 auf Seite 13 $\text{Na}_2(\text{OSiPh}_2\text{NPh})$. Zu dieser Lösung wurde Silberperrhenat und anschließend Ytterbium(III)bromid gegeben. Ein Rhenium-Ytterbium-Komplex der gewünschten Art konnte leider nicht isoliert werden. Stattdessen erhält man aus der tiefroten Toluol-Lösung bei -26°C nach mehreren Wochen rote nadelförmige Kristalle mit der Zusammensetzung $[\text{Na}(\text{thf})_2(\mu_3\text{-NPh})(\mu_2\text{-NPh})_2\text{Re}(\text{NPh})]_2$ 21.

3.5.1 Die Struktur von $[\text{Na}(\text{thf})_2(\mu_3\text{-NPh})(\mu_2\text{-NPh})_2\text{Re}(\text{NPh})]_2$ 21 und von $[\text{Na}(\text{thf})_2(\mu_3\text{-NPh})(\mu_2\text{-NPh})_2\text{Re}(\text{NPh})]_2 \cdot \text{PhCH}_3$ 22

Verbindung 21 kristallisiert triklin mit zwei halben Molekülen in der asymmetrischen Einheit. In Abbildung 38 ist der Aufbau eines Moleküls von 21 im Kristall dargestellt.

Die Verbindung zeigt einen ähnlichen Aufbau wie Verbindung 20: Die zentralen Bauelemente sind zwei $[\text{ReN}_4]$ -Tetraeder, die über zwei Natrium-Atome miteinander verknüpft sind. Der $[\text{Na}_2\text{N}_2]$ -Vierring enthält wiederum in der Mitte ein Inversionszentrum. Hier binden aber noch zusätzlich die Sauerstoffatome zweier THF-Moleküle an jedes der beiden Natriumatome. Dadurch erhalten sie eine verzerrt oktaedrische Umgebung mit O(1), O(2), N(4) und N(4') in der Basisfläche sowie N(2) und N(1') in den apicalen Positionen. Die Sauerstoffatome sind vom Natrium-Atom rund 233 pm entfernt und stehen mit $90,3^\circ$ zueinander nahezu senkrecht. Die Stickstoffatome N(4) und N(4') befinden sich in einem Abstand von 269 und 281,6 pm zu Na(1) und bilden miteinander einen Winkel von $84,8^\circ$. Mit circa 155° sind die beiden apicalen Stickstoffatome N(1) und N(2') etwas nach innen gekippt, die Bindungslängen betragen 250,4 pm für Na(1)–N(1') und 256,2 pm für Na(1)–N(2). Damit sind die Bindungen zu den zweifach verbrückenden Stickstoffatomen

Abb. 38: Die Struktur von 21 im Kristall

erwartungsgemäß um durchschnittlich 12 pm gegenüber den μ_3 -verbrückenden Stickstoffatomen N(4) und N(4') gestreckt.

Um das Rheniumatom sind die vier Stickstoffatome verzerrt tetraedrisch angeordnet. Ebenso wie in 20 weichen die Winkel zwischen N(1) und N(4) sowie N(2) und N(4), welche gegenüber Na(1') beziehungsweise Na(1) chelatisierend binden, vom idealen Tetraederwinkel um 3 bis 4° nach unten ab, wogegen die anderen Winkel leicht aufgeweitet sind. Zum terminal gebundenen Stickstoffatom N(3) beträgt der Re–N-Abstand 173,5 pm. Die Abstände zu den μ_2 -koordinierenden Stickstoffatomen N(1) und N(2) betragen rund 182,3 pm, und das μ_3 -koordinierende Stickstoffatom N(4) hat zu Re(1) mit 184,5 pm erwartungsgemäß den längsten Abstand. Die terminale NPh[⊖]-Gruppe ist mit 171° nicht absolut linear. Die entsprechenden Winkel an den verbrückenden Liganden betragen durchschnittlich 140°. Dieser Wert deutet eher auf eine sp^2 -Hybridisierung am Stickstoffatom hin. Der kurze Re–N-Abstand zum endständig gebundenen Liganden und der annähernd lineare Winkel können außer mit der terminalen Koordination mit einem sp -Hybrid am Stickstoffatom und einer Re–N-Dreifachbindung erklärt werden.

Anstatt *tertiär*-Butylgruppen wie in 20 sind in 21 Phenylgruppen an die Stickstoffatome gebunden. Dabei liegen hier ausschließlich NPh^{2⊖}-Gruppen — also Imidoliganden — vor. Das folgt auch aus der Summe der Oxidationszahlen der beteiligten Atome. Ordnet man den Rheniumatomen die Oxidationsstufe +VII zu, ist damit das Gesamtmolekül elektrisch neutral.

Auch bei der analog durchgeführten Reaktion mit Hexamethylcyclotrisiloxan anstatt Octaphenylcyclotetrasiloxan erhält man dasselbe Ergebnis. Die Kristalle der Verbindung enthalten jedoch noch zusätzliche Toluol-Moleküle, da von der THF-Lösung das Lösungsmittel entfernt und zur Kristallisation der Rückstand in Toluol aufgenommen wurde. Die Verbindung weist daher die Zusammensetzung $[\text{Na}(\text{thf})_2(\mu_3\text{-NPh})(\mu_2\text{-NPh})_2\text{Re}(\text{NPh})]_2 \cdot \text{PhCH}_3$ 22 auf.

Verbindung 22 kristallisiert monoklin mit einem halben Molekül und 2 Molekülen Toluol, die jeweils zu 50% besetzt sind, in der asymmetrischen Einheit. Die Verbindung zeigt einen der Verbindung 21 analogen Aufbau und gleiche Bindungsparameter, so daß auf eine detaillierte Diskussion verzichtet werden kann.

$[\text{Na}(\text{thf})_2(\mu_3\text{-NPh})(\mu_2\text{-NPh})_2\text{Re}(\text{NPh})]_2$ 21 ist außer der Verbindung $[\text{Li}(\text{tmeda})\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_4]$ [97] der einzige bisher bekannte homoleptische Rhenium(VII)-Imido-Komplex. Daneben existieren einige gemischtvalente Verbindungen mit Imido-Liganden [90,106–109]. Die Bindungsparameter für die Imido-Liganden in 21 und 22 sind in diesen Verbindungen wiederzufinden. Die Lithium-Verbindung liegt im Kristall als Io-

nenkontaktpaar vor: ein $[\text{Li}(\text{tmeda})]^\oplus$ -Fragment bindet an die beiden Stickstoffatome einer Kante des $[\text{ReN}_4]$ -Tetraeders. Die Kristallstruktur eines Moleküls dieser Verbindung ist in Abbildung 39 dargestellt.

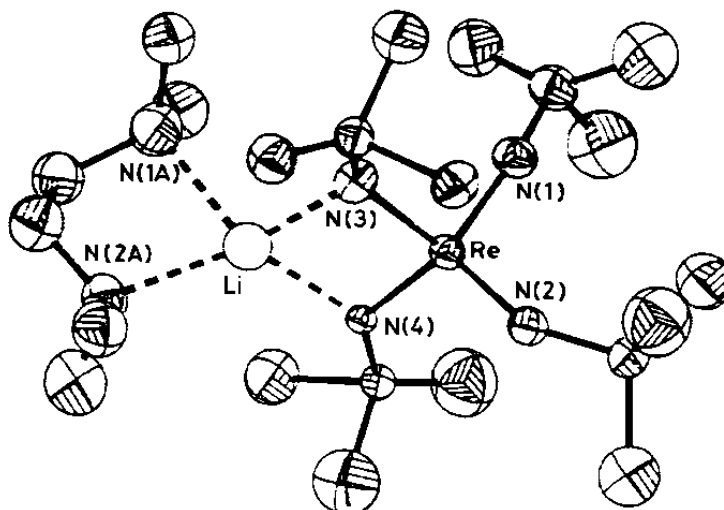


Abb. 39: Die Struktur von $[\text{Li}(\text{tmeda})\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_4]$ [97] im Kristall

Die verbrückenden N^tBu -Einheiten sind mit rund 132° nicht linear angeordnet. Diese Abweichung wird auf die Verbrückung zurückgeführt. Doch auch bei den endständigen Liganden weichen die entsprechenden Winkel mit durchschnittlich 155° signifikant von der Linearität ab. Als Grund hierfür wird angegeben, daß an $\text{Re}(\text{VII})$ außer drei Re-N -Doppelbindungen eine Re-N -Dreifachbindung vorhanden sein muß. Ein solcher Befund würde auch die 18-Elektronen-Regel erfüllen. Da die Re-N -Bindungslängen für beide terminal gebundenen Stickstoffatome annähernd gleich sind, wird angenommen, daß sich die Dreifachbindung im Kristall im Mittel auf beide Re-N -Bindungen verteilt.

3.5.2 Vergleich der Bindungsparameter in den Wolfram- und Rhenium-Imido-Komplexen

Vergleicht man die im vorherigen Abschnitt besprochenen Verbindungen bezüglich der Bindungsparameter, die die Amido- und Imidoliganden betreffen, so fällt auf, daß die terminal koordinierenden Liganden in allen Fällen nahezu linear und mit einem signifikant kürzeren Abstand an das Metallatom binden als die verbrückenden Liganden. Dieser Befund kann aber nicht allein auf die Art der Koordination — terminal oder verbrückt — zurückgeführt werden. Vielmehr ist zwischen Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen

zu unterscheiden. Die folgende Tabelle 3 enthält Bindungswinkel und Bindungslängen der behandelten Verbindungen. (Die Werte sind jeweils auf ganze Zahlen gerundet. Genaue Angaben finden sich im Kapitel „Kristallstrukturuntersuchungen“.)

<i>Verbindung</i>	<i>Abstand</i> <i>M-N</i>	<i>Winkel</i> <i>M-N-C</i>	<i>Bindung</i>
$\text{Li}_2[\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4]$	172 pm	176°	W \equiv N
[97]	188 pm	137°	W = N
$[(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})\text{W}(\mu_2\text{-N}^t\text{Bu})_2\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\mu_2\text{-Br})]_2$	174 pm	173°	W \equiv N
<u>18</u>	186 pm	138°	W = N
	185 pm	141°	W = N
	196 pm	136°	W – N
$[\text{Li}_3(\text{thf})_2\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4\text{Br}]_2 \cdot 2 \text{PhCH}_3$	178 pm	177°	W \equiv N
<u>19</u>	189 pm	137°	W = N
	189 pm	138°	W = N
	189 pm	139°	W = N
$[\text{Na}(\mu_2\text{-NH}^t\text{Bu})(\mu_2\text{-N}^t\text{Bu})(\mu_3\text{-N}^t\text{Bu})\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})]_2$	172 pm	177°	W \equiv N
<u>20</u>	185 pm	146°	W = N
	182 pm	140°	W = N
	198 pm	133°	W – N
$[\text{Li}(\text{tmeda})\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_4]$	178 pm	161°	Re \equiv N
[97]	177 pm	150°	Re \equiv N
	187 pm	135°	Re = N
	180 pm	131°	Re = N
$[\text{Na}(\text{thf})_2(\mu_3\text{-NPh})(\mu_2\text{-NPh})_2\text{Re}(\text{NPh})]_2$	173 pm	171°	Re \equiv N
<u>21, 22</u>	182 pm	141°	Re = N
	183 pm	140°	Re = N
	184 pm	139°	Re = N

Tabelle 3: Vergleich der Bindungslängen und -Winkel in den Imido-Komplexen $\text{Li}_2[\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4]$ [97], 19, 20, 18, $[\text{Li}(\text{tmeda})\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_4]$ [97], 21 und 22

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

Arbeitstechnik: Aufgrund der hohen Oxidations- und Hydrolyse-Empfindlichkeit der verwendeten und dargestellten Reagenzien werden alle Arbeitsschritte an einer Vakuumanlage unter Stickstoff- beziehungsweise Argon-Atmosphäre (*Stock-Apparatur*) durchgeführt. Sämtliche Vorrats- und Reaktionsgefäße werden über Schlauchverbindungen an die Vakuumanlage angeschlossen, mehrfach bis auf einen Druck von 10^{-3} Torr evakuiert und anschließend mit Stickstoff (Reinheitsgrad 5.0) beziehungsweise Argon (Reinheitsgrad 5.0) befüllt.

Lösungsmittel: Alle verwendeten organischen Lösungsmittel sind frei von Wasser und Sauerstoff. Diethylether, Dimethoxyethan, *n*-Heptan, Tetrahydrofuran und Toluol werden über Natriumdraht und Benzophenon bis zur Violettfärbung getrocknet (Ketyltrocknung) und anschließend destilliert.

Amine: Anilin, *tertiär*-Butylamin und N,N-Dimethylformamid werden etwa zwei Stunden über Calciumhydrid gekocht und anschließend destilliert.

4.2 Spektroskopische Untersuchungen

Kernresonanzspektroskopie: Die Kernresonanzspektren wurden mit den Geräten AVANCE 200 und AVANCE 500 der Firma Bruker angefertigt. ^1H -NMR-Spektren wurden mit den Frequenzen 200,13 MHz beziehungsweise 500,13 MHz und ^{13}C -NMR-Spektren bei 125,77 MHz aufgenommen. Als externer Standard wurde Tetramethylsilan und als Lock wie auch als Lösungsmittel Hexadeuterobenzol (C_6D_6), Deuteriochloroform (CDCl_3) oder Octadeuterotetrahydrofuran ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$) verwendet. Die chemische Verschiebung δ wird in [ppm] (parts per million) angegeben. Positive Werte relativ zum Standard entsprechen Tieffeldverschiebungen.

Infrarotspektroskopie: Die Infrarotspektren wurden von Nujol-Verreibungen der Proben mit dem Gerät BIORAD Bio-FTS-7 aufgenommen. Die Wellenzahlen, bei denen eine charakteristische Absorption beobachtet wird, sind in $[\text{cm}^{-1}]$ angegeben.

4.3 Massenspektrometrie

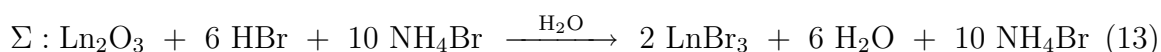
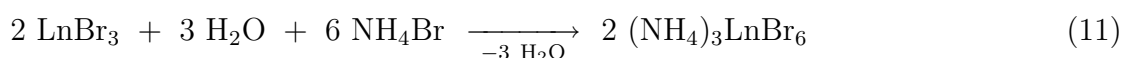
Die Massenspektren wurden mit den Geräten FINNIGAN MAT System 8200 und FINNIGAN MAT System 95 Spectrometers aufgenommen. Die Elektronenanregungsenergie betrug 70 eV. Als Ionisierungsmethode wurde die Elektronenstoß-Ionisation angewendet.

4.4 Ausgangsverbindungen

Als Ausgangsverbindungen stehen folgende Verbindungen zur Verfügung:

Ammoniumbromid (NH_4Br), Anilin (PhNH_2),
 4,4'-Bipyridyl ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$), Bis(diphenylthiophosphoryl)amin (dppaS₂H) [110,111], Bromwasserstoffsäure (HBr) ($c = 7,8 \text{ mol/l}$), *t*-Butylamin ($\text{H}_2\text{N}^t\text{Bu}$), Calciumhydrid (CaH_2), Chlordiphenylphosphin (Ph_2PCl), N,N'-Diphenylguanidin ($(\text{PhNH})_2\text{CNH}$), Dirheniumheptoxid (Re_2O_7), Erbiumoxid (Er_2O_3), Gadoliniumoxid (Gd_2O_3), Hexamethylcyclotrisiloxan ($(\text{Me}_2\text{SiO})_3$), Hexamethyldisilazan ($\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$), Kalium (K), Natriumbis(trimethylsilyl)amid ($\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$) (Lösung in THF, $c = 2 \text{ mol/l}$), Natriumhydroxid (NaOH), Octaphenylcyclotetrasiloxan ($(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$), 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien (Cp^*H), Praseodymoxid (Pr_2O_3), Samariumdiodid (SmI_2) (Lösung in THF, $c = 0,1 \text{ mol/l}$), Samariumoxid (Sm_2O_3), Schwefel (S_8), Silbernitrat (AgNO_3), N,N',N''-Triphenylguanidin ($(\text{PhNH})_2\text{CNPh}$), Wolframhexachlorid (WCl_6) (> 99,9 %), Ytterbiumoxid (Yb_2O_3), Ytterbiumdibromid-bis(tetrahydrofuran) ($\text{YbBr}_2(\text{thf})_2$), Yttriumoxid (Y_2O_3).

4.4.1 Darstellung von Lanthanoid(III)bromiden [112]



Ln_2O_3 wird mit der sechsfachen Menge Bromwasserstoffsäure, der zehnfachen Menge Ammoniumbromid und so wenig wie möglich Wasser versetzt. Das Gemisch wird so lange zum Sieden erhitzt, bis sich eine klare Lösung bildet. Anschließend wird das Wasser am Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Feststoff wird danach gemäß dem untenstehenden Temperaturprofil in einem Rohr aus Quarzglas unter ständigem Vakuum

erhitzt. Das entstehende NH_4Br sublimiert in einer Kühlfalle, die zwischen das Glasrohr und die *Stock*-Apparatur geschaltet wird.

Ausbeuten: 90 – 96 %

1 Stunde bei 80 °C

24 Stunden bei 200 °C

12 Stunden bei 300 °C

1 Stunde bei 400 °C

4.4.2 Darstellung von $[\text{KCp}^*]$ [113]

26,7 ml 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien (Cp^*H) (171 mmol) werden in 240 ml THF gelöst und mit 4,69 g Kalium (171 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird so lange erhitzt, bis das gesamte Kalium reagiert hat. Das ausgefallene weiße Pulver wird abfiltriert, zweimal mit je 50 ml *n*-Heptan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 24,6 g (141 mmol), 82 %

4.4.3 Darstellung von $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{thf})_2]$ [66,113,114]

3,05 g $[\text{KCp}^*]$ (17,5 mmol) werden in 25 ml THF suspendiert und mit 85,7 ml einer Lösung von SmI_2 in THF ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) versetzt. Die Lösung färbt sich dunkelviolet, während ein grauer Niederschlag ausfällt. Nach 20 Stunden wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 100 ml Toluol aufgenommen. Nach zwei Stunden Rühren bei 40 °C wird die dunkelviolet Lösung abfiltriert und der Rückstand mit 50 ml Toluol gewaschen. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man eine dunkle feste Masse, die bei 30 °C in 10 ml THF aufgenommen wird. Bei –26 °C erhält man nach 20 Stunden violette Kristalle von $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{thf})_2]$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 0,98 \text{ ppm}$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,6 \text{ Hz}$, 8 H, O-CH₂CH₂), $\delta = 1,35 \text{ ppm}$ (br, s, 10 H, Cp^*), $\delta = 1,76 \text{ ppm}$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 10,7 \text{ Hz}$, 8 H, O-CH₂CH₂)

Ausbeute: 3,2 g (5,65 mmol) 66 %

4.4.4 Darstellung von $[\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{NH}^t\text{Bu})_2]$ [31]

In einem 250 ml-Kolben mit Rückflußkühler werden 10 g WCl_6 (25 mmol) in 100 ml *n*-Heptan suspendiert und mit 30 ml (283 mmol, ca. 10 % Überschuß) $^t\text{BuNH}_2$ versetzt (Rauchentwicklung!). Das gelbbraune Reaktionsgemisch wird zwei Tage gerührt.

Damit das entstehende $\text{H}_3\text{N}^t\text{BuCl}$ nicht in die Stock-Apparatur gelangt, wird dem Rückflußkühler eine Kühlfalle nachgeschaltet. Anschließend wird die gelbe Lösung vom grauen Niederschlag abfiltriert und dieser mit 500 ml *n*-Heptan gewaschen. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der braungelbe Rückstand in 2 ml Toluol pro Gramm Produkt aufgenommen. Aus der dabei entstandenen kräftig orangefarbenen Lösung kristallisiert die Verbindung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 24 Stunden in blaßgelben plättchenförmigen Kristallen. Aus dem eingeeengten Filtrat können weitere Kristalle gewonnen werden.

Ausbeute: 6,2 g (13,2 mmol), 52 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 1,26$ ppm (s, 18 H, N^tBu), $\delta = 1,44$ ppm (s, 18 H, NH^tBu), $\delta = 5,22$ ppm (s, 2 H, NH)

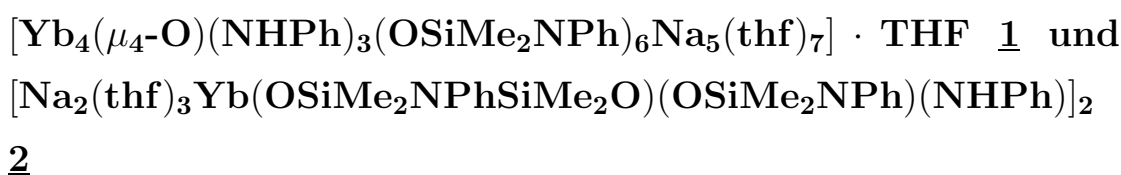
MS(EI) m/z (%): 470 (11) $[\text{M}]^+$, 455 (100) $[\text{M-CH}_3]^+$, 399 (9) $[\text{M-N}^t\text{Bu}]^+$

4.4.5 Darstellung von AgReO_4 [104,105]

70 g Re_2O_7 (144,5 mmol) werden in 50 ml Wasser gelöst und mit einer Lösung von 11,6 g NaOH (290 mmol) in 50 ml H_2O versetzt. Der pH-Wert soll weniger als 6 betragen. Anschließend wird eine gesättigte Lösung von 25 g AgNO_3 (147 mmol) in H_2O zugegeben. Nach 12 Stunden bei $7\text{ }^\circ\text{C}$ wird die Reaktionslösung vom ausgefallenen weißen Niederschlag über eine Nutsche abfiltriert, der Niederschlag mit wenig H_2O gewaschen und bei $75\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet.

Ausbeute: 53 g (148 mmol), 51 %

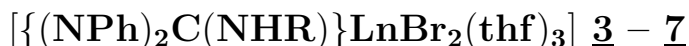
4.5 Darstellung von



Zu einer Lösung von 0,61 ml PhNH_2 (6,71 mmol) in 10 ml THF werden 11,18 ml einer Lösung von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF ($c = 1$ mol/l) gegeben. Die orangefarbene Lösung wird anschließend mit 0,33 g $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ (1,49 mmol) und 1,22 g YbBr_3 (2,98 mmol) versetzt. Durch Überschichten der abfiltrierten roten Lösung mit *n*-Heptan erhält man rosafarbene quaderförmige Kristalle von 1 und Kristalle von 2.

Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

4.6 Darstellung von



Etwa 4 mmol 1,3-Diphenylguanidin (R=H) beziehungsweise N,N',N''-Triphenylguanidin (R=Ph) werden in 10 ml THF gelöst und mit der äquimolaren Menge einer Lösung von NaN(SiMe₃)₂ in THF (*c* = 1 mol/l) versetzt. Nach etwa einer Stunde wird ein Äquivalent LnBr₃ zugegeben und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung vom entstandenen Niederschlag abgetrennt, auf etwa 2/3 ihres ursprünglichen Volumens eingeeengt und mit *n*-Heptan überschichtet. Innerhalb von sieben Tagen bilden sich hellgrüne nadelförmige Kristalle von 3, blaßgelbe quaderförmige Kristalle von 4, farblose nadelförmige Kristalle von 5, rosafarbene nadelförmige Kristalle von 6 und orangefarbene quaderförmige Kristalle von 7.

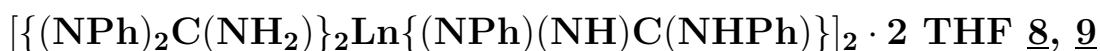
Die Verbindung $[\{(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NH}_2)\}\text{YBr}_2(\text{thf})_3]$ wurde über die Bestimmung der Raumgruppe und der Gitterkonstanten identifiziert (monoklin *P*2₁/*n*, *a* = 8,617 pm, *b* = 35,646 pm, *c* = 20,698 pm, *β* = 96.637°). Die Kristalle wurden für NMR-spektroskopische Untersuchungen verwendet:

¹H-NMR (C₄D₈O, 500 MHz): *δ* = 10,79 ppm (br, s, 2 H, NH₂), *δ* = 7,71 ppm (br, s, 2 H, NH₂), *δ* = 7,20 ppm (m, 10 H, C₆H₅)

¹³C-NMR (C₄D₈O, 125,77 MHz, ¹H-entkoppelt): *δ* = 156,4 ppm (s, 1 C, CN₃), *δ* = 136,4 ppm (s, 1 C, C₆H₅-*ipso*), *δ* = 130,5 ppm (s, 2 C, C₆H₅-*meta*), *δ* = 127,6 ppm (s, 1 C, C₆H₅-*para*), *δ* = 125,8 ppm (s, 2 C, C₆H₅-*ortho*)

Ausbeuten: 35 – 49 %

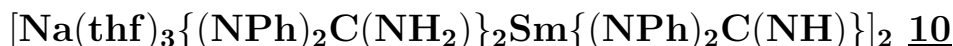
4.7 Darstellung von



1,00 g Diphenylguanidin (4,74 mmol) werden in 15 ml THF gelöst und mit 4,8 ml einer Lösung von NaN(SiMe₃)₂ in THF (*c* = 1 mol/l) versetzt. Nach etwa einer Stunde wird 1/2 Äquivalent LnBr₃ (2,37 mmol) zugegeben und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung vom entstandenen Niederschlag abgetrennt, auf etwa 2/3 ihres ursprünglichen Volumens eingeeengt und mit *n*-Heptan überschichtet. Innerhalb von sieben Tagen bilden sich farblose würfelförmige Kristalle von 8 und gelbe würfelförmige Kristalle von 9.

Ausbeuten: ca. 25 %

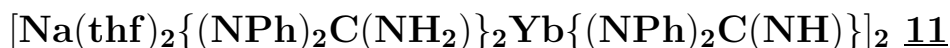
4.8 Darstellung von



0,85 g Diphenylguanidin (4,00 mmol) werden in 5 ml THF gelöst und mit 4 ml einer Lösung von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF ($c = 1 \text{ mol/l}$) deprotoniert. Anschließend werden 20 ml einer Lösung von SmI_2 in THF ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) zügig zugetropft. Die zwischenzeitlich dunkelgrüne Lösung ist nach etwa 20 Minuten gelbgrün gefärbt. Nach 24 Stunden wird die Lösung vom entstandenen Niederschlag abzentrifugiert und mit *n*-Heptan überschichtet. Nach wenigen Tagen bilden sich farblose würfelförmige Kristalle von 10.

Ausbeute: 0,4 g (0,19 mmol), 19 %

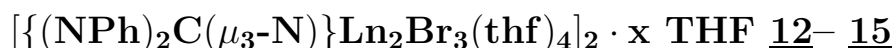
4.9 Darstellung von



1,29 g Diphenylguanidin (6,12 mmol) werden in 10 ml THF gelöst und mit 6,1 ml einer Lösung von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF ($c = 1 \text{ mol/l}$) deprotoniert. Nach einer Stunde werden 0,84 g YbBr_3 (2,04 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 24 Stunden gerührt. Die orangefarbene Lösung wird vom entstandenen Niederschlag abgetrennt und mit *n*-Heptan überschichtet. Innerhalb von zwei Wochen wachsen gelbe Kristalle von 11.

Ausbeute: 0,24 g (0,12 mmol), 12 %

4.10 Darstellung von



Zu einer Suspension von ca. 1 g LnBr_3 (ca. 3 mmol) in 10 ml THF wird eine Lösung aus einem Äquivalent Diphenylguanidin und zwei Äquivalenten $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird zu der entstandenen gelben Lösung ein Äquivalent NaH gegeben. Nach 24 Stunden wird die Lösung vom Niederschlag abgetrennt und auf etwa 80 % des ursprünglichen Volumens eingeeengt. Diese Lösung wird mit *n*-Heptan überschichtet. Nach wenigen Stunden bilden sich blaßgelbe würfelförmige Kristalle von 12, farblose würfelförmige Kristalle von 13, orangefarbene würfelförmige Kristalle von 14 und gelbe würfelförmige Kristalle von 15.

Ausbeuten: ca. 22 %

4.11 Darstellung von $[(\text{Cp}^*)\text{YbBr}(\text{thf})_2]_2$ **16**

0,33 g Diphenylguanidin (1,57 mmol) werden in 20 ml THF gelöst und mit 1,57 ml einer Lösung von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF ($c = 1 \text{ mol/l}$) versetzt. Nach etwa einer Stunde werden 0,65 g YbBr_3 (1,57 mmol) zugegeben und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung, die die Verbindung $[(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{YbBr}_2(\text{thf})_3]$ **7** enthält, vom entstandenen Niederschlag abgetrennt. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der gelbe Rückstand in 15 ml THF aufgenommen. Anschließend werden 0,89 g $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{thf})_2]$ (1,57 mmol) zugegeben. Das braune Reaktionsgemisch wird zwei Tage gerührt und danach die überstehende Lösung vom Rückstand befreit. Innerhalb von vier Wochen bilden sich bei $-26 \text{ }^\circ\text{C}$ blaßgelbe Kristalle von **16**.

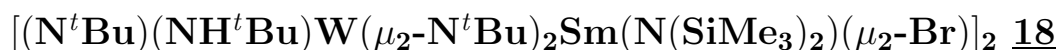
Ausbeute: 0,18 g (0,16 mmol), 21 %

4.12 Darstellung von $[\text{Gd}(\text{dmf})_8]\text{Br}_3$ **17**

0,55 g N,N'-Diphenylguanidin (2,6 mmol) werden in 20 ml THF gelöst und mit 2,6 ml einer Lösung von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF ($c = 1 \text{ mol/l}$) versetzt. Nach etwa einer Stunde werden 1,03 g GdBr_3 (2,6 mmol) zugegeben und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die überstehende blaßgelbe Lösung vom entstandenen Niederschlag abgetrennt und mit 0,16 g 4,4'-Bipyridyl (1,3 mmol) sowie 10 ml THF versetzt. Nach zwei Tagen Rühren wird das Lösungsmittel abkondensiert und der blaßgelbe Rückstand in 20 ml DMF aufgenommen. Nach drei Tagen wird der entstandene Niederschlag abgetrennt und die verbleibende Lösung auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt. Innerhalb von zwei Wochen bilden sich bei $-26 \text{ }^\circ\text{C}$ farblose Kristalle von **17**.

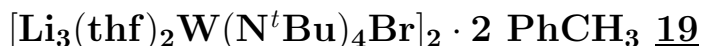
Ausbeute: 0,74 g (0,75 mmol), 29 %

4.13 Darstellung von



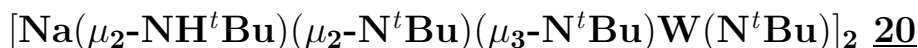
Zu einer Lösung von 0,9 g $[\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{NH}^t\text{Bu})_2]$ (1,91 mmol) in 20 ml *n*-Heptan werden 3,8 ml einer Lösung von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF ($c = 1 \text{ mol/l}$) gegeben. Nach zwölf Stunden wird die Lösung mit 0,75 g SmBr_3 (1,91 mmol) versetzt und drei Tage gerührt. Dann wird die orangefarbene Lösung vom weißen Niederschlag abfiltriert und eingeeengt. Innerhalb von 30 Tagen entstehen gelbe quaderförmige Kristalle von **18**.

Ausbeute: 0,29 g (0,17 mmol), 18 %

4.14 Darstellung von

0,78 g $[\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{NH}^t\text{Bu})_2]$ (1,66 mmol) werden in 10 ml *n*-Heptan gelöst und mit 3,34 ml einer Lösung von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF ($c = 1 \text{ mol/l}$) versetzt. Nach einer Stunde werden 0,66 g GdBr_3 (1,67 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschließend vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand in 10 ml THF aufgenommen. Die entstandene blaßgelbe Suspension wird mit 1 ml einer Lösung von *n*-BuLi in *n*-Heptan ($c = 1,6 \text{ mol/l}$) versetzt und anschließend 24 Stunden gerührt. Die Lösung wird dann abfiltriert, das Lösungsmittel vollständig abgezogen und der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen. Nach zehn Tagen bei $-26 \text{ }^\circ\text{C}$ erhält man farblose würfelförmige Kristalle von 19.

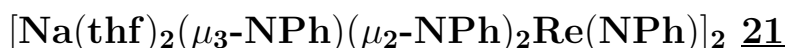
Ausbeute: 0,19 g (0,12 mmol), 14 %

4.15 Darstellung von

Zunächst werden 0,80 g $(\text{dppaS}_2)\text{H}$ (1,8 mmol) in 10 ml THF gelöst und mit 1,8 ml einer Lösung von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF ($c = 1 \text{ mol/l}$) versetzt. Zu dieser Lösung werden anschließend 0,71 g GdBr_3 (1,8 mmol) gegeben. Nach drei Tagen wird das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert und der weiße Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen. Man erhält in der blaßgelben Lösung, die vom Niederschlag abgetrennt wird, die Verbindung $[\{\text{dppaS}_2\}_2\text{GdBr}]$ [28].

0,84 g $[\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{NH}^t\text{Bu})_2]$ (1,8 mmol) werden in 10 ml Toluol gelöst und mit 3,6 ml einer Lösung von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF ($c = 1 \text{ mol/l}$) versetzt. Zu dieser Lösung wird die obige Reaktionslösung zugetropft. Es entsteht eine gelbbraune Lösung, die sich langsam trübt. Man läßt einen Tag rühren, trennt die Lösung dann vom Niederschlag ab und erhält nach zwei Wochen bei $-26 \text{ }^\circ\text{C}$ kleine farblose plättchenförmige Kristalle von 20.

Ausbeute: 0,23 g (0,23 mmol), 26 %

4.16 Darstellung von

0,3 g AgReO_4 (0,83 mmol) werden in 20 ml THF suspendiert. Daneben werden 0,83 g $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$ (1,04 mmol) in 5 ml THF gelöst und mit 7,47 ml einer Lösung von PhNH_2

in THF ($c = 1$ mol/l) versetzt. Dieser Lösung werden zweimal je 6,2 ml einer Lösung von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF ($c = 1$ mol/l) zugegeben. Diese Lösung wird mit der AgReO_4 -Suspension vereinigt. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich über orangerot nach dunkelrot. Nach zwei Stunden werden 1,71 g YbBr_3 (4,14 mmol) zugegeben. Man läßt zwei Tage rühren, kondensiert das THF im Vakuum ab und nimmt den dunkelroten Rückstand in 10 ml Toluol auf. Bei -26 °C bilden sich innerhalb von drei Monaten rote stäbchenförmige Kristalle von 21.

Ausbeute: 0,22 g (0,16 mmol), 37 %

4.17 Darstellung von



Erster Syntheseweg: Zu einer Suspension von 0,3 g AgReO_4 (0,83 mmol) in 20 ml THF wird eine Lösung von 0,83 g $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$ (1,04 mmol) in 5 ml THF und 7,5 ml einer Lösung von PhNH_2 in THF ($c = 1$ mol/l) (7,5 mmol) gegeben. Anschließend werden in zwei Schritten jeweils 6,2 ml einer Lösung von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF ($c = 1$ mol/l) zugegeben. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich zunächst orangerot und dann dunkelrot. Nach 48 Stunden Rühren wird das Lösungsmittel abkondensiert und der dunkelrote Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen. Nach etwa vier Wochen bei -26 °C erhält man rote stäbchenförmige Kristalle von 22.

Alternativsynthese: 1,48 ml einer Lösung von $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ in THF ($c = 1$ mol/l) und 5 ml THF werden in einem Kolben vorgelegt. In einem Tropftrichter werden 4,43 ml einer Lösung von PhNH_2 in THF ($c = 1$ mol/l) und 4,43 ml einer Lösung von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF ($c = 1$ mol/l) zusammengegeben. Nach einer Stunde wird die entstandene Lösung von NaNHPh zur Siloxan-Lösung zugetropft. Nach einer weiteren Stunde werden nochmals 4,43 ml einer Lösung von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF ($c = 1$ mol/l) zugetropft. Wiederum nach einer Stunde werden 0,26 g AgReO_4 (0,74 mmol) zugegeben und eine Stunde gerührt. Nach 30 Minuten wird das inzwischen rot gefärbte Reaktionsgemisch mit 0,97 g YbBr_3 (2,95 mmol) versetzt und 24 Stunden gerührt. Anschließend wird die tiefrote Lösung vom Niederschlag abpipettiert, stark eingeeengt und der Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen. Nach vier Wochen bei -26 °C erhält man rote stäbchenförmige Kristalle von 22.

Ausbeute: 0,23 g (0,14 mmol), 39 %

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten röntgenographischen Kristallstrukturanalysen wurden mit einem Flächendetektor **STOE-SIEMENS-HUBER (Eigenbau)** beziehungsweise mit einem Flächendetektor **STOE IPDS** (Verbindung 1) vorgenommen. Als Strahlungsquelle diente eine Röntgenröhre mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71,073$ pm) und nachgeschaltetem Graphitmonochromator.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte mit Hilfe der Orientierungsparameter von circa 800 Reflexen aus mehreren Images bei verschiedenen Drehwinkeln ϕ . Die Reflexintensitäten wurden durch Definition einer dem Reflexprofil entsprechenden Integrationsbox ermittelt. Die angegebenen Standardabweichungen der Gittermetrik wurden mittels des Programms SAINT [115] berechnet und sind unterschätzt.

Die Bestimmung der Kristallstrukturen erfolgte mit den Programmen SHELXS-97 [116] und SHELXL-97 [117]. Die Atomformfaktoren sind, soweit sie nicht Bestandteil der zitierten Programme sind, von *Cromer* und *Mann* [118] übernommen.

- Datenreduktion: Skalierung der aus den Rohdaten berechneten F-Werte anhand der Referenzreflexe. Die Reflexintensitäten wurden durch Anwendung einer *Lorentzfaktor*- und *Polarisationskorrektur* umgerechnet. Eine Mittelung erfolgte über symmetrieäquivalente Reflexe.
- Zur Absorptionskorrektur wurde das Programm SADABS [119] verwendet.
- Lösung der Kristallstruktur mit Hilfe von *Patterson*- oder direkten Methoden und anschließenden Differenz-Fouriersynthesen.
- Optimierung der Atomparameter über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Full-Matrix-Least-Square-Verfeinerungen). Dabei wurde die folgende Gewichtsfunktion verwendet:

$$\frac{1}{w} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP \quad \text{mit} \quad P = \frac{\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3}$$

Die Werte für die Parameter a und b werden bei Anwendung des Programms SHELXL-97 [117] automatisch ermittelt und angepaßt. Für die so ermittelten Gütewerte gilt:

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

Nach der von *Debye* und *Waller* [120,121] abgeleiteten Theorie wird der Atomformfaktor f_0 , der sich auf ruhende Atome bezieht, mit einem temperaturabhängigen Faktor korrigiert:

$$f = f_0 \exp\left(-8\pi^2 U \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

Der Koeffizient U des Temperaturfaktors läßt sich mit der mittleren Schwingungsamplitude \bar{u} des Atoms senkrecht zur reflektierenden Netzebene durch folgende Beziehung in Verbindung setzen:

$$U = \bar{u}^2$$

Multipliziert man den isotropen Auslenkungsparameter U mit $8\pi^2$, so erhält man den sogenannten *Debye-Waller-Faktor* B .

Realistischer ist es, für die Atome im Kristall anisotrope Schwingungen zuzulassen. Dargestellt wird die anisotrope Schwingung eines Atoms durch ein Schwingungsellipsoid. Letzteres wird durch sechs Komponenten (U_{ij}) eines Tensors in seiner räumlichen Lage beschrieben. Für B und die Komponenten (U_{ij}) des Schwingungstensors gelten mit $T = -\ln(\frac{f}{f_0})$ folgende Zusammenhänge:

$$T_{\text{iso}} = B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad \text{bzw.} \quad T_{\text{aniso}} = 2\pi^2 \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^* \right)$$

U_{eq} berechnet sich aus den Koeffizienten U_{ij} nach der Gleichung:

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j \right)$$

Mit $i=1$ bis 3 bezeichnen h_i die *Millerschen* Indizes ($h_1 = h, h_2 = k, h_3 = l$), a_i die Gitterkonstanten und a_i^* die reziproken Gitterkonstanten.

Die Abbildungen der Molekülstrukturen wurden mit Hilfe des Programms DIAMOND [122] angefertigt.

In den folgenden Tabellen sind die Bindungslängen in [pm], die Bindungswinkel in [°] und die U_{eq} -Werte in [Å^2] angegeben. Soweit nichts anderes angegeben ist, sind alle Atome außer den Wasserstoffatomen sowie fehlgeordneten Atomen anisotrop verfeinert und die Positionen der Wasserstoffatome für idealisierte Positionen berechnet.

5.1 Daten zur Kristallstrukturanalyse von



Summenformel	$\text{C}_{98}\text{H}_{148}\text{N}_9\text{Na}_5\text{O}_{15}\text{Si}_6\text{Yb}_4$
Molekulargewicht	2667,92 g/mol
Temperatur	203(2) K
Wellenlänge	0,71069 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 15,859(3) \text{ \AA}, \alpha = 83,426(16)^\circ$ $b = 17,233(3) \text{ \AA}, \beta = 78,208(19)^\circ$ $c = 22,014(5) \text{ \AA}, \gamma = 74,531(18)^\circ$
Volumen	$5665(2) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte	$1,562 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$3,415 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	2670
Meßbereich 2θ	$4,2^\circ - 52^\circ$
Indexbereiche	$-19 \leq h \leq 19$ $-21 \leq k \leq 18$ $-27 \leq l \leq 25$
Gemessene Reflexe	34512
Unabhängige Reflexe	20411
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$]	13816
R_{int}	0,0462
Parameter	1237
R1; wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0456; 0,1079
Restelektronendichte / ($\text{e}/\text{\AA}^3$):	
höchster Peak; kleinstes Loch	0,925; -1,579

Bemerkung:Die Kohlenstoffatome von fünf der sieben THF-Moleküle weisen zum Teil Fehlordnungen im Besetzungsverhältnis von je 50 % auf. Die Wasserstoffatome an den Anilido-Liganden konnten nicht lokalisiert werden und wurden daher in ihren Lagen nicht berechnet.

