

**Synthesen und Strukturen  
neuer Lanthanoid- und Quecksilberkomplexe  
mit  
polyfunktionellen Ligandensystemen**

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

vorgelegt von  
Thomas Labahn  
aus Lübbecke

Göttingen 2002

D7

Referent: Prof. Dr. J. Magull

Korreferent: Prof. Dr. U. Klingebiel

Tag der mündlichen Prüfung: 30.10.2002

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Die Bedeutung der Seltenen Erden	1
1.2	Die Chemie der Seltenen Erden	2
1.3	Ambidente Liganden	4
1.4	Ein polyfunktionelles Ligandensystem	5
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>8</b>
<b>3</b>	<b>Gang der Untersuchung</b>	<b>10</b>
3.1	Mehrkernige Komplexe Seltener Erden mit ambidenten Liganden	10
3.1.1	Die Struktur von $[\text{K}(\text{18-Krone-6})\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{NCS})_2]_\infty$	<b>1</b> 10
3.1.2	Die Strukturen von $[\text{K}(\text{18-Krone-6})\text{Cp}^{\text{Bz}_2}\text{Ln}(\text{NCS})_2]_\infty$	<b>2 und 3</b> 14
3.1.3	Die Struktur von $[\text{Hg}(\text{SCN})_4\text{Y}(\text{NCS})(\text{thf})_3]_\infty$	<b>4</b> 18
3.2	Umsetzungen polyfunktioneller Liganden mit Lanthanoiden und Quecksilber	23
3.2.1	Die Struktur von $[\text{Na}(\text{dppaS}_2)]_\infty$	<b>5</b> 23
3.2.2	Die Struktur von $[(\eta^3\text{-dppaS}_2)\text{YBr}_2(\text{thf})_2] \cdot \frac{1}{2} \text{THF}$	<b>6</b> 26
3.2.3	Die Struktur von $[(\eta^2\text{-dppaS}_2\text{H})\text{HgBr}_2]$	<b>7</b> 28
3.2.4	Die Struktur von $[(\text{dppaS}_2)(\text{NHC}_6\text{H}_{11})_2\text{C}(\text{NHPH})]$	<b>8</b> 31
3.2.5	Die Struktur von $[(\eta^2\text{-dppaO}_2)\text{Sm}(\mu_2\text{-dppaO}_2)(\mu_2\text{-HCO}_3)_2]$	<b>9</b> 33
3.2.6	Die Struktur von $[(\text{dppaSH})(\text{thf})]$	<b>10</b> 36
3.2.7	Die Strukturen von $[(\eta^2\text{-dppaSH})\text{HgBr}_2]$ und $2[(\eta^2\text{-dppaSH})\text{HgBr}_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	<b>11 und 12</b> 37
3.2.8	Die Struktur von $\alpha\text{-dpppS}_2\text{H}$	<b>13</b> 40
3.2.9	Die Strukturen von $[\text{Na}(\eta^2\text{-}\alpha\text{-dpppS}_2)(\text{thf})_3]$ und $[\text{Na}(\eta^2\text{-}\alpha\text{-dpppS}_2)(\text{thf})_3] \cdot 2 \text{THF}$	<b>14 und 15</b> 42
3.2.10	Die Struktur von $[(\eta^3\text{-}\alpha\text{-dpppS}_2\text{H})\text{Hg}(\mu\text{-Br})_2][\text{Hg}_2\text{Br}_6]$	<b>16</b> 45
3.2.11	Die Struktur von $[(\text{dpppS}_2)\text{HgBr}]_\infty$	<b>17</b> 48
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>50</b>
4.1	Allgemeines	50
4.2	Spektroskopische Untersuchungen	50
4.3	Massenspektrometrie	51
4.4	Darstellung der Edukte	51

4.4.1	Darstellung von Lanthanoid(III)bromiden	51
4.4.2	Darstellung von 2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,5,6-tetramethyl- $\gamma$ -pyron	52
4.4.3	Darstellung von 2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon	52
4.4.4	Darstellung von 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien ( $Cp^*H$ )	53
4.4.5	Darstellung von Benzyltetramethylcyclopentadien ( $Cp^{Bz}H$ )	53
4.4.6	Darstellung von Bis(diphenylthiophosphoryl)amin ( $dppaS_2H$ )	54
4.4.7	Darstellung von 2-(Bis(diphenylthiophosphoryl))methylpyridin ( $\alpha$ - $dpppS_2H$ )	54
4.4.8	Darstellung von Diphenylthiophosphoryl(diphenylphosphan)- amin ( $dppaS_2H$ )	55
4.5	Darstellung von $[K(18\text{-Krone-}6)Cp^*_2Yb(NCS)_2]_\infty$ <b>1</b>	56
4.6	Darstellung von $[K(18\text{-Krone-}6)Cp^{Bz}_2Yb(NCS)_2]_\infty$ <b>2</b>	56
4.7	Darstellung von $[K(18\text{-Krone-}6)Cp^{Bz}_2Y(NCS)_2]_\infty$ <b>3</b>	57
4.8	Darstellung von $[Hg(SCN)_4Y(NCS)(thf)_3]_\infty$ <b>4</b>	57
4.9	Darstellung von $[Na(dppaS_2)]_\infty$ <b>5</b>	57
4.10	Darstellung von $[(\eta^3\text{-}dppaS_2)YBr_2(thf)_2] \cdot \frac{1}{2} THF$ <b>6</b>	58
4.11	Darstellung von $[(\eta^2\text{-}dppaS_2H)HgBr_2]$ <b>7</b>	58
4.12	Darstellung von $[(dppaS_2)(NHC_6H_{11})_2C(NHPh)]$ <b>8</b>	58
4.13	Darstellung von $[(\eta^2\text{-}dppaO_2)Sm(\mu_2\text{-}dppaO_2)(\mu_2\text{-}HCO_3)]_2$ <b>9</b>	59
4.14	Darstellung von $[(dppaSH)(thf)]$ <b>10</b>	59
4.15	Darstellung von $[(\eta^2\text{-}dppaSH)HgBr_2]$ <b>11</b>	60
4.16	Darstellung von $2[(\eta^2\text{-}dppaSH)HgBr_2] \cdot CH_2Cl_2$ <b>12</b>	60
4.17	Darstellung von $\alpha$ - $dpppS_2H$ <b>13</b>	60
4.18	Darstellung von $[Na(\eta^2\text{-}\alpha\text{-}dpppS_2)(thf)_3]$ <b>14</b>	61
4.19	Darstellung von $[Na(\eta^2\text{-}\alpha\text{-}dpppS_2)(thf)_3] \cdot 2 THF$ <b>15</b>	61
4.20	Darstellung von $[(\eta^3\text{-}\alpha\text{-}dpppS_2H)Hg(\mu\text{-}Br)]_2[Hg_2Br_6]$ <b>16</b>	61
4.21	Darstellung von $[(dpppS_2)HgBr]_\infty$ <b>17</b>	62
<b>5</b>	<b>Kristallstrukturuntersuchungen</b>	<b>63</b>
5.1	Gang der Kristallstrukturuntersuchungen	63
5.1.1	Datenreduktion	63
5.1.2	LP-Korrektur	64
5.1.3	Absorptionskorrektur	64
5.1.4	Raumgruppenbestimmung	66

5.1.5	Strukturlösung	66
5.1.6	Strukturverfeinerung	68
5.1.7	Gütekriterien	69
5.2	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [K(18-Krone-6)Cp* <sub>2</sub> Yb(NCS) <sub>2</sub> ] <sub>∞</sub> <b>1</b>	71
5.3	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [K(18-Krone-6)Cp <sup>Bz</sup> <sub>2</sub> Yb(NCS) <sub>2</sub> ] <sub>∞</sub> <b>2</b>	77
5.4	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [K(18-Krone-6)Cp <sup>Bz</sup> <sub>2</sub> Y(NCS) <sub>2</sub> ] <sub>∞</sub> <b>3</b>	84
5.5	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [Hg(SCN) <sub>4</sub> Y(NCS)(thf) <sub>3</sub> ] <sub>∞</sub> <b>4</b>	91
5.6	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [Na(dppaS <sub>2</sub> )] <sub>∞</sub> <b>5</b>	95
5.7	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [(η <sup>3</sup> -dppaS <sub>2</sub> )YBr <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> ] · ½ THF <b>6</b>	99
5.8	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [(η <sup>2</sup> -dppaS <sub>2</sub> H)HgBr <sub>2</sub> ] <b>7</b>	104
5.9	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [(dppaS <sub>2</sub> )(NHC <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> C(NHPh)] <b>8</b>	108
5.10	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [(η <sup>2</sup> -dppaO <sub>2</sub> )Sm(μ <sub>2</sub> -dppaO <sub>2</sub> )(μ <sub>2</sub> -HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <b>9</b>	113
5.11	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [(dppaSH)(thf)] <b>10</b>	119
5.12	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [(η <sup>2</sup> -dppaSH)HgBr <sub>2</sub> ] <b>11</b>	123
5.13	Daten zur Kristallstrukturanalyse von 2[(η <sup>2</sup> -dppaSH)HgBr <sub>2</sub> ] · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <b>12</b>	127
5.14	Daten zur Kristallstrukturanalyse von α-dpppS <sub>2</sub> H <b>13</b>	133
5.15	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [Na(η <sup>2</sup> -α-dpppS <sub>2</sub> )(thf) <sub>3</sub> ] <b>14</b>	137
5.16	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [Na(η <sup>2</sup> -α-dpppS <sub>2</sub> )(thf) <sub>3</sub> ] · 2 THF <b>15</b>	142
5.17	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [(η <sup>3</sup> -α-dpppS <sub>2</sub> H)Hg(μ-Br)] <sub>2</sub> [Hg <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> ] <b>16</b>	147
5.18	Daten zur Kristallstrukturanalyse von [(dpppS <sub>2</sub> )HgBr] <sub>∞</sub> · ¾ CH <sub>3</sub> CN <b>17</b>	151
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>155</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>159</b>
7.1	Verzeichnis der Verbindungen	159

7.2	Verzeichnis der Abbildungen	160
7.3	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	162
7.4	Liste der Publikationen	163
7.5	Literatur	167

# 1 Einleitung

## 1.1 Die Bedeutung der Seltenen Erden

Die Lanthanoide waren bis vor ca. dreißig Jahren eine Gruppe von Elementen, die nur eine geringe Bekanntheit besaßen. Das lag an ihrer relativ späten Entdeckung, denn erst 1794 stieß der finnische Forscher Johann Gadolin in einem aufgefundenen Mineral auf eine neue Erde, die später den Namen „Yttererde“ erhielt. 9 Jahre später entdeckte J. J. Berzelius eine weitere unbekannte Erde, die er „Ceriterde“ nannte. Damit begannen eine Reihe von Untersuchungen, in deren Verlauf sich die bis dahin für einheitlich gehaltenen Erden in weitere Substanzen unterteilen ließen. Die für eine solch große Gruppe von Elementen ungewöhnliche chemische Ähnlichkeit erschwerte die Trennung und Identifikation der einzelnen Lanthanoide. Den Begriff „Selten“ trägt diese Gruppe zu unrecht, denn die Häufigkeit des nach Promethium<sup>1)</sup> seltensten Lanthanoid Europium übertrifft die der Edelmetalle Gold und Platin bei weitem und ist etwa so häufig wie Silber.

Die Zurückhaltung in Bezug auf die Lanthanoide hält selbst heute noch an. Ein Streifzug durch moderne Lehrbücher vermag den Leser nicht mehr als rudimentär in die Chemie der Lanthanoide einzuführen. Obwohl die Aufmerksamkeit von Zeit zu Zeit durch wichtige Entdeckungen auf die gar nicht so seltenen „Seltenden Erden“ gelenkt wird, lässt das Interesse auch schnell wieder nach. Die Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleitfähigkeit im Jahre 1986<sup>2)</sup> erreichte mit einer Sprungtemperatur von 90 K für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  einen Höhepunkt<sup>[1]</sup>. Damit konnte erstmals Supraleitfähigkeit bei Temperaturen realisiert werden, die sich durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff erreichen ließen und nicht mehr auf die technisch aufwendige Helium-Kühlung angewiesen war.

Dabei spielen die Lanthanoide nicht nur bei technischen Anwendungen eine Rolle, sondern haben z. B. in der Medizin<sup>[2]</sup> Einzug gehalten. Als Kontrastmittel werden paramagnetische Gadolinium(III)-Komplexe in der magnetischen Resonanz oder Kernspintomographie diagnostisch eingesetzt. So wird die Gadopentetsäure, ein anionischer Chelatkomplexe mit DTPA<sup>3)</sup> oder das neutrale Gadoteridol (Prohance®)

---

<sup>1)</sup> Der Anteil von Promethium an der Lithosphäre beträgt unter 10<sup>-19</sup>%.

<sup>2)</sup> Müller und Bednorz erhielten dafür 1987 den Nobelpreis für Physik.

<sup>3)</sup> DTPA: Diethylen-triamin-N,N,N',N'',N''-pentaacetat

je nach Anwendungsbereich für die Ganzkörper-NMR-Tomographie oder im Zentralen Nervensystem eingesetzt.

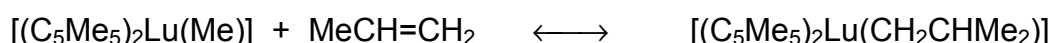
Im alltäglichen Leben trifft man Lanthanoide in recht unscheinbarer Form wieder. Starke Permanent-Magnete bestehen aus Seltenerdwerkstoffen, wie SmCo- oder NdFeB-Legierungen. Sie zeichnen sich durch ihre besonders guten magnetischen Eigenschaften hinsichtlich Stabilität und Energieerhalt aus und stehen damit in direkter Konkurrenz zu den verbreiteten Hartferritmagneten. In der Lasertechnik werden Seltenerd-Ionen, wie  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  und  $\text{Er}^{3+}$  eingesetzt. Im Gegensatz zu den Seltenen Erden besitzen Übergangsmetall-Ionen meist sehr breite Absorptions- und Emissionsbanden, die für die Konstruktion von durchstimmbaren Festkörper-Lasern benutzt werden können. Bei diesen Ionen finden die optischen Übergänge in der äußeren 3d-Elektronenschale statt, so dass sie durch die umgebenden, schwingenden Wirtsgitterionen stark gestört werden.

## 1.2 Die Chemie der Seltenen Erden

Die Lanthanoide, also die Elemente der 3. Gruppe Scandium, Yttrium, Lanthan und die darauf folgenden Übergangselemente Cer bis Lutetium, weisen, im Gegensatz zu den Übergangsmetallen einer Periode, ein sehr ähnliches chemisches Verhalten auf. In den meist dreiwertigen Metallzentren herrscht die  $d^0$ -Valenzelektronenkonfiguration vor. Die weiter innen liegenden f-Orbitale haben mit ihrer unterschiedlichen Elektronenzahl einen nur geringen Einfluss auf das chemische Verhalten, da die f-Orbitale bei Raumtemperatur fast vollständig durch die  $5s^25p^6$ -Orbitale abgeschirmt sind. Die Wechselwirkungen der Lanthanoide mit Liganden werden von einem stark polaren bis ionischen Charakter dominiert. Der Radius, die geringe Überlappung mit den Ligandorbitalen und der stark elektropositive Charakter der Seltenen Erden resultieren in der Tendenz die Koordinationssphäre mit möglichst vielen, dafür aber schwach gebundenen, Liganden zu vervollständigen. Durch die hohen Koordinationszahlen, acht bis elf ist keine Seltenheit, kommt es nur schwerlich zur Ausbildung eines regelmäßigen Koordinationspolyeders. Zum Beispiel werden in den Verbindungen  $[\text{Gd}(\text{dmf})_9]\text{Br}_3$ <sup>[3]</sup> und  $[(\text{dmf})_{10}\text{Sm}_2(\text{Ni}(\text{CN})_4)_3]_\infty$ <sup>[4]</sup> die Koordinationspolyeder als verzerrte quadratische Antiprismen beschrieben. Eine neunfache Koordination geht Neodym in  $[\text{Nd}(\text{dmf})_3(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$  ein, dabei handelt es sich um ein dreifach überkapptes trigonales Prisma<sup>[5, 6]</sup>.



Betrachtet man das Spektrum der Elemente mit denen die Selten Erden Bindungen eingehen, so stößt man unweigerlich auf die Kohlenstoff-Lanthanoidbindung. Umsetzungen der Lanthanoid(III)chloride mit Methyllithium führen zu dem Anion  $[\text{Ln}(\text{CH}_3)_6]^{3-}$ , welches aber nur in Gegenwart von chelatisierenden Liganden zu isolieren ist. Bei der Verwendung von TMEDA koordinieren im oktaedrischen Seltenerdkomplex jeweils zwei Methylgruppen an ein  $\text{Li}(\text{TMEDA})$ -Addukt[7]. Weitere Beispiele für  $\sigma$ -gebundene Alkyl-Ln-Komplexe sind das Dimer  $[\text{Cp}^*_2\text{Lu}(\text{CH}_3)]_2$  und das kinetisch stabilisierte Monomer  $[\text{Cp}^*_2\text{Y}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]$ . Die sperrigen  $\text{Cp}^*$ -Liganden schirmen das Zentralion ab und stabilisieren somit die Kohlenstoff-Lanthanoid-Bindung. Die erste Verbindung zeigt bei der Propylenpolymerisierung eine erstaunliche katalytische Aktivität[8], während die zweite Verbindung als Vorstufe für die Synthese von  $[\text{Cp}^*_2\text{Y}(\mu_2\text{-H})]_2$ [9] dient. Die Verbindungsklasse der Seltenerdhydride zeigt bei einer Vielzahl von Reaktionen katalytische Aktivitäten. Die Palette der Edukte reicht von Olefinen über Dienen bis hin zu Alkinen und umfasst Reaktionen wie Hydrierungen[10, 11], Oligo-[12] und Polymerisierungen[12, 13], Hydroaminierung[14] und Hydroborierungen[15]. Als entscheidender Schritt bei der Olefinpolymerisierung wurde die Insertion des ungesättigten Kohlenwasserstoffs in die Kohlenstoff-Lanthanoid-Bindung identifiziert. Die Verbindung Methyl-bis(pentamethylcyclopentadienyl)lutetium kann dabei als Modelverbindung dienen, da hier die Insertion von Propylen in die Lu-C-Bindung reversibel verläuft[16],[17]:



Nun ist die Insertion in die Seltenerd-Kohlenstoff-Bindung nicht allein auf Verbindungen mit Kohlenstoffdoppelbindungen beschränkt. Als nahezu klassisch kann man die aus der Übergangsmetallchemie bekannten Insertionsreaktionen mit Kohlenmonoxid bezeichnen. Man beobachtet bei den Lanthanoiden oft mehrfache Insertion unter Ausbildung von C-C-Bindungen, so dass beispielsweise aus vier Kohlenmonoxidmolekülen  $\mu_2$ -verbrückende 1,2-Diketylethen-1,2-diolato-Liganden entstehen[18],[11]. Die Reaktion bleibt auf einer Stufe stehen, in der nur noch Sauerstoffatome an das Seltenerdion koordinieren. Die Insertion erfolgt anscheinend nur solange, bis keine Ln-C- $\sigma$ -Bindung mehr vorliegt.

Weitere erfolgreiche Insertionen wurden mit Nitrilen[12] und Distickstoffmonoxid[19] beobachtet. Im letzten Fall wurde, zur Stabilisierung und gleichzeitig als kohlenstoffhaltige Gruppierung, ein Benzyligand eingesetzt. Die wahlweise aus den

Umsetzungen von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)lanthanoid(III)bromiden mit Kaliumbenzyl[20] oder auch durch Umsetzungen von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)lanthanoid(III)hydriden mit Toluol in Gegenwart von Cyclohexen[21] gewonnenen Komplexe des Typus  $[\text{Cp}^*_2\text{LnBz}(\text{thf})]$  reagieren unter einfacher Insertion von  $\text{N}_2\text{O}$  zu der dimeren Verbindung  $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NNO})]_2$ [19]. Und auch hier endet die Reaktion, wenn keine Ln-C- $\sigma$ -Bindungen mehr vorliegen, mit einfacher Insertion bei gleichzeitiger Bildung eines Benzylidiazotatoliganden.

### 1.3 Ambidente Liganden

Ende des 19. Jahrhunderts erkannte Jørgensen, dass sich bei Umsetzungen von  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  mit Natriumnitrit je nach weiterer Verfahrensweise ein roter oder ein gelber Komplex mit der jeweilig gleichen Elementarzusammensetzung  $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]$  isolieren ließen. Die beiden Komplexe sollten sich, wie schon früh erkannt wurde, nur durch die unterschiedliche Koordination der  $\text{NO}_2^-$ -Gruppe an das Cobaltzentrum unterscheiden. Das Nitrition besitzt zwei verschiedene Donoratome und ist als ambidenter Ligand in der Lage Bindungsisomeren hervorzurufen. Solange es sich bei den Komplexen um mononukleare Verbindungen handelte, reichte die Kennzeichnung der verschiedenen Koordinationsformen durch Zusätze wie Nitrito-*N* oder Nitrito-*O* im Namen der Verbindung. Der Übergang zu komplizierteren Verbindungen mit mehreren Metallzentren erforderte eine erweiterte Kennzeichnung der Bindungsverhältnisse. So wurde z. B. die Haptizität  $\eta$  eingeführt, die beschreibt, mit wie vielen Donoratomen ein Ligand an ein Zentrum koordiniert.

Der Bindungsmodus eines ambidenten Liganden hängt grundsätzlich von der Natur des Metallzentrums ab. Besitzt das Metallion einen nach *Pearson*[22] weichen Säurecharakter, so wird es bevorzugt das weichere Donoratom eines ambidenten Liganden binden. Ein hartes Metallion wird umgekehrt das härtere Donoratom bevorzugen. In Grenzfällen lässt sich durch die Wahl weiterer Liganden am Zentrum oder durch Änderungen der Synthesebedingungen die Tendenz zur Wahl des Donoratoms beeinflussen[23], [24]. Beispiele für einfache ambidente Liganden im klassischen Sinne sind das Thiocyanat-, das Cyanid- und das Nitrition.

## 1.4 Ein polyfunktionelles Ligandensystem

Seit den siebziger Jahren wurde die Chemie der Seltenen Erden von Cp- und Cp\*-Liganden bestimmt. Zwischenzeitlich wurde ihre Dominanz so groß, dass 90% aller Organometallkomplexe der Lanthanoide Cp und Derivate davon enthalten sollten. Doch Mitte der achtziger Jahre verstärkte sich der Trend nach Alternativen zu suchen und eine cyclopentadienylfreie Chemie zu entwickeln[25].

Auf der Seite der sauerstoffhaltigen Liganden wurde die Entwicklung durch die Hochtemperatur-Supraleitfähigkeit von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , die Entwicklung von löslichen Seltenerdkomplexen für MOVCD-Zwecke[26] und das Sol-Gel-Verfahren[27],[28] entscheidend gefördert. Um als Alternative zur Cyclopentadienyl-Chemie bestehen zu können, mussten die mit anderen Liganden dargestellten Komplexe weitere austauschbare funktionelle Reste enthalten. Viele entwickelte Ligandensysteme führen jedoch zu Sandwich-Komplexen, die keine Folgechemie in Konkurrenz zur Cp-Chemie mehr zuließen. Als Beispiel dafür sei das Tetramethyl-dibenzotetraaza[14]annulen  $((\text{TMTAA})\text{H}_2)$ [29],[30] aufgeführt. Nachgesucht wurden also Ligandensysteme, die sich flexibel an das jeweilige Zentralatom anpassen, den entstandenen Komplex ausreichend stabilisieren konnten und eine konkurrenzfähige Folgechemie besaßen.

All diese Eigenschaften treffen auf die Gruppe der Bis(diorganochalkogenophosphoryl)amine  $\text{R}_2\text{P}(\text{E})\text{NHP}(\text{E})\text{R}_2$  und -methane  $\text{R}_2\text{P}(\text{E})\text{CH}_2\text{P}(\text{E})\text{R}_2$  zu.

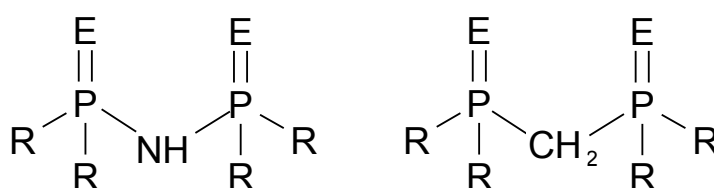


Abbildung 1-1: Das Ligandensystem Bis(diorganochalkogenophosphoryl)amin und -methan

Aus dem Ligandensystem sind drei Positionen besonders hervorzuheben. Die zwei Chalkogenatome stellen die Donoratome des Liganden dar. Sie können identisch oder auch unsymmetrisch sein. Damit sollte die primäre Kontaktstelle zum Zentralatom, je nach dessen Beschaffenheit, angepasst werden können. Für die sterische Abschirmung sorgen die Diorganogruppen an den Phosphoratomen. Sie lassen sich je nach Löslichkeit oder notwendiger Abschirmung von Methyl- bis hin zu

Phenylgruppen variieren. Zuletzt sei auf das zentrale Atom im Ligandenbackbone verwiesen. Ein Stickstoffatom an dieser Position hat maßgeblichen Einfluss auf die Größe des Liganden und im deprotonierten System auf die Delokalisierung der negativen Ladung im Backbone.

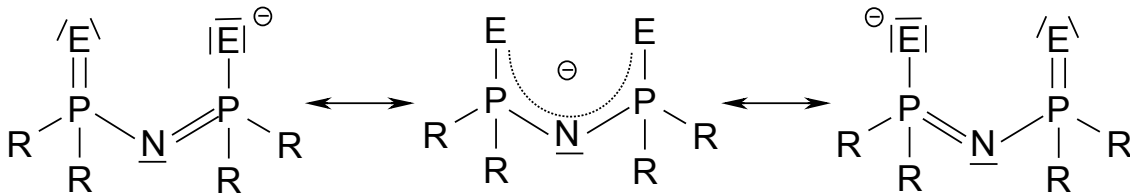


Abbildung 1-2: Mesomere Grenzstrukturformeln der Bis(diorganoalkoxyphosphoryl)amide

Befindet sich ein Kohlenstoffatom an dieser Position, so ist entweder eine weitere Substitution mit anderen funktionellen Gruppen oder die zweifache Deprotonierung des Liganden möglich.

Die unterschiedlichen Koordinationsformen<sup>[31-37]</sup> sollen anhand des  $\text{dppaE}_2\text{H}$ -Liganden beispielhaft aufgezeigt werden. Die Bis(diorganoalkoxyphosphoryl)amine können aufgrund des sauren Charakters des Aminwasserstoffatoms leicht mit Basen wie  $\text{NaN}(\text{TMS})_2$ ,  $n\text{-BuLi}$  oder  $\text{KO}^t\text{Bu}$  in die deprotonierte Spezies überführt werden.

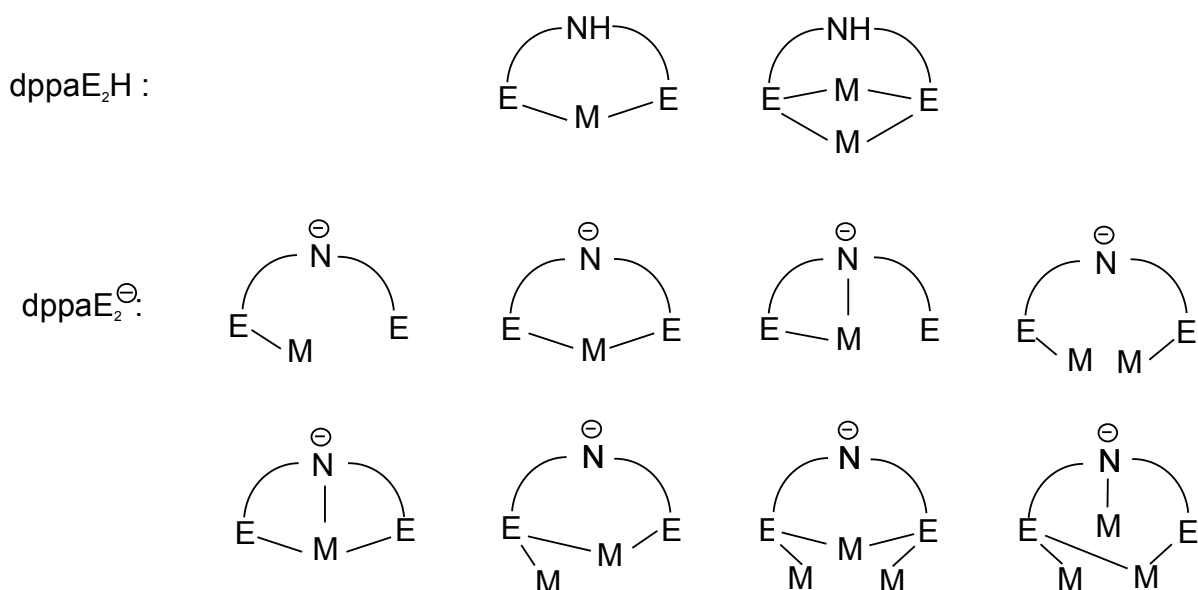


Abbildung 1-3: Unterschiedliche Koordinationsformen des protonierten und deprotonierten  $\text{dppaE}_2$ -Liganden

Der Ligand ist sehr vielseitig einsetzbar. Gegenüber weicheren Metallen dominiert die  $\eta^2$ -artige Koordinationsform und chelatisiert das Metallion über die beiden Chalkogenatome. Je härter ein Metallion im Sinne des *Pearson*-Prinzips ist, desto eher wird die Verknüpfung über das Stickstoffatom anstelle eines Chalkogenatoms beobachtet. Verfolgt man die Koordinationsformen bis hin zu den Lanthanoiden, so findet man bei ausreichendem Raumangebot fast ausschließlich die  $\eta^3$ -artige [38],[39].

## 2 Aufgabenstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen systematische Untersuchungen zeigen, inwiefern das Bis(diorganochalkogenophosphoryl)amin und –methanligandensystem in der Lage ist, mehrkernige Komplexe der Lanthanoide zu bilden. Dazu sollen einkernige Komplexe mit definierter Ligandenhülle als Ausgangsmaterial synthetisiert werden. Schließlich sollen durch Ligandentransformation in der Koordinationssphäre mehrkernige Verbindungen dargestellt werden. Modifikationen der Ligandensysteme unterstützen hierbei die Verbrückung zwischen den monomeren Einheiten.

Von Interesse ist die Frage, ob sich auch heteronukleare Komplexe mit diesen Ligandensystemen aufbauen lassen. Voraussetzung hierfür ist die klare Definition der Ausgangskomplexe. Geeignet für diese Untersuchungen sind die späten Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen. Der im Vergleich zu den Lanthanoiden weiche Charakter der Metalle soll eine eindeutige Reaktionsführung und Produktbildung ermöglichen. Nur wenn die unterschiedlichen Koordinationsformen des Liganden exakt verstanden sind, lässt sich die Bildung mehrkernigen Komplexe richtig vorhersagen.

Für die Untersuchungen an den späten Übergangsmetallen wurde Quecksilber exemplarisch ausgesucht. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse werden die Produkte im Festkörper untersucht.

Beispielhaft für die auf diesem Gebiet bisher geleistete Arbeit sind die Umsetzungen eines Ligand-Kupfer-Komplexes mit Lanthanoid(III)nitraten<sup>[40-42]</sup>. In der relativ starren Koordinationsumgebung des Liganden sind ein Übergangsmetall und ein Lanthanoid(III)ion eingebettet.

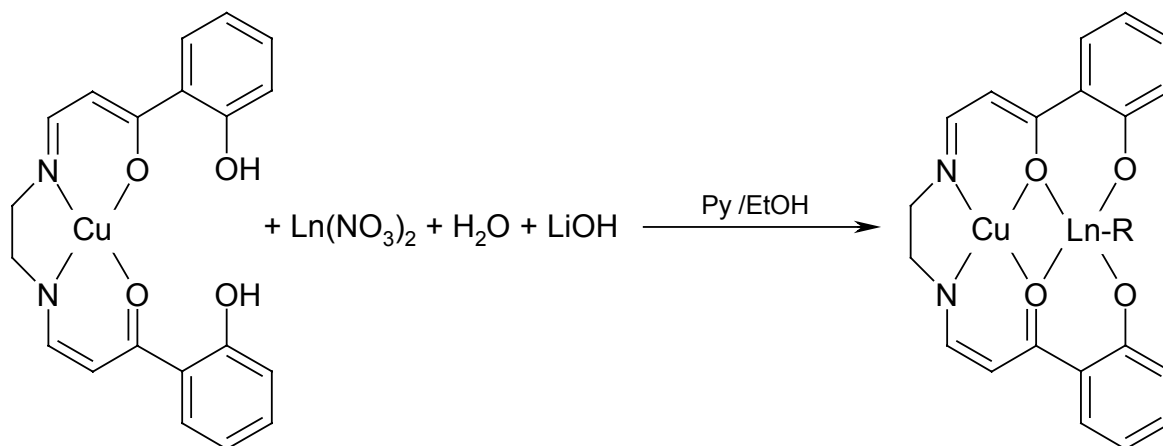


Abbildung 2-1: Beispiel für mehrkernige Heterometall-Komplexe der Lanthanoide  
(Ln = La, Nd, Eu, Ho, Yb, Lu)

Ein Trend der letzten Jahre ist die Entwicklung von Nanopartikeln. Von Verbindungen wie  $[\text{La}_8\text{Cu}_{12}(\mu\text{-OH})_{24}(\text{NO}_3)_{21.2}(\text{Hmhp})_{13}(\text{H}_2\text{O})_{5.5}][\text{NO}_3]_{2.8} \cdot 2 \text{Hmhp}$ <sup>[43]</sup><sup>4)</sup> oder  $[\text{Gd}_6\text{Cu}_{12}(\mu_{12}\text{-ClO}_4)(\mu_3\text{-OH})_{24}(\mu\text{-pyb})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{18}][\text{ClO}_4]_{17} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ <sup>[44]</sup><sup>5)</sup> erhofft man sich neue magnetische Eigenschaften und Erkenntnisse über intermetallische Wechselwirkungen im Rahmen der Nanopartikelbildung.

<sup>4)</sup> Hmhp = 6-Methyl-2-hydroxypyridin

<sup>5)</sup> pyb = Pyridinacetat

### 3 Gang der Untersuchung

#### 3.1 Mehrkernige Komplexe Seltener Erden mit ambidenten Liganden

In die Lanthanoid-Kohlenstoff-Bindung lassen sich, wie in Kap. 1.2 ausgeführt, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Nitrile und Distickstoffmonoxid insertieren.

Von Interesse war die Fragestellung, ob auch andere Kleinmoleküle insertiert werden können. Unter anderem wurde Kaliumthiocyanat als Kleinmolekül in eine in-situ hergestellte Reaktionslösung von  $[\text{Cp}^*_2\text{YBz}(\text{thf})]$  gegeben. Durch Zugabe eines Kronenethers erhöhte man die Löslichkeit und damit die Reaktivität des ansonsten in organischen Lösungsmitteln nur schwerlöslichen Thiocyanats. In Analogie zur Reaktion mit Distickstoffmonoxid sollte die Bildung eines Thiocarbonsäureamids als Ligand zu erwarten gewesen sein. Tatsächlich tritt aber die Substitution des Benzyliganden und des Lösungsmittels gegen zwei Thiocyanat-Liganden ein. Die Kristallstrukturanalyse der erhaltenen Kristalle ergab die folgende Zusammensetzung  $[\text{K}(18\text{-Krone-6})\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{NCS})_2]_\infty$  **1**.

##### 3.1.1 Die Struktur von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{NCS})_2]_\infty$ **1**

Verbindung **1**<sup>6)</sup> kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Struktur von **1** ist in Abbildung 3-1 dargestellt. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

---

<sup>6)</sup> Die Struktur von Verbindung **1** ist in T. Labahn, A. Mandel, J. Magull, Z. *Anorg. Allg. Chem.* 625 (1999) 1273 veröffentlicht worden.



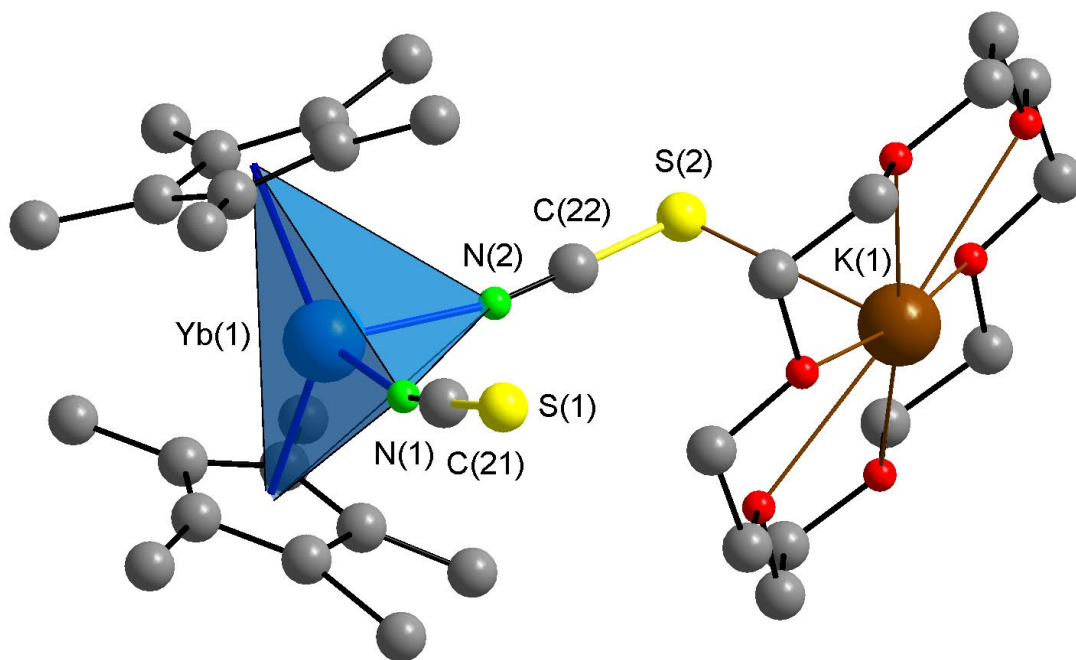


Abbildung 3-1: Die Struktur von **1** in der asymmetrischen Einheit

Das Ytterbium(III)ion ist von je zwei Cp\*-Liganden und zwei Thiocyanat-Liganden koordiniert. Ordnet man diesen eine Koordinationszahl von eins zu, so ergibt sich daraus eine verzerrt tetraedrische Umgebung für das Lanthanoidion. Ein Thiocyanat-Ligand koordiniert über das Schwefelatom S(2) an das, von einem Kronenether komplexierten, Kaliumkation K(1). Eine Bindung von S(1) zu dem Kaliumkation der nächsten asymmetrischen Einheit führt zu einer polymeren Kettenstruktur mit einem Rechteck-Muster. Das Muster wiederholt sich innerhalb der Kettenstruktur mit einer Periodizität von 1484,2 pm entlang der b-Achse und ist in Abbildung 3-2 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Abbildung der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome, bis auf diejenigen in den Thiocyanat-Liganden, verzichtet.

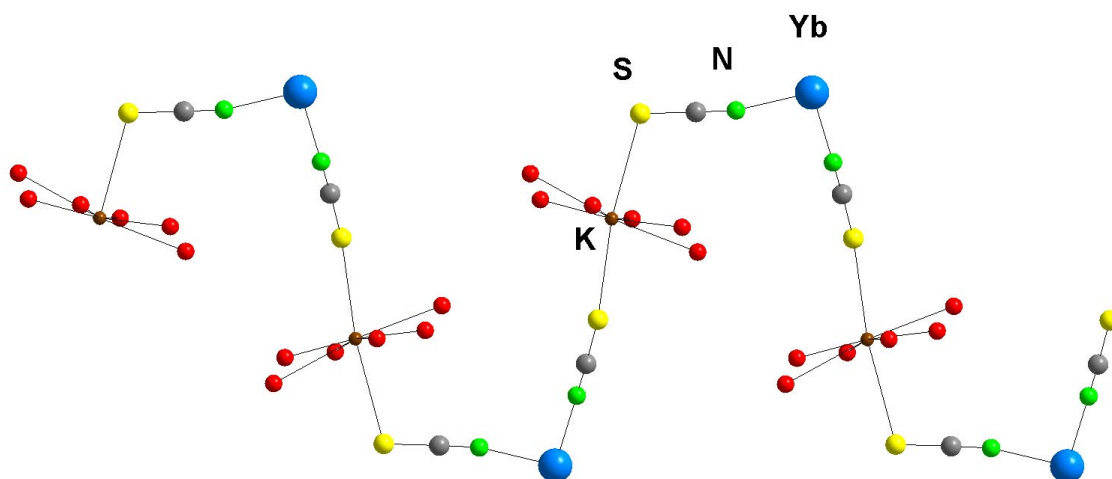


Abbildung 3-2: Polymere Kettenstruktur von Verbindung **1**

Die Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen der beiden Pentamethylcyclopentadienid-Liganden und dem Ytterbiumion variieren zwischen 259,6 und 264,3 pm. Sie koordinieren somit  $\eta^5$ -artig an das Zentralatom. Betrachtet man die Abstände der geometrischen Mittelpunkte der Liganden, so verkürzen sich diese auf 232,7 pm bzw. 231,8 pm. Der größere sterische Anspruch der Cp\*-Liganden gegenüber den Thiocyanat-Liganden verzerrt den tetraedrischen Koordinationspolyeder. Der Winkel zwischen den Thiocyanat-Liganden und dem Zentralion ist mit  $92,3^\circ$  deutlich kleiner als ein idealer Tetraederwinkel, während die reinen Kohlenstoff-Liganden diesen Winkel auf  $138,9^\circ$  aufweiten. Diese Verzerrungen werden bei Komplexen des Typs  $[(C_5Me_5)_2Ln(\mu_2-X)_2ML_{(2)}]$  ( $X=Cl, Br, I$ ;  $M=Li, Na, K$ ;  $L= THF, Et_2O, DME$ ) beobachtet<sup>[45-47]</sup>. Die Umsetzung von Lanthanoid(III)-halogeniden mit LiCp, NaCp oder KCp\* als Pentamethylcyclopentadienid-Transferreagenz führt unter einfacher Salzabspaltung zu solchen „at“-Verbindungen. *Evans* et. al. synthetisierte 1980 den Komplex  $[(C_5Me_5)_2Nd(\mu_2-Cl)_2Li(thf)_2]$  als erstes Beispiel dieser Verbindungsklasse<sup>[48]</sup>. Sie kristallisieren relativ gut und zeigen, trotz Gegenwart koordinierter Alkali-halogenide, eine große Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.

Der bifunktionelle Thiocyanat-Ligand orientiert sich gemäß dem Konzept von *Pearson* <sup>[22]</sup> mit seinem weicherem Schwefelatom zum Kaliumkation, während das wesentlich härtere Stickstoffatom an das Seltenerd-kation koordiniert. Dabei bleibt die lineare Form des Liganden, mit einer Abweichung von weniger als  $2,5^\circ$  erhalten. Die Koordination zum Zentralatom erfolgt, wie auch schon aus Abbildung 3-1 zu

entnehmen, nicht ganz linear. Die Winkel C(21)-N(1)-Yb(1) und C(22)-N(2)-Yb(1) differenzieren mit  $166,8^\circ$  und  $168,6^\circ$  von einem  $180^\circ$ -Winkel. Die Bindungen sind mit 226,4 pm und 226,8 pm nicht signifikant unterschiedlich. Auf der anderen Seite des Liganden erfolgt die Bindung an das Kaliumkation über ein freies Elektronenpaar des Schwefelatoms. Die Winkel betragen hier  $107^\circ$  (C(22)-S(2)-K(1), Abstand 317,3 pm) und  $121^\circ$  (C(21)-S(1)-K(1)A, Abstand 322,6 pm).

Sechs Sauerstoffatome aus dem Kronenether dienen dem Kaliumkation als Elektronenpaardonoren. Mit 17,5 pm Abweichung vom geometrischen Mittelpunkt liegt das Kation dabei leicht „out of plane“, ist also außerhalb der zentralen Ebene des Kronenetherrings lokalisiert. Die beiden Thiocyanatanionen komplettieren die achtfache Koordinationssphäre von K(1), welche wohl am besten als hexagonale Bipyramide beschrieben werden kann.

Thiocyanatkomplexe sind ein bislang nur spärlich beleuchtetes Gebiet der Seltenerdchemie. Aus der Literatur sind bisher nur homoleptische Ytterbiumkomplexe wie  $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Yb}(\text{NCS})_6]$ <sup>[49]</sup> oder heteroleptische Komplexe wie  $[\text{Yb}(\text{NCS})_3(\text{thf})_4]$ <sup>[50]</sup> und einige Komplexe mit gemischten Nitrate-Thiocyanato-Liganden<sup>[51],[52]</sup> bekannt. Verbindungen die Thiocyanat- und Cyclopentadienyl-liganden enthalten, sind röntgenographisch noch nicht untersucht oder publiziert worden.

Aus Sicht des Kristallographen stellen Substituenten, wie z.B. Pentamethylcyclopentadienyl oder *tert*-Butyl oder auch der „Tris“-Rest<sup>7)</sup> ein Problem dar. Hierzu gehören ebenfalls Liganden, die senkrecht zu ihrer Bindungsachse ein Symmetrieelement besitzen<sup>8)</sup>. Wenn beispielsweise ein Tris- oder auch eine *tert*-Butylgruppe im Kristall nahezu beliebig rotieren kann und die jeweiligen Positionen energetisch nahezu gleichwertig sind, tritt dieser Rest im Räumlichenmittel als Rotationstoroid auf. Da die Elektronendichte im Kristall durch diese Rotation auf mehrere Positionen verteilt wird, ist ihre Verfeinerung für den Kristallographen erschwert. Kugelsymmetrische Liganden stellen hierbei die größte Herausforderung dar, aber auch für symmetrisch substituierte Cp-Derivate lassen sich häufig eine oder zwei Positionen finden. Entgegenwirken kann man diesen Problemen durch eine Datensammlung unter der Koaleszenztemperatur, d.h. der Temperatur bei der die Rotation einfriert, oder durch asymmetrische Substitution der Liganden, damit die

---

<sup>7)</sup>Tris(trimethylsilylmethyl)

<sup>8)</sup>Ausgenommen sind lineare Moleküle

einzelnen Positionen nicht mehr energetisch gleichwertig sind, sondern ein Minimum besitzen.

In Verbindung **1** trat eine solche Rotationsfehlordnung auf, die zwar entsprechend verfeinert wurde, aber auf zukünftige Probleme schließen ließ. Die Kristallstrukturanalysen wurden schon bei tiefen Temperaturen (133 K) durchgeführt, so dass hier die Bedingungen nicht weiter verbessert werden konnten. Durch die Substitution einer Methyl- gegen eine Benzylgruppe an Liganden konnten Kristalle der Verbindungen **2** und **3** erhalten werden.

### 3.1.2 Die Strukturen von $[K(18\text{-Krone-6})Cp^{Bz}_2Ln(NCS)_2]_{\infty}$ **2** und **3**

Die Verbindungen **2** und **3** kristallisieren monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Strukturen von **2** und **3** sind in Abbildung 3-3 dargestellt. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

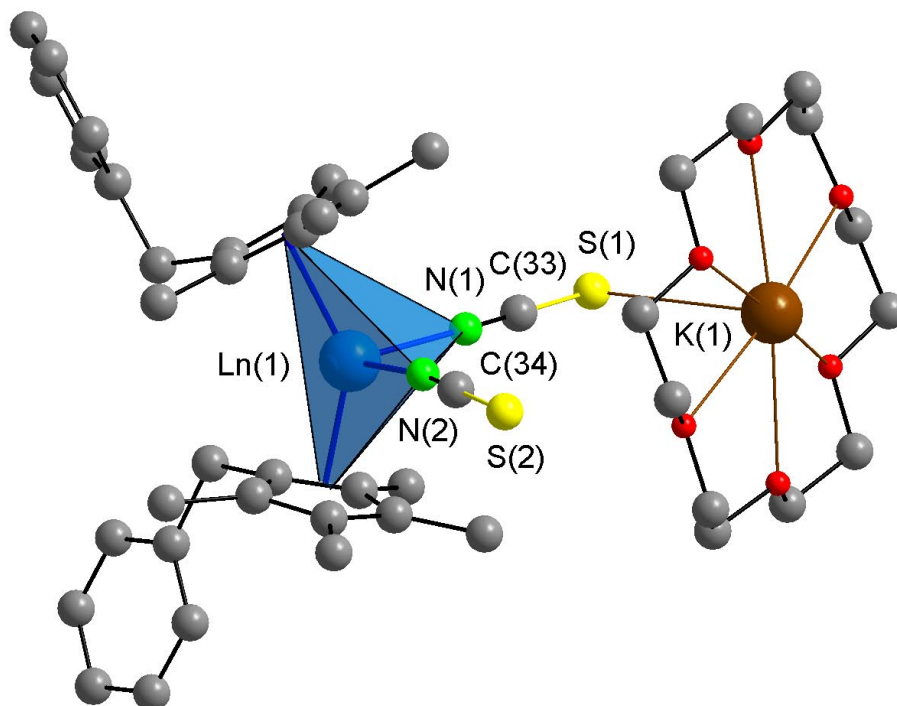


Abbildung 3-3: Die Strukturen von **2** und **3** in der asymmetrischen Einheit

Beide Verbindungen **2** (Ln = Yb) und **3** (Ln = Y) sind zueinander isostrukturell. Die Abweichungen der Zellparameter liegen unter 0,3%. Aufgrund des analogen Aufbaus wird nur Verbindung **2** an dieser Stelle beschrieben.

Entsprechend zu Verbindung **1** findet sich, unter Zuordnung der Koordinationszahl eins für den Cp<sup>Bz</sup>-Liganden, eine tetraedrische Umgebung für das Ytterbium(III)ion. Die Thiocyanat-Liganden verknüpfen ebenfalls zwei Kaliumkationen mit dem Ytterbiumzentrum und da eines aus der nächsten asymmetrischen Einheit stammt, wird so eine polymere Kettenstruktur aufgebaut. Das Muster der Struktur entwickelt sich entlang der b-Achse mit einer Periodizität von 1510,9 pm. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Abbildung der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome, bis auf diejenigen in den Thiocyanat-Liganden, verzichtet.

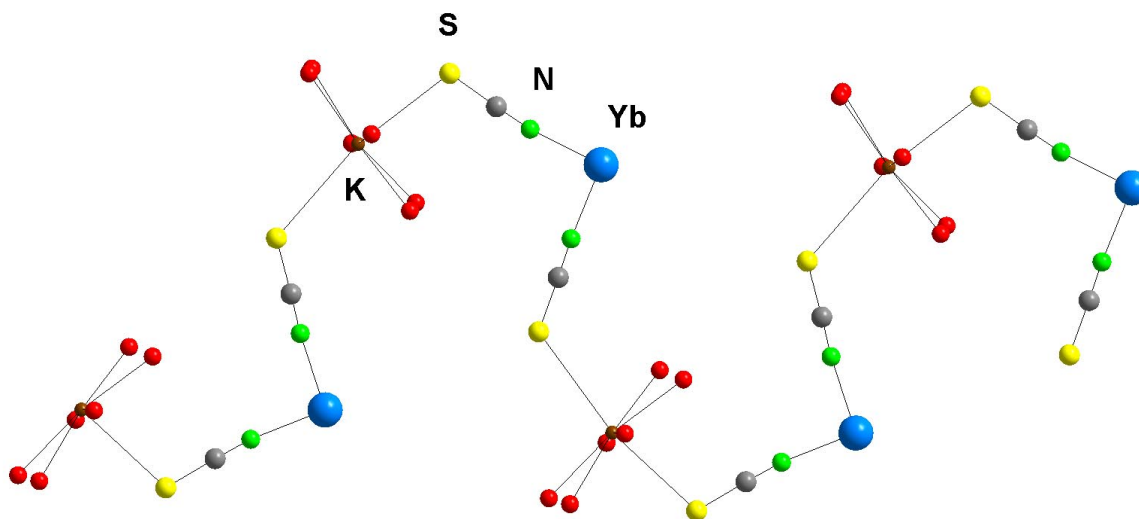


Abbildung 3-4: Polymere Kettenstruktur von Verbindung **2**

Die in Veränderung zu Verbindung **1** neu eingeführten Benzylreste an den Cp-Aromaten weisen, wie Abbildung 3-3 zu entnehmen ist, voneinander weg. Betrachtet man den Komplex entlang der Verbindungsachse Cp<sup>Bz</sup>-Yb-Cp<sup>Bz</sup>, so stehen sie nahezu deckungsgleich.

Die Cp<sup>Bz</sup>-Ringatome variieren in ihrer Entfernung zum Ytterbiumkation zwischen 258,2 und 264,2 pm. Aufgrund dieser geringen Abweichung kann auf eine  $\eta^5$ -artige Koordinationsweise geschlossen werden. Die geometrischen Mittelpunkte der Kohlenstoffringatome der Cp<sup>Bz</sup>-Liganden sind 233,0 bzw. 231,8 pm entfernt. Einen ähnlichen Abstand weisen die Stickstoffatome der Thiocyanat-Liganden mit 227,0 bzw. 226,7 pm auf. Deutlich stärker als bei den Bindungen fallen die Unterschiede bei den Winkeln aus. Durch den sterischen Anspruch der Cp<sup>Bz</sup>-Liganden wird der

Koordinationstetraeder am Ytterbiumatom stark verzerrt. Der Winkel  $\text{Cp}^{\text{Bz}}(1)\text{-Yb1-Cp}^{\text{Bz}}(2)$  ist mit  $140,9^\circ$  deutlich größer als der Thiocyanat-Ligandenwinkel  $\text{N}(1)\text{-Yb1-N}(2)$  mit nur  $93,5^\circ$ . Die Modifikation des  $\text{Cp}^*$ -Liganden in Verbindung **1** durch Substitution einer Methyl- gegen eine Benzylgruppe hat keinen signifikanten Einfluss auf die Geometrie am Ytterbium(III)ion. Bei allen Gemeinsamkeiten fällt doch ein deutlicher Unterschied in den Mustern der polymeren Ketten auf (vgl. Abb. 3-2 und 3-4). Ließ sich Verbindung **1** noch als Rechteck-Muster beschreiben, so trifft dieses auf die Verbindungen **2** und **3** kaum noch zu. Hierbei sollte der Vergleich einiger geometrischer Parameter Aufklärung verschaffen (s. Tabelle 3-1). Für das Erscheinungsbild des Musters sind eher die Winkel als die Bindungslängen von Bedeutung, zumal diese nur geringfügig voneinander abweichen (s.o.).

Winkel zwischen	Verbindung <b>1</b> [°]	Verbindung <b>2</b> [°]
NCS-Liganden und Yb	92,3	93,5
C, N(1) und Yb	166,8	172,8
C, N(2) und Yb	168,6	172,6
C, S(1) und K	121,0	123,8
C, S(2) und K	107,0	107,2
SCN-Liganden und K	152,6	168,0

Tabelle 3-1: Vergleich ausgewählter Winkel in den Verbindungen **1** und **2**

Doch auch die Winkel sind bis auf eine Abweichung von  $16^\circ$  in der Koordinationssphäre am Kaliumkation zumindest ähnlich und erklären nicht die vorhandenen Unterschiede.

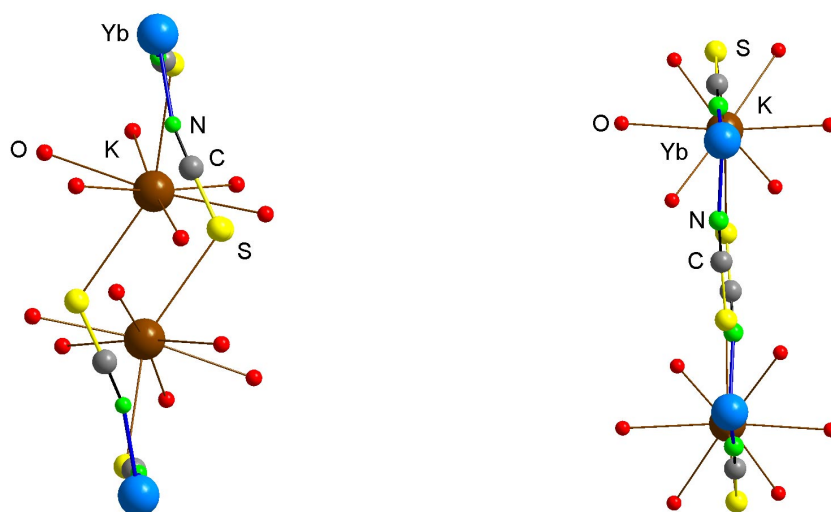


Abbildung 3-5: Seitliche Ansicht der polymeren Kettenstrukturen der Verbindungen 1 und 2

Abbildung 3-5 zeigt die Unterschiede der Wachstumsmuster beider Verbindungen. Während sich in Verbindung 1 die Kettenstruktur entlang der b-Achse in einem Rechteck-Muster ausbreitet und orthogonal dazu mit einem Wellenmuster verzerrt ist, entwickelt sich in Verbindung 2 ein Wellenmuster entlang der b-Achse, wobei die Struktur fast planar aufgebaut ist.

Die Verwendung des Benzyltetramethylcyclopentadienid-Liganden anstelle eines Pentamethylcyclopentadienid-Liganden hat kaum einen Einfluss auf die Geometrie des zentralen Ytterbium(III)ions (vgl. Tabelle 3-2). Im Gegensatz zu Stannocenen, bei denen sich der Cp-Sn-Cp-Winkel von  $133^\circ$  auf letztendlich  $180^\circ$ , bei stärkerer Substitution des Aromaten mit Methyl-, Trimethylsilyl bis hin zu Phenylgruppen, aufweitet, zeigen Bis(cyclopentadienyl)-Verbindungen der Lanthanoide keine Änderungen in der Koordinationssphäre. Aufgrund der durch  $5s^2$  und  $5p^6$ -Orbitale sehr gut abgeschirmten 4f-Schale dominiert der ionische Bindungscharakter, und die Wechselwirkungen zwischen Ligand und Lanthoidion sind im wesentlichen durch elektrostatische Faktoren bestimmt. Im Sinne des HSAB-Prinzips von *Pearson* [22] sind Lanthanoidkationen harte Säuren. *Freeman* und *Watson* bezeichnen Ln(III)-Kationen gar als „tripositively-charged closed shell inert-gas electron cloud“ [53]. Es sind also vielmehr die sterischen, als die elektronischen Veränderungen am Liganden, die einen Einfluss auf das Bindungsverhalten haben. Bei ausführlich untersuchten homoleptischen Komplexen mit Cyclopentadienylderivaten [54], [55]

bewirkt die Lanthanoidenkontraktion einen Übergang von Komplexen des Typs  $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Ln}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^x\text{-Cp})]_\infty$   $1 \leq x \leq 2$  über  $[\text{Ln}(\eta^5\text{-Cp})_3]$  bis hin zu  $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Ln}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-Cp})]_\infty$ . Bei Verkleinerung des Zentralatoms kommt es also zu einer sterischen Überladung, sodass eine Verringerung der Koordinationszahl beobachtet wird. Im Umkehrschluss bedeutet eine Vergrößerung des sterischen Anspruchs des Liganden ebenfalls eine Überladung mit den selben Konsequenzen<sup>[56]</sup>.