Tabelle 5: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [\AA^2] für **1**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Yb(1)	0,0130(1)	0,2738(1)	0,2687(1)	0,03785(9)
Yb(2)	0,2140(1)	0,2091(1)	0,3344(1)	0,03901(9)
Yb(3)	0,1567(1)	0,0727(1)	0,2483(1)	0,04111(10)
Yb(4)	0,2320(1)	0,2414(1)	0,1710(1)	0,03611(9)
Na(1)	0,3896(3)	0,3202(3)	-0,0306(2)	0,0786(12)
Na(2)	0,3556(4)	0,2750(4)	0,5028(3)	0,113(2)
Na(3)	0,0093(2)	0,2624(2)	0,4349(2)	0,0569(9)
Na(4)	-0,0489(2)	0,1250(2)	0,1956(2)	0,0586(9)
Na(5)	0,0919(2)	0,4360(2)	0,1724(2)	0,0492(8)
Si(1)	0,0560(2)	0,4096(1)	0,3311(1)	0,0435(5)
Si(2)	-0,0604(2)	0,1363(2)	0,3492(1)	0,0505(6)
Si(3)	0,0101(1)	0,3009(2)	0,1262(1)	0,0413(5)
Si(4)	0,2686(2)	-0,0135(2)	0,3447(1)	0,0559(6)
Si(5)	0,3894(1)	0,2471(2)	0,2720(1)	0,0486(6)
Si(6)	0,3294(2)	0,0874(2)	0,1082(1)	0,0525(6)
N(1)	-0,0083(4)	0,4155(4)	0,2756(3)	0,0432(16)
N(2)	-0,0840(4)	0,2389(4)	0,3592(3)	0,0462(16)
N(3)	-0,0668(4)	0,2776(4)	0,1877(3)	0,0416(15)
N(4)	0,2309(5)	-0,0502(5)	0,2893(4)	0,059(2)
N(5)	0,3526(4)	0,2191(5)	0,3477(4)	0,055(2)
N(6)	0,3474(5)	0,1812(5)	0,0946(4)	0,0563(19)
N(7)	0,1669(5)	0,1889(5)	0,4416(3)	0,0531(18)
N(8)	0,0998(5)	0,0270(5)	0,1736(4)	0,058(2)
N(9)	0,2526(4)	0,3716(4)	0,1384(3)	0,0410(15)
O(1)	0,0904(3)	0,3125(3)	0,3437(2)	0,0428(13)
O(2)	0,0118(3)	0,1294(3)	0,2843(3)	0,0440(13)
O(3)	0,0917(3)	0,3019(3)	0,1598(2)	0,0394(12)
O(4)	0,2224(4)	0,0817(3)	0,3333(3)	0,0483(14)
O(5)	0,2997(3)	0,2512(4)	0,2453(3)	0,0461(13)
O(6)	0,2452(4)	0,1065(3)	0,1649(3)	0,0475(14)
O(7)	0,1483(3)	0,2022(3)	0,2561(2)	0,0346(11)
O(8)	0,4729(5)	0,3745(5)	-0,1100(4)	0,077(2)
O(9)	0,3379(5)	0,2538(5)	-0,0949(4)	0,088(2)
O(10)	0,4137(8)	0,2919(6)	0,5853(5)	0,121(4)
O(11)	0,3850(7)	0,3964(7)	0,4546(5)	0,122(4)
O(12)	-0,0530(5)	0,2706(6)	0,5368(4)	0,083(2)
O(13)	-0,1450(6)	0,0992(5)	0,1392(5)	0,091(3)
O(14)	0,0945(5)	0,5658(4)	0,1391(3)	0,0707(19)
C(1)	-0,0711(5)	0,4827(5)	0,2592(4)	0,046(2)
C(2)	-0,1425(6)	0,4763(6)	0,2347(5)	0,064(3)
C(3)	-0,2025(7)	0,5453(8)	0,2143(6)	0,084(4)
C(4)	-0,1957(8)	0,6206(8)	0,2201(6)	0,092(4)
C(5)	-0,1265(8)	0,6302(7)	0,2445(5)	0,075(3)
C(6)	-0,0660(6)	0,5622(6)	0,2654(5)	0,058(2)
C(7)	-0,0077(7)	0,4595(6)	0,4040(5)	0,067(3)

Tabelle 5: Fortsetzung

C(8)	0,1553(6)	0,4541(6)	0,3037(5)	0,057(2)
C(9)	-0,1574(5)	0,2815(6)	0,3980(4)	0,049(2)
C(10)	-0,1863(6)	0,3653(6)	0,3907(5)	0,067(3)
C(11)	-0,2572(8)	0,4083(8)	0,4295(6)	0,089(4)
C(12)	-0,3037(8)	0,3710(9)	0,4785(6)	0,089(4)
C(13)	-0,2778(7)	0,2889(9)	0,4884(5)	0,079(3)
C(14)	-0,2052(6)	0,2430(7)	0,4494(5)	0,063(3)
C(15)	-0,0097(7)	0,0692(7)	0,4127(5)	0,076(3)
C(16)	-0,1598(6)	0,1005(7)	0,3405(6)	0,077(3)
C(17)	-0,1567(5)	0,2897(5)	0,1855(4)	0,046(2)
C(18)	-0,2195(6)	0,2904(7)	0,2408(5)	0,061(3)
C(19)	-0,3089(6)	0,3003(8)	0,2391(6)	0,080(4)
C(20)	-0,3397(6)	0,3107(7)	0,1834(6)	0,076(3)
C(21)	-0,2790(6)	0,3088(6)	0,1297(5)	0,063(3)
C(22)	-0,1913(5)	0,2982(6)	0,1303(5)	0,054(2)
C(23)	0,0517(6)	0,2226(6)	0,0666(4)	0,058(2)
C(24)	-0,0286(5)	0,4022(6)	0,0850(4)	0,054(2)
C(25)	0,2560(6)	-0,1308(5)	0,2729(5)	0,056(2)
C(26)	0,2865(8)	-0,1948(7)	0,3153(7)	0,092(4)
C(27)	0,3094(12)	-0,2727(9)	0,3015(11)	0,133(7)
C(28)	0,3018(11)	-0,2911(9)	0,2434(11)	0,126(6)
C(29)	0,2712(10)	-0,2299(9)	0,2014(9)	0,113(5)
C(30)	0,2499(8)	-0,1502(7)	0,2177(7)	0,090(4)
C(31)	0,2331(8)	-0,0476(7)	0,4276(6)	0,080(3)
C(32)	0,3908(7)	-0,0318(7)	0,3304(7)	0,084(4)
C(33)	0,4105(6)	0,1898(6)	0,3887(5)	0,058(2)
C(34)	0,4908(7)	0,2152(7)	0,3857(5)	0,073(3)
C(35)	0,5464(9)	0,1844(10)	0,4290(8)	0,110(6)
C(36)	0,5281(10)	0,1281(10)	0,4764(8)	0,105(5)
C(37)	0,4511(9)	0,1074(9)	0,4801(6)	0,103(5)
C(38)	0,3931(7)	0,1363(7)	0,4386(5)	0,073(3)
C(39)	0,4869(6)	0,1721(7)	0,2340(6)	0,071(3)
C(40)	0,4144(6)	0,3480(6)	0,2544(5)	0,065(3)
C(41)	0,4262(6)	0,1986(6)	0,0632(5)	0,059(2)
C(42)	0,4833(7)	0,1557(7)	0,0125(5)	0,071(3)
C(43)	0,5595(7)	0,1745(8)	-0,0189(6)	0,081(3)
C(44)	0,5853(7)	0,2382(8)	-0,0045(6)	0,081(3)
C(45)	0,5330(6)	0,2839(7)	0,0452(5)	0,068(3)
C(46)	0,4556(6)	0,2633(6)	0,0774(4)	0,057(2)
C(47)	0,2956(7)	0,0443(6)	0,0452(5)	0,069(3)
C(48)	0,4248(7)	0,0106(7)	0,1337(6)	0,081(3)
C(49)	0,1743(6)	0,2339(8)	0,4879(4)	0,067(3)
C(50)	0,1730(7)	0,3166(7)	0,4774(5)	0,074(3)
C(51)	0,1744(8)	0,3644(10)	0,5237(7)	0,102(5)
C(52)	0,1818(11)	0,3304(14)	0,5809(8)	0,126(7)
C(53)	0,1862(11)	0,2529(13)	0,5948(6)	0,120(6)
C(54)	0,1847(8)	0,2001(10)	0,5482(6)	0,097(4)

Tabelle 5: Fortsetzung

C(55)	0,0558(7)	-0,0309(6)	0,1705(5)	0,060(2)
C(56)	0,0079(7)	-0,0594(6)	0,2236(7)	0,074(3)
C(57)	-0,0393(10)	-0,1162(9)	0,2229(9)	0,107(5)
C(58)	-0,0409(12)	-0,1443(10)	0,1673(12)	0,124(7)
C(59)	0,0050(13)	-0,1164(10)	0,1115(11)	0,128(7)
C(60)	0,0544(9)	-0,0608(7)	0,1134(6)	0,083(4)
C(61)	0,2599(5)	0,4080(5)	0,0801(4)	0,0423(18)
C(62)	0,2149(5)	0,3931(6)	0,0357(4)	0,052(2)
C(63)	0,2180(6)	0,4339(7)	-0,0226(5)	0,064(3)
C(64)	0,2666(8)	0,4909(7)	-0,0398(6)	0,078(3)
C(65)	0,3151(8)	0,5046(7)	0,0005(6)	0,075(3)
C(66)	0,3134(6)	0,4639(6)	0,0598(5)	0,062(3)
C(67)	0,4558(10)	0,3882(11)	-0,1725(6)	0,104(5)
C(68)	0,4708(13)	0,4681(12)	-0,1956(8)	0,134(7)
C(69)	0,5216(14)	0,4878(11)	-0,1534(9)	0,137(7)
C(70)	0,5341(9)	0,4194(10)	-0,1056(7)	0,098(4)
C(71)	0,2542(9)	0,2321(9)	-0,0748(8)	0,100(4)
C(72)	0,2586(12)	0,1676(11)	-0,1149(10)	0,137(7)
C(73A)	0,365(3)	0,150(3)	-0,161(2)	0,153(15)
C(73B)	0,3485(14)	0,1279(14)	-0,1247(12)	0,068(6)
C(74)	0,3980(11)	0,1973(10)	-0,1370(7)	0,112(5)
C(75A)	0,491(2)	0,2473(17)	0,6092(17)	0,107(10)
C(75B)	0,451(3)	0,229(2)	0,6244(18)	0,123(12)
C(76A)	0,503(4)	0,296(4)	0,657(3)	0,27(3)
C(76B)	0,442(2)	0,2624(19)	0,6843(14)	0,096(8)
C(77)	0,4254(16)	0,3528(14)	0,6712(9)	0,151(8)
C(78A)	0,429(2)	0,3693(17)	0,5952(16)	0,123(10)
C(78B)	0,3667(17)	0,3615(17)	0,6294(13)	0,086(7)
C(79)	0,3405(13)	0,4452(12)	0,4117(9)	0,144(8)
C(80)	0,4041(15)	0,4961(12)	0,3722(9)	0,140(7)
C(81)	0,4896(17)	0,4457(15)	0,3872(12)	0,168(9)
C(82)	0,4702(14)	0,4100(12)	0,4476(12)	0,151(9)
C(83A)	-0,070(2)	0,338(2)	0,5738(16)	0,098(10)
C(83B)	-0,105(3)	0,342(2)	0,5657(17)	0,111(12)
C(84A)	-0,055(3)	0,286(3)	0,6382(19)	0,114(11)
C(84B)	-0,095(3)	0,326(2)	0,6335(19)	0,124(12)
C(85)	-0,0593(15)	0,2244(17)	0,6403(8)	0,167(10)
C(86)	-0,0627(13)	0,2020(13)	0,5770(8)	0,137(6)
C(87)	-0,2272(10)	0,0849(10)	0,1683(7)	0,106(5)
C(88)	-0,2753(12)	0,0809(13)	0,1158(10)	0,147(8)
C(89A)	-0,214(2)	0,087(2)	0,0514(17)	0,111(11)
C(89B)	-0,197(2)	0,045(2)	0,0694(16)	0,102(9)
C(90)	-0,1316(10)	0,0949(9)	0,0728(7)	0,098(4)
C(91)	0,0485(10)	0,6078(9)	0,0918(7)	0,103(5)
C(92A)	0,059(3)	0,678(3)	0,078(2)	0,145(14)
C(92B)	0,1098(11)	0,6644(11)	0,0579(8)	0,045(4)
C(93)	0,1570(12)	0,6739(9)	0,1044(7)	0,117(5)

Tabelle 5: Fortsetzung

C(94A)	0,1549(16)	0,6122(15)	0,1527(11)	0,061(6)
C(94B)	0,1189(18)	0,6266(17)	0,1617(12)	0,075(7)
O(1L)	0,660(3)	0,934(5)	0,3813(19)	0,76(7)
C(1L)	0,7522(19)	0,927(2)	0,3278(15)	0,220(13)
C(2L)	0,714(2)	0,896(2)	0,2799(16)	0,32(3)
C(3L)	0,6338(17)	0,9619(19)	0,2806(14)	0,220(13)
C(4L)	0,624(3)	1,0059(19)	0,3398(16)	0,27(2)

Tabelle 6: Bindungslängen in [pm] in 1

Yb(1)-O(7)	215,1(5)	Yb(1)-N(3)	237,5(6)	Yb(1)-N(2)	238,0(7)
Yb(1)-N(1)	239,2(7)	Yb(1)-O(2)	247,9(5)	Yb(1)-O(1)	248,9(5)
Yb(1)-O(3)	252,5(5)	Yb(2)-O(4)	216,6(6)	Yb(2)-O(7)	221,7(5)
Yb(2)-O(1)	226,1(5)	Yb(2)-O(5)	231,0(6)	Yb(2)-N(5)	233,0(6)
Yb(2)-N(7)	234,1(7)	Yb(3)-O(6)	219,6(6)	Yb(3)-O(7)	222,4(5)
Yb(3)-O(2)	225,7(5)	Yb(3)-N(4)	231,4(7)	Yb(3)-N(8)	232,7(7)
Yb(3)-O(4)	235,9(5)	Yb(4)-O(5)	217,6(5)	Yb(4)-O(7)	221,5(5)
Yb(4)-O(3)	224,2(4)	Yb(4)-O(6)	229,4(6)	Yb(4)-N(6)	231,9(7)
Yb(4)-N(9)	236,4(7)	Na(1)-O(8)	223,9(9)	Na(1)-O(9)	230,8(9)
Na(1)-C(46)	276,7(10)	Na(1)-C(41)	280,1(11)	Na(1)-C(62)	288,0(9)
Na(1)-C(63)	288,2(10)	Na(1)-C(42)	297,7(12)	Na(1)-C(45)	298,6(11)
Na(1)-C(64)	307,6(12)	Na(1)-C(61)	309,8(9)	Na(2)-O(10)	227,7(10)
Na(2)-O(11)	235,3(14)	Na(2)-C(38)	278,1(13)	Na(2)-C(51)	284,8(12)
Na(2)-C(33)	291,5(11)	Na(2)-C(52)	291,6(17)	Na(2)-C(37)	292,7(14)
Na(2)-C(50)	294,6(11)	Na(2)-C(34)	307,9(13)	Na(2)-C(53)	310,0(19)
Na(3)-O(12)	226,2(9)	Na(3)-O(1)	236,1(7)	Na(3)-N(7)	250,8(8)
Na(3)-N(2)	257,4(8)	Na(3)-C(9)	284,8(9)	Na(3)-C(49)	298,0(9)
Na(4)-O(13)	230,7(8)	Na(4)-O(2)	236,3(6)	Na(4)-N(8)	249,9(8)
Na(4)-N(3)	255,8(8)	Na(4)-C(55)	280,6(10)	Na(4)-C(17)	290,6(9)
Na(4)-C(56)	308,9(12)	Na(5)-O(14)	228,1(8)	Na(5)-O(3)	235,9(6)
Na(5)-N(9)	248,8(7)	Na(5)-N(1)	254,2(8)	Na(5)-C(1)	286,5(9)
Na(5)-C(61)	296,3(9)	Si(1)-O(1)	162,6(6)	Si(1)-N(1)	172,4(7)
Si(1)-C(7)	187,7(10)	Si(1)-C(8)	189,1(10)	Si(2)-O(2)	163,2(6)
Si(2)-N(2)	173,6(8)	Si(2)-C(15)	187,8(11)	Si(2)-C(16)	189,0(10)
Si(3)-O(3)	162,0(5)	Si(3)-N(3)	171,4(7)	Si(3)-C(24)	188,2(9)
Si(3)-C(23)	188,5(9)	Si(4)-O(4)	162,2(6)	Si(4)-N(4)	170,7(8)
Si(4)-C(32)	184,5(11)	Si(4)-C(31)	187,3(12)	Si(5)-O(5)	162,8(5)
Si(5)-N(5)	170,9(8)	Si(5)-C(39)	184,7(10)	Si(5)-C(40)	186,7(11)
Si(6)-O(6)	162,1(6)	Si(6)-N(6)	169,9(9)	Si(6)-C(48)	186,2(10)
Si(6)-C(47)	187,5(10)	N(1)-C(1)	137,8(10)	N(2)-C(9)	138,0(11)
N(3)-C(17)	139,5(9)	N(4)-C(25)	140,8(11)	N(5)-C(33)	137,7(11)
N(6)-C(41)	138,9(12)	N(7)-C(49)	139,1(13)	N(8)-C(55)	137,7(12)
N(9)-C(61)	135,7(10)	O(8)-C(70)	141,6(14)	O(8)-C(67)	143,9(15)
O(9)-C(74)	143,8(16)	O(9)-C(71)	144,4(15)	O(10)-C(75B)	138(4)
O(10)-C(75A)	142(3)	O(10)-C(78A)	146(3)	O(10)-C(78B)	156(3)
O(11)-C(79)	136,6(17)	O(11)-C(82)	141(2)	O(12)-C(86)	141,6(19)
O(12)-C(83A)	143(3)	O(12)-C(83B)	142(4)	O(13)-C(87)	140,2(16)

Tabelle 6: Fortsetzung

O(13)-C(90)	144,2(16)	O(14)-C(94B)	138(3)	O(14)-C(91)	141,2(14)
O(14)-C(94A)	149(2)	O(1L)-C(4L)	151(5)	O(1L)-C(1L)	167(5)
C(1L)-C(2L)	152(3)	C(2L)-C(3L)	146(3)	C(3L)-C(4L)	154(3)

Tabelle 7: Bindungswinkel in [°] in $\underline{1}$

O(7)-Yb(1)-N(3)	116,8(2)	O(7)-Yb(1)-N(2)	116,1(2)
N(3)-Yb(1)-N(2)	103,1(2)	O(7)-Yb(1)-N(1)	116,4(2)
N(3)-Yb(1)-N(1)	99,4(2)	N(2)-Yb(1)-N(1)	102,5(2)
O(7)-Yb(1)-O(2)	71,37(18)	N(3)-Yb(1)-O(2)	84,9(2)
N(2)-Yb(1)-O(2)	64,6(2)	N(1)-Yb(1)-O(2)	167,1(2)
O(7)-Yb(1)-O(1)	71,16(17)	N(3)-Yb(1)-O(1)	163,2(2)
N(2)-Yb(1)-O(1)	84,8(2)	N(1)-Yb(1)-O(1)	64,12(19)
O(2)-Yb(1)-O(1)	111,90(18)	O(7)-Yb(1)-O(3)	70,50(17)
N(3)-Yb(1)-O(3)	63,89(19)	N(2)-Yb(1)-O(3)	166,7(2)
N(1)-Yb(1)-O(3)	83,3(2)	O(2)-Yb(1)-O(3)	109,43(18)
O(1)-Yb(1)-O(3)	108,52(17)	O(4)-Yb(2)-O(7)	76,01(19)
O(4)-Yb(2)-O(1)	127,9(2)	O(7)-Yb(2)-O(1)	74,58(17)
O(4)-Yb(2)-O(5)	109,9(2)	O(7)-Yb(2)-O(5)	73,51(18)
O(1)-Yb(2)-O(5)	101,6(2)	O(4)-Yb(2)-N(5)	106,7(2)
O(7)-Yb(2)-N(5)	137,5(2)	O(1)-Yb(2)-N(5)	124,0(2)
O(5)-Yb(2)-N(5)	65,7(2)	O(4)-Yb(2)-N(7)	84,2(3)
O(7)-Yb(2)-N(7)	129,9(2)	O(1)-Yb(2)-N(7)	82,9(2)
O(5)-Yb(2)-N(7)	156,0(2)	N(5)-Yb(2)-N(7)	92,1(3)
O(6)-Yb(3)-O(7)	75,12(19)	O(6)-Yb(3)-O(2)	129,7(2)
O(7)-Yb(3)-O(2)	74,54(18)	O(6)-Yb(3)-N(4)	107,5(3)
O(7)-Yb(3)-N(4)	136,7(2)	O(2)-Yb(3)-N(4)	122,1(3)
O(6)-Yb(3)-N(8)	81,2(3)	O(7)-Yb(3)-N(8)	123,4(2)
O(2)-Yb(3)-N(8)	83,3(2)	N(4)-Yb(3)-N(8)	99,2(3)
O(6)-Yb(3)-O(4)	105,9(2)	O(7)-Yb(3)-O(4)	72,11(18)
O(2)-Yb(3)-O(4)	101,6(2)	N(4)-Yb(3)-O(4)	65,6(2)
N(8)-Yb(3)-O(4)	164,4(2)	O(5)-Yb(4)-O(7)	76,24(19)
O(5)-Yb(4)-O(3)	128,3(2)	O(7)-Yb(4)-O(3)	75,08(18)
O(5)-Yb(4)-O(6)	106,8(2)	O(7)-Yb(4)-O(6)	73,37(19)
O(3)-Yb(4)-O(6)	104,86(19)	O(5)-Yb(4)-N(6)	103,3(3)
O(7)-Yb(4)-N(6)	137,4(2)	O(3)-Yb(4)-N(6)	126,8(2)
O(6)-Yb(4)-N(6)	66,0(2)	O(5)-Yb(4)-N(9)	83,6(2)
O(7)-Yb(4)-N(9)	129,0(2)	O(3)-Yb(4)-N(9)	82,3(2)
O(6)-Yb(4)-N(9)	157,6(2)	N(6)-Yb(4)-N(9)	92,5(3)
O(8)-Na(1)-O(9)	93,4(3)	O(10)-Na(2)-O(11)	89,6(4)
O(12)-Na(3)-O(1)	150,5(3)	O(12)-Na(3)-N(7)	101,1(3)
O(1)-Na(3)-N(7)	77,5(2)	O(12)-Na(3)-N(2)	118,3(3)
O(1)-Na(3)-N(2)	83,3(2)	N(7)-Na(3)-N(2)	126,7(3)
O(13)-Na(4)-O(2)	157,3(4)	O(13)-Na(4)-N(8)	110,5(3)
O(2)-Na(4)-N(8)	77,5(2)	O(13)-Na(4)-N(3)	107,7(3)
O(2)-Na(4)-N(3)	83,4(2)	N(8)-Na(4)-N(3)	122,2(3)
O(14)-Na(5)-O(3)	154,9(3)	O(14)-Na(5)-N(9)	98,2(3)

Tabelle 7: Fortsetzung

O(3)-Na(5)-N(9)	77,4(2)	O(14)-Na(5)-N(1)	116,7(3)
O(3)-Na(5)-N(1)	83,6(2)	N(9)-Na(5)-N(1)	128,8(2)
O(1)-Si(1)-N(1)	101,3(3)	C(7)-Si(1)-C(8)	106,8(5)
O(2)-Si(2)-N(2)	100,9(3)	C(15)-Si(2)-C(16)	106,7(6)
O(3)-Si(3)-N(3)	102,2(3)	C(24)-Si(3)-C(23)	108,4(5)
O(4)-Si(4)-N(4)	99,0(3)	C(32)-Si(4)-C(31)	107,2(6)
O(5)-Si(5)-N(5)	97,9(3)	C(39)-Si(5)-C(40)	107,4(5)
O(6)-Si(6)-N(6)	98,3(3)	C(48)-Si(6)-C(47)	107,4(5)
Si(1)-N(1)-Yb(1)	97,7(3)	Si(2)-N(2)-Yb(1)	97,7(3)
Si(3)-N(3)-Yb(1)	98,4(3)	Si(4)-N(4)-Yb(3)	97,3(3)
Si(5)-N(5)-Yb(2)	96,6(3)	Si(6)-N(6)-Yb(4)	96,2(3)
Si(1)-O(1)-Yb(2)	142,9(3)	Si(1)-O(1)-Yb(1)	96,8(2)
Yb(2)-O(1)-Yb(1)	99,20(19)	Si(2)-O(2)-Yb(3)	140,0(3)
Si(2)-O(2)-Yb(1)	96,9(3)	Yb(3)-O(2)-Yb(1)	99,7(2)
Si(3)-O(3)-Yb(4)	145,8(3)	Si(3)-O(3)-Yb(1)	95,4(2)
Yb(4)-O(3)-Yb(1)	99,09(19)	Si(4)-O(4)-Yb(2)	153,8(3)
Si(4)-O(4)-Yb(3)	98,1(3)	Yb(2)-O(4)-Yb(3)	104,4(2)
Si(5)-O(5)-Yb(4)	151,9(4)	Si(5)-O(5)-Yb(2)	99,7(3)
Yb(4)-O(5)-Yb(2)	104,2(2)	Si(6)-O(6)-Yb(3)	153,5(4)
Si(6)-O(6)-Yb(4)	99,5(3)	Yb(3)-O(6)-Yb(4)	104,8(2)
Yb(1)-O(7)-Yb(4)	112,6(2)	Yb(1)-O(7)-Yb(2)	112,0(2)
Yb(4)-O(7)-Yb(2)	106,1(2)	Yb(1)-O(7)-Yb(3)	111,9(2)
Yb(4)-O(7)-Yb(3)	106,6(2)	Yb(2)-O(7)-Yb(3)	107,4(2)
C(4L)-O(1L)-C(1L)	83(4)	C(2L)-C(1L)-O(1L)	93(3)
C(3L)-C(2L)-C(1L)	97(2)	C(2L)-C(3L)-C(4L)	106(2)
O(1L)-C(4L)-C(3L)	98(3)		

5.2 Daten zur Kristallstrukturanalyse von

2

Summenformel	$\text{C}_{72}\text{H}_{116}\text{N}_6\text{Na}_4\text{O}_{12}\text{Si}_6\text{Yb}_2$
Molekulargewicht	1864,29 g/mol
Temperatur	133 K
Wellenlänge	0,71069 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 11,401(2)$ Å, $\alpha = 76,090(10)^\circ$ $b = 16,468(2)$ Å, $\beta = 77,340(10)^\circ$ $c = 24,831(3)$ Å, $\gamma = 75,250(10)^\circ$
Volumen	4313,8(11) Å ³
Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte	1,435 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	2,315 mm ⁻¹
F(000)	1908
Meßbereich 2θ	4,6°– 49°
Indexbereiche	$-13 \leq h \leq 13$ $-17 \leq k \leq 19$ $-29 \leq l \leq 29$
Gemessene Reflexe	52465
Unabhängige Reflexe	14491
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$]	9509
R_{int}	0,0578
Parameter	927
R1; wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0425; 0,0811
Restelektronendichte / (e/Å ³):	
höchster Peak; kleinstes Loch	2,426; -1,134

Bemerkung: Die Kohlenstoffatome der THF-Moleküle sind zum Teil fehlgeordnet und ihre Splitlagen zu je 50 % besetzt. Das Strukturmodell mit der oben angegebenen langen c-Achse führt zu zwei unabhängigen halben Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Aufgrund der erfüllten Auslöschungsbedingung $l = 2n$ für $00l$ wurde die c-Achse halbiert, was zu einem kom-

pletten Molekül führt, in dem allerdings die Na-Atome fehlgeordnet sind. Daher wurde die Elementarzelle mit der langen c-Achse beibehalten.

Tabelle 9: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in $[\text{\AA}^2]$ für $\underline{2}$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Yb(1)	0,0505(1)	0,8841(1)	0,0033(1)	0,02363(9)
Yb(2)	1,0607(1)	-0,1140(1)	0,4985(1)	0,02409(9)
Na(1)	0,2039(2)	0,6689(2)	0,0900(1)	0,0382(6)
Na(2)	-0,1583(2)	0,9742(2)	0,1124(1)	0,0317(6)
Na(3)	1,2396(2)	-0,2803(2)	0,5900(1)	0,0418(7)
Na(4)	0,8370(2)	-0,0385(2)	0,6097(1)	0,0337(6)
Si(1)	0,1181(2)	0,8347(1)	-0,1309(1)	0,0279(4)
Si(2)	0,2861(2)	0,7318(1)	-0,0467(1)	0,0278(4)
Si(3)	-0,2218(2)	0,9467(1)	-0,0044(1)	0,0254(4)
Si(4)	1,1450(2)	-0,1547(1)	0,3618(1)	0,0307(5)
Si(5)	1,3062(2)	-0,2605(1)	0,4474(1)	0,0288(4)
Si(6)	1,2121(2)	0,0587(1)	0,5106(1)	0,0256(4)
O(1)	0,1016(4)	0,8996(3)	-0,0892(2)	0,0261(10)
O(2)	0,1914(4)	0,7651(3)	0,0067(2)	0,0256(10)
O(3)	-0,1269(4)	0,9996(2)	0,0057(2)	0,0219(10)
O(4)	0,2302(5)	0,5205(3)	0,1161(2)	0,056(2)
O(5)	0,3904(5)	0,6885(3)	0,1019(2)	0,0448(13)
O(6)	-0,2712(4)	0,9167(3)	0,1983(2)	0,0418(13)
O(7)	1,1215(4)	-0,0917(3)	0,4060(2)	0,0294(11)
O(8)	1,2132(4)	-0,2264(3)	0,5004(2)	0,0287(11)
O(9)	1,1239(4)	0,0048(3)	0,4959(2)	0,0249(10)
O(10)	1,4072(5)	-0,2685(4)	0,6225(2)	0,067(2)
O(11)	1,2684(5)	-0,4254(3)	0,6164(2)	0,0550(14)
O(12)	0,7069(4)	-0,0876(3)	0,6927(2)	0,0440(13)
N(1)	0,2104(5)	0,7381(3)	-0,1026(2)	0,0293(13)
N(2)	-0,1327(5)	0,8447(3)	0,0056(2)	0,0284(13)
N(3)	0,0342(5)	0,8720(3)	0,1020(2)	0,0319(14)
N(4)	1,2308(5)	-0,2535(4)	0,3915(2)	0,0334(14)
N(5)	1,1141(5)	0,1570(3)	0,5064(2)	0,0261(13)
N(6)	1,0397(5)	-0,1348(3)	0,5981(2)	0,0296(14)
C(1)	-0,0289(6)	0,8157(5)	-0,1418(3)	0,039(2)
C(2)	0,1978(7)	0,8775(5)	-0,2032(3)	0,040(2)
C(3)	0,2389(6)	0,6672(4)	-0,1312(3)	0,031(2)
C(4)	0,1647(7)	0,6077(4)	-0,1185(3)	0,041(2)
C(5)	0,1943(8)	0,5389(5)	-0,1465(3)	0,046(2)
C(6)	0,2960(8)	0,5287(5)	-0,1872(3)	0,045(2)
C(7)	0,3697(8)	0,5873(5)	-0,2014(3)	0,053(2)
C(8)	0,3417(7)	0,6566(5)	-0,1738(3)	0,041(2)
C(9)	0,3622(7)	0,6174(4)	-0,0249(3)	0,040(2)
C(10)	0,4069(6)	0,7971(5)	-0,0730(3)	0,039(2)
C(11)	-0,3686(6)	0,9634(5)	0,0481(3)	0,041(2)
C(12)	-0,2648(6)	0,9854(4)	-0,0760(3)	0,033(2)

Tabelle 9: Fortsetzung

C(13)	-0,1661(6)	0,7692(4)	0,0066(3)	0,027(2)
C(14)	-0,2833(6)	0,7632(4)	0,0008(3)	0,036(2)
C(15)	-0,3122(7)	0,6847(5)	0,0048(3)	0,044(2)
C(16)	-0,2287(7)	0,6087(5)	0,0146(3)	0,046(2)
C(17)	-0,1092(7)	0,6137(5)	0,0185(3)	0,040(2)
C(18)	-0,0789(7)	0,6918(4)	0,0139(3)	0,034(2)
C(19)	0,0288(6)	0,7982(4)	0,1414(3)	0,028(2)
C(20)	0,0973(7)	0,7717(5)	0,1863(3)	0,036(2)
C(21)	0,0952(8)	0,6952(5)	0,2243(3)	0,049(2)
C(22)	0,0258(8)	0,6401(5)	0,2189(3)	0,050(2)
C(23)	-0,0440(8)	0,6647(5)	0,1760(3)	0,047(2)
C(24)	-0,0424(6)	0,7407(4)	0,1379(3)	0,034(2)
C(25)	-0,3522(7)	0,8600(5)	0,2040(3)	0,049(2)
C(26)	-0,3590(9)	0,8095(6)	0,2635(4)	0,068(3)
C(27)	-0,2543(11)	0,8173(7)	0,2828(4)	0,095(4)
C(28)	-0,2173(8)	0,8948(5)	0,2490(3)	0,052(2)
C(29)	0,1441(10)	0,4691(6)	0,1209(5)	0,082(3)
C(30)	0,2091(10)	0,3775(6)	0,1373(4)	0,070(3)
C(31A)	0,2990(17)	0,3863(12)	0,1766(8)	0,051(5)
C(31B)	0,3124(24)	0,3791(16)	0,1506(11)	0,087(8)
C(32A)	0,3156(15)	0,4714(11)	0,1594(7)	0,049(4)
C(32B)	0,3327(26)	0,4681(18)	0,1257(12)	0,113(9)
C(33)	0,4825(8)	0,6382(5)	0,1358(4)	0,057(2)
C(34)	0,5415(8)	0,7006(5)	0,1508(4)	0,054(2)
C(35)	0,4423(7)	0,7829(5)	0,1448(4)	0,053(2)
C(36)	0,3888(7)	0,7765(5)	0,0956(3)	0,042(2)
C(37)	1,2361(7)	-0,1118(5)	0,2927(3)	0,048(2)
C(38)	1,0006(7)	-0,1692(5)	0,3456(3)	0,044(2)
C(39)	1,2500(7)	-0,3249(4)	0,3652(3)	0,033(2)
C(40)	1,1675(8)	-0,3787(5)	0,3800(3)	0,045(2)
C(41)	1,1846(9)	-0,4489(5)	0,3552(3)	0,057(2)
C(42)	1,2874(9)	-0,4674(5)	0,3149(4)	0,057(2)
C(43)	1,3690(8)	-0,4151(6)	0,2996(3)	0,051(2)
C(44)	1,3520(7)	-0,3445(5)	0,3244(3)	0,045(2)
C(45)	1,4290(7)	-0,1956(5)	0,4224(3)	0,044(2)
C(46)	1,3845(7)	-0,3756(5)	0,4677(3)	0,045(2)
C(47)	1,3580(6)	0,0559(5)	0,4565(3)	0,044(2)
C(48)	1,2616(7)	0,0077(5)	0,5809(3)	0,041(2)
C(49)	1,1363(6)	0,2358(4)	0,5067(3)	0,027(2)
C(50)	1,2393(6)	0,2447(5)	0,5274(3)	0,036(2)
C(51)	1,2618(7)	0,3237(5)	0,5248(3)	0,043(2)
C(52)	1,1843(7)	0,3975(5)	0,5028(3)	0,046(2)
C(53)	1,0802(7)	0,3921(5)	0,4857(3)	0,037(2)
C(54)	1,0553(7)	0,3130(4)	0,4886(3)	0,031(2)
C(55)	1,0255(6)	-0,2055(4)	0,6407(3)	0,028(2)
C(56)	1,0844(7)	-0,2274(5)	0,6883(3)	0,038(2)
C(57)	1,0721(8)	-0,3013(5)	0,7286(3)	0,051(2)

Tabelle 9: Fortsetzung

C(58)	1,0007(9)	-0,3531(5)	0,7240(4)	0,063(3)
C(59)	0,9381(8)	-0,3316(5)	0,6780(3)	0,049(2)
C(60)	0,9482(7)	-0,2586(4)	0,6378(3)	0,037(2)
C(61A)	1,5148(15)	-0,2722(12)	0,5818(7)	0,049(4)
C(61B)	1,5318(16)	-0,3192(13)	0,5968(8)	0,056(5)
C(62)	1,6250(8)	-0,2983(6)	0,6166(3)	0,065(3)
C(63)	1,5648(8)	-0,2738(6)	0,6720(4)	0,066(3)
C(64)	1,4324(8)	-0,2354(7)	0,6654(4)	0,068(3)
C(65)	1,2046(12)	-0,4774(7)	0,6018(5)	0,095(4)
C(66)	1,1970(13)	-0,5505(8)	0,6458(5)	0,114(5)
C(67A)	1,3106(22)	-0,5633(15)	0,6684(10)	0,080(7)
C(67B)	1,2675(20)	-0,5483(13)	0,6883(9)	0,062(6)
C(68)	1,3348(10)	-0,4757(6)	0,6593(4)	0,079(3)
C(69)	0,7596(8)	-0,1348(6)	0,7421(3)	0,059(2)
C(70)	0,6623(9)	-0,1176(7)	0,7921(3)	0,079(3)
C(71)	0,5487(9)	-0,0951(9)	0,7706(4)	0,101(4)
C(72)	0,5765(7)	-0,0550(6)	0,7099(3)	0,055(2)

Tabelle 10: Bindungslängen in [pm] in $\underline{2}$

Yb(1)-O(3)#2	224,3(4)	Yb(2)-N(5)#1	231,3(5)	Yb(2)-O(9)#1	239,8(4)
Na(2)-O(1)#2	223,9(5)	Na(4)-O(7)#1	223,8(5)	Na(4)-O(9)#1	251,0(5)
O(1)-Si(1)	161,1(4)	O(1)-Yb(1)	221,1(4)	O(1)-Na(2)#2	223,9(5)
O(2)-Si(2)	162,6(4)	O(2)-Yb(1)	219,2(4)	O(2)-Na(1)	229,1(5)
O(3)-Si(3)	164,2(4)	O(3)-Yb(1)#2	224,3(4)	O(3)-Yb(1)	239,8(4)
O(3)-Na(2)	254,0(5)	O(4)-Na(1)	233,1(6)	O(5)-Na(1)	232,0(6)
O(6)-Na(2)	235,5(5)	O(7)-Si(4)	162,1(5)	O(7)-Yb(2)	221,7(4)
O(7)-Na(4)#1	223,8(5)	O(8)-Si(5)	161,6(5)	O(8)-Yb(2)	219,2(4)
O(8)-Na(3)	224,4(5)	O(9)-Si(6)	164,4(4)	O(9)-Yb(2)	223,4(4)
O(9)-Yb(2)#1	239,8(4)	O(9)-Na(4)#1	251,0(5)	O(10)-Na(3)	229,9(6)
O(11)-Na(3)	227,8(6)	O(12)-Na(4)	236,0(5)	N(1)-Si(1)	175,2(6)
N(1)-Si(2)	175,9(6)	N(2)-Si(3)	171,9(6)	N(2)-Yb(1)	232,6(5)
N(3)-Yb(1)	237,9(5)	N(3)-Na(2)	240,8(6)	N(4)-Si(5)	175,3(6)
N(4)-Si(4)	175,5(6)	N(5)-Si(6)	171,2(6)	N(5)-Yb(2)#1	231,3(5)
N(6)-Yb(2)	238,1(5)	N(6)-Na(4)	244,9(6)	N(6)-Na(3)	286,8(6)
C(1)-Si(1)	186,7(7)	C(2)-Si(1)	188,3(7)	C(3)-N(1)	144,1(8)
C(9)-Si(2)	186,5(7)	C(10)-Si(2)	187,2(7)	C(11)-Si(3)	188,5(7)
C(12)-Si(3)	186,8(7)	C(13)-N(2)	138,2(8)	C(19)-N(3)	137,0(8)
C(19)-Na(1)	285,7(7)	C(24)-Na(1)	286,6(7)	C(37)-Si(4)	187,9(7)
C(38)-Si(4)	186,0(7)	C(39)-N(4)	142,6(8)	C(45)-Si(5)	188,4(7)
C(46)-Si(5)	187,6(7)	C(47)-Si(6)	189,4(7)	C(48)-Si(6)	188,5(7)
C(49)-N(5)	138,7(8)	C(55)-N(6)	139,0(8)	C(55)-Na(3)	263,3(7)
C(56)-Na(3)	286,4(7)				

Tabelle 11: Bindungswinkel in [°] in **2**

Si(1)-N(1)-Si(2)	120,7(3)	Si(3)-N(2)-Yb(1)	96,5(2)
Si(5)-N(4)-Si(4)	120,1(3)	Si(6)-N(5)-Yb(2)#1	97,5(2)
Si(1)-O(1)-Yb(1)	131,8(2)	Yb(1)-O(1)-Na(2)#2	101,7(2)
Si(2)-O(2)-Yb(1)	126,1(2)	Yb(1)-O(2)-Na(1)	120,0(2)
Si(3)-O(3)-Yb(1)#2	155,0(2)	Si(3)-O(3)-Yb(1)	96,0(2)
Yb(1)#2-O(3)-Yb(1)	104,4(2)	Yb(1)#2-O(3)-Na(2)	92,1(2)
Yb(1)-O(3)-Na(2)	91,4(2)	Si(4)-O(7)-Yb(2)	130,7(2)
Yb(2)-O(7)-Na(4)#1	100,6(2)	Si(5)-O(8)-Yb(2)	127,6(2)
Yb(2)-O(8)-Na(3)	108,9(2)	Si(6)-O(9)-Yb(2)	154,1(2)
Si(6)-O(9)-Yb(2)#1	96,3(2)	Yb(2)-O(9)-Yb(2)#1	104,7(2)
Yb(2)-O(9)-Na(4)#1	92,4(2)	Yb(2)#1-O(9)-Na(4)#1	92,8(2)
O(2)-Na(1)-O(5)	96,2(2)	O(2)-Na(1)-O(4)	134,4(2)
O(5)-Na(1)-O(4)	101,3(2)	O(1)#2-Na(2)-O(6)	127,5(2)
O(1)#2-Na(2)-N(3)	103,5(2)	O(6)-Na(2)-N(3)	105,0(2)
O(1)#2-Na(2)-O(3)	79,0(2)	O(6)-Na(2)-O(3)	146,6(2)
N(3)-Na(2)-O(3)	84,4(2)	O(8)-Na(3)-O(11)	115,6(2)
O(8)-Na(3)-O(10)	121,5(2)	O(11)-Na(3)-O(10)	96,1(2)
O(8)-Na(3)-N(6)	76,3(2)	O(11)-Na(3)-N(6)	137,4(2)
O(10)-Na(3)-N(6)	112,4(2)	C(55)-Na(3)-N(6)	28,9(2)
C(56)-Na(3)-N(6)	50,9(2)	O(7)#1-Na(4)-O(12)	120,3(2)
O(7)#1-Na(4)-N(6)	104,3(2)	O(12)-Na(4)-N(6)	112,5(2)
O(7)#1-Na(4)-O(9)#1	79,6(2)	O(12)-Na(4)-O(9)#1	147,2(2)
N(6)-Na(4)-O(9)#1	83,8(2)	O(1)-Si(1)-N(1)	106,7(2)
C(1)-Si(1)-C(2)	105,4(3)	O(2)-Si(2)-N(1)	112,1(3)
C(9)-Si(2)-C(10)	108,9(3)	O(3)-Si(3)-N(2)	99,7(2)
C(12)-Si(3)-C(11)	107,0(3)	O(7)-Si(4)-N(4)	106,8(3)
C(38)-Si(4)-C(37)	106,5(4)	O(8)-Si(5)-N(4)	112,4(3)
O(9)-Si(6)-N(5)	99,1(2)	O(2)-Yb(1)-O(1)	85,9(2)
O(2)-Yb(1)-O(3)#2	113,3(2)	O(1)-Yb(1)-O(3)#2	86,4(2)
O(2)-Yb(1)-N(2)	105,4(2)	O(1)-Yb(1)-N(2)	93,6(2)
O(3)#2-Yb(1)-N(2)	141,2(2)	O(2)-Yb(1)-N(3)	89,9(2)
O(1)-Yb(1)-N(3)	168,9(2)	O(3)#2-Yb(1)-N(3)	85,9(2)
N(2)-Yb(1)-N(3)	97,4(2)	O(2)-Yb(1)-O(3)	170,73(14)
O(1)-Yb(1)-O(3)	97,6(2)	O(3)#2-Yb(1)-O(3)	75,6(2)
N(2)-Yb(1)-O(3)	65,9(2)	N(3)-Yb(1)-O(3)	88,2(2)
O(8)-Yb(2)-O(7)	85,2(2)	O(8)-Yb(2)-O(9)	111,7(2)
O(7)-Yb(2)-O(9)	86,3(2)	O(8)-Yb(2)-N(5)#1	107,9(2)
O(7)-Yb(2)-N(5)#1	93,5(2)	O(9)-Yb(2)-N(5)#1	140,3(2)
O(8)-Yb(2)-N(6)	88,5(2)	O(7)-Yb(2)-N(6)	167,4(2)
O(9)-Yb(2)-N(6)	85,9(2)	N(5)#1-Yb(2)-N(6)	98,8(2)
O(8)-Yb(2)-O(9)#1	171,91(14)	O(7)-Yb(2)-O(9)#1	99,7(2)
O(9)-Yb(2)-O(9)#1	75,3(2)	N(5)#1-Yb(2)-O(9)#1	65,6(2)
N(6)-Yb(2)-O(9)#1	87,8(2)		

Symmetrieeoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome:

#1 -x+2, -y, -z+1; #2 -x, -y+2, -z

5.3 Daten zur Kristallstrukturanalyse von



Summenformel	$\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_{3,5}\text{Pr}$
Molekulargewicht	839,44 g/mol
Temperatur	133 K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 15,9125(7) \text{ Å}, \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 8,0226(4) \text{ Å}, \quad \beta = 99,847(3)^\circ$ $c = 29,7505(13) \text{ Å}, \quad \gamma = 90^\circ$
Volumen	3742,0(3) Å ³
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte	1,490 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	3,472 mm ⁻¹
F(000)	1680
Meßbereich 2θ	5,2°– 45°
Indexbereiche	$-17 \leq h \leq 17$ $-8 \leq k \leq 8$ $-32 \leq l \leq 27$
Gemessene Reflexe	33560
Unabhängige Reflexe	4895
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$]	4468
R_{int}	0,0669
Parameter	401
R1; wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0548; 0,1341
Restelektronendichte / (e/Å ⁻³):	
höchster Peak; kleinstes Loch	1,462; -1,105

Bemerkung: In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei THF-Moleküle, deren Atomlagen zu je 25 % besetzt sind.

Tabelle 13: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [\AA^2] für **3**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pr(1)	-0,0031(1)	0,5108(1)	0,1333(1)	0,02341(18)
Br(1)	0,0488(1)	0,7894(1)	0,1924(1)	0,0364(3)
Br(2)	-0,0185(1)	0,2649(1)	0,0611(1)	0,0345(3)
O(1)	0,0917(4)	0,6504(7)	0,0846(2)	0,0385(16)
O(2)	0,1345(3)	0,3749(7)	0,1621(2)	0,0304(14)
O(3)	-0,0933(4)	0,7215(7)	0,0881(2)	0,0326(14)
N(1)	-0,1456(4)	0,4197(9)	0,1455(2)	0,0270(17)
N(2)	-0,0374(4)	0,3795(9)	0,2031(2)	0,0254(16)
N(3)	-0,1767(4)	0,3350(9)	0,2176(2)	0,0260(16)
C(1)	-0,1205(5)	0,3756(10)	0,1889(3)	0,0249(19)
C(2)	-0,2299(6)	0,4616(11)	0,1258(3)	0,030(2)
C(3)	-0,2854(6)	0,5567(11)	0,1464(3)	0,034(2)
C(4)	-0,3659(6)	0,5954(13)	0,1232(4)	0,048(3)
C(5)	-0,3919(7)	0,5440(15)	0,0796(4)	0,056(3)
C(6)	-0,3372(7)	0,4537(15)	0,0584(4)	0,057(3)
C(7)	-0,2567(6)	0,4133(13)	0,0803(3)	0,039(2)
C(8)	0,0020(5)	0,3070(11)	0,2440(3)	0,0247(19)
C(9)	-0,0191(6)	0,1483(11)	0,2578(3)	0,032(2)
C(10)	0,0225(6)	0,0827(12)	0,2986(3)	0,040(2)
C(11)	0,0871(6)	0,1698(13)	0,3261(3)	0,041(3)
C(12)	0,1092(6)	0,3252(13)	0,3115(3)	0,037(2)
C(13)	0,0683(5)	0,3914(12)	0,2715(3)	0,031(2)
C(14)	-0,2517(5)	0,2400(10)	0,2060(3)	0,0241(19)
C(15)	-0,2600(6)	0,1266(11)	0,1703(3)	0,032(2)
C(16)	-0,3342(6)	0,0364(11)	0,1590(3)	0,037(2)
C(17)	-0,3995(6)	0,0532(13)	0,1834(3)	0,039(2)
C(18)	-0,3905(5)	0,1638(12)	0,2200(3)	0,036(2)
C(19)	-0,3171(5)	0,2579(11)	0,2311(3)	0,027(2)
C(20)	0,1507(6)	0,5726(13)	0,0598(4)	0,045(3)
C(21)	0,2176(6)	0,7033(15)	0,0559(4)	0,055(3)
C(22)	0,1927(7)	0,8478(14)	0,0808(4)	0,054(3)
C(23)	0,0990(6)	0,8257(11)	0,0773(4)	0,044(3)
C(24)	0,2140(6)	0,4484(13)	0,1832(4)	0,046(3)
C(25)	0,2713(7)	0,3064(16)	0,2002(5)	0,069(4)
C(26)	0,2135(7)	0,1655(15)	0,2037(5)	0,065(4)
C(27)	0,1392(6)	0,1938(11)	0,1666(4)	0,039(2)
C(28)	-0,1385(6)	0,8586(12)	0,1049(3)	0,038(2)
C(29)	-0,2082(7)	0,9041(14)	0,0654(4)	0,051(3)
C(30)	-0,1638(7)	0,8695(14)	0,0246(4)	0,055(3)
C(31)	-0,1167(7)	0,7133(14)	0,0379(3)	0,047(3)
O(1LA)	0,4654(16)	0,127(3)	0,0733(8)	0,056(8)
C(1LA)	0,428(2)	0,209(5)	0,0321(8)	0,053(12)
C(2LA)	0,358(2)	0,320(4)	0,0440(10)	0,044(10)
C(3LA)	0,3520(19)	0,274(5)	0,0908(10)	0,053(14)
C(4LA)	0,4412(19)	0,224(4)	0,1093(7)	0,034(9)

Tabelle 13: Fortsetzung

O(1LB)	0,369(3)	0,307(5)	0,0803(15)	0,097(15)
C(1LB)	0,397(4)	0,160(6)	0,1054(12)	0,083(17)
C(2LB)	0,429(4)	0,041(5)	0,0726(16)	0,10(2)
C(3LB)	0,410(4)	0,125(6)	0,0286(12)	0,085(18)
C(4LB)	0,411(4)	0,304(5)	0,0414(16)	0,12(3)

Tabelle 14: Bindungslängen in [pm] in **3**

Pr(1)-O(3)	246,4(6)	Pr(1)-O(2)	246,5(6)
Pr(1)-N(1)	246,7(7)	Pr(1)-N(2)	247,0(7)
Pr(1)-O(1)	252,7(6)	Pr(1)-Br(1)	287,7(1)
Pr(1)-Br(2)	289,7(1)	N(1)-C(1)	133,2(11)
N(1)-C(2)	140,9(11)	N(2)-C(1)	131,9(10)
N(2)-C(8)	139,7(11)	N(3)-C(1)	137,8(11)
N(3)-C(14)	140,8(10)		

Tabelle 15: Bindungswinkel in [°] in **3**

O(3)-Pr(1)-O(2)	153,3(2)	O(3)-Pr(1)-N(1)	79,6(2)
O(2)-Pr(1)-N(1)	127,0(2)	O(3)-Pr(1)-N(2)	124,1(2)
O(2)-Pr(1)-N(2)	80,2(2)	N(1)-Pr(1)-N(2)	53,9(2)
O(3)-Pr(1)-O(1)	74,4(2)	O(2)-Pr(1)-O(1)	79,2(2)
N(1)-Pr(1)-O(1)	150,4(2)	N(2)-Pr(1)-O(1)	155,6(2)
O(3)-Pr(1)-Br(1)	83,12(14)	O(2)-Pr(1)-Br(1)	89,21(14)
N(1)-Pr(1)-Br(1)	108,42(17)	N(2)-Pr(1)-Br(1)	84,22(16)
O(1)-Pr(1)-Br(1)	82,46(14)	O(3)-Pr(1)-Br(2)	95,41(14)
O(2)-Pr(1)-Br(2)	85,05(14)	N(1)-Pr(1)-Br(2)	86,78(17)
N(2)-Pr(1)-Br(2)	109,31(16)	O(1)-Pr(1)-Br(2)	81,89(14)
Br(1)-Pr(1)-Br(2)	164,08(3)	C(1)-N(1)-C(2)	124,9(7)
C(1)-N(1)-Pr(1)	95,2(5)	C(2)-N(1)-Pr(1)	134,5(5)
C(1)-N(2)-C(8)	123,0(7)	C(1)-N(2)-Pr(1)	95,4(5)
C(8)-N(2)-Pr(1)	141,2(5)	C(1)-N(3)-C(14)	126,0(7)
N(2)-C(1)-N(1)	115,0(7)	N(2)-C(1)-N(3)	121,9(7)
N(1)-C(1)-N(3)	123,0(7)	N(2)-C(1)-Pr(1)	57,8(4)
N(1)-C(1)-Pr(1)	57,7(4)	N(3)-C(1)-Pr(1)	171,6(6)

5.4 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\{(NPh)_2C(NH_2)\}SmBr_2(thf)_3] \cdot 3/4 THF$ 4

Summenformel	$C_{56}H_{84}Br_4N_6O_7, 5Sm_2$
Molekulargewicht	1581,65 g/mol
Temperatur	173 K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 8,6949(5) \text{ \AA}, \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 35,730(2) \text{ \AA}, \quad \beta = 97,107(3)^\circ$ $c = 20,9161(15) \text{ \AA}, \quad \gamma = 90^\circ$
Volumen	6448,0(7) Å ³
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte	1,623 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	4,333 mm ⁻¹
F(000)	3124
Meßbereich 2θ	4,5°– 45°
Indexbereiche	$-9 \leq h \leq 6$ $-38 \leq k \leq 38$ $-22 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	57434
Unabhängige Reflexe	8396
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$]	5995
R_{int}	0,1330
Parameter	652
$R_1; wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0,0453; 0,1039
Restelektronendichte / (e/Å ³):	
höchster Peak; kleinstes Loch	0,905; -1,021

Bemerkung:Die H-Atome an N(3) und N(6) wurden frei verfeinert. Das Sauerstoffatom des halben THF-Moleküls konnte nicht lokalisiert werden und wurde als C-Atom verfeinert. Die drei Atomlagen dieses THF-Moleküls befinden sich um ein Inversionszentrum und sind zu je 5/6 besetzt. Die H-Atome beider THF-Moleküle wurden nicht detektiert. Die C-Atome der koordinierenden THF-Moleküle sind zum Teil fehlgeordnet und ihre Splitlagen zu je 50 % besetzt.