Eine sterische Überfrachtung kommt für Verbindung **2** nicht in Frage, da eine Koordinationszahl von vier als eher gering einzuschätzen ist. Vielmehr scheint der Benzylrest zu Packungseffekten im Kristall zu führen. Die räumliche Anordnung kann nicht mehr aufrecht erhalten werden, es kommt somit zu einer unsymmetrischen Schwächung der Kalium-Schwefelbindungen und zu Rotationen um die Thiocyanat-Kalium-Bindungsachsen.

Abstände zwischen	Verbindung <b>1</b> [pm]	Verbindung <b>2</b> [pm]
Yb-Cp* (Cp <sup>Bz</sup> )	259,6 – 264,3	258,2 – 264,2
Yb-Mittelpunkt d. Cp-Aromaten	231,8 / 232,7	231,8 / 233,0
Yb-Thiocyanat-Ligand	226,4 / 226,8	226,7 / 227,0
K-Thiocyanat-Ligand	317,3 / 322,6	327,5 / 353,0
K-Kronenether	274,7 – 284,9	274,0 – 285,8

Tabelle 3-2: Vergleich ausgewählter Bindungslängen in den Verbindungen **1** und **2**

### 3.1.3 Die Struktur von $[\text{Hg}(\text{SCN})_4\text{Y}(\text{NCS})(\text{thf})_3]_\infty$ **4**

In den Verbindungen **1** bis **3** werden die anionischen Lanthanoidkomplexe durch kronenetherkomplexierte Kaliumkationen verbrückt. Dabei bindet der Ligand stets mit dem Stickstoffdonoratom an das Seltenerdion. In einer Arbeit von *Pickardt* <sup>[57]</sup> werden homoleptische Übergangsmetallkomplexe beschrieben, in denen Thiocyanat-Liganden stets mit dem Schwefeldonoratom an das Zentralatom koordinieren und die daraus resultierenden anionischen Metallkomplexe über Kaliumkationen verbrückt sind. Nun liegt es natürlich nahe, das kronenetherkomplexierte Kaliumkation der Verbindungen **1** bis **3** gegen Quecksilber zu substituieren, um Heterometallkomplexe von Lanthanoiden und Quecksilber zu erhalten. Die Umsetzung von Yttriumtrichlorid



mit Quecksilber(II)nitrat und Kaliumthiocyanat im Verhältnis 1:1:5 ergab Verbindung **4**.

Verbindung **4** kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P1$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Strukturlösung in  $P1$  führt zu einem deutlich schlechteren Strukturmodell. Der Flack-Parameter für die Raumgruppe  $P1$  hingegen beträgt 0,007(7) und erreicht innerhalb der dreifachen Standardabweichung null. Die Struktur von **4** ist zur Verbesserung der Übersichtlichkeit in Abbildung 3-6 ohne Wasserstoffatome dargestellt.

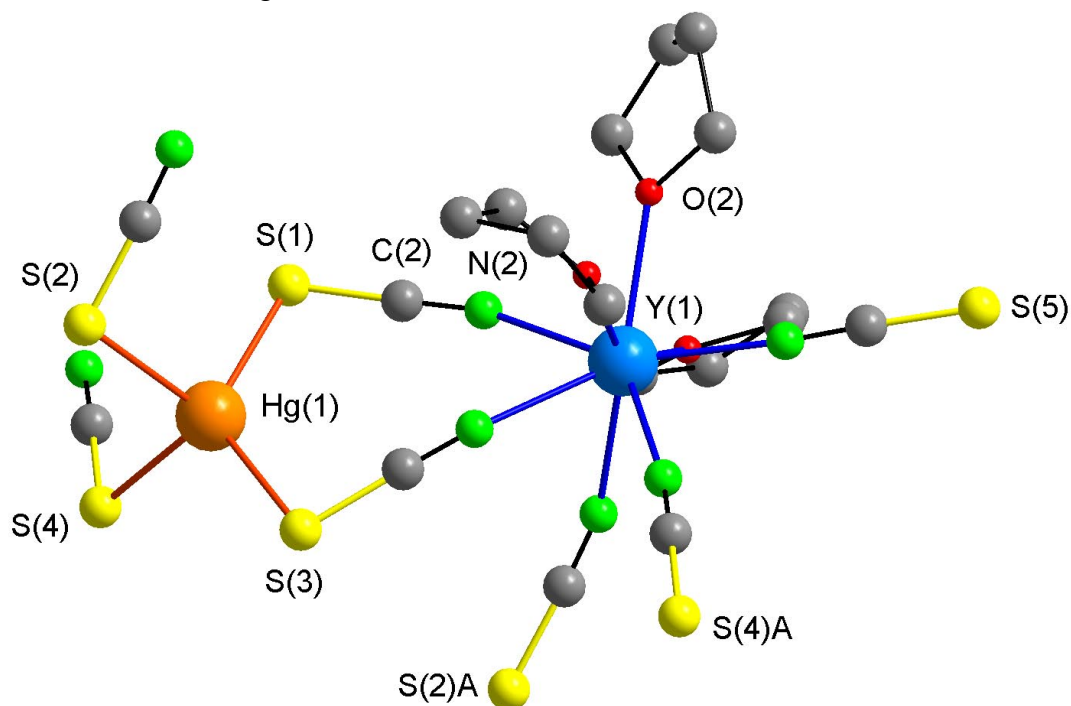


Abbildung 3-6: Ausschnitt der Struktur von Verbindung **4** im Kristall

Verbindung **4** könnte man formal aus  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ -Anionen und  $[\text{Y}(\text{NCS})(\text{thf})_3]^{2+}$ -Kationen zusammengesetzt sehen. Um die Struktur der Verbindung **4** zu verdeutlichen, sind in Abbildung 3-6 zwei koordinierende Thiocyanat-Liganden der nächsten asymmetrischen Einheit abgebildet. Das Quecksilber(II)kation wird insgesamt von vier Thiocyanat-Liganden koordiniert, während das Yttrium(III)kation von fünf Thiocyanat-Liganden und drei koordinierenden THF-Molekülen umgeben ist. In der nachfolgenden Diskussion werden die Thiocyanat-Liganden gemäß der Nummerierung ihrer Schwefelatome benannt. Die beiden Liganden L(1) und L(3) verbrücken das Yttrium- mit dem Quecksilberkation der selben asymmetrischen Einheit und bilden so einen achtegliedrigen Heterocyclus. Die verbleibenden Liganden

L(2) und L(4) verbinden Hg(1) mit Yttriumionen zweier verschiedener benachbarter Elementarzellen und bilden so ein zwei-dimensionales Gitter aus. Der Thiocyanat-Ligand 5 ist terminal an Y(1) gebunden. Die Koordinationszahl von Y(1) wird durch die Sauerstoffatome dreier koordinierender THF-Moleküle auf insgesamt acht erhöht. Abbildung 3-7 zeigt, nur unter Berücksichtigung der Ligandendonoratome, den Koordinationspolyeder am Yttriumion, welcher als verzerrtes quadratisches Antiprisma beschrieben werden kann. Allerdings weichen die Ober- und Unterseiten sehr stark von einer quadratisch-planaren Geometrie ab (s. Abbildung 3-7), sodass auch von einem unregelmäßigen Dodekaeder gesprochen werden könnte. Regelmäßige quadratische Antiprismen sind ohnehin nur bei acht gleichartigen Liganden, wie z.B. in  $\text{Cs}_3[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ , zu erwarten gewesen.

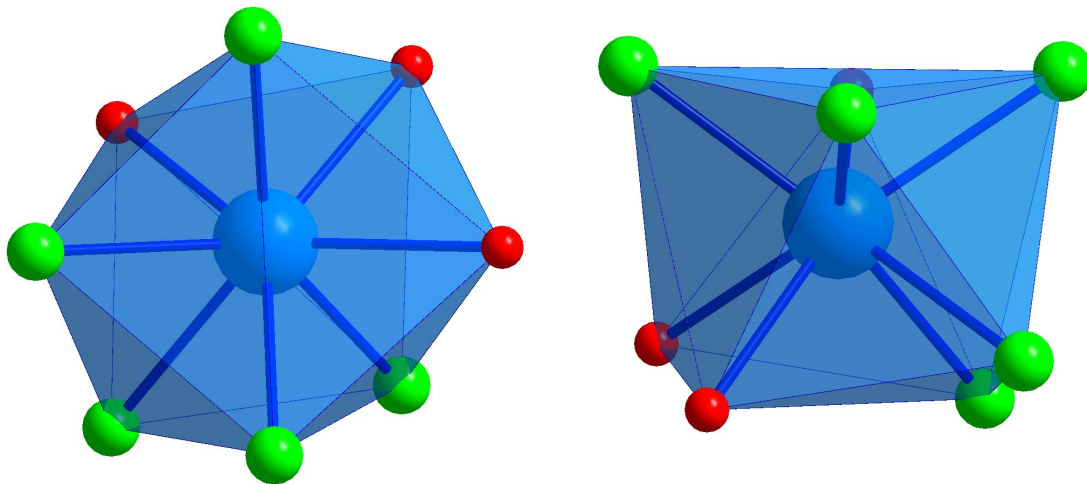


Abbildung 3-7: Die Koordinationskugel von Y(1), Ansicht von oben und von der Seite

Wie nach dem *HSAB*-Prinzip<sup>[22]</sup> zu erwarten, binden die ambidenten Thiocyanat-Liganden mit dem „harten“ Donoratom, dem Stickstoffatom, an das kleine, hochgeladene und schwer zu polarisierende Yttrium(III)kation und gleichzeitig mit dem „weichen“ Donoratom, dem Schwefelatom, an das größere Quecksilber(II)kation.

Der terminale Thiocyanat-Ligand L(5) unterscheidet sich, aufgrund seiner nicht verbrückenden Koordinationsweise, in seinem Bindungsabstand zu Y(1) deutlich von den anderen. Mit 234,2 pm ist er um ca. 8 pm kürzer als der, der Liganden L(1), L(2) und L(4), die alle im Bereich von 242,1 bis 243,9 pm liegen. Einen erhöhten Bindungsabstand weist Ligand L(3) mit 249,0 pm auf. Die Bindungslängen zwischen Thiocyanat-Liganden und Hg(1) variieren von 249,3 pm (Ligand 4) bis 259,1 pm

(Ligand 2). Insgesamt bietet sich ein uneinheitliches Bild in Bezug auf die Bindungsabstände. Eine kurze Bindungslänge zum Quecksilberkation korreliert entgegen der Erwartung nicht mit einer langen auf der Yttriumseite.

Die Koordinationssphäre am Quecksilberion ist als tetraedrisch zu beschreiben. Die beiden verbrückenden Thiocyanat-Liganden zu Y(1) weisen mit  $123,6^\circ$  einen im Vergleich zum Tetraeder erhöhten Öffnungswinkel auf. Im Gegenzug findet man für die beiden anderen Liganden einen auf  $99,3^\circ$  reduzierten Winkel.

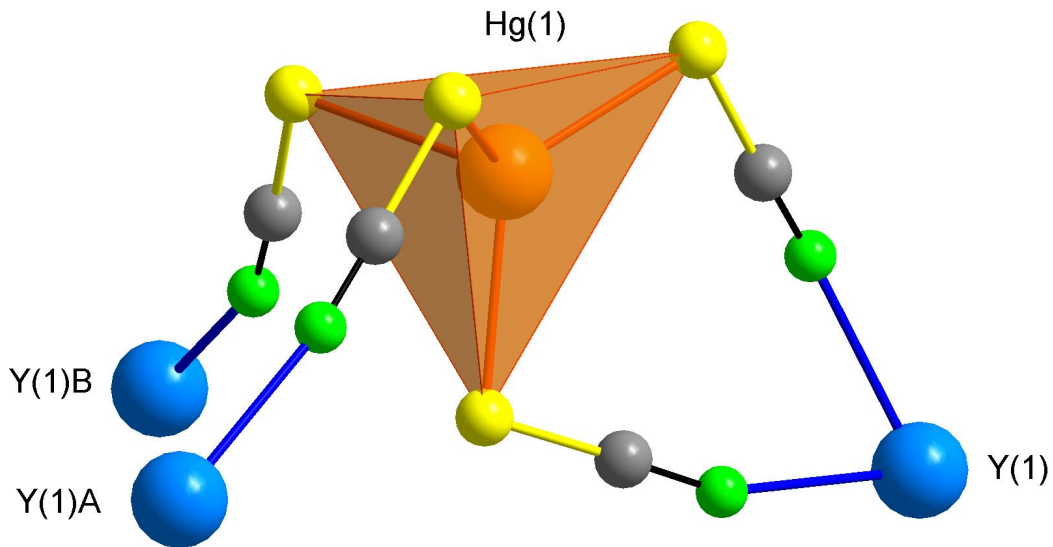


Abbildung 3-8: Die Koordinationssphäre von Hg(1)

Abbildung 3-8 zeigt die Verknüpfung des Hg(1)-Zentrums mit den drei benachbarten Yttriumatomen. Auffällig ist hierbei, dass die drei oberen Thiocyanat-Liganden nicht in Richtung ihrer Tetraederecken zeigen, sondern allesamt nach unten abknicken. Der Ligand an der unteren Ecke des Tetraeders koordiniert dann ebenfalls an ein Yttriumkation, hier Y(1). Insgesamt ergibt sich daraus ein Quecksilber-Yttrium-Koordinationsverhältnis von 3:3, d.h. jedes Quecksilberatom ist, wie in solchen AB-Strukturen zu erwarten, von drei Yttriumatomen umgeben und umgekehrt.

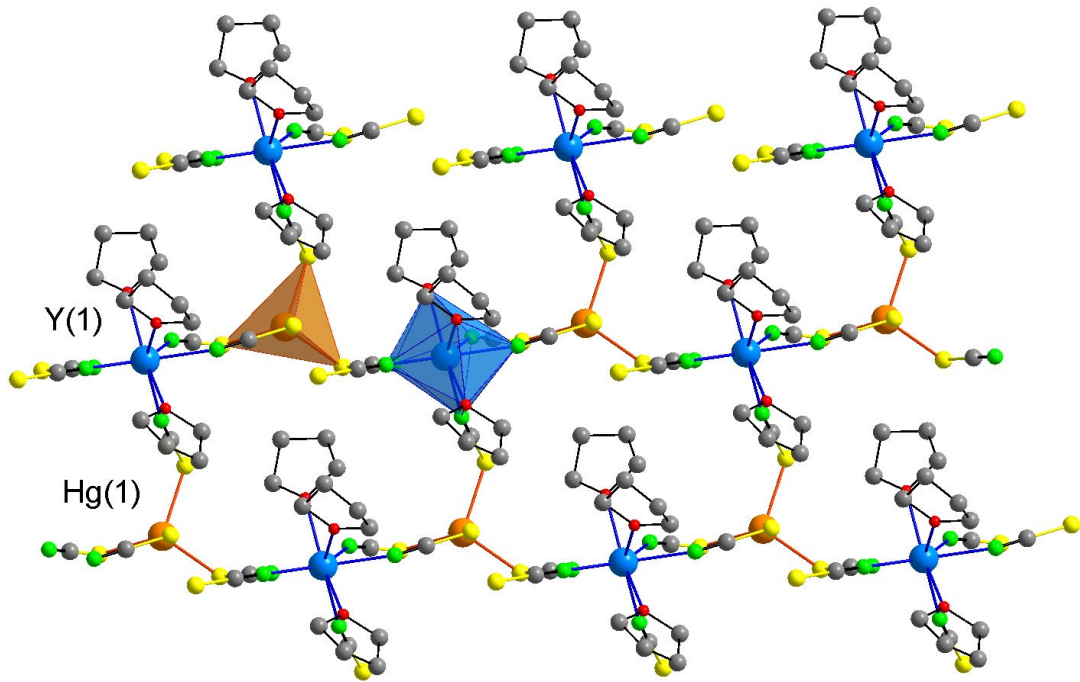


Abbildung 3-9: Senkrechter Blick auf die 2-dimensionale Polymerstruktur von Verbindung 4 im Kristall

Aus Abbildung 3-9 wird eine lineare Kettenstruktur, mit alternierenden Yttrium- und Quecksilberkationen ersichtlich. Die Ketten werden an den Metallionen durch Liganden mit parallel verlaufenden Strängen zu einem zweidimensionalen Netzwerk verbrückt. Die Verknüpfung der Quecksilbertetraeder mit den Yttriumprismen in eine bevorzugte Raumrichtung führt zur Ausbildung von zwei Schichten innerhalb der Kettenstruktur (s. Abbildung 3-10).

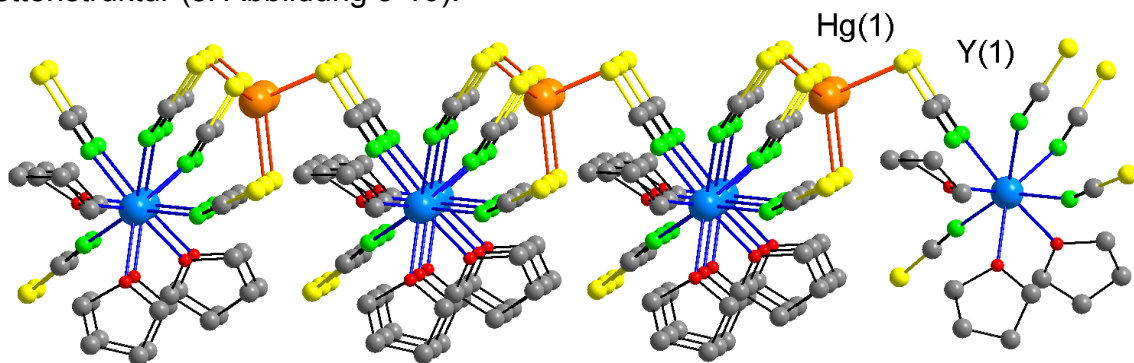


Abbildung 3-10: Seitenansicht der 2-dimensionalen Polymerstruktur von 4

Der obere Schicht besteht aus Quecksilber-Schwefel-Tetraedern, während die untere Hälfte aus Yttriumzentren mit koordinierenden THF-Molekülen und den terminalen Thiocyanat-Liganden aufgebaut ist.

## 3.2 Umsetzungen polyfunktioneller Liganden mit Lanthanoiden und Quecksilber

In den Verbindungen **1** bis **4** konnte gezeigt werden, dass kleine amidante Liganden Übergangsmetalle mit Lanthanoiden selektiv ohne Auftreten von Bindungsisomeren verbrücken können. Dieses gelingt sowohl in Anwesenheit von großen, sperrigen Liganden wie Cp\* und Cp<sup>Bz</sup>, als auch in deren Abwesenheit unter Ausbildung von homoleptischen mehrkernigen Komplexen. Eine Alternative zur Cp-Chemie der Lanthanide stellt die Verwendung des in Kap. 1.4 vorgestellten Ligandensystems dar. Um die Produktbildung eindeutig zu gestalten, wurden einkernige Startkomplexe synthetisiert und charakterisiert.

### 3.2.1 Die Struktur von [Na(dppaS<sub>2</sub>)]<sub>∞</sub> **5**

Verbindung **5** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Struktur von **5** ist in Abbildung 3-11 dargestellt.

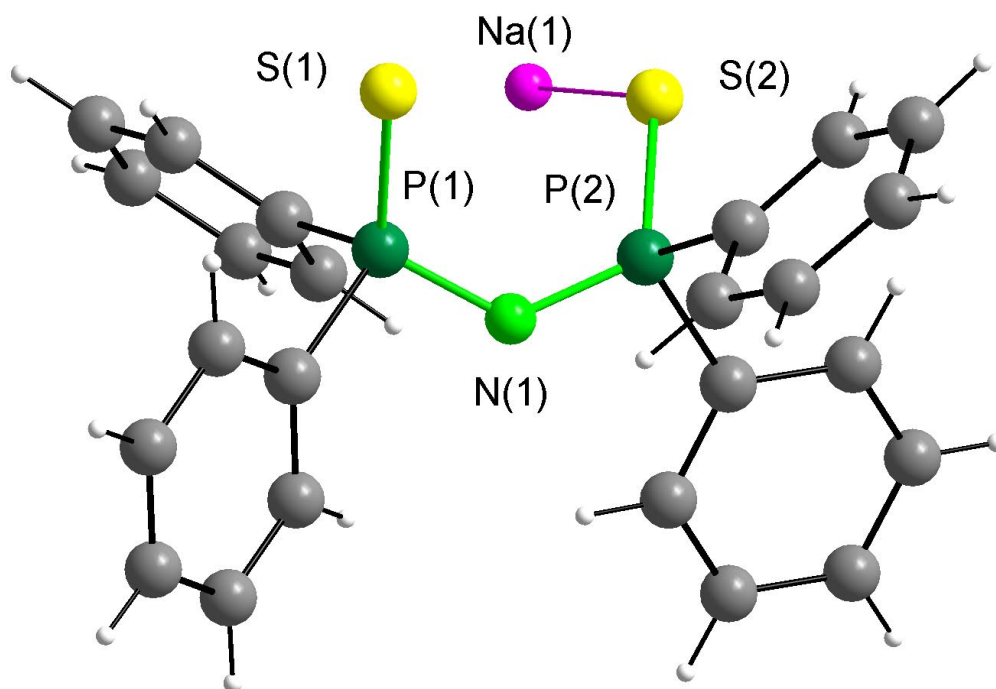


Abbildung 3-11: Die Struktur von **5** in der asymmetrischen Einheit

Bei Verbindung **5** handelt es sich um das Natriumsalz des Bis(diphenylthiophosphoryl)amin-Liganden. Durch Deprotonierung des Liganden, mit Natriumhydrid in THF, konnten aus Heptan für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden.

Das Kalium-Kronenethersalz<sup>[58]</sup> des dppaS<sub>2</sub>H-Liganden wurde bereits 1987 von *Cea-Olivares* und *Nöth* publiziert. Im Jahr 1994 kam das lösungsmittelfreie Kaliumsalz<sup>[59]</sup> von *Woolins* et al. hinzu. Im ersten Fall weist das anionische Molekül keine Wechselwirkungen zum Gegenion auf. Im zweiten hingegen chelatisiert der Ligand  $\mu_2$ -artig ein Kaliumkation und zusätzlich verbrückt jedes Schwefelatom noch zum Kaliumkation der benachbarten Elementarzelle. Dabei bildet sich eine „leiterförmige“, polymere Kettenstruktur aus (s. Abbildung 3-13).

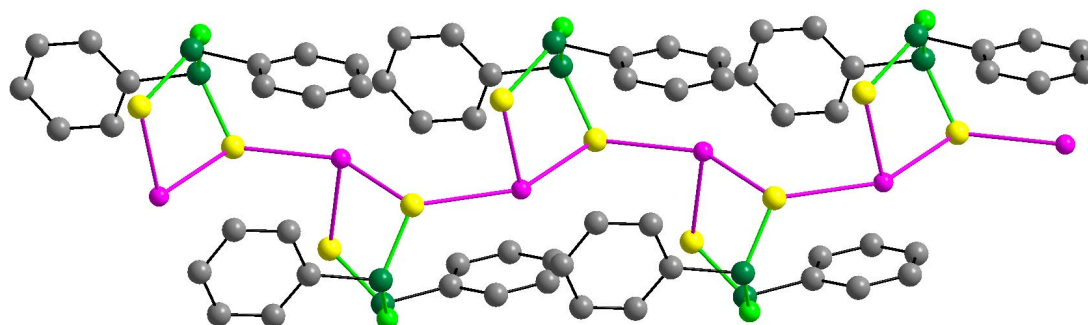


Abbildung 3-12: Ausschnitt aus der polymeren Kettenstruktur von **5**

Auf die Geometrie des Anions scheinen die drei unterschiedlichen Kationen keinen entscheidenden Einfluss zu besitzen (vgl. Tabelle 3-3). Ein Vergleich zu Verbindung **5** wird nur gemacht, wenn die Differenzen signifikant sind. Außer den lösungsmittelfreien Anionen existieren noch eine Reihe von Strukturen mit Kationen<sup>[38]</sup>, die von verschiedenen Lösungsmitteln koordiniert werden.

Während im protonierten Liganden eine Wasserstoffbrückenbindung die SPNPS-Kette in einer *anti*-Konformation<sup>[60]</sup> hält, weicht sie in der deprotonierten Form davon ab. Da beide Schwefeldonoratome dasselbe Natriumkation koordinieren, muss sie zwangsläufig, durch Rotation um die Phosphor-Stickstoff-Bindungen, von ihrer *anti*-hin zu einer *syn*-Konformation abweichen. Die Deprotonierung führt zu einer ganzen Reihe von Veränderungen im Liganden. Es kommt zu einer geringen Kontraktion der P-N-P-Geometrie. Die Bindungsabstände verkürzen sich um ca. 8 pm und der P-N-P-Winkel verringert sich. Die Phosphor-Schwefel-Bindungen werden um ca.

5 pm länger und die S-P-N-Winkel weiten sich um etwa 6°. Alle Veränderungen im Liganden stimmen mit einer Verteilung der negativen Ladung über die Heteroatome überein (s. Abbildung 1-2). Die starke Abnahme der Bindungslängen vom Stickstoff (1) zu den Phosphoratomen deutet an, dass die Delokalisierung nicht gleichmäßig über das Molekül erfolgt, dennoch sollte die Reaktivität der Schwefelatome gegenüber Elektrophilen durch die Deprotonierung deutlich erhöht worden sein.

	dppaS <sub>2</sub> H	K(18-Krone-6)	Kalium	Natrium
P-N	167,1 / 168,4	159,9	159,2	159,3 / 160,5
P-N-P	132,6	132,8	128,6	129,4
S-P	195,0 / 193,6	197,6	197,8	198,5 / 200,6
S-P-N	114,7 / 115,3	120,8	120,7	120,0 / 121,3

Tabelle 3-3<sup>9)</sup> Vergleich ausgewählter geometrischer Parameter des dppaS<sub>2</sub>H-Liganden und seiner Salze<sup>10)</sup>

In Verbindung **5** wird das Natriumkation von drei Schwefelatomen koordiniert. Allerdings ähnelt der resultierende Koordinationspolyeder dem eines Ammoniakmoleküls. Bei näherer Betrachtungsweise zeigen sich weitere Wechselwirkungen zu jeweils zwei Kohlenstoffatomen benachbarter Phenylgruppen. Für die Abstände zwischen dem Natriumkation und den Kohlenstoffatomen werden deren geometrische Mittelpunkte gewählt. Daraus folgt eine 3+3 Koordination für das Natriumion Na(1). Die verzerrt oktaedrische Umgebung für Na(1) ist in Abbildung 3-13 dargestellt. Die drei Schwefelatome sind 274,9, 281,0 und 276,9 pm entfernt und besetzen zwei äquatoriale und eine axiale Position. Die Entfernungen für die Kontakte mit den  $\pi$ -Elektronen der Phenylringe betragen 294,2, 335,7 und 360,5 pm.

Abbildung 3-13 zeigt einen Ausschnitt der polymeren Kettenstruktur von **5**, wobei die verzerrt oktaedrische Umgebung des Natriumkations besonders hervorgehoben ist.

<sup>9)</sup> Die Angaben für Bindungslängen sind in Pikometer, die für Winkel in Grad.

<sup>10)</sup> Wenn nur ein Wert angegeben ist, handelt es sich dabei um Mittelwerte oder dieser Parameter kommt nur einmal in der Struktur vor.



Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurde in Abbildung 3-13 auf die Darstellung der Wasserstoffatome und einen Teil der Phenylliganden verzichtet.

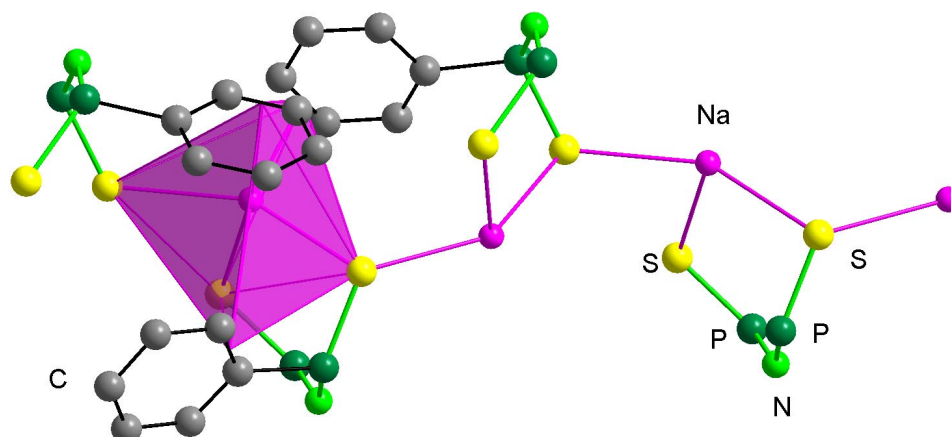


Abbildung 3-13: Koordinationspolyeder von **5** in der Kettenstruktur

Diese Wechselwirkungen sind sicherlich nur elektrostatischer Natur und die Kontakte mit mehr als 300 pm liegen deutlich über der Summe der Kovalenzradien der beteiligten Atome, aber dennoch ergibt sich nur unter ihrer Berücksichtigung eine, im Sinne der räumlichen Abschirmung, vernünftige Beschreibung der Struktur.

Diese Art der Wechselwirkungen von Alkaliionen und  $\pi$ -Systemen traten schon in der von *Woolins* et al.<sup>[59]</sup> publizierte Struktur des Kaliumsalzes auf. Das Kaliumion ist dort von vier Schwefelatomen und zwei Kontakten mit C=C-Bindungen verzerrt oktaedrisch umgeben. Erwähnenswert ist, dass auch hier kein Lösungsmittel in die Kristallstruktur eingebaut wurde, obwohl die Synthese in Butanol und die Rekristallisation aus Methanol geschah und somit genügend Donoratome für die Koordination zur Verfügung standen.

### 3.2.2 Die Struktur von $[(\eta^3\text{-dppaS}_2)\text{YBr}_2(\text{thf})_2] \cdot \frac{1}{2} \text{THF}$ **6**

Die Umsetzungen von Yttriumtribromid mit  $\text{dppaS}_2\text{H}$  und Natriumbis(trimethylsilyl)amid im Verhältnis 1:1:1 führt zur Titelverbindung **6**. Analoge Seltenerdverbindungen<sup>11)</sup> wurden bereits von Geissinger [38] synthetisiert.

<sup>11)</sup> Ln = Gd, Yb. Wenn statt Schwefel Selen als Donoratom im Liganden eingebaut ist Ln = Sm, Gd, Y.



Homoleptische Yttriumkomplexe des Typus  $L_3Ln$  mit  $dppaS_2$  als Ligand sind von *Ibers* [39], *Woolins* [61] und *Platzer* und *Rudler* [62, 63] publiziert worden.

Verbindung **6** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $C2/c$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Struktur von **6** ist in Abbildung 3-14 dargestellt.

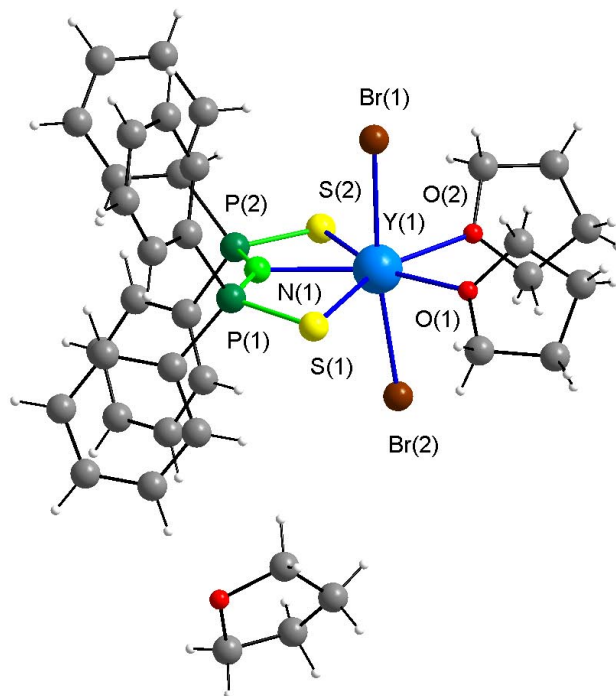


Abbildung 3-14: Die Struktur von **6** in der asymmetrischen Einheit

Das Yttriumion ist pentagonal bipyramidal von einem  $dppaS_2$ -Liganden und zwei Bromidionen koordiniert, wobei noch zwei THF-Moleküle die Koordinationssphäre vervollständigen. Der  $dppaS_2$ -Ligand koordiniert  $\eta^3$ -artig über die beiden Schwefel- und das Stickstoffatom an Y(1). Die beiden Bromidliganden nehmen die axialen, die beiden Lösungsmittelmoleküle äquatoriale Positionen im Koordinationspolyeder ein. Die Bindung zwischen Y(1) und N(1) unterteilt den ansonsten sechsgliedrigen Heterocyclus in zwei kantenverknüpfte viergliedrige Metallazyklen. In der asymmetrischen Einheit befindet sich noch ein nichtkoordinierendes THF-Molekül, welches mit einer 50%-igen Besetzung verfeinert wurde.

Der sechsgliedrige Heterocyclus ist, mit einer Abweichung von 7,6 pm von der besten Ebene, annähernd planar. Die Bindungsabstände für das zentrale Y(1)-Atom betragen für die beiden Bromidliganden 277,5 und 277,2 pm. Der Bindungswinkel Br(1)-Y(1)-Br(2) beträgt  $173^\circ$ , d.h. die beiden Liganden stehen in einer *trans*-Konformation zueinander. Die äquatorialen THF-Moleküle sind 236,1 und 236,3 pm vom Zentralatom entfernt. Auffällig sind die mit  $76,2$  und  $77,3^\circ$  großen

Winkel zwischen den THF-Molekülen und den Schwefelatomen der  $\text{dppaS}_2$ -Liganden. Auch der Winkel zwischen den Lösungsmittelmolekülen ist mit  $76,5^\circ$  deutlich größer, als der in einer pentagonal-planaren Anordnung zu erwartende Winkel von  $72^\circ$ . Obwohl die Schwefelatome einen höheren sterischen Anspruch besitzen, sind ihre Bindungswinkel gestaucht. Durch das Ligandengerüst werden die beiden Chalkogenatome bei zusätzlicher Koordination durch das Stickstoffatom gehindert, ihren sterischen Anspruch durchzusetzen. Daraus resultiert eine Ringspannung, die durch die zusätzliche Koordination des Stickstoffatoms an das Seltenerdion kompensiert wird. Wie in Kap. 3.2.1 ausgeführt, ist die negative Ladung des Liganden zu einem nicht unerheblichen Teil am Stickstoffatom lokalisiert. Damit ist er für das kleine hochgeladene Yttriumkation ein geeigneterer Bindungspartner als es die höheren Homologen der 6. Hauptgruppe sind. Die Verbindung **6** steht im Einklang zu den von *Geissinger* [38] synthetisierten analogen Ytterbium- und Gadoliniumderivaten (s. Tabelle 3-4).

	[[ $\eta^3$ - $\text{dppaS}_2$ ] $\text{LnBr}_2(\text{thf})_2$ ]		
	Gd	Yb	Y <b>6</b>
Ln-Br	280,2 / 280,8	271,8 / 272,4	277,5 / 277,2
Ln-O	239,7 / 241,3	234,0 / 234,8	236,1 / 236,3
Ln-S	290,3 / 290,2	286,1 / 285,2	287,8 / 288,0
Ln-N	243,4	234,2	239,2
S-Ln-S	128,9	130,5	130,0

Tabelle 3-4<sup>12)</sup> Vergleich ausgewählter geometrischer Parameter von  $\text{dppaS}_2$ -Lanthanoidkomplexen

### 3.2.3 Die Struktur von [[ $\eta^2$ - $\text{dppaS}_2\text{H}$ ] $\text{HgBr}_2$ ] **7**

Quecksilberdibromid besitzt in der Gasphase einen linearen Aufbau mit einem Quecksilber-Brom-Abstand von 240 pm auf. Im Festkörper hingegen tritt Polymerisation ein, dabei bleiben die linearen Moleküle erhalten. Die Koordinationssphäre am Quecksilber wird durch vier Bromatome anderer  $\text{HgBr}_2$ -Moleküle zu einem verzerrten Oktaeder vervollständigt. Die Abstände im neuen

<sup>12)</sup>Die Angaben für Bindungslängen sind in Pikometer, die für Winkel in Grad.

HgBr<sub>6</sub>-Fragment sind stark unterschiedlich. Die Abstände der ursprünglichen Bromidliganden betragen 248 pm, während die dazu koordinierten einen Abstand von 323 pm aufweisen<sup>[64]</sup>. In Lösung tritt bei Zugabe von Lösungsmitteln mit Donoraten Depolymerisation ein. Je nach Ladung des Liganden bilden sich anionische oder neutrale Quecksilberkomplexe mit normalerweise tetraedrischer Koordination. Quecksilber(II)ionen fungieren gegenüber Elektronenpaardonoren als Lewisäuren. Die Umsetzung von Quecksilber(II)bromid mit dppaS<sub>2</sub>H als Ligand ergibt die Verbindung **7**.

Verbindung **7** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Struktur von **7** ist in Abbildung 3-15 dargestellt.

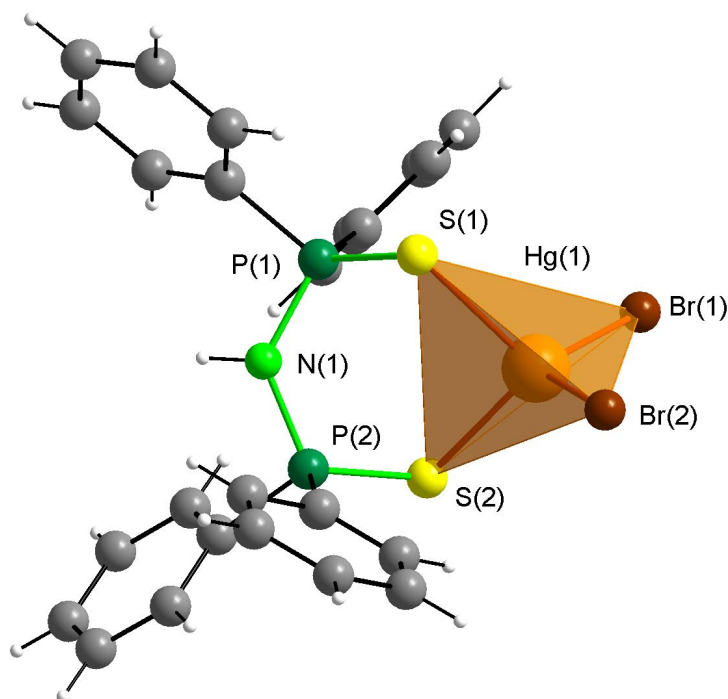


Abbildung 3-15: Die Struktur von **7** in der asymmetrischen Einheit

Die Reaktion von Quecksilberdibromid mit Bis(diphenylthiophosphoryl)amin in einem Dichlormethan/Acetonitril-Gemisch führt zur Titelverbindung. Der neutrale Ligand chelatisiert über die beiden Schwefelatome das Quecksilber(II)ion und bildet einen gewellten, sechsgliedrigen Heterocyclus aus. Die zwei Bromidliganden vervollständigen die vierfache Koordination. Das Quecksilberatom weist eine als verzerrt tetraedrisch zu beschreibende Koordinationssphäre auf. Der Ligand koordiniert nicht symmetrisch, da die Bindungslängen zwischen Quecksilber und den Schwefelatomen mit 262,0 bzw. 262,2 pm innerhalb der Fehlergrenzen identisch

sind, aber die Bindungswinkel zwischen S(1) und den Bromatomen mit 4 bzw. 8° größer als für S(2) ausfallen. Bei symmetrischer Koordination sollte die Ebene, die durch Br(1), Br(2) und Hg(1) gebildet wird, den Liganden auf Höhe des Stickstoffatoms N(1) in zwei gleiche Fragmente teilen. Die Bromatome sind im Verhältnis zum Liganden auf eine Seite abgeknickt. Der Winkel Br-Hg-Br ist mit 120,8° erwartungsgemäß größer als der für S-Hg-S mit 102,3°. Die Hg-S-Abstände liegen ca. 10 pm über der von *Grdenic* [65] für tetraedrisch-kordiniertes Quecksilber vorhergesagten Summe der Kovalenzradien. Einen Hinweis für kovalente Bindungsanteile in der Quecksilber-Schwefel-Wechselwirkung findet man in den verlängerten P-S-Bindungen. Im nicht-kordinierten dppaS<sub>2</sub>H-Molekül sind die P-S-Bindungsabstände durchschnittlich 194,3 pm (s. Tabelle 3-3), in Verbindung **7** hingegen 198,8 pm.

*Tiekink* und *Lobana* untersuchten Anfang der neunziger Jahre eine Reihe von Additionsverbindungen zwischen Quecksilber(II)halogeniden und dppmS<sub>2</sub>H-Ligandensystemen. Nun ist die Vergleichbarkeit etwas eingeschränkt, da es sich bei den verwendeten Quecksilberhalogeniden in den meisten Fällen um Chloride handelte und auch die Ligandensystem durch den Austausch von Stickstoff gegen Kohlenstoff im Ligandenbackbone zu unterschiedlichen Koordinationsformen führen könnten. Dennoch sollen zwei Strukturen gegenüber gestellt werden.

	$[(\eta^2\text{-dppaS}_2\text{H})\text{HgBr}_2]$	$[(\eta^2\text{-dppmS}_2\text{H})\text{HgCl}_2]$
Hg-Br (Cl)	259,3 / 254,8	244,5 / 245,5
Hg-S	262,2 / 262,0	255,7 / 261,3
Br-Hg-Br	120,8	111,1
S-Hg-S	102,3	103,8
P-S	199,1 / 198,5	200,3 / 198,6

Tabelle 3-5: Vergleich ausgewählter geometrischer Parameter<sup>13)</sup> der Verbindungen  $[(\eta^2\text{-dppaS}_2\text{H})\text{HgBr}_2]$  **7** und  $[(\eta^2\text{-dppmS}_2\text{H})\text{HgCl}_2]$

Die beiden Liganden unterscheiden sich in den zu erwartenden Differenzen bezüglich der Bindungslängen und in der Option, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. In Verbindung **7** bildet sich zwischen dem Wasserstoffatom an N(1) und dem Bromatom (1) der benachbarten Elementarzelle eine intermolekulare

<sup>13)</sup> Die Angaben für Bindungslängen sind in Pikometer, die für Winkel in Grad.

Wasserstoffbrückenbindung aus (s. Abbildung 3-16). Der Donor-Akzeptor-Abstand beträgt dabei 339,5 pm und der Bindungswinkel 153,4°.

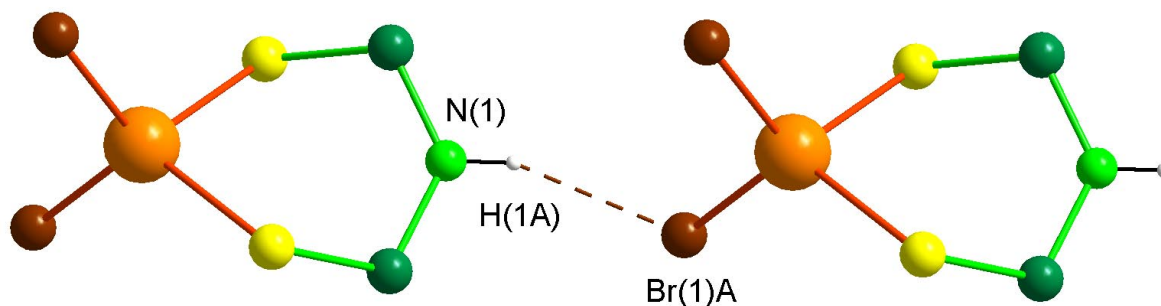


Abbildung 3-16: Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung in Verbindung 7

Mit schwefelhaltigen Liganden koordinierte Quecksilberdibromidkomplexe stellen ein bisher noch wenig erforschtes Gebiet in der Chemie dar. Röntgenstrukturen sind bisher von sieben Verbindungen bekannt. Schränkt man den Bereich auf Chelatliganden weiter ein, so sind es zwei Verbindungen. Bei den von *Schröder* [66] und *Herceg* [67] beschriebenen Molekülen handelt es sich um Quecksilber(II)bromidkomplexe, die von cyclischen Thioethern koordiniert werden.

### 3.2.4 Die Struktur von $[(dppaS_2)(NHC_6H_{11})_2C(NHPh)]$ 8

Organische Chelatligandensystem mit Stickstoffatomen als Donoren hingegen sind in der Chemie der Lanthanoide bislang wenig untersucht worden. *Schaller* [3] konnte mit Diphenylguanidinen einkernige Komplexe ( $\{[(NPh)_2C(NHR)]LnBr_2(thf)\}$ ) und zweikernige homoleptische Komplexe darstellen. Guanidinliganden gehören zur Gruppe der heteroallysichen Ligandensysteme, die in der Chemie der Seltenen Erden in der Vergangenheit recht intensiv untersucht worden sind.

Derivate mit großen sperrigen Resten weisen dabei einen mit Cp oder monosubstituierten Cp-Derivaten vergleichbaren *Cone Angle* <sup>14)</sup> auf. Die synthetisierten Seltenerdkomplexe sollten die katalytische Aktivität ihrer Cp-Pendants erreichen oder übertreffen und diese schließlich ergänzen. Für die heteroallysichen

<sup>14)</sup> Der Begriff des „Cone Angle“ wurde erstmals von *Tolman* [68] eingeführt und quantifiziert den Raumbedarf eines Liganden, der an ein Zentralatom koordiniert. Das Konzept der Kegelwinkel hat sich vielen Bereichen der Chemie etabliert.

Ligandensysteme sprachen ihre hohe kinetische Stabilität und ihr leichter Zugang in hohen Ausbeuten. Als Beispiel seien die Benzamidinate genannt, die sowohl von *Teuben* [69] et al. und *Edelmann* [70-72] et al. ausführlich untersucht wurden.

In einer Reihe orientierender Versuche sollte überprüft werden, ob sich der  $\text{dppaS}_2$ - und der Guanidinligand zusammen in einen Lanthanoidkomplex integrieren lassen. Bei der in Kap. 4.12 beschriebenen Reaktion fällt Verbindung **8** in Form von Blöcken an, die orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pbca$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit kristallisieren. Die Struktur von **8** ist in Abbildung 3-17 zur Verbesserung der Übersichtlichkeit ohne an kohlenstoffbindende Wasserstoffatome dargestellt.

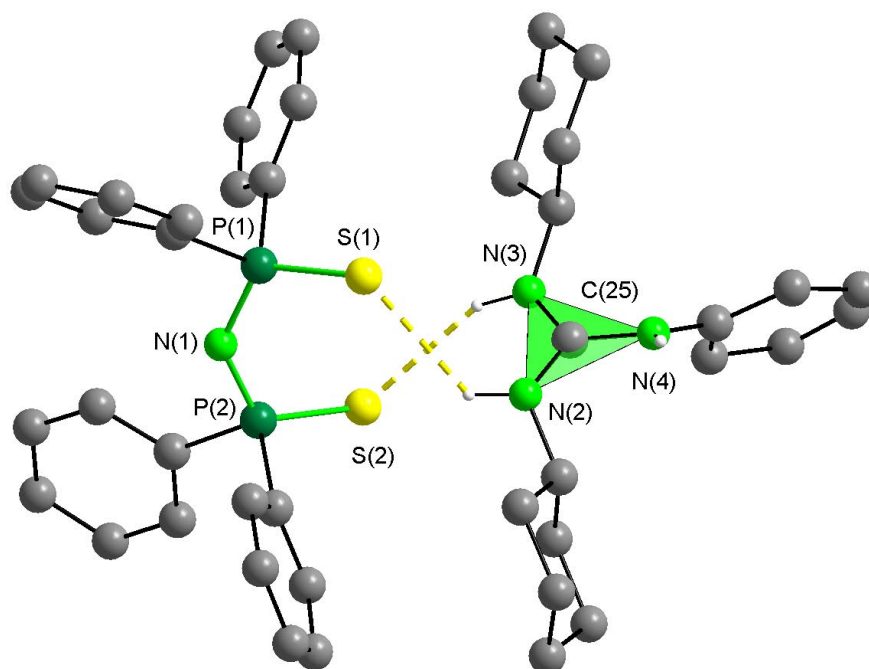


Abbildung 3-17: Die Struktur von **8** in der asymmetrischen Einheit

Es handelt sich hierbei um einen  $\text{dppaS}_2$ -Liganden, der durch Wasserstoffbrückenbindungen an ein Guanidiniumkation gebunden ist. Dicyclohexylphenylguanidin reagiert als Base und deprotoniert den  $\text{dppaS}_2\text{H}$ -Liganden und stellt nun das entsprechende Gegenion dar.

Die Bindungslängen und Winkel im Anion entsprechen den in Kap. 3.2.1 und 3.2.2 gefundenen Werten. Im Verhältnis zum protonierten Liganden sind die N-P-Bindungen verkürzt und die P-S-Bindungen verlängert. Die

Wasserstoffbrückenbindungen haben auf die Geometrie der Schwefeldonoratome keinen signifikanten Einfluss.

Die Koordinationssphäre um C(25) kann als trigonal-planar beschrieben werden. Die Abweichungen von C(25) und den drei Stickstoffatomen N (2-4) von der besten Ebene betragen durchschnittlich  $0,8^\circ$  pm. Da alle drei Stickstoffatome ein Wasserstoffatom und einen Kohlenstoffrest tragen, sind ihre Bindungsverhältnisse ähnlich. Weder die positive Ladung noch die Doppelbindung können an einem Stickstoffatom allein lokalisiert werden. Der Bindungsabstand zwischen C(25) und N(2) ist mit 133,0 pm um ca. 2 pm kürzer als die anderen beiden, aber damit nicht signifikant. Außer den beiden intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen  $\text{dppaS}_2^-$  und Guanidinligand innerhalb der asymmetrischen Einheit verbrückt das Wasserstoffatom an N(4) noch zu dem Schwefelatom S(2) einer benachbarten Einheit und baut so eine kettenartige Verknüpfung im Kristall auf.

### 3.2.5 Die Struktur von $[(\eta^2\text{-dppaO}_2)\text{Sm}(\mu_2\text{-dppaO}_2)(\mu_2\text{-HCO}_3)]_2$ **9**

Die in Kap. 4.13 beschriebene Reaktion von  $[\text{Li}(\text{TMEDA})(\text{thf})_3][\text{Cp}^*_2\text{SmBr}_2]$  mit dem  $\text{dppaS}_2$ -Liganden sollte zu gemischt koordinierten Lanthanoidkomplexen führen. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten nicht isoliert werden. Nach sehr langer Reaktionszeit bilden sich Kristalle von Verbindung **9**, die aus einer Reaktion mit Luftsauerstoff, Kohlendioxid und Wasser hervorgegangen sind. Es hat ein Austausch der Schwefeldonoratome gegen Sauerstoff stattgefunden. Die in der Ausgangsverbindung vorhandenen zwei Äquivalente  $\text{Cp}^*$ - und Bromidliganden sind vollständig gegen Hydrogencarbonat und  $\text{dppaS}_2$  substituiert worden. Die sehr geringe Ausbeute von unter einem Prozent deutet auf Luft als Ursprung der Reaktanden hin.

Verbindung **9** kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Struktur von **9** ist in Abbildung 3-18 dargestellt. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Phenylgruppen verzichtet.

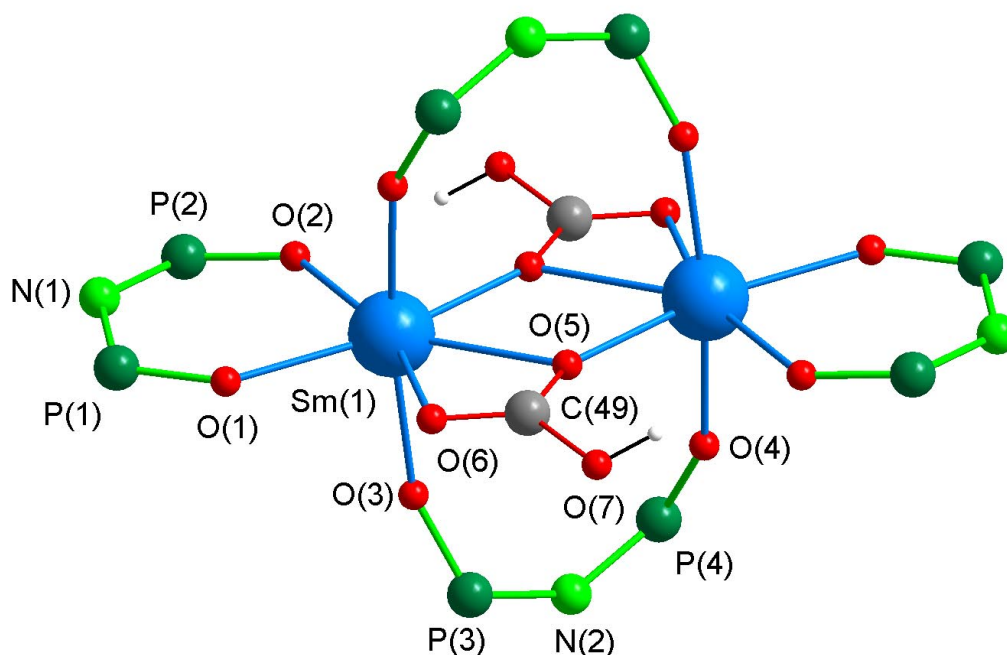


Abbildung 3-18: Die Struktur von **9** im Kristall

In der Mitte der Titelverbindung **9** befindet sich ein kristallographisches Inversionszentrum. Jedes Samariumatom wird von zwei dppaO<sub>2</sub>-Liganden koordiniert. Ein Ligand chelatisiert Sm(1) terminal, während ein weiterer die Lanthanoide  $\mu_2$ -artig verbrückt. Desweiteren chelatisiert ein Hydrogencarbonatanion Samarium (1) und verbrückt gleichzeitig zu dem symmetrieäquivalenten Sm(1)A. Das Sauerstoffatom O(5) bildet zusammen mit Sm(1) und den über das Inversionszentrum erzeugten Atomen einen zentralen viergliedrigen Heterozyklus. Insgesamt werden die beiden Samariumatome von vier Liganden jeweils  $\mu_2$ -artig verbrückt.

Samarium (1) besitzt ein pentagonal-bipyramidales Koordinationspolyeder. Zwei Sauerstoffatome (O(3) und O(4)A) aus den verbrückenden dppaO<sub>2</sub>-Liganden nehmen die axialen Positionen mit einem Winkel von 168,3° zueinander ein. Mehr Raum kann der terminale dppaO<sub>2</sub>-Ligand nutzen. Die Winkel in der äquatorialen Ebene betragen zu den benachbarten Donoratomen 80,3 und 81,3°, das ist deutlich mehr als das arithmetische Mittel von 72°. Die Bindungslängen der Sauerstoffatome aus den dppaO<sub>2</sub>-Liganden variieren von 228,8 pm bis 233,8 pm, wobei keine signifikanten Unterschiede zwischen terminalen und verbrückenden Liganden feststellbar sind. Erwartungsgemäß weisen die verbrückenden Hydrogencarbonate größere Abstände auf. Den kürzesten Abstand besitzt O(5)A mit 239,8 pm und



längsten O(5) mit 253,9 pm. Die Bindungslängen innerhalb des Hydrogencarbonates deuten auf die Delokalisierung der negativen Ladung auf O(5) und O(6) hin. Ihre Bindungen zu C(49) sind über 20 pm kürzer als die von C(49) zu O(7).

Die Geometrie des zweikernigen Komplexes kann alternativ als seitenverknüpftes pentagonal-bipyramidales Koordinationspolyeder beschrieben werden, deren Spitzen nochmals miteinander verknüpft sind.

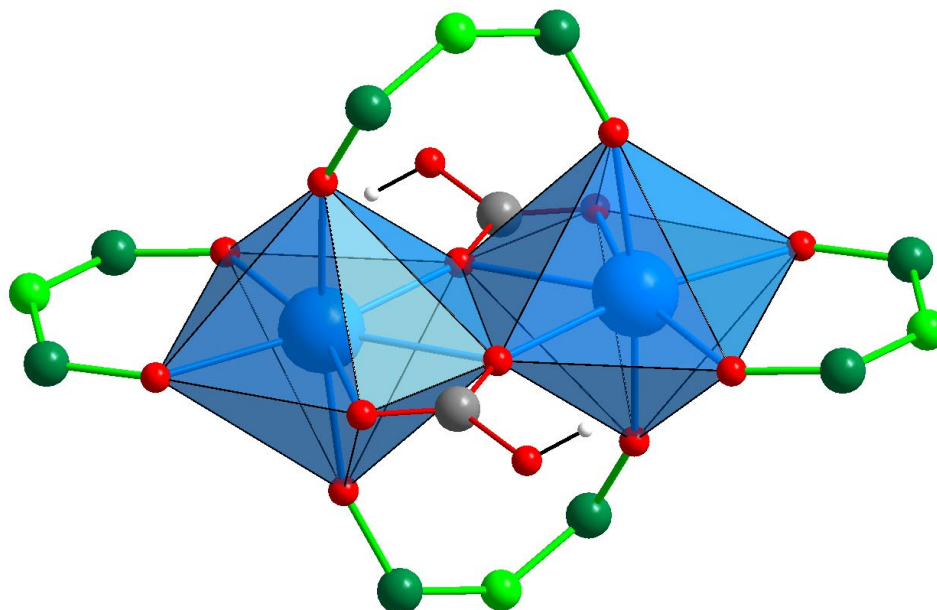


Abbildung 3-19: Seitenverknüpfte Koordinationspolyeder in Verbindung **9**

Der gesamte Komplex besitzt eine durchgehende Ebene, die auf beiden Seiten von den terminalen Liganden und in der Mitte von den Lanthanoiden und den Hydrogencarbonaten gebildet wird. Die an der Ebene beteiligten Atome weichen durchschnittlich um 6,4 pm daraus ab.

Drei Strukturen des Verbindungstypus sind bisher in der Literatur bekannt. *Platzer* und *Rudler* [63, 73] nutzten  $(\text{dppaO}_2)_3\text{Pr}$  als Ausgangsmaterial für Umsetzungen mit chiralen Carbonsäuresalzen. Anstelle des in Verbindung **9** eingebauten Hydrogencarbonates sind in ihren Komplexen Carbonsäuren integriert. Die Kerne ihrer Komplexe sind isostrukturell zu Verbindung **9**. Die Bindungslängen sind aufgrund des größeren Praseodymatoms jedoch etwas länger.

### 3.2.6 Die Struktur von [(dppaSH)(thf)] **10**

Da die Synthese des dppaE<sub>2</sub>H-Ligandensystems<sup>15)</sup> stets über die gemeinsame Stufe dppaH verläuft, besteht die Möglichkeit, durch Wahl des Oxidationsmittels Liganden mit verschiedenen Donoratomen aufzubauen. Außer den Liganden mit gleichen Elementen der 6. Hauptgruppe (dppaE<sub>2</sub>H) bieten sich auch gemischte Spezies an (dppaE<sub>1</sub>E<sub>2</sub>H). So sollte sich für nahezu jedes Metallzentrum eine geeignete Donoratomkombination synthetisieren lassen. Weicht man von der Oxidation beider Phosphor(III)atome ab, gelangt man zu den monoxidierten Liganden wie Verbindung **10**.

Verbindung **10** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Struktur von **10** ist in Abbildung 3-20 zur Verbesserung der Übersichtlichkeit ohne die an kohlenstoffbindenden Wasserstoffatome dargestellt.

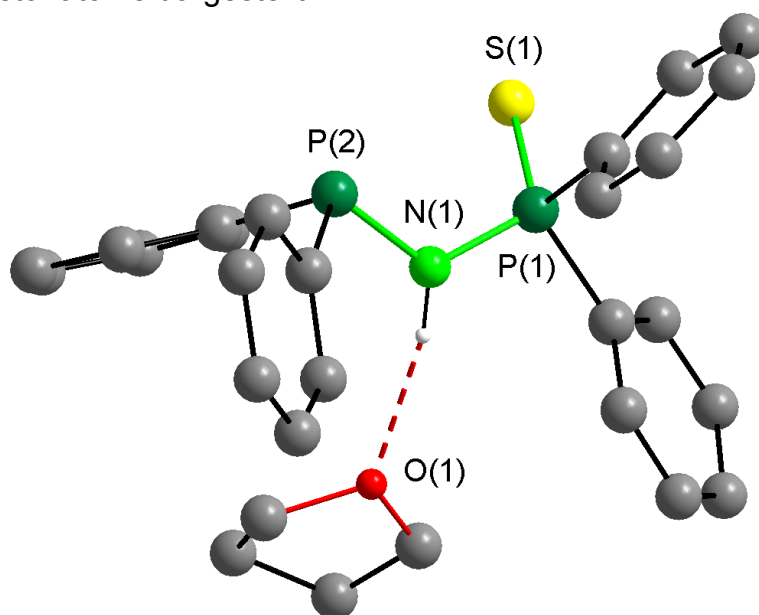


Abbildung 3-20: Die Struktur von **10** im Kristall

Berücksichtigt man die Substituenten an P(2) um die Orientierung des freien Elektronenpaares zu ermitteln, fällt auf, dass das Schwefelatom S(1) und das freie Elektronenpaar in selbe Raumrichtung weisen. Der Ligand liegt, im Gegensatz zu der

<sup>15)</sup> E entspricht einem Element der 6. Hauptgruppe

von *Nöth* beschriebenen Struktur des  $\text{dppaS}_2\text{H}$ -Liganden<sup>[60]</sup>, in einer *syn*-Konformation vor.

Denkbar wäre auch eine, durch Drehung um die Bindungsachse P(2)-N(1) entstehende, *anti*-Konformation gewesen, ohne dass sich der Diphenylphosphanteil des Liganden und das THF-Molekül abstießen. Der Donor-Akzeptor-Abstand zwischen N(1) und O(1) beträgt 301,1 pm. Dies ist ein recht großer Abstand für eine solche Wasserstoffbrückenbindung und sollte genügend Raum für das freie Elektronenpaar am Phosphoratom bieten.

Der Ligand ist aufgrund der unterschiedlichen Oxidationsstufen des Phosphors asymmetrisch aufgebaut. Die Bindung von N(1) zu P(2) ist mit 171,9 pm um 5,3 pm länger als die zu P(1). Die Oxidation von P(1) führt zu einer verringerten Elektronendichte und damit zu kürzeren Bindungsabständen. Die Phenylgruppen sind durchschnittlich 3 pm weiter von P(2) als von P(1) entfernt.

Auffällig ist die Verringerung des P-N-P-Winkels. Er sinkt von 132,6° im  $\text{dppaS}_2\text{H}$ -Liganden auf 120,0° in der Titelverbindung ab.

### 3.2.7 Die Strukturen von $[(\eta^2\text{-dppaSH})\text{HgBr}_2]$ **11** und $2[(\eta^2\text{-dppaSH})\text{HgBr}_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ **12**

Phosphane spielen in einer Reihe von chemischen Reaktionen eine wichtige Rolle. Ihre durch das freie Elektronenpaar am Phosphor hervorgerufene Fähigkeit Wechselwirkungen mit Elektronenpaarakzeptoren einzugehen, macht sie zu interessanten Liganden. Veränderungen in der Ligandensphäre eines Metalles können mit Hilfe von Phosphanliganden NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Sie lassen sich leicht aus einem Komplex entfernen, können diesen aber auch durch Modifikation an den Phosphanresten mit Hilfe der sterische Abschirmung kinetisch stabilisieren.

Die größte wirtschaftliche Bedeutung besitzt das tertiäre Triphenylphosphan, das als Ligand in der homogenen Katalyse und als Ausgangsmaterial für die Wittig-Reaktion bei der industriellen Synthese von  $\beta$ -Carotin und Vitamin A verwendet wird.

Beide Titelverbindungen **11** und **12** fallen in unterschiedlichen Reaktionen an, zeigen aber, bis auf den Einbau von nichtkoordinierendem Lösungsmittel, keine

bedeutenden Unterschiede. Da die Substanzen, einmal aus einem Dichlormethan/Acetonitril-Gemisch und einmal aus Dichlormethan in Gegenwart von Kalium-*tert*-butylat, in zwei verschiedenen Erscheinungsformen kristallisieren, ist eher auf die Kristallisationsbedingungen als auf die chemische Eigenschaft des Liganden zurückzuführen. Die Anwesenheit eines zweiten Ligandenmoleküls in Verbindung **12** deutet auf einen Phasenübergang bei tiefen Temperaturen hin.

Verbindung **11** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit, während Verbindung **12** monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei Ligandenmolekülen in der asymmetrischen Einheit kristallisiert.

Die zwei Liganden in Verbindung **12** sind isostrukturell zu Verbindung **11**, daher wird auf Unterschiede nur eingegangen, wenn sie signifikant sind.

Die Struktur von **11** ist in Abbildung 3-21 dargestellt. Zur Verbesserung der Anschaulichkeit wurde auf die Darstellung der an kohlenstoffbindenden Wasserstoffatome verzichtet.

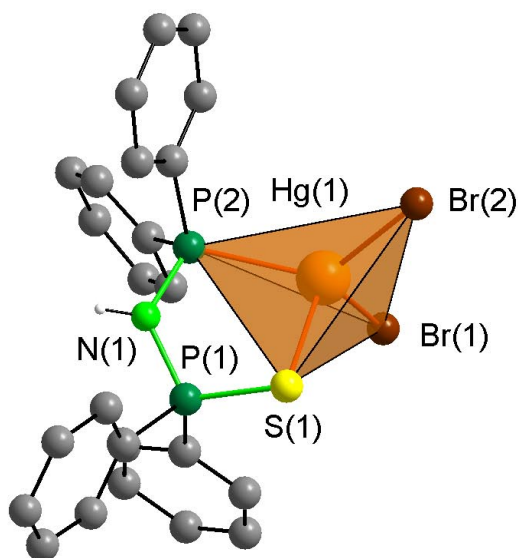


Abbildung 3-21: Die Struktur von **11** in der asymmetrischen Einheit

Der dppaSH-Ligand chelatisiert  $\eta^2$ -artig über das Phosphor- und das Schwefelatom an Quecksilber(II)bromid. Die zwei Bromidliganden komplettieren die verzerrt-tetraedrische Koordinationssphäre am Metallatom. Der fünfgliedrige Metallazyklus ist gewellt, da die Bindungen vom Liganden zum Quecksilberion stark unterschiedlich sind.

Insgesamt ähnelt Verbindung **11** der in Kap. 3.2.3 behandelten Verbindung  $[(\eta^2\text{-dppaS}_2\text{H})\text{HgBr}_2]$  **7**. In der Titelverbindung sind die Bindungen der Bromidliganden an das Zentralatom mit 6,1 pm Differenz ebenfalls unterschiedlich lang. Der Brom-Quecksilber-Brom-Winkel ist mit  $111,1^\circ$  deutlich kleiner als der in Verbindung **7** mit  $120,8^\circ$ . Durch die, mit 248,0 pm, kurze Phosphor-Quecksilber-Bindung rückt ein Teil des Liganden näher an das Zentralatom heran, der sterische Anspruch steigt und die Bromidliganden werden stärker zusammengedrückt. Folglich beträgt der sogenannte Biss, der Öffnungswinkel des Liganden am Zentralatom, in Verbindung **7**  $102,3^\circ$ , in Verbindung **11** hingegen nur noch  $86,7^\circ$ .

Der in Kap. 3.2.6 beschriebene und durch die unterschiedlichen Oxidationsstufen des Phosphors induzierte, asymmetrische Aufbau des dppaSH-Liganden lässt sich in der Titelverbindung nur noch in den Bindungsabständen zu den Phenylgruppen wiederfinden. Die Bindungslängen zwischen N(1) und den Phosphoratomen P(1) und P(2) haben sich mit 168,4 und 168,2 pm angeglichen.

Der Koordinationsabstand zwischen S(1) und Hg(1) beträgt 272,5 pm und liegt damit, ähnlich wie in Verbindung **7**, über der Summe der Kovalenzradien<sup>[65]</sup>. Die Beschreibung der Quecksilber-Schwefelwechselwirkung ist nicht unkritisch. Auf der einen Seite finden sich Hinweise für einen kovalenten Bindungsanteil, der zu Veränderungen innerhalb des Liganden führt. Auf der anderen Seite liegt der Abstand zwischen Elektronenpaardonor und -akzeptor zum Teil deutlich über der Summe der Kovalenzradien. Doch ist diese wenig aussagekräftig bei Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen, da es hier keinen Sinn ergibt, in Kategorien von ganzzahligen Bindungsordnungen zu denken. Vielmehr sollte man hier zu Konzepten wie der „Dativen Bindung“ von *Haaland*<sup>[74]</sup> übergehen.

*Lobana* et al. publizierten 1990 eine Reihe von Quecksilber(II)halogenidverbindungen<sup>[75]</sup> mit  $\text{dppmS}_2\text{H}$ -Liganden, sowie mit dessen Derivaten. Unter anderem fertigten sie eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung  $[(\text{dppmSH})\text{HgI}_2]$  an. *Tiekling* und *Lobana* <sup>[76]</sup> wiesen, im Bezug auf diese Struktur, auf eine interessante Beschreibung der Quecksilberumgebung hin:

Der Abstand P(2)-Hg(1) ist erheblich kürzer als der Abstand S(1)-Hg(1). Also berücksichtigt man für die Umgebung erst einmal nur drei Donoratome. Legt man durch die beiden Halogenidliganden und das koordinierende Phosphoratom eine Ebene hindurch, so weicht das Quecksilberatom daraus um 38,2 pm ab. Die Winkelsumme der drei Donoratome beträgt am Quecksilber  $353,7^\circ$ .

Eine alternative Beschreibung geht von einer verzerrten trigonal-planaren Anordnung um das Quecksilberatom herum aus und definiert den Schwefel-Quecksilber-Abstand als Kontakt mit geringer Bindungsordnung und -energie. In Lösung sollte demnach der Koordinationsmodus von  $\eta^2$  zu  $\eta^1$  wechseln und das Schwefelatom nicht mehr in die Koordination involviert sein.

In der Kristallstruktur von **11** findet sich eine Kettenstruktur durch Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Wasserstoffatom an N(1) und dem Bromidliganden Br(1) einer benachbarten asymmetrischen Einheit. Der Bindungsabstand beträgt 340,5 pm und der Winkel 149°.

An dieser Stelle sollen noch einmal die wichtigsten Bindungslängen und -winkel von **11** mit denen aus dem Komplex  $[(\text{dppmSH})\text{HgI}_2]$  gegenübergestellt werden.

	$[(\eta^2\text{-dppaSH})\text{HgBr}_2]$	$[(\eta^2\text{-dppmSH})\text{HgI}_2]$
Hg-Br (I)	260,1 / 254,0	272,7 / 269,3
Hg-S	272,5	276,0
Hg-P	248,0	250,3
Br-Hg-Br	111,1	113,0
P-Hg-S	86,7	88,8
P-S	197,2	196,8
N-P (C-P)	168,4 / 168,2	186 / 184

Tabelle 3-6: Vergleich ausgewählter geometrischer Parameter<sup>16)</sup> der Verbindungen  $[(\eta^2\text{-dppaSH})\text{HgBr}_2]$  **11** und  $[(\eta^2\text{-dppmSH})\text{HgI}_2]$

### 3.2.8 Die Struktur von $\alpha\text{-dpppS}_2\text{H}$ **13**

Die Ligandensysteme Bis(diphenylchalkogenophosphoryl)amid bzw. –methanid zeichnen sich durch ihre koordinative Vielfalt und Flexibilität gegenüber den Lanthanoiden und den Münzmetallen aus. Durch Modifikationen an der Peripherie erhöhte Vidović [77] diese Flexibilität weiter. Da sich die Amidliganden nicht weiter am Stickstoff verändern ließen, wurde ein Wasserstoffatom am zentralen Kohlenstoffatom des Methanidliganden gegen einen Thiophen- bzw. Pyridin-Rest

<sup>16)</sup> Die Angaben für Bindungslängen sind in Pikometer, die für Winkel in Grad.

substituiert<sup>17)</sup>. Das Reaktionsverhalten des neuen Liganden gegenüber den Seltenen Erden sollte im Rahmen dieser Arbeit überprüft werden. Ersten Ergebnissen zufolge ließen sich nur Verbindungen isolieren, die den Liganden nicht aber Lanthanoide enthielten (s. Kap. 3.2.8 und Kap. 3.2.9). Dies kann auf der einen Seite mit der sehr guten Kristallisierbarkeit des Liganden, andererseits auch mit dessen, durch den neu eingeführten Aromaten, aktivierter Phosphor-Kohlenstoffbindung, zu tun haben.

Verbindung **13** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Struktur von **13** ist in Abbildung 3-22 dargestellt. Zur Verbesserung der Anschaulichkeit sind die Wasserstoffatome, bis auf H(1A), nicht abgebildet.

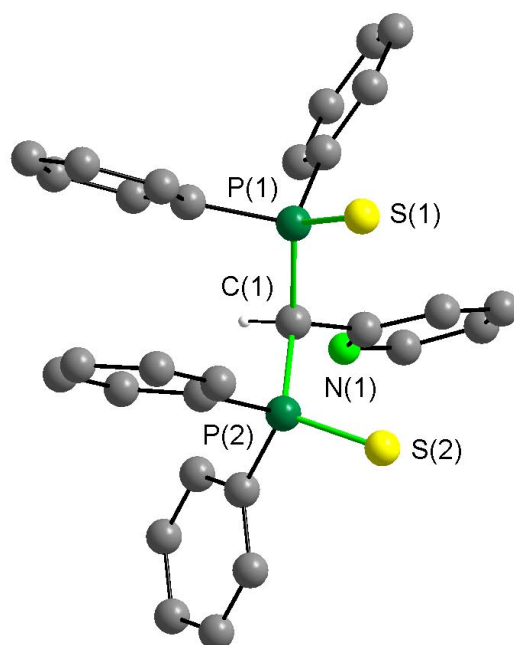


Abbildung 3-22: Die Struktur von **13** in der asymmetrischen Einheit

In Verbindung **13** liegt der Ligand in einer *syn*-konformation vor, d.h. beide Schwefelatome zeigen auf dieselbe Seite des Moleküls. Der Ligand bildet wie zu erwarten, aber im Gegensatz zu Verbindung **7**, **8**, **11** und **12**, keine Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die Wasserstoffbindung an C(1) ist dafür nicht ausreichend polarisiert. Die beiden mittleren Phenylgruppen an P(1) und P(2) sind nahezu parallel zueinander. Ob dieses intramolekulare Pile-Stacking auf die Einführung der

<sup>17)</sup> Vidović synthetisierte und charakterisierte sowohl das  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Pyridin- als auch das thiophensubstituierte Methanidderivat.

Pyridingruppe zurückzuführen ist, mag bezweifelt werden. Jedoch wurde bisher kein Fall bei diesen Ligandentypen in der Literatur beschrieben. Der Abstand der beiden geometrischen Mittelpunkte der Aromaten voneinander beträgt 373,7 pm, der kürzeste Abstand der Phenylringe zueinander beläuft sich auf 323,4 pm und ist somit noch 12 pm kürzer als in Graphit<sup>[64]</sup>.

Bezüglich der Bindungslängen und -winkel zeigt Verbindung **13** keine Auffälligkeiten. In Tabelle 3-7 sind die wichtigsten Parameter noch einmal zusammengefasst.

	$\alpha$ -dpppS <sub>2</sub> H <b>13</b>
P-S	195,3 / 195,6
P-C	186,0 / 186,2
P-C-P	115,9
C(1)-Pyridin	152,2

Tabelle 3-7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel<sup>18)</sup> in **13**

### 3.2.9 Die Strukturen von [Na( $\eta^2$ - $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>)(thf)<sub>3</sub>] **14** und [Na( $\eta^2$ - $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>)(thf)<sub>3</sub>] · 2 THF **15**

Um das chemische Verhalten des  $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>-Liganden zu verstehen und korrekt vorhersagen zu können, ist es unabdingbar seine Struktur im protonierten und deprotonierten Zustand zu kennen. Dazu wurde der Ligand mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid deprotoniert und kristallisiert. Es lassen sich zwei Verbindungen isolieren, die sich nur durch die Zahl der Lösungsmittelmoleküle in der asymmetrischen Einheit unterscheiden.

Verbindung **14** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n* mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit, während Verbindung **15** orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* ebenfalls mit einem Molekülen in der asymmetrischen Einheit kristallisiert. Mit Ausnahme der zwei nichtkoordinierenden THF-Molekülen in Verbindung **15** sind beide Strukturen isostrukturell zueinander. Daher wird im Folgenden nur auf Verbindung **14** Bezug genommen. Die Struktur ist in Abbildung 3-23 dargestellt, wobei zur Verbesserung der Übersichtlichkeit die Wasserstoffatome nicht abgebildet sind.

<sup>18)</sup> Die Angaben für Bindungslängen sind in Pikometer, die für Winkel in Grad.



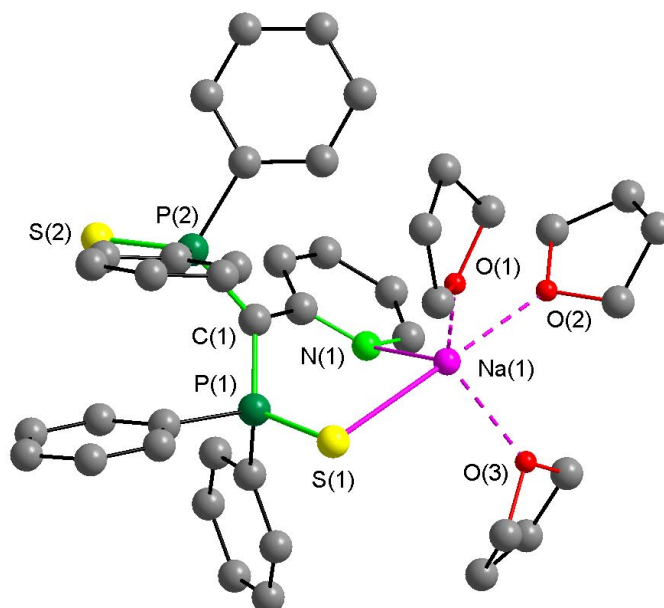


Abbildung 3-23: Die Struktur von **14** in der asymmetrischen Einheit

Der anionische  $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>-Ligand koordiniert  $\eta^2$ -artig über ein Schwefel- und ein Stickstoffatom an das Natriumkation. Bezüglich der beiden Schwefelatome befindet sich der Ligand in einer *anti*-Konformation. Die wird dadurch bedingt, dass das Natriumion aufgrund seiner Ladung und Größe sich bevorzugt mit Teilchen hoher Ladungsdichte umgibt. Es koordiniert folglich an das Stickstoffdonoratom und kann damit nicht mehr gleichzeitig an beide Schwefelatome binden. Ein Ph<sub>2</sub>PS-Fragment des Liganden dreht um die P-C(1)-Bindung, so dass beide Phenylgruppen ausreichend Raum für den Pyridinring lassen. Der Ligand chelatisiert das Natriumion unter Ausbildung eines sechsgliedrigen Heterozyklus. Die Ligandensphäre wird mit drei koordinierenden THF-Molekülen vervollständigt.

Theoretisch sind im deprotonierten dpppS<sub>2</sub>-Liganden mehrere Möglichkeiten zur Delokalisierung der negativen Ladung vorhanden. Sie kann über das SPCPS-Fragment und zusätzlich im Pyridinring verteilt werden. In der Titelverbindung sind nun die P(1)-C(1) und die P(2)-C(1)-Bindungen mit 176,0 bzw. 175,8 pm annähernd gleich lang. Im Verhältnis zum protonierten Liganden sind die Bindungen um ca. 10 pm kürzer und liegen nun zwischen den Erwartungswerten für P-C-Einfach- und Doppelbindungen<sup>[78]</sup>. Die Phosphor-Schwefel-Bindungen hingegen sind um 3 bis 4 pm länger geworden. Die negative Ladung ist also über das zentrale SPCPS-Fragment verteilt. Keine Veränderungen findet man hingegen im Pyridinring. Die Bindungslängen sind innerhalb der Fehlertoleranzen unverändert. Einzig die Bindungslänge von C(1) zum Pyridinring ist von 152,2 auf 146,0 pm gesunken. Als

Grund dafür kann der Übergang von der tetraedrischen auf die trigonal-planare Koordination des Kohlenstoffatoms C(1) angesehen werden. Durch die Hybridisierung von  $sp^3$  auf  $sp^2$  steigt der s-Anteil und damit sinkt die durchschnittliche Bindungslänge. Die Umgebung von C(1) ist planar. Die Atome P(1), P(2), C(1) und N(1) bilden eine Ebene und weichen davon durchschnittlich 3,3 pm ab. Die Winkelsumme an C(1) beläuft sich auf  $359,2^\circ$ . Der Pyridinring weist zu dieser Ebene einen Winkel von  $30^\circ$  auf, d.h. stehen die Orbitale der  $\pi$ -Elektronen senkrecht zu den Ebenen, so weisen sie ebenfalls einen Winkel von  $30^\circ$  zueinander auf und liegen somit am Rande des Bereiches, für den man  $\pi$ -Wechselwirkungen<sup>[79]</sup> annimmt.

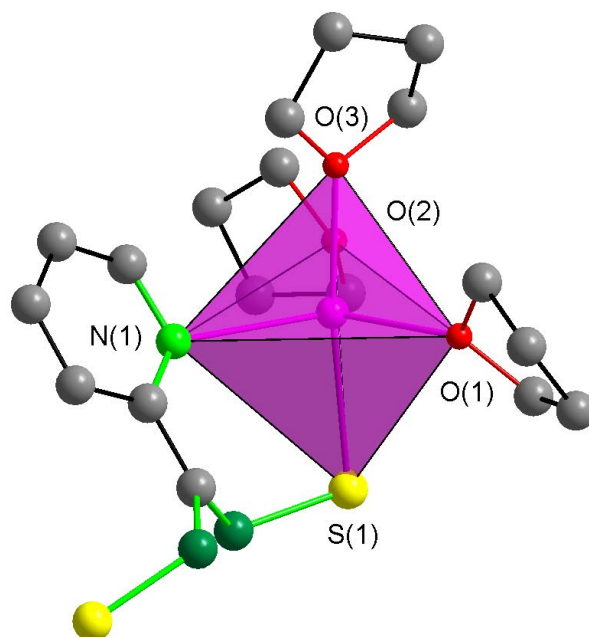


Abbildung 3-24: Der Koordinationssphäre von Na(1)

Die beiden Atome S(1) und O(2) koordinieren in einem Winkel von  $173,7^\circ$  an das Natriumkation. Der Umgebung von Na(1) lässt sich als trigonale Bipyramide beschreiben (s. Abbildung 3-24). Ein THF-Molekül und das Schwefelatom nehmen die axialen Positionen und die zwei anderen THF-Moleküle und das Stickstoffatom die äquatorialen Positionen ein. Der Abstand der Sauerstoffatome zum Natrium beträgt durchschnittlich 236,8 pm. Das Schwefel- und das Stickstoffatom sind 280,1 bzw. 246,5 pm entfernt. Der Biss des Liganden, d.h. sein Winkel am Natriumkation, ist  $89,0^\circ$ .

Tabelle 3-8 stellt die Bindungsverhältnisse im deprotonierten und protonierten dpppS<sub>2</sub>-Liganden gegenüber.

	[Na(η <sup>2</sup> -α-dpppaS <sub>2</sub> )(thf) <sub>3</sub> ] <b>14</b>	α-dpppS <sub>2</sub> H <b>13</b>
P-S	199,9 / 198,3	195,3 / 195,6
P-C(1)	176,0 / 175,8	186,0 / 186,2
P-C-P	123,5	115,6
C-Pyridin	146,0	152,2
P-C(1)-Pyridin	117,0 / 118,7	111,8 / 111,3

Tabelle 3-8: Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel<sup>19)</sup> in den Verbindungen **14** und **13**

### 3.2.10 Die Struktur von [(η<sup>3</sup>-α-dpppS<sub>2</sub>H)Hg(μ-Br)]<sub>2</sub>[Hg<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>] **16**

Bei der systematischen Untersuchung von Reaktionen von Quecksilberdibromiden mit mehreren protonierten dppaS<sub>2</sub>-Ligandenspezien, fällt Verbindung **16** in der Umsetzung mit α-dpppS<sub>2</sub>H an.

Verbindung **16** kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Struktur von **16** ist in Abbildung 3-25 dargestellt. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

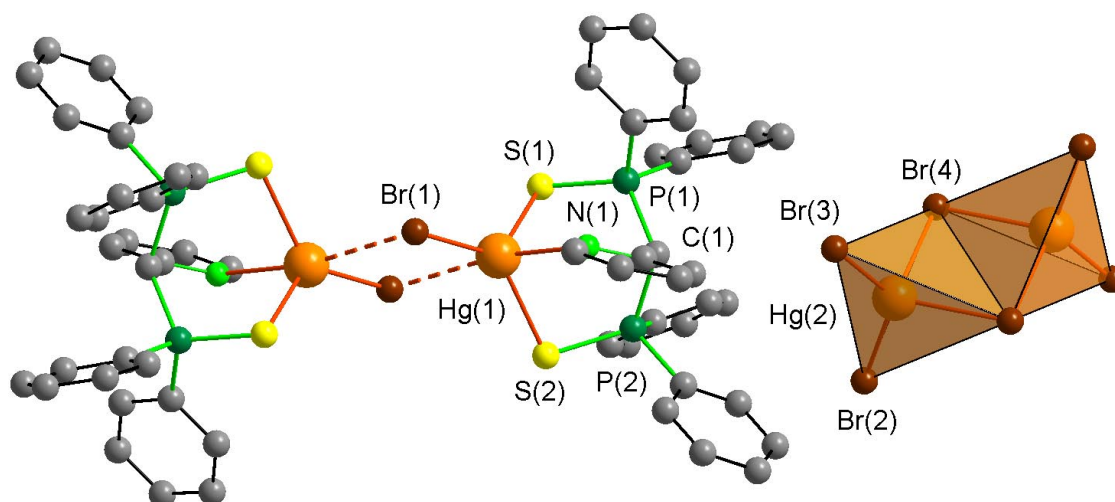


Abbildung 3-25: Die Struktur von **16** im Kristall

<sup>19)</sup> Die Angaben für Bindungslängen sind in Pikometer, die für Winkel in Grad.

Bei Verbindung **16** handelt es sich um ein  $[(\eta^3\text{-}\alpha\text{-dpppS}_2\text{H})\text{Hg}(\mu\text{-Br})_2]^{2+}$ -Kation und ein  $[\text{Hg}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Anion. Das Kation sowie das Anion besitzen in ihrer Mitte ein kristallographisches Inversionzentrum. Im Anion ist jedes Quecksilberatom von einem neutralen dpppS<sub>2</sub>H-Liganden und einem Bromidliganden koordiniert. Über die beiden asymmetrisch verbrückenden Bromatome werden die beiden Fragmente zusammengehalten. Der dpppS<sub>2</sub>H-Ligand koordiniert über alle drei Donoratome  $\eta^3$ -artig das Quecksilberion. Das Anion besteht aus zwei HgBr<sub>2</sub>-Fragmenten, die über zwei  $\mu_2$ -verbrückende Bromidliganden verknüpft sind. Die Geometrie kann als kantenverknüpfte Tetraeder beschrieben werden. Die terminalen Bromliganden weisen mit 253,6 und 250,3 pm um ca. 20 pm kürzere Bindungen als die symmetrisch verbrückenden auf.

Die fünffache Koordination am Quecksilber(II)ion lässt sich am besten als trigonal-bipyramidal beschreiben. Die beiden axialen Positionen werden von N(1) und Br(1)A eingenommen. Der Winkel zwischen ihnen und Hg(1) beträgt 171,2°. Die äquatorialen Positionen sind mit den beiden Schwefelatomen und dem Bromidliganden Br(1) besetzt. Da der S-Hg-S-Winkel nur 96,4° beträgt, sind die Winkel zwischen den Schwefelatomen und dem Bromidligand mit 128,1 bzw. 133,5° deutlich größer. Die Summe der Ebenenwinkel beläuft sich auf 358° und weicht nur wenig von der idealen Winkelsumme ab.

Interessant ist die ungewöhnliche fünffache Koordination für Quecksilber. In der Literatur sind nur fünf Beispiele für fünffach-koordinierte Quecksilberdibromid-Komplexe beschrieben. Ein einziges Beispiel beinhaltet einen Liganden, der  $\eta^3$ -artig koordiniert. Hierbei handelt es sich um einen einkernigen Komplex<sup>[80]</sup>, während alle anderen Verbindungen zwei-<sup>[81-83]</sup> oder mehrkernige Komplexe<sup>[84]</sup> sind, bei denen die Verbrückungen über die Bromidliganden realisiert sind. Aufschlussreich ist die Erkenntnis, dass in allen Verbindungen der Ligand einen Pyridinring als Strukturelement enthält und damit an das Zentralatom bindet.

An dieser Stelle soll näher auf die Veränderungen eingegangen werden, die beim Übergang einer  $\eta^2$ -Koordination, wie man sie in Verbindung **7**  $[(\eta^2\text{-dppaS}_2\text{H})\text{HgBr}_2]$  findet, in eine  $\eta^3$ -Koordination auftreten. In beiden Fällen handelt es sich um eine neutrale Ligandenspezies. Der Austausch des Zentralatoms im Ligandenbackbone von Stickstoff gegen Kohlenstoff sollte aufgrund der nicht realisierten Koordinationsmöglichkeit nur eine geringe Auswirkung haben.

Die Annäherung eines neuen Donoratoms führt zu einer Erhöhung der Koordinationszahl. Es findet der Übergang von einer tetraedrischen zu einer trigonalbipyramidalen Anordnung statt. Da sich an der Gesamtbindungsordnung des Quecksilberatom(II)ions bei gleichbleibender Oxidationsstufe nichts ändert, muss die Einführung einer neuen Bindung zu Lasten der schon vorhandenen führen. Hier wären zwei Grenzfälle denkbar. Erstens alle Bindungslängen in dem Komplex werden annähernd gleichmäßig länger oder zweitens die Veränderungen betreffen nur einen einzigen Liganden in *trans*-Stellung zum neuen Liganden. In Verbindung **16** finden wir letzteren Fall vor. Der Abstand zwischen Hg(1) und Br(1)A beträgt 319,4 pm und liegt damit erheblich über der Summe der Kovalenzradien. Die Bindungsordnung liegt damit deutlich unter Eins. Der Abstand ist mit dem in der Festkörperstruktur von HgBr<sub>2</sub> zu vergleichen. Hier betrug die Entfernung zwischen dem Quecksilberatom und den zusätzlich koordinierenden Bromatomen 323 pm (s. Kap. 3.2.3). Die Verkleinerung des Br-Hg-Br-Winkels von 120,8° in Verbindung **7** hin zu 86,2° in Verbindung **16** geht mit der Zunahme der Bindungslänge einher. Durch die Verlängerung einer Quecksilber-Brom-Bindung sinkt der sterische Anspruch des Bromidliganden und der Winkel zwischen den Bromliganden kann verkleinert werden. An dieser Stelle findet der Übergang von Tetraederwinkeln mit 109,5° auf 90° von der axialen zu den äquatorialen Positionen in einer trigonalplanaren Bipyramide statt. Verbindung **16** ist mit dem Übergangszustand des Assoziations-Mechanismus (S<sub>N</sub><sup>2</sup>) einer Substitutionsreaktion vergleichbar. Das Nucleophil ist in den Komplex eingetreten, die Abgangsgruppe aber noch nicht gänzlich abgetrennt, so dass der erneute Übergang in eine tetraedrische Umgebung noch nicht stattgefunden hat.

In Tabelle 3-9 werden ausgewählte Bindungslängen und -winkel einer η<sup>2</sup>- und η<sup>3</sup>-artigen Koordination an einem Quecksilberion gegenübergestellt.

	[(η <sup>3</sup> -α-dpppS <sub>2</sub> H)Hg(μ-Br)] <sub>2</sub> [Hg <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> ] <b>15</b>	[(η <sup>2</sup> -dppaS <sub>2</sub> H)HgBr <sub>2</sub> ] <b>7</b>
Hg-Br	250,1 / 319,4	244,5 / 245,5
Br-Hg-Br	86,2	120,8
Hg-S	257,0 / 253,5	262,2 / 262,0
S-Hg-S	96,4	102,3
P-S	199,3 / 200,6	199,1 / 198,5

Tabelle 3-9: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Verbindung **16** und **7**

### 3.2.11 Die Struktur von $[(\text{dpppS}_2)\text{HgBr}]_\infty$ 17

Die Umsetzung von Quecksilberdibromid mit dem THF-Addukt des Natriumsalzes des  $\text{dpppS}_2$ -Liganden ergibt sehr kleine gelbe Quader von Verbindung 17. Während Verbindung 16 das Lewis-Säure-Base-Addukt von Quecksilberdibromid und  $\alpha$ - $\text{dpppS}_2\text{H}$  darstellt, ist in der Titelverbindung 17 ein Bromidligand gegen den anionischen  $\alpha$ - $\text{dpppS}_2$ -Liganden substituiert worden.

Verbindung 17 kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Struktur von 17 ist in Abbildung 3-26 dargestellt. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet. Das im Kristall eingebaute, aber nicht koordinierende Acetonitrilmolekül ist ebenfalls nicht dargestellt.

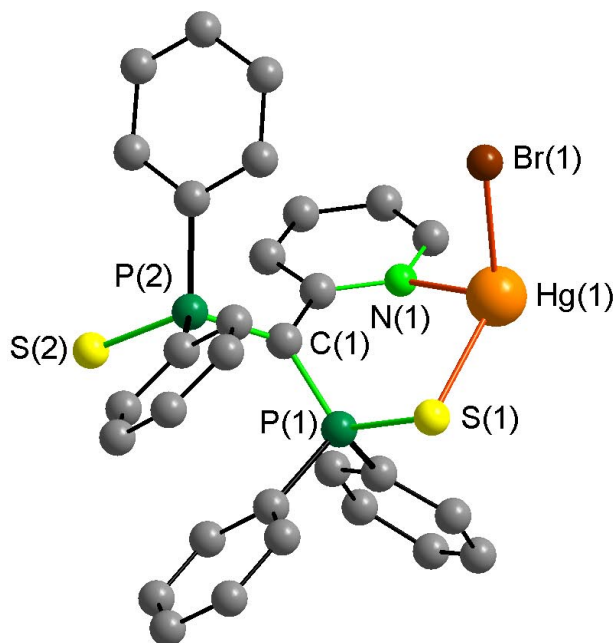


Abbildung 3-26: Die Struktur von 17 in der asymmetrischen Einheit

Ein  $\alpha$ - $\text{dpppS}_2$ -Ligand chelatisiert über das Stickstoffatom der Pyridingruppe und ein Schwefelatom des Liganden  $\eta^2$ -artig an das zentrale  $\text{HgBr}^+$ -Kation. Vervollständigt wird die tetraedrische Umgebung von  $\text{Hg}(1)$  durch das Schwefelatom  $\text{S}(2)$  eines anderen Liganden (s. Abb. 3-26). Insgesamt bildet der Ligand mit  $\text{Hg}(1)$  einen sechsgliedrigen Heterozyklus aus und verbrückt zugleich über ein Schwefeldonoratom zur benachbarten Elementarzelle.

Die Koordinationsform des Liganden hat sich durch die Deprotonierung erheblich gewandelt. In Verbindung **16** ermöglichte die tetraedrische Umgebung des zentralen Kohlenstoffatoms C(1) die  $\eta^3$ -artige Koordinations zum Quecksilberion. In Verbindung **17** hingegen ist das Kohlenstoffatom trigonal-planar umgeben. Von der durch die benachbarten Atome P(1), P(2) und C(2) gebildeten Ebene weicht C(1) nur mit 4 pm ab. Die Winkelsumme an C(1) beträgt  $359,9^\circ$ . Die Koordination kann nun nicht mehr an dasselbe Quecksilberatom erfolgen. Die beiden PPh<sub>2</sub>S-Fragmente nehmen eine *anti*-Position zueinander ein. Das Schwefelatom S(2) verbrückt zum benachbarten Komplex unter Ausbildung einer polymeren Kettenstruktur.

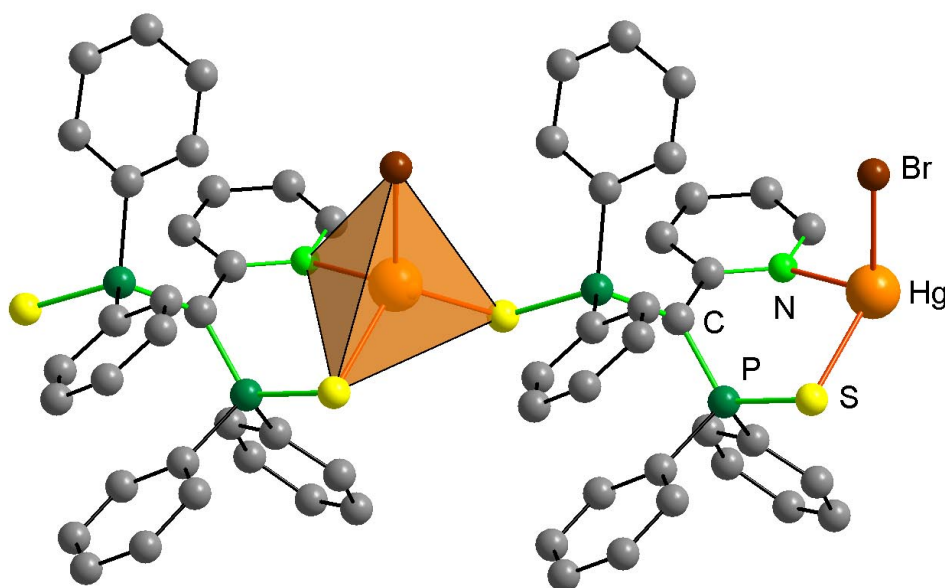


Abbildung 3-27: Ausschnitt aus der polymeren Kettenstruktur von **17**

Im Koordinationspolyeder an Hg(1) weist der Bromidligand die größten Winkel auf, während das Stickstoffatom Winkel besitzt, die deutlich unter dem Tetraederwinkel liegen. Der Brom-Quecksilber-Abstand ist als einziger von 205,1 pm auf 254,9 pm länger geworden. Die anderen Abstände zum Quecksilberion haben sich um durchschnittlich 3,8 pm verkürzt.

Die Delokalisierung der negativen Ladung erfolgt vom Kohlenstoffatom C(1) über die Phosphoratome bis zu den Schwefelatomen. Die Bindungsabstände von C(1) zu P(1) und P(2) haben sich von durchschnittlich 186,1 pm in Verbindung **13** auf 174,6 pm verkleinert. Sie liegen damit genau zwischen den Werten für Phosphor-Kohlenstoff-Einfach- und Doppelbindungen<sup>[78]</sup>. Da die Schwefel-Phosphor-Bindungen um durchschnittlich 3,9 pm länger geworden sind, erfolgt der Ladungsdichtetransfer vom Kohlenstoffatom bis hin zu dem Quecksilber(II)ion.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeines

**Arbeitstechnik:** Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der verwendeten und dargestellten Reagenzien werden alle Arbeitsschritte an einer Vakuumapparatur unter Stickstoff- beziehungsweise Argonatmosphäre durchgeführt. Reaktions- und Vorratsgefäße werden über Schlauchverbindungen an die Vakuumapparatur angeschlossen, mehrfach bis auf einen Druck von  $10^{-3}$  Torr evakuiert und anschließend mit Argon (Reinheitsgrad 4.8) beziehungsweise Stickstoff (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. Acetonitril wird mit Phosphor(V)-oxid unter Rückfluss erhitzt, bis das Nitril farblos bleibt. Dann wird abdestilliert, über Kaliumcarbonat destilliert und über eine Kolonne fraktioniert. Dichlormethan, Chloroform und Dimethylformamid werden mit Calciumchlorid getrocknet und destilliert. Aufgrund seiner Lichtempfindlichkeit wird Dimethylformamid in einer, aus braunem Glas gefertigten, Destillationsapparatur fraktioniert.

### 4.2 Spektroskopische Untersuchungen

**Kernresonanzspektroskopie:** Die Kernresonanzspektren wurden mit den Geräten AVANCE 200 und AVANCE 500 der Firma Bruker angefertigt.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden mit den Frequenzen 200,13 MHz und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bei 125,77 MHz aufgenommen. Als externer Standard wurde Tetramethylsilan und als Lock wie auch Lösungsmittel Hexadeuterobenzol ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ), Deuteriochloroform ( $\text{CDCl}_3$ ) oder Octadeuterotetrahydrofuran ( $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$ ) verwendet. Bei den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wird eine Messfrequenz von 81,02 MHz verwendet, als externer Standard findet 85%-ige Phosphorsäure Anwendung. Die chemische Verschiebung  $\delta$  wird in [ppm] (parts per



million) angegeben. Positive Werte relativ zum Standard entsprechen Tieffeldverschiebungen.

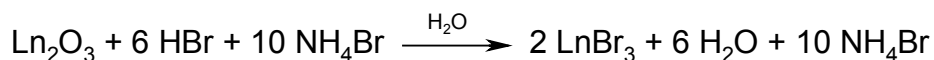
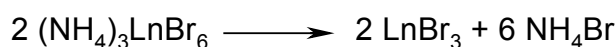
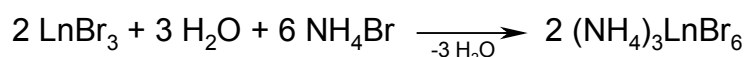
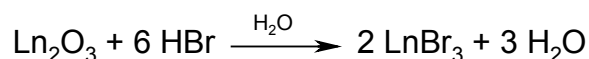
**Infrarotspektroskopie:** Die Infrarotspektren wurden von Nujol-Verreibungen der Proben mit dem Gerät BIORAD Bio-FTS-7 aufgenommen. Die Wellenzahlen, bei denen eine charakteristische Absorption beobachtet wird, sind in  $[\text{cm}^{-1}]$  angegeben.

### 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 Elektronenstoßionisation angewendet.

## 4.4 Darstellung der Edukte

### 4.4.1 Darstellung von Lanthanoid(III)bromiden



$\text{Ln}_2\text{O}_3$  wird mit der sechsfachen Menge Bromwasserstoff und der zehnfachen Menge Ammoniumbromid versetzt. Das Gemisch wird so lange zum Sieden erhitzt und mit Wasser versetzt, bis sich eine klare Lösung bildet. Anschließend wird das Wasser am Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Feststoff wird danach gemäß dem unten stehenden Temperaturprofil in einem Quarzglasrohr unter ständigem

Vakuum erhitzt. Das entstehende  $\text{NH}_4\text{Br}$  sublimiert in einer Kühlfalle, die zwischen dem Glasrohr und der *Stock*-Apparatur geschaltet wird.

Ausbeute: 90 – 95 %

Temperaturprofil:

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 2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,5,6-tetramethyl- $\gamma$ -pyron

Die Darstellung von 2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,5,6-tetramethyl- $\gamma$ -pyron erfolgt nach Literaturvorschrift [85].

Zu einer Lösung von 56,1 g KOH in 375 ml Methanol werden 258 g Diethylketon (3,00 mol) gegeben. Nach Zugabe von 8,50 g LiCl (0,20 mol) erwärmt man die Lösung auf 30 °C und tropft aus einem gekühlten Tropftrichter in einem Zeitraum von 5-10 Stunden 500 ml (392 g) Acetaldehyd hinzu. Nach 12 Stunden wird die tiefrote ölige Lösung mit HCl neutralisiert. Die organische Phase wird abgetrennt und zweimal mit Wasser gewaschen. Die anschließende Destillation ergibt bei 16 Torr und 100 °C das Rohprodukt. Durch fraktionierte Destillation bei 63-89 °C und 13 Torr erhält man 251,9 g des Produkts.

Ausbeute: 54 %

#### 4.4.3 Darstellung von 2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon

Die Darstellung von Darstellung von 2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon erfolgt nach Literaturvorschrift [85].

100,6 g *p*-Toluolsulfonsäure (0,53 mol) werden zu 825,6 g 2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,5,6-tetramethyl- $\gamma$ -pyron (5,29 mol) in 400 ml Toluol gegeben. An einem Wasserabscheider wird das entstehende Wasser abgetrennt und nach 20 Stunden wird mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung neutralisiert. Die organische Phase wird zweimal mit je

100 ml Wasser gewaschen und durch anschließende Destillation erhält man bei 53-65 °C und 13 Torr 570,4 g des Produkts.

Ausbeute: 78 %

#### 4.4.4 Darstellung von 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien (Cp\*H)

Zu 5,86 g Mg-Spänen (0,24 mol) in 20 ml Diethylether werden 18 ml Methyljodid (0,29 mol) langsam hinzugegeben. Nach Anspringen der Reaktion werden weitere 30 ml Diethylether und 20 ml MeI (0,32 mol) hinzugegeben. Anschließend tropft man 29,51 g 2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon (0,21 mol) hinzu. Nach 12 Stunden hydrolysiert man die gelbliche Suspension mit H<sub>2</sub>O und verdünnter Salzsäure. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 100 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Eine fraktionierte Destillation ergibt bei 10 Torr und 54-61 °C 9,61 g des Produkts.

Ausbeute: 34%

#### 4.4.5 Darstellung von Benzyltetramethylcyclopentadien (Cp<sup>Bz</sup>H)

Die Synthese von Benzyltetramethylcyclopentadien erfolgt in Anlehnung an Literaturstelle [85] (vgl. Kap 4.4.2 und 4.4.3). Die Grignard-Reaktion (s. Kap. 4.4.4) wird aber mit Benzylbromid anstelle des Methyljodids durchgeführt.

Zu 8,31 g Mg-Spänen (0,35 mol) in 30 ml Diethylether werden 21 ml Benzylbromid (0,18 mol) langsam hinzugegeben. Nach Anspringen der Reaktion werden weitere 40 ml Diethylether und 21 ml Benzylbromid (0,18 mol) hinzugegeben. Anschließend tropft man 49,18 g 2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon (0,35 mol) hinzu. Nach 12 Stunden hydrolysiert man die gelbliche Suspension mit H<sub>2</sub>O und verdünnter Salzsäure. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 100 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Eine fraktionierte Destillation ergibt bei 10 Torr und 74-83 °C 23,36 g des Produkts.

Ausbeute: 31%

#### 4.4.6 Darstellung von Bis(diphenylthiophosphoryl)amin (dppaS<sub>2</sub>H)

Die Darstellung von Bis(diphenylthiophosphoryl)amin erfolgt nach Literaturvorschrift<sup>[86]</sup> in zwei Schritten.

##### **Bis(diphenylphosphan)amin:**

Es werden zu 47,59 ml Hexamethyldisilazan (0,23 mol) in 100 ml Toluol 100 g Diphenylchlorophosphan (0,45 mol) in 200 ml Toluol über einen Zeitraum von zwei Stunden bei 80 °C zugetropft. Drei Stunden wird die Reaktionslösung auf 90 °C erhitzt und das entstandene Trimethylchlorsilan abdestilliert. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 70 ml eingengt, dabei fällt ein weißer Feststoff aus. Dieser wird nach dem Erkalten filtriert, zweimal mit 20 ml Toluol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 71,1 g (0,18 mol, 80 %)

##### **Bis(diphenylthiophosphoryl)amin:**

Es werden 50 g Bis(diphenylphosphan)amin (0,13 mol) in 60 ml Toluol gelöst und 8,4 g Schwefel (0,26 mol) zugegeben. Anschließend wird die Lösung drei Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen fällt ein weißer Feststoff aus, der abfiltriert und mehrmals mit 30 ml Toluol gewaschen wird.

<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 81,02MHz):  $\delta = 57,67$  (s)

Ausbeute: 95%

#### 4.4.7 Darstellung von 2-(Bis(diphenylthiophosphoryl))methylpyridin ( $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>H)

Die Darstellung von Bis(diphenylthiophosphoryl)amin erfolgt nach Literaturvorschrift [77] in zwei Schritten.

##### **2-(Bis(diphenylphosphoryl))methyl-pyridin:**

Bei -78 °C werden zu einer Lösung von 1,24 ml  $\alpha$ -Picolin (12,5 mol) in 5 ml THF 15,6 ml *n*-Butyllithium (1,6 M in Heptan, 25,0 mmol) gegeben. Nach 30 min. werden 4,62 ml Chlordiphenylphosphan (25,0 mmol) hinzugegeben. Man lässt die

Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 2 h bei dieser Temperatur, wobei ein gelber Feststoff entsteht. Anschließend wird mit 5 ml eines Methanol/Wasser-Gemisches (5:1) hydrolysiert, abfiltriert und der Rückstand mit kaltem Aceton gewaschen. Der Rückstand wird in 5 ml Methanol aufgenommen und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abfiltrieren erhält man das Produkt als farblosen Feststoff.

Zersetzungspunkt: 128°C

Masse (EI): 461 (M<sup>+</sup>)

Ausbeute: 4,10 g (71 %)

### **2-(Bis(diphenylthiophosphoryl))methylpyridin:**

Zu einer Lösung von 1,60 g 2-(Bis(diphenylphosphan))methylpyridin (3,47 mmol) in 10 ml Toluol gibt man 0,32 g Schwefel (10,4 mmol) und erhitzt 2 h unter Rückfluss. Anschließend kühlt man auf Zimmertemperatur ab, filtriert den ausgefallenen Feststoff ab und wäscht mit kaltem Aceton. Nach Umkristallisation aus Toluol erhält man das Produkt als farblosen Feststoff.

Schmelzpunkt: 220 °C

Masse (EI): 525,0 (M<sup>+</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 6,00 (t, <sup>2</sup>J(HP)=12,3 Hz, 1 H, CH), 6,83  
7,40 (m, 16 H, Ar-H), 7,71 (m, 9 H, Ar-H)

<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 81,02 MHz): δ = 43,3 (s, 1P)

Ausbeute: 1,35 g (74 %)

### **4.4.8 Darstellung von Diphenylthiophosphoryl(diphenylphosphan)amin (dppaS<sub>2</sub>H)**

Die Darstellung von Diphenylthiophosphoryl(diphenylphosphan)amin erfolgt in zwei Schritten. Zuerst wird das Bis(diphenylphosphan)amin nach Literaturvorschrift [86] hergestellt (s. Kap. 4.4.6) und anschließend mit einem äquivalent Schwefel oxidiert. Es werden 50 g Bis(diphenylphosphan)amin (0,13 mol) in 30 ml Toluol gelöst und 4,2 g Schwefel (0,13 mol) zugegeben. Anschließend wird die Lösung drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen fällt ein weißer Feststoff aus, der abfiltriert und mehrmals mit 15 ml Toluol gewaschen wird.

$^{31}\text{P}$ -NMR (THF- $d_8$ , 81,02MHz):  $\delta = 60,77$  (d,  $^2J=79,13$  Hz, 1P, P(V)),  
 $\delta = 29,78$  (d,  $^2J=79,12$  Hz, 1P, P(III))

Für das in Lösung gleichzeitig vorliegende tautomere Gleichgewicht (5:1):

$\delta = 43,98$  (d,  $^2J=3,54$  Hz, 1P, P(V)),  
 $\delta = 21,24$  (d,  $^2J=3,48$  Hz, 1P, P(III))

Ausbeute: 77%

#### 4.5 Darstellung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})\text{Cp}^*\text{Yb}(\text{NCS})_2]_\infty$ 1

Eine Suspension von 1,50 g  $\text{YbBr}_3$  (3,6 mmol) in 10 ml THF wird mit einer Lösung von 8,1 mmol  $\text{NaCp}^*$  in THF (aus 1,10 g (8,1 mmol)  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$  und 6,2 ml  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Lösung (8,1 mmol, 1,3 molar in THF)) versetzt. In die violette Lösung gibt man nach 30 min. 0,47 g  $\text{KBz}$  (3,6 mmol). Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der Rückstand in 25 ml Toluol aufgenommen. 0,35 g  $\text{KSCN}$  (3,6 mmol) und 0,95 g [18-Krone-6] (3,6 mmol) in 10 ml Toluol werden zu der Lösung gegeben. Durch Überschichten der Lösung mit Heptan erhält man rote, nadelförmige Kristalle von 1.

IR (KBr, Bandenlage in  $\text{cm}^{-1}$ ): 2896 s, 2858 s, 2076 s, 2062 s, 1646 w, 1598 w, 1471 m, 1453 m, 1378 w, 1350 s, 1284 m, 1248 m, 1109 s, 962 s, 837 m, 481 w.

Ausbeute : 1,25 g (1,45 mmol, 40% bezogen auf Yb)

#### 4.6 Darstellung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})\text{Cp}^{\text{Bz}}\text{Yb}(\text{NCS})_2]_\infty$ 2

Eine Suspension von 1,59 g  $\text{YbBr}_3$  (3,9 mmol) in 10 ml THF wird mit einer Lösung von 9,5 mmol  $\text{NaCp}^*$  in THF (aus 2,02 g (9,5 mmol)  $\text{Cp}^{\text{Bz}}\text{H}$  und 7,8 ml  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Lösung (10,1 mmol, 1,3 molar in THF)) versetzt. In die violette Lösung gibt man nach 16 h 0,80 g  $\text{KSCN}$  (8,9 mmol) und 1,10 g 18-Krone-6 (4,2 mmol). Das Lösungsmittel wird von der roten Lösung abkondensiert und der Rückstand in 35 ml Toluol aufgenommen. Durch Überschichten der Lösung mit Heptan erhält man rote, nadelförmige Kristalle von 2.

Ausbeute: 1,45 g (1,4 mmol, 37% bezogen auf Yb)

#### 4.7 Darstellung von $[\text{K}(\text{18-Krone-6})\text{Cp}^{\text{Bz}}_2\text{Y}(\text{NCS})_2]_\infty$ 3

Eine Suspension von 1,57 g  $\text{YbBr}_3$  (4,8 mmol) in 10 ml THF wird mit einer Lösung von 9,6 mmol  $\text{NaCp}^*$  in THF (aus 2,03 g (9,6 mmol)  $\text{Cp}^{\text{Bz}}\text{H}$  und 8,7 ml  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Lösung (9,6 mmol, 1,3 molar in THF)) versetzt. In die gelbe Lösung gibt man nach 3 h 1,86 g  $\text{KSCN}$  (19,1 mmol) und 2,30 g 18-Krone-6 (9,6 mmol). Das Lösungsmittel wird von der gelben Lösung abkondensiert und der Rückstand in 35 ml Toluol aufgenommen. Durch Übersichten der Lösung mit Heptan erhält man gelbe, nadelförmige Kristalle von 3.

Ausbeute: 3,60 g (3,9 mmol, 81% bezogen auf Y)

#### 4.8 Darstellung von $[\text{Hg}(\text{SCN})_4\text{Y}(\text{NCS})(\text{thf})_3]_\infty$ 4

Zur einer Suspension von 0,28 g  $\text{YCl}_3$  (1,4 mmol) in 20 ml THF werden 0,49 g  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (1,5 mmol) und 0,73 g  $\text{KSCN}$  (7,5 mmol) gegeben und 4 h gerührt. Man zentrifugiert die Suspension und pipettiert jeweils 9 ml der Lösung ab. Das Abkühlen auf  $-26\text{ }^\circ\text{C}$  liefert keine Kristalle, während das Übersichten mit 2 ml Mineralöl und 10 ml Heptan farblose Kristalle der Verbindung 4 liefert.

Ausbeute: 23%

#### 4.9 Darstellung von $[\text{Na}(\text{dppaS}_2)]_\infty$ 5

Zu einer Lösung von 0,34 g  $\text{dppaS}_2\text{H}$  (0,8 mmol) in 10 ml THF werden 0,03 g  $\text{NaH}$  (1,3 mmol) gegeben. Die Suspension wird 24 h gerührt und anschließend zentrifugiert. Die Lösung wird abpipettiert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man nimmt den Rückstand in 20 ml Heptan auf. Das Abkühlen auf  $-26\text{ }^\circ\text{C}$  liefert nach 72 h farblose Kristalle der Verbindung 5.