Tabelle 17: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in $[\text{\AA}^2]$ für 4

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sm(1)	0,0908(1)	0,2029(1)	0,5909(1)	0,03872(14)
Sm(2)	0,9971(1)	0,4589(1)	0,6889(1)	0,03725(14)
Br(1)	-0,0790(1)	0,1497(1)	0,6544(1)	0,0602(3)
Br(2)	0,2127(1)	0,2635(1)	0,5242(1)	0,0519(3)
Br(3)	0,8247(1)	0,5093(1)	0,6029(1)	0,0617(3)
Br(4)	1,2145(1)	0,4114(1)	0,7622(1)	0,0532(3)
N(1)	0,3006(7)	0,1659(2)	0,5626(3)	0,0492(19)
N(2)	0,3181(7)	0,1893(2)	0,6624(3)	0,0390(16)
N(3)	0,5239(8)	0,1514(2)	0,6348(4)	0,049(2)
N(4)	0,7733(6)	0,4215(2)	0,7063(3)	0,0387(16)
N(5)	0,8509(7)	0,4670(2)	0,7774(3)	0,0423(17)
N(6)	0,6144(7)	0,4371(2)	0,7873(4)	0,048(2)
O(1)	-0,1622(6)	0,2362(2)	0,5661(3)	0,0538(16)
O(2)	-0,0220(7)	0,1739(2)	0,4901(3)	0,0565(17)
O(3)	0,0679(6)	0,2465(2)	0,6810(3)	0,0463(15)
O(4)	1,2236(6)	0,4771(2)	0,6339(3)	0,0493(15)
O(5)	0,9981(6)	0,4150(2)	0,5975(3)	0,0492(15)
O(6)	1,1075(6)	0,5178(2)	0,7400(3)	0,0498(15)
C(1)	0,3855(8)	0,1687(2)	0,6198(4)	0,039(2)
C(2)	0,3555(10)	0,1478(3)	0,5096(4)	0,050(2)
C(3)	0,3693(15)	0,1102(3)	0,5055(5)	0,096(4)
C(4)	0,4080(17)	0,0933(3)	0,4513(6)	0,112(5)
C(5)	0,4460(11)	0,1124(3)	0,4001(5)	0,072(3)
C(6)	0,4332(10)	0,1502(3)	0,4030(5)	0,062(3)
C(7)	0,3846(9)	0,1684(3)	0,4580(4)	0,052(2)
C(8)	0,3864(9)	0,1943(2)	0,7258(4)	0,045(2)
C(9)	0,3106(10)	0,1810(3)	0,7762(5)	0,058(3)
C(10)	0,3671(13)	0,1875(3)	0,8397(5)	0,074(3)
C(11)	0,5015(12)	0,2084(3)	0,8547(5)	0,071(3)
C(12)	0,5777(11)	0,2223(3)	0,8062(6)	0,075(3)
C(13)	0,5189(10)	0,2152(3)	0,7414(5)	0,060(3)
C(14)	-0,1812(10)	0,2761(2)	0,5653(5)	0,062(3)
C(15)	-0,2622(13)	0,2842(3)	0,4997(5)	0,078(3)
C(16)	-0,3633(10)	0,2508(3)	0,4824(5)	0,067(3)
C(17)	-0,3095(9)	0,2225(3)	0,5338(5)	0,063(3)
C(18)	-0,0339(12)	0,1888(3)	0,4273(5)	0,075(3)
C(19)	-0,0708(19)	0,1587(4)	0,3819(6)	0,127(5)
C(20A)	-0,018(3)	0,1268(6)	0,4086(10)	0,058(6)
C(20B)	-0,093(3)	0,1231(7)	0,4213(12)	0,086(8)
C(21)	-0,0574(15)	0,1335(3)	0,4834(5)	0,096(4)
C(22)	-0,0443(11)	0,2435(3)	0,7254(5)	0,064(3)
C(23A)	-0,044(3)	0,2777(6)	0,7635(12)	0,075(7)
C(23B)	0,013(3)	0,2692(7)	0,7809(12)	0,079(8)
C(24A)	0,088(3)	0,3003(7)	0,7456(13)	0,097(8)
C(24B)	0,156(2)	0,2847(6)	0,7694(11)	0,069(6)

Tabelle 17: Fortsetzung

C(25)	0,1702(10)	0,2782(3)	0,6986(5)	0,056(2)
C(26)	0,7410(8)	0,4412(2)	0,7577(4)	0,040(2)
C(27)	0,6843(8)	0,3895(2)	0,6858(4)	0,045(2)
C(28)	0,6329(9)	0,3865(3)	0,6202(5)	0,057(3)
C(29)	0,5439(10)	0,3550(3)	0,5967(6)	0,070(3)
C(30)	0,5095(11)	0,3278(3)	0,6374(7)	0,082(4)
C(31)	0,5650(11)	0,3304(3)	0,7027(6)	0,070(3)
C(32)	0,6501(10)	0,3609(3)	0,7257(5)	0,054(2)
C(33)	0,8302(9)	0,4945(2)	0,8231(5)	0,045(2)
C(34)	0,7121(10)	0,5206(3)	0,8143(6)	0,073(3)
C(35)	0,7084(14)	0,5489(4)	0,8591(9)	0,099(5)
C(36)	0,8159(17)	0,5530(3)	0,9103(8)	0,104(5)
C(37)	0,9340(14)	0,5269(3)	0,9206(5)	0,081(3)
C(38)	0,9410(11)	0,4980(3)	0,8757(5)	0,057(3)
C(39)	1,3551(9)	0,4535(3)	0,6241(5)	0,057(3)
C(40)	1,4161(11)	0,4689(3)	0,5661(5)	0,067(3)
C(41)	1,3774(11)	0,5104(3)	0,5709(5)	0,073(3)
C(42)	1,2426(13)	0,5129(3)	0,6019(6)	0,085(4)
C(43)	1,0363(11)	0,3757(2)	0,5990(5)	0,060(3)
C(44A)	1,095(3)	0,3673(6)	0,5366(10)	0,066(6)
C(44B)	1,013(3)	0,3629(6)	0,5342(11)	0,082(7)
C(45A)	1,035(3)	0,3969(6)	0,4902(10)	0,072(7)
C(45B)	0,956(3)	0,3918(7)	0,4863(11)	0,089(8)
C(46)	0,9707(12)	0,4272(3)	0,5299(4)	0,062(3)
C(47)	1,0401(12)	0,5550(3)	0,7386(6)	0,079(3)
C(48)	1,1543(19)	0,5816(4)	0,7713(10)	0,165(8)
C(49)	1,2759(17)	0,5584(4)	0,7974(9)	0,140(6)
C(50)	1,2562(11)	0,5195(3)	0,7778(6)	0,082(3)
O(1L)	0,0311(11)	0,1447(3)	0,9166(5)	0,132(3)
C(1L)	-0,1049(16)	0,1613(4)	0,8863(7)	0,130(5)
C(2L)	-0,1983(14)	0,1321(4)	0,8448(7)	0,109(4)
C(3L)	-0,0912(15)	0,1025(4)	0,8369(7)	0,115(5)
C(4L)	0,0395(18)	0,1093(4)	0,8893(8)	0,140(6)
C(5L)	0,080(3)	0,0273(7)	0,4832(15)	0,164(8)
C(6L)	-0,118(3)	-0,0074(9)	0,4680(14)	0,163(9)
C(7L)	-0,066(4)	0,0191(9)	0,4494(14)	0,199(11)

Tabelle 18: Bindungslängen in [pm] in 4

Sm(1)-N(2)	237,7(6)	Sm(1)-N(1)	238,6(6)	Sm(1)-O(2)	244,4(6)
Sm(1)-O(3)	247,2(5)	Sm(1)-O(1)	249,7(5)	Sm(1)-Br(1)	283,7(1)
Sm(1)-Br(2)	285,1(1)	Sm(2)-N(5)	238,9(6)	Sm(2)-N(4)	242,5(6)
Sm(2)-O(5)	247,4(6)	Sm(2)-O(4)	248,7(5)	Sm(2)-O(6)	249,9(5)
Sm(2)-Br(3)	283,9(1)	Sm(2)-Br(4)	284,4(1)	N(1)-C(1)	132,9(10)
N(1)-C(2)	141,8(10)	N(2)-C(1)	134,4(10)	N(2)-C(8)	139,6(10)
N(3)-C(1)	135,5(10)	N(3)-H(1N)	87(9)	N(3)-H(2N)	87(8)
N(4)-C(26)	134,3(10)	N(4)-C(27)	141,5(10)	N(5)-C(26)	135,7(10)

Tabelle 18: Fortsetzung

N(5)-C(33)	139,5(10)	N(6)-C(26)	133,6(10)	N(6)-H(3N)	101(8)
N(6)-H(4N)	84(8)				

Tabelle 19: Bindungswinkel in [°] in 4

N(2)-Sm(1)-N(1)	56,0(2)	N(2)-Sm(1)-O(2)	132,0(2)
N(1)-Sm(1)-O(2)	77,8(2)	N(2)-Sm(1)-O(3)	77,9(2)
N(1)-Sm(1)-O(3)	132,4(2)	O(2)-Sm(1)-O(3)	149,75(18)
N(2)-Sm(1)-O(1)	150,6(2)	N(1)-Sm(1)-O(1)	153,2(2)
O(2)-Sm(1)-O(1)	76,95(19)	O(3)-Sm(1)-O(1)	72,92(19)
N(2)-Sm(1)-Br(1)	90,46(16)	N(1)-Sm(1)-Br(1)	101,70(18)
O(2)-Sm(1)-Br(1)	86,71(15)	O(3)-Sm(1)-Br(1)	88,28(13)
O(1)-Sm(1)-Br(1)	85,43(13)	N(2)-Sm(1)-Br(2)	97,67(16)
N(1)-Sm(1)-Br(2)	87,57(18)	O(2)-Sm(1)-Br(2)	91,95(15)
O(3)-Sm(1)-Br(2)	87,96(13)	O(1)-Sm(1)-Br(2)	84,73(13)
Br(1)-Sm(1)-Br(2)	170,11(3)	N(5)-Sm(2)-N(4)	55,8(2)
N(5)-Sm(2)-O(5)	136,8(2)	N(4)-Sm(2)-O(5)	81,2(2)
N(5)-Sm(2)-O(4)	148,6(2)	N(4)-Sm(2)-O(4)	155,5(2)
O(5)-Sm(2)-O(4)	74,30(19)	N(5)-Sm(2)-O(6)	77,3(2)
N(4)-Sm(2)-O(6)	132,3(2)	O(5)-Sm(2)-O(6)	145,74(18)
O(4)-Sm(2)-O(6)	72,10(18)	N(5)-Sm(2)-Br(3)	97,13(16)
N(4)-Sm(2)-Br(3)	94,24(15)	O(5)-Sm(2)-Br(3)	87,89(12)
O(4)-Sm(2)-Br(3)	85,79(13)	O(6)-Sm(2)-Br(3)	83,18(13)
N(5)-Sm(2)-Br(4)	92,11(15)	N(4)-Sm(2)-Br(4)	94,71(15)
O(5)-Sm(2)-Br(4)	88,46(12)	O(4)-Sm(2)-Br(4)	83,96(13)
O(6)-Sm(2)-Br(4)	94,50(13)	Br(3)-Sm(2)-Br(4)	169,71(3)
C(1)-N(1)-C(2)	122,2(7)	C(1)-N(1)-Sm(1)	95,3(5)
C(2)-N(1)-Sm(1)	142,2(5)	C(1)-N(2)-C(8)	122,1(6)
C(1)-N(2)-Sm(1)	95,3(5)	C(8)-N(2)-Sm(1)	142,5(5)
C(1)-N(3)-H(1N)	110(6)	C(1)-N(3)-H(2N)	123(6)
H(1N)-N(3)-H(2N)	118(8)	C(26)-N(4)-C(27)	120,3(6)
C(26)-N(4)-Sm(2)	94,7(5)	C(27)-N(4)-Sm(2)	144,9(5)
C(26)-N(5)-C(33)	122,8(7)	C(26)-N(5)-Sm(2)	95,9(5)
C(33)-N(5)-Sm(2)	137,8(5)	C(26)-N(6)-H(3N)	117(5)
C(26)-N(6)-H(4N)	124(6)	H(3N)-N(6)-H(4N)	119(8)
C(14)-O(1)-Sm(1)	124,9(5)	C(17)-O(1)-Sm(1)	129,6(5)
C(18)-O(2)-Sm(1)	128,2(6)	C(21)-O(2)-Sm(1)	123,6(5)
C(22)-O(3)-Sm(1)	124,9(5)	C(25)-O(3)-Sm(1)	125,3(5)
C(39)-O(4)-Sm(2)	126,4(5)	C(42)-O(4)-Sm(2)	125,6(5)
C(43)-O(5)-Sm(2)	128,5(5)	C(46)-O(5)-Sm(2)	122,7(5)
C(50)-O(6)-Sm(2)	123,0(5)	C(47)-O(6)-Sm(2)	129,1(5)
N(1)-C(1)-N(2)	113,4(7)	N(1)-C(1)-N(3)	123,6(8)
N(2)-C(1)-N(3)	122,9(8)	N(6)-C(26)-N(4)	125,5(8)
N(6)-C(26)-N(5)	121,4(8)	N(4)-C(26)-N(5)	113,0(7)

5.5 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\{(NPh)_2C(NH_2)\}GdBr_2(thf)_3] \cdot 3/4 THF$ 5

Summenformel	$C_{56}H_{84}Br_4Gd_2N_6O_{7,5}$
Molekulargewicht	1595,42 g/mol
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 8,6949(5) \text{ \AA}, \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 35,730(2) \text{ \AA}, \quad \beta = 97,107(3)^\circ$ $c = 20,9161(15) \text{ \AA}, \quad \gamma = 90^\circ$
Volumen	6448,0(7) Å ³
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte	1,637 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	4,569 mm ⁻¹
F(000)	3140
Meßbereich 2θ	4,6°– 45°
Indexbereiche	$-5 \leq h \leq 9$ $-38 \leq k \leq 38$ $-22 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	64297
Unabhängige Reflexe	8293
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$]	7026
R_{int}	0,0950
Parameter	681
$R1; wR2$ [$I > 2\sigma(I)$]	0,0568; 0,0980
Restelektronendichte / (e/Å ³):	
höchster Peak; kleinstes Loch	1,090; -1,257

Bemerkung: Das Sauerstoffatom des halben THF-Moleküls konnte nicht lokalisiert werden und wurde als C-Atom verfeinert. Die drei Atomlagen dieses THF-Moleküls befinden sich um ein Inversionszentrum und sind zu je 5/6 besetzt. Die H-Atome beider THF-Moleküle wurden nicht detektiert. Die C-Atome der koordinierenden THF-Moleküle sind zum Teil fehlgeordnet und in ihren Splitlagen zu je 50 % besetzt.

Tabelle 21: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [\AA^2] für $\underline{5}$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Gd(1)	0,0700(1)	0,2010(1)	0,5929(1)	0,02186(14)
Gd(2)	0,9834(1)	0,4569(1)	0,6876(1)	0,01927(13)
Br(1)	-0,0983(1)	0,1480(1)	0,6569(1)	0,0367(3)
Br(2)	0,1900(1)	0,2612(1)	0,5259(1)	0,0315(3)
Br(3)	0,8117(1)	0,5066(1)	0,6018(1)	0,0333(3)
Br(4)	1,2000(1)	0,4102(1)	0,7606(1)	0,0305(3)
N(1)	0,2799(10)	0,1640(2)	0,5640(4)	0,031(2)
N(2)	0,2975(9)	0,1876(2)	0,6640(4)	0,026(2)
N(3)	0,5027(10)	0,1492(3)	0,6371(5)	0,031(2)
N(4)	0,7570(9)	0,4203(2)	0,7059(4)	0,025(2)
N(5)	0,8413(9)	0,4656(2)	0,7763(4)	0,024(2)
N(6)	0,5992(10)	0,4363(3)	0,7891(5)	0,028(2)
O(1)	-0,1854(7)	0,2333(2)	0,5683(3)	0,0299(17)
O(2)	-0,0410(8)	0,1721(2)	0,4920(3)	0,0340(18)
O(3)	0,0467(7)	0,2449(2)	0,6812(3)	0,0282(17)
O(4)	1,2050(7)	0,4745(2)	0,6298(3)	0,0256(16)
O(5)	0,9818(8)	0,4128(2)	0,5975(3)	0,0292(17)
O(6)	1,0966(7)	0,5151(2)	0,7374(3)	0,0269(16)
C(1)	0,3647(10)	0,1665(2)	0,6212(5)	0,023(2)
C(2)	0,3382(11)	0,1464(3)	0,5117(5)	0,029(3)
C(3)	0,3553(18)	0,1079(3)	0,5076(6)	0,069(5)
C(4)	0,404(2)	0,0906(4)	0,4535(6)	0,076(5)
C(5)	0,4304(14)	0,1118(3)	0,3993(6)	0,047(3)
C(6)	0,4105(12)	0,1499(3)	0,4020(5)	0,036(3)
C(7)	0,3611(11)	0,1664(3)	0,4565(5)	0,031(3)
C(8)	0,3642(10)	0,1927(3)	0,7291(5)	0,021(2)
C(9)	0,2856(12)	0,1795(3)	0,7796(5)	0,032(3)
C(10)	0,3434(13)	0,1859(3)	0,8435(6)	0,043(3)
C(11)	0,4791(13)	0,2061(4)	0,8581(6)	0,049(3)
C(12)	0,5567(14)	0,2197(4)	0,8093(7)	0,054(4)
C(13)	0,4987(11)	0,2132(3)	0,7444(5)	0,034(3)
C(14)	-0,2050(13)	0,2740(3)	0,5672(6)	0,039(3)
C(15)	-0,2789(14)	0,2818(3)	0,5007(6)	0,045(3)
C(16)	-0,3829(12)	0,2480(3)	0,4834(6)	0,048(3)
C(17)	-0,3300(11)	0,2195(3)	0,5362(6)	0,041(3)
C(18)	-0,0523(14)	0,1882(3)	0,4272(5)	0,044(3)
C(19)	-0,109(2)	0,1589(4)	0,3826(7)	0,081(5)
C(20A)	-0,033(3)	0,1269(6)	0,4094(11)	0,025(5)
C(20B)	-0,093(4)	0,1215(8)	0,4233(14)	0,056(8)
C(21)	-0,0694(15)	0,1321(3)	0,4859(6)	0,049(3)
C(22)	-0,0695(13)	0,2422(3)	0,7275(5)	0,041(3)
C(23A)	-0,027(4)	0,2688(9)	0,7810(17)	0,071(12)
C(23B)	-0,054(3)	0,2786(8)	0,7627(14)	0,041(8)
C(24A)	0,078(4)	0,2960(8)	0,7524(15)	0,065(9)
C(24B)	0,137(3)	0,2839(7)	0,7708(11)	0,031(6)

Tabelle 21: Fortsetzung

C(25)	0,1511(11)	0,2759(3)	0,6993(6)	0,034(3)
C(26)	0,7295(11)	0,4405(3)	0,7577(5)	0,025(2)
C(27)	0,6662(10)	0,3883(3)	0,6842(5)	0,025(2)
C(28)	0,6166(11)	0,3848(3)	0,6177(5)	0,029(3)
C(29)	0,5295(11)	0,3543(3)	0,5946(6)	0,040(3)
C(30)	0,4858(12)	0,3269(3)	0,6369(7)	0,046(3)
C(31)	0,5363(12)	0,3303(3)	0,7015(6)	0,042(3)
C(32)	0,6276(11)	0,3600(3)	0,7265(5)	0,033(3)
C(33)	0,8274(11)	0,4927(3)	0,8239(5)	0,025(2)
C(34)	0,7055(12)	0,5185(3)	0,8211(6)	0,037(3)
C(35)	0,7086(14)	0,5470(3)	0,8673(7)	0,052(4)
C(36)	0,8287(15)	0,5508(3)	0,9157(7)	0,049(3)
C(37)	0,9496(14)	0,5250(3)	0,9183(6)	0,042(3)
C(38)	0,9472(12)	0,4965(3)	0,8735(5)	0,029(3)
C(39)	1,3384(11)	0,4504(3)	0,6213(5)	0,030(3)
C(40)	1,4094(12)	0,4672(3)	0,5649(5)	0,036(3)
C(41)	1,3771(11)	0,5090(3)	0,5721(6)	0,034(3)
C(42)	1,2195(11)	0,5091(3)	0,5934(5)	0,035(3)
C(43)	1,0172(13)	0,3722(3)	0,6007(5)	0,035(3)
C(44A)	1,068(3)	0,3615(6)	0,5368(12)	0,052(7)
C(44B)	0,983(3)	0,3574(6)	0,5358(11)	0,049(7)
C(45A)	1,036(3)	0,3941(6)	0,4930(11)	0,047(7)
C(45B)	0,952(3)	0,3877(6)	0,4873(11)	0,044(7)
C(46)	0,9619(14)	0,4241(3)	0,5293(5)	0,039(3)
C(47)	1,0245(13)	0,5519(3)	0,7390(6)	0,038(3)
C(48A)	1,162(3)	0,5790(6)	0,7478(15)	0,035(8)
C(48B)	1,141(6)	0,5725(14)	0,769(3)	0,12(2)
C(49)	1,2805(17)	0,5565(4)	0,7910(10)	0,094(6)
C(50)	1,2544(12)	0,5182(3)	0,7689(6)	0,046(3)
O(1L)	0,0192(11)	0,1441(2)	0,9199(5)	0,067(3)
C(1L)	-0,1134(18)	0,1615(4)	0,8873(8)	0,076(5)
C(2L)	-0,2062(16)	0,1324(4)	0,8468(8)	0,070(4)
C(3L)	-0,0899(17)	0,1024(4)	0,8400(7)	0,067(4)
C(4L)	0,0212(18)	0,1067(4)	0,8992(8)	0,075(5)
C(5L)	1,396(3)	0,4966(7)	0,9579(12)	0,101(7)
C(6L)	0,093(3)	0,0232(8)	0,5007(16)	0,131(9)
C(7L)	0,517(5)	0,4707(10)	0,9426(19)	0,187(14)

Tabelle 22: Bindungslängen in [pm] in $\underline{5}$

Gd(1)-N(2)	237,1(8)	Gd(1)-N(1)	239,1(8)	Gd(1)-O(2)	243,8(7)
Gd(1)-O(3)	245,0(6)	Gd(1)-O(1)	250,0(6)	Gd(1)-Br(1)	282,9(1)
Gd(1)-Br(2)	283,8(1)	Gd(2)-N(5)	237,5(8)	Gd(2)-N(4)	243,2(7)
Gd(2)-O(5)	245,4(7)	Gd(2)-O(6)	247,7(6)	Gd(2)-O(4)	247,9(6)
Gd(2)-Br(4)	281,9(1)	Gd(2)-Br(3)	282,0(1)	N(1)-C(1)	132,8(12)
N(1)-C(2)	141,0(12)	N(2)-C(1)	135,5(12)	N(2)-C(8)	142,4(12)
N(3)-C(1)	135,5(13)	N(3)-H(1N)	75(11)	N(3)-H(2N)	80(11)

Tabelle 22: Fortsetzung

N(4)-C(26)	135,0(13)	N(4)-C(27)	143,0(12)	N(5)-C(26)	134,5(12)
N(5)-C(33)	140,3(12)	N(6)-C(26)	138,6(13)	N(6)-H(3N)	103(10)
N(6)-H(4N)	77(10)				

Tabelle 23: Bindungswinkel in [°] in $\underline{5}$

N(2)-Gd(1)-N(1)	56,2(3)	N(2)-Gd(1)-O(2)	131,9(2)
N(1)-Gd(1)-O(2)	77,3(2)	N(2)-Gd(1)-O(3)	78,3(2)
N(1)-Gd(1)-O(3)	132,9(2)	O(2)-Gd(1)-O(3)	149,6(2)
N(2)-Gd(1)-O(1)	150,8(3)	N(1)-Gd(1)-O(1)	152,9(3)
O(2)-Gd(1)-O(1)	76,7(2)	O(3)-Gd(1)-O(1)	72,8(2)
N(2)-Gd(1)-Br(1)	90,5(2)	N(1)-Gd(1)-Br(1)	101,8(2)
O(2)-Gd(1)-Br(1)	87,36(17)	O(3)-Gd(1)-Br(1)	88,64(16)
O(1)-Gd(1)-Br(1)	84,73(15)	N(2)-Gd(1)-Br(2)	97,7(2)
N(1)-Gd(1)-Br(2)	87,5(2)	O(2)-Gd(1)-Br(2)	91,37(17)
O(3)-Gd(1)-Br(2)	87,46(16)	O(1)-Gd(1)-Br(2)	85,36(15)
Br(1)-Gd(1)-Br(2)	170,04(3)	C(1)-Gd(1)-Br(2)	93,13(19)
N(5)-Gd(2)-N(4)	55,9(3)	N(5)-Gd(2)-O(5)	137,0(2)
N(4)-Gd(2)-O(5)	81,3(2)	N(5)-Gd(2)-O(6)	77,2(2)
N(4)-Gd(2)-O(6)	132,3(2)	O(5)-Gd(2)-O(6)	145,7(2)
N(5)-Gd(2)-O(4)	149,1(2)	N(4)-Gd(2)-O(4)	155,0(3)
O(5)-Gd(2)-O(4)	73,7(2)	O(6)-Gd(2)-O(4)	72,5(2)
N(5)-Gd(2)-Br(4)	91,81(19)	N(4)-Gd(2)-Br(4)	95,52(19)
O(5)-Gd(2)-Br(4)	88,66(15)	O(6)-Gd(2)-Br(4)	93,72(15)
O(4)-Gd(2)-Br(4)	84,65(14)	N(5)-Gd(2)-Br(3)	97,41(19)
N(4)-Gd(2)-Br(3)	93,70(19)	O(5)-Gd(2)-Br(3)	87,93(15)
O(6)-Gd(2)-Br(3)	83,63(15)	O(4)-Gd(2)-Br(3)	84,93(14)
Br(4)-Gd(2)-Br(3)	169,57(3)	C(1)-N(1)-C(2)	121,2(8)
C(1)-N(1)-Gd(1)	95,2(6)	C(2)-N(1)-Gd(1)	143,3(6)
C(1)-N(2)-C(8)	123,0(8)	C(1)-N(2)-Gd(1)	95,3(6)
C(8)-N(2)-Gd(1)	141,5(6)	C(1)-N(3)-H(1N)	112(9)
C(1)-N(3)-H(2N)	118(8)	H(1N)-N(3)-H(2N)	128(10)
C(26)-N(4)-C(27)	122,4(8)	C(26)-N(4)-Gd(2)	93,8(6)
C(27)-N(4)-Gd(2)	143,7(6)	C(26)-N(5)-C(33)	122,8(8)
C(26)-N(5)-Gd(2)	96,5(6)	C(33)-N(5)-Gd(2)	138,1(6)
C(26)-N(6)-H(3N)	112(5)	C(26)-N(6)-H(4N)	120(9)
H(3N)-N(6)-H(4N)	118(10)	N(1)-C(1)-N(2)	113,4(8)
N(1)-C(1)-N(3)	124,4(9)	N(2)-C(1)-N(3)	122,2(9)
N(5)-C(26)-N(4)	113,3(8)	N(5)-C(26)-N(6)	122,7(10)
N(4)-C(26)-N(6)	124,0(9)		

5.6 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\{(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NHPH})\}\text{ErBr}_2(\text{thf})_3] \cdot \text{THF } \underline{6}$

Summenformel	$\text{C}_{70}\text{H}_{96}\text{Br}_4\text{Er}_2\text{N}_6\text{O}_8$
Molekulargewicht	1803,69 g/mol
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 7,9601(7) \text{ \AA}, \alpha = 99,524(5)^\circ$ $b = 15,8440(14) \text{ \AA}, \beta = 90,923(5)^\circ$ $c = 29,425(3) \text{ \AA}, \gamma = 91,571(5)^\circ$
Volumen	$3657,7(6) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte	$1,638 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$4,519 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1796
Meßbereich 2θ	$4,6^\circ - 43^\circ$
Indexbereiche	$-7 \leq h \leq 7$ $-16 \leq k \leq 16$ $-30 \leq l \leq 30$
Gemessene Reflexe	6809
Unabhängige Reflexe	6809
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$]	5135
R_{int}	0,0900
Parameter	762
$R1; wR2[I > 2\sigma(I)]$	0,0744; 0,1677
Restelektronendichte / ($\text{e}/\text{\AA}^3$):	
höchster Peak; kleinstes Loch	1,937; -2,011

Bemerkung: Der vermessene Kristall war ein Zwilling mit zwei um 180° gegeneinander verdrehten Domänen. Der höchste Peak und das kleinste Loch der Restelektronendichte sind etwa 100 pm von Er(2) entfernt.

Tabelle 25: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [\AA^2] für $\underline{6}$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Er(1)	-0,0061(1)	0,4954(1)	0,3625(1)	0,0199(3)
Er(2)	0,4810(1)	0,9905(1)	0,1337(1)	0,0188(3)
Br(1)	-0,2820(2)	0,4467(1)	0,3054(1)	0,0292(5)
Br(2)	0,2366(2)	0,5144(1)	0,4328(1)	0,0298(5)
Br(3)	0,7176(2)	0,9732(1)	0,0642(1)	0,0277(5)
Br(4)	0,2171(2)	1,0391(1)	0,1911(1)	0,0279(5)
O(1)	-0,2036(15)	0,5759(9)	0,4095(5)	0,031(3)
O(2)	0,1242(15)	0,3656(8)	0,3356(5)	0,028(3)
O(3)	-0,1348(14)	0,3970(9)	0,4073(5)	0,036(4)
O(4)	0,3553(14)	1,0839(8)	0,0857(5)	0,025(3)
O(5)	0,2748(15)	0,9069(9)	0,0874(5)	0,028(3)
O(6)	0,6213(14)	1,1244(8)	0,1598(5)	0,028(3)
N(2)	0,1125(18)	0,5289(10)	0,2951(6)	0,025(4)
N(1)	0,0754(17)	0,6374(10)	0,3526(6)	0,021(4)
N(3)	0,1720(18)	0,6713(10)	0,2817(6)	0,027(4)
N(4)	0,5537(17)	0,8513(8)	0,1442(5)	0,014(3)
N(5)	0,6089(18)	0,9591(9)	0,2010(6)	0,023(4)
N(6)	0,6521(17)	0,8197(10)	0,2162(6)	0,026(4)
C(1)	0,121(2)	0,6145(13)	0,3095(8)	0,028(5)
C(14)	0,264(2)	0,7459(11)	0,2949(7)	0,021(5)
C(15)	0,380(2)	0,7542(13)	0,3307(7)	0,022(5)
C(16)	0,477(2)	0,8306(14)	0,3444(8)	0,029(5)
C(17)	0,460(3)	0,8963(14)	0,3198(8)	0,040(6)
C(18)	0,344(2)	0,8895(12)	0,2817(7)	0,028(5)
C(19)	0,250(2)	0,8128(12)	0,2704(7)	0,027(5)
C(8)	0,190(2)	0,4889(13)	0,2538(7)	0,027(5)
C(9)	0,352(2)	0,5085(13)	0,2424(7)	0,027(5)
C(10)	0,417(3)	0,4682(15)	0,2006(9)	0,041(6)
C(11)	0,322(2)	0,4097(12)	0,1717(7)	0,026(5)
C(12)	0,158(3)	0,3880(12)	0,1823(7)	0,029(5)
C(13)	0,091(2)	0,4296(11)	0,2232(7)	0,020(4)
C(2)	0,042(2)	0,7206(12)	0,3730(7)	0,025(5)
C(3)	0,098(3)	0,7473(14)	0,4184(8)	0,034(6)
C(4)	0,067(3)	0,8307(16)	0,4394(9)	0,047(7)
C(5)	-0,023(3)	0,8849(12)	0,4183(9)	0,037(6)
C(6)	-0,082(2)	0,8586(15)	0,3755(9)	0,040(6)
C(7)	-0,051(2)	0,7770(13)	0,3519(8)	0,030(6)
C(20)	-0,184(3)	0,5967(14)	0,4595(8)	0,037(6)
C(21)	-0,339(3)	0,6405(16)	0,4755(7)	0,042(6)
C(22)	-0,380(3)	0,6877(15)	0,4354(8)	0,040(6)
C(23)	-0,339(2)	0,6238(14)	0,3932(8)	0,032(5)
C(24)	0,307(2)	0,3622(12)	0,3328(7)	0,024(5)
C(25)	0,335(3)	0,2872(14)	0,2940(9)	0,041(6)
C(26)	0,188(3)	0,2278(16)	0,2988(10)	0,051(7)
C(27)	0,048(2)	0,2882(14)	0,3109(9)	0,040(6)

Tabelle 25: Fortsetzung

C(28)	-0,310(3)	0,3851(18)	0,4137(10)	0,055(8)
C(29)	-0,338(4)	0,308(2)	0,4290(16)	0,108(15)
C(30)	-0,179(3)	0,2770(17)	0,4445(8)	0,054(7)
C(31)	-0,045(3)	0,3343(16)	0,4309(9)	0,046(7)
C(32)	0,610(2)	0,8761(12)	0,1882(7)	0,022(5)
C(33)	0,509(2)	0,7675(11)	0,1234(7)	0,018(5)
C(34)	0,553(3)	0,7405(12)	0,0786(7)	0,028(5)
C(35)	0,513(3)	0,6591(13)	0,0548(9)	0,046(6)
C(36)	0,421(3)	0,6047(15)	0,0782(10)	0,048(7)
C(37)	0,380(3)	0,6284(14)	0,1240(9)	0,036(6)
C(38)	0,419(2)	0,7103(15)	0,1454(8)	0,033(6)
C(39)	0,691(2)	0,9986(12)	0,2433(6)	0,017(4)
C(40)	0,611(2)	1,0644(12)	0,2697(7)	0,021(5)
C(41)	0,688(3)	1,1083(13)	0,3108(7)	0,030(5)
C(42)	0,844(3)	1,0831(15)	0,3242(8)	0,040(6)
C(43)	0,924(3)	1,0197(14)	0,2961(8)	0,036(6)
C(44)	0,848(3)	0,9789(14)	0,2562(7)	0,031(5)
C(45)	0,746(2)	0,7453(12)	0,2043(7)	0,024(5)
C(46)	0,855(2)	0,7386(13)	0,1673(7)	0,025(5)
C(47)	0,950(2)	0,6670(14)	0,1554(8)	0,031(6)
C(48)	0,935(3)	0,5998(16)	0,1813(9)	0,047(7)
C(49)	0,830(2)	0,6079(13)	0,2186(8)	0,036(6)
C(50)	0,733(2)	0,6800(12)	0,2298(7)	0,022(5)
C(51)	0,178(2)	1,0940(14)	0,0792(8)	0,036(6)
C(52)	0,168(3)	1,1878(14)	0,0830(8)	0,040(6)
C(53)	0,316(3)	1,2130(15)	0,0566(9)	0,045(6)
C(54)	0,438(2)	1,1404(13)	0,0596(7)	0,026(5)
C(55)	0,278(2)	0,8856(12)	0,0379(7)	0,027(5)
C(56)	0,114(2)	0,8400(16)	0,0238(8)	0,043(6)
C(57)	0,080(2)	0,7936(14)	0,0635(7)	0,033(6)
C(58)	0,134(2)	0,8585(13)	0,1036(7)	0,025(5)
C(59)	0,803(2)	1,1294(14)	0,1628(7)	0,030(5)
C(60)	0,838(3)	1,2048(17)	0,2003(9)	0,048(7)
C(61)	0,700(3)	1,2618(14)	0,1941(9)	0,044(6)
C(62)	0,543(3)	1,2058(12)	0,1824(7)	0,029(5)
C(2L)	0,341(6)	0,091(3)	0,4755(17)	0,136(16)
C(1L)	0,191(5)	0,127(3)	0,4631(16)	0,121(14)
O(1L)	0,217(4)	0,146(2)	0,4166(13)	0,154(12)
C(4L)	0,306(6)	0,070(3)	0,3900(18)	0,141(17)
C(3L)	0,421(5)	0,057(3)	0,4308(15)	0,117(13)
C(8L)	-0,259(7)	1,447(4)	0,103(2)	0,17(2)
O(2L)	-0,345(6)	1,373(3)	0,0765(18)	0,212(18)
C(5L)	-0,157(8)	1,346(4)	0,067(2)	0,20(3)
C(6L)	-0,035(13)	1,404(6)	0,056(3)	0,28(4)
C(7L)	-0,162(9)	1,473(5)	0,061(3)	0,21(3)

Tabelle 26: Bindungslängen in [pm] in **6**

Er(1)-N(2)	234,4(16)	Er(1)-O(2)	235,3(13)	Er(1)-O(1)	236,7(13)
Er(1)-N(1)	239,0(15)	Er(1)-O(3)	241,9(13)	Er(1)-Br(1)	275,7(2)
Er(1)-Br(2)	278,1(2)	Er(2)-N(5)	234,5(16)	Er(2)-O(5)	234,8(13)
Er(2)-N(4)	236,4(13)	Er(2)-O(6)	237,6(13)	Er(2)-O(4)	243,2(13)
Er(2)-Br(4)	276,3(2)	Er(2)-Br(3)	278,6(2)	N(2)-C(1)	135(3)
N(2)-C(8)	143(3)	N(1)-C(1)	132(3)	N(1)-C(2)	139(2)
N(3)-C(1)	137(3)	N(3)-C(14)	137(2)	N(4)-C(32)	135(2)
N(4)-C(33)	140(2)	N(5)-C(32)	131(2)	N(5)-C(39)	143(2)
N(6)-C(32)	136(2)	N(6)-C(45)	141(2)		

Tabelle 27: Bindungswinkel in [°] in **6**

N(2)-Er(1)-O(2)	80,2(5)	N(2)-Er(1)-O(1)	126,9(5)
O(2)-Er(1)-O(1)	151,2(5)	N(2)-Er(1)-N(1)	56,3(5)
O(2)-Er(1)-N(1)	129,0(5)	O(1)-Er(1)-N(1)	79,3(5)
N(2)-Er(1)-O(3)	152,6(5)	O(2)-Er(1)-O(3)	76,8(5)
O(1)-Er(1)-O(3)	74,4(5)	N(1)-Er(1)-O(3)	150,9(5)
N(2)-Er(1)-Br(1)	83,3(4)	O(2)-Er(1)-Br(1)	91,2(3)
O(1)-Er(1)-Br(1)	83,6(3)	N(1)-Er(1)-Br(1)	107,0(4)
O(3)-Er(1)-Br(1)	82,5(3)	N(2)-Er(1)-Br(2)	109,8(4)
O(2)-Er(1)-Br(2)	84,9(3)	O(1)-Er(1)-Br(2)	93,0(3)
N(1)-Er(1)-Br(2)	86,2(4)	O(3)-Er(1)-Br(2)	82,9(3)
Br(1)-Er(1)-Br(2)	165,40(7)	N(5)-Er(2)-O(5)	126,9(5)
N(5)-Er(2)-N(4)	56,1(5)	O(5)-Er(2)-N(4)	79,0(5)
N(5)-Er(2)-O(6)	80,9(5)	O(5)-Er(2)-O(6)	150,6(4)
N(4)-Er(2)-O(6)	129,9(4)	N(5)-Er(2)-O(4)	154,7(5)
O(5)-Er(2)-O(4)	73,7(4)	N(4)-Er(2)-O(4)	149,3(5)
O(6)-Er(2)-O(4)	77,0(4)	N(5)-Er(2)-Br(4)	83,8(4)
O(5)-Er(2)-Br(4)	84,5(3)	N(4)-Er(2)-Br(4)	107,4(3)
O(6)-Er(2)-Br(4)	90,1(3)	O(4)-Er(2)-Br(4)	84,0(3)
N(5)-Er(2)-Br(3)	108,4(4)	O(5)-Er(2)-Br(3)	93,6(3)
N(4)-Er(2)-Br(3)	86,0(3)	O(6)-Er(2)-Br(3)	84,7(3)
O(4)-Er(2)-Br(3)	81,8(3)	Br(4)-Er(2)-Br(3)	165,66(7)
C(1)-N(2)-C(8)	122,5(16)	C(1)-N(2)-Er(1)	95,7(12)
C(1)-N(1)-C(2)	124,8(17)	C(1)-N(1)-Er(1)	94,4(12)
C(1)-N(3)-C(14)	126,7(18)	C(32)-N(4)-C(33)	126,2(15)
C(32)-N(4)-Er(2)	94,5(10)	C(32)-N(5)-C(39)	120,5(16)
C(32)-N(5)-Er(2)	96,6(12)	C(32)-N(6)-C(45)	126,8(18)
N(1)-C(1)-N(2)	113,3(17)	N(1)-C(1)-N(3)	123,8(19)
N(2)-C(1)-N(3)	122,9(19)	N(5)-C(32)-N(4)	112,6(15)
N(5)-C(32)-N(6)	124,5(19)	N(4)-C(32)-N(6)	122,8(17)

5.7 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\{(NPh)_2C(NH_2)\}YbBr_2(thf)_3]$ **7**

5.7.1 orthorhombische Elementarzelle

Summenformel	$C_{25}H_{36}Br_2N_3O_3Yb$
Molekulargewicht	759,43 g/mol
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Gitterkonstanten	$a = 8,4899(4)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 15,2196(8)$ Å, $\beta = 90^\circ$ $c = 21,1568(11)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2733,7(2) Å ³
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte	1,845 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	6,375 mm ⁻¹
F(000)	1484
Meßbereich 2θ	4,6°–45°
Indexbereiche	$-7 \leq h \leq 9$ $-16 \leq k \leq 16$ $-22 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	24336
Unabhängige Reflexe	3531
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$]	3470
R_{int}	0,0378
Parameter	313
$R1$; $wR2$ [$I > 2\sigma(I)$]	0,0160; 0,0373
Flack-Parameter	-0,006(9)
Restelektronendichte / (e/Å ³):	
höchster Peak; kleinstes Loch	0,253; -0,646

Tabelle 29: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [\AA^2] für $\underline{7}$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Yb(1)	0,3316(1)	0,6954(1)	-0,2032(1)	0,01093(6)
Br(1)	0,5495(1)	0,5726(1)	-0,2386(1)	0,01915(12)
Br(2)	0,1483(1)	0,8309(1)	-0,1623(1)	0,02005(12)
N(1)	0,1769(5)	0,5881(2)	-0,1575(2)	0,0150(8)
N(2)	0,1137(4)	0,6359(2)	-0,2540(2)	0,0145(9)
N(3)	-0,0631(5)	0,5391(3)	-0,2022(2)	0,0240(10)
C(1)	0,0702(5)	0,5867(3)	-0,2042(2)	0,0149(10)
C(2)	0,1479(6)	0,5444(3)	-0,1001(2)	0,0150(10)
C(3)	0,0188(6)	0,5640(3)	-0,0615(2)	0,0242(12)
C(4)	-0,0028(6)	0,5235(4)	-0,0046(3)	0,0313(13)
C(5)	0,1044(7)	0,4629(4)	0,0169(2)	0,0335(14)
C(6)	0,2338(6)	0,4426(3)	-0,0201(2)	0,0291(13)
C(7)	0,2553(6)	0,4834(3)	-0,0780(2)	0,0207(11)
C(8)	0,0175(5)	0,6435(3)	-0,3085(2)	0,0123(10)
C(9)	-0,0395(5)	0,5709(3)	-0,3406(2)	0,0218(11)
C(10)	-0,1303(6)	0,5808(4)	-0,3943(2)	0,0311(13)
C(11)	-0,1656(7)	0,6634(4)	-0,4167(2)	0,0335(13)
C(12)	-0,1070(6)	0,7368(4)	-0,3855(3)	0,0298(13)
C(13)	-0,0163(6)	0,7259(3)	-0,3317(2)	0,0194(11)
O(1)	0,4325(3)	0,6879(2)	-0,0988(1)	0,0170(7)
O(2)	0,3554(4)	0,7573(2)	-0,3045(1)	0,0163(7)
O(3)	0,5475(3)	0,7965(2)	-0,1981(1)	0,0168(6)
C(14)	0,3526(6)	0,7161(3)	-0,0422(2)	0,0209(11)
C(15)	0,4170(6)	0,6583(3)	0,0106(2)	0,0269(13)
C(16)	0,5654(6)	0,6175(3)	-0,0168(2)	0,0270(12)
C(17)	0,5896(6)	0,6646(4)	-0,0792(2)	0,0274(12)
C(18)	0,3449(7)	0,8509(3)	-0,3191(2)	0,0230(11)
C(19)	0,3266(8)	0,8554(3)	-0,3894(2)	0,0342(13)
C(20)	0,4237(8)	0,7782(4)	-0,4113(3)	0,0465(17)
C(21)	0,3882(6)	0,7087(3)	-0,3622(2)	0,0222(12)
C(22)	0,6912(5)	0,7917(3)	-0,2356(2)	0,0182(10)
C(23)	0,7534(5)	0,8845(3)	-0,2368(2)	0,0188(11)
C(24)	0,7128(5)	0,9167(3)	-0,1714(2)	0,0205(11)
C(25)	0,5536(6)	0,8758(3)	-0,1586(2)	0,0192(11)

Tabelle 30: Bindungslängen in [pm] in $\underline{7}$

Yb(1)-N(1)	230,7(3)	Yb(1)-N(2)	232,4(3)	Yb(1)-O(2)	235,1(3)
Yb(1)-O(1)	237,2(3)	Yb(1)-O(3)	239,5(3)	Yb(1)-Br(2)	272,4(1)
Yb(1)-Br(1)	273,5(1)	N(1)-C(1)	134,0(6)	N(1)-C(2)	140,7(5)
N(2)-C(1)	134,4(6)	N(2)-C(8)	141,8(5)	N(3)-C(1)	134,5(6)

Tabelle 31: Bindungswinkel in [°] in $\underline{7}$

N(1)-Yb(1)-N(2)	57,64(12)	N(1)-Yb(1)-O(2)	135,56(11)
N(2)-Yb(1)-O(2)	78,58(12)	N(1)-Yb(1)-O(1)	77,40(11)
N(2)-Yb(1)-O(1)	134,43(11)	O(2)-Yb(1)-O(1)	146,91(10)
N(1)-Yb(1)-O(3)	150,63(11)	N(2)-Yb(1)-O(3)	151,66(11)
O(2)-Yb(1)-O(3)	73,61(10)	O(1)-Yb(1)-O(3)	73,32(10)
N(1)-Yb(1)-Br(2)	94,45(9)	N(2)-Yb(1)-Br(2)	89,26(9)
O(2)-Yb(1)-Br(2)	92,04(7)	O(1)-Yb(1)-Br(2)	86,98(7)
O(3)-Yb(1)-Br(2)	86,39(7)	N(1)-Yb(1)-Br(1)	90,94(9)
N(2)-Yb(1)-Br(1)	98,34(9)	O(2)-Yb(1)-Br(1)	88,00(7)
O(1)-Yb(1)-Br(1)	88,76(7)	O(3)-Yb(1)-Br(1)	86,17(7)
Br(2)-Yb(1)-Br(1)	172,242(15)	C(1)-N(1)-C(2)	120,7(4)
C(1)-N(1)-Yb(1)	95,0(2)	C(2)-N(1)-Yb(1)	142,7(3)
C(1)-N(2)-C(8)	121,6(4)	C(1)-N(2)-Yb(1)	94,2(3)
C(8)-N(2)-Yb(1)	143,5(3)	N(1)-C(1)-N(2)	112,6(4)
N(1)-C(1)-N(3)	123,6(4)	N(2)-C(1)-N(3)	123,8(4)

5.7.2 monokline Elementarzelle

Summenformel	$C_{56}H_{84}Br_4N_6O_{7,5}Yb_2$
Molekulargewicht	1627,01 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 8,5822(8) \text{ \AA}, \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 35,661(3) \text{ \AA}, \quad \beta = 96,759(6)^\circ$ $c = 20,684(2) \text{ \AA}, \quad \gamma = 90^\circ$
Volumen	$6286,5(11) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte	$1,713 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$5,551 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	3188
Meßbereich 2θ	$4^\circ - 45^\circ$
Indexbereiche	$-9 \leq h \leq 4$ $-38 \leq k \leq 38$ $-22 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	56118
Unabhängige Reflexe	8172
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$]	6558
R_{int}	0,0700
Parameter	652
$R1; wR2 [I > 2\sigma(I)]$	0,0383; 0,0607
Restelektronendichte / ($e/\text{\AA}^3$):	
höchster Peak; kleinstes Loch	1,148; -0,606

Bemerkung: Das Sauerstoffatom des halben THF-Moleküls konnte nicht lokalisiert werden und wurde als C-Atom verfeinert. Die drei Atomlagen dieses THF-Moleküls befinden sich um ein Inversionszentrum und sind zu zu 5/6 besetzt. Die H-Atome beider THF-Moleküle wurden nicht detektiert. Die C-Atome der koordinierenden THF-Moleküle sind zum Teil fehlgeordnet und in ihren Splitlagen zu je 50 % besetzt.