Ausbeute: 11%

#### 4.10 Darstellung von $[(\eta^3\text{-dppaS}_2)\text{YBr}_2(\text{thf})_2] \cdot \frac{1}{2} \text{THF}$ 6

Zu einer Suspension von 0,14 g  $\text{YBr}_3$  (0,4 mmol) in 10 ml THF werden 2,10 ml einer 0,20 M  $\text{dppaS}_2\text{H}$ -Lösung (0,4 mmol, in THF) und 0,43 ml einer 1,00 M Natriumbis(trimethylsilyl)-amid-Lösung (0,43 mmol) gegeben. Die Mischung wird 27 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Man wäscht mit 10 ml Heptan und nimmt mit 10 ml THF auf. Überschichten mit 10 ml Heptan liefert farblose Nadeln der Verbindung 6.

Ausbeute: 73%

#### 4.11 Darstellung von $[(\eta^2\text{-dppaS}_2\text{H})\text{HgBr}_2]$ 7

Die Synthese von Verbindung 7 erfolgt in Anlehnung an Literaturstelle [75]. Anstelle eines  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$ -Gemisches wird Acetonitril/Dichlormethan zur Kristallisation eingesetzt.

Zu einer Suspension von 0,30 g  $\text{HgBr}_2$  (0,9 mmol) in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 0,38 g  $\text{dppaS}_2\text{H}$  (0,9 mmol) gegeben. Nach Zugabe klart die Lösung kurzzeitig auf und es fällt ein weißer Niederschlag aus. Anschließend gibt man 5,5 ml Acetonitril hinzu und lässt 24 h rühren. Die Lösung wird zentrifugiert und vom Niederschlag getrennt. Durch Abdampfen des Lösungsmittels entstehen farblose Nadeln der Verbindung 7. Die Qualität der Kristalle wird durch Umkristallisation aus 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 10 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  gesteigert.

Ausbeute: 34%

#### 4.12 Darstellung von $[(\text{dppaS}_2)(\text{NHC}_6\text{H}_{11})_2\text{C}(\text{NHPH})]$ 8

Zu einer Suspension von 0,09 g  $\text{YBr}_3$  (0,3 mmol) in 10 ml THF werden 1,40 ml einer 0,20 M  $\text{dppaS}_2\text{H}$ -Lösung (0,3 mmol; in THF) und 0,30 ml einer 1,00 M Natriumbis(trimethylsilyl)-amid-Lösung (0,30 mmol) gegeben. In einem zweiten Schlenk Kolben werden 0,08 g Dicyclohexylphenylguanidin (0,3 mmol) und 0,30 ml einer 1,00 M  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Lösung (0,30 mmol) in 10 ml THF gelöst. Beide Lösungen



werden 24 h gerührt und anschließend zusammengegeben. Das vereinte Reaktionsgemisch wird 4 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 10 ml Heptan gewaschen, die Suspension abzentrifugiert und der Niederschlag in 10 ml Oxalsäurediethylester aufgenommen. Die Mischung wird erneut abzentrifugiert und die vom Niederschlag abgetrennte klare Lösung bei  $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Verbindung **8** kristallisiert in farblosen Blöcken.

Ausbeute: 17%

#### 4.13 Darstellung von $[(\eta^2\text{-dppaO}_2)\text{Sm}(\mu_2\text{-dppaO}_2)(\mu_2\text{-HCO}_3)]_2$ **9**

Zu einer Lösung von 0,25 g  $[\text{Li}(\text{TMEDA})(\text{thf})_3][\text{Cp}^*_2\text{SmBr}_2]$  (0,3 mmol) in 10 ml THF werden 0,26 g  $\text{dppaS}_2\text{H}$  (0,6 mmol) und 0,54 ml  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Lösung (0,54 mmol, in THF) gegeben. Nach 24 h wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 10 ml Heptan gewaschen. Man nimmt den Rückstand in 10 ml THF auf, zentrifugiert, pipettiert die überstehende Lösung ab und überschichtet diese mit 10 ml Heptan. Nach 72 h fällt ein weißer amorpher Niederschlag aus. Nach 20 Monaten wachsen farblose Nadeln der Verbindung **9**.

Ausbeute: 1%

#### 4.14 Darstellung von $[(\text{dppaSH})(\text{thf})]$ **10**

0,37 g  $\text{GdBr}_3$  (0,9 mmol) werden in 20 ml THF suspendiert. In einem zweiten Schlenkkolben werden 0,78 g  $\text{dppaSH}$  (1,9 mmol) mit 3,7 ml  $\text{KO}t\text{-Bu}$ -Lösung (0,5 M in THF) und 5 ml THF versetzt. Nach 3 h Rühren werden beide Suspensionen vereinigt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 10 ml THF aufgenommen. Durch Zentrifugieren und anschließendes Abpipettieren der klaren Lösung werden die unlöslichen Bestandteile abgetrennt. Die Lösung wird mit 15 ml Heptan überschichtet. Verbindung **10** kristallisiert als THF-Addukt an der Phasengrenze als farblose Nadeln aus.

Ausbeute: 64%

#### 4.15 Darstellung von $[(\eta^2\text{-dppaSH})\text{HgBr}_2]$ 11

Zu einer Suspension von 0,29 g  $\text{HgBr}_2$  (0,8 mmol) in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 0,67 g  $\text{dppaSH}$  (1,6 mmol) gegeben. Nach Zugabe klart die Lösung kurzzeitig auf und es fällt ein weißer Niederschlag aus. Anschließend gibt man 10 ml Acetonitril hinzu und lässt 48 h rühren. Die Lösung wird zentrifugiert und vom Niederschlag getrennt. Durch Abdampfen des Lösungsmittels entsteht eine zähe plastische Masse. Durch Umkristallisation aus 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 10 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  entstehen farblose Kristalle der Verbindung 11.

Ausbeute: 41%

#### 4.16 Darstellung von $2[(\eta^2\text{-dppaSH})\text{HgBr}_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 12

Zu einer Suspension von 0,47 g  $\text{HgBr}_2$  (1,3 mmol) in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 1,09 g (2,6 mmol)  $\text{dppaSH}$  gegeben. Nach Zugabe klart die Lösung kurzzeitig auf und es fällt ein weißer Niederschlag aus. Anschließend gibt man 0,15 g Kalium-*tert*-butylat (1,3 mmol) hinzu und lässt 48 h rühren. Die Lösung wird zentrifugiert und vom Niederschlag getrennt. Durch Überschichten des Lösungsmittels mit 11 ml Heptan entstehen farblose Kristalle der Verbindung 12. Der abgetrennte Niederschlag wird mit 10 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  teilweise gelöst und zentrifugiert. Es kann aus der Lösung durch Überschichten mit Heptan nur ein weißer, mikrokristalliner, Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 29%

#### 4.17 Darstellung von $\alpha\text{-dpppS}_2\text{H}$ 13

Zu einer Suspension von 0,60 g  $\text{YbBr}_3$  (1,5 mmol) in 12,5 ml THF werden 0,72 g  $\text{dpppS}_2\text{H}$  (1,4 mmol) und 0,08 g  $\text{NaH}$  (3,3 mmol) gegeben. Die grau-weiße Suspension entwickelt langsam Wasserstoffgas und färbt sich innerhalb von 72 h orange. Man zentrifugiert die Suspension und pipettiert 9 ml orangefarbene Lösung vom Niederschlag ab, welcher mit *iso*-Propanol noch immer Wasserstoffgas entwickelt. Die Lösung wird mit 2 ml Mineralöl und 8 ml Heptan überschichtet. Nach 48 h wachsen farblose Blöcke der Verbindung 13.

Ausbeute: 28%

#### 4.18 Darstellung von $[\text{Na}(\eta^2\text{-}\alpha\text{-dpppS}_2)(\text{thf})_3]$ **14**

Zu einer Suspension von 0,18 g  $\text{GdBr}_3$  (0,5 mmol) in 10 ml THF werden 0,24 g  $\alpha\text{-dpppS}_2$  (0,5 mmol) und 0,5 ml  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Lösung (0,5 mmol, in THF) gegeben. Nach 24 h wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 10 ml Heptan gewaschen. Man nimmt in 10 ml THF auf, zentrifugiert und überschichtet die abpipettierte Lösung mit 2 ml Mineralöl und 10 ml Heptan. Aus einem orangefarbenen gelartigen Niederschlag wachsen gelbe Nadeln der Verbindung **14**.

Ausbeute: 42%

#### 4.19 Darstellung von $[\text{Na}(\eta^2\text{-}\alpha\text{-dpppS}_2)(\text{thf})_3] \cdot 2 \text{ THF}$ **15**

0,63 g  $\alpha\text{-dpppS}_2$  (1,2 mmol) werden in 10 ml THF gelöst und mit 1,2 ml  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Lösung (1,2 mmol) versetzt. Aus der intensiv gelb-gefärbten Lösung fallen bei  $-26\text{ }^\circ\text{C}$  nach 7 Tagen kleine gelbe Nadeln aus, die bei Raumtemperatur gelöst werden. Bei  $-6\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert Verbindung **15** nach 7 Tagen in Form großer gelber Blöcke.

Ausbeute: 85%

#### 4.20 Darstellung von $[(\eta^3\text{-}\alpha\text{-dpppS}_2\text{H})\text{Hg}(\mu\text{-Br})_2][\text{Hg}_2\text{Br}_6]$ **16**

0,20 g  $\alpha\text{-dpppS}_2\text{H}$  (0,4 mmol) werden in 5 ml Acetonitril gelöst und mit 0,14 g  $\text{HgBr}_2$  (0,4 mmol) versetzt. Nach 72 h wird die Suspension mit 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verdünnt und anschließend filtriert. Durch Abdampfen des Lösungsmittels bilden sich farblose Kristalle der Verbindung **13** und für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignete, gelbe, igelförmige Kristalle der Verbindung **16**. Die Kristalle der Verbindung **13** werden abgetrennt. Rekristallisation aus einem Ethanol/Methanol-Gemisch (5:1) ergeben gelbliche Platten der Verbindung **16**.

Ausbeute: 40%

#### 4.21 Darstellung von $[(dpppS_2)HgBr]_{\infty}$ 17

Zu einer Lösung von 0,15 g  $[Na(\eta^2-\alpha-dpppS_2)(thf)_3] \cdot 2 THF$  15 (0,2 mmol) in 5 ml Acetonitril werden 0,06 g Quecksilberdibromid (0,2 mmol) gegeben. Nach 48 h wird die Reaktionsmischung zentrifugiert und die überstehende gelbe Lösung vom weißen Niederschlag abpipettiert. Man überschichtet die Lösung mit 10 ml Heptan. Nach 72 h wachsen kleine gelbe Quader der Verbindung 17.

Ausbeute: 65%

## 5 Kristallstrukturuntersuchungen

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten röntgenographischen Kristallstrukturanalysen wurden mit einem STOE-SIEMENS-HUBER-Vierkreisdiffraktometer<sup>20)</sup> mit CCD-Flächenzähler beziehungsweise mit einem STOE IPDS II-Zweikreisdiffraktometer mit *imaging plate* Detektor ausgeführt. Als Strahlungsquelle diente jeweils eine Drehanode mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71,073$  pm) und nachgeschaltetem Graphitmonochromator.

### 5.1 Gang der Kristallstrukturuntersuchungen

Die Bestimmung der Elementarzelle und ihrer Orientierungsmatrix, relativ zu den Goniometerachsen, erfolgt durch Sammlung von 100 bis 1000 Referenzreflexen. Mit Hilfe der Winkelpositionen dieser Reflexe wird dann die Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Sind die Gitterkonstanten und die Orientierungsmatrix bekannt, so wird in Abhängigkeit der Lauegruppe, des Beugungsverhaltens und der Kristallgröße die optimale Messstrategie<sup>21)</sup> festgelegt.

#### 5.1.1 Datenreduktion

Die Reflexintensitäten werden durch Auswertung der Images, anhand einer an den Reflexprofilen optimierten Integrationsbox, ermittelt. Die gemessenen Intensitäten  $I_{hkl}$  eines Reflexes müssen durch mehrere Faktoren korrigiert werden, deren Funktionen im Folgenden beschrieben werden sollen. In diesen Korrekturtermen finden die relative Dauer, in welcher der Kristall in Messposition der Röntgenstrahlung ausgesetzt war, sowie der Grad der Polarisation des Röntgenstrahls und die Absorption durch den Kristall Berücksichtigung.

---

<sup>20)</sup> Eigenbau des Arbeitskreises von Prof. G.M. Sheldrick, Universität Göttingen

<sup>21)</sup> Für die Optimierung der Messstrategie wurde das Programm „COSMO“<sup>[87]</sup> verwendet. Das Programm erstellt eine Liste von zu messenden Runs um bei vorgegebener Redundanz die Messzeit zu minimieren und dabei die „Completeness“, d.h. die Vollständigkeit aller theoretischer Reflexe bis zu einer bestimmten Auflösung zu maximieren.

Gemäß folgender Beziehung ist die gemessene Intensität proportional zum Quadrat des Strukturfaktors:

$$|F_{hkl}|^2 = k(L \times P \times A \times E)^{-1} I_{hkl}$$

k :	Skalierungsfaktor	L :	Lorentzfaktor
P :	Polarisationsfaktor	A :	Absorptionsfaktor
E :	Extinktionsfaktor	$I_{hkl}$ :	gemessene Reflexintensität

### 5.1.2 LP-Korrektur

Der *Lorentzfaktor* L ist ein geometrischer Korrekturfaktor, der die unterschiedliche Verweildauer einer Netzebene in Reflexionsbedingung in der *Ewald-Kugel* berücksichtigt. Er ist vom  $2\theta$ -Winkel abhängig:

$$L = \frac{1}{\sin(2\theta)}$$

Der Polarisationsfaktor P stellt ebenfalls eine vom  $2\theta$ -Winkel abhängige Größe dar. Der verwendete Primärstrahl wird durch die Benutzung eines Monochromators partiell linear polarisiert. Die Intensität des reflektierten Sekundärstrahls nimmt dadurch mit  $\cos^2(2\theta)$  ab. Polarisation- und Lorentzkorrektur werden häufig gemeinsam durchgeführt und als LP-Korrektur bezeichnet:

$$LP = \frac{(1 + K \cos^2(2\theta))}{(1 + K) \sin(2\theta)}$$

### 5.1.3 Absorptionskorrektur

Der Absorptionsfaktor A korrigiert die Intensitätsminderung des Röntgenstrahls beim Durchtritt durch den Kristall. Die Größe der Absorption hängt vom Zellinhalt, über den linearen Absorptionskoeffizienten  $\mu$  und von der Weglänge von Primär- und Sekundärstrahl im Kristall ab. Schwermetallstrukturen sind aufgrund ihres höheren Absorptionsvermögens stärker betroffen als Leichtatomstrukturen. Eine numerische

Absorptionskorrektur<sup>22)</sup> wird angewendet, wenn die natürlichen Kristallflächen indiziert werden können. Man bestimmt aus der Kenntnis der Lage der realen Achsen die *hkl*-Indices der Begrenzungsflächen und misst deren Abstand zu einem gewählten Mittelpunkt im Kristall. Aus den Richtungskosinus ist für einen bestimmten Reflex die Lage auf dem Goniometer bekannt. Zerlegt man nun den Kristall in ein Raster von kleinen Volumeninkrementen, so kann man für jedes den Weg des einfallenden und des ausfallenden Strahls berechnen. Die anschließende Integration des *Lambert-Beerschen-Gesetzes* über die kleinen Volumeneinheiten ergibt für den Transmissionsfaktor T:

$$T = \frac{\int \exp[-\mu(p + q)] d\zeta}{V}$$

$\mu$  : linearer Absorptionskoeffizient

$p, q$  : Weglänge des Primär-, Sekundärstrahls im Kristall

$\zeta$  : Volumeninkrement

Eine alternative Methode ist die semiempirische Absorptionskorrektur durch  $\Psi$ -Scans. Hierbei erhält man Informationen über die Transmission der Röntgenstrahlung bei unterschiedlichen Kristallorientierungen und damit ein dreidimensionales Absorptionsprofil.

In dieser Arbeit wurde dafür das Programm SADABS<sup>[89]</sup> verwendet. Die Absorptionskorrektur der Daten erfolgt über sogenannte Multiscans, hierbei werden Intensitätsveränderungen über die Messung redundanter Reflexe ermittelt und korrigiert.

Eine Korrektur der Intensitäten wird bei Kristallen mit geringer Mosaizität notwendig, da hier die durch Extinktionen verursachten Veränderungen am größten sind. Zwei Arten von Extinktionen lassen sich unterscheiden. Zum einen die Primärextinktion, die durch erneute Reflexion eines Sekundärstrahls an einer weiteren Netzeben bedingt wird. Die durch eine Phasenverschiebung verursachte destruktive Interferenz schwächt die Intensität des mehrfach reflektierten Röntgenstrahls. Zum anderen die sogenannte Sekundärextinktion, die durch die Teilreflektion des Primärstrahls an den

---

<sup>22)</sup> Entsprechende Programme sind Bestandteil der X-Area-Programmsuit<sup>[88]</sup> der Firma Stoe.

oberen Netzebenen bedingt ist. Die bisher beschriebenen Absorptionsverfahren verändern dabei den gesammelten Datensatz.

#### 5.1.4 Raumgruppenbestimmung

Der Strukturlösung geht die Raumgruppenbestimmung voran. Anhand der Symmetrie des Beugungsmusters bestimmt man die Laue-Symmetrie, dadurch beschränkt sich die Auswahl auf die in der entsprechenden Lauegruppe enthaltenen Raumgruppen. Translation beinhaltende Symmetrieelemente, wie z.B. Gleitspiegel oder Schraubenachsen, bedingen systematische Auslöschungen im Beugungsbild. Anhand der  $|E^2-1|$ -Statistik kann eine Entscheidung zwischen zentro- und nichtzentrosymmetrischen Raumgruppen getroffen werden, da in zentrosymmetrischen Strukturen die statistische Häufigkeit von starken E-Werten größer ist. Ein sehr niedriger Wert in der E-Wert-Statistik deutet auf eine mögliche Verzwilligung hin.

#### 5.1.5 Strukturlösung

In dem Röntgenbeugungsexperiment kann nur die Intensität der Reflexe, nicht aber deren Phasen beobachtet werden. Zur direkten Berechnung der Elektronendichteverteilung innerhalb der Elementarzelle durch eine Fouriersynthese ist die Information der Phasenwinkel unerlässlich. Da die Intensität der Reflexe durch Überlagerung vieler Streuwellen mit definierten Phasenbeziehungen zustande kommt, sollten auch die Phasen der Reflexe untereinander korreliert sein.

**Patterson:** In der *Patterson*-Methode wird ausgenutzt, dass das Beugungsmuster von den Strukturfaktoren der Elemente mit höheren Ordnungszahlen dominiert wird. Ziel ist es, die Position der schweren Elemente direkt aus den gemessenen Intensitäten zu ermitteln, dazu wird durch eine Quadrierung der Reflexamplituden und deren Verwendung als Fourierkoeffizienten versucht, eine Abbildung der interatomaren Abstände zu erhalten.

Alle interatomaren Vektoren im *Patterson*-Raum entspringen dem Ursprung. Es gibt bei  $n$  Atomen  $n^2$  Peaks, wobei die Amplitude sowohl proportional zur Häufigkeit des Abstandvektors als auch zum Produkt der Elektronenzahlen der beiden beteiligten Atome ist.



**Direkte Methoden:** Obwohl die Information über die Phasenwinkel der Reflexe in dem Röntgenbeugungsexperiment verloren gegangen sind, können Wahrscheinlichkeitsbeziehungen aufgestellt werden, mit deren Hilfe sich partielle Phaseninformationen näherungsweise bestimmen lassen. Dabei dürfen aber nur solche Phasensätze Verwendung finden, die eine physikalisch sinnvolle Strukturlösung ergeben. Diese Bedingung wird erfüllt, wenn erstens die berechnete Elektronendichteverteilungen keine negativen Werte annimmt und zweitens wenn die lokalisierten Atompositionen nicht miteinander überlappen.

Die ersten erfolgreichen Anwendungen der Direkten Methoden erfolgten nach der von Karle und Karle<sup>[90]</sup> entwickelten Symbolischen Addition. In zentrosymmetrischen Strukturen lässt sich das Phasenproblem auf die Ermittlung von Vorzeichen reduzieren. Dadurch wird es möglich, einem Startsatz ausgesuchter Reflexe symbolische Phasen zuzuweisen und die Phasen aller anderen Reflexen als Kombination dieser Werte zu bestimmen.

Eine weitere Variante der Direkten Methoden ist die Multisolution-Methode, die in SHELXS-97<sup>[91]</sup> Anwendung findet. Hierbei werden aus den korrigierten Intensitäten die E-Werte berechnet. Für hohe E-Werte werden alle Triplett-Phasen- und Negative-Quartett-Beziehungen gesucht. Die Reflexe, die in vielen TPR's und NQR's auftreten, werden willkürlichen Phasen zugeordnet und mit Hilfe einer modifizierten<sup>23)</sup> Tangensformel verfeinert. Wenn genügend richtige Phasen für hohe E-Werte vorliegen, kann, analog zu den Strukturfaktoren, eine Fouriersynthese gerechnet werden. Die berechnete Elektronendichteverteilung gibt in den meisten Fällen ein erstes Strukturbild wieder. Die Atomlagen zeichnen sich durch Elektronendichtemaxima aus.

Die nach Abschluss der Verfeinerung berechneten Werte  $R_\alpha$  und NQUAL, dienen als Gütekriterium. Der NQUAL-Wert strebt bei der richtigen Lösung den Wert -1, für eine Pseudoschweratomlösung 1 an. Der aus  $R_\alpha$  und NQUAL gebildete CFOM-Wert (combined figure of merit) konvergiert für die richtige Lösung gegen Null.

---

<sup>23)</sup> Durch Verwendung einer modifizierten Tangensformel wird eine Uranatom-Pseudolösung vermieden, dieses kann z.B. durch Berücksichtigung der NQR's erfolgen.

Die Erfolgchancen der Direkten Methoden sind erfahrungsgemäß mit der Datenqualität im Auflösungsbereich von 1,1 bis 1,2 Å korreliert. Je nach Größe der Struktur sind, falls im azentrischen Fall mehr als die Hälfte der theoretisch messbaren Reflexe beobachtet wurden, meistens die Strukturlösungsvorschläge richtig, für den zentrosymmetrischen Fall reichen etwa ein Viertel der Reflexe aus.

### 5.1.6 Strukturverfeinerung

Das für diese Arbeit verwendete Verfeinerungsprogramm SHELXL-97<sup>[92]</sup> minimiert die Summe über die Quadrate der Abweichungen zwischen  $F_c^2$  und  $F_o^2$ . Die Vorteile gegenüber der Verfeinerung gegen  $F$  besteht in der Berücksichtigung aller Messdaten. Probleme bei sehr kleinen oder auch negativer  $F_c^2$  werden hierbei vermieden; systematische Fehler werden durch Miteinbeziehung der schwachen Reflexe verringert.

Nach erfolgter Strukturlösung ist bei Leichtatomstrukturen häufig ein nahezu komplettes Strukturbild erkennbar. Die Interpretation der Elektronenmaxima, d.h. deren Zuordnung auf die verschiedenen enthaltenen Atomsorten erfolgt als erster Schritt der Verfeinerung. Nach wenigen Verfeinerungszyklen sollten unter Beibehaltung der isotropen Auslenkungsparametern die Positionen sämtlicher Nicht-Wasserstoffatome lokalisiert sein. Während der Verfeinerung kann die verbesserte Angleichung des Strukturmodells an die gemessenen Daten durch einen sinkenden R1-Wert verfolgt werden. Eine falsch vorgegebene Atomsorte lässt sich häufig durch eine Überprüfung des isotropen Auslenkungsparameters erkennen.

Eine oft erhebliche Verbesserung erfährt das Strukturmodell durch die Berücksichtigung des Schwingungsverhalten der Atome. Die bisher angenommene Isotropie stimmt mit den tatsächlichen Verhalten der Atome nicht überein. Die einzelnen Atome sind über die Bindungselektronen miteinander gekoppelt, so dass dadurch die Auslenkungsparameter der Schwingungen nicht mehr in alle Richtungen gleich sind. Die Bewegungen lassen sich sehr gut als Ellipsoide darstellen.

Nach diesem Verfeinerungsschritt sollte das Modell den Messdaten so gut angepasst sein, dass durch die Bestimmung der Restelektronendichte mit Hilfe der Differenz-Fourier-Synthese auch Wasserstoffatompositionen lokalisiert werden können. Bei sehr guten bis guten Datensätzen ist es möglich, die Position der Wasserstoffatome

frei zu verfeinern. Im allgemeinen werden sie aber geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine Verfeinerung des Schwingungsverhaltens der Wasserstoffatome ist nicht sinnvoll.

Ein anisotrop verfeinertes Atom erfordert neun Parameter, drei für die Atomkoordinaten und sechs für das anisotrope Schwingungsverhalten. Zusätzlich ist es häufig nötig, weitere Parameter wie Besetzungsfaktoren, Extinktionskoeffizienten und Parameter für die absolute Struktur zu verfeinern. Insgesamt werden also annähernd 10 Parameter pro Nicht-Wasserstoffatom verfeinert. Um systematische Fehler zu vermeiden, wird ein Daten- zu Parameter-Verhältnis von ebenfalls 10 : 1 benötigt.

### 5.1.7 Gütekriterien

Ein Kriterium für die Übereinstimmung der berechneten Struktur mit den gemessenen Daten ist der R-Wert (Residual). Da viele ältere Strukturen noch gegen F verfeinert wurden und die Vergleichbarkeit erhalten bleiben soll, wird heute noch der R1-Wert, basierend auf F-Werten, berechnet:

$$R1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$F_o$  : beobachteter Strukturfaktor

$F_c$  : berechneter Strukturfaktor

R-Werte aus der Verfeinerung gegen  $F^2$  sind dagegen wie folgt definiert:

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum (w(F_o^2))^2}}$$

Der gewichtete wR2-Wert berücksichtigt die Strukturfaktoren um so stärker, je kleiner ihre Standardabweichung ist. Während der Verfeinerung wird die Summe des wR2-Wertes und eines Ausdruckes für die verwendeten Restraints minimiert. Also wird das Strukturmodell nicht allein an die Daten, sondern auch an die Restraints angepasst. Der resultierende wR2-Wert bleibt aber stets größer als der R1-Wert.

Der Gewichtungsfaktor  $w$  besteht aus einem Gewichtungsschema mit zwei Parametern  $g_1$  und  $g_2$ . Die Berechnung des Faktors erfolgt über eine Approximation des auf  $F^2$ -basierenden *Goodness of Fit* (GooF) an den Wert Eins. Er berücksichtigt zu den Strukturfaktoren auch noch die Anzahl der Daten und der Parameter. Nach der Anpassung des Strukturmodells an die Daten, den Restriants und der richtigen Gewichtung des Faktors  $w$  soll der GooF-Wert gegen 1 streben.

$$\text{GooF} = S = \sqrt{\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{(m - n)}}$$

$m$  : Anzahl der beobachteten Reflexe

$n$  : Anzahl der verfeinerten Parameter

Um insgesamt die Genauigkeit eines Strukturmodells festzustellen, sind natürlich die Standardabweichungen der Bindungslängen und -winkel von entscheidender Bedeutung. Erst wenn alle diese Gütekriterien in einem zufrieden stellenden Maße erfüllt, die Bindungsabstände chemisch sinnvoll und die Neutralitätsbedingung der Verbindungen eingehalten sind, ist das Strukturmodell als richtige Lösung für die Messdaten anzusehen.

## 5.2 Daten zur Kristallstrukturanalyse von [K(18-Krone-6)Cp\*<sub>2</sub>Yb(NCS)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub> 1

Tabelle 5-1: Kristalldaten für Verbindung 1

Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>54</sub> KN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Yb
Molekulargewicht [g/mol]	863.05
Temperatur [K]	133(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Gitterkonstanten [Å], [°]	<i>a</i> = 16.406(3), $\alpha$ = 90 <i>b</i> = 14.842(3), $\beta$ = 102.818(2) <i>c</i> = 16.745(3), $\gamma$ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3975.6(12)
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.442
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.603
F(000)	1764
Messbereich 2 $\theta$	4.80 - 50.00°
Indexbereich	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Gemessene Reflexe	65484
Unabhängige Reflexe	7010
Beobachtete Reflexe [ <i>I</i> > 4 $\sigma$ ]	6030
R <sub>int</sub>	0.0401
Parameter	455
R1; wR2 [ <i>I</i> > 4 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0250; 0.0511
Restelektronendichte [e/ Å <sup>3</sup> ]:	
Maximum; Minimum	0.817; -0.575

**Bemerkung:** Ein Cp\*-Ligand weist eine geringfügige Rotationsfehlordnung auf, die für drei der fünf Methylgruppen aufgelöst wurde. Die Kohlenstoffatome innerhalb des Ringes sind ohne Splitlagen verfeinert.

Tabelle 5-2: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [Å<sup>2</sup>] für **1**

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Yb(1)	0.5845(1)	0.3890(1)	0.2476(1)	0.02815(5)
N(1)	0.4614(2)	0.4305(2)	0.2767(2)	0.0427(7)
S(1)	0.3309(1)	0.4711(1)	0.3521(1)	0.0703(4)
C(21)	0.4066(2)	0.4487(2)	0.3068(2)	0.0429(8)
N(2)	0.5524(2)	0.2406(2)	0.2495(2)	0.0413(7)
S(2)	0.5478(1)	0.0538(1)	0.2694(1)	0.0565(3)
C(22)	0.5497(2)	0.1623(2)	0.2573(2)	0.0376(8)
C(1)	0.6880(2)	0.3306(2)	0.3788(2)	0.0345(7)
C(2)	0.7366(2)	0.3875(2)	0.3404(2)	0.0348(7)
C(3)	0.7073(2)	0.4775(2)	0.3452(2)	0.0356(7)
C(4)	0.6407(2)	0.4744(2)	0.3854(2)	0.0356(7)
C(5)	0.6285(2)	0.3839(2)	0.4063(2)	0.0352(7)
C(6)	0.7050(2)	0.2318(2)	0.3949(2)	0.0464(9)
C(7)	0.8140(2)	0.3590(3)	0.3132(2)	0.0483(9)
C(8)	0.7492(3)	0.5628(2)	0.3274(2)	0.0531(10)
C(9)	0.5952(3)	0.5554(2)	0.4079(2)	0.0497(9)
C(10)	0.5669(2)	0.3506(3)	0.4538(2)	0.0473(9)
C(11)	0.6396(2)	0.4495(2)	0.1235(2)	0.0376(8)
C(12)	0.6132(2)	0.3612(2)	0.1030(2)	0.0375(8)
C(13)	0.5261(3)	0.3587(4)	0.0915(2)	0.0615(13)
C(14)	0.4997(3)	0.4459(5)	0.1060(2)	0.0811(18)
C(15)	0.5705(3)	0.5014(3)	0.1264(2)	0.0579(12)
C(16)	0.7272(3)	0.4831(4)	0.1265(2)	0.0801(16)
C(17)	0.6691(4)	0.2849(3)	0.0906(3)	0.0814(16)
C(18)	0.4595(7)	0.2966(7)	0.0639(6)	0.074(3)
C(19)	0.4181(5)	0.5026(7)	0.0984(5)	0.068(2)
C(20)	0.5875(5)	0.6070(5)	0.1454(5)	0.0521(19)
C(18')	0.4920(9)	0.2524(8)	0.0663(9)	0.049(3)
C(19')	0.3984(7)	0.4352(10)	0.0844(6)	0.061(3)
C(20')	0.5314(10)	0.5888(8)	0.1316(7)	0.068(4)
K(1)	0.3580(1)	-0.0018(1)	0.2521(1)	0.03728(16)
O(1)	0.3018(2)	0.1665(2)	0.2959(2)	0.0490(6)
C(23)	0.3115(3)	0.2364(3)	0.2404(3)	0.0576(10)
C(24)	0.2794(3)	0.2033(3)	0.1544(2)	0.0535(10)
O(2)	0.3342(1)	0.1351(2)	0.1389(1)	0.0416(6)
C(25)	0.3150(2)	0.1060(3)	0.0559(2)	0.0467(9)
C(26)	0.3784(2)	0.0383(2)	0.0444(2)	0.0441(8)

O(3)	0.3692(2)	-0.0402(2)	0.0898(1)	0.0430(6)
C(27)	0.4298(3)	-0.1053(3)	0.0832(2)	0.0565(10)
C(28)	0.4165(3)	-0.1860(3)	0.1324(3)	0.0683(13)
O(4)	0.4358(2)	-0.1612(2)	0.2163(2)	0.0535(7)
C(29)	0.4331(3)	-0.2353(3)	0.2693(3)	0.0757(15)
C(30)	0.4615(3)	-0.2026(3)	0.3554(3)	0.0789(16)
O(5)	0.4012(2)	-0.1403(2)	0.3719(2)	0.0572(7)
C(31)	0.4256(3)	-0.1054(3)	0.4529(2)	0.0706(13)
C(32)	0.3631(3)	-0.0373(3)	0.4661(2)	0.0635(12)
O(6)	0.3704(2)	0.0392(2)	0.4172(1)	0.0494(6)
C(34)	0.3353(3)	0.3353(3)	0.3790(2)	0.0593(11)
C(33)	0.3211(3)	0.1135(3)	0.4321(2)	0.0578(10)

Tabelle 5-3: Bindungslängen in [pm] in **1**

Yb(1)-N(1)	226.4(3)	C(13)-C(14)	140.3(7)
Yb(1)-N(2)	226.8(3)	C(13)-C(18)	142.6(10)
Yb(1)-C(5)	259.6(3)	C(13)-C(18')	169.6(12)
Yb(1)-C(15)	259.7(3)	C(14)-C(15)	140.3(7)
Yb(1)-C(12)	260.0(3)	C(14)-C(19)	156.3(9)
Yb(1)-C(11)	260.2(3)	C(14)-C(19')	162.8(13)
Yb(1)-C(14)	260.9(4)	C(15)-C(20')	145.7(12)
Yb(1)-C(1)	260.9(3)	C(15)-C(20)	161.0(9)
Yb(1)-C(4)	261.5(3)	K(1)-O(2)	274.7(2)
Yb(1)-C(13)	261.6(3)	K(1)-O(6)	279.4(2)
Yb(1)-C(2)	263.2(3)	K(1)-O(4)	281.4(3)
Yb(1)-C(3)	264.6(3)	K(1)-O(1)	281.6(3)
N(1)-C(21)	115.7(4)	K(1)-O(3)	282.2(2)
S(1)-C(21)	162.6(4)	K(1)-O(5)	284.9(3)
S(1)-K(1)#1	322.6(1)	K(1)-S(1)#2	322.6(1)
N(2)-C(22)	117.1(4)	O(1)-C(34)	142.0(4)
S(2)-C(22)	162.4(4)	O(1)-C(23)	142.5(4)
S(2)-K(1)	317.3(1)	C(23)-C(24)	150.2(5)
C(1)-C(2)	141.0(5)	C(24)-O(2)	141.5(4)
C(1)-C(5)	141.1(5)	O(2)-C(25)	142.3(4)
C(1)-C(6)	150.6(4)	C(25)-C(26)	148.7(5)
C(2)-C(3)	142.7(4)	C(26)-O(3)	141.7(4)
C(2)-C(7)	150.2(5)	O(3)-C(27)	140.8(4)
C(3)-C(4)	140.6(5)	C(27)-C(28)	149.6(5)
C(3)-C(8)	150.1(5)	C(28)-O(4)	141.9(5)

C(4)-C(5)	141.3(4)	O(4)-C(29)	141.9(4)
C(4)-C(9)	150.6(5)	C(29)-C(30)	149.6(7)
C(5)-C(10)	150.2(5)	C(30)-O(5)	142.5(5)
C(11)-C(15)	138.1(5)	O(5)-C(31)	142.5(5)
C(11)-C(12)	139.8(5)	C(31)-C(32)	149.1(6)
C(11)-C(16)	151.2(5)	C(32)-O(6)	142.0(4)
C(12)-C(13)	139.9(5)	O(6)-C(33)	142.3(4)
C(12)-C(17)	150.0(5)	C(33)-C(34)	149.1(6)

Tabelle 5-4: Bindungswinkel in [°] in **1**

N(1)-Yb(1)-N(2)	92.31(11)	C(10)-C(5)-Yb(1)	119.0(2)
N(1)-Yb(1)-C(5)	81.18(10)	C(15)-C(11)-C(12)	108.7(3)
N(2)-Yb(1)-C(5)	88.28(10)	C(15)-C(11)-C(16)	126.6(4)
N(1)-Yb(1)-C(15)	93.73(12)	C(12)-C(11)-C(16)	123.9(4)
N(2)-Yb(1)-C(15)	130.90(12)	C(15)-C(11)-Yb(1)	74.40(19)
C(5)-Yb(1)-C(15)	140.78(13)	C(12)-C(11)-Yb(1)	74.31(17)
N(1)-Yb(1)-C(12)	126.71(10)	C(16)-C(11)-Yb(1)	125.7(2)
N(2)-Yb(1)-C(12)	87.10(10)	C(11)-C(12)-C(13)	108.1(3)
C(5)-Yb(1)-C(12)	151.88(11)	C(11)-C(12)-C(17)	125.2(4)
C(15)-Yb(1)-C(12)	51.50(11)	C(13)-C(12)-C(17)	126.7(4)
N(1)-Yb(1)-C(11)	124.21(11)	C(11)-C(12)-Yb(1)	74.51(17)
N(2)-Yb(1)-C(11)	117.98(10)	C(13)-C(12)-Yb(1)	75.07(19)
C(5)-Yb(1)-C(11)	139.50(10)	C(17)-C(12)-Yb(1)	119.4(2)
C(15)-Yb(1)-C(11)	30.79(12)	C(12)-C(13)-C(14)	107.2(4)
C(12)-Yb(1)-C(11)	31.18(10)	C(12)-C(13)-C(18)	138.5(7)
N(1)-Yb(1)-C(14)	77.69(11)	C(14)-C(13)-C(18)	114.1(6)
N(2)-Yb(1)-C(14)	104.40(18)	C(12)-C(13)-C(18')	109.3(6)
C(5)-Yb(1)-C(14)	155.67(14)	C(14)-C(13)-C(18')	143.5(6)
C(15)-Yb(1)-C(14)	31.27(16)	C(18)-C(13)-C(18')	29.7(6)
C(12)-Yb(1)-C(14)	51.32(12)	C(12)-C(13)-Yb(1)	73.82(18)
C(11)-Yb(1)-C(14)	51.11(13)	C(14)-C(13)-Yb(1)	74.1(2)
N(1)-Yb(1)-C(1)	110.75(10)	C(18)-C(13)-Yb(1)	121.3(4)
N(2)-Yb(1)-C(1)	76.99(10)	C(18')-C(13)-Yb(1)	115.9(5)
C(5)-Yb(1)-C(1)	31.46(10)	C(15)-C(14)-C(13)	108.3(3)
C(15)-Yb(1)-C(1)	143.07(14)	C(15)-C(14)-C(19)	110.5(6)
C(12)-Yb(1)-C(1)	120.84(11)	C(13)-C(14)-C(19)	140.8(7)
C(11)-Yb(1)-C(1)	120.68(11)	C(15)-C(14)-C(19')	149.3(7)
C(14)-Yb(1)-C(1)	171.48(11)	C(13)-C(14)-C(19')	102.2(7)
N(1)-Yb(1)-C(4)	80.52(10)	C(19)-C(14)-C(19')	38.8(5)



N(2)-Yb(1)-C(4)	119.74(10)	C(15)-C(14)-Yb(1)	73.9(2)
C(5)-Yb(1)-C(4)	31.47(10)	C(13)-C(14)-Yb(1)	74.7(2)
C(15)-Yb(1)-C(4)	109.32(12)	C(19)-C(14)-Yb(1)	121.5(4)
C(12)-Yb(1)-C(4)	142.88(11)	C(19')-C(14)-Yb(1)	118.8(5)
C(11)-Yb(1)-C(4)	114.87(10)	C(11)-C(15)-C(14)	107.7(4)
C(14)-Yb(1)-C(4)	131.14(17)	C(11)-C(15)-C(20')	151.0(8)
C(1)-Yb(1)-C(4)	51.81(10)	C(14)-C(15)-C(20')	100.8(8)
N(1)-Yb(1)-C(13)	96.64(12)	C(11)-C(15)-C(20)	116.3(5)
N(2)-Yb(1)-C(13)	79.16(12)	C(14)-C(15)-C(20)	135.8(5)
C(5)-Yb(1)-C(13)	167.19(12)	C(20')-C(15)-C(20)	35.1(6)
C(15)-Yb(1)-C(13)	51.74(14)	C(11)-C(15)-Yb(1)	74.81(19)
C(12)-Yb(1)-C(13)	31.11(12)	C(14)-C(15)-Yb(1)	74.8(2)
C(11)-Yb(1)-C(13)	51.43(11)	C(20')-C(15)-Yb(1)	119.2(5)
C(14)-Yb(1)-C(13)	31.16(16)	C(20)-C(15)-Yb(1)	119.3(3)
C(1)-Yb(1)-C(13)	144.06(14)	O(2)-K(1)-O(6)	119.28(8)
C(4)-Yb(1)-C(13)	160.85(13)	O(2)-K(1)-O(4)	118.49(7)
N(1)-Yb(1)-C(2)	130.49(10)	O(6)-K(1)-O(4)	117.18(7)
N(2)-Yb(1)-C(2)	100.13(10)	O(2)-K(1)-O(1)	61.22(7)
C(5)-Yb(1)-C(2)	51.90(10)	O(6)-K(1)-O(1)	60.33(7)
C(15)-Yb(1)-C(2)	112.01(14)	O(4)-K(1)-O(1)	172.36(8)
C(12)-Yb(1)-C(2)	101.80(10)	O(2)-K(1)-O(3)	60.98(7)
C(11)-Yb(1)-C(2)	91.30(11)	O(6)-K(1)-O(3)	172.20(8)
C(14)-Yb(1)-C(2)	141.63(14)	O(4)-K(1)-O(3)	59.74(7)
C(1)-Yb(1)-C(2)	31.22(10)	O(1)-K(1)-O(3)	121.66(7)
C(4)-Yb(1)-C(2)	51.70(10)	O(2)-K(1)-O(5)	173.92(8)
C(13)-Yb(1)-C(2)	132.66(12)	O(6)-K(1)-O(5)	60.55(8)
N(1)-Yb(1)-C(3)	109.02(10)	O(4)-K(1)-O(5)	59.34(7)
N(2)-Yb(1)-C(3)	128.39(10)	O(1)-K(1)-O(5)	120.07(8)
C(5)-Yb(1)-C(3)	51.75(10)	O(3)-K(1)-O(5)	118.25(8)
C(15)-Yb(1)-C(3)	95.00(14)	O(2)-K(1)-S(2)	81.77(5)
C(12)-Yb(1)-C(3)	112.55(11)	O(6)-K(1)-S(2)	89.88(6)
C(11)-Yb(1)-C(3)	88.29(10)	O(4)-K(1)-S(2)	75.88(6)
C(14)-Yb(1)-C(3)	125.49(17)	O(1)-K(1)-S(2)	96.69(6)
C(1)-Yb(1)-C(3)	51.69(10)	O(3)-K(1)-S(2)	82.42(6)
C(4)-Yb(1)-C(3)	31.00(10)	O(5)-K(1)-S(2)	92.15(6)
C(13)-Yb(1)-C(3)	139.71(11)	O(2)-K(1)-S(1)#2	75.34(5)
C(2)-Yb(1)-C(3)	31.38(10)	O(6)-K(1)-S(1)#2	114.38(6)
C(21)-N(1)-Yb(1)	166.8(3)	O(4)-K(1)-S(1)#2	101.92(7)
C(21)-S(1)-K(1)#1	120.99(12)	O(1)-K(1)-S(1)#2	85.47(6)
N(1)-C(21)-S(1)	177.6(3)	O(3)-K(1)-S(1)#2	73.40(6)
C(22)-N(2)-Yb(1)	168.6(3)	O(5)-K(1)-S(1)#2	110.48(7)

C(22)-S(2)-K(1)	107.01(12)	S(2)-K(1)-S(1)#2	152.58(4)
N(2)-C(22)-S(2)	178.8(3)	C(34)-O(1)-C(23)	112.7(3)
C(2)-C(1)-C(5)	108.4(3)	C(34)-O(1)-K(1)	113.2(2)
C(2)-C(1)-C(6)	124.3(3)	C(23)-O(1)-K(1)	112.7(2)
C(5)-C(1)-C(6)	127.0(3)	O(1)-C(23)-C(24)	108.8(3)
C(2)-C(1)-Yb(1)	75.29(17)	O(2)-C(24)-C(23)	107.9(3)
C(5)-C(1)-Yb(1)	73.76(17)	C(24)-O(2)-C(25)	112.6(3)
C(6)-C(1)-Yb(1)	122.3(2)	C(24)-O(2)-K(1)	113.7(2)
C(1)-C(2)-C(3)	107.7(3)	C(25)-O(2)-K(1)	114.53(19)
C(1)-C(2)-C(7)	124.8(3)	O(2)-C(25)-C(26)	108.8(3)
C(3)-C(2)-C(7)	126.7(3)	O(3)-C(26)-C(25)	109.0(3)
C(1)-C(2)-Yb(1)	73.50(17)	C(27)-O(3)-C(26)	111.3(3)
C(3)-C(2)-Yb(1)	74.83(18)	C(27)-O(3)-K(1)	114.29(19)
C(7)-C(2)-Yb(1)	125.3(2)	C(26)-O(3)-K(1)	112.78(19)
C(4)-C(3)-C(2)	107.7(3)	O(3)-C(27)-C(28)	108.4(3)
C(4)-C(3)-C(8)	124.1(3)	O(4)-C(28)-C(27)	108.0(3)
C(2)-C(3)-C(8)	127.1(3)	C(28)-O(4)-C(29)	112.7(3)
C(4)-C(3)-Yb(1)	73.30(18)	C(28)-O(4)-K(1)	114.7(2)
C(2)-C(3)-Yb(1)	73.78(17)	C(29)-O(4)-K(1)	116.1(2)
C(8)-C(3)-Yb(1)	127.9(2)	O(4)-C(29)-C(30)	107.8(4)
C(3)-C(4)-C(5)	108.5(3)	O(5)-C(30)-C(29)	108.5(4)
C(3)-C(4)-C(9)	125.1(3)	C(30)-O(5)-C(31)	111.0(3)
C(5)-C(4)-C(9)	126.2(3)	C(30)-O(5)-K(1)	114.0(2)
C(3)-C(4)-Yb(1)	75.70(17)	C(31)-O(5)-K(1)	112.5(2)
C(5)-C(4)-Yb(1)	73.53(17)	O(5)-C(31)-C(32)	109.2(4)
C(9)-C(4)-Yb(1)	120.7(2)	O(6)-C(32)-C(31)	107.9(3)
C(1)-C(5)-C(4)	107.8(3)	C(32)-O(6)-C(33)	113.2(3)
C(1)-C(5)-C(10)	125.7(3)	C(32)-O(6)-K(1)	113.5(2)
C(4)-C(5)-C(10)	126.4(3)	C(33)-O(6)-K(1)	115.1(2)
C(1)-C(5)-Yb(1)	74.77(17)	O(6)-C(33)-C(34)	108.3(3)
C(4)-C(5)-Yb(1)	75.00(16)	O(1)-C(34)-C(33)	108.8(3)

Symmetrieoperatoren zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome:

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

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

### 5.3 Daten zur Kristallstrukturanalyse von [K(18-Krone-6)Cp<sup>Bz</sup><sub>2</sub>Yb(NCS)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub> 2

Tabelle 5-5: Kristalldaten für Verbindung 2

Summenformel	C <sub>46</sub> H <sub>62</sub> KN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Yb
Molekulargewicht [g/mol]	1015.24
Temperatur [K]	133(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 16.0618(12), α = 90 b = 15.1088(10), β = 91.599(2) c = 19.0603(14), γ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4623.6(6)
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.458
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.251
F(000)	2084
Messbereich 2θ	4.24 - 45.00°
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17 -16 ≤ k ≤ 9 -20 ≤ l ≤ 20
Gemessene Reflexe	32338
Unabhängige Reflexe	6038
Beobachtete Reflexe [I > 4σ]	5114
R <sub>int</sub>	0.0398
Parameter	531
R1; wR2 [I > 4σ(I)]	0.0390; 0.0875
Restelektronendichte [e/ Å <sup>3</sup> ]:	
Maximum; Minimum	2.522; -0.965

Tabelle 5-6: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] für **2**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Yb(1)	-0.0244(1)	0.8011(1)	0.7477(1)	0.02202(11)
C(1)	0.0561(4)	0.7250(5)	0.8543(3)	0.0292(16)
C(2)	-0.0366(4)	0.8330(4)	0.8800(3)	0.0290(16)
C(3)	-0.0809(4)	0.7546(5)	0.8689(3)	0.0294(16)
C(4)	-0.0247(4)	0.6869(5)	0.8526(3)	0.0337(17)
C(5)	0.0484(4)	0.8139(4)	0.8721(3)	0.0280(15)
C(6)	0.1187(4)	0.8777(5)	0.8870(3)	0.0381(18)
C(7)	-0.0711(4)	0.9213(5)	0.8984(4)	0.0399(18)
C(8)	-0.1732(4)	0.7394(6)	0.8804(4)	0.045(2)
C(9)	-0.0421(5)	0.5892(5)	0.8472(4)	0.051(2)
C(10)	0.1367(4)	0.6736(5)	0.8517(3)	0.0385(18)
C(11)	0.1636(4)	0.6304(5)	0.9212(3)	0.0306(16)
C(12)	0.1164(4)	0.6349(5)	0.9808(3)	0.0389(18)
C(13)	0.1417(4)	0.5925(5)	1.0413(4)	0.0409(18)
C(14)	0.2144(4)	0.5447(5)	1.0439(4)	0.0374(17)
C(15)	0.2614(4)	0.5417(5)	0.9853(4)	0.0380(18)
C(16)	0.2375(4)	0.5833(5)	0.9246(3)	0.0328(16)
C(17)	0.0618(4)	0.7831(4)	0.6341(3)	0.0287(16)
C(18)	-0.0157(4)	0.8168(4)	0.6112(3)	0.0327(17)
C(19)	-0.0753(4)	0.7512(5)	0.6221(4)	0.0336(17)
C(20)	-0.0360(4)	0.6775(4)	0.6535(3)	0.0321(17)
C(21)	0.0505(4)	0.6972(5)	0.6610(3)	0.0300(15)
C(22)	0.1454(4)	0.8271(5)	0.6266(4)	0.0394(19)
C(23)	-0.0305(5)	0.9037(5)	0.5764(4)	0.048(2)
C(24)	-0.1657(4)	0.7543(6)	0.5958(4)	0.051(2)
C(25)	-0.0791(5)	0.5915(5)	0.6693(4)	0.051(2)
C(26)	0.1191(4)	0.6313(5)	0.6751(3)	0.0352(17)
C(27)	0.1526(4)	0.5964(5)	0.6066(3)	0.0339(17)
C(28)	0.1000(5)	0.5663(7)	0.5545(4)	0.070(3)
C(29)	0.1303(5)	0.5346(7)	0.4915(4)	0.075(3)
C(30)	0.2144(4)	0.5311(5)	0.4813(4)	0.0405(18)
C(31)	0.2660(5)	0.5581(6)	0.5341(4)	0.049(2)
C(32)	0.2363(4)	0.5893(5)	0.5960(4)	0.0436(19)
N(2)	-0.1571(3)	0.8528(4)	0.7410(3)	0.0333(13)
C(34)	-0.2257(4)	0.8736(4)	0.7439(3)	0.0283(15)
S(2)	-0.3223(1)	0.9058(1)	0.7491(1)	0.0421(5)
N(1)	0.0324(3)	0.9382(4)	0.7425(3)	0.0329(13)

C(33)	0.0691(4)	1.0033(5)	0.7412(3)	0.0295(15)
S(1)	0.1239(1)	1.0938(1)	0.7399(1)	0.0494(5)
K(1)	-0.0062(1)	1.2597(1)	0.7511(1)	0.0373(4)
O(1)	-0.1001(3)	1.1382(3)	0.8205(2)	0.0342(11)
C(35)	-0.1750(4)	1.1142(5)	0.7829(4)	0.0365(17)
C(36)	-0.1562(4)	1.0907(5)	0.7112(4)	0.0418(18)
O(2)	-0.1248(3)	1.1660(3)	0.6755(2)	0.0361(11)
C(37)	-0.1095(4)	1.1514(5)	0.6040(4)	0.0418(18)
C(38)	-0.0768(5)	1.2333(6)	0.5729(4)	0.049(2)
O(3)	0.0023(3)	1.2523(4)	0.6063(2)	0.0446(13)
C(39)	0.0458(5)	1.3214(7)	0.5746(4)	0.063(3)
C(40)	0.1266(4)	1.3363(6)	0.6133(4)	0.049(2)
O(4)	0.1092(3)	1.3656(3)	0.6814(2)	0.0408(12)
C(41)	0.1816(4)	1.3899(5)	0.7208(4)	0.0363(17)
C(42)	0.1605(4)	1.4162(5)	0.7921(4)	0.0373(17)
O(5)	0.1277(3)	1.3429(3)	0.8277(2)	0.0332(11)
C(43)	0.1128(4)	1.3591(5)	0.8990(3)	0.0376(18)
C(44)	0.0823(4)	1.2768(5)	0.9314(4)	0.0385(18)
O(6)	0.0045(2)	1.2537(3)	0.8983(2)	0.0294(10)
C(45)	-0.0283(4)	1.1737(5)	0.9261(4)	0.0381(18)
C(46)	-0.1117(4)	1.1575(5)	0.8917(3)	0.0330(16)

Tabelle 5-7: Bindungslängen in [pm] in 2

Yb(1)-N(1)	226.7(6)	C(26)-C(27)	152.1(9)
Yb(1)-N(2)	227.0(5)	C(27)-C(28)	136.3(10)
Yb(1)-C(2)	258.2(6)	C(27)-C(32)	136.9(9)
Yb(1)-C(20)	259.3(6)	C(28)-C(29)	139.2(11)
Yb(1)-C(21)	259.9(6)	C(29)-C(30)	137.2(10)
Yb(1)-C(3)	260.2(6)	C(30)-C(31)	134.9(10)
Yb(1)-C(17)	261.6(6)	C(31)-C(32)	136.9(10)
Yb(1)-C(19)	261.9(7)	N(2)-C(34)	114.9(8)
Yb(1)-C(18)	261.9(6)	C(34)-S(2)	163.2(7)
Yb(1)-C(5)	262.2(6)	S(2)-K(1)#1	353.0(2)
Yb(1)-C(1)	264.1(6)	N(1)-C(33)	114.8(8)
Yb(1)-C(4)	264.2(6)	C(33)-S(1)	162.6(8)
C(1)-C(5)	139.2(9)	S(1)-K(1)	327.5(3)
C(1)-C(4)	141.9(9)	K(1)-O(1)	274.0(5)
C(1)-C(10)	151.2(9)	K(1)-O(2)	274.8(5)
C(2)-C(3)	139.5(9)	K(1)-O(3)	276.9(5)

C(2)-C(5)	140.8(9)	K(1)-O(6)	280.8(4)
C(2)-C(7)	149.0(10)	K(1)-O(4)	281.0(5)
C(3)-C(4)	140.4(10)	K(1)-O(5)	285.8(4)
C(3)-C(8)	152.1(9)	K(1)-S(2)#2	353.0(2)
C(4)-C(9)	150.6(10)	O(1)-C(46)	140.7(7)
C(5)-C(6)	150.5(9)	O(1)-C(35)	142.9(7)
C(10)-C(11)	152.9(9)	C(35)-C(36)	145.2(10)
C(11)-C(16)	138.4(9)	C(36)-O(2)	142.4(8)
C(11)-C(12)	138.6(9)	O(2)-C(37)	140.9(8)
C(12)-C(13)	137.0(9)	C(37)-C(38)	147.5(11)
C(13)-C(14)	137.4(10)	C(38)-O(3)	143.5(8)
C(14)-C(15)	136.5(10)	O(3)-C(39)	140.2(10)
C(15)-C(16)	136.3(9)	C(39)-C(40)	149.2(10)
C(17)-C(18)	140.3(9)	C(40)-O(4)	140.7(8)
C(17)-C(21)	140.9(9)	O(4)-C(41)	141.5(8)
C(17)-C(22)	150.9(9)	C(41)-C(42)	146.4(10)
C(18)-C(19)	139.9(10)	C(42)-O(5)	140.8(8)
C(18)-C(23)	148.7(10)	O(5)-C(43)	140.8(8)
C(19)-C(20)	140.5(10)	C(43)-C(44)	147.8(10)
C(19)-C(24)	152.2(9)	C(44)-O(6)	142.7(7)
C(20)-C(21)	142.4(9)	O(6)-C(45)	142.7(8)
C(20)-C(25)	150.7(10)	C(45)-C(46)	149.4(9)
C(21)-C(26)	150.3(9)		

Tabelle 5-8: Bindungswinkel in [°] in **2**

N(1)-Yb(1)-N(2)	93.5(2)	C(15)-C(16)-C(11)	119.8(6)
N(1)-Yb(1)-C(2)	85.1(2)	C(18)-C(17)-C(21)	109.0(6)
N(2)-Yb(1)-C(2)	83.91(19)	C(18)-C(17)-C(22)	126.5(6)
N(1)-Yb(1)-C(20)	130.46(19)	C(21)-C(17)-C(22)	124.3(6)
N(2)-Yb(1)-C(20)	99.2(2)	C(18)-C(17)-Yb(1)	74.6(4)
C(2)-Yb(1)-C(20)	143.6(2)	C(21)-C(17)-Yb(1)	73.7(3)
N(1)-Yb(1)-C(21)	109.3(2)	C(22)-C(17)-Yb(1)	121.7(4)
N(2)-Yb(1)-C(21)	128.5(2)	C(19)-C(18)-C(17)	107.6(6)
C(2)-Yb(1)-C(21)	141.6(2)	C(19)-C(18)-C(23)	126.2(6)
C(20)-Yb(1)-C(21)	31.8(2)	C(17)-C(18)-C(23)	126.1(7)
N(1)-Yb(1)-C(3)	115.9(2)	C(19)-C(18)-Yb(1)	74.5(4)
N(2)-Yb(1)-C(3)	78.04(19)	C(17)-C(18)-Yb(1)	74.3(4)
C(2)-Yb(1)-C(3)	31.2(2)	C(23)-C(18)-Yb(1)	120.8(4)
C(20)-Yb(1)-C(3)	113.6(2)	C(18)-C(19)-C(20)	108.8(6)