Tabelle 33: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in $[\text{\AA}^2]$ für $\underline{7}$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Yb(1)	0,0676(1)	0,2006(1)	0,5893(1)	0,01899(9)
Yb(2)	0,9830(1)	0,4569(1)	0,6864(1)	0,01805(9)
Br(1)	-0,0989(1)	0,1484(1)	0,6511(1)	0,0297(2)
Br(2)	0,1851(1)	0,2597(1)	0,5236(1)	0,02664(19)
Br(3)	0,8081(1)	0,5045(1)	0,6023(1)	0,02793(19)
Br(4)	1,1966(1)	0,4121(1)	0,7598(1)	0,0285(2)
N(1)	0,2724(6)	0,1644(2)	0,5615(3)	0,0225(14)
N(2)	0,2873(6)	0,1883(2)	0,6608(3)	0,0211(14)
N(3)	0,4939(7)	0,1490(2)	0,6353(3)	0,0291(17)
N(4)	0,7624(6)	0,4206(2)	0,7031(3)	0,0203(14)
N(5)	0,8441(6)	0,4659(2)	0,7728(3)	0,0189(14)
N(6)	0,6039(7)	0,4364(2)	0,7866(4)	0,0294(18)
O(1)	-0,1819(5)	0,2315(1)	0,5640(2)	0,0261(12)
O(2)	-0,0390(5)	0,1729(1)	0,4907(2)	0,0258(12)
O(3)	0,0400(5)	0,2433(1)	0,6750(2)	0,0231(12)
O(4)	1,1969(5)	0,4741(1)	0,6290(2)	0,0230(12)
O(5)	0,9842(5)	0,4133(1)	0,5996(2)	0,0230(12)
O(6)	1,0961(5)	0,5138(1)	0,7342(2)	0,0250(12)
C(1)	0,3574(7)	0,1668(2)	0,6201(3)	0,0186(17)
C(2)	0,3288(8)	0,1466(2)	0,5082(3)	0,0232(18)
C(3)	0,3549(10)	0,1076(2)	0,5058(4)	0,043(2)
C(4)	0,4041(10)	0,0907(2)	0,4512(4)	0,044(2)
C(5)	0,4283(9)	0,1112(2)	0,3977(4)	0,034(2)
C(6)	0,4042(8)	0,1496(2)	0,3989(4)	0,032(2)
C(7)	0,3536(8)	0,1667(2)	0,4532(3)	0,0242(18)
C(8)	0,3535(8)	0,1929(2)	0,7261(4)	0,0225(18)
C(9)	0,2768(8)	0,1790(2)	0,7764(4)	0,0269(19)
C(10)	0,3354(9)	0,1852(2)	0,8408(4)	0,038(2)
C(11)	0,4705(10)	0,2057(3)	0,8569(4)	0,044(2)
C(12)	0,5462(9)	0,2202(2)	0,8081(4)	0,044(2)
C(13)	0,4892(8)	0,2144(2)	0,7427(4)	0,033(2)
C(14)	-0,2041(9)	0,2720(2)	0,5653(4)	0,032(2)
C(15)	-0,2865(9)	0,2801(2)	0,4985(4)	0,038(2)
C(16)	-0,3888(8)	0,2456(2)	0,4813(4)	0,034(2)
C(17)	-0,3282(8)	0,2167(2)	0,5334(4)	0,035(2)
C(18)	-0,0535(9)	0,1898(2)	0,4262(3)	0,031(2)
C(19)	-0,1223(10)	0,1597(2)	0,3801(4)	0,045(2)
C(20A)	-0,044(2)	0,1261(5)	0,4089(9)	0,020(6)
C(20B)	-0,080(3)	0,1219(6)	0,4183(11)	0,040(8)
C(21)	-0,0684(9)	0,1324(2)	0,4842(4)	0,035(2)
C(22)	-0,0726(9)	0,2403(2)	0,7229(4)	0,035(2)
C(23A)	-0,069(2)	0,2783(6)	0,7553(11)	0,040(6)
C(23B)	-0,036(2)	0,2708(6)	0,7718(11)	0,039(6)
C(24A)	0,094(2)	0,2923(7)	0,7502(12)	0,063(8)
C(24B)	0,1279(19)	0,2820(5)	0,7659(8)	0,024(5)

Tabelle 33: Fortsetzung

C(25)	0,1464(9)	0,2750(2)	0,6933(4)	0,032(2)
C(26)	0,7330(8)	0,4406(2)	0,7551(4)	0,0227(18)
C(27)	0,6687(7)	0,3892(2)	0,6805(4)	0,0209(18)
C(28)	0,6203(8)	0,3855(2)	0,6145(4)	0,029(2)
C(29)	0,5285(8)	0,3554(2)	0,5907(4)	0,032(2)
C(30)	0,4853(8)	0,3282(2)	0,6323(5)	0,036(2)
C(31)	0,5362(9)	0,3307(2)	0,6977(4)	0,036(2)
C(32)	0,6292(8)	0,3602(2)	0,7226(4)	0,0266(19)
C(33)	0,8312(8)	0,4928(2)	0,8218(3)	0,0213(18)
C(34)	0,7076(8)	0,5186(2)	0,8204(4)	0,032(2)
C(35)	0,7100(9)	0,5466(2)	0,8671(5)	0,042(2)
C(36)	0,8331(10)	0,5500(2)	0,9157(4)	0,039(2)
C(37)	0,9540(9)	0,5250(2)	0,9173(4)	0,034(2)
C(38)	0,9538(8)	0,4968(2)	0,8716(3)	0,0240(18)
C(39)	1,3327(8)	0,4503(2)	0,6207(4)	0,030(2)
C(40)	1,4031(8)	0,4672(2)	0,5639(4)	0,0290(19)
C(41)	1,3728(8)	0,5092(2)	0,5727(4)	0,030(2)
C(42)	1,2108(8)	0,5090(2)	0,5928(4)	0,0288(19)
C(43)	1,0191(9)	0,3729(2)	0,6042(4)	0,033(2)
C(44A)	1,060(2)	0,3603(4)	0,5402(8)	0,043(5)
C(44B)	0,980(2)	0,3579(4)	0,5377(7)	0,032(4)
C(45A)	1,044(2)	0,3926(4)	0,4959(8)	0,035(4)
C(45B)	0,960(3)	0,3879(5)	0,4890(9)	0,059(6)
C(46)	0,9651(10)	0,4239(2)	0,5310(4)	0,035(2)
C(47)	1,0247(8)	0,5516(2)	0,7348(4)	0,033(2)
C(48)	1,1551(11)	0,5774(3)	0,7540(6)	0,074(3)
C(49)	1,2783(11)	0,5559(3)	0,7889(6)	0,071(3)
C(50)	1,2549(8)	0,5164(2)	0,7662(4)	0,035(2)
O(1L)	0,0112(7)	0,1439(2)	0,9171(3)	0,0601(18)
C(1L)	-0,1221(11)	0,1615(3)	0,8840(5)	0,064(3)
C(2L)	-0,2114(12)	0,1327(3)	0,8417(5)	0,071(3)
C(3L)	-0,0954(11)	0,1019(3)	0,8364(5)	0,061(3)
C(4L)	0,0137(12)	0,1054(3)	0,8973(5)	0,069(3)
C(5L)	0,0700(18)	0,0279(4)	0,4794(8)	0,091(5)
C(6L)	-0,1140(19)	-0,0151(5)	0,4684(9)	0,106(5)
C(7L)	-0,091(2)	0,0141(5)	0,4520(8)	0,105(5)

Tabelle 34: Bindungslängen in [pm] in $\underline{7}$

Yb(1)-N(2)	229,7(5)	Yb(1)-N(1)	230,8(5)	Yb(1)-O(2)	235,2(4)
Yb(1)-O(3)	237,1(4)	Yb(1)-O(1)	241,1(4)	Yb(1)-Br(1)	275,1(1)
Yb(1)-Br(2)	276,5(1)	Yb(2)-N(5)	228,4(5)	Yb(2)-N(4)	235,2(5)
Yb(2)-O(5)	237,6(5)	Yb(2)-O(4)	238,2(4)	Yb(2)-O(6)	241,2(5)
Yb(2)-Br(3)	274,6(1)	Yb(2)-Br(4)	275,0(1)	N(1)-C(1)	134,2(8)
N(1)-C(2)	140,6(9)	N(2)-C(1)	133,3(8)	N(2)-C(8)	141,1(9)
N(3)-C(1)	133,8(9)	N(3)-H(1N)	80(7)	N(3)-H(2N)	85(7)
N(4)-C(26)	133,9(9)	N(4)-C(27)	142,5(9)	N(5)-C(26)	133,3(9)

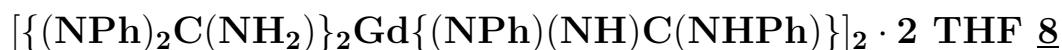
Tabelle 34: Fortsetzung

N(5)-C(33)	140,9(8)	N(6)-C(26)	135,8(9)	N(6)-H(3N)	87(7)
N(6)-H(4N)	75(7)				

Tabelle 35: Bindungswinkel in [°] in Z

N(2)-Yb(1)-N(1)	57,5(2)	N(2)-Yb(1)-O(2)	133,19(18)
N(1)-Yb(1)-O(2)	77,23(18)	N(2)-Yb(1)-O(3)	77,78(18)
N(1)-Yb(1)-O(3)	133,82(18)	O(2)-Yb(1)-O(3)	148,77(16)
N(2)-Yb(1)-O(1)	150,22(18)	N(1)-Yb(1)-O(1)	152,20(19)
O(2)-Yb(1)-O(1)	76,01(16)	O(3)-Yb(1)-O(1)	72,78(16)
N(2)-Yb(1)-Br(1)	90,21(14)	N(1)-Yb(1)-Br(1)	100,98(15)
O(2)-Yb(1)-Br(1)	87,09(12)	O(3)-Yb(1)-Br(1)	89,12(11)
O(1)-Yb(1)-Br(1)	85,09(11)	N(2)-Yb(1)-Br(2)	98,22(14)
N(1)-Yb(1)-Br(2)	88,33(14)	O(2)-Yb(1)-Br(2)	91,15(12)
O(3)-Yb(1)-Br(2)	87,21(11)	O(1)-Yb(1)-Br(2)	84,81(11)
Br(1)-Yb(1)-Br(2)	169,88(2)	N(5)-Yb(2)-N(4)	57,3(2)
N(5)-Yb(2)-O(5)	137,10(18)	N(4)-Yb(2)-O(5)	79,97(18)
N(5)-Yb(2)-O(4)	149,09(18)	N(4)-Yb(2)-O(4)	153,59(18)
O(5)-Yb(2)-O(4)	73,66(16)	N(5)-Yb(2)-O(6)	77,48(17)
N(4)-Yb(2)-O(6)	134,08(18)	O(5)-Yb(2)-O(6)	145,38(16)
O(4)-Yb(2)-O(6)	72,00(16)	N(5)-Yb(2)-Br(3)	96,45(14)
N(4)-Yb(2)-Br(3)	92,48(13)	O(5)-Yb(2)-Br(3)	88,63(11)
O(4)-Yb(2)-Br(3)	85,46(11)	O(6)-Yb(2)-Br(3)	84,42(11)
N(5)-Yb(2)-Br(4)	91,45(14)	N(4)-Yb(2)-Br(4)	95,47(13)
O(5)-Yb(2)-Br(4)	88,54(11)	O(4)-Yb(2)-Br(4)	85,51(11)
O(6)-Yb(2)-Br(4)	93,07(11)	Br(3)-Yb(2)-Br(4)	170,96(3)
C(1)-N(1)-C(2)	122,5(6)	C(1)-N(1)-Yb(1)	95,0(4)
C(2)-N(1)-Yb(1)	142,2(4)	C(1)-N(2)-C(8)	120,7(6)
C(1)-N(2)-Yb(1)	95,8(4)	C(8)-N(2)-Yb(1)	143,2(4)
C(1)-N(3)-H(1N)	124(6)	C(1)-N(3)-H(2N)	114(5)
H(1N)-N(3)-H(2N)	114(8)	C(26)-N(4)-C(27)	121,9(6)
C(26)-N(4)-Yb(2)	93,2(4)	C(27)-N(4)-Yb(2)	144,9(5)
C(26)-N(5)-C(33)	123,0(6)	C(26)-N(5)-Yb(2)	96,4(4)
C(26)-N(6)-H(3N)	121(5)	C(26)-N(6)-H(4N)	124(6)
H(3N)-N(6)-H(4N)	115(8)	N(2)-C(1)-N(3)	124,9(7)
N(2)-C(1)-N(1)	111,7(6)	N(3)-C(1)-N(1)	123,3(6)
N(5)-C(26)-N(4)	112,7(6)	N(5)-C(26)-N(6)	122,7(7)
N(4)-C(26)-N(6)	124,7(7)		

5.8 Daten zur Kristallstrukturanalyse von



Summenformel	$C_{86}H_{88}Gd_2N_{18}O_2$
Molekulargewicht	1720,24 g/mol
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 12,4832(17) \text{ \AA}, \alpha = 93,109(7)^\circ$ $b = 12,4446(16) \text{ \AA}, \beta = 102,921(7)^\circ$ $c = 13,2178(19) \text{ \AA}, \gamma = 105,756(6)^\circ$
Volumen	1911,7(5) Å ³
Formeleinheiten	1
Röntgenographische Dichte	1,494 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	1,782 mm ⁻¹
F(000)	874
Meßbereich 2θ	4°–48°
Indexbereiche	$-9 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 14$ $-15 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe	22220
Unabhängige Reflexe	5997
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$]	5639
R_{int}	0,0529
Parameter	499
R1; wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0328; 0,0844
Restelektronendichte / (e/Å ³):	
höchster Peak; kleinstes Loch	1,330; -1,898

Tabelle 37: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [\AA^2] für $\underline{\mathbf{g}}$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Gd(1)	0,4537(1)	0,4813(1)	-0,1300(1)	0,01346(9)
N(1)	0,2538(3)	0,4077(3)	-0,1816(2)	0,0183(7)
N(2)	0,3436(3)	0,5722(3)	-0,2192(3)	0,0193(7)
N(3)	0,1501(3)	0,4862(3)	-0,2860(3)	0,0278(8)
N(4)	0,4730(3)	0,3724(3)	-0,2984(2)	0,0175(7)
N(5)	0,6119(3)	0,5343(3)	-0,2266(2)	0,0174(7)
N(6)	0,6216(3)	0,4287(3)	-0,3966(3)	0,0262(8)
N(7)	0,5016(3)	0,8029(3)	0,0376(3)	0,0201(7)
N(8)	0,4083(3)	0,6130(3)	0,0469(2)	0,0164(7)
N(9)	0,5823(3)	0,6464(3)	0,0066(2)	0,0149(7)
C(1)	0,2473(3)	0,4889(3)	-0,2309(3)	0,0181(8)
C(2)	0,1710(3)	0,3011(3)	-0,1996(3)	0,0181(8)
C(3)	0,1344(3)	0,2607(3)	-0,1134(3)	0,0207(9)
C(4)	0,0606(3)	0,1509(4)	-0,1277(3)	0,0241(9)
C(5)	0,0224(4)	0,0805(3)	-0,2272(3)	0,0270(10)
C(6)	0,0564(4)	0,1202(3)	-0,3132(3)	0,0268(10)
C(7)	0,1296(3)	0,2294(3)	-0,3001(3)	0,0213(9)
C(8)	0,3529(3)	0,6707(3)	-0,2585(3)	0,0193(8)
C(9)	0,4386(3)	0,7016(3)	-0,3179(3)	0,0211(9)
C(10)	0,4558(4)	0,8010(3)	-0,3537(3)	0,0282(10)
C(11)	0,3874(4)	0,8705(4)	-0,3298(4)	0,0328(11)
C(12)	0,3015(4)	0,8415(4)	-0,2694(4)	0,0301(10)
C(13)	0,2849(4)	0,7427(3)	-0,2332(3)	0,0233(9)
C(14)	0,5701(3)	0,4445(3)	-0,3083(3)	0,0185(8)
C(15)	0,4032(3)	0,2929(3)	-0,3857(3)	0,0201(8)
C(16)	0,3626(4)	0,3286(4)	-0,4700(3)	0,0280(10)
C(17)	0,2893(4)	0,2484(5)	-0,5529(3)	0,0371(12)
C(18)	0,2542(4)	0,1341(5)	-0,5526(4)	0,0419(13)
C(19)	0,2925(4)	0,0988(4)	-0,4699(4)	0,0408(13)
C(20)	0,3661(4)	0,1776(4)	-0,3862(4)	0,0310(10)
C(21)	0,7261(3)	0,6009(3)	-0,2092(3)	0,0173(8)
C(22)	0,7522(4)	0,7209(3)	-0,1801(3)	0,0208(9)
C(23)	0,8633(4)	0,7886(3)	-0,1535(3)	0,0270(10)
C(24)	0,9498(4)	0,7386(4)	-0,1556(3)	0,0306(10)
C(25)	0,9242(4)	0,6202(4)	-0,1848(3)	0,0268(9)
C(26)	0,8142(3)	0,5528(3)	-0,2121(3)	0,0214(9)
C(27)	0,4983(3)	0,6916(3)	0,0316(3)	0,0154(8)
C(28)	0,5893(3)	0,8830(3)	0,0060(3)	0,0179(8)
C(29)	0,5661(4)	0,9231(3)	-0,0804(3)	0,0213(9)
C(30)	0,6496(4)	1,0044(4)	-0,1096(4)	0,0304(10)
C(31)	0,7561(4)	1,0441(4)	-0,0543(4)	0,0337(11)
C(32)	0,7795(4)	1,0022(3)	0,0296(4)	0,0319(11)
C(33)	0,6954(4)	0,9215(3)	0,0605(3)	0,0253(9)
C(34)	0,3168(3)	0,6498(3)	0,0869(3)	0,0159(8)
C(35)	0,2092(3)	0,6063(3)	0,0330(3)	0,0206(8)

Tabelle 37: Fortsetzung

C(36)	0,1210(4)	0,6383(3)	0,0763(3)	0,0249(9)
C(37)	0,1371(4)	0,7125(3)	0,1746(3)	0,0223(9)
C(38)	0,2444(3)	0,7570(3)	0,2287(3)	0,0206(8)
C(39)	0,3337(3)	0,7261(3)	0,1861(3)	0,0185(8)
O(1L)	0,0654(3)	0,6162(3)	0,5771(2)	0,0337(7)
C(1L)	0,1365(4)	0,6463(4)	0,5015(4)	0,0336(11)
C(2L)	0,1199(4)	0,7573(4)	0,4815(4)	0,0422(13)
C(3L)	-0,0237(4)	0,6658(4)	0,5678(4)	0,0328(10)
C(4L)	0,0341(4)	0,7837(4)	0,5529(4)	0,0374(12)

Tabelle 38: Bindungslängen in [pm] in \underline{g}

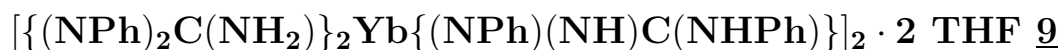
Gd(1)-N(2)	219,6(3)	Gd(1)-N(1)	233,6(3)	Gd(1)-N(9)	236,9(3)
Gd(1)-N(8)	243,9(3)	Gd(1)-N(5)	254,5(3)	Gd(1)-N(9)#1	256,3(3)
Gd(1)-N(4)	263,4(3)	Gd(1)-N(8)#1	302,6(3)	N(1)-C(1)	124,4(5)
N(1)-C(2)	141,3(5)	N(2)-C(1)	132,9(5)	N(2)-C(8)	134,3(5)
N(3)-C(1)	125,8(5)	N(4)-C(14)	133,6(5)	N(4)-C(15)	142,4(5)
N(5)-C(21)	140,1(5)	N(5)-C(14)	141,1(5)	N(6)-C(14)	148,0(5)
N(7)-C(27)	137,3(5)	N(7)-C(28)	142,2(5)	N(8)-C(27)	133,5(5)
N(8)-C(34)	152,4(5)	N(9)-C(27)	140,7(5)		

Tabelle 39: Bindungswinkel in [°] in \underline{g}

N(2)-Gd(1)-N(1)	57,79(11)	N(9)-Gd(1)-N(8)	56,75(11)
N(9)#1-Gd(1)-N(9)	94,99(10)	N(8)-Gd(1)-N(9)#1	82,73(10)
N(5)-Gd(1)-N(4)	51,82(10)	C(1)-N(1)-C(2)	126,1(3)
C(1)-N(1)-Gd(1)	90,3(2)	C(1)-N(2)-C(8)	126,1(3)
C(1)-N(2)-Gd(1)	94,4(2)	C(8)-N(2)-Gd(1)	139,5(3)
C(14)-N(4)-C(15)	118,8(3)	C(14)-N(4)-Gd(1)	97,6(2)
C(21)-N(5)-C(14)	118,2(3)	C(14)-N(5)-Gd(1)	99,5(2)
C(27)-N(7)-C(28)	120,2(4)	C(27)-N(8)-C(34)	119,0(3)
C(27)-N(8)-Gd(1)	86,5(2)	C(27)-N(9)-Gd(1)#1	87,8(2)
C(27)-N(9)#1-Gd(1)	99,9(2)	Gd(1)#1-N(9)#1-Gd(1)	85,01(10)
N(1)-C(1)-N(3)	117,4(4)	N(1)-C(1)-N(2)	116,9(3)
N(3)-C(1)-N(2)	125,7(4)	N(4)-C(14)-N(5)	111,0(3)
N(4)-C(14)-N(6)	122,2(3)	N(5)-C(14)-N(6)	126,7(3)
N(8)-C(27)-N(7)	121,0(4)	N(8)-C(27)-N(9)	112,9(3)
N(7)-C(27)-N(9)	126,1(3)		

Symmetrieoperation zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1: -x+1, -y+1, -z

5.9 Daten zur Kristallstrukturanalyse von



Summenformel	$C_{86}H_{88}N_{18}O_2Yb_2$
Molekulargewicht	1751,82 g/mol
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 12,8978(5) \text{ \AA}, \alpha = 94,688(3)^\circ$ $b = 15,1744(6) \text{ \AA}, \beta = 94,286(2)^\circ$ $c = 20,8177(9) \text{ \AA}, \gamma = 105,667(2)^\circ$
Volumen	$3889,9(3) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte	$1,496 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$2,451 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1772
Meßbereich 2θ	$4,6^\circ - 50^\circ$
Indexbereiche	$-15 \leq h \leq 15$ $-14 \leq k \leq 18$ $-24 \leq l \leq 24$
Gemessene Reflexe	41924
Unabhängige Reflexe	13257
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$]	10459
R_{int}	0,0425
Parameter	1019
R1; wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0396; 0,0812
Restelektronendichte / ($e/\text{\AA}^3$):	
höchster Peak; kleinstes Loch	0,661; -0,813

Bemerkung: Das Kohlenstoffatom C(4L) des ersten THF-Moleküls ist mit zwei Splitlagen, die zu jeweils 50 % besetzt sind, fehlgeordnet.

Tabelle 41: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [\AA^2] für $\underline{9}$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Yb(1)	0,3695(1)	0,9694(1)	0,0121(1)	0,01443(7)
Yb(2)	0,6301(1)	0,5284(1)	0,4874(1)	0,01457(7)
N(1)	0,2810(3)	1,0693(3)	-0,0323(2)	0,0178(9)
N(2)	0,2062(3)	0,9179(3)	-0,0539(2)	0,0169(9)
N(3)	0,1035(4)	1,0180(4)	-0,0863(3)	0,0258(11)
N(4)	0,3070(3)	0,8386(3)	0,0647(2)	0,0174(9)
N(5)	0,2716(3)	0,9680(3)	0,1020(2)	0,0180(9)
N(6)	0,1943(5)	0,8328(4)	0,1500(3)	0,0299(13)
N(7)	0,5401(3)	1,0091(3)	0,0984(2)	0,0143(9)
N(8)	0,5457(4)	1,1571(3)	0,1486(2)	0,0202(10)
N(9)	0,5140(3)	1,1116(3)	0,0343(2)	0,0146(9)
N(10)	0,7974(3)	0,5892(3)	0,5479(2)	0,0172(9)
N(11)	0,7231(3)	0,4361(3)	0,5390(2)	0,0189(9)
N(12)	0,9032(4)	0,4972(4)	0,5875(3)	0,0275(12)
N(13)	0,6843(4)	0,6494(3)	0,4246(2)	0,0209(10)
N(14)	0,7212(4)	0,5173(3)	0,3960(2)	0,0184(9)
N(15)	0,7949(4)	0,6465(3)	0,3402(3)	0,0300(12)
N(16)	0,4494(4)	0,4771(3)	0,4016(2)	0,0180(9)
N(17)	0,4514(4)	0,3283(3)	0,3584(2)	0,0201(10)
N(18)	0,4869(3)	0,3857(3)	0,4709(2)	0,0163(9)
C(1)	0,1945(4)	1,0018(3)	-0,0585(2)	0,0165(11)
C(2)	0,2963(4)	1,1616(3)	-0,0449(3)	0,0190(11)
C(3)	0,2896(5)	1,1872(4)	-0,1077(3)	0,0259(13)
C(4)	0,3094(5)	1,2785(4)	-0,1179(3)	0,0356(15)
C(5)	0,3379(5)	1,3469(4)	-0,0654(3)	0,0379(16)
C(6)	0,3466(5)	1,3216(4)	-0,0034(3)	0,0328(14)
C(7)	0,3257(4)	1,2298(4)	0,0068(3)	0,0236(12)
C(8)	0,1155(4)	0,8399(3)	-0,0621(3)	0,0197(11)
C(9)	0,1144(5)	0,7656(4)	-0,1065(3)	0,0275(13)
C(10)	0,0284(5)	0,6857(4)	-0,1130(3)	0,0389(16)
C(11)	-0,0556(5)	0,6784(4)	-0,0749(3)	0,0406(16)
C(12)	-0,0542(5)	0,7511(4)	-0,0302(3)	0,0373(16)
C(13)	0,0299(5)	0,8309(4)	-0,0238(3)	0,0304(14)
C(14)	0,2549(4)	0,8787(3)	0,1064(2)	0,0180(11)
C(15)	0,2902(4)	0,7422(3)	0,0570(2)	0,0181(11)
C(16)	0,1890(4)	0,6811(4)	0,0378(3)	0,0234(12)
C(17)	0,1765(5)	0,5862(4)	0,0279(3)	0,0305(14)
C(18)	0,2647(5)	0,5527(4)	0,0363(3)	0,0284(13)
C(19)	0,3649(5)	0,6125(4)	0,0549(3)	0,0308(14)
C(20)	0,3786(4)	0,7064(4)	0,0654(3)	0,0226(12)
C(21)	0,2390(4)	1,0268(3)	0,1471(3)	0,0195(11)
C(22)	0,2699(5)	1,0346(4)	0,2134(3)	0,0272(13)
C(23)	0,2395(5)	1,0958(4)	0,2559(3)	0,0318(14)
C(24)	0,1807(5)	1,1533(4)	0,2331(3)	0,0336(15)
C(25)	0,1521(5)	1,1489(4)	0,1672(3)	0,0273(13)

Tabelle 41: Fortsetzung

C(26)	0,1813(4)	1,0855(4)	0,1248(3)	0,0213(12)
C(27)	0,5357(4)	1,0954(3)	0,0953(2)	0,0143(10)
C(28)	0,5768(5)	0,9827(3)	0,1583(2)	0,0202(12)
C(29)	0,5139(5)	0,9082(4)	0,1852(3)	0,0232(12)
C(30)	0,5534(5)	0,8786(4)	0,2415(3)	0,0287(13)
C(31)	0,6565(5)	0,9231(4)	0,2707(3)	0,0286(13)
C(32)	0,7196(5)	0,9974(4)	0,2444(3)	0,0261(13)
C(33)	0,6802(4)	1,0270(4)	0,1891(2)	0,0199(11)
C(34)	0,5381(5)	1,2481(3)	0,1457(2)	0,0195(11)
C(35)	0,4622(5)	1,2768(4)	0,1801(3)	0,0256(13)
C(36)	0,4589(6)	1,3675(4)	0,1808(3)	0,0341(15)
C(37)	0,5280(6)	1,4292(4)	0,1472(3)	0,0397(17)
C(38)	0,6002(5)	1,3987(4)	0,1121(3)	0,0338(15)
C(39)	0,6055(5)	1,3086(4)	0,1113(3)	0,0285(13)
C(40)	0,8098(4)	0,5067(3)	0,5594(2)	0,0181(11)
C(41)	0,8870(4)	0,6651(3)	0,5459(3)	0,0200(11)
C(42)	0,9646(5)	0,6622(4)	0,5036(3)	0,0298(13)
C(43)	1,0485(5)	0,7388(4)	0,4973(4)	0,0443(18)
C(44)	1,0571(5)	0,8203(5)	0,5357(4)	0,053(2)
C(45)	0,9807(6)	0,8241(4)	0,5772(4)	0,053(2)
C(46)	0,8952(5)	0,7474(4)	0,5833(3)	0,0334(14)
C(47)	0,7116(4)	0,3485(4)	0,5590(3)	0,0210(12)
C(48)	0,7241(4)	0,3343(4)	0,6243(3)	0,0222(12)
C(49)	0,7092(5)	0,2460(4)	0,6424(3)	0,0306(14)
C(50)	0,6804(5)	0,1707(4)	0,5962(3)	0,0335(15)
C(51)	0,6650(4)	0,1836(4)	0,5321(3)	0,0284(13)
C(52)	0,6798(4)	0,2714(4)	0,5126(3)	0,0237(12)
C(53)	0,7362(4)	0,6058(3)	0,3860(2)	0,0186(11)
C(54)	0,6977(4)	0,7456(3)	0,4293(2)	0,0195(11)
C(55)	0,6055(4)	0,7771(3)	0,4255(2)	0,0202(11)
C(56)	0,6156(4)	0,8709(3)	0,4348(2)	0,0196(11)
C(57)	0,7164(5)	0,9337(4)	0,4483(3)	0,0265(13)
C(58)	0,8084(5)	0,9028(4)	0,4524(3)	0,0266(13)
C(59)	0,8001(5)	0,8100(4)	0,4426(3)	0,0249(12)
C(60)	0,7616(4)	0,4562(3)	0,3565(3)	0,0185(11)
C(61)	0,8149(4)	0,3993(4)	0,3872(3)	0,0230(12)
C(62)	0,8509(5)	0,3346(4)	0,3511(3)	0,0283(13)
C(63)	0,8346(5)	0,3247(4)	0,2843(3)	0,0334(14)
C(64)	0,7830(5)	0,3813(4)	0,2537(3)	0,0315(14)
C(65)	0,7446(5)	0,4453(4)	0,2886(3)	0,0254(12)
C(66)	0,4617(4)	0,3945(3)	0,4087(2)	0,0163(11)
C(67)	0,4092(4)	0,4969(3)	0,3403(2)	0,0188(11)
C(68)	0,4690(5)	0,5685(4)	0,3096(3)	0,0222(12)
C(69)	0,4271(5)	0,5909(4)	0,2519(3)	0,0275(13)
C(70)	0,3254(5)	0,5421(4)	0,2239(3)	0,0272(13)
C(71)	0,2651(5)	0,4699(4)	0,2535(3)	0,0255(12)
C(72)	0,3064(4)	0,4469(3)	0,3114(2)	0,0202(11)

Tabelle 41: Fortsetzung

C(73)	0,4735(4)	0,2420(3)	0,3639(2)	0,0195(12)
C(74)	0,4146(5)	0,1798(3)	0,4018(3)	0,0247(12)
C(75)	0,4355(6)	0,0953(4)	0,4035(3)	0,0352(15)
C(76)	0,5119(6)	0,0723(4)	0,3668(3)	0,0431(18)
C(77)	0,5702(6)	0,1356(4)	0,3297(3)	0,0353(15)
C(78)	0,5518(5)	0,2211(4)	0,3287(3)	0,0250(12)
O(1L)	0,0356(4)	0,8577(4)	0,2378(2)	0,0510(13)
C(1L)	0,0817(8)	0,8489(6)	0,3004(4)	0,068(2)
C(2L)	0,0531(7)	0,9135(7)	0,3481(4)	0,063(2)
C(3L)	-0,0341(9)	0,9409(8)	0,3112(4)	0,083(3)
C(4LA)	-0,0279(11)	0,9214(9)	0,2439(6)	0,029(3)
C(4LB)	-0,0601(14)	0,8826(13)	0,2504(8)	0,056(4)
O(2L)	-0,0545(4)	0,6178(3)	0,2501(2)	0,0472(12)
C(5L)	0,0230(6)	0,5675(6)	0,2412(4)	0,0524(19)
C(6L)	0,0546(6)	0,5750(5)	0,1757(4)	0,053(2)
C(7L)	-0,0485(7)	0,5795(8)	0,1396(4)	0,076(3)
C(8L)	-0,1054(7)	0,6248(6)	0,1877(4)	0,059(2)

Tabelle 42: Bindungslängen in [pm] in 9

Yb(1)-N(4)	232,5(4)	Yb(1)-N(2)	233,3(4)	Yb(1)-N(5)	233,4(4)
Yb(1)-N(1)	233,7(4)	Yb(1)-N(9)#1	239,2(4)	Yb(1)-N(9)	242,4(4)
Yb(1)-N(7)	263,6(4)	Yb(1)-N(7)#1	266,0(4)	Yb(2)-N(13)	232,5(4)
Yb(2)-N(10)	232,8(4)	Yb(2)-N(14)	232,8(4)	Yb(2)-N(11)	234,8(4)
Yb(2)-N(18)#2	240,8(4)	Yb(2)-N(18)	241,7(4)	Yb(2)-N(16)#2	259,5(4)
Yb(2)-N(16)	272,1(4)	N(1)-C(1)	133,8(6)	N(1)-C(2)	140,9(6)
N(2)-C(1)	133,2(6)	N(2)-C(8)	141,0(6)	N(3)-C(1)	136,0(7)
N(4)-C(14)	134,0(6)	N(4)-C(15)	141,4(6)	N(5)-C(14)	132,6(6)
N(5)-C(21)	140,6(6)	N(6)-C(14)	135,5(7)	N(7)-C(27)	133,2(6)
N(7)-C(28)	142,7(6)	N(7)-Yb(1)#1	266,1(4)	N(8)-C(27)	136,7(6)
N(8)-C(34)	141,6(6)	N(9)-C(27)	133,7(6)	N(9)-Yb(1)#1	239,2(4)
N(10)-C(40)	134,3(6)	N(10)-C(41)	140,0(6)	N(11)-C(40)	133,6(7)
N(11)-C(47)	139,8(7)	N(12)-C(40)	134,7(7)	N(13)-C(53)	133,0(7)
N(13)-C(54)	141,7(6)	N(14)-C(53)	133,9(6)	N(14)-C(60)	141,7(6)
N(15)-C(53)	134,7(7)	N(16)-C(66)	132,5(6)	N(16)-C(67)	142,6(6)
N(16)-Yb(2)#2	259,5(4)	N(17)-C(66)	136,3(6)	N(17)-C(73)	142,5(6)
N(18)-C(66)	133,7(7)	N(18)-Yb(2)#2	240,8(4)		

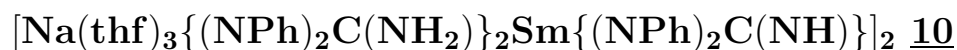
Tabelle 43: Bindungswinkel in [°] in 9

N(4)-Yb(1)-N(5)	57,08(15)	N(2)-Yb(1)-N(1)	57,09(14)
N(9)#1-Yb(1)-N(9)	92,55(14)	N(9)#1-Yb(1)-N(7)	76,25(13)
N(9)-Yb(1)-N(7)	51,49(13)	N(9)#1-Yb(1)-N(7)#1	51,44(13)
N(9)-Yb(1)-N(7)#1	75,26(13)	N(7)-Yb(1)-N(7)#1	102,10(11)
N(13)-Yb(2)-N(14)	57,21(15)	N(10)-Yb(2)-N(11)	57,44(14)
N(18)#2-Yb(2)-N(18)	92,89(14)	N(18)#2-Yb(2)-N(16)#2	51,94(14)

Tabelle 43: Fortsetzung

N(18)-Yb(2)-N(16)#2	77,68(14)	N(18)#2-Yb(2)-N(16)	75,40(13)
N(18)-Yb(2)-N(16)	50,20(14)	N(16)#2-Yb(2)-N(16)	102,62(11)
C(1)-N(1)-C(2)	122,3(4)	C(1)-N(1)-Yb(1)	94,3(3)
C(1)-N(2)-C(8)	120,9(4)	C(1)-N(2)-Yb(1)	94,7(3)
C(14)-N(4)-C(15)	121,7(4)	C(14)-N(4)-Yb(1)	94,6(3)
C(14)-N(5)-C(21)	123,2(4)	C(14)-N(5)-Yb(1)	94,7(3)
C(27)-N(7)-C(28)	119,4(4)	C(27)-N(7)-Yb(1)	83,6(3)
C(27)-N(7)-Yb(1)#1	84,4(3)	Yb(1)-N(7)-Yb(1)#1	77,90(11)
C(27)-N(8)-C(34)	123,8(4)	C(27)-N(9)-Yb(1)#1	95,8(3)
C(27)-N(9)-Yb(1)	92,5(3)	Yb(1)#1-N(9)-Yb(1)	87,45(14)
C(40)-N(10)-C(41)	121,2(4)	C(40)-N(10)-Yb(2)	94,4(3)
C(40)-N(11)-C(47)	121,9(4)	C(40)-N(11)-Yb(2)	93,7(3)
C(53)-N(13)-C(54)	124,1(5)	C(53)-N(13)-Yb(2)	94,7(3)
C(53)-N(14)-C(60)	122,4(4)	C(53)-N(14)-Yb(2)	94,3(3)
C(66)-N(16)-C(67)	120,1(4)	C(66)-N(16)-Yb(2)#2	87,3(3)
C(66)-N(16)-Yb(2)	81,3(3)	Yb(2)#2-N(16)-Yb(2)	77,38(11)
C(66)-N(17)-C(73)	124,8(4)	C(66)-N(18)-Yb(2)#2	95,1(3)
C(66)-N(18)-Yb(2)	93,9(3)	Yb(2)#2-N(18)-Yb(2)	87,12(14)
N(2)-C(1)-N(1)	113,4(4)	N(2)-C(1)-N(3)	123,7(5)
N(1)-C(1)-N(3)	123,0(5)	N(5)-C(14)-N(4)	113,2(4)
N(5)-C(14)-N(6)	123,6(5)	N(4)-C(14)-N(6)	123,1(5)
N(7)-C(27)-N(9)	111,5(4)	N(7)-C(27)-N(8)	123,6(4)
N(9)-C(27)-N(8)	124,8(4)	N(11)-C(40)-N(10)	114,0(5)
N(11)-C(40)-N(12)	123,9(5)	N(10)-C(40)-N(12)	122,1(5)
N(13)-C(53)-N(14)	113,1(5)	N(13)-C(53)-N(15)	122,8(5)
N(14)-C(53)-N(15)	124,0(5)	N(16)-C(66)-N(18)	111,2(4)
N(16)-C(66)-N(17)	123,6(5)	N(18)-C(66)-N(17)	125,2(5)

5.10 Daten zur Kristallstrukturanalyse von



Summenformel	$\text{C}_{102}\text{H}_{118}\text{N}_{18}\text{Na}_2\text{O}_6\text{Sm}_2$
Molekulargewicht	2038,82 g/mol
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Gitterkonstanten	$a = 17,217(3) \text{ Å}, \alpha = 90^\circ$ $b = 18,522(4) \text{ Å}, \beta = 90^\circ$ $c = 30,157(6) \text{ Å}, \gamma = 90^\circ$
Volumen	$9616(3) \text{ Å}^3$
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte	$1,408 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient / (mm^{-1})	1,282
F(000)	4200
Meßbereich 2θ	$4^\circ - 45^\circ$
Indexbereiche	$-18 \leq h \leq 18$ $-19 \leq k \leq 19$ $-32 \leq l \leq 31$
Gemessene Reflexe	52842
Unabhängige Reflexe	12630
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$]	11271
R_{int}	0,0998
Parameter	1172
R1; wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0448; 0,0926
Flack-Parameter	0,150(13)
Restelektronendichte / ($\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$):	
höchster Peak; kleinstes Loch	0,898; -1,058

Bemerkung: Der vermessene Kristall war ein racemischer Zwillingskristall mit dem Verhältnis 15 : 85. Der Flack-Parameter wurde mit den Anweisungen TWIN und BASF (0.15018) verfeinert.

Tabelle 45: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [\AA^2] für 10

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sm(1)	0,5801(1)	0,9741(1)	0,9877(1)	0,01190(10)
Sm(2)	0,3962(1)	1,0263(1)	1,0141(1)	0,01194(10)
Na(1)	0,4338(2)	0,8415(2)	0,8549(1)	0,0225(7)
Na(2)	0,5434(2)	1,1530(2)	1,1510(1)	0,0307(8)
N(1)	0,6529(4)	0,8888(3)	0,9395(2)	0,0165(16)
N(2)	0,6255(3)	0,8517(3)	1,0079(2)	0,0159(15)
N(3)	0,7208(4)	0,7867(3)	0,9677(2)	0,0185(16)
N(4)	0,6575(4)	1,0671(3)	0,9519(2)	0,0164(16)
N(5)	0,7125(3)	1,0102(3)	1,0094(2)	0,0147(14)
N(6)	0,7788(3)	1,1100(3)	0,9772(2)	0,0236(18)
N(7)	0,3216(4)	1,1100(4)	1,0612(2)	0,0150(16)
N(8)	0,3522(3)	1,1479(3)	0,9928(2)	0,0150(15)
N(9)	0,2552(4)	1,2132(3)	1,0325(2)	0,0223(17)
N(10)	0,3184(4)	0,9315(3)	1,0494(2)	0,0172(16)
N(11)	0,2650(3)	0,9889(3)	0,9913(2)	0,0159(14)
N(12)	0,1990(3)	0,8890(3)	1,0229(2)	0,0193(16)
N(13)	0,4282(3)	0,9588(3)	0,8855(2)	0,0149(15)
N(14)	0,4461(3)	0,9231(3)	0,9604(2)	0,0082(13)
N(15)	0,4743(3)	1,0359(4)	0,9447(2)	0,0156(15)
N(16)	0,5491(4)	1,0392(3)	1,1170(2)	0,0168(15)
N(17)	0,5319(3)	1,0766(3)	1,0417(2)	0,0130(15)
N(18)	0,5014(3)	0,9640(3)	1,0561(2)	0,0154(15)
O(1)	0,5377(3)	0,7644(3)	0,8554(2)	0,0266(14)
O(2)	0,3393(3)	0,7699(3)	0,8232(2)	0,0307(15)
O(3)	0,4697(4)	0,8631(3)	0,7805(2)	0,0350(16)
O(4)	0,4954(4)	1,1326(4)	1,2244(2)	0,0430(19)
O(5)	0,4396(3)	1,2315(3)	1,1480(2)	0,0295(15)
O(6)	0,6464(4)	1,2085(4)	1,1864(3)	0,053(2)
C(1)	0,6669(4)	0,8411(4)	0,9723(3)	0,0124(18)
C(2)	0,7073(5)	0,9033(4)	0,9054(3)	0,019(2)
C(3)	0,6787(5)	0,9138(5)	0,8636(3)	0,028(2)
C(4)	0,7282(6)	0,9338(5)	0,8296(3)	0,034(2)
C(5)	0,8041(6)	0,9458(5)	0,8362(4)	0,040(3)
C(6)	0,8333(5)	0,9373(5)	0,8791(4)	0,038(3)
C(7)	0,7852(5)	0,9161(5)	0,9132(3)	0,025(2)
C(8)	0,6168(4)	0,8015(4)	1,0422(3)	0,017(2)
C(9)	0,6186(5)	0,8247(5)	1,0864(3)	0,022(2)
C(10)	0,6033(5)	0,7788(5)	1,1211(3)	0,028(2)
C(11)	0,5878(5)	0,7063(5)	1,1123(3)	0,031(2)
C(12)	0,5849(5)	0,6823(5)	1,0693(3)	0,026(2)
C(13)	0,5996(4)	0,7285(4)	1,0345(3)	0,022(2)
C(14)	0,7176(4)	1,0627(4)	0,9782(3)	0,018(2)
C(15)	0,6580(4)	1,1222(4)	0,9194(3)	0,0155(19)
C(16)	0,6063(5)	1,1794(4)	0,9210(3)	0,021(2)
C(17)	0,6056(5)	1,2339(5)	0,8900(3)	0,030(2)

Tabelle 45: Fortsetzung

C(18)	0,6556(6)	1,2316(5)	0,8555(3)	0,035(3)
C(19)	0,7052(5)	1,1742(5)	0,8513(3)	0,033(2)
C(20)	0,7061(5)	1,1193(5)	0,8818(3)	0,025(2)
C(21)	0,7731(5)	0,9982(4)	1,0400(3)	0,018(2)
C(22)	0,8500(4)	0,9908(3)	1,0273(3)	0,020(2)
C(23)	0,9066(5)	0,9786(5)	1,0578(3)	0,031(2)
C(24)	0,8883(5)	0,9736(5)	1,1025(3)	0,035(2)
C(25)	0,8125(5)	0,9775(5)	1,1152(3)	0,033(2)
C(26)	0,7541(5)	0,9893(4)	1,0853(3)	0,0201(19)
C(27)	0,3084(4)	1,1574(4)	1,0285(3)	0,0143(18)
C(28)	0,2656(5)	1,0949(4)	1,0929(3)	0,0152(19)
C(29)	0,2892(5)	1,0832(5)	1,1369(3)	0,028(2)
C(30)	0,2381(6)	1,0592(5)	1,1687(4)	0,040(3)
C(31)	0,1627(6)	1,0478(4)	1,1587(3)	0,034(3)
C(32)	0,1371(6)	1,0599(5)	1,1168(4)	0,035(2)
C(33)	0,1886(5)	1,0833(4)	1,0836(3)	0,024(2)
C(34)	0,3628(4)	1,2001(4)	0,9595(3)	0,0110(17)
C(35)	0,3799(4)	1,2727(4)	0,9683(3)	0,020(2)
C(36)	0,3935(5)	1,3212(5)	0,9353(3)	0,031(2)
C(37)	0,3899(5)	1,2983(5)	0,8907(3)	0,033(2)
C(38)	0,3741(5)	1,2267(5)	0,8809(3)	0,028(2)
C(39)	0,3590(5)	1,1778(5)	0,9147(3)	0,022(2)
C(40)	0,2590(4)	0,9362(4)	1,0216(3)	0,0132(18)
C(41)	0,3194(4)	0,8759(4)	1,0817(3)	0,0161(19)
C(42)	0,3726(5)	0,8203(5)	1,0776(3)	0,023(2)
C(43)	0,3761(5)	0,7647(5)	1,1084(3)	0,024(2)
C(44)	0,3243(5)	0,7634(5)	1,1435(3)	0,030(2)
C(45)	0,2722(5)	0,8205(5)	1,1482(3)	0,029(2)
C(46)	0,2706(5)	0,8758(4)	1,1169(3)	0,021(2)
C(47)	0,2056(5)	1,0037(4)	0,9606(3)	0,019(2)
C(48)	0,2258(5)	1,0151(4)	0,9168(3)	0,0220(19)
C(49)	0,1694(6)	1,0299(6)	0,8854(3)	0,037(2)
C(50)	0,0935(6)	1,0337(5)	0,8965(4)	0,038(3)
C(51)	0,0722(5)	1,0234(5)	0,9404(3)	0,034(2)
C(52)	0,1267(5)	1,0085(4)	0,9719(3)	0,024(2)
C(53)	0,4476(4)	0,9733(5)	0,9268(2)	0,0124(16)
C(54)	0,4372(5)	1,0108(4)	0,8523(3)	0,0195(19)
C(55)	0,3778(5)	1,0174(5)	0,8211(3)	0,033(2)
C(56)	0,3842(7)	1,0631(6)	0,7849(4)	0,050(3)
C(57)	0,4502(9)	1,1043(6)	0,7800(3)	0,063(4)
C(58)	0,5093(8)	1,1006(5)	0,8106(4)	0,052(3)
C(59)	0,5028(6)	1,0523(4)	0,8464(3)	0,026(2)
C(60)	0,4101(4)	0,8547(4)	0,9534(2)	0,0096(17)
C(61)	0,4464(5)	0,7938(4)	0,9708(3)	0,0172(19)
C(62)	0,4118(5)	0,7260(4)	0,9670(3)	0,023(2)
C(63)	0,3417(5)	0,7176(4)	0,9472(3)	0,021(2)
C(64)	0,3041(5)	0,7783(5)	0,9306(3)	0,020(2)

Tabelle 45: Fortsetzung

C(65)	0,3372(5)	0,8461(4)	0,9341(3)	0,0157(19)
C(66)	0,5301(4)	1,0269(5)	1,0755(2)	0,0156(17)
C(67)	0,5353(4)	0,9866(4)	1,1499(3)	0,0166(18)
C(68)	0,5938(4)	0,9756(5)	1,1813(3)	0,0275(19)
C(69)	0,5807(6)	0,9279(6)	1,2161(3)	0,040(3)
C(70)	0,5122(7)	0,8922(5)	1,2210(4)	0,043(3)
C(71)	0,4541(6)	0,9045(5)	1,1909(3)	0,035(2)
C(72)	0,4661(5)	0,9512(4)	1,1558(3)	0,026(2)
C(73)	0,5684(5)	1,1444(4)	1,0487(3)	0,0177(19)
C(74)	0,5329(4)	1,2044(4)	1,0296(3)	0,0171(19)
C(75)	0,5677(5)	1,2729(4)	1,0326(3)	0,0168(19)
C(76)	0,6353(5)	1,2824(4)	1,0549(3)	0,020(2)
C(77)	0,6723(5)	1,2226(4)	1,0736(3)	0,020(2)
C(78)	0,6386(4)	1,1540(4)	1,0703(3)	0,0157(19)
C(79)	0,5798(5)	0,7336(5)	0,8924(3)	0,029(2)
C(80)	0,5594(5)	0,6540(5)	0,8892(3)	0,027(2)
C(81)	0,5590(5)	0,6404(4)	0,8388(3)	0,029(2)
C(82)	0,5518(6)	0,7158(5)	0,8198(3)	0,031(2)
C(83)	0,2692(5)	0,7981(5)	0,8062(4)	0,040(3)
C(84)	0,2385(6)	0,7410(6)	0,7742(4)	0,051(3)
C(85)	0,2772(9)	0,6731(7)	0,7901(6)	0,104(6)
C(86)	0,3288(7)	0,6936(5)	0,8252(4)	0,052(3)
C(87)	0,4350(5)	0,8348(5)	0,7406(3)	0,034(2)
C(88)	0,4971(5)	0,8401(5)	0,7060(3)	0,041(3)
C(89)	0,5434(7)	0,9046(6)	0,7201(3)	0,050(3)
C(90)	0,5381(7)	0,9019(6)	0,7688(4)	0,051(3)
C(91)	0,4213(6)	1,1018(6)	1,2310(4)	0,049(3)
C(92)	0,4146(7)	1,0782(8)	1,2780(4)	0,069(4)
C(93)	0,4940(7)	1,0726(6)	1,2931(3)	0,055(3)
C(94)	0,5349(7)	1,1295(7)	1,2665(4)	0,068(4)
C(95)	0,4255(6)	1,2809(5)	1,1829(3)	0,033(2)
C(96)	0,4235(5)	1,3557(5)	1,1616(3)	0,028(2)
C(97)	0,4177(6)	1,3405(5)	1,1123(3)	0,033(2)
C(98)	0,3999(6)	1,2612(5)	1,1103(3)	0,033(2)
C(99)	0,6509(9)	1,2838(7)	1,1926(6)	0,106(6)
C(100)	0,7183(9)	1,3009(8)	1,2166(6)	0,094(5)
C(101)	0,7576(8)	1,2316(8)	1,2263(5)	0,079(5)
C(102)	0,7215(6)	1,1798(6)	1,1961(4)	0,050(3)

Tabelle 46: Bindungslängen in [pm] in 10

Sm(1)-N(4)	243,0(7)	Sm(1)-N(5)	246,3(5)	Sm(1)-N(2)	247,4(6)
Sm(1)-N(18)	247,6(6)	Sm(1)-N(1)	248,5(6)	Sm(1)-N(15)	251,2(6)
Sm(1)-N(14)	262,5(6)	Sm(1)-N(17)	263,6(6)	Sm(2)-N(10)	245,1(7)
Sm(2)-N(11)	246,0(6)	Sm(2)-N(8)	246,3(6)	Sm(2)-N(7)	246,5(6)
Sm(2)-N(15)	249,2(6)	Sm(2)-N(18)	249,5(6)	Sm(2)-N(14)	264,7(6)
Sm(2)-N(17)	265,1(6)	Na(1)-O(1)	228,8(6)	Na(1)-O(2)	230,5(7)

Tabelle 46: Fortsetzung

Na(1)-O(3)	236,1(7)	Na(1)-N(13)	236,3(7)	Na(1)-C(65)	291,3(9)
Na(1)-C(60)	301,1(8)	Na(2)-O(5)	230,6(7)	Na(2)-O(6)	231,1(8)
Na(2)-N(16)	234,6(7)	Na(2)-O(4)	239,1(8)	Na(2)-C(78)	293,4(9)
Na(2)-C(67)	308,5(8)	Na(2)-C(73)	312,1(9)	N(1)-C(1)	134,7(10)
N(1)-C(2)	141,7(11)	N(2)-C(1)	130,6(10)	N(2)-C(8)	139,9(10)
N(3)-C(1)	137,7(10)	N(4)-C(14)	130,7(10)	N(4)-C(15)	141,6(10)
N(5)-C(14)	135,6(10)	N(5)-C(21)	141,2(10)	N(6)-C(14)	137,0(10)
N(7)-C(27)	134,1(10)	N(7)-C(28)	138,7(10)	N(8)-C(27)	132,6(10)
N(8)-C(34)	140,6(10)	N(9)-C(27)	138,6(10)	N(10)-C(40)	132,6(10)
N(10)-C(41)	141,7(10)	N(11)-C(40)	134,0(9)	N(11)-C(47)	140,6(10)
N(12)-C(40)	135,4(9)	N(13)-C(53)	131,9(9)	N(13)-C(54)	139,6(10)
N(14)-C(53)	137,4(10)	N(14)-C(60)	142,5(9)	N(15)-C(53)	135,8(10)
N(16)-C(66)	131,5(9)	N(16)-C(67)	140,8(10)	N(17)-C(66)	137,4(10)
N(17)-C(73)	142,0(10)	N(18)-C(66)	139,3(10)		

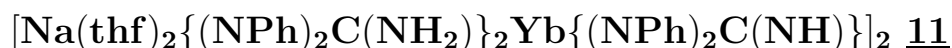
Tabelle 47: Bindungswinkel in [°] in 10

N(4)-Sm(1)-N(5)	54,5(2)	N(4)-Sm(1)-N(2)	125,9(2)
N(5)-Sm(1)-N(2)	83,73(19)	N(4)-Sm(1)-N(18)	136,4(2)
N(5)-Sm(1)-N(18)	107,8(2)	N(2)-Sm(1)-N(18)	84,1(2)
N(4)-Sm(1)-N(1)	85,1(2)	N(5)-Sm(1)-N(1)	82,0(2)
N(2)-Sm(1)-N(1)	53,3(2)	N(18)-Sm(1)-N(1)	135,7(2)
N(4)-Sm(1)-N(15)	81,1(2)	N(5)-Sm(1)-N(15)	133,2(2)
N(2)-Sm(1)-N(15)	140,7(2)	N(18)-Sm(1)-N(15)	93,90(19)
N(1)-Sm(1)-N(15)	110,7(2)	N(4)-Sm(1)-N(14)	126,7(2)
N(5)-Sm(1)-N(14)	173,65(19)	N(2)-Sm(1)-N(14)	91,44(19)
N(18)-Sm(1)-N(14)	75,72(19)	N(1)-Sm(1)-N(14)	91,8(2)
N(15)-Sm(1)-N(14)	50,55(19)	N(4)-Sm(1)-N(17)	86,4(2)
N(5)-Sm(1)-N(17)	86,1(2)	N(2)-Sm(1)-N(17)	127,3(2)
N(18)-Sm(1)-N(17)	50,72(19)	N(1)-Sm(1)-N(17)	167,9(2)
N(15)-Sm(1)-N(17)	76,3(2)	N(14)-Sm(1)-N(17)	100,16(18)
N(10)-Sm(2)-N(11)	54,4(2)	N(10)-Sm(2)-N(8)	126,9(2)
N(11)-Sm(2)-N(8)	84,41(19)	N(10)-Sm(2)-N(7)	85,1(2)
N(11)-Sm(2)-N(7)	81,9(2)	N(8)-Sm(2)-N(7)	54,2(2)
N(10)-Sm(2)-N(15)	135,3(2)	N(11)-Sm(2)-N(15)	106,3(2)
N(8)-Sm(2)-N(15)	83,2(2)	N(7)-Sm(2)-N(15)	136,1(2)
N(10)-Sm(2)-N(18)	81,1(2)	N(11)-Sm(2)-N(18)	132,7(2)
N(8)-Sm(2)-N(18)	141,2(2)	N(7)-Sm(2)-N(18)	112,1(2)
N(15)-Sm(2)-N(18)	93,9(2)	N(10)-Sm(2)-N(14)	85,8(2)
N(11)-Sm(2)-N(14)	85,7(2)	N(8)-Sm(2)-N(14)	126,9(2)
N(7)-Sm(2)-N(14)	167,4(2)	N(15)-Sm(2)-N(14)	50,5(2)
N(18)-Sm(2)-N(14)	75,02(19)	N(10)-Sm(2)-N(17)	126,6(2)
N(11)-Sm(2)-N(17)	175,0(2)	N(8)-Sm(2)-N(17)	91,80(19)
N(7)-Sm(2)-N(17)	93,2(2)	N(15)-Sm(2)-N(17)	76,3(2)
N(18)-Sm(2)-N(17)	50,37(19)	N(14)-Sm(2)-N(17)	99,22(18)
O(1)-Na(1)-O(2)	101,3(2)	O(1)-Na(1)-O(3)	84,7(2)
O(2)-Na(1)-O(3)	83,6(2)	O(1)-Na(1)-N(13)	127,1(2)

Tabelle 47: Fortsetzung

O(2)-Na(1)-N(13)	131,4(2)	O(3)-Na(1)-N(13)	103,1(2)
O(1)-Na(1)-C(65)	117,3(3)	O(2)-Na(1)-C(65)	87,3(2)
O(3)-Na(1)-C(65)	157,5(3)	N(13)-Na(1)-C(65)	68,3(2)
O(1)-Na(1)-C(60)	98,6(2)	O(2)-Na(1)-C(60)	111,1(2)
O(3)-Na(1)-C(60)	163,7(2)	N(13)-Na(1)-C(60)	62,2(2)
C(65)-Na(1)-C(60)	27,2(2)	O(5)-Na(2)-O(6)	109,4(3)
O(5)-Na(2)-N(16)	125,6(3)	O(6)-Na(2)-N(16)	124,7(3)
O(5)-Na(2)-O(4)	82,5(3)	O(6)-Na(2)-O(4)	84,7(3)
N(16)-Na(2)-O(4)	106,1(3)	O(5)-Na(2)-C(78)	113,3(3)
O(6)-Na(2)-C(78)	87,2(3)	N(16)-Na(2)-C(78)	67,7(2)
O(4)-Na(2)-C(78)	164,0(3)	O(5)-Na(2)-C(67)	126,5(2)
O(6)-Na(2)-C(67)	119,0(3)	N(16)-Na(2)-C(67)	25,8(2)
O(4)-Na(2)-C(67)	80,7(2)	C(78)-Na(2)-C(67)	91,3(2)
O(5)-Na(2)-C(73)	95,7(2)	O(6)-Na(2)-C(73)	111,9(3)
N(16)-Na(2)-C(73)	61,1(2)	O(4)-Na(2)-C(73)	162,7(3)
C(78)-Na(2)-C(73)	26,2(2)	C(67)-Na(2)-C(73)	86,8(2)
C(1)-N(1)-C(2)	122,5(7)	C(1)-N(1)-Sm(1)	94,6(5)
C(1)-N(2)-C(8)	124,6(6)	C(1)-N(2)-Sm(1)	96,2(4)
C(14)-N(4)-C(15)	117,4(7)	C(14)-N(4)-Sm(1)	96,9(5)
C(15)-N(4)-Sm(1)	145,3(5)	C(14)-N(5)-C(21)	121,2(6)
C(14)-N(5)-Sm(1)	94,1(4)	C(27)-N(7)-C(28)	121,5(6)
C(27)-N(7)-Sm(2)	94,3(5)	C(27)-N(8)-C(34)	124,2(6)
C(27)-N(8)-Sm(2)	94,8(5)	C(40)-N(10)-C(41)	119,4(6)
C(40)-N(10)-Sm(2)	95,7(5)	C(40)-N(11)-C(47)	122,3(6)
C(40)-N(11)-Sm(2)	95,0(4)	C(53)-N(13)-C(54)	120,6(6)
C(53)-N(14)-C(60)	120,0(6)	C(53)-N(14)-Sm(1)	88,3(4)
C(53)-N(14)-Sm(2)	88,2(4)	Sm(1)-N(14)-Sm(2)	80,45(16)
C(53)-N(15)-Sm(2)	95,2(4)	C(53)-N(15)-Sm(1)	93,5(4)
Sm(2)-N(15)-Sm(1)	85,73(19)	C(66)-N(16)-C(67)	120,5(7)
C(66)-N(17)-C(73)	119,6(7)	C(66)-N(17)-Sm(1)	89,0(4)
C(66)-N(17)-Sm(2)	88,7(4)	Sm(1)-N(17)-Sm(2)	80,17(17)
C(66)-N(18)-Sm(1)	95,3(4)	C(66)-N(18)-Sm(2)	94,8(4)
Sm(1)-N(18)-Sm(2)	86,5(2)	N(2)-C(1)-N(1)	114,0(6)
N(2)-C(1)-N(3)	124,1(7)	N(1)-C(1)-N(3)	121,9(7)
N(4)-C(14)-N(5)	114,5(6)	N(4)-C(14)-N(6)	123,7(7)
N(5)-C(14)-N(6)	121,7(7)	N(8)-C(27)-N(7)	114,5(6)
N(8)-C(27)-N(9)	123,1(7)	N(7)-C(27)-N(9)	122,4(7)
N(10)-C(40)-N(11)	114,7(6)	N(10)-C(40)-N(12)	121,9(7)
N(11)-C(40)-N(12)	123,3(7)	N(13)-C(53)-N(15)	129,3(7)
N(13)-C(53)-N(14)	123,7(7)	N(15)-C(53)-N(14)	106,9(6)
N(16)-C(66)-N(17)	125,8(8)	N(16)-C(66)-N(18)	129,2(7)
N(17)-C(66)-N(18)	104,9(6)		

5.11 Daten zur Kristallstrukturanalyse von



Summenformel	$\text{C}_{94}\text{H}_{100}\text{N}_{18}\text{Na}_2\text{O}_4\text{Yb}_2$
Molekulargewicht	1939,99 g/mol
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Gitterkonstanten	$a = 25,697(8) \text{ \AA}, \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 15,666(5) \text{ \AA}, \quad \beta = 111,996(5)^\circ$ $c = 22,345(8) \text{ \AA}, \quad \gamma = 90^\circ$
Volumen	$8341(5) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte	$1,543 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$2,305 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	3936
Meßbereich 2θ	$4^\circ - 46^\circ$
Indexbereiche	$-28 \leq h \leq 28$ $-17 \leq k \leq 16$ $-24 \leq l \leq 24$
Gemessene Reflexe	72049
Unabhängige Reflexe	5787
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$]	5558
R_{int}	0,0853
Parameter	540
R1; wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0810; 0,1433
Restelektronendichte / ($\text{e}/\text{\AA}^3$):	
höchster Peak; kleinstes Loch	1,446; -2,936

Bemerkung: Die H-Atome an den N-Atomen der verbrückenden Liganden konnten nicht lokalisiert werden. Das Kohlenstoffatom C(43) eines THF-Liganden ist mit Splitlagen zu je 50 % fehlgeordnet.

Tabelle 49: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [\AA^2] für **11**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Yb(1)	0,6971(1)	0,7261(1)	-0,0634(1)	0,01293(16)
Na(1)	0,6074(2)	0,7313(4)	0,1186(2)	0,0387(13)
N(1)	0,6277(4)	0,8295(6)	-0,1188(4)	0,015(2)
N(2)	0,6025(4)	0,7026(6)	-0,0955(4)	0,017(2)
N(3)	0,5332(4)	0,7960(6)	-0,1600(5)	0,031(3)
N(4)	0,6862(4)	0,6900(6)	-0,1672(4)	0,016(2)
N(5)	0,7021(4)	0,5869(6)	-0,0977(4)	0,018(2)
N(6)	0,6837(4)	0,5499(6)	-0,2049(4)	0,027(3)
N(7)	0,6768(4)	0,6620(6)	0,0971(4)	0,014(2)
N(8)	0,6976(4)	0,7795(6)	0,0438(4)	0,015(2)
N(9)	0,7396(4)	0,6581(6)	0,0392(4)	0,013(2)
O(1)	0,6144(4)	0,7083(7)	0,2210(5)	0,052(3)
O(2)	0,5148(4)	0,7403(7)	0,0749(5)	0,047(3)
C(1)	0,5863(4)	0,7769(9)	-0,1264(5)	0,019(3)
C(2)	0,6182(5)	0,9088(8)	-0,1470(5)	0,018(3)
C(3)	0,5893(5)	0,9198(9)	-0,2123(6)	0,025(3)
C(4)	0,5794(5)	0,9997(8)	-0,2399(6)	0,027(3)
C(5)	0,6009(6)	1,0690(9)	-0,2032(6)	0,031(3)
C(6)	0,6312(6)	1,0591(8)	-0,1389(6)	0,032(3)
C(7)	0,6400(5)	0,9801(7)	-0,1119(5)	0,019(3)
C(8)	0,5671(4)	0,6336(7)	-0,1036(5)	0,017(3)
C(9)	0,5719(5)	0,5860(8)	-0,0498(6)	0,026(3)
C(10)	0,5415(5)	0,5143(8)	-0,0545(6)	0,029(3)
C(11)	0,5054(5)	0,4861(9)	-0,1124(7)	0,032(3)
C(12)	0,5008(6)	0,5317(9)	-0,1662(6)	0,035(3)
C(13)	0,5317(5)	0,6045(7)	-0,1616(6)	0,022(3)
C(14)	0,6908(5)	0,6071(7)	-0,1576(5)	0,018(3)
C(15)	0,6641(4)	0,7267(8)	-0,2283(5)	0,017(2)
C(16)	0,6911(5)	0,7966(7)	-0,2398(5)	0,019(3)
C(17)	0,6699(6)	0,8391(8)	-0,2980(6)	0,028(3)
C(18)	0,6214(5)	0,8129(8)	-0,3444(6)	0,025(3)
C(19)	0,5950(5)	0,7439(8)	-0,3332(5)	0,023(3)
C(20)	0,6150(5)	0,7022(7)	-0,2753(5)	0,019(3)
C(21)	0,7226(5)	0,5078(7)	-0,0726(5)	0,019(3)
C(22)	0,7672(5)	0,4688(7)	-0,0824(6)	0,021(3)
C(23)	0,7901(5)	0,3936(8)	-0,0527(6)	0,025(3)
C(24)	0,7693(5)	0,3550(8)	-0,0128(6)	0,026(3)
C(25)	0,7256(6)	0,3923(8)	-0,0023(6)	0,028(3)
C(26)	0,7025(5)	0,4663(8)	-0,0314(5)	0,023(3)
C(27)	0,7043(4)	0,6974(6)	0,0636(4)	0,009(2)
C(28)	0,6850(5)	0,5758(7)	0,1139(5)	0,014(2)
C(29)	0,7351(5)	0,5347(8)	0,1401(5)	0,019(3)
C(30)	0,7380(5)	0,4500(8)	0,1563(5)	0,023(3)
C(31)	0,6901(6)	0,4060(8)	0,1496(6)	0,027(3)
C(32)	0,6403(5)	0,4453(9)	0,1262(6)	0,028(3)

Tabelle 49: Fortsetzung

C(33)	0,6379(5)	0,5311(8)	0,1101(5)	0,019(3)
C(34)	0,6673(5)	0,8326(7)	0,0672(5)	0,018(3)
C(35)	0,6815(5)	0,8483(8)	0,1320(5)	0,021(3)
C(36)	0,6518(5)	0,9056(8)	0,1522(6)	0,026(3)
C(37)	0,6076(6)	0,9484(9)	0,1099(7)	0,033(3)
C(38)	0,5938(5)	0,9341(9)	0,0456(6)	0,031(3)
C(39)	0,6225(5)	0,8767(8)	0,0241(6)	0,022(3)
C(40)	0,6683(7)	0,7043(13)	0,2704(9)	0,071(6)
C(41)	0,6578(8)	0,6929(11)	0,3305(8)	0,068(6)
C(42)	0,6039(8)	0,6468(14)	0,3082(9)	0,069(6)
C(43A)	0,5709(12)	0,680(2)	0,2461(13)	0,034(7)
C(43B)	0,5931(16)	0,640(2)	0,2454(16)	0,058(9)
C(44)	0,4825(7)	0,7923(15)	0,0992(9)	0,079(7)
C(45)	0,4252(8)	0,7943(15)	0,0518(10)	0,086(7)
C(46)	0,4226(7)	0,7206(14)	0,0090(8)	0,065(5)
C(47)	0,4808(6)	0,7169(12)	0,0114(7)	0,052(4)

Tabelle 50: Bindungslängen in [pm] in 11

Yb(1)-N(2)	229,3(9)	Yb(1)-N(4)	230,1(9)	Yb(1)-N(5)	233,1(9)
Yb(1)-N(9)#1	235,9(9)	Yb(1)-N(1)	238,4(9)	Yb(1)-N(9)	238,9(8)
Yb(1)-N(8)	253,3(9)	Yb(1)-N(8)#1	257,4(8)	Na(1)-O(2)	221,3(11)
Na(1)-O(1)	225,7(11)	Na(1)-N(7)	228,9(10)	Na(1)-C(35)	258,0(13)
Na(1)-C(34)	274,5(12)	Na(1)-C(36)	294,7(14)	N(1)-C(1)	130,6(15)
N(1)-C(2)	137,3(14)	N(2)-C(1)	133,8(15)	N(2)-C(8)	138,0(14)
N(3)-C(1)	132,2(14)	N(4)-C(14)	131,4(15)	N(4)-C(15)	139,1(14)
N(5)-C(14)	129,8(14)	N(5)-C(21)	138,1(15)	N(6)-C(14)	134,4(14)
N(7)-C(27)	132,7(13)	N(7)-C(28)	139,6(14)	N(8)-C(27)	134,9(14)
N(8)-C(34)	137,0(14)	N(8)-Yb(1)#1	257,4(8)	N(9)-C(27)	136,7(13)
N(9)-Yb(1)#1	235,9(9)				

Tabelle 51: Bindungswinkel in [°] in 11

N(2)-Yb(1)-N(4)	86,0(3)	N(2)-Yb(1)-N(5)	85,9(3)
N(4)-Yb(1)-N(5)	55,9(3)	N(2)-Yb(1)-N(9)#1	139,0(3)
N(4)-Yb(1)-N(9)#1	103,5(3)	N(5)-Yb(1)-N(9)#1	132,6(3)
N(2)-Yb(1)-N(1)	56,4(3)	N(4)-Yb(1)-N(1)	81,9(3)
N(5)-Yb(1)-N(1)	126,0(3)	N(9)#1-Yb(1)-N(1)	85,1(3)
N(2)-Yb(1)-N(9)	106,2(3)	N(4)-Yb(1)-N(9)	134,2(3)
N(5)-Yb(1)-N(9)	80,6(3)	N(9)#1-Yb(1)-N(9)	95,4(3)
N(1)-Yb(1)-N(9)	141,7(3)	N(2)-Yb(1)-N(8)	88,7(3)
N(4)-Yb(1)-N(8)	172,1(3)	N(5)-Yb(1)-N(8)	129,7(3)
N(9)#1-Yb(1)-N(8)	76,7(3)	N(1)-Yb(1)-N(8)	90,2(3)
N(9)-Yb(1)-N(8)	53,2(3)	N(2)-Yb(1)-N(8)#1	166,2(3)
N(4)-Yb(1)-N(8)#1	83,5(3)	N(5)-Yb(1)-N(8)#1	80,9(3)
N(9)#1-Yb(1)-N(8)#1	52,9(3)	N(1)-Yb(1)-N(8)#1	130,2(3)

Tabelle 51: Fortsetzung

N(9)-Yb(1)-N(8)#1	75,4(3)	N(8)-Yb(1)-N(8)#1	102,6(2)
O(2)-Na(1)-O(1)	97,0(4)	O(2)-Na(1)-N(7)	137,1(4)
O(1)-Na(1)-N(7)	111,4(4)	C(1)-N(1)-C(2)	121,0(10)
C(1)-N(1)-Yb(1)	93,1(7)	C(1)-N(2)-C(8)	123,4(10)
C(1)-N(2)-Yb(1)	96,4(6)	C(14)-N(4)-C(15)	123,2(10)
C(14)-N(4)-Yb(1)	96,3(7)	C(14)-N(5)-C(21)	122,7(10)
C(14)-N(5)-Yb(1)	95,3(7)	C(27)-N(7)-C(28)	119,9(9)
C(27)-N(8)-C(34)	118,4(9)	C(27)-N(8)-Yb(1)	87,2(6)
C(27)-N(8)-Yb(1)#1	85,1(6)	Yb(1)-N(8)-Yb(1)#1	77,4(2)
C(27)-N(9)-Yb(1)#1	93,7(6)	C(27)-N(9)-Yb(1)	92,8(6)
Yb(1)#1-N(9)-Yb(1)	84,6(3)	N(1)-C(1)-N(3)	123,3(11)
N(1)-C(1)-N(2)	113,6(9)	N(3)-C(1)-N(2)	123,1(11)
N(5)-C(14)-N(4)	112,4(10)	N(5)-C(14)-N(6)	124,1(11)
N(4)-C(14)-N(6)	123,6(10)	N(7)-C(27)-N(8)	123,6(9)
N(7)-C(27)-N(9)	127,5(10)	N(8)-C(27)-N(9)	108,7(9)

Symmetrieoperation zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 $-x+3/2, -y+3/2, -z$

5.12 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\{(\text{NPh})_2\text{C}(\mu_3\text{-N})\}\text{Sm}_2\text{Br}_3(\text{thf})_4]_2 \cdot 2 \text{ THF}$ 12

Summenformel	$\text{C}_{66}\text{H}_{100}\text{Br}_6\text{N}_6\text{O}_{10}\text{Sm}_4$
Molekulargewicht	2218,38 g/mol
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 11,7308(8) \text{ Å}, \alpha = 83,542(3)^\circ$ $b = 12,8455(7) \text{ Å}, \beta = 84,832(3)^\circ$ $c = 26,0914(17) \text{ Å}, \gamma = 84,492(4)^\circ$
Volumen	3876,2(4) Å ³
Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte	1,901 g/cm ³
Absorptionskoeffizient / (mm ⁻¹)	6,133
F(000)	2152
Meßbereich 2θ	4°– 46,5°
Indexbereiche	$-13 \leq h \leq 13$ $-14 \leq k \leq 12$ $-28 \leq l \leq 28$
Gemessene Reflexe	33991
Unabhängige Reflexe	11047
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$]	7473
R_{int}	0,0918
Parameter	825
R1; wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0484; 0,1096
Restelektronendichte / (e/Å ³):	
höchster Peak; kleinstes Loch	1,264; -1,815

Tabelle 53: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [\AA^2] für 12

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sm(1)	0,5411(1)	-0,6384(1)	0,0098(1)	0,02192(16)
Sm(2)	0,3424(1)	-0,6133(1)	0,1277(1)	0,02257(16)
Sm(3)	0,0974(1)	-0,0274(1)	0,4446(1)	0,02234(16)
Sm(4)	-0,1525(1)	0,1066(1)	0,3780(1)	0,02377(16)
Br(1)	0,3048(1)	-0,7052(1)	0,0310(1)	0,0302(3)
Br(2)	0,5448(1)	-0,7651(1)	0,1200(1)	0,0317(3)
Br(3)	0,1402(1)	-0,4766(1)	0,1396(1)	0,0345(3)
Br(4)	-0,0788(1)	-0,1220(1)	0,3934(1)	0,0329(3)
Br(5)	0,0871(1)	0,1102(1)	0,3375(1)	0,0315(3)
Br(6)	-0,3938(1)	0,1214(1)	0,4018(1)	0,0392(3)
N(1)	0,4524(7)	-0,5092(6)	0,0598(3)	0,020(2)
N(2)	0,4594(7)	-0,4870(6)	0,1465(3)	0,022(2)
N(3)	0,4931(7)	-0,3443(6)	0,0776(3)	0,021(2)
N(4)	-0,0720(7)	0,0815(6)	0,4620(3)	0,022(2)
N(5)	-0,1369(8)	0,2047(6)	0,5192(3)	0,031(2)
N(6)	-0,1366(7)	0,2469(6)	0,4263(3)	0,026(2)
O(1)	0,6578(7)	-0,8062(5)	-0,0026(3)	0,039(2)
O(2)	0,7226(6)	-0,5900(5)	0,0342(3)	0,0291(18)
O(3)	0,2089(6)	-0,7566(5)	0,1534(3)	0,0271(18)
O(4)	0,3423(6)	-0,6703(5)	0,2218(3)	0,0277(18)
O(5)	0,2156(6)	0,1086(5)	0,4630(3)	0,0306(19)
O(6)	0,2730(7)	-0,0810(6)	0,3885(3)	0,0318(19)
O(7)	-0,2014(7)	0,0346(6)	0,2972(3)	0,035(2)
O(8)	-0,1772(6)	0,2554(5)	0,3091(3)	0,0322(19)
C(1)	0,4694(9)	-0,4422(7)	0,0958(4)	0,024(3)
C(2)	0,5029(9)	-0,4413(8)	0,1880(4)	0,023(3)
C(3)	0,4370(11)	-0,4441(8)	0,2349(4)	0,034(3)
C(4)	0,4785(15)	-0,4050(9)	0,2773(5)	0,058(4)
C(5)	0,5804(14)	-0,3608(10)	0,2728(5)	0,053(4)
C(6)	0,6478(12)	-0,3585(8)	0,2256(5)	0,043(3)
C(7)	0,6070(10)	-0,3998(8)	0,1840(4)	0,030(3)
C(8)	0,4804(10)	-0,2560(8)	0,1077(4)	0,025(3)
C(9)	0,3852(11)	-0,2424(8)	0,1436(4)	0,035(3)
C(10)	0,3767(11)	-0,1559(9)	0,1719(4)	0,037(3)
C(11)	0,4590(13)	-0,0841(8)	0,1646(5)	0,048(4)
C(12)	0,5514(12)	-0,0977(9)	0,1287(5)	0,040(3)
C(13)	0,5611(10)	-0,1838(8)	0,1001(4)	0,030(3)
C(14)	0,7695(12)	-0,8188(10)	-0,0290(6)	0,058(4)
C(15)	0,7882(15)	-0,9349(11)	-0,0410(8)	0,099(7)
C(16)	0,6748(14)	-0,9744(11)	-0,0291(7)	0,080(6)
C(17)	0,6130(12)	-0,9082(9)	0,0079(5)	0,051(4)
C(18)	0,8282(10)	-0,5748(10)	0,0051(4)	0,037(3)
C(19)	0,9202(12)	-0,6055(14)	0,0429(5)	0,072(5)
C(20)	0,8539(12)	-0,5971(12)	0,0945(5)	0,063(4)
C(21)	0,7375(10)	-0,5545(10)	0,0840(5)	0,042(3)

Tabelle 53: Fortsetzung

C(22)	0,0922(10)	-0,7496(8)	0,1407(5)	0,034(3)
C(23)	0,0698(12)	-0,8616(9)	0,1343(5)	0,053(4)
C(24)	0,1432(11)	-0,9261(9)	0,1723(5)	0,049(4)
C(25)	0,2481(10)	-0,8665(8)	0,1661(5)	0,039(3)
C(26)	0,4359(10)	-0,7134(9)	0,2529(4)	0,037(3)
C(27)	0,3826(13)	-0,7413(13)	0,3061(5)	0,073(5)
C(28)	0,2785(11)	-0,6620(11)	0,3091(5)	0,049(4)
C(29)	0,2389(10)	-0,6614(9)	0,2562(4)	0,036(3)
C(30)	-0,1133(9)	0,1838(7)	0,4704(4)	0,021(2)
C(31)	-0,2123(11)	0,2876(8)	0,5350(4)	0,033(3)
C(32)	-0,1862(12)	0,3453(9)	0,5745(4)	0,042(3)
C(33)	-0,2619(12)	0,4266(9)	0,5915(5)	0,045(4)
C(34)	-0,3682(12)	0,4498(9)	0,5732(5)	0,045(4)
C(35)	-0,3984(11)	0,3913(9)	0,5356(5)	0,045(4)
C(36)	-0,3239(10)	0,3118(9)	0,5164(4)	0,035(3)
C(37)	-0,1585(11)	0,3573(9)	0,4233(4)	0,033(3)
C(38)	-0,2566(10)	0,4055(9)	0,3999(4)	0,036(3)
C(39)	-0,2769(13)	0,5128(10)	0,3949(5)	0,054(4)
C(40)	-0,2022(13)	0,5761(11)	0,4128(5)	0,055(4)
C(41)	-0,1098(13)	0,5307(9)	0,4371(5)	0,052(4)
C(42)	-0,0863(11)	0,4207(8)	0,4426(4)	0,034(3)
C(43)	0,1721(11)	0,2207(8)	0,4594(4)	0,036(3)
C(44)	0,2755(11)	0,2753(9)	0,4642(5)	0,046(3)
C(45)	0,3401(11)	0,2030(9)	0,5032(5)	0,046(3)
C(46)	0,3183(11)	0,0962(9)	0,4927(5)	0,049(4)
C(47)	0,3882(13)	-0,0864(11)	0,4030(6)	0,066(4)
C(48)	0,4556(13)	-0,1635(12)	0,3687(7)	0,081(5)
C(49)	0,3968(16)	-0,1277(13)	0,3189(6)	0,092(7)
C(50)	0,2730(13)	-0,1243(12)	0,3383(6)	0,068(5)
C(51)	-0,2849(12)	-0,0430(10)	0,2981(5)	0,051(4)
C(52A)	-0,317(3)	-0,028(3)	0,2423(12)	0,057(9)
C(52B)	-0,281(3)	-0,074(2)	0,2453(11)	0,056(9)
C(53)	-0,2199(12)	0,0164(11)	0,2106(5)	0,058(4)
C(54)	-0,1369(11)	0,0405(9)	0,2471(4)	0,041(3)
C(55)	-0,2805(10)	0,2828(9)	0,2815(4)	0,037(3)
C(56)	-0,2421(10)	0,3451(9)	0,2325(4)	0,040(3)
C(57)	-0,1496(11)	0,4074(9)	0,2508(5)	0,042(3)
C(58)	-0,0934(10)	0,3306(8)	0,2896(4)	0,033(3)
O(1L)	0,8949(16)	-1,2789(15)	0,0761(7)	0,175(7)
C(1L)	0,9028(17)	-1,1696(15)	0,0433(7)	0,097(6)
C(2L)	0,946(2)	-1,1069(17)	0,0764(10)	0,147(11)
C(3LA)	0,964(3)	-1,117(3)	0,1169(13)	0,063(9)
C(4LA)	0,916(6)	-1,228(4)	0,132(2)	0,12(2)
C(3LB)	0,978(2)	-1,182(3)	0,1252(11)	0,047(7)
C(4LB)	0,891(3)	-1,254(3)	0,1291(15)	0,058(11)
O(2L)	-0,0433(16)	-0,2410(11)	0,2531(5)	0,133(6)
C(5L)	0,0767(17)	-0,2300(18)	0,2563(8)	0,113(8)

Tabelle 53: Fortsetzung

C(6LA)	0,146(3)	-0,360(3)	0,2823(16)	0,090(13)
C(6LB)	0,142(2)	-0,316(2)	0,2618(10)	0,029(6)
C(7L)	0,0425(17)	-0,4017(14)	0,2948(7)	0,093(6)
C(8L)	-0,0599(16)	-0,3291(13)	0,2879(8)	0,092(6)

Tabelle 54: Bindungslängen in [pm] in 12

Sm(1)-N(1)	233,6(8)	Sm(1)-N(3)#1	238,8(8)	Sm(1)-O(2)	243,2(7)
Sm(1)-N(1)#1	247,5(8)	Sm(1)-O(1)	247,7(7)	Sm(1)-Br(1)	296,7(1)
Sm(1)-Br(2)	314,4(1)	Sm(2)-N(2)	234,1(9)	Sm(2)-N(1)	244,5(8)
Sm(2)-O(4)	248,1(7)	Sm(2)-O(3)	252,5(7)	Sm(2)-Br(3)	282,7(1)
Sm(2)-Br(2)	293,2(1)	Sm(2)-Br(1)	298,8(1)	Sm(3)-N(4)	235,7(8)
Sm(3)-N(5)#2	238,6(8)	Sm(3)-O(5)	244,5(7)	Sm(3)-N(4)#2	245,8(8)
Sm(3)-O(6)	250,4(7)	Sm(3)-Br(4)	297,9(1)	Sm(3)-Br(5)	313,9(1)
Sm(4)-N(6)	234,2(8)	Sm(4)-N(4)	244,0(8)	Sm(4)-O(8)	248,7(7)
Sm(4)-O(7)	252,9(7)	Sm(4)-Br(6)	283,6(1)	Sm(4)-Br(5)	291,5(1)
Sm(4)-Br(4)	297,3(1)	N(1)-C(1)	138,1(12)	N(1)-Sm(1)#1	247,5(8)
N(2)-C(1)	138,2(12)	N(2)-C(2)	144,2(13)	N(3)-C(1)	133,9(12)
N(3)-C(8)	144,0(12)	N(3)-Sm(1)#1	238,8(8)	N(4)-C(30)	139,0(12)
N(4)-Sm(3)#2	245,8(8)	N(5)-C(30)	132,9(13)	N(5)-C(31)	139,2(13)
N(5)-Sm(3)#2	238,6(8)	N(6)-C(30)	136,4(12)	N(6)-C(37)	141,2(13)