C(21)-Yb(1)-C(3)	125.5(2)	C(18)-C(19)-C(24)	125.5(7)
N(1)-Yb(1)-C(17)	80.55(19)	C(20)-C(19)-C(24)	125.3(7)
N(2)-Yb(1)-C(17)	120.45(19)	C(18)-C(19)-Yb(1)	74.5(4)
C(2)-Yb(1)-C(17)	152.2(2)	C(20)-C(19)-Yb(1)	73.4(4)
C(20)-Yb(1)-C(17)	51.82(19)	C(24)-C(19)-Yb(1)	124.2(4)
C(21)-Yb(1)-C(17)	31.3(2)	C(19)-C(20)-C(21)	107.7(6)
C(3)-Yb(1)-C(17)	155.8(2)	C(19)-C(20)-C(25)	124.4(6)
N(1)-Yb(1)-C(19)	109.8(2)	C(21)-C(20)-C(25)	127.7(7)
N(2)-Yb(1)-C(19)	77.22(19)	C(19)-C(20)-Yb(1)	75.4(4)
C(2)-Yb(1)-C(19)	156.4(2)	C(21)-C(20)-Yb(1)	74.3(4)
C(20)-Yb(1)-C(19)	31.3(2)	C(25)-C(20)-Yb(1)	120.4(4)
C(21)-Yb(1)-C(19)	51.9(2)	C(17)-C(21)-C(20)	106.9(6)
C(3)-Yb(1)-C(19)	128.7(2)	C(17)-C(21)-C(26)	125.0(6)
C(17)-Yb(1)-C(19)	51.2(2)	C(20)-C(21)-C(26)	126.0(6)
N(1)-Yb(1)-C(18)	80.8(2)	C(17)-C(21)-Yb(1)	75.0(4)
N(2)-Yb(1)-C(18)	89.37(19)	C(20)-C(21)-Yb(1)	73.9(3)
C(2)-Yb(1)-C(18)	164.0(2)	C(26)-C(21)-Yb(1)	129.5(4)
C(20)-Yb(1)-C(18)	51.9(2)	C(21)-C(26)-C(27)	110.5(5)
C(21)-Yb(1)-C(18)	52.0(2)	C(28)-C(27)-C(32)	117.2(6)
C(3)-Yb(1)-C(18)	159.3(2)	C(28)-C(27)-C(26)	121.0(6)
C(17)-Yb(1)-C(18)	31.1(2)	C(32)-C(27)-C(26)	121.7(6)
C(19)-Yb(1)-C(18)	31.0(2)	C(27)-C(28)-C(29)	121.3(7)
N(1)-Yb(1)-C(5)	78.57(19)	C(30)-C(29)-C(28)	120.2(7)
N(2)-Yb(1)-C(5)	114.83(19)	C(31)-C(30)-C(29)	118.0(7)
C(2)-Yb(1)-C(5)	31.40(19)	C(30)-C(31)-C(32)	121.7(7)
C(20)-Yb(1)-C(5)	134.5(2)	C(31)-C(32)-C(27)	121.4(7)
C(21)-Yb(1)-C(5)	114.6(2)	C(34)-N(2)-Yb(1)	172.6(5)
C(3)-Yb(1)-C(5)	51.31(19)	N(2)-C(34)-S(2)	178.4(7)
C(17)-Yb(1)-C(5)	121.54(19)	C(34)-S(2)-K(1)#1	123.8(2)
C(19)-Yb(1)-C(5)	165.5(2)	C(33)-N(1)-Yb(1)	172.8(5)
C(18)-Yb(1)-C(5)	148.9(2)	N(1)-C(33)-S(1)	178.1(6)
N(1)-Yb(1)-C(1)	104.0(2)	C(33)-S(1)-K(1)	107.2(2)
N(2)-Yb(1)-C(1)	129.18(19)	O(1)-K(1)-O(2)	61.63(13)
C(2)-Yb(1)-C(1)	51.6(2)	O(1)-K(1)-O(3)	119.82(15)
C(20)-Yb(1)-C(1)	104.1(2)	O(2)-K(1)-O(3)	60.65(14)
C(21)-Yb(1)-C(1)	90.1(2)	O(1)-K(1)-O(6)	60.99(13)
C(3)-Yb(1)-C(1)	51.31(19)	O(2)-K(1)-O(6)	121.94(14)
C(17)-Yb(1)-C(1)	109.4(2)	O(3)-K(1)-O(6)	172.43(15)
C(19)-Yb(1)-C(1)	135.4(2)	O(1)-K(1)-O(4)	171.48(15)
C(18)-Yb(1)-C(1)	139.9(2)	O(2)-K(1)-O(4)	120.14(14)
C(5)-Yb(1)-C(1)	30.7(2)	O(3)-K(1)-O(4)	60.01(14)

N(1)-Yb(1)-C(4)	129.72(19)	O(6)-K(1)-O(4)	117.92(13)
N(2)-Yb(1)-C(4)	104.2(2)	O(1)-K(1)-O(5)	117.69(13)
C(2)-Yb(1)-C(4)	51.7(2)	O(2)-K(1)-O(5)	174.44(15)
C(20)-Yb(1)-C(4)	93.0(2)	O(3)-K(1)-O(5)	118.02(14)
C(21)-Yb(1)-C(4)	95.6(2)	O(6)-K(1)-O(5)	58.62(12)
C(3)-Yb(1)-C(4)	31.1(2)	O(4)-K(1)-O(5)	59.62(13)
C(17)-Yb(1)-C(4)	124.8(2)	O(1)-K(1)-S(1)	83.07(11)
C(19)-Yb(1)-C(4)	119.8(2)	O(2)-K(1)-S(1)	90.34(11)
C(18)-Yb(1)-C(4)	144.3(2)	O(3)-K(1)-S(1)	81.67(12)
C(5)-Yb(1)-C(4)	51.2(2)	O(6)-K(1)-S(1)	91.09(10)
C(1)-Yb(1)-C(4)	31.2(2)	O(4)-K(1)-S(1)	88.54(11)
C(5)-C(1)-C(4)	108.0(6)	O(5)-K(1)-S(1)	84.11(11)
C(5)-C(1)-C(10)	125.8(6)	O(1)-K(1)-S(2)#2	88.82(11)
C(4)-C(1)-C(10)	125.1(7)	O(2)-K(1)-S(2)#2	78.01(11)
C(5)-C(1)-Yb(1)	73.9(4)	O(3)-K(1)-S(2)#2	94.84(12)
C(4)-C(1)-Yb(1)	74.4(3)	O(6)-K(1)-S(2)#2	92.69(10)
C(10)-C(1)-Yb(1)	126.8(4)	O(4)-K(1)-S(2)#2	99.70(11)
C(3)-C(2)-C(5)	107.6(6)	O(5)-K(1)-S(2)#2	107.55(11)
C(3)-C(2)-C(7)	127.2(6)	S(1)-K(1)-S(2)#2	168.01(7)
C(5)-C(2)-C(7)	125.2(6)	C(46)-O(1)-C(35)	113.8(5)
C(3)-C(2)-Yb(1)	75.2(4)	C(46)-O(1)-K(1)	114.6(4)
C(5)-C(2)-Yb(1)	75.9(4)	C(35)-O(1)-K(1)	113.3(4)
C(7)-C(2)-Yb(1)	115.8(4)	O(1)-C(35)-C(36)	109.8(5)
C(2)-C(3)-C(4)	108.9(5)	O(2)-C(36)-C(35)	109.9(6)
C(2)-C(3)-C(8)	126.9(6)	C(37)-O(2)-C(36)	114.2(5)
C(4)-C(3)-C(8)	123.8(6)	C(37)-O(2)-K(1)	116.8(4)
C(2)-C(3)-Yb(1)	73.6(4)	C(36)-O(2)-K(1)	114.3(4)
C(4)-C(3)-Yb(1)	76.0(4)	O(2)-C(37)-C(38)	109.4(6)
C(8)-C(3)-Yb(1)	122.3(4)	O(3)-C(38)-C(37)	108.1(6)
C(3)-C(4)-C(1)	107.1(6)	C(39)-O(3)-C(38)	113.8(6)
C(3)-C(4)-C(9)	127.6(6)	C(39)-O(3)-K(1)	116.0(4)
C(1)-C(4)-C(9)	124.5(7)	C(38)-O(3)-K(1)	112.5(4)
C(3)-C(4)-Yb(1)	72.9(4)	O(3)-C(39)-C(40)	109.6(7)
C(1)-C(4)-Yb(1)	74.4(4)	O(4)-C(40)-C(39)	108.1(6)
C(9)-C(4)-Yb(1)	126.4(5)	C(40)-O(4)-C(41)	113.0(5)
C(1)-C(5)-C(2)	108.4(6)	C(40)-O(4)-K(1)	114.1(4)
C(1)-C(5)-C(6)	126.3(6)	C(41)-O(4)-K(1)	116.1(4)
C(2)-C(5)-C(6)	125.0(6)	O(4)-C(41)-C(42)	110.8(5)
C(1)-C(5)-Yb(1)	75.4(4)	O(5)-C(42)-C(41)	109.5(6)
C(2)-C(5)-Yb(1)	72.7(4)	C(43)-O(5)-C(42)	113.9(5)
C(6)-C(5)-Yb(1)	122.1(4)	C(43)-O(5)-K(1)	115.1(3)



C(1)-C(10)-C(11)	114.4(5)	C(42)-O(5)-K(1)	112.7(4)
C(16)-C(11)-C(12)	118.3(6)	O(5)-C(43)-C(44)	108.9(6)
C(16)-C(11)-C(10)	118.8(6)	O(6)-C(44)-C(43)	108.5(5)
C(12)-C(11)-C(10)	122.8(6)	C(45)-O(6)-C(44)	111.7(5)
C(13)-C(12)-C(11)	120.8(6)	C(45)-O(6)-K(1)	112.7(4)
C(12)-C(13)-C(14)	120.5(7)	C(44)-O(6)-K(1)	117.5(4)
C(15)-C(14)-C(13)	118.5(6)	O(6)-C(45)-C(46)	108.2(5)
C(16)-C(15)-C(14)	122.1(6)	O(1)-C(46)-C(45)	108.4(5)

Symmetrieoperatoren zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome:

#1  $-x-1/2, y-1/2, -z+3/2$

#2  $-x-1/2, y+1/2, -z+3/2$

## 5.4 Daten zur Kristallstrukturanalyse von [K(18-Krone-6)Cp<sup>Bz</sup><sub>2</sub>Y(NCS)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub> **3**

Tabelle 5-9: Kristalldaten für Verbindung **3**

Summenformel	C <sub>46</sub> H <sub>62</sub> KN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Y
Molekulargewicht [g/mol]	931.11
Temperatur [K]	133(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 16.0551(14); α = 90 b = 15.1642(13); β = 91.887(6) c = 19.0676(16); γ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4639.7(7)
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.333
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.484
F(000)	1960
Messbereich 2θ	3.70 - 45.00°
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17 -16 ≤ k ≤ 16 -20 ≤ l ≤ 18
Gemessene Reflexe	41021
Unabhängige Reflexe	6059
Beobachtete Reflexe [I > 4σ]	4930
R <sub>int</sub>	0.0913
Parameter	531
R1; wR2 [I > 4σ(I)]	0.0847; 0.1949
Restelektronendichte [e/ Å <sup>3</sup> ]:	
Maximum; Minimum	2.106; -0.804

Tabelle 5-10: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] für **3**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Y(1)	0.4754(1)	0.6953(1)	0.7472(1)	0.0206(3)
C(1)	0.4732(6)	0.8104(6)	0.8552(4)	0.031(2)
C(2)	0.4191(5)	0.7414(6)	0.8720(4)	0.028(2)
C(3)	0.4676(6)	0.6647(6)	0.8816(4)	0.027(2)
C(4)	0.5506(6)	0.6841(6)	0.8730(4)	0.029(2)
C(5)	0.5561(5)	0.7753(7)	0.8553(4)	0.030(2)
C(6)	0.4535(8)	0.9061(6)	0.8493(5)	0.054(3)
C(7)	0.3280(6)	0.7547(7)	0.8833(5)	0.042(3)
C(8)	0.4339(7)	0.5742(6)	0.9008(5)	0.043(3)
C(9)	0.6228(6)	0.6223(7)	0.8874(5)	0.042(3)
C(10)	0.6350(6)	0.8270(7)	0.8523(5)	0.039(3)
C(11)	0.6635(6)	0.8705(6)	0.9207(4)	0.029(2)
C(12)	0.6177(6)	0.8667(7)	0.9799(4)	0.037(2)
C(13)	0.6430(6)	0.9089(7)	1.0418(5)	0.040(3)
C(14)	0.7164(6)	0.9556(6)	1.0429(5)	0.038(2)
C(15)	0.7626(6)	0.9596(6)	0.9836(5)	0.036(2)
C(16)	0.7381(5)	0.9170(6)	0.9227(4)	0.027(2)
C(17)	0.4661(6)	0.8208(6)	0.6514(4)	0.029(2)
C(18)	0.4255(5)	0.7474(6)	0.6187(5)	0.030(2)
C(19)	0.4855(6)	0.6821(6)	0.6077(4)	0.028(2)
C(20)	0.5632(6)	0.7147(6)	0.6330(4)	0.028(2)
C(21)	0.5521(5)	0.8002(6)	0.6595(4)	0.027(2)
C(22)	0.4227(7)	0.9062(7)	0.6688(5)	0.049(3)
C(23)	0.3354(6)	0.7452(7)	0.5928(5)	0.044(3)
C(24)	0.4696(7)	0.5950(7)	0.5729(5)	0.049(3)
C(25)	0.6474(6)	0.6708(7)	0.6254(5)	0.040(3)
C(26)	0.6206(6)	0.8664(6)	0.6749(4)	0.031(2)
C(27)	0.6543(6)	0.9019(6)	0.6078(4)	0.031(2)
C(28)	0.6020(8)	0.9348(11)	0.5545(6)	0.082(5)
C(29)	0.6327(7)	0.9671(11)	0.4931(6)	0.087(5)
C(30)	0.7161(6)	0.9681(7)	0.4826(5)	0.040(3)
C(31)	0.7670(6)	0.9391(8)	0.5346(5)	0.048(3)
C(32)	0.7375(6)	0.9076(7)	0.5960(5)	0.041(3)
N(1)	0.5366(6)	0.5517(6)	0.7412(4)	0.034(2)
C(33)	0.5681(5)	0.4963(8)	0.7397(4)	0.022(2)
S(1)	0.6222(2)	0.3985(2)	0.7409(2)	0.0546(8)

K(1)	0.4913(2)	0.2420(2)	0.7501(1)	0.0556(7)
O(1)	0.3722(4)	0.3326(4)	0.6765(3)	0.0341(16)
C(35)	0.3863(6)	0.3479(7)	0.6051(5)	0.040(2)
C(36)	0.4179(7)	0.2662(8)	0.5734(5)	0.052(3)
O(2)	0.4976(4)	0.2467(5)	0.6073(3)	0.0463(18)
C(37)	0.5427(8)	0.1805(10)	0.5748(6)	0.072(4)
C(38)	0.6219(6)	0.1644(8)	0.6128(5)	0.050(3)
O(3)	0.6069(4)	0.1362(5)	0.6808(3)	0.0424(17)
C(39)	0.6781(5)	0.1099(6)	0.7191(5)	0.034(2)
C(40)	0.6582(6)	0.0833(6)	0.7900(5)	0.034(2)
O(4)	0.6259(4)	0.1559(4)	0.8267(3)	0.0342(15)
C(41)	0.6106(6)	0.1379(7)	0.8972(5)	0.038(2)
C(42)	0.5801(6)	0.2205(7)	0.9305(5)	0.038(2)
O(5)	0.5026(3)	0.2438(4)	0.8973(3)	0.0282(14)
C(43)	0.4709(6)	0.3235(6)	0.9254(5)	0.035(2)
C(44)	0.3866(6)	0.3396(6)	0.8918(5)	0.031(2)
O(6)	0.3966(4)	0.3588(4)	0.8201(3)	0.0336(15)
C(45)	0.3222(6)	0.3827(7)	0.7839(5)	0.037(2)
C(46)	0.3392(6)	0.4075(7)	0.7116(5)	0.040(3)
N(2)	0.3358(5)	0.6441(5)	0.7400(3)	0.0276(18)
C(34)	0.2734(7)	0.6261(6)	0.7424(4)	0.028(2)
S(2)	0.1733(2)	0.5939(2)	0.7488(2)	0.0452(7)

Tabelle 5-11: Bindungslängen in [pm] in **3**

Y(1)-N(2)	237.1(9)	C(26)-C(27)	150.6(12)
Y(1)-N(1)	239.2(10)	C(27)-C(32)	136.5(13)
Y(1)-C(3)	261.2(8)	C(27)-C(28)	139.0(15)
Y(1)-C(17)	263.9(8)	C(28)-C(29)	137.4(15)
Y(1)-C(21)	264.2(8)	C(29)-C(30)	136.0(15)
Y(1)-C(20)	264.9(8)	C(30)-C(31)	133.9(14)
Y(1)-C(4)	265.5(8)	C(31)-C(32)	136.4(14)
Y(1)-C(2)	266.6(8)	N(1)-C(33)	98.2(11)
Y(1)-C(18)	267.2(9)	C(33)-S(1)	171.8(12)
Y(1)-C(19)	267.8(8)	S(1)-K(1)	317.9(4)
Y(1)-C(5)	268.8(8)	K(1)-O(1)	270.9(6)
Y(1)-C(1)	270.0(9)	K(1)-O(6)	271.2(7)
C(1)-C(2)	140.4(13)	K(1)-O(2)	273.0(7)
C(1)-C(5)	143.4(13)	K(1)-O(5)	280.6(6)
C(1)-C(6)	148.9(13)	K(1)-O(3)	281.6(7)

C(2)-C(3)	140.8(12)	K(1)-O(4)	288.1(6)
C(2)-C(7)	149.8(12)	K(1)-S(2)#1	346.8(4)
C(3)-C(4)	137.9(13)	K(1)-C(45)	352.9(10)
C(3)-C(8)	152.5(13)	O(1)-C(35)	140.7(11)
C(4)-C(5)	142.6(13)	O(1)-C(46)	142.9(11)
C(4)-C(9)	150.9(13)	C(35)-C(36)	147.5(15)
C(5)-C(10)	149.3(12)	C(36)-O(2)	144.4(12)
C(10)-C(11)	151.8(12)	O(2)-C(37)	139.4(14)
C(11)-C(12)	136.8(12)	C(37)-C(38)	146.3(15)
C(11)-C(16)	139.0(12)	C(38)-O(3)	139.5(11)
C(12)-C(13)	139.1(13)	O(3)-C(39)	139.4(11)
C(13)-C(14)	137.4(14)	C(39)-C(40)	145.6(13)
C(14)-C(15)	137.4(13)	C(40)-O(4)	141.2(10)
C(15)-C(16)	137.5(12)	O(4)-C(41)	140.2(10)
C(17)-C(21)	141.9(12)	C(41)-C(42)	149.5(13)
C(17)-C(18)	142.3(13)	C(42)-O(5)	142.1(10)
C(17)-C(22)	151.2(13)	O(5)-C(43)	142.3(11)
C(18)-C(19)	140.2(13)	C(43)-C(44)	149.9(13)
C(18)-C(23)	151.4(12)	C(44)-O(6)	141.3(10)
C(19)-C(20)	141.2(12)	O(6)-C(45)	140.8(10)
C(19)-C(24)	149.6(13)	C(45)-C(46)	146.3(13)
C(20)-C(21)	140.4(13)	N(2)-C(34)	104.0(11)
C(20)-C(25)	151.9(12)	C(34)-S(2)	168.8(12)
C(21)-C(26)	151.0(12)	S(2)-K(1)#2	346.8(4)

Tabelle 5-12: Bindungswinkel in [°] in **3**

N(2)-Y(1)-N(1)	95.1(3)	C(18)-C(17)-Y(1)	75.7(5)
N(2)-Y(1)-C(3)	85.6(3)	C(22)-C(17)-Y(1)	118.8(6)
N(1)-Y(1)-C(3)	85.3(3)	C(19)-C(18)-C(17)	108.1(7)
N(2)-Y(1)-C(17)	99.5(3)	C(19)-C(18)-C(23)	126.0(9)
N(1)-Y(1)-C(17)	129.6(3)	C(17)-C(18)-C(23)	125.5(9)
C(3)-Y(1)-C(17)	143.5(3)	C(19)-C(18)-Y(1)	75.1(5)
N(2)-Y(1)-C(21)	128.3(2)	C(17)-C(18)-Y(1)	73.2(5)
N(1)-Y(1)-C(21)	108.5(3)	C(23)-C(18)-Y(1)	123.2(6)
C(3)-Y(1)-C(21)	140.0(3)	C(18)-C(19)-C(20)	107.7(8)
C(17)-Y(1)-C(21)	31.2(3)	C(18)-C(19)-C(24)	125.6(9)
N(2)-Y(1)-C(20)	121.1(3)	C(20)-C(19)-C(24)	126.6(9)
N(1)-Y(1)-C(20)	80.3(3)	C(18)-C(19)-Y(1)	74.5(5)
C(3)-Y(1)-C(20)	150.5(3)	C(20)-C(19)-Y(1)	73.5(5)

C(17)-Y(1)-C(20)	51.0(3)	C(24)-C(19)-Y(1)	119.4(6)
C(21)-Y(1)-C(20)	30.8(3)	C(21)-C(20)-C(19)	109.0(8)
N(2)-Y(1)-C(4)	115.6(3)	C(21)-C(20)-C(25)	124.3(8)
N(1)-Y(1)-C(4)	79.1(3)	C(19)-C(20)-C(25)	126.4(8)
C(3)-Y(1)-C(4)	30.4(3)	C(21)-C(20)-Y(1)	74.3(5)
C(17)-Y(1)-C(4)	133.2(3)	C(19)-C(20)-Y(1)	75.8(5)
C(21)-Y(1)-C(4)	113.7(3)	C(25)-C(20)-Y(1)	122.0(6)
C(20)-Y(1)-C(4)	120.8(3)	C(20)-C(21)-C(17)	107.4(8)
N(2)-Y(1)-C(2)	77.9(2)	C(20)-C(21)-C(26)	125.7(8)
N(1)-Y(1)-C(2)	115.7(3)	C(17)-C(21)-C(26)	125.0(9)
C(3)-Y(1)-C(2)	30.9(3)	C(20)-C(21)-Y(1)	74.9(5)
C(17)-Y(1)-C(2)	114.5(3)	C(17)-C(21)-Y(1)	74.3(5)
C(21)-Y(1)-C(2)	125.9(3)	C(26)-C(21)-Y(1)	128.9(5)
C(20)-Y(1)-C(2)	155.4(3)	C(27)-C(26)-C(21)	110.6(7)
C(4)-Y(1)-C(2)	50.8(3)	C(32)-C(27)-C(28)	115.3(9)
N(2)-Y(1)-C(18)	77.9(2)	C(32)-C(27)-C(26)	123.0(8)
N(1)-Y(1)-C(18)	109.7(3)	C(28)-C(27)-C(26)	121.6(9)
C(3)-Y(1)-C(18)	158.4(3)	C(29)-C(28)-C(27)	121.7(11)
C(17)-Y(1)-C(18)	31.1(3)	C(30)-C(29)-C(28)	120.8(11)
C(21)-Y(1)-C(18)	51.2(3)	C(31)-C(30)-C(29)	117.9(9)
C(20)-Y(1)-C(18)	50.6(3)	C(30)-C(31)-C(32)	122.0(10)
C(4)-Y(1)-C(18)	163.9(3)	C(31)-C(32)-C(27)	122.3(9)
C(2)-Y(1)-C(18)	129.8(3)	C(33)-N(1)-Y(1)	173.2(9)
N(2)-Y(1)-C(19)	90.3(3)	N(1)-C(33)-S(1)	177.5(10)
N(1)-Y(1)-C(19)	81.2(3)	C(33)-S(1)-K(1)	108.1(3)
C(3)-Y(1)-C(19)	165.5(3)	O(1)-K(1)-O(6)	61.74(18)
C(17)-Y(1)-C(19)	50.9(3)	O(1)-K(1)-O(2)	61.2(2)
C(21)-Y(1)-C(19)	51.0(3)	O(6)-K(1)-O(2)	120.9(2)
C(20)-Y(1)-C(19)	30.7(3)	O(1)-K(1)-O(5)	122.3(2)
C(4)-Y(1)-C(19)	148.4(3)	O(6)-K(1)-O(5)	61.36(17)
C(2)-Y(1)-C(19)	159.9(3)	O(2)-K(1)-O(5)	173.8(2)
C(18)-Y(1)-C(19)	30.4(3)	O(1)-K(1)-O(3)	120.7(2)
N(2)-Y(1)-C(5)	128.6(2)	O(6)-K(1)-O(3)	172.5(2)
N(1)-Y(1)-C(5)	105.0(3)	O(2)-K(1)-O(3)	60.0(2)
C(3)-Y(1)-C(5)	50.6(3)	O(5)-K(1)-O(3)	116.91(19)
C(17)-Y(1)-C(5)	102.7(3)	O(1)-K(1)-O(4)	175.9(2)
C(21)-Y(1)-C(5)	89.5(3)	O(6)-K(1)-O(4)	118.01(19)
C(20)-Y(1)-C(5)	108.9(3)	O(2)-K(1)-O(4)	117.7(2)
C(4)-Y(1)-C(5)	30.9(3)	O(5)-K(1)-O(4)	58.31(17)
C(2)-Y(1)-C(5)	50.7(3)	O(3)-K(1)-O(4)	58.95(18)
C(18)-Y(1)-C(5)	133.8(3)	O(1)-K(1)-S(1)	92.81(16)

C(19)-Y(1)-C(5)	138.8(3)	O(6)-K(1)-S(1)	85.51(16)
N(2)-Y(1)-C(1)	102.7(3)	O(2)-K(1)-S(1)	83.05(18)
N(1)-Y(1)-C(1)	129.8(3)	O(5)-K(1)-S(1)	91.52(15)
C(3)-Y(1)-C(1)	50.5(3)	O(3)-K(1)-S(1)	87.26(17)
C(17)-Y(1)-C(1)	93.4(3)	O(4)-K(1)-S(1)	83.10(15)
C(21)-Y(1)-C(1)	96.4(3)	O(1)-K(1)-S(2)#1	78.85(15)
C(20)-Y(1)-C(1)	125.1(3)	O(6)-K(1)-S(2)#1	88.89(16)
C(4)-Y(1)-C(1)	50.9(3)	O(2)-K(1)-S(2)#1	94.35(17)
C(2)-Y(1)-C(1)	30.3(3)	O(5)-K(1)-S(2)#1	91.44(15)
C(18)-Y(1)-C(1)	119.8(3)	O(3)-K(1)-S(2)#1	98.52(17)
C(19)-Y(1)-C(1)	143.9(3)	O(4)-K(1)-S(2)#1	105.25(15)
C(5)-Y(1)-C(1)	30.9(3)	S(1)-K(1)-S(2)#1	171.46(11)
C(2)-C(1)-C(5)	107.7(8)	O(1)-K(1)-C(45)	41.7(2)
C(2)-C(1)-C(6)	127.7(9)	O(6)-K(1)-C(45)	21.4(2)
C(5)-C(1)-C(6)	123.9(9)	O(2)-K(1)-C(45)	102.7(2)
C(2)-C(1)-Y(1)	73.5(5)	O(5)-K(1)-C(45)	80.6(2)
C(5)-C(1)-Y(1)	74.1(5)	O(3)-K(1)-C(45)	162.4(2)
C(6)-C(1)-Y(1)	125.5(6)	O(4)-K(1)-C(45)	138.6(2)
C(1)-C(2)-C(3)	107.5(8)	S(1)-K(1)-C(45)	94.15(19)
C(1)-C(2)-C(7)	123.1(9)	S(2)#1-K(1)-C(45)	78.44(18)
C(3)-C(2)-C(7)	129.1(9)	C(35)-O(1)-C(46)	113.4(7)
C(1)-C(2)-Y(1)	76.2(5)	C(35)-O(1)-K(1)	116.8(5)
C(3)-C(2)-Y(1)	72.4(5)	C(46)-O(1)-K(1)	115.2(5)
C(7)-C(2)-Y(1)	121.6(6)	O(1)-C(35)-C(36)	109.1(8)
C(4)-C(3)-C(2)	109.9(8)	O(2)-C(36)-C(35)	107.5(9)
C(4)-C(3)-C(8)	124.9(8)	C(37)-O(2)-C(36)	114.5(8)
C(2)-C(3)-C(8)	125.2(8)	C(37)-O(2)-K(1)	117.5(6)
C(4)-C(3)-Y(1)	76.6(5)	C(36)-O(2)-K(1)	112.9(5)
C(2)-C(3)-Y(1)	76.7(5)	O(2)-C(37)-C(38)	110.8(10)
C(8)-C(3)-Y(1)	115.1(6)	O(3)-C(38)-C(37)	109.8(9)
C(3)-C(4)-C(5)	107.7(8)	C(39)-O(3)-C(38)	114.3(7)
C(3)-C(4)-C(9)	125.8(9)	C(39)-O(3)-K(1)	117.3(5)
C(5)-C(4)-C(9)	126.2(9)	C(38)-O(3)-K(1)	113.4(6)
C(3)-C(4)-Y(1)	73.1(5)	O(3)-C(39)-C(40)	111.3(7)
C(5)-C(4)-Y(1)	75.8(5)	O(4)-C(40)-C(39)	109.8(8)
C(9)-C(4)-Y(1)	121.8(6)	C(41)-O(4)-C(40)	113.7(7)
C(4)-C(5)-C(1)	107.1(8)	C(41)-O(4)-K(1)	115.0(5)
C(4)-C(5)-C(10)	125.3(9)	C(40)-O(4)-K(1)	112.5(5)
C(1)-C(5)-C(10)	126.4(9)	O(4)-C(41)-C(42)	108.3(8)
C(4)-C(5)-Y(1)	73.2(5)	O(5)-C(42)-C(41)	108.3(7)
C(1)-C(5)-Y(1)	75.0(5)	C(42)-O(5)-C(43)	111.2(7)

C(10)-C(5)-Y(1)	126.6(5)	C(42)-O(5)-K(1)	118.1(5)
C(5)-C(10)-C(11)	115.3(7)	C(43)-O(5)-K(1)	112.0(5)
C(12)-C(11)-C(16)	119.0(8)	O(5)-C(43)-C(44)	107.9(7)
C(12)-C(11)-C(10)	122.4(8)	O(6)-C(44)-C(43)	108.5(7)
C(16)-C(11)-C(10)	118.6(8)	C(45)-O(6)-C(44)	113.9(7)
C(11)-C(12)-C(13)	122.1(9)	C(45)-O(6)-K(1)	114.1(5)
C(14)-C(13)-C(12)	118.4(9)	C(44)-O(6)-K(1)	115.2(5)
C(15)-C(14)-C(13)	119.8(9)	O(6)-C(45)-C(46)	110.2(8)
C(14)-C(15)-C(16)	121.8(9)	O(6)-C(45)-K(1)	44.6(4)
C(15)-C(16)-C(11)	118.9(8)	C(46)-C(45)-K(1)	79.3(5)
C(21)-C(17)-C(18)	107.8(8)	O(1)-C(46)-C(45)	108.8(8)
C(21)-C(17)-C(22)	128.2(9)	C(34)-N(2)-Y(1)	172.9(8)
C(18)-C(17)-C(22)	123.9(9)	N(2)-C(34)-S(2)	177.7(9)
C(21)-C(17)-Y(1)	74.5(5)	C(34)-S(2)-K(1)#2	122.7(3)

Symmetrieoperatoren zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome:

#1  $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$

#2  $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$



## 5.5 Daten zur Kristallstrukturanalyse von [Hg(SCN)<sub>4</sub>Y(NCS)(thf)<sub>3</sub>]<sub>∞</sub> 4

Tabelle 5-13: Kristalldaten für Verbindung 4

Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> HgN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S <sub>5</sub> Y
Molekulargewicht [g/mol]	796.21
Temperatur [K]	133(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 8.1993(16), α = 78.14(3) b = 15.1642(13), β = 84.07(3) c = 19.0676(16), γ = 70.98(3)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	672.0(2)
Formeleinheiten	1
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.967
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	8.268
F(000)	384
Messbereich 2θ	4.30 - 48.66°
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 9 -10 ≤ k ≤ 10 -11 ≤ l ≤ 11
Gemessene Reflexe	5586
Unabhängige Reflexe	3742
Beobachtete Reflexe [I > 4σ]	3740
R <sub>int</sub>	0.0643
Parameter	289
R1; wR2 [I > 4σ(I)]	0.0405; 0.1004
Restelektronendichte [e/ Å <sup>3</sup> ]:	
Maximum; Minimum	2.113; -2.715
Flack-Parameter x	-0.007(7)

Tabelle 5-14: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] für **4**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Hg(1)	-0.4745	2.2061	-0.9442	0.02191(14)
Y(1)	0.0937(1)	1.7367(1)	-0.6204(1)	0.0171(2)
S(1)	-0.4920(3)	2.1774(3)	-0.6778(3)	0.0262(5)
S(2)	-0.7523(4)	2.1546(4)	-0.9972(3)	0.0398(7)
S(4)	-0.5538(3)	2.4983(3)	-1.0473(3)	0.0293(5)
S(3)	-0.2202(4)	2.0570(4)	-1.0786(3)	0.0456(8)
C(1)	-0.1267(13)	1.9247(11)	-0.9403(11)	0.026(2)
N(1)	-0.0593(11)	1.8322(10)	-0.8466(10)	0.030(2)
N(2)	-0.1716(10)	1.9525(9)	-0.5997(9)	0.0220(17)
C(2)	-0.3045(12)	2.0463(10)	-0.6340(11)	0.021(2)
O(1)	-0.0419(9)	1.5502(8)	-0.6459(8)	0.0240(15)
O(3)	0.1725(9)	1.8661(7)	-0.4535(8)	0.0247(15)
O(2)	-0.0384(9)	1.6559(8)	-0.3927(8)	0.0292(16)
N(8)	0.3194(11)	1.5301(9)	-0.5076(10)	0.0254(18)
S(5)	0.5797(4)	1.2949(3)	-0.3532(3)	0.0343(6)
C(7)	-0.2851(15)	1.5209(14)	-0.7342(13)	0.034(2)
C(5)	0.4267(13)	1.4307(11)	-0.4417(11)	0.023(2)
C(6)	-0.2307(13)	1.5933(14)	-0.6275(15)	0.035(3)
C(8)	-0.1325(15)	1.3713(14)	-0.7367(15)	0.041(3)
C(9)	0.0190(14)	1.4297(13)	-0.7333(16)	0.036(3)
C(10)	-0.1549(16)	1.7540(13)	-0.3021(12)	0.032(2)
C(13)	0.0034(15)	1.4903(12)	-0.3187(13)	0.034(2)
C(11)	-0.1593(19)	1.6520(15)	-0.1596(14)	0.043(3)
C(12)	-0.1271(19)	1.4956(16)	-0.1979(16)	0.043(3)
C(14)	0.1179(18)	2.0342(13)	-0.4581(13)	0.039(3)
C(15)	0.212(2)	2.0603(16)	-0.3454(16)	0.051(4)
C(17)	0.290(3)	1.785(2)	-0.342(2)	0.075(6)
C(16)	0.283(4)	1.904(2)	-0.259(3)	0.134(15)
C(3)	-0.6531(12)	2.5660(10)	-0.9032(12)	0.024(2)
C(4)	-0.7719(15)	2.0257(13)	-0.8536(13)	0.033(3)
N(9)	-0.7230(10)	2.6162(9)	-0.8054(10)	0.0228(17)
N(12)	-0.7925(14)	1.9369(11)	-0.7577(12)	0.035(2)

Tabelle 5-15: Bindungslängen in [pm] in **4**

Hg(1)-S(3)	249.3(3)	O(3)-C(17)	143.7(15)
Hg(1)-S(1)	253.2(3)	O(3)-C(14)	144.9(12)
Hg(1)-S(4)	254.6(2)	O(2)-C(10)	144.2(15)
Hg(1)-S(2)	259.1(2)	O(2)-C(13)	148.2(12)
Y(1)-N(8)	234.2(8)	N(8)-C(5)	116.8(13)
Y(1)-O(1)	238.4(6)	S(5)-C(5)	161.9(10)
Y(1)-N(12)#1	242.0(9)	C(7)-C(6)	150.8(18)
Y(1)-N(9)#2	242.1(9)	C(7)-C(8)	152.7(17)
Y(1)-O(2)	243.6(8)	C(8)-C(9)	150.9(13)
Y(1)-O(3)	243.6(7)	C(10)-C(11)	150.3(16)
Y(1)-N(2)	243.9(8)	C(13)-C(12)	149.8(18)
Y(1)-N(1)	249.0(9)	C(11)-C(12)	148.7(19)
S(1)-C(2)	164.6(10)	C(14)-C(15)	149.9(16)
S(2)-C(4)	166.0(12)	C(15)-C(16)	147(3)
S(4)-C(3)	167.0(12)	C(17)-C(16)	146(2)
S(3)-C(1)	167.0(10)	C(3)-N(9)	115.4(14)
C(1)-N(1)	115.3(14)	C(4)-N(12)	114.0(16)
N(2)-C(2)	117.6(13)	N(9)-Y(1)#3	242.1(9)
O(1)-C(9)	145.6(14)	N(12)-Y(1)#4	242.0(9)
O(1)-C(6)	146.9(12)		

Tabelle 5-16: Bindungswinkel in [°] in **4**

S(3)-Hg(1)-S(1)	123.57(9)	C(4)-S(2)-Hg(1)	100.5(4)
S(3)-Hg(1)-S(4)	109.94(10)	C(3)-S(4)-Hg(1)	97.9(3)
S(1)-Hg(1)-S(4)	107.51(9)	C(1)-S(3)-Hg(1)	96.6(4)
S(3)-Hg(1)-S(2)	110.66(12)	N(1)-C(1)-S(3)	178.6(10)
S(1)-Hg(1)-S(2)	102.99(9)	C(1)-N(1)-Y(1)	155.7(8)
S(4)-Hg(1)-S(2)	99.33(9)	C(2)-N(2)-Y(1)	157.2(7)
N(8)-Y(1)-O(1)	89.0(3)	N(2)-C(2)-S(1)	178.6(10)
N(8)-Y(1)-N(12)#1	109.4(3)	C(9)-O(1)-C(6)	109.2(8)
O(1)-Y(1)-N(12)#1	141.6(3)	C(9)-O(1)-Y(1)	127.2(6)
N(8)-Y(1)-N(9)#2	73.6(3)	C(6)-O(1)-Y(1)	118.3(6)
O(1)-Y(1)-N(9)#2	79.3(3)	C(17)-O(3)-C(14)	110.7(9)
N(12)#1-Y(1)-N(9)#2	74.4(3)	C(17)-O(3)-Y(1)	124.0(7)
N(8)-Y(1)-O(2)	76.8(3)	C(14)-O(3)-Y(1)	125.2(6)
O(1)-Y(1)-O(2)	71.6(2)	C(10)-O(2)-C(13)	108.2(8)
N(12)#1-Y(1)-O(2)	144.1(3)	C(10)-O(2)-Y(1)	128.2(6)

N(9)#2-Y(1)-O(2)	138.5(3)	C(13)-O(2)-Y(1)	123.4(6)
N(8)-Y(1)-O(3)	79.4(3)	C(5)-N(8)-Y(1)	174.8(9)
O(1)-Y(1)-O(3)	145.1(2)	C(6)-C(7)-C(8)	101.7(9)
N(12)#1-Y(1)-O(3)	73.0(3)	N(8)-C(5)-S(5)	178.3(10)
N(9)#2-Y(1)-O(3)	127.0(3)	O(1)-C(6)-C(7)	104.9(10)
O(2)-Y(1)-O(3)	73.7(2)	C(9)-C(8)-C(7)	101.9(8)
N(8)-Y(1)-N(2)	148.2(3)	O(1)-C(9)-C(8)	104.9(9)
O(1)-Y(1)-N(2)	96.4(2)	O(2)-C(10)-C(11)	107.0(10)
N(12)#1-Y(1)-N(2)	85.3(3)	O(2)-C(13)-C(12)	104.0(9)
N(9)#2-Y(1)-N(2)	138.1(3)	C(12)-C(11)-C(10)	101.8(11)
O(2)-Y(1)-N(2)	75.3(3)	C(11)-C(12)-C(13)	104.5(10)
O(3)-Y(1)-N(2)	78.5(2)	O(3)-C(14)-C(15)	106.4(10)
N(8)-Y(1)-N(1)	141.7(3)	C(16)-C(15)-C(14)	104.7(11)
O(1)-Y(1)-N(1)	72.0(3)	O(3)-C(17)-C(16)	105.3(13)
N(12)#1-Y(1)-N(1)	73.0(3)	C(17)-C(16)-C(15)	108.7(16)
N(9)#2-Y(1)-N(1)	70.4(3)	N(9)-C(3)-S(4)	178.4(9)
O(2)-Y(1)-N(1)	124.5(3)	N(12)-C(4)-S(2)	176.6(10)
O(3)-Y(1)-N(1)	134.0(3)	C(3)-N(9)-Y(1)#3	171.7(7)
N(2)-Y(1)-N(1)	68.7(3)	C(4)-N(12)-Y(1)#4	157.4(9)
C(2)-S(1)-Hg(1)	101.9(4)		

Symmetrieoperatoren zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome:

#1  $x+1, y, z$

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

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

#4  $x-1, y, z$

## 5.6 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Na}(\text{dppaS}_2)]_\infty$ 5

Tabelle 5-17: Kristalldaten für Verbindung 5

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{NNaP}_2\text{S}_2$
Molekulargewicht [g/mol]	471.46
Temperatur [K]	133(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten [Å], [°]	$a = 14.517(3), \alpha = 90$ $b = 8.9274(18), \beta = 108.67(3)$ $c = 18.332(4), \gamma = 90$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2250.8(8)
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.391
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.410
F(000)	976
Messbereich 2 $\theta$	4.32 - 49.50°
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 17$ $-10 \leq k \leq 8$ $-21 \leq l \leq 13$
Gemessene Reflexe	5166
Unabhängige Reflexe	3461
Beobachtete Reflexe [ $I > 4\sigma$ ]	2562
$R_{\text{int}}$	0.0437
Parameter	271
$R1; wR2$ [ $I > 4\sigma(I)$ ]	0.0278; 0.0576
Restelektronendichte [e/ Å <sup>3</sup> ]:	
Maximum; Minimum	0.295; -0.256

Tabelle 5-18: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [Å<sup>2</sup>] für **5**

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
P(2)	0.3575(1)	0.5273(1)	0.1443(1)	0.02057(13)
P(1)	0.5087(1)	0.5337(1)	0.2922(1)	0.02075(13)
S(2)	0.2473(1)	0.4364(1)	0.1727(1)	0.02682(14)
S(1)	0.4487(1)	0.6796(1)	0.3452(1)	0.02982(15)
Na(1)	0.2535(1)	0.1372(1)	0.2138(1)	0.0401(3)
C(13)	0.3600(1)	0.4403(2)	0.0558(1)	0.0225(5)
C(19)	0.3270(1)	0.7240(2)	0.1201(1)	0.0212(5)
C(1)	0.5099(1)	0.3477(2)	0.3338(1)	0.0220(5)
N(1)	0.4668(1)	0.5159(2)	0.2003(1)	0.0232(4)
C(3)	0.4958(2)	0.0788(2)	0.3203(2)	0.0291(5)
C(20)	0.4022(2)	0.8256(2)	0.1252(1)	0.0279(5)
C(2)	0.4929(1)	0.2203(2)	0.2873(1)	0.0245(5)
C(14)	0.2753(2)	0.4317(3)	-0.0081(1)	0.0316(6)
C(18)	0.4437(2)	0.3744(2)	0.0506(2)	0.0291(5)
C(4)	0.5174(2)	0.0644(2)	0.3990(2)	0.0311(6)
C(9)	0.7849(2)	0.5342(3)	0.2819(2)	0.0395(6)
C(24)	0.2315(2)	0.7740(2)	0.0941(2)	0.0315(6)
C(17)	0.4437(2)	0.2994(3)	-0.0152(2)	0.0390(6)
C(12)	0.6860(2)	0.6748(3)	0.3698(2)	0.0373(6)
C(16)	0.3595(2)	0.2909(3)	-0.0780(2)	0.0398(6)
C(8)	0.6872(2)	0.5068(3)	0.2683(2)	0.0337(6)
C(15)	0.2756(2)	0.3572(3)	-0.0734(2)	0.0377(6)
C(10)	0.8335(2)	0.6324(3)	0.3407(2)	0.0413(7)
C(7)	0.6370(1)	0.5768(2)	0.3107(1)	0.0241(5)
C(5)	0.5353(2)	0.1904(3)	0.4461(1)	0.0317(6)
C(6)	0.5311(2)	0.3313(2)	0.4131(1)	0.0269(5)
C(11)	0.7845(2)	0.7016(3)	0.3835(2)	0.0461(8)
C(22)	0.2854(2)	1.0218(2)	0.0746(2)	0.0379(6)
C(21)	0.3807(2)	0.9733(2)	0.1020(2)	0.0346(6)
C(23)	0.2105(2)	0.9231(3)	0.0723(2)	0.0385(6)

Tabelle 5-19: Bindungslängen in [pm] in **5**

P(2)-N(1)	159.3(2)	C(3)-C(4)	138.1(4)
P(2)-C(13)	181.0(2)	C(3)-C(2)	139.4(3)
P(2)-C(19)	183.0(2)	C(20)-C(21)	139.0(3)
P(2)-S(2)	200.6(1)	C(14)-C(15)	137.1(4)
P(1)-N(1)	160.5(2)	C(18)-C(17)	138.0(4)
P(1)-C(7)	182.4(2)	C(4)-C(5)	139.1(3)
P(1)-C(1)	182.5(2)	C(9)-C(8)	138.1(3)
P(1)-S(1)	198.5(1)	C(9)-C(10)	139.3(4)
S(2)-Na(1)#1	274.9(1)	C(24)-C(23)	139.5(3)
S(2)-Na(1)	276.9(1)	C(17)-C(16)	138.7(3)
S(1)-Na(1)#1	281.0(1)	C(12)-C(11)	139.1(3)
Na(1)-S(2)#2	274.9(1)	C(12)-C(7)	139.7(3)
Na(1)-S(1)#2	281.0(1)	C(16)-C(15)	138.2(4)
Na(1)-C(22)#3	292.3(3)	C(8)-C(7)	137.5(4)
Na(1)-C(23)#3	312.0(3)	C(10)-C(11)	136.3(4)
C(13)-C(18)	138.1(3)	C(5)-C(6)	138.9(3)
C(13)-C(14)	140.3(3)	C(22)-C(21)	138.2(3)
C(19)-C(24)	138.7(3)	C(22)-C(23)	138.9(4)
C(19)-C(20)	139.9(3)	C(22)-Na(1)#4	292.3(3)
C(1)-C(6)	139.4(3)	C(23)-Na(1)#4	312.0(3)
C(1)-C(2)	139.5(3)		

Tabelle 5-20: Bindungswinkel in [°] in **5**

N(1)-P(2)-C(13)	104.44(10)	C(6)-C(1)-C(2)	119.2(2)
N(1)-P(2)-C(19)	109.36(9)	C(6)-C(1)-P(1)	120.05(16)
C(13)-P(2)-C(19)	105.49(10)	C(2)-C(1)-P(1)	120.71(18)
N(1)-P(2)-S(2)	121.30(8)	P(2)-N(1)-P(1)	129.38(13)
C(13)-P(2)-S(2)	107.76(7)	C(4)-C(3)-C(2)	120.2(2)
C(19)-P(2)-S(2)	107.42(7)	C(21)-C(20)-C(19)	120.1(2)
N(1)-P(1)-C(7)	103.72(11)	C(3)-C(2)-C(1)	119.9(2)
N(1)-P(1)-C(1)	107.36(10)	C(15)-C(14)-C(13)	120.6(2)
C(7)-P(1)-C(1)	103.94(9)	C(17)-C(18)-C(13)	120.9(2)
N(1)-P(1)-S(1)	120.02(7)	C(3)-C(4)-C(5)	120.6(2)
C(7)-P(1)-S(1)	110.61(8)	C(8)-C(9)-C(10)	119.1(3)
C(1)-P(1)-S(1)	109.89(8)	C(19)-C(24)-C(23)	120.6(2)
P(2)-S(2)-Na(1)#1	97.43(4)	C(18)-C(17)-C(16)	120.4(2)
P(2)-S(2)-Na(1)	120.11(3)	C(11)-C(12)-C(7)	119.1(3)

Na(1)#1-S(2)-Na(1)	115.52(3)	C(15)-C(16)-C(17)	119.1(3)
P(1)-S(1)-Na(1)#1	106.92(4)	C(7)-C(8)-C(9)	121.2(2)
S(2)#2-Na(1)-S(2)	145.83(5)	C(14)-C(15)-C(16)	120.7(2)
S(2)#2-Na(1)-S(1)#2	97.02(4)	C(11)-C(10)-C(9)	120.1(2)
S(2)-Na(1)-S(1)#2	80.01(3)	C(8)-C(7)-C(12)	119.5(2)
S(2)#2-Na(1)-C(22)#3	118.10(6)	C(8)-C(7)-P(1)	119.59(16)
S(2)-Na(1)-C(22)#3	95.90(6)	C(12)-C(7)-P(1)	120.85(19)
S(1)#2-Na(1)-C(22)#3	98.58(7)	C(6)-C(5)-C(4)	119.2(2)
S(2)#2-Na(1)-C(23)#3	100.46(6)	C(5)-C(6)-C(1)	120.9(2)
S(2)-Na(1)-C(23)#3	112.60(6)	C(10)-C(11)-C(12)	121.0(2)
S(1)#2-Na(1)-C(23)#3	81.74(6)	C(21)-C(22)-C(23)	119.6(2)
C(22)#3-Na(1)-C(23)#3	26.32(7)	C(21)-C(22)-Na(1)#4	102.33(16)
C(18)-C(13)-C(14)	118.4(2)	C(23)-C(22)-Na(1)#4	84.75(18)
C(18)-C(13)-P(2)	120.97(16)	C(22)-C(21)-C(20)	120.6(2)
C(14)-C(13)-P(2)	120.58(17)	C(22)-C(23)-C(24)	120.0(2)
C(24)-C(19)-C(20)	119.07(19)	C(22)-C(23)-Na(1)#4	68.93(16)
C(24)-C(19)-P(2)	122.01(16)	C(24)-C(23)-Na(1)#4	112.33(18)
C(20)-C(19)-P(2)	118.87(15)		

Symmetrieoperatoren zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome:

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

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

#3  $x, y-1, z$  #4  $x, y+1, z$



## 5.7 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[(\eta^3\text{-dppaS}_2)\text{YBr}_2(\text{thf})_2] \cdot \frac{1}{2} \text{THF}$ **6**

Tabelle 5-21: Kristalldaten für Verbindung **6**

Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{NO}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{Y} + \frac{1}{2} \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Molekulargewicht [g/mol]	863.05
Temperatur [K]	133(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>
Gitterkonstanten [Å], [°]	$a = 29.728(6), \alpha = 90$ $b = 16.915(3), \beta = 109.44(3)$ $c = 16.853(3), \gamma = 90$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	7992(3)
Formeleinheiten	8
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.459
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3.674
F(000)	3536
Messbereich 2 $\theta$	2.82 – 48.80°
Indexbereich	$-34 \leq h \leq 30$ $-19 \leq k \leq 17$ $-19 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	24538
Unabhängige Reflexe	6458
Beobachtete Reflexe [ $I > 4\sigma$ ]	5390
$R_{\text{int}}$	0.0740
Parameter	399
$R1; wR2$ [ $I > 4\sigma(I)$ ]	0.0297; 0.0769
Restelektronendichte [ $e/\text{Å}^3$ ]:	
Maximum; Minimum	0.787; -0.336

**Bemerkung:** In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein nicht koordinierendes THF-Molekül, dessen Atomlagen zu 50% besetzt sind.