Tabelle 55: Bindungswinkel in [°] in 12

N(1)-Sm(1)-N(3)#1	125,8(3)	N(1)-Sm(1)-O(2)	86,7(3)
N(3)#1-Sm(1)-O(2)	122,9(3)	N(1)-Sm(1)-N(1)#1	83,7(3)
N(3)#1-Sm(1)-N(1)#1	57,0(3)	O(2)-Sm(1)-N(1)#1	87,7(3)
N(1)-Sm(1)-O(1)	153,4(3)	N(3)#1-Sm(1)-O(1)	80,2(3)
O(2)-Sm(1)-O(1)	81,9(3)	N(1)#1-Sm(1)-O(1)	119,5(3)
N(1)-Sm(1)-C(1)#1	107,5(3)	N(1)-Sm(1)-Br(1)	78,1(2)
N(3)#1-Sm(1)-Br(1)	82,8(2)	O(2)-Sm(1)-Br(1)	154,23(17)
N(1)#1-Sm(1)-Br(1)	110,8(2)	O(1)-Sm(1)-Br(1)	102,7(2)
N(1)-Sm(1)-Br(2)	80,46(19)	N(3)#1-Sm(1)-Br(2)	142,03(19)
O(2)-Sm(1)-Br(2)	80,78(17)	N(1)#1-Sm(1)-Br(2)	160,88(17)
O(1)-Sm(1)-Br(2)	74,07(17)	Br(1)-Sm(1)-Br(2)	76,31(3)
N(2)-Sm(2)-N(1)	57,9(3)	N(2)-Sm(2)-O(4)	83,8(3)
N(1)-Sm(2)-O(4)	139,6(2)	N(2)-Sm(2)-O(3)	152,8(3)
N(1)-Sm(2)-O(3)	149,2(2)	O(4)-Sm(2)-O(3)	69,5(2)
N(2)-Sm(2)-Br(3)	92,7(2)	N(1)-Sm(2)-Br(3)	100,33(19)
O(4)-Sm(2)-Br(3)	93,44(16)	O(3)-Sm(2)-Br(3)	84,16(16)
N(2)-Sm(2)-Br(2)	89,6(2)	N(1)-Sm(2)-Br(2)	83,31(19)
O(4)-Sm(2)-Br(2)	83,94(16)	O(3)-Sm(2)-Br(2)	92,51(16)
Br(3)-Sm(2)-Br(2)	176,34(4)	N(2)-Sm(2)-Br(1)	133,7(2)
N(1)-Sm(2)-Br(1)	76,10(17)	O(4)-Sm(2)-Br(1)	138,03(16)
O(3)-Sm(2)-Br(1)	73,11(16)	Br(3)-Sm(2)-Br(1)	101,12(4)
Br(2)-Sm(2)-Br(1)	79,29(3)	N(4)-Sm(3)-N(5)#2	125,9(3)

Tabelle 55: Fortsetzung

N(4)-Sm(3)-O(5)	91,0(3)	N(5)#2-Sm(3)-O(5)	119,9(3)
N(4)-Sm(3)-N(4)#2	82,9(3)	N(5)#2-Sm(3)-N(4)#2	57,3(3)
O(5)-Sm(3)-N(4)#2	88,8(3)	N(4)-Sm(3)-O(6)	152,4(3)
N(5)#2-Sm(3)-O(6)	79,6(3)	O(5)-Sm(3)-O(6)	82,6(2)
N(4)#2-Sm(3)-O(6)	123,5(2)	N(4)-Sm(3)-Br(4)	76,5(2)
N(5)#2-Sm(3)-Br(4)	82,5(2)	O(5)-Sm(3)-Br(4)	157,34(16)
N(4)#2-Sm(3)-Br(4)	108,0(2)	O(6)-Sm(3)-Br(4)	99,59(17)
N(4)-Sm(3)-Br(5)	80,39(19)	N(5)#2-Sm(3)-Br(5)	141,3(2)
O(5)-Sm(3)-Br(5)	82,60(16)	N(4)#2-Sm(3)-Br(5)	161,00(19)
O(6)-Sm(3)-Br(5)	72,22(17)	Br(4)-Sm(3)-Br(5)	76,74(3)
N(6)-Sm(4)-N(4)	57,7(3)	N(6)-Sm(4)-O(8)	80,6(3)
N(4)-Sm(4)-O(8)	135,4(3)	N(6)-Sm(4)-O(7)	151,5(3)
N(4)-Sm(4)-O(7)	150,7(3)	O(8)-Sm(4)-O(7)	71,5(2)
N(6)-Sm(4)-Br(6)	90,4(2)	N(4)-Sm(4)-Br(6)	104,7(2)
O(8)-Sm(4)-Br(6)	89,34(18)	O(7)-Sm(4)-Br(6)	83,77(18)
N(6)-Sm(4)-Br(5)	91,2(2)	N(4)-Sm(4)-Br(5)	83,9(2)
O(8)-Sm(4)-Br(5)	81,86(18)	O(7)-Sm(4)-Br(5)	90,46(18)
Br(6)-Sm(4)-Br(5)	170,67(4)	N(6)-Sm(4)-Br(4)	133,1(2)
N(4)-Sm(4)-Br(4)	75,50(19)	O(8)-Sm(4)-Br(4)	141,85(17)
O(7)-Sm(4)-Br(4)	75,16(17)	Br(6)-Sm(4)-Br(4)	105,08(4)
Br(5)-Sm(4)-Br(4)	80,37(4)	Sm(1)-Br(1)-Sm(2)	77,21(3)
Sm(2)-Br(2)-Sm(1)	75,31(3)	Sm(4)-Br(4)-Sm(3)	77,38(3)
Sm(4)-Br(5)-Sm(3)	75,75(3)	C(1)-N(1)-Sm(1)	144,5(7)
C(1)-N(1)-Sm(2)	88,7(6)	Sm(1)-N(1)-Sm(2)	102,0(3)
C(1)-N(1)-Sm(1)#1	90,2(6)	Sm(1)-N(1)-Sm(1)#1	96,3(3)
Sm(2)-N(1)-Sm(1)#1	149,6(4)	C(1)-N(2)-C(2)	122,4(8)
C(1)-N(2)-Sm(2)	93,1(6)	C(1)-N(3)-C(8)	124,9(8)
C(1)-N(3)-Sm(1)#1	95,1(6)	Sm(3)-N(4)-Sm(4)	101,7(3)
Sm(3)-N(4)-Sm(3)#2	97,1(3)	Sm(4)-N(4)-Sm(3)#2	148,6(4)
C(30)-N(5)-C(31)	124,9(9)	C(30)-N(5)-Sm(3)#2	94,8(6)
C(30)-N(6)-C(37)	124,4(9)	C(30)-N(6)-Sm(4)	94,3(6)
N(3)-C(1)-N(2)	128,7(9)	N(3)-C(1)-N(1)	117,1(9)
N(2)-C(1)-N(1)	114,2(8)	N(5)-C(30)-N(6)	128,2(9)
N(5)-C(30)-N(4)	117,5(9)	N(6)-C(30)-N(4)	113,8(9)

Symmetrieoperationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome:

#1 -x+1, -y-1, z

#2 -x, -y, -z+1

5.13 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\{(\text{NPh})_2\text{C}(\mu_3\text{-N})\}\text{Gd}_2\text{Br}_3(\text{thf})_4\]_2 \cdot 2 \text{ THF}$ 13

Summenformel	$\text{C}_{66}\text{H}_{100}\text{Br}_6\text{Gd}_4\text{N}_6\text{O}_{10}$
Molekulargewicht	2245,98 g/mol
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 11,6407(7) \text{ \AA}, \alpha = 83,514(4)^\circ$ $b = 12,8114(8) \text{ \AA}, \beta = 84,973(4)^\circ$ $c = 25,9520(16) \text{ \AA}, \gamma = 84,451(4)^\circ$
Volumen	$3816,0(4) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte	$1,955 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$6,628 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	2168
Meßbereich 2θ	$4,5^\circ - 49^\circ$
Indexbereiche	$-13 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 14$ $-30 \leq l \leq 30$
Gemessene Reflexe	46605
Unabhängige Reflexe	12678
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$]	10059
R_{int}	0,0507
Parameter	802
R1; wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0360; 0,0645
Restelektronendichte / ($\text{e}/\text{\AA}^3$):	
höchster Peak; kleinstes Loch	1,149; -0,828

Bemerkung: Das C-Atom C(52) eines THF-Liganden sowie C(6L) eines THF-Moleküls weisen Fehlordnungen mit Splitlagen, die zu je 50 % besetzt sind, auf.

Tabelle 57: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [\AA^2] für 13

Atom	x	y	z	U_{eq}
Gd(1)	0,5404(1)	-0,6369(1)	0,0098(1)	0,01611(8)
Gd(2)	0,3432(1)	-0,6137(1)	0,1273(1)	0,01686(8)
Gd(3)	0,0958(1)	-0,0274(1)	0,4450(1)	0,01646(8)
Gd(4)	-0,1515(1)	0,1064(1)	0,3780(1)	0,01781(8)
Br(1)	0,3072(1)	-0,7059(1)	0,0309(1)	0,02383(15)
Br(2)	0,5443(1)	-0,7635(1)	0,1203(1)	0,02565(16)
Br(3)	0,1413(1)	-0,4792(1)	0,1390(1)	0,02841(16)
Br(4)	-0,0776(1)	-0,1212(1)	0,3935(1)	0,02650(16)
Br(5)	0,0863(1)	0,1108(1)	0,3379(1)	0,02497(15)
Br(6)	-0,3915(1)	0,1187(1)	0,4011(1)	0,03247(17)
N(1)	0,4492(4)	-0,5083(4)	0,0588(2)	0,0155(11)
N(2)	0,4586(4)	-0,4858(4)	0,1458(2)	0,0194(12)
N(3)	0,4931(4)	-0,3448(4)	0,0767(2)	0,0198(12)
N(4)	-0,0725(4)	0,0793(4)	0,4623(2)	0,0171(11)
N(5)	-0,1370(5)	0,2035(4)	0,5194(2)	0,0214(12)
N(6)	-0,1374(4)	0,2459(4)	0,4258(2)	0,0198(12)
O(1)	0,6544(4)	-0,8036(3)	-0,0015(2)	0,0305(11)
O(2)	0,7206(4)	-0,5905(4)	0,0343(2)	0,0243(10)
O(3)	0,2111(4)	-0,7567(3)	0,1528(2)	0,0226(10)
O(4)	0,3426(4)	-0,6690(3)	0,2205(2)	0,0225(10)
O(5)	0,2137(4)	0,1064(3)	0,4618(2)	0,0251(10)
O(6)	0,2692(4)	-0,0804(4)	0,3889(2)	0,0295(11)
O(7)	-0,1998(4)	0,0338(4)	0,2981(2)	0,0303(11)
O(8)	-0,1755(4)	0,2534(3)	0,3094(2)	0,0247(10)
C(1)	0,4688(5)	-0,4428(5)	0,0954(2)	0,0185(14)
C(2)	0,4996(6)	-0,4416(5)	0,1877(2)	0,0186(14)
C(3)	0,4347(7)	-0,4427(6)	0,2349(3)	0,0357(18)
C(4)	0,4739(8)	-0,4038(6)	0,2775(3)	0,050(2)
C(5)	0,5790(8)	-0,3616(6)	0,2721(3)	0,046(2)
C(6)	0,6450(7)	-0,3585(6)	0,2259(3)	0,0377(19)
C(7)	0,6075(6)	-0,3997(5)	0,1841(3)	0,0244(15)
C(8)	0,4796(6)	-0,2589(5)	0,1064(2)	0,0219(15)
C(9)	0,3854(6)	-0,2410(5)	0,1424(3)	0,0286(16)
C(10)	0,3769(7)	-0,1548(6)	0,1715(3)	0,0385(19)
C(11)	0,4608(7)	-0,0853(6)	0,1643(3)	0,040(2)
C(12)	0,5526(7)	-0,0997(5)	0,1285(3)	0,0374(19)
C(13)	0,5626(6)	-0,1858(5)	0,0998(2)	0,0281(16)
C(14)	0,7676(8)	-0,8183(7)	-0,0275(4)	0,060(3)
C(15)	0,7837(10)	-0,9335(8)	-0,0391(6)	0,111(5)
C(16)	0,6731(9)	-0,9724(7)	-0,0271(5)	0,072(3)
C(17)	0,6090(8)	-0,9049(6)	0,0091(3)	0,046(2)
C(18)	0,8294(5)	-0,5729(6)	0,0044(3)	0,0282(16)
C(19)	0,9184(7)	-0,6069(8)	0,0424(3)	0,049(2)
C(20)	0,8533(7)	-0,5968(8)	0,0950(3)	0,052(2)
C(21)	0,7345(6)	-0,5546(6)	0,0835(3)	0,0346(18)

Tabelle 57: Fortsetzung

C(22)	0,0928(6)	-0,7510(6)	0,1396(3)	0,0332(17)
C(23)	0,0698(7)	-0,8620(6)	0,1331(3)	0,045(2)
C(24)	0,1477(7)	-0,9262(6)	0,1721(3)	0,046(2)
C(25)	0,2525(6)	-0,8655(5)	0,1649(3)	0,0302(17)
C(26)	0,4385(6)	-0,7111(6)	0,2513(3)	0,0333(18)
C(27)	0,3854(7)	-0,7353(8)	0,3064(3)	0,062(3)
C(28)	0,2773(7)	-0,6629(6)	0,3078(3)	0,0388(19)
C(29)	0,2374(6)	-0,6633(6)	0,2550(3)	0,0325(17)
C(30)	-0,1165(5)	0,1823(5)	0,4696(2)	0,0172(14)
C(31)	-0,2147(6)	0,2871(5)	0,5352(2)	0,0241(15)
C(32)	-0,1842(7)	0,3458(6)	0,5728(3)	0,0358(18)
C(33)	-0,2609(7)	0,4271(6)	0,5903(3)	0,040(2)
C(34)	-0,3681(7)	0,4489(6)	0,5725(3)	0,040(2)
C(35)	-0,3988(6)	0,3902(6)	0,5359(3)	0,0404(19)
C(36)	-0,3252(6)	0,3106(6)	0,5175(3)	0,0295(17)
C(37)	-0,1606(6)	0,3560(5)	0,4234(2)	0,0220(15)
C(38)	-0,2571(6)	0,4052(6)	0,3997(3)	0,0332(18)
C(39)	-0,2777(8)	0,5145(7)	0,3948(3)	0,049(2)
C(40)	-0,2041(9)	0,5755(6)	0,4134(3)	0,053(3)
C(41)	-0,1097(8)	0,5288(6)	0,4366(3)	0,048(2)
C(42)	-0,0875(6)	0,4200(5)	0,4425(3)	0,0336(18)
C(43)	0,1723(6)	0,2184(5)	0,4583(3)	0,0314(17)
C(44)	0,2752(7)	0,2733(6)	0,4636(3)	0,042(2)
C(45)	0,3397(7)	0,1997(6)	0,5033(3)	0,043(2)
C(46)	0,3159(6)	0,0929(6)	0,4920(3)	0,0389(19)
C(47)	0,3862(7)	-0,0866(8)	0,4023(4)	0,070(3)
C(48)	0,4538(9)	-0,1638(8)	0,3682(4)	0,078(3)
C(49)	0,3929(11)	-0,1267(10)	0,3177(4)	0,101(5)
C(50)	0,2684(8)	-0,1264(8)	0,3404(3)	0,063(3)
C(51)	-0,2796(7)	-0,0454(7)	0,2970(3)	0,046(2)
C(52A)	-0,3168(15)	-0,0248(15)	0,2422(6)	0,044(4)
C(52B)	-0,2796(16)	-0,0745(15)	0,2453(7)	0,048(5)
C(53)	-0,2193(8)	0,0161(8)	0,2109(3)	0,056(2)
C(54)	-0,1350(6)	0,0409(6)	0,2481(3)	0,0332(17)
C(55)	-0,2800(6)	0,2795(6)	0,2820(2)	0,0281(16)
C(56)	-0,2413(6)	0,3450(6)	0,2325(3)	0,0343(18)
C(57)	-0,1508(6)	0,4066(6)	0,2511(3)	0,0375(19)
C(58)	-0,0924(6)	0,3302(5)	0,2905(3)	0,0294(17)
O(1L)	0,8969(10)	-1,2828(9)	0,0762(5)	0,156(4)
C(1L)	0,9045(10)	-1,1731(9)	0,0429(4)	0,082(3)
C(2L)	0,9501(12)	-1,1128(11)	0,0770(5)	0,111(5)
C(3L)	0,9735(12)	-1,1613(11)	0,1231(5)	0,111(5)
C(4L)	0,9008(11)	-1,2485(10)	0,1309(5)	0,093(4)
O(2L)	-0,0466(8)	-0,2425(7)	0,2528(3)	0,107(3)
C(5L)	0,0698(11)	-0,2323(11)	0,2552(5)	0,105(5)
C(6LA)	0,142(2)	-0,3631(18)	0,2821(10)	0,074(7)
C(6LB)	0,1401(14)	-0,3147(13)	0,2622(6)	0,033(4)

Tabelle 57: Fortsetzung

C(7L)	0,0422(10)	-0,4017(10)	0,2954(5)	0,091(4)
C(8L)	-0,0617(11)	-0,3310(8)	0,2884(5)	0,091(4)

Tabelle 58: Bindungslängen in [pm] in **13**

Gd(1)-N(1)	231,6(5)	Gd(1)-N(3)#1	235,3(5)	Gd(1)-O(2)	239,1(4)
Gd(1)-N(1)#1	242,9(5)	Gd(1)-O(1)	243,6(4)	Gd(1)-Br(1)	292,3(1)
Gd(1)-Br(2)	313,3(1)	Gd(2)-N(2)	233,2(5)	Gd(2)-N(1)	242,9(5)
Gd(2)-O(4)	244,3(4)	Gd(2)-O(3)	250,0(4)	Gd(2)-Br(3)	279,3(1)
Gd(2)-Br(2)	288,6(1)	Gd(2)-Br(1)	296,3(1)	Gd(3)-N(4)	231,9(5)
Gd(3)-N(5)#2	236,0(5)	Gd(3)-O(5)	239,6(4)	Gd(3)-N(4)#2	242,1(5)
Gd(3)-O(6)	246,9(4)	Gd(3)-Br(4)	293,5(1)	Gd(3)-Br(5)	312,6(1)
Gd(4)-N(6)	231,4(5)	Gd(4)-N(4)	242,4(5)	Gd(4)-O(8)	245,3(4)
Gd(4)-O(7)	249,4(4)	Gd(4)-Br(6)	279,9(1)	Gd(4)-Br(5)	287,3(1)
Gd(4)-Br(4)	295,2(1)	N(1)-C(1)	138,2(8)	N(1)-Gd(1)#1	242,9(5)
N(2)-C(1)	135,9(7)	N(2)-C(2)	141,9(8)	N(3)-C(1)	134,2(8)
N(3)-C(8)	140,2(8)	N(3)-Gd(1)#1	235,3(5)	N(4)-C(30)	139,5(8)
N(4)-Gd(3)#2	242,1(5)	N(5)-C(30)	134,7(8)	N(5)-C(31)	140,7(8)
N(5)-Gd(3)#2	236,0(5)	N(6)-C(30)	134,7(8)	N(6)-C(37)	140,6(8)

Tabelle 59: Bindungswinkel in [°] in **13**

N(1)-Gd(1)-N(3)#1	125,38(17)	N(1)-Gd(1)-O(2)	87,78(15)
N(3)#1-Gd(1)-O(2)	122,97(15)	N(1)-Gd(1)-N(1)#1	83,76(17)
N(3)#1-Gd(1)-N(1)#1	57,73(16)	O(2)-Gd(1)-N(1)#1	87,02(15)
N(1)-Gd(1)-O(1)	153,69(16)	N(3)#1-Gd(1)-O(1)	80,05(17)
O(2)-Gd(1)-O(1)	81,96(15)	N(1)#1-Gd(1)-O(1)	119,57(15)
N(1)-Gd(1)-Br(1)	78,04(12)	N(3)#1-Gd(1)-Br(1)	82,81(12)
O(2)-Gd(1)-Br(1)	154,01(10)	N(1)#1-Gd(1)-Br(1)	112,54(11)
O(1)-Gd(1)-Br(1)	101,28(11)	N(1)-Gd(1)-Br(2)	80,92(12)
N(3)#1-Gd(1)-Br(2)	141,71(12)	O(2)-Gd(1)-Br(2)	80,49(10)
N(1)#1-Gd(1)-Br(2)	160,54(11)	O(1)-Gd(1)-Br(2)	73,55(11)
Br(1)-Gd(1)-Br(2)	75,874(19)	N(1)-Gd(1)-Gd(1)#1	43,11(12)
N(3)#1-Gd(1)-Gd(1)#1	90,70(12)	O(2)-Gd(1)-Gd(1)#1	86,49(11)
N(2)-Gd(2)-N(1)	58,27(16)	N(2)-Gd(2)-O(4)	84,06(16)
N(1)-Gd(2)-O(4)	140,47(15)	N(2)-Gd(2)-O(3)	153,04(15)
N(1)-Gd(2)-O(3)	148,68(15)	O(4)-Gd(2)-O(3)	69,53(14)
N(2)-Gd(2)-Br(3)	92,18(13)	N(1)-Gd(2)-Br(3)	99,43(11)
O(4)-Gd(2)-Br(3)	93,02(10)	O(3)-Gd(2)-Br(3)	84,17(10)
N(2)-Gd(2)-Br(2)	90,22(13)	N(1)-Gd(2)-Br(2)	84,52(11)
O(4)-Gd(2)-Br(2)	84,08(10)	O(3)-Gd(2)-Br(2)	92,26(10)
Br(3)-Gd(2)-Br(2)	176,03(2)	N(2)-Gd(2)-Br(1)	133,50(12)
N(1)-Gd(2)-Br(1)	75,61(11)	O(4)-Gd(2)-Br(1)	138,22(10)
O(3)-Gd(2)-Br(1)	73,19(10)	Br(3)-Gd(2)-Br(1)	101,38(2)
Br(2)-Gd(2)-Br(1)	79,16(2)	N(4)-Gd(3)-N(5)#2	126,18(17)
N(4)-Gd(3)-O(5)	91,63(16)	N(5)#2-Gd(3)-O(5)	120,02(16)

Tabelle 59: Fortsetzung

N(4)-Gd(3)-N(4)#2	82,76(18)	N(5)#2-Gd(3)-N(4)#2	58,14(17)
O(5)-Gd(3)-N(4)#2	88,85(15)	N(4)-Gd(3)-O(6)	152,35(16)
N(5)#2-Gd(3)-O(6)	79,26(16)	O(5)-Gd(3)-O(6)	82,17(15)
N(4)#2-Gd(3)-O(6)	123,77(16)	N(4)-Gd(3)-Br(4)	76,80(12)
N(5)#2-Gd(3)-Br(4)	82,63(13)	O(5)-Gd(3)-Br(4)	156,81(10)
N(4)#2-Gd(3)-Br(4)	109,14(11)	O(6)-Gd(3)-Br(4)	98,71(11)
N(4)-Gd(3)-Br(5)	80,67(12)	N(5)#2-Gd(3)-Br(5)	141,09(12)
O(5)-Gd(3)-Br(5)	81,56(10)	N(4)#2-Gd(3)-Br(5)	160,57(12)
O(6)-Gd(3)-Br(5)	71,79(11)	Br(4)-Gd(3)-Br(5)	76,81(2)
N(6)-Gd(4)-N(4)	58,54(17)	N(6)-Gd(4)-O(8)	80,50(16)
N(4)-Gd(4)-O(8)	136,19(15)	N(6)-Gd(4)-O(7)	151,69(16)
N(4)-Gd(4)-O(7)	149,68(16)	O(8)-Gd(4)-O(7)	71,89(15)
N(6)-Gd(4)-Br(6)	90,57(12)	N(4)-Gd(4)-Br(6)	104,28(11)
O(8)-Gd(4)-Br(6)	89,91(10)	O(7)-Gd(4)-Br(6)	83,40(11)
N(6)-Gd(4)-Br(5)	91,48(12)	N(4)-Gd(4)-Br(5)	84,50(11)
O(8)-Gd(4)-Br(5)	81,48(10)	O(7)-Gd(4)-Br(5)	90,52(11)
Br(6)-Gd(4)-Br(5)	170,70(2)	N(6)-Gd(4)-Br(4)	133,40(12)
N(4)-Gd(4)-Br(4)	74,96(12)	O(8)-Gd(4)-Br(4)	141,69(11)
O(7)-Gd(4)-Br(4)	74,72(11)	Br(6)-Gd(4)-Br(4)	104,45(2)
Br(5)-Gd(4)-Br(4)	80,58(2)	N(6)-Gd(4)-Gd(3)	86,70(12)
N(4)-Gd(4)-Gd(3)	38,18(12)	O(8)-Gd(4)-Gd(3)	134,65(10)
O(7)-Gd(4)-Gd(3)	117,18(11)	Gd(1)-Br(1)-Gd(2)	77,260(18)
Gd(2)-Br(2)-Gd(1)	75,135(17)	Gd(3)-Br(4)-Gd(4)	77,252(18)
Gd(4)-Br(5)-Gd(3)	75,424(17)	C(1)-N(1)-Gd(1)	142,3(4)
C(1)-N(1)-Gd(2)	88,3(3)	Gd(1)-N(1)-Gd(2)	101,51(18)
Gd(1)-N(1)-Gd(1)#1	96,24(17)	Gd(2)-N(1)-Gd(1)#1	151,9(2)
C(1)-N(2)-C(2)	124,0(5)	C(1)-N(2)-Gd(2)	93,0(4)
C(1)-N(3)-C(8)	123,9(5)	C(1)-N(3)-Gd(1)#1	95,1(4)
C(8)-N(3)-Gd(1)#1	133,2(4)	C(30)-N(4)-Gd(3)	144,0(4)
C(30)-N(4)-Gd(3)#2	90,9(3)	Gd(3)-N(4)-Gd(3)#2	97,24(18)
C(30)-N(4)-Gd(4)	87,6(3)	Gd(3)-N(4)-Gd(4)	101,55(18)
Gd(3)#2-N(4)-Gd(4)	149,9(2)	C(30)-N(5)-C(31)	123,5(5)
C(30)-N(5)-Gd(3)#2	94,8(4)	C(30)-N(6)-C(37)	124,5(5)
C(30)-N(6)-Gd(4)	93,4(4)	N(3)-C(1)-N(2)	128,5(6)
N(3)-C(1)-N(1)	116,0(5)	N(2)-C(1)-N(1)	115,5(5)
N(6)-C(30)-N(5)	128,7(6)	N(6)-C(30)-N(4)	115,4(5)
N(5)-C(30)-N(4)	115,8(5)		

Symmetrieoperation zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome:

#1 $-x+1, -y-1, z$

#2 $-x, -y, -z+1$

5.14 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\{(NPh)_2C(\mu_3-N)\}Yb_2Br_3(thf)_4]_2 \cdot 4 THF$ 14

Summenformel	$C_{74}H_{116}Br_6N_6O_{12}Yb_4$
Molekulargewicht	2453,35 g/mol
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	71,073 pm
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 11,6659(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 79,809(3)^\circ$ $b = 12,7700(6) \text{ \AA}$, $\beta = 84,235(2)^\circ$ $c = 14,5243(7) \text{ \AA}$, $\gamma = 80,720(2)^\circ$
Volumen	$2095,96(18) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten	1
Röntgenographische Dichte	$1,944 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$7,339 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1188
Meßbereich 2θ	$4,4^\circ - 45^\circ$
Indexbereiche	$-12 \leq h \leq 12$ $-13 \leq k \leq 11$ $-15 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe	21557
Unabhängige Reflexe	5467
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$]	4863
R_{int}	0,0751
Parameter	423
R1; wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0653; 0,1095
Restelektronendichte / ($e/\text{\AA}^3$):	
höchster Peak; kleinstes Loch	1,187; -2,019

Bemerkung: Die Sauerstoffatome der nicht koordinierenden THF-Moleküle konnten nicht detektiert werden und wurden als C-Atome verfeinert. Dementsprechend konnten auch die H-Atome nicht zugeordnet werden. Zwei C-Atome eines THF-Liganden sind mit einem Besetzungsverhältnis von je 50 % fehlgeordnet.

Tabelle 61: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für **14**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Yb(1)	0,04432(5)	0,62305(5)	-0,01383(4)	0,01138(17)
Yb(2)	0,08213(5)	0,54385(5)	0,22915(4)	0,01418(18)
Br(1)	-0,09657(12)	0,70186(12)	0,13845(10)	0,0204(3)
Br(2)	0,22161(12)	0,67476(12)	0,10742(10)	0,0221(4)
Br(3)	-0,03652(12)	0,41176(13)	0,36076(10)	0,0238(4)
O(1)	0,1072(8)	0,7883(7)	-0,0872(7)	0,021(2)
O(2)	0,2166(7)	0,5543(7)	-0,0891(6)	0,016(2)
O(3)	0,0170(8)	0,6739(7)	0,3282(6)	0,018(2)
O(4)	0,2281(8)	0,5355(8)	0,3314(6)	0,017(2)
N(1)	0,0536(9)	0,4748(9)	0,0949(8)	0,014(3)
N(2)	0,1954(9)	0,3952(9)	0,1930(7)	0,017(3)
N(3)	0,1152(10)	0,2976(8)	0,0932(8)	0,017(3)
C(1)	0,1267(10)	0,3851(11)	0,1270(9)	0,013(3)
C(2)	0,2894(12)	0,3170(13)	0,2253(10)	0,025(4)
C(3)	0,3764(13)	0,2746(13)	0,1653(12)	0,029(4)
C(4)	0,4699(14)	0,2007(15)	0,1985(14)	0,038(5)
C(5)	0,4769(15)	0,1734(15)	0,2928(15)	0,043(5)
C(6)	0,3932(17)	0,2167(14)	0,3528(14)	0,042(5)
C(7)	0,2978(14)	0,2872(13)	0,3186(12)	0,031(4)
C(8)	0,1574(12)	0,1893(12)	0,1341(11)	0,026(4)
C(9)	0,2131(14)	0,1185(13)	0,0781(15)	0,043(5)
C(10)	0,2488(17)	0,0140(15)	0,1115(18)	0,055(6)
C(11)	0,2314(17)	-0,0206(16)	0,205(2)	0,063(7)
C(12)	0,1722(15)	0,0476(16)	0,2642(16)	0,054(6)
C(13)	0,1326(13)	0,1564(13)	0,2284(13)	0,039(5)
C(14)	0,0783(15)	0,8848(13)	-0,0463(12)	0,038(4)
C(15A)	0,088(3)	0,976(3)	-0,129(2)	0,031(8)
C(16A)	0,210(4)	0,922(3)	-0,167(3)	0,055(11)
C(15B)	0,154(4)	0,963(3)	-0,104(3)	0,050(10)
C(16B)	0,159(3)	0,931(3)	-0,204(2)	0,029(8)
C(17)	0,173(2)	0,8088(14)	-0,1730(16)	0,094(10)
C(18)	0,2433(12)	0,5456(12)	-0,1881(9)	0,023(4)
C(19)	0,3724(12)	0,5406(13)	-0,2045(10)	0,026(4)
C(20)	0,4187(12)	0,5057(13)	-0,1069(10)	0,029(4)
C(21)	0,3110(12)	0,4809(12)	-0,0443(9)	0,022(3)
C(22)	-0,0883(13)	0,6828(12)	0,3899(11)	0,027(4)
C(23)	-0,1136(17)	0,7907(14)	0,4091(15)	0,055(6)
C(24)	-0,0015(19)	0,8286(16)	0,3952(16)	0,066(7)
C(25)	0,0594(14)	0,7781(12)	0,3135(11)	0,028(4)
C(26)	0,3511(12)	0,5375(13)	0,3087(10)	0,024(4)
C(27)	0,4109(14)	0,4977(14)	0,3995(10)	0,032(4)
C(28)	0,3136(12)	0,4759(14)	0,4738(10)	0,028(4)
C(29)	0,2062(12)	0,5422(14)	0,4304(9)	0,025(4)
C(1L)	0,217(3)	0,903(3)	-0,439(3)	0,140(13)
C(2L)	0,269(2)	0,790(2)	-0,4350(19)	0,091(8)

Tabelle 61: Fortsetzung

C(3L)	0,344(2)	0,800(2)	-0,5232(19)	0,090(8)
C(4L)	0,378(2)	0,912(2)	-0,5414(19)	0,085(8)
C(5L)	0,295(3)	0,971(2)	-0,486(2)	0,103(9)
C(6L)	0,560(2)	0,898(2)	0,1640(17)	0,076(7)
C(7L)	0,520(2)	0,788(2)	0,151(2)	0,096(9)
C(8L)	0,5111(17)	0,7325(16)	0,2501(15)	0,055(5)
C(9L)	0,601(2)	0,748(2)	0,2933(19)	0,091(8)
C(10L)	0,626(2)	0,865(2)	0,2492(18)	0,081(7)

Tabelle 62: Bindungslängen in [pm] in 14

Yb(1)-N(1)	223,6(10)	Yb(1)-N(3)#1	228,6(11)	Yb(1)-O(2)	230,9(8)
Yb(1)-N(1)#1	234,6(11)	Yb(1)-O(1)	238,2(9)	Yb(1)-Br(1)	285,13(15)
Yb(1)-Br(2)	306,58(15)	Yb(2)-N(2)	224,3(12)	Yb(2)-O(4)	234,7(9)
Yb(2)-N(1)	235,0(11)	Yb(2)-O(3)	237,1(9)	Yb(2)-Br(3)	273,78(15)
Yb(2)-Br(2)	279,67(15)	Yb(2)-Br(1)	289,96(15)	N(1)-C(1)	135,3(17)
N(1)-Yb(1)#1	234,6(11)	N(2)-C(1)	134,6(17)	N(2)-C(2)	141,5(18)
N(3)-C(1)	132,8(17)	N(3)-C(8)	143,4(18)	N(3)-Yb(1)#1	228,6(11)

Tabelle 63: Bindungswinkel [°] in 14

N(1)-Yb(1)-N(3)#1	125,9(4)	N(1)-Yb(1)-O(2)	90,5(3)
N(3)#1-Yb(1)-O(2)	122,3(4)	N(1)-Yb(1)-N(1)#1	83,9(4)
N(3)#1-Yb(1)-N(1)#1	58,5(4)	O(2)-Yb(1)-N(1)#1	88,4(3)
N(1)-Yb(1)-O(1)	152,7(4)	N(3)#1-Yb(1)-O(1)	79,6(3)
O(2)-Yb(1)-O(1)	81,4(3)	N(1)#1-Yb(1)-O(1)	121,6(3)
N(1)-Yb(1)-Br(1)	78,9(3)	N(3)#1-Yb(1)-Br(1)	81,8(3)
O(2)-Yb(1)-Br(1)	154,8(2)	N(1)#1-Yb(1)-Br(1)	112,8(3)
O(1)-Yb(1)-Br(1)	97,6(2)	N(1)-Yb(1)-Br(2)	81,0(3)
N(3)#1-Yb(1)-Br(2)	141,1(3)	O(2)-Yb(1)-Br(2)	79,4(2)
N(1)#1-Yb(1)-Br(2)	160,4(3)	O(1)-Yb(1)-Br(2)	72,0(2)
Br(1)-Yb(1)-Br(2)	76,36(4)	N(1)-Yb(1)-Yb(1)#1	43,2(3)
N(3)#1-Yb(1)-Yb(1)#1	91,4(3)	O(2)-Yb(1)-Yb(1)#1	89,2(2)
N(1)#1-Yb(1)-Yb(1)#1	40,7(3)	O(1)-Yb(1)-Yb(1)#1	160,6(2)
N(2)-Yb(2)-O(4)	81,8(3)	N(2)-Yb(2)-N(1)	59,6(4)
O(4)-Yb(2)-N(1)	139,3(3)	N(2)-Yb(2)-O(3)	152,8(3)
O(4)-Yb(2)-O(3)	72,5(3)	N(1)-Yb(2)-O(3)	147,4(3)
N(2)-Yb(2)-Br(3)	87,4(3)	O(4)-Yb(2)-Br(3)	91,2(2)
N(1)-Yb(2)-Br(3)	99,0(3)	O(3)-Yb(2)-Br(3)	84,5(2)
N(2)-Yb(2)-Br(2)	91,1(3)	O(4)-Yb(2)-Br(2)	82,9(2)
N(1)-Yb(2)-Br(2)	85,2(3)	O(3)-Yb(2)-Br(2)	94,3(2)
Br(3)-Yb(2)-Br(2)	174,09(5)	N(2)-Yb(2)-Br(1)	135,5(3)
O(4)-Yb(2)-Br(1)	138,7(2)	N(1)-Yb(2)-Br(1)	76,1(3)
O(3)-Yb(2)-Br(1)	71,7(2)	Br(3)-Yb(2)-Br(1)	105,05(5)
Br(2)-Yb(2)-Br(1)	79,98(4)	Yb(1)-Br(1)-Yb(2)	76,14(4)
Yb(2)-Br(2)-Yb(1)	74,29(4)	C(1)-N(1)-Yb(1)	141,9(8)

Tabelle 63: Fortsetzung

C(1)-N(1)-Yb(1)#1	91,3(8)	Yb(1)-N(1)-Yb(1)#1	96,1(4)
C(1)-N(1)-Yb(2)	88,2(8)	Yb(1)-N(1)-Yb(2)	101,3(4)
Yb(1)#1-N(1)-Yb(2)	152,3(5)	C(1)-N(2)-C(2)	124,6(12)
C(1)-N(2)-Yb(2)	92,9(8)	C(1)-N(3)-C(8)	125,3(12)
C(1)-N(3)-Yb(1)#1	94,6(8)	N(3)-C(1)-N(2)	128,9(12)
N(3)-C(1)-N(1)	115,3(12)	N(2)-C(1)-N(1)	115,7(12)

Symmetrieoperation zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 -x, -y+1, -z

5.15 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\{(\text{NPh})_2\text{C}(\mu_3\text{-N})\}\text{Sm}_2\text{Br}_3(\text{thf})_4]_2$ **15**

Summenformel	$\text{C}_{58}\text{H}_{84}\text{Br}_6\text{N}_6\text{O}_8\text{Sm}_4$
Molekulargewicht	2074,17 g/mol
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Gitterkonstanten	$a = 12,287(2)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 20,797(4)$ Å, $\beta = 93,48(3)^\circ$ $c = 25,479(5)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	6498(5) Å ³
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte	2,120 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	7,306 mm ⁻¹
F(000)	3984
Meßbereich 2θ	4° – 45°
Indexbereiche	$-13 \leq h \leq 13$ $-18 \leq k \leq 22$ $-27 \leq l \leq 27$
Gemessene Reflexe	20204
Unabhängige Reflexe	4225
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$]	3498
R_{int}	0,0694
Parameter	370
R1; wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0392; 0,0762
Restelektronendichte / (e/Å ³):	
höchster Peak; kleinstes Loch	0,888; -1,205

Tabelle 65: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [\AA^2] für 15

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sm(1)	0,6269(1)	0,2058(1)	0,4887(1)	0,01623(14)
Sm(2)	0,8615(1)	0,1587(1)	0,3977(1)	0,01811(14)
Br(1)	0,6819(1)	0,0858(1)	0,4382(1)	0,0256(2)
Br(2)	0,5147(1)	0,3310(1)	0,5007(1)	0,0277(2)
Br(3)	1,0591(1)	0,1813(1)	0,3526(1)	0,0335(3)
O(1)	0,4535(5)	0,1577(3)	0,5126(2)	0,0239(15)
O(2)	0,5051(5)	0,2154(3)	0,4075(2)	0,0269(15)
O(3)	0,7915(5)	0,1177(3)	0,3142(2)	0,0268(15)
O(4)	0,9320(5)	0,0467(3)	0,3992(2)	0,0275(15)
N(1)	0,7731(5)	0,2372(3)	0,4443(3)	0,0172(17)
N(2)	0,7986(5)	0,2582(3)	0,3593(2)	0,0168(17)
N(3)	0,6811(5)	0,1609(3)	0,5718(3)	0,0185(17)
C(1)	0,7932(6)	0,2814(4)	0,4083(3)	0,016(2)
C(2)	0,7882(7)	0,2949(4)	0,3142(3)	0,021(2)
C(3)	0,8434(7)	0,2795(5)	0,2711(3)	0,026(2)
C(4)	0,8295(8)	0,3150(5)	0,2258(4)	0,033(3)
C(5)	0,7623(8)	0,3657(5)	0,2228(4)	0,031(2)
C(6)	0,7031(8)	0,3810(5)	0,2649(4)	0,029(2)
C(7)	0,7165(7)	0,3458(4)	0,3102(4)	0,023(2)
C(8)	0,6325(7)	0,1124(4)	0,5998(3)	0,019(2)
C(9)	0,6623(8)	0,0490(5)	0,5891(4)	0,029(2)
C(10)	0,6165(9)	-0,0009(5)	0,6141(4)	0,033(3)
C(11)	0,5391(8)	0,0095(5)	0,6479(4)	0,038(3)
C(12)	0,5053(8)	0,0690(5)	0,6576(4)	0,032(2)
C(13)	0,5523(7)	0,1202(5)	0,6338(3)	0,025(2)
C(14)	0,4251(7)	0,0917(5)	0,5049(4)	0,028(2)
C(15)	0,3039(7)	0,0900(5)	0,5085(4)	0,029(2)
C(16)	0,2873(8)	0,1386(5)	0,5506(4)	0,034(3)
C(17)	0,3686(7)	0,1890(5)	0,5392(4)	0,030(2)
C(18)	0,4016(10)	0,1927(7)	0,3954(5)	0,075(5)
C(19)	0,3582(12)	0,2294(10)	0,3504(6)	0,122(8)
C(20)	0,4509(8)	0,2519(6)	0,3244(4)	0,049(3)
C(21)	0,5313(8)	0,2601(5)	0,3679(4)	0,040(3)
C(22)	0,8501(9)	0,0912(6)	0,2716(4)	0,048(3)
C(23)	0,7669(9)	0,0693(6)	0,2318(4)	0,053(3)
C(24)	0,6618(10)	0,0803(7)	0,2538(5)	0,076(5)
C(25)	0,6834(8)	0,1293(6)	0,2947(4)	0,044(3)
C(26)	1,0382(9)	0,0263(5)	0,4171(5)	0,052(3)
C(27)	1,0585(8)	-0,0328(5)	0,3887(5)	0,054(3)
C(28)	0,9529(9)	-0,0558(6)	0,3689(5)	0,061(4)
C(29)	0,8732(8)	-0,0105(5)	0,3871(5)	0,052(3)

Tabelle 66: Bindungslängen in [pm] in 15

Sm(1)-N(1)	227,7(7)	Sm(1)-N(1)#1	236,0(7)	Sm(1)-N(3)	237,3(7)
------------	----------	--------------	----------	------------	----------

Tabelle 66: Fortsetzung

Sm(1)-O(1)	246,4(6)	Sm(1)-O(2)	248,7(6)	Sm(1)-Br(1)	290,6(1)
Sm(1)-Br(2)	296,9(2)	Sm(2)-N(1)	232,6(6)	Sm(2)-N(2)	239,6(7)
Sm(2)-O(3)	240,3(6)	Sm(2)-O(4)	248,5(6)	Sm(2)-Br(3)	278,8(2)
Sm(2)-Br(1)	291,8(1)	Sm(2)-Br(2)#1	293,0(2)	Br(2)-Sm(2)#1	293,0(2)
N(1)-C(1)	133,0(10)	N(1)-Sm(1)#1	236,0(7)	N(2)-C(1)	134,5(10)
N(2)-C(2)	137,9(11)	N(3)-C(1)#1	133,3(11)	N(3)-C(8)	139,0(11)
C(1)-N(3)#1	133,3(11)				

Tabelle 67: Bindungswinkel in [°] in 15

N(1)-Sm(1)-N(1)#1	79,9(2)	N(1)-Sm(1)-N(3)	111,7(2)
N(1)#1-Sm(1)-N(3)	56,4(2)	N(1)-Sm(1)-O(1)	163,7(2)
N(1)#1-Sm(1)-O(1)	116,4(2)	N(3)-Sm(1)-O(1)	79,6(2)
N(1)-Sm(1)-O(2)	90,9(2)	N(1)#1-Sm(1)-O(2)	145,3(2)
N(3)-Sm(1)-O(2)	153,7(2)	O(1)-Sm(1)-O(2)	75,69(19)
N(1)-Sm(1)-Br(1)	79,33(17)	N(1)#1-Sm(1)-Br(1)	128,77(16)
N(3)-Sm(1)-Br(1)	89,79(17)	O(1)-Sm(1)-Br(1)	89,30(14)
O(2)-Sm(1)-Br(1)	81,06(15)	N(1)-Sm(1)-Br(2)	100,65(17)
N(1)#1-Sm(1)-Br(2)	73,19(16)	N(3)-Sm(1)-Br(2)	111,16(17)
O(1)-Sm(1)-Br(2)	85,24(14)	O(2)-Sm(1)-Br(2)	75,84(15)
Br(1)-Sm(1)-Br(2)	156,90(3)	N(1)-Sm(2)-N(2)	56,9(2)
N(1)-Sm(2)-O(3)	123,2(2)	N(2)-Sm(2)-O(3)	81,7(2)
N(1)-Sm(2)-O(4)	145,4(2)	N(2)-Sm(2)-O(4)	156,8(2)
O(3)-Sm(2)-O(4)	77,7(2)	N(1)-Sm(2)-Br(3)	122,49(17)
N(2)-Sm(2)-Br(3)	87,35(16)	O(3)-Sm(2)-Br(3)	88,21(15)
O(4)-Sm(2)-Br(3)	81,54(14)	N(1)-Sm(2)-Br(1)	78,32(17)
N(2)-Sm(2)-Br(1)	111,15(16)	O(3)-Sm(2)-Br(1)	83,75(15)
O(4)-Sm(2)-Br(1)	77,16(14)	Br(3)-Sm(2)-Br(1)	158,38(3)
N(1)-Sm(2)-Br(2)#1	74,41(17)	N(2)-Sm(2)-Br(2)#1	115,79(16)
O(3)-Sm(2)-Br(2)#1	161,30(15)	O(4)-Sm(2)-Br(2)#1	83,86(14)
Br(3)-Sm(2)-Br(2)#1	86,18(5)	Br(1)-Sm(2)-Br(2)#1	95,09(4)
Sm(1)-Br(1)-Sm(2)	84,91(4)	Sm(2)#1-Br(2)-Sm(1)	86,29(3)
C(1)-N(1)-Sm(1)	136,5(5)	C(1)-N(1)-Sm(2)	91,2(5)
Sm(1)-N(1)-Sm(2)	117,3(3)	C(1)-N(1)-Sm(1)#1	92,4(5)
Sm(1)-N(1)-Sm(1)#1	100,1(2)	Sm(2)-N(1)-Sm(1)#1	118,8(3)
C(1)-N(2)-C(2)	124,6(7)	C(1)-N(2)-Sm(2)	87,9(5)
C(1)#1-N(3)-C(8)	123,9(7)	C(1)#1-N(3)-Sm(1)	91,7(5)
N(1)-C(1)-N(3)#1	114,2(7)	N(1)-C(1)-N(2)	114,4(8)
N(3)#1-C(1)-N(2)	130,7(8)		

Symmetrieoperation zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 $-x+3/2, -y+1/2, -z+1$

5.16 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[(\text{Cp}^*)\text{YbBr}(\text{thf})_2]_2$ **16**

Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{BrO}_2\text{Yb}$
Molekulargewicht	532,38 g/mol
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 11,8683(8)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 13,4527(9)$ Å, $\beta = 109,161(4)^\circ$ $c = 13,0956(9)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1975,0(2) Å ³
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte	1,790 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	6,763 mm ⁻¹
F(000)	1040
Meßbereich 2θ	4,5°– 45°
Indexbereiche	$-12 \leq h \leq 12$ $-11 \leq k \leq 14$ $-14 \leq l \leq 14$
Gemessene Reflexe	19522
Unabhängige Reflexe	2566
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$]	2297
R_{int}	0,0995
Parameter	204
R1; wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0527; 0,1228
Restelektronendichte / (e/Å ³):	
höchster Peak; kleinstes Loch	1,533; -2,316

Tabelle 69: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [\AA^2] für **16**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Yb(1)	0,0479(1)	0,0080(1)	0,8547(1)	0,0178(2)
Br(1)	0,1251(1)	0,0991(1)	1,0688(1)	0,0258(3)
O(1)	-0,1395(7)	0,0370(6)	0,7043(6)	0,0253(19)
O(2)	0,0702(8)	0,1763(6)	0,7844(7)	0,030(2)
C(1)	0,2455(10)	-0,0366(8)	0,8110(10)	0,018(3)
C(2)	0,2596(10)	-0,0874(9)	0,9101(9)	0,023(3)
C(3)	0,1738(10)	-0,1650(9)	0,8867(10)	0,022(3)
C(4)	0,1086(10)	-0,1611(8)	0,7749(9)	0,020(3)
C(5)	0,1565(10)	-0,0800(9)	0,7299(9)	0,023(3)
C(6)	0,3212(11)	0,0507(10)	0,8027(12)	0,035(3)
C(7)	0,3518(11)	-0,0682(10)	1,0175(9)	0,028(3)
C(8)	0,1610(12)	-0,2418(10)	0,9641(11)	0,036(3)
C(9)	0,0119(11)	-0,2313(9)	0,7131(12)	0,034(3)
C(10)	0,1172(13)	-0,0541(12)	0,6099(10)	0,039(4)
C(11)	-0,2111(11)	-0,0383(9)	0,6339(9)	0,024(3)
C(12)	-0,3300(11)	0,0087(11)	0,5763(11)	0,037(3)
C(13)	-0,3439(13)	0,0763(11)	0,6638(13)	0,048(4)
C(14)	-0,2177(11)	0,1111(11)	0,7224(12)	0,041(4)
C(15)	0,1158(19)	0,2648(11)	0,8463(13)	0,068(6)
C(16)	0,021(2)	0,3415(11)	0,7833(15)	0,073(6)
C(17)	-0,0109(14)	0,3095(11)	0,6699(14)	0,052(4)
C(18)	0,0421(13)	0,2063(10)	0,6760(11)	0,036(3)

Tabelle 70: Bindungslängen in [pm] in **16**

Yb(1)-O(1)	247,1(8)	Yb(1)-O(2)	249,1(8)	Yb(1)-C(1)	265,8(10)
Yb(1)-C(5)	266,8(11)	Yb(1)-C(4)	269,9(11)	Yb(1)-C(2)	270,0(11)
Yb(1)-C(3)	272,3(12)	Cp*-Yb(1)	240,6(10)	Yb(1)-Br(1)	291,7(1)
Yb(1)-Br(1)#1	294,0(1)	Br(1)-Yb(1)#1	294,0(1)	O(1)-C(14)	143,4(15)
O(1)-C(11)	144,4(15)	O(2)-C(18)	140,7(15)	O(2)-C(15)	144,1(16)

Tabelle 71: Bindungswinkel in [$^\circ$] in **16**

O(1)-Yb(1)-Cp*	117,15(0)	O(2)-Yb(1)-Cp*	110,48(0)
Br(1)#-Yb(1)-Cp*	110,52(0)	Br(1)-Yb(1)-Cp*	114,77(0)
O(1)-Yb(1)-O(2)	74,9(3)	O(1)-Yb(1)-Br(1)	128,1(2)
O(2)-Yb(1)-Br(1)	86,30(19)	O(1)-Yb(1)-Br(1)#1	78,62(19)
O(2)-Yb(1)-Br(1)#1	137,9(2)	Br(1)-Yb(1)-Br(1)#1	84,99(4)
Yb(1)-Br(1)-Yb(1)#1	95,01(4)		

Symmetrieoperation zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 -x, -y, -z+2

5.17 Daten zur Kristallstrukturanalyse von [Gd(dmf)₈]Br₃ 17

Summenformel	C ₂₄ H ₅₆ Br ₃ GdN ₈ O ₈
Molekulargewicht	981,75 g/mol
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Gitterkonstanten	a = 12,4435(5) Å, α = 90° b = 23,9492(10) Å, β = 93,169(3)° c = 13,0625(6) Å, γ = 90°
Volumen	3886,8(3) Å ³
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte	1,678 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	4,840 mm ⁻¹
F(000)	1956
Meßbereich 2θ	4°– 45°
Indexbereiche	-14 ≤ h ≤ 14 -28 ≤ k ≤ 27 -15 ≤ l ≤ 15
Gemessene Reflexe	47212
Unabhängige Reflexe	6630
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ]	5135
R _{int}	0,0886
Parameter	422
R1; wR2 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,0418; 0,0818
Restelektronendichte / (e/Å ³):	
höchster Peak; kleinstes Loch	0,602; -1,539

Bemerkung: Br(1) ist in einem Verhältnis von 2/3 zu 1/3 fehlgeordnet. Der höchste Peak der Restelektronendichte ist 110 pm von Gd(1), das kleinste Loch 76 pm von Br(1B) entfernt.