Tabelle 5-22: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [Å<sup>2</sup>] für **6**

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Y(1)	0.3650(1)	0.2101(1)	0.1894(1)	0.02041(9)
Br(1)	0.3205(1)	0.0976(1)	0.0692(1)	0.02920(10)
Br(2)	0.4127(1)	0.3316(1)	0.2943(1)	0.03242(10)
P(1)	0.2985(1)	0.1553(1)	0.2995(1)	0.02118(17)
P(2)	0.3973(1)	0.0767(1)	0.3386(1)	0.02105(17)
S(1)	0.2787(1)	0.2481(1)	0.2229(1)	0.02508(18)
S(2)	0.4418(1)	0.1054(1)	0.2772(1)	0.02519(18)
N(1)	0.3502(1)	0.1299(2)	0.2949(1)	0.0208(5)
O(1)	0.3284(1)	0.3075(1)	0.0879(1)	0.0284(5)
O(2)	0.4192(1)	0.2264(1)	0.1152(1)	0.0281(5)
C(1)	0.3009(1)	0.1793(2)	0.4057(2)	0.0266(7)
C(2)	0.3081(1)	0.2569(2)	0.4327(2)	0.0324(8)
C(3)	0.3128(1)	0.2753(2)	0.5160(2)	0.0423(9)
C(4)	0.3110(2)	0.2161(3)	0.5709(2)	0.0474(11)
C(5)	0.3049(1)	0.1385(3)	0.5451(2)	0.0423(10)
C(6)	0.2991(1)	0.1190(2)	0.4616(2)	0.0322(8)
C(7)	0.2558(1)	0.0765(2)	0.2643(2)	0.0258(7)
C(8)	0.2115(1)	0.0822(2)	0.2750(2)	0.0341(8)
C(9)	0.1766(1)	0.0255(2)	0.2400(2)	0.0407(9)
C(10)	0.1860(1)	-0.0366(2)	0.1950(2)	0.0405(9)
C(11)	0.2297(1)	-0.0429(2)	0.1839(2)	0.0364(8)
C(12)	0.2647(1)	0.0138(2)	0.2180(2)	0.0277(7)
C(13)	0.4214(1)	0.0984(2)	0.4501(2)	0.0234(7)
C(14)	0.4185(1)	0.1749(2)	0.4770(2)	0.0290(7)
C(15)	0.4379(1)	0.1939(2)	0.5620(2)	0.0360(8)
C(16)	0.4609(1)	0.1359(2)	0.6192(2)	0.0374(9)
C(17)	0.4648(1)	0.0599(2)	0.5929(2)	0.0379(9)
C(18)	0.4450(1)	0.0404(2)	0.5082(2)	0.0301(7)
C(19)	0.3837(1)	-0.0279(2)	0.3302(2)	0.0238(7)
C(20)	0.3547(1)	-0.0596(2)	0.3731(2)	0.0276(7)
C(21)	0.3402(1)	-0.1376(2)	0.3607(2)	0.0346(8)
C(22)	0.3558(2)	-0.1855(2)	0.3086(2)	0.0422(9)
C(23)	0.3851(2)	-0.1549(2)	0.2674(2)	0.0435(9)
C(24)	0.3988(1)	-0.0766(2)	0.2773(2)	0.0322(8)
C(25)	0.3065(2)	0.3804(2)	0.1006(2)	0.0379(9)
C(26)	0.3137(2)	0.4379(2)	0.0369(2)	0.0414(9)

C(27)	0.3195(2)	0.3850(2)	-0.0332(2)	0.0424(9)
C(28)	0.3175(1)	0.3017(2)	-0.0028(2)	0.0308(8)
C(29)	0.4450(2)	0.2985(3)	0.1112(2)	0.0452(10)
C(30)	0.4575(2)	0.2901(3)	0.0318(3)	0.0580(12)
C(31)	0.4641(2)	0.2035(3)	0.0247(3)	0.0652(14)
C(32)	0.4361(1)	0.1634(2)	0.0728(2)	0.0360(8)
O(1L)	0.4055(3)	0.4022(5)	0.6016(6)	0.097(3)
C(1L)	0.4434(5)	0.4439(9)	0.6582(8)	0.095(4)
C(2L)	0.4734(6)	0.4635(10)	0.6062(9)	0.115(5)
C(3L)	0.4419(4)	0.4694(7)	0.5184(7)	0.078(3)
C(4L)	0.4069(4)	0.4164(7)	0.5171(7)	0.072(3)

Tabelle 5-23: Bindungslängen in [pm] in **6**

N(1)-P(2)	162.0(3)	C(7)-C(12)	139.4(5)
N(1)-P(1)	162.1(3)	C(8)-C(9)	139.0(5)
N(1)-Y(1)	239.2(2)	C(9)-C(10)	137.8(6)
Y(1)-O(2)	236.1(2)	C(10)-C(11)	137.7(6)
Y(1)-O(1)	236.3(2)	C(11)-C(12)	139.1(5)
Y(1)-Br(2)	277.3(1)	C(13)-C(14)	138.5(5)
Y(1)-Br(1)	277.5(1)	C(13)-C(18)	139.8(4)
Y(1)-S(1)	287.8(1)	C(14)-C(15)	139.2(5)
Y(1)-S(2)	288.0(1)	C(15)-C(16)	138.5(5)
Y(1)-P(1)	326.3(1)	C(16)-C(17)	137.7(6)
Y(1)-P(2)	327.5(1)	C(17)-C(18)	139.1(5)
P(1)-C(7)	180.0(3)	C(19)-C(24)	139.4(5)
P(1)-C(1)	181.3(3)	C(19)-C(20)	140.2(5)
P(1)-S(1)	199.2(1)	C(20)-C(21)	138.2(5)
P(2)-C(19)	181.0(3)	C(21)-C(22)	138.4(5)
P(2)-C(13)	181.2(3)	C(22)-C(23)	138.2(6)
P(2)-S(2)	199.2(1)	C(23)-C(24)	137.8(5)
O(1)-C(25)	144.4(4)	C(25)-C(26)	151.5(5)
O(1)-C(28)	145.7(4)	C(26)-C(27)	153.5(5)
O(2)-C(29)	145.5(4)	C(27)-C(28)	150.7(5)
O(2)-C(32)	146.2(4)	C(29)-C(30)	151.1(5)
C(1)-C(2)	138.3(5)	C(30)-C(31)	148.8(7)
C(1)-C(6)	140.2(5)	C(31)-C(32)	150.3(6)
C(2)-C(3)	139.9(5)	O(1L)-C(1L)	140.3(15)
C(3)-C(4)	137.7(6)	O(1L)-C(4L)	145.8(13)
C(4)-C(5)	137.7(6)	C(1L)-C(2L)	148.0(18)

C(5)-C(6)	139.9(5)	C(2L)-C(3L)	146.7(17)
C(7)-C(8)	139.2(5)	C(3L)-C(4L)	136.7(15)

Tabelle 5-24: Bindungswinkel in [°] in **6**

P(2)-N(1)-P(1)	144.59(16)	C(19)-P(2)-Y(1)	127.82(9)
P(2)-N(1)-Y(1)	107.89(12)	C(13)-P(2)-Y(1)	124.78(11)
P(1)-N(1)-Y(1)	107.26(12)	S(2)-P(2)-Y(1)	60.62(3)
O(2)-Y(1)-O(1)	76.48(8)	P(1)-S(1)-Y(1)	81.96(4)
O(2)-Y(1)-N(1)	141.91(8)	P(2)-S(2)-Y(1)	82.31(4)
O(1)-Y(1)-N(1)	141.20(8)	C(25)-O(1)-C(28)	105.0(2)
O(2)-Y(1)-Br(2)	87.56(6)	C(25)-O(1)-Y(1)	127.61(18)
O(1)-Y(1)-Br(2)	87.64(6)	C(28)-O(1)-Y(1)	126.95(19)
N(1)-Y(1)-Br(2)	97.38(6)	C(29)-O(2)-C(32)	108.4(3)
O(2)-Y(1)-Br(1)	86.39(6)	C(29)-O(2)-Y(1)	125.8(2)
O(1)-Y(1)-Br(1)	87.53(6)	C(32)-O(2)-Y(1)	125.4(2)
N(1)-Y(1)-Br(1)	89.56(6)	C(2)-C(1)-C(6)	120.3(3)
Br(2)-Y(1)-Br(1)	172.997(15)	C(2)-C(1)-P(1)	119.2(3)
O(2)-Y(1)-S(1)	152.62(6)	C(6)-C(1)-P(1)	120.3(3)
O(1)-Y(1)-S(1)	76.15(6)	C(1)-C(2)-C(3)	119.7(3)
N(1)-Y(1)-S(1)	65.39(7)	C(4)-C(3)-C(2)	119.9(4)
Br(2)-Y(1)-S(1)	90.54(3)	C(5)-C(4)-C(3)	120.8(3)
Br(1)-Y(1)-S(1)	93.22(3)	C(4)-C(5)-C(6)	120.1(4)
O(2)-Y(1)-S(2)	77.29(6)	C(5)-C(6)-C(1)	119.1(3)
O(1)-Y(1)-S(2)	153.65(6)	C(8)-C(7)-C(12)	119.3(3)
N(1)-Y(1)-S(2)	65.15(6)	C(8)-C(7)-P(1)	120.1(3)
Br(2)-Y(1)-S(2)	88.81(3)	C(12)-C(7)-P(1)	120.2(3)
Br(1)-Y(1)-S(2)	93.29(3)	C(9)-C(8)-C(7)	120.1(4)
S(1)-Y(1)-S(2)	130.00(3)	C(10)-C(9)-C(8)	120.0(4)
O(2)-Y(1)-P(1)	169.51(6)	C(11)-C(10)-C(9)	120.5(4)
O(1)-Y(1)-P(1)	112.91(6)	C(10)-C(11)-C(12)	120.0(4)
N(1)-Y(1)-P(1)	28.33(6)	C(11)-C(12)-C(7)	120.1(3)
Br(2)-Y(1)-P(1)	97.25(2)	C(14)-C(13)-C(18)	119.8(3)
Br(1)-Y(1)-P(1)	89.30(2)	C(14)-C(13)-P(2)	118.9(2)
S(1)-Y(1)-P(1)	37.18(2)	C(18)-C(13)-P(2)	121.2(3)
S(2)-Y(1)-P(1)	93.43(3)	C(13)-C(14)-C(15)	120.2(3)
O(2)-Y(1)-P(2)	114.19(6)	C(16)-C(15)-C(14)	119.4(3)
O(1)-Y(1)-P(2)	169.28(6)	C(17)-C(16)-C(15)	120.9(3)
N(1)-Y(1)-P(2)	28.08(6)	C(16)-C(17)-C(18)	119.9(3)
Br(2)-Y(1)-P(2)	93.72(3)	C(17)-C(18)-C(13)	119.7(3)

Br(1)-Y(1)-P(2)	91.97(3)	C(24)-C(19)-C(20)	119.2(3)
S(1)-Y(1)-P(2)	93.19(3)	C(24)-C(19)-P(2)	121.1(3)
S(2)-Y(1)-P(2)	37.07(2)	C(20)-C(19)-P(2)	119.6(2)
P(1)-Y(1)-P(2)	56.37(2)	C(21)-C(20)-C(19)	120.1(3)
N(1)-P(1)-C(7)	111.31(15)	C(20)-C(21)-C(22)	120.1(3)
N(1)-P(1)-C(1)	112.25(14)	C(23)-C(22)-C(21)	120.0(4)
C(7)-P(1)-C(1)	106.41(15)	C(24)-C(23)-C(22)	120.6(3)
N(1)-P(1)-S(1)	105.03(10)	C(23)-C(24)-C(19)	120.1(3)
C(7)-P(1)-S(1)	110.23(11)	O(1)-C(25)-C(26)	105.4(3)
C(1)-P(1)-S(1)	111.69(12)	C(25)-C(26)-C(27)	104.5(3)
N(1)-P(1)-Y(1)	44.42(9)	C(28)-C(27)-C(26)	104.8(3)
C(7)-P(1)-Y(1)	121.17(10)	O(1)-C(28)-C(27)	105.9(3)
C(1)-P(1)-Y(1)	131.69(12)	O(2)-C(29)-C(30)	104.6(3)
S(1)-P(1)-Y(1)	60.86(3)	C(31)-C(30)-C(29)	103.9(3)
N(1)-P(2)-C(19)	111.74(14)	C(30)-C(31)-C(32)	106.9(3)
N(1)-P(2)-C(13)	110.06(14)	O(2)-C(32)-C(31)	106.1(3)
C(19)-P(2)-C(13)	106.22(14)	C(1L)-O(1L)-C(4L)	107.6(10)
N(1)-P(2)-S(2)	104.63(10)	O(1L)-C(1L)-C(2L)	102.5(11)
C(19)-P(2)-S(2)	111.59(11)	C(3L)-C(2L)-C(1L)	107.7(12)
C(13)-P(2)-S(2)	112.72(11)	C(4L)-C(3L)-C(2L)	101.5(11)
N(1)-P(2)-Y(1)	44.02(9)	C(3L)-C(4L)-O(1L)	111.2(10)

## 5.8 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[(\eta^2\text{-dppaS}_2\text{H})\text{HgBr}_2]$ 7

Tabelle 5-25: Kristalldaten für Verbindung 7

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{HgNP}_2\text{S}_2$
Molekulargewicht [g/mol]	809.89
Temperatur [K]	133(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten [Å], [°]	$a = 16.546(13), \alpha = 90$ $b = 8.439(2), \beta = 104.66(5)$ $c = 19.316(9), \gamma = 90$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2609(2)
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2.062
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	9.258
F(000)	1536
Messbereich 2 $\theta$	4.36 - 49.46°
Indexbereich	$-19 \leq h \leq 19$ $-9 \leq k \leq 9$ $-22 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	15899
Unabhängige Reflexe	4400
Beobachtete Reflexe [ $I > 4\sigma$ ]	4030
$R_{\text{int}}$	0.0907
Parameter	289
$R1; wR2$ [ $I > 4\sigma(I)$ ]	0.0285; 0.0710
Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]:	
Maximum; Minimum	0.945; -0.900

**Bemerkung:** Das Wasserstoffatom an N(1) ist in der Differenz-Fouriersynthese lokalisiert worden.

Tabelle 5-26: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [Å<sup>2</sup>] für **7**

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Hg(1)	0.2220(1)	0.5249(1)	0.0132(1)	0.02989(9)
Br(1)	0.3317(1)	0.3444(1)	0.0965(1)	0.03240(13)
Br(2)	0.1078(1)	0.4069(1)	-0.0877(1)	0.03236(13)
P(1)	0.2157(1)	0.9080(1)	0.0943(1)	0.0221(2)
P(2)	0.2788(1)	0.8982(1)	-0.0399(1)	0.0219(2)
S(1)	0.1321(1)	0.7381(1)	0.0584(1)	0.0279(3)
S(2)	0.3413(1)	0.6965(1)	-0.0158(1)	0.0285(3)
N(1)	0.2545(3)	0.9878(4)	0.0295(2)	0.0233(9)
C(1)	0.1693(3)	1.0782(5)	0.1257(2)	0.0220(9)
C(2)	0.1066(3)	1.1593(5)	0.0755(2)	0.0305(11)
C(3)	0.0729(3)	1.2983(5)	0.0950(3)	0.0332(11)
C(4)	0.1013(3)	1.3548(5)	0.1645(3)	0.0337(12)
C(5)	0.1622(4)	1.2726(6)	0.2142(3)	0.0369(12)
C(6)	0.1957(3)	1.1340(5)	0.1953(2)	0.0316(11)
C(7)	0.3018(3)	0.8406(5)	0.1666(2)	0.0241(10)
C(8)	0.3717(3)	0.9362(5)	0.1908(2)	0.0288(11)
C(9)	0.4362(3)	0.8877(5)	0.2477(3)	0.0318(11)
C(10)	0.4314(3)	0.7424(6)	0.2801(3)	0.0336(11)
C(11)	0.3616(3)	0.6461(5)	0.2557(3)	0.0354(12)
C(12)	0.2968(3)	0.6946(5)	0.1993(2)	0.0295(11)
C(13)	0.1847(3)	0.8737(5)	-0.1101(2)	0.0245(10)
C(14)	0.1844(3)	0.7653(5)	-0.1646(2)	0.0327(11)
C(15)	0.1156(4)	0.7521(6)	-0.2223(3)	0.0391(13)
C(16)	0.0464(4)	0.8434(6)	-0.2254(3)	0.0401(13)
C(17)	0.0451(4)	0.9523(6)	-0.1718(3)	0.0397(13)
C(18)	0.1147(3)	0.9692(5)	-0.1136(2)	0.0278(11)
C(19)	0.3406(3)	1.0472(5)	-0.0699(2)	0.0237(10)
C(20)	0.4223(3)	1.0130(5)	-0.0718(3)	0.0314(12)
C(21)	0.4689(4)	1.1285(6)	-0.0950(2)	0.0374(12)
C(22)	0.4341(4)	1.2762(6)	-0.1164(3)	0.0393(13)
C(23)	0.3526(4)	1.3082(6)	-0.1160(3)	0.0379(13)
C(24)	0.3043(3)	1.1936(5)	-0.0935(2)	0.0306(11)

Tabelle 5-27: Bindungslängen in [pm] in **Z**

Hg(1)-Br(2)	254.8(2)	C(7)-C(8)	139.0(7)
Hg(1)-Br(1)	259.3(1)	C(7)-C(12)	139.7(6)
Hg(1)-S(2)	262.0(2)	C(8)-C(9)	138.7(7)
Hg(1)-S(1)	262.2(2)	C(9)-C(10)	138.8(7)
P(1)-N(1)	168.6(4)	C(10)-C(11)	139.2(7)
P(1)-C(1)	180.4(4)	C(11)-C(12)	138.3(7)
P(1)-C(7)	181.6(5)	C(13)-C(14)	139.4(6)
P(1)-S(1)	199.1(2)	C(13)-C(18)	139.9(7)
P(2)-N(1)	167.4(4)	C(14)-C(15)	138.1(7)
P(2)-C(13)	179.9(5)	C(15)-C(16)	136.8(8)
P(2)-C(19)	180.6(5)	C(16)-C(17)	138.8(8)
P(2)-S(2)	198.5(2)	C(17)-C(18)	139.8(7)
C(1)-C(6)	138.6(6)	C(19)-C(20)	139.1(7)
C(1)-C(2)	140.6(6)	C(19)-C(24)	139.9(6)
C(2)-C(3)	139.1(7)	C(20)-C(21)	138.6(7)
C(3)-C(4)	138.8(7)	C(21)-C(22)	139.0(8)
C(4)-C(5)	138.9(7)	C(22)-C(23)	137.7(8)
C(5)-C(6)	138.2(7)	C(23)-C(24)	139.3(7)

Tabelle 5-28: Bindungswinkel in [°] in **Z**

Br(2)-Hg(1)-Br(1)	120.78(4)	C(6)-C(5)-C(4)	120.6(4)
Br(2)-Hg(1)-S(2)	120.36(5)	C(5)-C(6)-C(1)	119.6(4)
Br(1)-Hg(1)-S(2)	90.62(5)	C(8)-C(7)-C(12)	120.0(4)
Br(2)-Hg(1)-S(1)	98.61(5)	C(8)-C(7)-P(1)	120.0(3)
Br(1)-Hg(1)-S(1)	124.28(4)	C(12)-C(7)-P(1)	119.9(4)
S(2)-Hg(1)-S(1)	102.32(5)	C(9)-C(8)-C(7)	120.2(4)
N(1)-P(1)-C(1)	101.91(19)	C(8)-C(9)-C(10)	119.9(5)
N(1)-P(1)-C(7)	108.9(2)	C(9)-C(10)-C(11)	120.0(4)
C(1)-P(1)-C(7)	108.0(2)	C(12)-C(11)-C(10)	120.3(4)
N(1)-P(1)-S(1)	113.00(14)	C(11)-C(12)-C(7)	119.6(4)
C(1)-P(1)-S(1)	111.95(17)	C(14)-C(13)-C(18)	119.8(4)
C(7)-P(1)-S(1)	112.52(15)	C(14)-C(13)-P(2)	118.8(4)
N(1)-P(2)-C(13)	108.6(2)	C(18)-C(13)-P(2)	121.2(3)
N(1)-P(2)-C(19)	102.31(19)	C(15)-C(14)-C(13)	120.5(5)
C(13)-P(2)-C(19)	106.9(2)	C(16)-C(15)-C(14)	119.9(5)
N(1)-P(2)-S(2)	114.58(14)	C(15)-C(16)-C(17)	120.8(5)
C(13)-P(2)-S(2)	112.19(15)	C(16)-C(17)-C(18)	120.1(5)
C(19)-P(2)-S(2)	111.61(18)	C(17)-C(18)-C(13)	118.9(4)



P(1)-S(1)-Hg(1)	101.99(8)	C(20)-C(19)-C(24)	120.9(4)
P(2)-S(2)-Hg(1)	98.54(7)	C(20)-C(19)-P(2)	119.8(3)
P(2)-N(1)-P(1)	128.9(2)	C(24)-C(19)-P(2)	119.2(4)
C(6)-C(1)-C(2)	120.0(4)	C(21)-C(20)-C(19)	119.1(5)
C(6)-C(1)-P(1)	122.7(4)	C(20)-C(21)-C(22)	120.3(6)
C(2)-C(1)-P(1)	117.3(3)	C(23)-C(22)-C(21)	120.4(5)
C(3)-C(2)-C(1)	120.0(4)	C(22)-C(23)-C(24)	120.3(5)
C(4)-C(3)-C(2)	119.4(4)	C(23)-C(24)-C(19)	118.9(5)
C(3)-C(4)-C(5)	120.3(4)		

Tabelle 5-29: Wasserstoffbrückenbindungen in [pm] und [°] für Verbindung **Z**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1A)...Br(1)#1	0.88	2.58	3.395(4)	153.4

Symmetrieoperatoren zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome:

#1 x,y+1,z

## 5.9 Daten zur Kristallstrukturanalyse von [(dppaS<sub>2</sub>)(NHC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>C(NHPh)] 8

Tabelle 5-30: Kristalldaten für Verbindung 8

Summenformel	C <sub>43</sub> H <sub>50</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	748.93
Temperatur [K]	133(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 15.685(3), α = 90 b = 12.666(3), β = 90 c = 40.221(8), γ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	7991(3)
Formeleinheiten	8
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.245
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.249
F(000)	3184
Messbereich 2θ	4.06 - 44.92°
Indexbereich	-8 ≤ h ≤ 16 -12 ≤ k ≤ 13 -42 ≤ l ≤ 43
Gemessene Reflexe	15816
Unabhängige Reflexe	4780
Beobachtete Reflexe [I > 4σ]	2642
R <sub>int</sub>	0.0965
Parameter	434
R1; wR2 [I > 4σ(I)]	0.0566; 0.1267
Restelektronendichte [e/ Å <sup>3</sup> ]:	
Maximum; Minimum	0.463 ; -0.332

**Bemerkung:** Die Wasserstoffatome an N(2), N(3) und N(4) sind in der Differenz-Fouriersynthese lokalisiert worden.

Tabelle 5-31: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] für **8**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
P(1)	0.9828(1)	0.1306(1)	0.4062(1)	0.0439(3)
P(2)	0.9819(1)	0.2557(1)	0.3445(1)	0.0471(4)
S(1)	1.0993(1)	0.0676(1)	0.4049(1)	0.0514(4)
S(2)	1.0756(1)	0.3563(1)	0.3520(1)	0.0668(5)
N(1)	0.9436(3)	0.1885(3)	0.3747(1)	0.0474(11)
N(2)	1.2631(4)	0.2017(3)	0.3648(1)	0.0611(14)
N(3)	1.2347(3)	0.3275(3)	0.4046(1)	0.0550(12)
N(4)	1.3735(3)	0.3093(3)	0.3851(1)	0.0545(12)
C(1)	0.9799(3)	0.2216(3)	0.4411(1)	0.0418(12)
C(2)	1.0101(4)	0.1950(4)	0.4729(1)	0.0511(14)
C(3)	1.0025(4)	0.2648(4)	0.4993(1)	0.0535(15)
C(4)	0.9669(4)	0.3624(4)	0.4946(1)	0.0597(16)
C(5)	0.9390(4)	0.3913(4)	0.4638(1)	0.0595(16)
C(6)	0.9428(4)	0.3203(4)	0.4373(1)	0.0554(15)
C(7)	0.9043(4)	0.0300(3)	0.4159(1)	0.0431(13)
C(8)	0.9118(4)	-0.0363(4)	0.4430(1)	0.0540(15)
C(9)	0.8505(4)	-0.1122(4)	0.4498(1)	0.0577(15)
C(10)	0.7818(4)	-0.1262(4)	0.4286(1)	0.0617(16)
C(11)	0.7730(4)	-0.0606(4)	0.4015(1)	0.0574(15)
C(12)	0.8329(4)	0.0180(4)	0.3956(1)	0.0533(14)
C(13)	0.8886(4)	0.3233(4)	0.3279(1)	0.0496(15)
C(14)	0.8865(5)	0.4313(4)	0.3241(1)	0.075(2)
C(15)	0.8122(6)	0.4809(5)	0.3121(2)	0.090(3)
C(16)	0.7424(6)	0.4233(6)	0.3033(1)	0.082(2)
C(17)	0.7454(6)	0.3172(6)	0.3071(2)	0.093(2)
C(18)	0.8167(5)	0.2664(5)	0.3193(1)	0.076(2)
C(19)	1.0093(4)	0.1642(3)	0.3114(1)	0.0486(14)
C(20)	1.0441(4)	0.1977(5)	0.2817(1)	0.0651(17)
C(21)	1.0613(5)	0.1272(5)	0.2563(1)	0.081(2)
C(22)	1.0451(5)	0.0218(5)	0.2603(2)	0.077(2)
C(23)	1.0111(5)	-0.0136(5)	0.2891(2)	0.077(2)
C(24)	0.9927(4)	0.0572(4)	0.3146(1)	0.0610(16)
C(25)	1.2916(5)	0.2771(4)	0.3849(1)	0.0545(16)
C(26)	1.3031(5)	0.1744(4)	0.3325(1)	0.0618(18)
C(27)	1.3025(5)	0.2621(4)	0.3084(1)	0.0622(17)
C(28)	1.3448(6)	0.2316(4)	0.2762(1)	0.078(2)
C(29)	1.3137(5)	0.1320(4)	0.2627(1)	0.0660(18)

C(30)	1.3093(5)	0.0440(4)	0.2871(1)	0.0662(18)
C(31)	1.2699(4)	0.0754(4)	0.3196(1)	0.0552(15)
C(32)	1.2575(4)	0.3641(4)	0.4384(1)	0.0461(13)
C(33)	1.2579(4)	0.2762(4)	0.4629(1)	0.0551(15)
C(34)	1.2812(4)	0.3146(4)	0.4978(1)	0.0552(15)
C(35)	1.2242(4)	0.4045(4)	0.5085(1)	0.0550(15)
C(36)	1.2278(4)	0.4924(4)	0.4833(1)	0.0591(17)
C(37)	1.2032(4)	0.4546(4)	0.4485(1)	0.0553(15)
C(38)	1.4479(3)	0.2489(4)	0.3850(1)	0.042(2)
C(39)	1.4448(4)	0.1460(4)	0.3970(1)	0.068(3)
C(40)	1.5189(5)	0.0863(4)	0.3988(2)	0.097(3)
C(41)	1.5962(4)	0.1294(5)	0.3888(2)	0.118(4)
C(42)	1.5994(3)	0.2323(5)	0.3769(2)	0.096(3)
C(43)	1.5252(4)	0.2921(4)	0.3749(1)	0.055(2)
C(38')	1.4472(7)	0.2312(7)	0.3758(3)	0.087(8)
C(39')	1.4767(8)	0.1534(9)	0.3973(3)	0.24(3)
C(40')	1.5607(9)	0.1191(9)	0.3952(3)	0.054(5)
C(41')	1.6152(7)	0.1625(8)	0.3717(3)	0.050(5)
C(42')	1.5856(7)	0.2403(10)	0.3502(3)	0.24(2)
C(43')	1.5017(7)	0.2746(9)	0.3523(4)	0.114(9)

Tabelle 5-32: Bindungslängen in [pm] in **8**

P(1)-N(1)	158.6(4)	C(17)-C(18)	138.1(10)
P(1)-C(7)	181.4(5)	C(19)-C(20)	137.9(7)
P(1)-C(1)	181.8(5)	C(19)-C(24)	138.5(7)
P(1)-S(1)	199.5(2)	C(20)-C(21)	138.6(8)
P(2)-N(1)	160.1(4)	C(21)-C(22)	136.9(8)
P(2)-C(19)	181.8(5)	C(22)-C(23)	135.4(8)
P(2)-C(13)	182.3(6)	C(23)-C(24)	139.1(7)
P(2)-S(2)	196.8(2)	C(26)-C(31)	145.3(7)
N(2)-C(25)	133.0(6)	C(26)-C(27)	147.3(7)
N(2)-C(26)	148.3(6)	C(27)-C(28)	150.6(7)
N(3)-C(25)	135.1(7)	C(28)-C(29)	145.7(7)
N(3)-C(32)	148.3(6)	C(29)-C(30)	148.7(7)
N(4)-C(25)	134.7(8)	C(30)-C(31)	150.2(7)
N(4)-C(38)	139.6(7)	C(32)-C(37)	148.5(7)
N(4)-C(38')	156.7(11)	C(32)-C(33)	148.6(6)
C(1)-C(6)	138.7(7)	C(33)-C(34)	153.0(7)
C(1)-C(2)	140.6(6)	C(34)-C(35)	151.1(7)
C(2)-C(3)	138.5(7)	C(35)-C(36)	150.8(6)

C(3)-C(4)	136.9(7)	C(36)-C(37)	152.8(7)
C(4)-C(5)	136.5(7)	C(38)-C(39)	139.0
C(5)-C(6)	139.4(7)	C(38)-C(43)	139.0
C(7)-C(8)	138.2(6)	C(39)-C(40)	139.0
C(7)-C(12)	139.4(8)	C(40)-C(41)	139.0
C(8)-C(9)	138.5(8)	C(41)-C(42)	139.0
C(9)-C(10)	138.5(8)	C(42)-C(43)	139.0
C(10)-C(11)	138.0(7)	C(38')-C(39')	139.0
C(11)-C(12)	138.9(8)	C(38')-C(43')	139.0
C(13)-C(14)	137.7(7)	C(39')-C(40')	139.0
C(13)-C(18)	138.2(9)	C(40')-C(41')	139.0
C(14)-C(15)	141.0(11)	C(41')-C(42')	139.0
C(15)-C(16)	136.2(11)	C(42')-C(43')	139.0
C(16)-C(17)	135.3(8)		

Tabelle 5-33: Bindungswinkel in [°] in **8**

N(1)-P(1)-C(7)	103.5(2)	C(20)-C(19)-P(2)	122.0(4)
N(1)-P(1)-C(1)	108.2(2)	C(24)-C(19)-P(2)	120.8(4)
C(7)-P(1)-C(1)	105.2(2)	C(19)-C(20)-C(21)	121.2(5)
N(1)-P(1)-S(1)	121.30(18)	C(22)-C(21)-C(20)	120.3(6)
C(7)-P(1)-S(1)	110.27(17)	C(23)-C(22)-C(21)	119.9(5)
C(1)-P(1)-S(1)	107.23(19)	C(22)-C(23)-C(24)	119.9(6)
N(1)-P(2)-C(19)	107.8(2)	C(19)-C(24)-C(23)	121.6(5)
N(1)-P(2)-C(13)	103.1(2)	N(2)-C(25)-N(4)	122.7(5)
C(19)-P(2)-C(13)	102.7(2)	N(2)-C(25)-N(3)	118.3(6)
N(1)-P(2)-S(2)	120.53(17)	N(4)-C(25)-N(3)	118.9(5)
C(19)-P(2)-S(2)	110.5(2)	C(31)-C(26)-C(27)	114.5(4)
C(13)-P(2)-S(2)	110.60(19)	C(31)-C(26)-N(2)	111.2(5)
P(1)-N(1)-P(2)	134.9(3)	C(27)-C(26)-N(2)	113.4(4)
C(25)-N(2)-C(26)	124.0(5)	C(26)-C(27)-C(28)	111.7(4)
C(25)-N(3)-C(32)	121.7(5)	C(29)-C(28)-C(27)	113.4(5)
C(25)-N(4)-C(38)	129.2(4)	C(28)-C(29)-C(30)	114.6(5)
C(25)-N(4)-C(38')	120.8(5)	C(29)-C(30)-C(31)	113.4(4)
C(38)-N(4)-C(38')	15.4(5)	C(26)-C(31)-C(30)	113.0(5)
C(6)-C(1)-C(2)	117.3(4)	N(3)-C(32)-C(37)	110.7(4)
C(6)-C(1)-P(1)	119.8(4)	N(3)-C(32)-C(33)	112.0(4)
C(2)-C(1)-P(1)	122.9(4)	C(37)-C(32)-C(33)	113.6(4)
C(3)-C(2)-C(1)	120.9(5)	C(32)-C(33)-C(34)	111.7(4)
C(4)-C(3)-C(2)	120.4(5)	C(35)-C(34)-C(33)	111.1(5)
C(5)-C(4)-C(3)	119.9(5)	C(36)-C(35)-C(34)	110.0(4)

C(4)-C(5)-C(6)	120.4(5)	C(35)-C(36)-C(37)	112.0(4)
C(1)-C(6)-C(5)	121.0(5)	C(32)-C(37)-C(36)	110.3(5)
C(8)-C(7)-C(12)	117.6(5)	C(39)-C(38)-C(43)	120.0
C(8)-C(7)-P(1)	122.6(4)	C(39)-C(38)-N(4)	118.9(4)
C(12)-C(7)-P(1)	119.7(3)	C(43)-C(38)-N(4)	121.0(4)
C(7)-C(8)-C(9)	121.2(5)	C(38)-C(39)-C(40)	120.0
C(10)-C(9)-C(8)	120.6(5)	C(39)-C(40)-C(41)	120.0
C(11)-C(10)-C(9)	119.1(5)	C(42)-C(41)-C(40)	120.0
C(10)-C(11)-C(12)	119.9(5)	C(41)-C(42)-C(43)	120.0
C(11)-C(12)-C(7)	121.5(4)	C(42)-C(43)-C(38)	120.0
C(14)-C(13)-C(18)	118.1(6)	C(39')-C(38')-C(43')	120.0
C(14)-C(13)-P(2)	121.7(5)	C(39')-C(38')-N(4)	123.1(8)
C(18)-C(13)-P(2)	120.1(4)	C(43')-C(38')-N(4)	111.5(6)
C(13)-C(14)-C(15)	120.0(7)	C(38')-C(39')-C(40')	120.0
C(16)-C(15)-C(14)	121.0(6)	C(39')-C(40')-C(41')	120.0
C(17)-C(16)-C(15)	118.3(7)	C(42')-C(41')-C(40')	120.0
C(16)-C(17)-C(18)	122.1(8)	C(43')-C(42')-C(41')	120.0
C(17)-C(18)-C(13)	120.4(6)	C(42')-C(43')-C(38')	120.0
C(20)-C(19)-C(24)	117.1(5)		

Tabelle 5-34: Wasserstoffbrückenbindungen in [pm] und [°] für Verbindung **8**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(2)-H(2A)...S(1)	0.96	2.56	3.477(5)	160.1
N(3)-H(3A)...S(2)	0.88	2.80	3.290(5)	116.3
N(4)-H(4A)...S(1)#1	0.89	2.51	3.394(4)	171.5

Symmetriepoperatoren zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome:

#1  $-x+5/2, y+1/2, z$

### 5.10 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[(\eta^2\text{-dppaO}_2)\text{Sm}(\mu_2\text{-dppaO}_2)(\mu_2\text{-HCO}_3)]_2$ 9

Tabelle 5-35: Kristalldaten für Verbindung 9

Summenformel	$\text{C}_{49}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_7\text{P}_4\text{Sm}$
Molekulargewicht [g/mol]	1044.07
Temperatur [K]	133(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten [Å], [°]	$a = 11.648(2), \alpha = 109.77(3)$ $b = 15.072(3), \beta = 109.85(3)$ $c = 15.237(3), \gamma = 92.68(3)$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2327.9(8)
Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.490
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.452
F(000)	1054
Messbereich 2 $\theta$	3.34 - 49.60°
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-17 \leq k \leq 17$ $-17 \leq l \leq 17$
Gemessene Reflexe	27343
Unabhängige Reflexe	7953
Beobachtete Reflexe [ $I > 4\sigma$ ]	6914
$R_{\text{int}}$	0.1042
Parameter	571
$R_1; wR_2$ [ $I > 4\sigma(I)$ ]	0.0360; 0.0914
Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]:	
Maximum; Minimum	1.306 ; -0.829

Tabelle 5-36: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] für **9**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Sm(1)	1.6445(1)	0.6047(1)	0.6126(1)	0.02510(8)
P(1)	1.8924(1)	0.7888(1)	0.8150(1)	0.0298(2)
P(2)	1.6527(1)	0.8360(1)	0.7883(1)	0.0310(2)
P(3)	1.6217(1)	0.4342(1)	0.7388(1)	0.0288(2)
P(4)	1.3549(1)	0.3563(1)	0.6147(1)	0.0288(2)
O(1)	1.8398(2)	0.6917(2)	0.7297(2)	0.0333(6)
O(2)	1.5913(2)	0.7451(2)	0.6946(2)	0.0340(6)
O(3)	1.6407(3)	0.5226(2)	0.7151(2)	0.0336(6)
O(4)	1.3455(3)	0.3427(2)	0.5095(2)	0.0351(6)
O(5)	1.5767(2)	0.4399(2)	0.4723(2)	0.0318(6)
O(6)	1.7760(2)	0.4935(2)	0.5569(2)	0.0323(6)
O(7)	1.7148(4)	0.3315(3)	0.4365(4)	0.0740(11)
N(1)	1.7995(3)	0.8600(2)	0.8335(3)	0.0363(8)
N(2)	1.4869(3)	0.3749(3)	0.6986(3)	0.0371(8)
C(1)	2.0134(4)	0.8485(3)	0.7938(3)	0.0351(9)
C(2)	2.1008(5)	0.9264(3)	0.8726(4)	0.0500(11)
C(3)	2.1936(5)	0.9723(4)	0.8565(5)	0.0595(14)
C(4)	2.1992(5)	0.9412(4)	0.7624(5)	0.0586(14)
C(5)	2.1153(6)	0.8629(4)	0.6844(5)	0.0611(14)
C(6)	2.0214(5)	0.8165(3)	0.6997(4)	0.0483(11)
C(7)	1.9723(4)	0.7715(3)	0.9307(3)	0.0351(9)
C(8)	1.9673(4)	0.8313(3)	1.0208(4)	0.0478(11)
C(9)	2.0282(5)	0.8183(4)	1.1101(4)	0.0595(13)
C(10)	2.0956(5)	0.7461(4)	1.1094(4)	0.0580(14)
C(11)	2.1015(5)	0.6856(4)	1.0201(5)	0.0594(14)
C(12)	2.0388(4)	0.6980(3)	0.9311(4)	0.0464(11)
C(13)	1.5970(4)	0.9372(3)	0.7605(3)	0.0358(9)
C(14)	1.6628(4)	1.0305(3)	0.8168(4)	0.0477(11)
C(15)	1.6159(5)	1.1063(4)	0.7924(5)	0.0600(14)
C(16)	1.5062(5)	1.0893(4)	0.7144(5)	0.0567(13)
C(17)	1.4423(6)	0.9994(4)	0.6584(5)	0.0673(16)
C(18)	1.4872(5)	0.9217(4)	0.6805(4)	0.0568(13)
C(19)	1.5965(4)	0.8240(3)	0.8821(3)	0.0381(9)
C(20)	1.6395(5)	0.7549(3)	0.9221(4)	0.0493(11)
C(21)	1.6004(6)	0.7396(4)	0.9927(5)	0.0595(13)
C(22)	1.5177(7)	0.7920(4)	1.0230(5)	0.0662(15)
C(23)	1.4714(7)	0.8586(4)	0.9813(5)	0.0675(16)



C(24)	1.5124(5)	0.8740(3)	0.9117(4)	0.0531(12)
C(25)	1.7189(3)	0.3531(3)	0.6961(3)	0.0301(8)
C(26)	1.6728(4)	0.2544(3)	0.6463(3)	0.0404(9)
C(27)	1.7472(5)	0.1918(3)	0.6157(4)	0.0527(12)
C(28)	1.8677(5)	0.2270(4)	0.6331(4)	0.0525(12)
C(29)	1.9149(4)	0.3242(4)	0.6817(4)	0.0465(11)
C(30)	1.8411(4)	0.3880(3)	0.7134(3)	0.0364(9)
C(31)	1.6780(4)	0.4713(3)	0.8742(3)	0.0345(8)
C(32)	1.6124(4)	0.4319(4)	0.9189(4)	0.0467(11)
C(33)	1.6546(5)	0.4603(4)	1.0225(4)	0.0544(12)
C(34)	1.7618(5)	0.5260(4)	1.0833(4)	0.0548(12)
C(35)	1.8274(5)	0.5650(4)	1.0412(4)	0.0564(13)
C(36)	1.7852(5)	0.5383(3)	0.9367(4)	0.0464(11)
C(37)	1.2708(4)	0.2482(3)	0.6073(4)	0.0420(11)
C(38)	1.2249(5)	0.1688(4)	0.5190(4)	0.0561(14)
C(39)	1.1619(5)	0.0844(4)	0.5153(6)	0.076(2)
C(40)	1.1478(5)	0.0827(5)	0.5997(7)	0.077(2)
C(41)	1.1932(5)	0.1608(5)	0.6890(6)	0.0701(19)
C(42)	1.2551(4)	0.2450(4)	0.6939(5)	0.0522(12)
C(43)	1.2729(4)	0.4512(3)	0.6561(3)	0.0361(9)
C(44)	1.1454(4)	0.4378(4)	0.6065(4)	0.0484(11)
C(45)	1.0814(5)	0.5112(5)	0.6362(6)	0.0689(19)
C(46)	1.1451(7)	0.5976(5)	0.7137(5)	0.0699(18)
C(47)	1.2710(7)	0.6117(4)	0.7618(4)	0.0635(15)
C(48)	1.3354(5)	0.5382(3)	0.7339(4)	0.0456(10)
C(49)	1.6895(4)	0.4272(3)	0.4911(3)	0.0314(8)

Tabelle 5-37: Bindungslängen in [pm] in **9**

Sm(1)-O(4)#1	228.8(3)	C(10)-C(11)	138.3(9)
Sm(1)-O(2)	229.8(3)	C(11)-C(12)	138.7(7)
Sm(1)-O(3)	230.8(3)	C(13)-C(18)	137.7(7)
Sm(1)-O(1)	233.6(3)	C(13)-C(14)	139.2(6)
Sm(1)-O(5)#1	239.9(3)	C(14)-C(15)	139.6(7)
Sm(1)-O(6)	245.8(3)	C(15)-C(16)	135.8(8)
Sm(1)-O(5)	253.9(3)	C(16)-C(17)	134.6(8)
Sm(1)-C(49)	288.1(4)	C(17)-C(18)	140.1(7)
P(1)-O(1)	151.5(3)	C(19)-C(24)	136.8(7)
P(1)-N(1)	158.5(3)	C(19)-C(20)	140.7(6)
P(1)-C(7)	180.6(4)	C(20)-C(21)	138.0(8)

P(1)-C(1)	181.3(4)	C(21)-C(22)	137.6(8)
P(2)-O(2)	152.3(3)	C(22)-C(23)	139.6(8)
P(2)-N(1)	158.3(3)	C(23)-C(24)	138.1(8)
P(2)-C(13)	180.8(4)	C(25)-C(30)	139.7(6)
P(2)-C(19)	181.7(5)	C(25)-C(26)	140.1(6)
P(3)-O(3)	151.9(3)	C(26)-C(27)	138.2(7)
P(3)-N(2)	157.6(3)	C(27)-C(28)	138.1(8)
P(3)-C(31)	180.7(4)	C(28)-C(29)	138.3(8)
P(3)-C(25)	181.5(4)	C(29)-C(30)	139.3(7)
P(4)-O(4)	151.0(3)	C(31)-C(36)	138.2(6)
P(4)-N(2)	156.8(3)	C(31)-C(32)	140.8(6)
P(4)-C(43)	181.1(4)	C(32)-C(33)	138.3(7)
P(4)-C(37)	181.2(4)	C(33)-C(34)	137.0(8)
O(4)-Sm(1)#1	228.8(3)	C(34)-C(35)	137.4(8)
O(5)-C(49)	128.4(5)	C(35)-C(36)	139.8(7)
O(5)-Sm(1)#1	239.9(3)	C(37)-C(38)	137.4(8)
O(6)-C(49)	124.9(5)	C(37)-C(42)	140.8(7)
O(7)-C(49)	150.1(6)	C(38)-C(39)	141.3(7)
C(1)-C(6)	138.7(7)	C(39)-C(40)	135.8(11)
C(1)-C(2)	140.0(6)	C(40)-C(41)	137.3(11)
C(2)-C(3)	139.0(7)	C(41)-C(42)	139.5(7)
C(3)-C(4)	137.4(9)	C(43)-C(44)	138.7(6)
C(4)-C(5)	138.3(9)	C(43)-C(48)	138.9(7)
C(5)-C(6)	139.8(8)	C(44)-C(45)	139.8(8)
C(7)-C(12)	138.1(6)	C(45)-C(46)	138.4(10)
C(7)-C(8)	138.6(7)	C(46)-C(47)	136.7(10)
C(8)-C(9)	138.9(7)	C(47)-C(48)	139.5(7)
C(9)-C(10)	137.1(8)		

Tabelle 5-38: Bindungswinkel in [°] in **9**

O(4)#1-Sm(1)-O(2)	91.63(10)	C(4)-C(3)-C(2)	119.7(5)
O(4)#1-Sm(1)-O(3)	168.28(10)	C(3)-C(4)-C(5)	120.6(5)
O(2)-Sm(1)-O(3)	100.01(10)	C(4)-C(5)-C(6)	120.1(5)
O(4)#1-Sm(1)-O(1)	94.21(10)	C(1)-C(6)-C(5)	119.8(5)
O(2)-Sm(1)-O(1)	79.46(10)	C(12)-C(7)-C(8)	118.7(4)
O(3)-Sm(1)-O(1)	89.28(10)	C(12)-C(7)-P(1)	120.7(4)
O(4)#1-Sm(1)-O(5)#1	89.74(10)	C(8)-C(7)-P(1)	120.6(3)
O(2)-Sm(1)-O(5)#1	81.38(10)	C(7)-C(8)-C(9)	121.0(5)
O(3)-Sm(1)-O(5)#1	90.67(10)	C(10)-C(9)-C(8)	119.5(5)

O(1)-Sm(1)-O(5)#1	160.53(10)	C(9)-C(10)-C(11)	120.3(5)
O(4)#1-Sm(1)-O(6)	84.34(10)	C(10)-C(11)-C(12)	119.9(5)
O(2)-Sm(1)-O(6)	158.96(9)	C(7)-C(12)-C(11)	120.6(5)
O(3)-Sm(1)-O(6)	85.23(10)	C(18)-C(13)-C(14)	118.8(4)
O(1)-Sm(1)-O(6)	80.25(9)	C(18)-C(13)-P(2)	119.3(3)
O(5)#1-Sm(1)-O(6)	119.14(9)	C(14)-C(13)-P(2)	121.9(3)
O(4)#1-Sm(1)-O(5)	84.53(10)	C(13)-C(14)-C(15)	119.8(5)
O(2)-Sm(1)-O(5)	148.33(9)	C(16)-C(15)-C(14)	120.3(5)
O(3)-Sm(1)-O(5)	84.84(10)	C(17)-C(16)-C(15)	120.7(5)
O(1)-Sm(1)-O(5)	132.12(9)	C(16)-C(17)-C(18)	120.5(5)
O(5)#1-Sm(1)-O(5)	67.21(11)	C(13)-C(18)-C(17)	120.0(5)
O(6)-Sm(1)-O(5)	51.94(9)	C(24)-C(19)-C(20)	119.1(4)
O(4)#1-Sm(1)-C(49)	84.81(11)	C(24)-C(19)-P(2)	124.4(4)
O(2)-Sm(1)-C(49)	173.93(10)	C(20)-C(19)-P(2)	116.4(4)
O(3)-Sm(1)-C(49)	83.47(10)	C(21)-C(20)-C(19)	120.6(5)
O(1)-Sm(1)-C(49)	105.67(11)	C(22)-C(21)-C(20)	119.4(5)
O(5)#1-Sm(1)-C(49)	93.66(11)	C(21)-C(22)-C(23)	120.5(5)
O(6)-Sm(1)-C(49)	25.52(10)	C(24)-C(23)-C(22)	119.6(5)
O(5)-Sm(1)-C(49)	26.45(10)	C(19)-C(24)-C(23)	120.8(5)
O(1)-P(1)-N(1)	117.94(17)	C(30)-C(25)-C(26)	119.1(4)
O(1)-P(1)-C(7)	108.93(17)	C(30)-C(25)-P(3)	120.5(3)
N(1)-P(1)-C(7)	108.5(2)	C(26)-C(25)-P(3)	120.3(3)
O(1)-P(1)-C(1)	107.93(19)	C(27)-C(26)-C(25)	120.8(4)
N(1)-P(1)-C(1)	108.21(18)	C(28)-C(27)-C(26)	119.7(5)
C(7)-P(1)-C(1)	104.53(19)	C(27)-C(28)-C(29)	120.5(5)
O(2)-P(2)-N(1)	116.88(18)	C(28)-C(29)-C(30)	120.4(4)
O(2)-P(2)-C(13)	108.78(18)	C(29)-C(30)-C(25)	119.6(4)
N(1)-P(2)-C(13)	107.62(19)	C(36)-C(31)-C(32)	118.1(4)
O(2)-P(2)-C(19)	106.11(18)	C(36)-C(31)-P(3)	121.7(3)
N(1)-P(2)-C(19)	110.1(2)	C(32)-C(31)-P(3)	120.1(3)
C(13)-P(2)-C(19)	107.0(2)	C(33)-C(32)-C(31)	120.5(4)
O(3)-P(3)-N(2)	119.82(17)	C(34)-C(33)-C(32)	120.7(5)
O(3)-P(3)-C(31)	107.76(18)	C(33)-C(34)-C(35)	119.7(5)
N(2)-P(3)-C(31)	105.24(19)	C(34)-C(35)-C(36)	120.4(5)
O(3)-P(3)-C(25)	108.38(17)	C(31)-C(36)-C(35)	120.5(4)
N(2)-P(3)-C(25)	108.2(2)	C(38)-C(37)-C(42)	119.8(4)
C(31)-P(3)-C(25)	106.77(18)	C(38)-C(37)-P(4)	120.8(4)
O(4)-P(4)-N(2)	118.66(19)	C(42)-C(37)-P(4)	119.4(4)
O(4)-P(4)-C(43)	108.74(17)	C(37)-C(38)-C(39)	120.0(6)
N(2)-P(4)-C(43)	109.4(2)	C(40)-C(39)-C(38)	119.3(7)
O(4)-P(4)-C(37)	107.6(2)	C(39)-C(40)-C(41)	121.9(5)

N(2)-P(4)-C(37)	105.83(18)	C(40)-C(41)-C(42)	119.6(6)
C(43)-P(4)-C(37)	105.9(2)	C(41)-C(42)-C(37)	119.4(6)
P(1)-O(1)-Sm(1)	137.32(16)	C(44)-C(43)-C(48)	119.3(4)
P(2)-O(2)-Sm(1)	138.06(16)	C(44)-C(43)-P(4)	119.2(4)
P(3)-O(3)-Sm(1)	155.39(18)	C(48)-C(43)-P(4)	121.5(3)
P(4)-O(4)-Sm(1)#1	154.03(17)	C(43)-C(44)-C(45)	119.8(5)
C(49)-O(5)-Sm(1)#1	155.4(3)	C(46)-C(45)-C(44)	120.2(5)
C(49)-O(5)-Sm(1)	91.8(2)	C(47)-C(46)-C(45)	120.3(5)
Sm(1)#1-O(5)-Sm(1)	112.79(11)	C(46)-C(47)-C(48)	119.9(6)
C(49)-O(6)-Sm(1)	96.5(2)	C(43)-C(48)-C(47)	120.5(5)
P(2)-N(1)-P(1)	127.6(2)	O(6)-C(49)-O(5)	119.6(4)
P(4)-N(2)-P(3)	140.8(2)	O(6)-C(49)-O(7)	121.1(4)
C(6)-C(1)-C(2)	119.3(4)	O(5)-C(49)-O(7)	119.3(4)
C(6)-C(1)-P(1)	120.3(3)	O(6)-C(49)-Sm(1)	57.9(2)
C(2)-C(1)-P(1)	120.4(4)	O(5)-C(49)-Sm(1)	61.7(2)
C(3)-C(2)-C(1)	120.5(5)	O(7)-C(49)-Sm(1)	174.2(3)

Tabelle 5-39: Wasserstoffbrückenbindungen in [pm] und [°] für Verbindung **9**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(7)-H(7)...O(2)#1	0.860(10)	2.68(6)	3.354(5)	137(7)

Symmetriepoperatoren zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome:

#1 -x+3,-y+1,-z+1

## 5.11 Daten zur Kristallstrukturanalyse von [(dppaSH)(thf)] 10

Tabelle 5-40: Kristalldaten für Verbindung 10

Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>29</sub> NOP <sub>2</sub> S
Molekulargewicht [g/mol]	489.52
Temperatur [K]	133(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>n</i>
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 9.4173(19), α = 90 b = 13.820(3), β = 90.16(3) c = 19.469(4), γ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2533.9(9)
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.283
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.275
F(000)	1032
Messbereich 2θ	4.82 - 49.26°
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 8 -15 ≤ k ≤ 5 -18 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe	2727
Unabhängige Reflexe	2148
Beobachtete Reflexe [I > 4σ]	1664
R <sub>int</sub>	0.0346
Parameter	455
R1; wR2 [I > 4σ(I)]	0.0496; 0.1609
Restelektronendichte [e/ Å <sup>3</sup> ]:	
Maximum; Minimum	0.416 ; -0.575

**Bemerkung:** Das Wasserstoffatom an N(1) ist in der Differenz-Fouriersynthese lokalisiert worden.

Tabelle 5-41: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] für **10**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
S(1)	0.1836(2)	0.7835(1)	0.1523(1)	0.0267(5)
P(1)	0.3093(2)	0.6984(1)	0.0997(1)	0.0188(4)
P(2)	0.1295(2)	0.6683(1)	-0.0226(1)	0.0210(5)
N(1)	0.2894(5)	0.6982(4)	0.0146(2)	0.0241(12)
C(1)	0.4968(6)	0.7264(5)	0.1094(2)	0.0206(14)
C(2)	0.5395(7)	0.7954(6)	0.1583(3)	0.0343(18)
C(3)	0.6841(8)	0.8159(7)	0.1648(4)	0.045(2)
C(4)	0.7829(7)	0.7709(7)	0.1220(4)	0.046(2)
C(5)	0.7395(8)	0.7046(7)	0.0748(3)	0.043(2)
C(6)	0.5978(7)	0.6815(5)	0.0689(3)	0.0280(16)
C(7)	0.2888(6)	0.5733(5)	0.1254(2)	0.0185(15)
C(8)	0.2527(6)	0.5524(5)	0.1946(2)	0.0223(15)
C(9)	0.2484(7)	0.4580(5)	0.2176(2)	0.0261(16)
C(10)	0.2748(6)	0.3828(6)	0.1729(3)	0.0263(16)
C(11)	0.3067(7)	0.4013(5)	0.1045(3)	0.0278(16)
C(12)	0.3157(7)	0.4965(5)	0.0817(2)	0.0206(14)
C(13)	0.1830(6)	0.5863(5)	-0.0924(2)	0.0214(14)
C(14)	0.3150(7)	0.5904(6)	-0.1246(2)	0.0286(16)
C(15)	0.3463(7)	0.5300(5)	-0.1792(2)	0.0256(16)
C(16)	0.2460(7)	0.4645(5)	-0.2019(3)	0.0300(16)
C(17)	0.1147(7)	0.4591(6)	-0.1710(3)	0.0309(17)
C(18)	0.0826(6)	0.5212(5)	-0.1155(2)	0.0229(15)
C(19)	0.0910(7)	0.7801(5)	-0.0711(3)	0.0259(16)
C(20)	0.0379(7)	0.7772(5)	-0.1379(3)	0.0307(17)
C(21)	0.0031(7)	0.8616(6)	-0.1729(3)	0.0359(18)
C(22)	0.0239(8)	0.9511(7)	-0.1416(3)	0.043(2)
C(23)	0.0805(9)	0.9546(6)	-0.0750(3)	0.043(2)
C(24)	0.1104(8)	0.8697(6)	-0.0399(3)	0.0363(18)
O(1)	0.4984(5)	0.8103(4)	-0.0709(2)	0.0391(13)
C(25)	0.4557(8)	0.8452(6)	-0.1375(3)	0.0383(14)
C(26)	0.4845(10)	0.9509(7)	-0.1376(4)	0.0533(18)
C(27)	0.6130(10)	0.9603(8)	-0.0914(4)	0.0567(19)
C(28)	0.6118(9)	0.8722(7)	-0.0484(3)	0.0492(17)

Tabelle 5-42: Bindungslängen in [pm] in **10**

S(1)-P(1)	195.9(2)	C(11)-C(12)	139.2(10)
P(1)-N(1)	166.7(4)	C(13)-C(18)	138.0(9)
P(1)-C(7)	181.1(7)	C(13)-C(14)	139.4(9)
P(1)-C(1)	181.7(6)	C(14)-C(15)	138.5(10)
P(2)-N(1)	171.9(5)	C(15)-C(16)	137.9(9)
P(2)-C(13)	184.0(6)	C(16)-C(17)	137.9(10)
P(2)-C(19)	184.6(7)	C(17)-C(18)	141.3(10)
C(1)-C(6)	138.4(10)	C(19)-C(24)	139.2(10)
C(1)-C(2)	140.5(9)	C(19)-C(20)	139.3(7)
C(2)-C(3)	139.6(10)	C(20)-C(21)	138.9(10)
C(3)-C(4)	139.8(13)	C(21)-C(22)	139.2(12)
C(4)-C(5)	135.9(13)	C(22)-C(23)	140.1(8)
C(5)-C(6)	137.7(10)	C(23)-C(24)	138.6(10)
C(7)-C(12)	138.5(9)	O(1)-C(28)	143.6(10)
C(7)-C(8)	141.9(7)	O(1)-C(25)	143.8(7)
C(8)-C(9)	138.1(10)	C(25)-C(26)	148.5(13)
C(9)-C(10)	137.9(10)	C(26)-C(27)	151.1(11)
C(10)-C(11)	138.9(9)	C(27)-C(28)	147.8(13)

Tabelle 5-43: Bindungswinkel in [°] in **10**

N(1)-P(1)-C(7)	105.2(3)	C(10)-C(11)-C(12)	119.6(6)
N(1)-P(1)-C(1)	102.1(2)	C(7)-C(12)-C(11)	121.1(5)
C(7)-P(1)-C(1)	106.2(3)	C(18)-C(13)-C(14)	119.4(5)
N(1)-P(1)-S(1)	117.0(2)	C(18)-C(13)-P(2)	117.0(5)
C(7)-P(1)-S(1)	111.3(2)	C(14)-C(13)-P(2)	123.5(4)
C(1)-P(1)-S(1)	114.0(2)	C(15)-C(14)-C(13)	120.8(6)
N(1)-P(2)-C(13)	102.6(2)	C(16)-C(15)-C(14)	119.6(6)
N(1)-P(2)-C(19)	100.7(3)	C(17)-C(16)-C(15)	120.7(6)
C(13)-P(2)-C(19)	101.0(3)	C(16)-C(17)-C(18)	119.7(6)
P(1)-N(1)-P(2)	121.0(3)	C(13)-C(18)-C(17)	119.8(6)
C(6)-C(1)-C(2)	119.6(6)	C(24)-C(19)-C(20)	118.6(6)
C(6)-C(1)-P(1)	121.0(5)	C(24)-C(19)-P(2)	119.8(4)
C(2)-C(1)-P(1)	119.4(5)	C(20)-C(19)-P(2)	121.6(5)
C(3)-C(2)-C(1)	118.5(7)	C(21)-C(20)-C(19)	121.2(7)
C(2)-C(3)-C(4)	120.4(7)	C(20)-C(21)-C(22)	119.9(5)
C(5)-C(4)-C(3)	120.3(6)	C(21)-C(22)-C(23)	119.2(7)
C(4)-C(5)-C(6)	120.1(7)	C(24)-C(23)-C(22)	120.3(7)

C(5)-C(6)-C(1)	121.1(7)	C(23)-C(24)-C(19)	120.7(5)
C(12)-C(7)-C(8)	118.2(6)	C(28)-O(1)-C(25)	106.3(5)
C(12)-C(7)-P(1)	122.8(4)	O(1)-C(25)-C(26)	106.3(5)
C(8)-C(7)-P(1)	118.8(4)	C(25)-C(26)-C(27)	103.3(7)
C(9)-C(8)-C(7)	120.5(5)	C(28)-C(27)-C(26)	105.0(8)
C(10)-C(9)-C(8)	120.1(5)	O(1)-C(28)-C(27)	109.0(6)
C(9)-C(10)-C(11)	120.4(6)		

Tabelle 5-44: Wasserstoffbrückenbindungen in [pm] und [°] für Verbindung **10**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1A)...O(1)	0.88	2.19	3.011(7)	155.9



## 5.12 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[(\eta^2\text{-dppaSH})\text{HgBr}_2]$ 11

Tabelle 5-45: Kristalldaten für Verbindung 11

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{HgNP}_2\text{S}$
Molekulargewicht [g/mol]	777.83
Temperatur [K]	133(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Gitterkonstanten [Å], [°]	$a = 8.2545(17), \alpha = 90$ $b = 14.175(3), \beta = 90$ $c = 21.900(4), \gamma = 90$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2562.6(9)
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2.016
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	9.344
F(000)	1472
Messbereich $2\theta$	3.42 - 49.42°
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-15 \leq k \leq 16$ $-25 \leq l \leq 25$
Gemessene Reflexe	20745
Unabhängige Reflexe	4356
Beobachtete Reflexe [ $I > 4\sigma$ ]	4142
$R_{\text{int}}$	0.1280
Parameter	281
$R1; wR2$ [ $I > 4\sigma(I)$ ]	0.0401; 0.0957
Restelektronendichte [ $e/\text{Å}^3$ ]:	
Maximum; Minimum	1.736 ; -1.455

**Bemerkung:** Bei dem vermessenen Kristall handelte es sich um einen racemischen Zwilling mit dem Verhältnis von 58 : 42. Die Verfeinerung wurde mit TWIN und BASF 0.41779 durchgeführt.

Tabelle 5-46: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] für **11**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Hg(1)	2.0188(1)	0.5618(1)	0.1273(1)	0.02563(11)
S(1)	1.8539(3)	0.4883(2)	0.2241(1)	0.0282(4)
Br(1)	2.2355(1)	0.4483(1)	0.0822(1)	0.0282(2)
Br(2)	2.1509(1)	0.7039(1)	0.1776(1)	0.0425(3)
P(1)	1.6819(2)	0.4332(2)	0.1728(1)	0.0221(4)
P(2)	1.7539(2)	0.5698(2)	0.0742(1)	0.0205(4)
N(1)	1.6229(8)	0.5094(5)	0.1181(3)	0.0228(14)
C(1)	1.5007(11)	0.4062(6)	0.2131(3)	0.0246(17)
C(2)	1.4417(12)	0.3145(7)	0.2199(4)	0.036(2)
C(3)	1.3016(13)	0.2967(8)	0.2504(5)	0.041(2)
C(4)	1.2154(12)	0.3685(7)	0.2766(5)	0.037(2)
C(5)	1.2721(12)	0.4616(7)	0.2723(4)	0.038(2)
C(6)	1.4138(11)	0.4808(7)	0.2403(4)	0.0278(19)
C(7)	1.7457(11)	0.3273(5)	0.1345(4)	0.0278(18)
C(8)	1.6645(13)	0.2959(7)	0.0832(5)	0.037(2)
C(9)	1.7156(16)	0.2169(7)	0.0518(5)	0.048(3)
C(10)	1.8532(19)	0.1679(10)	0.0728(7)	0.069(4)
C(11)	1.933(2)	0.1983(10)	0.1241(8)	0.082(5)
C(12)	1.8807(16)	0.2796(8)	0.1537(5)	0.049(3)
C(13)	1.7471(11)	0.5227(5)	-0.0027(3)	0.0211(16)
C(14)	1.8355(11)	0.4404(7)	-0.0156(4)	0.0301(19)
C(15)	1.8402(11)	0.4050(6)	-0.0741(4)	0.0298(19)
C(16)	1.7589(12)	0.4534(6)	-0.1213(4)	0.0305(19)
C(17)	1.6710(13)	0.5327(6)	-0.1088(4)	0.033(2)
C(18)	1.6622(11)	0.5674(7)	-0.0501(4)	0.0303(18)
C(19)	1.6850(11)	0.6910(5)	0.0701(4)	0.0263(18)
C(20)	1.7722(13)	0.7528(6)	0.0344(5)	0.035(2)
C(21)	1.7325(14)	0.8484(7)	0.0343(5)	0.040(2)
C(22)	1.6069(14)	0.8798(7)	0.0699(5)	0.045(3)
C(23)	1.5203(14)	0.8186(6)	0.1060(4)	0.040(2)
C(24)	1.5592(12)	0.7219(7)	0.1066(4)	0.031(2)

Tabelle 5-47: Bindungslängen in [pm] in **11**

Hg(1)-P(2)	248.0(2)	C(7)-C(8)	138.0(14)
Hg(1)-Br(2)	254.0(1)	C(8)-C(9)	138.0(14)

Hg(1)-Br(1)	260.1(1)	C(9)-C(10)	141(2)
Hg(1)-S(1)	272.5(2)	C(10)-C(11)	137(2)
S(1)-P(1)	197.2(3)	C(11)-C(12)	139.1(16)
P(1)-N(1)	168.4(7)	C(13)-C(18)	140.4(12)
P(1)-C(1)	177.9(9)	C(13)-C(14)	140.5(13)
P(1)-C(7)	179.9(8)	C(14)-C(15)	137.7(13)
P(2)-N(1)	168.2(7)	C(15)-C(16)	140.9(13)
P(2)-C(13)	181.1(8)	C(16)-C(17)	136.5(13)
P(2)-C(19)	181.2(8)	C(17)-C(18)	137.9(13)
C(1)-C(2)	139.6(13)	C(19)-C(20)	137.7(13)
C(1)-C(6)	141.0(13)	C(19)-C(24)	138.2(13)
C(2)-C(3)	135.9(15)	C(20)-C(21)	139.5(13)
C(3)-C(4)	136.8(15)	C(21)-C(22)	137.1(17)
C(4)-C(5)	140.3(15)	C(22)-C(23)	137.5(16)
C(5)-C(6)	139.1(13)	C(23)-C(24)	140.7(13)
C(7)-C(12)	136.9(15)		

Tabelle 5-48: Bindungswinkel in [°] in **11**

P(2)-Hg(1)-Br(2)	123.07(6)	C(6)-C(5)-C(4)	119.9(9)
P(2)-Hg(1)-Br(1)	117.13(5)	C(5)-C(6)-C(1)	119.6(9)
Br(2)-Hg(1)-Br(1)	111.09(3)	C(12)-C(7)-C(8)	119.0(8)
P(2)-Hg(1)-S(1)	86.67(7)	C(12)-C(7)-P(1)	120.5(7)
Br(2)-Hg(1)-S(1)	100.43(6)	C(8)-C(7)-P(1)	120.4(7)
Br(1)-Hg(1)-S(1)	113.72(6)	C(9)-C(8)-C(7)	121.2(10)
P(1)-S(1)-Hg(1)	93.92(10)	C(8)-C(9)-C(10)	118.9(11)
N(1)-P(1)-C(1)	104.3(4)	C(11)-C(10)-C(9)	119.9(12)
N(1)-P(1)-C(7)	106.8(4)	C(10)-C(11)-C(12)	119.6(13)
C(1)-P(1)-C(7)	107.3(4)	C(7)-C(12)-C(11)	121.2(12)
N(1)-P(1)-S(1)	111.0(3)	C(18)-C(13)-C(14)	118.9(8)
C(1)-P(1)-S(1)	114.1(3)	C(18)-C(13)-P(2)	122.5(7)
C(7)-P(1)-S(1)	112.7(3)	C(14)-C(13)-P(2)	118.6(6)
N(1)-P(2)-C(13)	108.9(4)	C(15)-C(14)-C(13)	120.4(8)
N(1)-P(2)-C(19)	108.0(4)	C(14)-C(15)-C(16)	119.3(8)
C(13)-P(2)-C(19)	107.1(4)	C(17)-C(16)-C(15)	120.5(9)
N(1)-P(2)-Hg(1)	106.0(2)	C(16)-C(17)-C(18)	120.5(9)
C(13)-P(2)-Hg(1)	116.5(3)	C(17)-C(18)-C(13)	120.2(9)
C(19)-P(2)-Hg(1)	110.1(3)	C(20)-C(19)-C(24)	121.3(8)
P(2)-N(1)-P(1)	123.2(4)	C(20)-C(19)-P(2)	117.8(7)
C(2)-C(1)-C(6)	118.4(8)	C(24)-C(19)-P(2)	120.5(7)

C(2)-C(1)-P(1)	123.2(7)	C(19)-C(20)-C(21)	119.8(10)
C(6)-C(1)-P(1)	118.4(6)	C(22)-C(21)-C(20)	119.4(10)
C(3)-C(2)-C(1)	121.5(9)	C(21)-C(22)-C(23)	121.1(9)
C(2)-C(3)-C(4)	120.7(10)	C(22)-C(23)-C(24)	120.0(10)
C(3)-C(4)-C(5)	119.9(9)	C(19)-C(24)-C(23)	118.4(10)

Tabelle 5-49: Wasserstoffbrückenbindungen in [pm] und [°] für Verbindung **11**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1A)...Br(1)#1	0.88	2.62	3.405(7)	149.0

Symmetriepoperatoren zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome:

#1 x-1,y,z

### 5.13 Daten zur Kristallstrukturanalyse von 2[( $\eta^2$ -dppaSH)HgBr<sub>2</sub>] · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 12

Tabelle 5-50: Kristalldaten für Verbindung 12

Summenformel	2x [C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> Br <sub>2</sub> HgNP <sub>2</sub> S] + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	1640.58
Temperatur [K]	133(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 18.036(4), $\alpha$ = 90 b = 15.709(3), $\beta$ = 113.19(3) c = 21.338(4), $\gamma$ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	5557.5(19)
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.961
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	8.715
F(000)	3112
Messbereich 2 $\theta$	3.62 - 49.46°
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 21 -18 ≤ k ≤ 17 -25 ≤ l ≤ 25
Gemessene Reflexe	45052
Unabhängige Reflexe	9448
Beobachtete Reflexe [I > 4 $\sigma$ ]	8249
R <sub>int</sub>	0.0653
Parameter	595
R1; wR2 [I > 4 $\sigma$ (I)]	0.0313; 0.0731
Restelektronendichte [e/ Å <sup>3</sup> ]:	
Maximum; Minimum	1.528 ; -0.829

**Bemerkung:** Das Lösungsmittel ist stark fehlgeordnet. Es wurden drei Splittlagen im Verhältnis 40 : 30 : 30 verfeinert.

Tabelle 5-51: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] für **12**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Hg(1)	-0.2073(1)	1.3369(1)	-0.2033(1)	0.02642(6)
Hg(2)	0.2226(1)	1.2698(1)	-0.2021(1)	0.03287(7)
Br(3)	0.1656(1)	1.1575(1)	-0.2987(1)	0.04025(14)
Br(1)	-0.3114(1)	1.4508(1)	-0.2036(1)	0.03099(12)
Br(2)	-0.0722(1)	1.4094(1)	-0.1428(1)	0.04020(14)
Br(4)	0.2667(1)	1.2009(1)	-0.0860(1)	0.04931(16)
S(1)	-0.2212(1)	1.2276(1)	-0.1056(1)	0.0310(3)
P(1)	-0.1944(1)	1.1248(1)	-0.1455(1)	0.0245(3)
P(3)	0.1462(1)	1.4771(1)	-0.2101(1)	0.0265(3)
P(2)	-0.2462(1)	1.2153(1)	-0.2803(1)	0.0211(2)
S(3)	0.0867(1)	1.3696(1)	-0.2416(1)	0.0376(3)
P(4)	0.2882(1)	1.3954(1)	-0.2258(1)	0.0272(3)
N(1)	-0.2343(2)	1.1283(3)	-0.2313(2)	0.0238(8)
N(2)	0.2317(3)	1.4801(3)	-0.2243(2)	0.0300(10)
C(6)	-0.1961(3)	0.9773(4)	-0.0729(3)	0.0305(11)
C(13)	-0.1829(3)	1.1973(3)	-0.3266(3)	0.0275(11)
C(1)	-0.2375(3)	1.0295(3)	-0.1284(3)	0.0270(11)
C(43)	0.3900(3)	1.4151(4)	-0.1638(3)	0.0338(12)
C(31)	0.1704(3)	1.4984(3)	-0.1213(3)	0.0283(11)
C(17)	-0.1615(4)	1.1575(4)	-0.4266(4)	0.0454(16)
C(7)	-0.0867(3)	1.1099(3)	-0.1211(3)	0.0292(11)
C(25)	0.0903(3)	1.5689(4)	-0.2544(3)	0.0310(12)
C(4)	-0.3136(4)	0.8914(4)	-0.0974(3)	0.0378(13)
C(5)	-0.2342(4)	0.9079(4)	-0.0583(3)	0.0382(13)
C(18)	-0.2134(3)	1.1721(3)	-0.3944(3)	0.0327(12)
C(44)	0.4492(4)	1.4470(4)	-0.1830(4)	0.0462(16)
C(12)	-0.0351(3)	1.1788(4)	-0.0989(3)	0.0395(13)
C(3)	-0.3556(4)	0.9411(4)	-0.1535(4)	0.0472(16)
C(8)	-0.0581(3)	1.0328(4)	-0.1363(3)	0.0360(13)
C(2)	-0.3179(4)	1.0099(4)	-0.1691(3)	0.0418(14)
C(21)	-0.4683(3)	1.1391(4)	-0.4137(3)	0.0321(12)
C(26)	0.0972(4)	1.6023(4)	-0.3129(3)	0.0448(15)
C(19)	-0.3495(3)	1.2142(3)	-0.3411(2)	0.0224(10)
C(20)	-0.3904(3)	1.1383(3)	-0.3647(3)	0.0287(11)
C(37)	0.2926(3)	1.3925(4)	-0.3085(3)	0.0326(12)
C(32)	0.1367(3)	1.4496(4)	-0.0852(3)	0.0376(13)
C(9)	0.0209(3)	1.0275(4)	-0.1310(3)	0.0420(14)

C(24)	-0.3879(3)	1.2911(4)	-0.3669(3)	0.0337(12)
C(30)	0.0361(4)	1.6075(4)	-0.2308(3)	0.0398(14)
C(42)	0.3232(4)	1.3178(4)	-0.3255(4)	0.0448(16)
C(14)	-0.1000(3)	1.2081(4)	-0.2911(3)	0.0380(13)
C(16)	-0.0796(4)	1.1687(4)	-0.3913(4)	0.0536(19)
C(38)	0.2656(4)	1.4581(4)	-0.3546(3)	0.0418(15)
C(36)	0.2177(4)	1.5689(4)	-0.0898(3)	0.0407(14)
C(10)	0.0704(4)	1.0965(5)	-0.1101(4)	0.0489(16)
C(35)	0.2289(4)	1.5901(5)	-0.0241(4)	0.0580(19)
C(22)	-0.5066(3)	1.2153(4)	-0.4397(3)	0.0383(13)
C(28)	-0.0037(4)	1.7068(5)	-0.3234(4)	0.0498(16)
C(39)	0.2670(5)	1.4492(5)	-0.4194(4)	0.0566(19)
C(40)	0.2972(5)	1.3762(5)	-0.4365(4)	0.064(2)
C(41)	0.3259(5)	1.3120(5)	-0.3893(4)	0.061(2)
C(23)	-0.4655(4)	1.2911(4)	-0.4158(3)	0.0451(15)
C(15)	-0.0491(4)	1.1921(5)	-0.3243(4)	0.0531(18)
C(46)	0.5441(5)	1.4404(6)	-0.0676(5)	0.071(2)
C(27)	0.0503(4)	1.6699(5)	-0.3469(4)	0.0558(18)
C(11)	0.0434(4)	1.1725(4)	-0.0938(4)	0.0465(15)
C(33)	0.1481(4)	1.4731(5)	-0.0190(3)	0.0497(18)
C(29)	-0.0107(4)	1.6752(4)	-0.2654(4)	0.0459(15)
C(48)	0.4083(5)	1.3951(6)	-0.0970(4)	0.064(2)
C(34)	0.1934(4)	1.5430(6)	0.0107(3)	0.056(2)
C(45)	0.5272(4)	1.4582(5)	-0.1332(5)	0.058(2)
C(47)	0.4842(6)	1.4085(8)	-0.0489(5)	0.095(4)
C(1L)	-0.5783(14)	0.820(4)	-0.0789(8)	0.15(3)
Cl(1)	-0.6133(5)	0.7811(5)	-0.0175(4)	0.099(2)
Cl(2)	-0.4770(4)	0.8518(4)	-0.0360(4)	0.0858(16)
C(1L')	-0.5804(12)	0.8355(11)	-0.0752(11)	0.031(5)
Cl(1')	-0.5791(6)	0.7504(7)	-0.0211(5)	0.093(2)
Cl(2')	-0.5228(11)	0.9289(12)	-0.0494(10)	0.185(7)
C(1L'')	-0.504(3)	0.874(3)	-0.0782(17)	0.135(17)
Cl(1'')	-0.5726(10)	0.8220(12)	-0.0516(11)	0.135(6)
Cl(2'')	-0.4480(12)	0.9437(14)	-0.0127(12)	0.222(9)

Tabelle 5-52: Bindungslängen in [pm] in **12**

Hg(1)-P(2)	243.6(1)	C(4)-C(3)	137.9(9)
Hg(1)-Br(2)	253.4(1)	C(44)-C(45)	140.1(10)
Hg(1)-Br(1)	259.1(1)	C(12)-C(11)	138.2(8)

Hg(1)-S(1)	278.7(1)	C(3)-C(2)	138.5(8)
Hg(2)-P(4)	245.4(1)	C(8)-C(9)	138.6(8)
Hg(2)-Br(4)	252.8(1)	C(21)-C(20)	138.1(8)
Hg(2)-Br(3)	259.8(1)	C(21)-C(22)	138.5(9)
Hg(2)-S(3)	274.7(2)	C(26)-C(27)	137.3(10)
S(1)-P(1)	197.2(2)	C(19)-C(20)	138.8(7)
P(1)-N(1)	168.3(4)	C(19)-C(24)	139.5(7)
P(1)-C(1)	179.0(5)	C(37)-C(38)	137.5(9)
P(1)-C(7)	181.8(5)	C(37)-C(42)	140.3(8)
P(3)-N(2)	168.4(4)	C(32)-C(33)	139.4(9)
P(3)-C(25)	180.1(6)	C(9)-C(10)	136.3(9)
P(3)-C(31)	180.1(5)	C(24)-C(23)	137.7(9)
P(3)-S(3)	197.1(2)	C(30)-C(29)	137.6(9)
P(2)-N(1)	168.2(4)	C(42)-C(41)	138.5(9)
P(2)-C(13)	180.1(5)	C(14)-C(15)	138.6(8)
P(2)-C(19)	180.4(5)	C(16)-C(15)	136.4(11)
P(4)-N(2)	168.4(4)	C(38)-C(39)	140.0(9)
P(4)-C(37)	179.7(5)	C(36)-C(35)	137.6(9)
P(4)-C(43)	181.7(6)	C(10)-C(11)	138.4(10)
C(6)-C(5)	138.8(8)	C(35)-C(34)	137.4(11)
C(6)-C(1)	139.1(7)	C(22)-C(23)	138.9(9)
C(13)-C(18)	138.8(8)	C(28)-C(29)	138.5(10)
C(13)-C(14)	139.5(8)	C(28)-C(27)	138.5(9)
C(1)-C(2)	140.0(8)	C(39)-C(40)	137.9(11)
C(43)-C(48)	136.7(10)	C(40)-C(41)	137.4(12)
C(43)-C(44)	138.1(7)	C(46)-C(45)	134.2(12)
C(31)-C(32)	138.5(7)	C(46)-C(47)	138.2(12)
C(31)-C(36)	139.8(8)	C(33)-C(34)	136.7(11)
C(17)-C(16)	138.1(10)	C(48)-C(47)	136.6(12)
C(17)-C(18)	138.1(7)	C(1L)-Cl(2)	176.3(10)
C(7)-C(12)	138.4(8)	C(1L)-Cl(1)	177.3(10)
C(7)-C(8)	140.4(8)	C(1L')-Cl(2')	175.6(10)
C(25)-C(30)	140.2(7)	C(1L')-Cl(1')	176.1(10)
C(25)-C(26)	140.4(8)	C(1L'')-Cl(2'')	174.9(10)
C(4)-C(5)	136.9(9)	C(1L'')-Cl(1'')	175.7(10)

Tabelle 5-53: Bindungswinkel in [°] in **12**

P(2)-Hg(1)-Br(2)	131.25(3)	C(12)-C(7)-C(8)	119.8(5)
P(2)-Hg(1)-Br(1)	121.59(4)	C(12)-C(7)-P(1)	119.7(4)



Br(2)-Hg(1)-Br(1)	103.97(2)	C(8)-C(7)-P(1)	119.6(4)
P(2)-Hg(1)-S(1)	86.24(4)	C(30)-C(25)-C(26)	118.4(5)
Br(2)-Hg(1)-S(1)	104.36(4)	C(30)-C(25)-P(3)	119.0(4)
Br(1)-Hg(1)-S(1)	98.59(3)	C(26)-C(25)-P(3)	122.6(4)
P(4)-Hg(2)-Br(4)	123.72(4)	C(5)-C(4)-C(3)	120.5(5)
P(4)-Hg(2)-Br(3)	117.05(4)	C(4)-C(5)-C(6)	120.2(6)
Br(4)-Hg(2)-Br(3)	111.12(3)	C(17)-C(18)-C(13)	119.9(6)
P(4)-Hg(2)-S(3)	85.53(4)	C(43)-C(44)-C(45)	119.0(7)
Br(4)-Hg(2)-S(3)	116.33(4)	C(11)-C(12)-C(7)	120.0(6)
Br(3)-Hg(2)-S(3)	96.77(4)	C(4)-C(3)-C(2)	119.7(6)
P(1)-S(1)-Hg(1)	94.12(6)	C(9)-C(8)-C(7)	119.4(5)
N(1)-P(1)-C(1)	102.4(2)	C(3)-C(2)-C(1)	120.6(6)
N(1)-P(1)-C(7)	105.4(2)	C(20)-C(21)-C(22)	120.6(5)
C(1)-P(1)-C(7)	109.6(2)	C(27)-C(26)-C(25)	120.5(5)
N(1)-P(1)-S(1)	111.78(16)	C(20)-C(19)-C(24)	119.3(5)
C(1)-P(1)-S(1)	113.39(17)	C(20)-C(19)-P(2)	121.4(4)
C(7)-P(1)-S(1)	113.42(19)	C(24)-C(19)-P(2)	119.2(4)
N(2)-P(3)-C(25)	104.3(2)	C(21)-C(20)-C(19)	120.3(5)
N(2)-P(3)-C(31)	108.9(2)	C(38)-C(37)-C(42)	120.4(5)
C(25)-P(3)-C(31)	104.8(2)	C(38)-C(37)-P(4)	122.9(4)
N(2)-P(3)-S(3)	112.19(17)	C(42)-C(37)-P(4)	116.7(5)
C(25)-P(3)-S(3)	112.94(19)	C(31)-C(32)-C(33)	119.6(6)
C(31)-P(3)-S(3)	113.05(19)	C(10)-C(9)-C(8)	120.0(6)
N(1)-P(2)-C(13)	105.1(2)	C(23)-C(24)-C(19)	119.9(5)
N(1)-P(2)-C(19)	106.4(2)	C(29)-C(30)-C(25)	120.5(5)
C(13)-P(2)-C(19)	107.5(2)	C(41)-C(42)-C(37)	118.6(6)
N(1)-P(2)-Hg(1)	106.59(15)	C(15)-C(14)-C(13)	118.9(6)
C(13)-P(2)-Hg(1)	114.65(18)	C(15)-C(16)-C(17)	120.7(5)
C(19)-P(2)-Hg(1)	115.76(16)	C(37)-C(38)-C(39)	119.5(6)
P(3)-S(3)-Hg(2)	94.80(7)	C(35)-C(36)-C(31)	119.9(6)
N(2)-P(4)-C(37)	107.4(3)	C(9)-C(10)-C(11)	121.2(5)
N(2)-P(4)-C(43)	107.3(2)	C(34)-C(35)-C(36)	120.5(7)
C(37)-P(4)-C(43)	107.2(2)	C(21)-C(22)-C(23)	118.9(5)
N(2)-P(4)-Hg(2)	106.68(14)	C(29)-C(28)-C(27)	119.8(6)
C(37)-P(4)-Hg(2)	113.16(18)	C(40)-C(39)-C(38)	120.5(7)
C(43)-P(4)-Hg(2)	114.65(19)	C(41)-C(40)-C(39)	119.4(6)
P(2)-N(1)-P(1)	126.7(3)	C(40)-C(41)-C(42)	121.5(6)
P(4)-N(2)-P(3)	125.8(3)	C(24)-C(23)-C(22)	121.0(6)
C(5)-C(6)-C(1)	120.4(5)	C(16)-C(15)-C(14)	120.7(6)
C(18)-C(13)-C(14)	120.0(5)	C(45)-C(46)-C(47)	119.6(8)
C(18)-C(13)-P(2)	122.7(4)	C(26)-C(27)-C(28)	120.4(6)

C(14)-C(13)-P(2)	117.2(4)	C(12)-C(11)-C(10)	119.6(6)
C(6)-C(1)-C(2)	118.4(5)	C(34)-C(33)-C(32)	120.4(6)
C(6)-C(1)-P(1)	122.4(4)	C(30)-C(29)-C(28)	120.3(6)
C(2)-C(1)-P(1)	119.0(4)	C(47)-C(48)-C(43)	120.4(7)
C(48)-C(43)-C(44)	119.7(6)	C(33)-C(34)-C(35)	120.2(6)
C(48)-C(43)-P(4)	118.7(4)	C(46)-C(45)-C(44)	120.8(6)
C(44)-C(43)-P(4)	121.6(5)	C(48)-C(47)-C(46)	120.4(8)
C(32)-C(31)-C(36)	119.3(5)	Cl(2)-C(1L)-Cl(1)	108.1(8)
C(32)-C(31)-P(3)	120.3(5)	Cl(2')-C(1L')-Cl(1')	125.1(14)
C(36)-C(31)-P(3)	120.2(4)	Cl(2'')-C(1L'')-Cl(1'')	106.9(8)
C(16)-C(17)-C(18)	119.7(6)		

Tabelle 5-54: Wasserstoffbrückenbindungen in [pm] und [°] für Verbindung **12**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1A)...Br(1)#1	0.88	2.65	3.359(4)	138.1
N(2)-H(2A)...Br(3)#2	0.88	2.45	3.274(4)	155.2

Symmetrieoperatoren zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome:

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

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

## 5.14 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>H 13

Tabelle 5-55: Kristalldaten für Verbindung 13

Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>25</sub> NP <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	525.57
Temperatur [K]	133(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 10.790(2), $\alpha = 90$ b = 13.202(3), $\beta = 100.55(3)$ c = 18.890(4), $\gamma = 90$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2645.3(9)
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.320
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.342
F(000)	1096
Messbereich 2 $\theta$	3.78 – 49.56°
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 10 -14 ≤ k ≤ 15 -19 ≤ l ≤ 21
Gemessene Reflexe	3171
Unabhängige Reflexe	2138
Beobachtete Reflexe [I > 4 $\sigma$ ]	1603
R <sub>int</sub>	0.0306
Parameter	316
R1; wR2 [I > 4 $\sigma$ (I)]	0.0283; 0.0624
Restelektronendichte [e/ Å <sup>3</sup> ]:	
Maximum; Minimum	0.168; -0.144

Tabelle 5-56: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] für **13**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
S(1)	0.4434(1)	0.2542(1)	0.3531(1)	0.0281(2)
S(2)	0.6107(1)	0.1294(1)	0.2095(1)	0.0274(2)
P(1)	0.5535(1)	0.3682(1)	0.3419(1)	0.0212(2)
P(2)	0.6269(1)	0.2763(1)	0.2010(1)	0.0220(2)
N(1)	0.9030(2)	0.3432(2)	0.3307(2)	0.0351(9)
C(1)	0.6782(2)	0.3443(2)	0.2878(2)	0.0241(9)
C(2)	0.4702(2)	0.4793(2)	0.3006(2)	0.0219(8)
C(3)	0.3392(3)	0.4764(2)	0.2770(2)	0.0240(8)
C(4)	0.2748(3)	0.5628(2)	0.2504(2)	0.0309(9)
C(5)	0.3394(3)	0.6525(2)	0.2469(2)	0.0313(9)
C(6)	0.4691(3)	0.6564(2)	0.2696(2)	0.0295(8)
C(7)	0.5345(3)	0.5702(2)	0.2967(2)	0.0261(8)
C(8)	0.6430(3)	0.4122(2)	0.4276(2)	0.0211(8)
C(9)	0.7534(3)	0.4714(2)	0.4323(2)	0.0248(8)
C(10)	0.8169(3)	0.5002(2)	0.4995(2)	0.0285(9)
C(11)	0.7746(3)	0.4734(2)	0.5618(2)	0.0307(9)
C(12)	0.6640(3)	0.4170(2)	0.5567(2)	0.0306(9)
C(13)	0.6004(3)	0.3871(2)	0.4896(2)	0.0269(9)
C(14)	0.4815(3)	0.3366(2)	0.1555(2)	0.0243(8)
C(15)	0.3683(3)	0.2846(2)	0.1486(2)	0.0285(9)
C(16)	0.2576(3)	0.3293(2)	0.1142(3)	0.0336(10)
C(17)	0.2599(3)	0.4261(2)	0.0865(3)	0.0356(10)
C(18)	0.3717(3)	0.4788(2)	0.0939(2)	0.0336(10)
C(19)	0.4831(3)	0.4351(2)	0.1283(2)	0.0278(9)
C(20)	0.7427(3)	0.3129(2)	0.1465(2)	0.0257(8)
C(21)	0.7513(3)	0.2510(2)	0.0877(2)	0.0295(9)
C(22)	0.8283(3)	0.2756(2)	0.0401(2)	0.0335(9)
C(23)	0.9008(3)	0.3639(2)	0.0492(3)	0.0375(9)
C(24)	0.8943(3)	0.4256(3)	0.1081(3)	0.0412(11)
C(25)	0.8157(3)	0.4017(2)	0.1556(3)	0.0338(9)
C(26)	0.7940(3)	0.2948(2)	0.3325(2)	0.0277(9)
C(27)	0.7838(3)	0.2110(2)	0.3757(2)	0.0343(10)
C(28)	0.8912(4)	0.1799(2)	0.4226(3)	0.0492(13)
C(29)	1.0035(4)	0.2305(3)	0.4229(3)	0.0515(15)
C(30)	1.0056(3)	0.3089(3)	0.3753(3)	0.0447(13)

Tabelle 5-57: Bindungslängen in [pm] in **13**

S(1)-P(1)	195.3(1)	C(10)-C(11)	138.3(6)
S(2)-P(2)	195.6(1)	C(11)-C(12)	139.5(5)
P(1)-C(2)	182.0(3)	C(12)-C(13)	138.4(5)
P(1)-C(8)	182.3(4)	C(14)-C(15)	138.7(4)
P(1)-C(1)	186.0(4)	C(14)-C(19)	139.9(4)
P(2)-C(20)	182.3(4)	C(15)-C(16)	138.2(4)
P(2)-C(14)	182.8(3)	C(16)-C(17)	138.3(4)
P(2)-C(1)	186.2(4)	C(17)-C(18)	137.8(4)
N(1)-C(30)	134.1(4)	C(18)-C(19)	138.3(4)
N(1)-C(26)	134.5(4)	C(20)-C(21)	139.7(6)
C(1)-C(26)	152.2(4)	C(20)-C(25)	140.5(4)
C(2)-C(7)	139.4(4)	C(21)-C(22)	137.0(6)
C(2)-C(3)	140.2(4)	C(22)-C(23)	139.6(5)
C(3)-C(4)	138.2(4)	C(23)-C(24)	139.1(7)
C(4)-C(5)	138.2(4)	C(24)-C(25)	138.0(6)
C(5)-C(6)	138.8(4)	C(26)-C(27)	139.0(5)
C(6)-C(7)	138.7(4)	C(27)-C(28)	138.5(5)
C(8)-C(13)	137.4(6)	C(28)-C(29)	138.3(6)
C(8)-C(9)	141.4(4)	C(29)-C(30)	137.4(7)
C(9)-C(10)	138.2(5)		

Tabelle 5-58: Bindungswinkel in [°] in **13**

C(2)-P(1)-C(8)	105.30(13)	C(9)-C(10)-C(11)	121.8(3)
C(2)-P(1)-C(1)	104.57(16)	C(10)-C(11)-C(12)	119.3(4)
C(8)-P(1)-C(1)	102.90(14)	C(13)-C(12)-C(11)	119.4(4)
C(2)-P(1)-S(1)	113.92(9)	C(8)-C(13)-C(12)	121.6(3)
C(8)-P(1)-S(1)	112.51(12)	C(15)-C(14)-C(19)	119.7(3)
C(1)-P(1)-S(1)	116.41(9)	C(15)-C(14)-P(2)	119.6(2)
C(20)-P(2)-C(14)	103.66(15)	C(19)-C(14)-P(2)	120.7(2)
C(20)-P(2)-C(1)	104.18(15)	C(16)-C(15)-C(14)	120.2(3)
C(14)-P(2)-C(1)	107.19(14)	C(15)-C(16)-C(17)	119.9(3)
C(20)-P(2)-S(2)	112.96(10)	C(18)-C(17)-C(16)	120.2(3)
C(14)-P(2)-S(2)	112.84(9)	C(17)-C(18)-C(19)	120.4(3)
C(1)-P(2)-S(2)	115.01(11)	C(18)-C(19)-C(14)	119.5(3)
C(30)-N(1)-C(26)	116.7(4)	C(21)-C(20)-C(25)	117.9(4)
C(26)-C(1)-P(1)	111.8(3)	C(21)-C(20)-P(2)	116.6(2)
C(26)-C(1)-P(2)	111.3(2)	C(25)-C(20)-P(2)	125.4(3)
P(1)-C(1)-P(2)	115.90(13)	C(22)-C(21)-C(20)	121.4(3)

C(7)-C(2)-C(3)	119.3(2)	C(21)-C(22)-C(23)	120.6(4)
C(7)-C(2)-P(1)	120.29(19)	C(24)-C(23)-C(22)	118.6(4)
C(3)-C(2)-P(1)	120.2(2)	C(25)-C(24)-C(23)	120.8(3)
C(4)-C(3)-C(2)	120.2(2)	C(24)-C(25)-C(20)	120.6(4)
C(5)-C(4)-C(3)	120.0(2)	N(1)-C(26)-C(27)	123.8(3)
C(4)-C(5)-C(6)	120.4(2)	N(1)-C(26)-C(1)	114.5(3)
C(7)-C(6)-C(5)	120.0(3)	C(27)-C(26)-C(1)	121.5(3)
C(6)-C(7)-C(2)	120.1(2)	C(28)-C(27)-C(26)	117.7(3)
C(13)-C(8)-C(9)	119.4(4)	C(29)-C(28)-C(27)	119.3(4)
C(13)-C(8)-P(1)	118.3(2)	C(30)-C(29)-C(28)	118.7(3)
C(9)-C(8)-P(1)	122.3(3)	N(1)-C(30)-C(29)	123.6(4)
C(10)-C(9)-C(8)	118.6(4)		

## 5.15 Daten zur Kristallstrukturanalyse von [Na( $\eta^2$ - $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>)(thf)<sub>3</sub>] 14

Tabelle 5-59: Kristalldaten für Verbindung 14

Summenformel	C <sub>42</sub> H <sub>48</sub> NNaO <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	763.86
Temperatur [K]	133(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Gitterkonstanten [Å], [°]	<i>a</i> = 12.795(3), $\alpha$ = 90 <i>b</i> = 16.774(3), $\beta$ = 90.71(3) <i>c</i> = 18.407(4), $\gamma$ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3950.2(14)
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.284
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.266
F(000)	1616
Messbereich 2 $\theta$	3.28 – 49.58°
Indexbereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Gemessene Reflexe	19141
Unabhängige Reflexe	6709
Beobachtete Reflexe [ <i>I</i> > 4 $\sigma$ ]	5503
R <sub>int</sub>	0.0521
Parameter	460
R1; wR2 [ <i>I</i> > 4 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0313; 0.0793
Restelektronendichte [e/ Å <sup>3</sup> ]:	
Maximum; Minimum	0.460 ; -0.215

Tabelle 5-60: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] für **14**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
P(1)	-0.0046(1)	0.2648(1)	0.1869(1)	0.02072(10)
P(2)	0.1519(1)	0.2124(1)	0.3076(1)	0.02085(10)
S(1)	-0.1322(1)	0.3310(1)	0.2027(1)	0.02705(11)
S(2)	0.2893(1)	0.1726(1)	0.2745(1)	0.02938(11)
Na(1)	-0.2395(1)	0.2137(1)	0.2804(1)	0.02730(15)
O(1)	-0.2271(1)	0.2961(1)	0.3869(1)	0.0372(3)
O(2)	-0.3866(1)	0.2022(1)	0.2029(1)	0.0409(3)
O(3)	-0.3348(1)	0.1266(1)	0.3542(1)	0.0341(3)
N(1)	-0.1130(1)	0.1141(1)	0.2369(1)	0.0260(3)
C(1)	0.0397(1)	0.1968(1)	0.2533(1)	0.0222(3)
C(2)	-0.0190(1)	0.2070(1)	0.1026(1)	0.0243(3)
C(3)	-0.0872(1)	0.2323(1)	0.0478(1)	0.0324(4)
C(4)	-0.0935(2)	0.1921(1)	-0.0179(1)	0.0417(5)
C(5)	-0.0316(2)	0.1258(1)	-0.0296(1)	0.0409(5)
C(6)	0.0367(2)	0.0998(1)	0.0246(1)	0.0342(4)
C(7)	0.0439(1)	0.1402(1)	0.0904(1)	0.0276(4)
C(8)	0.1032(1)	0.3318(1)	0.1644(1)	0.0223(3)
C(9)	0.0922(1)	0.4145(1)	0.1701(1)	0.0260(3)
C(10)	0.1734(1)	0.4644(1)	0.1499(1)	0.0301(4)
C(11)	0.2655(1)	0.4329(1)	0.1235(1)	0.0297(4)
C(12)	0.2775(1)	0.3505(1)	0.1185(1)	0.0281(4)
C(13)	0.1964(1)	0.3004(1)	0.1385(1)	0.0248(3)
C(14)	-0.0096(1)	0.1183(1)	0.2539(1)	0.0219(3)
C(15)	0.0472(1)	0.0483(1)	0.2709(1)	0.0259(3)
C(16)	-0.0027(1)	-0.0249(1)	0.2698(1)	0.0292(4)
C(17)	-0.1082(1)	-0.0288(1)	0.2511(1)	0.0329(4)
C(18)	-0.1583(1)	0.0415(1)	0.2346(1)	0.0306(4)
C(19)	0.1224(1)	0.1669(1)	0.3961(1)	0.0234(3)
C(20)	0.2041(1)	0.1425(1)	0.4416(1)	0.0282(4)
C(21)	0.1843(2)	0.1069(1)	0.5081(1)	0.0360(4)
C(22)	0.0823(2)	0.0925(1)	0.5286(1)	0.0379(4)
C(23)	0.0006(2)	0.1170(1)	0.4845(1)	0.0352(4)
C(24)	0.0196(1)	0.1553(1)	0.4188(1)	0.0283(4)
C(25)	0.1585(1)	0.3189(1)	0.3285(1)	0.0235(3)
C(26)	0.2519(1)	0.3603(1)	0.3207(1)	0.0270(4)
C(27)	0.2557(2)	0.4418(1)	0.3360(1)	0.0328(4)
C(28)	0.1668(2)	0.4812(1)	0.3580(1)	0.0364(4)



C(29)	0.0743(2)	0.4399(1)	0.3665(1)	0.0370(4)
C(30)	0.0695(1)	0.3584(1)	0.3523(1)	0.0290(4)
C(31)	-0.2217(2)	0.3819(1)	0.3913(1)	0.0378(4)
C(32)	-0.1760(2)	0.4018(1)	0.4660(1)	0.0410(5)
C(33)	-0.1684(2)	0.3220(1)	0.5047(1)	0.0454(5)
C(34)	-0.2393(2)	0.2687(1)	0.4601(1)	0.0362(4)
C(35)	-0.3092(2)	0.0539(1)	0.3919(1)	0.0480(5)
C(36)	-0.3957(2)	0.0366(1)	0.4443(1)	0.0361(4)
C(37)	-0.4571(2)	0.1136(1)	0.4475(1)	0.0426(5)
C(38)	-0.4390(2)	0.1503(1)	0.3740(1)	0.0442(5)
C(39)	-0.4387(2)	0.1301(1)	0.1811(1)	0.0414(5)
C(40)	-0.4087(2)	0.1173(1)	0.1023(1)	0.0457(5)
C(41)	-0.3737(2)	0.2000(1)	0.0765(1)	0.0483(5)
C(42)	-0.3957(2)	0.2531(1)	0.1406(1)	0.0439(5)

Tabelle 5-61: Bindungslängen in [pm] in **14**

P(1)-C(1)	176.0(2)	C(9)-C(10)	138.8(2)
P(1)-C(8)	183.1(2)	C(10)-C(11)	138.5(3)
P(1)-C(2)	183.8(2)	C(11)-C(12)	139.3(3)
P(1)-S(1)	199.9(1)	C(12)-C(13)	138.9(2)
P(2)-C(1)	175.8(2)	C(14)-C(15)	141.3(2)
P(2)-C(25)	182.8(2)	C(15)-C(16)	138.5(2)
P(2)-C(19)	184.3(2)	C(16)-C(17)	139.1(3)
P(2)-S(2)	198.3(1)	C(17)-C(18)	137.5(3)
S(1)-Na(1)	280.1(1)	C(19)-C(20)	139.3(2)
Na(1)-O(3)	234.8(1)	C(19)-C(24)	139.8(2)
Na(1)-O(2)	235.5(2)	C(20)-C(21)	138.8(3)
Na(1)-O(1)	240.2(2)	C(21)-C(22)	138.4(3)
Na(1)-N(1)	246.5(2)	C(22)-C(23)	137.9(3)
O(1)-C(34)	143.4(2)	C(23)-C(24)	139.2(3)
O(1)-C(31)	144.3(2)	C(25)-C(26)	139.1(2)
O(2)-C(42)	143.5(2)	C(25)-C(30)	139.3(2)
O(2)-C(39)	143.5(2)	C(26)-C(27)	139.7(2)
O(3)-C(35)	143.8(2)	C(27)-C(28)	138.0(3)
O(3)-C(38)	144.2(2)	C(28)-C(29)	138.1(3)
N(1)-C(18)	134.9(2)	C(29)-C(30)	139.3(2)
N(1)-C(14)	135.8(2)	C(31)-C(32)	152.4(3)
C(1)-C(14)	146.0(2)	C(32)-C(33)	152.0(3)
C(2)-C(3)	139.1(3)	C(33)-C(34)	150.9(3)

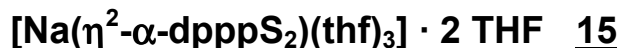
C(2)-C(7)	139.8(2)	C(35)-C(36)	150.6(3)
C(3)-C(4)	138.6(3)	C(36)-C(37)	151.3(3)
C(4)-C(5)	138.4(3)	C(37)-C(38)	150.6(3)
C(5)-C(6)	138.8(3)	C(39)-C(40)	152.0(3)
C(6)-C(7)	139.1(3)	C(40)-C(41)	153.4(3)
C(8)-C(13)	139.4(2)	C(41)-C(42)	150.7(3)
C(8)-C(9)	139.8(2)		

Tabelle 5-62: Bindungswinkel in [°] in **14**

C(1)-P(1)-C(8)	108.55(8)	C(6)-C(7)-C(2)	119.92(17)
C(1)-P(1)-C(2)	105.86(8)	C(13)-C(8)-C(9)	119.22(14)
C(8)-P(1)-C(2)	101.58(7)	C(13)-C(8)-P(1)	119.65(12)
C(1)-P(1)-S(1)	121.03(6)	C(9)-C(8)-P(1)	121.08(12)
C(8)-P(1)-S(1)	108.06(6)	C(10)-C(9)-C(8)	120.12(15)
C(2)-P(1)-S(1)	110.04(6)	C(11)-C(10)-C(9)	120.44(15)
C(1)-P(2)-C(25)	107.49(7)	C(10)-C(11)-C(12)	119.79(15)
C(1)-P(2)-C(19)	105.40(8)	C(13)-C(12)-C(11)	119.96(16)
C(25)-P(2)-C(19)	103.19(7)	C(12)-C(13)-C(8)	120.46(15)
C(1)-P(2)-S(2)	119.74(6)	N(1)-C(14)-C(15)	120.35(14)
C(25)-P(2)-S(2)	110.77(6)	N(1)-C(14)-C(1)	117.65(14)
C(19)-P(2)-S(2)	108.89(6)	C(15)-C(14)-C(1)	122.00(14)
P(1)-S(1)-Na(1)	95.15(3)	C(16)-C(15)-C(14)	119.89(15)
O(3)-Na(1)-O(2)	83.24(5)	C(15)-C(16)-C(17)	119.40(16)
O(3)-Na(1)-O(1)	85.13(5)	C(18)-C(17)-C(16)	117.57(16)
O(2)-Na(1)-O(1)	125.81(6)	N(1)-C(18)-C(17)	124.70(16)
O(3)-Na(1)-N(1)	96.58(5)	C(20)-C(19)-C(24)	118.75(16)
O(2)-Na(1)-N(1)	105.72(6)	C(20)-C(19)-P(2)	119.54(13)
O(1)-Na(1)-N(1)	128.16(6)	C(24)-C(19)-P(2)	121.70(13)
O(3)-Na(1)-S(1)	173.68(4)	C(21)-C(20)-C(19)	120.83(17)
O(2)-Na(1)-S(1)	98.15(4)	C(22)-C(21)-C(20)	119.91(18)
O(1)-Na(1)-S(1)	89.09(4)	C(23)-C(22)-C(21)	119.87(17)
N(1)-Na(1)-S(1)	88.99(4)	C(22)-C(23)-C(24)	120.60(18)
C(34)-O(1)-C(31)	105.77(14)	C(23)-C(24)-C(19)	119.94(17)
C(34)-O(1)-Na(1)	125.15(10)	C(26)-C(25)-C(30)	120.09(15)
C(31)-O(1)-Na(1)	128.52(11)	C(26)-C(25)-P(2)	120.24(12)
C(42)-O(2)-C(39)	104.15(15)	C(30)-C(25)-P(2)	119.67(12)
C(42)-O(2)-Na(1)	119.44(11)	C(25)-C(26)-C(27)	119.76(16)
C(39)-O(2)-Na(1)	127.12(12)	C(28)-C(27)-C(26)	120.00(16)
C(35)-O(3)-C(38)	108.59(14)	C(27)-C(28)-C(29)	120.27(16)

C(35)-O(3)-Na(1)	133.58(11)	C(28)-C(29)-C(30)	120.43(17)
C(38)-O(3)-Na(1)	117.56(11)	C(25)-C(30)-C(29)	119.44(16)
C(18)-N(1)-C(14)	118.03(14)	O(1)-C(31)-C(32)	106.73(15)
C(18)-N(1)-Na(1)	109.78(11)	C(33)-C(32)-C(31)	104.53(16)
C(14)-N(1)-Na(1)	122.15(11)	C(34)-C(33)-C(32)	103.42(17)
C(14)-C(1)-P(2)	118.70(12)	O(1)-C(34)-C(33)	104.49(15)
C(14)-C(1)-P(1)	116.97(12)	O(3)-C(35)-C(36)	107.86(16)
P(2)-C(1)-P(1)	123.47(9)	C(35)-C(36)-C(37)	104.30(15)
C(3)-C(2)-C(7)	119.02(16)	C(38)-C(37)-C(36)	103.23(16)
C(3)-C(2)-P(1)	120.42(13)	O(3)-C(38)-C(37)	105.46(16)
C(7)-C(2)-P(1)	120.40(13)	O(2)-C(39)-C(40)	105.38(16)
C(4)-C(3)-C(2)	120.85(18)	C(39)-C(40)-C(41)	104.15(17)
C(5)-C(4)-C(3)	119.98(19)	C(42)-C(41)-C(40)	103.62(17)
C(4)-C(5)-C(6)	119.82(18)	O(2)-C(42)-C(41)	105.05(16)
C(5)-C(6)-C(7)	120.40(18)		

## 5.16 Daten zur Kristallstrukturanalyse von

Tabelle 5-63: Kristalldaten für Verbindung 15

Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{NNaO}_3\text{P}_2\text{S}_2 + 2 (\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$
Molekulargewicht [g/mol]	908.07
Temperatur [K]	133(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Gitterkonstanten [Å], [°]	$a = 14.799(3), \alpha = 90$ $b = 23.550(5), \beta = 90$ $c = 27.270(6), \gamma = 90$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	9504(3)
Formeleinheiten	8
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.269
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.235
F(000)	3872
Messbereich 2 $\theta$	3.46 - 43.46°
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 15$ $-24 \leq k \leq 24$ $-23 \leq l \leq 28$
Gemessene Reflexe	22716
Unabhängige Reflexe	5618
Beobachtete Reflexe [ $I > 4\sigma$ ]	4111
$R_{\text{int}}$	0.0778
Parameter	554
$R_1; wR_2$ [ $I > 4\sigma(I)$ ]	0.0668; 0.1710
Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]:	
Maximum; Minimum	0.455 ; -0.287

Tabelle 5-64: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] für **15**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
N(1)	0.3713(3)	0.2155(2)	0.5650(2)	0.0420(12)
Na(1)	0.4473(1)	0.1802(1)	0.6402(1)	0.0481(6)
P(1)	0.2274(1)	0.1396(1)	0.6019(1)	0.0392(4)
P(2)	0.2286(1)	0.0970(1)	0.4945(1)	0.0386(4)
S(1)	0.3077(1)	0.1053(1)	0.6530(1)	0.0493(5)
S(2)	0.1281(1)	0.1211(1)	0.4512(1)	0.0470(4)
O(1)	0.4704(3)	0.2698(2)	0.6723(2)	0.0557(12)
O(2)	0.5228(3)	0.1439(2)	0.7108(2)	0.0685(14)
O(3)	0.5742(3)	0.1555(2)	0.5938(2)	0.0685(14)
O(4L)	0.2288(4)	0.0498(2)	0.2947(2)	0.0797(15)
O(5L)	0.2781(3)	0.2423(3)	0.2954(2)	0.0877(17)
C(1)	0.2643(4)	0.1431(2)	0.5415(2)	0.0399(15)
C(2)	0.1956(4)	0.2119(2)	0.6192(2)	0.0402(15)
C(3)	0.2024(4)	0.2293(3)	0.6675(3)	0.0489(17)
C(4)	0.1701(4)	0.2832(3)	0.6814(3)	0.060(2)
C(5)	0.1328(4)	0.3186(3)	0.6471(3)	0.0583(19)
C(6)	0.1258(4)	0.3010(3)	0.5987(3)	0.0549(18)
C(7)	0.1574(4)	0.2484(2)	0.5842(3)	0.0450(16)
C(8)	0.1183(4)	0.1037(2)	0.6042(2)	0.0400(15)
C(9)	0.0416(4)	0.1272(2)	0.5834(2)	0.0449(16)
C(10)	-0.0419(4)	0.1001(3)	0.5861(3)	0.0529(17)
C(11)	-0.0491(4)	0.0477(3)	0.6084(3)	0.0504(17)
C(12)	0.0264(4)	0.0237(3)	0.6290(3)	0.0509(17)
C(13)	0.1100(4)	0.0507(2)	0.6277(2)	0.0453(16)
C(14)	0.2072(4)	0.0275(2)	0.5219(2)	0.0389(15)
C(15)	0.1286(4)	-0.0025(2)	0.5110(2)	0.0420(15)
C(16)	0.1151(4)	-0.0559(2)	0.5306(3)	0.0481(17)
C(17)	0.1794(4)	-0.0804(2)	0.5601(3)	0.0491(17)
C(18)	0.2588(4)	-0.0512(2)	0.5719(3)	0.0466(16)
C(19)	0.2723(4)	0.0028(2)	0.5526(2)	0.0429(15)
C(20)	0.3294(4)	0.0809(2)	0.4573(2)	0.0385(15)
C(21)	0.3202(4)	0.0674(2)	0.4087(3)	0.0452(16)
C(22)	0.3945(4)	0.0510(2)	0.3807(3)	0.0529(17)
C(23)	0.4799(4)	0.0480(3)	0.4028(3)	0.0534(18)
C(24)	0.4896(4)	0.0608(2)	0.4514(3)	0.0500(17)
C(25)	0.4146(4)	0.0785(2)	0.4791(3)	0.0451(16)
C(26)	0.3238(4)	0.1906(2)	0.5277(2)	0.0400(15)

C(27)	0.4250(4)	0.2602(3)	0.5535(3)	0.0475(16)
C(28)	0.4361(4)	0.2815(3)	0.5073(3)	0.0487(17)
C(29)	0.3880(4)	0.2560(2)	0.4695(3)	0.0495(16)
C(30)	0.3310(4)	0.2108(2)	0.4799(2)	0.0413(15)
C(31)	0.4084(5)	0.3158(3)	0.6785(3)	0.066(2)
C(32)	0.4661(5)	0.3678(3)	0.6738(5)	0.104(4)
C(33)	0.5552(5)	0.3505(3)	0.6910(4)	0.087(3)
C(34)	0.5620(5)	0.2905(3)	0.6752(4)	0.077(2)
C(35)	0.4913(5)	0.1016(3)	0.7440(3)	0.069(2)
C(36)	0.5561(5)	0.0534(3)	0.7357(3)	0.075(2)
C(37)	0.6467(6)	0.0841(3)	0.7272(3)	0.083(3)
C(38)	0.6193(5)	0.1445(3)	0.7163(4)	0.082(3)
C(39)	0.5942(5)	0.0962(3)	0.5896(3)	0.065(2)
C(40)	0.6867(5)	0.0932(3)	0.5676(3)	0.081(3)
C(41)	0.6937(6)	0.1473(3)	0.5398(4)	0.110(4)
C(42)	0.6284(6)	0.1843(4)	0.5586(4)	0.106(4)
C(43L)	0.1585(5)	0.0163(3)	0.2716(3)	0.071(2)
C(44L)	0.1537(5)	0.0367(3)	0.2182(3)	0.064(2)
C(45L)	0.2490(5)	0.0573(3)	0.2103(3)	0.071(2)
C(46L)	0.2747(6)	0.0814(4)	0.2586(3)	0.079(2)
C(47L)	0.3466(5)	0.2847(4)	0.2915(4)	0.094(3)
C(48L)	0.4316(5)	0.2610(3)	0.3137(3)	0.075(2)
C(49L)	0.4012(5)	0.2039(3)	0.3357(3)	0.072(2)
C(50L)	0.3002(5)	0.2096(4)	0.3371(3)	0.075(2)

Tabelle 5-65: Bindungslängen in [pm] in **15**

N(1)-C(27)	135.5(7)	C(10)-C(11)	138.0(9)
N(1)-C(26)	136.7(8)	C(11)-C(12)	137.2(9)
N(1)-Na(1)	248.2(6)	C(12)-C(13)	139.1(8)
Na(1)-O(1)	231.1(5)	C(14)-C(15)	139.3(8)
Na(1)-O(3)	233.8(5)	C(14)-C(19)	140.1(8)
Na(1)-O(2)	238.4(5)	C(15)-C(16)	138.1(8)
Na(1)-S(1)	273.8(3)	C(16)-C(17)	137.4(9)
P(1)-C(1)	173.9(7)	C(17)-C(18)	139.8(8)
P(1)-C(8)	182.4(5)	C(18)-C(19)	139.3(8)
P(1)-C(2)	182.7(6)	C(20)-C(21)	137.0(9)
P(1)-S(1)	200.1(2)	C(20)-C(25)	139.5(8)
P(2)-C(1)	176.0(6)	C(21)-C(22)	139.4(9)
P(2)-C(14)	182.7(6)	C(22)-C(23)	140.2(9)

P(2)-C(20)	184.4(6)	C(23)-C(24)	136.6(10)
P(2)-S(2)	198.2(2)	C(24)-C(25)	140.6(8)
O(1)-C(31)	143.0(7)	C(26)-C(30)	139.3(9)
O(1)-C(34)	144.3(8)	C(27)-C(28)	136.6(9)
O(2)-C(35)	142.4(8)	C(28)-C(29)	138.9(9)
O(2)-C(38)	143.5(8)	C(29)-C(30)	138.6(8)
O(3)-C(42)	142.4(9)	C(31)-C(32)	149.8(10)
O(3)-C(39)	143.2(8)	C(32)-C(33)	145.8(11)
O(4L)-C(46L)	140.9(9)	C(33)-C(34)	148.1(10)
O(4L)-C(43L)	144.9(9)	C(35)-C(36)	150.3(10)
O(5L)-C(50L)	141.2(9)	C(36)-C(37)	153.9(11)
O(5L)-C(47L)	142.7(9)	C(37)-C(38)	150.9(10)
C(1)-C(26)	147.3(8)	C(39)-C(40)	149.7(10)
C(2)-C(3)	138.3(9)	C(40)-C(41)	148.8(11)
C(2)-C(7)	140.2(9)	C(41)-C(42)	139.8(10)
C(3)-C(4)	140.9(9)	C(43L)-C(44L)	153.6(11)
C(4)-C(5)	137.2(10)	C(44L)-C(45L)	150.8(10)
C(5)-C(6)	138.5(10)	C(45L)-C(46L)	148.3(11)
C(6)-C(7)	138.3(8)	C(47L)-C(48L)	150.3(10)
C(8)-C(9)	138.6(8)	C(48L)-C(49L)	153.8(10)
C(8)-C(13)	140.9(8)	C(49L)-C(50L)	150.1(10)
C(9)-C(10)	139.2(8)		

Tabelle 5-66: Bindungswinkel in [°] in **15**

C(27)-N(1)-C(26)	117.5(6)	C(9)-C(8)-C(13)	118.0(5)
C(27)-N(1)-Na(1)	100.7(4)	C(9)-C(8)-P(1)	121.7(4)
C(26)-N(1)-Na(1)	134.8(4)	C(13)-C(8)-P(1)	120.3(4)
O(1)-Na(1)-O(3)	108.27(18)	C(8)-C(9)-C(10)	121.5(6)
O(1)-Na(1)-O(2)	87.23(18)	C(11)-C(10)-C(9)	120.1(6)
O(3)-Na(1)-O(2)	88.34(19)	C(12)-C(11)-C(10)	119.1(5)
O(1)-Na(1)-N(1)	94.27(17)	C(11)-C(12)-C(13)	121.8(6)
O(3)-Na(1)-N(1)	90.00(19)	C(12)-C(13)-C(8)	119.6(6)
O(2)-Na(1)-N(1)	178.0(2)	C(15)-C(14)-C(19)	119.5(5)
O(1)-Na(1)-S(1)	130.67(15)	C(15)-C(14)-P(2)	120.7(5)
O(3)-Na(1)-S(1)	120.97(15)	C(19)-C(14)-P(2)	119.7(4)
O(2)-Na(1)-S(1)	91.16(14)	C(16)-C(15)-C(14)	120.0(6)
N(1)-Na(1)-S(1)	88.81(13)	C(17)-C(16)-C(15)	120.5(6)
O(1)-Na(1)-C(27)	75.22(19)	C(16)-C(17)-C(18)	120.7(6)
O(3)-Na(1)-C(27)	79.66(18)	C(19)-C(18)-C(17)	118.9(6)

O(2)-Na(1)-C(27)	154.22(19)	C(18)-C(19)-C(14)	120.4(5)
N(1)-Na(1)-C(27)	25.98(16)	C(21)-C(20)-C(25)	119.6(6)
S(1)-Na(1)-C(27)	114.59(15)	C(21)-C(20)-P(2)	120.0(4)
C(1)-P(1)-C(8)	109.4(3)	C(25)-C(20)-P(2)	120.3(5)
C(1)-P(1)-C(2)	106.3(3)	C(20)-C(21)-C(22)	121.0(6)
C(8)-P(1)-C(2)	101.2(2)	C(21)-C(22)-C(23)	119.3(7)
C(1)-P(1)-S(1)	119.5(2)	C(24)-C(23)-C(22)	120.0(6)
C(8)-P(1)-S(1)	108.3(2)	C(23)-C(24)-C(25)	120.3(6)
C(2)-P(1)-S(1)	110.5(2)	C(20)-C(25)-C(24)	119.7(6)
C(1)-P(2)-C(14)	107.9(3)	N(1)-C(26)-C(30)	120.8(5)
C(1)-P(2)-C(20)	106.5(3)	N(1)-C(26)-C(1)	116.3(5)
C(14)-P(2)-C(20)	100.5(2)	C(30)-C(26)-C(1)	122.9(5)
C(1)-P(2)-S(2)	118.8(2)	N(1)-C(27)-C(28)	124.7(7)
C(14)-P(2)-S(2)	111.7(2)	N(1)-C(27)-Na(1)	53.3(3)
C(20)-P(2)-S(2)	109.7(2)	C(28)-C(27)-Na(1)	158.7(5)
P(1)-S(1)-Na(1)	95.68(9)	C(27)-C(28)-C(29)	117.6(6)
C(31)-O(1)-C(34)	109.9(5)	C(30)-C(29)-C(28)	119.5(6)
C(31)-O(1)-Na(1)	129.9(4)	C(29)-C(30)-C(26)	119.9(6)
C(34)-O(1)-Na(1)	117.9(4)	O(1)-C(31)-C(32)	104.1(5)
C(35)-O(2)-C(38)	105.4(6)	C(33)-C(32)-C(31)	105.0(7)
C(35)-O(2)-Na(1)	127.6(4)	C(32)-C(33)-C(34)	103.6(7)
C(38)-O(2)-Na(1)	123.2(5)	O(1)-C(34)-C(33)	105.9(6)
C(42)-O(3)-C(39)	107.1(6)	O(2)-C(35)-C(36)	103.0(6)
C(42)-O(3)-Na(1)	134.4(4)	C(35)-C(36)-C(37)	102.9(6)
C(39)-O(3)-Na(1)	116.9(4)	C(38)-C(37)-C(36)	103.8(6)
C(46L)-O(4L)-C(43L)	109.3(6)	O(2)-C(38)-C(37)	106.2(6)
C(50L)-O(5L)-C(47L)	106.1(6)	O(3)-C(39)-C(40)	105.5(6)
C(26)-C(1)-P(1)	117.7(4)	C(41)-C(40)-C(39)	103.2(6)
C(26)-C(1)-P(2)	117.6(5)	C(42)-C(41)-C(40)	107.3(8)
P(1)-C(1)-P(2)	124.5(3)	C(41)-C(42)-O(3)	109.9(7)
C(3)-C(2)-C(7)	119.7(6)	O(4L)-C(43L)-C(44L)	106.0(6)
C(3)-C(2)-P(1)	120.2(5)	C(45L)-C(44L)-C(43L)	101.1(6)
C(7)-C(2)-P(1)	120.0(5)	C(46L)-C(45L)-C(44L)	103.7(7)
C(2)-C(3)-C(4)	120.0(7)	O(4L)-C(46L)-C(45L)	107.1(6)
C(5)-C(4)-C(3)	120.1(7)	O(5L)-C(47L)-C(48L)	107.8(6)
C(4)-C(5)-C(6)	119.8(6)	C(47L)-C(48L)-C(49L)	103.7(6)
C(7)-C(6)-C(5)	121.0(7)	C(50L)-C(49L)-C(48L)	102.9(6)
C(6)-C(7)-C(2)	119.4(7)	O(5L)-C(50L)-C(49L)	105.0(7)