Tabelle 73: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in $[\text{\AA}^2]$ für 17

Atom	x	y	z	U_{eq}
Gd(1)	0,8877(1)	0,6455(1)	-0,6230(1)	0,01021(9)
Br(1A)	0,6051(4)	0,3864(2)	0,1209(5)	0,0318(7)
Br(1B)	0,6205(10)	0,3754(4)	0,1249(12)	0,0328(15)
Br(2)	0,6087(1)	0,3819(1)	-0,3805(1)	0,02196(14)
Br(3)	0,6198(1)	0,1167(1)	0,6282(1)	0,03307(17)
O(1)	0,7573(3)	0,5961(2)	-0,5368(3)	0,0202(9)
O(2)	0,7933(3)	0,5909(2)	-0,7536(3)	0,0203(9)
O(3)	1,0195(3)	0,6015(2)	-0,7169(3)	0,0194(9)
O(4)	0,9843(3)	0,5879(2)	-0,4988(3)	0,0211(9)
O(5)	0,7260(3)	0,6978(2)	-0,6604(3)	0,0183(9)
O(6)	0,9142(3)	0,7073(2)	-0,7639(3)	0,0214(9)
O(7)	1,0485(3)	0,6978(2)	-0,5813(3)	0,0193(9)
O(8)	0,8604(3)	0,7029(2)	-0,4777(3)	0,0226(10)
N(1)	0,6578(4)	0,5574(2)	-0,4161(4)	0,0228(12)
N(2)	0,6501(4)	0,5544(2)	-0,8427(4)	0,0170(11)
N(3)	1,1299(4)	0,5664(2)	-0,8331(4)	0,0179(11)
N(4)	1,1280(4)	0,5569(2)	-0,4009(3)	0,0149(11)
N(5)	0,6303(4)	0,7699(2)	-0,7298(4)	0,0242(12)
N(6)	0,9904(4)	0,7493(2)	-0,8954(4)	0,0172(12)
N(7)	1,1433(4)	0,7698(2)	-0,5102(4)	0,0241(13)
N(8)	0,7844(4)	0,7475(2)	-0,3472(4)	0,0189(12)
C(1)	0,6706(5)	0,5879(2)	-0,4976(4)	0,0180(13)
C(2)	0,7500(5)	0,5308(3)	-0,3632(5)	0,0292(16)
C(3)	0,5528(5)	0,5487(3)	-0,3771(6)	0,0360(18)
C(4)	0,6946(5)	0,5822(2)	-0,7663(5)	0,0189(13)
C(5)	0,5338(5)	0,5445(3)	-0,8535(5)	0,0243(15)
C(6)	0,7127(5)	0,5300(3)	-0,9231(5)	0,0320(17)
C(7)	1,1119(4)	0,5937(2)	-0,7492(4)	0,0139(12)
C(8)	1,0413(5)	0,5423(3)	-0,8982(5)	0,0318(16)
C(9)	1,2386(5)	0,5555(3)	-0,8640(5)	0,0293(16)
C(10)	1,0828(5)	0,5821(2)	-0,4819(5)	0,0215(14)
C(11)	1,0644(5)	0,5338(3)	-0,3221(5)	0,0279(16)
C(12)	1,2457(5)	0,5507(3)	-0,3882(5)	0,0254(15)
C(13)	0,7172(4)	0,7481(2)	-0,6839(5)	0,0173(14)
C(14)	0,6248(6)	0,8282(3)	-0,7562(6)	0,048(2)
C(15)	0,5347(5)	0,7367(3)	-0,7559(5)	0,0331(17)
C(16)	0,9539(4)	0,7052(3)	-0,8492(4)	0,0166(13)
C(17)	0,9868(5)	0,8048(3)	-0,8512(5)	0,0289(16)
C(18)	1,0303(5)	0,7450(3)	-0,9988(5)	0,0286(16)
C(19)	1,0571(5)	0,7481(2)	-0,5570(5)	0,0215(15)
C(20)	1,1485(6)	0,8278(3)	-0,4811(6)	0,046(2)
C(21)	1,2387(5)	0,7367(3)	-0,4858(6)	0,0376(18)
C(22)	0,8202(4)	0,7026(2)	-0,3933(5)	0,0172(13)
C(23)	0,7915(5)	0,8028(3)	-0,3942(5)	0,0274(16)
C(24)	0,7416(5)	0,7455(3)	-0,2462(5)	0,0265(16)

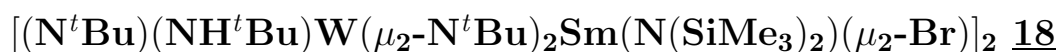
Tabelle 74: Bindungslängen in [pm] in 17

Gd(1)-O(1)	234,5(4)	Gd(1)-O(3)	235,0(4)	Gd(1)-O(8)	238,5(4)
Gd(1)-O(5)	239,7(4)	Gd(1)-O(7)	239,8(4)	Gd(1)-O(6)	239,9(4)
Gd(1)-O(4)	240,1(4)	Gd(1)-O(2)	240,2(4)	O(1)-C(1)	123,5(7)
O(2)-C(4)	124,7(7)	O(3)-C(7)	126,1(6)	O(4)-C(10)	124,0(7)
O(5)-C(13)	124,8(6)	O(6)-C(16)	124,5(7)	O(7)-C(19)	124,7(7)
O(8)-C(22)	123,5(7)	N(1)-C(1)	130,8(7)	N(1)-C(3)	144,3(8)
N(1)-C(2)	145,4(8)	N(2)-C(4)	129,8(7)	N(2)-C(6)	146,3(7)
N(2)-C(5)	146,6(7)	N(3)-C(7)	130,7(7)	N(3)-C(9)	145,6(7)
N(3)-C(8)	147,2(8)	N(4)-C(10)	131,7(7)	N(4)-C(11)	144,3(7)
N(4)-C(12)	147,3(7)	N(5)-C(13)	131,5(7)	N(5)-C(14)	144,0(8)
N(5)-C(15)	145,5(8)	N(6)-C(16)	131,0(7)	N(6)-C(17)	145,0(7)
N(6)-C(18)	146,8(8)	N(7)-C(19)	131,3(7)	N(7)-C(20)	144,1(8)
N(7)-C(21)	144,9(9)	N(8)-C(22)	132,1(7)	N(8)-C(24)	145,0(8)
N(8)-C(23)	146,4(8)				

Tabelle 75: Bindungswinkel in [°] in 17

O(1)-Gd(1)-O(3)	123,10(13)	O(8)-Gd(1)-O(5)	72,88(14)
O(8)-Gd(1)-O(7)	70,80(13)	O(5)-Gd(1)-O(7)	116,95(13)
O(8)-Gd(1)-O(6)	106,64(14)	O(5)-Gd(1)-O(6)	70,77(13)
O(7)-Gd(1)-O(6)	72,74(13)	O(1)-Gd(1)-O(4)	73,72(13)
O(3)-Gd(1)-O(4)	75,99(14)	O(1)-Gd(1)-O(2)	75,10(14)
O(3)-Gd(1)-O(2)	73,39(13)	O(4)-Gd(1)-O(2)	112,00(13)
C(1)-O(1)-Gd(1)	157,2(4)	C(4)-O(2)-Gd(1)	128,6(4)
C(7)-O(3)-Gd(1)	156,5(4)	C(10)-O(4)-Gd(1)	129,6(4)
C(13)-O(5)-Gd(1)	128,1(3)	C(16)-O(6)-Gd(1)	137,8(4)
C(19)-O(7)-Gd(1)	128,4(4)	C(22)-O(8)-Gd(1)	142,2(4)
C(1)-N(1)-C(3)	121,4(5)	C(1)-N(1)-C(2)	120,3(5)
C(3)-N(1)-C(2)	118,3(5)	C(4)-N(2)-C(6)	122,3(5)
C(4)-N(2)-C(5)	122,3(5)	C(6)-N(2)-C(5)	115,4(5)
C(7)-N(3)-C(9)	121,8(5)	C(7)-N(3)-C(8)	121,5(5)
C(9)-N(3)-C(8)	116,6(5)	C(10)-N(4)-C(11)	121,4(5)
C(10)-N(4)-C(12)	121,0(5)	C(11)-N(4)-C(12)	117,6(5)
C(13)-N(5)-C(14)	121,4(6)	C(13)-N(5)-C(15)	122,1(5)
C(14)-N(5)-C(15)	116,5(6)	C(16)-N(6)-C(17)	122,4(5)
C(16)-N(6)-C(18)	120,7(5)	C(17)-N(6)-C(18)	116,8(5)
C(19)-N(7)-C(20)	121,9(6)	C(19)-N(7)-C(21)	121,5(6)
C(20)-N(7)-C(21)	116,5(6)	C(22)-N(8)-C(24)	122,5(5)
C(22)-N(8)-C(23)	121,0(6)	C(24)-N(8)-C(23)	116,4(5)
O(1)-C(1)-N(1)	125,0(6)	O(2)-C(4)-N(2)	124,3(6)
O(3)-C(7)-N(3)	123,9(5)	O(4)-C(10)-N(4)	124,6(6)
O(5)-C(13)-N(5)	123,7(5)	O(6)-C(16)-N(6)	123,0(6)
O(7)-C(19)-N(7)	124,0(6)	O(8)-C(22)-N(8)	124,4(6)

5.18 Daten zur Kristallstrukturanalyse von



Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{110}\text{Br}_2\text{N}_{10}\text{Si}_4\text{Sm}_2\text{W}_2$
Molekulargewicht	1720,00 g/mol
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 9,5568(7)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 18,5018(16)$ Å, $\beta = 95,607(5)^\circ$ $c = 19,0303(16)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	3348,8(5) Å ³
Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte	1,706 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	6,451 mm ⁻¹
F(000)	1684
Meßbereich 2θ	4°– 46,5°
Indexbereiche	$-10 \leq h \leq 9$ $-20 \leq k \leq 20$ $-21 \leq l \leq 21$
Gemessene Reflexe	28614
Unabhängige Reflexe	4808
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$]	3451
R_{int}	0,1052
Parameter	310
R1; wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0371; 0,0474
Restelektronendichte / (e/Å ³):	
höchster Peak; kleinstes Loch	0,644; -0,756

Tabelle 77: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [Å²] für 18

Atom	x	y	z	U_{eq}
W(1)	0,1240(1)	0,7404(1)	0,0401(1)	0,02172(10)
Sm(1)	0,1437(1)	0,5722(1)	0,0797(1)	0,02029(11)
Br(1)	-0,1529(1)	0,5544(1)	0,0174(1)	0,0289(2)
Si(1)	0,2190(2)	0,4535(1)	0,2101(1)	0,0262(6)
Si(2)	0,4229(2)	0,5781(1)	0,2181(1)	0,0292(6)
N(1)	0,2313(6)	0,6658(3)	0,0079(3)	0,0193(15)
N(2)	0,0552(6)	0,6890(3)	0,1123(3)	0,0225(15)
N(3)	0,2120(7)	0,8210(3)	0,0622(3)	0,0321(17)
N(4)	-0,0342(7)	0,7652(4)	-0,0292(4)	0,0361(18)
N(5)	0,2782(6)	0,5330(3)	0,1776(3)	0,0214(15)
C(1)	0,3312(8)	0,3750(4)	0,1908(4)	0,039(2)
C(2)	0,0368(7)	0,4338(4)	0,1666(4)	0,035(2)
C(3)	0,1974(8)	0,4523(4)	0,3066(4)	0,040(2)
C(4)	0,4143(9)	0,5936(5)	0,3147(4)	0,054(3)
C(5)	0,4383(9)	0,6699(4)	0,1805(4)	0,041(2)
C(6)	0,5883(8)	0,5298(5)	0,2081(5)	0,053(3)
C(7)	0,3498(8)	0,6572(4)	-0,0363(4)	0,025(2)
C(8)	0,2912(8)	0,6508(5)	-0,1127(4)	0,044(3)
C(9)	0,4467(8)	0,7220(4)	-0,0274(5)	0,043(2)
C(10)	0,4347(8)	0,5897(4)	-0,0135(5)	0,042(2)
C(11)	-0,0234(8)	0,6996(4)	0,1746(4)	0,0234(19)
C(12)	-0,0424(8)	0,6255(4)	0,2086(4)	0,033(2)
C(13)	-0,1658(8)	0,7317(5)	0,1505(4)	0,044(2)
C(14)	0,0583(8)	0,7495(5)	0,2271(4)	0,045(2)
C(15)	0,2938(8)	0,8845(4)	0,0884(4)	0,033(2)
C(16)	0,1939(9)	0,9383(4)	0,1176(5)	0,047(2)
C(17)	0,3995(10)	0,8599(5)	0,1483(5)	0,059(3)
C(18)	0,3665(9)	0,9183(5)	0,0294(5)	0,054(3)
C(19)	-0,0990(8)	0,8325(4)	-0,0595(4)	0,030(2)
C(20)	-0,2095(9)	0,8113(5)	-0,1193(5)	0,050(3)
C(21)	0,0129(8)	0,8771(5)	-0,0892(4)	0,041(2)
C(22)	-0,1690(10)	0,8730(5)	-0,0028(5)	0,060(3)

Tabelle 78: Bindungslängen in [pm] in 18

W(1)-N(3)	174,3(6)	W(1)-N(2)	184,4(6)	W(1)-N(1)	185,9(6)
W(1)-N(4)	196,1(7)	Sm(1)-N(5)	227,6(6)	Sm(1)-N(1)	240,6(6)
Sm(1)-N(2)	242,3(6)	Sm(1)-Br(1)	298,2(1)	Sm(1)-Br(1)#1	299,1(1)
Br(1)-Sm(1)#1	299,1(1)	Si(1)-N(5)	171,4(6)	Si(1)-C(1)	186,3(8)
Si(1)-C(3)	186,8(8)	Si(1)-C(2)	188,8(7)	Si(2)-N(5)	173,0(6)
Si(2)-C(6)	184,2(9)	Si(2)-C(5)	185,3(8)	Si(2)-C(4)	187,0(8)
N(1)-C(7)	148,3(8)	N(2)-C(11)	147,8(9)	N(3)-C(15)	147,1(9)
N(4)-C(19)	148,2(10)				

Tabelle 79: Bindungswinkel in [°] in **18**

N(3)-W(1)-N(2)	117,4(3)	N(3)-W(1)-N(1)	116,5(3)
N(2)-W(1)-N(1)	96,4(2)	N(3)-W(1)-N(4)	106,5(3)
N(2)-W(1)-N(4)	108,3(3)	N(1)-W(1)-N(4)	111,5(3)
N(5)-Sm(1)-N(1)	119,6(2)	N(5)-Sm(1)-N(2)	105,0(2)
N(1)-Sm(1)-N(2)	69,73(19)	N(5)-Sm(1)-Br(1)	136,81(14)
N(1)-Sm(1)-Br(1)	102,90(14)	N(2)-Sm(1)-Br(1)	81,83(14)
N(5)-Sm(1)-Br(1)#1	101,97(15)	N(1)-Sm(1)-Br(1)#1	100,37(14)
N(2)-Sm(1)-Br(1)#1	152,71(14)	Br(1)-Sm(1)-Br(1)#1	75,62(2)
N(5)-Sm(1)-W(1)	121,21(14)	N(1)-Sm(1)-W(1)	35,23(13)
N(2)-Sm(1)-W(1)	34,91(13)	Sm(1)-Br(1)-Sm(1)#1	104,38(2)
N(5)-Si(1)-C(1)	112,4(3)	N(5)-Si(1)-C(3)	115,9(3)
C(1)-Si(1)-C(3)	107,8(4)	N(5)-Si(1)-C(2)	109,3(3)
C(1)-Si(1)-C(2)	106,7(4)	C(3)-Si(1)-C(2)	104,0(4)
N(5)-Si(2)-C(6)	112,1(4)	N(5)-Si(2)-C(5)	111,1(3)
C(6)-Si(2)-C(5)	107,7(4)	N(5)-Si(2)-C(4)	113,7(3)
C(6)-Si(2)-C(4)	107,2(4)	C(5)-Si(2)-C(4)	104,6(4)
C(7)-N(1)-W(1)	137,9(5)	C(7)-N(1)-Sm(1)	124,9(4)
W(1)-N(1)-Sm(1)	96,5(2)	C(11)-N(2)-W(1)	140,9(5)
C(11)-N(2)-Sm(1)	122,7(4)	W(1)-N(2)-Sm(1)	96,3(2)
C(15)-N(3)-W(1)	173,2(6)	C(19)-N(4)-W(1)	136,4(5)
Si(1)-N(5)-Si(2)	122,1(3)		

Symmetrieoperation zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 -x, -y+1 -z

5.19 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Li}_3(\text{thf})_2\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4\text{Br}]_2 \cdot 2 \text{PhCH}_3$ 19

Summenformel	$\text{C}_{31}\text{H}_{60}\text{BrLi}_3\text{N}_4\text{O}_2\text{W}$
Molekulargewicht	805,41 g/mol
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 14,645(3) \text{ Å}, \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 20,084(4) \text{ Å}, \quad \beta = 102,530(9)^\circ$ $c = 13,589(3) \text{ Å}, \quad \gamma = 90^\circ$
Volumen	3902,0(13) Å ³
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte	1,371 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	4,013 mm ⁻¹
F(000)	1632
Meßbereich 2θ	4° – 45°
Indexbereiche	$-15 \leq h \leq 15$ $-21 \leq k \leq 21$ $-9 \leq l \leq 14$
Gemessene Reflexe	28399
Unabhängige Reflexe	5055
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$]	4294
R_{int}	0,1001
Parameter	357
R1; wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0567; 0,1342
Restelektronendichte / (e/Å ³):	
höchster Peak; kleinstes Loch	1,934; -2,758

Bemerkung: Der höchste Peak und das kleinste Loch der Restelektronendichte sind circa 100 pm von W(1) entfernt.

Tabelle 81: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [\AA^2] für 19

Atom	x	y	z	U_{eq}
W(1)	0,3026(1)	1,0333(1)	0,2346(1)	0,01853(18)
Br(1)	0,3830(1)	0,9496(1)	0,5176(1)	0,0234(3)
N(1)	0,3350(5)	1,0925(4)	0,3452(6)	0,0224(19)
N(2)	0,4095(5)	0,9777(4)	0,2562(6)	0,0220(19)
N(3)	0,2158(5)	0,9774(4)	0,2793(6)	0,0216(19)
N(4)	0,2666(5)	1,0686(4)	0,1119(6)	0,028(2)
Li(1)	0,4527(11)	1,0309(8)	0,3911(12)	0,025(4)
Li(2)	0,2512(11)	1,0314(8)	0,4159(12)	0,024(4)
Li(3)	0,3312(11)	0,9115(9)	0,3210(14)	0,033(4)
O(1)	0,3279(5)	0,8160(3)	0,3298(5)	0,0367(18)
O(2)	0,1699(5)	1,0572(4)	0,5038(6)	0,0407(19)
C(1)	0,3446(7)	1,1640(5)	0,3633(8)	0,030(2)
C(2)	0,4193(8)	1,1925(6)	0,3100(9)	0,043(3)
C(3)	0,3760(8)	1,1761(5)	0,4768(8)	0,040(3)
C(4)	0,2507(8)	1,1989(6)	0,3218(9)	0,043(3)
C(5)	0,4790(7)	0,9552(5)	0,2003(7)	0,023(2)
C(6)	0,5347(7)	1,0158(5)	0,1778(8)	0,033(3)
C(7)	0,5439(7)	0,9047(5)	0,2649(8)	0,033(3)
C(8)	0,4288(8)	0,9232(6)	0,1005(8)	0,035(3)
C(9)	0,1226(7)	0,9512(6)	0,2379(9)	0,037(3)
C(10)	0,1239(9)	0,9059(7)	0,1486(10)	0,063(4)
C(11)	0,0895(8)	0,9113(7)	0,3188(11)	0,062(4)
C(12)	0,0544(8)	1,0093(7)	0,2037(13)	0,072(5)
C(13)	0,2420(7)	1,0960(5)	0,0116(8)	0,030(3)
C(14)	0,3286(8)	1,1235(6)	-0,0180(9)	0,043(3)
C(15)	0,2017(14)	1,0395(8)	-0,0611(11)	0,093(7)
C(16)	0,1698(11)	1,1506(8)	0,0103(11)	0,085(6)
C(17)	0,3514(10)	0,7648(7)	0,2687(11)	0,062(4)
C(18)	0,4021(11)	0,7147(8)	0,3401(13)	0,077(5)
C(19)	0,3639(12)	0,7220(8)	0,4312(12)	0,081(5)
C(20)	0,3020(11)	0,7820(6)	0,4132(11)	0,066(4)
C(21)	0,1912(8)	1,0545(6)	0,6108(8)	0,044(3)
C(22)	0,1761(9)	1,1268(6)	0,6444(10)	0,055(4)
C(23)	0,1074(9)	1,1541(6)	0,5536(9)	0,051(3)
C(24)	0,0887(8)	1,0987(6)	0,4771(10)	0,049(3)
C(1L)	0,9225(14)	0,1856(10)	0,2436(15)	0,095(6)
C(2L)	0,8670(12)	0,1361(9)	0,2092(14)	0,088(5)
C(3L)	0,8147(16)	0,1100(12)	0,2576(17)	0,121(7)
C(4L)	0,8201(12)	0,1336(8)	0,3620(13)	0,083(5)
C(5L)	0,8704(11)	0,1832(8)	0,3986(13)	0,076(4)
C(6L)	0,9287(12)	0,2155(8)	0,3371(12)	0,078(5)
C(7L)	0,9773(18)	0,2059(12)	0,1704(19)	0,154(10)

Tabelle 82: Bindungslängen in [pm] in 19

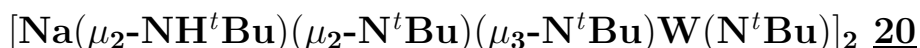
W(1)-N(4)	178,4(8)	W(1)-N(3)	189,2(7)	W(1)-N(2)	189,3(7)
W(1)-N(1)	189,4(8)	Br(1)-Li(1)#1	248,7(15)	Br(1)-Li(2)	268,0(16)
Br(1)-Li(3)	272,4(19)	Br(1)-Li(1)	272,6(16)	N(1)-C(1)	145,8(12)
N(1)-Li(1)	210,4(17)	N(1)-Li(2)	210,9(17)	N(2)-C(5)	146,8(12)
N(2)-Li(3)	207,1(18)	N(2)-Li(1)	209,7(18)	N(3)-C(9)	145,7(13)
N(3)-Li(2)	211,5(18)	N(3)-Li(3)	212,5(18)	N(4)-C(13)	144,2(13)
Li(1)-Br(1)#1	248,7(15)	Li(2)-O(2)	193,1(16)	Li(3)-O(1)	192,5(18)

Tabelle 83: Bindungswinkel in [°] in 19

N(4)-W(1)-N(3)	117,0(3)	N(4)-W(1)-N(2)	116,5(3)
N(3)-W(1)-N(2)	101,0(3)	N(4)-W(1)-N(1)	117,7(4)
N(3)-W(1)-N(1)	100,8(3)	N(2)-W(1)-N(1)	101,0(3)
Li(1)#1-Br(1)-Li(2)	132,1(5)	Li(1)#1-Br(1)-Li(3)	124,5(5)
Li(2)-Br(1)-Li(3)	69,5(5)	Li(1)#1-Br(1)-Li(1)	76,5(6)
Li(2)-Br(1)-Li(1)	68,5(5)	Li(3)-Br(1)-Li(1)	67,2(5)
C(1)-N(1)-W(1)	138,6(6)	C(1)-N(1)-Li(1)	119,1(7)
W(1)-N(1)-Li(1)	85,1(5)	C(1)-N(1)-Li(2)	122,7(7)
W(1)-N(1)-Li(2)	85,7(5)	Li(1)-N(1)-Li(2)	92,5(7)
C(5)-N(2)-W(1)	138,1(6)	C(5)-N(2)-Li(3)	122,2(8)
W(1)-N(2)-Li(3)	85,9(5)	C(5)-N(2)-Li(1)	119,8(7)
W(1)-N(2)-Li(1)	85,3(5)	Li(3)-N(2)-Li(1)	92,6(8)
C(9)-N(3)-W(1)	136,8(7)	C(9)-N(3)-Li(2)	123,7(8)
W(1)-N(3)-Li(2)	85,6(5)	C(9)-N(3)-Li(3)	120,1(8)
W(1)-N(3)-Li(3)	84,5(5)	Li(2)-N(3)-Li(3)	93,2(7)
C(13)-N(4)-W(1)	177,1(7)	N(2)-Li(1)-N(1)	88,2(7)
N(2)-Li(1)-Br(1)#1	126,3(7)	N(1)-Li(1)-Br(1)#1	134,2(8)
N(2)-Li(1)-Br(1)	99,3(6)	N(1)-Li(1)-Br(1)	98,3(6)
Br(1)#1-Li(1)-Br(1)	103,5(6)	O(2)-Li(2)-N(1)	128,6(9)
O(2)-Li(2)-N(3)	127,9(9)	N(1)-Li(2)-N(3)	87,4(6)
O(2)-Li(2)-Br(1)	108,5(7)	N(1)-Li(2)-Br(1)	99,6(6)
N(3)-Li(2)-Br(1)	98,6(6)	O(1)-Li(3)-N(2)	133,6(10)
O(1)-Li(3)-N(3)	127,5(9)	N(2)-Li(3)-N(3)	88,2(7)
O(1)-Li(3)-Br(1)	102,9(8)	N(2)-Li(3)-Br(1)	100,1(7)
N(3)-Li(3)-Br(1)	97,1(7)	W(1)-Li(3)-Br(1)	99,0(6)

Symmetrieoperation zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 -x+1, -y+2, -z+1

5.20 Daten zur Kristallstrukturanalyse von



Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{74}\text{N}_8\text{Na}_2\text{W}_2$
Molekulargewicht	984,67 g/mol
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 9,4608(11) \text{ \AA}, \alpha = 99,974(6)^\circ$ $b = 10,4663(13) \text{ \AA}, \beta = 98,477(6)^\circ$ $c = 11,2672(16) \text{ \AA}, \gamma = 93,181(8)^\circ$
Volumen	1083,0(2) Å ³
Formeleinheiten	1
Röntgenographische Dichte	1,510 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	5,356 mm ⁻¹
F(000)	492
Meßbereich 2θ	5°– 45°
Indexbereiche	$-10 \leq h \leq 8$ $-11 \leq k \leq 11$ $-12 \leq l \leq 12$
Gemessene Reflexe	9725
Unabhängige Reflexe	2812
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$]	2570
R_{int}	0,0896
Parameter	189
R1; wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0737; 0,1336
Restelektronendichte / (e/Å ³):	
höchster Peak; kleinstes Loch	1,449; -5,284

Bemerkung: Alle C-Atome mit $U_{eq} > 0,07$ wurden isotrop verfeinert. Der höchste Peak der Restelektronendichte ist circa 100 pm von C(14), das kleinste Loch circa 80 pm von H(11B) entfernt.

Tabelle 85: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [Å²] für 20

Atom	x	y	z	U _{eq}
Na(1)	-0,0132(7)	0,3850(6)	0,0724(5)	0,0344(16)
W(1)	0,1473(1)	0,6493(1)	0,2078(1)	0,0198(2)
N(1)	-0,0447(13)	0,6254(12)	0,1514(11)	0,025(3)
N(2)	0,2070(14)	0,4839(12)	0,2094(12)	0,034(3)
N(3)	0,1932(13)	0,7545(12)	0,3454(12)	0,028(3)
N(4)	0,2318(15)	0,7071(13)	0,0736(13)	0,035(4)
C(1)	-0,1787(17)	0,6679(17)	0,1857(16)	0,037(4)
C(2)	-0,181(3)	0,817(2)	0,193(2)	0,080(7)
C(3)	-0,194(3)	0,642(3)	0,308(3)	0,100(9)
C(4)	-0,3039(19)	0,6019(19)	0,0962(18)	0,053(5)
C(5)	0,274(2)	0,3985(16)	0,2820(16)	0,040(5)
C(6)	0,252(3)	0,263(2)	0,228(3)	0,094(8)
C(7)	0,275(3)	0,425(3)	0,406(3)	0,099(9)
C(8)	0,441(4)	0,436(3)	0,280(3)	0,136(13)
C(9)	0,2379(19)	0,8389(18)	0,4636(17)	0,044(5)
C(10)	0,159(3)	0,797(2)	0,5584(17)	0,063(6)
C(11)	0,397(2)	0,8315(19)	0,4981(17)	0,066(7)
C(12)	0,206(2)	0,9792(18)	0,4533(19)	0,059(6)
C(13)	0,2777(19)	0,8352(15)	0,0501(17)	0,038(5)
C(14)	0,310(3)	0,819(3)	-0,077(2)	0,101(10)
C(15)	0,149(2)	0,915(2)	0,061(2)	0,076(7)
C(16)	0,402(2)	0,8993(17)	0,145(2)	0,056(6)

Tabelle 86: Bindungslängen in [pm] in 20

Na(1)-N(2)	246,1(15)	Na(1)-N(4)#1	247,8(15)	Na(1)-N(1)	256,9(14)
Na(1)-N(1)#1	264,4(13)	W(1)-N(3)	172,1(13)	W(1)-N(1)	182,2(12)
W(1)-N(2)	185,3(12)	W(1)-N(4)	197,8(13)	N(1)-C(1)	145,0(19)
N(1)-Na(1)#1	264,4(13)	N(2)-C(5)	143(2)	N(3)-C(9)	146(2)
N(4)-C(13)	146,5(19)	N(4)-Na(1)#1	247,8(15)	C(1)-C(3)	148(3)
C(1)-C(4)	149(2)	C(1)-C(2)	155(3)	C(5)-C(7)	138(3)
C(5)-C(6)	144(3)	C(5)-C(8)	160(4)	C(9)-C(10)	150(3)
C(9)-C(11)	151(3)	C(9)-C(12)	154(3)	C(13)-C(14)	149(3)
C(13)-C(16)	151(2)	C(13)-C(15)	152(3)		

Tabelle 87: Bindungswinkel in [°] in 20

N(2)-Na(1)-N(4)#1	176,9(5)	N(2)-Na(1)-N(1)	71,1(4)
N(4)#1-Na(1)-N(1)	107,7(5)	N(2)-Na(1)-N(1)#1	105,6(5)
N(4)#1-Na(1)-N(1)#1	71,8(4)	N(1)-Na(1)-N(1)#1	105,6(4)
N(3)-W(1)-N(1)	114,3(6)	N(3)-W(1)-N(2)	114,0(6)
N(1)-W(1)-N(2)	105,5(6)	N(3)-W(1)-N(4)	113,4(6)
N(1)-W(1)-N(4)	104,5(6)	N(2)-W(1)-N(4)	104,2(6)
C(1)-N(1)-W(1)	140,0(11)	C(1)-N(1)-Na(1)	122,0(10)

Tabelle 87: Fortsetzung

W(1)-N(1)-Na(1)	88,5(5)	C(1)-N(1)-Na(1)#1	122,1(10)
W(1)-N(1)-Na(1)#1	88,6(5)	Na(1)-N(1)-Na(1)#1	74,4(4)
C(5)-N(2)-W(1)	145,9(12)	C(5)-N(2)-Na(1)	114,0(10)
W(1)-N(2)-Na(1)	91,2(5)	C(9)-N(3)-W(1)	176,9(12)
C(13)-N(4)-W(1)	133,4(12)	C(13)-N(4)-Na(1)#1	109,6(10)
W(1)-N(4)-Na(1)#1	90,2(5)	N(1)-C(1)-C(3)	110,5(17)
N(1)-C(1)-C(4)	111,4(14)	N(1)-C(1)-C(2)	110,0(15)
C(7)-C(5)-N(2)	118,3(18)	N(2)-C(5)-C(6)	115,1(18)
N(2)-C(5)-C(8)	101,6(17)	N(3)-C(9)-C(10)	110,9(15)
N(3)-C(9)-C(11)	107,3(15)	N(3)-C(9)-C(12)	109,4(15)
N(4)-C(13)-C(14)	108,4(16)	N(4)-C(13)-C(16)	110,7(14)
N(4)-C(13)-C(15)	105,2(15)		

Symmetrieoperation zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 -x, -y+1, -z

5.21 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Na}(\text{thf})_2(\mu_3\text{-NPh})(\mu_2\text{-NPh})_2\text{Re}(\text{NPh})]_2$ 21

Summenformel	$\text{C}_{64}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{Na}_2\text{O}_4\text{Re}_2$
Molekulargewicht	1435,68 g/mol
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 12,4971(8)$ Å, $\alpha = 85,681(3)^\circ$ $b = 13,1153(7)$ Å, $\beta = 86,698(4)^\circ$ $c = 19,9341(12)$ Å, $\gamma = 71,352(3)^\circ$
Volumen	3085,0(3) Å ³
Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte	1,546 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	3,987 mm ⁻¹
F(000)	1432
Meßbereich 2θ	4°– 45°
Indexbereiche	$-13 \leq h \leq 13$ $-14 \leq k \leq 7$ $-21 \leq l \leq 21$
Gemessene Reflexe	28007
Unabhängige Reflexe	8015
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$]	5629
R_{int}	0,1050
Parameter	721
R1; wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0447; 0,1021
Restelektronendichte / (e/Å ³):	
höchster Peak; kleinstes Loch	0,743; -1,253

Tabelle 89: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [\AA^2] für 21

Atom	x	y	z	U_{eq}
Re(1)	0,5829(1)	-0,7061(1)	-0,0037(1)	0,02301(14)
Re(2)	-0,0034(1)	-0,8188(1)	-0,4469(1)	0,02417(14)
Na(1)	0,5203(3)	-0,5146(3)	0,1011(2)	0,0293(9)
Na(2)	0,1643(3)	-1,0523(3)	-0,4947(2)	0,0276(9)
O(1)	0,4084(6)	-0,4711(5)	0,1986(4)	0,0408(19)
O(2)	0,6815(6)	-0,5783(5)	0,1649(4)	0,0396(18)
O(3)	0,2839(6)	-1,0841(5)	-0,4046(3)	0,0351(17)
O(4)	0,3275(5)	-1,1018(5)	-0,5634(3)	0,0337(17)
N(1)	0,4884(6)	-0,6774(6)	-0,0742(4)	0,027(2)
N(2)	0,5029(6)	-0,6973(5)	0,0760(4)	0,0231(19)
N(3)	0,6792(6)	-0,8344(6)	-0,0095(4)	0,028(2)
N(4)	0,6454(6)	-0,5959(5)	-0,0083(4)	0,025(2)
N(5)	-0,1299(7)	-0,7634(6)	-0,4957(4)	0,036(2)
N(6)	0,1234(6)	-0,8402(5)	-0,4997(4)	0,0260(19)
N(7)	-0,0026(7)	-0,7306(6)	-0,3854(4)	0,031(2)
N(8)	-0,0040(7)	-0,9523(6)	-0,4142(4)	0,032(2)
C(1)	0,4225(7)	-0,7249(7)	-0,1067(5)	0,023(2)
C(2)	0,3717(8)	-0,7947(7)	-0,0710(5)	0,029(2)
C(3)	0,3042(8)	-0,8384(8)	-0,1041(5)	0,036(3)
C(4)	0,2796(8)	-0,8115(8)	-0,1701(5)	0,031(3)
C(5)	0,3288(9)	-0,7417(7)	-0,2049(6)	0,038(3)
C(6)	0,3973(8)	-0,6977(7)	-0,1734(4)	0,026(2)
C(7)	0,4618(7)	-0,7606(7)	0,1235(5)	0,021(2)
C(8)	0,5099(8)	-0,8729(7)	0,1313(5)	0,032(3)
C(9)	0,4701(8)	-0,9333(8)	0,1795(5)	0,033(3)
C(10)	0,3804(9)	-0,8826(8)	0,2226(5)	0,038(3)
C(11)	0,3324(9)	-0,7712(8)	0,2159(5)	0,039(3)
C(12)	0,3716(9)	-0,7124(7)	0,1677(5)	0,031(3)
C(13)	0,7438(8)	-0,9401(7)	-0,0197(5)	0,029(3)
C(14)	0,8488(9)	-0,9854(8)	0,0096(6)	0,039(3)
C(15)	0,9112(9)	-1,0898(8)	-0,0023(6)	0,046(3)
C(16)	0,8737(9)	-1,1514(8)	-0,0413(6)	0,044(3)
C(17)	0,7695(9)	-1,1060(7)	-0,0704(5)	0,036(3)
C(18)	0,7041(9)	-1,0017(8)	-0,0612(5)	0,038(3)
C(19)	0,7473(8)	-0,5790(7)	-0,0266(5)	0,025(2)
C(20)	0,8427(9)	-0,6606(7)	-0,0480(5)	0,032(3)
C(21)	0,9403(9)	-0,6378(8)	-0,0688(5)	0,038(3)
C(22)	0,9445(8)	-0,5355(8)	-0,0675(5)	0,030(3)
C(23)	0,8516(9)	-0,4539(8)	-0,0465(5)	0,038(3)
C(24)	0,7512(8)	-0,4728(7)	-0,0268(5)	0,030(3)
C(25)	0,4272(10)	-0,5118(8)	0,2665(6)	0,047(3)
C(26)	0,3712(9)	-0,4210(8)	0,3108(5)	0,045(3)
C(27)	0,2881(10)	-0,3365(9)	0,2649(6)	0,052(3)
C(28)	0,3021(10)	-0,3876(10)	0,1998(6)	0,062(4)
C(29)	0,7166(9)	-0,6900(8)	0,1878(6)	0,047(3)

Tabelle 89: Fortsetzung

C(30)	0,8254(10)	-0,7384(8)	0,1449(7)	0,058(4)
C(31)	0,8780(9)	-0,6502(8)	0,1363(6)	0,045(3)
C(32)	0,7841(9)	-0,5497(8)	0,1579(6)	0,042(3)
C(33)	-0,1885(8)	-0,6762(7)	-0,5378(5)	0,024(2)
C(34)	-0,3058(8)	-0,6469(7)	-0,5387(5)	0,032(3)
C(35)	-0,3643(9)	-0,5643(8)	-0,5807(6)	0,049(3)
C(36)	-0,3118(10)	-0,5079(8)	-0,6257(6)	0,045(3)
C(37)	-0,1947(10)	-0,5361(7)	-0,6243(6)	0,042(3)
C(38)	-0,1321(8)	-0,6213(7)	-0,5814(5)	0,035(3)
C(39)	0,1975(7)	-0,7863(7)	-0,5253(5)	0,024(2)
C(40)	0,2760(8)	-0,8288(7)	-0,5776(5)	0,030(3)
C(41)	0,3510(9)	-0,7785(8)	-0,6021(5)	0,036(3)
C(42)	0,3560(9)	-0,6853(8)	-0,5744(6)	0,043(3)
C(43)	0,2801(9)	-0,6426(8)	-0,5224(6)	0,037(3)
C(44)	0,2017(8)	-0,6922(7)	-0,4983(5)	0,031(3)
C(45)	-0,0175(8)	-0,6457(7)	-0,3458(5)	0,022(2)
C(46)	0,0295(9)	-0,6629(7)	-0,2823(5)	0,032(3)
C(47)	0,0148(9)	-0,5791(8)	-0,2422(6)	0,038(3)
C(48)	-0,0545(10)	-0,4759(8)	-0,2641(6)	0,041(3)
C(49)	-0,0986(9)	-0,4583(7)	-0,3256(6)	0,036(3)
C(50)	-0,0831(9)	-0,5422(7)	-0,3665(5)	0,037(3)
C(51)	-0,0268(8)	-1,0036(7)	-0,3541(5)	0,025(2)
C(52)	-0,0252(8)	-1,1086(7)	-0,3516(5)	0,031(3)
C(53)	-0,0514(9)	-1,1600(8)	-0,2933(5)	0,039(3)
C(54)	-0,0819(9)	-1,1079(9)	-0,2355(6)	0,048(3)
C(55)	-0,0815(9)	-1,0023(9)	-0,2348(5)	0,041(3)
C(56)	-0,0533(8)	-0,9517(8)	-0,2941(5)	0,032(3)
C(57)	0,3306(10)	-1,0031(8)	-0,3922(5)	0,044(3)
C(58)	0,2836(10)	-0,9674(9)	-0,3237(6)	0,057(4)
C(59)	0,2712(12)	-1,0687(10)	-0,2859(6)	0,062(4)
C(60)	0,2849(10)	-1,1467(8)	-0,3423(5)	0,041(3)
C(61)	0,4415(8)	-1,1303(8)	-0,5429(5)	0,037(3)
C(62)	0,5124(8)	-1,2012(8)	-0,5956(5)	0,038(3)
C(63)	0,4474(8)	-1,1546(9)	-0,6580(6)	0,043(3)
C(64)	0,3268(9)	-1,1275(9)	-0,6323(6)	0,045(3)

Tabelle 90: Bindungslängen in [pm] in 21

Re(1)-N(3)	173,5(7)	Re(1)-N(2)	181,8(8)	Re(1)-N(1)	182,8(8)
Re(1)-N(4)	184,5(7)	Re(2)-N(7)	175,1(7)	Re(2)-N(6)	180,7(7)
Re(2)-N(5)	181,9(8)	Re(2)-N(8)	182,4(7)	N(1)-C(1)	139,0(11)
N(1)-Na(1)#1	250,4(8)	N(2)-C(7)	139,7(11)	N(2)-Na(1)	256,2(7)
N(3)-C(13)	138,7(10)	N(4)-C(19)	138,6(11)	N(4)-Na(1)	269,0(9)
N(4)-Na(1)#1	281,6(8)	N(5)-C(33)	139,3(11)	N(5)-Na(2)#2	260,9(8)
N(6)-C(39)	138,8(11)	N(6)-Na(2)	265,8(7)	N(7)-C(45)	137,2(11)
N(8)-C(51)	138,9(12)	N(8)-Na(2)	262,5(9)	N(8)-Na(2)#2	276,5(9)
Na(1)-O(1)	232,3(8)	Na(1)-O(2)	233,1(8)	Na(1)-N(1)#1	250,4(8)

Tabelle 90: Fortsetzung

Na(1)-N(4)#1	281,6(8)	Na(2)-O(4)	232,8(7)	Na(2)-O(3)	233,1(7)
Na(2)-N(5)#2	260,9(8)	Na(2)-N(8)#2	276,5(9)		

Tabelle 91: Bindungswinkel in [°] in 21

N(3)-Re(1)-N(2)	110,1(3)	N(3)-Re(1)-N(1)	108,9(3)
N(2)-Re(1)-N(1)	110,6(3)	N(3)-Re(1)-N(4)	115,1(3)
N(2)-Re(1)-N(4)	106,3(3)	N(1)-Re(1)-N(4)	105,7(3)
N(7)-Re(2)-N(6)	108,8(3)	N(7)-Re(2)-N(5)	109,8(4)
N(6)-Re(2)-N(5)	111,5(4)	N(7)-Re(2)-N(8)	114,8(4)
N(6)-Re(2)-N(8)	106,0(3)	N(5)-Re(2)-N(8)	105,8(3)
C(1)-N(1)-Re(1)	139,9(6)	C(1)-N(1)-Na(1)#1	121,9(6)
Re(1)-N(1)-Na(1)#1	97,9(3)	C(7)-N(2)-Re(1)	141,1(6)
C(7)-N(2)-Na(1)	122,8(6)	Re(1)-N(2)-Na(1)	94,7(3)
C(13)-N(3)-Re(1)	171,2(7)	C(19)-N(4)-Re(1)	139,0(6)
C(19)-N(4)-Na(1)	122,9(6)	Re(1)-N(4)-Na(1)	90,0(3)
C(19)-N(4)-Na(1)#1	110,4(6)	Re(1)-N(4)-Na(1)#1	87,5(3)
Na(1)-N(4)-Na(1)#1	95,2(2)	C(33)-N(5)-Re(2)	143,8(6)
C(33)-N(5)-Na(2)#2	118,2(6)	Re(2)-N(5)-Na(2)#2	95,3(3)
C(39)-N(6)-Re(2)	140,5(6)	C(39)-N(6)-Na(2)	125,6(6)
Re(2)-N(6)-Na(2)	92,7(3)	C(45)-N(7)-Re(2)	168,0(7)
C(51)-N(8)-Re(2)	139,3(7)	C(51)-N(8)-Na(2)	120,3(6)
Re(2)-N(8)-Na(2)	93,4(3)	C(51)-N(8)-Na(2)#2	108,7(6)
Re(2)-N(8)-Na(2)#2	90,2(3)	Na(2)-N(8)-Na(2)#2	92,8(3)
O(1)-Na(1)-O(2)	90,3(3)	O(1)-Na(1)-N(1)#1	92,2(3)
O(2)-Na(1)-N(1)#1	101,3(3)	O(1)-Na(1)-N(2)	103,2(3)
O(2)-Na(1)-N(2)	98,0(3)	N(1)#1-Na(1)-N(2)	155,1(3)
O(1)-Na(1)-N(4)	170,9(3)	O(2)-Na(1)-N(4)	89,5(3)
N(1)#1-Na(1)-N(4)	96,8(3)	N(2)-Na(1)-N(4)	67,8(2)
O(1)-Na(1)-N(4)#1	97,4(3)	O(2)-Na(1)-N(4)#1	165,7(3)
N(1)#1-Na(1)-N(4)#1	66,5(2)	N(2)-Na(1)-N(4)#1	91,9(2)
N(4)-Na(1)-N(4)#1	84,8(2)	O(4)-Na(2)-O(3)	86,6(3)
O(4)-Na(2)-N(5)#2	92,5(3)	O(3)-Na(2)-N(5)#2	103,9(3)
O(4)-Na(2)-N(8)	165,2(3)	O(3)-Na(2)-N(8)	88,6(3)
N(5)#2-Na(2)-N(8)	102,2(3)	O(4)-Na(2)-N(6)	99,7(3)
O(3)-Na(2)-N(6)	93,6(3)	N(5)#2-Na(2)-N(6)	159,3(3)
N(8)-Na(2)-N(6)	66,6(2)	O(4)-Na(2)-N(8)#2	100,3(3)
O(3)-Na(2)-N(8)#2	167,3(3)	N(5)#2-Na(2)-N(8)#2	65,4(2)
N(8)-Na(2)-N(8)#2	87,2(3)	N(6)-Na(2)-N(8)#2	95,7(2)

Symmetrieoperation zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome:

#1 -x+1, -y-1, -z

#2 -x, -y-2, -z-1

5.22 Daten zur Kristallstrukturanalyse von



Summenformel	$\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{NaO}_2\text{Re}$
Molekulargewicht	809,97 g/mol
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 13,1412(6) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b = 16,9525(8) \text{ \AA}, \beta = 98,791(3)^\circ$ $c = 16,4370(8) \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$
Volumen	$3618,8(3) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte	$1,487 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$3,408 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1632
Meßbereich 2θ	$4^\circ - 51^\circ$
Indexbereiche	$-15 \leq h \leq 12$ $-20 \leq k \leq 19$ $-19 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe	33971
Unabhängige Reflexe	5970
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$]	4970
R_{int}	0,0354
Parameter	481
R1; wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0221; 0,0438
Restelektronendichte / ($\text{e}/\text{\AA}^3$):	
höchster Peak; kleinstes Loch	0,664; -0,408

Bemerkung: Die beiden Toluol-Moleküle im Kristall sind zu je 50% besetzt.