### 5.17 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[(\eta^3\text{-}\alpha\text{-dpppS}_2\text{H})\text{Hg}(\mu\text{-Br})_2][\text{Hg}_2\text{Br}_6]$ **16**

Tabelle 5-67: Kristalldaten für Verbindung **16**

Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{Br}_4\text{Hg}_2\text{NP}_2\text{S}_2$
Molekulargewicht [g/mol]	1246.39
Temperatur [K]	133(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten [Å], [°]	$a = 8.9443(18)$ , $\alpha = 103.27(3)$ $b = 11.621(2)$ , $\beta = 98.50(3)$ $c = 17.570(4)$ , $\gamma = 99.39(3)$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1720.7(6)
Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2.406
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	13.792
F(000)	1148
Messbereich 2 $\theta$	3.84 - 44.98°
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-12 \leq k \leq 12$ $-18 \leq l \leq 18$
Gemessene Reflexe	18455
Unabhängige Reflexe	4443
Beobachtete Reflexe [ $I > 4\sigma$ ]	3791
$R_{\text{int}}$	0.1319
Parameter	370
$R_1$ ; $wR_2$ [ $I > 4\sigma(I)$ ]	0.0471; 0.1196
Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]:	
Maximum; Minimum	1.916 ; -1.567

Tabelle 5-68: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] für **16**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Hg(1)	-0.9260(1)	0.5368(1)	0.3989(1)	0.03683(18)
Hg(2)	-0.6495(1)	0.9388(1)	0.0542(1)	0.0461(2)
Br(1)	-1.0016(2)	0.3400(1)	0.4321(1)	0.0442(3)
Br(2)	-0.6621(2)	0.7231(1)	0.0639(1)	0.0441(3)
Br(3)	-0.7903(2)	1.0946(1)	0.1152(1)	0.0536(4)
Br(4)	-0.3472(2)	1.0627(1)	0.1009(1)	0.0468(4)
S(1)	-0.6646(4)	0.6863(3)	0.4440(2)	0.0348(7)
S(2)	-1.0780(4)	0.6798(3)	0.3493(2)	0.0366(7)
P(1)	-0.6167(4)	0.6729(2)	0.3354(2)	0.0268(6)
P(2)	-0.9398(4)	0.7456(2)	0.2825(2)	0.0273(7)
N(1)	-0.9018(11)	0.4556(8)	0.2595(6)	0.030(2)
C(1)	-0.7901(13)	0.6575(9)	0.2547(6)	0.025(2)
C(2)	-0.4796(13)	0.8065(9)	0.3364(6)	0.026(2)
C(3)	-0.4203(16)	0.8142(10)	0.2676(7)	0.036(3)
C(4)	-0.3201(15)	0.9148(10)	0.2671(7)	0.037(3)
C(5)	-0.2763(16)	1.0106(10)	0.3351(7)	0.038(3)
C(6)	-0.3289(16)	1.0058(10)	0.4026(7)	0.043(3)
C(7)	-0.4314(15)	0.9036(10)	0.4046(6)	0.034(3)
C(8)	-0.5332(14)	0.5438(9)	0.3018(7)	0.031(3)
C(9)	-0.5231(13)	0.4975(9)	0.2237(7)	0.032(3)
C(10)	-0.4532(14)	0.4003(10)	0.2020(8)	0.038(3)
C(11)	-0.3916(16)	0.3477(10)	0.2574(10)	0.048(4)
C(12)	-0.3981(19)	0.3937(13)	0.3370(10)	0.056(4)
C(13)	-0.4702(16)	0.4893(10)	0.3581(7)	0.038(3)
C(14)	-0.8691(14)	0.5304(10)	0.2146(7)	0.032(3)
C(15)	-0.9020(15)	0.4923(11)	0.1311(7)	0.040(3)
C(16)	-0.9764(16)	0.3746(12)	0.0953(8)	0.045(3)
C(17)	-1.0155(18)	0.2966(12)	0.1415(9)	0.054(4)
C(18)	-0.9758(16)	0.3399(11)	0.2241(8)	0.041(3)
C(19)	-1.0602(15)	0.7352(10)	0.1869(6)	0.033(3)
C(20)	-1.1800(16)	0.6326(11)	0.1536(7)	0.040(3)
C(21)	-1.2697(16)	0.6241(13)	0.0827(7)	0.046(3)
C(22)	-1.2438(16)	0.7150(13)	0.0437(7)	0.044(3)
C(23)	-1.1252(16)	0.8171(13)	0.0768(7)	0.043(3)
C(24)	-1.0350(16)	0.8259(11)	0.1478(7)	0.035(3)
C(25)	-0.8391(15)	0.9025(10)	0.3259(7)	0.033(3)
C(26)	-0.7371(15)	0.9602(11)	0.2908(7)	0.037(3)

C(27)	-0.6712(17)	1.0811(11)	0.3215(8)	0.046(4)
C(28)	-0.7107(17)	1.1437(11)	0.3874(8)	0.046(4)
C(29)	-0.8150(17)	1.0878(11)	0.4243(7)	0.043(3)
C(30)	-0.8812(16)	0.9674(11)	0.3955(7)	0.041(3)

Tabelle 5-69: Bindungslängen in [pm] in **16**

Hg(1)-N(1)	246.9(10)	C(5)-C(6)	135(2)
Hg(1)-Br(1)	250.1(1)	C(6)-C(7)	138.8(18)
Hg(1)-S(2)	253.5(3)	C(8)-C(9)	137.7(17)
Hg(1)-S(1)	257.0(4)	C(8)-C(13)	139.2(16)
Hg(2)-Br(3)	250.3(2)	C(9)-C(10)	138.4(16)
Hg(2)-Br(2)	253.6(1)	C(10)-C(11)	136.1(19)
Hg(2)-Br(4)#1	271.7(2)	C(11)-C(12)	139(2)
Hg(2)-Br(4)	275.5(2)	C(12)-C(13)	137.9(18)
Br(4)-Hg(2)#1	271.7(2)	C(14)-C(15)	140.4(17)
S(1)-P(1)	199.3(4)	C(15)-C(16)	137.7(19)
S(2)-P(2)	200.6(4)	C(16)-C(17)	139(2)
P(1)-C(8)	180.2(11)	C(17)-C(18)	139(2)
P(1)-C(2)	181.0(11)	C(19)-C(24)	139.2(17)
P(1)-C(1)	189.5(11)	C(19)-C(20)	141.1(19)
P(2)-C(19)	182.2(11)	C(20)-C(21)	135.2(18)
P(2)-C(25)	182.7(12)	C(21)-C(22)	139(2)
P(2)-C(1)	186.8(10)	C(22)-C(23)	140(2)
N(1)-C(14)	132.8(15)	C(23)-C(24)	135.3(18)
N(1)-C(18)	135.4(16)	C(25)-C(26)	135.0(18)
C(1)-C(14)	148.7(16)	C(25)-C(30)	141.8(17)
C(2)-C(7)	140.1(15)	C(26)-C(27)	137.8(18)
C(2)-C(3)	140.4(17)	C(27)-C(28)	135(2)
C(3)-C(4)	135.5(18)	C(28)-C(29)	137(2)
C(4)-C(5)	139.0(17)	C(29)-C(30)	137.2(19)

Tabelle 5-70: Bindungswinkel in [°] in **16**

N(1)-Hg(1)-Br(1)	98.0(2)	C(4)-C(3)-C(2)	120.4(10)
N(1)-Hg(1)-S(2)	87.4(2)	C(3)-C(4)-C(5)	119.5(12)
Br(1)-Hg(1)-S(2)	133.51(9)	C(6)-C(5)-C(4)	121.8(12)
N(1)-Hg(1)-S(1)	97.3(2)	C(5)-C(6)-C(7)	119.7(11)
Br(1)-Hg(1)-S(1)	128.12(8)	C(6)-C(7)-C(2)	119.7(11)

S(2)-Hg(1)-S(1)	96.40(10)	C(9)-C(8)-C(13)	117.5(10)
Br(3)-Hg(2)-Br(2)	130.27(5)	C(9)-C(8)-P(1)	124.0(8)
Br(3)-Hg(2)-Br(4)#1	109.54(5)	C(13)-C(8)-P(1)	118.5(9)
Br(2)-Hg(2)-Br(4)#1	107.21(5)	C(8)-C(9)-C(10)	121.3(11)
Br(3)-Hg(2)-Br(4)	101.66(6)	C(11)-C(10)-C(9)	120.9(12)
Br(2)-Hg(2)-Br(4)	109.04(5)	C(10)-C(11)-C(12)	119.1(12)
Br(4)#1-Hg(2)-Br(4)	92.49(5)	C(13)-C(12)-C(11)	119.7(12)
Hg(2)#1-Br(4)-Hg(2)	87.51(5)	C(12)-C(13)-C(8)	121.5(12)
P(1)-S(1)-Hg(1)	96.24(15)	N(1)-C(14)-C(15)	122.1(11)
P(2)-S(2)-Hg(1)	101.02(15)	N(1)-C(14)-C(1)	118.5(10)
C(8)-P(1)-C(2)	107.7(5)	C(15)-C(14)-C(1)	119.3(10)
C(8)-P(1)-C(1)	105.3(5)	C(16)-C(15)-C(14)	118.2(13)
C(2)-P(1)-C(1)	107.1(5)	C(15)-C(16)-C(17)	120.1(13)
C(8)-P(1)-S(1)	112.5(4)	C(16)-C(17)-C(18)	118.5(12)
C(2)-P(1)-S(1)	109.5(4)	N(1)-C(18)-C(17)	121.6(12)
C(1)-P(1)-S(1)	114.5(4)	C(24)-C(19)-C(20)	120.7(11)
C(19)-P(2)-C(25)	108.7(5)	C(24)-C(19)-P(2)	121.0(10)
C(19)-P(2)-C(1)	103.7(5)	C(20)-C(19)-P(2)	118.2(9)
C(25)-P(2)-C(1)	106.7(5)	C(21)-C(20)-C(19)	118.6(12)
C(19)-P(2)-S(2)	107.3(4)	C(20)-C(21)-C(22)	120.4(14)
C(25)-P(2)-S(2)	114.2(4)	C(21)-C(22)-C(23)	121.0(11)
C(1)-P(2)-S(2)	115.5(4)	C(24)-C(23)-C(22)	118.8(12)
C(14)-N(1)-C(18)	119.4(11)	C(23)-C(24)-C(19)	120.5(13)
C(14)-N(1)-Hg(1)	119.9(7)	C(26)-C(25)-C(30)	119.6(11)
C(18)-N(1)-Hg(1)	116.4(8)	C(26)-C(25)-P(2)	122.5(9)
C(14)-C(1)-P(2)	108.3(8)	C(30)-C(25)-P(2)	117.7(10)
C(14)-C(1)-P(1)	114.0(7)	C(25)-C(26)-C(27)	121.5(13)
P(2)-C(1)-P(1)	117.0(6)	C(28)-C(27)-C(26)	119.5(14)
C(7)-C(2)-C(3)	118.9(11)	C(27)-C(28)-C(29)	120.5(12)
C(7)-C(2)-P(1)	121.2(9)	C(30)-C(29)-C(28)	121.3(13)
C(3)-C(2)-P(1)	119.9(8)	C(29)-C(30)-C(25)	117.7(14)

Symmetrieoperatoren zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome:

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

## 5.18 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[(\text{dpppS}_2)\text{HgBr}]_\infty \cdot \frac{3}{4} \text{CH}_3\text{CN}$ 17

Tabelle 5-71: Kristalldaten für Verbindung 17

Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{BrHgNP}_2\text{S}_2 + \frac{3}{4} \text{CH}_3\text{CN}$
Molekulargewicht [g/mol]	835.85
Temperatur [K]	133(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten [Å], [°]	$a = 15.567(3), \alpha = 90$ $b = 8.6793(17), \beta = 101.46(3)$ $c = 23.707(5), \gamma = 90$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3139.3(11)
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.769
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	6.434
F(000)	1618
Messbereich 2 $\theta$	3.96 - 45.00°
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16$ $-9 \leq k \leq 9$ $-22 \leq l \leq 25$
Gemessene Reflexe	12872
Unabhängige Reflexe	4096
Beobachtete Reflexe [ $I > 4\sigma$ ]	3115
$R_{\text{int}}$	0.0844
Parameter	346
$R1; wR2$ [ $I > 4\sigma(I)$ ]	0.0377; 0.0778
Restelektronendichte [ $e/\text{Å}^3$ ]:	
Maximum; Minimum	1.915 ; -0.507

**Bemerkung:** In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein nicht koordinierendes Acetonitril-Molekül, dessen Atomlagen zu 75% besetzt sind.

Tabelle 5-72: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter in [ $\text{\AA}^2$ ] für **17**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Hg(1)	0.7293(1)	2.3368(1)	0.8898(1)	0.02913(12)
Br(1)	0.7152(1)	2.3200(1)	0.9949(1)	0.0469(3)
P(1)	0.7938(1)	2.0319(2)	0.8216(1)	0.0256(5)
P(2)	0.7231(2)	1.7605(2)	0.8840(1)	0.0262(5)
S(1)	0.8627(1)	2.2011(2)	0.8696(1)	0.0322(6)
S(2)	0.6837(2)	1.5763(2)	0.8312(1)	0.0317(5)
N(1)	0.6166(4)	2.1663(8)	0.8392(3)	0.0279(16)
C(1)	0.7114(5)	1.9377(9)	0.8490(4)	0.026(2)
C(2)	0.6227(5)	2.0095(9)	0.8367(3)	0.0240(19)
C(3)	0.5463(6)	1.9219(10)	0.8217(4)	0.033(2)
C(4)	0.4664(6)	1.9927(11)	0.8087(4)	0.039(2)
C(5)	0.4604(6)	2.1497(11)	0.8112(4)	0.041(2)
C(6)	0.5374(6)	2.2302(10)	0.8262(4)	0.034(2)
C(7)	0.7428(6)	2.1094(9)	0.7516(4)	0.030(2)
C(8)	0.6741(6)	2.0277(11)	0.7163(4)	0.042(2)
C(9)	0.6397(7)	2.0804(12)	0.6620(4)	0.046(3)
C(10)	0.6697(7)	2.2107(13)	0.6401(4)	0.047(3)
C(11)	0.7362(7)	2.2937(12)	0.6749(5)	0.051(3)
C(12)	0.7716(6)	2.2451(11)	0.7304(4)	0.036(2)
C(13)	0.8745(5)	1.8953(9)	0.8066(4)	0.026(2)
C(14)	0.8490(6)	1.7764(10)	0.7661(4)	0.032(2)
C(15)	0.9105(6)	1.6741(11)	0.7547(4)	0.041(2)
C(16)	0.9986(6)	1.6873(11)	0.7819(4)	0.043(2)
C(17)	1.0232(6)	1.8022(10)	0.8197(4)	0.039(2)
C(18)	0.9625(6)	1.9082(10)	0.8333(4)	0.033(2)
C(19)	0.8375(5)	1.7350(9)	0.9204(4)	0.027(2)
C(20)	0.8872(6)	1.6199(10)	0.9028(4)	0.036(2)
C(21)	0.9730(6)	1.6006(11)	0.9303(5)	0.046(3)
C(22)	1.0122(7)	1.6947(13)	0.9754(5)	0.051(3)
C(23)	0.9624(7)	1.8081(13)	0.9923(5)	0.052(3)
C(24)	0.8748(6)	1.8315(12)	0.9643(4)	0.038(2)
C(25)	0.6544(5)	1.7731(10)	0.9387(4)	0.032(2)
C(26)	0.6643(7)	1.9015(11)	0.9755(5)	0.043(3)
C(27A)	0.6113(8)	1.9178(14)	1.0151(5)	0.058(3)
C(28)	0.5470(8)	1.8080(15)	1.0173(5)	0.061(3)
C(29)	0.5359(8)	1.6865(13)	0.9818(5)	0.059(3)
C(30)	0.5897(6)	1.6668(12)	0.9413(5)	0.046(3)

N(1L)	0.8360(8)	2.5951(15)	0.6065(5)	0.054(3)
C(1L)	0.8193(10)	2.7052(18)	0.6015(7)	0.056(4)
C(2L)	0.7999(11)	2.8622(18)	0.5888(7)	0.068(5)

Tabelle 5-73: Bindungslängen in [pm] in **17**

Hg(1)-N(1)	242.4(7)	C(9)-C(10)	136.5(15)
Hg(1)-S(1)	251.4(2)	C(10)-C(11)	139.0(15)
Hg(1)-S(2)#1	252.3(2)	C(11)-C(12)	138.7(13)
Hg(1)-Br(1)	254.9(1)	C(13)-C(18)	139.5(12)
P(1)-C(1)	175.2(9)	C(13)-C(14)	141.1(12)
P(1)-C(13)	181.3(9)	C(14)-C(15)	137.1(13)
P(1)-C(7)	182.0(9)	C(15)-C(16)	140.0(14)
P(1)-S(1)	202.9(3)	C(16)-C(17)	134.5(13)
P(2)-C(1)	174.0(8)	C(17)-C(18)	140.2(13)
P(2)-C(19)	183.1(8)	C(19)-C(24)	137.2(12)
P(2)-C(25)	183.9(9)	C(19)-C(20)	137.8(13)
P(2)-S(2)	204.8(3)	C(20)-C(21)	137.5(13)
S(2)-Hg(1)#2	252.3(2)	C(21)-C(22)	138.8(15)
N(1)-C(6)	133.1(11)	C(22)-C(23)	136.1(15)
N(1)-C(2)	136.6(11)	C(23)-C(24)	140.7(14)
C(1)-C(2)	148.9(11)	C(25)-C(30)	137.7(13)
C(2)-C(3)	139.8(12)	C(25)-C(26)	140.5(13)
C(3)-C(4)	136.6(12)	C(26)-C(27A)	137.6(15)
C(4)-C(5)	136.7(13)	C(27A)-C(28)	139.0(17)
C(5)-C(6)	137.2(13)	C(28)-C(29)	133.9(16)
C(7)-C(12)	138.9(12)	C(29)-C(30)	140.5(15)
C(7)-C(8)	141.2(13)	N(1L)-C(1L)	99.1(16)
C(8)-C(9)	137.1(13)	C(1L)-C(2L)	141(2)

Tabelle 5-74: Bindungswinkel in [°] in **17**

N(1)-Hg(1)-S(1)	99.39(18)	C(12)-C(7)-C(8)	118.2(9)
N(1)-Hg(1)-S(2)#1	97.67(17)	C(12)-C(7)-P(1)	122.0(7)
S(1)-Hg(1)-S(2)#1	115.68(8)	C(8)-C(7)-P(1)	119.8(7)
N(1)-Hg(1)-Br(1)	104.75(17)	C(9)-C(8)-C(7)	119.8(10)
S(1)-Hg(1)-Br(1)	113.26(6)	C(10)-C(9)-C(8)	122.3(10)
S(2)#1-Hg(1)-Br(1)	121.07(6)	C(9)-C(10)-C(11)	118.3(9)
C(1)-P(1)-C(13)	110.8(4)	C(12)-C(11)-C(10)	121.0(9)

C(1)-P(1)-C(7)	106.9(4)	C(11)-C(12)-C(7)	120.3(9)
C(13)-P(1)-C(7)	104.8(4)	C(18)-C(13)-C(14)	119.1(8)
C(1)-P(1)-S(1)	118.3(3)	C(18)-C(13)-P(1)	120.9(7)
C(13)-P(1)-S(1)	105.9(3)	C(14)-C(13)-P(1)	120.0(6)
C(7)-P(1)-S(1)	109.3(3)	C(15)-C(14)-C(13)	119.7(9)
C(1)-P(2)-C(19)	109.4(4)	C(14)-C(15)-C(16)	121.0(9)
C(1)-P(2)-C(25)	105.3(4)	C(17)-C(16)-C(15)	119.4(9)
C(19)-P(2)-C(25)	108.8(4)	C(16)-C(17)-C(18)	121.6(9)
C(1)-P(2)-S(2)	114.0(3)	C(13)-C(18)-C(17)	119.3(9)
C(19)-P(2)-S(2)	109.8(3)	C(24)-C(19)-C(20)	119.6(8)
C(25)-P(2)-S(2)	109.4(3)	C(24)-C(19)-P(2)	120.6(7)
P(1)-S(1)-Hg(1)	94.70(10)	C(20)-C(19)-P(2)	119.8(7)
P(2)-S(2)-Hg(1)#2	106.80(11)	C(21)-C(20)-C(19)	119.7(10)
C(6)-N(1)-C(2)	118.3(7)	C(20)-C(21)-C(22)	122.1(11)
C(6)-N(1)-Hg(1)	114.0(6)	C(23)-C(22)-C(21)	117.6(10)
C(2)-N(1)-Hg(1)	125.4(5)	C(22)-C(23)-C(24)	121.4(10)
C(2)-C(1)-P(2)	118.0(6)	C(19)-C(24)-C(23)	119.6(10)
C(2)-C(1)-P(1)	116.8(6)	C(30)-C(25)-C(26)	119.6(9)
P(2)-C(1)-P(1)	125.1(5)	C(30)-C(25)-P(2)	121.7(8)
N(1)-C(2)-C(3)	119.3(7)	C(26)-C(25)-P(2)	118.5(7)
N(1)-C(2)-C(1)	118.6(7)	C(27A)-C(26)-C(25)	120.0(10)
C(3)-C(2)-C(1)	122.1(7)	C(26)-C(27A)-C(28)	119.3(11)
C(4)-C(3)-C(2)	120.2(8)	C(29)-C(28)-C(27A)	121.3(10)
C(3)-C(4)-C(5)	120.4(9)	C(28)-C(29)-C(30)	120.4(11)
C(4)-C(5)-C(6)	117.0(8)	C(25)-C(30)-C(29)	119.4(10)
N(1)-C(6)-C(5)	124.7(8)	N(1L)-C(1L)-C(2L)	174(2)

Symmetrieoperatoren zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome:

#1 x,y+1,z

#2 x,y-1,z



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der durchgeführten Untersuchungen war die Klärung der Fragestellung inwieweit sich polyfunktionelle Ligandensysteme zum Aufbau mehrkerniger Komplexe nutzen lassen. Dafür wurden beispielhaft die Ligandensysteme Bis(diorganochalkogenophosphoryl)amin und –methan, sowie der Thiocyanat-Ligand ausgewählt.

Aus ersten Ergebnissen mit Thiocyanat-Liganden ließen sich Verbindungen des Typs  $[K(18\text{-Krone-}6)\text{Cp}^{*(\text{Bz})}_2\text{Ln}(\text{NCS})_2]_\infty$  **1-3** strukturell aufklären. Es gelangen die Darstellungen mehrkernige Komplexe der Lanthanoide mit Alkaliionen unter Ausbildung polymerer Kettenstrukturen. Das Thiocyanation als ambidenter Ligand mit zwei unterschiedlichen Donoratomen führt zu einer einheitlichen Produktbildung im Sinne des *Pearson*-Konzepts. Durch dessen konsequente Anwendung gelingt die Synthese des ersten mit Thiocyanat-Liganden verbrückten Heterometallkomplexes von Seltenen Erden und Quecksilber  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4\text{Y}(\text{NCS})(\text{thf})_3]_\infty$  **4**. Bislang waren Heterometallkomplexe des Quecksilbers nur mit Kobalt<sup>[93-96]</sup> und Eisen<sup>[97]</sup> bekannt. Aus der Sicht der Lanthanoide gibt es Bestrebungen Komplexe mit Übergangmetallen darzustellen, so gelang es z. B. *Shore et al.*<sup>[4]</sup> cyanidhaltige Verbindungen mit Samarium, Erbium oder Ytterbium und Nickel, Palladium oder Platin strukturell zu untersuchen. Man beobachtet dabei wie in Verbindung **4** die Ausbildung eindimensionaler Kettenstrukturen in denen die Cyanid-Liganden linear die Metallionen verbrücken.

Im Rahmen der Untersuchungen von Reaktionen mit Bis(diorganochalkogenophosphoryl)amin und –methan als Liganden wurden teils deren neutrale Spezies ( $[(\text{dppaSH})(\text{thf})]$  **10** und  $\alpha\text{-dpppS}_2\text{H}$  **13**) und wo diese schon bekannt waren, deren Salze ( $[\text{Na}(\text{dppaS}_2)]_\infty$  **5**,  $[\text{Na}(\eta^2\text{-}\alpha\text{-dpppaS}_2)(\text{thf})_3]$  **14** und **15**) strukturell aufgeklärt und charakterisiert. Umsetzungen mit Lanthanoiden führten zum monomeren Komplex  $[(\eta^3\text{-dppaS}_2)\text{YBr}_2(\text{thf})_2]$  **6**, der wie von *Geissinger* <sup>[38]</sup> für andere Elemente der Lanthanoide gezeigt, eine weitgefächerte Folgechemie zulässt. Die Umsetzungen des Aminligandensystems mit Quecksilberdibromiden erfolgte überwiegend mit dem neutralen Liganden unter Ausbildung mononuklearer Komplexe im Sinne einer Lewis-Säure-Base-Adduktbildung (Verbindungen **7**, **11** und **12**). Die Komplexe sind

im Gegensatz zu den Methanligandensystemen<sup>[75, 76]</sup> mit Wasserstoffbrückenbindungen untereinander vernetzt.

Die von *Vidović* verbesserte Synthese<sup>[77]</sup> des 2-(Bis(diphenylthiophosphoryl))-methylpyridin-Liganden<sup>[98]</sup> resultiert in einer erhöhten Verfügbarkeit. Erstmals konnte durch Umsetzungen des Liganden mit Quecksilberdibromid eine  $\eta^3$ -artige Koordinationsform bei dem neutralen Ligandensystem beobachtet werden. Zudem weist das Quecksilber(II)ion in Verbindung **16**  $[(\eta^3\text{-}\alpha\text{-dpppS}_2\text{H})\text{Hg}(\mu\text{-Br})_2[\text{Hg}_2\text{Br}_6]]$  einen ungewöhnlichen Koordinationspolyeder auf. Die fünffache Koordination ist aufgrund der langen Quecksilber-Brom-Bindung besser als [4+1] zu beschreiben. Die Aufgabenstellung, mehrkernige Komplexe der Ligandensysteme zu synthetisieren, ist in Verbindung **16** mit einem neutralen Liganden realisiert worden.

Mit Hilfe des deprotonierten Liganden gelingt in Verbindung **17**  $[(\text{dpppS}_2)\text{HgBr}]_\infty$  die Verbrückung mehrerer Quecksilberzentren zu einer polymeren Kettenstruktur. Anders als in Verbindung **16** verbrückt dabei der Ligand mit einem Schwefeldonoratom zu einem benachbarten Quecksilberkation. Der Übergang der Hybridisierung von  $\text{sp}^3$  auf  $\text{sp}^2$  im deprotonierten Liganden verhindert die  $\eta^3$ -artige Koordination an dasselbe Quecksilberion, da nun die drei Teilfragmente des Liganden in einer Ebene liegen und so nur noch einfach chelatisieren können. Der nicht mehr an der Koordination beteiligte Arm des Liganden stellt die Bindung zum nächsten Quecksilberkomplex her und bildet somit die eindimensionale Kettenstruktur aus.

Zusammenfassend lassen sich einige Schlüsse aus den Ergebnissen dieser Arbeit ziehen:

Werden in Gegenwart von Quecksilber(II)bromiden neutrale Ligandensysteme mit  $\eta^2$ -artiger Koordinationsform eingesetzt, entstehen nur einkernige Komplexe. Erst die Modifikation des Ligandenbackbone und die damit verbundene Einführung einer dritten Koordinationsstelle führen wie in Verbindung **16** gezeigt zur Bildung eines mehrkernigen Komplexes. Der neutrale Ligand koordiniert über alle drei Donoratome an das Quecksilber(II)ion und besetzt damit drei der für gewöhnlich insgesamt vier freien Koordinationsstellen. Da der Ligand nicht zum Ladungsausgleich des Zentralatoms beiträgt, verbleibt eine freie Koordinationsstelle aber zwei positive Ladungen. Das Quecksilber(II)kation bildet eine starke Bindung zu einem Bromidliganden aus, vermag aber zu einem weiteren Bromidliganden nur noch einen schwachen Kontakt herzustellen.

Der  $\alpha$ -dpppS<sub>2</sub>H-Ligand weist ein großes Potential zur Bildung mehrkerniger Komplexe der späten Übergangsmetalle auf. Über den Austausch der Chalkogenatome gegen schwere Homologe der sechsten Hauptgruppe sollte die Stabilität der Komplexe weiter erhöht werden können. Gleichzeitig bietet der Ligand entweder die Möglichkeit im neutralen Zustand  $\eta^3$ -artig an ein Zentralatom oder im deprotonierten Zustand  $\eta^2$ -artig an ein Zentralatom und weiteres Metallzentrum zu binden.

Für die Bildung mehrkerniger Komplexe der Seltenen Erden ist das Ligandensystem in dieser Form nur schlecht geeignet. Sämtliche Untersuchungen dieser und anderer Arbeiten<sup>[99]</sup> haben bisher keinen Hinweis ergeben, dass das Bis(diorganochalkogenophosphoryl)amin und -methanligandensystem kausal an der Bildung eines mehrkernigen Komplexes beteiligt war. Während alle homoleptischen Verbindungen der Lanthanoide mit diesen Ligandensystemen mononuklear sind, weisen die mehrkernigen Komplexe stets einen weiteren Liganden auf, der die Verbrückung ausbildet. Im Fall von Verbindung **9** ist es das Hydrogencarbonatanion, bei *Geissinger* <sup>[38]</sup> ist es ein Oxasilylamidoligand und bei *Platzer* und *Rudler* <sup>[73]</sup> sind es chirale Carbonsäureanionen.

Löst man sich von den Bis(diorganochalkogenophosphoryl)amin und -methanligandensystemen und analysiert Verbindungen mit höheren Aggregationszuständen, so findet man hier Liganden deren Donoratome eine hohe Ladungsdichte aufweisen. Bei  $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})(\mu\text{-CN})_3]$ <sup>[100]</sup> und  $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\mu\text{-CN})_6]$ <sup>[101]</sup> handelt es sich um ringförmige Komplexe in denen Cyano-Liganden die Verknüpfung der Metallzentren übernehmen. Natürlich gibt es auch Ausnahmen in denen verbrückende Liganden große und leichtpolarisierbare Donoratome besitzen, wie zum Beispiel den Cluster  $[\text{Cp}^*_6\text{Sm}_6\text{Se}_{11}]$ <sup>[102]</sup> mit interstitiellem Selenatom oder der Cluster  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_6\text{Yb}_6(\mu_3\text{-I})_8][\text{Li}(\text{thf})_4]$ <sup>[103]</sup>. In letzterem scheint die niedrige Ladungsdichte am weichen Ytterbium(II)ion in dem symmetrischen und dianionischen Cluster durch die Ligandenhülle ausreichend kompensiert.

Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob der Austausch der Schwefel- gegen Sauerstoffatome die Trennung zwischen chelatisierenden und verbrückenden Liganden aufheben können. Zumindest für die schwefelhaltigen Methanligandensysteme scheint ansonsten die Aufgabe in der Lanthanoidclusterchemie auf die Rolle eines Cp-Analogons beschränkt. Die Liganden, die in der Münzmetallchemie hervorragend geeignet sind Cluster zu

bilden, vermögen bei den Seltenen Erden nicht in mehrkernige Verbindungen integriert zu werden. Bei der Bildung von Heterometallkomplexen scheint wie in Verbindung **1** bis **4** gezeigt, die flexible Koordinationsmöglichkeit durch ambidente Liganden mit unterschiedlichen Donoratomen entscheidend. Ligandensystemen die unterschiedliche Chalkogenatome enthalten, sollten die Separierung zwischen Lanthanoid- und Übergangsmetallkomplexen überwinden können.

## 7 Anhang

### 7.1 Verzeichnis der Verbindungen

- 1** [K(18-Krone-6)Cp\*<sub>2</sub>Yb(NCS)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>
- 2** [K(18-Krone-6)Cp<sup>Bz</sup><sub>2</sub>Yb(NCS)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>
- 3** [K(18-Krone-6)Cp<sup>Bz</sup><sub>2</sub>Y(NCS)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>
- 4** [Hg(SCN)<sub>4</sub>Y(NCS)(thf)<sub>3</sub>]<sub>∞</sub>
- 5** [Na(dppaS<sub>2</sub>)]<sub>∞</sub>
- 6** [(η<sup>3</sup>-dppaS<sub>2</sub>)YBr<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] · ½ THF
- 7** [(η<sup>2</sup>-dppaS<sub>2</sub>H)HgBr<sub>2</sub>]
- 8** [(dppaS<sub>2</sub>)(NHC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>C(NHPh)]
- 9** [(η<sup>2</sup>-dppaO<sub>2</sub>)Sm(μ<sub>2</sub>-dppaO<sub>2</sub>)(μ<sub>2</sub>-HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]
- 10** [(dppaSH)(thf)]
- 11** [(η<sup>2</sup>-dppaSH)HgBr<sub>2</sub>]
- 12** 2[(η<sup>2</sup>-dppaSH)HgBr<sub>2</sub>] · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>
- 13** α-dpppS<sub>2</sub>H
- 14** [Na(η<sup>2</sup>-α-dpppS<sub>2</sub>)(thf)<sub>3</sub>]
- 15** [Na(η<sup>2</sup>-α-dpppS<sub>2</sub>)(thf)<sub>3</sub>] · 2 THF
- 16** [Hg(η<sup>3</sup>-α-dpppS<sub>2</sub>)(μ-Br)<sub>2</sub>][Hg<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>]
- 17** [Hg(dpppS<sub>2</sub>)Br]<sub>∞</sub>

## 7.2 Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1-1: Das Ligandensystem Bis(diorganochalkogenophosphoryl)amin und -methan	5
Abbildung 1-2: Mesomere Grenzstrukturformeln der Bis(diorganochalkogenophosphoryl)amide	6
Abbildung 1-3: Unterschiedliche Koordinationsformen des protonierten und deprotonierten dppaE <sub>2</sub> -Liganden	6
Abbildung 2-1: Beispiel für mehrkernige Heterometall-Komplexe der Lanthanoide (Ln = La, Nd, Eu, Ho, Yb, Lu)	9
Abbildung 3-1: Die Struktur von <b>1</b> in der asymmetrischen Einheit	11
Abbildung 3-2: Polymere Kettenstruktur von Verbindung <b>1</b>	12
Abbildung 3-3: Die Strukturen von <b>2</b> und <b>3</b> in der asymmetrischen Einheit	14
Abbildung 3-4: Polymere Kettenstruktur von Verbindung <b>2</b>	15
Abbildung 3-5: Seitliche Ansicht der polymeren Kettenstrukturen der	17
Abbildung 3-6: Ausschnitt der Struktur von Verbindung <b>4</b> im Kristall	19
Abbildung 3-7: Die Koordinationssphäre von Y(1), Ansicht von oben und von der Seite	20
Abbildung 3-8: Die Koordinationssphäre von Hg(1)	21
Abbildung 3-9: Senkrechter Blick auf die 2-dimensionale Polymerstruktur von Verbindung <b>4</b> im Kristall	22
Abbildung 3-10: Seitenansicht der 2-dimensionalen Polymerstruktur von <b>4</b>	22
Abbildung 3-11: Die Struktur von <b>5</b> in der asymmetrischen Einheit	23
Abbildung 3-12: Ausschnitt aus der polymeren Kettenstruktur von <b>5</b>	24
Abbildung 3-13: Koordinationspolyeder von <b>5</b> in der Kettenstruktur	26
Abbildung 3-14: Die Struktur von <b>6</b> in der asymmetrischen Einheit	27
Abbildung 3-15: Die Struktur von <b>7</b> in der asymmetrischen Einheit	29
Abbildung 3-16: Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung in Verbindung <b>7</b>	31
Abbildung 3-17: Die Struktur von <b>8</b> in der asymmetrischen Einheit	32
Abbildung 3-18: Die Struktur von <b>9</b> im Kristall	34
Abbildung 3-19: Seitenverknüpfte Koordinationspolyeder in Verbindung <b>9</b>	35
Abbildung 3-20: Die Struktur von <b>10</b> im Kristall	36
Abbildung 3-21: Die Struktur von <b>11</b> in der asymmetrischen Einheit	38
Abbildung 3-22: Die Struktur von <b>13</b> in der asymmetrischen Einheit	41

Abbildung 3-23: Die Struktur von <b>14</b> in der asymmetrischen Einheit	43
Abbildung 3-24: Der Koordinationssphäre von Na(1)	44
Abbildung 3-25: Die Struktur von <b>16</b> im Kristall	45
Abbildung 3-26: Die Struktur von <b>17</b> in der asymmetrischen Einheit	48
Abbildung 3-27: Ausschnitt aus der polymeren Kettenstruktur von <b>17</b>	49

### 7.3 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Bz	Benzyl
CCD	Charge Coupled Device
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cp*H	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien
Cp <sup>Bz</sup>	Benzyltetramethylcyclopentadienyl
Cp <sup>Bz</sup> H	Benzyltetramethylcyclopentadien
DME	Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
dppaSH	Diphenylthiophosphoryl(diphenylphosphan)amin
dppaS <sub>2</sub> H	Bis(diphenylthiophosphoryl)amin
α-dpppS <sub>2</sub> H	2-(Bis(diphenylthiophosphoryl))methylpyridin
DTPA	Diethylen-triamin- <i>N,N,N',N'',N'''</i> -pentaacetat
<i>i</i>	<i>iso</i>
IPDS	Image Plate Diffraction System
i. Vak.	im Vakuum
(18-Krone-6)	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
L	Ligand
Ln	Lanthanoid
Me	Methyl
<i>n</i>	<i>neo</i>
NMR	Kernmagnetische Resonanz
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur
<i>t</i>	<i>tertiär</i>
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N',N'',N'''</i> -Tetramethylethylendiamin
TMS	Trimethylsilyl / Tetramethylsilyl (NMR)
Tris	Tris(trimethylsilylmethyl)



## 7.4 Liste der Publikationen

### Veröffentlichungen in Fachzeitschriften:

1. C. Ackerhans, H. W. Roesky, T. Labahn, J. Magull, Synthesis and structure of a tetrahydroxydisilane and a trihydroxycyclosiloxane with all the OH functions in cis position, *Organometallics* 21 (2002) 3671-3674
2. I. Emme, S. Redlich, T. Labahn, J. Magull, A. de Meijere, Tetra- and pentacyclopropylcyclopentadiene – Two new donor-substituted ligands for metal complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 786
3. F. Diedrich, C. Ebker, U. Klingebiel, C. Reiche, T. Labahn, J. Magull, M. Noltemeyer, N,N'-bis(silyl)ethylenediamines and 1,3-diaza-2-silylcyclopentanes – Synthesis, reactions, crystal structures, *Z. Naturforschung* 57 (2002) 99-106
4. M. W. Nötzel, K. Rauch, T. Labahn, A. de Meijere, Cyclopropyl building blocks for organic synthesis, part 75. Domino reactions of amidines with methyl-2-chloro-2-cyclopropylideneacetate as an efficient access to cyclobutene-annelated pyrimidones, *Org. Lett.* 4 (2002) 839-841
5. M. W. Nötzel, T. Labahn, M. Es-Sayed, A. de Meijere, A new efficient access to thiazoline-4-carboxylates and cysteine derivatives incorporating cyclopropyl groups, *Eur. J. Org. Chem.* 16 (2001) 3025-3030
6. H. Hatop, M. Schiefer, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, T. Labahn, Synthesis and structure of  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CAIF}_2)_2(\mu\text{-O})\text{Li}_2(\text{THF})_4]$  and  $[\{\text{Li}(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CAIF}_3(\text{THF})\}_3\text{LiF}(\text{THF})]$ , *Organomet.* 20 (2001) 2643-2646

7. J. J. Schneider, D. Spickermann, D. Blaser, R. Böse, P. Rademacher, T. Labahn, J. Magull, C. Janiak, N. Seidel, K. Jakob, A  $\pi$ -Stacked organometallic propeller: Experimental and theoretical studies on reactivity and bonding in the  $\pi$ -arene-bridged nickel tripledecker  $[\{(\eta^5\text{-Me}_4\text{EtC}_5)\text{Ni}\}_2(\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclene})]$ , *Eur. J. Inorg. Chem.* 5 (2001) 1371-1382
8. I. Emme, T. Labahn, A. de Meijere, Synthesis and structure analysis of tricarbonyl[tetrakis(1'-methylcyclopropyl)cyclobutadiene]iron(0), *J. Organomet. Chem.* 624 (2001) 110-113
9. S. Müller, T. Labahn, A. de Meijere, Preparation and structural features of new dialkylamino-substituted cyclopropylidenepentacarbonyl-chromium complexes *J. Organomet. Chem.* 617 (2001) 318-321
10. J. J. Schneider, D. Spickermann, T. Labahn, J. Magull, M. Fontani, F. Laschi, P. Zanello, Mono-, di-, and trimetallic complexes of the nonalternating polycondensed  $\pi$ -perimeter decacyclene,  $\text{C}_{36}\text{H}_{18}$ : Synthesis, structure, and spectroelectrochemistry of  $[\{(\eta^5\text{-Me}_4\text{EtC}_5)\text{Co}\}(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_{36}\text{H}_{18})]$ , *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 3686-3691
11. C. Böhm, M. Schinnerl, C. Bubert, M. Zabel, T. Labahn, E. Parisini, O. Reiser, A new strategy for the stereoselective synthesis of 1,2,3-trisubstituted cyclopropanes, *Eur. J. Org. Chem.* 16 (2000) 2955-2965
12. M. W. Nötzel, M. Tamm, T. Labahn, M. Noltemeyer, M. Es-Sayed, A. de Meijere, A new and efficient access to oxazoline-5-carboxylates and amino acid derivatives with cyclopropyl groups, *J. Org. Chem.* 65 (2000) 3850-3852
13. H. Hatop, H. W. Roesky, T. Labahn, A. Fischer, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, Synthesis and structures of new organoaluminium fluorides, *Organomet.* 19 (2000) 937-940

14. A. de Meijere, K. Ernst, B. Zuck, M. Brandl, S. I. Kozhushkov, M. Tamm, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, T. Labahn, Cyclopropyl building blocks for organic synthesis, 53 – Convenient synthesis of novel  $\alpha$ - and  $\beta$ -amino acids with spiropentyl groups, *Eur. J. Org. Chem.* 11 (1999) 3105-3115
15. H. Schirmer, T. Labahn, B. Flynn, Y. T. Wu, A. de Meijere, Tricarbonyl(dihydroazepinyl)chromium complexes and methylenepyrrolidines from (2'-dimethylaminoethenyl)carbenechromium complexes, *Synlett* 12 (1999) 2004-2006
16. A. de Meijere, H. Nüske, M. Es-Sayed, T. Labahn, M. Schroen, S. Bräse, New efficient multicomponent reactions with C-C coupling for combinatorial application in liquid and on solid phase, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 3669-3672
17. T. Labahn, A. Mandel, J. Magull, On the insertion into the lanthanide-carbon bond. Synthesis and structure of  $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NNO})]_2$  and  $[\text{K}(18\text{-crown-6})(\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{NCS})_2)]_\infty$ , *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625 (1999) 1273-1277
18. V. N. Belov, C. Funke, T. Labahn, M. Es-Sayed, A. de Meijere, Cyclopropyl building blocks in organic synthesis, 50 – An easy bicyclic peptides with an octahydro[2H]pyrazino[1,2- $\alpha$ ]pyrazine skeleton, *Eur. J. Org. Chem.* 6 (1999) 1345-1356
19. H. Schirmer, M. Dütsch, F. Stein, T. Labahn, B. Knieriem, A. de Meijere, Highly substituted spiro[4.4]nonatrienes from a  $\beta$ -amino-substituted  $\alpha,\beta$ -unsaturated Fischer carbene complex and three molecules of an arylalkyne, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 1285-1287

20. H. Hatop, H. W. Roesky, T. Labahn, C. Röpken, G. M. Sheldrick, M. Bhattacharjee, Formation of very weakly interacting organometallic cation-anion systems using Pearson's HSAB concept: Synthesis and structures of  $[\text{Ag}(\text{toluene})_3]^+[\{((\text{SiMe}_3)_3\text{C})_2\text{Al}_2\text{F}_5\}_2\text{Li}]^-$  and  $[\text{AlF}_2(\text{THF})_4]^+[\{(\text{SiMe}_3)_3\text{C}\}_2\text{Al}_2\text{F}_5]^-$ , *Organomet.* 17 (1998) 4326-4328

## 7.5 Literatur

- [1] J. G. Bednorz, K. A. Müller, M. Takashige, *Science* 236 (1987) 73.
- [2] R. M. Rocklage, A. D. Watson, M. J. Carvlin, *Magnetic Resonance Imaging, Vol. 1*, Mosby Year Book, St. Louis 1992.
- [3] U. Schaller, *Dissertation, Universität Göttingen* (2000) .
- [4] D. W. Knoepfel, J. Liu, E. A. Meyers, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 4828.
- [5] E. E. Castellano, *Inorg. Chim Acta* 146 (1988) 123.
- [6] R. E. Marsh, *Inorg. Chim. Acta* 161 (1989) 1.
- [7] S. A. Cotton, *Coord. Chem.* 160 (1997) 93.
- [8] P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 51.
- [9] K. H. den Haan, J. H. Teuben, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 103 (1984) 333.
- [10] G. Jeske, L. E. Schock, P. N. Swepston, H. Schuhmann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 8103.
- [11] G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schuhmann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 8091.
- [12] W. E. Piers, P. J. Shapiro, E. E. Bunel, J. E. Bercaw, *Synlett* 74 (1990) .
- [13] R. Taube, H. Windisch, *J. Organomet. Chem.* 472 (1994) 71.
- [14] Y. Li, P.-F. Fu, T. J. Marks, *Organometallics* 13 (1994) 439.
- [15] K. N. Harrison, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 9220.
- [16] H. Schuhmann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* 95 (1995) .
- [17] F. T. Edelman, in W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Eds.): *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Pergamon, Oxford 1995.
- [18] W. J. Evans, A. L. Wayda, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1981) 706.
- [19] T. Labahn, A. Mandel, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625 (1999) 1273.
- [20] A. Mandel, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 622 (1996) 1913.
- [21] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *Organometallics* 10 (1991) 134.
- [22] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533.
- [23] J. L. Burmeister, *Coord. Chem. Rev.* 106 (1990) 77.
- [24] W. G. Jackson, S. Cortez, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 1921.
- [25] F. T. Edelman, *Angew. Chem.* 107 (1995) 2647.
- [26] D. C. Bradley, *Chem. Rev.* 89 1317.
- [27] L. G. Hubert-Pfalzgraf, *New J. Chem.* 11 (1987) 663.

- [28] L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Appl. Organomet. Chem.* **6** (1992) 627.
- [29] J. Magull, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **615** (1992) 77.
- [30] J. Magull, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **615** (1992) 81.
- [31] M. Rietzel, H. W. Roesky, K. V. Katti, H. G. Schmidt, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, M. C. R. Symons, A. Abu-Raqabah, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1990) 2387.
- [32] E. N.-M. Ho, W.-T. Wong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 915.
- [33] M. Valderrama, R. Contreras, P. Munoz, M. P. Lamata, D. Carmona, F. J. Lahoz, S. Elipe, L. A. Oro, *J. Organomet. Chem.* **633** (2001) 182.
- [34] M. Valderrama, R. Contreras, M. P. Lamata, F. Viguri, D. Carmona, F. J. Lahoz, S. Elipe, L. A. Oro, *J. Organomet. Chem.* **607** (2000) 3.
- [35] V. Garcia-Montalvo, J. Novosad, P. Kilian, J. D. Woollins, A. M. Slawin, P. G. y Garcia, M. Lopez-Cardoso, G. Espinosa-Perez, R. Cea-Olivares, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 1025.
- [36] C. P. Huber, M. L. Post, O. Siiman, *Acta Cryst. B34* (1978) 2629.
- [37] H. Rudler, B. Denise, J. R. Gregorio, J. Vaissermann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1997) 2299.
- [38] M. Geissinger, *Dissertation, Universität Göttingen* (1998) .
- [39] C. G. Pernin, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **39** (2000) 1222.
- [40] E. Sinn, C. M. Harris, *Coord. Chem. Rev.* **4** (1969) 391.
- [41] G. Condorelli, I. Fragala, S. Giuffrida, A. Cassol, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **412** (1975) 251.
- [42] A. Chisari, A. Musumeci, M. Vidali, A. Seminara, *Inorg. Chim. Acta* **81** (1984) 19.
- [43] A. J. Blake, R. O. Gould, C. M. Grant, P. E. Y. Milne, S. Parsons, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 485.
- [44] 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** (1995) 9600.
- [45] H. Schuhmann, I. Albrecht, J. Löbel, E. Hahn, M. B. Hossain, D. van der Helm, *Organometallics* **5** (1986) 1296.
- [46] H. Schuhmann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **95** (1986) 865.
- [47] M. D. Rausch, M. K. J., J. L. Atwood, J. A. Weeks, W. E. Hunter, H. G. Brittain, *Organometallics* **5** (1986) 1281.
- [48] A. L. Wayda, W. J. Evans, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2190.

- [49] H. Arai, Y. Suzuki, N. Matsumura, T. Takeuchi, A. Ouchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62** (1989) 2530.
- [50] G. Depaoli, P. Ganis, P. L. Zanonato, *Polyhedron* **12** (1993) 1933.
- [51] L. Yue-Jun, Z. Qi-Xiu, X. Then-Hua, X. Guang-Xian, H. Yu-Zhen, M. Jie-Seng, *Acta Chim. Sinica* **50** (1992) 756.
- [52] L. Yue-Jun, Z. Qi-Xiu, X. Zhen-Hua, H. Guang-Xian, H. Yu-Zhen, I. S. Butler, *J. Chem. Cryst.* **24** (1994) 577.
- [53] A. J. Freeman, R. E. Watson, *Phys. Rev.* **127** (1962) 2058.
- [54] W. A. Herrmann, R. Anwander, W. Scherer, F. C. Munck, *J. Organomet. Chem.* **462** (1993) 163.
- [55] V. K. Belskii, Y. K. Gunko, G. D. Soloveichik, B. M. Bulychev, *Organomet. Chem. USSR* **4** (1991) 281.
- [56] R. Anwander, W. A. Herrmann, in J. D. Dunitz, K. Hafner, K. N. Houk, S. Ito, J.-M. Lehn, K. N. Raymond, C. W. Rees, J. Thiem, F. Vögtle (Eds.): *Top. Curr. Chem.*, Vol. 179, Springer, Berlin Heidelberg 1996, p. 8.
- [57] J. Pickardt, S. Dechert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999) 153.
- [58] R. Cea-Olivares, H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **42b** (1987) 1507.
- [59] A. M. Z. Slawin, J. Ward, D. J. Williams, J. D. Woolins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun* (1994) 421.
- [60] H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **37b** (1982) 1491.
- [61] S. W. Magennis, S. Parsons, A. Corval, J. D. Woolins, Pikramenou, *Chem. Comm.* (1999) 61.
- [62] I. Rodriguez, C. Alvarez, J. Gomez-Lara, R. A. Toscano, N. Platzter, C. Mülheim, R. Cea-Olivares, H. Rudler, *Chem. Comm.* (1987) 1502.
- [63] N. Platzter, H. Rudler, C. Alvarez, L. Barkaoui, B. Denise, N. Goasdoue, M.-N. Rager, J. Vaissermann, J.-C. Daran, *Bull. Soc. Soc. Chim. Fr.* **132** (1995) 95.
- [64] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Vol. 33, de Gruyter, Berlin; New York 1985.
- [65] D. Grdenic, *Q. Rev. Chem. Soc.* **19** (1965) 303.
- [66] A. J. Blake, W.-S. Li, V. Lippolis, A. Taylor, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 2931.
- [67] M. Herceg, D. Matkovic-Calogovic, *Acta Crystallogr., Sect. C (Cr. Str. Comm.)* **48** (1992) 1779.
- [68] C. Janiak, T. M. Klapöthke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin New York 1999.

- [69] R. Duchateau, C. T. van Wee, A. Meetsma, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 4931.
- [70] M. Wedler, M. Noltemeyer, U. Pieper, H. G. Schmidt, D. Stalke, F. T. Edelmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **102** (1990) 894.
- [71] M. Wedler, A. Recknagel, J. W. Gilje, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **426** (1992) 295.
- [72] M. Wedler, F. Knösel, U. Pieper, D. Stalke, F. T. Edelmann, H.-D. Amberger, *Chem. Ber.* **125** (1992) 2171.
- [73] C. Alvarez, L. Barkaoui, N. Goasoue, J. C. Daran, N. Platzter, H. Rudler, J. Vassermann, *Chem. Comm.* (1989) 1507.
- [74] Haaland, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1017.
- [75] T. S. Lobana, R. Singh, S. M. Sandhu, *J. Coord. Chem.* **24** (1991) 29.
- [76] T. S. Lobana, M. K. Sandhu, M. J. Liddell, E. R. T. Tiekink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1990) 691.
- [77] D. Vidovic, *Diplomarbeit, Universität Göttingen* (2002) .
- [78] P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle, Vol. 2*, VCH, Weinheim 1987.
- [79] F. H. Allen, *Acta Cryst.* **B36** (1980) 81.
- [80] E. Bermejo, R. Carballo, A. Castineiras, R. Dominguez, C. Maichle-Mossmer, J. Strähle, *Polyhedron* **18** (1999) 3695.
- [81] D. C. Craig, Y. Farhangi, D. P. Graddon, N. C. Stephenson, *Cryst. Struct. Commun.* **3** (1974) 155.
- [82] P. Gonzalez-Duarte, A. Leiva, R. March, J. Pons, W. Clegg, X. Solans, A. Alvarez-Larena, J. F. Piniella, *Polyhedron* **17** (1998) 1591.
- [83] S. P. Perlepes, S. Kasselouri, A. Garoufis, F. Lutz, R. Bau, N. Hadjiliadis, *Polyhedron* **14** (1995) 1461.
- [84] J. R. Lechat, R. H. P. Francisco, C. Airoldi, *Acta Cryst.* **B36** (1980) 930.
- [85] P. Jutzi, F. X. Kohl, *J. Organomet. Chem.* **243** (1983) 119.
- [86] F. T. Wang, K. L. Najdzionek, K. L. Leneker, H. Wassermann, D. M. Braitsch, *Synth. React. Met.-Org. Chem.* **8** (1978) 119.
- [87] J. Kärcher, *COSMO - Programm zur Strategieplanung der Datensammlung mit Flächenzählern*, Bruker AXS 1998.
- [88] X-Area, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt 2000.
- [89] G. M. Sheldrick, *SADABS - Programm zur Absorptionskorrektur von Flächenzählerdaten*, Göttingen 1996.



- [90] L. Karle, I. Karle, *Acta Cryst.* 21 (1966) 849.
- [91] G. M. Sheldrick, *SHELXS. Program for Solution of Crystal Structures*, Göttingen 1997.
- [92] G. M. Sheldrick, *SHELXL. Program for the Refinement of Crystal Structures*, Göttingen 1997.
- [93] H. Kinoshita, M. Shimoi, A. Ouchi, S. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58 (1985) 2782.
- [94] H. Kinoshita, M. Shimoi, A. Ouchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59 (1986) 1253.
- [95] H. Kinoshita, A. Ouchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59 (1986) 3495.
- [96] H. Kinoshita, A. Ouchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 61 (1988) 1169.
- [97] Z. Zheng-Zhi, X. Hua-Ping, Z. Wei-Jun, J. Kuei-Yang, W. Ru-Ji, W. Hong-Gen, W. Yi, *J. Organomet. Chem.* 454 (1993) 221.
- [98] S. M. Nelson, M. Perks, B. J. Walker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* (1976) 1205.
- [99] F. H. Allen, S. Bellard, M. D. Brice, B. A. Cartwright, A. Doubleday, H. Higgs, T. Hummelink, B. G. Hummelink-Peters, O. Kennard, W. D. S. Motherwell, J. R. Rodgers, D. G. Watson, *Acta Cryst. B*35 (1979) 2331.
- [100] W. J. Evans, D. K. Drummond, *Organometallics* 7 (1988) 797.
- [101] Y. Obora, T. Ohta, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 3745.
- [102] W. J. Evans, G. W. Rabe, M. A. Ansari, J. W. Ziller, *Angew. Chem. Int. Ed.* 33 (1994) 2110.
- [103] S. P. Constantine, G. M. De Lima, P. B. Hitchcock, J. M. Keates, G. A. Lawless, *Chem. Commun.* (1996) 2421.

**Lebenslauf**

Name	Thomas Labahn
Geburtsdatum	15.07.1971
Geburtsort	Lübbecke
Eltern	Gerhard und Renate Labahn, geb. Holländer
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch
1978 - 1982	Ina-Seidel-Grundschule Espelkamp
1982 - 1991	Nathan-Söderblom-Gymnasium Espelkamp
Mai 1991	Allgemeine Hochschulreife
Oktober 1991	Beginn des Studiums der Chemie (Diplom) an der Georg-August-Universität Göttingen
April 1993 - März 1994	Grundwehrdienst in der 4. Kompanie des Panzerlehrbataillons 93 in Munster
Juni 1995	Diplomvorprüfung
November 1996 - Februar 1998	Diplomarbeit mit dem Titel „Röntgenstrukturanalytische Untersuchungen an cyclopropylsubstituierten Dienverbindungen und trans-2-Aminocyclopropan-carbonsäuren“ unter Anleitung von Prof. Dr. G. M. Sheldrick
Februar 1998	Diplomhauptprüfung
April 1998	Beginn der Dissertation bei Prof. Dr. J. Magull am Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen
30.10.2002	Promotionsprüfung