Tabelle 93: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [Å²] für 22

Atom	x	y	z	U _{eq}
Re	0,3249(1)	0,0531(1)	0,0298(1)	0,02123(5)
Na	0,5273(1)	-0,0384(1)	0,1200(1)	0,0281(3)
O(1)	0,5589(2)	-0,1668(2)	0,1682(2)	0,0418(6)
O(2)	0,5438(2)	0,0134(2)	0,2574(2)	0,0375(6)
N(1)	0,2941(2)	0,0268(2)	-0,0782(2)	0,0287(7)
N(2)	0,3311(2)	-0,0356(2)	0,0932(2)	0,0274(7)
N(3)	0,2319(2)	0,1176(2)	0,0559(2)	0,0286(7)
N(4)	0,4554(2)	0,0928(2)	0,0446(2)	0,0246(6)
C(1)	0,2104(3)	0,0152(2)	-0,1399(2)	0,0262(8)
C(2)	0,2244(3)	-0,0300(2)	-0,2080(2)	0,0361(9)
C(3)	0,1448(3)	-0,0393(2)	-0,2731(2)	0,0441(10)
C(4)	0,0503(3)	-0,0049(2)	-0,2715(2)	0,0411(10)
C(5)	0,0352(3)	0,0391(2)	-0,2037(2)	0,0362(9)
C(6)	0,1140(3)	0,0488(2)	-0,1381(2)	0,0309(8)
C(7)	0,2647(3)	-0,0934(2)	0,1137(2)	0,0289(8)
C(8)	0,2904(3)	-0,1350(2)	0,1874(2)	0,0489(11)
C(9)	0,2250(4)	-0,1921(3)	0,2097(3)	0,0678(15)
C(10)	0,1343(4)	-0,2102(3)	0,1594(3)	0,0574(13)
C(11)	0,1080(3)	-0,1704(2)	0,0863(2)	0,0393(9)
C(12)	0,1726(3)	-0,1126(2)	0,0632(2)	0,0311(8)
C(13)	0,1521(2)	0,1624(2)	0,0770(2)	0,0248(7)
C(14)	0,0720(3)	0,1263(2)	0,1098(2)	0,0342(9)
C(15)	-0,0072(3)	0,1711(2)	0,1314(2)	0,0421(10)
C(16)	-0,0086(3)	0,2518(2)	0,1205(2)	0,0424(10)
C(17)	0,0700(3)	0,2879(2)	0,0875(2)	0,0403(10)
C(18)	0,1501(3)	0,2439(2)	0,0657(2)	0,0318(8)
C(19)	0,5083(2)	0,1593(2)	0,0788(2)	0,0254(7)
C(20)	0,6122(3)	0,1685(2)	0,0722(2)	0,0324(8)
C(21)	0,6659(3)	0,2339(2)	0,1057(3)	0,0516(12)
C(22)	0,6177(3)	0,2910(3)	0,1472(3)	0,0597(14)
C(23)	0,5155(3)	0,2823(2)	0,1538(3)	0,0499(11)
C(24)	0,4609(3)	0,2178(2)	0,1206(2)	0,0367(9)
C(25)	0,4979(5)	-0,2330(3)	0,1359(3)	0,0778(18)
C(26A)	0,6089(9)	-0,2707(7)	0,0929(7)	0,059(3)
C(27A)	0,7069(9)	-0,2395(7)	0,1467(7)	0,069(3)
C(26B)	0,5409(6)	-0,2934(4)	0,0967(5)	0,0324(17)
C(27B)	0,6529(7)	-0,2616(4)	0,1087(5)	0,0274(18)
C(28)	0,6587(4)	-0,1965(3)	0,1915(4)	0,0791(18)
C(29)	0,5773(4)	-0,0365(3)	0,3261(2)	0,0568(13)
C(30)	0,5486(5)	0,0045(3)	0,3989(3)	0,0807(18)
C(31)	0,5578(6)	0,0899(3)	0,3781(3)	0,095(2)
C(32)	0,5355(4)	0,0929(3)	0,2862(3)	0,0581(13)
C(1L)	0,7973(10)	0,0057(9)	0,5757(10)	0,060(4)
C(2L)	0,7987(14)	-0,0772(8)	0,5531(10)	0,066(4)
C(3L)	0,7740(11)	-0,1309(8)	0,6075(9)	0,069(4)

Tabelle 93: Fortsetzung

C(4L)	0,7547(9)	-0,1075(7)	0,6850(8)	0,073(3)
C(5L)	0,7567(12)	-0,0322(10)	0,7032(13)	0,065(4)
C(6L)	0,7785(13)	0,0265(13)	0,6497(9)	0,060(5)
C(7L)	0,8289(7)	0,0611(7)	0,5211(5)	0,086(8)
C(8L)	0,7774(6)	-0,0434(5)	0,6338(5)	0,0362(18)
C(9L)	0,8071(15)	-0,1022(6)	0,5871(5)	0,074(6)
C(10L)	0,8634(12)	-0,0825(9)	0,5204(7)	0,086(4)
C(11L)	0,8729(11)	-0,0074(9)	0,4995(6)	0,088(4)
C(12L)	0,8402(16)	0,0527(14)	0,5456(14)	0,091(6)
C(13L)	0,7922(14)	0,0355(11)	0,6121(10)	0,048(4)
C(14L)	0,7310(13)	-0,0610(9)	0,7140(11)	0,054(4)

Tabelle 94: Bindungslängen in [pm] in 22

Re-N(3)	174,1(3)	Re-N(1)	181,6(3)	Re-N(2)	182,4(3)
Re-N(4)	182,4(3)	N(1)-C(1)	139,0(4)	N(1)-Na#1	255,3(3)
N(2)-C(7)	138,9(4)	N(2)-Na	254,8(3)	N(3)-C(13)	138,1(4)
N(4)-C(19)	139,7(4)	N(4)-Na	264,9(3)	N(4)-Na#1	290,0(3)
Na-O(1)	233,2(3)	Na-O(2)	240,2(3)	Na-N(1)#1	255,3(3)
Na-N(4)#1	290,0(3)				

Tabelle 95: Bindungswinkel in [°] in 22

N(3)-Re-N(1)	109,62(13)	N(3)-Re-N(2)	110,43(13)
N(1)-Re-N(2)	109,82(12)	N(3)-Re-N(4)	114,66(12)
N(1)-Re-N(4)	106,59(12)	N(2)-Re-N(4)	105,55(12)
C(1)-N(1)-Re	141,3(2)	C(1)-N(1)-Na#1	118,2(2)
Re-N(1)-Na#1	99,63(12)	C(7)-N(2)-Re	138,3(2)
C(7)-N(2)-Na	127,0(2)	Re-N(2)-Na	94,06(11)
C(13)-N(3)-Re	174,4(3)	C(19)-N(4)-Re	138,7(2)
C(19)-N(4)-Na	111,7(2)	Re-N(4)-Na	90,80(11)
C(19)-N(4)-Na#1	121,8(2)	Re-N(4)-Na#1	87,99(10)
Na-N(4)-Na#1	95,56(9)	O(1)-Na-O(2)	92,06(10)
O(1)-Na-N(2)	101,52(10)	O(2)-Na-N(2)	95,73(10)
O(1)-Na-N(1)#1	92,30(10)	O(2)-Na-N(1)#1	105,65(10)
N(2)-Na-N(1)#1	154,10(10)	O(1)-Na-N(4)	167,16(11)
O(2)-Na-N(4)	96,18(9)	N(2)-Na-N(4)	67,93(9)
N(1)#1-Na-N(4)	94,92(9)	O(1)-Na-N(4)#1	89,15(9)
O(2)-Na-N(4)#1	169,98(10)	N(2)-Na-N(4)#1	93,77(9)
N(1)#1-Na-N(4)#1	64,35(8)	N(4)-Na-N(4)#1	84,44(9)

Symmetrieoperation zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome: #1 -x+1,-y,-z

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Frage, inwieweit Ligandensysteme mit Amidofunktionen als Donoren zum Aufbau mehrkerniger Komplexverbindungen der Seltenen Erden geeignet sind.

1. Diese Aufgabe gliedert sich in vier Aufgabengebiete:

- (a) Darstellung von mehrkernigen Verbindungen mit dem Oxasilylamido-Ligandensystem $(\text{OSiMe}_2\text{NPh})^{2\ominus}$
- (b) Untersuchungen über das Komplexbildungsverhalten von Guanidin-Derivaten zum Aufbau mehrkerniger Systeme
- (c) Untersuchungen zur Darstellung von Amido-verbrückten Heterometallkomplexen durch den Einsatz von Wolfram-Amido-Imido-Bausteinen
- (d) Orientierende Versuche zur Eignung eines $[\text{ReO}_4]^\ominus$ -Fragmentes als interstitielle Gruppe in mehrkernigen Seltenerd-Heterometall-Komplexen mit amidartigen Liganden als äußere Hülle

2. Ergebnisse

- (a) Durch die Darstellung der vierkernigen Ytterbium-Verbindung $[\text{Yb}_4(\mu_4\text{-O})(\text{NHPH})_3(\text{OSiMe}_2\text{NPh})_6\text{Na}_5(\text{thf})_7] \cdot \text{THF}$ **1** konnte die Bildung des analogen Gadolinium-Komplexes [29] über eine gezielte Synthese des enthaltenen Oxasilylamido-Liganden nachvollzogen werden. Bei der Darstellung von **1** konnte als Nebenprodukt die Verbindung $[\text{Na}_2(\text{thf})_3\text{Yb}(\text{OSiMe}_2\text{NPhSiMe}_2\text{O})(\text{OSiMe}_2\text{NPh})(\text{NHPH})_2]$ **2** erhalten werden.
- (b) Mit monoanionischen Guanidid-Liganden konnten einkernige Lanthanoidkomplexe mit der allgemeinen Zusammensetzung $[\{(\text{NPh})_2\text{CNHR}\}\text{LnBr}_2(\text{thf})_3]$ synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Folgende Verbindungen wurden isoliert: **3** ($\text{Ln} = \text{Pr}$, $\text{R} = \text{Ph}$), **4** ($\text{Ln} = \text{Sm}$, $\text{R} = \text{H}$), **5** ($\text{Ln} = \text{Gd}$, $\text{R} = \text{H}$), **6** ($\text{Ln} = \text{Er}$, $\text{R} = \text{Ph}$) und **7** ($\text{Ln} = \text{Yb}$, $\text{R} = \text{H}$). Ferner konnten zweikernige Verbindungen der Zusammensetzung $[\{(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NH}_2)\}_2\text{Ln}\{(\text{NPh})(\text{NH})\text{C}(\text{NHPH})\}]_2$, die Verbindungen **8** ($\text{Ln} = \text{Gd}$) und **9** ($\text{Ln} = \text{Yb}$) dargestellt werden.

Sowohl monoanionische als auch dianionische Guanidid-Liganden enthalten die Komplexe mit der Zusammensetzung

$[\text{Na}(\text{thf})_x\{(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NH}_2)\}_2\text{Ln}\{(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NH})\}]_2$, die Verbindungen 10 ($\text{Ln} = \text{Sm}$, $x = 3$) und 11 ($\text{Ln} = \text{Yb}$, $x = 2$).

Schließlich konnten mit 12 ($\text{Ln} = \text{Sm}$), 13 ($\text{Ln} = \text{Gd}$), 14 ($\text{Ln} = \text{Yb}$) und 15 ($\text{Ln} = \text{Sm}$) vierkernige Verbindungen der Zusammensetzung $[\{(\text{NPh})_2\text{C}(\mu_3\text{-N})\}\text{Ln}_2\text{Br}_3(\text{thf})_4]_2$ mit trianionischen Guanidid-Liganden isoliert und strukturell charakterisiert werden.

- (c) Mit der $[\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_3(\text{NH}^t\text{Bu})]^\ominus$ -Einheit als zweizähni-gem Chelatliganden konnte die tetranukleare Wolfram-Samarium-Verbindung $[(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})\text{W}(\mu_2\text{-N}^t\text{Bu})_2\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\mu_2\text{-Br})]_2$ 18, die verbrückende *tertiär*-Butylimido-Gruppen enthält, dargestellt werden. Außerdem konnten die Alkalimetall-Wolfram-Komplexe $[\text{Li}_3(\text{thf})_2\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_4\text{Br}]_2 \cdot 2 \text{PhCH}_3$ 19 und $[\text{Na}(\mu_2\text{-NH}^t\text{Bu})(\mu_2\text{-N}^t\text{Bu})(\mu_3\text{-N}^t\text{Bu})\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})]_2$ 20 erhalten werden, in denen ebenfalls *tertiär*-Butylimido-Gruppen zwischen den Metallzentren verbrücken.
- (d) Bei Umsetzungen von AgReO_4 mit $\text{Na}_2(\text{OSiR}_2\text{NPh})$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) und Ytterbium(III)bromid bildeten sich die Verbindungen $[\text{Na}(\text{thf})_2(\mu_3\text{-NPh})(\mu_2\text{-NPh})_2\text{Re}(\text{NPh})]_2$ 21 und $[\text{Na}(\text{thf})_2(\mu_3\text{-NPh})(\mu_2\text{-NPh})_2\text{Re}(\text{NPh})]_2 \cdot \text{PhCH}_3$ 22, die in ihrem dimeren Aufbau dem der Verbindung 20 entsprechend sind.

3. Schlußfolgerungen

- (a) Die Ligandsysteme $(\text{OSiMe}_2\text{NPh})^{2\ominus}$ und $(\text{OSiMe}_2\text{NPhSiMe}_2\text{O})^{2\ominus}$ können als Brückenliganden mit zusätzlicher Chelatfunktion mehrkernige Seltenerd- und auch Seltenerd-Heterometallgerüste stabilisieren.
- (b) Es konnte gezeigt werden, daß mit dem Guanidin-Liganden ein Multifunktionsligand zur Verfügung steht, der innerhalb einer Verbindung sowohl als Chelatligand als auch als Brückenligand wirken kann. Die Brückenfunktion konnte bis auf drei verknüpfte Metallzentren ausgedehnt werden. Damit ist die Darstellung von ein-, zwei- und vierkernigen Komplexverbindungen realisierbar.
- (c) Am Modellsystem $[\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{NH}^t\text{Bu})_2]$ konnte gezeigt werden, daß sowohl Amino- als auch Amido- und Imido-Gruppen mit verhältnismäßig einfachen Substituenten an den Stickstoffatomen zwischen mehreren Metallzentren verbrückend wirken können. Damit konnte ein Weg zu Stickstoff-verbrückten Heterometallkomplexen der Seltenen Erden eröffnet werden.

- (d) Die Untersuchungen zum Aufbau einer polynuklearen Seltenerd-Einheit um eine sphärische interstitielle Gruppe wie das Perrhenat-Anion stehen noch am Anfang. Bisher war das ReO_4^\ominus -Anion im Reaktionssystem nicht stabil. Möglicherweise ist die Sauerstoffaffinität der Siliciumatome so stark, daß schließlich die Bildung von Rhenium-Stickstoff-Bindungen erfolgt. An dieser Stelle müssen noch weitere Untersuchungen folgen.

Anhang

A Verzeichnis der Verbindungen

- 1** [Yb₄(μ₄-O)(NHPPh)₃(OSiMe₂NPh)₆Na₅(thf)₇] · THF
- 2** [Na₂(thf)₃Yb(OSiMe₂NPhSiMe₂O)(OSiMe₂NPh)(NHPPh)]₂
- 3** [{(NPh)₂C(NHPPh)}PrBr₂(thf)₃] · 1/2 THF
- 4** [{(NPh)₂C(NH₂)}SmBr₂(thf)₃] · 3/4 THF
- 5** [{(NPh)₂C(NH₂)}GdBr₂(thf)₃] · 3/4 THF
- 6** [{(NPh)₂C(NHPPh)}ErBr₂(thf)₃] · THF
- 7** [{(NPh)₂C(NH₂)}YbBr₂(thf)₃]
- 8** [{(NPh)₂C(NH₂)}₂Gd{(NPh)(NH)C(NHPPh)}]₂ · 2 THF
- 9** [{(NPh)₂C(NH₂)}₂Yb{(NPh)(NH)C(NHPPh)}]₂ · 2 THF
- 10** [Na(thf)₃{(NPh)₂C(NH₂)}₂Sm{(NPh)₂C(NH)}]₂
- 11** [Na(thf)₂{(NPh)₂C(NH₂)}₂Yb{(NPh)₂C(NH)}]₂
- 12** [{(NPh)₂C(μ₃-N)}Sm₂Br₃(thf)₄]₂ · 2 THF
- 13** [{(NPh)₂C(μ₃-N)}Gd₂Br₃(thf)₄]₂ · 2 THF
- 14** [{(NPh)₂C(μ₃-N)}Yb₂Br₃(thf)₄]₂ · 4 THF
- 15** [{(NPh)₂C(μ₃-N)}Sm₂Br₃(thf)₄]₂
- 16** [(Cp*)YbBr(thf)₂]₂
- 17** [Gd(dmf)₈]Br₃
- 18** [(N^tBu)(NH^tBu)W(μ₂-N^tBu)₂Sm(N(SiMe₃)₂)(μ₂-Br)]₂
- 19** [Li₃(thf)₂W(N^tBu)₄Br]₂ · 2 PhCH₃
- 20** [Na(μ₂-NH^tBu)(μ₂-N^tBu)(μ₃-N^tBu)W(N^tBu)]₂
- 21** [Na(thf)₂(μ₃-NPh)(μ₂-NPh)₂Re(NPh)]₂
- 22** [Na(thf)₂(μ₃-NPh)(μ₂-NPh)₂Re(NPh)]₂ · PhCH₃

B Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Bu	Butyl
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
DME	Dimethoxyethan
DMF	N,N-Dimethylformamid
DNA	Desoxyribonucleinsäure
(dpg) ^{n⊖}	Diphenylguanidid
(dppaS ₂) [⊖]	Bis(diphenylthiophosphorylamid)
L	Ligand
Ln	Lanthanoid
Me	Methyl
<i>n</i>	<i>neo</i>
Ph	Phenyl
RNA	Ribonucleinsäure
<i>t</i>	<i>tertiär</i>
thd	2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N',N'',N'''-Tetramethylethylendiamin

Abbildungsverzeichnis

1	Die Struktur von $[\text{Rb} \subset (2.2.2)]\text{SCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [4]	3
2	Der Cu_3 -Komplex $[\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_3)](\text{ClO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})$ [7]	4
3	Der Makrocyclus [bipy.bipy.bipy] [9]	4
4	Der Komplex $[\text{Eu}(\text{III}) \subset (\text{bpy.bpy.bpy})]$ und der beobachtete A-ET-E-Prozeß [10]	5
5	Das Kugel-Stab-Modell von $[\text{Pd}_6\text{L}_4]^{12\oplus}$ [13]	6
6	Die Liganden L^1 und L^2 in den Helicaten $[\text{Ln}_2(\text{L}^1)_3]^{6\oplus}$ [16] und $[\text{LnCo}(\text{L}^2)_3]^{5\oplus}$ [17]	7
7	Skizze des Helicats $[\text{LnCo}(\text{L}^2)_3]^{5\oplus}$ [17]	7
8	Die Struktur von $[\text{La}_8\text{L}_8]$ [18]	8
9	Die Struktur des Anions in $[\text{Cp}_3\text{Yb}_3(\text{Cl})_2(\text{Cl})_3(\text{thf})_3][\text{Cp}_6\text{Yb}_6(\text{Cl})(\text{Cl})_{12}]$ [20]	9
10	Die Struktur von $[\text{Cp}_{12}\text{Sm}_{12}(\mu_3\text{-Cl})_2] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ [20]	10
11	Das Yb_4 -Tetraeder und die koordinierenden Ligandatome von <u>1</u> im Kristall	14
12	Die Struktur von <u>1</u> im Kristall	16
13	Das $[\text{Yb}_2\text{Na}_2\text{O}_4\text{N}_2]$ -Gerüst und die koordinierenden Ligandatome von <u>2</u> im Kristall	18
14	Die Struktur von <u>2</u> im Kristall	20
15	Die Struktur von $\{(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{thf})\}_2(\mu\text{-OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{O})$ [38]	21
16	Der Oxasilylamidoligand in <u>1</u> sowie der N-Phenyl-bis(dimethylsilanolato)-Ligand in <u>2</u> und ihre Koordination an die Lanthanoidionen	22
17	Di- und Triphenylguanidin und ihre Koordinationsformen	23
18	Die Struktur von $[\text{Mo}(\text{Cp}^*)\{(\text{NPh})_2\text{C}(\text{NHPh})\}(\text{CO})_2]$ [42]	24
19	Der Ligand $(^i\text{PrAIP})^\ominus$ und die Koordination an ein Ln-Kation	25
20	Die Struktur von <u>4</u> , <u>5</u> und <u>7</u> im Kristall	26
21	Die Struktur von <u>3</u> und <u>6</u> im Kristall	28
22	Die Struktur von <u>8</u> im Kristall	29
23	Die Resonanz-Strukturen des monoanionischen Guanidid-Liganden	30
24	Die Struktur von $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)\{\eta^2\text{-(NPh)}_2\text{CNHPh}\}\text{Cl}]$ [45]	31
25	Das Kation von $[\text{Mo}_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{-(NPh)}_2\text{CNHPh}\}_4][\text{BF}_4]$ [48]	32
26	Die Struktur von <u>9</u> im Kristall	33
27	Die Struktur von <u>10</u> im Kristall	35
28	Die Struktur von <u>12</u> , <u>13</u> und <u>14</u> im Kristall	38
29	Die Struktur von <u>15</u> im Kristall	40

30	Die dargestellten Verbindungen mit Diphenylguanidin (= dpg) als anionischer Ligand	41
31	Die Struktur von <u>16</u> im Kristall	43
32	Die Struktur von $[(Cp^*)Yb(\mu-I)(thf)_2]_2$ [72]	45
33	Die Struktur des Kations von <u>17</u> im Kristall	46
34	Die Struktur von <u>18</u> im Kristall	50
35	Die Struktur von <u>19</u> im Kristall	53
36	Die Struktur von <u>20</u> im Kristall	55
37	Die Struktur von $[Li_2W(N^tBu)_4]$ [97] im Kristall	57
38	Die Struktur von <u>21</u> im Kristall	59
39	Die Struktur von $[Li(tmeda)Re(N^tBu)_4]$ [97] im Kristall	61

Literatur

- [1] *J.-M. Lehn*. *Angew. Chem.* **100**, 91 (1988).
- [2] *K. L. Wolf, H. Frahm, H. Harms*. *Z. Phys. Chem. Abt. B* **36**, 17 (1937).
- [3] *E. Fischer*. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **27**, 2985 (1894).
- [4] *B. Metz, D. Moras, R. Weiss*. *Chem. Commun.* S. 217 (1970).
- [5] *B. Dietrich, D. L. Fyles, T. M. Fyles, J.-M. Lehn*. *Helv. Chim. Acta* **62**, 2763 (1979).
- [6] *B. Dietrich, T. M. Fyles, J.-M. Lehn, L. G. Pease, D. L. Fyles*. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* S. 934 (1978).
- [7] *J. Comarmond, B. Dietrich, J.-M. Lehn, R. Louis*. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* S. 74 (1985).
- [8] *Y. Okuno, K. Uoto, O. Yonemitsu*. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* S. 1018 (1987).
- [9] *J.-C. Rodriguez-Ubis, B. Alpha, D. Plancherel, J.-M. Lehn*. *Helv. Chim. Acta* **67**, 2264 (1984).
- [10] *B. Alpha, J.-M. Lehn, G. Mathis*. *Angew. Chem.* **99**, 259 (1987).
- [11] *J. Rojo, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, O. Waldmann, P. Müller*. *Eur. J. Inorg. Chem.* S. 517 (1999).
- [12] *M. Albrecht*. *Angew. Chem.* **111**(23), 3671 (1999).
- [13] *M. Fujita, S.-Y. Yu, T. Kusakawa, H. Funaki, K. Ogura, K. Yamaguchi*. *Angew. Chem.* **110**(15), 2192 (1998).
- [14] *D. Parker, J. A. G. Williams*. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* S. 3613 (1996).
- [15] *A. D. Cutland, R. G. Malkani, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro*. *Angew. Chem.* **112**(15), 2801 (2000).
- [16] *C. Piguet, J.-C. G. Bünzli, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, A. F. Williams*. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8197 (1993).

- [17] *S. Rigault, C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner.* *Angew. Chem.* **110**(1/2), 178 (1998).
- [18] *J. Xu, N. Raymond.* *Angew. Chem.* **112**, 2857 (2000).
- [19] *R. Anwander.* *Angew. Chem.* **110**(5), 619 (1998).
- [20] *W. P. Kretschmer, J. H. Teuben, S. I. Troyanov.* *Angew. Chem.* **110**(1/2), 92 (1998).
- [21] *M. R. Bürgstein, P. W. Roesky.* *Angew. Chem.* **112**(3), 559 (2000).
- [22] *X.-M. Chen, S. M. J. Aubin, Y.-L. Wu, Y.-S. Yang, T. C. W. Mak, D. N. Hendrickson.* *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 9600 (1995).
- [23] *R. Kempe.* *Angew. Chem.* **112**, 478 (2000).
- [24] *J. Magull.* Habilitation, Universität Karlsruhe (1995).
- [25] *D. Drees, J. Magull.* *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**, 948 (1995).
- [26] *D. Drees, J. Magull.* *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620**, 814 (1994).
- [27] *M. Geissinger, J. Magull.* *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622**, 734 (1996).
- [28] *M. Geissinger.* Dissertation, Universität Göttingen (1998).
- [29] *U. Schaller.* Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1997).
- [30] *J. Magull.* unveröffentlichte Ergebnisse.
- [31] *W. Nugent, R. Harlow.* *Inorg. Chem.* **19**, 777 (1980).
- [32] *T. A. Bazhenova, R. M. Lobkovskaya, R. P. Shibaeva, A. E. Shilov, A. K. Shilova.* *J. Organomet. Chem.* **330**, 9 (1987).
- [33] *S. Kraut, J. Magull, U. Schaller, M. Karl, K. Harms, K. Dehnicke.* *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624**, 1193 (1998).
- [34] *G. Herberich, T. Spaniol, A. Fischer.* *Chem. Ber.* **127**, 1619 (1994).
- [35] *H. Bock, H. von Schnering, K. Ruppert, Z. Havlas, W. Bensch, W. Höhle.* *Angew. Chem.* **103**, 1197 (1991).

- [36] *E. Weiss, S. Corbelin, J. Kopf.* Chem. Ber. **124**, 2417 (1991).
- [37] *H. Bock.* Angew. Chem. **104**, 564 (1992).
- [38] *W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller.* Organometallics **10**, 134 (1991).
- [39] *H. Beyer, W. Walter, W. Francke.* „Lehrbuch der Organischen Chemie“, S. 379. S. Hirzel (1998).
- [40] *R. C. Mehrotra.* In *S. G. Wilkinson* (Hrsg.), „Comprehensive Coordination Chemistry“, S. 269. Pergamon Press (1987).
- [41] *F. Fromage, P. Delorme, V. Lorenzelli.* C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. A **276**, 651 (1973).
- [42] *J. R. da S. Maia, P. A. Gazard, M. Kilner, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard.* J. Chem. Soc., Dalton Trans. S. 4625 (1997).
- [43] *E. M. A. Ratilla, B. K. Scott, M. S. Moyness, N. M. Kostic.* Inorg. Chem. **29**, 918 (1990).
- [44] *H. K. Yip, C. M. Che, Z. Y. Zhou, T. C. W. Mak.* J. Chem. Soc., Chem. Commun. S. 1369 (1992).
- [45] *P. J. Bailey, L. A. Mitchell, S. Parsons.* J. Chem. Soc., Dalton Trans. S. 2839 (1996).
- [46] *M. B. Dinger, W. Henderson.* Chem. Commun. **2**, 211 (1996).
- [47] *P. J. Bailey, L. A. Mitchell, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, K. Verhorevoort, D. S. Wright.* Chem. Commun. S. 1351 (1996).
- [48] *P. J. Bailey, S. F. Bone, L. A. Mitchell, S. Parsons, K. J. Taylor, L. J. Yellowless.* Inorg. Chem. **36**, 867 (1997).
- [49] *M. K. T. Tin, G. P. A. Yap, D. S. Richeson.* Inorg. Chem. **37**, 6728 (1998).
- [50] *P. J. Bailey, A. J. Blake, M. Kryszczuk, S. Parsons, D. Reed.* J. Chem. Soc., Chem. Commun. S. 1647 (1995).
- [51] *P. J. Bailey, R. O. Gould, C. N. Harmer, S. Pace, A. Steiner, D. S. Wright.* Chem. Commun. S. 1161 (1997).

- [52] *M. Wedler, M. Noltemeyer, U. Pieper, H. G. Schmidt, D. Stalke, F. T. Edelmann.* *Angew. Chem.* **102**(8), 941 (1990). *Int. Ed. Engl.* (1990), 29, 894.
- [53] *M. Wedler, A. Recknagel, J. W. Gilje, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann.* *J. Organomet. Chem.* **426**, 295 (1992).
- [54] *M. Wedler, F. Knösel, U. Pieper, D. Stalke, F. T. Edelmann, H. D. Amberger.* *Chem. Ber.* **125**, 2171 (1992).
- [55] *R. Duchateau, C. T. van Wee, A. Meetsma, J. H. Teuben.* *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 4931 (1993).
- [56] *M. Wedler.* Dissertation, Universität Göttingen (1990).
- [57] *D. Drees.* Dissertation, Universität Karlsruhe (1995).
- [58] *F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor.* *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* S. 1 (1987).
- [59] *R. E. Maginn, S. Manstyrskyj, M. Dubeck.* *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 972 (1963).
- [60] *C. J. Schaverien.* In *F. G. Stone, R. West* (Hrsg.), „Advances in Organometallic Chemistry“, Bd. 36, S. 283. Academic Press (1994). (und darin aufgeführte Literatur).
- [61] *M. Karl, G. Seybert, W. Massa, S. Agarwal, A. Greiner, K. Dehnicke.* *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625**, 1405 (1999).
- [62] *R. Taube, H. Windisch, H. Hemling, H. Schumann.* *J. Organomet. Chem.* **555**, 201 (1998).
- [63] *S. Manstyrskyj, R. E. Maginn, M. Dubeck.* *Inorg. Chem.* **2**(5), 904 (1963).
- [64] *H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser.* *Chem. Rev.* **95**, 865 (1995).
- [65] *L. R. Morss.* *Chem. Rev.* **76**(6), 827 (1976).
- [66] *W. J. Evans, J. W. Grate, H. W. Choi, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood.* *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 941 (1985).
- [67] *W. J. Evans, D. K. Drummond, H. Zhang, J. L. Atwood.* *Inorg. Chem.* **27**, 575 (1988).

- [68] *W. J. Evans, G. W. Rabe, J. W. Ziller.* Inorg. Chem. **33**, 3072 (1994).
- [69] *C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, J. D. Smith.* J. Am. Chem. Soc. **116**, 12071 (1994).
- [70] *C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, Z. R. Lu, J. D. Smith.* Organometallics **15**, 4783 (1996).
- [71] *Z. Hou, A. Fujita, T. Yoshimura, A. Jesorka, Y. Zhang, H. Yamazaki, Y. Wakatsuki.* Inorg. Chem. **35**, 7190 (1996).
- [72] *S. P. Constantine, G. M. D. Lima, P. B. Hitchcock, J. M. Keates, G. A. Lawless.* Chem. Commun. S. 2421 (1996).
- [73] *A. Mandel, J. Magull.* Z. Anorg. Allg. Chem. **623**, 1542 (1997).
- [74] *L. N. Bochkarev, N. E. Molosnova, L. N. Zakharov, G. K. Fukin, A. I. Yaovsky, Y. T. Struchkov.* J. Organomet. Chem. **485**, 101 (1995).
- [75] *H. Lueken, J. Schmitz, W. Lamberts, P. Hannibal, K. Handrick.* Inorg. Chim. Acta **156**, 119 (1989).
- [76] *S. P. Sinha (Hrsg.).* „Systematics and the Properties of the Lanthanides“, Kap. 5, S. 153. D. Reidel Publishing Company (1983).
- [77] *Q. Huang, X. Wu, Q. Wang, T. Sheng, J. Lu.* Angew. Chem. **108**(8), 985 (1996). Int. Ed. Engl. **35**, 868.
- [78] *J. A. Cunningham, R. E. Sievers.* Inorg. Chem. **19**, 594 (1980).
- [79] *E. E. Castellano.* Inorg. Chim. Acta **146**, 123 (1988).
- [80] *R. E. Marsh.* Inorg. Chim. Acta **161**, 1 (1989).
- [81] *D. W. Knoeppel, J. Liu, E. A. Meyers, S. G. Shore.* Inorg. Chem. **37**, 4828 (1998).
- [82] *M. Chisholm, J. Rothwell.* „Comprehensive Coordination Chemistry“, Bd. 2: Ligands, Kap. Amido and Imido Metal Complexes, S. 161. Pergamon Press Kronberg (1987).
- [83] *A. A. Danopoulos, W. H. Leung, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. H. and.* Polyhedron **9**(21), 2625 (1990).

- [84] *P. J. Stewart, A. J. Blake, P. Mountford.* Inorg. Chem. **36**, 3616 (1997).
- [85] *E. Müller, J. Müller, F. Olbrich, W. Brüser, W. Knapp, D. Abeln, F. T. Edelmann.* Eur. J. Inorg. Chem. (1), 87 (1998).
- [86] *J. R. Hagadorn, J. Arnold.* Organometallics **17**, 1355 (1998).
- [87] *P. J. Stewart, A. J. Blake, P. Mountford.* Organometallics **17**, 3271 (1998).
- [88] *W. Nugent, R. Harlow.* J. Chem. Soc., Chem. Commun. S. 579 (1978).
- [89] *D. Smith, K. Allen, M. Carducci, D. Wigley.* Inorg. Chem. **31**, 1319 (1992).
- [90] *A. A. Danopoulos, C. J. Longley, G. Wilkinson, B. Hussain, M. B. Hursthouse.* Polyhedron **8**(22), 2657 (1989).
- [91] *W. Nugent.* Inorg. Chem. **22**, 965 (1983).
- [92] *U. Radius, J. Sundermeyer.* Chem. Ber. **125**, 2183 (1992).
- [93] *R. Schrock, R. DePue, J. Feldman, K. Yap, D. Yang, W. Davis, L. Park, M. Di-Mare, M. Schofield, J. Anhaus, E. Walborsky, E. Evitt, C. Krüger, P. Betz.* Organometallics **9**, 2262 (1990).
- [94] *T. C. Baldwin, S. Huber, M. Bruck, D. Wigley.* Inorg. Chem. **32**, 5682 (1993).
- [95] *J. Tacs, R. Cavell.* Inorg. Chem. **33**, 2635 (1994).
- [96] *D. Morrison, P. Rodgers, Y. Chao, M. Bruck, C. Grittini, T. Tajima, S. Alexander, A. Rheingold, D. Wigley.* Organometallics **14**, 2435 (1995).
- [97] *A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, B. Hussain, M. B. Hursthouse.* J. Chem. Soc., Chem. Commun. S. 896 (1989).
- [98] *A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse.* J. Chem. Soc., Dalton Trans. S. 2753 (1990).
- [99] *W. Nugent, R. Harlow.* Inorg. Chem. **18**(7), 2031 (1979).
- [100] *Y. Bai, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, M. Witt.* Chem. Ber. **125**, 825 (1992).
- [101] *H. C. Aspinall, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, K. D. Sales, N. P. C. Walker, B. Hussain.* J. Chem. Soc., Dalton Trans. S. 623 (1989).

- [102] *M. Westerhausen, M. Hartmann, A. Pfitzner, W. Schwarz.* Z. Anorg. Allg. Chem. **621**, 837 (1995).
- [103] *F. T. Edelmann, A. Steiner, D. Stalke, J. Gilje, S. Jagner, M. Häkausson.* Polyhedron **13**, 539 (1994).
- [104] *J. Noddack, W. Noddack.* Z. Anorg. Allg. Chem. **181**, 25 (1929).
- [105] *G. Brauer* (Hrsg.). „Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie“, Bd. 3, Kap. 27, S. 1634. Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 3 Aufl. (1981).
- [106] *H. W. Roesky, D. Hesse, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick.* Chem. Ber. **124**, 757 (1991).
- [107] *R. Hasselbring, H. W. Roesky, M. Noltemeyer.* Angew. Chem. **104**(5), 613 (1992).
- [108] *D. S. Williams, R. Schrock.* Organometallics **12**, 1148 (1993).
- [109] *J. C. Bryan, A. K. Burrell, M. M. Miller, W. H. Smith, C. J. Burns, A. P. Sattelberger.* Polyhedron **12**, 1769 (1993).
- [110] *K. Sasse.* In *E. Müller* (Hrsg.), „Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)“, Bd. XII/1, Kap. Schwefelhaltige Phosphinsäuren und deren Derivate, S. 273. Thieme Verlag (1963).
- [111] *A. Schmidpeter, J. Ebeling.* Chem. Ber. **101**, 815 (1968).
- [112] *M. Taylor, C. Carter.* J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 387 (1962).
- [113] *A. Mandel.* Dissertation, Universität Karlsruhe (1997).
- [114] *W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Atwood.* J. Am. Chem. Soc. **103**, 6507 (1981).
- [115] „SAINT — Programm zur Datenintegration, Siemens analytical X-ray systems Inc. Madison, Version 4.05“ (1995).
- [116] *G. M. Sheldrick.* „SHELXS-97. Program for Solution of Crystal Structures“. Göttingen (1997).
- [117] *G. M. Sheldrick.* „SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures“. Göttingen (1997).
- [118] *D. Cromer, J. B. Mann.* Acta Cryst. **A 24**, 321 (1986).

- [119] *G. Sheldrick*. „SADABS — Programm zur Absorptionskorrektur von Flächenzählerdaten“. Goettingen (1996).
- [120] *P. Debye*. Ann. Phys. **43**, 49 (1913).
- [121] *I. Waller*. Ann. Phys. **81**, 154 (1927).
- [122] *K. Brandenburg*. „DIAMOND — Visual Crystal Structure Information System, Version 2.1“. Crystal Impact K. Brandenburg & M. Berndt GbR, Bonn (1998).

An dieser Stelle möchte ich mich bei folgenden Personen aufrichtig dafür bedanken, daß sie zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Herrn Prof. Dr. Jörg Magull für die außergewöhnliche Betreuung und die große Unterstützung auf ganzer Linie
- Herrn Prof. Sheldrick für freundliche Bereitstellung des Röntgendiffraktometers
- Den Mitgliedern des Arbeitskreises in Karlsruhe und in Göttingen: Ruth „Rudi-Dudi“ Dinger, Lars Friedrich, Martin Geissinger, Lennart Göldner, Ulrich Hasselhof, Markus Hoffmann, Thomas Labahn, Alexander Mandel und Andreas Vielmäder für die Zusammenarbeit und die gute Atmosphäre
- Meinem Karlsruher Laborkollegen Marco Bettenhausen und den anderen Mitgliedern des AK Fenske in Karlsruhe
- Frau Dr. Herbst-Irmer für die Hilfe bei der Kristallstrukturanalyse von 6
- Herrn Haupt und allen Mitarbeitern in der Werkstatt für die rege Hilfe bei technischen Problemen sowie Herrn Schlette für die Reparaturen und Anfertigungen von Glasgeräten
- Herrn Dr. G. Elter und seiner Abteilung für die Anfertigung der NMR-Spektren, Herrn Matthias Hesse für die IR-Spektren und Herrn Dr. Böhler und seiner Abteilung für die Anfertigung der Massenspektren
- Den Mitgliedern des AK Klingebiel und des AK Elter Eike Gellermann, Thomas Groh, Bettina Jaschke, Peter Neugebauer und Egbert von Steuber für die unvergeßlichen Stunden in- und außerhalb des Institutes
- Ganz besonders meinen Eltern und meiner Familie für die stete Unterstützung, ohne die das Studium und diese Arbeit nicht möglich gewesen wären

Lebenslauf

Name	Ulrich Horst Schaller
Geburtsdatum	27.08.1968
Geburtsort	Neuenbürg (Enzkreis)
Eltern	Günther und Erika Schaller, geb. Nester
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch
1974 – 1978	Grundschule Wildbad im Schwarzwald
1978 – 1983	Progymnasium Wildbad
1983 – 1987	Hermann-Hesse-Gymnasium Calw
Mai 1987	Allgemeine Hochschulreife
Mai 1987 – Feb. 1988	Aushilfsangestellter in der Landeslinik Nordschwarzwald Calw-Hirsau
Juli 1988 – Feb. 1990	Zivildienst in der Landeslinik Nordschwarzwald Calw-Hirsau
April 1990	Beginn des Studiums der Chemie (Diplom) an der Universität Karlsruhe (TH)
April 1993	Diplom-Vorprüfung
Juni 1996	Diplom-Hauptprüfung
Juli 1996 – Feb. 1997	Diplomarbeit bei Priv.-Doz. Dr. J. Magull am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
März 1997	Beginn der Dissertation bei Priv.-Doz. Dr. J. Magull am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
August 1997	Fortsetzung der Dissertation bei Prof. Dr. J. Magull am Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen
01.11.2000	Promotionsprüfung
März – Juli 1997	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
seit August 1997	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen