Synthese und Charakterisierung von Verbindungen der Lanthanoide mit σ-gebundenen Liganden

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

vorgelegt von
Anja Hofmeister

geboren in
Bad Karlshafen

Göttingen 2008

D7

Referent: Prof. Dr. J. Magull

Korreferent: Prof. Dr. U. Klingebiel

Tag der mündlichen Prüfung: 01.07.2008

0. Inhaltsverzeichnis

1.0 Einleitung ____ ***1***

1.1 Lanthanoidverbindungen in der Katalyse ____ ***2***

1.1.1 Die C-H-Aktivierung ____ ***2***

1.1.2 Lanthanocen-Katalysatoren in der selektiven organischen Synthese ____ ***5***

1.1.3 Lanthanoidkomplexe in der multifunktionalen asymmetrischen Katalyse ____ ***8***

1.2 Lanthanoidkomplexe für Transport und Trennung biologischer Substrate (Molecular Recognition and Chirality Sensing) [24] ____ ***10***

1.3 Lanthanoidhaltige Flüssigkristalle und Surfactants [27] ____ ***11***

1.4 Organometallchemie ____ ***12***

2.0 Aufgabenstellung ____ ***14***

3.0 Gang der Untersuchung ____ ***16***

3.1 Homoleptische Lanthanoidkomplexe mit σ-Arylliganden (Biphenylkomplexe) ____ ***16***

3.1.1 Reaktionen von Lanthanoidhalogeniden mit *2,2'*-Dilithiobiphenyl ***19***

3.1.1.1 Umsetzungen „*in situ*“ von lithiiertem *2,2*'-Dibrombiphenyl und Lanthanoidhalogeniden ____ ***19***

3.1.1.2 Lithiierung von *2,2'*-Dibrombiphenyl und Reaktion mit Lanthanoidsalzen ____ ***25***

3.1.1.3 Synthese und Struktur von $[Li(thf)_2]_3[Gd(biph)_3]$ 12 ____ ***35***

3.1.1.4 Umsetzung von Ytterbium(III)bromid im Überschuss mit lithiiertem Biphenylen ____ ***42***

3.1.2 Reaktion von Lanthanoidsalzen mit Di(TMEDA)-*2,2'*-Dilithio-biphenyl ____ ***47***

3.1.2.1 Umsetzungen mit einem Ligandenüberschuss ____ ***47***

3.1.2.2 Weitere Umsetzungen ____ ***53***

3.1.2.3 Versuche zur Synthese kleinerer $[Ln(biph)_n]$-Einheiten ____ ***54***

3.1.3 Zusammenfassung und Ausblick zur Synthese homoleptischer Lanthanoidkomplexe mit σ-Arylliganden ***56***

3.2 Homoleptische Lanthanoidkomplexe mit σ-Alkylliganden (Benzylkomplexe) ***57***

3.2.1 Lithiierung von Toluolderivaten und Reaktionen mit Lanthanoid(III)bromiden ***58***

3.2.1.1 Lithiierung von Toluol ***58***

3.2.1.2 Umsetzungen von $[Li(Bn)(tmeda)]_3$ 15 mit Lanthanoid(III)-bromiden ***62***

3.2.1.3 Lithiierung von *p*-Phenyltoluol ***70***

3.2.1.4 Umsetzung des lithiierten *p*-Phenyl-Toluols mit Europium(III)-bromid ***73***

3.2.2 Versuche zur Insertion kleiner Donormoleküle in die Lanthanoid-Kohlenstoff-Bindung der Benzylkomplexe ***73***

3.2.3 Zusammenfassung und Ausblick zur Synthese homoleptischer Lanthanoidkomplexe mit σ-Arylliganden ***74***

3.3 Heteroleptische Lanthanoidkomplexe mit *N*-Trimethylsilyl-*2,6*-dialkyl-anilinen ***76***

3.3.1 Umsetzungen von Lanthanoid(III)bromiden mit *N*-Trimethyl-silyl-*2,6*-dialkylanilinen ***77***

3.3.1.1 Lithiierung der *N*-Trimethylsilyl-*2,6*-dialkylaniline ***77***

3.3.1.2 Synthese und Struktur der Verbindung $[[Sm\{(NC_6H_3Me_2)\text{-}N\text{-}Si(Me)_3\}_3]\{Li(thf)_3\}(\mu\text{-}Br)] \times 2C_7H_8$ 19 ***78***

3.3.1.3 Synthese und Struktur der Verbindung $[\{Sm(\mu\text{-}Br)\{(NC_6H_3Me_2)\text{-}N\text{-}Si(Me)_3\}(thf)\}\{Li(\mu\text{-}Br)_2(thf)_2\}]_2$ 20 ***81***

3.3.1.4 Weitere Umsetzungen ***87***

3.3.2 Umsetzungen der Verbindungen 19 und 20 mit lithiiertem Biphenyl ***87***

3.3.3 Zusammenfassung und Ausblick zur Synthese heteroleptischer Lanthanoidkomplexe mit Amid- und Halogenidliganden ***87***

3.4 Reaktionen der Lanthanoide mit dem polypyrrolischem, „Schiff'schen-Base" Makrozyklus ($H_4[L^a]$ oder $H_4[L^b]$, mit a = Methyl-, b = Phenylsub-stituiert) ***89***

91

3.4.1 Umsetzungen von $H_4[L^{a/b}]$ mit Ytterbiumbromid ____ 97
3.4.2 Weitere Umsetzungen ____

3.5 Reaktionen der Lanthanoid(III)bromide mit dem Calix[4]pyrrol α,β,γ,δ-Octamethylporphinogen (H_4-OMPG) ____ 98
3.5.1 Umsetzungen mit niedervalentem Samarium(II)iodid ____ 99
3.5.2 Umsetzungen mit Erbium(III)bromid ____ 108
3.5.3 Weitere Umsetzungen ____ 111
3.5.4 Zusammenfassung und Ausblick zur Synthese von Lanthanoid-komplexen mit „Calix"-Pyrrolen ____ 111

4.0 Zusammenfassung und Ausblick ____ 112

5.0 Experimenteller Teil ____ 115
5.1 Allgemeines ____ 115
5.1.1 Arbeitstechnik ____ 115
5.1.2 Lösungsmittel ____ 115
5.1.3 Verwendete Ausgangsstoffe ____ 116
5.1.4 Spektroskopische und magnetische Untersuchungen, Elementaranalysen ____ 116
5.2 Darstellung von wasserfreien Ln(III)-Bromiden (Ln = Sm, Gd, Ho, Yb, Lu) [51] ____ 117
5.3 Darstellung von $YbI_2(THF)_x$ [177] ____ 118
5.4 Darstellung von *2,2'*-Dibrombiphenyl [60] ____ 119
5.5 Umsetzungen mit „*in situ*" erzeugtem, lithiiertem Biphenylid ____ 119
5.5.1 Umsetzungen von $LnBr_3$ mit *2,2'*-Dibrombiphenyl 1,2 : 1,0 in THF ____ 119
5.5.2 Umsetzungen von $LnBr_3$ mit *2,2'*-Dibrombiphenyl 1,2 : 1,0 in Toluol ____ 121
5.5.3 Umsetzungen von Lanthanoid(III)-bromiden (Ln = Sm, Gd) mit *2,2'*-Dibrombiphenyl in verschiedenen Äquivalentverhältnissen ____ 123
5.5.4 Weitere Umsetzungen von Lanthanoid(III)-bromiden mit *2,2'*-Dibrombiphenyl ____ 124
5.5.4.1 Reaktionen in Heptan ____ 124

5.5.4.1.1 Synthese von [$SmBr_3(thf)_4$] 1 _____
5.5.4.1.2 Umsetzungen von Ytterbium(III)bromid mit *2,2'*-Dibrombiphenyl _____ **124**
5.5.4.1.3 Umsetzung von Gadolinium(III)bromid mit *2,2'*-Dibrombiphenyl _____ **125**
5.5.4.1.4 Umsetzung von Samarium(III)bromid mit *2,2'*-Dibrombiphenyl _____ **126**
5.5.4.2 Reaktionen in Diethylether _____ **126**
5.5.4.2.1 Umsetzungen von Samarium(III)bromid mit *2,2'*-Dibrombiphenyl _____ **126**
5.5.4.2.2 Umsetzung von Gadolinium(III)bromid mit *2,2'*-Dibrombiphenyl _____ **127**
5.5.4.3 Reaktionen in THF _____ **128**
5.5.4.4 Reaktion von $SmI_2(thf)_x$ mit *2,2'*-Dibrombiphenyl in Toluol _____ **128**
5.5.4.5 Reaktionen von Lanthanoid(III)bromiden in Toluol _____ **129**
5.5.4.5.1 Umsetzung von Samarium(III)bromid mit *2,2'*-Dibrombiphenyl _____ **129**
5.5.4.5.2 Umsetzung von Dysprosium(III)bromid mit *2,2'*-Dibrombiphenyl _____ **129**
5.5.4.6 Umsetzungen mit elementarem Ytterbium _____ **129**
5.6 Umsetzungen mit isoliertem lithiiertem Biphenylid _____ **130**
5.6.1 Darstellung von [$Li_2(biph)(thf)_2]_2$ 11 _____ **130**
5.6.2 Darstellung von [$Li(thf)_2]_3[Gd(biph)_3]$ 12 _____ **130**
5.6.3 Darstellung von [$Li(Et_2O)_3]_2[Yb_4(biph)_2Br_8O]\cdot Et_2O$ 13 _____ **131**
5.7 Darstellung von *2,2'*-Dilithiobiphenyl [59] _____ **131**
5.7.1 Umsetzungen von *2,2'*-Dilithiobiphenyl mit Lanthanoid(III)-bromiden mit einem Überschuss des Liganden in Diethylether _____ **131**
5.7.2 Weitere Umsetzungen von Lanthanoid(III)-bromiden mit *2,2'*-Dilithiobiphenyl in verschiedenen Lösungsmitteln und Äquivalentverhältnissen _____ **134**
5.7.2.1 Reaktion in Diethylether mit einem Überschuss an Ln(III)-Bromid _____ **134**
5.7.2.2 Reaktion in THF, Umsetzung mit $NdBr_3$ _____ **135**
5.7.2.3 Reaktionen in Toluol, Umsetzung mit $LuBr_3$ _____ **135**

5.7.2.4 Reaktionen in Toluol, Umsetzung mit $SmBr_3$ ____ **135**
5.7.2.5 Reaktionen in Heptan ____ **135**
5.7.3 Umsetzungen der Lanthanoid(III)-bromide mit *„in situ“* erzeugtem *2,2'*-Dilithiobiphenyl ____ **136**
5.7.3.1 Reaktion von $GdBr_3$ ____ **136**
5.7.3.2 Reaktion von $SmBr_3$ ____ **137**
5.7.3.3 Reaktion von $YbBr_3$ ____ **137**
5.7.3.4 Reaktion von $NdBr_3$ ____ **137**
5.8 Umsetzungen von Lanthanoid(III)-bromiden mit Benzylliganden ____ **138**
5.8.1 Darstellung der Verbindung $[\{Eu(\mu\text{-}Bn)_4\}\{Li(tmeda)\}_2]$ 16a ____ **138**
5.8.2 Reaktionen anderer Lanthanoid(III)-salze mit unsubstituiertem Benzylliganden analog der Darstellung 5.8.1 ____ **139**
5.8.3 Weitere Umsetzungen von Lanthanoid(III)-salzen mit unsubstituierten Benzylliganden und THF ____ **140**
5.8.4 Umsetzungen mit substituierten Benzylliganden ____ **140**
5.8.4.1 Reaktionen mit *p*-Xylol:
Darstellung der Verbindung $[[Eu\{\mu\text{-}(p\text{-}MeBn)\}_4]\{Li(tmeda)\}_2]$ 16c **140**
5.8.4.2 Weitere Umsetzungen analog der Darstellung der Verbindung 16c ____ **141**
5.8.4.2.1 Reaktionen mit *m*-Xylol ____ **141**
5.8.4.2.2 Umsetzungen mit Mesitylen ____ **142**
5.8.4.3 Lithiierungen und Umsetzungen von *p*-Phenyltoluol
5.8.4.3.1 Reaktion von *p*-Phenyltoluol mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium und $EuBr_3$ ____ **142**
5.8.4.3.2 Reaktion von *p*-Phenyltoluol mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium und $EuBr_3$ ____ **143**
5.8.5 Versuche zur Insertion kleiner Donormoleküle in die Ln-C-Bindung der Benzylkomplexe ____ **143**
5.8.5.1 Reaktion der Verbindung $[\{Eu(\mu\text{-}Bn)_4\}\{Li(tmeda)\}_2]$ mit Lachgas ____ **143**
5.8.5.2 Reaktion von Lachgas mit der Reaktionslösung der Verbindung $[\{Eu(\mu\text{-}Bn)_4\}\{Li(tmeda)\}_2]$ ____ **143**
5.9 Darstellung von *N*-Trimethylsilyl-*2,6*-dimethylaniline und *N*-Trimethylsilyl-*2,6*-di-isopropylaniline [179] ____ **144**

5.9.1 Darstellung von
[[Sm{($NC_6H_3Me_2$)-*N*-Si(Me)$_3$}$_3$]{Li(thf)$_3$}(μ-Br)] x $2C_7H_8$ 19 _____ ***145***
5.9.2 Darstellung von
[{Sm(μ-Br){($NC_6H_3Me_2$)-*N*-Si(Me)$_3$}(thf)}{Li(μ-Br)$_2$(thf)$_2$}]$_2$ 20 _____ ***145***
5.9.3 Reaktion von *N*-Trimethylsilyl-*2,6*-di-isopropylaniline mit $SmBr_3$ ***146***
5.9.4 Reaktion von *N*-Trimethylsilyl-*2,6*-di-isopropylaniline mit $YbBr_3$ ***146***
5.10 Reaktionen der Verbindung 20 mit lithiiertem Biphenylid_____ ***147***
5.10.1 Umsetzung der Verbindung 20 mit *2,2'*-Dibrombiphenyl *„in situ“* ***147***
5.10.2 Umsetzung der Verbindung 20 mit *2,2'*-Dibrombiphenyl „in situ“ ***147***
5.10.3 Umsetzung der Verbindung 20 mit *2,2'*-Dibrombiphenyl _____ ***147***
5.11 Synthese von [2+2] Diiminodipyrromethan-Makrozyklen_____ ***148***
5.11.1 Synthese des Methyl-substituierten Liganden_____ ***148***
5.11.1.1 Darstellung von Dimethyldipyrromethan [155]_____ ***148***
5.11.1.2 Darstellung von *5,5'*-Bisformyl-*2,2'*-dimethyldipyrromethan [140, 141] _____ ***149***
5.11.1.3 Darstellung des Diiminodipyrromethan-Makrozyklus' $H_4[L^a]$ (a = Methyl-substituiert) [140, 141] _____ ***150***
5.11.2 Synthese des Phenyl-substituierten Liganden _____ ***150***
5.11.2.1 Darstellung von Diphenyldipyrromethan [181] _____ ***150***
5.11.2.2 Darstellung von *5,5'*-Bisformyl-*2,2'*-phenyldipyrromethan [140, 141] _____ ***151***
5.11.2.3 Darstellung des Diiminodipyrromethan-Makrozyklus' $H_4[L^b]$ (b = Phenyl-substituiert) [140, 141] _____ ***152***
5.11.3 Umsetzungen von Seltenerdhalogeniden mit dem Makrozyklus $H_4[L^a]$ _____ ***152***
5.11.3.1 Darstellung der Verbindung [{Yb($H_2[L^a]$)}(μ-OH)(H_2O)]$_2$ 21 _____ ***152***
5.11.3.2 Reaktion von Samarium(II)-diiodid mit $H_4[L^a]$ und $NaN(SiMe_3)_2$ als Deprotonierungsmittel _____ ***153***
5.11.3.3 Reaktionen von Ln(III)-bromiden mit $H_4[L^a]$ und $NaN(SiMe_3)_2$ als Deprotonierungsmittel _____ ***153***
5.11.3.4 Reaktionen von Seltenerdhalogeniden mit $H_4[L^a]$ und *n*-Butyllithium als Deprotonierungsmittel_____ ***154***

5.11.3.5 Reaktionen von Ln(III)-bromiden mit $H_4[L^a]$ und Natriumhydrid als Deprotonierungsmittel ___ **155**

5.11.4 Umsetzungen von Seltenerdhalogeniden mit dem Makrozyklus $H_4[L^b]$ ___ **156**

5.11.4.1 Reaktionen von Seltenerdhalogeniden mit $H_4[L^b]$ und $NaN(SiMe_3)_2$ als Deprotonierungsmittel ___ **156**

5.11.4.2 Reaktionen von Seltenerdhalogeniden mit $H_4[L^b]$ und $KN(SiMe_3)_2$ als Deprotonierungsmittel ___ **159**

5.11.4.3 Reaktionen von Seltenerdhalogeniden mit $H_4[L^b]$ und *n*-Butyllithium als Deprotonierungsmittel ___ **159**

5.11.4.4 Reaktionen von Seltenerdhalogeniden mit $H_4[L^b]$ und Natriumhydrid als Deprotonierungsmittel ___ **160**

5.12 Umsetzungen mit α,β,γ,δ-Octamethylporphinogen (H_4-OMPG) mit Seltenerdhalogeniden ___ **161**

5.12.1 Darstellung der Verbindungen $[Sm_2(\mu\text{-ompg})(thf)_4]$ x THF 22 und $[\{Sm(thf)\}\{Li(thf)\}_2(\mu_3\text{-ompg})(\mu_3\text{-OH})]$ 23 ___ **161**

5.12.2 Darstellung der Verbindung $[[\{Sm(thf)\}\{Li(thf)\}_2(\mu_3\text{-ompg})(\mu_3\text{-OH})]Li(\mu\text{-I})]_\infty$ 24 ___ **162**

5.12.3 Reaktionen von H_4-OMPG mit *n*-Buthyllithium und $YbI_2(thf)_x$ ___ **162**

5.12.4 Reaktionen von H_4-OMPG mit *n*-Buthyllithium und Seltenerdhalogeniden wie 5.12.1 ___ **163**

5.12.5 Reaktion von H_4-OMPG mit *n*-Buthyllithium und YBr_3 in Toluol ___ **163**

5.12.6 Reaktion von H_4-OMPG mit $NaN(SiMe_3)_2$ und $ErBr_3$: Darstellung der Verbindung $[\{Er(thf)\}\{Na(thf)_2\}(\mu\text{-(ompg)})]$ 25 ___ **164**

5.12.7 Reaktion von H_4-OMPG mit $NaN(SiMe_3)_2$ und $LnBr_3$ (Ln = La, Dy) ___ **164**

5.12.8 Reaktion von H_4-OMPG mit $NaN(SiMe_3)_2$ und $YbBr_3$ ___ **165**

5.12.9 Reaktion von H_4-OMPG mit $NaN(SiMe_3)_2$ und $PrBr_3$ ___ **165**

5.12.10 Reaktion von H_4-OMPG mit $KN(SiMe_3)_2$ und $SmI_2(thf)_x$ **165**

5.12.11 Reaktion von H_4-OMPG mit Kalium und $EuBr_3$ ___ **165**

5.12.12 Reaktion von H_4-OMPG mit Triethylamin (NEt_3) und $CeBr_3$ 166
5.12.13 Reaktion von H_4-OMPG mit Natriumhydrid und $SmI_2(thf)_x$ 166
5.12.14 Reaktion von H_4-OMPG mit C_8K und $EuBr_3$ 167

6.0 Kristallographischer Anhang 167
6.1 Vorwort 168
6.2 Die Kristallstrukturuntersuchung 168
6.2.1 Bestimmung der Orientierungsmatrix 169
6.2.2 Messstrategie 169
6.2.3 Datenreduktion 170
6.2.4 LP-Korrektur 171
6.2.5 Absorptionskorrektur 172
6.2.6 Raumgruppenbestimmung 172
6.2.7 Strukturlösung 174
6.2.8 Strukturverfeinerung 176
6.2.9 Gütekriterien 177
6.3 Daten zur Kristallstrukturuntersuchung 178
6.3.1 Daten der Verbindung 11: $[Li_2(biph)(thf)_2]_2$ 182
6.3.2 Daten der Verbindung 12: $[Li(thf)_2]_3[Gd(biph)_3]$ 192
6.3.3 Daten der Verbindung 13: $[Li(Et_2O)_3]_2[Yb_4(biph)_2Br_8O]\cdot Et_2O$
6.3.4 Daten der Verbindung 14a: $[[Li\{Yb(biph)_3\}\{Li(tmeda)\}]_2\mu\text{-}(tmeda)]$ 196
6.3.5 Daten der Verbindung 14b: $[[Li\{Dy(biph)_3\}\{Li(tmeda)\}]_2\mu\text{-}(tmeda)]$ 202
6.3.6 Daten der Verbindung 15: $[Li(Bn)(tmeda)]_3\cdot Toluol$ 207
6.3.7 Daten der Verbindung 16a: $[Li(tmeda)_2][Eu(Bn)_4]$ 210
6.3.8 Daten der Verbindung 16b: $[Li(tmeda)_2][Yb(Bn)_4]$ 212
6.3.9 Daten der Verbindung 16c: $[Li(tmeda)_2][Eu(p\text{-}CH_3\text{-}Bn)_4]$ 214
6.3.10 Daten der Verbindung 17: [Li(tmeda)][Li(*p*-Phenyl-Bz)(tmeda)] 216
6.3.11 Daten der Verbindung 18: $[Li\{(NC_6H_3{}^iPr_2)\text{-}N\text{-}Si(Me)_3\}(thf)_3]$ 220
6.3.12 Daten der Verbindung 19: 223

[[Sm{($NC_6H_3Me_2$)-*N*-Si(Me)$_3$}$_3$]{Li(thf)$_3$}(μ-Br)] x $2C_7H_8$ _____
6.3.13 Daten der Verbindung 20: ***226***
[{Sm(μ-Br){($NC_6H_3Me_2$)-*N*-Si(Me)$_3$}(thf)}{Li(μ-Br)$_2$(thf)$_2$}]$_2$ _____ ***229***
6.3.14 Daten der Verbindung 21: [{Yb(H_2[L^a])}(μ-OH)(H_2O)]$_2$ ***232***
6.3.15 Daten der Verbindung 22: [Sm_2(μ-ompg)(thf)$_4$] x THF
6.3.16 Daten der Verbindung 23: ***234***
[{Sm(thf)}{Li(thf)}$_2$(μ$_3$-ompg)(μ$_3$-OH)] _____
6.3.17 Daten der Verbindung 24: ***238***
[[{Sm(thf)}{Li(thf)}$_2$(μ$_3$-ompg)(μ$_3$-OH)]Li(μ-I)]$_\infty$_____ ***241***
6.3.18 Daten der Verbindung 25: [{Er(thf)}{Na(thf)$_2$}(μ-(ompg))]

7.0 Verzeichnis der Verbindungen_____ ***244***

8.0 Verzeichnis der Abbildungen_____ ***245***

9.0 Verzeichnis der Tabellen_____ ***249***

10.0 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Einheiten_____ ***251***

11.0 Literaturverzeichnis_____ ***252***

12.0 Danksagung_____ ***272***

13.0 Curriculum Vitae_____ ***274***

1.0 Einleitung

Seit mehreren Jahrzehnten stehen die Lanthanoide (Cer – Lutetium) oder auch die „Seltenen Erden“ (Lanthanoide, Scandium, Yttrium, Lanthan) im Blickpunkt vieler Forschungsprojekte. Die Einsatzmöglichkeiten der Verbindungen dieser Elemente sind vielfältig. So werden sie heutzutage verstärkt als „Plastic Optical Fiber Lasers“ und „Amplifiers“ [1] oder als elektro-lumineszierende Materialien [2] eingesetzt.

Von jeher werden in der Organometall-Chemie Lanthanoidverbindungen meist in Katalysezyklen eingesetzt. Am Besten untersucht sind dabei zweifelsfrei die entsprechenden Cyclopentadienylverbindungen, die aufgrund ihrer Reaktivität in vielfältigen Prozessen, wie zum Beispiel Ring-Öffnungs-Reaktionen, Polymerisations-Reaktionen oder Insertionen eingesetzt werden [3].
Bisher weniger untersucht, jedoch nicht minder interessant, sind σ-Aryl- und Alkylverbindungen der Lanthanoide. Gerade in jüngerer Zeit sind auf diesem Gebiet viele neue Verbindungen synthetisiert worden, die für verschiedene Anwendungen der Organischen Katalyse sehr vielversprechend sind [4, 5].

Ein anderes Gebiet, welches seit langem im Focus vieler Arbeitsgruppen steht, ist die Komplexbildung porphyrinogener Systeme mit Lanthanoiden. Hier werden nicht nur biologische Prozesse, wie zum Beispiel Stickstofffixierungen oder Wasserstofftransporte, nachempfunden, sondern auch der Einsatz der Verbindungen in medizinischen Anwendungen getestet [6, 7].

Im Folgenden werden nun die Eigenschaften der „Seltenen Erden“ an aktuellen Beispielen kurz beschrieben. Die gewählten Beispiele sollen einen Überblick über einige Einsatzgebiete der Lanthanoidverbindungen geben und einen Bezug zu dem in dieser Arbeit behandelten Thema herstellen.

1.1 Lanthanoidverbindungen in der Katalyse

Das Wort „Katalyse“ leitet sich von der griechischen Vokabel *katálysis* = Auflösung, Umsturz ab. Es ist eine Bezeichnung für die Beeinflussung der Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion durch die Gegenwart eines Stoffes, der die Reaktion scheinbar unverändert übersteht. Es wird zwischen homogener und heterogener Katalyse unterschieden, je nachdem, welcher Phase der Katalysator, bezogen auf die Phase des Reaktionssystems, angehört. Da viele Organometallverbindungen, wie zum Beispiel die Metallocene, in homogen katalysierten Verfahren eingesetzt werden, wird sich im Folgenden weitgehend darauf beschränkt [8].

1.1.1 Die C-H-Aktivierung

Viele heute großtechnisch angewendete Katalyseverfahren wären erfolglos, wenn der Katalysator nicht in der Lage wäre, C-H-Bindungen zu aktivieren. Der Mechanismus der C-H-Aktivierung der f-Elemente unterscheidet sich jedoch von dem der Übergangsmetalle, bei welchem die Aktivierung über eine oxidative Addition und einer reduktiven Eliminierung abläuft. Stattdessen wird zum Beispiel von einem 4-Zentren-4-Elektronen-Übergangszustand ausgegangen. Die Unterschiede werden durch die folgenden Eigenschaften der Lanthanoide induziert:

-eine hohe Elektropositivität, gepaart mit geringem Ionisationspotential und negativem Reduktionspotential

-einer einzigen, stabilen Oxidationsstufe (+III)

-einer hohen kinetischen Labilität der koordinierenden Liganden.

Die Elemente besitzen zusätzlich einen relativ großen Ionenradius und bevorzugen größere Koordinationszahlen (7-10). Außerdem sind die Lanthanoide als harte Lewis-Säuren zu betrachten. Der wichtigste Unterschied zu den Übergangsmetallen ist jedoch das Fehlen zweier, stabiler Oxidationsstufen mit einer Ladungsdifferenz von ± 2 [9].

Als Hinweis auf C-H-Aktivierungen in Lanthanoidverbindungen wird das Auftreten agostischer Wechselwirkungen verstanden [10]. Das Wort „agostisch“ stammt aus dem Griechischen und bedeutet „sich selbst festhaltend“ [11]. *Brookhart* und *Green* bezeichnen auf diese Weise intramolekulare Koordinationen zwischen einem Metallion und C-H-Bindungen. Inzwischen umfasst dieser Begriff jedoch auch nichtkovalente Bindungen zwischen Hauptgruppenatomen [12, 13]. Typische M-H-Abstände liegen in einem Bereich zwischen 185 und 240 pm. Agostische Wechselwirkungen können durch die Hochfeldverschiebung des ^{1}H-NMR-Signals eines Protons erkannt werden. Durch eine Schwächung der C-H-Bindung, die sich durch eine Erniedrigung der Valenzschwingung bemerkbar macht, können mittels IR-Spektroskopie agostische Wechselwirkungen ebenfalls erkannt werden. Ideal sind Daten aus Neutronenbeugungsexperimenten, da im Gegensatz zu Röntgenbeugungsexperimenten keine Schwierigkeit besteht, Wasserstoffatome neben Schweratomen zu lokalisieren. So können durch röntgenographische Untersuchungen meist nur durch strukturelle Verzerrungen Hinweise auf intramolekulare Wechselwirkungen gefunden werden [11, 14].

Agostische Wechselwirkungen sind, verglichen zu normalen Säure-Base-Wechselwirkungen bei Lanthanoiden, als schwach zu bezeichnen. Daher kann nicht immer eine strukturelle Verzerrung erwartet werden. Es wird zwischen α-, β- und γ-agostischen Wechselwirkungen unterschieden, je nachdem, zwischen welchen Atomen eine Wechselwirkung beobachtet wird:

α-agostische Wechselwirkungen

Diese Art der agostischen Wechselwirkungen kann durch ungewöhnliche Positionierungen von Liganden innerhalb einer Komplexverbindung identifiziert werden. Als Beispiel soll hier die Verbindung $[Cp^*_2Th(CH_2C(CH_3)_3)_2]$ genannt werden, in der sich die Liganden durch unterschiedliche Anordnungen und damit verschiedenen Th-C_{ipso}-C-Winkeln (132,1° bzw. 158,2°) voneinander unterscheiden. Folglich unterscheiden sich auch die Th-C_{ipso}-H-Winkel voneinander. Außerdem wird ein kurzer Th···H–Abstand beobachtet (Abb. 1) [9, 15].

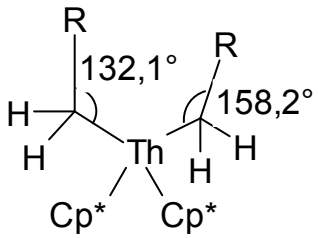


Abbildung 1: Asymmetrische Ligandenverteilung durch α-agostische Wechselwirkungen [9].

β-agostische Wechselwirkungen

Ein eindeutiges Beispiel von β-agostischen Wechselwirkungen liefert die Verbindung [$Cp^*_2Lu(p\text{-}C_6H_4)LuCp^*_2$] (Abb. 2). Die Lutetiumatome befinden sich in der Verbindung nicht auf der C_2-Achse des Phenylringes, sondern um 32° (α) abweichend davon. Diese Verzerrung wird nicht durch sterische Hinderungen hervorgerufen. Durch die Verzerrung wird der Lu-C_{ortho}-Abstand verkürzt und es kommt zu intramolekularen Wechselwirkungen; der Lu-C_{ipso}-C_{ortho}-Winkel ist entsprechend verkleinert.

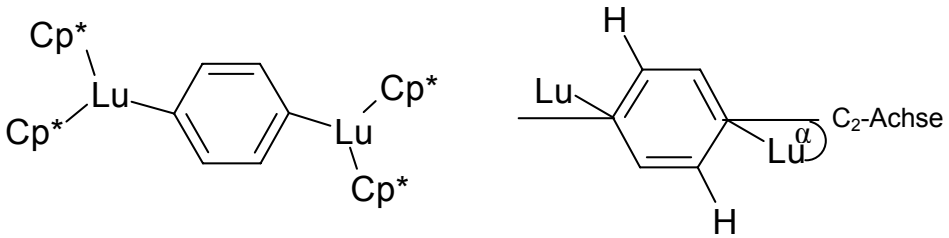


Abbildung 2: Struktur der Verbindung [$Cp^*_2Lu(p\text{-}C_6H_4)LuCp^*_2$] (links) und Abweichung von der idealen Bindungsformalie (rechts) [9, 16].

Um allgemeine Vergleiche zu ermöglichen, definierte *Watson* einen neuen Parameter, die agostische Distanz. Die agostische Distanz ist der Abstand zwischen dem Lanthanoidion und dem Kohlenstoffatom der wechselwirkenden C-H-Bindung (Ln···C), einer Verbindung, von welchem der entsprechende Ionenradius des Metallions bei Berücksichtigung der Koordinationszahl subtrahiert wird [9].

γ-agostische Wechselwirkungen

Solche Wechselwirkungen treten üblicherweise bei Komplexverbindungen mit sterisch sehr anspruchsvollen Liganden, wie zum Beispiel der Verwendung von Bis(Trimethylsilyl)amiden, auf (Abb. 3). Treten ungewöhnlich kurze Abstände zwischen den Methyl-Kohlenstoffatomen der Silylgruppen und des Metallions auf, wird von einer γ-agostischen Wechselwirkung gesprochen [9, 17]. Auch in neuerer Zeit beschäftigen sich noch einige Arbeitsgruppen mit dem Nachweis dieser Wechselwirkungen, was das aktuelle Interesse an dieser Thematik belegt [18].

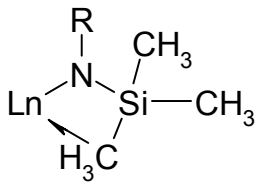


Abbildung 3: Skizze zur Ligandenkoordination beim Auftreten γ-agostischer Wechselwirkungen.

Die Reaktivität vieler Organolanthanoidverbindungen wird auf agostische Wechselwirkungen zurückgeführt [18, 19]. Daher sind eine Erforschung der Mechanismen und eine strukturelle Untersuchung Katalyse relevanter Verbindungen, unter Berücksichtigung auftretender intramolekularer Wechselwirkungen, sehr wichtig.

1.1.2 Lanthanocen-Katalysatoren in der selektiven organischen Synthese

Die Knüpfung von Kohlenstoffbindungen oder Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen durch Alken- oder Alkin-Insertionen ist seit langem ein Forschungsschwerpunkt vieler Arbeitsgruppen. Der wohl bekannteste großtechnische Prozess zur Olefinpolymerisation ist das Ziegler-Natta-Verfahren. Die Entwicklung dieses Verfahrens stellt zweifelsfrei einen Höhepunkt der „Katalysechemie“ dar. Seitdem werden die Katalyseeigenschaften vieler Metallverbindungen untersucht. Nicht zuletzt stehen Lanthanocenverbindungen im Focus dieser Untersuchungen [11, 20].

Insbesondere Lanthanoidverbindungen mit σ-gebundenen Kohlenstoffliganden eignen sich für Metathese-/Insertionsreaktionen. Allerdings korreliert die Reaktivität der Verbindungen mit der Zugänglichkeit des Metallzentrums und der terminalen Liganden. Dies impliziert das Vorhandensein freier Koordinationsstellen, so dass die Verwendung nicht koordinierender Lösungsmittel während der Reaktion essentiell für einen erfolgreichen Einsatz der Verbindungen in katalytischen Reaktionen ist. Bei Verwendung etherischer Lösungsmittel wird aufgrund der großen Oxophilie der Lanthanoide die „*turnover*"-Rate stark gesenkt [20, 21, 22]. Auch muss eine Dimerisierung der aktiven Spezies vermieden werden, da viele dimere Verbindungen wenig reaktiv sind. Die Art der terminalen Liganden spielt dabei eine entscheidene Rolle. Die Liganden müssen so geschaffen sein, dass das Metallzentrum zugänglich bleibt, die reaktive Spezies jedoch nicht dimerisieren kann. Bewährt haben sich Liganden mit einem sperrigen Substituenten und sogenannte *ansa*-Liganden. Charakteristisch für *ansa*-Liganden ist die Einführung einer einatomigen Brücke zwischen zwei terminalen Liganden, wodurch die Zugänglichkeit des Metallzentrums von einer Seite erleichtert wird [20].

Im Folgenden werden ausgewählte Einsatzmöglichkeiten von Lanthanoid-katalysatoren kurz beschrieben:

Hydrierungen

Hydrierungen, die auf einer Katalyse mit Übergangsmetallverbindungen beruhen, laufen über die gängigen Katalyseschritte ab: Oxidative Addition, Olefin-Insertion, reduktive Eliminierung. Hydrierungen, die über eine Organolanthanoidverbindung katalysiert werden, laufen über eine Olefin-Insertion mit anschließender σ-Bindungs-Metathese ab (Abb. 4). Als Katalysator für Hydrierungen dieser Art dient zum Beispiel die Verbindung $[Cp^*Yme]^{\cdot}THF$ oder $[Cp^*_2Sm(CH(TMS)_2)]$. Die Katalysatoren werden im ersten Metatheseschritt aktiviert, dann folgt die produktbildende Insertion und daran schließt sich eine erneute Metathese zur Produktabspaltung und Katalysatorregenerierung an [20].

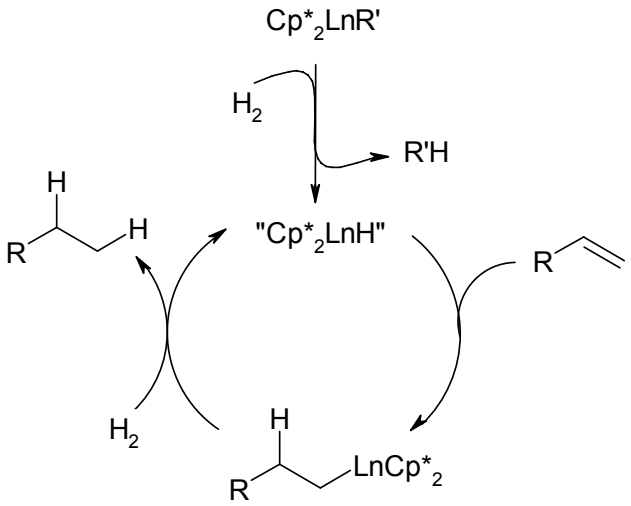


Abbildung 4: Mechanismus Organolanthanoid-katalysierter Hydrierungen von Olefinen.

Hydrosilierungen am Beispiel von Alkenen

Um Organosilane zu erhalten, sind Hydrosilierungsreaktionen mit Hilfe von Organolanthanoidverbindungen äußerst effektiv. Es werden in der Regel Lutetium- oder Neodym-Katalysatoren bei hohen Temperaturen ((80-90)°C) verwendet. Die Reaktion verläuft entsprechend der Abbildung 5. Der Mechanismus entspricht demjenigen der Hydrierung.

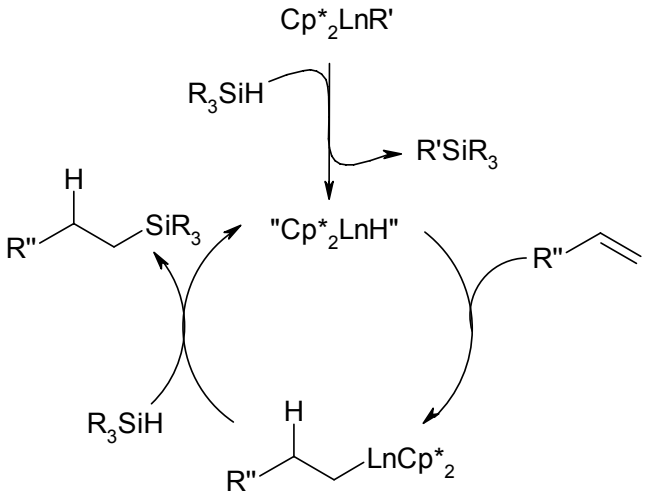


Abbildung 5: Katalyse-Kreislauf Organolanthanoid-geförderter Hydrosilierungen.

Diesem Schema entsprechend verlaufen u. a. auch Hydroborierungen.

Hydroaminierungen

Unter Verwendung von Organolanthanoidverbindungen können unter Ringschlussreaktionen Kohlenstoff-Stickstoffbindungen geknüpft werden. Hierfür werden Verbindungen, wie z. B. $[Cp^{TMS}{}_2Nd(\mu\text{-}Me)]_2$ als Katalysator verwendet. Die ungesättigten Amine bilden erst einen π-Komplex mit dem Katalysator, bevor sie entsprechend der bishen beschriebenen Reaktionen unter intramolekularer Insertion und anschließender Metathese das Produkt bilden.

Diese kurz beschriebenen Reaktionen stellen nur einen kleinen Ausschnitt der Verwendungsmöglichkeiten von Lanthanocenverbindungen in der Katalyse dar. Es sind unter anderem vielfältige Zyklisierungen oder Terminierungen möglich [20].

1.1.3 Lanthanoidkomplexe in der multifunktionalen asymmetrischen Katalyse

Die asymmetrische Katalyse hat seit mehreren Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen. Inzwischen können mit Hilfe von Lanthanoidkomplexen viele verschiedene Reaktionen katalysiert werden, die genau definierte Stereozentren aufweisen. Als Katalysatoren dienen hierzu heterometallische Komplexverbindungen aus Lanthanoid- und Alkalimetallionen. Mit solchen heterometallischen Verbindungen, wie zum Beispiel dem Komplex $[Li(OEt)_2]_3[Eu(S\text{-binol})_3(H_2O)]$ können asymmetrische Nitroaldol-Reaktionen, Aldol-Reaktionen, Michael-Additionen von Malonaten etc. katalysiert werden. Der mögliche Mechanismus einer asymmetrischen Nitroaldol-Reaktion ist in der Abbildung 6 schematisch dargestellt [23].

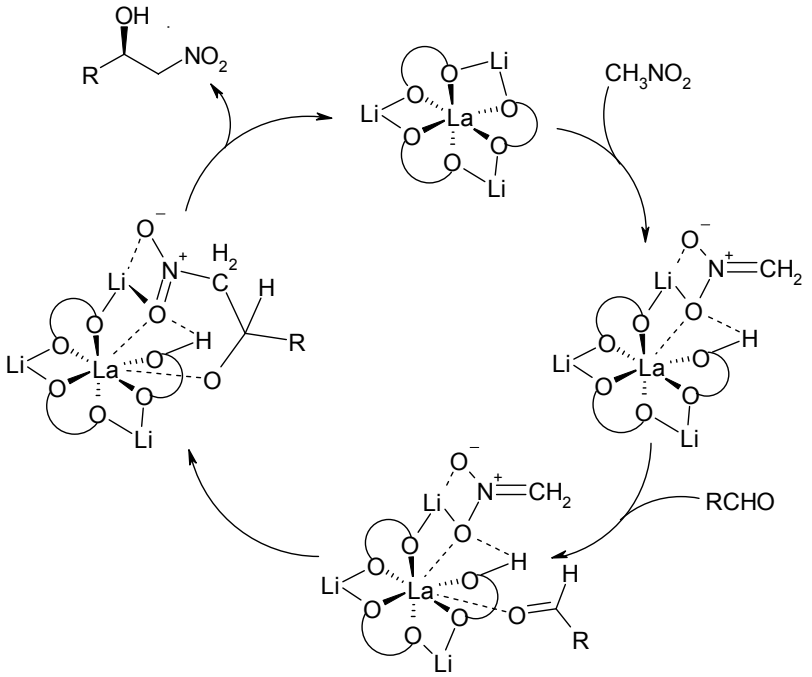


Abbildung 6: Möglicher Mechanismus einer katalysierten asymmetrischen Nitroaldolreaktion. Das Wassermolekül ist nicht mit abgebildet [23].

Wie bei Verbindungen mit drei Chelatliganden üblich, gibt es auch von dem Katalysator $[Li(OEt)_2]_3[Eu(S\text{-binol})_3(H_2O)]$ zwei reaktive Isomere (Δ und Λ), die miteinander auskristallisieren [11]. Das Metallzentrum aktiviert vermutlich den Aldehyd, indem es als starke Lewis-Säure fungiert, während die Lithiumeinheiten als Brønsted-Base fungieren, um das Nitromethan zu deprotonieren. Ein Lithiumion bildet dabei das Lithium-Nitronat. Die Isomerenreinheit der Nitroaldolprodukte hängt in entscheidender Weise vom Ionenradius des Lanthanoids ab. Je größer das Lanthanoidion ist, desto besser ist es für Aldehyde mit sterisch anspruchsvollen Substituenten (R) zugänglich. Ist der gewählte Aldehyd jedoch sterisch nicht sehr anspruchsvoll, kann durch ein kleineres Metallzentrum eine höhere Produktreinheit erzielt werden. Folglich muss für jedes Produkt der passende Katalysator gefunden werden. Hier wird die Lanthanoidenkontraktion in idealer Weise für die Wahl eines passenden Katalysators genutzt. Verwendet wird diese Reaktion zur Synthese von β-Blockern [23].

1.2 Lanthanoidkomplexe für Transport und Trennung biologischer Substrate (Molecular Recognition and Chirality Sensing) [24]

Lanthanoid-Komplexe heben sich in der Regel durch ihre großen Koordinationszahlen von Verbindungen der Übergangsmetalle ab. Durch die große Oxophilie der Lanthanoide binden sie in wässriger Lösung zahlreiche Hydroxy-Carbon- oder Aminosäuren. Aufgrund der Konkurrenz der Lösungsmittelmoleküle (H_2O) und der Säuren müssen die Reaktionspartner jedoch aufeinander abgestimmt werden:
Die Stärke der Ligand-Metall-Wechselwirkungen hängt im Wesentlichen von der Größe des Metallions ab. Die kleineren Lanthanoidionen binden aufgrund ihrer größeren Lewis-Acidität die Liganden stärker. Allerdings werden durch kleinere Metallionen auch sterische Hinderungen zwischen den Liganden erhöht. So wächst die Stabilität hoch koordinierter Verbindungen in der Reihe Pr(III)<Eu(III)<Gd(III)<Dy(III)>Ho(III)>Yb(III), während der Ionenradius von Pr(III)>Yb(III) fortwährend kleiner wird.
Aufgrund des Chelateffektes werden die zweizähnigen Hydroxy-Carbonsäuren jedoch bevorzugt gebunden, solange die sterischen Hinderungen nicht überhand nehmen.

Aminosäuren und Oligopeptide sind die wesentlichen Substrate in biologischen und künstlichen Prozessen. Lanthanoidverbindungen, wie zum Beispiel β-Diketonate, können diese Substanzen (z. B. Phenylalanin (Phe), Tryptophan (Trp), Leucin (Leu) etc.) bei einem pH-Wert von 6-8 aus einer wässrigen über eine organische Phase gezielt extrahieren. In der Abbildung 7 ist die Carrier-Funktion von Lanthanoidverbindungen schematisch dargestellt.

Als Rezeptor können unter anderem porphyrinogene Systeme, wie auch Calixarene fungieren. Insbesondere Calixarene (lat.: *calix* = Kelch [8]) sind bekannt, für ihre Fähigkeit, nach Dimerisierung, Gastmoleküle reversibel einzuschließen [25] oder durch die Bildung von Nanoröhren, kleine Moleküle zu transferieren [26].

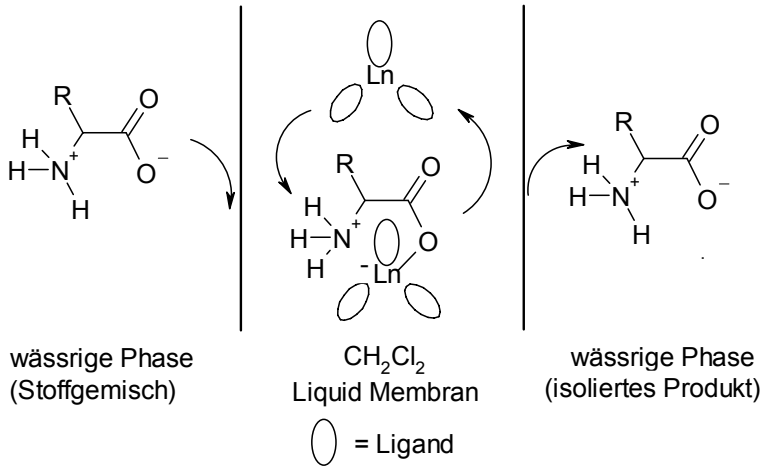


Abbildung 7: Transport einer zwitterionischen Aminosäure durch eine Liquid-Membran [24].

Ähnliche Lanthanoidverbindungen werden heutzutage eingesetzt, um Diastereomere zu erkennen und voneinander zu trennen (z. B. mittels chiraler Gas- oder Flüssig-Chromatographie). Wenn ein Lanthanoidkomplex ein chirales Substrat bindet, treten spezielle Wechselwirkungen in der inneren (inner) und äußerern (outer) Koordinationssphäre (sphere) der Lanthanoidionen auf. Diese Wechselwirkungen können durch verschiedene Techniken, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, detektiert und ausgewertet werden. Eine Trennung wird somit möglich.

1.3 Lanthanoidhaltige Flüssigkristalle und Surfactants [27]

In den letzten drei Jahrzehnten untersuchten viele Arbeitsgruppen die Eigenschaften von Flüssigkristallen und Metallkomplexen. Im Focus befanden sich dabei flüssig-kristalline Metallkomplexe, also eine Kombination beider Verbindungsklassen, die sogenannten *Metallomesogene*. In den Anfängen wurden Metalle mit niedrigen Koordinationszahlen (Ag^+, Hg^{2+}, Cu^{2+} etc.) verwendet, bis beobachtet wurde, dass auch Metalle, die höhere Koordinationszahlen bevorzugen, die positiven Eigenschaften (Mesomorphismus) der Metallomesogene ebenfalls aufweisen. Als logische Konsequenz wurde von da an der Einsatz von Lanthanoiden in solchen metallomesogenen Systemen vorangetrieben. Es wird erhofft, neue flüssig-kristalline Substanzen zu entwickeln, die sich in ihrer Geometrie von den bisherigen Substanzen unterscheiden und neue bzw. bessere Eigenschaften vorweisen. Insbesondere die starke Lumineszenz (Photo- oder Elektrolumineszenz) vieler

Lanthanoide gibt einen Anreiz, diese Metalle einzusetzen. Europium(III)verbindungen emittieren im roten, Terbium(III)verbindungen im grünen und Thulium(III)-verbindungen im blauen Spektralbereich. Diese Eigenschaften sind sehr nützlich bei dem Design neuer Flüssigkristalle für die Anwendung in LCDs. Hinzu kommt das hohe magnetische Moment vieler dreiwertiger, paramagnetischer Lanthanoidionen. Durch die hohe magnetische Anisotropie, gepaart mit einer niedrigen Viskosität, können derartige Verbindungen im magnetischen Feld beliebig orientiert werden und brauchen zur Umorientierung keinem elektrischem Feld ausgesetzt zu werden. Dies hat den Vorteil, dass keine ungewollten Redoxreaktionen oder ungewollte Ladungstrennungen stattfinden. In LCDs kann jedoch auf die elektrische Ansteuerung vorläufig nicht verzichtet werden, so dass das Augenmerk auf dem Einsatz in magnetooptischen Datenspeichern liegen sollte.
Um Metallomesogene zu kreieren, werden häufig Schiff'sche Base Liganden oder Porphyrinderivate eingesetzt.

1.4 Organometallchemie

Komplexe mit organischen Kohlenstoff-Donorliganden werden als metallorganische Verbindungen bezeichnet. Teilweise werden auch Verbindungen, deren organische Liganden, die über Heteroatome (N, O etc.) an das Metallzentrum binden, als Metallorganyle bezeichnet. Häufig wird sich auf Metallverbindungen der Nebengruppen beschränkt und der Bereich der Hauptgruppenelemente ausgeklammert [11]. Die Lanthanoide ähneln hinsichtlich der Bindungsmechanismen mehr den Erdalkalielementen als den d-Metallen oder den Actinoiden, bei denen auch kovalente σ- und vor allem π-M-C-Komplexe (M = Metall) gefunden werden. So sind Organolanthanoidverbindungen vorwiegend ionogen gebaut [11]. So sind die Komplexe der Lanthanoide mit organischen Gruppen als Carbanion äußerst reaktiv gegenüber Wasser oder Sauerstoff. Allgemein sind Übergangsmetallkomplexe mit ausschließlich kovalenten σ-Metall-Alkyl-Bindungen sehr selten, da durch unvollständig gefüllte d-Orbitale und die Tendenz von Alkylverbindungen eine β-Wasserstoffeliminierung einzugehen, deren Stabilität sinkt [11]. Die f-Elemente bilden keine starken Bindungen mit π-Liganden, so dass nach erfolgter β-Wasserstoffeliminierung lediglich die Hydride zurückbleiben (Abb. 8) [28].

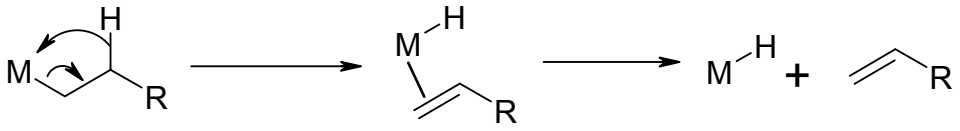


Abbildung 8: β-Wasserstoffeliminierung von Alkylmetall-Komplexe.

Damit eine β-Wasserstoffeliminierung stattfinden kann, müssen folgende Gegebenheiten vorliegen:

- An das β-Kohlenstoffatom des Alkylliganden muss ein Wasserstoffatom binden.
- Das M-C-C-H-Fragment muss so in eine planare Konformation gelangen können, dass das Wasserstoffatom zum Metallzentrum ausgerichtet ist.
- Das Metallzentrum benötigt ein freies Orbital, welches eine geeignete Orientierung und Energie besitzt, um das Wasserstoffatom zu binden.

Da f-Elemente viele Orbitale diverser Orientierungen besitzen, ist es nicht verwunderlich, dass β-Wasserstoffeliminierungen so häufig beobachtet werden. Folglich werden vermehrt Liganden eingesetzt, die in β-Position keine Wasserstoffatome besitzen oder sterisch so anspruchsvoll sind, dass keine Eliminierungen stattfinden können [28].

2.0 Aufgabenstellung

Die Erforschung des Komplexbildungsverhaltens von „Seltenen Erden“ mit σ-Kohlenstoffliganden steht im ersten Teil dieser Arbeit im Blickpunkt. Durch die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten entsprechender Lanthanoidverbindungen u. a. in der organischen Synthese (z. B. als Co-Katalysator bei der Butadien-Polymerisierung [29], in der asymmetrischen Katalyse als chirales Auxiliar [30], bei der stereokontrollierten Polymerisation von Methyl-Methacrylaten [31] oder verschiedenen Olefinsynthesen [32]) stehen Aryl- als auch Alkylverbindungen im Interesse vieler Arbeitsgruppen. Bislang konnten verschiedene Aryl-Lanthanoid-verbindungen mit sterisch sehr anspruchsvollen Liganden, wie zum Beispiel dem Terphenylid, synthetisiert werden [33, 34].
In dieser Arbeit hingegen wird auf das unsubstituierte Biphenylid zurückgegriffen, welches aufgrund seiner Konstitution nicht zu einer β-Wasserstoffeliminierung neigt. Außerdem sollte durch die Verwendung des Dianions eine weitere Stabilisierung durch den Chelateffekt auftreten. Ziel ist es, kristalline Verbindungen zu synthetisieren, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden können. Im Anschluss an die Untersuchungen des Komplexbildungsverhaltens sollen die Verbindungen hinsichtlich ihrer Eigenschaften (Reaktivität, z. B. bzgl. Insertions-reaktionen, Magnetismus etc.) analysiert werden. Von besonderem Interesse ist dabei der Aufbau größerer Metall-Ligand-Aggregate, die hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften zu untersuchen sind. Im Interesse stehen dabei „Cluster“-ähnliche Verbindungen mit besonders kleinem Metall-Metall-Abstand.
Neben den Biphenyliden sollen auch Benzylide hinsichtlich ihres Komplexbildungsverhaltens untersucht werden, wobei auf die Verwendung stabilisierend wirkender Cyclopentadienylverbindungen verzichtet werden soll. Hier stehen im Wesentlichen die Reaktivität hinsichtlich der Insertion kleiner Donormoleküle und die gezielte Optimierung der einzelnen Syntheseschritteim Vordergrund.

Im zweiten Teil dieser Arbeit soll das Komplexbildungsverhalten der „Seltenen Erden“ gegenüber porphyrinogenen Systemen untersucht werden. Lanthanoidverbindungen mit porphyrinogenen Liganden sind insbesondere hinsichtlich medizinischer Anwendungen oder dem Nachempfinden biologischer Prozesse seit jeher von

großem Interesse. Im Rahmen dieser Arbeit stehen die strukturellen Untersuchungen entsprechender Verbindungen mittels Einkristallröntgenstrukturunsuchungen im Vordergrund. Untersucht werden ausschließlich Calixpyrrol- bzw. polypyrrolische Schiff'sche Base-Derivate.

Mit wenigen Ausnahmen (Sm(III), Y(III)) ist eine Charakterisierung der entstehendenen Produkte mittels NMR-Spektroskopie nicht sinnvoll, da es durch die Komplexierung der Lanthanoide zu einer starken Verschiebung und Verbreiterung der Signale kommen kann. Außerdem kann eine Trennung verschiedener Produkte nicht nach den üblichen chromatographischen Methoden erfolgen, da aufgrund der großen Luft- und Wasserempfindlichkeit der Produkte, bedingt durch die große Oxophilie der Lanthanoide, entsprechende Verfahren nicht angewendet werden können. Eine Trennung einzelner Reaktionsprodukte ist jedoch für weitere Charakterisierungen unabdingbar.

3.0 Gang der Untersuchung

3.1 Homoleptische Lanthanoidkomplexe mit σ-Arylliganden (Biphenylkomplexe)

Schon *Syutkina et al* [35] arbeiteten in den achtziger Jahren des 20. Jahrhunderts auf dem Gebiet der σ-gebundenen Arylliganden an „Seltenen Erden“. Sie untersuchten die Reaktion von *2,2'*-Dilithiobiphenyl, ausgehend vom *2,2'*-Dibrombiphenyl, mit dreiwertigen Lanthanoidbromiden (Ln = Pr, Sm, Gd, Ho, Yb). Mittels analytischer Methoden (IR, NMR etc.) schlugen sie das Vorliegen einer Verbindung mit der Zusammensetzung [Ln(biph)Br]·n(THF) vor. Bis heute konnte die Struktur dieser Verbindung im Festkörper nicht aufgeklärt werden. Auch mit Samarium und Ytterbium in der zweiwertigen Oxidationsstufe konnten *Chauvin et al.* mittels NMR und Massenspektometrie die Existenz einer Verbindung von nur einem Metallkation mit einem Biphenyldianion und Dimethoxyethan (DME) nachweisen [36]. Die Verbindung [Ln(biph)(dme)] wurde ausgehend von Biphenylen und aktiviertem Metall dargestellt, konnte jedoch ebenfalls nicht zur Kristallisation gebracht werden. Obwohl diese Verbindungen sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, sind gerade sie von großem Interesse: Insbesondere von Samariumkomplexen dieser Art wird z.B. eine katalytische Aktivität hinsichtlich der Ethylenpolymerisation erwartet [36].

Lange Zeit konnten nur indirekt Beweise für die Existenz einfacher homoleptischer Organolanthanoidverbindungen mit σ-Arylliganden ohne Verwendung von Pentafluorophenylderivaten gefunden werden [37]. Daher stellt sich die Frage, ob nicht Verbindungen, die mehrere dieser einfachen Einheiten enthalten, zur Kristallisation gebracht werden können. Aufbauend auf die Synthese von *Syutkina et al.* gelang es *Magull* und Mitarbeitern [38] die Verbindung $[Gd_8Br_{12}(biph)_2(thf)_8C_6][C_{24}H_{14}]$ zu kristallisieren und strukturell zu untersuchen (Abb.9).

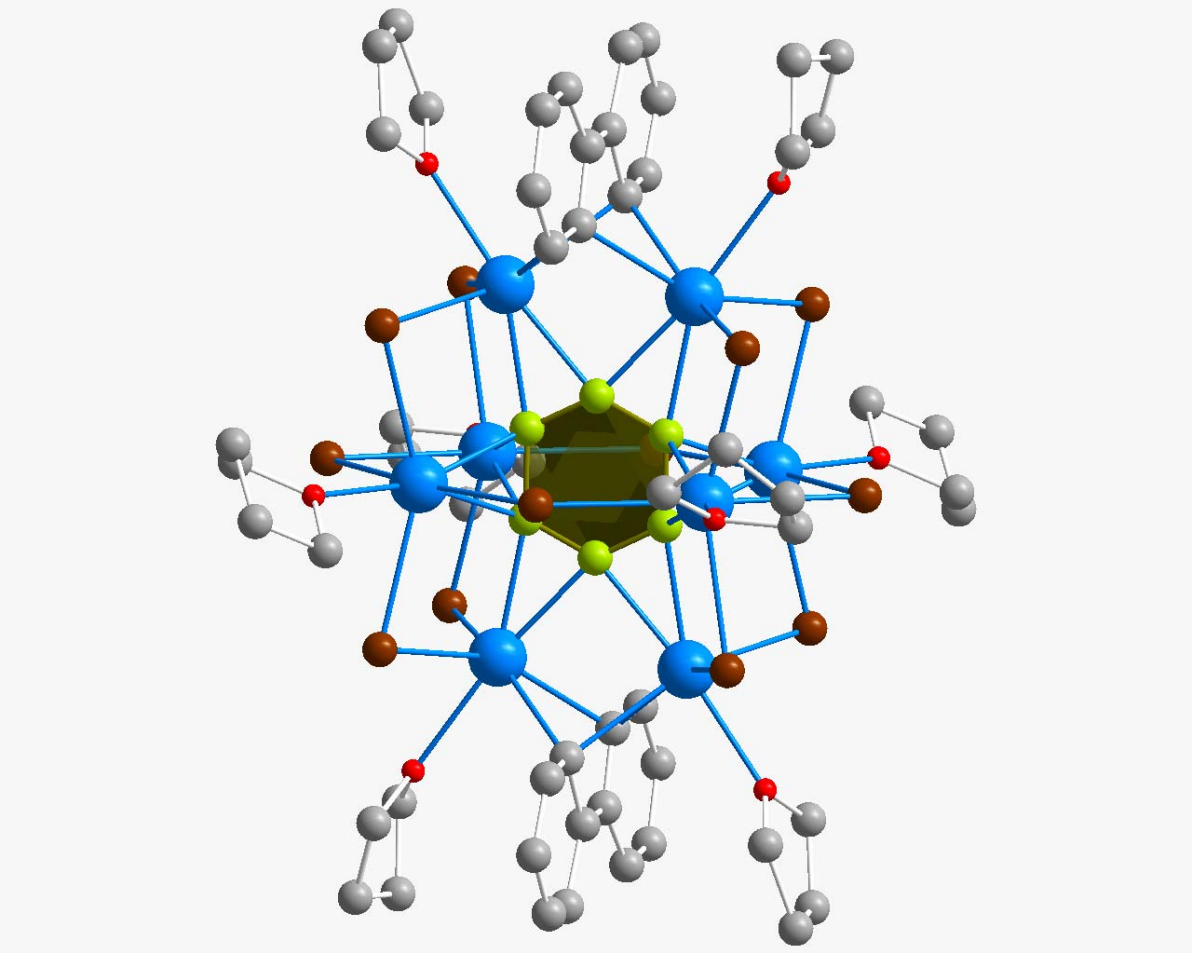


Abbildung 9: Struktur von $[Gd_8Br_{12}(biph)_2(thf)_8C_6]^{2+}$ im Kristall [38].

Diese Verbindung besteht aus einem Gd_8-Polyeder, dessen Kanten von μ_2-Brom-Liganden verbrückt werden. Im Inneren des Gd_8-Polyeders befindet sich eine $[C_6]^{6-}$-Einheit, welche die Gadoliniumatome von innen koordiniert. Die Biphenyl-Liganden koordinieren jeweils μ_2-η^2-artig zwei gegenüberliegende Gd_2-Einheiten. Neben der Gd_8-Verbindung kristallisiert noch ein Kondensationsprodukt aus zwei Biphenylmolekülen, das Dibenzo[*fg,op*]naphthacen-Dianion aus. Es könnte in einer oxidativen Kopplungsreaktion zwischen zwei Biphenyl-Dianionen gebildet worden sein. Einen Hinweis darauf liefert die von *Boje* synthetisierte Verbindung $[(quaph)SmBr(thf)_2]_2$ (Abb. 10) [39].

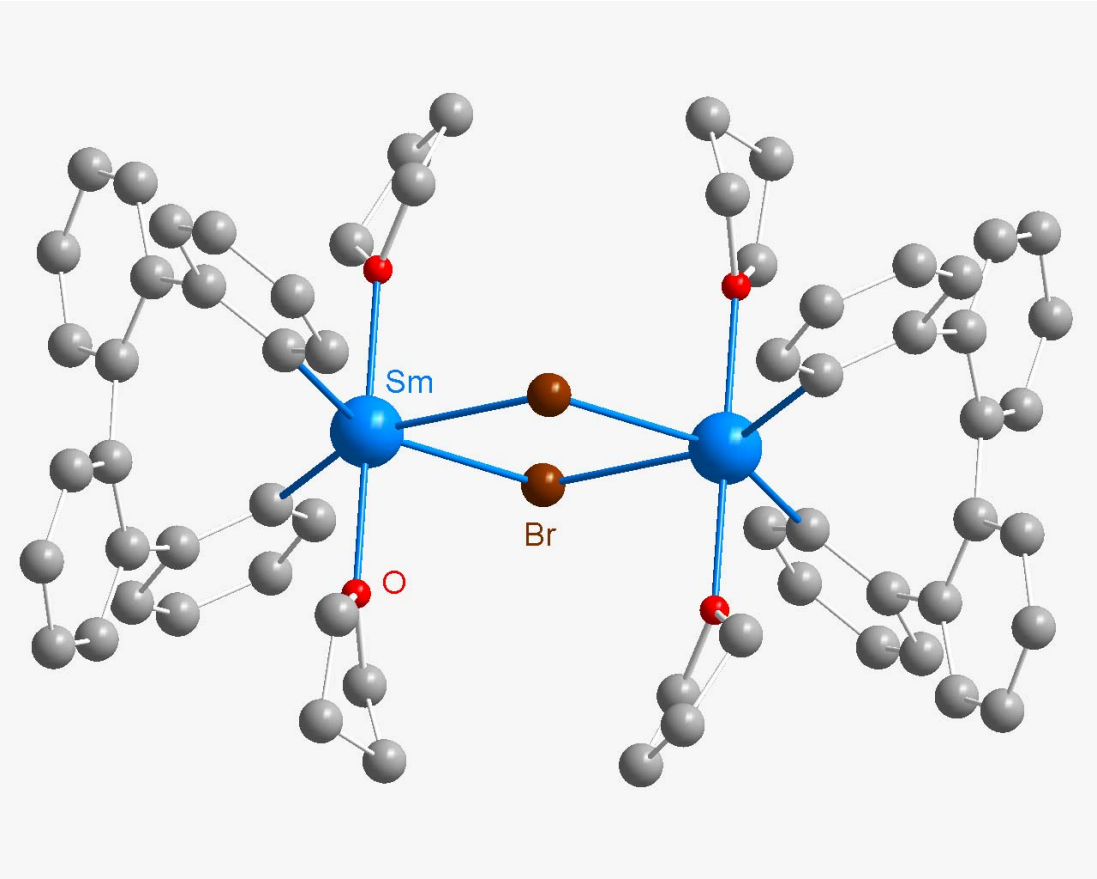


Abbildung 10: Struktur von $[(quaph)SmBr(thf)_2]_2$ im Kristall [39].

Eine *o*-Quaterphenyleinheit (quaph) besteht ebenfalls aus zwei gekoppelten Biphenyl-Dianionen und kann als eine Vorstufe zu dem endgültigen Kopplungsprodukt Dibenzo[*fg,op*]naphthacen, welches auch neben der Samariumverbindung auskristallisiert, aufgefasst werden [39].

In der Literatur sind solche Kopplungsprodukte nur bei Reaktionen mit Übergangsmetallen bekannt. *Wittig* und Mitarbeiter untersuchten die Reaktionsweise von *2,2'*-Dilithiumbiphenyl gegenüber Metallchloriden (M = Hg, Cr, Fe, Cu, Mn, Mo) und synthetisierten zahlreiche Polyphenylenverbindungen [40, 41, 42].

3.1.1 Reaktionen von Lanthanoidhalogeniden mit *2,2'*-Dilithiobiphenyl

Aufbauend auf die bisher genannten Reaktionen wird nun im Folgenden das Reaktionsverhalten von vorwiegend Lanthanoid(III)bromiden gegenüber lithiiertem 2,2'-Dibrombiphenyl und Di(TMEDA)-2,2'-Dilithiobiphenyl diskutiert.

3.1.1.1 Umsetzungen „*in situ*" von lithiiertem *2,2'*-Dibrombiphenyl und Lanthanoidhalogeniden

Es wird an die Reaktionen von *Magull* und Mitarbeitern angeknüpft und in der dort beschriebenen Art und Weise werden verschiedene Reaktionsreihen durchgeführt [38, 39, 43]. Variable Parameter sind das Äquivalentverhältnis von Ligand und Metallsalz, die Reaktionsdauer, die Reaktionstemperatur und die Art des Lösungsmittels sowie die anschließende Aufarbeitung.

Werden Lanthanoidhalogenide mit dem Reaktionsgemisch, welches sich bei der Lithiierung des *2,2'*-Dibrombiphenyls mit *n*-Buthyllithium ergibt, umgesetzt, entstehen unabhängig vom Lösungsmittel oder dem Äquivalentverhältnis der Reaktionspartner in der Regel ölige Produkte, die nicht zur Kristallisation gebracht werden können, oder farbige, amorphe Niederschläge (bei Verwendung unpolarer Lösungsmittel), die sich zum Teil in koordinierenden Lösungsmitteln lösen, jedoch auch zu öligen Produkten führen. Aus diesen Emulsionen konnten nur wenige Verbindungen isoliert werden:

Werden die Lanthanoidhalogenide im Überschuss eingesetzt, kristallisiert teilweise nicht umgesetztes Salz in Form der Verbindung $[SmBr_3(thf)_4]$ **1** und $[YbBr_3(Et_2O)_3]$ **2**[1] aus (Abb. 11).

[1] Die Verbindung **2** wurde erhalten durch die Umsetzung von Cp* und Ytterbium(III)bromid in Toluol und Diethylether, zur Synthese von Cp^*YbBr_2 als Edukt und zur weiteren Umsetzung mit lithiiertem Biphenylid. Die Zellparameter der triklinen Zelle lauten: a = 13,0404 Å; b = 17,3604 Å; c = 20,3919 Å; α = 114,613°; β = 90,797°; γ = 91,340°; V = 4194,44 $Å^3$.

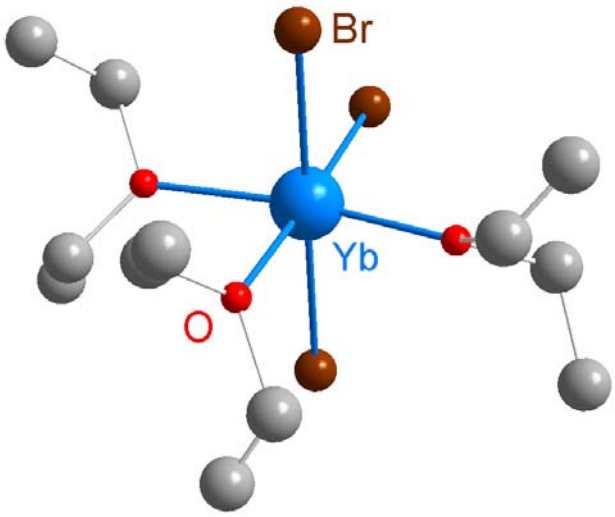


Abbildung 11: Struktur von $[YbBr_3(Et_2O)_3]$ **2**, ohne Wasserstoffatome abgebildet.

Viele Strukturen dieses Types sind in der Literatur bekannt, zum Beispiel $[CeBr_3(thf)_3]$ [44] oder analoge Lanthan- und Ytterbiumverbindungen [45].
Bekannt sind auch Lanthanoid(III)bromide des Typs $[LnBr_3(thf)_4]$ mit Ln = Pr, Sm [46], die gezielt aus den jeweiligen Oxiden synthetisiert werden können. Bei den Lanthanoid(III)chlorid-Tetrahydrofuran-Solvaten ist die Varianz betreffend der Anzahl der komplexierenden Lösungsmittelmoleküle noch größer: $[LnCl_3(thf)_n]$ mit n = 2; 3; 3,5 und 4. Außerdem sind vom Praseodym polymere Strukturen der Lanthanoid(III)-chloride als THF-Solvat untersucht worden [47, 48, 49], und auch entsprechende Iodide sind bekannt [50]. Allgemein sind noch nicht viele Bromide und Iodide dieser Verbindungstypen strukturell untersucht worden, was vermutlich auf die größere Empfindlichkeit im Vergleich zu den Chloriden zurückzuführen ist. Die Lanthanoidchloride sind weniger hygroskopisch und daher leichter zu handhaben [51]. Diese Tatsache macht die Chloride gegenüber den Bromiden und Iodiden, die als Startmaterialien vieler Synthesen bevorzugt werden [50], interessanter für katalytische Untersuchungen. So ist zum Beispiel reines Neodym(III)chlorid in Verbindung mit Aluminiumalkylen wenig aktiv hinsichtlich der Polymerisation von Dienen. Koordinieren jedoch Donoren, wie zum Beispiel Alkohole und THF, an das Metallzentrum, steigt die katalytische Aktivität stark an [52].

Ein weiteres Solvat, welches sich unter den gegebenen Bedingungen bildete, ist das $[SmI_2(thf)_5][SmI_4(thf)_2]$ **3**[2]. Auch dieser ionische Komplex wurde in jüngster Zeit von anderen Arbeitsgruppen gezielt synthetisiert und untersucht [46, 50, 53]. Strukturen dieses Types sind u.a. auch mit Dysprosium und Erbium als solvatisiertes Chlorid bekannt [54]. Außerdem wurden zweiwertige Solvate des Types $[LnI_2(thf)_5]$ bereits strukturell untersucht [55, 56].

Weiter wurde die Samariumverbindung $[SmI_2(thf)_5][I_3]$ **4** erhalten. Diese Verbindungsklasse wurde ebenfalls in der Literatur ausreichend diskutiert [50, 53, 54].

Da bei den Umsetzungen zum Teil schwerlösliche Niederschläge entstanden sind, wurde für weitere Untersuchungen Dimethylformamid (DMF) verwendet. Auch mit DMF entsteht ein Solvat. Im Unterschied zu den bisher genannten Verbindungen sind im DMF-Solvat der Zusammensetzung $[Sm(dmf)_8]Br_3$ **5** die Bromidionen nicht an das Metallion gebunden, sondern als Gegenionen gleichmäßig um das Komplexkation angeordnet.

Neben den reinen Lanthanoid(III)halogenid-Solvaten wurden viele Lithium-Metallate erhalten, zum Beispiel $[Li(thf)_2][YbBr_4(thf)_2]$ **6** und $[Li(Et_2O)_2][GdBr_4(Et_2O)_2]$ **7**. Die Gadolinuimverbindung sowie die analoge Samariumverbindung wurden bereits in Form der THF-Solvate strukturell untersucht [38, 43]. Diese Verbindungsklasse wurde bei Umsetzungen im Verhältnis 1:1 von den Lanthanoidbromiden mit lithiiertem Biphenyl erhalten. Außerdem kristallisierte reines Lithiumbromid oder in Verbindung mit etherischen Lösungsmitteln tetrameres Lithiumbromid als $[LiBr(Et_2O)]_4$ **8** [57] aus.

Neben den verschiedenen Solvaten wurden auch Oxoverbindungen mit „Cluster"-ähnlichem Aufbau erhalten. Als Beispiel sei die Verbindung $[Yb_4O_2Br_5Li_2(thf)_8]$ **9** erwähnt (Abb. 12).

[2] Das Solvat ist aus einer Reaktion von Samarium(II)iodid und Dibenzothiophen entstanden. Das Dibenzothiophen wurde anstelle des Dibrombiphenyls eingesetzt. Durch Entschwefelung mit elementarem Lithium entsteht das Biphenylid [60a]. Die Zellparameter lauten: a = 12,8116 Å; b = 12,0918 Å; c = 28,7799 Å; α = 90°; β = 98,472°; γ = 90°; V = 4409,80 Å^3.

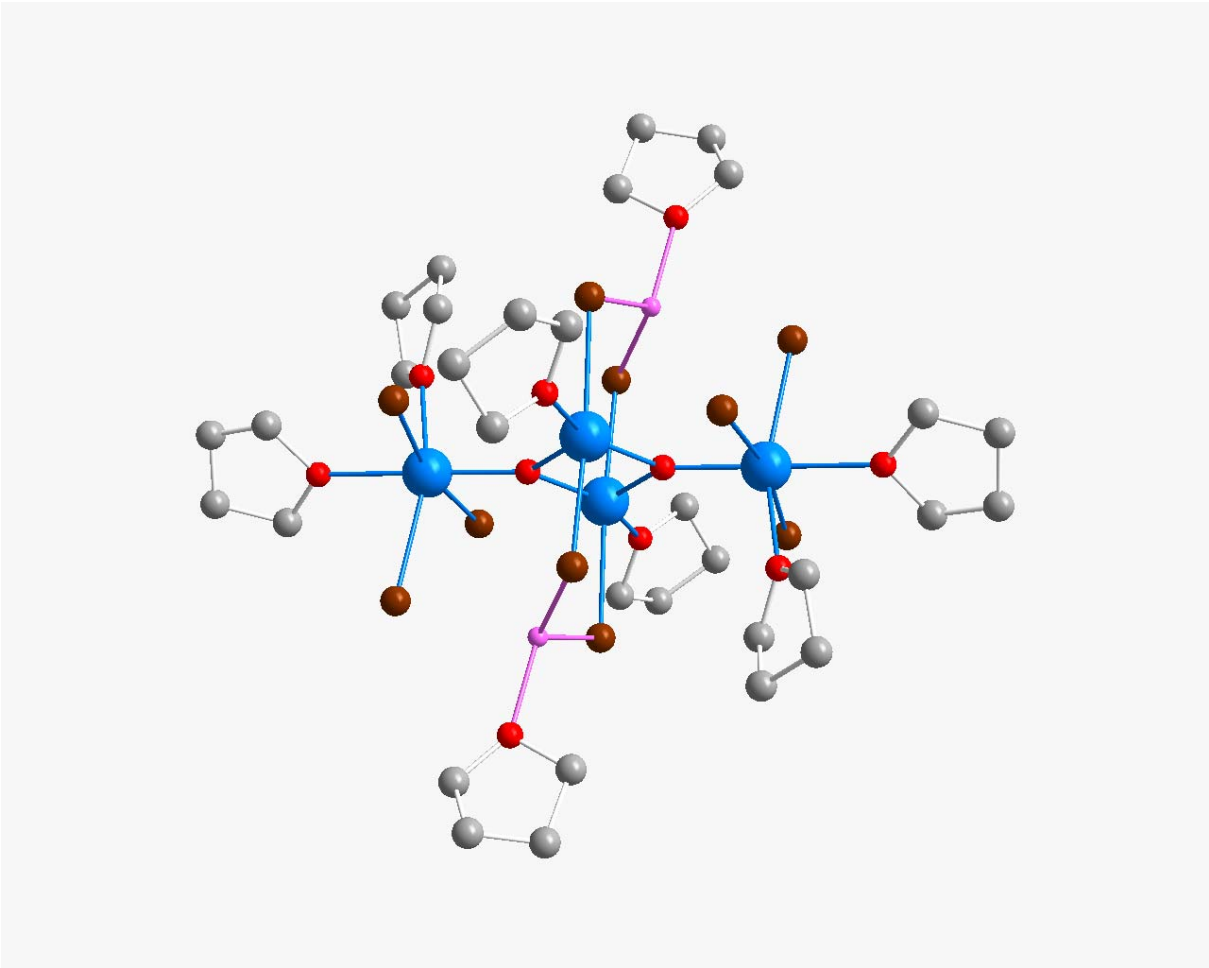


Abbildung 12: Struktur der Verbindung $[Yb_4O_2Br_5Li_2(thf)_8]$ **9**, ohne Wasserstoffatome.

Da die Synthese dieser Verbindungen jedoch nicht das Ziel dieser Arbeit war und die Strukturen weitgehend in der genannten Literatur untersucht wurden, soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden. Festzuhalten ist lediglich, dass die diskutierten Verbindungen ausschließlich THF-Solvate sind und somit Et_2O- und DMF-Solvate wie die Verbindungen **6** und **9** noch nicht gezielt untersucht wurden.

Es stellt sich nun die Frage, warum die Reaktionen von Lanthanoid(III)bromiden mit lithiiertem Biphenylid nicht zu einem erwünschten Ergebnis führen:
Die Schwierigkeit besteht nicht in einer mangelden Reaktionsfähigkeit der Reaktionspartner, sondern in der Isolierung und Charakterisierung der eigentlichen Reaktionsprodukte. Die Aufgabe bestand darin, die entstandenen Verbindungen durch röntgenographische Untersuchungen strukturell zu analysieren. Dazu ist es jedoch zwingend erforderlich, kristalline Verbindungen zu erzeugen.

Bei den Umsetzungen der Lanthanoidhalogenide mit dem lithiiertem Biphenyl sind in der Regel tief gefärbte Lösungen oder Niederschläge entstanden. Insbesondere bei Verwendung von Salzen, bei denen das Kation außer in der dreiwertigen Oxidationsstufe auch in anderen Oxidationsstufen (+II, +IV) vorliegen kann. Diese Beobachtung stimmt mit den Beschreibungen von früheren Untersuchungen zu diesem Thema überein [35, 36]. Es stellt sich nun die Frage, wie die entstandenen Reaktionsprodukte zur Kristallisation gebracht werden können.

Um diese Frage zu klären, gilt es festzustellen, welche Faktoren eine Kristallisation oder erwünschte Reaktion hemmen: Zunächst sind die Lanthanoid(III)bromide in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, so dass die Reaktionen zwischen den Reaktionspartnern stark verlangsamt ablaufen. Diesem Problem kann entgegnet werden, indem entweder von Anfang an die betreffenden Solvate [58] verwendet werden oder die Salze vor Zugabe zum Liganden in koordinierenden Lösungsmitteln suspendiert werden.

Bei der Reaktion kann es zu reaktionsmechanistisch nicht geklärten Redoxreaktionen kommen. So wurde bei einigen Reaktionen das von zwei Biphenyl-Dianionen gebildete Kopplungsprodukt **10** isoliert (Abb.13) [38, 40, 41, 42, 43].

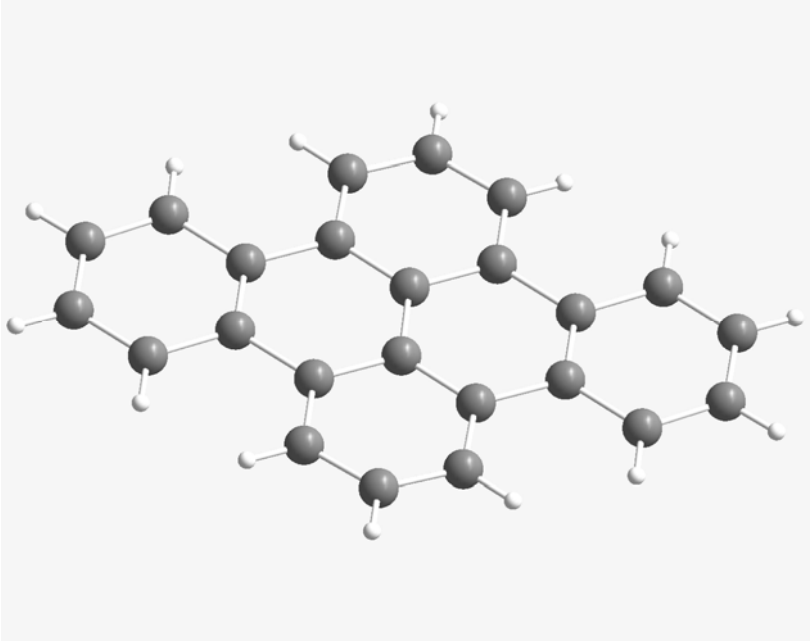


Abbildung 13: Dibenzo[*fg,op*]naphthacen **10**, Kopplungsprodukt zweier Biphenylide.

Durch Reaktionen von lithiiertem *2,2'*-Dibrombiphenyl mit deuteriertem Wasser kann jedoch eine oxidative Kopplung während der Lithiierung ausgeschlossen werden [38, 43].

Die Kristallisation der Produkte wird möglicherweise durch das Entstehen von verschiedenen Produkten unterschiedlicher Zusammensetzungen gehemmt. So ist es denkbar, dass das Biphenylid mit dem Metallkation oligomere Einheiten entsprechend der Formel $[LnBr(biph)]_n$ bildet. Für diese Möglichkeit gibt es jedoch noch keine Beweise, da aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindungen gegenüber von Luft und Feuchtigkeit sowie der großen Oxophilie der Lanthanoide übliche Trennmethoden, wie zum Beispiel chromatographische Verfahren, nicht angewendet werden können. Bei den durchgeführten Reaktionen wurden jedoch zum Teil unterschiedlich gefärbte Niederschläge erhalten, die sich teilweise durch ihre Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln voneinander unterschieden.
Ein bekanntes Problem hingegen ist die Tatsache, dass das bei der Salzeliminierung entstehende Lithiumbromid in sehr vielen Lösungsmitteln löslich ist und leider nicht quantitativ bei den Reaktionen ausfällt [58].
Bisher ist unklar, ob das bei der Reaktion entstehende Brombutan nicht ebenfalls eine Kristallisation verhindert. Es könnte möglicherweise über freie Koordinationsstellen der resultierenden Produkte an das Metallzentrum binden. Der relativ lange, unpolare Butylrest könnte die Kristallisation hemmen. Es ist bekannt, dass große, organische Alkylreste in Strukturen oft fehlgeordnet sind und eine Kristallisation deutlich erschweren.
Möglicherweise werden auch nicht alle Koordinationsstellen besetzt oder es koordinieren zu viele Lösungsmittelmoleküle an dem Produkt, so dass es in Lösung gehalten wird. Unter Umständen läuft auch die Lithiierung nicht vollständig ab, so dass verschiedene Lithiierungsprodukte in der Lösung enthalten sind.

Um dieser Problematik zu entgehen, muss mit möglichst reinen Substanzen gearbeitet werden, das heißt, es soll möglichst reines *2,2'*-Dilithiobiphenyl eingesetzt werden. Dazu gibt es zwei Möglichkeiten:

a) Nach der Lithiierung wird das lithiierte Biphenyl isoliert und anschließend weiter umgesetzt. Dazu muss die Reaktion genauer untersucht werden, um sicherzustellen, dass nur ein vollständig lithiiertes Produkt genau definierter Zusammensetzung isoliert wird und nicht ein Gemisch unvollständig lithiierter Biphenyle.

b) Es wird TMEDA-stabilisiertes *2,2'*-Dilithiobiphenyl synthetisiert und eingesetzt [59]. Diese Variante hat den Vorteil, dass in Form vom TMEDA ein weiterer Chelatligand zur Verfügung steht, der zur Stabilisation möglicher Produkte beitragen kann, indem er freie Koordinationsstellen besetzt.

3.1.1.2 Lithiierung von *2,2'*-Dibrombiphenyl und Reaktion mit Lanthanoidsalzen

2,2'-Dibrombiphenyl, wird wie in der Literatur [60] beschrieben, synthetisiert und anschließend mit *n*-Buthyllithium umgesetzt. Die Reaktion erfolgt gemäß der Gleichung 3.1 [38].

$$[(\text{biph})\text{Br}_2] + 2\ {}^{n}\text{BuLi} \rightarrow [(\text{biph})\text{Li}_2] + 2\ {}^{n}\text{BuBr} \qquad 3.1$$

Zu der Reaktionslösung wird anschließend das jeweilige Lanthanoidsalz zugegeben. Über eine Salz-Eliminierung (Metathese) findet gemäß der Gleichung 3.2 eine Reaktion zwischen den beiden Spezies statt [28, 35].

$$[(\text{biph})\text{Li}_2] + \text{LnBr}_3 \rightarrow [(\text{biph})\text{LnBr}] + 2\text{LiBr}\downarrow \qquad 3.2$$

Bei dieser Reaktion spielt die Stöchiometrie eine wichtige Rolle. Wird ein Überschuss des Liganden verwendet, können aufgrund der großen Lewis-Acidität der dreiwertigen *f*-Elemente mehr Liganden gebunden werden als die formale Oxidationsstufe vermuten lässt. Ein sogenannter „*ate*“-Komplex entsteht [28].

Unklar ist, welche Rolle das Lösungsmittel bei der Lithiierung und insbesondere bei der anschließenden Reaktion mit den Lanthanoidsalzen spielt. Wird die Lithiierung in nicht koordinierenden Lösungsmitteln durchgeführt, entsteht jeweils aus der vorher farblosen Lösung ein farbloser Niederschlag. In etherischen Lösungsmitteln, insbesondere in THF, entsteht bei der Lithiierung in der Regel eine gelbe Lösung und nur (vermutlich konzentrationsbedingt) in wenigen Fällen zusätzlich ein farbloser Niederschlag. In koordinierenden Lösungsmitteln wird das lithiierte Biphenylid folglich in Lösung gehalten, während es aus nicht koordinierenden Lösungsmitteln amorph ausfällt.

Lithiumorganyle besitzen eine ausgeprägte Tendenz, oligomere Einheiten zu bilden. Sie unterscheiden sich in der Regel lediglich durch den Assoziationsgrad der Oligomere, je nachdem, in welcher Phase gearbeitet wird [11]. Der Aggregationsgrad in kristallinen Lithiumorganylen wird durch Donoren, wie zum Beispiel THF, herabgesetzt. Sind die Bindungspartner nicht zu sperrig, wird eine „Heterokuban-Anordnung“ bevorzugt [61].

Wird nun die Lithiierung des *2,2'*-Dibrombiphenyls in Heptan durchgeführt und nach beendeter Reaktionszeit wenig THF zugegeben, danach die überstehende Lösung abgenommen und bei 4 °C aufbewahrt, kristallisiert das lithiierte Biphenylid in Form von kleinen, blassgelben, quaderförmigen Plättchen aus. Wie eine Einkristallröntgen-strukturanalyse zeigt, kristallisiert das lithiierte Biphenylid als Dimer (Abb. 14).

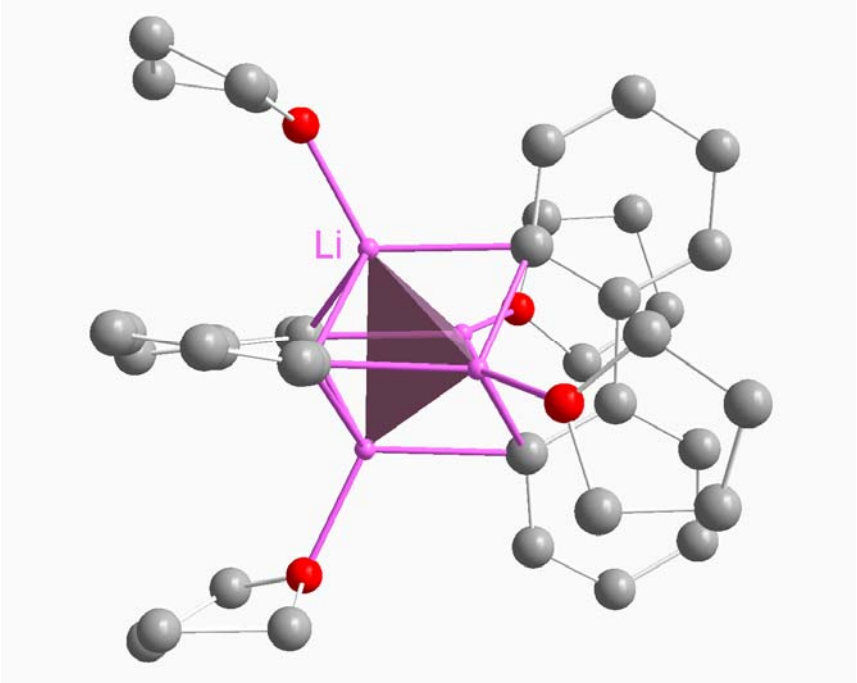


Abbildung 14: Struktur von $[Li_2(biph)(thf)_2]_2$ **11**. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet.

Die Verbindung $[Li_2(biph)(thf)_2]_2$ **11** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$, mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die beiden $[Li_2(biph)(thf)_2]$-Einheiten stehen senkrecht zueinander. Zu jedem Biphenylid sind parallel zwei THF-Ringe angeordnet, was dadurch ermöglicht wird, dass die Biphenylide annähernd planar sind. Diese Anordnung vom Biphenylid und den THF-Ringen ist schon von der bereits erwähnten Verbindung $[Gd_8Br_{12}(biph)_2(thf)_8C_6][C_{24}H_{14}]$ her bekannt [38]. Die

Lithium-Sauerstoffabstände betragen im Mittel 194,7 pm und liegen damit im Bereich der Erwartungen [4].

Die Lithium- und die Kohlenstoffdonoratome ergeben eine verzerrte „Heterokubanstruktur“ (Abb. 15).

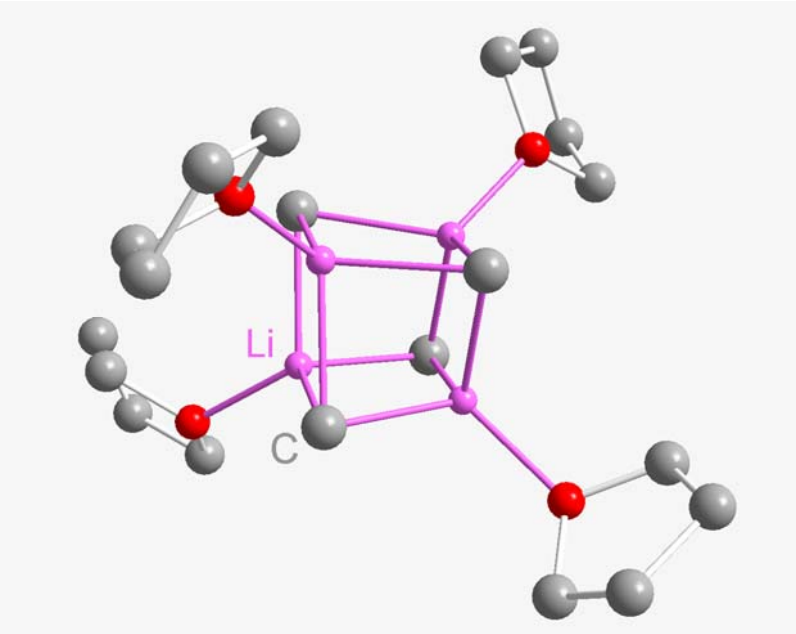


Abbildung 15: Verzerrte „Heterokubanstruktur der Verbindung **11**. Dargestellt sind die Donoratome der Biphenylide ohne das Ligandengerüst.

Die vier Lithiumionen sind verzerrt tetraedrisch zueinander angeordnet. Der Li_{II}-Li_{II}-Abstand[3] des Li_4-Tetraeders innerhalb einer $[Li_2(biph)(thf)_2]$-Einheit ist mit 282,1 pm im Mittel deutlich größer als der Abstand Li_I-Li_{II} mit jeweils einer kürzeren (241,1 pm) und einer etwas längeren (249,7 pm) Seite. Die Unterschiede der Lithiumabstände zwischen den Einheiten beruhen auf einer leichten Verdrehung der aromatischen Ringe zueinander. Die Torsionswinkel betragen: C_1-C_2-C_7-C_8: 5,69°; C_{13}-C_{14}-C_{19}-C_{20}: 12,67°.

Entsprechend den drei unterschiedlichen Kantenlängen des Li_4-Tetraeders resultieren auch drei unterschiedliche Winkel. Je länger eine Seite ist, desto größer wird der zugehörige Winkel zwischen den Eckatomen und dem Zentrum (Z) des Tetraeders:

[3] Mit tiefgestellten römischen Ziffern wird die Zugehörigkeit der Atome zu jeweils einer $[Li_2(biph)(thf)_2]$-Einheit (I oder II) kenntlich gemacht. Die angegebenen Mittelwerte ergeben sich aus den jeweiligen Daten beider Einheiten.

Li_I-Li_I: 282,1 pm, Li_I-Z-Li_I: 126,3°
Li_I-Li_{II}: 249,7 pm, Li_I-Z-Li_{II}: 104,3°
Li_I-Li_{II}: 241,1 pm, Li_I-Z-Li_{II}: 99,4°

Zwei Lithiumionen werden, wie in der literaturbekannten monomeren Verbindung [Li_2(biph)(tmeda)$_2$] [62], μ_2-η^2:η^2-artig von einem Biphenylid verbrückt. Die Bindungsabstände zwischen den Kohlenstoff- und Lithiumatomen betragen im Mittel 220,6 pm, der Winkel Li_I-C_I-Li_I 79,5° innerhalb einer [Li_2(biph)(thf)$_2$]-Einheit.
Zusätzlich wird jedes Lithiumion von einem THF-Molekül und einem Kohlenstoffdonoratom der jeweils anderen [Li_2(biph)(thf)$_2$]-Einheit koordiniert. Der Abstand eines Lithiumatoms zum Kohlenstoffatom (Li_I-C_{II}) außerhalb einer [Li_2(biph)(thf)$_2$]-Einheit beträgt im Mittel 226,2 pm und ist damit im Vergleich zu den Abständen innerhalb einer Einheit etwas größer. Der Winkel an den Brücken-Kohlenstoffatomen (Li_I-C_I-Li_{II}) liegt im Bereich von (64,81-68,06)° und entspricht damit dem vergleichbaren Winkel im dimeren Phenyllithium (TMEDA-stabilisiert) mit 67,4°. Auch die unterschiedlichen Werte für die Lithium-Kohlenstoff-Abstände zwischen den Einheiten sind mit denen der dimeren Phenyllithiumverbindung vergleichbar [63]:

[Li_2(biph)(thf)$_2$]$_2$: 220,6 (5) pm, 226,2 (4) pm
[Li(C_6H_5)(tmeda)]$_2$: 220,8 (6) pm, 227,8 (6) pm

Der Winkel C_I-Li_I-Li_{II} bzw. C_{II}-Li_{II}-Li_I zwischen den beiden Einheiten ist mit (101,4-105,4)° etwas enger als ein regulärer Tetraederwinkel (109,5°). Um einen Winkel von 109,5° zu erreichen, müsste der Li_I-Li_I-Abstand innerhalb einer Einheit noch größer werden. Dadurch würde jedoch die Koordination der Lithiumionen durch die Phenylringe deutlich erschwert werden, da diese sich zur Kompensation des größeren Abstandes weiter gegeneinander verdrehen müssten.

Ein Vergleich mit dem von *Schleyer* und Mitarbeitern untersuchten TMEDA-stabilisierten *2,*2'-Dilithiobiphenyl-Monomer zeigt, dass der Li_I -Li_I -Abstand und damit der betrachtete Li_I –C_I-Li_I-Winkel im THF-stabilisiertem Dimer deutlich größer ist als im Monomer [62]:

Monomer: Winkel Li-C-Li: 73,6°, Abstand Li-Li: 255 pm

Dimer: Winkel Li_I -C_I -Li_I: 79,5°, Abstand Li_I -Li_I: 282,1 pm

Der um fast 30 pm größere Li_I-Li_I-Abstand bewirkt einen um ungefähr 6° größeren Li_I-C_I-Li_I-Winkel.

In der dimeren Phenyllithium-Verbindung, die ebenfalls von zwei TMEDA-Molekülen stabilisiert wird, beträgt der $Li_{I/II}$-$Li_{I/II}$-Abstand sogar nur 249,0 pm [63], im tetrameren Methyllithium 268,0 pm [63, 64, 65]. Der betrachtete Abstand hängt folglich in großem Maße von dem sterischen Anspruch des Liganden und dem Assoziationsgrad ab: Sterisch anspruchsvolle Liganden, gepaart mit einem höherem Assoziationsgrad, führen zu einem größerem Li_I-Li_I-Abstand. Die Verbindung **11** kann als *pseudo*-Tetramer mit sterisch sehr anspruchsvollen Liganden betrachtet werden, da sie in der für Lithiumorganyle typischen „Heterokuban-Anordnung“ kristallisiert (Abb. 15).

Die Tabelle 3.1 zeigt einige Lithium-Lithium-Abstände ausgewählter Lithiumorganyle in Abhängigkeit des Assoziationsgrades und im Vergleich zu reinen Lithiumverbindungen.

Tabelle 3.1: Übersicht publizierter Lithium-Lithiumabstände ausgewählter Lithiumorganyle und deren Aggregationsgrad.

Verbindung	**Abstände (Li-Li) [pm]**	**Aggregationsgrad**
Cyclohexyllithium [64]	239,7 (6); 296,8 (9)	Hexamer
$[Li_2(biph)(thf)_2]_2$ **11**	241,1 (7); 249,7 (6); 282,1 (7)	*pseudo*-Tetramer
Ethyllithium [65]	242,4; 260,3; 263,3	Tetramer
Methyllithium [66][4]	268,0 (5)	Tetramer
Phenyllithium (TMEDA-stabilisiert) [63]	249,0 (6)	Dimer
$[Li_2(biph)(tmeda)_2]$ [62]	255,0 (1)	Monomer
Lithium-Metall (Sutton, 1958, S.6)	303,9	-
Molekül Li_2 (Sutton, 1958, S.6)	267,2	-

[4] Die Strukturbestimmung erfolgte aus Pulverdaten.

Bei genauerer Betrachtung der Lithium-Kohlenstoffabstände der Einheit mit dem Biphenylid 1 (C_1-C_{12}) fällt auf, dass sich die Bindungslängen voneinander unterscheiden. Die Abstände betragen: C_2-Li_1: 223,0 pm, C_2-Li_2: 219,8 pm und C_8-Li_1: 219,6 pm, C_8-Li_2: 221,2 pm. Die Lithiumionen binden also nicht gleichmäßig an die betreffenden Kohlenstoffatome, sondern sind jeweils an eines etwas näher gebunden. Wodurch werden die unterschiedlichen Abstände induziert?
Die Vergrößerung des Li_I -Li_I -Abstandes ist erforderlich, damit eine Koordination ohne zu große sterische Hinderung durch die gegenüberliegenden Lithiumatome der jeweils anderen Einheit mit einem Kohlenstoffatom des zweiten Biphenylids ermöglicht wird. Durch die Vergrößerung des Li_I-Li_I-Abstandes wird die Stabilisierung durch die intramolekulare Komplexierung beider Lithiumionen mittels beider Phenylringe erschwert, da eine effektive Orbitalüberlappung vermindert wird [66]. Das System weicht durch die Verdrehung der aromatischen Ringe gegeneinander aus. Ein Vergleich beider Einheiten der Verbindung miteinander zeigt, dass mit zunehmender Verdrehung der Ringe gegeneinander die Abstände einander wieder mehr gleichen:

Biphenylid 1: Torsionswinkel: 5,64°
Bindungslängen: C_2-Li_1: 223,0 pm, C_2-Li_2: 219,8 pm, C_8-Li_1: 219,6 pm, C_8-Li_2: 221,2 pm
Differenz (Mittel): Δ = 2,4 pm

Biphenylid 2: Torsionswinkel: 12,60°
Bindungslängen: C_{14}-Li_3: 221,3 pm, C_{14}-Li_4: 220,0 pm, C_{20}-Li_3: 219,5 pm, C_{20}-Li_4: 220,2 pm
Differenz (Mittel): Δ = 0,9 pm

Insgesamt entsprechen die gefundenen Lithium-Kohlenstoffabstände den in der Literatur diskutierten Werten vom Phenyllithium (220,8-227,8) pm (Ethyllithium und Cyclohexylium um 218,0 pm) [63, 64, 65].

Die Koordination der Lithiumionen an die Biphenylide bewirken jedoch nicht nur eine Verdrillung der aromatischen Ringe gegeneinander, sondern auch deren Deformation. Nach den Walsh-Regeln [68] beeinflusst die Pauling-Elektronegativität

die Verzerrung von organischen Verbindungen in dem Maße, in dem sich die Bindungspartner in ihrer Elektronegativität unterscheiden. *Domenicano* und Mitarbeiter zeigen in ihrer Arbeit [69, siehe auch: 70] einen linearen Zusammenhang zwischen der Pauling-Elektronegativität und den Bindungswinkeln an substituierten Kohlenstoffsystemen. Demnach erhöht ein elektronenziehender Substituent an einem Kohlenstoffatom dessen s-Charakter. Das hat zur Folge, dass der zugehörige Bindungswinkel (α) vergrößert wird (Abb.16). Bindet ein elektropositiver Substituent an ein Kohlenstoffatom, wird dessen p-Charakter erhöht und der entsprechende Bindungswinkel (α) verkleinert sich. Kompensiert wird die Deformation durch den benachbarten Winkel (β).

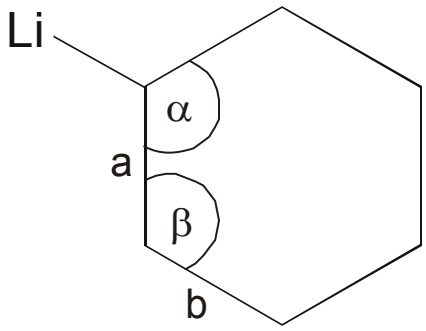


Abbildung 16: Winkel- und Bindungsbezifferung im Phenyllithium.

Durch thermische Effekte sind Bindungsabstände deutlich mehr zu beeinflussen als Bindungswinkel [71, 72]. Bei Durchführung der rötgenographischen Messungen bei -140 °C werden thermische Effekte jedoch weitgehend ausgeschlossen, so dass im Folgenden auch die Bindungslängen aufgeführt werden. Das Augenmerk liegt bei der Betrachtung jedoch auf den aussagekräftigeren Bindungswinkeln.

Harder und Mitarbeiter [73] untersuchten die Ring-Deformation an mehreren unterschiedlich substituierten Aryllithiumverbindungen. Die α-Winkel variierten zwischen (111,2 und 114,6)° und die β-Winkel zwischen (121,6 und 126,2)°. Die Bindungslänge des lithiierten Kohlenstoffatoms zu einem benachbarten Ringatom betrug im Mittel 141,7 pm. Bei diesen Ergebnissen ist zu berücksichtigen, dass die Art der zusätzlichen Substituenten, deren sterischer Anspruch und mögliche mesomere Formen ebenfalls den Grad der Deformation beeinflussen.

In Übereinstimmung mit den Werten von *Harder* weisen die Biphenylide der Verbindung **11** im Mittel einen α-Winkel von 114,6° auf (Abb. 17). Gleichzeitig vergrößert sich der Winkel β im Mittel auf 124,7°. Alle anderen Winkel befinden sich

im Bereich um 120° und entsprechen damit den üblichen Werten von aromatischen, sechsgliedrigen Ringen.
Auch die Bindungsabstände, die durch die Koordination des Lithiumatoms beeinflusst werden, weichen von denen unsubstituierter Biphenyle im Festkörper ab [74].

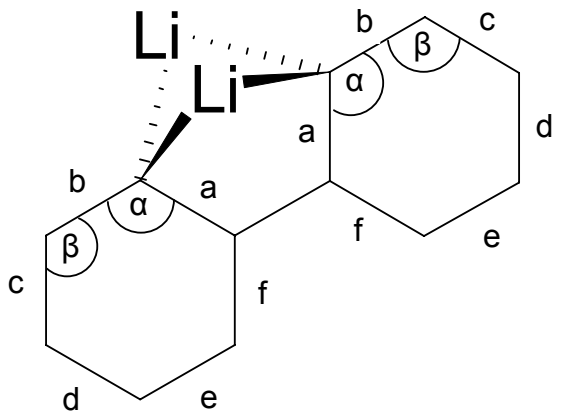


Abbildung 17: Winkel- und Bindungsbezifferung im Dilithiobiphenyl.

Bindungslängen im unsubstituierten Biphenyl [74]:

C_{ar}-C_{ar}: 148,8 (7) pm
C-$C_{a/f}$: 138,8 (10) pm
C-$C_{b/c/d/e}$: 138,1 (13) pm.

In der Verbindung **11** gefundene Abstände (über beide Bipehnylide gemittelt):

C_{ar}-C_{ar}: 152,0 pm
a: 142,8 pm
b: 141,0 pm
c: 138,8 pm
d: 137,2 pm
e: 138,3 pm
f: 140,9 pm.

Insgesamt gibt es zwischen beiden Biphenyliden keine nennenswerten Unterschiede. Auffällig ist, dass der längsten Bindung (a) die kürzeste (d) gegenüberliegt. Die Bindung zwischen den aromatischen Ringen ist zwar etwas kürzer als eine normale C-C-Einfachbindung (153,0 pm) [74], jedoch länger als die vergleichbare Bindung im unsubstituierten Biphenyl. Grund hierfür wird der geringere aromatische Charakter dieser Bindung im lithiierten Biphenylid sein, da hier kein planares System mehr vorliegt. Eine normale, aromatische Bindung liegt bei 138,4 pm [74], alle Bindungen, die nicht unmittelbar von der Deformation betroffen sind (c,d,e), befinden sich in diesem Bereich.

Der nicht symmetrische Aufbau der Verbindung kann auch ein Hinweis auf agostische Interaktionen sein, die zu ungewöhnlichen Bindungswinkeln der in Frage kommenden Atome führen. Meist sind die Position der Atome und ein recht kurzer Abstand zwischen dem Metallatom und einer geeigneten Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung ein hierfür Indiz.
Daten, die aus Röntgenbeugungsexperimenten gewonnen werden, sind für die Diskussion agostischer Wechselwirkungen zwischen Metall- und Wasserstoffatomen allerdings nur bedingt geeignet [14]. Die Streukraft der Elemente ist proportional zu ihrer Ordnungszahl. Daher ist es schwierig, die Positionen von Wasserstoffatomen, insbesondere in der Nähe von Schweratomen, zu bestimmen. Auch die thermische Beweglichkeit der Wasserstoffatome führt bei Messungen im höheren Temperaturbereich zu Problemen bei der Lokalisierung. Daher werden sie oft nicht frei verfeinert. Stattdessen werden die H-Atomlagen aus der Geometrie der Umgebung berechnet und entweder mit dem Bindungspartner als „starre Gruppe“ behandelt oder durch Verschiebung des Bindungsvektors („reiten lassen“) die Position verfeinert[5]. Die röntgenographisch bestimmten Bindungslängen zu H-Atomen sind stets deutlich kürzer als die mit anderen Methoden, wie z. B. der Neutronenbeugung, gemessenen Kern-Kern-Abstände (C-H: 96 pm statt 108 pm) [75].
Die in Frage kommenden Wasserstoffatome der Verbindung **11** wurden frei verfeinert. Gefunden werden Kohlenstoff-Wasserstoff-Abstände zwischen 94,2 pm und 105,6 pm und Lithium-Wasserstoff-Abstände zwischen 250,7 pm und 268,7 pm. Agostische Abstände liegen laut Literatur im Bereich von (185-240) pm [11]. Somit

[5] Genaueres siehe kristallographischer Anhang, S.188 ff..

liegen die beobachteten (H-Li)-Abstände knapp außerhalb des üblichen Bereiches. Durch die Deformation der aromatischen Ringe der Liganden weicht natürlich auch der entsprechende (H-C_{ortho}-C_{ipso})-Winkel von dem Ideal (120°) ab (Abb. 18).

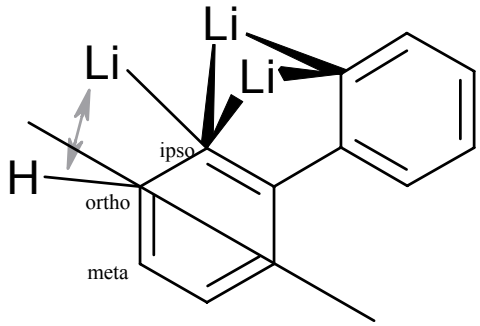


Abbildung 18: Graphik zu möglichen agostischen Interaktionen zwischen einem Wasserstoffatom einer $[Li_2(biph)(thf)_2]_2$ Einheit und dem Lithiumatom der zweiten Einheit. Die zweite Einheit ist aus Übersichtsgründen nicht dargestellt.

Ein Vergleich der Winkeldaten (C_{ipso}-C_{ortho}-H vs. C_{meta}-C_{ortho}-H) zeigt, dass für eine agostische Interaktion lediglich zwei Wasserstoffatome in Frage kommen könnten:

C_8-C_9-H_{9A}: 116,5°
C_{10}-C_9-H_{9A}: 118,4°
C_{20}-C_{21}-H_{21A}: 119,5°
C_{22}-C_{21}-H_{21A}: 115,5°

Die übrigen in Frage kommenden (C-H)-Bindungen liegen jeweils entlang der Winkelhalbierenden (C_{ipso}-C_{ortho}-C_{meta}). Ein Nachweis intramolekularer Wechselwirkungen kann folglich nur indirekt, aufgrund der auftretenden Verzerrungen, erfolgen. Für endgültige Aussagen sind andere Methoden (NMR, IR etc.) anzuwenden.

Das chemische Verhalten der Lithiumorganyle wird nicht nur durch die Stellung des Metallatoms zum organischen Rest, sondern im Wesentlichen durch die Aggregation und Solvatation beeinflusst. So sind die reaktiven Spezies in der Regel die Monomeren Spezies und nur selten Dimere oder höhere Aggregate. Für die folgenden Reaktionen muss also ein Lösungsmittel verwendet werden, welches eine teilweise Dissoziation der Aggregate ermöglicht [11].

3.1.1.3 Synthese und Struktur von $[Li(thf)_2]_3[Gd(biph)_3]$ 12

Wird ein Überschuss des lithiierten Biphenylids mit Gadolinium(III)bromid in Heptan umgesetzt, entsteht unterbei Zugabe von wenig THF die Verbindung $[Li(thf)_2]_3[Gd(biph)_3]$ **12**, gemäß (Gl. 3.3):

$$1\tfrac{1}{2}\,[Li_2(biph)(thf)_2]_2 + GdBr_3 \rightarrow [Li(thf)_2]_3[Gd(biph)_3]\downarrow + 3\,LiBr\downarrow \qquad 3.3$$

Die Verbindung **12** kristallisiert in Form großer, hellgelber, tetragonaler Säulen. Die Reaktionslösung ist rot-violett gefärbt, zusätzlich entsteht ein rot-violettes Öl.

Das $[Li(thf)_2]_3[Gd(biph)_3]$ **12** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$, mit sechs Formeleinheiten in der Zelle. Die Struktur einer Komplexeinheit ist in Abb. 19 gezeigt.

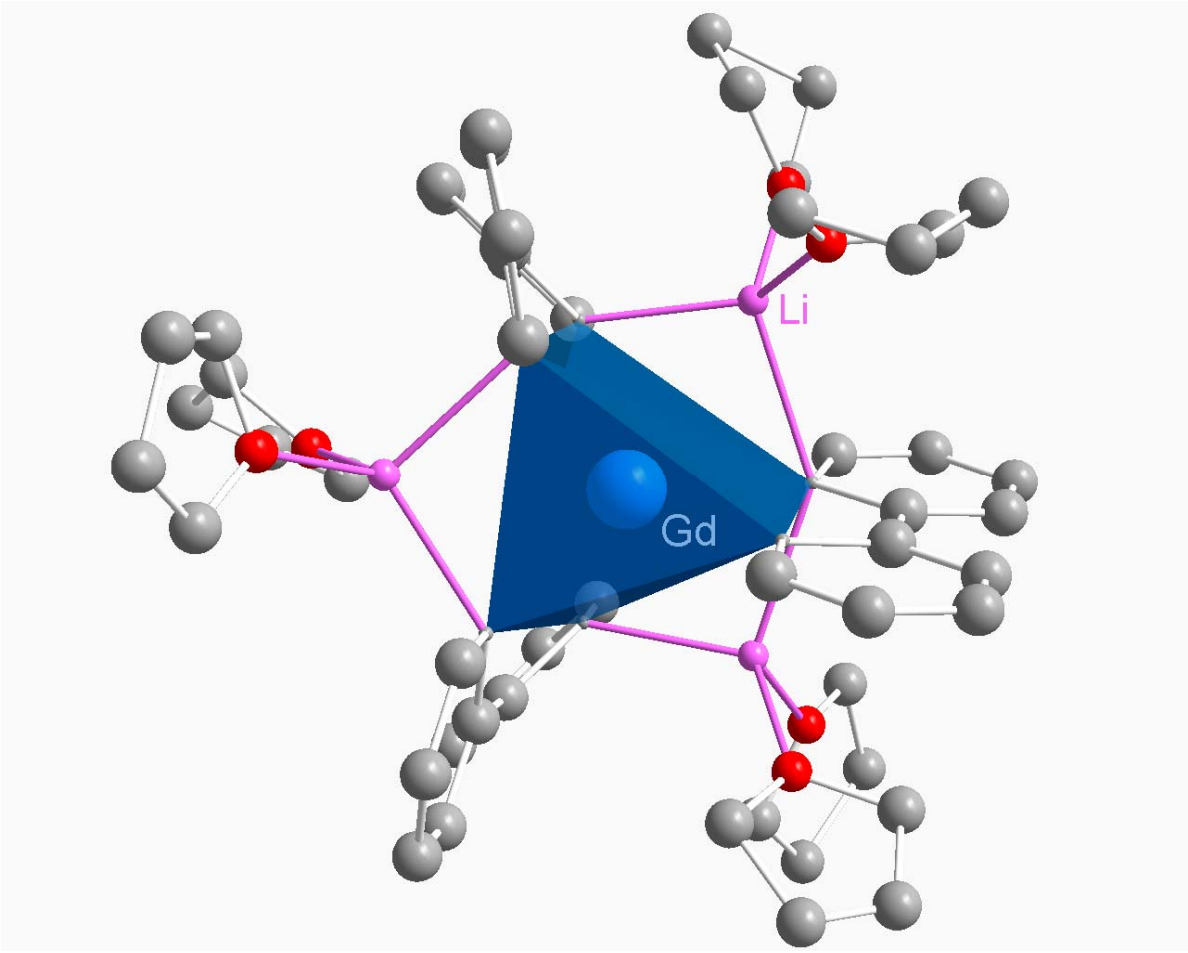


Abbildung 19: Struktur der Verbindung **12** $[Li(thf)_2]_3[Gd(biph)_3]$.

Das Gadoliniumion wird jeweils leicht verzerrt, trigonal-prismatisch von den Kohlenstoffatomen in *2,2'*-Position koordiniert. Die Abstände zwischen den koordinierenden Kohlenstoffatomen und dem Gadoliniumkation liegen im Bereich von (248,7-264,0) pm. Die weniger häufige trigonal-prismatische Koordination von „Seltenen-Erden" ist unter anderem aus Dipivaloylmethanat- (dpm) Verbindungen des Typs [Ln(dpm)$_3$] mit Ln = Tb-Lu bekannt [61]. In basischen Lösungsmitteln (L) wie H_2O, ROH etc. bilden sich in der Regel Addukte [Ln(dpm)$_3$L$_x$]. In solchen Addukten erreicht das Metallion oft eine überkappt-trigonal-prismatische Koordination [28, 61]. In der Verbindung **12** kann das Lösungsmittel nicht die Polyederflächen überkappen, da diese durch die [Li(thf)$_2$]-Einheiten verdeckt sind.

Drei Biphenylide und drei [Li(thf)$_2$]-Einheiten umgeben alternierend das Gadolinium. Die Lithiumionen bilden mit dem Gadoliniumatom eine verzerrte trigonale Pyramide, die Gadolinium-Lithium Abstände betragen 314,9 pm ($Li_{1/2}$) und 311,5 pm (Li_3). Durch die Koordination der THF-Moleküle erreichen die Lithiumionen die typische tetraedrische Koordination. Die Lithium-Sauerstoff-Abstände schwanken zwischen (192,2 – 198,2) pm und liegen damit im Bereich des Üblichen (vgl. Verbindung **11**).
Zwei Komplexeinheiten liegen in der Zelle so nahe beieinander, dass zwischen zwei Wasserstoffatomen der koordinierenden THF-Moleküle und zweier Lithiumionen nur ein Abstand im Bereich um 320 pm vorliegt. Die dritte Einheit liegt aufgrund ihrer Ausrichtung ohne „Kontaktmöglichkeit" neben den anderen beiden (Abb. 20). Da die Wasserstoffatome in der Verbindung jedoch nicht frei verfeinert wurden, kann an dieser Stelle eine „Kontaktmöglichkeit" nur mit Einschränkungen betrachtet werden. Insgesamt ist ein Abstand von ungefähr 320 pm sicherlich zu groß, um von intermolekularen Wechselwirkungen zu sprechen. Wechselwirkungen zwischen Lithium- und Wasserstoffatomen werden häufig in der Literatur diskutiert und liegen im Bereich von 200-250 pm [64, 76]. Ein Vergleich mit dem Wasserstoff- Lithium-Abstand im Lithiumhydrid (204,3 (1) Å) bestätigt, dass hier lediglich von einer „Kontaktmöglichkeit" gesprochen werden kann.

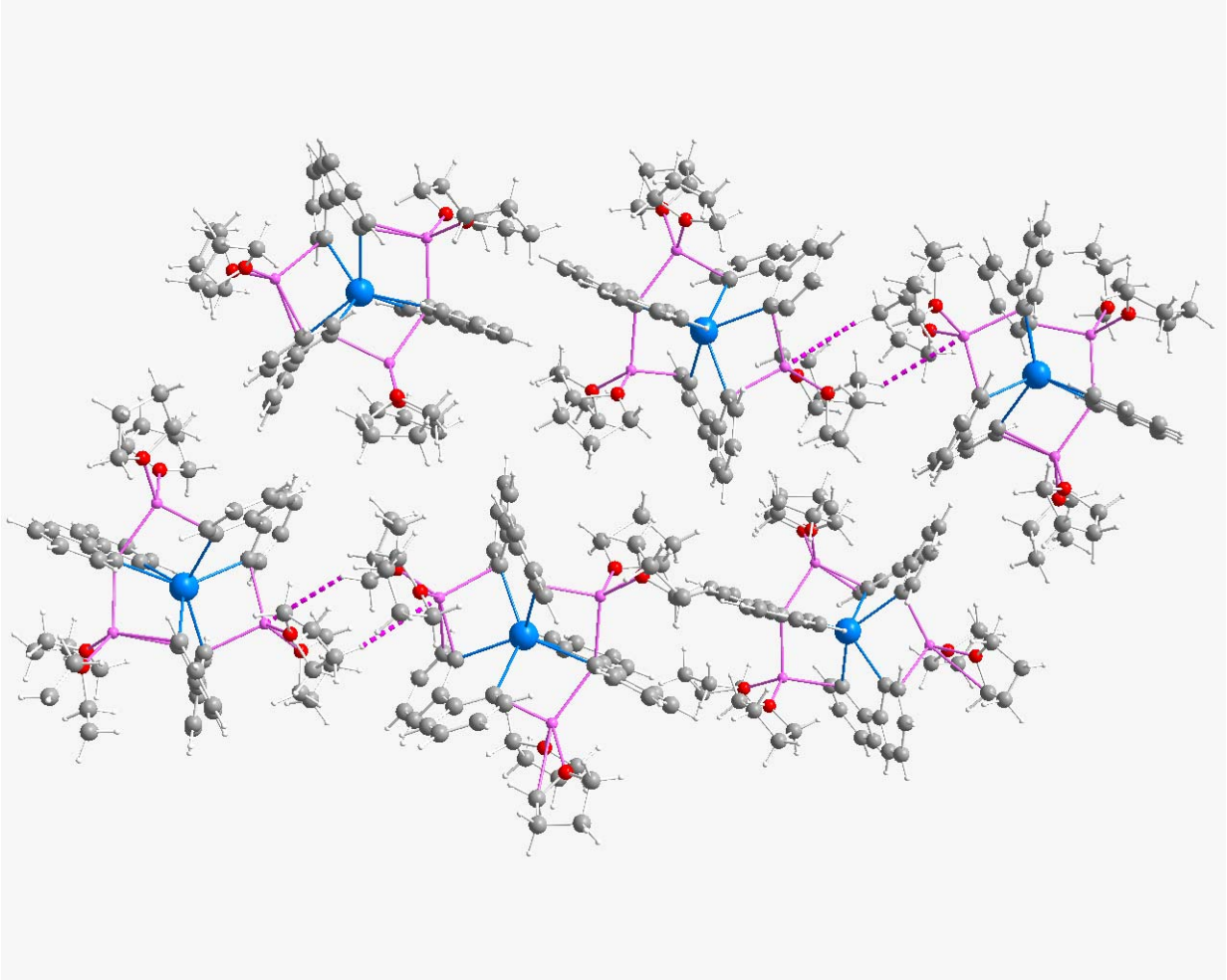


Abbildung 20: Anordnung der Komplexeinheiten der Verbindung **12** in der Elementarzelle. Aus Übersichtsgründen sind die Umrisse der Zelle nicht gezeigt. Die Kontaktmöglichkeiten zwischen Lithium- und Wasserstoffatomen sind gestrichelt gezeichnet.

Die Komplexeinheiten der Verbindung liegen im Kristall nahezu deckungsgleich übereinander. Durch diese Anordnung der Einheiten innerhalb einer Zelle und die nicht gleichsinnige Anordnung der Liganden innerhalb einer Komplexeinheit der Verbindung **12** wird das Vorliegen einer höheren Symmetrie verhindert.

Die drei Biphenylide innerhalb des Komplexes unterscheiden sich durch ihre Koordination über die Kohlenstoffatome in *2,2'*-Position voneinander. Während die Biphenylide 2 (C_{13}-C_{24}) und 3 ($_{25}$-C_{36}) mittels einer μ_2-Koordination jeweils über ein Kohlenstoffatom an das Gadoliniumzentrum und ein Lithiumion binden, bindet das Biphenylid 1 (C_1-C_{12}) mit einem Kohlenstoffatom (C_4) an das Zentralatom und mit dem anderem Kohlenstoffatom (C_8) gleichzeitig an zwei Lithiumionen und dem Gadoliniumzentrum (μ_3-Koordination). Bedingt durch die unterschiedliche Koordination der Biphenylide innerhalb einer Komplexeinheit unterscheiden sie sich

auch hinsichtlich der Verdrehung der jeweiligen aromatischen Ringe gegeneinander und dem Grad der Deformation der aromatischen Ringe. Die betreffenden Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst (Tab. 3.2).

Tabelle 3.2: Daten zur Deformation der aromatischen Ringe der Biphenylide in der Komplexeinheit 1 (Gd1) und Angabe der betreffenden Torsionswinkel.

Biphenylide	**1**	**2**	**3**
Torsionswinkel [°]	0,35	34,66	30,50
σ-Kohlenstoffatome	C_2; C_8	C_{14}; C_{20}	C_{26}; C_{32}
Winkel [°][6]: α β	114,0; 115,5 124,9; 122,7	114,1; 114,6 124,5; 124,2	114,1; 114,5 124,2; 124,2
Bindungslängen [pm][7] C-Gd C-Li	 264,0; 248,7 238,5; - 245,3; -	 261,2; 257,9 223,0; 230,2	 258,1; 258,5 224,3; 229,1

Im Vergleich zu den anderen beiden Biphenyliden ist das Erste mit einem Torsionswinkel < 1° als planar zu betrachten. Bedenkt man die Art der Koordination der Liganden, kann die Abweichung von der Planarität nur durch die Koordination der $[Li(thf)_2]$-Einheiten erklärt werden. Da das Biphenylid nur mit dem Kohlenstoffatom eines aromatischen Ringes gleichzeitig an das Gadoliniumzentrum und die Lithiumionen bindet, wird der zweite aromatische Ring nicht gezwungen, sich so auszurichten, dass eine Koordination an mehrere Metallionen ermöglicht wird. Allerdings muss eine μ_3-Koordination zu zwei sperrigen $[Li(thf)_2]$-Einheiten ermöglicht werden, woraus eine Verlängerung der (C-Gd)-Bindung des verbrückenden Kohlenstoffatoms im Biphenylid 1 resultiert.

Magull beschreibt, wie bereits erwähnt, die Verbindung $[Gd_8Br_{12}(biph)_2(thf)_8C_6][C_{24}H_{14}]$ [38], dort werden die Bindungsabstände zwischen den Gadolinium- und Kohlenstoffatomen im Biphenylid mit (259-261) pm angegeben. In der Literatur werden ebenfalls Bindungsabstände um 260 pm für verbrückende (μ_2) σ-Kohlenstoffliganden diskutiert [58]. Nicht verbrückende σ-Kohlenstoffliganden, wie zum Beispiel Phenylliganden, binden mit einem Abstand

[6] Siehe Abbildung 17.

[7] Auf die Bindungslängen innerhalb der aromatischen Ringe wird hier aufgrund der geringeren Aussagekraft nicht eingegangen.

im Bereich von (241-250) pm an dreiwertige Lanthanoidionen [58, 77, 78]. Die entsprechenden Abstände innerhalb einer Komplexeinheit spiegeln dies wider und lassen die größere Bindungslänge (264 pm) zwischen dem Gadoliniumatom und dem μ_3-koordinierenden Kohlenstoffatom erwarten. Allerdings wird durch eine höhere Koordination nicht nur der Gadolinium-Kohlenstoff-Abstand vergrößert, sondern auch der Lithium-Kohlenstoff-Abstand[8]. Insgesamt steigt der Anteil elektrostatischer Wechselwirkungen somit stark an.

Die anderen Biphenylide ermöglichen in erster Linie durch ihre recht starke Verdrehung die μ_2:μ_2-Koordination an das Metallzentrum und die $[Li(thf)_2]$-Einheiten. Der Tabelle ist zu entnehmen, dass sich die Biphenylide 2 und 3 hinsichtlich der Deformation der aromatischen Ringe nicht im Wesentlichen voneinander unterscheiden. Im Biphenylid 1 hingegen wirkt sich die unterschiedliche Koordination auch auf die Deformation der aromatischen Ringe aus. So wird der Ring (C_1-C_6) durch das μ_3-koordinierende Kohlenstoffatom deutlich stärker deformiert als der Ring (C_7-C_{12}) mit dem einfach koordinierenden Kohlenstoffatom, was sich durch eine Winkeldifferenz von 1,5° bemerkbar macht. Je elektropositiver ein Bindungspartner an einem aromatischem Ring ist, desto kleiner wird der Winkel α [68]. Hier ist zu sehen, dass mit weiteren elektropositiven Bindungspartnern an dem gleichen Kohlenstoffatom dieser Effekt noch verstärkt wird.
Hinweise auf agostische Wechselwirkungen innerhalb der Verbindung sind nicht gefunden worden.

Wie anfangs beschrieben, sind die drei Komplexeinheiten innerhalb einer asymmetrischen Einheit nicht identisch hinsichtlich der Ausrichtung ihrer Liganden. Da die Komplexeinheiten im Festkörper nahe beieinander liegen, kann es zu einer sterischen Hinderung untereinander kommen, der sich die Biphenylide durch Verdrillung der aromatischen Ringe entziehen können. So unterscheiden sich die Torsionswinkel aller Biphenylide trotz gleicher Koordinationssphäre in allen drei Einheiten voneinander[9]. Das zur Komplexeinheit 1 (Gd_1) Beschriebene trifft gleichermaßen auf die beiden anderen Einheiten zu, lediglich die absoluten Werte

[8] Der Lithium-Kohlenstoff-Abstand im Biphenylid 1 beträgt 238,5 pm und 245,3 pm, in den anderen Biphenyliden beträgt er im Mittel 223,5 pm und 229,6 pm. Vergleiche auch mit Werten der Verbindungen $[Li_2(biph)(thf)_2]_2$ **11** und $[[Li\{Yb(biph)_3\}\{Li(tmeda)\}]_2\mu$-(tmeda)] **14a**.
[9] Die Daten sind dem kristallographischen Anhang zur Verbindung **12** zu entnehmen.

weichen von den hier beschriebenen ab, befinden sich jedoch in der gleichen Größenordnung.

Der Aufbau der Verbindung **12** ähnelt der Binolverbindung $[Li(Oet)_2]_3[Eu(S\text{-binol})_3]$. Die Binolverbindung wird in der asymmetrischen organischen Synthese als Katalysator u. a. für Nitroaldol-Reaktionen verwendet. Im Gegensatz zur Verbindung **12** wird hier das Lanthanoidion trigonal-antiprismatisch koordiniert. Jeweils ein Wassermolekül überkappt eine Dreiecksfläche. Wie bei Verbindungen mit drei zweizähnigen Liganden üblich, gibt es von der Binolverbindung zwei Isomere, eine Δ- und eine Λ-Form (Abb.21) [23].

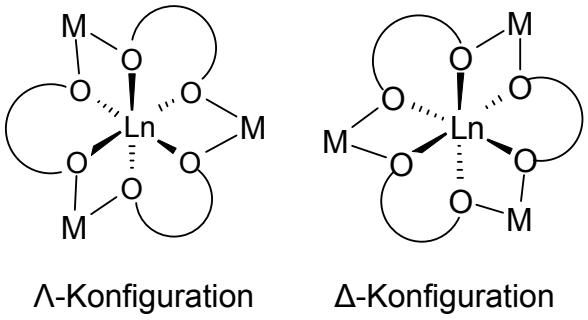


Abbildung 21: Mögliche Konfigurationen der $M_3[Ln(binol)_3]$-Komplexe (M = Li). Ohne Wassermoleküle abgebildet [23].

Bei genauerer Betrachtung fällt die unterschiedliche Koordination der Lithiumeinheiten in den Verbindungen auf. Während in der Binolverbindung die Alkaliionen jeweils an ein Sauerstoffatom einer oberen und unteren trigonalen Fläche koordinieren, koordinieren die entsprechenden Einheiten in der Verbindung **12** jeweils zwei Kohlenstoffatome der gleichen trigonalen Fläche (Abb. 22).

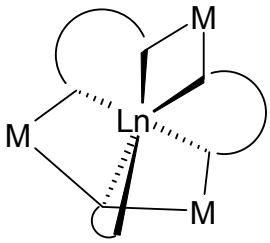


Abbildung 22: Bindungsschema der Verbindung **12**, ohne Lösungsmittelmoleküle.

Die aromatischen Ringe der Biphenylide der Verbindung **12** sind zum jeweils koordinierenden Lithiumion ausgerichtet. Die Biphenylide unterscheiden sich - wie bereits besprochen - hinsichtlich ihrer Koordination, allerdings auch hinsichtlich ihrer Lage im Komplex. Die Abbildung 23 verdeutlicht dies.

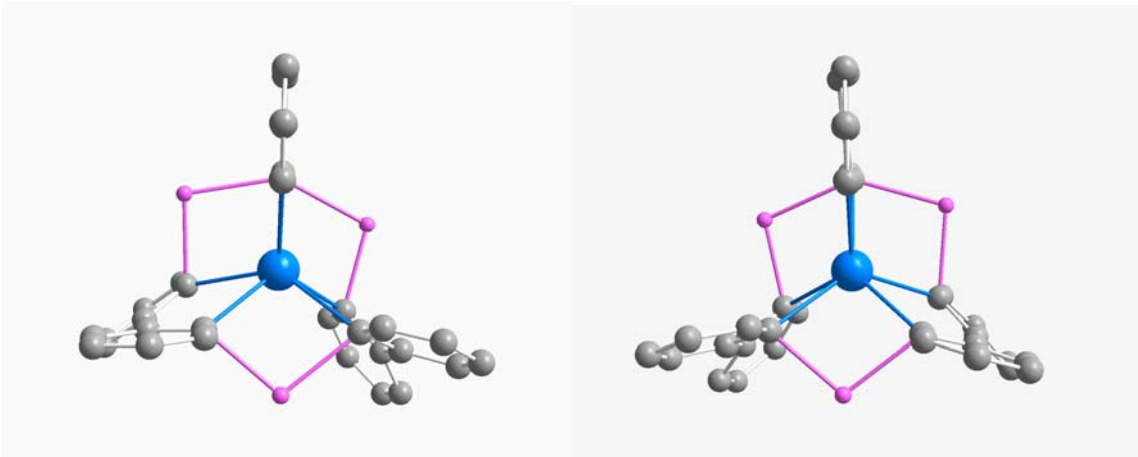


Abbildung 23: Enantiomerenpaar der Verbindung **12**. Ohne Lösungsmittelmoleküle abgebildet.

Die unterschiedliche Neigung der Biphenylide im Komplex führt zur Bildung von isomeren Einheiten. In diesem Fall verhalten sich die Einheiten wie Bild und Spiegelbild zueinander. Es ist zu beachten, dass in Verbindungen, die in Raumgruppen, welche Spiegelebenen enthalten, symmetrieerzeugte Enantiomere zu finden sind. In diesem Fall liegen die Enantiomerenpaare allerdings in einer asymmetrischen Einheit und werden nicht durch Symmetrieoperationen erzeugt.
Sollte es möglich sein, die Enantiomerenpaare voneinander zu trennen, könnte gegebenenfalls ein Einsatz der Verbindung **12** in der organischen Katalyse möglich sein. Weitere Untersuchungen sind hierzu noch durchzuführen.

3.1.1.4 Umsetzung von Ytterbium(III)bromid im Überschuss mit lithiiertem Biphenylen

Um Verbindungen zu synthetisieren, die mehrere Ln(biph)-Einheiten enthalten, muss die Bildung von „*ate*“-Komplexen vermieden werden. Dies gelingt durch Einsatz der Metallsalze im Überschuss.

Wird Ytterbium(III)bromid im Überschuss mit lithiiertem Biphenylid in Heptan und einem geringem Zusatz von Diethylether umgesetzt, entsteht die heteroleptische Verbindung $[Li(Et_2O)_3]_2[Yb_4(biph)_2Br_8O] \cdot Et_2O$ **13** nach der Gleichung 3.4. Die Verbindung weist einen „Cluster-ähnlichen“ Aufbau auf (Abb. 24).

$$[Li_2(biph)(thf)_2]_2 + 4\ YbBr_3 + O^{2-} \xrightarrow{\text{Heptan/Diethylether}} [Li(Et_2O)_3]_2[Yb_4(biph)_2Br_8O] \cdot Et_2O + 2\ LiBr + 2\ Br^- + 4\ THF \quad 3.4$$

Die Identifizierung der Verbindung **13** erfolgte mittels Einkristallröntgen-strukturanalyse. Aus dem Kristallisationsgefäß wurden zwei unterschiedliche Kristallite entnommen. Neben den tiefgelben Kristallen der Verbindung **13** wurden viele, sehr kleine, gelbe Plättchen erhalten, die sich während der Präparation bereits zersetzten.

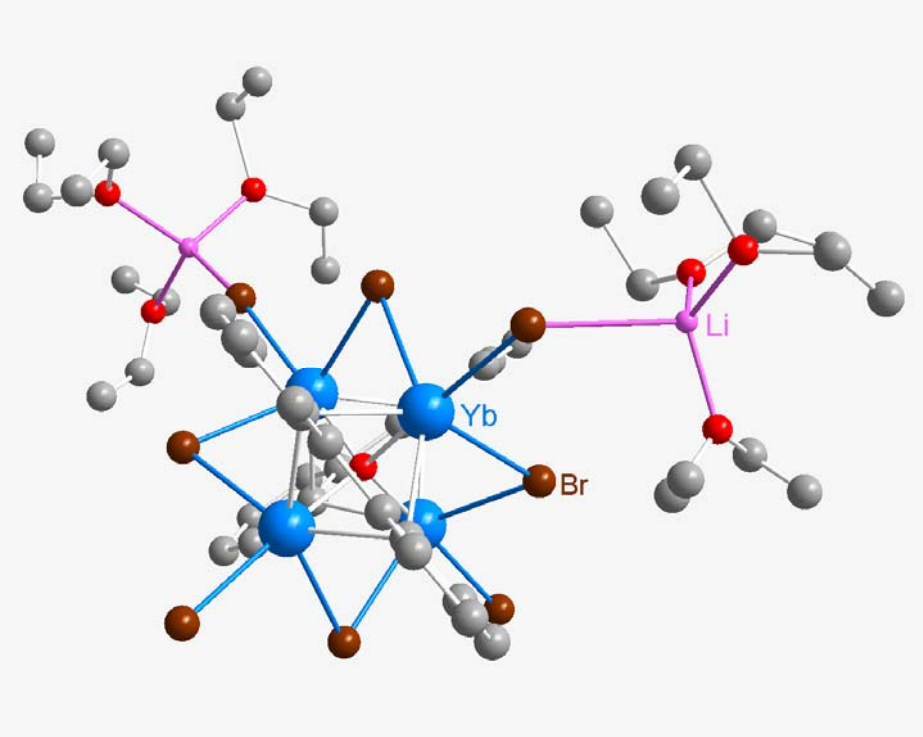


Abbildung 24: Struktur der Verbindung $[Li(Et_2O)_3]_2[Yb_4(biph)_2Br_8O] \cdot Et_2O$ **13** (Aufsicht).

Die Untersuchung der Verbindung **13** gestaltete sich ebenfalls schwierig, was sich in der sehr schlechten Datenqualität widerspiegelt. Der kristalline Charakter der Verbindung **13** war zunächst sehr gut. Dennoch konnten zunächst bei den gewählten Messbedingungen (-140 °C) noch nicht einmal die Gitterparameter bestimmt werden, da sich die Verbindung bereits während der ersten Aufnahme im Stickstoffstrom zersetzte. Es zeigte sich, dass mit einer Messtemperatur von –40 °C die besten Ergebnisse erzielt werden konnten.

Es ist nicht geklärt, ob die Schwierigkeiten bei den Messungen auf Phasenumwandlungen zurückzuführen sind oder ob es außerhalb des Kristallisationsgefäßes zu einer Reaktion mit dem umgebenden Medium kommt. Die Kristalle wurden unter Argonatmosphäre dem Kristallisationsgefäß entnommen und in ein anderes, mit Siliconöl befülltes Gefäß überführt. In dem Öl konnten die Kristalle ca. eine Stunde lang aufbewahrt werden, bevor die Zersetzung begann. Die Zersetzung während der Messung kann auf den Verlust von eingebauten Lösungsmittelmolekülen zurückzuführen sein.

Aufgrund dieser Schwierigkeiten und der daraus resultierenden Datenqualität kann die Beschreibung dieser Verbindung nicht als vollständig befriedigend aufgefasst werden und soll daher nur exemplarisch erfolgen.

Die Verbindung **13** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$, mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Ytterbiumionen werden verzerrt oktaedrisch koordiniert und sind tetraedrisch zueinander angeordnet. In der Mitte des Tetraeders befindet sich ein vierfach koordiniertes Oxidion.

Viele Selten-Erd-Verbindungen, die einen „Cluster-artigen“ Aufbau haben, werden durch interstitielle Ionen oder Molekülanionen stabilisiert. Häufig werden Anionen der Chalkogene oder Halogene eingebaut [79, 80, 81]. In neuerer Zeit konnten auch Verbindungen mit eingebauten Hydriden synthetisiert und strukturell untersucht werden [82]. Der unbeabsichtigte Einbau von Oxoliganden wird in der Literatur häufig diskutiert. Als Quelle kommen einerseits Verunreinungen des Lanthanoid(III)bromids mit Oxobromiden (LnOBr) in Betracht [51, 81], andererseits bei der Etherspaltung entstandenes Wasser [81, 81a]. Keine der beiden Oxoquellen kann ausgeschlossen werden, allerdings lässt die geringe Ausbeute der Verbindung **13** eher den Schluss zu, dass das Lanthanoidoxobromid als Quelle fungiert, zumal das Lanthanoid(III)bromid nicht sublimativ aufgereinigt wurde.

Das Aufstellen einer Ladungsbilanz der „Cluster“-Einheit ergibt Folgendes:

4 x Yb^{3+}:	+12
8 x Br^{-}:	-8
2 x $(biph)^{2-}$:	-4
1 x O^{2-}:	-2
	-2

Bei der „Cluster”-Einheit handelt es sich um ein Dianion. Der Ladungsausgleich erfolgt durch zwei $[Li(Et_2O)]^{+}$-Einheiten, die mit der „Cluster“-Einheit Kontaktionenpaare bilden. Sie koordinieren jeweils an ein terminal gebundenes Bromid einer $[Yb_2(biph)Br_2]$-Einheit.

Jedes Ytterbiumion der „Cluster“-Einheit wird von einem terminalen Bromid, zwei μ_2-verbrückenden Bromiden, dem μ_4-verbrückenden Oxoliganden und den beiden σ-Kohlenstoffatomen eines Biphenylids koordiniert.

Das Biphenylid koordiniert die Metallionen in der Art und Weise, wie es bereits aus den Verbindungen $[Li_2(biph)(thf)_2]_2$ **11** und $[Gd_8Br_{12}(biph)_2(thf)_8C_6]^{2+}$ bekannt ist [38]. Die Biphenylide sind um 90° verdreht zueinander angeordnet (Abb. 25).

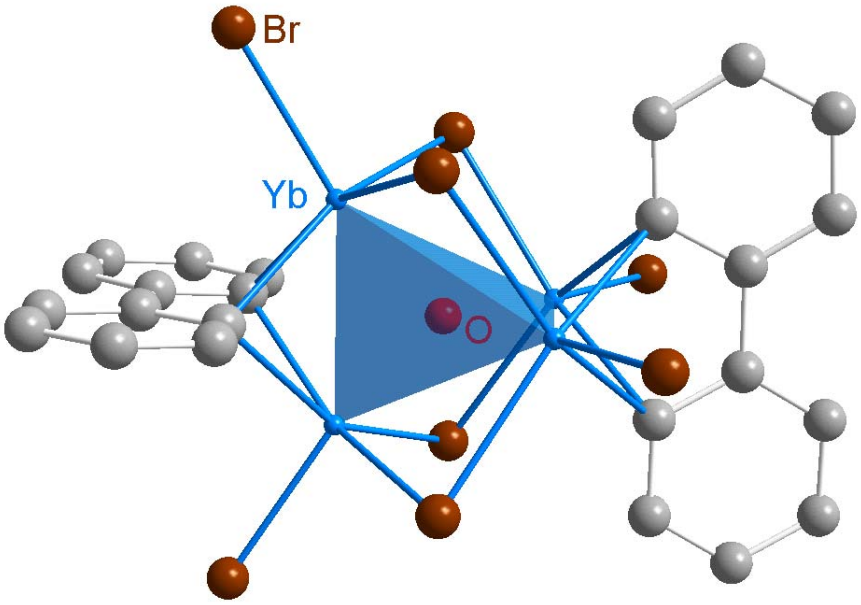


Abbildung 25: Struktur des Dianions $[Yb_4(biph)_2Br_8O]^{2-}$ (Seitenansicht).

In der Tabelle 3.3 sind die wichtigsten Abstände innerhalb der Verbindung **13** aufgelistet und der vergleichbaren, von *Karl* strukturell untersuchten Verbindung $[Yb_3OBr_4\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ gegenübergestellt [81].

Tabelle 3.3: Ausgewählte Abstände innerhalb der Verbindung **13** und $[Yb_3OBr_4\{N(SiMe_3)_2\}_3]$.

Bindung [pm]	**Verbindung 13**	**$[Yb_3OBr_4\{N(SiMe_3)_2\}_3]$** [81]
Yb-O	218,4	213,8
$Yb\text{-}Br_{terminal}$	266,8	-
$Yb\text{-}Br_{term.\text{-}Li}$	270,8	-
$Yb\text{-}Br_{\mu}$	281,9	280,4

Die Abweichungen im Yb-O-Abstand ergeben sich aus den strukturellen Unterschieden zwischen einem Tetraeder und einem trigonal planaren Gerüst der Metallionen. In der von *Karl* untersuchten Verbindung ist der Oxoligand μ_3-verbrückend. Aufgrund der geometrischen Situation kann sich der Ligand den Metallionen weiter nähern. Die Verkürzung des Abstandes bei niedrigerem Verbrückungsgrad wird hier erwartet. Die in der Verbindung **13** gefundenen Yb-O-Abstände sind folglich im Bereich des Erwarteten [83]. Ebenso liegen die Br-Yb-Abstände im üblichem Bereich [84].
Die Ytterbium-Kohlenstoff-Abstände betragen im Mittel 251,6 pm und liegen damit im unteren Bereich der C-Ln-Abstände in der bereits besprochenen Gadolinium-Biphenyl-Verbindung **12** ((248,7-264,0) pm). Allerdings muss bei einem Vergleich der kleinere Ionenradius des Ytterbiumions und die unterschiedliche Koordination der Biphenylide berücksichtigt werden. Die Lithium-Brom-Abstände betragen 252,0 pm und 274,0 pm. Der lange Abstand von 274,0 pm deutet auf einen sehr losen Kontakt hin.

Der Ytterbiumtetraeder ist verzerrt: Vier Kanten werden von den verbrückenden Bromiden überkappt, die zwei verbleibenden Kanten werden von den Biphenyliden mittels η^2:η^2-Koordination überkappt. Die von den Biphenyliden überkappten Polyederkanten sind im Vergleich zu den übrigen ((372,5-378,2) pm) deutlich kürzer (315,6 pm im Mittel). Die Unterschiede sind auf die jeweiligen Koordinationsspähren zurückzuführen. Aufgrund der schlechten Datenqualität ist es jedoch wenig sinnvoll, eine Verdrillung der aromatischen Ringe zur Ermöglichung der Koordination oder eine Deformierung selbiger sowie agostische Wechselwirkungen zu diskutieren. Es

sei lediglich darauf verwiesen, dass die beobachtete kurze Kantenlänge des Ytterbiumtetraeders aussergewöhnlich kurz ist. In weiteren Versuchen bleibt zu klären, ob Wechselwirkungen zwischen den Ytterbiumionen existieren. Aufgrund der Empfindlichkeit der Verbindung stehen Messungen der magnetischen Suszeptibilität noch aus.

Jeweils zwei Komplexeinheiten sind in der Zelle so nah nebeneinander angeordnet, dass ein Kontakt besteht (Abb. 26). Der Kontakt wird über jeweils ein terminales Bromid und einem Biphenylid-Wasserstoffatom jeder Einheit geknüpft. Die Wechselwirkungen sind aufgrund des Abstandes von 303,3 pm als schwach einzustufen. Allerdings nähern sich die Einheiten in dieser Verbindung deutlich weiter als in dem bereits besprochenen „*ate*“-Komplex **12** (320 pm). Die $[Li(Et_2O)_3]$-Einheiten verhindern weitere Kontakte mit weiteren Komplexanionen.

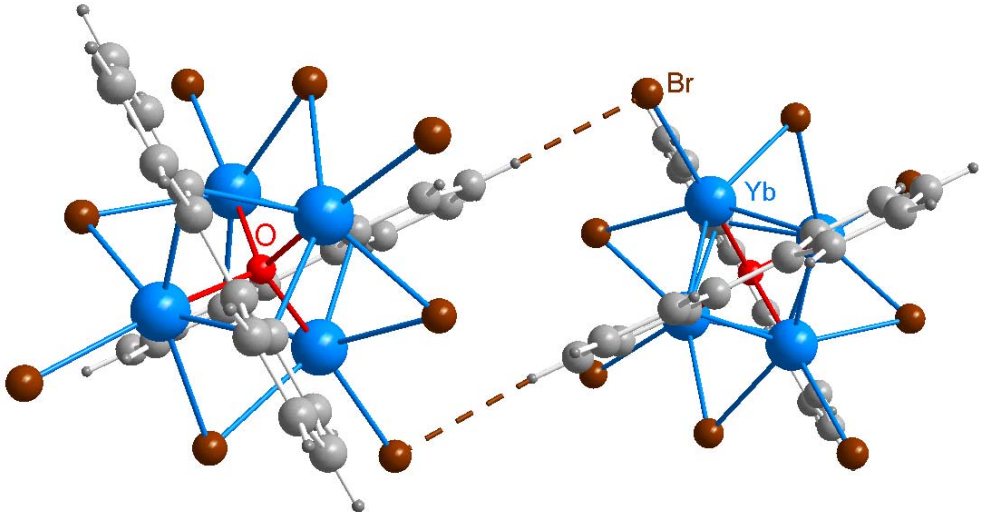


Abbildung 26: Kontakt zweier Komplexeinheiten in **13**. Der Übersichtlichkeit wegen ohne Abbildung der $[Li(Et_2O)_3]$-Einheiten und eingebautem Lösungsmittelmolekül.

3.1.2 Reaktion von Lanthanoidsalzen mit Di(TMEDA)-*2,2'*-Dilithiobiphenyl

Das Di(TMEDA)-*2,2'*-Dilithiobiphenyl wird nach der Vorschrift von *Schleyer* und Mitarbeitern dargestellt. Es wird in Form eines gelben Feststoffes erhalten. Die Struktur konnte von *U. Schubert* und *P. von Rague Schleyer* bestimmt werden [62].

3.1.2.1 Umsetzungen mit einem Ligandenüberschuss

Werden Lanthanoid(III)bromide (Ln = Yb, Dy, Gd, Nd) mit einem mindestens dreifachen Überschuss des TMEDA stabilisierten *2,2'*-Dilithiobiphenyl in Diethylether umgesetzt, wird gemäß Gl. 3.5 ein polyionisches Salz (Abb. 27) erhalten.

$$2\ YbBr_3 + [Li_2(biph)(tmeda)_2] \rightarrow$$
$$[[Li\{Yb(biph)_3\}\{Li(tmeda)\}]_2\mu\text{-}(tmeda)]\downarrow + 3\ [LiBr(tmeda)]_2\downarrow + TMEDA \qquad 3.5$$

In einer Einheit dieses „*ate*"-Komplexes sind drei Lithiumionen eingebunden, die von zwei Biphenylliganden und jeweils einem TMEDA-Molekül koordiniert werden. Eines dieser TMEDA-Moleküle koordiniert jedoch nur mit einem Stickstoffatom an ein Lithiumion einer Einheit, da es zwei Komplexeinheiten miteinander verbrückt.

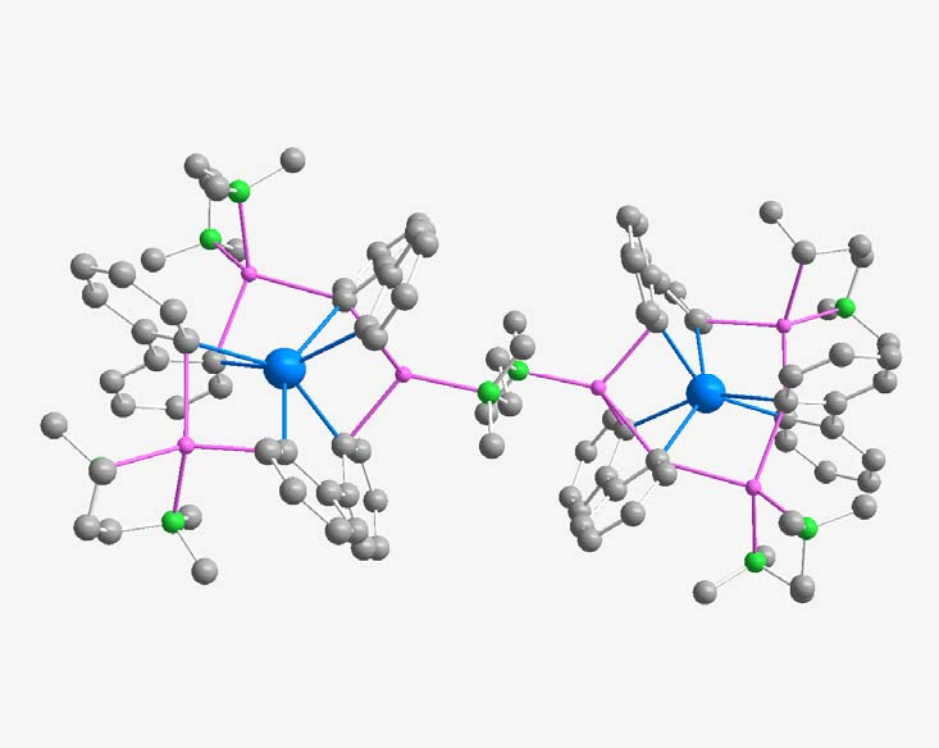


Abbildung 27: Verbindung $[[Li\{Yb(biph)_3\}\{Li(tmeda)\}]_2\mu\text{-}(tmeda)]$ **14a**.

Die kristallographische Beschreibung der Verbindung **14a** ist mit folgenden Einschränkungen zu betrachten: Diese Struktur wird in einer monoklin-primitiven Raumgruppe beschrieben. Die Dateninterpretation lässt jedoch das Vorliegen einer höheren Symmetrie (Monoklin *C* oder Orthorhombisch *C*) vermuten. Es wurde überprüft, ob die Strukturbeschreibung in einer basisflächenzentrierten Raumgruppe möglich ist. Eine Lösung in diesen Raumgruppen führte jedoch zu chemisch nicht vernünftigen Lösungen oder zu unsinnigen Ligandenkonformationen. Die analogen Gadolinium- und Dysprosium-Verbindungen. konnten sogar nur in der centrosymmetrischen, triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ gelöst werden. Die Strukturlösung der entsprechenden Neodymverbindung gestaltete sich noch problematischer. Die Kristallqualität ließ diese Probleme zunächst nicht vermuten. Möglicherweise resultiert dies aus Phasenumwandlungen im Bereich der Messtemperatur (-140 K). Da allerdings die Gadolinium-, Neodym- und Dysprosiumverbindungen nahezu identische Zellparameter aufweisen[10], kann von einem identischen Aufbau der Strukturen ausgegangen werden. Die kristallographischen Daten der Dysprosiumverbindung befinden sich im kristallographischen Anhang. Da die Struktur dieser Verbindung **14b**, mit o.g. Einschränkungen, der Ytterbiumverbindung **14a** entspricht, wird hier nicht näher darauf eingegangen.

Die Verbindung **14a** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten in der Zelle. Das Ytterbiumatom wird stark verzerrt trigonal prismatisch von den σ-Kohlenstoffatomen in *2,2'*-Position des Biphenylids ($C_{2/8}$, $C_{14/20}$, $C_{26/32}$) koordiniert.

Die aromatischen Ringe sind leicht gegeneinander verdrillt und zum Teil fehlgeordnet. Mit den Liganden bildet das Ytterbiumatom nun jeweils einen fünfgliedrigen Ring. Der (C-Yb-C)-Winkel der Ringe variiert zwischen 68° und 72°. Die Bindungsabstände[11] zwischen dem Ytterbiumatom und den betreffenden Kohlenstoffatomen schwanken zwischen 249,4 pm und 255,2 pm. Diese große Schwankungsbreite kann durch den sterischen und koordinativen Einfluss der Lithium-TMEDA-Einheiten erklärt werden:

[10] Zellparameter siehe Kapitel V, Experimenteller Teil, S.142-143 und kristallographischer Anhang S.206/212.

[11] Betrachtet werden die sich aus den Fehlordnungen ergebenen Mittelwerte der Bindungslängen zwischen dem Ytterbiumatom und dem jeweiligem Kohlenstoffatom. Die Atome, die fehlgeordnet sind, sind durch die Buchstaben A/B im Index gekennzeichnet. Alle anderen Bindungslängen sind wie aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten angegeben.

Zwei der drei Lithiumionen (Li_1 und Li_2) werden jeweils von den Stickstoffatomen eines TMEDA-Moleküls (Bindungslängen: (208,8-223,0) pm) und den Kohlenstoffatomen in *2,2'*-Position zweier Biphenylide verzerrt tetraedrisch koordiniert (Bindungslängen: Li_1-$C_{2/AB}$: 226,2 pm, Li_1-C_{14}: 240,4 pm, Li_2-C_{20}: 226,3 pm, Li_2-C_{32}: 241,7 pm). Das TMEDA-Molekül liegt dabei jeweils zwischen den aromatischen Ringen der Biphenylide, an die das betreffende Lithiumion koordiniert. So sind die beiden Ringe des Biphenylids 2 (C_{13}-C_{24}) zu jeweils einer anderen Lithium-TMEDA-Einheit ausgerichtet (Winkel: $C_{2A/B}$-Li_1-C_{14}: 95,8°, C_{20}-Li_2-C_{32}: 94,8°). Zu sehen ist an den gezeigten Bindungsabständen zwischen den betreffenden Lithium- und Kohlenstoffatomen, dass sich die Bindungen mit mehr kovalentem und mehr ionischem Anteil innerhalb der Verbindung voneinander unterscheiden lassen. Die kürzeren Bindungsabstände im Bereich von (220-228) pm entsprechen den bereits unter 3.1.2.3 diskutierten Abständen.

Das dritte Lithiumion (Li_3) wird ebenfalls verzerrt tetraedrisch koordiniert (mittlere Bindungslänge Li-N: 205,3 pm). Im Gegensatz zu den beiden anderen Ionen kann es jedoch von nur einem Stickstoffatom des verbrückenden TMEDA-Moleküls koordiniert werden. Um die Koordinationszahl vier zu erreichen, bindet es an drei Kohlenstoffatome zweier Biphenylide.

Das Biphenylid 1 (C_1-C_{12}) bindet über ein Kohlenstoffatom eines aromatischen Ringes an das Ion Li_3. Die aromatischen Ringe sind, wie beim Biphenylid 2, zu den betreffenden Lithium-TMEDA-Einheiten ausgerichtet.

Das Biphenylid 3 (C_{25}-C_{36}) unterscheidet sich nun gezwungenermaßen von den beiden anderen: Um seine Koordinationsphäre abzusättigen, koordiniert das Lithiumion Li_3 an beide Kohlenstoffatome (Bindunglängen: Li_3-$C_{8A/B}$: 226,0 pm, Li_3-$C_{26A/B}$: 224,6 pm, Li_3-C_{32}: 245,7 pm; Winkel: $C_{8A/B}$-Li_3-$C_{26A/B}$: 108,2°, $C_{8A/B}$-Li_3-C_{32}: 96,3°, C_{32}-Li_3-$C_{26A/B}$: 74,4°) des Biphenylids 3[12]. Gleichzeitig liegt das verbrückende TMEDA parallel über den aromatischen Ringen (Abb. 28).

[12] Eine Bindung höherer Haptizität des Biphenylids 3 an das Ion Li_3 wird aufgrund der großen Abstände zwischen den betreffenden Atomen (Li_3-$C_{25A/B}$: 258 pm und Li_3-C_{31}: 263,7 pm) ausgeschlossen.

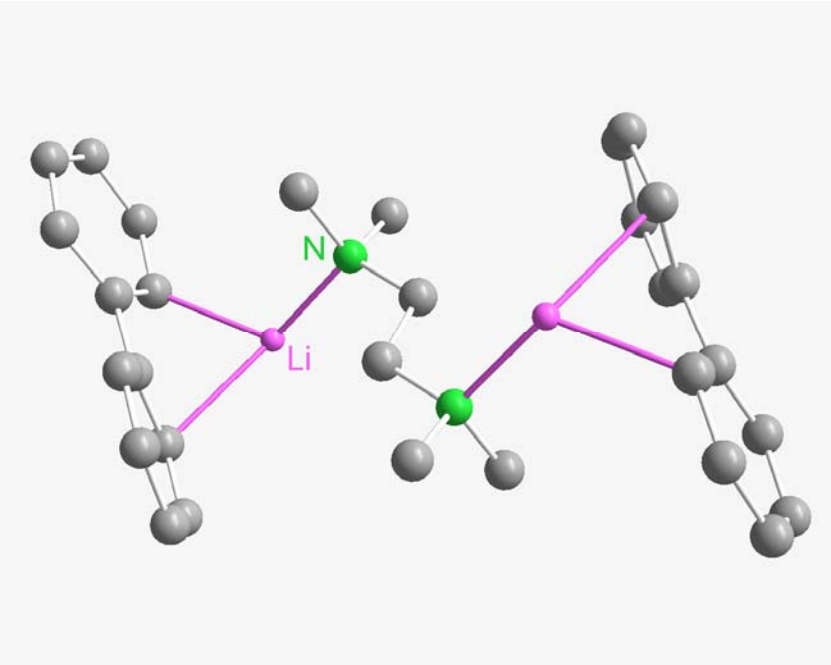


Abbildung 28: Lage des verbrückenden TMEDA-Moleküls zwischen dem Biphenylid 3 und 3A (A: Symmetrie generiert).

Der Abstand Li_3-Yb_1 ist aufgrund der abweichenden Koordinationssphäre mit 280,9 pm deutlich kleiner als der Abstand Li_1-Yb_1 mit 310,0 pm und Li_2-Yb_1 mit 314,3 pm. Das Ion Li_3 überkappt eine Fläche des verzerrten Oktaeders, die anderen Lithiumionen überkappen jeweils eine Oktaederkante und liegen in einer Ebene der acht Dreiecksflächen.

Die unterschiedlichen Koordinationsspähren der Lithiumionen führen folglich zu der Verzerrung des Koordinationspolyeders des Ytterbiumatoms. Der Grad der Verzerrung wird durch folgende Betrachtungen deutlich: Der Abstand des Ytterbiumatoms zum Schwerpunkt der Biphenylide variiert zwischen: Biphenylid 1-Yb_1: 318,0 pm, Biphenylid 2-Yb_1: 322,2 pm und Biphenylid 3-Yb_1: 328,5 pm.
Um gleichzeitig das Ytterbium und die Lithiumionen komplexieren zu können sowie die sterische Hinderung der TMEDA-Moleküle zu minimieren, müssen die Biphenylide durch eine Verdrillung ihrer aromatischen Ringe zueinander ausweichen:

Biphenylid 1: Ring A ($C_{1A/B}$-$C_{6A/B}$) zu Ring B ($C_{7A/B}$-$C_{12A/B}$): 25,42°
Biphenylid 2: Ring C (C_{13}-C_{18}) zu Ring D (C_{19}-C_{24}): 31,85°
Biphenylid 3: Ring E ($C_{25A/B}$-$C_{30A/B}$) zu Ring F (C_{31}-C_{36}): 21,72°.

Zu erkennen ist der Zusammenhang zwischen der Koordination der Lithiumionen und der Größe der Torsionswinkel. Die Abstände der Lithiumionen zu den koordinierenden Kohlenstoffatomen betragen im Biphenylid 2 (Li_1-C_{14}) 240,4 pm und (Li_2-C_{20}) 226,3 pm. Im Biphenylid 1 betragen die Abstände (Li_1-$C_{2/AB}$) 226,2 pm und (Li_3-$C_{8A/B}$) 226,0 pm. Die kürzeren Bindungen im Biphenylid 1 werden einerseits durch den geringeren Raumbedarf des verbrückenden TMEDA-Moleküls ermöglicht, andererseits aber verhindert der sterische Anspruch des Biphenylids 3 eine größere Rotationsfreiheit. Das Biphenylid 2 besitzt den größten Torsionswinkel. Durch den Platzbedarf der TMEDA-Moleküle muss es, um noch Bindungen zu ermöglichen, beide Ringe um über 30° gegeneinander verdrehen. Eine größere „Planarität“ würde zu einer sterischen Hinderung zwischen den TMEDA-Methylguppen und den aromatischen Ringen führen. Dagegen würde ein größerer Torsionswinkel im Biphenylid 3 eine Koordination über beide σ-Kohlenstoffatome des Biphenylids deutlich erschweren. Außerdem wäre die sterische Hinderung durch das parallel liegende TMEDA-Molekül größer. Allerdings muss auch die Koordination an das Ion Li_2 ermöglicht werden. Die Koordination wird zum Teil durch die leichte Verdrillung des Biphenylids 3, jedoch im Wesentlichen durch die Lage des Moleküls in der Verbindung ermöglicht. Die Kohlenstoffatome im Biphenylid 3 weisen im Vergleich zu den anderen Liganden die größten Unterschiede in den Kohlenstoff-Ytterbiumabständen auf:

Biphenylid 1: Torsionswinkel: 25,42°, Yb_1-$C_{2A/B}$ 252,0 pm, Yb_1–$C_{8A/B}$ 250,9 pm
Biphenylid 2: Torsionswinkel: 31,85°, Yb_1-C_{14} 251,8 pm, Yb_1–C_{20} 249,4 pm
Biphenylid 3: Torsionswinkel: 21,72°, Yb_1-$C_{26A/B}$ 249,9 pm, Yb_1–C_{32} 255,2 pm.

Insgesamt bestimmen also die sterische Hinderung sowie die unterschiedliche Koordination der Lithium-TMEDA-Einheiten die Lage der Biphenylide in der Verbindung und somit auch den Grad der Verzerrung. Da das Kohlenstoffatom (C_{32}) drei Metallatome gleichzeitig koordiniert (μ_3), entsprechen die hier gefundenen längeren Abstände den Erwartungen. Insgesamt scheint die Lage des Biphenylids 1 am günstigsten. Es weist die gleichmäßigsten Bindungsabstände bei mittlerer Verdrehung der aromatischen Ringe sowie die größte Nähe zum Zentralatom der Verbindung auf.

Im Vergleich zu den bisher beschriebenen Verbindungen (**11** und **12**) weisen die aromatischen Ringe der Biphenylide dieser Verbindung **14a** deutlich größere Deformationen auf (Abb. 29). Da einzelne Ringe jedoch fehlgeordnet sind, wird die Beschreibung am Beispiel des Biphenylids 2 vorgenommen, welches nicht fehlgeordnet ist und über zwei Kohlenstoffatome (μ_2:μ_2) jeweils an ein Lithiumatom und das Ytterbiumzentrum bindet.

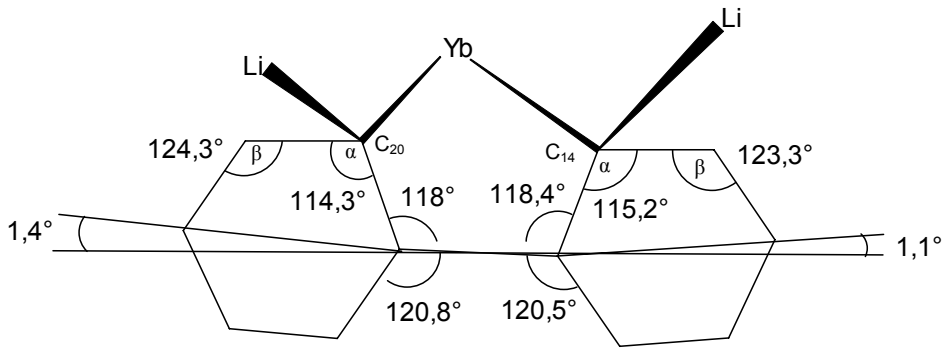


Abbildung 29: Deformationen des Biphenylids 2 der Verbindung **14a**.

Die Winkel α und β weisen die typischen Abweichungen vom Idealwinkel (120°) in sechsgliedrigen aromatischen Systemen auf.

Die geringere Deformation des zweiten Ringes ist auf den geringeren Einfluss der Metallatome zurückzuführen. Dies ist an den längeren Bindungsabständen zu erkennen: Li-C_{20}: 226,4 pm; Li-C_{14}: 240,6 pm; Yb-C_{20}: 249,5 pm; Yb-C_{14}: 251,6 pm. Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Deformationen sind die aromatischen Ringe nicht nur gegeneinander verdreht, sondern auch entlang der ringverknüpfenden Achse (schwarze, gestrichelte Linie in Abb. 29). Diese Verzerrung scheint bei den anderen beiden Biphenyliden (1 und 3) jeweils an dem Ring mit kurzem Lithium-Wasserstoff-Abstand noch ausgeprägter zu sein.

Diese Tatsachen lassen auf agostische Interaktionen schließen, die häufig solche Verzerrungen hervorrufen. Innerhalb der Verbindung fallen die folgenden kurzen Abstände auf: Li_2-H_{33}: 235,2 pm; Li_1-$H_{3A/B}$: 237,5 pm. Diese Abstände liegen im Bereich intramolekularer Wechselwirkungen ((180-240) pm [11]). Aufgrund der Datenqualität konnten die H-Atompositionen jedoch nicht frei verfeinert werden.

Durch die bereits diskutierten Probleme bei der Strukturbestimmung und den hier auftretenden Fehlordnungen können die besprochenen Verzerrungen und Abstände nur ein Indiz für vorliegende intramolekulare Wechselwirkungen sein, jedoch kein Beweis. Da die Verbindung **14a** luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist, und nur

zusammen mit Nebenprodukten kristallisiert, ist eine Isolierung für weitere Untersuchungen, wie sie für IR- und NMR-Methoden nötig ist, schwer durchführbar.

Neben der Verbindung **14a** kristallisiert noch das Produkt $[LiBr(tmeda)]_2$ in Form großer, farbloser Platten aus. Die Verbindung $[LiBr(tmeda)]_2$ wird bei Umsetzungen des Di(TMEDA)-*2,2'*-Dilithiobiphenyls mit Lanthanoidbromiden aus allen etherischen und aliphatischen Lösungsmitteln erhalten, unabhängig davon, ob noch ein anderes Reaktionsprodukt kristallisiert. Je nach verwendetem Lösungsmittel werden Lösungsmittelmoleküle in die Struktur eingebaut, so dass sich die Zellparameter dieser Verbindung bedingt voneinander unterscheiden. Da diese Strukturen in der Literatur [85, 86, 87] hinreichend erläutert worden sind, soll hier und im Folgenden nicht weiter darauf eingegangen werden.

3.1.2.2 Weitere Umsetzungen

Da das Metallion in den Verbindungen **12** und **14a-d** durch die Liganden gut abgeschirmt ist, sind solche „*ate*"-Komplexe in der Regel nicht als Bausteine gezielter Synthesen zur Darstellung mehrkerniger Komplexverbindungen oder Metallcluster geeignet. Aus diesem Grund liegt das Augenmerk auf der Synthese kleinerer Biphenyl-Lanthanoid-Einheiten. Durch die Verwendung des TMEDA-stabilisierten *2,2'*-Dilithiobiphenyls steht dem Metallzentrum neben dem Biphenylid ein weiterer zweizähniger Ligand (TMEDA) zur Verfügung, der zur Stabilisierung kleinerer Einheiten beitragen kann.

Es hat sich gezeigt, dass eine „*in situ*"-Umsetzung des lithiiertem Biphenylids aus der Reaktionslösung heraus mit den Lanthanoidsalzen zu keinem Ergebnis führt. Ausnahmslos werden auf diese Weise ölige Produkte erhalten. Daher muss das nach *Schleyer* und Mitarbeitern synthetisierte Biphenylid aufgereinigt verwendet werden, was eine Handhabung aufgrund der großen Empfindlichkeit dieser Verbindung erschwert.

3.1.2.3 Versuche zur Synthese kleinerer [Ln(biph)$_n$]-Einheiten

Reaktionen des TMEDA-stabilisierten, lithiierten Biphenylids mit Lanthanoidbromiden (Bsp. $CeBr_3$) im Verhältnis 1:1 in unpolaren Lösungsmitteln und vier Äquivalenten THF laufen anders ab, als erwartet. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von *Syutkina, Chauvin* sowie *Magull* et al. ist eine Reaktion nach folgendem Schema denkbar (Glg. 3.6 und 3.7) [35, 36, 38]:

$$CeBr_3 + [Li_2(biph)(tmeda)_2] \xrightarrow{THF/Heptan} [Ce(biph)(tmeda)]Br + ½\ [LiBr(tmeda)]_2 + LiBr \qquad 3.6$$

oder

$$2\ CeBr_3 + 2\ [Li_2(biph)(tmeda)_2] \xrightarrow{THF/Heptan} Ce(biph)Br(thf)_2]_2 + 2\ [LiBr(tmeda)]_2 \qquad 3.7$$

Die Umsetzung hat jedoch gezeigt, dass es offensichtlich nicht zu einer Reaktion des lithiierten Biphenylids und dem Cerbromid kommt. Es entsteht eine dunkelbrauner Niederschlag. Aus der leicht gelblichen Lösung kristallisiert bei 4 °C die Verbindung **11** ($[Li_2(biph)(thf)_2]_2$) zu nicht unerheblichem Teil aus. Der braune Niederschlag löst sich in THF, die Lösung ist jedoch öliger Natur und es werden keine kristallinen Produkte erhalten. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen hat sich das thermodynamisch stabilere Dimer des lithiierten Biphenylids gebildet. Aufgrund der großen Oxophilie der Lithiumionen kommt es zu einem Ligandenaustausch zwischen dem TMEDA und dem THF. Als Reaktionspartner für das Cerbromid bleibt somit in erster Linie das TMEDA. In der Literatur ist die Struktur der Verbindung $[(dme)_2SmBr(\mu\text{-}Br)]_2$ [43, 88] diskutiert worden (Abb. 30). Bei dieser Verbindung liegt das Samarium in der zweiwertigen Oxidationsstufe vor. Aufgrund der Ähnlichkeit zwischen dem DME und dem TMEDA ist es denkbar, dass eine ähnliche Cer-Verbindung entstanden ist. So ist bereits bekannt, das es bei Verbindungen des Typs $[LnCl_3(dme)_2]$ in THF bei Zugabe von TMEDA zu einem Ligandenaustausch kommt und folgende Verbindung entsteht: $[LnCl_3(thf)_2(tmeda)]$ mit Ln = Gd, Sm [89]. Das TMEDA scheint folglich eine größere Affinität zu den Lanthanoidionen zu haben als zu den Lithiumionen.

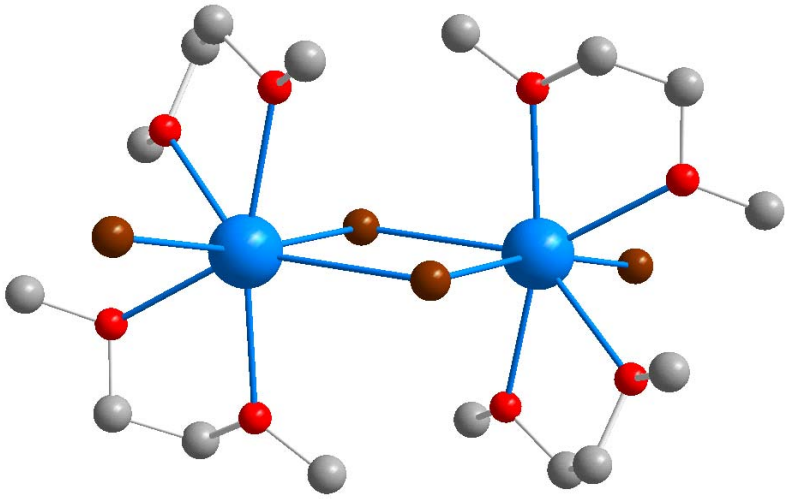


Abbildung 30: Struktur der Verbindung $[(dme)_2SmBr(\mu\text{-}Br)]_2$.

Um eine Reaktion zwischen dem lithiierten Biphenylid und den Lanthanoidbromiden dennoch zu ermöglichen, wird das $LnBr_3$ (Bsp. $SmBr_3$) im dreifachen Überschuss eingesetzt. Nach erfolgter Reaktion (Farbwechsel) wird das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Bei Verwendung von Samarium(III)bromid läuft die Reaktion unter Reduktion des Lanthanoidions ab. Aus der toluolhaltigen Lösung fällt viel grauer Niederschlag aus, der sich in THF mit blauer Farbe, die typisch für etherische Samarium(II)-halogenid-Lösungen ist, löst. Aus der THF-haltigen Lösung kristallisiert nicht umgesetztes Samarium(III)-bromid in Form farbloser Kristalle von $[SmBr_3(thf)_2(tmeda)]$ aus.

Alle anderen Kombinationen von Lösungsmitteln und Äquivalentverhältnissen führen, wie die unter 3.1.2.1 beschriebenen Umsetzungen, zu öligen Produkten, die nicht zur Kristallisation gebracht werden können.

3.1.3 Zusammenfassung und Ausblick zur Synthese homoleptischer Lanthanoidkomplexe mit σ-Arylliganden

Es wurde ein Syntheseweg zur Erzeugung homoleptischer Lanthanoidkomplexe mit σ-Arylliganden entwickelt. Dabei wurden durch Anwendung unterschiedlicher Methoden „*ate*“-Komplexe des Typs $[Ln(biph)_3]^{3-}$ dargestellt. Interessant ist der unterschiedliche Aufbau der Verbindungen durch den sterischen Einfluss der „*Co*“-Liganden TMEDA und THF.

Bei der Synthese ist die Reinheit der Reaktionsprodukte von enormer Wichtigkeit, außerdem spielt die Lösungsmittelwahl hinsichtlich der Reaktivität eine entscheidene Rolle.

Insbesondere die Verbindung $[Li(thf)_2]_3[Gd(biph)_3]$ **12** könnte für weitere Reaktionen genutzt werden. Es stellt sich die Frage, wie eine Reaktion mit der Verbindung **12** und einem zusätzlichem Äquivalent Gadolinium(III)bromid ablaufen würde. Unter Umständen könnten durch weitere Salz-Eliminierungen mehrkernige Metallkomplexe erzeugt werden. Denkbar wäre die Verbindung auch als Ausgangsmaterial zur Synthese von Lanthanoid-Heterometallkomplexen, wobei das Biphenylid auch als Brückenligand fungieren könnte. Außerdem wäre ein Einsatz der Verbindung **12** in der organischen Katalyse denkbar

Mit der Verbindung **13** konnte gezeigt werden, dass auch die Synthese „Cluster“-ähnlicher Produkte, die mehrere $[Ln_x(biph)_n]$-Einheiten enhalten, gelingt. Hier sind weitere Versuche erforderlich, um einen Zusammenhang zwischen dem eingesetzten Äquivalentverhältnis der Edukte und der „Cluster“-Größe zu finden.

Unter Umständen können durch zusätzliche Salzeliminierungen weitere Biphenylide in die Verbindung **13** eingebaut werden. Denkbar wäre auch der Aufbau größerer Aggregate, wenn es möglich wäre, die Verbindung als getrenntes Kontaktionenpaar oder ohne interstitiellen Oxoliganden zu synthetisieren. Möglicherweise könnte die Verwendung von THF anstelle des Diethylethers dies bewirken.

Die bisherigen Ergebnisse sind sehr vielversprechend und bilden eine ideale Grundlage, für weitere Versuche.

3.2 Homoleptische Lanthanoidkomplexe mit σ-Alkylliganden (Benzylkomplexe)

Die einfachsten organometallischen Verbindungen der Lanthanoide entsprechen der Formel LnR_2 oder LnR_3 (hier R = Alkyle), je nachdem, ob die Lanthanoide (Ln) in der zwei- oder dreiwertigen Oxidationsstufe vorliegen. Aufgrund der großen Koordinationszahlen der „Seltenen Erden“ sind solche Verbindungen oft nur mit sterisch sehr anspruchsvollen Liganden zu synthetisieren [37, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96].

Alternativ können koordinierende Lösungsmittelmoleküle unbesetzte Koordinationsstellen besetzen. So konnte mittels der „Direktsynthese“ aus den entsprechenden Organylhalogeniden und Lanthanoidmetallen das Ytterbiumtrialkyl $[Yb(CH_2{}^tBu)_3(thf)_2]$ von *Niemeyer* zur Kristallisation gebracht und strukturell untersucht werden [97]. Diese Vorgehensweise unterscheidet sich im Wesentlichen von den gängigen Synthesemethoden, bei denen oft π-gebundene „Hilfsliganden“, wie beispielsweise Cyclopentadienyl benutzt werden, um mono- oder disubstituierte Lanthanoidalkyle darzustellen [98, 99].

Eine weitere, häufig genutzte Variante stellt die Reaktion von Metallhalogeniden mit Alkyllithiumverbindungen dar. Diese Reaktion führt oft zur Bildung von Metallaten. *Schumann* und Mitarbeitern gelang es durch Stabilisation mit den Donoren (D) TMEDA und DME „*ate*“-Komplexe des Types $[Li(D)]_3[Ln(Me)_6]$ darzustellen [100, 101]. Etwas später gelang es *Evans* und Mitarbeitern Heterometallverbindungen zu synthetisieren, in denen die Lithium-Donor-Einheiten durch Metallorganyle, wie z. B. Trimethylgallium, ersetzt wurden [102].

Solche Verbindungen sind nicht zuletzt für die organische präparative Chemie von Interesse. Insgesamt ist jedoch die Isolierung und somit die strukturelle Untersuchung von homoleptischen σ-Alkylverbindungen aufgrund deren Reaktivität nicht trivial. Im Folgenden wird, aufbauend auf den bisher genannten Reaktionen, die Synthese von Lanthanoid-Benzyl-Verbindungen diskutiert.

Benzylliganden (Bn) können Bindungen unterschiedlicher Haptizität zu einem Metallzentrum ausbilden. Am häufigsten beobachtet werden η^1-, η^2- und η^3-Koordinationen (Abb. 31).

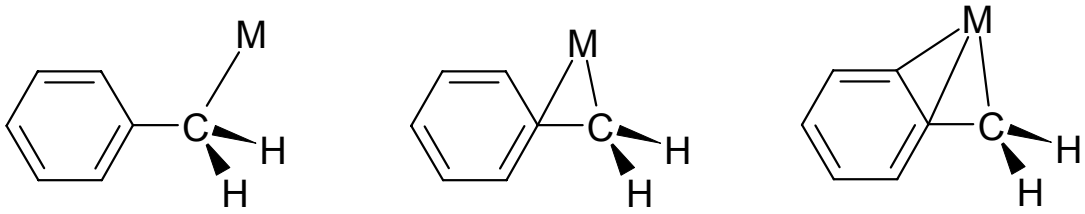


Abbildung 31: η^1-, η^2- und η^3-Koordination eines Benzylliganden.

Welche Art der Koordination in den jeweiligen Verbindungen vorliegt, hängt von der Art der Liganden und des Metallatoms ab. So wurde in der Verbindung $ArCH_2PdCl$ eine η^3-Koordination gefunden, während in vielen Benzyllithiumverbindungen eine η^1-Koordination bevorzugt wird [103, 104, 105].

3.2.1 Lithiierung von Toluolderivaten und Reaktionen mit Lanthanoid(III)bromiden

3.2.1.1 Lithiierung von Toluol

Es ist bekannt, dass Toluol und Toluolderivate von Alkyllithiumverbindungen lithiiert werden können. Bei Anwesenheit von Donoren, wie zum Beispiel TMEDA, wird die Lithiierung noch beschleunigt. Im Fall der Lithiierung von Toluol bildet sich mit einer Ausbeute von (90-91) % Benzyllithium. Gleichzeitig entstehen in geringen Mengen noch andere Metallierungsprodukte[13] [106]. Findet die Reaktion in Toluol als Lösungsmittel bei Anwesenheit von TMEDA statt, kristallisiert bei tiefen Temperaturen (-26 °C) das TMEDA stabilisierte trimere Benzyllithium $[LiBn(tmeda)]_3$ **15** in Form gelber Nadeln gemäß der Gleichung 3.8 aus (Abb. 32).

$$3\ C_6H_5CH_3 + 3\ LiC_4H_9 + 3\ TMEDA \rightarrow [LiBn(tmeda)]_3 + C_4H_{10} \qquad 3.8$$

Die Verbindung **15** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Zelle. Zusätzlich kristallisiert neben der Verbindung **15** noch ein Lösungsmittelmolekül (Toluol) aus. Einzelne Fragmente sind fehlgeordnet.

[13] Position weiterer Metallierungen (%): *ortho* (~2), *meta* (5-6), *para* (~2).

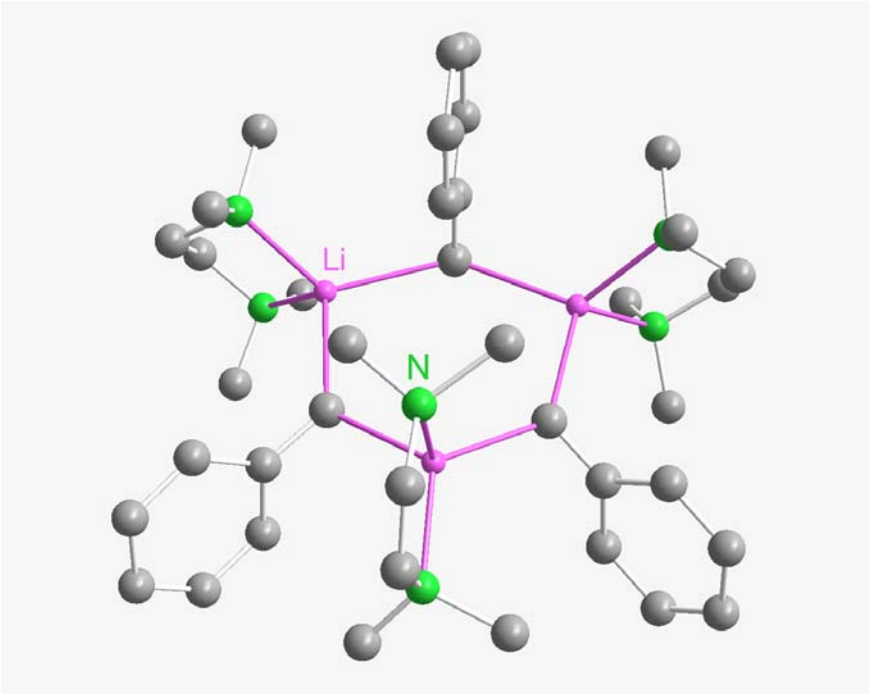


Abbildung 32: Struktur der Verbindung **15** $[LiBn(tmeda)]_3$. Ohne Fehlordnungen und Wasserstoffatome abgebildet.

Die Lithiumionen werden jeweils von den Stickstoffatomen eines TMEDA-Moleküls (Li-N-Abstand: (210-218) pm) und zweier Methylen-Kohlenstoffatome der Benzylliganden verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Methylen- und Lithiumatome sind alternierend angeordnet und bilden einen sechsgliedrigen Ring. Der Lithium-Lithium-Abstand beträgt im Mittel 435,1 pm. Innerhalb des Ringes unterscheiden sich die (C-Li-C)- und (Li-C-Li)-Winkel voneinander. Im Mittel beträgt der (C-Li-C)-Winkel 103,6° und der (Li-C-Li)-Winkel 133,0°. Im Cyclohexan wird ein Ringwinkel von 111,3° gebildet [74]. Im Gegensatz zum Cyclohexan sind die Atome nicht in der Sesselkonformation angeordnet. Fünf Atome liegen innerhalb einer Ebene (mittlerer Torsionswinkel: 1,6°), ein Lithiumatom (Li_1) ist abgewinkelt. Die Anordnung ist mit der „envelope“ Konformation fünfgliedriger Ringe vergleichbar. Dadurch bedingt unterscheiden sich auch die Benzylliganden in ihrer Ausrichtung. Das Benzylid 2 (C_{15}-C_{21}) ist entlang seiner C_2-Achse „axial“ (C_{15}-C_{21}-Li: 94,5°, mittlerer Torsionswinkel: 103,1°) zu den ringbildenden Atomen angeordnet, während die übrigen Benzylide „äquatorial“ ($C_{6/8}$-$C_{7/14}$-Li: 107,5°(zu Li_1) und 121,5° (zu $Li_{2/3}$), mittlerer Torsionswinkel: 22,9°) angeordnet sind. Die Benzylide sind μ_2-η^1-koordinierend. Im Vergleich zu den bereits bekannten Lithium-Benzylverbindungen sind hier die Lithium-Kohlenstoff-Abstände mit (232,4-245,5) pm deutlich länger (vgl. Tab. 3.4).

Tabelle 3.4: Lithium-Kohlenstoff-Abstände ausgewählter Benzylverbindungen und im Li_4C_4.

Verbindung	Abstände (C-Li) [pm]	Aggregationsgrad
[Li(η^1-Bn)(tmeda)(thf)] [105]	221,0 (5)	Monomer
[Li(η^2-Bn)(teda)]$_\infty$ [107]	221,0 (2), 239,0 (2)	Unendliche Kette
[Li(η^1-Bn)(Et_2O)]$_\infty$ [109]	218,9 (8), 222,9 (8)	Unendliche Kette
[Li_2(η^1-*2,2'*-DiBn)(tmeda)$_2$]$_\infty$ [116]	216,0 (3), 228,0 (3)	Unendliche Kette
Li_4C_4 [117]	193,7[14]	Monomer

Eberhardt und *Butte* postulieren, dass der kovalente Charakter der Lithium-Kohlenstoff-Bindung durch die Koordination eines Amins geschwächt wird [107, 108]. Damit ließe sich der Unterschied zum Tetralithiotetrahedran (Li_4C_4) erklären, nicht aber zu den in der Tabelle 3.4 genannten Verbindungen. Folglich muss der deutlich größere Abstand auf die strukturellen Unterschiede zurückzuführen sein. Es scheint, dass die sterische Hinderung der Liganden untereinander, gegenüber den polymeren Verbindungen, im Trimer deutlich zunimmt. Dadurch vergrößert sich der Lithium-Kohlenstoff-Abstand.

Die Wasserstoff-Atompositionen wurden aufgrund der Datenqualität nicht frei verfeinert. Die Abstände zwischen den Lithium- und den Wasserstoffatomen sind daher nur mit Einschränkungen zu betrachten. Auch eine Diskussion über die Planarität des Benzyl-Anions ist aus diesem Grunde nicht sinnvoll. Quantenmechanische Untersuchungen ergeben jedoch, dass ein planares Benzylid merklich stabiler sein sollte als eines mit „abgebogenen“ H-Atomen. Der Grund hierfür sollte in einer besseren Stabilisierung der negativen Ladung durch den Phenyl-Ring zu finden sein [105]. Dies spiegeln die berechneten H-Atompositionen wider, die innerhalb der Ebene des Benzyl-Anions liegen.

Da die H-Atome jedoch zum Ringzentrum ausgerichtet sind, resultieren im Vergleich zu den Kohlenstoffatomen in der Regel kürzere Abstände zu den Lithiumatomen. Wie aus der Tabelle 3.5 ersichtlich ist, liegen die Abstände im Bereich agostischer Wechselwirkungen. Aufgrund der Lage der Benzylide kann jedes Methylen-Wasserstoffatom ein Lithiumion kontaktieren, mit Ausnahme des Benzylids 3 (C_{15}-C_{21}), da aufgrund der „axialen“ Ausgerichtung nur ein H-Atom in das Ringzentrum zeigt.

[14] Abstände und Struktur sind auf theoretische Berechnungen zurückzuführen.

Tabelle 3.5: Abstände zwischen Kohlenstoff- und Lithium- sowie Wasserstoff- und Lithium-Atomen.

Bindung C-Li	[pm]	Abstand H-Li	[pm]
C_7-Li_1	237,4	H_{7A}-Li_1	232,7
C_7-Li_3	245,5	H_{7B}-Li_3	230,4
C_{14}-Li_1	233,3	H_{14A}-Li_1	233,8
C_{14}-Li_2	242,1	H_{14b}-Li_2	233,0
C_{21}-Li_2	233,2	H_{21A}-Li_2	222,5
C_{21}-Li_3	232,4	H_{21A}-Li_3	214,8

Je kleiner der Winkel Lithium-Methylenkohlenstoff-Wasserstoff ist, desto kürzer ist der betreffende Li-H-Abstand. Die Winkelgröße variiert zwischen 67,5° (kürzester Abstand) und 78,5° (längster Abstand).

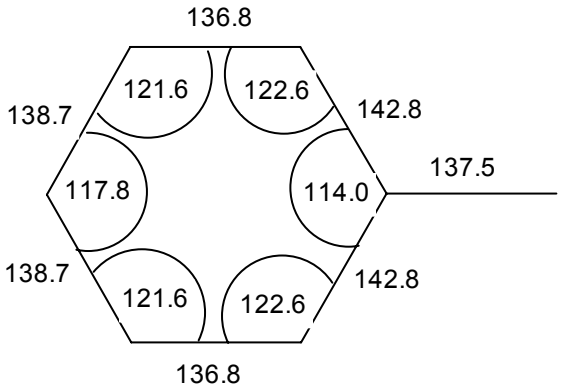


Abbildung 33: Mittlere Winkel [°] und Bindungslängen [pm] im Benzylid.

Wie bereits im Kapitel 3.1 über σ-Arylliganden diskutiert, bewirken die Substituenten aromatischer Systeme eine Deformation desselben [69, 70]. Im Toluol betragen die C-C-Bindungen innerhalb des Ringes 139,9 pm und die H_3C-C-Bindung 152,4 pm [74]. Die mittlere Bindungslänge von 137,5 pm zwischen dem Methylen-Kohlenstoff- und dem substituierten Ringatom liegt im Bereich einer normalen C-C-Doppelbindung (133,0 pm [61], Abb. 33). Folglich ist der Methylenkohlenstoff wie erwartet sp^2-hybridisiert. Die Winkeldeformationen des aromatischen Ringes stimmen im Wesentlichen mit den Beobachtungen von *Beno* und Mitarbeitern überein, die die Verbindung $[Li(\eta^1\text{-Bn})(Et_2O)]_\infty$ strukturell untersuchten [109]. Die geringen Abweichungen (~5 pm) bezüglich der Bindung des *ipso*-Ring- und des terminalen Kohlenstoffatoms sind auf thermische Einflüsse zurückzuführen.

Auch bei der Bildung der Verbindung **15** spielt das Lösungsmittel hinsichtlich der Aggregation eine entscheidende Rolle. So ist seit langem bekannt, das bei Anwesenheit etherischer Lösungsmittel das Benzyllithium als Monomeres vorliegt [110]. In Übereinstimmung wurde auch im Festkörper das TMEDA/THF-stabilisierte Benzyllithium als Monomeres strukturell untersucht [105]. Da bei der Synthese der Verbindung $[Li(Bn)(tmeda)]_3$ **15** keine koordinierenden, etherischen Lösungsmittel verwendet wurden, überrascht der höhere Assoziationsgrad nicht. Üblicherweise werden in kohlenwasserstoffhaltigen Lösungsmitteln jedoch Tetramere oder höhere Aggregate erwartet [110]. Die Bildung eines kleineren Aggregates (Trimer) war somit unerwartet. Vermutlich ist die geringere Aggregation auf die sterische Hinderung der Liganden untereinander zurückzuführen.

Bei der Verwendung höher substitierter und damit sterisch anspruchsvollerer Toluolderivate wurden bereits Produkte mit niedrigerem Assoziationsgrad isoliert. Zum Beispiel wird bei der Lithiierung von Mesitylen in kohlenwasserstoffhaltigen Lösungsmitteln lediglich ein Dimer erhalten [104]. Die Bildung von trimeren Aggregaten mit Toluolderivaten wurde bisher nur bei der Verwendung anderer Metalle, wie zum Beispiel Magnesium beobachtet [111].

Wird statt anspruchsvolleren Liganden ein Metall höherer Ordnungszahl verwendet, zum Beispiel Natrium (als Butylnatrium), steigt unter den gleichen Bedingungen wie bei der Synthese von **15** der Aggregationsgrad. Als Beispiel hierfür sei die Verbindung $[Na(Bn)(tmeda)]_4$ genannt. Diese Verbindung bildet einen achtgliedrigen Ring, wobei die Natriumatome in einem nahezu perfekten Quadrat angeordnet sind [112].

3.2.1.2 Umsetzungen von $[Li(Bn)(tmeda)]_3$ 15 mit Lanthanoid(III)bromiden

Wird das lithiierte Toluol mit Europium(III)- oder Ytterbium(III)bromid umgesetzt, entsteht in einer mechanistisch nicht geklärten Redoxreaktion die Verbindung $[Li(tmeda)]_2[Ln(Bn)_4]$ **16a** (Ln = Eu) oder **16b** (Ln = Yb) (Abb. 34). Bei dieser Reaktion wird auf das Metallzentrum ein Elektron übertragen, so dass die Metallatome in der zweiwertigen Oxidationsstufe vorliegen. In der Literatur wurde bereits die Reaktion von Samarium(III)bromid mit TMEDA stabilisiertem Lithiumbenzyl unter Reduktion

des Metallions beschrieben [113]. Allerdings konnten keine Benzyl-Samarium-Verbindungen isoliert werden.

Die *f*-Konfiguration zweiwertiger Europium- (f^7) und Ytterbiumverbindungen (f^{14}) sind stabiler als die entsprechende Konfiguration anderer zweiwertiger Lanthanoide, wie zum Beispiel von Samarium (f^6). Außerdem ist das Redoxpotential geringer als das von Samarium[15] [61]. Vermutlich liegt der Grund, warum diese „*ate*"-Komplexe nur mit Europium und Ytterbium synthetisiert werden konnten in der geringeren Reaktivität.

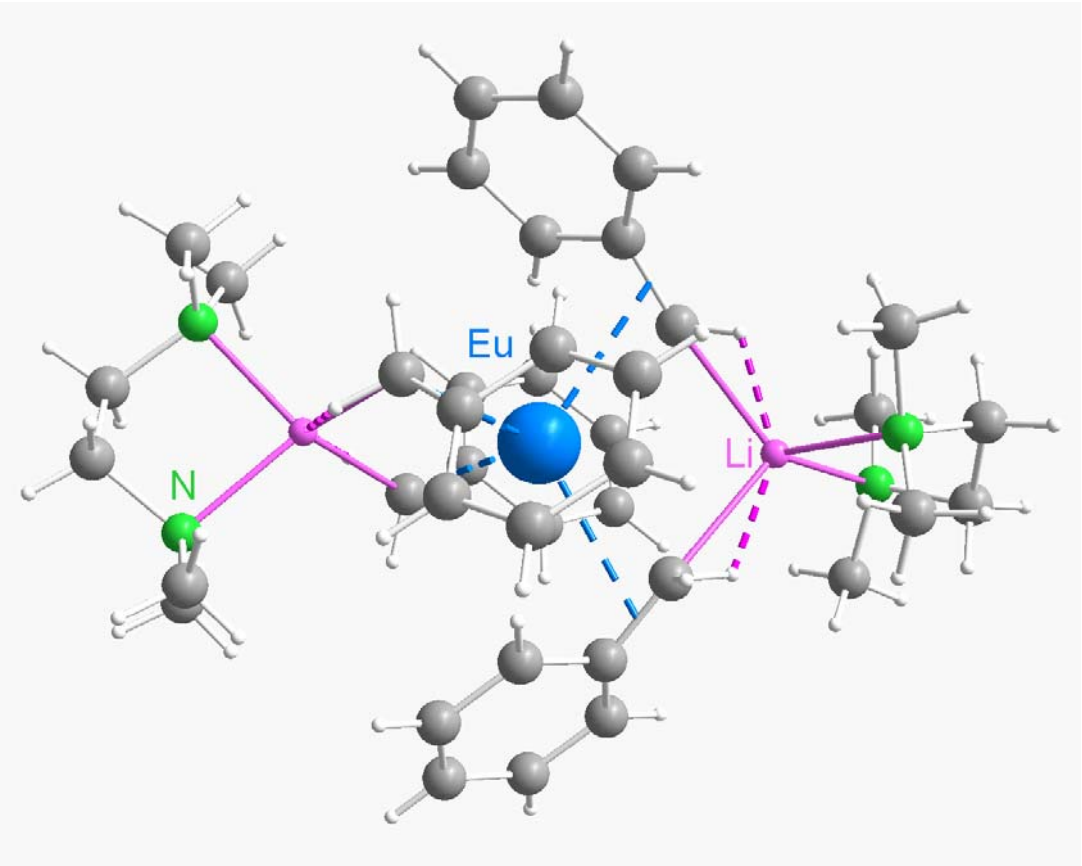


Abbildung 34: Struktur der Verbindung $[Li(tmeda)]_2[Eu(Bn)_4]$ **16a**.

Bevor die Strukturen der Verbindungen **16(a-c)** diskutiert werden, soll folgende Problemstellung erörtert werden: Die Verbindungen kristallisieren tetragonal. Aus der hohen Symmetrie können, gepaart mit nicht sehr guten Datensätzen, strukturelle Fehlinterpretationen resultieren. Einen Hinweis hierauf liefern zum Beispiel die Fehlordnungen aller Benzylliganden. Hieraus ergibt sich nun folgende Fragestellung: Ist auch die [Li(tmeda)]-Einheit fehlgeordnet und liegt somit eine Verbindung mit der

[15] $\varepsilon_0(Eu^{2+}/Eu^{3+})$= -0,35 V ; $\varepsilon_0(Yb^{2+}/Yb^{3+})$= -1,05 V ; $\varepsilon_0(Sm^{2+}/Sm^{3+})$= -1,55 V .

Zusammensetzung [Li(tmeda)][Eu(Bn)$_4$] vor? Das Metallzentrum wäre dann dreiwertig!
Da die rötgenographischen Untersuchungen hier an ihre Grenzen stoßen, wurden weitere Untersuchungen der Verbindungen durchgeführt, um die Wertigkeit des Metalls und die sich daraus ergebene Struktur zu belegen. Zum einen wurde mittels einer Elementaranalyse der Stickstoff- und Wasserstoffgehalt der Verbindungen bestimmt, zum anderen wurden magnetische Messungen durchgeführt, um anhand des magnetischen Momentes eine eindeutige Aussage über die Wertigkeit des Metallions treffen zu können. Außerdem wurde die Verbindung hinsichtlich ihrer ESR-Aktivität untersucht.

Im Folgenden werden nun die Ergebnisse zur Bestimmung der Wertigkeit der Metallionen erläutert, bevor die röntgenographischen Ergebnisse diskutiert werden.

Durch die große Empfindlichkeit der Verbindungen gestaltete sich die Probenpräparation zum Teil sehr schwierig. Es zeigte sich, dass die Ytterbiumverbindung deutlich schwerer zu handhaben ist als die Europiumverbindung.
Es wurden keine temperaturabhängigen Messungen des magnetischen Momentes durchgeführt, da sich die Verbindungen durch das Anlegen von Vakuum, welches bei entsprechenden Messreihen notwendig ist, zersetzten. Höhere Temperaturen beschleunigten die Probenzersetzung. Auch konnten bei Raumtemperatur keine sinnvollen magnetischen Messungen durchgeführt werden. Aus diesem Grunde wurde das magnetische Moment für Europium bei 105 K (5000 Oe) bestimmt (Tab. 3.6), indem die Probe schnell herabgekühlt wurde, bevor eine Druckminderung stattfand.
Die Ytterbiumverbindung zersetzte sich durch das Anlegen von Vakuum, daher besitzen die anfangs gefundenen Werte (Messbedingungen: 295 K, 5000 Oe) keine zuverlässige Aussagekraft. Der Vollständigkeit halber sind sie dennoch aufgeführt. Bei der Reproduktion der Ytterbiumverbindung wurde kein für weitere Untersuchungen geeignetes kristallines Material erhalten. Basierend auf den kristallographischen Bestimmungen, kann jedoch davon ausgegangen werden, dass es sich aufgrund der gleichen Metrik beider Verbindungen um einen strukturell

identischen Aufbau handelt. In der nachfolgenden Tabelle (3.6) sind die Ergebnisse aufgeführt.

Tabelle 3.6: Ergebnisse der durchgeführten magnetischen Messungen an der Verbindung $[Li(tmeda)]_2[Ln(Bn)_4]$.

Element/Wertigkeit	**Konfiguration/Terme [61, 114]**	**μ_{eff} (ber.) [61, 114]**	**μ_{eff} (gef.) [μ_B] / (Lit.-werte) [115,114]**
Eu^{3+}	$4f^6$ / $^7F_0$	0	7,45 / (3,7-4,2)
Eu^{2+}	$4f^7$ / $^8S_{7/2}$	7,94	7,45 / (7,6-8,0)
Yb^{3+}	$4f^{13}$ / $^2F_{7/2}$	4,54	1,62 / (3,8-4,9)
Yb^{2+}	$4f^{14}$ / $^1S_0$	0	1,62 / (≥0)

Die Messergebnisse bestätigen das Vorliegen des Europiums in der zweiwertigen Oxidationsstufe. Auch die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigen dies: Der gefundene Stickstoffgehalt beträgt 7,11 %, der Wasserstoffgehalt 7,59 %. Theoretische Berechnungen der betrachteten Gehalte für die Europium(II)- und Europium(III)verbindung betragen: Stickstoff 4,4 % (Eu^{3+}), 7,3 % (Eu^{2+}) und Wasserstoff 6,8 % (Eu^{3+}), 7,9 % (Eu^{2+}). Folglich entspricht die Zusammensetzung der Verbindung der Struktur mit zweiwertigem Metall. Die prozentualen Kohlenstoffgehalte beider Verbindungen unterscheiden sich nicht signifikant voneinander, so dass eine Betrachtung des Wertes nicht sinnvoll ist.

Von zweiwertigem Europium ist aufgrund des starken Paramagnetismus ($4f^7$, S = 7/2) eine starke Aktivität im ESR zu erwarten. Im Gegensatz dazu wird von dreiwertigem, diamagnetischem Europium ($4f^6$, S = 3) kein Signal erwartet [118].
Die Verbindung **16a** zeigte eine Resonanzabsorption bei einer Feldstärke von (2500-14000) G und (4,3-295) K. Die Messergebnisse müssen aufgrund der Empfindlichkeit der Verbindung mit folgenden Einschränkungen betrachtet werden: Eine frisch präparierte Probe der Verbindung **16a** weist eine intensiv rote Färbung auf. Sogar unter Schutzgasatmosphäre (N_2/Ar) wandelte sich diese rote Färbung mit der Zeit in eine braune um. Daher kann nicht mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass die Verbindung unzersetzt gemessen wurde. Allerdings kann eine Reaktion mit Luftsauerstoff oder Feuchtigkeit ausgeschlossen werden, da sich augenscheinlich kein graues Europiumoxid bildete.

Um auf röntgenographischem Weg eine zuverlässige Aussage hinsichtlich der Zusammensetzung treffen zu können, ist es erforderlich, die Symmetrie der Verbindungen zu erniedrigen. Gelingen könnte dies, indem asymmetrische Liganden verwendet werden, die jedoch nicht das Komplexbildungsverhalten des Benzylids verändern dürfen. Ideal wären zum Beispiel in *meta*-Position substituierte Liganden.

Um zu untersuchen, inwiefern Substituenten die Bildung der Verbindung beeinflussen, wurden Versuche mit *ortho-, meta-, para*-Xylol und Mesitylen durchgeführt. Es zeigte sich, das lediglich Substituenten in *para*-Position die Bildung des *„ate"*-Komplexes nicht behindern. So wurde die entsprechende Europiumverbindung auch bei Verwendung von *para*-Xylol synthetisiert. Bei Verwendung aller anderen Toluolderivate wurden keine kristallinen Produkte erhalten.

Um nun die Symmetrie zu erniedrigen, muss die Methylgruppe des *p*-Xylols durch andere Substituenten ersetzt werden. Denkbar ist der Ersatz der Methylgruppe durch einen Phenylsubstituenten in *para*-Position, der durch freie Rotation um die Ringverbindungsachse eine geringere Symmetrie ermöglichen könnte.

Im Folgenden werden nun die Strukturen der Verbindungen des Typs $[Li(tmeda)]_2[Ln(p\text{-}R\text{-}Bn)_4]$ **<u>16</u>(a-c)** mit Ln = Eu, Yb und R = H, CH_3 diskutiert.

Die Verbindungen kristallisieren tetragonal in der Raumgruppe $I\bar{4}2d$, mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Zuordnung der Raumgruppe ist nicht eindeutig, auch in anderen Raumgruppen höherer Symmetrie konnten sinnvolle Ergebnisse erhalten werden. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass durch das Schweratom eine zu hohe Symmetrie vorgetäuscht wird. Insgesamt sind die Ergebnisse der Strukturlösung in der gewählten Raumgruppe zufriedenstellend, auch wenn die Datenqualität bei den Verbindungen $[Li(tmeda)]_2[Ln(p\text{-}R\text{-}Bn)_4]$ **<u>16</u>(a-c)** aufgrund des schlechten Kristallisationsverhaltens insgesamt nicht befriedigend ist.

Die Lanthanoidionen werden von den vier Benzylliganden „schaufelradartig" umgeben. Als Koordinationspolyeder ergibt sich bei Betrachtung der koordinierenden Methylenatome für das Zentralion ein verzerrter Tetraeder. Je zwei gegenüberliegende Benzylide koordinieren an das Lithiumion einer [Li(tmeda]-Einheit. Die [Li(tmeda]-Einheiten sind um 90° gegeneinander verdreht angeordnet. Durch die

Koordination der Benzylide (η^1) und des TMEDA erreichen die Lithiumionen die Koordinationszahl vier. Sie werden verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Bindungsabstände liegen im Bereich des Erwarteten und sind in der Tabelle 3.7 zusammengefasst.

Tabelle 3.7: (Li-N)- und (Li-C_{H2})- Bindungsabstände der Verbindungen $[Li(tmeda)]_2[Ln(R\text{-}Bn)_4]$ **16(a-c)**.

Verbindung/Bindungen	**Li-N [pm]**	**Li-C_{H2} [pm]**
$[Li(tmeda)]_2[Yb(Bn)_4]$ **16b**	215,0	236,0
$[Li(tmeda)]_2[Eu(Bn)_4]$ **16a**	212,9	234,0
$[Li(tmeda)]_2[Eu(p\text{-}CH_3\text{-}Bn)_4]$ **16c**	212,0	234,0

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass der sich in *para*-Position befindliche Substituent keinen signifikanten Einfluss auf die Li-CH_2-Bindungen ausübt. Da der Substituent sterisch nicht sehr anspruchsvoll ist und aufgrund der Anordnung der Benzylide keine Hinderung mit anderen Liganden zu erwarten war, überrascht dieses Ergebnis nicht.
Die größeren Abstände in der Ytterbiumverbindung hingegen scheinen zunächst überraschend, hat doch das Ytterbium(II)ion mit 1,16 Å einen kleineren Ionenradius als das Europiu(II)ion mit 1,31 Å[16]. Durch den kleineren Ionenradius läge die Vermutung nahe, dass sämtliche Abstände, die die Metallionen betreffen, durch das „Zusammenrücken“ verringert werden. Werden die Abstände in Bezug auf die Lanthanoidionen und die Methylenatomen betrachtet, trifft dies zu. Auch der (Ln-Li)-Abstand verringert sich von 319,6 pm (Bn) / 313,2 pm (*p*-CH_3-Bn) bei den Europiumverbindungen auf 305,0 pm bei der Ytterbiumverbindung.

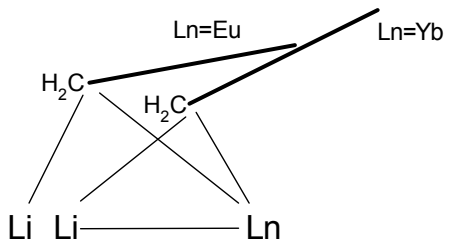


Abbildung 35: Skizze zur Lage der Benzylide zum jeweiligen Lanthanoidion. Keine Maßstabsgetreue Darstellung.

[16] Die Ionenradien wurden folgender Quelle entnommen und beziehen sich auf die Koordinationszahl sechs: R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides,* Acta Crystallographica, *B25*, 925-946, **1969.** Da Verbindungen mit der Koordinationszahl vier für „Seltene Erden“ lange Zeit nicht bekannt waren, sind entsprechende Radien nicht in den gängigen Nachschlagewerken aufgeführt.

Warum werden die Lithium-Methylen-Abstände also größer? Die Benzylide verändern ihre Position zum Lanthanoidion, ihr Schwerpunkt verschiebt sich vom Lithiumion weg. (Abb. 35). Es verringert sich dadurch der Ln-CH_2- und der Ln-C_{ipso}-Abstand. Der Ln-C_{ortho}-Abstand vergrößert sich einmal durch die Verschiebung und einmal durch die Veränderung des Neigungswinkels C_{ipso}-Ln-C_{para} des Benzylids von 62,3° (Eu) auf 58°(Yb). Durch wachsende elektrostatische Abstoßungseffekte kann das Lithiumion nicht beliebig nahe an das Lanthanoidion heranrücken um die Positionsveränderung der Benzylide zu kompensieren: Es resultiert ein größerer Li-C_{H2}-Abstand. Der Winkel CH_2-Li-CH_2 wird durch die größeren Abstände zwischen den Lithiumionen und der Methylenatome enger. In der Ytterbiumverbindung beträgt er 111,7° und in den Europiumverbindungen im Mittel 115,6°.

Inzwischen wurden Lanthanoidverbindungen mit einem, zwei, drei und vier Benzylliganden synthetisiert. Je nach Aufbau der Verbindungen koordinieren die Benzylide η^1-, η^2- oder η^3-artig an das Seltenerdion. Bisher wurden nur Verbindungen strukturell untersucht, in denen das Lanthanoidion in der dreiwertigen Oxidationsstufe vorliegt [99, 113, 119,.120]. Die Verbindungen **16(a-c)** sind daher die ersten homoleptischen Benzylkomplexe mit zweiwertigen Lanthanoidionen.
Um nun die Koordination der Benzylide zu beschreiben, ist einerseits eine Betrachtung der Ln-C-Abstände erforderlich, andererseits die Betrachtung der Ln-CH_2-C_{ipso}-Winkel. Allgemein sind die Abstände der Atome C_{ipso} und C_{ortho} beim Vorliegen einer η^3-Koordination annähernd gleich und unterscheiden sich nicht zu sehr vom Ln-CH_2-Abstand. Entsprechendes gilt für die η^2-Koordination. In beiden Fällen sollte der Ln-CH_2-C_{ipso}-Winkel im Bereich von (85-95)° liegen. Bei einer η^1-Koordination hingegen liegt der betrachtete Winkel im Bereich eines Tetraederwinkels oder darüber und die Abstände Ln-$C_{ipso/ortho}$ sind entsprechend größer [43, 119, 120]. So bestätigt ein mittlerer Winkel (Li-CH_2-C_{ipso}) von 148,7° das Vorliegen der η^1-Koordination im Falle des Lithiumions. In der folgenden Tabelle 3.8 sind die betreffenden Abstände und Winkel der dargestellten Verbindungen[17] **16(a-c)** sowie vergleichbarer, literaturbekannter Verbindungen in Bezug auf die Lanthanoidionen zusammengefasst.

[17] Es handelt sich um die aus den Fehlordnungen resultierenden Mittelwerte.

Tabelle 3.8: Gegenüberstellung ausgewählter Abstände und Winkel in den synthetisierten Benzyliden und literaturbekannter Verbindungen.

Verbindung/Bindung [pm]	**Ln-CH_2**	**Ln-C_{ipso}**	**Ln-C_{ortho}**	**Ln-CH_2-C_{ipso} [°]**
$[Li(tmeda)]_2[Yb(Bn)_4]$ **16b**	266,2	297,5	316,6	88,0
$[Li(tmeda)]_2[Eu(Bn)_4]$ **16a**	276,0	302,3	309,5	85,7
$[Li(tmeda)]_2[Eu(p\text{-}CH_3\text{-}Bn)_4]$ **16c**	274,3	299,8	309,6	86,4
$[Li(thf)_4][La(p\text{-}CH_3\text{-}Bn)_4]$ [119]	264,2	288,7	>321,0	84,7
$[Cp^*_2Ce(Bn)]$ [120]	259,6	288,5	288,2	86,0
$[Cp^*Gd(Bn)_2(thf)]$ [99]	246-249	289-301	-	92-99

Die im Vergleich zu den anderen in der Tabelle aufgeführten Verbindungen insgesamt deutlich größeren (Ln-C)-Abstände ergeben sich aus dem strukturellen Aufbau, daher soll nicht weiter darauf eingegangen werden. Um die Art der Koordination (Haptizität) zu belegen, sind die gegenübergestellten Werte jedoch gut geeignet. *Booij* und Mitarbeiter untersuchten die Verbindung $[Cp^*_2Ce(Bn)]$. Sie kamen zu dem Schluss, dass sicherlich der größte Teil der Wechselwirkungen mit dem Metallion über den Methylenkohlenstoff stattfindet, jedoch gleichzeitig auch über das C_{ipso}- und C_{ortho}-Atom zu nicht unerheblichen Teilen. Aufgrund der nahezu identischen Ln-C_{ipso}- und Ln-C_{ortho}-Abstände und des kleinen Ln-CH_2-C_{ipso}-Winkels schlugen sie eine allylartige η^3-Koordination vor. Allerdings beobachteten sie nicht die typische Delokalisierung der π-Elektronen im Allylbereich, wohl aber die aus der Koordination resultierenden alternierenden Abstände im aromatischem Ring [120]. *Bambirra* und Mitarbeiter beobachteten bei der Verbindung $[Li(thf)_4][La(p\text{-}CH_3\text{-}Bn)_4]$ eine η^2-Koordination der Benzylide [119]. Auch *Magull* und Mitarbeiter beobachteten bei der Verbindung $[Cp^*Gd(Bn)_2(thf)]$ eine η^2-Koordination der Benzylide, die sie aufgrund des größeren Ln-CH_2-C_{ipso}-Winkels als sehr schwach einstuften [99]. Bei allen genannten Verbindungen unterscheiden sich die Ln-CH_2- und Ln-C_{ipso}-Abstände um (20-30) pm voneinander. In dieser Größenordnung unterscheiden sich auch die jeweiligen Abstände der Verbindungen **16a**, **16b** und **16c** voneinander. Die stärksten Wechselwirkungen innerhalb dieser Verbindungen finden ohne Zweifel zwischen dem Metallion und dem Methylenkohlenstoff statt. Allerdings deuten die gefundenen Abstände und Winkel auf zusätzliche Wechselwirkungen zwischen dem Metallion und den C_{ipso}-Atomen der Benzylide hin. Bei der Verbindung $[Li(tmeda)]_2[Eu(Bn)_4]$ **16a** könnte gerade noch eine sehr schwache Wechselwirkung über das C_{ortho}-Atom möglich sein. Mittels NMR-Spektroskopie sollten Hinweise auf

eine mögliche η^3-Koordination gefunden werden, allerdings zersetzte sich die Probe bei der Präparation in deuteriertem Toluol. So bleiben ein kleiner Ln-C_{H2}-C_{ipso}-Winkel und ähnliche Ln-C_{ipso}/Ln-C_{ortho}-Abstände als Indiz hierfür. Bei den Verbindungen **16b** und **16c** sind die Abstände zu unterschiedlich, um noch von einer, wenn auch schwachen, η^3-Koordination zu sprechen.
Insgesamt ist die Datenqualität zu schlecht, um alternierende Bindungen, Ringdeformationen oder H-Atomlagen zu diskutieren. Es sei lediglich darauf verwiesen, dass von den berechneten H-Atompositionen der Methylenatome jeweils ein H-Atom innerhalb des Bereiches üblicher agostischer Wechselwirkungen zum Lanthanoidion (<250 pm) zu finden ist.

3.2.1.3 Lithiierung von *p*-Phenyltoluol

p-Phenyltoluol stellt ein Bindeglied zwischen den Benzyl- und den Biphenylliganden dar. Bei einer einfachen Lithiierung sollte der Ligand aufgrund der höheren Acidität an der Methylgruppe lithiiert werden. Bei Verwendung der zweifachen Menge des Lithiierungsreagenzes wäre jedoch auch eine Zweitmetallierung möglich. Je nachdem, wie die lithiierte Spezies vorliegt, sollte das Reaktionsverhalten mehr den Biphenyliden oder den Benzyliden ähneln.
Bei einer entsprechenden Umsetzung mit TMEDA in Heptan wurden zwei Produkte erhalten. Schon bei der Reaktion entstanden gelbe Kristallite und eine rotschwarze Lösung. Der Reaktionsverlauf erinnerte stark an die von *Schleyer* beschriebene Reaktion zur Dilithiierung von unsubstituiertem Biphenyl. Selbst aus der abgetrennten Lösung kristallisierte bei Raumtemperatur noch ein gelbes Produkt aus. Die Kristalle waren jedoch stark verwachsen, so dass sie für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse nicht geeignet waren. Die sehr hohe Reaktivität der Verbindung verhinderte Untersuchungen mit herkömmlichen analytischen Methoden.
Bei 4 °C wurde wenig eines zweiten Produktes erhalten. Das zweite Produkt kristallisierte in großen, orangeroten Quadern und konnte als Verbindung [Li(tmeda)][Li(*p*-Phenyl-Bn)$_2$(tmeda)] **17** identifiziert werden (Abb. 36). Die beiden Komplexeinheiten liegen als getrenntes Ionenpaar nebeneinander vor. Der Aufbau der Verbindung entspricht im Wesentlichem der bereits bekannten Verbindung

[Li(tmeda)][Li($CH_2C_6H_3$-3,5-$Me_2)_2$)(tmeda)] [104], allerdings kristallisiert zusätzlich noch ein fehlgeordnetes Molekül Diethylether mit aus.

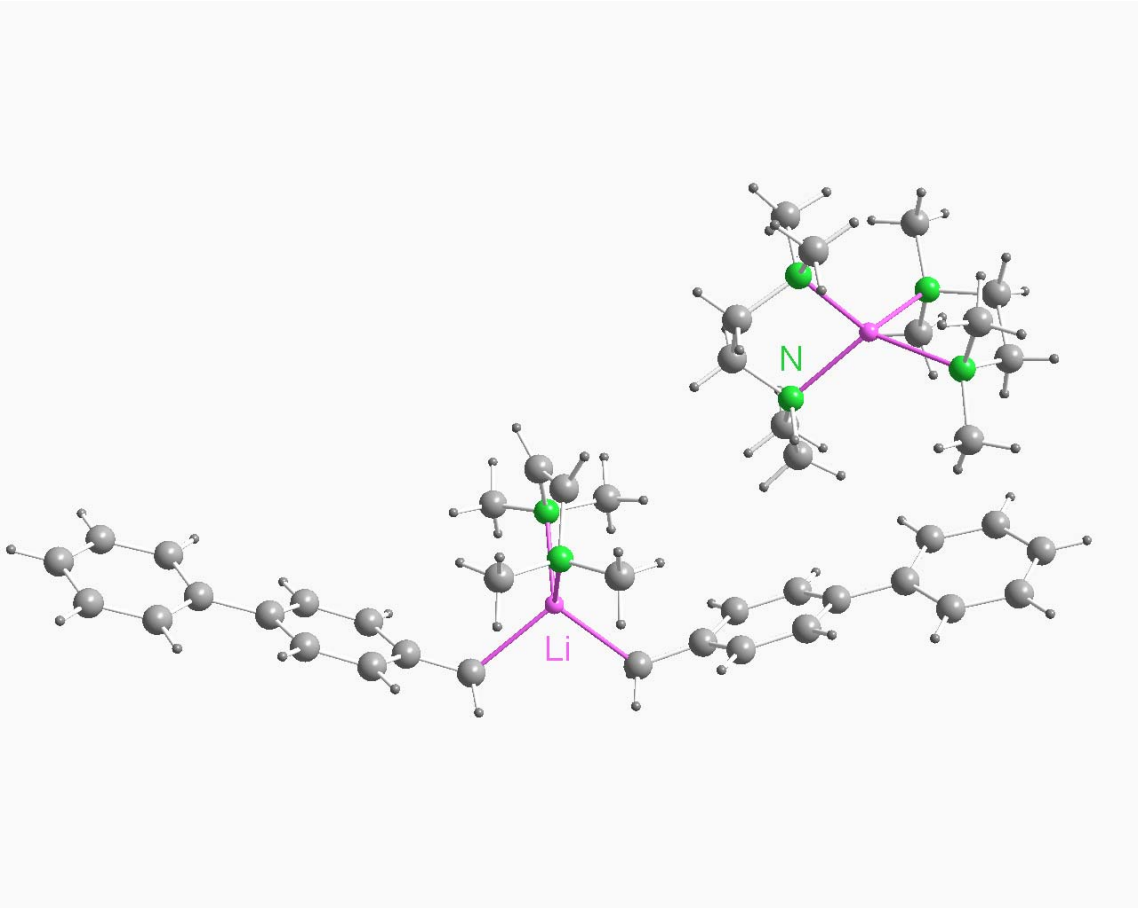


Abbildung 36: Struktur der Verbindung [Li(tmeda)][Li(*p*-Phenyl-Bn)(tmeda)] **17**, aus Übersichtlichkeitsgründen ohne Lösungsmittel abgebildet.

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$, mit vier Formeleinheiten in der Zelle. Beide Lithiumionen werden verzerrt tetraedrisch koordiniert. Beide Benzylide koordinieren η^1-artig über die jeweiligen Methylenkohlenstoffatome. Der Lithium-Kohlenstoff-Abstand beträgt 223,8 (7) pm und 225,5 (6) pm. Im Gegensatz zur entsprechenden Mesitylenverbindung liegt hier kein signifikanter Unterschied der Li-C-Abstände (225,7 (7) pm und 232,5 (7) pm) vor, folglich gibt es auch keinen Unterschied der zugehörigen Winkel [104].

Die H-Atompositionen der Methylenatome wurden frei verfeinert. Sie liegen im Mittel 14,83 (2,6)° außerhalb der Ebene des Benzylringes. Wie an den verhältnismäßig großen Standardabweichungen zu erkennen ist, sind für endgültige Aussagen zur H-Atomposition bessere Datensätze erforderlich. Da, wie an anderer Stelle bereits diskutiert, eine Lage der Atome innerhalb der Ebene des aromatischen Ringes am günstigsten ist, könnte diese Abweichung ein Indiz intramolekularer

Wechselwirkungen sein. Der mittlere Lithium-Wasserstoffabstand beträgt 239,7 pm und liegt damit in einem Bereich, in welchem entsprechende Wechselwirkungen beobachtet werden [11].

Der H-C-H-Winkel am Methylenatom beträgt im Mittel 117°, die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen der Methylengruppen und denen des Ringes beträgt 140,0 pm. Diese Daten und die Lage der Atome bestätigen das Vorliegen der erwarteten sp^2-Hybridisierung des koordinierenden C-Atoms.

Auch bei der Verbindung **17** sind beide aromatischen Ringe eines Liganden leicht deformiert. Die Ringwinkel liegen dabei in den üblichen Bereichen, wie aus der Abbildung 37 ersichtlich ist. Auf den in *para*-Position befindlichen Phenylring wirkt sich die Koordination des elektropositiven Lithiumatoms schwächer aus, daher sind die Winkel weniger stark deformiert. Die Tabelle 3.9 gibt eine Übersicht über die bereits in dieser Arbeit diskutierten Lithiumorganyle und deren Ringwinkel α und β. Auf die Bindungslängen wird aufgrund der thermischen Abhängigkeit nicht weiter eingegangen [71, 72].

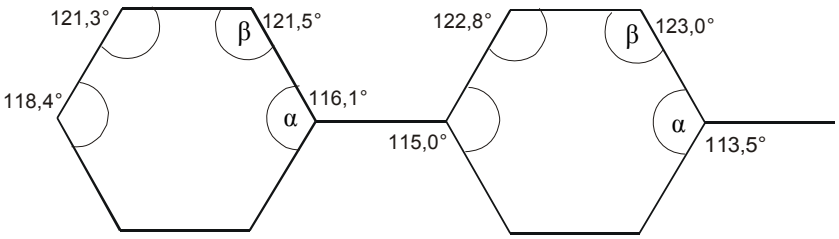


Abbildung 37: Winkeldeformation im *p*-Phenyl-Toluol. Angegeben sind die mittleren Werte.

Tabelle 3.9: Gegenüberstellung der Winkelgrößen bereits diskutierter Lithiumorganyle.

Verbindung	**α [°]**	**β [°]**
$[Li_2(biph)(thf)_2]_2$ **11**	114,6	124,7
$[LiBn(tmeda)]_3$?	114,0	122,6
[Li(tmeda)][Li(*p*-Phenyl-Bn)(tmeda)] **17**	113,5; 116,1	123,0; 121,5

Die unterschiedelichen Werte ergeben sich aus den jeweils verschiedenen Koordinationssphären und den unterschiedlichen Substituenten der aromatischen Ringe. Insgesamt liegen jedoch alle Werte im Bereich des Üblichen[18].

[18] Typische Werte der diskutierten Winkel nach *Harder*: α-Winkel: (111,2-114,6)°, β-Winkel: (121,6-126,2)° [73].

3.2.1.4 Umsetzung des lithiierten *p*-Phenyl-Toluols mit Europium(III)bromid

Die Umsetzung des Lithiumorganyls entsprechend der Darstellung der Benzylverbindungen führt zu hochempfindlichen, tiefblauen Kristalliten. Diese Kristallite lösen sich in etherischen Lösungsmitteln mit tiefblauer Farbe. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit eignen sie sich jedoch nicht für Untersuchungen herkömmlicher analytischer Methoden. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ist letztlich auch aufgrund der Beschaffenheit der Kristalle nicht möglich.

3.2.2 Versuche zur Insertion kleiner Donormoleküle in die Lanthanoid-Kohlenstoff-Bindung der Benzylkomplexe

Neutrale und zum Teil auch ionische Benzylverbindungen werden heute erfolgreich in der organischen Katalyse, zum Beispiel bei Hydroaminierungen, als Startmaterialien eingesetzt [119]. Ein weiteres Gebiet, auf dem eine Anwendung derartiger Verbindungen denkbar ist, ergibt sich durch die Möglichkeit, in die Ln-CH_2-Bindung kleine Donormoleküle zu insertieren. So können ein oder mehrere Kohlenstoffmonoxidmoleküle in eine ^{t}Buthyl-Lanthanoid-Bindung eingeschoben werden [121]. Es können Moleküle vieler verschiedener Stoffklassen, zum Beispiel organische Nitrile und Olefine, insertiert werden [122].

Mandel untersuchte die Reaktion von $[Cp^*_2Sm(Bn)(thf)]$ mit Lachgas. Bei der Reaktion wird in die Ln-CH_2-Bindung ein Lachgasmolekül insertiert und es bildet sich die dimere Verbindung $[Cp^*_2Sm(C_6H_5CH_2N_2O)]_2$ (Abb. 38) [43], erkenntlich an der Verfärbung der Reaktionslösung von rot nach gelb.

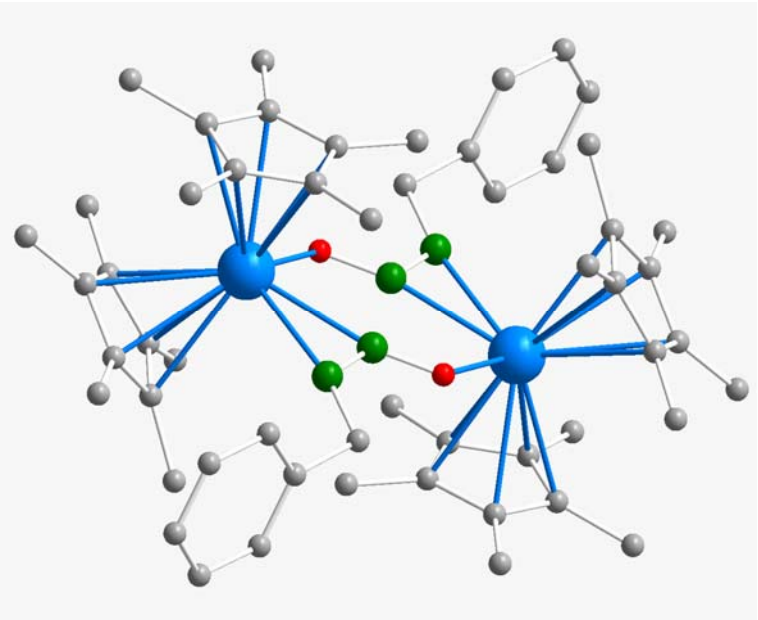


Abbildung 38: Struktur der Verbindung $[Cp^*_2Sm(C_6H_5CH_2N_2O)]_2$ [43].

Auf die Synthese von *Mandel* aufbauend wurde die beschriebene Benzylverbindung $[Li(tmeda)]_2[Eu(Bn)_4]$ **16a** mit Lachgas umgesetzt. Zunächst wurde ebenfalls eine Verfärbung der Reaktionslösung von orange-rot nach gelb beobachtet. Die Reaktion lief unter großer Wärmeentwicklung ab. Kristalline Produkte konnten jedoch nicht gewonnen werden. Durch reduzieren des Lösungsmittels wurden lediglich ölige Produkte erhalten.

Da offensichtlich eine Reaktion bei der Umsetzung stattgefunden hat, bleibt durch weitere Umsetzungen herauszufinden, welche Produkte entstehen. Möglicherweise spielt bei der Reaktion und insbesondere der anschließenden Kristallisation die Anwesenheit des Cyclopentadienylliganden (siehe Abb. 38) eine wichtige Rolle.

3.2.3 Zusammenfassung und Ausblick zur Synthese homoleptischer Lanthanoidkomplexe mit σ-Arylliganden

Es konnten verschiedene „*ate*“-Komplexe des Typs $[Ln(Bn)_4]^{2-}$ synthetisiert werden. Die Verbindungen sind beliebig reproduzierbar, der genaue Reaktionsverlauf bleibt zu klären. Außerdem bleibt zu zeigen, ob die [Li(tmeda]-Einheiten durch andere Einheiten ersetzt werden können und welche Reaktivität bezüglich katalytischer Reaktionen besteht. Insbesondere hinsichtlich der Insertion kleiner Donormoleküle in die Ln-C_{H2}-Bindung sind weitere Untersuchungen durchzuführen. Erster Ansatzpunkt

wären intensive Untersuchungen zur C-H-Aktivierung an der Methylengruppe. Dies sollte auch DFT-Rechnungen an geeigneten Modellsystemen zur Lage der Benzylide innerhalb der „*ate*“-Komplexe beinhalten.

3.3 Heteroleptische Lanthanoidkomplexe mit *N*-Trimethylsilyl-*2,6*-dialkylanilinen

Als harte Lewissäuren bilden Lanthanoidionen mit ebenfalls harten Basen, wie zum Beispiel Sickstoff- oder Sauerstoffderivaten, sehr stabile Koordinationsverbindungen. Die Koordinationszahl solcher Verbindungen ist in der Regel recht hoch. Durch den Einsatz sperriger Liganden gelingt es jedoch, Verbindungen mit ungewöhnlich niedrigen Koordinationszahlen wie drei oder vier zu erzeugen, wobei häufig trimethylsilyl-substituierte Amide verwendet werden [61, 123]. Die ersten niedermolekularen Amido-Lanthanoidverbindungen wurden strukturell von *Bradley* und Mitarbeitern untersucht. Die von ihnen untersuchten Verbindungen waren im Festkörper, mit Ausnahme der monomeren Yttriumverbindung $[Y\{N(SiMe_3)_2\}Cl(thf)_2]$[19], Dimere des Typs $[Ln\{N(SiMe_3)_2\}(\mu\text{-}Cl)(thf)]_2$ (Abb. 39) [124].

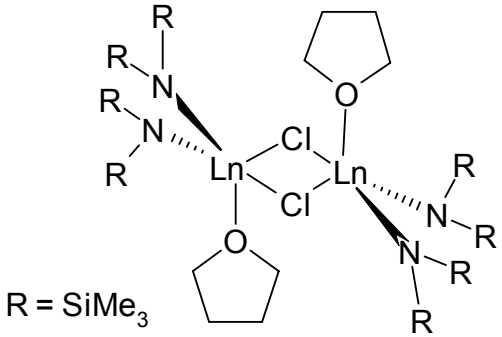


Abbildung 39: Schematischer Aufbau der von *Bradley* untersuchten heteroleptischen, dimeren Amidoverbindungen (Ln = Gd, Yb).

Das Bilden von dimeren Strukturen ist bei der Synthese von heteroleptischen Amido-Lanthanoid-Verbindungen häufig zu beobachten, wenn zwei Äquivalente des Amides eingesetzt werden. In der Regel verbrücken Halogenide die Amido-Lanthanoid-Einheiten miteinander [92, 123, 125, 126, 127, 128, 129]. Seltener wird die Bildung höherer Aggregate beobachtet. Eine dreikernige Amido-Lanthanoid-Verbindung mit clusterähnlichem Aufbau ist die Verbindung $[Yb_3OBr_4\{N(SiMe_3)_2\}_3(thf)]$ [81]. In all diesen Verbindungen koordinieren zusätzlich Lösungsmittelmoleküle an den Metallionen. Durch die Behandlung von $[Yb\{N(SiMe_3)_2\}(\mu\text{-}Cl)(thf)]_2$ mit heißem Heptan können die Lösungsmittelmoleküle zum Teil entfernt werden. Die geringere

[19] Die Zusammensetzung der Yttriumverbindung wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, röntgenographische Bestimmungen waren nicht möglich.

Koordination am Metallion wird durch agostische Wechselwirkungen mit je zwei Kohlenstoffatomen der $SiMe_3$-Gruppen des Liganden ausgeglichen [130]. Von diesen Verbindungen wird sich ein großer Wert hinsichtlich der Einführung von unterschiedlich substituierten Organylen durch einfache Metathesereaktionen erwartet, die dann als „Precursor“ für katalytische Additionsreaktionen verwendet werden können [131, 131a].

3.3.1 Umsetzungen von Lanthanoid(III)bromiden mit *N*-Trimethylsilyl-*2,6*-dialkyl-anilinen

3.3.1.1 Lithiierung der *N*-Trimethylsilyl-*2,6*-dialkylaniline

Die *N*-Trimethylsilyl-*2,6*-dialkylaniline (Alkyl = Methyl, *iso*-propyl) werden nach der Vorschrift von *Porskamp* und Mitarbeitern synthetisiert. Die Lithiierung erfolgt aus Heptan. Wird zur Reaktionslösung THF gegeben und nach erfolgter Reaktion das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, erfolgt nach Aufnahme in Toluol bei –26 °C die Kristallisation des lithiierten *N*-Trimethylsilyl-*2,6*-di-*iso*-propylanilines als $[Li\{(NC_6H_3{}^iPr_2)\text{-}N\text{-}Si(Me)_3\}_3(thf)_3]$ **18**. Das Produkt kristallisiert in Form farbloser, hexagonaler Säulen. Die Struktur der Verbindung ist in der Abbildung 40 dargestellt.

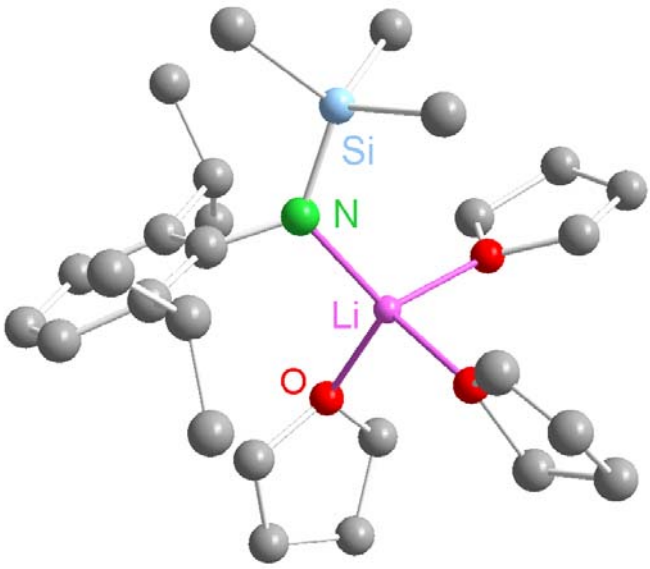


Abbildung 40:Struktur der Verbindung **18** $[Li\{(NC_6H_3{}^iPr_2)\text{-}N\text{-}Si(Me)_3\}_3(thf)_3]$.

Die Verbindung **18** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$, mit vier Formeleinheiten in der Zelle. Die THF-Moleküle sind zum Teil fehlgeordnet. Das Lithiumion wird verzerrt tetraedrisch von drei THF-Molekülen und dem Stickstoffatom des Amides koordiniert. Die Lithium-Sauerstoffbindungen liegen im Bereich von 195,3 pm bis 205,9 pm. Damit gleichen die Li-O-Abstände denen in bereits diskutierten Verbindungen. Der Lithium-Stickstoff-Abstand beträgt 197,9 pm.

Für die im Folgenden beschriebenen Reaktionen werden die lithiierten Spezies nicht isoliert. Die Umsetzungen erfolgen direkt aus der Reaktionslösung der Lithiierung. Unter den oben beschriebenen Bedingungen kristallisiert auch nach erfolgter Umsetzung mit Lanthanoidsalzen überschüssiges $[Li\{(NC_6H_3{}^iPr_2)\text{-}N\text{-}Si(Me)_3\}_3(thf)_3]$ aus. Dieses Verhalten wurde nicht bei dem methyl-substituierten Produkt beobachtet.

3.3.1.2 Synthese und Struktur der Verbindung $[[Sm\{(NC_6H_3Me_2)\text{-}N\text{-}Si(Me)_3\}_3]\{Li(thf)_3\}(\mu\text{-}Br)] \times 2C_7H_8$ 19

Wird ein zweieinhalbfacher Überschuss des lithiiertem *N*-Trimethylsilyl-*2,6*-dimethylaniline in Heptan mit Samarium(III)bromid umgesetzt, wenig THF zugegeben, danach das Lösungsmittel abkondensiert und mit Toluol versetzt, kristallisiert in der Kälte die monomere Verbindung $[[Sm\{(NC_6H_3Me_2)\text{-}N\text{-}Si(Me)_3\}_3]\{Li(thf)_3\}(\mu\text{-}Br)] \times 2C_7H_8$ **19** nach der Gleichung 3.9 in Form farbloser Nadeln aus (Abb. 41).

$$3\ (LiNC_6H_3Me_2)\text{-}N\text{-}Si(Me)_3 + SmBr_3 \xrightarrow{THF\ /\ Toluol} [[Sm\{(NC_6H_3Me_2)\text{-}N\text{-}Si(Me)_3\}_3]\{Li(thf)_3\}(\mu\text{-}Br)] \times 2C_7H_8 + 2\ LiBr \qquad 3.9$$

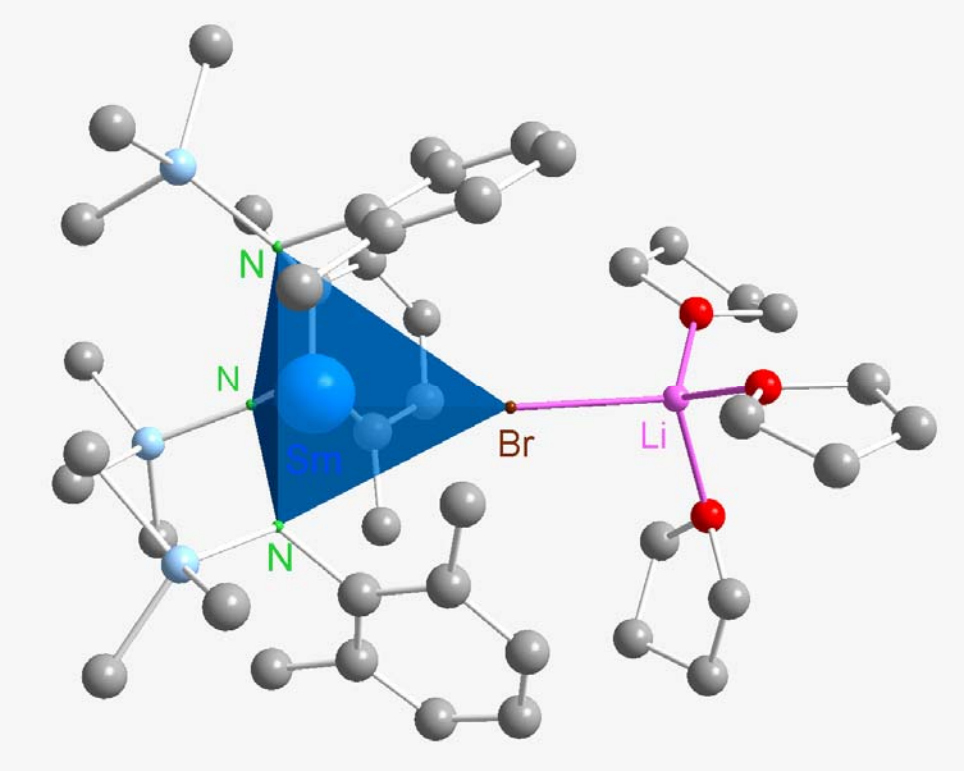


Abbildung 41: Struktur der Verbindung [[Sm{($NC_6H_3Me_2$)-*N*-Si(Me)$_3$}$_3$]{Li(thf)$_3$} (μ-Br)] x $2C_7H_8$ **19**, die Wasserstoffatome und die Toluolmoleküle sind nicht mit abbgebildet.

Die Verbindung **19** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$, mit zwei Formeleinheiten in der Zelle. Das Samariumion wird von den Stickstoffatomen der drei Amide und einem Bromidion trigonal-pyramidal koordiniert. Es befindet sich 65,4 pm über dem Zentrum der N_3-Ebene, der N-Sm-N-Bindungswinkel beträgt im Mittel 112°. Die Spitze der trigonalen Pyramide wird von einem Bromidion besetzt. Der Samarium-Brom-Abstand beträgt 283,1 pm, der Samarium-Stickstoff-Abstand im Mittel 229,9 pm. Eine trigonal-pyramidale Anordnung der Liganden bei der Koordinationszahl vier ist bei dieser Art von Komplexen nicht ungewöhnlich. Der Ln-N-Abstand ist etwas größer als der Abstand in der vergleichbaren monomeren Verbindung [Li(thf)$_4$][Y{N(Si(Me)$_3$)$_2$}$_3$Cl] mit 225 pm im Mittel. Der größere Abstand wird im Hinblick auf den etwas größeren Ionenradius des Samariumions erwartet und deckt sich mit anderen, literaturbekannten Werten [91, 128, siehe auch: 123]. Das Samariumion liegt 22,9 pm weiter außerhalb der N_3-Ebene als in der vergleichbaren Yttriumverbindung, was sich in dem um 4,5° engeren N-Ln-N-Winkel widerspiegelt [91].

Die Bildung eines Lithiumbromid-Adduktes wurde in der Literatur schon häufig beschrieben. *Westerhausen* und Mitarbeiter haben die Strukturen von Bis(trimethylsilyl)amiden und -methaniden des Yttriums im Festkörper untersucht. Sie

beobachteten die Bildung von Addukten bei der Verwendung koordinierender Lösungsmittel wie THF und Diethylether. Bei Verwendung von THF erhielten sie solvensgetrennte $[Li(thf)_4]^+$-Kationen und $[Y(N(SiMe_3))Cl]^-$-Anionen. Bei der Verwendung von Diethylether mit dem Bis(trimethylsilyl)methanid als Liganden hingegen erhielten sie ein entsprechendes Kontaktionenpaar, welches der Verbindung **19** entsprechend aufgebaut ist. Sie begründeten das Entstehen der kontakt- bzw. solvensgetrennten Ionenpaare mit der unterschiedlichen Basizität der koordinierenden Lösungsmittelmoleküle [91]. Vor diesem Hintergrund scheint die Bildung der Verbindung **19** als nicht solvensgetrenntes Ionenpaar ungewöhnlich, sollte doch bei Verwendung der stärkeren Base (THF) ein getrenntes Ionenpaar entstehen.

Die Ursache der Bildung unterschiedlicher Addukte ist einerseits in der Synthese der Verbindung **19** zu finden: Die Kristallisation erfolgt nicht aus koordinierenden Lösungsmitteln, sondern aus unpolarem Toluol. Alle Lösungsmittel, die während der Reaktion verwendet wurden, wurden unter vermindertem Druck entfernt. Dadurch kann nicht nur überschüssiges Lösungsmittel entfernt worden sein, sondern auch koordinierendes, so dass eine Kristallisation getrennter Ionenpaare aufgrund des Lösungsmittelmangels nicht mehr möglich ist. Andererseits darf nicht nur die Basizität der Lösungsmittel betrachtet werden, sondern auch der Einfluss der übrigen Reaktionspartner, sei es die geringere Basizität der Bromidionen gegenüber den Chloriden, der größere Raumbedarf der höher substituierten Amide oder auch die Acidität des Lanthanoidions.

Durch die Koordination dreier THF-Moleküle (Li-O-Abstand im Mittel 191,1 pm) und die Bindung an das Bromidion erreicht das Lithiumion in der Verbindung **19** die typisch tetraedrische Koordination. Das Sm-Br-Li-Fragment ist mit einem Bindungswinkel von 172,7° fast linear. Die Winkelung des Sm-Br-Li-Fragmentes ist bereits bei vielen Verbindungen mit Metall-Br-Li-Bindungen gefunden worden. Je nach Raumbedarf der Liganden ist die Winkelung der Fragmente größer oder geringer. Die in der Literatur diskutierten Werte liegen im Bereich von 107,7° (geringer Raumbedarf) bis 175,9° (großer Raumbedarf) [91, 132, 133, 134, 135, 136].

Die Li-Br-Bindung ist mit 246,6 pm kürzer als die Li-Cl-Bindung in der vergleichbaren Yttriumverbindung (248,4 pm) und auch kürzer als die Li-Br-Bindung in der Verbindung $[(tmeda)_2SmBr(\mu\text{-}Br)_2Li(tmeda)]$ mit 248,0 pm im Mittel [91, 113]. Der

Abstand liegt jedoch, verglichen mit anderen Ln-Br-Li(thf)$_3$-Fragmenten (Ln = Nd, Pr), im üblichen Bereich. Die Samarium-Brom-Bindung (283,4 pm) ist erwartungsgemäß kürzer als in den Neodym- und Praseodymverbindungen (297,8 pm und 299,5 pm) [132, 136], aber auch deutlich kürzer als in der dimeren Verbindung [Sm(μ-Br)(N(SiMe$_3$)$_2$)(thf)]$_2$ (295,5 pm), in der das Bromid zwei Lanthanoidionen miteinander verbrückt [128]. Dieser Befund lässt sich so deuten, dass die Verbindung als festes Kontaktionenpaar kristallisiert.

Die aromatischen Ringe der Liganden sind so angeordnet, dass sie das Samariumion einrahmen. Sie sind in Richtung der [Li(thf)$_3$]-Einheit ausgerichtet. Die Trimethylsilylgruppen zeigen somit in die entgegengesetzte Richtung. Die Liganden koordinieren lediglich über das σ-Stickstoffatom. Eine Beteiligung der C_{ipso}-Atome des aromatischen Ringes kann aufgrund des großen C_{ipso}-Sm-Abstandes mit >300 pm und des Winkels Sm-N-C_{ipso}, der im Mittel mit 107,7° im Bereich eines Tetraederwinkels liegt, ausgeschlossen werden [43]. Auch alle anderen für intramolekulare Wechselwirkungen in Frage kommenden Atome liegen deutlich außerhalb des Bereiches agostischer Distanzen.

3.3.1.3 Synthese und Struktur der Verbindung [{Sm(μ-Br){(NC$_6$H$_3$Me$_2$)-*N*-Si(Me)$_3$}(thf)}{Li(μ-Br)$_2$(thf)$_2$}]$_2$ 20

Werden alle Reaktionspartner im gleichen Verhältnis eingesetzt und die Synthese analog der Darstellung der Verbindung **19** durchgeführt, wird die dimere Komplexverbindung [{Sm(μ-Br){(NC$_6$H$_3$Me$_2$)-*N*-Si(Me)$_3$}(thf)}{Li(μ-Br)$_2$(thf)$_2$}]$_2$ **20** gemäß der Gleichung 3.10 erhalten.

$$(LiNC_6H_3Me_2)\text{-}N\text{-}Si(Me)_3 + SmBr_3 \xrightarrow{THF\ /\ Toluol} [\{Sm(\mu\text{-}Br)\{(NC_6H_3Me_2)\text{-}N\text{-}Si(Me)_3\}(thf)\}\{Li(\mu\text{-}Br)_2(thf)_2\}]_2 \quad 3.10$$

Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$, mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Das Inversionszentrum liegt zwischen den beiden Samariumionen. Koordinierende Lösungsmittelmoleküle sind zum Teil fehlgeordnet.

Entstandenes Lithiumbromid bildet mit dem Samariumion ein Addukt in Form eines Kontaktionenpaares (Abb. 42).

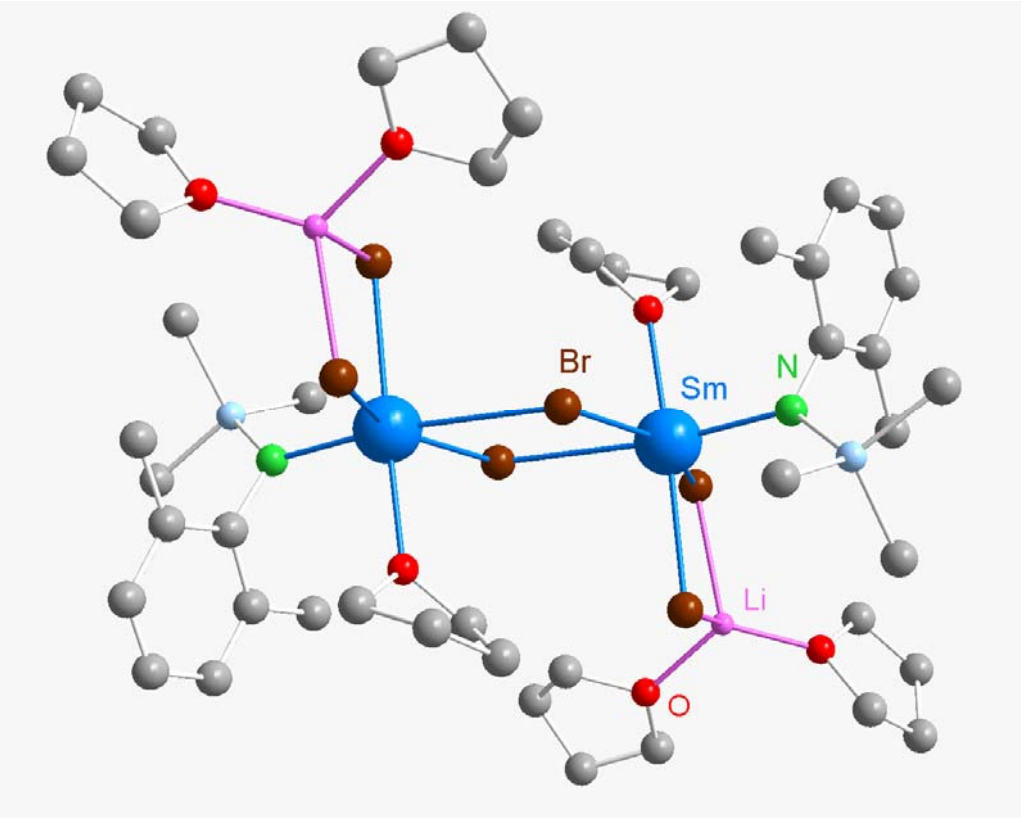


Abbildung 42: Struktur der Verbindung [{Sm(μ-Br){($NC_6H_3Me_2$)-*N*-Si(Me)$_3$}(thf)}{Li(μ-Br)$_2$(thf)$_2$}]$_2$ **20**. Fehlgeordnete Atome sowie Wasserstoffatome sind nicht mit abgebildet.

Die Samariumionen werden von den Liganden verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Liganden in axialer Position (Br_3 und O_1) stehen in einen Winkel von 169,9° zueinander. Entsprechend dem größeren Raumbedarf des Amides und der unterschiedlichen Koordination der Bromide sind die Liganden in der äquatorialen Ebene nicht senkrecht zueinander angeordnet. So sind die Winkel N_1-Sm-Br_1 und N_1-Sm-Br_2 mit 100,4° und 105,5° deutlich größer als 90° in einem regulärem Oktaeder.

In der Verbindung sind die Amidliganden wie auch die [Li(thf)$_2$]-Einheiten „*trans*-ständig“ zueinander angeordnet. Zwei Bromide verbrücken die Samariumzentren miteinander, so dass ein viergliedriger Ring gebildet wird. Dieser viergliedrige Ring ist wie erwartet deutlich verzerrt, was an der Abweichung der Winkel von 90° zu sehen ist: Br-Sm-Br 75,5°, Sm-Br-Sm 104,5°. Diese Werte stimmen mit denen vergleichbarer Verbindungen, wie zum Beispiel dem [Sm(μ-Br){N(SiMe$_3$)$_2$}$_2$(thf)]$_2$ (76,4° / 103,6°), überein (Tab. 3.9) [125].

Auffällig ist der deutliche Unterschied der Samarium-Brom-Abstände innerhalb des Ringes. Während in der Verbindung $[Sm(\mu\text{-}Br)\{N(SiMe_3)_2\}_2(thf)]_2$ die betreffenden Abstände mit 295,5 pm und 295,4 pm keine signifikanten Unterschiede aufweisen [125], liegen in der Verbindung **20** ein kurzer (288,3 pm) und ein langer (310,9 pm) Abstand vor. Die unterschiedlichen Bindungsabstände beruhen auf schwächeren elektrostatischen Anziehungskräften zwischen den beiden Samarium-Einheiten $[SmBr_3R(thf)]^-$ (R=Amid). Innerhalb der Samarium-Einheiten variieren die Sm-Br-Abstände in einem Bereich von (285,1-288,3) pm. Vergleiche mit strukturell untersuchten Verbindungen des Typs $[Ln(\mu\text{-}Br)R_2(thf)]_2$ (R=Amid) zeigen, dass normalerweise keine signifikanten Unterschiede der Ringabstände zu erwarten sind (Tab.3.9).

Tabelle 3.9: Abstände in Ln-(μ-Br)-Vierringen in Verbindungen des Types $[Ln(\mu\text{-}Br)R_x(thf)]_2$ mit R = Amidliganden.

Verbindung	**Ln-(μ-Br)-Abstände [pm]**	**Hal-Ln-Hal / Ln-Hal-Ln Winkel [°]**
$[Sm(\mu\text{-}Br)\{N(SiMe_3)_2\}_2(thf)]_2$ [125]	295,5; 295,4	76,4; 103,6
$[Yb(\mu\text{-}Cl)\{(NC_6H_5)\text{-}N\text{-}Si(Me)_3\}_2(thf)]_2$ [128]	268,6; 266,0	77,2; 102,8
$[Ln(\mu\text{-}Cl)\{N(SiMe_3)_2\}_2(thf)]_2$ [124]	Ln = Gd: 276,5; 274,0 Ln = Yb: 269,0; 266,7	74,3; 105,7 74,5; 105,5
$[La(\mu\text{-}I)\{N(SiMe_3)_2\}_2(thf)]_2$ [126]	331,0; 330,5	76,0; 104

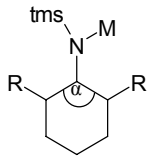
In den in der Tabelle aufgeführten Verbindungen liegt eine fünffache Koordination der Lanthanoidionen vor. In der Verbindung **20** hingegen ist die Koordinationssphäre durch ein zusätzliches Anion abgesättigt: Neben den verbrückenden Bromiden koordinieren zwei weitere Bromidionen an jedes Samariumion, die zugleich an eine $[Li(thf)_2]$-Einheit koordinieren. (Das Lithiumion erreicht durch die Koordination dieser beiden Bromide und zweier THF-Moleküle die typische tetraedrische Koordination.) Entsprechend der eingesetzten Stoffmengenäquivalente koordiniert an jedes Samariumion ein Amidligand. Durch ein koordinierendes Lösungsmittelmolekül (THF) wird die Koordination am Samarium vervollständigt. – Die unterschiedlichen Bindungsabstände im Sm-Br-Vierring sind folglich auf die durch den zusätzlichen anionischen Liganden unterschiedlichen Koordinationssphären und den daraus resultierenden elektronischen Effekten zurückzuführen.

Li et al. haben die der Verbindung **20** entsprechenden Produkte $[\{Ln(\mu\text{-}Cl)\{(N(Si(Me)_3)_2\}(thf)\}\{Li(\mu\text{-}Cl)_2(thf)_2\}]_2$ mit Ln = Sm, Eu, Yb strukturell

untersucht. In diesen Verbindungen sind die Ln-Cl-Abstände im Vierring ebenfalls unterschiedlich lang, wobei die Differenz der Abstände entsprechend dem Lanthanoid-Ionenradius in der Reihe Sm>Eu>Yb kleiner wird, während die Li-(μ-Cl)-Abstände größer werden. Dieses Verhalten zeigt, dass mit zunehmender Stabilisierung der (μ-Br)-Ln-Bindungen im Vierring der Kontakt zwischen den $[Li(thf)_2]^+$- und den $[Ln(N(SiMe_3)_2)(\mu\text{-}Br)_3]_2^-$-Einheiten schwächer wird [129].
In der Verbindung **20** beträgt der Li-Br-Abstand im Mittel 253,5 pm und ist damit deutlich länger als die entsprechenden Abstände in den Verbindungen $[(tmeda)_2SmBr(\mu\text{-}Br)_2Li(tmeda)]$ mit 248,0 pm [113] und $[\{Sm(\mu\text{-}Br)\{(NC_6H_3Me_2)\text{-}N\text{-}Si(Me)_3\}(thf)\}\{Li(\mu\text{-}Br)_2(thf)_2\}]_2$ **20** mit 246,6 pm. Dies lässt den Schluss zu, dass die $[Li(thf)_2]$-Einheit in der Verbindung **20** schwächer gebunden ist als in den vergleichbaren Verbindungen.
Der Ln-N-Abstand ist mit 225 pm etwas kürzer, als in der von *Li* et al. untersuchten Verbindung $[\{Sm(\mu\text{-}Cl)\{(N(Si(Me)_3)_2\}(thf)\}\{Li(\mu\text{-}Cl)_2(thf)_2\}]_2$ mit 228,4 pm. Die Sm-O-Abstände beider Verbindungen hingegen sind mit 242,1 pm identisch.

Auch in dieser Verbindung treten keine intramolekularen Wechselwirkungen zwischen dem Lanthanoidion und weiteren Atomen des Amides auf. Am aromatischen Ring bewirken die Substituenteneffekte der N-TMS-Gruppe die erwarteten Deformationen. In der Tabelle 3.10 sind die α-Winkel des aromatischen Ringes der Verbindungen **18**, **19** und **20** aufgeführt.

Tabelle 3.10: Vergleich der Ringdeformation des aromatischen Ringes der Amide in den Verbindungen **18**, **19** und **20**.

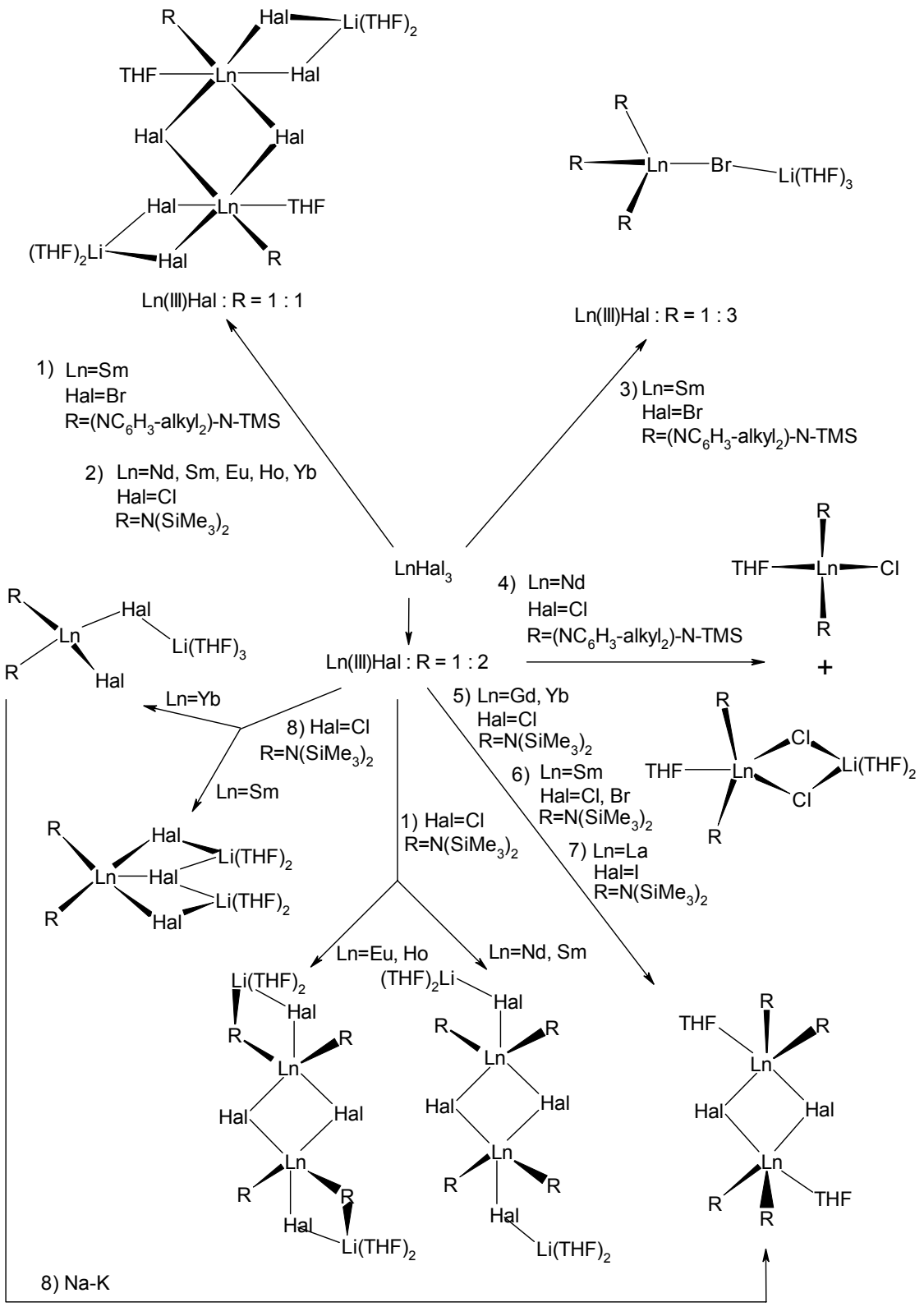
	Verbindung	**Winkel [°]**
 M=Metall	$[Li\{(NC_6H_3{}^iPr_2)\text{-}N\text{-}Si(Me)_3\}_3(thf)_3]$ **18**	117,1
	$[[Sm\{(NC_6H_3Me_2)\text{-}N\text{-}Si(Me)_3\}_3]\{Li(thf)_3\}(\mu\text{-}Br)] \times 2C_7H_8$ **19**	118,4
	$[\{Sm(\mu\text{-}Br)\{(NC_6H_3Me_2)\text{-}N\text{-}Si(Me)_3\}(thf)\}\{Li(\mu\text{-}Br)_2(thf)_2\}]_2$ **20**	117,8

Die Größenordnung der Verringerung des α-Winkels deckt sich mit den Erwartungen. So bewirken NH_2-Gruppen eine Verringerung des Winkels auf ca. 118,4° und $N(CH_3)_2$-Gruppen auf 117,2° [72]. Die Winkelvarianz zwischen den diskutierten Verbindungen ist auf den Einfluss des koordinierenden Metallzentrums

zurückzuführen: Je stärker der elektronenziehende Effekt des Metallatoms ist, desto größer wird der Winkel.

Die Synthese der dargestellten Verbindungen gelingt zuverlässig. In der folgenden Abbildung 43 sind die Strukturen der bisher untersuchten heteroleptischen Verbindungen mit Amid- und Halogenidliganden dargestellt. Die Übersicht erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Es sind im Wesentlichen die Verbindungen abgebildet, auf die sich in dieser Arbeit bezogen wird. Es sei erwähnt, dass die Synthese der abgebildeten Verbindungen in der Regel nach dem gleichem Prinzip gelingt: Die eigentliche Reaktion wird in koordinierenden Lösungsmitteln durchgeführt, die nach beendeter Reaktion unter vermindertem Druck wieder entfernt werden. Die Kristallisation gelingt anschließend aus unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan, Hexan, Toluol etc. Vermutlich hängt die Menge des gebundenen Lithiumhalogenides unter anderem von der bei der Kristallisation zur Verfügung stehenden Menge des koordinierenden Lösungsmittels ab. Hierzu sind noch gezielte Untersuchungen durchzuführen.

Abbildung 43: Überblick über die bereits strukturell charakterisierten heteroleptischen Amid-Halogenidverbindungen der Lanthanoide, ausgehend von den lithiierten Bis(Trimethylsilyl)- und 2,6-Dialkylphenyl-trimethylsilyl-amiden.



Autorenschlüssel: 1) und 3) im Rahmen dieser Arbeit untersucht, 2) [129], 4) [123], 5) [124], 6) [125], 7) [126], 8) [128].

3.3.1.4 Weitere Umsetzungen

Alle weiteren Umsetzungen variierten in der Wahl des Lösungsmittels und dem eingesetzten Lanthanoid(III)bromid. Es wurden jedoch keine unbekannten Produkte isoliert. Auffällig war die verminderte Reaktionsfähigkeit des ^{i}Propyl-substituierten Anilins, mit welchem keine kristallinen Produkte außer der lithiierten Spezies erhalten wurden.

3.3.2 Umsetzungen der Verbindungen 19 und 20 mit lithiiertem Biphenyl

Tris(Bis(trimethylsilyl)amido-lanthanoid-Verbindungen eignen sich hervorragend als Ausgangsmaterialien für die Synthese von Lanthanoidalkoxiden, -nitriden und Amid-Kronenetherderivaten [137, 138, 139]. Vor diesem Hintergrund soll die Reaktion herteroleptischer Halogenid-Amid-Lanthanoidverbindungen mit lithiiertem Biphenyl untersucht werden. Ziel ist die Darstellung heteroleptischer Biphenyl-Amid-Verbindungen.

Ähnlich wie bei den beschriebenen Umsetzungen von Lanthanoid(III)bromiden und lithiiertem Biphenylid wurden fortwährend ölige Produkte isoliert, die nicht näher bestimmt werden konnten. Bei Zugabe des Biphenylids zur in Toluol gelösten Verbindung $[\{Sm(\mu\text{-}Br)\{(NC_6H_3Me_2)\text{-}N\text{-}Si(Me)_3\}(thf)\}\{Li(\mu\text{-}Br)_2(thf)_2\}]_2$ **20** findet eine schnelle Verfärbung von gelb nach rot statt, ein Indiz für eine gute Reaktionsfähigkeit der Edukte.

3.3.3 Zusammenfassung und Ausblick zur Synthese heteroleptischer Lanthanoidkomplexe mit Amid- und Halogenidliganden

Die erhaltenen Verbindungen **19** und **20** ergänzen die bekannten heteroleptischen Amid-Lanthanoid-Verbindungen in idealer Weise. Im Focus weiterer Untersuchungen sollte die Synthese kristalliner heteroleptischer Amid-Biphenylid-Verbindungen der Lanthanoide stehen. Insbesondere eine Variation der eingesetzten Lösungsmittel und den eingesetzten Lanthanoidverbindungen kann hier zum gewünschten Erfolg

führen. Die bereits durchgeführten Reaktionen zeigen, wie wichtig die Reinheit aller eingesetzten Reagenzien ist: Je geringer der Reinheitsgrad der Reagenzien, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, ölige Produktgemische zu erhalten. Hier sollte eine weitere Optimierung stattfinden.

3.4 Reaktionen der Lanthanoide mit dem polypyrrolischem, „Schiff'schen-Base“ Makrozyklus ($H_4[L^a]$ oder $H_4[L^b]$, mit a = Methyl-, b = Phenylsubstituiert)

Bei den Makrozyklen handelt es sich um Diiminiodipyrromethanderivate. In der Abbildung 44 ist die Struktur des Makrozyklus' $H_4[L^{a/b}]$ gezeigt. Die Makrozyklen wurden nach der Synthese von *Love* und Mitarbeitern dargestellt [140, 141].

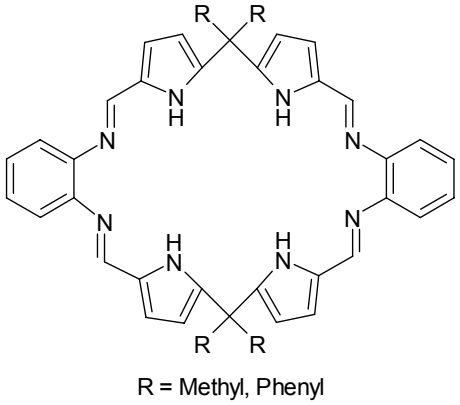


Abbildung 44: Struktur des Liganden $H_4[L^{a/b}]$.

Die Liganden $H_4[L^{a/b}]$ besitzen die Fähigkeit, über die acht Stickstoffatome zwei Metallionen gleichzeitig zu binden. Eine Besonderheit ist dabei die Ausrichtung der Moleküle: Die Diiminodipyrromethan-Einheiten sind im Komplex „Accordion“-artig ausgerichtet und stellen somit einen Bezug zu „Pac-Man“ bzw. „cofacial“ angeordneten Porphyrinen dar (Abb. 45) [7, 141].

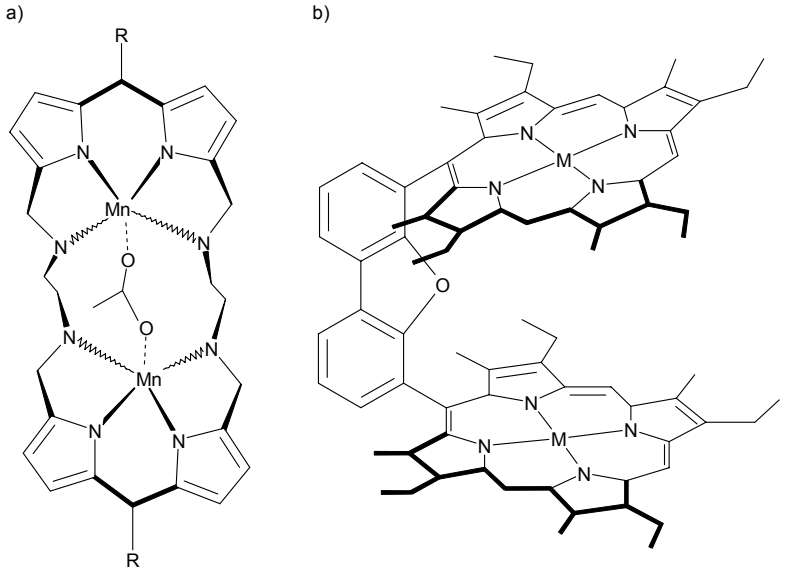


Abbildung 45: Beispiele von a) „Accordion“ und b) „cofacialen“ (oder „Pac-Man“) Porphyrinanordnungen [141, 142, 143].

Viele wichtige Prozesse, wie zum Beispiel die Alkanoxidierung, Sauerstoffreduktion, Redoxreaktionen mit Wasserstoffbeteiligung oder die Stickstofffixierung, werden effektiv von solchen Metallo-Enzymen gefördert, die zwei oder mehrere reaktive Metallzentren aufweisen, deren Anordnung durch bindende Liganden und ein Protein in der „envelope"-Konformation fixiert werden [7]. Von Derivaten des Makrozyklus H_4[L] wurden bereits verschiedene zweikernige Komplexverbindungen mit den Übergangsmetallen Eisen, Kupfer, Kobalt, Palladium, Nickel und Mangan strukturell untersucht [7, 144, 145, 146, 147]. Zum Teil können unter Verwendung dieser Verbindungen Reaktionen nachempfunden werden, wie sie aus natürlichen biologischen Prozessen bekannt sind. Als Beispiel hierfür soll auf die Disauerstoff-Reduktion unter Verwendung der Verbindung [Co_2L] verwiesen werden [144].

Nicht nur das Nachempfinden biologischer Prozesse unter Verwendung polypyrrolischer „Schiff'scher-Base" Liganden ist von aktueller Bedeutung. So spielen Lanthanoidkomplexe mit sogenannten „Texaphyrinen" in der medizinischen Anwendung eine immer stärkere Rolle (Abb. 46). Zur Zeit werden zwei verschiedene wasserlösliche „Lanthanoid-Texaphyrine" in klinischen Studien untersucht [148]. Zum einen das Motexafin Gadolinium (Gd-Tex 1) und das Motexafin Lutetium (Lu-Tex 2). Die Gadoliniumverbindung (XCYTRIN®) wird als Röntgen-Kontrastmittel bei Patienten mit Hirntumoren getestet. Die Lutetiumverbindung wird hinsichtlich dreier Anwendungen getestet: 1) (LUTRIN®) für Photodynamische Untersuchungen an Brustkrebs, 2) (ANTRIN®) zur photoangioplastischen Reduktion von Artherosklerose in peripheren und koronaren Arterien und 3) (OPTRIN™) bei Erkrankungen der Retina [148a].

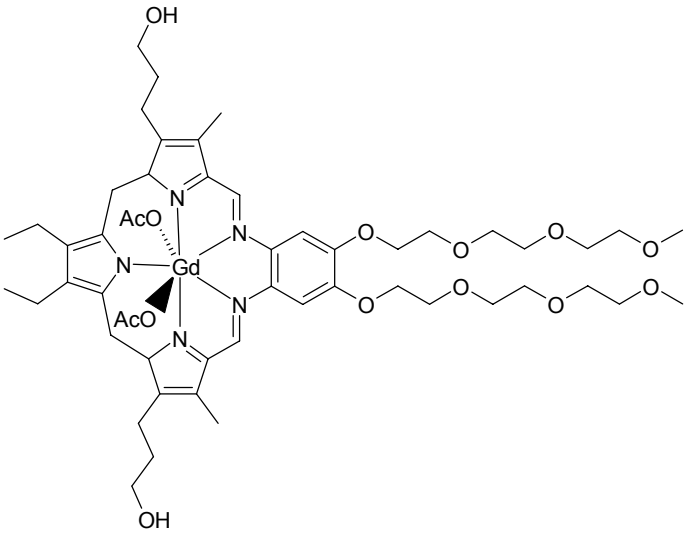


Abbildung 46: Beispiel eines „Texaphyrin"-Gadoliniumkomplexes [6, 148].

Es stellt sich nun die Frage, wie sich die Komplexbildung des Ligandensystems $H_4[L]$ mit den „Seltenen Erden“ gestaltet. Aufgrund des deutlich größeren Ionenradius der Lanthanoide gegenüber den Übergangsmetallen der ersten Langperiode sollte die Bildung zweikerniger Komplexe, in denen das Metallion im Zentrum der Diiminodipyrromethan-Einheit positioniert ist, erschwert werden.

3.4.1 Umsetzungen von $H_4[L^{a/b}]$ mit Ytterbiumbromid

Wird Ytterbium(III)tris(bis(trimethylsilyl)amid) im Überschuss mit dem Liganden $H_4[L^a]$ in THF umgesetzt, anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und Toluol zugesetzt, kristallisiert nach Zugabe von Heptan nach mehreren Monaten die dimere Verbindung $[\{Yb(H_2[L^a])\}(\mu\text{-}OH)(H_2O)]_2$ **21** in Form roter Quader aus (Abb. 47).

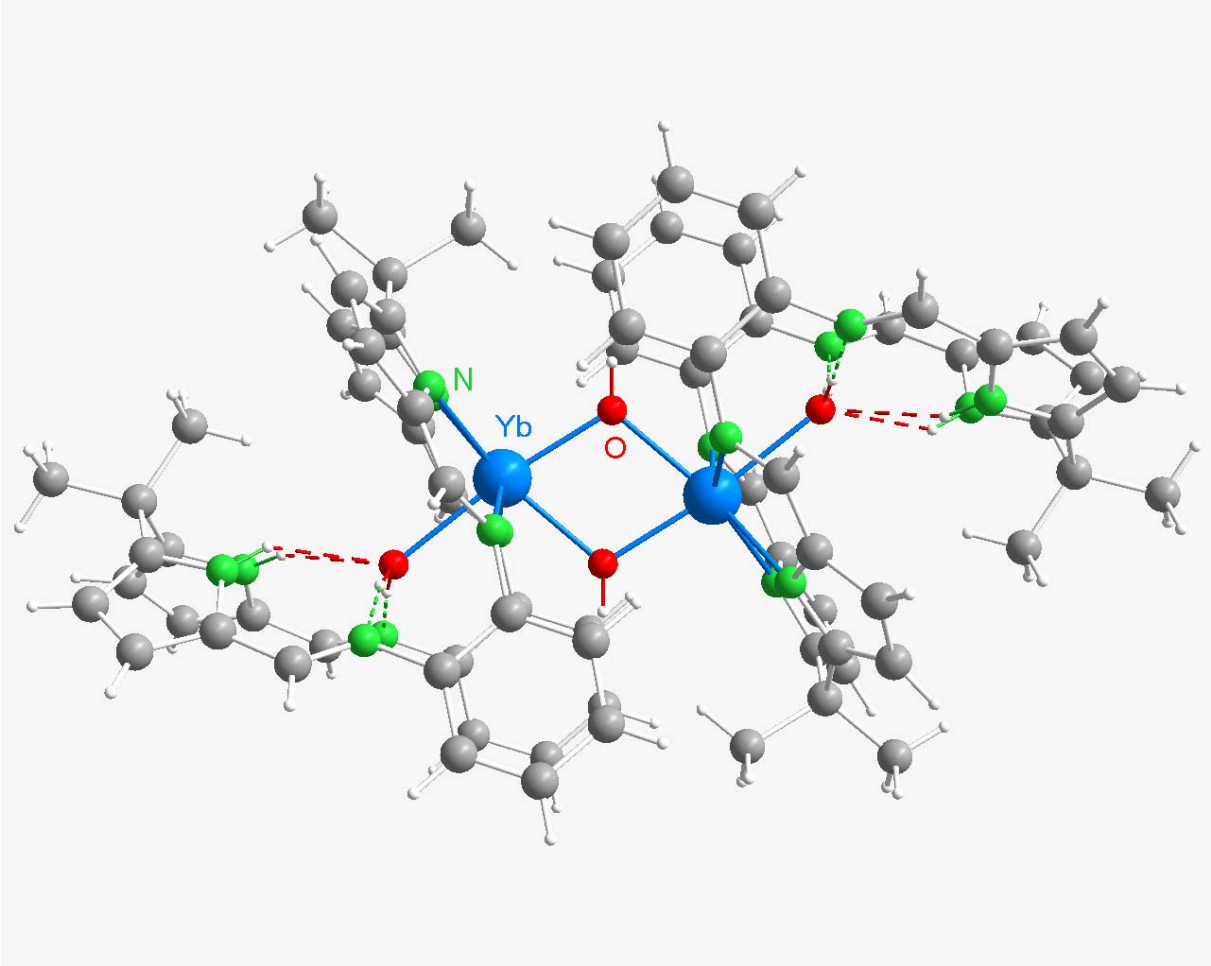


Abbildung 47: Struktur der Verbindung $[\{Yb(H_2[L^a])\}(\mu\text{-}OH)(H_2O)]_2$ **21**.

Die Verbindung **21** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten in der Zelle. Jedes Ytterbiumion wird von einem $H_2[L^a]$-Liganden koordiniert. Über zwei Hydroxide werden zwei Komplexeinheiten miteinander verbrückt. Zusätzlich vervollständigt jeweils ein Wassermolekül die Koordinationssphäre des Ytterbiumions. Für die Ytterbiumionen ergibt sich auf diese Weise die Koordinationszahl Sieben. Die Liganden sind verzerrt pentagonal-bipyramidal um das Metallzentrum angeordnet. Die Verbindung **21** ist der erste Lanthanoidkomplex mit makrozyklischen Liganden des Types $[L^x]^{4-}$ [20]. Bisher wurde bei Verwendung dieser Liganden mit Übergangsmetallen oder den Actinoiden keine Dimerisierung beobachtet. Die siebenfache Koordination des Metallions ist bereits aus der von *Arnold* et al. strukturell untersuchten Verbindung $[UO_2(py)(H_2L)]$ bekannt. In der Uranverbindung befindet sich das Pyridin in der äquatorialen Ebene, während sich die Oxo-Liganden in der axialen Position befinden. Der aromatische Pyridinring befindet sich zwischen den Phenylringen des Liganden und ist zu diesen parallel ausgerichtet [149].

In der Verbindung **21** wird die siebenfache Koordnation durch die Dimerisierung erreicht. Die „monomeren" Komplexeinheiten sind dabei so angeordnet, dass die Ytterbium-koordinierenden Diiminodipyrromethan-Einheiten nicht deckungsgleich übereinander liegen, sondern um 180° gegeneinander verdreht sind (Abb. 48).

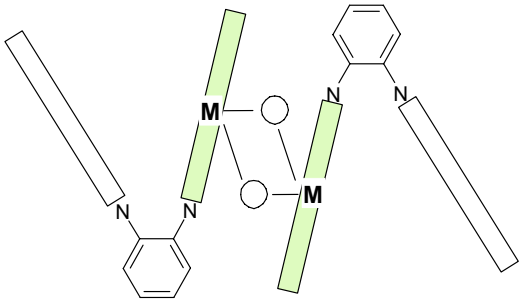


Abbildung 48: Anordnung der Ytterbium-koordinierenden Diiminodipyrromethan-Einheiten in der Verbindung **21** (farbig hervorgehoben). Schematisierte Darstellung.

Der Ytterbium-Sauerstoff-Abstand der verbrückenden Hydroxide beträgt 218,2 pm bzw. 223,0 pm. Der kürzere Abstand liegt zwischen dem Ytterbium- und Hydroxidion in axialer Position einer Komplexeinheit vor. Der längere Abstand resultiert somit aus

[20] Das hochgestellte x symbolisiert unterschiedliche Substituenten am Methan-Kohlenstoffatom.

den Bindungen der Komplexeinheiten untereinander. Insgesamt liegen die Abstände im Bereich des Erwarteten. In der Tabelle 3.11 sind die entsprechenden Abstände[21] vergleichbarer Verbindungen gezeigt.

Tabelle 3.11: Ytterbium-Hydroxid- und Ytterbium-Wasser-Abstände ausgewählter Verbindungen.

Verbindung	**Yb-(μ-OH) [pm]**	**Yb-OH_2 [pm]**
$[Yb(\mu\text{-}OH)(H_2O)_2\{py\text{-}(R,R)\text{-}chxn\}]_2(CF_3SO_3)_4$ [150]	217,6; 225,6	238,3
$[Yb(TPP)(\mu\text{-}OH)(\mu\text{-}H_2O)]_2 \cdot 3{,}5\ H_2O \cdot C_5H_{12}$ [151]	217,3; 220,1	271,1

Der Abstand zwischen dem Ytterbiumion und dem Sauerstoffatom des Wassermoleküls ist in der Verbindung **21** mit 234,5 pm etwas kürzer als in den in der Tabelle 3.11 aufgeführten Verbindungen. Je nach Koordinationssphäre kann die koordinative Bindung an ein Wassermolekül mehr oder weniger stark sein. In der Regel befinden sich die Abstände terminal gebundener Wassermoleküle in einem Bereich um 230 pm, aber auch kürzere Abstände von 218 pm werden beobachtet [kwog2].

Aufgrund der großen Oxophilie der Lanthanoide ist es nicht verwunderlich, dass die Wassermoleküle zur Absättigung der Koordinationssphäre des Ytterbiumions beitragen. Da die Verbindung **21** erst nach einem „Alterungsprozess“ von mehreren Monaten zufriedenstellend kristallisierte, ist es denkbar, dass das Wasser während dieser Zeit durch Undichtigkeiten des Aufbewahrungsgefäßes in das Reaktionsgemisch eindringen konnte und es so zur Kristallisation kam. Ein Teil der Wassermoleküle kann jedoch schon vor der Umsetzung des Liganden im Feststoff enthalten gewesen sein. *Givaja* und Mitarbeiter beobachteten, dass die Liganden $H_4[L^x]$ im letzten Syntheseschritt, der Freisetzung des neutralen Liganden aus dem Salz (Tosylat), anwesende protische Lösungsmittel binden können. Dies zeigt die Fähigkeit der Liganden, gleichzeitig als Donor (Pyrrol N*H*) oder Akzeptor (Imin *N*) für Wasserstoffbrückenbindungen zu fungieren. *Givaja* untersuchte strukturell substituierte $H_4[L^x]$-Ligandensysteme mit intergrierten Wasser- oder Ethanolmolekülen [7]. In den untersuchten neutralen Liganden ist das Wassermolekül an der gleichen Stelle positioniert und ausgerichtet wie in der

[21] Angegeben sind die Mittelwerte der Abstände mit identischer chemischer Umgebung innerhalb der Verbindung.

Verbindung **21**. Das Wassermolekül wird duch Wasserstoffbrückenbindungen durch die Pyrrol- und Iminfunktionen fixiert. Die Tabelle 3.12 enthält die entsprechenden Daten der Verbindung $H_4[L^6] \times H_2O$ [7] und der Verbindung $[\{Yb(H_2[L^a])\}(\mu\text{-}OH)(H_2O)]_2$ **21**.

Tabelle 3.12: Vergleich der Donor- Akzeptor-Abstände der Verbindungen $H_4[L^6] \times H_2O$ [givaja2] und $[\{Yb(H_2[L^a])\}(\mu\text{-}OH)(H_2O)]_2$ **21**.

Verbindung	$O_{H2O}\cdots N_{Imin}$ **[pm]**	$O_{H2O}\cdots N_{Pyrrol}$ **[pm]**
$[\{Yb(H_2[L^a])\}(\mu\text{-}OH)(H_2O)]_2$ **21**	273,8; 272,0	312,1; 311,1
$H_4[L^6] \times H_2O$ [7]	310,9; 319,7	312,7; 324,3

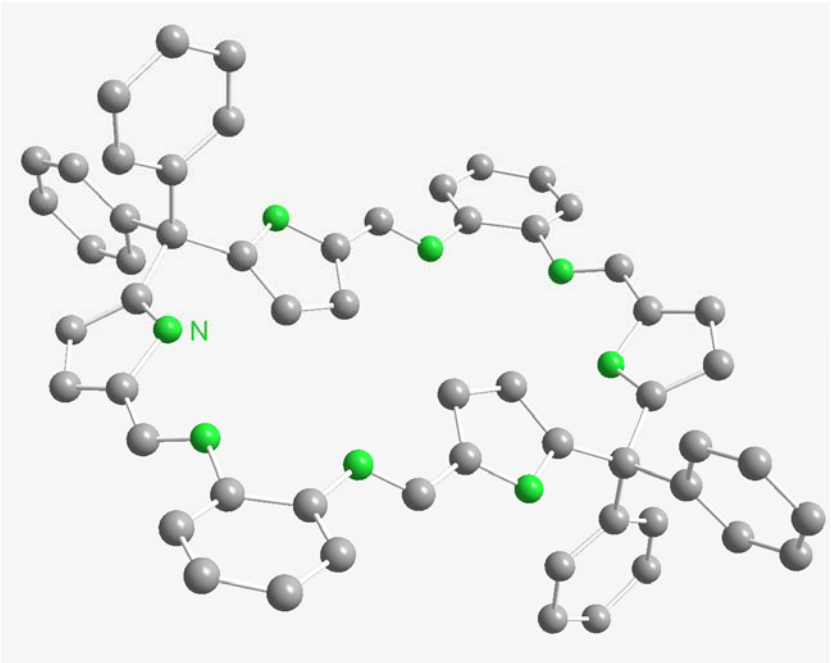
Es ist zu erkennen, dass der Donor-Akzeptor-Abstand bezüglich des Iminatoms deutlich von den Werten der neutralen Verbindung $H_4[L^6]$ abweicht. Dies wird durch die zusätzliche Koordination des Ytterbiumions induziert.
Aufgrund der Qualität der NMR-Spektren und der Tatsache, dass bei anderen Umsetzungen der freie Ligand ohne gebundene Lösungsmittelmoleküle auskristallisierte, ist die Herkunft des Wassers durch die Diffusion von Feuchtigkeit in das Aufbewahrungsgefäß wahrscheinlicher.

Das Ytterbiumion befindet sich nicht im Zentrum der N_4-Ebene einer Diiminodipyrromethan-Einheit. Es befindet sich 47,8 pm oberhalb dieser und ist in Richtung der Imin-Stickstoffatome verschoben. Die mittleren Abstände betragen: $Yb\text{-}N_{Imin}$ 247,7 pm und $Yb\text{-}N_{Pyrrol}$ 236,0 pm. Die Winkel N-Yb-N unterscheiden sich durch die Lage des Metallions innerhalb einer Diiminodipyrromethan-Einheit. Die Winkel betragen: $N_{Imin}\text{-}Yb\text{-}N_{Imin}$ 137,1° und $N_{Pyrrol}\text{-}N\text{-}_{Pyrrol}$ 73,1°. Übliche $Yb\text{-}N_{Pyrrol}$-Abstände liegen im Bereich von (230-240) pm [151, 153], übliche $Yb\text{-}N_{Imin}$-Abstände bei (240-250) pm [anja]. Somit liegen alle Werte in der erwarteten Größenordnung. Das Ytterbiumion kann nicht zwischen den Atomen der N_4-Ebene zentriert sein, erstens aufgrund der „Spreizung“ der Diiminodipyrromethan-Einheiten (Die N-N-Abstände betragen: $(N\text{-}N)_{Imin}$ 460,9 pm und $(N\text{-}N)_{Pyrrol}$ 280,9 pm) und zweitens aufgrund der unterschiedlichen Funktionalität der Stickstoffatome und den daraus resultierenden Abweichungen der Bindungslängen.

Während sich der freie Ligand $H_4[L^b]$ im Festkörper nicht in einer bestimmten Art und Weise ausrichtet, wird schon durch die Bindung eines Wassermoleküls die typische,

„Accordion“-artige Anordnung des Liganden erreicht. In der Verbindung **21** unterscheiden sich innerhalb des Makrozyklus’ die beiden Diimindipyrromethan-Einheiten durch die unterschiedliche Koordination voneinander. Die Koordination wirkt sich entscheidend auf den Öffnungswinkel (θ) aus. In der Abbildung 49 ist die Struktur des freien Liganden und eine schematische Abbildung des koordinierenden Liganden gezeigt.

a)



b)

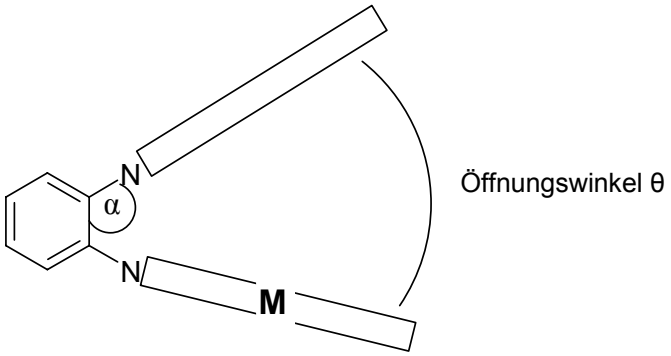


Abbildung 49: a) Ausrichtung des neutralen Liganden $H_4[L^b]$ im Festkörper. Abbildung ohne Wasserstoffatome. b) Ausrichtung durch Koordination an ein Metallzentrum oder protisches Lösungsmittel des Liganden im Festkörper. - Die Diiminodipyrromethan-Einheiten sind schematisch dargestellt.

Der Öffnungswinkel beträgt in der Verbindung **21** 57,9°. Typische Öffnungswinkel dieses Ligandensystems in bimetallischen Verbindungen liegen im Bereich von (44,8-62,1)° [7].

Die Auswirkungen der unterschiedlichen Koordinationen der Diimnodipyrromethan-Einheiten zeigen sich bei Betrachtung der Winkel N_{Imin}-C_{ar}-C_{ar} (α). Der Winkel zur Wasser bindenden Einheit beträgt 115,3°, der zur Ytterbium koordinierenden 119,8°. Aufgrund der sp^2-Hybrdisierung der Ringkohlenstoffatome (C_{ar}) wird ein Winkel von 120° erwartet. Um eine Koordination des Wassers durch das Ytterbiumion und den Liganden zu ermöglichen, wird der Öffnungswinkel verkleinert.

Die Stickstoffatome der Diimindipyrromethan-Einheiten sind aufgrund der Koordination nicht zum Ligandenzentrum ausgerichtet: Die Stickstoffatome einer Einheit sind zum Sauerstoffatom des Wassers ausgerichtet, welches im „Innern“ des Liganden liegt, die Stickstoffatome der zweiten Einheit sind nach „außen“ in Richtung des Ytterbiumions orientiert. Gleichzeitig wird die Ytterbium-koordinierende Einheit aufgrund sterischer Hinderungen in eine mehr planare Anordnung gedrängt. So unterscheiden sich die Winkel C_{Pyrrol}-C_{Methan}-C_{Pyrrol} ebenso wie die Torsionswinkel C_{Imin}-N_{Imin}-C_{ar}-C_{ar} aufgrund der größeren Planarität der Ytterbium-koordinierenden Einheit voneinander: In der Ytterbium-koordinierenden Einheit betragen die Winkel 112,1° und die Torsionswinkel 65,1°, in der anderen 106,6° und 32,5°.

Bei genauerer Betrachtung der Phenylringe fällt auf, dass sie nicht parallel ausgerichtet sind, sondern leicht auseinander driften, so dass sich bei Betrachtung entlang der Yb-Yb-Achse eine X-artige Anordnung der Ringe zueinander ergibt.

Die Diimindipyrromethan-Einheiten sind im Gegensatz zu vielen Bimetallverbindungen des Ligandensystems nicht gegeneinander verschoben (Twist), sondern liegen deckungsgleich mit den genannten Einschränkungen übereinander.

Wie Untersuchungen an der Uranylverbindung $[UO_2(H_2L^a)(thf)]$ zeigen, ist es möglich, mittels Reaktion mit Metallamiden ($M(N(SiMe_3)_2)_2$ mit M = Mn, Fe, Co) durch Koordination der zweiten Diiminodipyrromethan-Einheit Heterometallverbindungen zu synthetisieren. Dies sollte auch bei der Lanthanoidverbindung **21** möglich sein. In weiteren Untersuchungen ist das Reaktionsverhalten der Verbindung **21** noch zu klären.

3.4.2 Weitere Umsetzungen

Umsetzungen mit den Methyl- und Phenyl-substituierten Liganden und allen zur Verfügung stehenden Lanthanoid(III)bromiden verliefen ohne den gewünschten Erfolg. Die sehr schlechte Löslichkeit der Reaktionsprodukte in den gängigen organischen Lösungsmitteln erschwerte die Untersuchungen entstandener Verbindungen.

Ein Gemisch aus Alkoholen und Dichlormethan erwies sich als geeignet, um die farbigen Niederschläge, die während der Reaktionen ausfielen, zum Teil zu lösen. Allerdings wurden aus diesen, meist roten, Lösungen keine kristallinen Produkte gewonnen. Durch Zusatz mehr unpolarer Lösungsmittel (z. B. Toluol) fiel in der Regel sofort ein amorpher Feststoff aus. Aus solch einem Niederschlag kristallisierte die Verbindung **21** nach mehreren Monaten wie beschrieben aus.

Bei niedriger Temperatur (-26°C) entstanden häufig kristalline Produkte in Nadelform. Diese Kristalle waren sehr klein und leicht zerbrechlich, was keine röntgenographischen Untersuchungen nicht ermöglichte.

3.5 Reaktionen der Lanthanoid(III)bromide mit dem Calix[4]pyrrol α,β,γ,δ-Octamethylporphinogen (H_4-OMPG)

Das α,β,γ,δ-Octamethylporphyrinogen (H_4-OMPG) wird als Nebenprodukt bei der Synthese des Dimethyldipyrromethans [155], einem Edukt zur Synthese des Liganden $H_4[L^x]$, erhalten (Abb. 50).

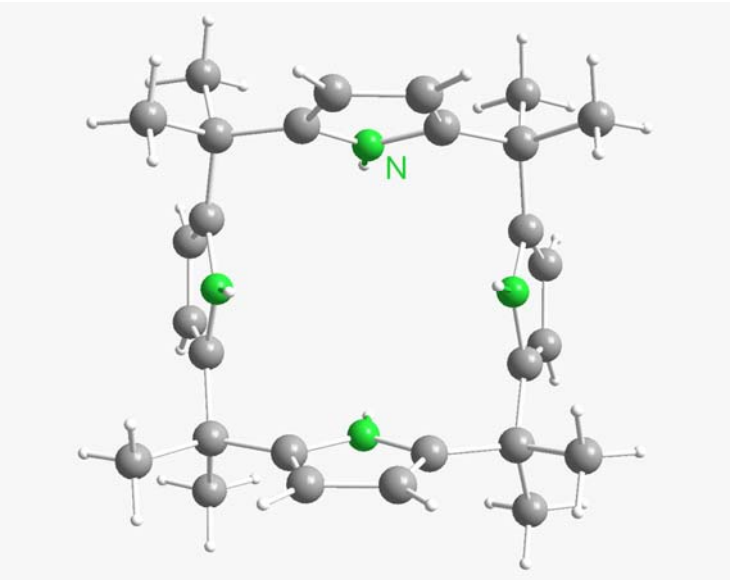


Abbildung 50: Struktur des Liganden α,β,γ,δ-Octamethylporphyrinogen (H_4-OMPG).

Pophyrinogene Systeme dieser Art werden für die unterschiedlichsten Anwendungen eingesetzt. So gewährleistet der vierfach deprotonierte Ligand eine hohe Koordinationszahl, gepaart mit harten Donoratomen - Voraussetzungen, die gerade in der Lanthanoidchemie von großer Bedeutung sind. Neben der hohen Ladung und der abschirmenden Ligandenhülle spielt die Funktion der Pyrrolylanionen eine entscheidene Rolle. So steht jedes Pyrrolylanion, ähnlich wie ein Cyclopentadienylanion, für eine η^5-, η^3- oder η^1-Koordination zur Verfügung. Durch die Flexibilität der Methan-Kohlenstoffatome (*meso*-sp^3) können sich die entsprechenden Pyrrolylringe zu einem Metallzentrum hin ausrichten [156]. Benachbarte Ringe sind im neutralen Liganden immer gegensinnig ausgerichtet, das bedeutet, dass die Stickstoff-Donoren in entgegengesetzte Richtungen weisen.

Durch die Ähnlichkeit der Pyrrolylanionen zum Cyclopentadienylanion kann das Porphyrinogen-Tetraanion mehrere Metallfragmente über σ- und π-Bindungen gleichzeitig Binden. So können am $[Ni(ompg)]^{2-}$-Anion zusätzlich bis zu vier $M(CO)_3$-Einheiten (mit M = Cr, Mo) koordinieren. Jede $M(CO)_3$-Einheit wird von

einem anionischem Ring η^5-koordiniert. Das Nickelion hingegen wird über eine σ-Bindung von den Stickstoffatomen koordiniert [157]. Diese Art der Koordination ermöglicht es auch, ionische Verbindungen in unpolare, organische Phasen zu überführen, indem Metallionen durch die π-Elektronen der Pyrrolylanionen zweier OMPG-Liganden komplexiert werden. Bei Bildung solcher „Sandwich-Strukturen" können zum Beispiel Natrium- oder Lithiumhydride oder –Oxide eingeschlossen werden. Als „Carrier" dient hierbei z. B. das $[Zr(ompg)(thf)]^{2-}$-Anion [158, 159].

Auch in der Lanthanoidchemie sind Verbindungen mit porphyrin-ähnlichen Liganden wie dem H_4-OMPG von großem Interesse, einerseits hinsichtlich der bereits erwähnten Funktion als „Carrier", andererseits durch die potentiellen medizinischen Verwendungsmöglichkeiten aufgrund der Verwandtschaft zu den „Texaphyrinen".
Zahlreiche monomere wie dimere Verbindungen mit „Seltenen Erden" sind bereits strukturell untersucht worden [156, 160, 161].

3.5.1 Umsetzungen mit niedervalentem Samarium(II)iodid

Wird der Ligand H_4-OMPG mit ^{n}Butyllithium deprotoniert und in THF mit einer Samarium(II)iodid-Lösung umgesetzt, entstehen nach einiger Zeit ein grauer Niederschlag und eine schwarz-gelbe Lösung. Aus der Lösung können zwei Produkte isoliert werden: Bei –26 °C kristallisiert die Verbindung $[Sm_2(\mu\text{-ompg})(thf)_4]$ x THF **22** in Form schwarz-gelber Nadeln aus. Durch Überschichten der Lösung mit Heptan kristallisiert bei Raumtemperatur die Verbindung $[\{Sm(thf)\}\{Li(thf)\}_2(\mu_3\text{-ompg})(\mu_3\text{-OH})]$ **23** in Form gelber Kristalle aus. Wird nach der gleichen Vorgehensweise die erhaltene Lösung nicht zur Kristallisation der Produkte gekühlt beziehungsweise überschichtet, wird durch Austausch des Lösungsmittels (THF → Toluol) und Überschichten mit Heptan die Verbindung $[[\{Sm(thf)\}\{Li(thf)\}_2(\mu_3\text{-ompg})(\mu_3\text{-OH})]Li(\mu\text{-I})]_\infty$ **24** erhalten.
Die Struktur des zweikernigen Samarium(II)-Komplexes (Abb. 51) wurde im Wesentlichen bereits von *Song* und Mitarbeitern diskutiert. Ihr Syntheseweg unterscheidet sich jedoch von der hier gezeigten Synthese der Verbindung **22** (Gl. 3.11).

$$2\ SmI_2(thf)_x + Li_4\text{-OMPG} \xrightarrow[-\ 4\ LiI]{THF} [Sm_2(\mu\text{-ompg})(thf)_4] \qquad 3.11$$

Song et al. stellten ausgehend vom TMEDA-stabilisierten Samarium(II)iodid [$SmI_2(tmeda)_2(thf)$] in THF das entsprechende Bis(Trimethylsilyl)amid dar. Zu der Reaktionsmischung gaben sie das H_4-OEPG (H_4-Octaethylporphyrinogen). Nach einer kurzen Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Diethylether versetzt. Auf diese Weise erhielten sie bei –15 °C die analoge Verbindung [$Sm_2(\mu\text{-oepg})(Et_2O)_2$] [162].

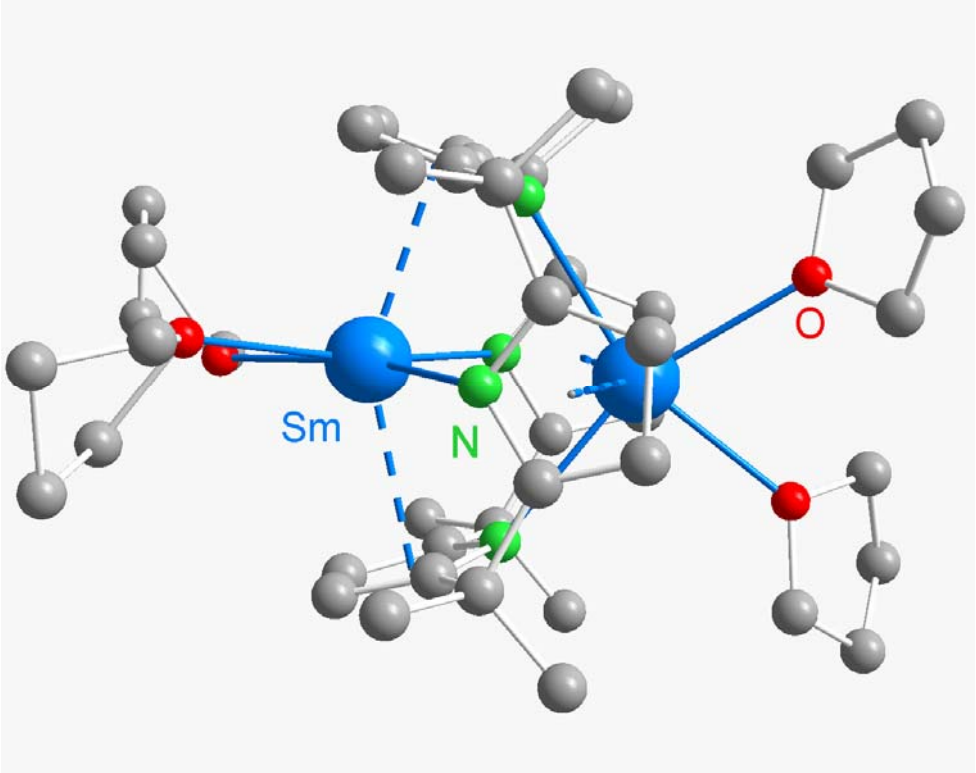


Abbildung 51: Struktur der Verbindung [$Sm_2(\mu\text{-ompg})(thf)_4$] **22**.Ohne Abbildung der Wasserstoffatome.

Die Verbindung **22** kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}c$, mit achtzehn Formeleinheiten in der Zelle. Die THF-Moleküle sind zum Teil fehlgeordnet. Die Struktur dieser Verbindung ist mit folgenden Einschränkungen zu betrachten: Die Daten der Verbindung sowie die relativ hohe Restelektronendichte deuten auf die Anwesenheit eines weiteren, nicht gebundenen Lösungsmittelmoleküls (THF) hin. Da sich die noch zuzuordnende Elektronendichte im Bereich des Inversionszentrums ($\bar{3}$) befindet, ist eine genaue Zuordnung nicht möglich.

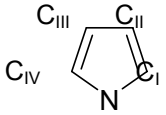
Die Samariumionen werden von dem OMPG-Liganden so koordiniert, dass jeweils zwei gegenüberliegende Pyrrolyl-Stickstoffatome an ein Samariumion über eine σ-Bindung koordinieren. Die anderen beiden Pyrrolylanionen koordinieren Samarocen-ähnlich an das zwischen ihnen liegende Samariumion. Zusätzlich

koordinieren an jedes Metallion zwei THF-Moleküle. Folglich werden die Samariumionen verzerrt oktaedrisch koordiniert. In der von *Song* untersuchten Verbindung [Sm_2(μ-oepg)(Et_2O)$_2$] koordiniert jeweils nur ein Lösungsmittelmolekül an die Metallionen. Die gleichzeitige σ- und π-Koordination der Pyrrolylringe an die Metallzentren wird nicht nur bei Lanthanoiden, sondern auch bei Actinoiden [163], Alkali- und Erdalkalimetallen [164] beobachtet.

Die Stickstoffatome der Pyrrolylanionen befinden sich nahezu in einer Ebene: Der Torsionswinkel (N_1-N_2-N_{1A}-N_{2A}, A = Symmetriegeneriert) beträgt 9,6°. Der Abstand der beiden Samariumionen zur N_4-Ebene beträgt jeweils 172,4 pm.

Da das Porphyrinogen von beiden Seiten von einem Metallion koordiniert wird und jeweils alle vier Pyrrolylanionen an die Samariumionen koordinieren, sind die Kationen gezwungen, sich verhältnismäßig stark einander zu nähern. Die Samarium-Samarium-Abstände in Verbindungen dieses Types zählen zu den kürzesten der bisher beobachteten. In der Tabelle 3.13 sind alle relevanten Daten der Verbindung **22** denen der Verbindung [Sm_2(μ-oepg)(Et_2O)$_2$] [162] und dem niedervalenten Samarocen gegenübergestellt.

Tabelle 3.13: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den Verbindungen **22** und [Sm_2(μ-oepg)(Et_2O)$_2$] sowie im niedervalenten Samarocen[22].

Bindungen [pm] / Winkel [°] 	**[Sm_2(μ-ompg)(thf)$_4$] x THF 22**	**[Sm_2(μ-oepg)(Et_2O)$_2$] [162]**	**(Cp^*)$_2$Sm [165]**
Sm-N (η^1)	274,6	270,4	-
Sm-N (η^5) bzw. Sm-C_5	290,7	270,7	277,8
Sm-C_I	301,7	295,7	280,9
Sm-C_{II}	309,6	306,3	279,9
Sm-C_{III}	307,5	306,2	279,1
Sm-C_{IV}	297,9	294,8	278,8
Sm-Sm	344,7	331,6	-
(C_4N)-Sm-(C_4N) bzw. Cp*-Sm-Cp*	148,9	Nicht angegeben.	140,1

Die geringen Unterschiede der Samarium-Kohlenstoff-Bindungen im Samarocen bestätigen das Vorliegen einer η^5-Koordination. In den beiden Porphyrinogen-

[22] Angegeben sind die Mittelwerte analoger Bindungen.

Verbindungen hingegen werden größere Unterschiede beobachtet. Auffällig sind die Unterschiede zwischen den zum Stickstoffatom benachbarten Kohlenstoffatomen ($C_{I/IV}$) und den beiden übrigen Atomen ($C_{II/III}$). In beiden Verbindungen sind die benachbarten Atome deutlich näher gebunden. Grund hierfür ist die stärkere Bindung des Metallions zum Stickstoffdonor und dessen μ_2-Koordination, wodurch eine äquivalente Koordination aller Pyrrolylatome verhindert wird. Der Einfluss der π-Koordination lässt mit zunehmendem Abstand nach. Es stellt sich die Frage, ob noch von einer η^5-Koordination der Pyrrolylringe gesprochen werden kann, liegen doch die längeren Abstände deutlich über denen im Samarocen. Nach *Song* kann der Unterschied vernachlässigt werden, er geht von einer η^5-Koordination aus. Sicher ist, dass die Abstände im Bereich üblicher intramolekularer Wechselwirkungen liegen, so dass von einem Kontakt ausgegangen werden kann. Allerdings sollte der η^3-Anteil der Koordination größer sein als der η^5-Anteil.

In der Verbindung **22** beträgt der Metall-Metall-Abstand 344,7 pm, das sind 13,1 pm weniger als in der von *Song* untersuchten Verbindung. Dieser Unterschied kann nur durch den sterischen Einfluss der koordinierenden Lösungsmittelmoleküle erklärt werden. Zwei THF-Moleküle benötigen mehr Raum als ein Molekül Diethylether. Durch den größeren Platzbedarf können sie sich dem Samariumion nicht beliebig weit nähern. Da das Porphyrinogengerüst jedoch sehr flexibel ist, können die Metallionen durch Vergrößerung ihres Abstandes die Koordination der Lösungsmittelmoleküle erleichtern, ohne die Koordination der Pyrrolylringe zu schwächen. In der analogen Verbindung $[Sm_2(oepg)(thf)_4] \cdot 3THF$ [166] werden nahezu identische Abstände (Sm-Sm) von 344,2 pm gefunden.

Messungen der magnetischen Suszeptibilität der Verbindung $[Sm_2(\mu\text{-}oepg)(Et_2O)_2]$ zeigten einen ungewöhnlich geringen Paramagnetismus im Festkörper (μ_{eff} = 1,95 μ_B pro Dimer [162]). Laut der Autoren ist dies möglicherweise ein Indiz für eine geringe Samarium-Samarium-Wechselwirkungen. Übliche Werte des magnetischen Momentes einkerniger Verbindungen sind in der Tabelle 3.14 aufgeführt.

Tabelle 3.14: Magnetische Momente und Terme des drei- und zweiwertigen Samariums in hydatisierten Salzen.

Element/Wertigkeit	**Konfiguration/Terme [28]**	**μ_{eff} (ber.) [28]**	**μ_{eff} (gef.) [μ_B] [28]**
Sm^{3+}	$4f^5$ / $^6H_{5/2}$	0,85	1,4 - 1,7
Sm^{2+}	$4f^6$ / $^7F_0$	0	3,3 - 3,5

Die Untersuchung der Verbindung **22** ergibt ein magnetisches Moment von 3,75 μ_B pro Molekül oder 2,65 μ_B pro Samarium-Einheit (295 K, 5000 Oe). Ein von Null verschiedener, positiver Wert für zweiwertiges Samarium wird aufgrund von Spin-Bahn-Kopplungen erwartet. Prinzipiell ist bei dem Vergleich der Werte die unterschiedliche Anzahl an Metallatomen zu berücksichtigen. Daher wird im Folgenden nur auf den aus den Messergebnissen abgeleiteten Wert einer Samarium-Einheit eingegangen.
Das gegenüber den Werten aus der Literatur kleinere magnetische Moment einer Samarium(II)-Einheit deutet auf geringere Spin-Bahn-Kopplungen hin. Allerdings kann die Abweichung von den in der Literatur bekannten Werten unter Umständen auf leichte Verunreinigungen zurückgeführt werden, da die partielle Zersetzung der Probe sich während der Präparation nicht ausgeschlossen werden kann. So kann auch enthaltenes Samarium(III) die Abweichung von den üblichen Werten bewirken. Um eine Aussage hinsichtlich möglicher Metall-Metall-Wechselwirkungen in Abhängigkeit zur Größe des Metall-Metall-Abstandes vornehmen zu können, sind weitere Untersuchungen notwendig.

Die Fähigkeit von zweiwertigem Samarium, als starkes Reduktionsmittel zu wirken, lässt auf vielfältige Anwendungsmöglichkeiten schließen. Während einkernige Samariumorganyle in Einelektronen-Reduktionsprozessen eingesetzt werden können, werden mehrkernige Verbindungen für Multielektronen-Reduktionsprozesse, wie zum Beispiel die Stickstoff-Reduktion (Vierelektronen-Prozess) eingesetzt [166, 167, 168].
Inzwischen wurden viele einkernige und zweikernige Lanthanoid-Verbindungen mit OMPG/OEPG-Liganden strukturell untersucht. Im Mittelpunkt standen im Wesentlichen Verbindungen mit zweiwertigen Lanthanoidionen (Sm, Tm) [169, 170]. Es können problemlos kleine Moleküle, wie Ethen und Distickstoff oder auch Hydride und Alkyle, eingebunden werden. Fixiert werden die Moleküle zum Teil über die Metallionen zweier, einkerniger Porphyrinogenkomplexe, zum Teil jedoch auch über Lithiumionen, die anstelle eines zweiten Lanthanoidions vom Porpyrinogen komplexiert werden [166, 167, 168, 170, 171].

Die Verbindung **22** wird nicht quantitativ erhalten. Es kristallisiert zusätzlich bei Raumtemperatur durch Überschichten mit Heptan die Verbindung

[{Sm(thf)}{Li(thf)}$_2$(μ$_3$-ompg)(μ$_3$-OH)] **23**, in der das Samariumion in der Oxidationsstufe (+III) vorliegt, aus (Abb. 52). Der Mechanismus der ablaufenden Redoxreaktion ist bislang ungeklärt. Als Oxoquelle kommt das Lösungsmittel THF in Betracht, welches nach erfolgter Etherspaltung u. a. unter Butadienentwicklung auch das Wasser liefert. Das zweiwertige Samarium zersetzt, entsprechend dem stark negativen Normalpotential, das entstandene Wasser unter Wasserstoffentwicklung und wird zum dreiwertigen Ion oxidiert [61, 81].

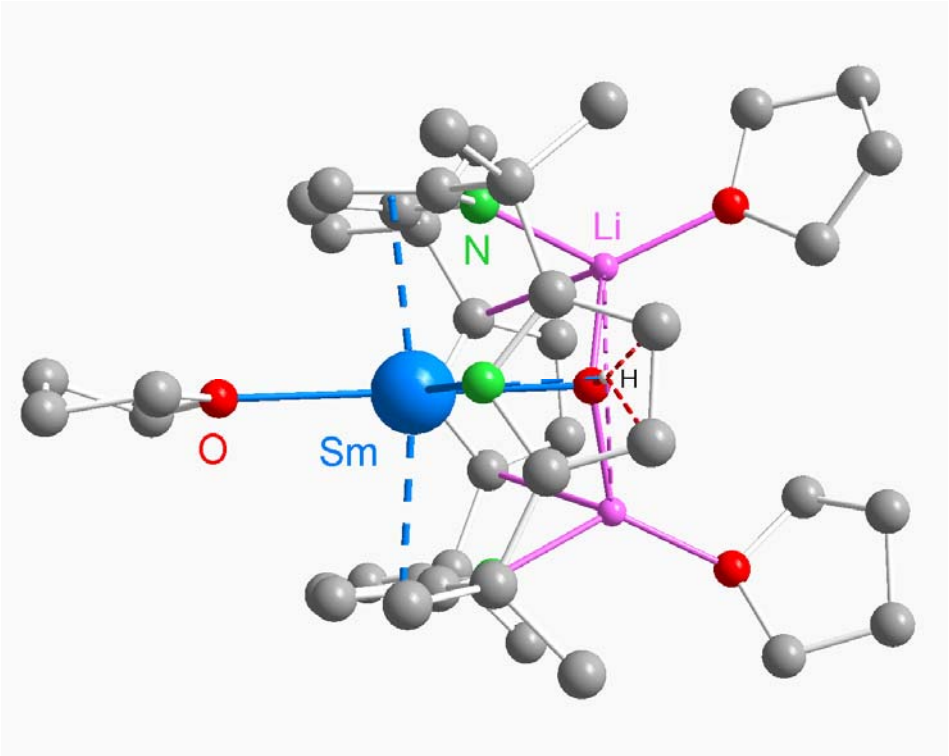


Abbildung 52: Struktur der Verbindung [{Sm(thf)}{Li(thf)}$_2$(μ$_3$-ompg)(μ$_3$-OH)] **23**.

Die Verbindung **23** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$, mit vier Formeleinheiten in der Zelle. Das Samariumion wird vom Porphyrinogen wie in der Verbindung **22** koordiniert. Allerdings wird die oktaedrische Koordination nicht durch zwei bindende Lösungsmittelmoleküle erreicht, sondern durch ein THF-Molekül und ein Hydroxidanion (Sm-O_H 239,7 pm). Das Hydroxidion nimmt die Position des zweiten fehlenden Samariumions ein. Es koordiniert außerdem an zwei gebundene [Li(thf)]-Einheiten und ist somit μ$_3$-verbrückend. Die Lithiumionen erreichen durch die Koordination an jeweils zwei Pyrrolylringe die Koordinationszahl vier und somit die typische tetraedrische Koordination. In der Tabelle 3.15 sind die wichtigsten Bindungsabstände denen der Verbindung **22** gegenübergestellt.

Tabelle 3.15: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Verbindung **23**, verglichen mit der Verbindung **22**[23].

Bindungen [pm] / Winkel [°][24]	**[Sm_2(μ-ompg)(thf)$_4$] x THF 22**	**[{Sm(thf)}{Li(thf)}$_2$ (μ$_3$-ompg)(μ$_3$-OH)] 23**	**(Cp*)$_2$Sm [165]**
Sm-N (η^1)	274,6	243,8	-
Sm-N (η^5)	290,7	269,6	277,8
Sm-C_I	301,7	281,6	280,9
Sm-C_{II}	309,6	297,1	279,9
Sm-C_{III}	307,5	295,7	279,1
Sm-C_{IV}	297,9	278,1	278,8
Sm-O_{THF}	262,5	257,7	-
(C_4N)-Sm-(C_4N)	148,9	164,8	140,1

Der Winkel, der zwischen den Pyrrolylzentren und dem Samarium aufgespannt wird ((C_4N)-Sm-(C_4N)), ist in der Verbindung **23** deutlich größer als in **22**. Daran ist zu erkennen, dass das Samariumion deutlich weiter im Ligandenzentrum platziert ist als in der zweikernigen Verbindung **22**. Dazu passen auch die deutlich kürzeren Abstände zwischen den Atomen der Pyrrolylringe und dem Samariumzentrum. Bedenkt man, dass der Kationenradius mit zunehmender Ladung kleiner wird, verwundert es nicht, dass das dreiwertige Ion weiter in das Ligandenzentrum verschoben ist als das zweiwertige in der vergleichbaren Verbindung [{Sm(thf)}{Li_3(μ$_3$-$OCHCH_2$)}(μ$_4$-ompg)] [171] ((C_4N)-Sm-(C_4N) 161,6°). Entsprechend weist die Verbindung mit niedervalentem Samarium auch größere Sm-C- und Sm-N-Abstände auf: Sm-C (290,1-298,6) pm; Sm-N(η^5) 260,0 pm; Sm-N(η^1) 285,3 pm.

Durch die Koordination nur eines THF-Moleküles erfährt selbiges eine geringere sterische Hinderung und kann sich dem Samariumion weiter nähern, obwohl das Metallion „tiefer“ in der „Ligandenhöhlung“ positioniert ist. Es befindet sich 77,8 pm oberhalb der N_4-Ebene (Torsionswinlkel: 13,7°). Das THF-Molekül richtet sich in der Verbindung parallel zu den η^5-koordinierenden Pyrrolylringen aus.

Die an das Samariumion η^5-gebundenen Pyrrolylringe koordinieren gleichzeitig jeweils ein Lithiumion über die Stickstoffatome. Ein weiterer Pyrrolylring koordiniert beide Lithiumionen jeweils über ein Kohlenstoffatom. Die Li-C-Abstände betragen im

[23] Angegeben sind die Mittelwerte analoger Bindungen.
[24] Bezifferung siehe Tabelle 3.13.

Mittel 262,6 pm (Li-$C_{I/II}$) und 273,9 pm (Li-$C_{II/III}$). Typische Abstände zwischen Lithium- und π-koordinierenden Kohlenstoffatomen liegen je nach Haptizität im Bereich von (216,7-255,0) pm [168, 170, 171]. Somit kann aufgrund der sehr großen Abstände (Li-$C_{II/III}$) nicht mehr von einer η^2-artigen π-Koordination gesprochen werden. Auch befinden sich die kürzesten Lithium-Kohlenstoffabstände (Li-$C_{I/II}$) bereits außerhalb des üblichen Bereiches, so dass die entsprechenden Bindungen als sehr schwach zu betrachten sind. Ursächlich ist die Bindung an das Hydroxid, welches, um die Koordination an das Samariumion zu ermöglichen, weit in der „Ligandenhöhlung“ positioniert ist. Die Lithiumionen sind dadurch gezwungen, dem Hydroxid zu folgen, es resultieren sehr kurze Lithium-Stickstoff-Abstände von 201,5 pm im Mittel.

Neben der beschriebenen Koordination bestehen noch intramolekulare Wechselwirkungen zwischen dem Hydroxid-Wassestoffatom und den Lithiumionen. Einen Hinweis darauf liefern die kurzen Abstände von 216,5 pm im Mittel, die sich im üblichen Bereich agostischer Wechselwirkungen befinden.

Das Wasserstoffatom wurde frei verfeinert, es ist zum Stickstoffatom des vierten Pyrrolylringes ausgerichtet. Mit 250 pm liegt der Wasserstoff-Akzeptor-Abstand innerhalb des üblichen Bereiches von Wasserstoffbrückenbindungen.

Bei der Reproduktion der Verbindungen **22** und **23** wurde durch Austausch des Lösungsmittels eine weitere Verbindung erhalten: Stehen den Metallionen bei der Kristallisation nicht genügend koordinierende Lösungsmittelmoleküle zur Verfügung, wird bei der Kristallisation ersatzweise Lithiumiodid in die Struktur von **23** eingebaut. Das Lithiumiodid verküpft die Komplexeinheiten miteinander, so dass eine endlose Kette mit der Zusammensetzung $[[\{Sm(thf)\}\{Li(thf)\}_2(\mu_3\text{-ompg})(\mu_3\text{-OH})]Li(\mu\text{-I})]_\infty$ **24** gebildet wird (Abb. 53). Zwischen den Iodatomen einer Kette und den Wasserstoffatomen der THF-Moleküle einer benachbarten Kette können schwache zwischenmolekulare Wechselwirkungen auftreten. Der Abstand zwischen diesen Atomen beträgt 322,4 pm und liegt im Bereich üblicher van der Waals-Abstände. Zum Vergleich: Der van der Waals-Abstand zwischen den Schichten im Graphit beträgt 335 pm [172].

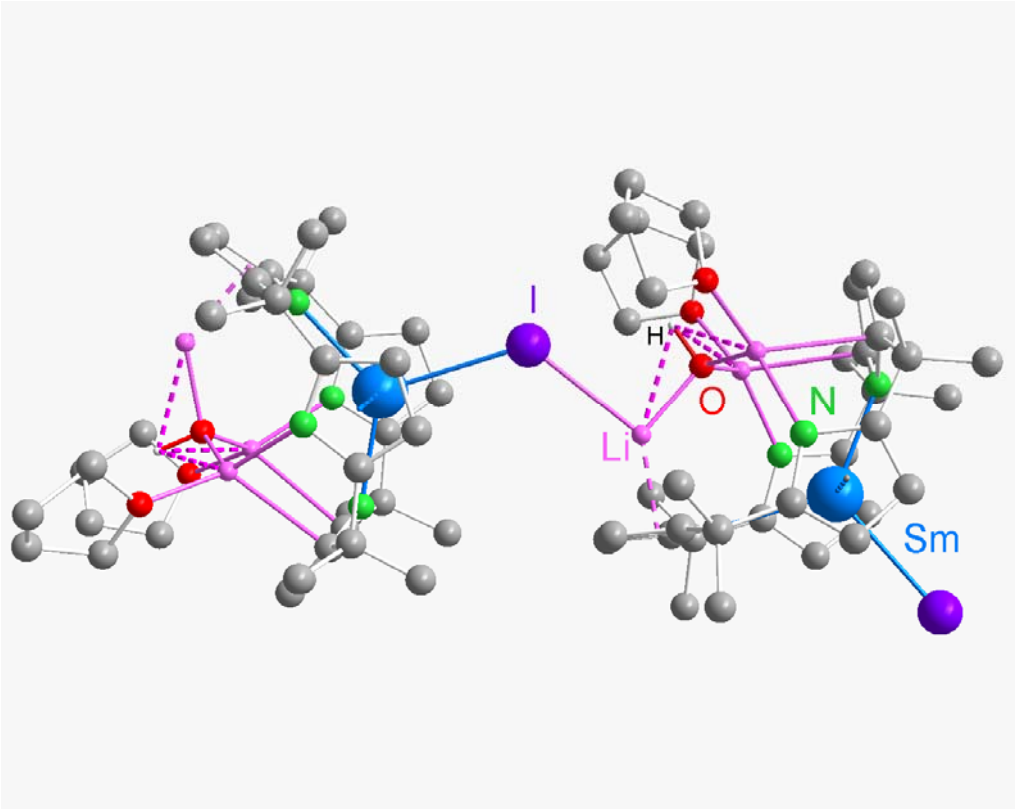


Abbildung 53: Verknüpfung der Komplexeinheiten in der Verbindung [[{Sm(thf)}{Li(thf)}$_2$(μ$_3$-ompg)(μ$_3$-OH)]Li(μ-I)]$_\infty$ **24**.

Die Verbindung **24** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$, mit vier Formeleinheiten in der Zelle. Das Samariumion wird durch zwei σ-Stickstoffatome und dem Iodid in der äquatorialen Ebene sowie zwei Pyrrolylanionen in axialer Position verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert. Die Pyrrolylanionen koordinieren über das π-System η^5-artig. Im Gegensatz zur Verbindung **23** ähneln hier die Bindungsabstände stärker denen im Samarocen (Tab. 3.16). Die Abweichungen resultieren aus der im Vergleich zu den Kohlenstoffatomen stärkeren Donorwirkung der Stickstoffatome.

Tabelle 3.16: Vergleich der π-Bindungsabstände in [[{Sm(thf)}{Li(thf)}$_2$(μ$_3$-ompg)(μ$_3$-OH)]Li(μ-I)]$_\infty$ **24** und im Samarocen [173].

Bindungen [pm]	**Verbindung 24**	**Cp_3Sm [173]**
Sm-N bzw. Sm-C_V	266,9	273
Sm-C_I	275,3	276
Sm-C_{II}	287,5	280
Sm-C_{III}	288,7	280
Sm-C_{IV}	279,3	276
Sm-$C_{zentrum}$	253,4	249

Durch die Koordination dreier Lithiumionen an das Porphyrinogen wird die Bindung der Hydroxygruppe an das Samariumion verhindert. Stattdessen bindet es außerhalb der „Ligandenhöhlung“ gleichmäßig an alle drei Lithiumionen (mittlerer Abstand: 188,1 pm). Es ergibt sich für das Sauerstoffatom eine trigonal-pyramidale bzw. eine tetraedrische Koordination der Bindungspartner. Um einen Hinweis auf den Bindungsmechanismus zu erhalten, sind noch theoretische Rechnungen durchzuführen. In Frage käme sowohl eine sp^3-, als auch eine sp^2-Hybridisierung des O-Atoms. Die Winkel Li-O-Li (114,1°) und H-O-Li (104,2°) liefern keinen aussagekräftigen Hinweis.

Die an das Samariumion η^5-koordinierenden Pyrrolylanionen binden über die Stickstoffatome an jeweils ein Lithiumion ($Li_{1/2}$). Ein, an das Samariumion η^1-koordinierendes Pyrrolylanion koordiniert η^5-artig an das dritte Lithiumion (Li_3, Li-$(C_4N)_{zentrum}$ 201,0 pm). Das vierte Pyrrolylanion koordiniert schwach über zwei Kohlenstoffatome ($C_{I/IV}$, C-Li 259,6 pm) an die beiden erstgenannten Lithiumionen. Durch die Koordination jeweils eines THF-Moleküls erreichen die Ionen $Li_{1/2}$ die typische vierfache Koordination. An das Ion Li_3 koordiniert das verbrückende Iodid, dennoch erreicht das Lithiumion lediglich eine dreifache Koordination (bei Berücksichtigung des η^5-koordinierenden Pyrrolylringes als Besetzer einer Koordinationsstelle). Zusätzlich wird die Koordinationssphäre der Lithiumionen durch Wechselwirkungen mit dem Hydroxid-Wasserstoffatom stabilisiert (H-Li 233,7 pm).

Das Iodid verknüpft zwei Komplexeinheiten miteinander, indem es wie beschrieben an ein Lithiumion (Li-I 291,7 pm) und an das Samariumion (Sm-I 315,3 pm) koordiniert. Der Samarium-Iod-Abstand ist damit etwas länger, als im Solvat $[SmI_2(thf)_5][I_3]$ **4** (303,0 pm), liegt jedoch im Bereich des Erwarteten.

3.5.2 Umsetzungen mit Erbium(III)bromid

Wird der Ligand H_4-OMPG mit Natrium(bis(trimethylsilyl))amid in THF umgesetzt und anschließend Erbium(III)bromid zugegeben, kristallisiert im weiteren Syntheseverlauf aus Toluol die Verbindung $[\{Er(thf)\}\{Na(thf)_2\}(\mu\text{-}(ompg))]$ **25** nach der Gleichung 3.12 aus.

$$H_4\text{-OMPG} + 4\ Na(N(SiMe_3)_2) \xrightarrow{THF} [Na_4(ompg)] \cdot (THF)_x + 4\ H(N(SiMe_3)_2)$$

$$[Na_4(ompg)] \cdot (THF)_x + ErBr_3 \longrightarrow [\{Er(thf)\}\{Na(thf)_2\}(\mu\text{-}(ompg))] + 3\ NaBr \qquad 3.12$$

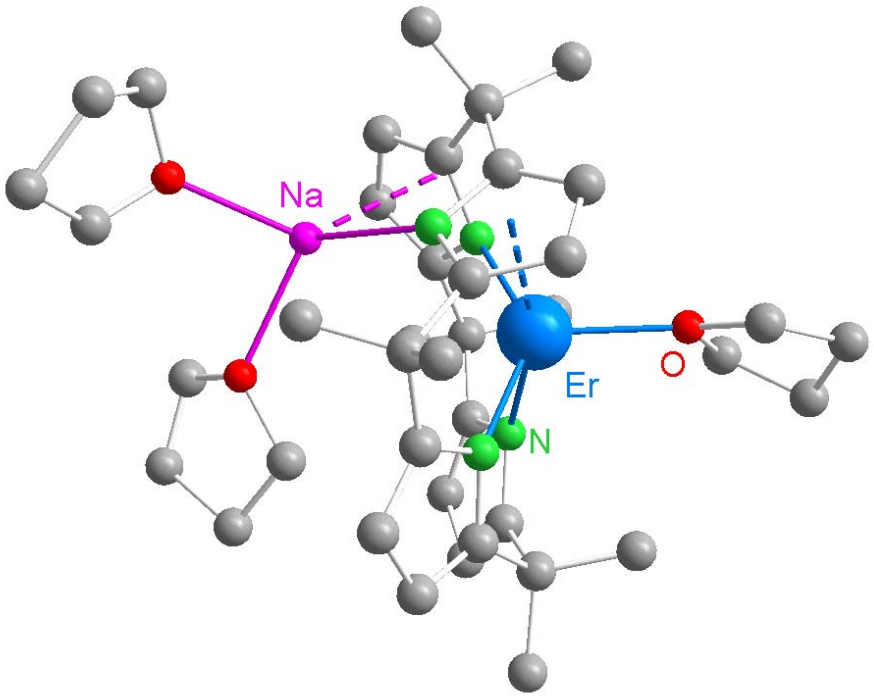


Abbildung 54: Struktur der Verbindung [{Er(thf)}{Na(thf)$_2$}(μ-(ompg))] **25**.

Die Verbindung **25** (Abb. 54) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$, mit vier Formeleinheiten in der Zelle. Das Erbiumion wird quadratisch pyramidal koordiniert. Drei Pyrrolylringe koordinieren über das σ-Stickstoffatom an das Erbiumion, der vierte Ring über η^5-artige π-Bindungen. Das Erbiumion befindet sich 89,9 pm über der N_4-Ebene (Torsionswinkel: 2,9°). Die axiale Position besetzt ein THF-Molekül. Die σ-Bindungen befinden sich im üblichem Bereich: Er-O 233,7 pm; Er-N 234,1 pm. Die π-Bindungen liegen im Bereich von (261,0-277,7) pm (C-Er) und 251,7 pm (N-Er), der Abstand zum Pyrrolylzentrum beträgt 239,1 pm. Unter Berücksichtigung des kleineren Ionenradius des Erbium(III)ions gegenüber dem Sm(III)ion liegen auch diese Abstände im Bereich des Erwarteten.

Neben dem Erbiumion komplexiert das Porphyrinogen auch eine [Na(thf)$_2$]-Einheit. Über eine σ-Bindung des Stickstoffatoms des Pyrrolylringes, welcher das Erbiumion η^5-artig koordiniert, wird das Natriumion gebunden (N-Na 252,4 pm). Gleichzeitig bindet ein weiterer Pyrrolylring η^3-artig an das Natriumion (Na-N 291,1 pm, Na-C 269,7 pm im Mittel).

In ähnlicher Art und Weise sind die beiden $[Li(thf)_2]$-Einheiten in der bereits erwähnten Verbindung $[Ni(ompg)\{Li(thf)_2\}_2]$ gebunden. Die Alkalimetalleinheiten der Nickelverbindung können durch neutrale Carbonylfragmente, wie zum Beispiel $Mo(CO)_3$, ausgetauscht werden (Abb. 55). Solch polymetallische Austauschreaktionen nehmen insbesondere in der materialwissenschaftlichen Forschung immer mehr an Bedeutung zu [157]. Die Verbindung **25** könnte ein weiterer Baustein hinsichtlich polymetallischer Austauschreaktionen sein.

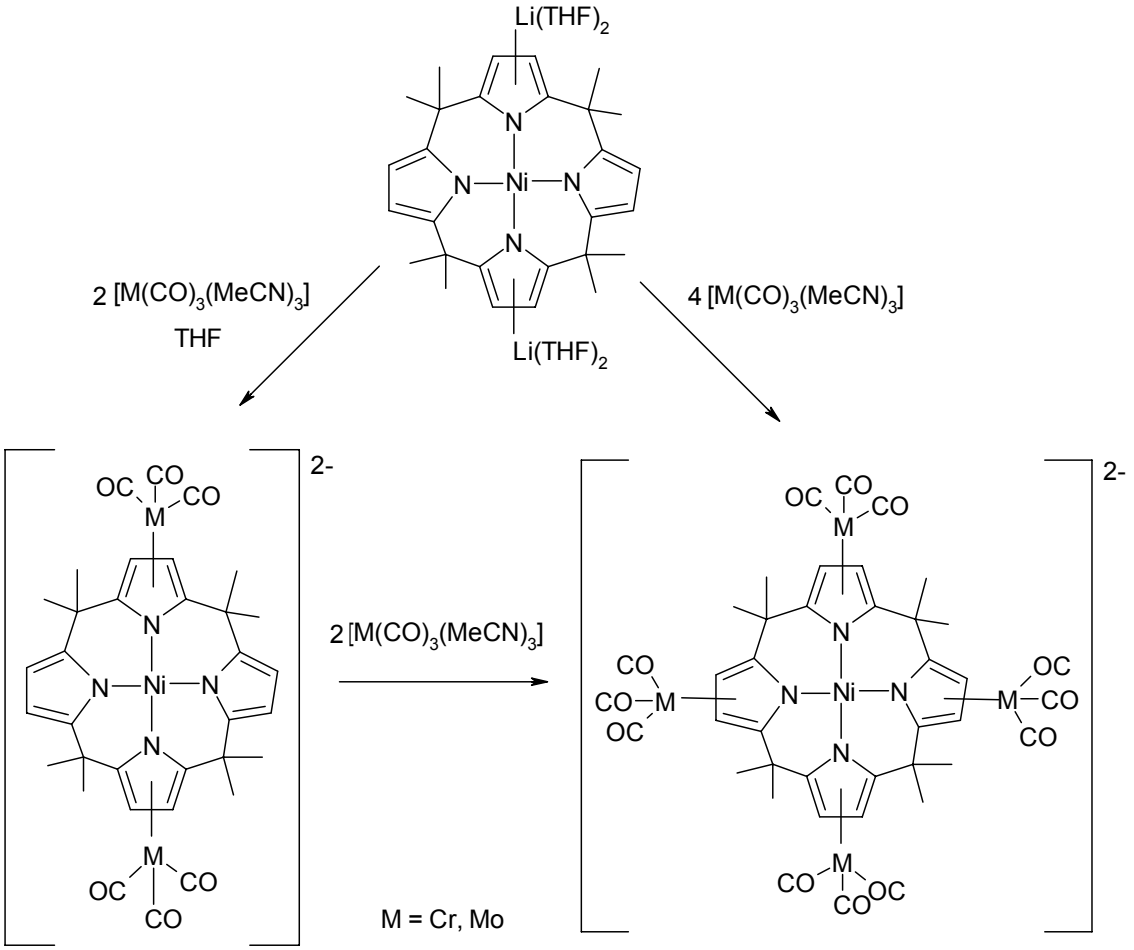


Abbildung 55: Schematisierte Reaktion des Metallaustausches in Porphyrinogenen Systemen [157].

Auch in vielen Lanthanoid(III)verbindungen (Ln = Pr, Nd, Eu, Gd, Sm, Yb) mit OMPG- oder OEPG-Liganden wurde bereits diese Koordination der Alkalieinheiten, insbesondere mit Natriumionen, beobachtet. Zum Teil wurde dabei unter Dimerisierung die Bildung von σ-Bindungen zwischen den Metall- und einzelnen Kohlenstoffatomen der Pyrrolylringe beobachtet [156, 160] (Abb. 56).

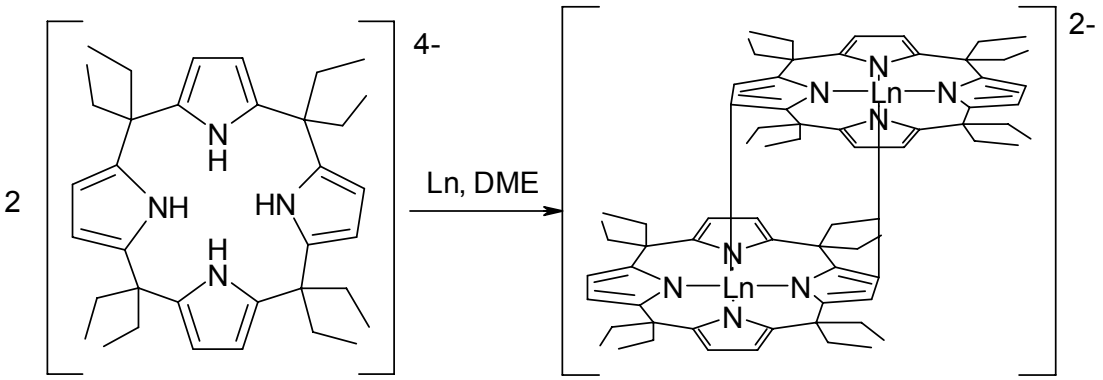


Abbildung 56: Reaktionsschema: Von der Kohlenstoff-Wasserstoff- zur Metall-Kohlenstoff-Bindung [156].

3.5.3 Weitere Umsetzungen

Weitere Reaktionen lieferten zum Teil nur semikristallines Material, welches nicht für röntgenographische Messungen geeignet war.

3.5.4 Zusammenfassung und Ausblick zur Synthese von Lanthanoidkomplexen mit „Calix“-Pyrrolen

In Bezug zur Anwendung „Porphyrin“-ähnlicher Lanthanoidkomplexe in der Medizin ist die Erforschung des Komplexbildungsverhaltens dieser Verbindungen von fortwährendem Interesse.

Mit der Synthese der Verbindung **21** ist es erstmalig gelungen, das Anion des Makrozyklus $H_4[L^a]$ unter Dimerisierung zweier Komplexeinheiten mit Lanthanoidionen zur Reaktion und Kristallisation zu bringen. An dieser Stelle sollten Untersuchungen folgen, bei denen gezielt durch den Einsatz kleiner Moleküle, wie (zum Beispiel) Acetylen, Distickstoff etc. dimere Produkte synthetisiert werden, um sie hinsichtlich der eingangs beschriebenen Eigenschaften („Carrier“-Funktion, Stickstofffixierung etc.) zu charakterisieren.

4.0 Zusammenfassung

Im Vergleich zur Darstellung von π-gebundenen Organometallverbindungen der Lanthanoide ist die Synthese σ-gebundener Verbindungen insgesamt schwieriger. Seit Mitte der fünfziger Jahre wird mit einer großen Vielfalt an Liganden mit σ-Donorfunktion das Komplexbildungsverhalten der Lanthanoide untersucht. Dabei steigt das Interesse an Verbindungen mit σ-gebundenen Kohlenstoffliganden, aber auch an „Porphyrin"-ähnlichen Systemen.

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche Synthesewege zur Darstellung neuer Lanthanoidverbindungen aufgezeigt. Im Focus standen zunächst Verbindungen mit σ-Arylliganden, die hinsichtlich ihrer vermuteten Aktivität in katalytischen Reaktionen von besonderem Interesse sind. Als Arylligand wurde ausschließlich das unsubstituierte, dianionische Biphenylid verwendet. Die synthetisierten Verbindungen **11**, **12** und **14(a-d)** sind die bisher einzigen ihrer Art. Die Verbindung **13** ergänzt in idealer Weise die bisherigen Untersuchungen von *Magull* und Mitarbeitern zum Komplexbildungsverhalten der Lanthanoide mit Kohlenstoffliganden bezüglich mehrkerniger Verbindungen. Die Bildung von Kondensationsprodukten, wie dem Dibenzo[*fg,op*]naphthacen oder dem *o*-Quaterphenyl wurde unter Verwendung von isoliertem und gereinigtem, lithiiertem Biphenylid, im Gegensatz zu den „*in situ*" Reaktionen, nicht beobachtet.

Es zeigt sich, dass die Wahl des Lösungsmittels sowie des stöchiometrischen Verhältnisses der Edukte hinsichtlich der Erzeugung kristalliner Produkte eine große Rolle spielt. So beeinflusst das Lösungsmittel insbesondere den Aggregationsgrad von Metallorganylen und somit deren Reaktivität.
Bei Verwendung des TMEDA-stabilisierten, lithiierten Biphenylids zeigte sich, dass bei einem Überschuß des Lanthanoid(III)halogenids eine Komplexierung des Metallions durch das TMEDA, gegenüber dem Biphenylid, bevorzugt wird: Bei Anwesenheit koordinierender Lösungsmittel bildet das lithiierte Biphenylid bevorzugt ein *pseudo*-Tetramer, mit deutlich geringerer Reaktivität gegenüber den Lanthanoidsolvaten.

In den erzeugten „*ate*“-Komplexen **12** und **14(a-d)** wurde das Metallion jeweils trigonal-prismatisch koordiniert. Diese Art der Koordination ist in Komplexverbindungen der Lanthanoide mit Kohlenstoffliganden nicht häufig anzutreffen. Weitere Untersuchungen, insbesondere der Verbindung **12** hinsichtlich der Zugänglichkeit des Metallzentrums sollten durchgeführt werden, um die Verwendung in katalytischen Prozessen zu testen.

Mit den Verbindungen **16(a-c)** konnten die ersten Benzylverbindungen mit vier Liganden und zweiwertigen Lanthanoiden synthetisiert werden. Die Reaktion muss allerdings noch mechanistisch geklärt und optimiert werden. Es ist denkbar, diese Verbindungen in Insertionsreaktionen einzusetzen. Aufgrund des Reaktionsverlaufes erster Untersuchungen kann von einer Reaktion der Verbindungen mit kleinen Donormolekülen ausgegangen werden.

Die Bildung der „*ate*“-Komplexe **12**, **14(a-d)** und **16(a-c)** ergänzt in idealer Weise bereits strukturell untersuchte Verbindungen mit sehr sperrigen σ-Donorliganden, wie zum Beispiel 2,6-Dimethylphenyliden oder Terphenyliden [28, 37]. Es zeigt sich, dass in der Regel Verbindungen mit der Koordinationszahl vier oder sechs gebildet werden, wobei ein Ladungsüberschuss durch Bildung von Kontaktionenpaaren mit Alkaliionen ausgeglichen wird.

Lanthanoid-Amid-Verbindungen werden in vielen Synthesen als Ausgangsmaterialien eingesetzt. Die in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen **19** und **20** ergänzen in idealer Weise die Vielfalt entsprechender Verbindungen. Durch eine Optimierung der Synthesen könnten sich diese Verbindungen als Ausgangsmaterialien für weitere Darstellungen etablieren, in denen eine Reaktion durch Salzeliminierungen angestrebt wird. Zum Beispiel könnten diese Verbindungen auch für die Reaktion mit lithiierten σ-Aryl- oder σ-Alkyl-Liganden zur Synthese heteroleptischer Verbindungen geeignet sein. Erste Untersuchungen zeigten eine entsprechende Reaktivität, kristalline Produkte konnten jedoch nicht isoliert werden.

Duch Umsetzungen von Lanthanoid(III)bromiden mit dem Makrozyklus $H_4[L^a]$ konnte erstmals eine Lanthanoidverbindung mit dem Ligandensystem synthetisiert werden,

welches durch die dimere Verbindung **21** gezeigt wird. Die Bildung von Dimeren wurde mit diesen Makrozyklen bislang nicht strukturell untersucht.
Weitere Umsetzungen mit „Porphyrin-ähnlichen“ Systemen (OMPG) führten zumeist zu einkernigen Verbindungen. Wie erwartet wurden hier deutlich stabilere Komplexe erhalten. Gegenüber σ-gebundenen Kohlenstoffliganden zeichnen sich die porphyrinogenen Systeme durch eine höhere Härte der Stickstoffatome aus, was zu stabileren Bindungen mit den sehr harten Lanthanoidionen führt. Außerdem führt hier der größere Chelateffekt zu einer höheren Stabilität.
Auch in diesen Verbindungen wird ein Ladungsausgleich durch die Bildung von Kontaktionenpaaren mit Alkaliionen erreicht.

Insbesondere mit dem Liganden $H_4[L^x]$ sollten weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Eine Herausforderung ist dabei sicherlich die schlechte Löslichkeit der Reaktionsprodukte in den gängigen organischen Lösungsmitteln. Sollten hydratfreie Verbindungen isoliert werden können, die zwischen beiden Phenylringen statt der Hydroxo-Gruppe eine unbesetzte Koordinationsstrelle (oder ein Halogenid / Lösungsmittelmolekül) aufweisen, ist es denkbar, hier gezielt σ-gebundene Liganden, wie zum Beispiel Biphenylide, einzufügen [149]. Aufgrund der guten Zugänglichkeit des Metallzentrums in solchen Verbindungen wäre dann der Einsatz in katalytischen Reaktionen möglich.

5.0 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

5.1.1 Arbeitstechnik

Zur Vorbeugung gegen Hydrolyse oder Oxidation der verwendeten Substanzen sowie der Produkte, wurden alle Arbeitsschritte unter Argon- oder Stickstoffatmosphäre[25] (soweit nicht anders angegeben) an einer Hochvakuumapparatur durchgeführt. Der Druck in der Apparatur konnte bis auf 10^{-3} Torr verringert werden. Sämtliche Glasgeräte wurden vor Benutzung durch Evakuieren von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff befreit. Ebenso wurden, wenn nötig, die verwendeten Feststoffe vor Gebrauch mindestens 30 min unter Vakuum getrocknet.

5.1.2 Lösungsmittel

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung von Feuchtigkeit und Sauerstoff befreit. Kohlenwasserstoffe (Toluol und Heptan) sowie etherische Lösungsmittel (Tetrahydrofuran) wurden nach Zugabe von Benzophenon über Natrium bis zur Violettfärbung unter Rückfluss erhitzt (Ketyltrocknung) und anschließend destilliert. Alkoholisches Lösungsmittel (Ethanol) wurde über Natrium vorgetrocknet und unter Verwendung von Phthalsäureethylester getrocknet. Dimethylformamid und Dichlormethan wurden über Calciumhydrid getrocknet. Alle Lösungsmittel wurden unter Schutzgas (Ar, N_2) aus der Destille entnommen. Dabei wurden nur Heptan und DMF unter Argonatmosphäre aufbewahrt.
Die für NMR-Messungen benötigten deuterierten lösungsmittel Chloroform-d_1, Methanol-d_4, Tetrahydrofuran-d_8 und Toluol-d_8 wurden in Drehspindelampullen über einem Molekularsieb aufbewahrt. Wasser wurde nur demineralisiert verwendet.

[25] Der Stickstoff wird vor Gebrauch mittels Diphosphorpentoxid von Feuchtigkeit und mittels dem Katalysator R 3-11/G (Tabl. 5 X 3 mm)® von Sauerstoff befreit.

5.1.3 Verwendete Ausgangsstoffe

Die Verbindungen *2,2'*-Dibrombiphenyl, TMEDA-*2,2'*-Dilithiobiphenyl, *N*-Trimethylsilyl-*2,6*-dimethylaniline, *N*-Trimethylsilyl-*2,6*-di-isopropylaniline, $H_4[L^a]$ und $H_4[L^b]$ sowie nötige Vorstufen wurden, wie in der Literatur beschrieben, angefertigt. Sämtliche anderen Stoffe wurden käuflich erworben. Wenn nötig, wurden diese Stoffe vor Umsatz weiter aufgereinigt. Amine wurden über Calciumhydrid getrocknet. Folgende Gase wurden vor Verwendung getrocknet: Lachgas über Calciumchlorid, Ammoniak über Natrium.

5.1.4 Spektroskopische und magnetische Untersuchungen, Elementaranalysen

Kernresonanzspektren wurden mit Geräten der Firma Bruker (Avance 200, AM 250, MSL 400 und AVANCE 500) bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Messfrequenzen für die ^{1}H-NMR-Spektren betrugen 300,13 MHz, 500,13 MHz und für die ^{13}C-NMR-Spektren 75,47 MHz. Als interner Standard wurde das jeweilige verwendete deuterierte Lösungsmittel verwendet. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan, welches als externer Standard verwendet wurde. Hochfeldverschiebungen relativ zum externen Standard werden mit negativem, Tieffeldverschiebungen mit positivem Vorzeichen angegeben.

Massenspektren wurden, je nach Methode, mit folgenden Spektrometern aufgenommen: EI / FAB: Finnigan MAT 95 und ESI: Applied Biosystems API 2000. Die Proben wurden je nach Methode direkt im Vakuum verdampft, in einer Matrix eingetragen oder in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und anschließend analysiert. Schmelz- und Siedepunkte sind mittels einer Glaskapillare ermittelt worden und nicht korrigiert.

Die Suszeptibilitäts-Messungen erfolgten an einem Quantum-Design-MPMS-5S-Squid-Magnetometer, ausgestattet mit einem fünf Tesla Magnet im Bereich von 2 K bis 300 K. Die Proben wurden in Gelatinekapseln präpariert und in einem nicht magnetischen Probenhalter für die Messung fixiert. Bei der Vorbereitung oxidations- bzw. hydrolyseempfindlicher Proben kamen „Glove Bags“ (Argonatmosphäre) zum

Einsatz. Für die diamagnetischen Korrekturen wurden nach Korrektur des Probenhalters (incl. Gelatinekapsel) die aus den Inkrementen ermittelten Werte verwendet [174, 175].

Elementaranalysen wurden mit dem CHNS Elementaranalysator Vario EL III der Firma Elementar durchgeführt.

Die ESR Spektren wurden an einem Bruker ELEXSYS CW-EPR Spektrometer E500 aufgenommen, das mit einem Heliumtemperiersystem ER 4112 HV ausgestattet war. Alle Spektren wurden bei einer Mikrowellenfrequenz von 9,39 GHz, 8 G Modulamplitude, 100 kHz Modulationsfrequenz und etwa 6 mW Mikrowellenleistung gemessen. Der Temperaturbereich lag bei (4,3-295) K. Die Proben wurden unter Schutzgas in den Probenhalter des Kryostaten eingebracht.

5.2 Darstellung von wasserfreien Ln(III)-Bromiden (Ln = Sm, Gd, Ho, Yb, Lu) [51][26]

Da die Bromide stärker als die Chloride zur Hydrolyse neigen, werden die Salze nach erfolgter Darstellung unter Schutzgasatmosphäre (Ar/N_2) aufbewahrt. Eine anschließende Sublimation wird nicht durchgeführt. Alle Ln(III)-Bromide werden ausgehend von den käuflichen Oxiden (Ln_2O_3) hergestellt.

Zu den Lanthanoid(III)-Oxiden (10 g) wird Ammoniumbromid (10 Äq, p. A.) und Bromwasserstoffsäure (Überschuß, mind. 6 Äq, 48 wt % sol. in Wasser) gegeben. Das Gemisch wird erwärmt und soviel Wasser hinzugegeben, bis eine klare Lösung entsteht. Anschließend wird das Lösungsmittel vollständig unter Vakuum entfernt.
Die feste Mischung wird in ein beheizbares, horizontal gelagertes und einseitig geschlossenes Glasrohr gegeben. Das Rohr ist über eine zusätzliche Kühlfalle an einer Hochvakuumanlage (0,003 Torr) angeschlossen. In mehreren Stufen wird das Rohr auf 400 °C erhitzt: Stufe 1: 2 h bei 80 °C, Stufe 2: heizen auf 200 °C in Intervallen von 10 °C/10 Min., Stufe 3: 14-16 h bei 200 °C (Mit abnehmender Basizität des Metalls muß die Dehydratisierungsdauer verlängert werden.), Stufe 4:

[26] Folgende Seltenerd(III)-bromide liegen bereits vor: Ln = La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Er. Außerdem YCl_3 und $LaCl_3$. Diese Halogenide wurden entsprechend der Vorschrift [51] dargestellt.

heizen auf 400 °C in Intervallen von 20 °C/15 min., Stufe 5: 8-10 h bei 400 °C, Stufe 6: langsames Abkühlen auf Raumtemperatur (12-14) h. Die Bromide werden mit geringen Verunreinigungen in Form von den jeweiligen Oxidhalogeniden erhalten. Der Bromidgehalt des jeweiligen Salzes wird potentiometrisch, der Gehalt des Metalls komplexiometrisch mit EDTA und Xylenolorange als Indikator bestimmt (Tab.: 5.1) [176].

Tabelle 5.1: Analysenergebnisse des Reinheitsgrades der synthetisierten Lanthanoid(III)bromide.

$LnBr_3$	**Ausbeute**	***Analyse***	
		berechnet	**gefunden**
$SmBr_3$	94 %	38,5 % Sm 61,5 % Br	39,1 % Sm 60,4 % Br
$EuBr_3$	80 %	38,8 % Eu 61,2 % Br	39,2 % Eu 58,1 % Br
$GdBr_3$	92 %	39,5 % Gd 60,5 % Br	38,7 % Gd 61,5 % Br
$HoBr_3$	87 %	40,9 % Ho 59,1 % Br	37,8 % Ho 51,8 % Br
$YbBr_3$	87 %	41,9 % Yb 58,1 % Br	42,6 % Yb 55,0 % Br
$LuBr_3$	96 %	42,2 % Lu 57,8 % Br	44,4 % Lu 55,4 % Br

5.3 Darstellung von $YbI_2(THF)_x$ [177]

1,2-Diiodoethan (25,0 g, 7,0 mmol) wird in Pentan (250 ml) gelöst. Unlösliche Rückstände werden abfiltriert. Die Lösung wird mit einer gesättigten Natriumthiosulfatlösung (100 ml) und anschließend mit dem. Wasser (250 ml) extrahiert. Die Phasen werden getrennt. Das Lösungsmittel der organischen Phase wird unter Lichtausschluss destillativ entfernt. Danach wird der Rückstand 2-3 h unter Hochvakuum (0,003 Torr) getrocknet.

Zum Ytterbium (5,0 g, 29,0 mmol, 1,0 Äq) wird unter N_2-Atmosphäre und Lichtausschluss eine Lösung von *1,2*-Diiodoethan (6,8 g, 24,0 mmol, 1,2 Äq) und THF (1,2 l) getropft. Es wird 24 h gerührt und die Lösung über Ytterbium bei 4 °C aufbewahrt.

Die Konzentration an Ytterbium in der Lösung wird vor Gebrauch komplexometrisch bestimmt [176].

5.4 Darstellung von *2,2'*-Dibrombiphenyl [60]

o-Dibrombenzol (48,8 g, 25,0 ml, 0,2 mol, 2,0 Äq) wird in abs. THF (450 ml) gelöst. Bei - 65 °C wird langsam *n*-Butylithium (1,6 M in Hexan, 0,1 mol, 65,6 ml, 1,0 Äq) zugetropft. Die Temperatur des Reaktionsgemisches darf 5 °C nicht überschreiten. Nach dem Zutropfen lässt man auf 5 °C auftauen und versetzt mit Salzsäure (5 %, 100 ml). Die Phasen werden getrennt und die organische Phase mit Diethylether (4x 100 ml) gewaschen. Nach Vereinen der organischen Phasen werden diese über Natriumsulfat (wasserfrei) getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert. Erreicht die Siedetemperatur 70 °C, wird unterbrochen und mit abs. Ethanol (50 ml) versetzt. Bei – 26 °C kristallisiert das Produkt in Form farbloser Nadeln aus. Es wird eine Ausbeute von 62,5 % erzielt.

^{1}H-NMR (300MHz, $CDCl_3$): δ = 7,22-7,28 (m, 4 H), 7,34-7,41 (m, 2 H), 7,64-7,69 (m, 2 H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 315 (1,8 %) [$^{12}C_{11}{}^{13}CH_8{}^{81}Br_2{}^+$], 314 (22,1 %) [$^{12}C_{12}H_8{}^{81}Br_2{}^+$], 313 (5,1 %) [$^{12}C_{11}{}^{13}CH_8{}^{79}Br^{81}Br^+$], 312 (45,3 %) [$^{12}C_{12}H_8{}^{79}Br\ {}^{81}Br^+$], 311 (1,4 %) [$^{12}C_{11}{}^{13}CH_8{}^{79}Br_2{}^+$], 310 (22,3 %) [$^{12}C_{11}H_8{}^{79}Br_2{}^+$], 234, 233 (7,5 % 38,5 %) [M^+-Br], 152,1, 153,1 (100 %, 23,7 %) [M^+-2Br], 76 (11,2 %) [M^+-2Br-C_6H_4], 51 (6,0 %) [M^+-2Br-C_8H_5].

5.5 Umsetzungen mit „*in situ*“ erzeugtem, lithiiertem Biphenylid

5.5.1 Umsetzungen von $LnBr_3$ mit *2,2'*-Dibrombiphenyl 1,2 : 1,0 in THF

2,2'-Dibrombiphenyl (1,0 Äq) wird in THF gelöst und bei Raumtemperatur mit *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 2,2 Äq) versetzt. Anschließend wird 30 min gerührt. Zu der entstandenen gelben Lösung wird eine Suspension von $LnBr_3$ (1,2 Äq) in THF gegeben und weitere 24 h gerührt. Die anschließende Aufarbeitung erfolgt durch zentrifugatives Trennen von Niederschlag und Lösung. Das erhaltene Zentrifugat wird in zwei Teile geteilt. Ein Teil wird für 14 Tage erst bei 4 °C, dann bei -26 °C

aufbewahrt, der andere Teil wird mit gleichem Volumen an Heptan[27] überschichtet. Der Rückstand wird, da er in der Regel in Toluol oder etherischen Lösungsmitteln unlöslich ist, verworfen. Entsteht kein kristallines Produkt aus der Lösung, wird diese eingeengt und erneut gekühlt bzw. überschichtet (Tab. 5.2).

Tabelle 5.2: Ergebnisse der Umsetzungen von Lanthanoid(III)bromiden mit *2,2'*-Dibrombiphenyl in THF.

$LnBr_3$	**$V_{(Lösungsmittel)}$**	**Rückstand**	**Lösung**	**Ergebnis**
YBr_3 (0,09 g; 0,23 mmol)	2 x 5 ml	farblos	hellgelb	keine Kristalle
$LaBr_3$ (0,11 g; 0,25 mmol)	2 x 5 ml	farblos/grau	hellgelb	keine Kristalle
$ErBr_3$ (0,19 g; 0,47 mmol)	2 x 5 ml	farblos	hellgelb	keine Kristalle
$YbBr_3$ (0,17 g; 0,41 mmol)	2 x 5 ml	farblos	orange	keine Kristalle
$CeBr_3$ (0,13 g; 0,33 mmol)	2 x 5 ml	schwarz/grau	gelb (bei Luftkontakt dunkelrot)	keine Kristalle
$PrBr_3$ (0,22 g; 0,50 mmol)	2 x 5 ml	farblos (sehr wenig)	dunkelgelb	keine Kristalle
$NdBr_3$ (0,29 g; 0,75 mmol)	2 x 5 ml	grau	dunkelrot	Bei 0 °C verwachsende, farblose Kristalle, die nicht zur Einkristall-röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Durch überschichten: Innerhalb weniger Stunden rote Kristalle, welche instabil sind und sich schnell in ein rotes Öl um-wandeln.
$SmBr_3$ (0,25 g; 0,55 mmol)	2 x 5 ml	grau (sehr wenig)	dunkelrot	keine Kristalle
$GdBr_3$ (0,23 g; 0,58 mmol)	2 x 5 ml	farblos / grau (wenig)	rot	keine Kristalle
$TbBr_3$ (0,30 g; 0,75 mmol)	2 x 5 ml	farblos	orange	keine Kristalle
$DyBr_3$ (0,14 g; 0,35 mmol)	2 x 5 ml	farblos	gelb	keine Kristalle

[27] Durch überschichten mit Heptan wird oft ein - entsprechend der Farbe der Lösung - Öl erhalten. Die Neigung, eine ölige Phase zu bilden, ist bei Verwendung von Toluol als Lösungsmittel deutlich ausgeprägter.

5.5.2 Umsetzungen von $LnBr_3$ mit *2,2'*-Dibrombiphenyl 1,2 : 1,0 in Toluol

2,2'-Dibrombiphenyl (1,0 Äq) wird in Toluol gelöst und bei Raumtemperatur mit *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 2,2 Äq) versetzt. Anschließend wird für 30 min gerührt. Zu der entstandenen gelben Lösung wird eine Suspension von $LnBr_3$ (1,2 Äq) in Toluol gegeben und weitere 24 h gerührt. Die anschließende Aufarbeitung erfolgt durch zentrifugatives Trennen von Niederschlag und Lösung. Das erhaltene Zentrifugat wird in zwei Teile geteilt. Ein Teil wird für 14 Tage erst bei 4 °C, dann bei -26 °C aufbewahrt, der andere Teil wird mit gleichem dem Volumen an Heptan[28] überschichtet. Der Rückstand wird verworfen. Entsteht kein kristallines Produkt aus der Lösung, wird diese eingeengt und erneut gekühlt bzw. überschichtet (Tab. 5.3).

Tabelle 5.3: Ergebnis der Umsetzungen von Lanthanoid(III)bromiden mit *2,2'*-Dibrombiphenyl in Toluol.

$LnBr_3$	$V_{(Lösungs\text{-}mittel)}$	Rückstand	Lösung	Ergebnis
YBr_3 (0,14 g; 0,36 mmol)	8 ml + 6 ml	farblos	dunkelgelb	keine Kristalle
$LaBr_3$ (0,29 g; 0,93 mmol)	2 x 25 ml	braun	farblos	Bei –26 °C entstehen sehr kleine, schwach-gelbe, quaderförmige Kristalle der Verbindung **10**[29] Dibenzo[*fg,op*]*naphthacen*. Der braune Rückstand löst sich in THF, übrig bleibt ein farbloser Niederschlag. Die erhaltene rotbraune Lösung liefert weder bei 4 °C, -26 °C, noch durch Überschichten mit Heptan oder Toluol kristallines Material.
$CeBr_3$ (0,13 g; 0,33 mmol)	2 x 5 ml	farblos	gelb	keine Kristalle
$PrBr_3$ (0,34 g; 0,77 mmol)	2 x 5 ml	farblos (viel)	hellrot	keine Kristalle
$YbBr_3$ (0,32 g; 0,78 mmol)	2 x 8 ml	gelb	farblos	keine Kristalle – Der Rückstand wird in THF aufgenommen. Es entstehen eine gelbe Lösung und ein leicht gelber Niederschlag. Es entsteht kein kristallines Produkt.

[28] Durch Überschichten mit Heptan wird in der Regel ein - entsprechend der Farbe der Lösung - Öl erhalten.
[29] Dibenzo[*fg,op*]naphthacen, Zellparameter: a = 9,1218 Å; b 11,1336 Å; c = 14,0860 Å; α = 90°; β = 92,15°;γ = 90°; V = 1429,55 $Å^3$.

$LnBr_3$	$V_{(Lösungs\text{-}mittel)}$	Rückstand	Lösung	Ergebnis
$NdBr_3$ (0,23 g; 0,52 mmol)	2 x 5 ml	farblos	hellgelb (beim Erhitzen bis zum Sieden entsteht eine Rotfärbung, Entfärbung (hellgelb) beim Abkühlen.)	Wenige kleine Kristalle. (Plättchen, schwach-gelb), nicht zur Einkristallröntgen-strukturanalyse geeignet.
$SmBr_3$ (0,25 g; 0,55 mmol)	2 x 5 ml	grün	gelb	keine Kristalle - Der grüne Rückstand brennt an der Luft. Nach Zugabe von THF entstehen eine dunkel rotbraune Lösung und ein schwarzer Niederschlag. Auch hier entsteht kein kristallines Material.
$GdBr_3$ (0,19 g; 0,48 mmol)	2 x 5 ml	rosa	hellrot	keine Kristalle – Nach Aufnahme des Rückstandes in THF entsteht ein brauner Niederschlag und eine rote Lösung. Es entsteht kein kristallines Material.
$TbBr_3$ (0,31 g; 0,78 mmol)	2 x 5 ml	farblos	hellrot (erst eine Reaktion nach Zugabe weniger Tropfen THF)	keine Kristalle
$DyBr_3$ (0,20 g; 0,50 mmol)	2 x 5 ml	farblos	gelb	keine Kristalle
$ErBr_3$ (0,27 g; 0,66 mmol)	2 x 5 ml	beige	hellrot	keine Kristalle

5.5.3 Umsetzungen von Lanthanoid(III)-bromiden (Ln = Sm, Gd) mit *2,2'*-Dibrombiphenyl in verschiedenen Äquivalentverhältnissen

2,2'-Dibrombiphenyl wird in Diethylether gelöst und mit *n*-Buthyllithium (1,6 M in Hexan, 2,0 Äq) versetzt. Es wird mindestens 1 h gerührt. Danach wird das $LnBr_3$ (4-6 mmol) zugegeben. Es wird weitere (24-72) h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Nachdem ein weiterer Tag gerührt wurde, wird zentrifugativ aufgearbeitet. Ein Teil der Lösung wird jeweils bei 4 °C, -26 °C und durch überschichten mit Heptan aufbewahrt (Tab.: 5.4).

Tabelle 5.4: Ergebnis der Umsetzungen von Lanthanoid(III)bromiden mit *2,2'*-Dibrombiphenyl in verschiedenen Äquivalentverhältnissen.

$LnBr_3$	**Verhältnis $LnBr_3$ / *2,2'*-Dibrombiphenyl**	**Produkt**
$SmBr_3$*	1 : 1	Beim Überschichten entsteht ein gelbes Öl.
$SmBr_3$	2 : 1	Nach 6 h Erhitzen: bei –26 °C: sehr kleine, nicht messbare gelbe Kristallite.
$SmBr_3$	4 : 1	Grüner, schwerlöslicher Niederschlag.
$YbBr_3$	1 : 4	$[LiBr(Et_2O)]_4$ **8**[30] bei -26 °C.
$YbBr_3$*	1 : 1	Kein kristallines Produkt.
$GdBr_3$	2 : 1	Farblose Kristalle bei –26 °C, nicht messbar; durch Überschichten entsteht ein teilweise kristallines, rotes Material, nicht messbar.
$GdBr_3$	4 : 1	$[Li([Et_2O)_2][GdBr_4(Et_2O)_2]$ **7**[31] und **10**.
$NdBr_3$*	1 : 1	Dibenzo[*fg,op*]naphthacen **10** bei -26 °C.

*Statt Diethylether wird THF verwendet!

[30] Zellparameter von **8**: a = 17,0861 Å; b = 11,7638 Å; c = 15,5405 Å; α = 90°; β = 110,921°; γ = 90°; V = 2917,67 Å^3.
[31] Zellparameter von **7**: a = 8,8668 Å; b = 15,3641 Å; c = 10,9796 Å; α = 90°; β = 108,969°; γ = 90°; V = 1414,53 Å^3.

5.5.4 Weitere Umsetzungen von Lanthanoid(III)-bromiden mit *2,2'*-Dibrombiphenyl

5.5.4.1 Reaktionen in Heptan

5.5.4.1.1 Synthese von [$SmBr_3(thf)_4$] 1

Zu *2,2'*-Dibrombiphenyl (0,5 g, 1,7 mmol, 1,0 Äq) in Heptan (15 ml) wird bei 0 °C *n*-Butylithium (1,6 M in Hexan, 2,1 ml, 2,0 Äq) gegeben. Es wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird $SmBr_3$ (1,3 g, 3,3 mmol, 2,0 Äq) zugegeben. Es entstehen ein grüner Niederschlag und eine schwach-grüne Lösung. Von der Lösung wird etwas abgenommen (2 ml) und bei -26 °C aufbewahrt. Dazu wird etwas THF (1 ml) gegeben. Von der gelblichen Lösung wird etwas abgenommen, bei –26 °C kristallisiert daraus nicht umgesetztes Samarium(III)bromid in Form des THF-Solvates und *2,2'*-Dibrombiphenyl aus. Der grüne Niederschlag flockt aus und verfärbt sich zum Teil bei weiterer THF-Zugabe (2 ml) violett-schwarz. Das Lösungsmittel wird abdekantiert und der Rückstand in Toluol (20 ml) aufgenommen. Die Lösung färbt sich insgesamt braunrot, es bleibt viel grüner und roter Niederschlag übrig. Wird dieser in THF (10 ml) aufgenommen, entsteht eine rote Lösung und ein farbloser und grauer Niederschlag. Es können keine weiteren Produkte gewonnen werden.

Zellparameter von [$SmBr_3(thf)_4$] **1**:

a = 8,2761 Å	α = 79,414°
b = 9,3060 Å	β = 86,716°
c = 15,3420 Å	γ = 75,026°
V = 1121,99 $Å^3$	

5.5.4.1.2 Umsetzungen von Ytterbium(III)bromid mit *2,2'*-Dibrombiphenyl

a) Zu *2,2'*-Dibrombiphenyl (0,6 g, 2,0 mmol, 1,0 Äq) in Heptan (10 ml) wird *n*-Butylithium (1,6 M in Hexan, 2,4 ml, 2,0 Äq) gegeben. Es wird 24 h gerührt. Anschließend wird $YbBr_3$ (1,3 g, 3,9 mmol, 2,0 Äq) und THF (2 ml) bei 0 °C zugegeben. Es wird bei Raumtemperatur weitere 4 h gerührt, danach das

Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Es entstehen bei –26 °C ein rotes Öl und gelbes kristallines Material von sehr schlechter Qualität. Auch in Diethylether und Dichlormethan kann keine Kristallisation erreicht werden.

b) Zu *2,2'*-Dibrombiphenyl (0,3 g, 0,9 mmol, 1,0 Äq) in Heptan (10 ml) wird bei 0 °C *n*-Butylithium (1,6 M in Hexan, 1,1 ml, 2,0 Äq) gegeben. Bei Raumtemperatur wird für 16 h gerührt. Anschließend wird $YbBr_3$ (0,7 g, 1,8 mmol, 2,0 Äq) zugegeben. Es wird 1 h gerührt, dann THF (1 ml) zugegeben. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand in Toluol (10 ml) aufgenommen. Es wird für 1 h bis zum Sieden erwärmt und anschließend zentrifugativ aufgearbeitet. Aus der hellroten Lösung kristallisiert durch Überschichten mit Heptan die Verbindung $[Yb_4O_2Br_5Li_2(thf)_8]$ **9** aus.

Der Rückstand löst sich zum Teil in THF (rote Lösung). Es bleibt ein schwerlöslicher, grauer Niederschlag zurück. Aus dieser Lösung kristallisiert in farblosen Rhomben die Verbindung **6** aus.

Zellparameter von **6**:

a = 20,9957 Å	α = 90°
b = 21,0624 Å	β = 92,971°
c = 22,3584 Å	γ = 90°
V = 9874,04 Å^3	

Zellparameter von **9**:

a = 11,2965 Å	α = 90°
b = 11,5803 Å	β = 94,804°
c = 21,4807 Å	γ = 90°
V = 2800,17 Å^3	

5.5.4.1.3 Umsetzung von Gadolinium(III)bromid mit *2,2'*-Dibrombiphenyl

Zu *2,2'*-Dibrombiphenyl (0,4 g, 1,4 mmol, 0,5 Äq) in Heptan (10 ml) wird *n*-Butylithium (1,6 M in Hexan, 2,0 ml, 1,2 Äq) gegeben. Es wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird ein Gemisch von $GdBr_3$ (1,1 g,

2,7 mmol, 1,0 Äq) und THF (20 ml) zugegeben und weitere 72 h rühren gelassen. Anschließend wird das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand in Toluol (20 ml) aufgenommen. Es wird zentrifugativ aufgearbeitet. Durch Stehenlassen bei Raumtemperatur kristallisiert reines Lithiumbromid aus roter Lösung aus.

5.5.4.1.4 Umsetzung von Samarium(III)bromid mit *2,2'*-Dibrombiphenyl

2,2'-Dibrombiphenyl (0,5 g, 1,7 mmol, 1,0 Äq) wird in Heptan (15 ml) gelöst. Bei 0 °C wird *n*-Butylithium (1,6 M in Hexan, 2,1 ml, 2,0 Äq) zugegeben. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 h gerührt. Anschließend wird $SmBr_3$ (1,3 g, 3,3 mmol, 2,0 Äq) zugegeben und eine weitere Stunde gerührt. Es entstehen ein grüner Niederschlag und eine gelb-grüne Lösung. Von der Lösung wird ein Teil abgetrennt und bei 4 °C aufbewahrt. Es kristallisiert nach kurzer Zeit nicht umgesetztes *2,2'*-Dibrombiphenyl aus. Die restliche Suspension lässt man noch 1 h rühren und gibt dann THF (1 ml) zu. Nach 1 h Rühren wird das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand in Toluol (20 ml) aufgenommen. Nach dem Zentrifugieren werden eine braunrote Lösung und ein grüner Rückstand erhalten. Aus der Lösung kristallisieren bei -26 °C in gelbe, quadratische Plättchen aus, die nicht für röntgenographische Untersuchungen geeignet sind. Der Rückstand löst sich in THF mit roter Farbe, zurück bleibt ein grauer Niederschlag. Es werden keine weiteren kristallinen Produkte erhalten.

5.5.4.2 Reaktionen in Diethylether

5.5.4.2.1 Umsetzungen von Samarium(III)bromid mit *2,2'*-Dibrombiphenyl

a) *2,2'*-Dibrombiphenyl (3,2 g, 10,0 mmol, 3,7 Äq) wird in Diethylether (40 ml) gelöst. Dazu wird *n*-Butylithium (1,6 M in Hexan, 13,0 ml, 7,4 Äq) gegeben und für 72 h gerührt. Danach wird $SmBr_3$ (1,1 g, 2,8 mmol, 1,0 Äq) zugegeben. Es findet eine endotherme Reaktion statt. Nachdem zwei Wochen gerührt wurde, wird zentrifugativ aufgearbeitet. Bei –26 °C wird die Verbindung **8** in Form großer, pyramidaler, farbloser Kristalle erhalten. Von dem Gemisch wird das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand mit abs. Heptan extrahiert. Es entsteht eine intensiv gelbe, fluoreszierende Lösung. Das Heptan wird soweit abkondensiert, dass eine

konzentrierte, klare Lösung bleibt. Durch Aufbewahrung eines Teils der Lösung bei 4 °C entsteht ein amorpher gelber Niederschlag. Bei Zugabe von wenig Toluol zu einem Teil der Lösung entsteht ein gelbes Öl. Durch Diffusion von Diethylether in einen anderen Teil der Lösung entsteht ein teilweise kristalliner, schwach fluoreszierender Niederschlag. Kristalline Produkte können nicht gewonnen werden.

b) In Diethylether (30 ml) wird *2,2'*-Dibrombiphenyl (0,9 g, 3,0 mmol, 1,0 Äq) gelöst. Dazu wird *n*-Butylithium (1,6 M in Hexan, 37,5 ml, 2,0 Äq) gegeben. Es wird 24 h gerührt und anschließend $SmBr_3$ (2,3 g, 6,0 mmol, 2,0 Äq) zugegeben und für 16 d gerührt. Es entsteht eine rote Lösung, in der sich ein gelbes Öl bildet. Das Öl wird isoliert und bei -26 °C aufbewahrt. Es erstarrt. Das Öl löst sich unter Wärmeentwicklung in DMF. Bei Zugabe von etwas THF entsteht eine grüne Lösung, aus der bei 4 °C die Verbindung $[Sm(dmf)_8]Br_3$ **5** auskristallisiert.
Der entstandene grüne Rückstand wird in Toluol (10 ml) aufgenommen und 6 h unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich gelb und es entsteht wenig roter Niederschlag. Aus der gelben Lösung kristallisieren sehr kleine, gelbe Kuben aus, deren Habitus der Verbindung **10** ähnelt, die jedoch nicht röntgenographisch untersucht werden können.

Zellparameter von **5**:

a = 12,4645 Å	α = 90°
b = 24,0369 Å	β = 92,790°
c = 13,1688 Å	γ = 90°
V = 3940,8 Å^3	

5.5.4.2.2 Umsetzung von Gadolinium(III)bromid mit *2,2'*-Dibrombiphenyl

2,2'-Dibrombiphenyl (3,1 g, 10,0 mmol, 3,7 Äq) wird in Diethylether (30 ml) gelöst. Dazu wird *n*-Butylithium (1,6 M in Hexan, 12,5 ml, 7,4 Äq) gegeben und für 12 h gerührt. Danach wird $GdBr_3$ (1,0 g, 2,5 mmol, 1,0 Äq) zugegeben. Es entstehen eine tiefrote Lösung, ein farbloser und ein roter Niederschlag. Nach der Trennung werden Teile der Lösung jeweils bei 4 °C, -26 °C und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Auch auch durch Überschichten entsteht kein verwertbares kristallines Material.

Der Rückstand wird in Toluol aufgenommen. Der rote Niederschlag löst sich auf und wird vom farblosen getrennt. Der farblose wird verworfen. Aus der Lösung kristallisiert bei -26 °C die Verbindung **8** aus.

5.5.4.3 Reaktionen in THF

2,2'-Dibrombiphenyl (0,4 g, 1,3 mmol, 1,0 Äq) wird in THF (5 ml) gelöst. Dazu wird *n*-Butylithium (1,6 M in Hexan, 1,4 ml, 2,1 Äq) gegeben und für 1 h gerührt. Danach wird $SmBr_3$ (0,5 g, 1,3 mmol, 1,0 Äq) zugegeben. Es wird 1 d rühren gelassen, danach das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand in Toluol (8 ml) aufgenommen. Weder durch Überschichten mit Heptan noch durch Kühlen bis -26 °C entsteht ein kristallines Material.

5.5.4.4 Reaktion von $SmI_2(thf)_x$ mit *2,2'*-Dibrombiphenyl in Toluol

2,2'-Dibrombiphenyl (0,26 g, 0,83 mmol, 1,0 Äq) wird in Toluol (10 ml) gelöst und mit $SmI_2(thf)_x$ (0,1 M in THF, 1,67 mmol, 2,0 Äq) versetzt. Es wird 2 d unter Rückfluss erhitzt und weitere 2 d gerührt. Es entsteht ein gelber Niederschlag in gelber Lösung. Der Niederschlag wird abgetrennt. Aus der Lösung entstehen bei Raumtemperatur große, quaderförmige, sehr instabile, gelbe Kristalle. Der Niederschlag wird in THF (50 ml) aufgenommen. Ein Teil löst sich mit gelber Farbe. Der Rückstand wird abgetrennt. Aus der Lösung entsteht die Verbindung $[SmI_2(thf)_5][I_3]$ **4** in Form gelber Plättchen.

Zellparameter von **4**:

a = 12,43543 Å	α = 90°
b = 21,9475 Å	β = 90°
c = 11,9822 Å	γ = 90°
V = 3245,66 Å^3	

5.5.4.5 Reaktionen von Lanthanoid(III)bromiden in Toluol

5.5.4.5.1 Umsetzung von Samarium(III)bromid mit *2,2'*-Dibrombiphenyl

2,2'-Dibrombiphenyl (0,34 g, 1,08 mmol, 1,0 Äq) wird in Toluol (10 ml) gelöst. Dazu wird *n*-Butylithium (1,6 M in Hexan, 1,7 ml, 2,5 Äq) gegeben und für 1 h gerührt. Danach wird $SmBr_3$ (0,42 g, 1,08 mmol, 1,0 Äq) zugegeben. Es entsteht ein grüner Niederschlag. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der Rückstand in THF (15 ml) aufgenommen. Die Lösung färbt sich braunrot. Es wird für 72 h gerührt. Das Lösungsmittel wird erneut abkondensiert und wieder in Toluol (15 ml) aufgenommen. Es entstehen eine gelbe Lösung und ein farbloser Niederschlag. Durch Überschichten mit Heptan entstehen kleine farblose Kristalle, die nicht für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.
Wird das THF durch Diethylether (10 ml) ersetzt, entstehen ein farbloser Niederschlag und eine gelbe Lösung, aus der durch langsames verdampfen des Ethers reines Lithiumbromid auskristallisiert.

5.5.4.5.2 Umsetzung von Dysprosium(III)bromid mit *2,2'*-Dibrombiphenyl

2,2'-Dibrombiphenyl (0,42 g, 1,34 mmol, 1,5 Äq) wird in Toluol (10 ml) gelöst und mit *n*-Butylithium (1,6 M in Hexan, 1,7 ml, 3,0 Äq) versetzt. Es wird 16 h gerührt und anschließend $DyBr_3$ (0,36 g, 0,90 mmol, 1,0 Äq) zugegeben. Es ist keine Reaktion sichtbar. Wird nochmals *n*-Butylithium (3,0 Äq) zugegeben und 4 h bis zum Sieden unter Rückfluss erwärmt, verfärbt sich die vorher farblose Lösung hellgelb. Nach zweiwöchigem Rühren werden eine orangefarbene Lösung und ein farbloser Niederschlag erhalten. Aus der Lösung wird kein kristallines Produkt erhalten.

5.5.4.6 Umsetzungen mit elementarem Ytterbium

Gasförmiger Ammoniak (150 ml) wird bei - 65-70 °C auskondensiert und über elementarem Natrium getrocknet.
Ytterbium (1,2 g, 6,7 mmol, 1,0 Äq) wird in flüssigem Ammoniak (150 ml) gelöst. Es wird bei - 65 °C gearbeitet. Zu der Lösung wird *2,2'*-Dibrombiphenyl (2,1 g, 6,7 mmol, 1,0 Äq) gegeben. Es wird noch 1 h gerührt, dann lässt man über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Es entsteht ein gelb-grauer Niederschlag, der sich nicht

in THF löst. Aus der organischen Phase kristallisiert nach teilweisem Abkondensieren des Lösungsmittels *2,2'*-Dibrombiphenyl aus. Wird der übrige Niederschlag mit Acetonitril (20 ml) versetzt, entstehen kurz eine gelbe Lösung, die sich jedoch rasch entfärbt, und ein grauer Niederschlag. Der Niederschlag löst sich nicht in DMF. Es werden keine weiteren kristallinen Produkte erhalten.

5.6 Umsetzungen mit isoliertem lithiiertem Biphenylid

5.6.1 Darstellung von $[Li_2(biph)(thf)_2]_2$ 11

2,2'-Dibrombiphenyl (1,0 g, 3,2 mmol, 1,0 Äq) wird in Heptan (10 ml) mit *n*-Butylithium (1,6 M in Hexan, 4,0 ml, 2,0 Äq) versetzt. Es wird 16 h gerührt und anschließend THF (0,5 ml, 0,5 g, 6,4 mmol, 2,0 Äq) zugegeben und weitere 12 h gerührt. Das lithiierte Biphenylid entsteht quantitativ. Um kristallines Material zu erhalten, wird ein Überschuss THF zugegeben und einmal filtriert. Danach wird die Lösung bei 4 °C aufbewahrt. Innerhalb kurzer Zeit entstehen schwach-gelbe Kristalle der Verbindung **11**.

5.6.2 Darstellung von $[Li(thf)_2]_3[Gd(biph)_3]$ 12

Zu $[Li_2(biph)(thf)_2]_2$ **11** (0,7 g, 1,1 mmol, 1,0 Äq) in Heptan (15 ml) und THF (5 ml) wird $GdBr_3$ (0,3 g, 0,8 mmol, 0,7 Äq) gegeben. Es wird 24 h gerührt und anschließend vom entstandenen schwarz-roten Niederschlag abfiltriert. Bei –26 °C entstehen ein dunkelrotes Öl und große, gelbe kubische Säulen der Verbindung **12**. Gleichzeitig kristallisiert in geringen Mengen die Verbindung **11** aus.

5.6.3 Darstellung von $[Li(Et_2O)_3]_2[Yb_4(biph)_2Br_8O]\cdot Et_2O$ 13

2,2'-Dibrombiphenyl (0,6 g, 1,9 mmol, 1,0 Äq) wird in Heptan (10 ml) mit *n*-Butylithium (1,6 M in Hexan, 2,4 ml, 2,0 Äq) versetzt und über Nacht rühren gelassen. Anschließend wird abfiltriert und mit Heptan (5 ml) gewaschen. $YbBr_3$

(1,0 g, 2,4 mmol, 1,3 Äq) wird in Heptan (10 ml) und THF (6 ml) suspendiert. Nach dreitägigem Rühren wird erneut abfiltriert. Es sind ein intensiv gelber Niederschlag und eine rote Lösung entstanden. Innerhalb weniger Wochen kristallisiert die Verbindung **13** bei –26 °C aus. Gleichzeitig kristallisiert ein nicht näher bestimmbares, blass-gelbes Material aus.

5.7 Darstellung von *2,2'*-Dilithiobiphenyl [59]

Biphenyl (14,1 g, 91,6 mmol, 1,0 Äq) wird mit *N,N,N',N'*-Tetramethyl-ethylendiamin (33,6 ml, 2,0 Äq) und *n*-Butylithium (1,6 M in Hexan, 90,0 ml, 2,0 Äq) versetzt. Es wird 3 d rühren gelassen. Danach wird das Produkt abfiltriert, mit Heptan (3 x 10 ml) gewaschen und unter Vakuum (0,003 Torr) getrocknet. Das Produkt wird in Form gelber Kristalle (11,4 g, 28,6 mmol, 31,2 %) erhalten.

5.7.1 Umsetzungen von *2,2'*-Dilithiobiphenyl mit Lanthanoid(III)-bromiden mit einem Überschuss des Liganden in Diethylether

2,2'-Dilithiobiphenyl wird in Diethylether (50 ml) gelöst und mit Ln(III)-bromid versetzt. Es wird 1-2 Wochen gerührt, danach der Rückstand von der Lösung abgetrennt und jeweils ein Teil der Lösung bei 4 °C, -26 °C und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Der Teil, der bei Raumtemperatur aufbewahrt wird, wird in einem Gefäß, welches mit einem mit Heptan gefülltem Kolben verbunden werden kann, aufbewahrt (Tab. 5.5).

Tabelle 5.5: Ergebnis der Umsetzungen von Lanthanoid(III)bromiden mit *2,2'*-Dilithiobiphenyl im Überschuß in Diethylether.

$LnBr_3$	Verhältnis Ln(III)-bromid / Ligand	Rückstand	Lösung	Ergebnis
$NdBr_3$ (1,5 g, 3,9 mmol)	1 : 4,0	grau	rot	Jeweils blassblaue, verwachsene Kristalle der Verbindung **14c** und farblose Kristalle von $[LiBr(tmeda)]_2$.
$SmBr_3$ (1,5 g, 3,9 mmol)	1 : 2,7	schwarz	tief rot	Jeweils farblose Kristalle der Verbindung $[LiBr(tmeda)]_2$.

$LnBr_3$	Verhältnis Ln(III)-bromid / Ligand	Rückstand	Lösung	Ergebnis
$EuBr_3$ (0,48 g, 1,2 mmol)	1 : 3,3	farblos	rot	Kein verwertbares Material.
$GdBr_3$ (1,0 g, 2,5 mmol)	1 : 5,2	grau	rot	Innerhalb von zwei Wochen kristallisiert bei Raumtemperatur die Verbindung **14d** aus. Nach längerer Zeit kristallisiert die Verbindung **14d** sowie $[LiBr(tmeda)]_2$ auch bei 4 °C aus.
$TbBr_3$ (1,1 g, 2,9 mmol)	1 : 2,7	farblos	rot-violett	Jeweils farblose Kristalle der Verbindung $[LiBr(tmeda)]_2$.
$DyBr_3$ (1,1 g, 2,6 mmol)	1 : 5,2	grau	rot	Nach einer Woche kristallisiert die Verbindung **14b** und $[LiBr(tmeda)]_2$ bei Raumtemperatur aus.
$ErBr_3$ (1,1 g, 2,8 mmol)	1 : 5,3	grau	orange	Jeweils farblose Kristalle der Verbindung $[LiBr(tmeda)]_2$.
$YbBr_3$ (1,4 g, 3,5 mmol)	1 :5,0	farblos	orange-rot	Bei Raumtemperatur und 4 °C jeweils blassgelbe Kristalle der Verbindung **14a**, sowie farblose Kristalle der Verbindung $[LiBr(tmeda)]_2$.
$LuBr_3$ (0,5 g, 1,2 mmol)	1 : 5,5	grau	orange	Bei -26 °C kristallisieren die Verbindung $[LiBr(tmeda)]_2$, sowie gelbe Kristalle, die nicht für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Zellparameter der dargestellten Verbindungen:

14a: $[[Li\{Yb(biph)_3\}\{Li(tmeda)\}]_2\mu\text{-}(tmeda)]$

Kristallsystem: Monoklin *P*

Kantenlänge [Å]: a = 22,6366 (11), b = 10,0883 (7), c = 23,3662 (10)

Winkel [°]: α = 90, β = 115,102 (3), γ = 90

Zellvolumen [$Å^3$]: 4832,05 (5)

14b: [[Li{Dy(biph)$_3$}{Li(tmeda)}]$_2$μ-(tmeda)]

Kristallsystem: Triklin *P*
Kantenlänge [Å]: a = 10,1287 (7), b = 22,6642 (12), c = 23,3772 (15)
Winkel [°]: α = 64,796 (4), β = 88,873 (5), γ = 88,988 (5)
Zellvolumen [Å^3]: 4854,36 (5)

14c: [[Li{Nd(biph)$_3$}{Li(tmeda)}]$_2$μ-(tmeda)]

Kristallsystem: Triklin *P*
Kantenlänge [Å]: a = 10,1184 (4), b = 22,7141 (5), c = 23,4034 (6)
Winkel [°]: α = 64,878 (2), β = 88,521 (3), γ = 88,558 (3)
Zellvolumen [Å^3]: 4854,36 (5)

14d: [[Li{Gd(biph)$_3$}{Li(tmeda)}]$_2$μ-(tmeda)]

Kristallsystem: Triklin *P*
Kantenlänge [Å]: a = 10,0427 (7), b = 22,8008 (17), c = 23,3597 (17)
Winkel [°]: α = 65,492 (5), β = 89,696 (6), γ = 89,636 (6)
Zellvolumen [Å^3]: 4879,34 (6)

Zellparameter von [LiBr(tmeda)]$_2$:
Kristallsystem: Triklin *P*
Kantenlänge [Å]: a = 8,0753, b = 8,2804, c = 8,8055
Winkel [°]: α = 92,447, β = 90,547, γ = 114,871
Zellvolumen [Å^3]: V = 533,46

5.7.2 Weitere Umsetzungen von Lanthanoid(III)-bromiden mit *2,2'*-Dilithiobiphenyl in verschiedenen Lösungsmitteln und Äquivalentverhältnissen

5.7.2.1 Reaktion in Diethylether mit einem Überschuss an Ln(III)-Bromid

In Diethylether (10 ml) wird *2,2'*-Dilithiobiphenyl (0,6 g, 1,5 mmol, 1,0 Äq) gelöst und mit $GdBr_3$ (2,0 g, 5,0 mmol, 3,3 Äq) versetzt. Es wird 1 d gerührt und anschließend das Lösungsmittel abkondensiert. Der schwarze Rückstand wird in Toluol (10 ml) aufgenommen. Der Niederschlag wird abgetrennt. Aus der roten Lösung kristallisiert bei -26 °C ein gelbes Produkt aus, welches röntgenographisch nicht bestimmbar ist. Zusätzlich entsteht ein zähes rotes Öl. Der schwarze Rückstand wird in DMF (10 ml) gelöst. Es entsteht eine gelbe Lösung. Bei –26° C kristallisiert eine Verbindung mit der wahrscheinlichen Zusammensetzung $[Gd_6O(OH)_{12}(dmf)_{16}]Br_4$ aus.

Kristallsystem:	Tetragonal *I*
Kantenlänge [Å]:	a = 18,055 (3), b = 18,055 (3), c = 19,142 (4)
Winkel [°]:	α = 90, β = 90, γ = 90
Zellvolumen [$Å^3$]:	6239,79 (6)

5.7.2.2 Reaktion in THF, Umsetzung mit $NdBr_3$

Zu THF (40 ml) wird *2,2'*-Dilithiobiphenyl (3,0 g, 7,5 mmol, 3,6 Äq) gegeben. Es entsteht ein farbloser Niederschlag. Dazu wird $NdBr_3$ (0,8 g, 2,1 mmol, 1,0 Äq) gegeben. Der Niederschlag färbt sich grün. Es wird zwei Wochen lang gerührt, während eine violette Lösung und ein farbloser Niederschlag entstehen. Der Niederschlag wird abfiltriert. Aus der Lösung fällt bei Verringerung des Lösungsmittels (Diffundieren in Heptan) ein amorpher tiefblauer Niederschlag aus. Kristalle können nicht erhalten werden, daher wird das restliche Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand mit Heptan extrahiert. Aus der erhaltenen gelben Lösung kristallisieren farblose, nicht messbare Kristalle aus.

5.7.2.3 Reaktionen in Toluol, Umsetzung mit $LuBr_3$

2,2'-Dilithiobiphenyl (0,9 g, 2,3 mmol, 1,8 Äq) wird in Toluol (20 ml) gelöst und mit $LuBr_3$ (0,6 g, 1,3 mmol, 1,0 Äq) versetzt. Es wird eine Woche lang gerührt. Währenddessen verfärbt sich die Lösung dunkelviolett und es ist ein schwarzer Niederschlag entstanden. Der Niederschlag wird abgetrennt und die Lösung bei 4 °C aufbewahrt. Nach einiger Zeit kristallisiert die farblose Verbindung $[LiBr(tmeda)]_2 \cdot (C_7H_8)$ aus.
Der Niederschlag wird in THF (10 ml) gelöst. Es entstehen eine schwarze Lösung und ein grauer Rückstand. Durch überschichten mit Heptan und Aufbewahren bei 4 °C und –26 °C können keine verwertbaren kristalline Produkte erhalten werden.

Zellparameter von [LiBr(tmeda)]·Toluol:

Kristallsystem:	Triklin *P*
Kantenlänge [Å]:	a = 15,0098, b = 11,2054, c = 16,0500
Winkel [°]:	α = 90, β = 104,178, γ = 90
Zellvolumen [$Å^3$]:	V = 2617,23 $Å^3$

5.7.2.4 Reaktionen in Toluol, Umsetzung mit $SmBr_3$

2,2'-Dilithiobiphenyl (3,4 g, 8,5 mmol, 2,8 Äq) wird in Toluol (20 ml) gelöst und mit $SmBr_3$ (1,2 g, 3,0 mmol, 1,0 Äq) versetzt. Es wird 7 d rühren gelassen. Das Gemisch verfärbt sich von grün nach rotbraun. Die Lösung wird bei 4 °C und –26 °C aufbewahrt. Der dunkle Niederschlag wird abgetrennt und in THF (10 ml) aufgenommen, es entstehen eine schwarze Lösung und ein grauer Rückstand. Es entstehen keine kristallinen Produkte.

5.7.2.5 Reaktionen in Heptan

2,2'-Dilithiobiphenyl (1,6 g, 4,0 mmol, 1,6 Äq) wird in Heptan (20 ml) gelöst und $CeBr_3$ (2,4 g, 6,2 mmol, 1,0 Äq) zugegeben. Es wird 24 h gerührt. Anschließend wird THF (2,0 ml, 24,8 mmol, 4,0 Äq) zugegeben. Nach weiteren 24 h Rühren wird der Niederschlag abfiltriert und die Lösung bei 4 °C aufbewahrt. Nach einigen Tagen kristallisiert die Verbindung $[Li_2(biph)(thf)_2]_2$ **11** in Form kleiner, schwachgelber

Quader aus. Der Niederschlag wird in THF (20 ml) gelöst, 1 h gerührt und erneut von unlöslichen Rückständen abfiltriert. Die dunkle Lösung wird bei -26 °C aufbewahrt. Es werden keine kristallinen Produkte aus der dunkelbraunen Lösung erhalten. Die unlöslichen Rückstände werden in Toluol gelöst. Es entstehen blassgrüne Kristalle, die sich außerhalb der Mutterlauge sofort zersetzen.

Zu *2,2'*-Dilithiobiphenyl (0,3 g, 1,0 mmol, 4,0 Äq) in Heptan (10 ml) wird bei 0 °C $SmBr_3$ (1,2 g, 3,0 mmol, 3,0 Äq) gegeben. Es wird noch kurz gerührt und danach bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Anschließend wird THF (2 ml) zugegeben und 1 h weiter gerührt. Das Lösungsmittel wird fast bis zur Trockene abkondensiert und dann mit Toluol (10 ml) versetzt. Es entstehen eine gelbe Lösung und viel grauer Niederschlag. Der Niederschlag wird abgetrennt und erneut in THF (5 ml) aufgenommen. Es entsteht eine blaue Lösung. Nach einiger Zeit verfärbt sich die Lösung gelb und bei -26 °C entstehen Kristalle der Verbindung [$SmBr_3$(tmeda)$(thf)_2$].

Zellparameter von [$SmBr_3$(tmeda)$(thf)_2$]:

Kristallsystem:	Monoklin *P*
Kantenlänge [Å]:	a = 8.4334, b = 15,8422, c = 16,1621
Winkel [°]:	α = 90, β = 93,324, γ = 90
Zellvolumen [$Å^3$]:	V = 2155,68

5.7.3 Umsetzungen der Lanthanoid(III)-bromide mit *„in situ“* erzeugtem *2,2'*-Dilithiobiphenyl

5.7.3.1 Reaktion von $GdBr_3$

Es wird Biphenyl (0,12 g, 0,8 mmol, 1,0 Äq) nach [59] zu *2,2'*-Dilithiobiphenyl umgesetzt. Ohne weitere Aufreinigung wird zu diesem Reaktionsgemisch $GdBr_3$ (0,4 g, 1,0 mmol, 1,3 Äq) und THF (10 ml) gegeben und für 1 d gerührt. Danach wird das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand in Toluol (6 ml) aufgenommen. Es entstehen eine tief gelbe Lösung sowie ein schwarzer und weißer Niederschlag. Weder durch Überschichten mit Heptan noch durch Kühlen (4 °C, -26 °C) entsteht kristallines Material.

5.7.3.2 Reaktion von $SmBr_3$

Es wird Biphenyl (0,08 g, 0,5 mmol, 1,0 Äq) nach [59] zu *2,2'*-Dilithiobiphenyl umgesetzt. Ohne weitere Aufreinigung wird zu diesem Reaktionsgemisch $SmBr_3$ (0,2 g, 0,5 mmol, 1,0 mmol) und Toluol (10 ml) gegeben und für 4 d gerührt. Der entstandene braune Niederschlag wird abfiltriert. Aus der Lösung werden bei –26 °C und durch Überschichten mit Heptan jeweils ein farbloses, kristallines Material in Form stark verwachsener Nadeln und ein roter, amorpher Niederschlag erhalten. Die Kristalle sind nicht für eine vollständige Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet. Folgende Zellparameter wurden gefunden:

Kristallsystem:	Monoklin *P*
Kantenlänge [Å]:	a = 15,0098, b = 11,2054, c = 16,0500
Winkel [°]:	α = 90, β = 104,178, γ = 90
Zellvolumen [$Å^3$]:	2615,4

5.7.3.3 Reaktion von $YbBr_3$

Es wird Biphenyl (0,12 g, 0,8 mmol, 1,0 Äq) nach [59] zu *2,2'*-Dilithiobiphenyl umgesetzt. Ohne weitere Aufreinigung wird zu diesem Reaktionsgemisch $YbBr_3$ (0,3 g, 0,8 mmol, 1,0 Äq) und THF (10 ml) gegeben und für 1 d gerührt. Anschließend wird noch 2 h bis zum Sieden erhitzt. Es werden ein farbloser Niederschlag und eine tief gelbe Lösung erhalten. Aus der Lösung wird weder durch Überschichten mit Heptan noch bei 4 °C und –26 °C ein kristallines Material gewonnen.

5.7.3.4 Reaktion von $NdBr_3$

Es wird Biphenyl (0,43 g, 2,8 mmol, 2,0 Äq) nach [59] zu *2,2'*-Dilithiobiphenyl umgesetzt. Ohne weitere Aufreinigung wird zu diesem Reaktionsgemisch $NdBr_3$ (0,5 g, 1,4 mmol, 1,0 Äq) und THF (10 ml) gegeben und für 1 d gerührt. Es werden ein weiß-grauer Niederschlag und eine tief rote Lösung erhalten. Aus der Lösung wird weder durch Überschichten mit Heptan noch bei 4 °C und –26 °C ein kristallines Material gewonnen.

5.8 Umsetzungen von Lanthanoid(III)-bromiden mit Benzylliganden

5.8.1 Darstellung der Verbindung [{Eu(μ-Bn)$_4$}{Li(tmeda)}$_2$] **16a**

Bei 0 °C werden zu Toluol (50 ml) TMEDA (7,6 ml, 50,0 mmol, 4,0 Äq) und *n*-Butyllithium (2,5 M in Hexan, 50,0 mmol, 4,0 Äq) gegeben. Es wird für 24 h gerührt und anschließend $EuBr_3$ (4,9 g, 12,5 mmol, 1,0 Äq) zugegeben. Nach weiterem Rühren über 2 d ist die Verbindung **16a** entstanden. Die Lösung wird vom Niederschlag abgetrennt und zum Kristallisieren bei –26 °C aufbewahrt.

Suszeptibilitätsmessungen:
μ_{eff} = 7,45 μ_B bei T = 105 K[32], 5000 Oe (Lit.: Eu(II): μ_{eff} = (7,6-8,0) μ_B bei RT) [178].

Elementaranalyse:
Gefunden: 7,1 % N, 7,6 % H
Berechnet: 7,3 %N, 7,9 % H

ESR: Erste Messungen zeigten ein Signal im Bereich von (2500-14000) G. Um genaue Aussagen tätigen zu können, sind weitere Messungen erforderlich, da eine Zersetzung der Probe nicht auszuschließen ist.

[32] Aufgrund der Instabilität der Verbindung ist eine Messung bei Raumtemperatur nicht möglich.

5.8.2 Reaktionen anderer Lanthanoid(III)-salze mit unsubstituiertem Benzylliganden analog der Darstellung 5.8.1 (Tab. 5.6)

Tabelle 5.6: Ergebnis der Umsetzungen von Lanthanoid(III)bromiden mit lithiiertem Bezylid.

Lanthanoidsalz	Rückstand	Lösung	Ergebnis
YBr_3 (0,4 g, 1,1 mmol)	gelbes Öl und farbloser Niederschlag	orange	Gelbe, quaderförmige Kristalle, die sich schnell zersetzen, ein rotes Öl scheidet sich ab. Zusätzlich gelbe, nadelförmige Kristalle der Verbindung **15**.
$LaCl_3$ (1,4 g, 5,8 mmol)	rotes Öl	gelb	bei 4 °C erstarrt die Lösung
$SmBr_3$ (1,1 g, 2,9 mmol)	grauer Niederschlag	dunkel rot	Farblose Kristalle: $[LiBr(tmeda)]_2$. Der Rückstand löst sich nahezu vollständig in THF, es werden jedoch keine weiteren kristallinen Produkte gewonnen.
$NdBr_3$ (0,6 g, 1,5 mmol)	tiefbraunes Öl	rot	rotes Öl, keine kristallinen Produkte
$GdBr_3$ (0,8 g, 2,1 mmol)	tiefbraunes Öl	gelb-braun	braunes Öl, keine kristallinen Produkte
$DyBr_3$ (0,7 g, 1,8 mmol)	rotes Öl und farbloser Niederschlag	orange	Keine kristallinen Produkte
$YbBr_3$ (0,7 g, 1,6 mmol)	farbloser Niederschlag	schwarz-braun	tiefrote quadratisch-pyramidale Kristalle der Verbindung **16b**

Zellparameter von $[LiBr(tmeda)]_2$:

Kristallsystem: Monoklin *P*

Kantenlänge [Å]: a = 19,0267, b = b = 14,3066 , c = 16,6184

Winkel [°]: α = 90, β = 115,686, γ = 90

Zellvolumen [$Å^3$]: 4076,64

5.8.3 Weitere Umsetzungen von Lanthanoid(III)-salzen mit unsubstituierten Benzylliganden und THF

Toluol (20 ml) wird mit TMEDA (6,0 Äq bezogen auf $LnBr_3$) und *n*-Butyllithium (2,5 M in Hexan, 6,0 Äq) versetzt. Es wird über 24 h gerührt. Danach wird das $LnBr_3$ (1,0 Äq, 1,4 mmol) und THF (2,0 ml) zugegeben. Es wird weitere 3 d gerührt. Danach wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und die Lösung bei -26 °C aufbewahrt (Tab. 5.7).

Tabelle 5.7: Umsetzungen von Lanthanoid(III)salzen mit lithiiertem Benzylid in THF.

$LnBr_3$	**Rückstand**	**Lösung**	**Ergebnis**
$PrBr_3$	farblos	tiefrot	Farblose Kristalle der Verbindung $[LiBr(tmeda)]_2$.
$CeBr_3$	braun	gelb-braun	Kein kristallines Produkt.
$EuBr_3$	farblos	rot	Rotes kristallines Material, nicht für eine Röntgen-strukturanalyse geeignet.

5.8.4 Umsetzungen mit substituierten Benzylliganden

5.8.4.1 Reaktionen mit *p*-Xylol:
Darstellung der Verbindung $[[Eu\{\mu\text{-}(p\text{-}MeBn)\}_4]\{Li(tmeda)\}_2]$ <u>16c</u>

p-Xylol (20 ml) wird mit TMEDA (1,8 g, 2,4 ml, 15,8 mmol, 6,0 Äq) und *n*-Butyllithium (2,5 M in Hexan,12,6 ml, 12,0 Äq) versetzt. Es wird 24 h gerührt und anschließend das $EuBr_3$ (1,0 g, 2,6 mmol, 1,0 Äq) zugegeben. Es wird eine Woche lang gerührt und anschließend der orangefarbene und farblose Niederschlag abgetrennt. Die orangefarbene Lösung wird bei –26 °C aufbewahrt. Innerhalb weniger Tage kristallisiert die Verbindung **<u>16c</u>** in Form oktaedrischer, orangefarbener Kristalle aus.

5.8.4.2 Weitere Umsetzungen analog der Darstellung der Verbindung 16c (Tab. 5.8)

Tabelle 5.8: Umsetzungen von lithiiertem *p*-Xylol mit Lanthanoid(III)bromiden.

$LnBr_3$	Rückstand	Lösung	Ergebnis
$YbBr_3$ (0,8 g, 1,8 mmol)	hellbraun	braun	Dunkel braunes ÖL entsteht. Wird das Gemisch fast bis zur Trockene eingeengt, entstehen bei 4 °C große farblose, verwachsene Nadeln, die sich bei Temperaturerhöhung sofort zersetzen.
$SmBr_3$ (1,1 g, 2,9 mmol)	grün	rot	Farblose Kristalle der Verbindung $[LiBr(tmeda)]_2$. Wird der Rückstand in THF gelöst, entsteht eine rote Lösung, aus der jedoch kein kristallines Material gewonnen wird.

5.8.4.2.1 Reaktionen mit *m*-Xylol

m-Xylol (30 ml) wird mit TMEDA (4,0 Äq bezogen auf $LnBr_3$) und *n*-Butyllithium (2,5 M in Hexan, 4,0 Äq) versetzt. Es wird 24 h gerührt und anschließend das $LnBr_3$ (1,0 Äq) zugegeben. Es wird eine Woche lang gerührt und anschließend der Niederschlag abgetrennt. Die orangefarbene Lösung wird bei –26 °C aufbewahrt (Tab.: 5.9).

Tabelle 5.9: Umsetzungen von lithiiertem *m*-Xylol mit Lanthanoid(III)bromiden

$LnBr_3$	Rückstand	Lösung	Ergebnis
$EuBr_3$ (0,7 g, 1,8 mmol)	rot	orange	Keine kristallinen Produkte, Öl.
$SmBr_3$ (1,7 g, 4,4 mmol)	schwarz	rot	Keine kristallinen Produkte, Öl.
$YbBr_3$ (0,9 g, 2,2 mmol)	braunes Öl	braun	Keine kristallinen Produkte. Öl.

5.8.4.2.2 Umsetzungen mit Mesitylen

Reaktion mit Europium

Mesitylen (25 ml) wird mit TMEDA (0,9 ml, 0,7 g, 6,1 mmol, 4,0 Äq) und *n*-Butyllithium (2,5 M in Hexan, 2,4 ml, 4,0 Äq) versetzt. Es wird 72 h gerührt. Es entsteht ein festes Gemisch. Zu diesem Gemisch wird noch einmal Mesitylen (25 ml) zugegeben. Danach wird das $EuBr_3$ (0,6 g, 1,5 mmol, 1,0 Äq) zugefügt und weitere 6 d gerührt. Der farblose Niederschlag wird abgetrennt und die orangefarbene Lösung bei 4 °C bzw. –26 °C aufbewahrt. Es entstehen keine kristallinen Produkte.

Reaktion mit Samarium

Mesitylen (85 ml) wird mit TMEDA (1,6 ml, 1,3 g, 10,8 mmol, 4,0 Äq) und *n*-Butyllithium (2,5 M in Hexan, 4,3 ml, 4,0 Äq) versetzt. Es wird 7 d gerührt. Der schwarze Niederschlag wird abfiltriert und mit Mesitylen (1x 5 ml) gewaschen. Ein Teil der roten Lösung wird mit Heptan überschichtet, ein anderer bei 4 °C bzw. -26 °C aufbewahrt. Der Niederschlag wird getrocknet und in THF (10 ml) gelöst. Aus keiner Lösung können kristalline Produkte erhalten werden.

5.8.4.3 Lithiierungen und Umsetzungen von *p*-Phenyltoluol

5.8.4.3.1 Reaktion von *p*-Phenyltoluol mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium und $EuBr_3$

p-Phenyltoluol (0,7 g, 4,4 mmol, 4,2 Äq) wird mit TMEDA (0,7 ml, 4,4 mmol, 4,2 Äq) und *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 2,8 ml, 4,2 Äq) versetzt. Während des 30-minütigen Rührens entsteht ein rotes Öl. Dazu wird $EuBr_3$ (0,4 g, 1,0 mmol, 1,0 Äq) und Diethylether (20 ml) zugegeben und weitere 16 h gerührt. Es entsteht ein orangefarbener Niederschlag, der abgetrennt und in Toluol (10 ml) aufgenommen wird. Es entstehen bei 4 °C gelbe Kristalle, die jedoch nicht für weitere Untersuchungen geeignet sind.

5.8.4.3.2 Reaktion von *p*-Phenyltoluol mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium und $EuBr_3$

p-Phenyltoluol (0,3 g, 1,9 mmol, 3,0 Äq) wird mit TMEDA (0,3 ml, 1,9 mmol, 3,0 Äq) und *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 1,2 ml, 6,0 Äq) versetzt. Es entsteht ein gelber Niederschlag. Es wird 30 min gerührt und anschließend $EuBr_3$ (0,3 g, 0,6 mmol, 1,0 Äq) und Diethylether (10 ml) zugegeben. Nach 16 h Rühren entstehen eine orangefarbene Lösung und ein rotes Öl. Das Öl wird in Toluol aufgenommen, bei 4 °C entstehen farblose Kristalle und ein rotes, semikristallines Material. Beide Produkte sind instabil. Aus der orangefarbenen Lösung kristallisiert bei 4 °C die Verbindung **17** in Form großer, orangefarbener Quader aus. Gleichzeitig bilden sich gelbe, verwachsene Kristalle. Wird die Lösung mit Heptan überschichtet, entsteht ein blaues, teilweise kristallines Produkt, welches sich in organischen Lösungsmitteln mit tiefblauer Farbe löst, jedoch für weitere Untersuchungen nicht geeignet ist.

5.8.5 Versuche zur Insertion kleiner Donormoleküle in die Ln-C-Bindung der Benzylkomplexe

5.8.5.1 Reaktion der Verbindung $[\{Eu(\mu\text{-}Bn)_4\}\{Li(tmeda)\}_2]$ mit Lachgas

Die Verbindung **16a** (0,3 g, 5,2 mmol) wird in Toluol (60 ml) suspendiert. Durch die Suspension wird für ca. 30 min N_2O durch das Gemisch geleitet. Während des Einleitens entsteht erst eine klare, gelbe Lösung und danach ein gelber Niederschlag. Der Niederschlag wird abgetrennt und ein Teil der Lösung mit Heptan überschichtet, ein anderer eingeengt und bei 4 °C und –26 °C aufbewahrt. Es konnten keine kristallinen Produkte erhalten werden.

5.8.5.2 Reaktion von Lachgas mit der Reaktionslösung der Verbindung $[\{Eu(\mu\text{-}Bn)_4\}\{Li(tmeda)\}_2]$

Bei 0 °C werden zu Toluol (50 ml) TMEDA (2,3 ml, 14,3 mmol, 4,0 Äq) und *n*-Butyllithium (2,5 M in Hexan, 14,3 mmol, 4,0 Äq) gegeben. Es wird für 24 h gerührt und anschließend $EuBr_3$ (1,4 g, 3,6 mmol, 1,0 Äq) zugegeben, danach wird noch 3 d

gerührt. Die Lösung wird vom Niederschlag abgetrennt. Durch die orangefarbene Lösung wird ein langsamer N_2O-Strom geleitet. Die Lösung erwärmt sich und ein farbloser Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird abgetrennt und die nun gelb-braune Lösung bei –26 °C aufbewahrt. Es entstehen keine kristallinen Produkte.

5.9 Darstellung von *N*-Trimethylsilyl-*2,6*-dimethylaniline und *N*-Trimethylsilyl-*2,6*-di-isopropylaniline [179]

Zu einer Lösung von *2,6*-Dimethylanilin (frisch dest., 36,4 g, 37,0 ml, 0,3 mol, 1,0 Äq) in abs. THF (600 ml) wird bei -78 °C *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 206 ml, 1,1 Äq) getropft. Es wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt, wieder auf -78 °C gekühlt und Trimethlsilylchlorid (39,1 g, 45,5 ml, 1,2 Äq) zugegeben. Es wird bei Raumtemperatur noch 15 min gerührt und anschließend das Lösungsmittel abkondensiert sowie das Produkt destillativ gereinigt.

Analog hierzu wird das *N*-Trimethylsilyl-*2,6*-di-isopropylaniline unter Verwendung von *2,6*-Di-*iso*-propylanilin synthetisiert.

<u>*N*-Trimethylsilyl-*2,6*-dimethylaniline</u>

Siedepunkt: 110 mbar, 158 °C

Ausbeute: 43 %

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7,06 (d, 2 H, J = 7,4 Hz, H_{arom}), 6,86 (t, 1 H, J = 7,4 Hz, H_{arom}), 2,55 (br. s, 1 H, N*H*), 2,33 (s, 6 H, Anilin-CH_3), 0,25 (s, 9 H, TMS-CH_3).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 194 (6,5 %) [$^{12}C_{10}{}^{13}CH_{19}NSi^+$], 164 (4,8 %) [$^{12}C_{10}{}^{13}CH_{19}NSi^+$-$2CH_3$], 121 (100 %) [$M^+$-$SiMe_3$], 106 (81 %) [[$M^+$-$SiMe_3$-Me], 73 (12 %) [$SiMe_3^+$].

N-Trimethylsilyl-*2,6*-di-isopropylaniline

Siedepunkt: 1 mbar, 81 °C

Ausbeute: 84 %

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7,12-7,18 (m, 3 H, H_{arom}), 3,40-3,56 (sept, 2 H, J = 6,9 Hz, ^{iso}propyl-*H*), 2,38 (br. s, 1 H, N*H*), 1,19 (d, 12 H, J = 6,9 Hz, ^{iso}propyl-*H*), 0,8 (s, 9 H, CH_3).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 248 (6,8 %) [M^+-H], 206 (2,0 %) [M^+-^{i}Pr], 174 (2,1 %) [M^+-$SiMe_3$], 91 (0,3 %) [M^+-$SiMe_3$-2 ^{i}Pr], 73 (22 %) [$SiMe_3^+$].

5.9.1 Darstellung von [[Sm{($NC_6H_3Me_2$)-*N*-Si(Me)$_3$}$_3$]{Li(thf)$_3$}(μ-Br)] x 2C_7H_8 19

N-Trimethylsilyl-*2,6*-dimethylaniline (3,0 g, 15,6 mmol, 2,6 Äq) wird in Heptan (10 ml) gelöst und bei 0 °C mit *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 7,6 ml, 12,1 mmol, 2,0 Äq) versetzt. Die Lösung wird bei Raumtemperatur noch 1 h gerührt. Anschließend wird $SmBr_3$ (2,6 g, 6,1 mmol, 1,0 Äq) in THF (20 ml) langsam zugegeben. Es wird 72 h gerührt. Danach wird das Heptan abkondensiert und der Rückstand in Toluol (15 ml) aufgenommen. Das entstandene Lithiumbromid wird abgetrennt. Die entstandene gelbe Lösung wird auf die Hälfte eingeengt. Bei Raumtemperatur entsteht die Verbindung **19** in Form farbloser Nadeln aus einem gelben Öl.

5.9.2 Darstellung von [{Sm(μ-Br){($NC_6H_3Me_2$)-*N*-Si(Me)$_3$}(thf)}{Li(μ-Br)$_2$(thf)$_2$}]$_2$ 20

N-Trimethylsilyl-*2,6*-dimethylaniline (0,5 g, 2,4 mmol, 1,0 Äq) wird in Heptan (10 ml) gelöst. Bei 0 °C wird *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 1,5 ml, 2,4 mmol, 1,0 Äq) zugegeben und bei Raumtemperatur für 1 h gerührt. Anschließend wird $SmBr_3$ (1,0 g, 2,4 mmol, 1,0 Äq) in THF (5 ml) zugefügt und weitere 24 h gerührt. Danach wird das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand in Toluol (11 ml) aufgenommen. Der entstandene graue Niederschlag wird abfiltriert und verworfen,

das orangefarbene Filtrat auf die Hälfte des Volumens reduziert und bei –26 °C aufbewahrt. Innerhalb einer Woche kristallisiert die Verbindung **20** in Form großer, rautenförmiger, gelber Kristalle.

5.9.3 Reaktion von *N*-Trimethylsilyl-*2,6*-di-isopropylaniline mit $SmBr_3$

N-Trimethylsilyl-*2,6*-di-isopropylaniline (1,8 g, 7,0 mmol, 2,0 Äq) wird in Heptan (10 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dazu wird *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 11,8 ml, 7,4 mmol, 2,1 Äq) gegeben und bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Dazu wird $SmBr_3$ (1,4 g, 3,5 mmol, 1,0 Äq) in THF (10 ml) gegeben und weitere 24 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand in Toluol (10 ml) aufgenommen. Nach weiteren 48 h ist ein grauer Niederschlag und eine gelbbraune Lösung entstanden. Bei –26 °C kristallisiert die Verbindung **18** in Form sechseckiger, farbloser, niedriger Säulen, sowie LiBr aus.

5.9.4 Reaktion von *N*-Trimethylsilyl-*2,6*-di-isopropylaniline mit $YbBr_3$

N-Trimethylsilyl-*2,6*-di-isopropylaniline (1,8 g, 7,0 mmol, 2,0 Äq) wird in Heptan (10 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dazu wird *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 4,4 ml, 7,1 mmol, 2,0 Äq) gegeben und bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Dazu wird $YbBr_3$ (1,5 g, 3,6 mmol, 1,0 Äq) in THF (20 ml) gegeben und weitere 72 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand in Toluol (20 ml) aufgenommen. Vom entstandenen LiBr wird abfiltriert. Durch Überschichten mit Heptan entsteht ein rotes Öl und weiteres Lithiumbromid kristallisiert aus.

5.10 Reaktionen der Verbindung 20 mit lithiiertem Biphenylid

5.10.1 Umsetzung der Verbindung 20 mit *2,2'*-Dibrombiphenyl *„in situ"*

2,2'-Dibrombiphenyl (1,9 g, 6,0 mmol, 1,0 Äq) wird in Heptan (20 ml) gelöst und mit *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 8,3 ml, 13,2 mmol, 2,2 Äq) versetzt. Dazu wird das Reaktionsgemisch der Verbindung **20** (Ansatz wie unter 5.9.2 beschrieben) gegeben. Es enstehen eine rote Lösung und ein gelber Niederschlag. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der Rückstand in Toluol (15 ml) aufgenommen. Es ensteht eine rote Lösung. Aus der Lösung entsteht bei Kühlung ein rotes Öl. Wird das Öl mit Heptan extrahiert, entsteht eine gelbe Lösung. Weder durch Reduzieren des Lösungsmittels noch durch Wechseln (THF, Toluol, Diethylether, Dichlormethan) können Kristalle erhalten werden.

5.10.2 Umsetzung der Verbindung 20 mit *2,2'*-Dibrombiphenyl *„in situ"*

N-Trimethylsilyl-*2,6*-dimethylaniline (0,2 g, 1,0 mmol, 1,0 Äq) wird in Heptan (10 ml) gelöst. Bei 0 °C wird *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 0,6 ml, 1,0 mmol, 1,0 Äq) zugegeben und bei Raumtemperatur für 1 h gerührt. Anschließend wird $SmBr_3$ (1,2 g, 3,1 mmol, 3,0 Äq) in THF (5 ml) zugefügt und weitere 24 h gerührt. Nach einer weiteren Stunde wird das Reaktionsgemisch von *2,2'*-Dibrombiphenyl (0,3 g, 1,0 mmol, 1,0 Äq) und *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 1,3 ml, 2,0 mmol, 2,0 Äq) in Heptan (10 ml) nach abgeschlossener Reaktion zugegeben. Es wird noch 24 h gerührt und danach der graue Niederschlag abfiltriert. Aus dem roten Filtrat entstehen bei –26 °C gelbe verwachsene Kristalle, die nicht für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.

5.10.3 Umsetzung der Verbindung 20 mit *2,2'*-Dibrombiphenyl

2,2'-Dibrombiphenyl wird in Heptan (10 ml) gelöst und mit *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 3,0 ml, 4,8 mmol, 2,0 Äq) versetzt. Nach Rühren über Nacht wird die in Toluol (10 ml) gelöste Verbindung **20** (Ansatz wie unter 5.10.2 beschrieben, Ausbeute

quantitativ) zu dem mit Heptan (5 ml) gewaschenen, lithiiertem Biphenylid gegeben. Es wird 24 h gerührt und der entstandene farblose Niederschlag abfiltriert. Bei –26 °C entsteht aus dem roten Filtrat ein rotes Öl.

5.11 Synthese von [2+2] Diiminodipyrromethan-Makrozyclen

5.11.1 Synthese des Methyl-substituierten Liganden

5.11.1.1 Darstellung von Dimethyldipyrromethan [155]

Eine Lösung von Pyrrol (frisch dest., 4,0 Äq) in abs. Ethanol (125 ml / 1,0 Äq) wird auf 0 °C gekühlt. Dazu wird langsam Salzsäure (37 %, 3 ml / 1,0 Äq) getropft. Anschließend wird das Keton (1,0 Äq) zugetropft. Die Temperatur darf 10 °C nicht überschreiten. Es wird noch 2 h gerührt, danach wird die Lösung mit Wasser (100 ml / 1,0 Äq) hydrolysiert. Das Gemisch wird mit Natriumcarbonat neutralisiert, die organische Phase wird abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Restliche Edukte sowie Lösungsmittel werden unter Vakuum entfernt. Das entstandene gelbliche Öl wird mittels Kugelrohrdestillation am Hochvakuum gereinigt und aus Heptan umkristallisiert. Wird der Destillationsrückstand in Aceton aufgenommen, entsteht als Nebenprodukt das α,β,γ,δ-Octamethylporphinogen (H_4-OMPG) [180], welches durch Umkristallisieren aus Toluol rein erhalten wird.

<u>Dimethyldipyrromethan:</u>

Ausbeute: 3,1-5,4 % (Lit.: 21,0 %)

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7,2-7,4 (m, 8 H, Pyrrol-*H*), 2,4 (s, 6 H, Methyl-*H*), 1,4 (br. s, 2 H, N*H*).

^{13}C-NMR (75,5 MHz, $CDCl_3$): δ = 137 (2 C, Pyrrol-*C*), 129 (2 C, Pyrrol-*C*), 128 (2 C, Pyrrol-*C*), 125 (2 C, Pyrrol-*C*), 21 (1 C, C_{quart}), 1,0 (2 C, Methyl-*C*).

α,β,γ,δ-Octamethylporphinogen (H_4-OMPG):

Ausbeute: 2,3 %

Schmelzpunkt: 241 °C

MS (EI, 60 eV): m/z (%) = 430 (4 %) [$^{12}C_{26}{}^{13}C_2H_{36}N_4^+$], 429 (23 %) [$^{12}C_{27}{}^{13}CH_{36}N_4^+$], 428 (73 %), [$M^+$], 427 (5,5 %) [$^{12}C_{26}{}^{13}C_2H_{35}N_4^+$], 415 (5 %) [$^{12}C_{26}{}^{13}C_2H_{36}N_4^+$-Me], 414 (31 %) [$^{12}C_{27}{}^{13}CH_{36}N_4^+$-Me], 413 (100 %) [$M^+$-Me], 399 (0,9 %) [$^{12}C_{27}{}^{13}CH_{36}N_4^+$-2Me], 398 (3 %) [$M^+$-2Me], 397 (10 %) [$^{12}C_{26}{}^{13}C_2H_{35}N_4^+$-2Me], 306 (13%) [$M^+$-$C_8H_{12}N$].

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7,01 (br. s, 4 H, N*H*), 5,89 (d, 8 H, J = 2,8 Hz, Pyrrol-*H*), 1,51 (s, 12 H, Methyl-*H*).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 139,5 (8 C, C_{quart}-Pyrrol), 103,8 (8 C, C_{sek}-Pyrrol), 36,2 (4 C, C_{quart}), 30,1 (8 C, Methyl-*C*).

Elementaranalyse:

Gefunden: 77,5 % C, 8,6 % H, 13,8 % N

Berechnet: 78,5 % C, 8,5 % H, 13,1 % N

5.11.1.2 Darstellung von *5,5'*-Bisformyl-*2,2'*-dimethyldipyrromethan [140, 141]

Dimethyldipyrromethan (1,0 Äq) wird in DMF (21,5 ml / 1,0 Äq) gelöst und für ca. 5 min wird ein Argonstrom durchgeleitet. Anschließend wird auf 0 °C gekühlt. Tropfenweise wird Phosphoroxychlorid (2,0 Äq) zugegeben. Es wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend dem. H_2O (65 ml / 1,0 Äq) zugegeben. Dazu wird soviel Kaliumhydroxidlösung (2,0 M) gegeben, bis die entstehende Suspension stark basisch ist. Der Niederschlag wird abfiltriert und am Vakuum getrocknet. Das Produkt wird in Form eines leicht gelben, amorphen Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 88,2- 89,1 % (Lit.: 89 %)

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 10,8 (br. s, 2 H, N*H*), 9,2 (s, 2 H, C*H*O), 6,88 (m, 2 H, Pyrrol-*H*), 6,22 (m, 2 H, Pyrrol-*H*), 1,8 (s, 6 H, Methyl-*H*).
MS (EI, 70eV): m/z (%) = 230 (72 %) $[M]^+$, 215 (100 %) $[M-CH_3]^+$.

5.11.1.3 Darstellung des Diiminodipyrromethan-Makrozyklus $H_4[L^a]$ (a = Methyl-substituiert) [140, 141]

Zu einer Lösung von *5,5'*-Bisformyl-*2,2'*-dimethyldipyrromethan (5,1 g, 22,0 mmol, 1,0 Äq) und *o*-Phenylendiamin (2,6 g, 24,3 mmol, 1,1 Äq) in 40 °C warmen Methanol (600 ml) wird in kleinen Portionen festes *p*-Toluensulfonsäure-Monohydrat (9,2 g, 48,6 mmol, 2,2 Äq) gegeben. Es wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Nacht stehen gelassen. Danach wird abfiltriert, mit kaltem Methanol (2 x 10 ml) gewaschen und am Hochvakuum (10^{-3} Torr) getrocknet. Das Toluensulfonsäuresalz des Makrozyklus' wird in Form eines orangefarbenen, amorphen Feststoffes mit einer Ausbeute von 11,8 % (3,4 g, 2,6 mmol) erhalten. Es wird in warmen Methanol (40-50 °C, 170 ml) gelöst und mit einem Überschuss von Triethylamin (7,5 ml) solange versetzt, bis sich die Lösung entfärbt und ein voluminöser gelber Niederschlag entsteht.
Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Methanol (3 x 10 ml) und Ethanol (3 x 10 ml) gewaschen. Es wird unter Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3OD): δ = 8,1 (s, 4 H, Imin-*H*), 7,1 (8 H, H_{Aryl}), 6,5 (d, 4 H, J = 3,5 Hz, Pyrrol-*H*), 4,4 (br. s, 4 H, N*H*), 1,8 (s, 12 H, Methyl-*H*).

5.11.2 Synthese des Phenyl-substituierten Liganden

5.11.2.1 Darstellung von Diphenyldipyrromethan [181]

Eine Lösung von Benzophenon (279,2 g, 1,5 mol, 1,0 Äq) und Methansulfonsäure (5,1 ml, 78,7 mmol, 0,05 Äq) in Ethanol (450 ml) wird unter Rühren auf 60-70 °C erwärmt. Dazu wird frisch destilliertes Pyrrol (100 ml, 1,4 mol, 0,9 Äq) über 30 min zugetropft. Es wird für 4 h bei 60-70 °C gerührt und über Nacht stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit Ethanol (3 x 30 ml) gewaschen und

über Nacht an der Luft getrocknet. Anschließend wird der Niederschlag noch einmal in Ethanol (400 ml) aufgenommen, bei 70 °C für 1 h gerührt und heiß abfiltriert. Danach wird wieder mit Ethanol (3 x 20 ml) gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als farbloser, amorpher Niederschlag mit einer Ausbeute von 16 % (71,3 g, 0,2 mol) erhalten.

Schmelzpunkt: 256 °C

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 298 (64 %) $[M]^+$, 221 (100 %) $[M-C_6H_5]^+$.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7,93 (br. S, 2 H, NH), 7,30-7,17 (m, 6 H, Phenyl-H) 7,13-7,04 (m, 4 H, Phenyl-H), 6,72 (m, 2 H, Pyrrol-H), 6,15 (m, 2H, Pyrrol-H), 5,94 (m, 2 H, Pyrrol-H) ppm.

^{13}C-NMR (75,5 MHz, $CDCl_3$): δ = 145,8 (C_{quart}, Phenyl-C), 135,3 (C_{quart}, Pyrrol-C), 129,2 (CH, Phenyl-C), 127,8 (CH, Phenyl-C), 126,7 (CH, Phenyl-C) 117,3 CH, Pyrrol-C), 109,6 (CH, Pyrrol-C), 107,9 (CH, Pyrrol-C), 55,8 (C_{quart}) ppm.

5.11.2.2 Darstellung von *5,5'*-Bisformyl-*2,2'*-phenyldipyrromethan [140, 141]

Diphenyldipyrromethan (10,0 g, 33,5 mmol, 1,0 Äq) wird in DMF (5 ml) gelöst und für 5 min ein nicht zu starker Argonstrom durchgeleitet. Die Lösung wird auf 4 °C gekühlt und Phosphoroxychlorid (10,2 g, 67,0 mmol, 2,0 Äq) langsam zugetropft. Es wird bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf dem. Wasser gegeben und mit Natronlauge (25 ml, 35 Gew%) stark alkalisiert. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser (4 x 100 ml) gewaschen. Danach wird der Niederschlag in Ethanol (250 ml) aufgenommen, mit Natriumhydroxid (4,5 g) versetzt und 1 h bis zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird bis zum Brei eingeengt und in warmes dem. Wasser (300 ml, 90 °C) gegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit dem. Wasser (4 x 100 ml) gewaschen und durch zweimaliges Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt. Es wird das Produkt in Form gelber Kristalle mit einer Ausbeute von 53 % (5,9 g, 16,6 mmol) erhalten.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 354 (85 %) $[M]^+$, 325 (40 %) $[M\text{-}CHO]^+$, 277 (100 %) $[M\text{-}Phenyl]^+$, 202 (5 %) $[M\text{-}2\ Phenyl]^+$, 77 (5 %) [Phenyl].

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 9,39 (s, 2 H, CHO), 8,95 (br. S, 2 H, Pyrrol-NH), 7,31-7,10 (m, 10 H, Phenyl-H), 6,83 (m, 2 H, Pyrrol-H), 6,19 (m, 2 H, Pyrrol-H).

5.11.2.3 Darstellung des Diiminodipyrromethan-Makrozyklus $H_4[L^b]$ (b = Phenyl-substituiert) [140, 141]

Zu einer Lösung von *5,5'*-Bisformyl-*2,2'*-diphenyldipyrromethan (1,2 g, 3,3 mmol, 1,0 Äq) und *o*-Phenylendiamin (0,4 g, 3,3 mmol, 1,0 Äq) in 40 °C warmen Methanol (100 ml) wird in kleinen Portionen festes *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (1,3 g, 6,6 mmol, 2,0 Äq) gegeben. Es wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Nacht stehen gelassen. Danach wird abfiltriert, mit kaltem Methanol (2 x 10 ml) gewaschen und am Hochvakuum (10^{-3} Torr) getrocknet. Das Toluensulfonsäuresalz des Makrozyklus wird in Form eines orangefarbenen amorphen Feststoffes mit einer Ausbeute von 44 % (1,0 g, 1,1 mmol) erhalten. Es wird in warmem Methanol (40-50 °C, 70 ml) gelöst und mit einem Überschuss von Triethylamin solange versetzt, bis sich die Lösung entfärbt und ein voluminöser gelber Niederschlag entsteht.
Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Methanol (3 x 10 ml) und Ethanol (3 x 10 ml) gewaschen. Es wird unter Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 69 % (1,0 g, 1,1 mmol).

MS (ESI, 70 eV): m/z (%) = 853 (100 %) $[M]^+$, 427 (6 %) $[½M]^+$.

5.11.3 Umsetzungen von Seltenerdhalogeniden mit dem Makrozyklus $H_4[L^a]$

5.11.3.1 Darstellung der Verbindung $[\{Yb(H_2[L^a])\}(\mu\text{-}OH)(H_2O)]_2$ <u>21</u>

Zu einem Gemisch aus THF (16 ml) und $YbBr_3$ (0,3 g, 0,7 mmol, 1,0 Äq) wird $NaN(SiMe_3)_2$ (2 M in THF, 1,1 ml, 2,2 mmol, 3,0 Äq) gegeben. Es wird für 24 h

gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat mit $H_4[L^a]$ (0,2 g, 0,4 mmol, 0,6 Äq) versetzt. Es wird 3 d gerührt, danach das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand in Toluol (10 ml) aufgenommen. Es wird noch 30 min gerührt und danach der Niederschlag erneut abfiltriert. Das tieforangefarbene Filtrat wird über eine Brücke, mit einem Heptan enthaltenden Gefäß bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach einiger Zeit wachsen kleine, nadelförmige Kristalle, die jedoch nicht für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. Gleichzeitig entsteht ein ockerfarbener, amorpher Niederschlag, aus dem durch Altern über mehrere Monate große, rote, quaderförmige Kristalle der Verbindung **21** entstehen.

5.11.3.2 Reaktion von Samarium(II)-diiodid mit $H_4[L^a]$ und $NaN(SiMe_3)_2$ als Deprotonierungsmittel

Samarium(II)-diiodid (0,1 M in THF, 2,5 ml, 0,25 mmol, 1,0 Äq) und $NaN(SiMe_3)_2$ (2 M in THF, 0,50 mmol, 0,25 ml, 2,0 Äq) wird in THF (8 ml) für 15 min gerührt. Danach wird $H_4[L^a]$ (0,08 g, 0,13 mmol, 0,5 Äq) zugegeben und weitere 48 h gerührt. Es entstehen eine tiefrote Lösung und nahezu kein Niederschlag. Aus der Lösung können weder bei 4 °C und -26 °C noch durch Überschichten mit Heptan oder Verringern des Lösungsmittels kristalline Produkte gewonnen werden.

5.11.3.3 Reaktionen von Ln(III)-bromiden mit $H_4[L^a]$ und $NaN(SiMe_3)_2$ als Deprotonierungsmittel

Die folgenden Versuche werden wie unter 5.11.3.2 beschrieben durchgeführt. Sämtliche Reaktionszeiten werden verdoppelt. Die verwendeten Lösungsmittelvolumina betragen je nach Ansatzgröße 10-15 ml.

Tabelle 5.10: Reaktionen von Ln(III)-bromiden mit $H_4[L^a]$ und $NaN(SiMe_3)_2$ als Deprotonierungsmittel

$LnBr_3$	Rückstand	Lösung	Ergebnis
$CeBr_3$ (0,3 g, 0,7 mmol)	gelb	dunkelrot	Keine kristallinen Produkte.
$SmBr_3$ (0,4 g, 1,1 mmol)	Orange, nicht in Toluol, Ethern oder Dichlormethan löslich.	rot	Keine kristallinen Produkte.

5.11.3.4 Reaktionen von Seltenerdhalogeniden mit $H_4[L^a]$ und *n*-Butyllithium als Deprotonierungsmittel

Reaktion mit $GdBr_3$ in THF

$H_4[L^a]$ (0,5 g, 0,8 mmol, 0,8 Äq) wird in THF (20 ml) mit *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 2,2 ml, 3,5 mmol, 3,2 Äq) versetzt und 1 d gerührt. Die Lösung färbt sich tiefrot. Anschließend wird $GdBr_3$ (0,4 g, 1,1 mmol, 1,0 Äq) zugegeben und weitere 2 d gerührt. Es entstehen ein gelber Niederschlag und eine orangefarbene Lösung. Der Niederschlag wird abfiltriert. Nach Reduzieren des Lösungsmittels entstehen aus der Lösung bei –26 °C kleine, gelbe Kristalle, die jedoch nicht für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.
Wird das Lösungsmittel vollständig abkondensiert und der Rückstand in Toluol (10 ml) aufgenommen, entstehen ein farbloser und gelber Niederschlag, sowie eine orangefarbene Lösung. Durch Überschichten der Lösung mit Heptan entstehen farblose Kristalle, die ebenfalls nicht für weitere Untersuchungen geeignet sind.

Reaktion mit $EuBr_3$ in Toluol

$H_4[L^a]$ (0,13 g, 0,2 mmol, 1,0 Äq) wird in Toluol (15 ml) mit *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 0,4 ml, 0,6 mmol, 4,0 Äq) versetzt und 5 min gerührt. Die Lösung färbt sich tiefrot. Anschließend wird $EuBr_3$ (0,1 g, 0,3 mmol, 2,0 Äq) zugegeben und weiter für 1 d gerührt. Es entstehen ein gelber Niederschlag und eine orangefarbene Lösung. Der Niederschlag wird abfiltriert. Es entstehen keine kristallinen Produkte.

Reaktion mit $SmI_2(thf)_x$ in Toluol

$H_4[L^a]$ (0,2 g, 0,3 mmol, 1,0 Äq) wird in Toluol (10 ml) mit *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 0,7 ml, 1,2 mmol, 4,0 Äq) versetzt und 10 min gerührt. Anschließend wird $SmI_2(thf)_x$ (0,1 M in THF, 5,6 ml, 2,0 Äq) zugegeben und 3 d gerührt. Es entstehen eine rote Lösung und sehr wenig gelber Niederschlag. Der Niederschlag wird abgetrennt. Aus der Lösung können weder bei 4 °C und -26 °C noch durch Überschichten mit Heptan oder Verringern des Lösungsmittels kristalline Produkte gewonnen werden.

5.11.3.5 Reaktionen von Ln(III)-bromiden mit $H_4[L^a]$ und Natriumhydrid als Deprotonierungsmittel

Reaktion von $TbBr_3$ in Toluol

$H_4[L^a]$ (0,3 g, 0,5 mmol, 1,0 Äq) wird in Toluol (20 ml) mit NaH (Spatelspitze) versetzt und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird $TbBr_3$ (0,4 g, 1,0 mmol, 2,0 Äq) zugegeben und weitere 3 h erhitzt. Es wird bei Raumtemperatur noch für 12 h gerührt und danach der gelbe Niederschlag abgetrennt. Bei –26 °C fällt aus der hellroten Lösung weiterer gelber Niederschlag aus. Bei Zugabe von THF (10 ml) zum entstandenen Niederschlag verfärbt sich dieser zum Teil rot. Nach 24 h Rühren sind eine rote Lösung und ein orangefarbener Niederschlag entstanden. Bei –26 °C kristallisiert aus der Lösung farbloses Natriumbromid aus. Andere kristallinen Produkte können nicht gewonnen werden.

Reaktion von $GdBr_3$ in THF

$H_4[L^a]$ (0,2 g, 0,3 mmol, 1,0 Äq) wird in THF (15 ml) mit NaH (Spatelspitze) versetzt. Nach dreitägigem Rühren wird $GdBr_3$ (0,2 g, 0,4 mmol, 1,3 Äq) zugegeben. Es wird einen weiteren Tag gerührt und anschließend das Lösungsmittel fast bis zur Trockene abkondensiert. Der Rückstand wird in Toluol (10 ml) aufgenommen und der resultierende, orangefarbene Niederschlag abgetrennt. Über Nacht bilden sich bei Raumtemperatur kleine gelbe Kristalle, die nicht für weitere Untersuchungen geeignet sind.

5.11.4 Umsetzungen von Seltenerdhalogeniden mit dem Makrozyklus $H_4[L^b]$

5.11.4.1 Reaktionen von Seltenerdhalogeniden mit $H_4[L^b]$ und $NaN(SiMe_3)_2$ als Deprotonierungsmittel

Reaktion von $SmI_2(thf)_x$ in THF

Samarium(II)-diiodid (0,1 M in THF, 9,4 ml, 0,94 mmol, 1,0 Äq) wird mit $NaN(SiMe_3)_2$ (2 M in THF, 1,90 mmol, 0,94 ml, 8,0 Äq) für 1 h gerührt. Danach wird $H_4[L^b]$ (0,20 g, 0,23 mmol, 1,0 Äq) in THF (5 ml) zugegeben und weitere 24 h gerührt. Es entsteht eine tiefrote Lösung und kaum Niederschlag. Das Lösungsmittel wird fast bis zur Trockene abkondensiert und der Rückstand in Toluol (15 ml) aufgenommen. Nach der Zugabe des Toluols entstehen viel brauner Niederschlag und eine braunrote Lösung. Aus der Lösung können keine kristallinen Produkte gewonnen werden.
Der Niederschlag wird erneut mit THF (10 ml) versetzt. Es bleiben ein schmutzig gelber Niederschlag und eine braunrote Lösung. Aus der Lösung kristallisiert bei –26 °C ein farbloses, nicht näher bestimmbares Produkt aus.

Reaktion von $EuBr_3$ in THF

$H_4[L^b]$ (0,2 g, 0,3 mmol, 1,0 Äq) wird in THF (10 ml) gelöst. $EuBr_3$ (0,2 g, 0,6 mmol, 2,0 Äq) wird in THF (3 ml) aufgenommen und mit $NaN(SiMe_3)_2$ (2 M in THF, 1,8 mmol, 0,9 ml, 6,0 Äq) versetzt. Es wird für 2 d gerührt und anschließend vom entstandenen Natriumbromid abfiltriert. Beide Lösungen werden zusammengegeben. Es entstehen ein weißgrauer Niederschlag und eine dunkelrote Lösung. Aus der Lösung können keine kristallinen Produkte gewonnen werden.

Reaktion von $TbBr_3$ in THF

$CeBr_3$ (0,7 g, 1,8 mmol, 1,0 Äq) wird mit THF (10 ml) und $NaN(SiMe_3)_2$ (2 M in THF, 2,7 ml, 5,3 mmol, 3,0 Äq) 12 h gerührt. Danach wird $H_4[L^b]$ (0,5 g, 0,6 mmol, 0,3 Äq) zugegeben und weitere 3 d gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand in Toluol (15 ml) aufgenommen. Es entstehen ein braunroter Niederschlag und eine tiefrote Lösung. Aus der Lösung können keine kristallinen Produkte gewonnen werden. Der Niederschlag wird in THF (10 ml)

suspendiert. Es entsteht eine rote Lösung und ein schwerlöslicher, gelber Niederschlag (0,34 g), der mit starken Oxidationsmitteln Brom freisetzt.

Reaktion von $LaBr_3$ in THF

$LaBr_3$ (0,5 g, 1,2 mmol, 1,0 Äq) wird mit THF (10 ml) und $NaN(SiMe_3)_2$ (2 M in THF, 2,2 ml, 3,6 mmol, 3,0 Äq) 12 h gerührt. Danach wird $H_4[L^b]$ (0,3 g, 0,4 mmol, 0,3 Äq) zugegeben und weitere 3 d gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand in Toluol (15 ml) aufgenommen. Es wird einen weiteren Tag gerührt und anschließend noch 6 h unter Rückfluss erhitzt. Es entstehen eine rote Lösung und ein brauner Niederschlag. Zum Niederschlag wird nochmals Toluol (10 ml) gegeben, abfiltriert und mit THF (3 x 10 ml) gewaschen. Es bleibt ein schwerlöslicher, brauner und farbloser Niederschlag. Aus den Lösungen können keine kristallinen Produkte gewonnen werden.

Reaktion von $ErBr_3$ in Toluol

$ErBr_3$ (0,3 g, 0,8 mmol, 1,0 Äq) wird mit Toluol (5 ml) und $NaN(SiMe_3)_2$ (2 M in THF, 1,2 ml, 2,4 mmol, 3,0 Äq) versetzt und 24 h gerührt. Dazu wird $H_4[L^b]$ (0,3 g, 0,4 mmol, 0,5 Äq) in Toluol (5 ml) gegeben und für weitere 48 h gerührt. Der farblose Niederschlag wird von der roten Lösung abgetrennt. Die Lösung wird mit Heptan überschichtet und bei –26 °C aufbewahrt. Nach einiger Zeit entstehen gelbe, breite, nadelförmige Zwillingskristalle. Die Zellparameter konnten durch röntgenographische Messungen bestimmt werden:

Kristallsystem:	Tetragonal *P*
Kantenlänge [Å]:	a = 26,5625, b = 26,5625, c = 50,2911
Winkel [°]:	α = 90, β = 90, γ = 90
Zellvolumen [$Å^3$]:	35483,82

Reaktion von YBr_3 in Toluol

YBr_3 (0,3 g, 0,9 mmol, 1,0 Äq) wird mit Toluol (10 ml) und $NaN(SiMe_3)_2$ (2 M in THF, 1,4 ml, 2,7 mmol, 3,0 Äq) versetzt. Es wird 24 h gerührt, danach vom unlöslichen Rückstand abfiltriert. Zur Lösung wird $H_4[L^b]$ (0,6 g, 0,7 mmol, 0,8 Äq) in Toluol (5 ml) gegeben und für weitere 24 h gerührt. Danach wird 2 h bis zum Sieden erhitzt und THF (1 ml) zugegeben. Es entsteht eine schwach orangefarbene Lösung. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der Rückstand mit Dichlormethan (20 ml) versetzt. Es entstehen eine gelbe Suspension. Erst bei Zugabe von weiterem $NaN(SiMe_3)_2$ (3 ml) entsteht unter starker Wärmeentwicklung eine tiefrote Lösung und ein weißgelber Niederschlag. Der Niederschlag wird abgetrennt. Aus der Lösung werden keine kristallinen Produkte erhalten.

Reaktion von YCl_3 in Toluol

In Toluol (10 ml) wird YCl_3 (0,3 g, 1,5 mmol, 2,0 Äq) mit $NaN(SiMe_3)_2$ (2 M in THF, 2,3 ml, 4,6 mmol, 6,0 Äq) für 12 h gerührt. Vom entstandenen Niederschlag wird abgetrennt und die Lösung mit $H_4[L^b]$ (0,7 g, 0,7 mmol, 1,0 Äq) versetzt. Es wird für 3 d gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abgetrennt. Durch Überschichten der roten Lösung mit Heptan entsteht ein rotes Öl.

Reaktion von $LaCl_3$ in Toluol

In Toluol (15 ml) wird $LaCl_3$ (0,6 g, 2,6 mmol, 3,0 Äq) mit $NaN(SiMe_3)_2$ (2 M in THF, 3,9 ml, 7,8 mmol, 9,0 Äq) für 12 h gerührt. Vom entstandenen Niederschlag wird abgetrennt und die Lösung mit $H_4[L^b]$ (0,7 g, 0,9 mmol, 1,0 Äq) versetzt. Es wird für 3 d gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abgetrennt. Durch Überschichten der roten Lösung mit Heptan entsteht ein teilweise kristallines Material. Ein Teil der Lösung wird mit Acetonitril versetzt. Es entstehen kleine, farblose, oktaederförmige Kristalle mit folgenden Zellparametern:

Kristallsystem:	Orthorhombisch *C*
Kantenlänge [Å]:	a = 30,2173, b = 30,2264, c = 14,3841
Winkel [°]:	α = 90, β = 90, γ = 90
Zellvolumen [$Å^3$]:	13137,89

5.11.4.2 Reaktionen von Seltenerdhalogeniden mit $H_4[L^b]$ und $KN(SiMe_3)_2$ als Deprotonierungsmittel

Reaktion von $SmI_2(thf)_x$ in Dichlormethan

Zu $H_4[L^b]$ (0,2 g, 0,2 mmol, 1,0 Äq) in Dichlormethan (10 ml) wird $SmI_2(thf)_x$ (0,1 M in THF, 4,7 ml, 0,5 mmol, 2,0 Äq) und $KN(SiMe_3)_2$ (Spatelspitze) gegeben und 12 h gerührt. Anschließend wird der entstandene orangefarbene Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether (3 x 5 ml) gewaschen. Beide Lösungen werden vorsichtig zusammengegeben. Aus der roten Lösung fällt ein orangefarbener Niederschlag aus. Das Lösungsmittelgemisch wird abkondensiert und der Rückstand in Diethylether / Dichlormethan (1 : 4) aufgenommen, so dass es sich gerade löst. Vom wenig unlöslichen, farblosen Niederschlag wird heiß abfiltriert. Unter Schutzgasatmosphäre lässt man das Lösungsmittel langsam verdampfen. Es bilden sich sehr kleine rote Kristalle, die für rötgenographische Untersuchungen nicht geeignet sind.

5.11.4.3 Reaktionen von Seltenerdhalogeniden mit $H_4[L^b]$ und *n*-Butyllithium als Deprotonierungsmittel

Reaktion von $GdBr_3$ in Toluol

$H_4[L^b]$ (0,3 g, 0,3 mmol, 0,4 Äq) wird in Toluol (10 ml) mit *n*-Buthyllithium (1,6 M in Hexan, 0,8 ml, 1,6 Äq) versetzt und für 1 d gerührt. Anschließend wird $GdBr_3$ (0,3 g, 0,8 mmol, 1,0 Äq) zugegeben und weitere 3 d gerührt. Es entstehen ein gelber Niederschlag und eine rote Lösung. Aus der Lösung können weder durch Überschichten noch durch Verminderung des Lösungsmittels oder aufbewahren bei 4 °C bzw. –26 °C kristalline Produkte gewonnen werden.
Der Niederschlag wird in THF (10 ml) aufgenommen und für 1 d gerührt. Die Lösung wird tiefrot. Es entsteht ebenfalls ein roter Niederschlag, welcher zum Teil in Ethanol löslich ist. In Toluol löst sich der Niederschlag mit gelber Farbe. Nur aus der tiefroten THF-Lösung entstehen rote Kristalle, die jedoch nicht für weitere Untersuchungen geeignet sind.

Reaktion von $EuBr_3$ in Toluol

$H_4[L^b]$ (0,5 g, 0,5 mmol, 1,0 Äq) wird in Toluol (15 ml) gelöst und mit *n*-Butyllithium(2,5 M in Hexan, 0,9 ml, 2,2 mmol, 4,0 Äq) versetzt. Es wird 1 h gerührt und dann $EuBr_3$ (0,5 g, 1,2 mmol, 2,0 Äq) zugegeben. Der farblose Niederschlag wird abgetrennt. Aus der roten Lösung werden keine kristallinen Produkte erhalten.

5.11.4.4 Reaktionen von Seltenerdhalogeniden mit $H_4[L^b]$ und Natriumhydrid als Deprotonierungsmittel

Reaktion von $CeBr_3$ in Toluol

$CeBr_3$ (0,4 g, 1,2 mmol, 1,0 Äq) wird in Toluol (20 ml) mit $H_4[L^b]$ (0,3 g, 0,4 mmol, 0,3 Äq) und NaH (Spatelspitze) für 16 h gerührt. Anschließend wird 4 h unter Rückfluss erhitzt. Es entstehen eine rote Lösung und ein braungelber Niederschlag. Durch Überschichten mit Heptan entstehen gelbe Kristalle, die allerdings für röntgenographische Messungen nicht geeignet sind.

Reaktion von $TbBr_3$ in Toluol

$H_4[L^b]$ (0,6 g, 0,7 mmol, 0,5 Äq) wird in Toluol (15 ml) mit NaH (Spatelspitze) versetzt und 4 h unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Anschließend wird $TbBr_3$ (0,5 g, 1,4 mmol, 1,0 Äq) zugegeben und für 3 d gerührt. Danach wird das Lösungsmittel fast bis zur Trockene abkondensiert und der Rückstand in Acetonitril (15 ml) aufgenommen. Es bleiben ein braungelber Rückstand und eine rote Lösung. Der Rückstand wird abgetrennt und in Dichlormethan (15 ml) aufgenommen. Ein Teil löst sich mit roter Farbe. Es bleiben ein brauner und ein farbloser Niederschlag. Aus der Lösung wachsen bei Raumtemperatur sehr kleine Kristalle, die nicht röntgenographisch bestimmt werden können. Folgende Zellparameter wurden ermittelt:

Kristallsystem:	Triklin *P*
Kantenlänge [Å]:	a = 12,2418, b = 14,2373, c = 16,3436
Winkel [°]:	α = 84,818, β = 88,198, γ = 65,856
Zellvolumen [$Å^3$]:	2588,54

Reaktion von $NdBr_3$ in Toluol

$H_4[L^b]$ (0,5 g, 0,6 mmol, 0,3 Äq) wird in Toluol (15 ml) mit NaH (Spatelspitze) versetzt und 4 h unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Anschließend wird $TbBr_3$ (0,7 g, 1,7 mmol, 1,0 Äq) zugegeben und für 2 d gerührt. Danach wird das Lösungsmittel abkondensiert. Es wird etwas Acetonitril (1 ml) zugegeben und dann in Diethylether (20 ml) aufgenommen. Der braune Rückstand wird abgetrennt. Aus der gelben Lösung fällt innerhalb weniger Stunden ein gelber Niederschlag aus. Kristalle können nicht erzeugt werden.

5.12 Umsetzungen mit α,β,γ,δ-Octamethylporphinogen (H_4-OMPG) mit Seltenerdhalogeniden

Für die jeweiligen Umsetzungen wird das als Nebenprodukt bei der Synthese des Dimethyldipyrromethans nach [155] erhaltene α,β,γ,δ-Octamethylporphinogen (H_4-OMPG) verwendet.

5.12.1 Darstellung der Verbindungen $[Sm_2(\mu\text{-ompg})(thf)_4]$ x THF 22 und $[\{Sm(thf)\}\{Li(thf)\}_2(\mu_3\text{-ompg})(\mu_3\text{-OH})]$ 23

H_4-OMPG (0,4 g, 0,9 mmol, 1,0 Äq) wird in THF (20 ml) gelöst und mit *n*-Buthyllithium (1,6 M in Hexan, 2,4 ml, 3,8 mmol, 4,0 Äq) versetzt. Es wird 30 min gerührt. Anschließend wird $SmI_2(thf)_x$ (0,1 M in THF, 18,6 ml, 1,9 mmol, 2,0 Äq) zugegeben und für 6 d gerührt. Es entstehen ein grauer Niederschlag, der abgetrennt wird, und eine schwarzgelbe Lösung. Aus einem Teil der Lösung wachsen bei –26 °C schwarzgelbe Kristalle der Verbindung **22**, aus einem anderen Teil entstehen durch Überschichten mit Heptan gelbe Kristalle der Verbindung **23**. Von einem dritten Teil der Lösung wird das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand in Toluol (5 ml) aufgenommen. Es entstehen eine rote Lösung und wenig grauer Niederschlag. Durch Überschichten der Lösung mit Heptan entstehen gelbe, quaderförmige Kristalle, die nicht für weitere Untersuchungen geeignet sind, deren Zellparameter jedoch röntgenographisch bestimmt werden konnten:

Kristallsystem:	Triklin *P*
Kantenlänge [Å]:	a = 10,4529, b = 12,2747, c = 16,8670
Winkel [°]:	α = 88,40833, β = 80,632, γ = 82,792
Zellvolumen [Å^3]:	1591,70

5.12.2 Darstellung der Verbindung $[[\{Sm(thf)\}\{Li(thf)\}_2(\mu_3\text{-ompg})(\mu_3\text{-OH})]Li(\mu\text{-I})]_\infty$ **24**

H_4-OMPG (0,4 g, 0,9 mmol, 1,0 Äq) wird in THF (20 ml) gelöst und mit *n*-Buthyllithium (1,6 M in Hexan, 2,4 ml, 3,8 mmol, 4,0 Äq) versetzt. Es wird 30 min gerührt. Anschließend wird $SmI_2(thf)_x$ (0,1 M in THF, 18,6 ml, 1,9 mmol, 2,0 Äq) zugegeben und für 3 d gerührt. Danach wird das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand in Toluol (10 ml) aufgenommen. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und die gelbe Lösung mit Heptan überschichtet. Innerhalb weniger Tage entstehen gelbe Kristalle der Verbindung **24**.

5.12.3 Reaktionen von H_4-OMPG mit *n*-Buthyllithium und $YbI_2(thf)_x$

H_4-OMPG (0,2 g, 0,5 mmol, 1,0 Äq) wird in Toluol (5 ml) gelöst. Dazu wird *n*-Buthyllithium (2,5 M in Hexan, 4,2 Äq) gegeben und 1 d gerührt. Anschließend wird $YbI_2(thf)_x$ (0,025 M in THF, 44 ml, 2,0 Äq) gegeben. Es wird 24 h gerührt und der Niederschlag abfiltriert. Durch Überschichten mit Heptan entstehen aus roter Lösung orangefarbene, sehr verwachsene Kristalle. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der Rückstand in Toluol (20 ml) aufgenommen. Es bilden sich ein brauner Niederschlag und bei –26 °C ein gelbes, mikrokristallines Produkt, welches nicht näher bestimmt werden kann. Umkristallisieren aus Toluol führt zur Entfärbung, es wird reines H_4-OMPG erhalten.

5.12.4 Reaktionen von H_4-OMPG mit *n*-Buthyllithium und Seltenerdhalogeniden wie 5.12.1

Zu H_4-OMPG in THF (15-20 ml) wird *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 4,2 Äq) gegeben und 1 d gerührt. Anschließend wird das $LnBr_3$ zugegeben und weitere 2 d gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abgetrennt und ein Teil der Lösung mit Heptan überschichtet, ein anderer bei 4 °C und –26 °C aufbewahrt.

Tabelle 5.11: Reaktionen von H_4-OMPG mit *n*-Buthyllithium und Seltenerdhalogeniden wie 5.12.1

$LnBr_3$	**Äquivalente H_4-OMPG**	**Rückstand**	**Lösung**	**Ergebnis**
$EuBr_3$ (0,2 g; 0,6 mmol)	2,0	farblos	braun	keine Kristalle
$DyBr_3$ (0,5 g; 1,3 mmol)	0,5	farblos/orange	gelb	dunkles Öl
$ErBr_3$ (0,3 g; 0,7 mmol)	0,5	farblos	braun	keine Kristalle (endotherme Reaktion)
$PrBr_3$ (0,6 g; 1,6 mmol) [33]	0,5	braun	dunkelgelb	keine Kristalle
$DyBr_3$ (0,4 g; 1,1 mmol) [34]	2,0	braun	gelb	keine Kristalle

5.12.5 Reaktion von H_4-OMPG mit *n*-Buthyllithium und YBr_3 in Toluol

H_4-OMPG (0,2 g, 0,5 mmol, 0,5 Äq) wird in Toluol (15 ml) gelöst und mit *n*-Buthyllithium (1,6 M in Hexan, 1,3 ml, 2,0 mmol, 2,0 Äq) versetzt. Es wird 1 d gerührt und dann YBr_3 (0,3 g, 1,0 mmol, 1,0 Äq) zugegeben. Es wird 4 h unter Rückfluß bis zum Sieden erhitzt, etwas THF (1 ml) zugegeben und noch 1 d gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und die dunkelgelbe Lösung mit Heptan überschichtet. Nach einiger Zeit kristallisiert H_4-OMPG aus.

[33] Reaktion wird in Diethylether durchgeführt, nach Zugabe des Lanthanbromids wird der Ether durch THF ersetzt, da keine Farbänderung erfolgt. Endotherme Reaktion.
[34] Reaktion in Toluol statt THF.

5.12.6 Reaktion von H_4-OMPG mit $NaN(SiMe_3)_2$ und $ErBr_3$: Darstellung der Verbindung [{Er(thf)}{Na(thf)$_2$}(μ-(ompg))] 25

H_4-OMPG (0,2 g, 0,5 mmol, 1,0 Äq) wird in THF (10 ml) gelöst und mit $NaN(SiMe_3)_2$ (2 M in THF, 1,0 ml, 4,0 Äq) versetzt. Es wird 2 d gerührt, währenddessen entsteht ein farbloser Niederschlag. Anschließend wird $ErBr_3$ (0,4 g, 0,9 mmol, 2,0 Äq) zugegeben und weitere 5 d gerührt. Danach wird das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand in Toluol (10 ml) aufgenommen. Für 2 h wird gerührt und dann der entstandene rosa und farblose Niederschlag abgetrennt. Aus der gelben Lösung kristallisiert die Verbindung **25** bei –26 °C nach mehreren Wochen aus.

Wird die Lösung mit Heptan überschichtet, entstehen schwach gelbe Kristalle mäßiger Qualität. Mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse konnten folgende Zellparameter bestimmt werden:

Kristallsystem:	Triklin *P*
Kantenlänge [Å]:	a = 11,2686, b = 12,5129, c = 13,0112
Winkel [°]:	α = 107,433, β = 97,571, γ = 109,694
Zellvolumen [Å^3]:	1591,70

Eine Strukturbestimmung ist aufgrund der schlechten Kristallqualität nicht möglich.

5.12.7 Reaktion von H_4-OMPG mit $NaN(SiMe_3)_2$ und $LnBr_3$ (Ln = La, Dy)

$LnBr_3$ (1,1 mmol, 1,0 Äq) wird in THF (20 ml) gelöst und mit $NaN(SiMe_3)_2$ (2 M in THF, 1,7 ml, 3,0 Äq) versetzt. Es wird 1 d gerührt und anschließend das entstandene NaBr abfiltriert. Zu der Lösung wird H_4-OMPG (0,2 g, 0,6 mmol, 0,5 Äq) gegeben und weitere 3 d gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand in Toluol (15 ml) aufgenommen. Es wird noch 30 min gerührt und dann der Niederschlag abfiltriert. Es können keine kristallinen Produkte gewonnen werden.

5.12.8 Reaktion von H_4-OMPG mit $NaN(SiMe_3)_2$ und $YbBr_3$

$YbBr_3$ (0,4 g, 1,0 mmol, 2,0 Äq) wird in Toluol (20 ml) mit $NaN(SiMe_3)_2$ (2 M in THF, 15,0 ml, 6,0 Äq) umgesetzt. Es wird 3 h gerührt und anschließend H_4-OMPG (0,2 g, 0,5 mmol, 1,0 Äq) zugegeben. Für 1 h wird unter Rückfluss erwärmt. Es entstehen eine tiefgelbe Lösung und ein voluminöser blassgelber Niederschlag. Es können keine kristallinen Produkte erhalten werden.

5.12.9 Reaktion von H_4-OMPG mit $NaN(SiMe_3)_2$ und $PrBr_3$

Zu $PrBr_3$ (0,4 g, 1,1 mmol, 1,0 Äq) wird $NaN(SiMe_3)_2$ (2 M in THF, 1,7 ml, 3,0 Äq) gegeben und 1 d gerührt. Anschließend wird eine Lösung von Dichlormethan (10 ml) mit H_4-OMPG (0,3 g, 0,7 mmol, 0,6 Äq) zugegeben, weitere 2 d gerührt und der farblose Niederschlag abgetrennt. Aus der orangefarbenen Lösung können keine kristallinen Produkte erzeugt werden.

5.12.10 von H_4-OMPG mit $KN(SiMe_3)_2$ und $SmI_2(thf)_x$

H_4-OMPG (0,1 g, 0,3 mmol, 1,0 Äq) wird in Toluol (10 ml) gelöst und mit $KN(SiMe_3)_2$ (0,2 g, 1,1 mmol, 4,0 Äq) versetzt. Es wird 4 h unter Rückflußss erhitzt und anschließend $SmI_2(thf)_x$ (0,1 M in THF, 5,6 ml, 2,0 Äq) zugegeben. Es entstehen ein farbloser und schwarzer Niederschlag sowie eine schwachgelbe Lösung. Kristalline Produkte werden nicht erhalten.

5.12.11 Reaktion von H_4-OMPG mit Kalium und $EuBr_3$

H_4-OMPG (0,4 g, 0,9 mmol, 1,0 Äq) wird in Toluol (20 ml) gelöst und Kalium (0,14 g, 3,6 mmol, 4,0 Äq) zugegeben. Es wird 6 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließende wird das Toluol abkondensiert und der Rückstand in Diethylether aufgenommen. Der Rückstand wird abgetrennt und die schwach gelbe Lösung mit Heptan überschichtet. Es können keine kristallinen Produkte gewonnen werden.

5.12.12 Reaktion von H_4-OMPG mit Triethylamin (NEt_3) und $CeBr_3$

H_4-OMPG (0,2 g, 0,5 mmol, 1,0 Äq) wird in THF (10 ml) gelöst und NEt_3 (0,3 ml, 0,2 g, 1,9 mmol, 4,0Äq) zugegeben. Es wird 2 d gerührt und dann $CeBr_3$ (0,3 g, 0,7 mmol, 1,6 Äq) zugegeben und weitere 4 d gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abgetrennt und die schwachgelbe Lösung mit Heptan überschichtet. Es entstehen kleine gelbe Kristalle, die nicht für röntgenographische Untersuchungen geeignet sind.

5.12.13 Reaktion von H_4-OMPG mit Natriumhydrid und $SmI_2(thf)_x$

H_4-OMPG (0,2 g, 0,5 mmol, 1,0 Äq) wird in Toluol (15 ml) gelöst und Natriumhydrid (Spatelspitze) zugegeben. Es wird 7 h unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt und anschließend $SmI_2(thf)_x$ (0,1 M in THF, 9,4 ml, 2,0 Äq) zugegeben. Es wird 3 d gerührt und dann der graue Niederschlag abgetrennt. Aus der tiefgelben Lösung werden keine kristallinen Produkte erhalten.

5.12.14 Reaktion von H_4-OMPG mit C_8K und $EuBr_3$

a) Mit Graphit (0,34 g, 28,3 mmol) und Kalium (0,14 g, 3,58 mmol) wird die Intercalationsverbindung C_8K (4,0 Äq) hergestellt. Dazu wird ein Gemisch von $EuBr_3$ (0,42 g, 1,07 mmol, 2,0 Äq) und THF (15 ml) gegeben. Nach 15 min Rühren wird H_4-OMPG (0,23 g, 0,54 mmol, 1,0 Äq) zugegeben. Es wird 3 d gerührt. Es entstehen ein brauner Niederschlag und eine gelbe Lösung, aus der keine Kristalle gewonnen werden.

b) Mit Graphit (0,34 g, 28,3 mmol) und Kalium (0,14 g, 3,58 mmol) wird die Intercalationsverbindung C_8K (4,0 Äq) hergestellt. Dazu wird eine Lösung von H_4-OMPG (0,23 g, 0,54 mmol, 1,0 Äq) in THF (15 ml) gegeben. Nach beendeter Reaktion wird $EuBr_3$ (0,42 g, 1,07 mmol, 2,0 Äq) zugegeben. Es wird 3 d gerührt. Es entsteht ein farbloser Niederschlag und eine hellgelbe Lösung, aus der keine Kristalle gewonnen werden.

6.0 Kristallograghischer Anhang

6.1 Vorwort

Die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse beruhen in erster Linie auf röntgenographischen Untersuchungen an Einkristallen. Die röntgenographischen Untersuchungen sind ausschließlich auf einem Diffraktometer mit Flächenzähler (IPDS II) der Firma STOE durchgeführt worden. Bei der Messung von Lanthanoidverbindungen traten hierbei allerdings häufig Absorptionsprobleme auf, die nicht immer durch eine Absorptionskorrektur in idealer Weise korrigiert werden konnten. Auch ist es bei langen Belichtungszeiten oft zu fehlerhaften Intensitätsverteilungen gekommen, so dass teilweise nur Reflexe mit einer σ-Schranke > 6 behandelt wurden. Durch das Hochsetzen der σ-Schranke wurden allerdings schwache systematische Reflexe nicht berücksichtigt, so dass es zu Fehlinterpretationen der Symmetrie führte.

Insbesondere die synthetisierten Benzylverbindungen mussten lange belichtet werden, um genügend intensive Reflexe für eine sinnvolle Strukturlösung zu erhalten. Allerdings bestehen begründete Zweifel an der Richtigkeit der gewählten Raumgruppe. Ein Indiz dafür sind die Fehlordnungen sämtlicher Liganden und Einheiten in den Benzylverbindungen, mit Ausnahme der jeweilig enthaltenen Schweratome.

Die Position der Schweratome auf oder in der Nähe einer „speziellen“ Lage kann ebenfalls zu Fehlinterpretationen führen. In dieser Arbeit werden zwei Verbindungen (**20** und **21**) besprochen, die in einer centrosymmetrischen Raumgruppe gelöst wurden und durch unterschiedlich lange Bindungsabstände des zentralen Vierringes auffallen. Aus kristallographischer Sicht sind diese unterschiedlich langen Bindungsabstände wenig sinnvoll. Sie werden vermutlich dadurch induziert, dass die Schweratome in Wirklichkeit auf einer Lage geringerer Symmetrie liegen und somit nur wenig zur Intensität einer Reflexklasse beitragen [182]. Die Lösung in anderen Raumgruppen verlief jedoch nicht zufriedenstellend, so dass in dieser Arbeit der unterschiedliche Bindungsabstand aus chemischer Sicht begründet wird. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass sich durch weitere Untersuchungen grundsätzlich geeignetere Beschreibungen in anderen Raumgruppen finden lassen. Weitere

kristallographische Problemstellungen werden in dieser Arbeit an den betreffenden Stellen im Text beschrieben.

6.2 Die Kristallstrukturuntersuchung

Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten rötgenographischen Untersuchungen an Einkristallen sind an einem STOE IPDS II-Zweikreisdiffraktometer (*Imaging Plate Diffraction System II*) mit Flächenzähler (*Image Plate)* ausgeführt worden. Als Strahlenquelle diente eine Röntgenröhre mit Mo-K_α-Strahlung (λ = 71,073 pm), als Monochromator wurde ein Graphit-Einkristall verwendet.

Die kristallinen Proben wurden in der Regel unter Argonatmosphäre den Kristallisationsgefäßen entnommen und zum Schutz vor Reaktionen mit Luftsauerstoff oder Feuchtigkeit auf einen mit Mineralöl oder Lösungsmittel gefüllten Objektträger überführt. Unter Zuhilfenahme eines geeigneten Mikroskopes (Stemi DV4) wurde ein für eine Messung in Frage kommender Einkristall isoliert und auf einen Träger (Glasfaden) aufgesetzt. Das Mineralöl bzw. Lösungsmittel diente gleichzeitig der Fixierung des kristallinen Materials während der Messung. Alle Proben wurden manuell im Röntgenstrahl zentriert.

Im Folgendem sollen die Kernpunkte röntgenographischer Untersuchungen an Einkristallen kurz erläutert werden.

6.2.1 Bestimmung der Orientierungsmatrix

Um möglichst gute Datensätze zu erhalten, ist es notwendig, zuvor die Messung zu optimieren. Dazu müssen die Elementarzelle und ihre Orientierung zu den Goniometerachsen (Orientierungsmatrix [3x3 Matrix]) bestimmt werden. Um diese zu bestimmen, sollten mindestens zwei Frames mit insgesamt mindestens 50 Reflexen aufgenommen worden sein, aus deren Winkelpositionen die Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt wird [75]. Es ist dabei erforderlich, die Indizes von drei linear unabhängigen Reflexen zu verwenden.

Sind die Zellparameter und die zugehörige Matrix bekannt, kann die optimale Messstrategie mit Hilfe des X-Area Run Optimizers bestimmt werden [183]. Allerdings ist die aus den ersten Reflexen bestimmte Orientierungsmatrix noch ungenau. Daher sollte die Matrix vor der endgültigen Zellbestimmung (möglichst viele Reflexe) erneut aufgestellt werden. Prinzipiell gilt: Je höher der Beugungswinkel ist, desto kleiner ist der relative Fehler der Reflexpositionen. Jedoch werden die Reflexe bei höherem Beugungswinkel schwächer. Daher muss zur optimalen Bestimmung der Matrix ein Mittelweg gefunden werden. Die Reflexe für die genaue Gitterbestimmung sollten möglichst gut im reziproken Raum verteilt sein und eine genügend hohe Intensität aufweisen [184].

6.2.2 Messstrategie

Der Bereich des reziproken Raums, in dem Reflexe gemessen werden sollen, kann nicht einfach ermittelt werden. Das Programmpaket X-Area enthält jedoch Routinen, mit deren Hilfe die Einstellungen so gewählt werden, dass komplette Datensätze gemessen werden. Zusätzlich werden redundante (symmetrieabgängige Reflexe) Datensätze gemessen. Die Framebreite wird der Reflexbreite angepasst. Anhand der Streukraft des Kristalls wird die Zeit pro Frame eingestellt. Diffraktometer mit Flächenzählern bieten die Möglichkeit, den Abstand zwischen Kristall und Detektor so zu variieren, dass auch sehr nahe beieinander liegende Reflexe noch gut aufgelöst werden [184].

6.2.3 Datenreduktion

Nach der Datensammlung müssen die „Rohdaten“ (Zählraten des Detektors, Intensitäten, Untergrundbereiche etc.) so aufbereitet und korrigiert werden, dass daraus die beobachteten Strukturfaktoren (F_0) entstehen, die mit den berechneten Werten direkt verglichen werden können [75].
Während eines Reflexscans werden an jeder Position des Detektors sowohl der Streuuntergrund als auch der Streubeitrag des Braggreflexes als Zählrate (Y_i) registriert. Um zu integralen Nettointensitäten zu gelangen, wird deshalb die gesamte

Streuintensität (Peak + Untergrund) innerhalb der Reflexgrenzen aufaddiert und davon der separate Streuuntergrund subtrahiert (Gl. 6.1) [184]:

$$I(hkl) = \Sigma Y_i - \text{Untergrund}. \qquad 6.1$$

Neben dem Wert für die Nettointensität muss auch der Fehler (σ) des Wertes bestimmt werden. Das Verhältnis der Intensität zum Fehler der Intensität ist ein Maß für die Zuverlässigkeit der Beobachtung. Für den Fehler gilt (Gl. 6.2) [184]:

$$\Sigma(I_{hkl}) = (Y_i + \text{Untergrund})^{1/2}. \qquad 6.2$$

Bei Flächendetektorsystemen wird dieses zusammen mit der Integration durchgeführt [75].

6.2.4 LP-Korrektur

Der Polarisationsfaktor (P) erfasst die winkelabhängige Schwächung bei der Reflexion. Sie nimmt mit $\cos^2(2\theta)$ ab, geht also bei einem Einfallswinkel von 45° gegen Null. Wird die unpolarisierte Röntgenstrahlung in die Komponenten senkrecht und parallel zur Reflektionsebene zerlegt, wird die eine Hälfte nicht, die andere mit $\cos^2(2\theta)$ geschwächt. Es ergibt sich ein vom Messgerät unabhängiger Polarisationsfaktor von (Gl. 6.3):

$$P = (1 + \cos^2(2\theta))/2. \qquad 6.3$$

Lediglich bei der Verwendung von Graphitmonochromatoren wird die einfallende Strahlung etwas vorpolarisiert. Dieser Effekt kann durch einen experimentell zu bestimmenden Faktor korrigiert werden. Da durch den relativ geringen Polarisationsgrad diese Korrektur meistens nur gering ist (bei Mo-Strahlung meist unter 1%), wird sie in der Regel vernachlässigt [75].

Der Lorentzfaktor (L) ist ein geometrischer Korrekturfaktor, der die unterschiedliche Verweildauer einer Netzebene in Reflexionsrichtung in der Ewald-Kugel

berücksichtigt. Dieser „Geschwindigkeitsunterschied“ bedeutet effektiv eine unterschiedlich lange Zähldauer für jeden Reflex. Diese θ Abhängigkeit wird durch den Lorentzfaktor (L) berücksichtigt (Gl. 6.4) [184]:

$$L = 1/[\sin(2\theta)]. \qquad 6.4$$

Meist werden beide Korrekturen gemeinsam angebracht und als LP-Korrektur bezeichnet. Bei Flächendetektormessungen ist aufgrund der raumabhängig unterschiedlichen Reflexionsbedingungen die LP-Korrektur jedoch komplizierter als durch die meist genannte Formel $LP = 1 + \cos^2(2\theta)/ [\sin(2\theta)]$ zum Ausdruck gebracht wird [75].

6.2.5 Absorptionskorrektur

Beim Durchtreten des Röntgenstrahls durch die kristalline Probe wird die Strahlung durch verschiedene Prozesse geschwächt. Die Absorptionsprozesse wachsen ungefähr mit der 4. Potenz der Ordnungszahl der absorbierenden Atome und der 3. Potenz der Wellenlänge der Röntgenstrahlung an [75]. Somit sind die Absorptionsverluste bei Verbindungen, die Schweratome enthalten, gegenüber denen, die Leichtatome enthalten, stärker ausgeprägt. Dieser Verlust wird durch den linearen Absorptionskoeffizienten (μ) beschrieben. Dieser Wert wird in den zur Strukturlösung verwendeten SHEL-X Programmen automatisch berechnet. Ob jedoch eine Absorptionskorrektur tatsächlich erforderlich ist, hängt im Wesentlichen von der Kristallqualität, -größe, -form und den enthaltenen Atomen ab.
Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Strukturen wurde ausschließlich, wenn erforderlich, eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt. Dazu wurde der Kristall durch seine Flächen beschrieben, die wiederum durch den Einsatz der X-Shape Software der Firma STOE (Bestandteil des X-Area-Programmpakets) optimiert wurden. Diese Methode benutzt symmetrie-äquivalente Reflexe und basiert auf dem Progamm *HABITUS*[35]. Die eigentliche Absorptionskorrektur wird mit X-Red durchgeführt. Die numerische Absorptionskorrektur basiert im Wesentlichen auf einer

[35] HABITUS: Programm zur Optimierung der Kristallbeschreibung für die numerische Absorptionskorrektur von W. Herrendorf, Institut für Anorganische Chemie der Universität Gießen.

numerischen Gauß'schen Integration [183]. Aus der Orientierungsmatrix werden die hkl-Indizes der Begrenzungsflächen bestimmt und deren senkrechter Abstand zu einem gewählten Mittelpunkt im Kristall gemessen. Aus dem Richtungscosinus in der Reflexdatei ist für einen bestimmten Reflex auch die Lage auf dem Goniometer bekannt. Durch die Zerlegung des Kristalls in kleine Volumeninkremente kann für jedes der Weg des ein- und ausfallenden Strahls berechnet werden. Durch Integration wird die Schwächung in Form des Transmissionsfaktors A* (A* = 1/A) für jeden einzelnen Reflex ermittelt [75].

6.2.6 Raumgruppenbestimmung

Einer Strukturlösung geht die Raumgruppenbestimmung voran. Hierzu wurde ausnahmslos die Software X-PREP (*DATA PREPARATION & RECIPROCAL SPACE EXPLORATION*) des SHEL-XTL-Programmpakets benutzt. Anhand der Symmetrie des Beugungsmusters wird die Laue-Symmetrie bestimmt. Somit erfolgt eine erste Einschränkung der infrage kommenden Raumgruppen. Dieses wird möglich, da bestimmte Symmetrieelemente (Drehachsen, Spiegelebenen etc.) bestimmte Auslöschungen im Beugungsbild verursachen. Weitere Einschränkungen werden durch die Dateninterpretation in X-PREP vorgenommen, so dass sich die Anzahl der möglichen Raumgruppen in der Regel stark vermindert.

6.2.7 Strukturlösung

Die Bestimmung der Atomlagen ist das eigentliche Ziel einer Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen. Um aus den Reflexlagen eine Aussage zur Elektronendichteverteilung machen zu können, ist es notwendig, eine Fouriertransformation durchzuführen: Kennt man alle einzelnen Streuwellen, die Strukturfaktoren F_0, mit ihren Phasen, so kann durch eine Fouriersynthese die Elektronendichtefunktion (ρ) und somit die Kristallstruktur berechnet werden. Da bei der Intensitätsmessung der Reflexe jedoch die Phaseninformationen verloren gehen, besteht eine Strukturlösung in der Regel aus der Lösung des Phasenproblems [75].

Patterson

Da Schweratome das Streuvermögen maßgeblich beeinflussen, kann deren Position direkt aus den gemessenen Intensitäten ermittelt werden. Indem den berechneten Strukturfaktoren Phasen zugeordnet werden, können alle übrigen Atomlagen durch eine anschließende Fourier-Synthese ermittelt werden.

Direkte Methoden

Fehlen Schweratome in der Verbindung, müssen die Phaseninformationen auf anderem Wege ermittelt werden. Zusammenhänge zwischen den Phasen und den Amplituden einzelner Strukturfaktoren (F(hkl)) lassen sich aufgrund der besonderen Eigenschaften der Elektronendichteverteilung in der Elementarzelle herleiten.

Es gibt verschiedene „Direkte Methoden“, anhand derer sinnvolle Strukturlösungen möglich sind. In dieser Arbeit wurde sich auf die Multisolution-Methode, die in SHELLXS-97 [185] Anwendung findet, beschränkt, insofern nicht die Patterson-Methode angewendet wurde.
Bei dieser Methode werden für alle zusätzlich in den Startsatz aufgenommenen Reflexe die Phasen willkürlich auf einen bestimmten Wert festgesetzt und alle Kombinationsmöglichkeiten permutiert. Von jeder Möglichkeit wird eine Ausdehnung der Phase auf die restlichen Reflexe aufgrund der Triplettbeziehungen überprüft. Alle Möglichkeiten, die scheinbar widerspruchslos zu einem Ergebnis führen, kommen als Lösung in Betracht. Die Berechnung und Verfeinerung der Phasenwinkel erfolgt über die Tangensformel (Gl. 6.5):

$$\mathrm{Tan}\Phi_H = \frac{\Sigma_{H'} K \cdot \sin(\Phi_{H'} + \Phi_{H-H'})}{\Sigma_{H'} K \cdot \cos(\Phi_{H'} + \Phi_{H-H'})} \qquad 6.5$$

Wegen der höheren Ungenauigkeit solcher Winkelbestimmungen sind zentrosymmetrische Strukturen in der Regel schwieriger zu lösen als nicht-zentrosymmetrische. Außerdem wird oft eine unvollständige Lösung erhalten [75].

6.2.8 Strukturverfeinerung

Mit der Strukturverfeinerung wird das vorhandene Strukturmodell vervollständigt und optimiert. Für die Verfeinerung wurde ausschließlich das SHELXL-97-Programm [186] verwendet.

Das verwendete SHELXL-97-Programm verfeinert gegen F_0^2-Daten. Bei einer Verfeinerung gegen F_0-Daten werden die Fehler in den Beträgen der Strukturfaktoren $\Delta_1 = ||F_0| - |F_c||$ und auch die der Intensitäten $\Delta_2 = ||F_0^2| - |F_c^2||$ berücksichtigt, wobei deren Summe $\Sigma\omega\Delta^2$ minimiert wird (F_c: Strukturfaktor, mit Phase berechnet; F_0: gemessene Beiträge der Amplitude / Strukturfaktor; ω: Gewichtungsfaktor). Bei dieser Methode werden schwache Reflexe meist nicht berücksichtigt, um negative Werte zu vermeiden. Es wird daher ein sogenanntes σ-Limit eingeführt. Die Vernachlässigung von schwachen Reflexen führt jedoch auch zu einem Informationsverlust, der nur umgangen werden kann, indem die F_0^2-Daten direkt verwendet werden, wenn also $\Sigma\omega\Delta^2 = \Sigma\omega(F_0^2 - F_c^2))^2$ minimalisiert wird [75]. Erfahrungsgemäß unterscheiden sich die Ergebnisse beider Varianten bei guten Datensätzen so gut wie nicht voneinander.

Als erster Schritt der Verfeinerung werden der erhaltenen Elektronenmaxima sinnvolle, enthaltene Atomsorten zugeordnet. Nach wenigen Zyklen sollte unter Beibehaltung der isotropen Auslenkungsparameter die Position sämtlicher Nicht-Wasserstoffatome lokalisiert sein. Eine Strukturverbesserung kann durch einen sinkenden *R*-Wert beobachtet werden.

Wird der Atomformfaktor (f_0) mit einem temperaturabhängigen Faktor korrigiert, lässt sich unter Berücksichtigung des Koeffizienten (U) des Temperaturfaktors (f) der Atome meistens eine erhebliche Verbesserung des Strukturmodells erreichen, da die bisher angenommene Isotropie in der Regel nicht mit dem tatsächlichem Verhalten der Atome übereinstimmt (Gl. 6.6).

$$f = f_0 \exp(-8\pi^2 U(\sin^2\theta/\lambda^2) \qquad 6.6$$

Der Koeffizient U des Temperaturfaktors kann mit der mittleren Schwingungsamplitude des Atoms senkrecht zur reflektierenden Netzebene in Verbindung gesetzt werden.

Im nächsten Schritt sollte durch die Bestimmung der Restelektronendichte eine Lokalisierung der Wasserstoffatome möglich sein. Da Wasserstoffatome lediglich ein Elektron besitzen, welches sich in der Bindung zum nächsten Atom befindet, sind die Atompositionen sehr schwer zu bestimmen und wenn doch, dann meistens zu kurz. Das Streuvermögen von Wasserstoffatomen ist gering, die Elekronendichte entspricht nicht der Kernposition und der Streufaktor wird unter Annahme einer kugelsymmetrischen Elektronendichteverteilung für ein isoliertes Atom berechnet, was nicht zutrifft. Zudem sind sie sehr leicht und besitzen große Schwingungsamplituden. Um die Positionen mittels röntgenographischer Untersuchungen zu bestimmen, sind folglich sehr gute Datensätze nötig. Für eine isotrope Verfeinerung der gefundenen Wasserstoffatome werden vier Parameter pro Atom benötigt. Das Daten-Parameter-Verhältnis, welches ungefähr 10 : 1 betragen sollte, um systematische Fehler zu vermeiden, verschlechtert sich dadurch stark; der R-Wert sinkt deutlich. Eine Verfeinerung des Schwingungsverhaltens der Wasserstoffatome ist nicht sinnvoll.
Abgesehen von der isotropen Verfeinerung können Constraints und / oder Restraints für Geometrie – und / oder Auslenkungsparameter verwendet werden, um weniger Parameter zu benötigen. Es stehen folgende Möglichkeiten zur Verfügung [184]:

- Eine Verfeinerung mit dem Reitermodell: Das H-Atom wird mit idealer Geometrie mit dem Atom, an das es gebunden ist, mitgeführt.
- Verfeinerung des Z-Y-X-H-Torsionswinkels.
- Verfeinerung der X-H-Bindungslänge bei vorgegebenem Bindungsvektor.
- Zusammenfassung von Auslenkungsparametern zu Gruppen.

Als weitere Parameter, die verfeinert werden können, kommen die Besetzungsfaktoren, Extinktionskoeffizienten und Parameter für die absolute Struktur infrage. Jedes anisotrop verfeinerte Nicht-Wasserstoffatom benötigt neun Parameter für die Verfeinerung. Daher ist ein so großes Daten-Parameter-Verhältnis wichtig.

6.2.9 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(Gl. 6.7):

$$R1 = \frac{\sum \left\| F_o \right| - \left| F_c \right\|}{\sum \left| F_o \right|} \qquad 6.7$$

(F_o : beobachteter Strukturfaktor; F_c : berechneter Strukturfaktor)

R-Werte aus der Verfeinerung gegen F^2 sind dagegen wir folgt definiert (Gl. 6.8):

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum (w(F_o^2)^2)}} \qquad 6.8$$

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 g1 und g2. 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 Restraints und der richtigen Gewichtung des Faktors w soll der GooF-Wert gegen Eins streben (Gl. 6.9).

$$GooF = S = \sqrt{\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{(m - n)}} \qquad 6.9$$

(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 zufriedenstellenden Maße erfüllt, die Bindungsabstände chemisch sinnvoll und die Neutralitätsbedingung der Verbindungen eingehalten sind, ist das Strukturmodell als richtige Lösung für die Messdaten anzusehen.

6.3 Daten zur Kristallstrukturuntersuchung

Im Folgenden sind die Daten der röntgenographischen Untersuchungen dokumentiert. Nicht eingefügt sind die Daten von bereits literaturbekannten Verbindungen, sowie Verbindungen, die nicht im Focus dieser Arbeit standen. Dies betrifft zum Beispiel die verschiedenen Solvate oder strukturell bereits untersuchte Ligandensysteme.
Die Zellparameter aller im Folgenden nicht aufgeführten Verbindungen, soweit bestimmt, sind im experimentellen Teil dieser Arbeit nachzulesen.

6.3.1 Daten der Verbindung 11: $[Li_2(biph)(thf)_2]_2$

Summenformel	$C_{40}H_{48}Li_4O_4$
Molmasse	620.54
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 8.8660(6) Å α = 93.439(6)°
	b = 9.3628(7) Å β = 94.749(6)°
	c = 21.7515(18) Å γ = 104.186(5)°
Volumen	1738.5(2) $Å^3$
Formeleinheit	2
Röntgenographische-Dichte	1.185 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.072 mm^{-1}
F(000)	664
Messbereich θ	1.89° bis 26.57°
Indexbereiche	-11<=h<=11, -11<=k<=11, -27<=l<=27
Gemessene Reflexe	15303
Unabhängige Reflexe	7200
R_{int}	0.0802
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	3449
Vollständigkeit bis θ = 26.57	99.2%
Absorptionskorrektur	Numerisch
Max. und min. Transmission	0.9540 und 0.7791
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	7200 / 0 / 439
Goodness-of-fit on F^2	0.898
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0677, *w*R2 = 0.1025
R-Werte über alle Daten	R1 = 0.1612, *w*R2 = 0.1258
Größter Elektronendichteüber-schuss und -lücke	0.239 and -0.216 e.$Å^{-3}$

Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [Å^2] für 11[36]

Atom	x	y	z	U_{eq}
O(1)	-0.0572(2)	-0.1096(2)	0.2034(1)	0.0285(5)
O(2)	0.3852(2)	-0.5143(2)	0.1513(1)	0.0334(5)
C(1)	0.1733(3)	-0.2721(3)	0.1191(1)	0.0265(6)
C(2)	0.2861(3)	-0.1785(3)	0.1641(1)	0.0252(6)
C(3)	0.3939(4)	-0.0637(3)	0.1402(1)	0.0293(7)
C(4)	0.3949(4)	-0.0379(4)	0.0781(1)	0.0376(8)
C(5)	0.2834(4)	-0.1298(4)	0.0358(1)	0.0440(9)
C(6)	0.1739(4)	-0.2449(4)	0.0561(1)	0.0394(8)
C(7)	0.0510(3)	-0.4009(3)	0.1391(1)	0.0269(7)
C(8)	0.0594(3)	-0.4374(3)	0.2019(1)	0.0270(7)
C(9)	-0.0636(3)	-0.5550(3)	0.2149(2)	0.0314(7)
C(10)	-0.1853(3)	-0.6320(3)	0.1719(2)	0.0387(8)
C(11)	-0.1872(4)	-0.5963(3)	0.1118(2)	0.0397(9)
C(12)	-0.0709(4)	-0.4816(3)	0.0951(2)	0.0348(8)
C(13)	0.4547(3)	-0.2447(3)	0.3622(1)	0.0258(6)
C(14)	0.4419(3)	-0.3235(3)	0.3031(1)	0.0259(6)
C(15)	0.5695(3)	-0.3844(3)	0.2924(2)	0.0295(7)
C(16)	0.7002(3)	-0.3688(3)	0.3347(2)	0.0390(8)
C(17)	0.7076(4)	-0.2929(4)	0.3910(2)	0.0407(8)
C(18)	0.5871(3)	-0.2309(3)	0.4048(1)	0.0352(7)
C(19)	0.3273(3)	-0.1717(3)	0.3793(1)	0.0244(6)
C(20)	0.2138(3)	-0.1516(3)	0.3320(1)	0.0259(6)
C(21)	0.1016(4)	-0.0830(3)	0.3538(1)	0.0317(7)
C(22)	0.0960(4)	-0.0368(3)	0.4150(2)	0.0381(8)
C(23)	0.2058(4)	-0.0596(3)	0.4592(2)	0.0409(8)
C(24)	0.3205(4)	-0.1261(3)	0.4415(1)	0.0352(7)
C(25)	-0.2071(3)	-0.1906(3)	0.1723(1)	0.0290(7)
C(26)	-0.2073(4)	-0.1443(3)	0.1071(2)	0.0364(8)
C(27A)	-0.0840(11)	0.0095(9)	0.1124(4)	0.058(3)
C(27B)	-0.1391(8)	0.0163(6)	0.1183(3)	0.0213(14)
C(28)	-0.0062(3)	0.0257(3)	0.1738(2)	0.0357(8)
C(29)	0.4458(3)	-0.4780(3)	0.0931(1)	0.0333(7)
C(30)	0.3670(4)	-0.6075(4)	0.0463(2)	0.0428(8)
C(31)	0.2388(4)	-0.7000(3)	0.0788(2)	0.0439(9)
C(32)	0.3043(5)	-0.6681(3)	0.1455(2)	0.0490(9)
O(3A)	0.5429(8)	0.0560(7)	0.2856(3)	0.029(2)
C(33A)	0.5084(7)	0.1800(6)	0.3192(4)	0.0344(17)
C(34A)	0.6204(9)	0.2069(8)	0.3762(3)	0.052(2)
C(35A)	0.7637(8)	0.1796(7)	0.3543(3)	0.0406(17)
C(36A)	0.7071(8)	0.0566(8)	0.2996(4)	0.040(2)
O(3B)	0.5596(13)	0.0593(12)	0.2783(5)	0.024(3)
C(33B)	0.5081(12)	0.1849(11)	0.2988(6)	0.029(3)
C(34B)	0.5752(15)	0.2236(12)	0.3671(5)	0.038(3)
C(35B)	0.721(2)	0.1626(17)	0.3706(8)	0.071(5)
C(36B)	0.7116(12)	0.0719(11)	0.3139(5)	0.020(3)
O(4A)	0.1090(7)	-0.5342(6)	0.3562(3)	0.0301(18)

[36] U_{eg} ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisiertem U_{ij}-Tensors definiert.

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(37A)	0.0669(8)	-0.4957(7)	0.4146(3)	0.0315(18)
C(38A)	0.1527(9)	-0.5705(8)	0.4619(3)	0.058(2)
C(39A)	0.2794(10)	-0.6092(9)	0.4335(4)	0.062(3)
C(40A)	0.1946(8)	-0.6467(7)	0.3573(3)	0.0345(17)
O(4B)	0.1379(11)	-0.5229(10)	0.3603(4)	0.025(3)
C(37B)	0.1013(15)	-0.4965(13)	0.4244(6)	0.035(3)
C(38B)	0.2404(14)	-0.5081(13)	0.4647(5)	0.048(3)
C(39B)	0.3028(14)	-0.6165(12)	0.4161(6)	0.034(3)
C(40B)	0.2302(13)	-0.6308(10)	0.3727(5)	0.026(3)
Li(1)	0.1085(5)	-0.2011(5)	0.2321(2)	0.0274(10)
Li(2)	0.3177(5)	-0.3774(5)	0.2068(2)	0.0283(11)
Li(3)	0.3859(5)	-0.1277(5)	0.2639(2)	0.0266(10)
Li(4)	0.1852(5)	-0.3847(5)	0.2991(2)	0.0297(11)

Wasserstoffatom-Koordinaten und isotrope Auslenkungsparameter

Atom	x	y	z	U_{eq}
H(15A)	0.568(3)	-0.438(3)	0.2516(13)	0.025(7)
H(9A)	-0.068(3)	-0.575(3)	0.2567(13)	0.017(7)
H(21A)	0.023(3)	-0.066(3)	0.3258(13)	0.027(8)
H(3A)	0.482(3)	0.006(3)	0.1718(13)	0.030(7)

Ausgewählte Bindungslängen [pm] in 11:

Bindung	Länge [pm]
C(1)-C(6)	140.8(4)
C(1)-C(2)	142.6(4)
C(1)-C(7)	152.3(4)
C(2)-C(3)	140.9(4)
C(2)-Li(2)	219.8(5)
C(2)-Li(1)	223.0(6)
C(2)-Li(3)	225.4(5)
C(3)-C(4)	138.6(4)
C(4)-C(5)	137.8(4)
C(5)-C(6)	138.4(5)
C(7)-C(12)	141.3(4)
C(7)-C(8)	142.9(4)
C(8)-C(9)	140.7(4)
C(8)-Li(1)	219.6(5)
C(8)-Li(2)	221.2(5)
C(8)-Li(4)	227.5(6)
C(9)-C(10)	138.8(4)
C(10)-C(11)	137.0(5)
C(11)-C(12)	138.4(5)
C(13)-C(18)	140.9(4)
C(13)-C(14)	142.5(4)
C(13)-C(19)	151.6(4)
C(14)-C(15)	141.5(4)
C(14)-Li(4)	220.0(5)

Länge [pm]	Bindung
C(14)-Li(3)	221.3(5)
C(14)-Li(2)	225.2(5)
C(15)-C(16)	139.1(4)
C(16)-C(17)	136.6(4)
C(17)-C(18)	138.1(4)
C(19)-C(24)	140.5(4)
C(19)-C(20)	143.3(4)
C(20)-C(21)	140.8(4)
C(20)-Li(3)	219.5(6)
C(20)-Li(4)	220.2(5)
C(20)-Li(1)	226.8(5)
C(21)-C(22)	138.4(4)
C(22)-C(23)	137.4(5)
C(23)-C(24)	138.3(4)
Li(1)-Li(3)	241.6(6)
Li(1)-Li(4)	250.1(7)
Li(1)-Li(2)	283.3(6)
Li(2)-Li(4)	240.6(7)
Li(2)-Li(3)	249.2(6)
Li(3)-Li(4)	280.9(7)
O(1)-Li(1)	195.1(5)
O(2)-Li(2)	194.2(5)
O(3A)-Li(3)	193.3(8)
O(4A)-Li(4)	196.0(8)

Ausgewählte Bindungswinkel [°] in 11:

Winkel	[°]
Biphenylid 1	
Li(2)-C(2)-Li(1)	79.6(2)
Li(1)-C(8)-Li(2)	79.99(19)
Li(1)-C(2)-Li(3)	65.20(18)
Li(2)-C(2)-Li(3)	68.06(18)
Li(1)-C(8)-Li(4)	67.98(18)
Li(2)-C(8)-Li(4)	64.81(19)
C(1)-C(2)-Li(1)	90.3(2)
C(1)-C(2)-Li(2)	88.5(2)
C(7)-C(8)-Li(1)	89.1(2)
C(7)-C(8)-Li(2)	90.0(2)
C(1)-C(2)-Li(3)	148.1(3)
C(3)-C(2)-Li(3)	96.8(2)
C(7)-C(8)-Li(4)	147.9(3)
C(9)-C(8)-Li(4)	97.8(2)
C(2)-C(1)-C(7)	120.0(2)
C(3)-C(2)-C(1)	115.0(3)
C(4)-C(3)-C(2)	124.7(3)
C(5)-C(4)-C(3)	118.8(3)
C(4)-C(5)-C(6)	119.6(3)
C(5)-C(6)-C(1)	121.8(3)
C(6)-C(1)-C(2)	120.1(3)
C(6)-C(1)-C(7)	119.9(3)
C(8)-C(7)-C(1)	119.9(2)
C(9)-C(8)-C(7)	114.3(2)
C(10)-C(9)-C(8)	124.8(3)
C(11)-C(10)-C(9)	119.2(3)
C(10)-C(11)-C(12)	119.7(3)
C(11)-C(12)-C(7)	121.1(3)
C(12)-C(7)-C(8)	120.9(3)
C(12)-C(7)-C(1)	119.2(3)
Biphenylid 2	
Li(4)-C(14)-Li(3)	79.1(2)
Li(3)-C(20)-Li(4)	79.4(2)
Li(3)-C(20)-Li(1)	65.52(18)
Li(4)-C(20)-Li(1)	68.03(18)
Li(4)-C(14)-Li(2)	65.41(19)
Li(3)-C(14)-Li(2)	67.84(18)
C(19)-C(20)-Li(1)	147.9(2)
C(21)-C(20)-Li(1)	97.4(2)
C(13)-C(14)-Li(2)	147.5(2)
C(15)-C(14)-Li(2)	97.0(2)
C(19)-C(20)-Li(3)	90.9(2)
C(21)-C(20)-Li(3)	140.7(3)
C(19)-C(20)-Li(4)	87.2(2)
C(21)-C(20)-Li(4)	128.8(2)
C(15)-C(14)-Li(3)	127.8(2)
C(13)-C(14)-Li(3)	86.4(2)
C(15)-C(14)-Li(4)	141.4(2)
C(13)-C(14)-Li(4)	91.3(2)

Winkel	[°]
C(15)-C(14)-C(13)	114.8(2)
C(16)-C(15)-C(14)	124.1(3)
C(17)-C(16)-C(15)	119.3(3)
C(16)-C(17)-C(18)	119.8(3)
C(17)-C(18)-C(13)	121.5(3)
C(18)-C(13)-C(14)	120.5(3)
C(14)-C(13)-C(19)	120.3(2)
C(18)-C(13)-C(19)	119.2(2)
C(21)-C(20)-C(19)	114.3(2)
C(22)-C(21)-C(20)	125.1(3)
C(23)-C(22)-C(21)	119.0(3)
C(22)-C(23)-C(24)	119.5(3)
C(23)-C(24)-C(19)	121.6(3)
C(24)-C(19)-C(20)	120.6(3)
C(24)-C(19)-C(13)	119.7(2)
C(20)-C(19)-C(13)	119.7(2)
Sonstige	
Li(1)-Li(3)-Li(2)	70.51(19)
Li(1)-Li(3)-Li(4)	56.60(18)
Li(1)-Li(4)-Li(3)	53.74(17)
Li(2)-Li(3)-Li(4)	53.57(17)
Li(2)-Li(4)-Li(1)	70.5(2)
Li(2)-Li(4)-Li(3)	56.45(18)
Li(3)-Li(1)-Li(2)	55.99(16)
Li(3)-Li(2)-Li(1)	53.49(16)
Li(3)-Li(1)-Li(4)	69.65(19)
Li(4)-Li(1)-Li(2)	53.16(17)
Li(4)-Li(2)-Li(3)	70.0(2)
Li(4)-Li(2)-Li(1)	56.33(17)
C(8)-Li(1)-Li(3)	104.9(2)
C(2)-Li(1)-Li(4)	101.4(2)
C(8)-Li(2)-Li(3)	101.9(2)
C(2)-Li(2)-Li(4)	105.4(2)
C(14)-Li(3)-Li(1)	105.3(2)
C(20)-Li(3)-Li(2)	102.6(2)
C(14)-Li(4)-Li(1)	102.9(2)
C(20)-Li(4)-Li(2)	105.2(2)
C(8)-Li(1)-C(2)	83.69(18)
C(2)-Li(2)-C(8)	84.07(18)
C(20)-Li(3)-C(14)	84.4(2)
C(14)-Li(4)-C(20)	84.53(19)
C(2)-Li(1)-C(20)	113.7(2)
C(8)-Li(1)-C(20)	112.0(2)
C(2)-Li(2)-C(14)	112.0(2)
C(8)-Li(2)-C(14)	115.1(2)
C(14)-Li(3)-C(2)	111.4(2)
C(20)-Li(3)-C(2)	115.6(2)
C(14)-Li(4)-C(8)	114.7(2)
C(20)-Li(4)-C(8)	111.5(2)

Ausgewählte Torsionswinkel in [°] für 11:

[°]	Winkel
174.31 (0.31)	C_1 - C_2 - C_7 - C_8
167.33 (0.34)	C_{13} – C_{14} – C_{19} – C_{20}

6.3.2 Daten der Verbindung 12: $[Li(thf)_2]_3[Gd(biph)_3]$

Summenformel	C_{60} H_{72} Gd Li_3 O_6
Molmasse	1067.25
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 10.414(2) Å α = 80.18(3)°.
	b = 25.434(5) Å β = 80.92(3)°
	c = 31.072(6) Å γ = 81.77(3)°
Volumen	7950(3)$Å^3$
Formeleinheit	6
Röntgenographische-Dichte	1.337mg/m^3
Absorptionskoeffizient	1.301mm^1
F(000)	3318
Messbereich θ	1.13° to 25.90°
Indexbereiche	-12<=h<=12, -31<=k<=31, -38<=l<=38
Gemessene Reflexe	226951
Unabhängige Reflexe	30676
R_{int}	0.0627
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	26474
Vollständigkeit bis θ = 24.80	99.2%
Absorptionskorrektur	Numerisch
Max. und min. Transmission	0.8777 und 0.4783
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	30676 / 0 / 1857

Goodness-of-fit on F^2	1.037
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0421, *w*R2 = 0.1253
R-Werte über alle Daten	R1 = 0.0511, *w*R2 = 0.1307
Größter Elektronendichteüber-schuss und -lücke	1.868 and –2.061 e.A^{-3}

Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [$Å^2$] für 12

Atom	x	y	z	U_{eq}
Gd(1)	0.4952(1)	0.7406(1)	0.0177(1)	0.02800(6)
Gd(2)	0.5698(1)	0.9183(1)	0.3418(1)	0.02720(6)
Gd(3)	0.7014(1)	0.5840(1)	0.6698(1)	0.03936(6)
C(1)	0.4717(4)	0.8631(2)	-0.0527(1)	0.0350(8)
C(2)	0.3848(4)	0.8256(2)	-0.0304(1)	0.0343(8)
C(3)	0.2535(4)	0.8401(2)	-0.0386(1)	0.0381(8)
C(4)	0.2090(4)	0.8859(2)	-0.0662(2)	0.0459(10)
C(5)	0.2961(5)	0.9216(2)	-0.0861(2)	0.0525(11)
C(6)	0.4264(4)	0.9104(2)	-0.0791(2)	0.0459(10)
C(7)	0.6142(4)	0.8510(2)	-0.0475(1)	0.0410(9)
C(8)	0.6553(4)	0.8027(2)	-0.0208(1)	0.0401(9)
C(9)	0.7893(4)	0.7939(2)	-0.0166(2)	0.0563(12)
C(10)	0.8774(5)	0.8301(2)	-0.0376(2)	0.0725(17)
C(11)	0.8345(5)	0.8761(2)	-0.0641(2)	0.0711(16)
C(12)	0.7024(5)	0.8867(2)	-0.0688(2)	0.0570(12)
C(13)	0.3987(4)	0.6305(2)	-0.0128(1)	0.0398(9)
C(14)	0.3405(4)	0.6842(2)	-0.0090(1)	0.0379(8)
C(15)	0.2039(4)	0.6898(2)	0.0006(1)	0.0450(9)
C(16)	0.1279(5)	0.6479(2)	0.0057(2)	0.0613(13)
C(17)	0.1891(6)	0.5967(2)	0.0014(2)	0.0635(14)
C(18)	0.3243(5)	0.5878(2)	-0.0076(2)	0.0524(11)
C(19)	0.5459(4)	0.6204(2)	-0.0213(1)	0.0416(9)
C(20)	0.6188(4)	0.6506(2)	-0.0019(1)	0.0368(8)
C(21)	0.7556(4)	0.6409(2)	-0.0133(1)	0.0451(9)
C(22)	0.8170(5)	0.6048(2)	-0.0409(2)	0.0598(13)
C(23)	0.7412(6)	0.5747(2)	-0.0580(2)	0.0702(16)
C(24)	0.6071(6)	0.5825(2)	-0.0482(2)	0.0555(12)
C(25)	0.3747(4)	0.7598(2)	0.1243(1)	0.0412(9)
C(26)	0.3343(4)	0.7744(2)	0.0821(1)	0.0381(8)
C(27)	0.1973(4)	0.7866(2)	0.0829(2)	0.0447(9)
C(28)	0.1076(5)	0.7844(2)	0.1212(2)	0.0587(12)
C(29)	0.1525(6)	0.7712(2)	0.1613(2)	0.0669(15)
C(30)	0.2860(5)	0.7592(2)	0.1627(2)	0.0553(12)
C(31)	0.5183(4)	0.7422(2)	0.1261(1)	0.0397(9)
C(32)	0.5922(4)	0.7161(1)	0.0912(1)	0.0365(8)
C(33)	0.7268(4)	0.7037(2)	0.0943(2)	0.0432(9)
C(34)	0.7865(5)	0.7149(2)	0.1284(2)	0.0507(11)
C(35)	0.7113(6)	0.7397(2)	0.1615(2)	0.0636(14)
C(36)	0.5774(5)	0.7532(2)	0.1606(2)	0.0492(11)

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(37)	0.2160(6)	0.9222(2)	0.1004(2)	0.0666(14)
C(38A)	0.1187(12)	0.9674(5)	0.1086(4)	0.063(3)
C(38B)	0.0729(12)	0.9535(5)	0.1066(4)	0.059(3)
C(39)	0.0430(6)	0.9755(3)	0.0647(3)	0.086(2)
C(40)	0.1070(5)	0.9319(2)	0.0388(2)	0.0703(15)
C(41)	0.5277(5)	0.9410(2)	0.0316(2)	0.0559(12)
C(42A)	0.6421(16)	0.9509(6)	0.0518(6)	0.086(4)
C(43A)	0.6821(10)	0.9119(4)	0.0795(4)	0.054(2)
C(42B)	0.6718(9)	0.9455(4)	0.0329(4)	0.046(2)
C(43B)	0.7257(14)	0.8991(6)	0.0590(5)	0.080(3)
C(44)	0.6139(6)	0.8643(2)	0.0767(2)	0.0694(16)
C(45)	0.2729(8)	0.6907(3)	-0.1229(2)	0.091(2)
C(46)	0.1565(9)	0.6680(5)	-0.1258(4)	0.146(4)
C(47A)	0.0547(19)	0.7370(8)	-0.1392(6)	0.109(5)
C(47B)	0.0529(10)	0.7063(4)	-0.1238(4)	0.053(2)
C(48)	0.0965(7)	0.7515(3)	-0.1026(3)	0.089(2)
C(49)	0.6421(7)	0.7188(3)	-0.1139(2)	0.0867(19)
C(50A)	0.7096(13)	0.7686(6)	-0.1380(5)	0.077(3)
C(50B)	0.6998(12)	0.7279(5)	-0.1587(4)	0.068(3)
C(51)	0.6362(15)	0.7912(7)	-0.1682(6)	0.261(11)
C(52)	0.5186(9)	0.7938(3)	-0.1446(2)	0.103(3)
C(53)	0.2993(5)	0.6343(2)	0.1106(2)	0.0591(13)
C(54)	0.2073(7)	0.5960(3)	0.1316(3)	0.087(2)
C(55A)	0.2638(10)	0.5478(4)	0.1377(4)	0.052(2)
C(55B)	0.2708(9)	0.5422(4)	0.1150(4)	0.049(2)
C(56)	0.4055(5)	0.5480(2)	0.1051(2)	0.0580(13)
C(57)	0.8144(7)	0.5628(3)	0.1180(2)	0.088(2)
C(58)	0.9178(6)	0.5228(4)	0.1055(3)	0.100(3)
C(59)	0.8814(6)	0.5030(3)	0.0675(2)	0.0790(18)
C(60)	0.7402(5)	0.5241(2)	0.0670(2)	0.0531(11)
C(61)	0.6003(4)	0.8969(1)	0.2343(1)	0.0336(8)
C(62)	0.6765(4)	0.9156(1)	0.2612(1)	0.0341(8)
C(63)	0.8127(4)	0.9078(2)	0.2481(2)	0.0423(9)
C(64)	0.8708(4)	0.8832(2)	0.2119(2)	0.0511(11)
C(65)	0.7931(5)	0.8663(2)	0.1864(2)	0.0578(13)
C(66)	0.6582(4)	0.8739(2)	0.1973(1)	0.0475(10)
C(67)	0.4555(4)	0.9012(2)	0.2478(1)	0.0344(8)
C(68)	0.4064(3)	0.8964(1)	0.2935(1)	0.0332(7)
C(69)	0.2697(4)	0.9033(2)	0.3030(1)	0.0403(9)
C(70)	0.1852(4)	0.9137(2)	0.2715(2)	0.0578(12)
C(71)	0.2365(5)	0.9160(3)	0.2274(2)	0.0650(15)
C(72)	0.3710(5)	0.9093(2)	0.2159(2)	0.0513(11)
C(73)	0.5695(4)	0.8077(2)	0.4254(1)	0.0332(8)
C(74)	0.4730(3)	0.8446(1)	0.4042(1)	0.0309(7)
C(75)	0.3445(4)	0.8303(2)	0.4160(1)	0.0345(8)
C(76)	0.3100(4)	0.7857(2)	0.4454(1)	0.0390(9)
C(77)	0.4049(4)	0.7520(2)	0.4657(2)	0.0460(10)
C(78)	0.5335(4)	0.7633(2)	0.4557(2)	0.0446(10)
C(79)	0.7108(4)	0.8177(2)	0.4141(1)	0.0374(8)
C(80)	0.7440(3)	0.8597(2)	0.3797(1)	0.0353(8)
C(81)	0.8789(4)	0.8655(2)	0.3706(2)	0.0474(10)
C(82)	0.9740(4)	0.8335(2)	0.3926(2)	0.0617(14)

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(83)	0.9370(5)	0.7923(2)	0.4260(2)	0.0694(16)
C(84)	0.8065(4)	0.7854(2)	0.4367(2)	0.0550(12)
C(85)	0.5834(5)	1.0477(2)	0.3566(1)	0.0459(10)
C(86)	0.6616(4)	1.0089(2)	0.3331(1)	0.0401(9)
C(87)	0.7947(5)	1.0151(2)	0.3233(1)	0.0489(10)
C(88)	0.8509(6)	1.0564(2)	0.3349(2)	0.0618(14)
C(89)	0.7700(7)	1.0948(2)	0.3565(2)	0.0706(18)
C(90)	0.6387(7)	1.0904(2)	0.3672(2)	0.0613(15)
C(91)	0.4423(5)	1.0418(2)	0.3713(1)	0.0474(11)
C(92)	0.4046(4)	0.9887(2)	0.3796(1)	0.0381(8)
C(93)	0.2689(4)	0.9865(2)	0.3910(1)	0.0455(10)
C(94)	0.1748(6)	1.0305(2)	0.3947(2)	0.0651(15)
C(95)	0.2156(6)	1.0812(3)	0.3870(2)	0.0717(15)
C(96)	0.3492(5)	1.0864(2)	0.3761(2)	0.0631(13)
C(97)	0.3495(5)	1.0484(3)	0.2670(2)	0.0756(18)
C(98A)	0.2659(10)	1.0804(5)	0.2364(3)	0.051(2)
C(98B)	0.2503(13)	1.0570(6)	0.2403(5)	0.074(3)
C(99)	0.3191(6)	1.0584(3)	0.1928(2)	0.0722(16)
C(100)	0.4644(5)	1.0446(2)	0.1965(2)	0.0539(11)
C(101)	0.8828(5)	1.0393(3)	0.1983(2)	0.0793(18)
C(102)	0.9327(7)	1.0915(4)	0.1817(3)	0.107(3)
C(3A)	0.8892(14)	1.1152(6)	0.2173(5)	0.076(3)
C(3B)	0.8405(13)	1.1349(6)	0.2091(5)	0.073(3)
C(104)	0.7340(7)	1.1056(2)	0.2278(2)	0.0700(15)
C(105)	0.2789(5)	0.7731(2)	0.2848(2)	0.0533(11)
C(106)	0.1452(5)	0.7555(2)	0.2888(2)	0.0600(13)
C(107)	0.1333(5)	0.7180(2)	0.3332(2)	0.0618(13)
C(108)	0.2413(5)	0.7296(2)	0.3554(2)	0.0559(12)
C(109)	0.7055(6)	0.7721(2)	0.2940(2)	0.082(2)
C(10A)	0.8036(11)	0.7402(5)	0.3148(4)	0.066(3)
C(10B)	0.7908(9)	0.7229(4)	0.2941(3)	0.049(2)
C(111)	0.7485(7)	0.6962(3)	0.3440(3)	0.099(2)
C(112)	0.6050(5)	0.7141(2)	0.3497(2)	0.0610(13)
C(113)	0.1436(4)	0.9140(2)	0.4915(2)	0.0510(11)
C(114)	0.0982(5)	0.8867(2)	0.5382(2)	0.0596(13)
C(115)	0.2060(4)	0.8417(2)	0.5456(2)	0.0484(10)
C(116)	0.3261(4)	0.8681(2)	0.5237(1)	0.0443(9)
C(117)	0.6363(6)	0.9808(2)	0.4577(2)	0.0703(16)
C(18A)	0.7526(12)	0.9704(5)	0.4789(5)	0.072(3)
C(18B)	0.7717(9)	0.9650(3)	0.4530(3)	0.0445(19)
C(119)	0.7814(6)	0.9115(2)	0.4881(3)	0.0769(18)
C(120)	0.6429(4)	0.8964(2)	0.4988(2)	0.0494(11)
C(121)	0.6602(4)	0.7056(2)	0.5991(1)	0.0386(8)
C(122)	0.7671(4)	0.6707(2)	0.6144(2)	0.0501(11)
C(123)	0.8895(4)	0.6916(2)	0.6016(2)	0.0616(15)
C(124)	0.8012(5)	0.7721(2)	0.5614(2)	0.0561(12)
C(125)	0.9074(4)	0.7405(2)	0.5760(2)	0.0477(10)
C(126)	0.6786(5)	0.7546(2)	0.5729(2)	0.0622(14)
C(127)	0.5262(4)	0.6873(2)	0.6101(1)	0.0405(9)
C(128)	0.5097(4)	0.6402(2)	0.6408(1)	0.0380(8)
C(129)	0.3817(4)	0.6249(2)	0.6500(2)	0.0452(10)
C(130)	0.2769(4)	0.6541(2)	0.6303(2)	0.0536(12)

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(131)	0.2965(5)	0.6996(2)	0.6003(2)	0.0662(15)
C(132)	0.4207(5)	0.7162(2)	0.5903(2)	0.0617(14)
C(133)	0.8919(4)	0.4782(2)	0.6270(1)	0.0398(9)
C(134)	0.9036(4)	0.5335(2)	0.6274(2)	0.0415(9)
C(135)	1.0331(4)	0.5454(2)	0.6237(2)	0.0475(10)
C(136)	1.1441(4)	0.5077(2)	0.6196(2)	0.0525(11)
C(137)	1.1279(4)	0.4552(2)	0.6181(2)	0.0532(11)
C(138)	1.0019(4)	0.4401(2)	0.6223(2)	0.0460(10)
C(139)	0.7579(4)	0.4623(2)	0.6321(1)	0.0399(9)
C(140)	0.6557(4)	0.4907(2)	0.6581(2)	0.0419(9)
C(141)	0.5299(4)	0.4758(2)	0.6576(2)	0.0471(10)
C(142)	0.5058(4)	0.4372(2)	0.6342(2)	0.0520(12)
C(143)	0.6086(5)	0.4094(2)	0.6110(2)	0.0507(11)
C(144)	0.7351(4)	0.4211(2)	0.6104(2)	0.0442(9)
C(145)	0.7790(5)	0.5991(2)	0.7706(2)	0.0523(11)
C(146)	0.8215(4)	0.6177(2)	0.7256(2)	0.0490(11)
C(147)	0.9529(5)	0.6286(2)	0.7166(2)	0.0577(12)
C(148)	1.0367(6)	0.6230(2)	0.7481(3)	0.0759(18)
C(149)	0.9898(7)	0.6065(3)	0.7914(3)	0.084(2)
C(150)	0.8601(6)	0.5953(2)	0.8030(2)	0.0698(15)
C(151)	0.6460(5)	0.5819(2)	0.7825(2)	0.0483(10)
C(152)	0.5966(4)	0.5577(2)	0.7509(2)	0.0481(10)
C(153)	0.4660(5)	0.5462(2)	0.7631(2)	0.0549(12)
C(154)	0.3901(5)	0.5561(2)	0.8021(2)	0.0683(16)
C(155)	0.4432(6)	0.5774(2)	0.8325(2)	0.0691(16)
C(156)	0.5713(6)	0.5897(2)	0.8231(2)	0.0606(13)
C(157)	0.5075(5)	0.7764(2)	0.6900(2)	0.0667(14)
C(58A)	0.381(2)	0.7812(9)	0.7164(7)	0.127(6)
C(58B)	0.3580(8)	0.7681(3)	0.6968(3)	0.0394(17)
C(159)	0.3484(6)	0.7334(3)	0.7399(3)	0.089(2)
C(160)	0.4758(6)	0.6982(2)	0.7399(2)	0.0658(14)
C(161)	0.9615(7)	0.7770(3)	0.6725(3)	0.0871(19)
C(162)	0.9850(8)	0.8116(4)	0.7022(3)	0.113(3)
C(163)	0.9384(7)	0.7808(4)	0.7456(3)	0.099(2)
C(164)	0.8217(8)	0.7598(3)	0.7367(3)	0.106(3)
C(165)	0.6244(12)	0.5503(5)	0.5460(4)	0.141(4)
C(166)	0.6127(13)	0.5566(5)	0.4933(4)	0.160(4)
C(67A)	0.6332(13)	0.6125(5)	0.4776(4)	0.062(3)
C(68A)	0.709(2)	0.6204(8)	0.4988(7)	0.122(6)
C(67B)	0.5813(16)	0.6046(6)	0.4847(5)	0.079(4)
C(68B)	0.6093(13)	0.6311(5)	0.5231(4)	0.072(3)
C(169)	1.0739(6)	0.5644(2)	0.5102(2)	0.0740(16)
C(170)	1.1964(7)	0.5922(4)	0.5072(2)	0.098(2)
C(171)	1.1476(10)	0.6521(3)	0.4932(3)	0.121(3)
C(72A)	1.0359(18)	0.6520(7)	0.4983(6)	0.088(4)
C(72B)	0.9844(12)	0.6532(4)	0.4888(4)	0.057(3)
C(173)	0.5035(7)	0.4052(2)	0.7974(2)	0.0725(16)
C(174)	0.3922(5)	0.3881(3)	0.7837(3)	0.090(2)
C(175)	0.4528(6)	0.3581(2)	0.7461(2)	0.0720(16)
C(176)	0.5951(5)	0.3688(2)	0.7386(2)	0.0590(12)
C(177)	0.9178(5)	0.3940(2)	0.7458(2)	0.0583(12)
C(178)	1.0517(6)	0.3930(2)	0.7586(3)	0.086(2)

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(179)	1.0573(6)	0.4488(2)	0.7666(3)	0.0787(18)
C(180)	0.9626(5)	0.4813(2)	0.7406(2)	0.0590(13)
O(1)	0.2275(3)	0.9130(1)	0.0553(1)	0.0529(8)
O(2)	0.5058(3)	0.8876(1)	0.0530(1)	0.0491(7)
O(3)	0.2296(3)	0.7410(1)	-0.1051(1)	0.0533(8)
O(4)	0.5057(4)	0.7514(1)	-0.1101(1)	0.0582(8)
O(5)	0.4240(3)	0.6040(1)	0.1004(1)	0.0440(6)
O(6)	0.7186(3)	0.5699(1)	0.0901(1)	0.0474(7)
O(7)	0.4769(3)	1.0395(1)	0.2427(1)	0.0477(7)
O(8)	0.7534(3)	1.0506(1)	0.2206(1)	0.0491(7)
O(9)	0.2965(3)	0.7744(1)	0.3296(1)	0.0471(7)
O(10)	0.5874(3)	0.7656(1)	0.3232(1)	0.0485(7)
O(11)	0.2844(3)	0.9083(1)	0.4883(1)	0.0407(6)
O(12)	0.5670(3)	0.9338(1)	0.4699(1)	0.0404(6)
O(13)	0.5707(3)	0.7264(1)	0.7099(1)	0.0567(8)
O(14)	0.8392(4)	0.7549(1)	0.6954(2)	0.0699(11)
O(15)	0.6945(5)	0.5876(2)	0.5463(1)	0.0787(13)
O(16)	0.9716(4)	0.6064(2)	0.5213(2)	0.0877(15)
O(17)	0.5978(3)	0.4128(1)	0.7610(1)	0.0525(8)
O(18)	0.8593(3)	0.4488(1)	0.7431(1)	0.0480(7)
Li(1)	0.3633(7)	0.8538(3)	0.0400(2)	0.0428(15)
Li(2)	0.3536(7)	0.7504(3)	-0.0662(2)	0.0448(16)
Li(3)	0.5888(7)	0.6323(3)	0.0739(2)	0.0396(14)
Li(4)	0.6415(7)	1.0045(3)	0.2621(2)	0.0392(14)
Li(5)	0.4341(6)	0.8160(3)	0.3365(2)	0.0399(14)
Li(6)	0.4255(6)	0.9225(3)	0.4393(2)	0.0352(13)
Li(7)	0.7472(8)	0.6975(3)	0.6861(4)	0.070(3)
Li(8)	0.8416(8)	0.5990(3)	0.5733(3)	0.0546(19)
Li(9)	0.6810(7)	0.4756(3)	0.7325(3)	0.0434(16)

Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung 12

Bindung	Länge [pm]
Gd(1)-C(8)	248.7(4)
Gd(1)-C(20)	257.9(4)
Gd(1)-C(26)	258.1(4)
Gd(1)-C(32)	258.5(4)
Gd(1)-C(14)	261.2(4)
Gd(1)-C(2)	264.0(4)
Gd(1)-Li(3)	311.5(7)
Gd(1)-Li(2)	314.9(7)
Gd(1)-Li(1)	314.9(7)
Gd(2)-C(80)	249.2(4)
Gd(2)-C(86)	257.5(4)
Gd(2)-C(62)	258.3(4)
Gd(2)-C(92)	259.6(4)
Gd(2)-C(68)	261.2(4)
Gd(2)-C(74)	264.1(4)
Gd(2)-Li(4)	308.8(7)
Gd(2)-Li(5)	317.2(6)
Gd(2)-Li(6)	317.3(6)

Bindung	Länge [pm]
C(74)-C(75)	141.2(5)
C(74)-Li(6)	237.7(7)
C(74)-Li(5)	244.8(8)
C(75)-C(76)	138.4(6)
C(76)-C(77)	136.9(6)
C(77)-C(78)	138.6(6)
C(79)-C(84)	139.6(6)
C(79)-C(80)	141.6(5)
C(80)-C(81)	141.2(5)
C(81)-C(82)	137.9(6)
C(82)-C(83)	139.5(7)
C(83)-C(84)	137.6(7)
Biphenylid 6	
C(85)-C(90)	140.6(6)
C(85)-C(86)	141.6(6)
C(85)-C(91)	149.0(7)
C(86)-C(87)	139.7(6)
C(86)-Li(4)	227.2(8)

Bindung	Länge [pm]
Gd(3)-C(128)	247.9(4)
Gd(3)-C(140)	258.2(4)
Gd(3)-C(134)	259.7(4)
Gd(3)-C(152)	260.1(5)
Gd(3)-C(146)	260.8(5)
Gd(3)-C(122)	265.6(5)
Gd(3)-Li(8)	310.5(8)
Gd(3)-Li(9)	310.6(7)
Gd(3)-Li(7)	312.9(8)
Biphenylid 1	
C(1)-C(6)	140.3(6)
C(1)-C(2)	142.6(5)
C(1)-C(7)	150.1(5)
C(2)-C(3)	141.6(5)
C(2)-Li(1)	238.5(8)
C(2)-Li(2)	245.3(8)
C(3)-C(4)	139.0(6)
C(4)-C(5)	137.7(6)
C(5)-C(6)	138.9(6)
C(7)-C(12)	139.6(6)
C(7)-C(8)	141.2(6)
C(8)-C(9)	140.4(6)
C(9)-C(10)	140.3(7)
C(10)-C(11)	137.1(8)
C(11)-C(12)	138.9(7)
Biphenylid 2	
C(13)-C(18)	139.6(6)
C(13)-C(14)	143.0(6)
C(13)-C(19)	150.6(6)
C(14)-C(15)	139.9(6)
C(14)-Li(2)	223.0(8)
C(15)-C(16)	138.9(6)
C(16)-C(17)	138.4(8)
C(17)-C(18)	138.5(8)
C(19)-C(24)	140.1(6)
C(19)-C(20)	141.3(6)
C(20)-C(21)	140.9(6)
C(20)-Li(3)	230.2(8)
C(21)-C(22)	138.3(6)
C(22)-C(23)	139.3(8)
C(23)-C(24)	137.5(8)
Biphenylid 3	
C(25)-C(30)	138.9(6)
C(25)-C(26)	141.4(6)
C(25)-C(31)	150.4(6)
C(26)-C(27)	141.3(6)
C(26)-Li(1)	224.3(8)
C(27)-C(28)	139.1(6)
C(28)-C(29)	137.3(8)
C(29)-C(30)	138.6(8)
C(31)-C(36)	140.4(6)
C(31)-C(32)	143.0(6)

Bindung	Länge [pm]
C(87)-C(88)	139.4(6)
C(88)-C(89)	138.5(9)
C(89)-C(90)	137.1(9)
C(91)-C(96)	139.6(7)
C(91)-C(92)	143.0(6)
C(92)-C(93)	140.8(6)
C(92)-Li(6)	229.6(7)
C(93)-C(94)	138.7(6)
C(94)-C(95)	138.5(8)
C(95)-C(96)	139.9(8)
Biphenylid 7	
C(121)-C(126)	138.7(6)
C(121)-C(122)	141.3(6)
C(121)-C(127)	150.4(5)
C(122)-C(123)	142.4(6)
C(122)-Li(8)	237.5(10)
C(122)-Li(7)	240.8(13)
C(123)-C(125)	137.7(6)
C(124)-C(125)	136.2(6)
C(124)-C(126)	138.6(6)
C(127)-C(132)	139.8(6)
C(127)-C(128)	141.3(5)
C(128)-C(129)	141.5(5)
C(129)-C(130)	139.5(6)
C(130)-C(131)	137.2(7)
C(131)-C(132)	139.1(7)
Biphenylid 8	
C(133)-C(138)	139.6(6)
C(133)-C(134)	143.1(6)
C(133)-C(139)	148.5(5)
C(134)-C(135)	140.7(5)
C(134)-Li(8)	225.6(9)
C(135)-C(136)	139.6(6)
C(136)-C(137)	137.8(7)
C(137)-C(138)	140.0(6)
C(139)-C(144)	140.6(6)
C(139)-C(140)	141.9(6)
C(140)-C(141)	141.7(5)
C(140)-Li(9)	233.0(9)
C(141)-C(142)	138.8(7)
C(142)-C(143)	137.1(7)
C(143)-C(144)	138.8(6)
Biphenylid 9	
C(145)-C(150)	139.7(8)
C(145)-C(146)	141.9(7)
C(145)-C(151)	148.5(7)
C(146)-C(147)	141.0(6)
C(146)-Li(7)	228.5(10)
C(147)-C(148)	138.9(8)
C(148)-C(149)	137.3(10)
C(149)-C(150)	139.8(9)
C(151)-C(156)	140.5(7)

Bindung	Länge [pm]
C(32)-C(33)	140.7(6)
C(32)-Li(3)	229.1(7)
C(33)-C(34)	139.6(6)
C(34)-C(35)	137.6(8)
C(35)-C(36)	139.1(8)
Biphenylid 4	
C(61)-C(66)	139.1(5)
C(61)-C(62)	141.8(5)
C(61)-C(67)	149.3(5)
C(62)-C(63)	140.8(5)
C(62)-Li(4)	224.1(8)
C(63)-C(64)	139.2(6)
C(64)-C(65)	137.4(7)
C(65)-C(66)	138.6(7)
C(67)-C(72)	139.9(6)
C(67)-C(68)	142.2(5)
C(68)-C(69)	139.9(5)
C(68)-Li(5)	225.1(8)
C(69)-C(70)	138.5(6)
C(70)-C(71)	138.4(7)
C(71)-C(72)	138.3(7)
Biphenyli 5	
C(73)-C(78)	139.6(5)
C(73)-C(74)	143.3(5)
C(73)-C(79)	150.5(5)

Bindung	Länge [pm]
C(151)-C(152)	143.5(7)
C(152)-C(153)	141.1(6)
C(152)-Li(9)	227.4(8)
C(153)-C(154)	138.0(8)
C(154)-C(155)	138.4(9)
C(155)-C(156)	138.8(8)
Li-O-Abstände	
O(1)-Li(1)	197.7(7)
O(2)-Li(1)	194.3(8)
O(3)-Li(2)	196.8(7)
O(4)-Li(2)	192.2(8)
O(5)-Li(3)	196.1(8)
O(6)-Li(3)	198.2(7)
O(7)-Li(4)	194.9(8)
O(8)-Li(4)	194.9(7)
O(9)-Li(5)	195.6(7)
O(10)-Li(5)	193.8(7)
O(11)-Li(6)	196.8(7)
O(12)-Li(6)	195.3(7)
O(13)-Li(7)	195.8(10)
O(14)-Li(7)	193.9(9)
O(15)-Li(8)	193.6(10)
O(16)-Li(8)	194.1(9)
O(17)-Li(9)	193.9(7)
O(18)-Li(9)	194.3(8)

Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung 12

Winkel	[°]
C(8)-Gd(1)-C(20)	99.80(13)
C(8)-Gd(1)-C(26)	115.81(13)
C(20)-Gd(1)-C(26)	137.93(12)
C(8)-Gd(1)-C(32)	97.11(13)
C(20)-Gd(1)-C(32)	86.33(12)
C(26)-Gd(1)-C(32)	68.48(13)
C(8)-Gd(1)-C(14)	133.91(13)
C(20)-Gd(1)-C(14)	68.83(13)
C(26)-Gd(1)-C(14)	98.08(13)
C(32)-Gd(1)-C(14)	125.06(12)
C(8)-Gd(1)-C(2)	67.38(12)
C(20)-Gd(1)-C(2)	132.26(12)
C(26)-Gd(1)-C(2)	84.21(12)
C(32)-Gd(1)-C(2)	139.11(11)
C(14)-Gd(1)-C(2)	87.33(12)
C(80)-Gd(2)-C(86)	98.90(13)
C(80)-Gd(2)-C(62)	98.71(13)
C(86)-Gd(2)-C(62)	85.38(12)
C(80)-Gd(2)-C(92)	122.73(13)
C(86)-Gd(2)-C(92)	68.34(14)
C(62)-Gd(2)-C(92)	132.93(12)
C(80)-Gd(2)-C(68)	131.16(12)

Winkel	[°]
C(62)-C(61)-C(67)	117.6(3)
C(63)-C(62)-C(61)	114.8(4)
C(64)-C(63)-C(62)	123.7(4)
C(65)-C(64)-C(63)	119.4(4)
C(64)-C(65)-C(66)	119.2(4)
C(65)-C(66)-C(61)	121.3(4)
C(72)-C(67)-C(68)	121.2(4)
C(72)-C(67)-C(61)	120.1(4)
C(68)-C(67)-C(61)	118.7(3)
C(69)-C(68)-C(67)	114.8(3)
C(70)-C(69)-C(68)	124.4(4)
C(71)-C(70)-C(69)	119.2(4)
C(72)-C(71)-C(70)	119.2(4)
C(71)-C(72)-C(67)	121.2(4)
Biphenylid 5	
C(78)-C(73)-C(74)	120.8(3)
C(78)-C(73)-C(79)	120.6(3)
C(74)-C(73)-C(79)	118.6(3)
C(75)-C(74)-C(73)	113.7(3)
C(76)-C(75)-C(74)	125.1(4)
C(77)-C(76)-C(75)	119.3(4)
C(76)-C(77)-C(78)	119.0(4)

Winkel	[°]
C(86)-Gd(2)-C(68)	125.03(12)
C(62)-Gd(2)-C(68)	68.27(12)
C(92)-Gd(2)-C(68)	95.17(12)
C(80)-Gd(2)-C(74)	67.86(12)
C(86)-Gd(2)-C(74)	140.04(12)
C(62)-Gd(2)-C(74)	132.64(11)
C(92)-Gd(2)-C(74)	86.98(12)
C(68)-Gd(2)-C(74)	86.68(11)
C(128)-Gd(3)-C(140)	99.68(13)
C(128)-Gd(3)-C(134)	129.16(14)
C(140)-Gd(3)-C(134)	68.23(13)
C(128)-Gd(3)-C(152)	98.94(14)
C(140)-Gd(3)-C(152)	85.69(15)
C(134)-Gd(3)-C(152)	127.32(13)
C(128)-Gd(3)-C(146)	120.22(14)
C(140)-Gd(3)-C(146)	134.24(13)
C(134)-Gd(3)-C(146)	98.28(14)
C(152)-Gd(3)-C(146)	67.91(15)
C(128)-Gd(3)-C(122)	67.44(13)
C(140)-Gd(3)-C(122)	132.95(15)
C(134)-Gd(3)-C(122)	85.19(14)
C(152)-Gd(3)-C(122)	139.54(15)
C(146)-Gd(3)-C(122)	85.91(15)
Biphenylid 1	
C(6)-C(1)-C(2)	121.3(4)
C(6)-C(1)-C(7)	120.1(4)
C(2)-C(1)-C(7)	118.5(3)
C(4)-C(3)-C(2)	124.9(4)
C(5)-C(4)-C(3)	118.9(4)
C(4)-C(5)-C(6)	119.5(4)
C(5)-C(6)-C(1)	121.3(4)
C(12)-C(7)-C(8)	121.7(4)
C(12)-C(7)-C(1)	120.2(4)
C(8)-C(7)-C(1)	118.1(3)
C(9)-C(8)-C(7)	115.5(4)
C(9)-C(8)-Gd(1)	123.6(3)
C(7)-C(8)-Gd(1)	120.9(3)
C(10)-C(9)-C(8)	122.7(4)
C(11)-C(10)-C(9)	120.2(4)
C(10)-C(11)-C(12)	119.0(4)
C(11)-C(12)-C(7)	120.9(5)
Biphenylid 2	
C(18)-C(13)-C(14)	122.4(4)
C(18)-C(13)-C(19)	119.8(4)
C(14)-C(13)-C(19)	117.8(3)
C(15)-C(14)-C(13)	114.1(4)
C(16)-C(15)-C(14)	124.5(5)
C(17)-C(16)-C(15)	119.1(5)
C(16)-C(17)-C(18)	119.9(4)
C(17)-C(18)-C(13)	120.0(5)
C(24)-C(19)-C(20)	121.8(4)
C(24)-C(19)-C(13)	120.2(4)

Winkel	[°]
C(77)-C(78)-C(73)	122.0(4)
C(84)-C(79)-C(80)	121.1(4)
C(84)-C(79)-C(73)	120.4(4)
C(80)-C(79)-C(73)	118.4(3)
C(81)-C(80)-C(79)	114.8(3)
C(82)-C(81)-C(80)	124.3(4)
C(81)-C(82)-C(83)	119.0(4)
C(84)-C(83)-C(82)	119.1(4)
C(83)-C(84)-C(79)	121.7(4)
Biphenylid 6	
C(90)-C(85)-C(86)	120.6(5)
C(90)-C(85)-C(91)	120.4(4)
C(86)-C(85)-C(91)	118.9(4)
C(87)-C(86)-C(85)	115.4(4)
C(88)-C(87)-C(86)	124.3(5)
C(89)-C(88)-C(87)	118.5(5)
C(90)-C(89)-C(88)	119.7(4)
C(89)-C(90)-C(85)	121.4(5)
C(96)-C(91)-C(92)	120.9(5)
C(96)-C(91)-C(85)	121.3(4)
C(92)-C(91)-C(85)	117.8(4)
C(93)-C(92)-C(91)	114.4(4)
C(94)-C(93)-C(92)	125.4(5)
C(95)-C(94)-C(93)	118.4(6)
C(94)-C(95)-C(96)	119.4(6)
C(91)-C(96)-C(95)	121.4(5)
Biphenylid 7	
C(126)-C(121)-C(122)	121.0(4)
C(126)-C(121)-C(127)	120.5(4)
C(122)-C(121)-C(127)	118.4(4)
C(121)-C(122)-C(123)	113.7(4)
C(125)-C(123)-C(122)	125.1(4)
C(125)-C(124)-C(126)	119.4(4)
C(124)-C(125)-C(123)	118.7(4)
C(124)-C(126)-C(121)	122.0(4)
C(132)-C(127)-C(128)	120.9(4)
C(132)-C(127)-C(121)	120.7(4)
C(128)-C(127)-C(121)	118.4(3)
C(127)-C(128)-C(129)	116.0(4)
C(130)-C(129)-C(128)	122.7(4)
C(131)-C(130)-C(129)	119.8(4)
C(130)-C(131)-C(132)	119.6(4)
C(131)-C(132)-C(127)	121.1(4)
Biphenylid 8	
C(138)-C(133)-C(134)	121.7(4)
C(138)-C(133)-C(139)	120.7(4)
C(134)-C(133)-C(139)	117.6(4)
C(135)-C(134)-C(133)	114.5(4)
C(136)-C(135)-C(134)	124.5(4)
C(137)-C(136)-C(135)	118.7(4)
C(136)-C(137)-C(138)	120.1(4)
C(133)-C(138)-C(137)	120.4(4)

Winkel	[°]
C(20)-C(19)-C(13)	118.1(3)
C(21)-C(20)-C(19)	114.6(4)
C(22)-C(21)-C(20)	124.2(4)
C(21)-C(22)-C(23)	119.1(5)
Biphenylid 3	
C(24)-C(23)-C(22)	119.3(4)
C(23)-C(24)-C(19)	121.0(5)
C(30)-C(25)-C(26)	122.0(4)
C(30)-C(25)-C(31)	120.8(4)
C(26)-C(25)-C(31)	117.2(4)
C(27)-C(26)-C(25)	114.1(4)
C(28)-C(27)-C(26)	124.2(5)
C(29)-C(28)-C(27)	119.2(5)
C(28)-C(29)-C(30)	119.2(4)
C(29)-C(30)-C(25)	121.2(5)
C(36)-C(31)-C(32)	121.6(4)
C(36)-C(31)-C(25)	120.0(4)
C(32)-C(31)-C(25)	118.4(3)
C(33)-C(32)-C(31)	114.5(4)
C(34)-C(33)-C(32)	124.2(4)
C(35)-C(34)-C(33)	119.3(5)
C(34)-C(35)-C(36)	119.8(4)
C(35)-C(36)-C(31)	120.6(4)
Biphenylid 4	
C(66)-C(61)-C(62)	121.4(4)
C(66)-C(61)-C(67)	121.0(3)

Winkel	[°]
C(144)-C(139)-C(140)	122.0(4)
C(144)-C(139)-C(133)	119.7(4)
C(140)-C(139)-C(133)	118.3(4)
C(141)-C(140)-C(139)	113.9(4)
C(142)-C(141)-C(140)	124.3(4)
C(143)-C(142)-C(141)	119.6(4)
C(142)-C(143)-C(144)	119.5(4)
C(143)-C(144)-C(139)	120.5(4)
C(150)-C(145)-C(146)	121.7(5)
Biphenylid 9	
C(150)-C(145)-C(151)	120.2(5)
C(146)-C(145)-C(151)	118.1(4)
C(147)-C(146)-C(145)	114.4(5)
C(148)-C(147)-C(146)	124.7(6)
C(149)-C(148)-C(147)	118.7(5)
C(148)-C(149)-C(150)	120.0(6)
C(145)-C(150)-C(149)	120.4(6)
C(156)-C(151)-C(152)	121.5(5)
C(156)-C(151)-C(145)	120.6(5)
C(152)-C(151)-C(145)	117.8(4)
C(153)-C(152)-C(151)	114.5(5)
C(154)-C(153)-C(152)	124.1(6)
C(153)-C(154)-C(155)	119.6(5)
C(154)-C(155)-C(156)	119.9(5)
C(155)-C(156)-C(151)	120.2(6)

Ausgewählte Torsionswinkel in [°] der Verbindung 12

[°]	Torsionswinkel
-179.65 (0.50)	C1 - C2 - C7 - C8
34.66 (0.55)	C14 - C13 - C19 - C20
-30.50 (0.52)	C26 - C25 - C31 - C32
-6.59 (0.54)	C74 - C73 - C79 - C80
-31.98 (0.50)	C62 - C61 - C67 - C68
27.99 (0.55)	C86 - C85 - C91 - C92
32.65 (0.55)	C146 - C145 - C151 - C152
-31.64 (0.55)	C134 - C133 - C139 - C140
9.53 (0.63)	C122 - C121 - C127 - C128

6.3.3 Daten der Verbindung $[Li(Et_2O)_3]_2[Yb_4(biph)_2Br_8O]\cdot Et_2O$ 13

Summenformel	$C_{52}H_{76}Br_8Li_2O_8Yb_4$
Molmasse	2174.45
Temperatur	233(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	a = 15.254(3) Å α = 90° b = 18.435(4) Å β = 98.42(2)° c = 27.407(6) Å γ = 90°
Volumen	7624(3) $Å^3$
Formeleinheit	4
Röntgenographische-Dichte	1.894 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	9.093 mm^{-1}
F(000)	4072
Messbereich θ	1.34° to 25.93°
Indexbereiche	-18<=h<=18, -22<=k<=19, -33<=l<=33
Gemessene Reflexe	66087
Unabhängige Reflexe	14769
R_{int}	0.3212
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	6325
Vollständigkeit bis θ = 24.90	99.3 %
Absorptionskorrektur	-
Max. und min. Transmission	-
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	66087 / 0 / 314
Goodness-of-fit on F^2	1.121
Endgültige R-Werte	R1 = 0.1321, *w*R2 = 0.2459
R-Werte über alle Daten	R1 = 0.2481, *w*R2 = 0.3356
Größter Elektronendichteüber-schuss und -lücke	1.654 und –1.609 $e.A^{-3}$

Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [Å^2] für 13

Atom	x	y	z	U_{eg}
Li(1)	-0.311(5)	-0.273(5)	-0.038(3)	0.13(2)
Li(2)	0.213(3)	-0.074(3)	0.2984(17)	0.072(13)
Yb(1)	-0.0913(1)	-0.0549(1)	0.1918(1)	0.0805(4)
Yb(2)	-0.1871(1)	0.0446(1)	0.1066(1)	0.0797(4)
Yb(3)	-0.2833(1)	-0.1434(1)	0.1148(1)	0.0743(4)
Yb(4)	-0.3347(1)	-0.0317(1)	0.1932(1)	0.0793(4)
Br(5)	-0.2592(2)	-0.0569(2)	0.0335(1)	0.0849(9)
Br(6)	-0.1172(3)	-0.1982(2)	0.1563(1)	0.1041(12)
Br(7)	-0.3248(3)	-0.2658(2)	0.0605(1)	0.1068(13)
Br(8)	-0.3279(3)	0.1060(2)	0.1472(1)	0.0987(11)
Br(9)	-0.1786(4)	0.1520(2)	0.0423(1)	0.1201(15)
Br(10)	-0.1915(3)	-0.0380(3)	0.2700(1)	0.1167(14)
Br(12)	0.0585(3)	-0.0897(3)	0.2517(2)	0.161(2)
Br(18)	-0.4560(4)	0.0088(3)	0.2484(2)	0.1384(18)
O(1)	-0.2269(11)	-0.0452(10)	0.1500(8)	0.076(5)
O(2)	-0.192(2)	-0.269(2)	-0.0436(13)	0.153(11)
O(3)	-0.3904(19)	-0.1979(16)	-0.0651(10)	0.121(9)
O(4)	-0.356(2)	-0.372(2)	-0.0600(15)	0.169(13)
O(5)	0.244(3)	0.025(2)	0.3222(14)	0.173(14)
O(6)	0.2116(18)	-0.1348(16)	0.3591(10)	0.119(8)
O(7)	0.290(3)	-0.115(2)	0.2585(15)	0.179(14)
C(1)	-0.4322(13)	-0.1857(11)	0.1741(7)	0.083(9)
C(2)	-0.3449(14)	-0.1677(10)	0.1918(8)	0.075(8)
C(3)	-0.2972(11)	-0.2086(13)	0.2293(8)	0.099(11)
C(4)	-0.3368(15)	-0.2674(12)	0.2490(7)	0.111(12)
C(5)	-0.4242(15)	-0.2855(11)	0.2313(8)	0.098(10)
C(6)	-0.4719(11)	-0.2446(12)	0.1938(8)	0.093(10)
C(7)	-0.4773(14)	-0.1387(11)	0.1343(7)	0.082(9)
C(8)	-0.4292(10)	-0.0827(11)	0.1169(7)	0.072(8)
C(9)	-0.4689(14)	-0.0383(10)	0.0790(7)	0.083(9)
C(10)	-0.5567(14)	-0.0498(12)	0.0585(7)	0.099(11)
C(11)	-0.6048(11)	-0.1058(13)	0.0759(8)	0.107(12)
C(12)	-0.5651(14)	-0.1502(11)	0.1138(8)	0.096(10)
C(13)	0.0012(14)	0.0865(12)	0.1675(7)	0.076(8)
C(14)	-0.0818(12)	0.0820(11)	0.1825(7)	0.067(7)
C(15)	-0.1027(13)	0.1270(13)	0.2198(8)	0.089(10)
C(16)	-0.0406(19)	0.1765(13)	0.2421(8)	0.124(14)
C(17)	0.0424(17)	0.1810(14)	0.2271(10)	0.151(18)
C(18)	0.0633(12)	0.1360(15)	0.1898(10)	0.136(15)
C(19)	0.0219(16)	0.0368(12)	0.1279(7)	0.081(8)
C(20)	-0.0385(13)	-0.0182(13)	0.1132(8)	0.094(10)
C(21)	-0.0239(15)	-0.0654(11)	0.0756(8)	0.088(9)
C(22)	0.0512(17)	-0.0575(14)	0.0528(8)	0.125(14)
C(23)	0.1116(14)	-0.0025(16)	0.0676(10)	0.128(14)
C(24)	0.0970(15)	0.0447(13)	0.1051(10)	0.130(15)
C(50)	-0.400(5)	-0.395(4)	-0.110(3)	0.22(3)
C(51)	-0.332(5)	-0.140(4)	-0.095(2)	0.20(3)
C(52)	-0.466(4)	-0.166(4)	-0.039(2)	0.17(2)

Atom	x	y	z	U_{eg}
C(53)	-0.526(4)	-0.217(4)	-0.040(2)	0.20(3)
C(54)	-0.060(5)	-0.270(4)	0.018(3)	0.24(3)
C(55)	-0.130(5)	-0.223(4)	-0.018(3)	0.22(3)
C(56)	-0.407(8)	-0.355(7)	-0.148(5)	0.39(7)
C(57)	-0.314(5)	-0.438(4)	-0.022(3)	0.23(3)
C(58)	-0.401(6)	-0.140(5)	-0.128(3)	0.25(4)
C(59)	-0.414(6)	-0.446(5)	0.000(3)	0.30(5)
C(60)	0.163(3)	-0.204(3)	0.3528(17)	0.133(15)
C(61)	0.079(4)	-0.195(4)	0.370(2)	0.19(2)
C(62)	0.244(6)	-0.110(5)	0.410(3)	0.24(4)
C(63)	0.318(7)	-0.144(5)	0.418(3)	0.29(5)
C(64)	0.284(6)	-0.096(5)	0.205(3)	0.26(4)
C(65)	0.279(6)	-0.025(6)	0.199(3)	0.29(5)
C(66)	0.373(7)	-0.180(6)	0.284(4)	0.28(5)
C(67)	0.330(7)	-0.230(6)	0.265(4)	0.33(6)
C(68)	0.329(9)	0.053(7)	0.318(4)	0.34(6)
C(69)	0.386(5)	0.055(4)	0.354(3)	0.23(3)
C(70)	0.123(7)	0.077(6)	0.348(4)	0.31(5)
C(71)	0.184(9)	0.074(7)	0.325(4)	0.34(6)
C(110)	-0.159(9)	-0.309(8)	-0.085(5)	0.38(7)
C(111)	-0.165(6)	-0.293(5)	-0.133(3)	0.25(4)
O(8)	-0.636(5)	-0.343(4)	0.086(3)	0.32(3)
C(80)	-0.818(8)	-0.263(6)	0.098(4)	0.32(5)
C(82)	-0.753(6)	-0.348(5)	0.143(3)	0.23(3)
C(83)	-0.678(6)	-0.377(5)	0.132(3)	0.23(3)
C(85)	-0.730(5)	-0.295(4)	0.071(3)	0.20(3)

Ausgewählte Bindungslängen [pm] in 13:

Bindung	Länge [pm]
Li(1)-O(2)	185(9)
Li(1)-O(3)	191(9)
Li(1)-O(4)	200(9)
Li(1)-Br(7)	274(8)
Li(2)-O(7)	188(6)
Li(2)-O(5)	198(7)
Li(2)-O(6)	201(6)
Li(2)-Br(12)	252(5)
Yb(1)-O(1)	222.0(17)
Yb(1)-C(20)	250.3(19)
Yb(1)-C(14)	254(2)
Yb(1)-Br(12)	268.9(4)
Yb(1)-Br(6)	282.3(5)
Yb(1)-Br(10)	282.5(5)
Yb(1)-C(13)	308(2)
Yb(1)-C(19)	313(2)
Yb(1)-Yb(2)	315.5(2)
Yb(1)-Yb(3)	372.5(2)
Yb(1)-Yb(4)	374.2(2)
Yb(2)-O(1)	217(2)

Bindung	Länge [pm]
Yb(2)-Br(8)	279.8(4)
Yb(2)-Br(5)	284.3(4)
Yb(2)-C(19)	316(2)
Yb(2)-C(13)	320(2)
Yb(2)-Yb(4)	377.4(2)
Yb(2)-Yb(3)	378.2(2)
Yb(3)-O(1)	216.9(19)
Yb(3)-C(2)	247.3(19)
Yb(3)-C(8)	250.0(18)
Yb(3)-Br(7)	272.7(4)
Yb(3)-Br(5)	280.8(4)
Yb(3)-Br(6)	280.9(4)
Yb(3)-C(1)	308(2)
Yb(3)-C(7)	308(2)
Yb(3)-Yb(4)	315.6(2)
Yb(4)-O(1)	217.7(19)
Yb(4)-C(2)	251.1(19)
Yb(4)-C(8)	254.1(17)
Yb(4)-Br(18)	266.4(5)
Yb(4)-Br(10)	280.6(4)

Bindung	Länge [pm]
Yb(2)-C(20)	253(2)
Yb(2)-C(14)	253.0(17)
Yb(2)-Br(9)	266.8(4)

Bindung	Länge [pm]
Yb(4)-Br(8)	284.2(4)
Yb(4)-C(7)	319(2)

Ausgewählte Bindungswinkel [°] in 13:

Winkel	[°]
C(20)-Yb(1)-C(14)	67.3(7)
C(20)-Yb(1)-Br(12)	103.8(5)
C(14)-Yb(1)-Br(12)	104.0(4)
C(20)-Yb(1)-Br(6)	90.1(6)
C(14)-Yb(1)-Br(6)	154.3(4)
Br(12)-Yb(1)-Br(6)	92.91(17)
C(20)-Yb(1)-Br(10)	154.4(5)
C(14)-Yb(1)-Br(10)	90.7(5)
Br(12)-Yb(1)-Br(10)	93.95(18)
Br(6)-Yb(1)-Br(10)	107.56(14)
C(20)-Yb(1)-Yb(2)	51.5(5)
C(14)-Yb(1)-Yb(2)	51.4(4)
Br(12)-Yb(1)-Yb(2)	148.26(14)
Br(6)-Yb(1)-Yb(2)	105.22(9)
Br(10)-Yb(1)-Yb(2)	104.73(11)
C(20)-Yb(1)-Yb(3)	87.5(5)
C(14)-Yb(1)-Yb(3)	115.4(4)
Br(12)-Yb(1)-Yb(3)	140.24(15)
Br(6)-Yb(1)-Yb(3)	48.43(8)
Br(10)-Yb(1)-Yb(3)	90.62(10)
Yb(2)-Yb(1)-Yb(3)	66.10(5)
C(20)-Yb(1)-Yb(4)	115.0(5)
C(14)-Yb(1)-Yb(4)	87.7(4)
Br(12)-Yb(1)-Yb(4)	140.98(16)
Br(6)-Yb(1)-Yb(4)	91.25(10)
Br(10)-Yb(1)-Yb(4)	48.14(9)
Yb(2)-Yb(1)-Yb(4)	65.70(5)
Yb(3)-Yb(1)-Yb(4)	50.00(4)
C(20)-Yb(2)-C(14)	67.2(7)
C(20)-Yb(2)-Br(9)	104.9(5)
C(14)-Yb(2)-Br(9)	104.7(5)
C(20)-Yb(2)-Br(8)	152.8(5)
C(14)-Yb(2)-Br(8)	89.7(5)
Br(9)-Yb(2)-Br(8)	94.42(14)
C(20)-Yb(2)-Br(5)	89.9(5)
C(14)-Yb(2)-Br(5)	153.2(5)
Br(9)-Yb(2)-Br(5)	94.27(13)
Br(8)-Yb(2)-Br(5)	107.83(12)
C(20)-Yb(2)-Yb(1)	50.8(5)
C(14)-Yb(2)-Yb(1)	51.8(5)
Br(9)-Yb(2)-Yb(1)	149.19(13)
Br(8)-Yb(2)-Yb(1)	103.87(10)

Winkel	[°]
Br(7)-Yb(3)-Br(5)	94.79(12)
C(2)-Yb(3)-Br(6)	91.3(5)
C(8)-Yb(3)-Br(6)	154.9(4)
Br(7)-Yb(3)-Br(6)	92.63(14)
Br(5)-Yb(3)-Br(6)	108.09(13)
C(2)-Yb(3)-Yb(4)	51.3(5)
C(8)-Yb(3)-Yb(4)	51.8(4)
Br(5)-Yb(3)-Yb(4)	104.16(9)
Br(6)-Yb(3)-Yb(4)	105.01(10)
C(2)-Yb(3)-Yb(1)	87.8(5)
C(8)-Yb(3)-Yb(1)	114.9(4)
Br(7)-Yb(3)-Yb(1)	140.52(11)
Br(5)-Yb(3)-Yb(1)	91.04(9)
Br(6)-Yb(3)-Yb(1)	48.77(9)
Yb(4)-Yb(3)-Yb(1)	65.29(5)
C(2)-Yb(3)-Yb(2)	114.6(4)
C(8)-Yb(3)-Yb(2)	86.9(5)
Br(7)-Yb(3)-Yb(2)	141.90(10)
Br(5)-Yb(3)-Yb(2)	48.39(8)
Br(6)-Yb(3)-Yb(2)	91.10(10)
Yb(4)-Yb(3)-Yb(2)	65.18(5)
Yb(1)-Yb(3)-Yb(2)	49.70(4)
C(2)-Yb(4)-C(8)	65.9(7)
C(2)-Yb(4)-Br(18)	104.0(5)
C(8)-Yb(4)-Br(18)	102.4(4)
C(2)-Yb(4)-Br(10)	90.6(5)
C(8)-Yb(4)-Br(10)	152.7(5)
Br(18)-Yb(4)-Br(10)	96.56(16)
C(2)-Yb(4)-Br(8)	153.0(5)
C(8)-Yb(4)-Br(8)	91.1(5)
Br(18)-Yb(4)-Br(8)	94.31(16)
Br(10)-Yb(4)-Br(8)	107.11(14)
C(2)-Yb(4)-Yb(3)	50.2(5)
C(8)-Yb(4)-Yb(3)	50.7(4)
Br(18)-Yb(4)-Yb(3)	146.34(14)
Br(10)-Yb(4)-Yb(3)	103.90(11)
Br(8)-Yb(4)-Yb(3)	104.59(9)
C(2)-Yb(4)-Yb(1)	86.9(5)
C(8)-Yb(4)-Yb(1)	113.2(4)
Br(18)-Yb(4)-Yb(1)	144.14(13)
Br(10)-Yb(4)-Yb(1)	48.58(10)
Br(8)-Yb(4)-Yb(1)	89.82(9)

Winkel	[°]
Br(5)-Yb(2)-Yb(1)	103.20(9)
C(20)-Yb(2)-Yb(4)	113.3(5)
C(14)-Yb(2)-Yb(4)	87.2(5)
Br(9)-Yb(2)-Yb(4)	141.59(12)
Br(8)-Yb(2)-Yb(4)	48.50(9)
Br(5)-Yb(2)-Yb(4)	89.59(8)
Yb(1)-Yb(2)-Yb(4)	64.66(5)
C(20)-Yb(2)-Yb(3)	85.9(5)
C(14)-Yb(2)-Yb(3)	114.0(5)
Br(9)-Yb(2)-Yb(3)	140.95(11)
Br(8)-Yb(2)-Yb(3)	91.13(10)
Br(5)-Yb(2)-Yb(3)	47.58(7)
Yb(1)-Yb(2)-Yb(3)	64.20(5)
Yb(4)-Yb(2)-Yb(3)	49.37(4)
C(2)-Yb(3)-C(8)	67.1(7)
C(2)-Yb(3)-Br(7)	103.2(5)
C(8)-Yb(3)-Br(7)	104.3(4)
C(2)-Yb(3)-Br(5)	152.9(5)
C(8)-Yb(3)-Br(5)	89.1(5)

Winkel	[°]
Yb(3)-Yb(4)-Yb(1)	64.71(5)
C(2)-Yb(4)-Yb(2)	113.8(5)
C(8)-Yb(4)-Yb(2)	86.5(4)
Br(18)-Yb(4)-Yb(2)	141.35(14)
Br(10)-Yb(4)-Yb(2)	90.95(10)
Br(8)-Yb(4)-Yb(2)	47.51(9)
Yb(3)-Yb(4)-Yb(2)	65.46(5)
Yb(1)-Yb(4)-Yb(2)	49.64(4)
Yb(3)-Br(5)-Yb(2)	84.03(9)
Yb(3)-Br(6)-Yb(1)	82.80(12)
Yb(3)-Br(7)-Li(1)	122.2(18)
Yb(2)-Br(8)-Yb(4)	83.99(11)
Yb(4)-Br(10)-Yb(1)	83.29(11)
Li(2)-Br(12)-Yb(1)	158.1(12)
Yb(3)-C(2)-Yb(4)	78.6(5)
Yb(3)-C(8)-Yb(4)	77.5(4)
Yb(2)-C(14)-Yb(1)	76.9(5)
Yb(1)-C(20)-Yb(2)	77.7(5)

6.3.4 Daten der Verbindung <u>14a</u>: [[Li{Yb(biph)$_3$}{Li(tmeda)}]$_2$μ-(tmeda)]

Summenformel	C_{51} H_{64} Li_3 N_5 Yb
Molmasse	940.93
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n,
Gitterkonstanten	a = 22.6366(11) Å α = 90°.
	b = 10.0883(7) Å β = 115.102(3)°
	c = 23.3662(10) Å γ = 90°
Volumen	4832.1(5) Å^3
Formeleinheit	4
Röntgenographische-Dichte	1.293 mg/m^3
Absorptionskoeffizient	1.973 mm^1
F(000)	1936
Messbereich θ	1.65° to 24.80°
Indexbereiche	-26<=h<=26, -11<=k<=11, -27<=l<=26

Gemessene Reflexe	25853
Unabhängige Reflexe	8148
R_{int}	0.1010
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	4973
Vollständigkeit bis θ = 24.80	98.0%
Absorptionskorrektur	Numerisch
Max. und min. Transmission	0.8248 und 0.6116
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	8148 / 0 / 472
Goodness-of-fit on F^2	0.853
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0428, *w*R2 = 0.0766
R-Werte über alle Daten	R1 = 0.0846, *w*R2 = 0.0832
Größter Elektronendichteüber-schuss und -lücke	1.112 and -1.254 e.A^{-3}

Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [Å^2] für 14a

Atom	X	Y	z	U_{eg}
Yb(1)	0.7423(1)	0.1545(1)	0.5013(1)	0.02577(8)
Li(1)	0.8054(5)	0.2288(13)	0.4110(6)	0.041(3)
Li(2)	0.8239(5)	-0.0193(12)	0.6205(6)	0.040(3)
Li(3)	0.6167(4)	0.1440(15)	0.4974(6)	0.044(3)
N(2)	0.7799(3)	0.1002(6)	0.3342(3)	0.0445(16)
N(3)	0.8760(2)	0.1013(6)	0.7037(3)	0.0415(17)
C(1A)	0.6398(5)	0.2621(14)	0.3622(6)	0.025(3)
C(2A)	0.7054(4)	0.2883(11)	0.4033(6)	0.017(4)
C(3A)	0.7267(7)	0.4195(16)	0.3992(9)	0.035(6)
C(4A)	0.6887(6)	0.5169(15)	0.3560(7)	0.043(3)
C(5A)	0.6243(5)	0.4847(14)	0.3167(7)	0.043(3)
C(6A)	0.6002(5)	0.3585(14)	0.3184(6)	0.038(3)
C(7A)	0.6166(5)	0.1289(19)	0.3656(6)	0.047(5)
C(8A)	0.6430(8)	0.0508(10)	0.4220(5)	0.027(7)
C(9A)	0.6146(7)	-0.0736(12)	0.4199(9)	0.038(6)
C(10A)	0.5654(6)	-0.1266(13)	0.3651(6)	0.047(3)
C(11A)	0.5442(6)	-0.0585(13)	0.3107(6)	0.051(4)
C(12A)	0.5669(5)	0.0688(13)	0.3076(6)	0.040(3)
C(1B)	0.6422(10)	0.2298(17)	0.3546(11)	0.046(10)
C(2B)	0.7030(10)	0.278(2)	0.3959(10)	0.08(2)
C(3B)	0.7213(8)	0.406(2)	0.3887(10)	0.041(14)
C(4B)	0.6790(8)	0.4861(16)	0.3402(10)	0.033(7)
C(5B)	0.6182(7)	0.4379(18)	0.2989(8)	0.042(7)
C(6B)	0.5999(7)	0.3097(19)	0.3061(9)	0.057(9)

Atom	X	Y	z	U_{eg}
C(7B)	0.6161(3)	0.1022(11)	0.3598(5)	0.020(8)
C(8B)	0.6357(2)	0.0526(10)	0.4206(5)	0.05(2)
C(9B)	0.6229(3)	-0.0786(11)	0.4296(5)	0.063(19)
C(10B)	0.5905(4)	-0.1603(12)	0.3777(6)	0.044(6)
C(11B)	0.5709(4)	-0.1107(13)	0.3169(6)	0.058(8)
C(12B)	0.5837(4)	0.0205(13)	0.3079(5)	0.066(9)
C(13)	0.9013(2)	0.1306(4)	0.5412(3)	0.0301(17)
C(14)	0.8551(2)	0.2368(4)	0.5247(2)	0.0300(16)
C(15)	0.8819(2)	0.3628(4)	0.5468(3)	0.0328(16)
C(16)	0.9481(3)	0.3843(7)	0.5834(4)	0.044(2)
C(17)	0.9911(3)	0.2799(8)	0.5995(4)	0.040(2)
C(18)	0.9684(2)	0.1530(9)	0.5785(3)	0.0362(15)
C(19)	0.8764(3)	-0.0043(6)	0.5209(3)	0.0281(16)
C(20)	0.8161(3)	-0.0406(6)	0.5211(3)	0.0286(16)
C(21)	0.7952(3)	-0.1714(7)	0.4994(3)	0.0353(17)
C(22)	0.8295(3)	-0.2590(8)	0.4794(4)	0.046(2)
C(23)	0.8880(3)	-0.2184(8)	0.4797(4)	0.047(2)
C(24)	0.9114(3)	-0.0940(7)	0.5001(4)	0.0380(19)
C(25A)	0.6808(8)	0.2934(11)	0.5932(7)	0.034(6)
C(26A)	0.6809(6)	0.3139(14)	0.5336(7)	0.030(7)
C(27A)	0.6704(6)	0.4469(11)	0.5120(7)	0.033(4)
C(28A)	0.6606(6)	0.5536(11)	0.5461(6)	0.038(3)
C(29A)	0.6622(6)	0.5289(13)	0.6036(7)	0.050(3)
C(30A)	0.6701(7)	0.4003(13)	0.6279(8)	0.056(4)
C(25B)	0.6903(3)	0.2905(4)	0.5997(3)	0.032(13)
C(26B)	0.6849(6)	0.3263(5)	0.5402(4)	0.035(16)
C(27B)	0.6825(7)	0.4595(6)	0.5240(6)	0.031(8)
C(28B)	0.6855(6)	0.5567(4)	0.5673(7)	0.037(6)
C(29B)	0.6909(5)	0.5209(4)	0.6268(6)	0.045(7)
C(30B)	0.6933(4)	0.3877(5)	0.6429(4)	0.037(7)
C(31)	0.6883(2)	0.1506(4)	0.6176(2)	0.0299(14)
C(32)	0.7133(2)	0.0589(4)	0.5873(2)	0.0295(16)
C(33)	0.7132(2)	-0.0727(4)	0.6076(3)	0.0318(17)
C(34)	0.6950(3)	-0.1089(7)	0.6556(4)	0.0399(19)
C(35)	0.6691(3)	-0.0164(8)	0.6818(4)	0.0410(19)
C(36)	0.6651(3)	0.1132(8)	0.6617(4)	0.041(2)
C(37A)	0.9422(7)	0.2820(17)	0.4314(8)	0.037(5)
C(38A)	0.8783(6)	0.4590(16)	0.3823(9)	0.058(4)
N(1A)	0.8779(5)	0.3147(14)	0.3861(6)	0.034(5)
C(39A)	0.8619(9)	0.256(2)	0.3234(10)	0.066(6)
C(40A)	0.8366(7)	0.1139(18)	0.3201(9)	0.052(5)
C(37B)	0.9426(12)	0.254(3)	0.4224(13)	0.024(7)
C(38B)	0.8680(10)	0.435(2)	0.3537(14)	0.035(6)
N(1B)	0.8758(11)	0.294(3)	0.3728(15)	0.034(8)
C(39B)	0.8648(11)	0.212(3)	0.3215(12)	0.028(6)
C(40B)	0.8444(12)	0.072(3)	0.3298(15)	0.037(7)
C(41)	0.7254(3)	0.1556(11)	0.2782(3)	0.060(2)
C(42)	0.7637(4)	-0.0387(9)	0.3443(5)	0.065(3)
C(43)	0.8357(3)	0.1209(7)	0.7377(4)	0.043(2)
C(44)	0.8987(4)	0.2320(9)	0.6933(4)	0.058(2)
C(45A)	0.9326(9)	0.039(2)	0.7381(10)	0.046(6)

Atom	X	Y	z	U_{eg}
C(46A)	0.9162(8)	-0.109(2)	0.7406(9)	0.040(5)
N(4A)	0.8884(7)	-0.1690(19)	0.6790(8)	0.035(5)
C(47A)	0.9379(7)	-0.1909(16)	0.6553(8)	0.027(4)
C(48A)	0.8551(10)	-0.294(2)	0.6816(11)	0.050(6)
C(45B)	0.9311(8)	-0.005(2)	0.7409(9)	0.033(5)
C(46B)	0.9067(8)	-0.150(2)	0.7349(9)	0.042(5)
N(4B)	0.8761(7)	-0.1929(16)	0.6685(7)	0.031(5)
C(47B)	0.9242(8)	-0.224(2)	0.6437(9)	0.041(5)
C(48B)	0.8420(9)	-0.317(2)	0.6640(11)	0.049(6)
C(49A)	0.4857(8)	0.0296(19)	0.4628(9)	0.033(5)
N(5A)	0.5211(6)	0.1547(17)	0.4712(8)	0.028(4)
C(50A)	0.5088(11)	0.252(3)	0.5138(12)	0.045(7)
C(51A)	0.4961(9)	0.217(2)	0.4068(11)	0.043(5)
C(49B)	0.4838(7)	0.0583(18)	0.4775(9)	0.031(5)
N(5B)	0.5189(8)	0.1838(19)	0.4814(9)	0.041(6)
C(50B)	0.5157(11)	0.265(3)	0.5308(12)	0.048(7)
C(51B)	0.4957(9)	0.250(2)	0.4214(10)	0.039(5)

Ausgewählte Bindungslängen [pm] in 14a:

Bindung	Länge [pm]
M-C- / M-M-Abstände	
Yb(1)-C(26A)	244.6(13)
Yb(1)-C(8A)	245.8(13)
Yb(1)-C(2A)	247.9(11)
Yb(1)-C(20)	249.5(6)
Yb(1)-C(14)	251.6(3)
Yb(1)-C(26B)	255.4(8)
Yb(1)-C(32)	255.4(4)
Yb(1)-C(2B)	255.9(17)
Yb(1)-C(8B)	256.3(4)
Yb(1)-Li(3)	280.9(9)
Yb(1)-Li(1)	310.0(12)
Yb(1)-Li(2)	314.3(12)
Li(1)-C(2B)	225(3)
Li(1)-C(2A)	227.4(14)
Li(1)-C(14)	240.6(14)
Li(2)-C(20)	226.4(15)
Li(2)-C(32)	241.7(10)
Li(2)-C(33)	245.3(11)
Li(3)-C(8B)	221.6(16)
Li(3)-C(8A)	228.8(18)
Li(3)-C(26A)	217(2)
Li(3)-C(26B)	233.6(16)
Li(3)-C(32)	245.7(12)
Biphenylid 1	
C(1A)-C(2A)	141.0(12)
C(1A)-C(6A)	142.1(15)
C(1A)-C(7A)	146(2)
C(2A)-C(3A)	142.5(16)

Bindung	Länge [pm]
C(4B)-C(5B)	139.0
C(5B)-C(6B)	139.0
C(7B)-C(8B)	139.0
C(7B)-C(12B)	139.0
C(8B)-C(9B)	139.0
C(9B)-C(10B)	139.0
C(10B)-C(11B)	139.0
C(11B)-C(12B)	139.0
C(15)-C(16)	139.1(7)
C(16)-C(17)	137.4(10)
C(17)-C(18)	138.9(11)
C(19)-C(20)	141.4(8)
C(19)-C(24)	141.9(9)
C(20)-C(21)	142.2(9)
C(21)-C(22)	138.2(9)
C(22)-C(23)	138.2(10)
C(23)-C(24)	136.7(10)
Biphenylid 3	
C(25A)-C(26A)	140.7(16)
C(25A)-C(30A)	143.2(16)
C(25A)-C(31)	153.2(13)
C(26A)-C(27A)	141.7(16)
C(27A)-C(28A)	141.3(16)
C(28A)-C(29A)	135.0(16)
C(29A)-C(30A)	139.7(18)
C(25B)-C(26B)	139.0
C(25B)-C(30B)	139.0
C(25B)-C(31)	147.8
C(26B)-C(27B)	139.0

Bindung	Länge [pm]
C(3A)-C(4A)	141.0(15)
C(4A)-C(5A)	139.3(16)
C(5A)-C(6A)	139.2(18)
C(7A)-C(8A)	143.1(16)
C(7A)-C(12A)	147.5(18)
C(8A)-C(9A)	140.1(14)
C(9A)-C(10A)	139.9(19)
C(10A)-C(11A)	134.3(16)
C(11A)-C(12A)	139.6(16)
C(1B)-C(2B)	139.0
C(1B)-C(6B)	139.0
C(1B)-C(7B)	144.3(18)
C(2B)-C(3B)	139.0
C(3B)-C(4B)	139.0
Biphenylid 2	
C(13)-C(18)	141.3(7)
C(13)-C(14)	143.1
C(13)-C(19)	147.2(8)
C(14)-C(15)	140.9

Bindung	Länge [pm]
C(27B)-C(28B)	139.0
C(28B)-C(29B)	139.0
C(29B)-C(30B)	139.0
C(31)-C(36)	139.2(8)
C(31)-C(32)	142.0
C(32)-C(33)	141.0
C(33)-C(34)	139.7(9)
C(34)-C(35)	137.6(10)
C(35)-C(36)	137.9(10)
Li-N-Abstände	
Li(1)-N(2)	208.8(15)
Li(1)-N(1A)	214.4(17)
Li(1)-N(1B)	223(3)
Li(2)-N(4A)	214(2)
Li(2)-N(4B)	214.4(19)
Li(2)-N(3)	216.9(14)
Li(3)-N(5A)	198.5(15)
Li(3)-N(5B)	212.1(19)

Ausgewählte Bindungswinkel [°] in 14a:

Winkel	[°]
C(26A)-Yb(1)-C(8A)	93.1(5)
C(26A)-Yb(1)-C(2A)	85.1(4)
C(8A)-Yb(1)-C(2A)	72.2(4)
C(26A)-Yb(1)-C(20)	152.3(3)
C(8A)-Yb(1)-C(20)	97.5(3)
C(2A)-Yb(1)-C(20)	122.5(3)
C(26A)-Yb(1)-C(14)	111.9(4)
C(8A)-Yb(1)-C(14)	145.4(3)
C(2A)-Yb(1)-C(14)	86.2(2)
C(20)-Yb(1)-C(14)	71.42(17)
C(26A)-Yb(1)-C(26B)	3.5(5)
C(8A)-Yb(1)-C(26B)	96.7(4)
C(2A)-Yb(1)-C(26B)	86.4(3)
C(20)-Yb(1)-C(26B)	150.6(2)
C(14)-Yb(1)-C(26B)	108.8(3)
C(26A)-Yb(1)-C(32)	68.6(3)
C(8A)-Yb(1)-C(32)	88.5(3)
C(2A)-Yb(1)-C(32)	146.6(3)
C(20)-Yb(1)-C(32)	86.08(18)
C(14)-Yb(1)-C(32)	121.99(13)
C(26B)-Yb(1)-C(32)	68.69(12)
C(26A)-Yb(1)-C(2B)	88.0(7)
C(8A)-Yb(1)-C(2B)	69.4(6)
C(2A)-Yb(1)-C(2B)	3.9(8)
C(20)-Yb(1)-C(2B)	119.7(6)
C(14)-Yb(1)-C(2B)	87.4(5)

Winkel	[°]
C(8A)-C(7A)-C(12A)	118.5(14)
C(1A)-C(7A)-C(12A)	118.8(11)
C(9A)-C(8A)-C(7A)	117.1(14)
C(10A)-C(9A)-C(8A)	123.4(15)
C(11A)-C(10A)-C(9A)	119.8(12)
C(10A)-C(11A)-C(12A)	121.9(12)
C(11A)-C(12A)-C(7A)	119.0(12)
C(2B)-C(1B)-C(6B)	120.0
C(2B)-C(1B)-C(7B)	125.0(14)
C(6B)-C(1B)-C(7B)	114.9(14)
C(1B)-C(2B)-C(3B)	120.0
C(2B)-C(3B)-C(4B)	120.0
C(5B)-C(4B)-C(3B)	120.0
C(4B)-C(5B)-C(6B)	120.0
C(5B)-C(6B)-C(1B)	120.0
C(8B)-C(7B)-C(12B)	120.0
C(8B)-C(7B)-C(1B)	116.3(10)
C(12B)-C(7B)-C(1B)	122.6(10)
C(7B)-C(8B)-C(9B)	120.0
C(10B)-C(9B)-C(8B)	120.0
C(11B)-C(10B)-C(9B)	120.0
C(10B)-C(11B)-C(12B)	120.0
C(11B)-C(12B)-C(7B)	120.0
Biphenylid 2	
C(18)-C(13)-C(14)	121.2(4)
C(18)-C(13)-C(19)	120.8(5)

Winkel	[°]
C(26B)-Yb(1)-C(2B)	89.4(6)
C(32)-Yb(1)-C(2B)	147.2(6)
C(26A)-Yb(1)-C(8B)	90.6(5)
C(8A)-Yb(1)-C(8B)	2.6(5)
C(2A)-Yb(1)-C(8B)	72.3(4)
C(20)-Yb(1)-C(8B)	99.7(3)
C(14)-Yb(1)-C(8B)	147.6(3)
C(26B)-Yb(1)-C(8B)	94.1(4)
C(32)-Yb(1)-C(8B)	87.2(3)
C(2B)-Yb(1)-C(8B)	69.7(6)
C(2B)-Li(1)-C(14)	97.7(8)
C(2A)-Li(1)-C(14)	93.6(6)
C(20)-Li(2)-C(32)	94.8(4)
C(26A)-Li(3)-C(8B)	108.4(6)
C(26A)-Li(3)-C(8A)	105.9(6)
C(8B)-Li(3)-C(26B)	110.7(5)
C(26A)-Li(3)-C(32)	74.7(4)
C(8B)-Li(3)-C(32)	98.0(5)
C(8A)-Li(3)-C(32)	95.0(5)
C(26B)-Li(3)-C(32)	73.9(4)
N(4A)-Li(2)-C(20)	108.8(7)
N(4B)-Li(2)-C(20)	104.1(7)
N(3)-Li(2)-C(32)	101.5(5)
N(5A)-Li(3)-C(26A)	122.6(9)
N(5B)-Li(3)-C(26A)	113.3(9)
N(5A)-Li(3)-C(8B)	109.5(7)
N(5B)-Li(3)-C(8B)	118.9(8)
N(5A)-Li(3)-C(8A)	113.0(8)
N(5B)-Li(3)-C(8A)	122.4(8)
N(5A)-Li(3)-C(26B)	121.7(8)
N(5B)-Li(3)-C(26B)	112.2(8)
N(5A)-Li(3)-C(32)	137.8(8)
N(5B)-Li(3)-C(32)	134.5(8)
Biphenylid 1	
C(2A)-C(1A)-C(6A)	121.5(10)
C(2A)-C(1A)-C(7A)	115.9(10)
C(6A)-C(1A)-C(7A)	122.6(9)
C(1A)-C(2A)-C(3A)	114.7(10)
C(4A)-C(3A)-C(2A)	125.0(14)
C(5A)-C(4A)-C(3A)	117.3(13)
C(6A)-C(5A)-C(4A)	120.6(11)
C(5A)-C(6A)-C(1A)	120.8(9)
C(8A)-C(7A)-C(1A)	122.6(12)

Winkel	[°]
C(14)-C(13)-C(19)	118.0(3)
C(15)-C(14)-C(13)	115.2
C(16)-C(15)-C(14)	123.3(4)
C(17)-C(16)-C(15)	120.1(6)
C(16)-C(17)-C(18)	119.8(6)
C(17)-C(18)-C(13)	120.3(6)
C(20)-C(19)-C(24)	121.1(6)
C(20)-C(19)-C(13)	118.4(5)
C(24)-C(19)-C(13)	120.5(5)
C(19)-C(20)-C(21)	114.5(5)
C(22)-C(21)-C(20)	124.3(6)
C(21)-C(22)-C(23)	118.9(7)
C(24)-C(23)-C(22)	120.2(7)
C(23)-C(24)-C(19)	121.0(6)
Biphenylid 3	
C(26A)-C(25A)-C(30A)	121.4(12)
C(26A)-C(25A)-C(31)	117.4(10)
C(30A)-C(25A)-C(31)	121.1(10)
C(25A)-C(26A)-C(27A)	114.9(14)
C(28A)-C(27A)-C(26A)	124.3(12)
C(29A)-C(28A)-C(27A)	118.4(12)
C(28A)-C(29A)-C(30A)	121.4(13)
C(29A)-C(30A)-C(25A)	119.5(13)
C(26B)-C(25B)-C(30B)	120.0
C(26B)-C(25B)-C(31)	122.1
C(30B)-C(25B)-C(31)	117.7
C(25B)-C(26B)-C(27B)	120.0
C(26B)-C(27B)-C(28B)	120.0
C(29B)-C(28B)-C(27B)	120.0
C(28B)-C(29B)-C(30B)	120.0
C(29B)-C(30B)-C(25B)	120.0
C(36)-C(31)-C(32)	123.2(4)
C(36)-C(31)-C(25B)	122.3(4)
C(32)-C(31)-C(25B)	114.5
C(36)-C(31)-C(25A)	120.9(6)
C(32)-C(31)-C(25A)	115.6(5)
C(25B)-C(31)-C(25A)	7.6(7)
C(33)-C(32)-C(31)	112.8
C(34)-C(33)-C(32)	124.0(4)
C(35)-C(34)-C(33)	120.4(7)
C(36)-C(35)-C(34)	118.1(7)
C(35)-C(36)-C(31)	121.2(6)

Ausgewählte Torsionswinkel[37] in [°] für 14a:

[°]	Winkel
-156.24 (1.74)	C_{1A_a} - C_{2A_a} - C_{7A_a} - C_{8A_a}
-152.53 (1.56)	C_{1B_b} - C_{2B_b} - C_{7B_b} - C_{8B_b}
148.31 (0.74)	C_{13} - C_{14} - C_{19} - C_{20}
-164.16 (1.40)	C_{25A_a} - C_{26A_a} - C_{31} - C_{32}
-152.43 (1.54)	C_{25B_b} - C_{26B_b} - C_{31} - C_{32}

6.3.5 Daten der Verbindung 14b: [[Li{Dy(biph)$_3$}{Li(tmeda)}]$_2$μ-(tmeda)]

Summenformel	$C_{102}H_{128}Dy_2Li_6N_{10}$
Molmasse	1860.78
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 10.1287(7) Å α = 64.796(4)° b = 22.6642(12) Å β = 88.873(5)° c = 23.3772(15) Å γ = 88.998(5)°
Volumen	4854.4(5) Å^3
Formeleinheit	2
Röntgenographische-Dichte	1.273 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	1.576 mm^{-1}
F(000)	1920
Messbereich θ	1.75° to 24.90°
Indexbereiche	-11<=h<=11, -26<=k<=24, -27<=l<=27
Gemessene Reflexe	37095
Unabhängige Reflexe	12898
R_{int}	0.1036
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	7330
Vollständigkeit bis θ = 24.90	76.4%
Absorptionskorrektur	Numerisch
Max. und min. Transmission	0.4317 und 0.2597

[37] Symmetrieoperationen, die benutzt wurden, um äquivalente Atome zu generieren: #1 -x+1,-y,-z+1

Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	12898 / 24 / 905
Goodness-of-fit on F^2	0.814
Endgültige R-Werte	R1 = 0.0495, *w*R2 = 0.1035
R-Werte über alle Daten	R1 = 0.0953, *w*R2 = 0.1136
Größter Elektronendichteüber-schuss und -lücke	1.040 and -1.086 e.A^{-3}

Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [$Å^2$] für 14b

Atom	X	Y	z	U_{eq}
Dy(1)	-0.6597(1)	0.2572(1)	0.5038(1)	0.03100(14)
Dy(2)	-0.1627(1)	0.2434(1)	0.0018(1)	0.03130(14)
C(1)	-0.6334(8)	0.0970(4)	0.5451(4)	0.032(2)
C(2)	-0.7401(9)	0.1421(4)	0.5280(4)	0.033(2)
C(3)	-0.8646(9)	0.1164(5)	0.5523(4)	0.037(2)
C(4)	-0.8847(9)	0.0502(5)	0.5921(5)	0.045(3)
C(5)	-0.7739(9)	0.0066(5)	0.6085(5)	0.042(2)
C(6)	-0.6510(9)	0.0307(5)	0.5843(4)	0.038(2)
C(7)	-0.5002(9)	0.1208(4)	0.5225(4)	0.034(2)
C(8)	-0.4604(8)	0.1813(4)	0.5231(4)	0.030(2)
C(9)	-0.3342(9)	0.2022(5)	0.4994(4)	0.037(2)
C(10)	-0.2478(9)	0.1685(5)	0.4754(5)	0.044(2)
C(11)	-0.2899(9)	0.1102(5)	0.4763(5)	0.039(2)
C(12)	-0.4132(9)	0.0877(5)	0.4987(4)	0.038(2)
C(13)	-0.6483(10)	0.3136(5)	0.6188(4)	0.039(3)
C(14)	-0.5563(9)	0.2902(4)	0.5874(4)	0.034(2)
C(15)	-0.4254(9)	0.2886(5)	0.6067(4)	0.038(2)
C(16)	-0.3830(10)	0.3072(5)	0.6540(5)	0.041(2)
C(17)	-0.4823(10)	0.3313(5)	0.6822(5)	0.045(3)
C(18)	-0.6077(11)	0.3360(5)	0.6646(5)	0.052(3)
C(19A)	-0.7865(11)	0.3104(10)	0.6073(9)	0.030(6)
C(20A)	-0.8199(14)	0.3183(11)	0.5470(8)	0.082(14)
C(21A)	-0.9519(16)	0.3203(10)	0.5310(6)	0.051(7)
C(22A)	-1.0505(12)	0.3145(8)	0.5753(7)	0.048(5)
C(23A)	-1.0171(12)	0.3065(8)	0.6356(6)	0.045(5)
C(24A)	-0.8851(13)	0.3045(9)	0.6516(6)	0.051(6)
C(19B)	-0.7925(9)	0.3218(8)	0.5970(6)	0.028(7)
C(20B)	-0.8199(10)	0.3243(8)	0.5380(6)	0.012(5)
C(21B)	-0.9488(11)	0.3343(8)	0.5162(5)	0.036(5)
C(22B)	-1.0503(9)	0.3419(8)	0.5535(6)	0.036(4)
C(23B)	-1.0229(10)	0.3394(8)	0.6125(6)	0.046(5)
C(24B)	-0.8940(12)	0.3294(8)	0.6342(5)	0.034(4)
C(25A)	-0.6122(14)	0.3810(10)	0.3647(8)	0.050(7)
C(26A)	-0.5479(18)	0.3597(10)	0.4221(7)	0.036(7)
C(27A)	-0.4192(18)	0.3791(10)	0.4240(7)	0.047(6)
C(28A)	-0.3549(14)	0.4198(10)	0.3684(9)	0.067(7)
C(29A)	-0.4192(18)	0.4412(8)	0.3109(7)	0.076(8)
C(30A)	-0.5479(17)	0.4218(8)	0.3091(7)	0.047(5)

Atom	X	Y	z	U_{eg}
C(25B)	-0.6390(14)	0.3848(9)	0.3595(8)	0.032(5)
C(26B)	-0.5654(18)	0.3617(9)	0.4144(6)	0.034(7)
C(27B)	-0.4402(16)	0.3862(9)	0.4136(7)	0.039(5)
C(28B)	-0.3886(14)	0.4338(9)	0.3579(8)	0.059(7)
C(29B)	-0.4622(18)	0.4569(8)	0.3029(7)	0.068(7)
C(30B)	-0.5874(17)	0.4324(8)	0.3037(7)	0.067(7)
C(31A)	-0.7437(11)	0.3595(6)	0.3592(6)	0.031(4)
C(32A)	-0.7859(12)	0.2979(5)	0.4012(5)	0.011(3)
C(33A)	-0.9129(13)	0.2779(5)	0.3970(5)	0.023(4)
C(34A)	-0.9976(10)	0.3194(7)	0.3508(6)	0.044(5)
C(35A)	-0.9554(13)	0.3810(6)	0.3088(6)	0.051(5)
C(36A)	-0.8284(14)	0.4010(5)	0.3130(5)	0.042(5)
C(31B)	-0.7808(11)	0.3579(7)	0.3642(7)	0.032(4)
C(32B)	-0.8153(14)	0.2950(7)	0.4064(7)	0.051(8)
C(33B)	-0.9419(16)	0.2725(6)	0.4060(6)	0.049(6)
C(34B)	-1.0341(12)	0.3129(7)	0.3634(7)	0.044(5)
C(35B)	-0.9996(13)	0.3757(7)	0.3212(6)	0.042(5)
C(36B)	-0.8730(14)	0.3982(6)	0.3216(6)	0.043(5)
C(37A)	-0.777(3)	0.1350(12)	0.3311(11)	0.038(6)
C(38A)	-0.637(3)	0.1588(13)	0.3210(13)	0.048(7)
N(1A)	-0.832(2)	0.1173(11)	0.3960(10)	0.035(6)
N(2A)	-0.629(3)	0.2153(16)	0.3378(15)	0.046(10)
C(39A)	-0.688(3)	0.2699(14)	0.2817(12)	0.036(7)
C(40A)	-0.495(4)	0.228(2)	0.342(2)	0.083(12)
C(41A)	-0.9724(18)	0.1200(11)	0.3953(10)	0.033(4)
C(42A)	-0.7931(19)	0.0572(9)	0.4344(9)	0.022(4)
C(37B)	-0.734(3)	0.1343(13)	0.3273(11)	0.041(6)
C(38B)	-0.598(2)	0.1550(11)	0.3321(12)	0.037(6)
N(1B)	-0.806(2)	0.1221(11)	0.3844(10)	0.031(6)
N(2B)	-0.604(3)	0.2197(15)	0.3339(14)	0.039(9)
C(39B)	-0.652(3)	0.2740(16)	0.2791(14)	0.046(8)
C(40B)	-0.464(3)	0.2355(13)	0.3442(13)	0.038(6)
C(41B)	-0.949(2)	0.1243(13)	0.3717(12)	0.050(6)
C(42B)	-0.749(3)	0.0517(14)	0.4373(13)	0.054(7)
C(43A)	-0.396(3)	0.0821(13)	0.7411(12)	0.047(7)
C(44A)	-0.538(3)	0.0674(15)	0.7398(14)	0.056(9)
N(3A)	-0.613(2)	0.1297(12)	0.7032(10)	0.039(7)
N(4A)	-0.337(2)	0.1141(10)	0.6762(9)	0.035(5)
C(45A)	-0.634(3)	0.1667(13)	0.7393(12)	0.041(7)
C(46A)	-0.713(3)	0.1002(13)	0.6995(12)	0.042(6)
C(47A)	-0.205(3)	0.1471(13)	0.6790(12)	0.043(7)
C(48A)	-0.307(3)	0.0631(16)	0.6524(14)	0.047(8)
C(43B)	-0.353(2)	0.0916(12)	0.7342(11)	0.034(6)
C(44B)	-0.495(3)	0.0705(12)	0.7382(11)	0.035(6)
N(3B)	-0.579(2)	0.1250(11)	0.7050(9)	0.030(6)
N(4B)	-0.296(2)	0.1194(9)	0.6698(9)	0.031(5)
C(45B)	-0.594(2)	0.1660(12)	0.7421(11)	0.034(6)
C(46B)	-0.748(3)	0.1156(17)	0.6904(14)	0.053(7)
C(47B)	-0.178(3)	0.1538(13)	0.6629(12)	0.041(6)
C(48B)	-0.275(3)	0.0702(14)	0.6468(13)	0.035(7)
C(49A)	-0.717(2)	0.5074(11)	0.4107(8)	0.038(5)
C(49B)	-0.756(2)	0.5066(12)	0.4218(9)	0.046(7)

Atom	X	Y	z	U_{eg}
C(50)	-0.5425(11)	0.5153(5)	0.4713(5)	0.050(3)
C(51)	-0.7584(11)	0.4888(6)	0.5239(6)	0.062(3)
C(52)	-0.1260(10)	0.4026(5)	-0.0362(4)	0.042(3)
C(53)	-0.2352(9)	0.3598(5)	-0.0168(4)	0.039(2)
C(54)	-0.3607(9)	0.3873(5)	-0.0354(4)	0.041(2)
C(55)	-0.3799(10)	0.4537(5)	-0.0724(5)	0.046(3)
C(56)	-0.2722(10)	0.4955(5)	-0.0919(5)	0.047(3)
C(57)	-0.1466(9)	0.4703(5)	-0.0735(4)	0.038(2)
C(58)	0.0080(8)	0.3760(4)	-0.0190(4)	0.029(2)
C(59)	0.0394(9)	0.3150(5)	-0.0218(4)	0.038(2)
C(60)	0.1685(9)	0.2915(5)	-0.0040(4)	0.040(2)
C(61)	0.2607(11)	0.3237(6)	0.0151(5)	0.058(3)
C(62)	0.2259(10)	0.3813(6)	0.0182(5)	0.050(3)
C(63)	0.1015(10)	0.4086(5)	0.0007(5)	0.047(3)
C(64A)	-0.1152(13)	0.1169(8)	0.1419(8)	0.043(6)
C(65A)	-0.0493(18)	0.1416(7)	0.0838(7)	0.054(8)
C(66A)	0.0779(17)	0.1199(8)	0.0790(7)	0.059(7)
C(67A)	0.1392(13)	0.0737(9)	0.1323(8)	0.054(5)
C(68A)	0.0733(15)	0.0490(7)	0.1904(7)	0.063(6)
C(69A)	-0.0539(15)	0.0706(7)	0.1952(6)	0.047(5)
C(64B)	-0.1488(12)	0.1121(7)	0.1401(7)	0.030(4)
C(65B)	-0.0726(15)	0.1352(6)	0.0849(5)	0.020(5)
C(66B)	0.0510(14)	0.1078(7)	0.0844(6)	0.037(5)
C(67B)	0.0984(12)	0.0573(8)	0.1390(7)	0.067(7)
C(68B)	0.0223(16)	0.0342(6)	0.1942(6)	0.061(6)
C(69B)	-0.1014(14)	0.0616(7)	0.1947(6)	0.057(6)
C(70A)	-0.2500(11)	0.1398(6)	0.1456(6)	0.039(5)
C(71A)	-0.2885(13)	0.2033(6)	0.1065(6)	0.014(4)
C(72A)	-0.4144(15)	0.2255(5)	0.1128(6)	0.032(5)
C(73A)	-0.5018(11)	0.1841(7)	0.1582(7)	0.055(6)
C(74A)	-0.4633(14)	0.1207(7)	0.1973(6)	0.064(6)
C(75A)	-0.3374(15)	0.0985(5)	0.1910(6)	0.042(4)
C(70B)	-0.2860(11)	0.1424(8)	0.1403(7)	0.036(5)
C(71B)	-0.3132(15)	0.2081(7)	0.1042(7)	0.061(10)
C(72B)	-0.4380(17)	0.2334(6)	0.1071(7)	0.052(7)
C(73B)	-0.5355(12)	0.1928(7)	0.1461(7)	0.036(4)
C(74B)	-0.5082(12)	0.1271(6)	0.1822(6)	0.042(4)
C(75B)	-0.3834(14)	0.1019(6)	0.1793(6)	0.043(5)
C(76A)	-0.2964(12)	0.1899(10)	-0.0987(9)	0.034(7)
C(77A)	-0.3283(15)	0.1817(11)	-0.0377(8)	0.101(15)
C(78A)	-0.4597(17)	0.1775(10)	-0.0183(7)	0.047(6)
C(79A)	-0.5593(13)	0.1816(10)	-0.0599(8)	0.062(7)
C(80A)	-0.5274(13)	0.1898(10)	-0.1210(8)	0.073(7)
C(81A)	-0.3959(14)	0.1939(9)	-0.1403(7)	0.049(5)
C(76B)	-0.3025(9)	0.1792(8)	-0.0880(6)	0.041(9)
C(77B)	-0.3261(9)	0.1792(7)	-0.0292(5)	0.003(3)
C(78B)	-0.4533(10)	0.1699(7)	-0.0037(5)	0.037(5)
C(79B)	-0.5569(8)	0.1606(8)	-0.0370(6)	0.031(4)
C(80B)	-0.5334(10)	0.1605(7)	-0.0958(6)	0.033(4)
C(81B)	-0.4062(12)	0.1698(8)	-0.1213(5)	0.037(5)
C(82)	-0.1606(9)	0.1866(5)	-0.1143(5)	0.039(3)
C(83)	-0.0625(9)	0.2090(5)	-0.0847(4)	0.039(2)

Atom	X	Y	z	U_{eg}
C(84)	0.0676(9)	0.2109(5)	-0.1080(5)	0.045(3)
C(85)	0.1050(10)	0.1930(5)	-0.1565(4)	0.042(2)
C(86)	0.0040(10)	0.1678(5)	-0.1811(5)	0.046(3)
C(87)	-0.1217(10)	0.1666(6)	-0.1628(5)	0.053(3)
C(88A)	0.143(2)	0.4092(12)	-0.2385(10)	0.042(5)
C(89A)	-0.004(3)	0.4319(14)	-0.2359(13)	0.056(7)
N(6A)	0.188(2)	0.3769(10)	-0.1734(9)	0.031(5)
N(7A)	-0.093(2)	0.3764(11)	-0.1990(9)	0.035(5)
C(90A)	-0.163(3)	0.3336(12)	-0.2304(12)	0.045(6)
C(91A)	-0.223(3)	0.4066(16)	-0.1883(14)	0.054(7)
C(92A)	0.314(3)	0.3391(14)	-0.1691(13)	0.052(7)
C(93A)	0.181(3)	0.4370(12)	-0.1589(11)	0.043(6)
C(88B)	0.088(3)	0.4142(11)	-0.2419(10)	0.041(5)
C(89B)	-0.051(3)	0.4306(13)	-0.2366(12)	0.045(6)
N(6B)	0.148(2)	0.3839(12)	-0.1781(11)	0.049(7)
N(7B)	-0.133(2)	0.3734(10)	-0.1975(9)	0.035(5)
C(90B)	-0.118(2)	0.3393(10)	-0.2356(9)	0.026(4)
C(91B)	-0.259(3)	0.3902(15)	-0.1813(14)	0.051(7)
C(92B)	0.281(3)	0.3541(13)	-0.1844(12)	0.048(6)
C(93B)	0.221(2)	0.4263(12)	-0.1490(11)	0.040(6)
C(94A)	-0.064(3)	0.3376(11)	0.1755(15)	0.047(8)
C(95A)	-0.196(2)	0.3653(12)	0.1822(9)	0.040(6)
C(94B)	-0.096(3)	0.3311(11)	0.1867(14)	0.044(8)
C(95B)	-0.234(2)	0.3515(12)	0.1932(8)	0.045(6)
N(8)	-0.2936(8)	0.3770(4)	0.1285(4)	0.045(2)
N(9)	-0.0887(7)	0.2761(4)	0.1690(4)	0.046(2)
C(97)	-0.2570(11)	0.4415(5)	0.0819(5)	0.051(3)
C(96A)	-0.4407(16)	0.3783(17)	0.1341(14)	0.055(7)
C(98A)	0.0483(16)	0.2677(17)	0.1504(16)	0.050(9)
C(99A)	-0.162(3)	0.2241(11)	0.2219(9)	0.051(8)
C(96B)	-0.427(2)	0.3722(15)	0.1525(12)	0.043(6)
C(98B)	0.0396(17)	0.2502(15)	0.1589(14)	0.042(8)
C(99B)	-0.126(3)	0.2194(11)	0.2267(10)	0.061(10)
N(10A)	-0.1861(19)	0.0209(9)	0.0178(9)	0.042(6)
C(1LA)	-0.262(3)	0.0156(17)	-0.0283(14)	0.055(9)
C(2LA)	-0.2446(18)	-0.0082(11)	0.0815(8)	0.032(5)
C(3LA)	-0.061(2)	-0.0163(10)	0.0230(11)	0.041(6)
N(10B)	-0.1547(17)	0.0205(9)	0.0302(8)	0.038(5)
C(1LB)	-0.247(3)	0.0079(15)	-0.0119(12)	0.043(7)
C(2LB)	-0.223(2)	-0.0021(13)	0.0929(9)	0.048(7)
C(3LB)	-0.027(2)	-0.0135(11)	0.0341(10)	0.040(5)
N(5)	-0.6672(8)	0.4808(4)	0.4775(4)	0.045(2)
Li(1)	-0.7374(15)	0.1939(8)	0.4137(7)	0.041(4)
Li(2)	-0.4738(14)	0.1785(7)	0.6213(6)	0.033(3)
Li(3)	-0.6445(16)	0.3834(8)	0.4973(8)	0.043(4)
Li(4)	0.0150(15)	0.3214(7)	-0.1197(7)	0.039(4)
Li(5)	-0.2279(15)	0.3031(8)	0.0966(7)	0.040(4)
Li(6)	-0.1514(18)	0.1157(9)	0.0067(8)	0.053(5)

6.3.6 Daten der Verbindung $[Li(Bn)(tmeda)]_3 \cdot$Toluol <u>15</u>

Summenformel	$C_{46}H_{77}Li_3N_6$
Molmasse	734,96
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	a = 23.6883(14) Å α = 90° b = 8.3987(3) Å β = 101.60(5)° c = 24.3113(14) Å γ = 90°
Volumen	4738.0(4) $Å^3$
Formeleinheit	4
Röntgenographische-Dichte	1.030 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.059 mm^{-1}
F(000)	1616
Messbereich θ	1.71° to 24.82°
Indexbereiche	-27<=h<=27, -8<=k<=9, -28<=l<=28
Gemessene Reflexe	49736
Unabhängige Reflexe	8104
R_{int}	0.1532
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	5193
Vollständigkeit bis θ = 24.90	99.3 %
Absorptionskorrektur	-
Max. und min. Transmission	-
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	8104 / 1 / 475
Goodness-of-fit on F^2	1.068
Endgültige R-Werte	R1 = 0.0851, *w*R2 = 0.1869
R-Werte über alle Daten	R1 = 0.1364, *w*R2 = 0.2113
Größter Elektronendichteüber-schuss und -lücke	0.549 und –0.279 $e.A^{-3}$

Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [Å^2] für 15:

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	0.1823(2)	0.0471(5)	-0.1188(2)	0.0365(9)
C(2)	0.1385(2)	-0.0279(5)	-0.1557(2)	0.0439(10)
C(3)	0.0978(2)	0.0577(6)	-0.1932(2)	0.0483(11)
C(4)	0.1033(2)	0.2209(6)	-0.1940(2)	0.0451(10)
C(5)	0.1469(2)	0.2994(5)	-0.1575(2)	0.0392(9)
C(6)	0.1882(1)	0.2162(5)	-0.1165(1)	0.0316(8)
C(7)	0.2294(1)	0.2929(4)	-0.0769(1)	0.0293(7)
C(8)	0.2582(1)	0.2042(5)	0.1187(2)	0.0340(8)
C(9)	0.2565(2)	0.0356(5)	0.1211(2)	0.0360(9)
C(10)	0.2382(2)	-0.0470(5)	0.1634(2)	0.0383(9)
C(11)	0.2204(2)	0.0333(5)	0.2069(2)	0.0377(9)
C(12)	0.2219(2)	0.1980(5)	0.2067(2)	0.0382(9)
C(13)	0.2400(1)	0.2810(5)	0.1644(1)	0.0337(8)
C(14)	0.2742(1)	0.2862(4)	0.0774(1)	0.0165(6)
C(15)	0.3793(1)	0.5677(4)	-0.0061(1)	0.0276(7)
C(16)	0.4285(2)	0.6667(5)	-0.0069(1)	0.0337(8)
C(17)	0.4254(2)	0.8299(5)	-0.0065(2)	0.0415(9)
C(18)	0.3741(2)	0.9098(5)	-0.0051(2)	0.0451(10)
C(19)	0.3257(2)	0.8174(5)	-0.0041(2)	0.0384(9)
C(20)	0.3276(2)	0.6544(5)	-0.0045(1)	0.0331(8)
C(21)	0.3823(1)	0.4006(4)	-0.0070(1)	0.0291(8)
N(1A)	0.1105(6)	0.2117(16)	0.0114(5)	0.042(4)
N(2A)	0.1515(4)	0.5515(11)	0.0042(4)	0.031(2)
C(22A)	0.0910(4)	0.5055(11)	0.0046(4)	0.053(2)
C(23A)	0.0721(3)	0.3509(9)	0.0036(3)	0.0314(15)
C(24A)	0.0903(4)	0.0860(11)	-0.0275(3)	0.043(2)
C(25A)	0.1108(3)	0.1499(9)	0.0711(3)	0.0340(19)
C(26A)	0.1851(5)	0.6604(10)	0.0558(3)	0.038(3)
C(27A)	0.1538(4)	0.6505(11)	-0.0435(3)	0.040(2)
N(1B)	0.1113(5)	0.2211(14)	0.0202(5)	0.026(3)
N(2B)	0.1524(4)	0.5409(11)	0.0178(4)	0.032(3)
C(22B)	0.0998(3)	0.4967(9)	0.0363(3)	0.0322(16)
C(23B)	0.0859(4)	0.3654(12)	0.0375(4)	0.054(2)
C(24B)	0.0792(4)	0.1593(9)	-0.0348(3)	0.044(2)
C(25B)	0.1145(4)	0.0964(9)	0.0615(3)	0.051(3)
C(26B)	0.1770(5)	0.6321(16)	0.0575(4)	0.045(3)
C(27B)	0.1367(3)	0.6168(10)	-0.0393(2)	0.044(2)
C(28)	0.3073(2)	0.4581(4)	-0.2076(1)	0.0325(8)
C(29)	0.3544(2)	0.3343(5)	-0.2008(1)	0.0327(8)
C(30)	0.3108(2)	0.1024(5)	-0.1679(2)	0.0404(9)
C(31)	0.4110(2)	0.1563(5)	-0.1337(2)	0.0475(10)
C(32)	0.3637(2)	0.6599(5)	-0.1489(2)	0.0411(9)
C(33)	0.2610(2)	0.6589(5)	-0.1619(2)	0.0394(9)
C(34)	0.4562(2)	0.3240(5)	0.1891(1)	0.0348(8)
C(35)	0.4122(2)	0.4457(5)	0.1979(1)	0.0360(9)
C(36)	0.3470(2)	0.6528(5)	0.1565(2)	0.0387(9)
C(37)	0.4422(2)	0.6463(5)	0.1378(2)	0.0421(9)
C(38)	0.4024(2)	0.0884(5)	0.1555(2)	0.0409(9)

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(39)	0.4821(2)	0.1673(6)	0.1146(2)	0.0477(10)
N(3)	0.3123(1)	0.5576(4)	-0.1567(1)	0.0313(7)
N(4)	0.3539(1)	0.2287(4)	-0.1525(1)	0.0303(7)
N(5)	0.3944(1)	0.5480(4)	0.1483(1)	0.0315(7)
N(6)	0.4340(1)	0.2241(4)	0.1395(1)	0.0302(7)
Li(3)	0.3230(2)	0.3781(7)	-0.0952(2)	0.0322(13)
Li(2)	0.3735(2)	0.3690(7)	0.0862(2)	0.0308(13)
Li(1)	0.1925(2)	0.3178(7)	0.0066(2)	0.0340(13)
C(1LA)	-0.0140(7)	0.6885(18)	-0.1765(8)	0.092(3)
C(2LA)	-0.0404(4)	0.5238(15)	-0.1746(4)	0.050(3)
C(3LA)	-0.1014(4)	0.5063(15)	-0.1970(4)	0.054(2)
C(4LA)	-0.1264(4)	0.3618(13)	-0.1944(4)	0.044(2)
C(5LA)	-0.0948(4)	0.2327(14)	-0.1694(4)	0.052(2)
C(6LA)	-0.0404(4)	0.2490(18)	-0.1498(5)	0.051(3)
C(7LA)	-0.0145(5)	0.3886(16)	-0.1520(5)	0.055(4)

Ausgewählte Bindungslängen [pm] in 15:

Bindung	[pm]
C(1)-C(2)	137.9(5)
C(1)-C(6)	142.7(6)
C(2)-C(3)	138.8(6)
C(3)-C(4)	137.7(7)
C(4)-C(5)	138.6(5)
C(5)-C(6)	143.1(5)
C(6)-C(7)	138.5(5)
C(7)-Li(1)	237.4(7)
C(7)-Li(3)	245.5(6)
C(8)-C(14)	133.3(5)
C(8)-C(9)	141.8(6)
C(8)-C(13)	142.5(5)
C(9)-C(10)	137.8(5)
C(10)-C(11)	139.1(5)
C(11)-C(12)	138.4(6)
C(12)-C(13)	137.9(5)
C(14)-Li(1)	233.3(6)
C(14)-Li(2)	242.1(6)
C(15)-C(21)	140.6(5)

Bindung	[pm]
C(16)-C(17)	137.3(6)
C(17)-C(18)	139.4(6)
C(18)-C(19)	138.9(6)
C(19)-C(20)	137.0(5)
C(21)-Li(3)	232.4(7)
C(21)-Li(2)	233.2(6)
N(1A)-Li(1)	216.2(14)
N(2A)-Li(1)	218.5(11)
C(22A)-C(23A)	137.3(12)
N(1B)-Li(1)	217.3(12)
N(2B)-Li(1)	214.2(11)
C(22B)-C(23B)	115.3(11)
C(28)-C(29)	151.0(5)
C(28)-Li(3)	276.5(6)
C(34)-C(35)	150.5(5)
C(35)-Li(2)	276.0(6)
N(3)-Li(3)	210.2(6)
N(4)-Li(3)	211.2(6)
N(5)-Li(2)	211.7(6)

Ausgewählte Bindungswinkel [°] in 15:

Winkel	[°]
C(2)-C(1)-C(6)	122.4(4)
C(1)-C(2)-C(3)	121.6(4)
C(4)-C(3)-C(2)	118.0(4)
C(3)-C(4)-C(5)	121.7(4)
C(4)-C(5)-C(6)	122.1(4)
C(7)-C(6)-C(1)	122.8(3)

Winkel	[°]
C(12)-C(13)-C(8)	122.7(4)
C(8)-C(14)-Li(1)	107.2(2)
C(8)-C(14)-Li(2)	119.9(2)
Li(1)-C(14)-Li(2)	132.8(2)
C(21)-C(15)-C(20)	123.6(3)
C(21)-C(15)-C(16)	122.3(3)

Winkel	[°]
C(7)-C(6)-C(5)	123.0(4)
C(1)-C(6)-C(5)	114.2(3)
C(6)-C(7)-Li(1)	107.8(3)
C(6)-C(7)-Li(3)	123.0(3)
Li(1)-C(7)-Li(3)	129.1(2)
C(14)-C(8)-C(9)	124.2(3)
C(14)-C(8)-C(13)	122.0(3)
C(9)-C(8)-C(13)	113.8(3)
C(10)-C(9)-C(8)	123.4(4)
C(9)-C(10)-C(11)	120.8(4)
C(12)-C(11)-C(10)	118.0(3)
C(13)-C(12)-C(11)	121.3(4)

Winkel	[°]
C(20)-C(15)-C(16)	114.1(3)
C(17)-C(16)-C(15)	122.2(4)
C(16)-C(17)-C(18)	122.0(4)
C(19)-C(18)-C(17)	117.3(4)
C(20)-C(19)-C(18)	122.0(4)
C(19)-C(20)-C(15)	122.5(4)
C(15)-C(21)-Li(3)	94.1(3)
C(15)-C(21)-Li(2)	94.9(3)
Li(3)-C(21)-Li(2)	137.1(2)
C(21)-Li(3)-C(7)	104.8(2)
C(21)-Li(2)-C(14)	102.8(2)
C(14)-Li(1)-C(7)	103.1(2)

6.3.7 Daten der Verbindung 16a: $[Li(tmeda)_2][Eu(Bn)_4]$

Summenformel	$C_{40}H_{60}Li_2N_4Eu$	
Molmasse	762.76	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Tetragonal	
Raumgruppe	$I\bar{4}2d$	
Gitterkonstanten	a = 14.0215(9) Å	α = 90°
	b = 14.0215(9) Å	β = 90°
	c = 28.016(3) Å	γ = 90°
Volumen	5508.1(7) $Å^3$	
Formeleinheit	4	
Röntgenographische-Dichte	0.920 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	1.161 mm^{-1}	
F(000)	1588	
Messbereich θ	1.62° to 24.87°	
Indexbereiche	-16<=h<=16, -16<=k<=16, -32<=l<=32	
Gemessene Reflexe	23583	
Unabhängige Reflexe	2357	
R_{int}	0.0634	
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	1954	
Vollständigkeit bis θ = 24.90	98.7 %	
Absorptionskorrektur	Numerisch	

Max. und min. Transmission	0.7484, 0.8253
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	2357 / 0 / 56
Goodness-of-fit on F^2	1.216
Endgültige R-Werte	R1 = 0.0615, *w*R2 = 0.1848
R-Werte über alle Daten	R1 = 0.0757, *w*R2 = 0.1935
Absoluter Strukturparameter	0.03 (7)
Größter Elektronendichteüber-schuss und -lücke	1.053 und –0.897 e.A^{-3}

Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [Å^2] für 16a:

Atom	x	y	z	U(eq)
Eu(1)	0.5000	0.0000	0.2500	0.0745(3)
C(1A)	0.495(4)	0.1353(18)	0.1848(11)	0.084(8)
C(2A)	0.4303(14)	0.1938(19)	0.2137(7)	0.12(2)
C(3A)	0.4806(13)	0.222(2)	0.2541(9)	0.103(11)
C(4A)	0.434(2)	0.2675(18)	0.2913(7)	0.124(11)
C(5A)	0.336(2)	0.2853(15)	0.2881(9)	0.101(8)
C(6A)	0.2860(11)	0.2573(12)	0.2478(13)	0.075(7)
C(7A)	0.3330(14)	0.2115(14)	0.2105(9)	0.075(6)
N(1)	0.3972(7)	-0.0239(8)	0.0813(3)	0.107(3)
C(8)	0.4507(11)	0.0197(16)	0.0379(6)	0.139(6)
C(9)	0.3133(12)	0.0408(11)	0.0895(6)	0.128(5)
C(10)	0.3688(12)	-0.1215(12)	0.0790(7)	0.126(5)
Li(1)	0.5000	0.0000	0.1359(8)	0.099(5)
C(1B)	0.4837(17)	0.1369(14)	0.1735(8)	0.064(6)
C(2B)	0.4369(10)	0.1887(12)	0.2121(5)	0.057(7)
C(3B)	0.3440(12)	0.2066(13)	0.1973(8)	0.095(7)
C(4B)	0.2801(8)	0.2513(13)	0.2280(11)	0.087(7)
C(5B)	0.3092(16)	0.2781(12)	0.2735(9)	0.081(7)
C(6B)	0.4022(19)	0.2602(13)	0.2883(5)	0.088(7)
C(7B)	0.4660(11)	0.2155(13)	0.2576(5)	0.080(7)

Ausgewählte Bindungslängen [pm] in 16a:

Bindung	[pm]	Bindung	[pm]
Eu(1)-C(1A)	263.4 (3)	C(4A)-C(5A)	139.0
Eu(1)-C(2A)	306.1 (2)	C(5A)-C(6A)	139.0
Eu(1)-C(3A)	312.3 (3)	C(6A)-C(7A)	139.0
Eu(1)-C(1B)	288.6 (7)	Li(1)-C(1B)	220(2)
Eu(1)-C(2B)	298.5 (17)	C(1B)-C(2B)	146(2)
Eu(1)-C(7B)	306.7 (8)	C(2B)-C(3B)	139.0
N(1)-Li(1)	212.9(18)	C(2B)-C(7B)	139.0

Bindung	[pm]		Bindung	[pm]
C(1A)-C(2A)	147.4 (4)		C(3B)-C(4B)	139.0
C(1A)-Li(1)	234(3)		C(4B)-C(5B)	139.0
C(2A)-C(3A)	139.0		C(5B)-C(6B)	139.0
C(2A)-C(7A)	139.0		C(6B)-C(7B)	139.0
C(3A)-C(4A)	139.0			

Ausgewählte Bindungwinkel [°] in 16a:

Winkel	[°]	Winkel	[°]
C(2A)-C(1A)-Eu(1)	92.0 (19)	C(2A)-C(1A)-Li(1)	142.5 (13)
C(2B)-C(1B)-Eu(1)	79.4 (11)	C(2B)-C(1B)-Li(1)	146.6 (15)

6.3.8 Daten der Verbindung 16b: $[Li(tmeda)_2][Yb(Bn)_4]$

Summenformel	$C_{40}\ H_{60}\ Li_2\ N_4\ Yb$	
Molmasse	783.84	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Tetragonal	
Raumgruppe	$I\bar{4}2d$	
Gitterkonstanten	a = 13.9870(15) Å	α = 90°
	b = 13.9870(15) Å	β = 90°
	c = 27.696(4) Å	γ = 90°
Volumen	5418.3(11) $Å^3$	
Formeleinheit	4	
Röntgenographische-Dichte	0.961 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	1.748 mm^{-1}	
F(000)	1616	
Messbereich θ	1.63° to 24.58°	
Indexbereiche	-16<=h<=10, -16<=k<=15, -32<=l<=32	
Gemessene Reflexe	8950	
Unabhängige Reflexe	2242	
R_{int}	0.1026	
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	1119	

Vollständigkeit bis θ = 24.90	99.4 %
Absorptionskorrektur	-
Max. und min. Transmission	-
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	2242 / 0 / 56
Goodness-of-fit on F^2	0.897
Endgültige R-Werte	R1 = 0.0643, *w*R2 = 0.1626
R-Werte über alle Daten	R1 = 0.1356, *w*R2 = 0.1904
Absoluter Strukturparameter	-0.01 (6)
Größter Elektronendichteüber-schuss und -lücke	1.007 und –0.602 e.A^{-3}

Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [$Å^2$] für 16b:

Atom	x	y	z	U_{eq}
Yb(1)	0.5000	0.5000	0.0000	0.0767(4)
C(1A)	0.515(4)	0.361(2)	0.0623(13)	0.062(11)
C(2A)	0.5689(14)	0.308(2)	0.0310(8)	0.09(2)
C(3A)	0.5243(14)	0.275(2)	-0.0107(10)	0.087(15)
C(4A)	0.576(2)	0.224(2)	-0.0448(7)	0.099(12)
C(5A)	0.673(2)	0.2052(16)	-0.0372(11)	0.083(10)
C(6A)	0.7172(11)	0.2379(14)	0.0045(14)	0.074(10)
C(7A)	0.6654(14)	0.2891(14)	0.0386(10)	0.048(8)
N(1)	0.6026(10)	0.5246(11)	0.1665(4)	0.100(4)
C(8)	0.5487(11)	0.4792(18)	0.2097(6)	0.126(7)
C(9)	0.6820(16)	0.4592(15)	0.1597(8)	0.134(7)
C(10)	0.6339(15)	0.6234(15)	0.1681(8)	0.126(7)
Li(1)	0.5000	0.5000	0.1101(9)	0.087(7)
C(1B)	0.519(4)	0.370(3)	0.0727(17)	0.064(16)
C(2B)	0.561(2)	0.309(3)	0.0348(13)	0.06(2)
C(3B)	0.652(3)	0.294(3)	0.0533(18)	0.14(3)
C(4B)	0.7214(17)	0.250(3)	0.025(2)	0.106(15)
C(5B)	0.699(3)	0.220(3)	-0.021(2)	0.091(15)
C(6B)	0.608(4)	0.235(3)	-0.0399(12)	0.093(14)
C(7B)	0.539(2)	0.279(3)	-0.0118(13)	0.080(19)

Ausgewählte Bindungslängen [pm] in 16b:

Bindung	[pm]	Bindung	[pm]
Yb(1)-C(1A)	260.4(3)	C(4A)-C(5A)	139.0
Yb(1)-C(2A)	298.4(3)	C(5A)-C(6A)	139.0
Yb(1)-C(3A)	318.0(3)	C(6A)-C(7A)	139.0
Yb(1)-C(1B)	272(4)	Li(1)-C(1B)	210(5)
Yb(1)-C(2B)	296.5(4)	C(1B)-C(2B)	148(5)
Yb(1)-C(7B)	315.1(4)	C(2B)-C(3B)	139.0
N(1)-Li(1)	215(2)	C(2B)-C(7B)	139.0
C(1A)-C(2A)	138(4)	C(3B)-C(4B)	139.0
C(1A)-Li(1)	236(4)	C(4B)-C(5B)	139.0
C(2A)-C(3A)	139.0	C(5B)-C(6B)	139.0
C(2A)-C(7A)	139.0	C(6B)-C(7B)	139.0
C(3A)-C(4A)	139.0		

Ausgewählte Bindungwinkel [°] in 16b:

Winkel	[°]	Winkel	[°]
C(2A)-C(1A)-Yb(1)	91.9 (3)	C(2A)-C(1A)-Li(1)	148 (3)
C(2B)-C(1B)-Yb(1)	84 (2)	C(2B)-C(1B)-Li(1)	154 (4)

6.3.9 Daten der Verbindung 16c: [Li(tmeda)$_2$][Eu(*p*-CH_3-Bn)$_4$]

Summenformel	C_{44} H_{68} Li_2 N_4 Eu	
Molmasse	818.86	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Tetragonal	
Raumgruppe	$I\bar{4}2d$	
Gitterkonstanten	a = 14.022(2) Å	α = 90°
	b = 14.022(2) Å	β = 90°
	c = 28.016(6) Å	γ = 90°
Volumen	5508.1(16) Å^3	
Formeleinheit	4	
Röntgenographische-Dichte	0.987 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	1.164 mm^{-1}	
F(000)	1716	
Messbereich θ	1.62° to 25.18°	
Indexbereiche	-16<=h<=15, -16<=k<=16, -33<=l<=33	
Gemessene Reflexe	29019	

Unabhängige Reflexe	2442
R_{int}	0.1998
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	1895
Vollständigkeit bis θ = 24.90	98.2 %
Absorptionskorrektur	-
Max. und min. Transmission	-
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	2442 / 0 / 61
Goodness-of-fit on F^2	1.111
Endgültige R-Werte	R1 = 0.0878, *w*R2 = 0.2244
R-Werte über alle Daten	R1 = 0.1176, *w*R2 = 0.2479
Absoluter Strukturparameter	0.02 (9)
Größter Elektronendichteüber-schuss und -lücke	1.692 und –1.487 e.A^{-3}

Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [$Å^2$] für 16c:

Atom	x	y	z	U_{eq}
Eu(1)	0.5000	0.0000	0.2500	0.0563(4)
C(1A)	0.490(4)	0.141(2)	0.1827(11)	0.029(9)
C(2A)	0.445(3)	0.192(3)	0.2119(10)	0.042(14)
C(3A)	0.493(3)	0.221(2)	0.2527(12)	0.071(10)
C(4A)	0.444(4)	0.268(2)	0.2890(9)	0.093(17)
C(5A)	0.347(4)	0.286(2)	0.2844(14)	0.053(13)
C(6A)	0.299(3)	0.257(3)	0.2436(19)	0.11(2)
C(7A)	0.348(3)	0.210(3)	0.2074(14)	0.081(18)
C(11)	0.256(2)	0.354(2)	0.3052(11)	0.148(10)
N(1)	0.3997(8)	-0.0256(8)	0.0831(4)	0.070(3)
C(8)	0.4487(11)	0.0180(14)	0.0408(5)	0.081(4)
C(9)	0.3093(13)	0.0275(13)	0.0884(7)	0.092(5)
C(10)	0.3714(16)	-0.1245(15)	0.0800(8)	0.100(5)
Li(1)	0.5000	0.0000	0.1382(10)	0.075(6)
C(1B)	0.482(3)	0.126(2)	0.1752(13)	0.076(11)
C(2B)	0.4308(16)	0.1879(18)	0.2121(7)	0.072(13)
C(3B)	0.3383(16)	0.2097(19)	0.1981(7)	0.093(11)
C(4B)	0.2788(14)	0.2608(16)	0.2284(9)	0.076(8)
C(5B)	0.3118(19)	0.2902(13)	0.2728(8)	0.068(7)
C(6B)	0.404(2)	0.2685(12)	0.2869(5)	0.060(7)

Ausgewählte Bindungslängen [pm] in 16c:

Bindung	[pm]	Bindung	[pm]
Eu(1)-C(1A)	273.3 (4)	C(4A)-C(5A)	139.0
Eu(1)-C(2A)	199.4 (3)	C(5A)-C(6A)	139.0
Eu(1)-C(3A)	309.6 (3)	C(6A)-C(7A)	139.0
Eu(1)-C(1B)	275.3 (3)	C(1B)-C(2B)	153 (4)
Eu(1)-C(2B)	300.2 (4)	C(1B)-Li(1)	207(4)
Eu(1)-C(7B)	309.5 (5)	C(2B)-C(3B)	139.0
N(1)-Li(1)	212 (2)	C(2B)-C(7B)	139.0
C(1A)-C(2A)	126 (5)	C(3B)-C(4B)	139.0
C(1A)-Li(1)	234 (4)	C(4B)-C(5B)	139.0
C(2A)-C(3A)	139.0	C(5B)-C(6B)	139.0
C(2A)-C(7A)	139.0	C(6B)-C(7B)	139.0
C(3A)-C(4A)	139.0	C(5A)-C(11)	170.0 (5)

Ausgewählte Bindungwinkel [°] in 16c:

Winkel	[°]	Winkel	[°]
C(2A)-C(1A)-Eu(1)	89 (2)	C(2A)-C(1A)-Li(1)	149 (4)
C(2B)-C(1B)-Eu(1)	83.8 (16)	C(2B)-C(1B)-Li(1)	152 (2)

6.3.10 Daten der Verbindung 17: [Li(tmeda)][Li(*p*-Phenyl-Bz)(tmeda)]

Summenformel	$C_{46}H_{77}Li_3N_6$
Molmasse	734.96
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	a = 23.6883(14) Å α = 90° b = 8.3987(3) Å β = 101.600(5)° c = 24.3113(15) Å γ = 90°
Volumen	4738(4) $Å^3$
Formeleinheit	4
Röntgenographische-Dichte	1.030 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.059 mm^{-1}
F(000)	1616

Messbereich θ	1.71° to 24.82°
Indexbereiche	-27<=h<=27, -8<=k<=9, -28<=l<=28
Gemessene Reflexe	49736
Unabhängige Reflexe	8104
R_{int}	0.1532
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	5193
Vollständigkeit bis θ = 24.90	99.3 %
Absorptionskorrektur	-
Max. und min. Transmission	-
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	8104 / 1 / 475
Goodness-of-fit on F^2	1.068
Endgültige R-Werte	R1 = 0.0851, *w*R2 = 0.1869
R-Werte über alle Daten	R1 = 0.1364, *w*R2 = 0.2113
Größter Elektronendichteüber-schuss und -lücke	0.549 und –0.279 e.A^{-3}

Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [$Å^2$] für 17:

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	0.1823(2)	0.0471(5)	-0.1188(2)	0.0365(9)
C(2)	0.1385(2)	-0.0279(5)	-0.1557(2)	0.0439(10)
C(3)	0.0978(2)	0.0577(6)	-0.1932(2)	0.0483(11)
C(4)	0.1033(2)	0.2209(6)	-0.1940(2)	0.0451(10)
C(5)	0.1469(2)	0.2994(5)	-0.1575(2)	0.0392(9)
C(6)	0.1882(1)	0.2162(5)	-0.1165(1)	0.0316(8)
C(7)	0.2294(1)	0.2929(4)	-0.0769(1)	0.0293(7)
C(8)	0.2582(1)	0.2042(5)	0.1187(2)	0.0340(8)
C(9)	0.2565(2)	0.0356(5)	0.1211(2)	0.0360(9)
C(10)	0.2382(2)	-0.0470(5)	0.1634(2)	0.0383(9)
C(11)	0.2204(2)	0.0333(5)	0.2069(2)	0.0377(9)
C(12)	0.2219(2)	0.1980(5)	0.2067(2)	0.0382(9)
C(13)	0.2400(1)	0.2810(5)	0.1644(1)	0.0337(8)
C(14)	0.2742(1)	0.2862(4)	0.0774(1)	0.0165(6)
C(15)	0.3793(1)	0.5677(4)	-0.0061(1)	0.0276(7)
C(16)	0.4285(2)	0.6667(5)	-0.0069(1)	0.0337(8)
C(17)	0.4254(2)	0.8299(5)	-0.0065(2)	0.0415(9)
C(18)	0.3741(2)	0.9098(5)	-0.0051(2)	0.0451(10)
C(19)	0.3257(2)	0.8174(5)	-0.0041(2)	0.0384(9)
C(20)	0.3276(2)	0.6544(5)	-0.0045(1)	0.0331(8)
C(21)	0.3823(1)	0.4006(4)	-0.0070(1)	0.0291(8)
N(1A)	0.1105(6)	0.2117(16)	0.0114(5)	0.042(4)

Atom	x	y	z	U_{eq}
N(2A)	0.1515(4)	0.5515(11)	0.0042(4)	0.031(2)
C(22A)	0.0910(4)	0.5055(11)	0.0046(4)	0.053(2)
C(23A)	0.0721(3)	0.3509(9)	0.0036(3)	0.0314(15)
C(24A)	0.0903(4)	0.0860(11)	-0.0275(3)	0.043(2)
C(25A)	0.1108(3)	0.1499(9)	0.0711(3)	0.0340(19)
C(26A)	0.1851(5)	0.6604(10)	0.0558(3)	0.038(3)
C(27A)	0.1538(4)	0.6505(11)	-0.0435(3)	0.040(2)
N(1B)	0.1113(5)	0.2211(14)	0.0202(5)	0.026(3)
N(2B)	0.1524(4)	0.5409(11)	0.0178(4)	0.032(3)
C(22B)	0.0998(3)	0.4967(9)	0.0363(3)	0.0322(16)
C(23B)	0.0859(4)	0.3654(12)	0.0375(4)	0.054(2)
C(24B)	0.0792(4)	0.1593(9)	-0.0348(3)	0.044(2)
C(25B)	0.1145(4)	0.0964(9)	0.0615(3)	0.051(3)
C(26B)	0.1770(5)	0.6321(16)	0.0575(4)	0.045(3)
C(27B)	0.1367(3)	0.6168(10)	-0.0393(2)	0.044(2)
C(28)	0.3073(2)	0.4581(4)	-0.2076(1)	0.0325(8)
C(29)	0.3544(2)	0.3343(5)	-0.2008(1)	0.0327(8)
C(30)	0.3108(2)	0.1024(5)	-0.1679(2)	0.0404(9)
C(31)	0.4110(2)	0.1563(5)	-0.1337(2)	0.0475(10)
C(32)	0.3637(2)	0.6599(5)	-0.1489(2)	0.0411(9)
C(33)	0.2610(2)	0.6589(5)	-0.1619(2)	0.0394(9)
C(34)	0.4562(2)	0.3240(5)	0.1891(1)	0.0348(8)
C(35)	0.4122(2)	0.4457(5)	0.1979(1)	0.0360(9)
C(36)	0.3470(2)	0.6528(5)	0.1565(2)	0.0387(9)
C(37)	0.4422(2)	0.6463(5)	0.1378(2)	0.0421(9)
C(38)	0.4024(2)	0.0884(5)	0.1555(2)	0.0409(9)
C(39)	0.4821(2)	0.1673(6)	0.1146(2)	0.0477(10)
N(3)	0.3123(1)	0.5576(4)	-0.1567(1)	0.0313(7)
N(4)	0.3539(1)	0.2287(4)	-0.1525(1)	0.0303(7)
N(5)	0.3944(1)	0.5480(4)	0.1483(1)	0.0315(7)
N(6)	0.4340(1)	0.2241(4)	0.1395(1)	0.0302(7)
Li(3)	0.3230(2)	0.3781(7)	-0.0952(2)	0.0322(13)
Li(2)	0.3735(2)	0.3690(7)	0.0862(2)	0.0308(13)
Li(1)	0.1925(2)	0.3178(7)	0.0066(2)	0.0340(13)
C(1LA)	-0.0140(7)	0.6885(18)	-0.1765(8)	0.092(3)
C(2LA)	-0.0404(4)	0.5238(15)	-0.1746(4)	0.050(3)
C(3LA)	-0.1014(4)	0.5063(15)	-0.1970(4)	0.054(2)
C(4LA)	-0.1264(4)	0.3618(13)	-0.1944(4)	0.044(2)
C(5LA)	-0.0948(4)	0.2327(14)	-0.1694(4)	0.052(2)
C(6LA)	-0.0404(4)	0.2490(18)	-0.1498(5)	0.051(3)
C(7LA)	-0.0145(5)	0.3886(16)	-0.1520(5)	0.055(4)
C(1LB)	0.0028(7)	0.7089(18)	-0.1707(8)	0.092(3)
C(2LB)	-0.0352(2)	0.5692(7)	-0.1733(3)	0.044(3)
C(3LB)	-0.0940(2)	0.5740(7)	-0.1958(3)	0.045(2)
C(4LB)	-0.1268(2)	0.4361(9)	-0.1980(2)	0.0354(19)
C(5LB)	-0.1009(3)	0.2935(7)	-0.1778(3)	0.045(2)
C(6LB)	-0.0421(3)	0.2887(7)	-0.1554(3)	0.059(5)
C(7LB)	-0.0093(2)	0.4266(8)	-0.1531(3)	0.034(3)

Ausgewählte Bindungslängen [pm] in 17:

Bindung	[pm]
Benzylid 1	
C(1)-C(2)	137.9(5)
C(1)-C(6)	142.7(6)
C(2)-C(3)	138.8(6)
C(3)-C(4)	137.7(7)
C(4)-C(5)	138.6(5)
C(5)-C(6)	143.1(5)
C(6)-C(7)	138.5(5)
C(7)-Li(1)	237.4(7)
C(7)-Li(3)	245.5(6)
Benzylid 2	
C(8)-C(14)	133.3(5)
C(8)-C(9)	141.8(6)
C(8)-C(13)	142.5(5)
C(9)-C(10)	137.8(5)
C(10)-C(11)	139.1(5)
C(11)-C(12)	138.4(6)
C(12)-C(13)	137.9(5)
C(14)-Li(1)	233.3(6)
C(14)-Li(2)	242.1(6)

Bindung	[pm]
Benzylid 3	
C(15)-C(21)	140.6(5)
C(15)-C(20)	143.2(5)
C(15)-C(16)	143.5(5)
C(16)-C(17)	137.3(6)
C(17)-C(18)	139.4(6)
C(18)-C(19)	138.9(6)
C(19)-C(20)	137.0(5)
C(21)-Li(3)	232.4(7)
C(21)-Li(2)	233.2(6)
N-Li Abstände	
N(1A)-Li(1)	216.2(14)
N(2A)-Li(1)	218.5(11)
N(1B)-Li(1)	217.3(12)
N(2B)-Li(1)	214.2(11)
N(3)-Li(3)	210.2(6)
N(4)-Li(3)	211.2(6)
N(5)-Li(2)	211.7(6)
N(6)-Li(2)	211.3(6)

Ausgewählte Bindungwinkel [°] in 17:

Winkel	[°]
Benzylid 1	
C(2)-C(1)-C(6)	122.4(4)
C(1)-C(2)-C(3)	121.6(4)
C(4)-C(3)-C(2)	118.0(4)
C(3)-C(4)-C(5)	121.7(4)
C(4)-C(5)-C(6)	122.1(4)
C(7)-C(6)-C(1)	122.8(3)
C(7)-C(6)-C(5)	123.0(4)
C(1)-C(6)-C(5)	114.2(3)
C(6)-C(7)-Li(1)	107.8(3)
C(6)-C(7)-Li(3)	123.0(3)
Li(1)-C(7)-Li(3)	129.1(2)
Benzylid 2	
C(14)-C(8)-C(9)	124.2(3)
C(14)-C(8)-C(13)	122.0(3)
C(9)-C(8)-C(13)	113.8(3)
C(10)-C(9)-C(8)	123.4(4)
C(9)-C(10)-C(11)	120.8(4)
C(12)-C(11)-C(10)	118.0(3)
C(13)-C(12)-C(11)	121.3(4)
C(12)-C(13)-C(8)	122.7(4)
C(8)-C(14)-Li(1)	107.2(2)
C(8)-C(14)-Li(2)	119.9(2)

Winkel	[°]
C(19)-C(20)-C(15)	122.5(4)
C(15)-C(21)-Li(3)	94.1(3)
C(15)-C(21)-Li(2)	94.9(3)
Li(3)-C(21)-Li(2)	137.1(2)
Li-C-N Winkel	
N(3)-Li(3)-N(4)	88.0(2)
N(3)-Li(3)-C(21)	124.2(3)
N(4)-Li(3)-C(21)	115.6(3)
N(3)-Li(3)-C(7)	110.8(3)
N(4)-Li(3)-C(7)	113.1(3)
C(21)-Li(3)-C(7)	104.8(2)
N(6)-Li(2)-N(5)	86.5(2)
N(6)-Li(2)-C(21)	118.6(3)
N(5)-Li(2)-C(21)	123.9(3)
N(6)-Li(2)-C(14)	114.6(3)
N(5)-Li(2)-C(14)	110.5(2)
C(21)-Li(2)-C(14)	102.8(2)
N(2B)-Li(1)-N(1A)	85.9(5)
N(2B)-Li(1)-N(1B)	83.1(4)
N(1A)-Li(1)-N(1B)	5.9(5)
N(2B)-Li(1)-N(2A)	8.9(3)
N(1A)-Li(1)-N(2A)	88.4(5)
N(1B)-Li(1)-N(2A)	86.5(4)

Winkel	[°]
Li(1)-C(14)-Li(2)	132.8(2)
Benzylid 3	
C(21)-C(15)-C(20)	123.6(3)
C(21)-C(15)-C(16)	122.3(3)
C(20)-C(15)-C(16)	114.1(3)
C(17)-C(16)-C(15)	122.2(4)
C(16)-C(17)-C(18)	122.0(4)
C(19)-C(18)-C(17)	117.3(4)
C(20)-C(19)-C(18)	122.0(4)

Winkel	[°]
N(2B)-Li(1)-C(14)	109.2(4)
N(1A)-Li(1)-C(14)	122.3(4)
N(1B)-Li(1)-C(14)	118.2(4)
N(2A)-Li(1)-C(14)	114.8(4)
N(2B)-Li(1)-C(7)	115.8(4)
N(1A)-Li(1)-C(7)	120.0(4)
N(1B)-Li(1)-C(7)	125.9(4)
N(2A)-Li(1)-C(7)	107.1(3)
C(14)-Li(1)-C(7)	103.1(2)

Ausgewählte Torsionswinkel in [°] für 17:

[°]	Winkel
-1.54 (0.49)	C_7 - Li_3 - C_{21} - Li_2
1.63 (0.48)	Li_3 - C_{21} - Li_2 - C_{14}
-157.93 (0.32)	C_6 - C_7 - Li_3 - C_{21}
156.35 (0.29)	C_8 - C_{14} - Li_2 - C_{21}
102.97 (0.28)	C_{15} - C_{21} - Li_2 - C_{14}
-103.18 (0.28)	C_{15} - C_{21} - Li_3 - C_7

6.3.11 Daten der Verbindung 18: [Li{($NC_6H_3{}^iPr_2$)-*N*-Si(Me)$_3$}(thf)$_3$]

Summenformel	C_{27} H_{50} Li N O_3 Si	
Molmasse	471.71	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten	a = 10.8413(3) Å	α = 90°
	b = 16.3379(5) Å	β = 91.855(2)°
	c = 16.4564(5) Å	γ = 90°
Volumen	2913.3(15) $Å^3$	
Formeleinheit	4	
Röntgenographische-Dichte	1.075 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.106 mm^{-1}	
F(000)	1040	
Messbereich θ	1.76° to 26.73°	
Indexbereiche	-12<=h<=13, -20<=k<=20, -20<=l<=20	
Gemessene Reflexe	43402	

Unabhängige Reflexe	6091
R_{int}	0.0539
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	5121
Vollständigkeit bis θ = 24.90	98.3 %
Absorptionskorrektur	Numerisch
Max. und min. Transmission	0.9722 und 0.8465
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	6091 / 0 / 290
Goodness-of-fit on F^2	1.107
Endgültige R-Werte	R1 = 0.0788, *w*R2 = 0.1782
R-Werte über alle Daten	R1 = 0.0945, *w*R2 = 0.1870
Größter Elektronendichteüber-schuss und -lücke	0.419 und –0.320 e.A^{-3}

Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [$Å^2$] für 18:

Atom	x	y	z	U_{eq}
Li(1)	0.6543(4)	0.2644(3)	0.1512(3)	0.0320(9)
N(1)	0.7978(2)	0.2924(1)	0.0853(1)	0.0285(4)
Si(1)	0.8957(1)	0.3690(1)	0.1089(1)	0.0345(2)
C(1)	0.8132(2)	0.2307(1)	0.0282(1)	0.0258(5)
C(2)	0.7670(2)	0.2393(2)	-0.0537(2)	0.0295(5)
C(3)	0.7706(2)	0.1734(2)	-0.1073(2)	0.0361(6)
C(4)	0.8203(2)	0.0986(2)	-0.0843(2)	0.0381(6)
C(5)	0.8696(2)	0.0901(2)	-0.0061(2)	0.0353(6)
C(6)	0.8683(2)	0.1540(1)	0.0501(2)	0.0287(5)
C(7)	0.7114(3)	0.3201(2)	-0.0833(2)	0.0387(6)
C(8)	0.7807(3)	0.3543(2)	-0.1558(2)	0.0524(8)
C(9)	0.5740(3)	0.3119(2)	-0.1046(2)	0.0613(9)
C(10)	0.9280(2)	0.1430(2)	0.1338(2)	0.0344(6)
C(11)	1.0691(3)	0.1490(2)	0.1295(2)	0.0467(7)
C(12)	0.8937(3)	0.0623(2)	0.1745(2)	0.0518(8)
C(13)	1.0171(3)	0.3836(2)	0.0313(2)	0.0539(8)
C(14)	0.9786(3)	0.3570(2)	0.2108(2)	0.0489(8)
C(15)	0.8136(4)	0.4699(2)	0.1185(2)	0.0557(9)
O(1A)	0.5134(4)	0.3380(3)	0.1370(3)	0.0335(12)
C(16A)	0.5070(5)	0.4165(3)	0.0991(3)	0.0236(9)
C(17A)	0.4044(9)	0.4533(6)	0.1092(6)	0.076(2)
C(18A)	0.3328(7)	0.4078(5)	0.1738(5)	0.0514(17)
C(19A)	0.3854(7)	0.3242(5)	0.1713(5)	0.047(2)
O(2A)	0.6759(5)	0.2747(3)	0.2741(3)	0.0283(14)
C(20A)	0.6465(6)	0.3519(4)	0.3121(4)	0.0307(14)
C(21A)	0.6844(10)	0.3449(6)	0.3976(6)	0.075(3)

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(22A)	0.7632(7)	0.2749(4)	0.4053(4)	0.0352(16)
C(23A)	0.7439(7)	0.2224(4)	0.3281(4)	0.0341(18)
O(3A)	0.5898(6)	0.1495(4)	0.1392(4)	0.0299(18)
C(24A)	0.5514(8)	0.1135(5)	0.0642(5)	0.055(2)
C(25A)	0.4446(10)	0.0591(7)	0.0791(6)	0.082(3)
C(26A)	0.4084(6)	0.0689(4)	0.1633(4)	0.0427(13)
C(27A)	0.5197(7)	0.1110(5)	0.2036(4)	0.0364(17)
O(1B)	0.4930(4)	0.3252(3)	0.1209(3)	0.0330(12)
C(16B)	0.4742(8)	0.3966(5)	0.0729(5)	0.063(2)
C(17B)	0.3642(5)	0.4291(3)	0.0797(3)	0.0275(10)
C(18B)	0.3095(6)	0.3845(4)	0.1509(4)	0.0406(14)
C(19B)	0.3862(6)	0.3080(4)	0.1550(5)	0.0350(17)
O(2B)	0.6497(5)	0.2693(3)	0.2721(3)	0.0322(16)
C(20B)	0.6144(8)	0.3379(5)	0.3176(5)	0.050(2)
C(21B)	0.6443(5)	0.3254(3)	0.4040(3)	0.0273(11)
C(22B)	0.7373(10)	0.2580(6)	0.4060(6)	0.063(3)
C(23B)	0.7121(8)	0.2160(5)	0.3316(5)	0.046(2)
O(3B)	0.5720(6)	0.1574(4)	0.1337(4)	0.035(2)
C(24B)	0.5300(6)	0.1349(4)	0.0533(4)	0.0325(13)
C(25B)	0.4155(5)	0.0903(3)	0.0642(3)	0.0306(11)
C(26B)	0.4478(7)	0.0402(5)	0.1420(5)	0.0550(16)
C(27B)	0.5333(7)	0.0952(5)	0.1888(5)	0.0400(19)

Ausgewählte Bindungslängen [pm] in 18:

Bindung	[pm]
Li(1)-O(1A)	195.3(6)
Li(1)-O(3B)	197.9(8)
Li(1)-N(1)	197.9(5)
Li(1)-O(2B)	199.2(7)
Li(1)-O(3A)	201.1(7)
Li(1)-O(2A)	203.5(7)
Li(1)-O(1B)	205.9(6)

Ausgewählte Bindungswinkel [°] in 18:

Winkel	[°]
O(1A)-Li(1)-O(3B)	100.3(3)
O(1A)-Li(1)-N(1)	114.7(2)
O(3B)-Li(1)-N(1)	118.9(3)
O(1A)-Li(1)-O(2B)	92.9(3)
O(3B)-Li(1)-O(2B)	98.9(3)
N(1)-Li(1)-O(2B)	125.7(3)
O(1A)-Li(1)-O(3A)	107.2(3)
N(1)-Li(1)-O(3A)	116.1(3)
O(2B)-Li(1)-O(3A)	96.7(3)
O(1A)-Li(1)-O(2A)	97.6(3)

Winkel	[°]
O(3B)-Li(1)-O(2A)	104.8(3)
N(1)-Li(1)-O(2A)	117.3(3)
O(3A)-Li(1)-O(2A)	101.8(3)
O(1A)-Li(1)-O(1B)	11.01(18)
O(3B)-Li(1)-O(1B)	90.9(3)
N(1)-Li(1)-O(1B)	115.6(2)
O(2B)-Li(1)-O(1B)	100.0(3)
O(3A)-Li(1)-O(1B)	97.9(3)
O(2A)-Li(1)-O(1B)	105.7(3)

6.3.12 Daten der Verbindung 19:

[[Sm{($NC_6H_3Me_2$)-*N*-Si(Me)$_3$}$_3$]{Li(thf)$_3$}(μ-Br)] x 2C_7H_8

Summenformel	C_{38} H_{70} Br Li N_3 O_3 Si_3 Sm x 2 C_7H_8
Molmasse	1122.71
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 12.3949(7) Å α = 63.669(4)° b = 15.9836(9) Å β = 89.020(5)° c = 16.2592(9) Å γ = 85.362(5)°
Volumen	2876.9(3) Å^3
Formeleinheit	2
Röntgenographische-Dichte	1.296 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	1.817 mm^{-1}
F(000)	1170
Messbereich θ	1.43° to 26.58°
Indexbereiche	-15<=h<=13, -20<=k<=20, -20<=l<=20
Gemessene Reflexe	25313
Unabhängige Reflexe	11962
R_{int}	0.0594
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	9696
Vollständigkeit bis θ = 24.90	99.3 %
Absorptionskorrektur	Numerisch
Max. und min. Transmission	0.5940 und 0.3119
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	11962/ 0 / 558
Goodness-of-fit on F^2	0.979
Endgültige R-Werte	R1 = 0.0439, *w*R2 = 0.0997
R-Werte über alle Daten	R1 = 0.0599, *w*R2 = 0.1046
Größter Elektronendichteüber-schuss und -lücke	2.115 und –1.351 e.A^{-3} [38]

[38] Die hohe Restelektronendichte befindet sich unmittelbar am Schweratom!

Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [Å^2] für 19:

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sm(1)	0.3108(1)	0.8646(1)	0.3295(1)	0.01818(6)
Br(1)	0.2105(1)	0.7700(1)	0.2434(1)	0.03503(11)
Li(1)	0.1087(7)	0.7066(5)	0.1578(5)	0.0330(16)
Si(1)	0.3349(1)	0.7615(1)	0.5813(1)	0.0237(2)
Si(2)	0.2228(1)	1.1014(1)	0.3106(1)	0.0275(2)
Si(3)	0.6036(1)	0.9094(1)	0.3029(1)	0.0244(2)
N(1)	0.2685(3)	0.7803(2)	0.4813(2)	0.0215(7)
N(2)	0.2450(3)	1.0192(2)	0.2699(2)	0.0240(7)
N(3)	0.4926(3)	0.8509(2)	0.3037(2)	0.0221(7)
O(1)	-0.0387(3)	0.6968(2)	0.1917(2)	0.0388(8)
O(3)	0.1700(3)	0.5796(2)	0.1943(2)	0.0366(7)
C(1)	0.1701(3)	0.7351(3)	0.4919(3)	0.0247(8)
C(2)	0.1707(4)	0.6451(3)	0.4959(3)	0.0282(9)
C(3)	0.0740(4)	0.6028(3)	0.5066(3)	0.0374(11)
C(4)	-0.0251(4)	0.6484(4)	0.5125(3)	0.0427(12)
C(5)	-0.0261(4)	0.7371(4)	0.5060(3)	0.0376(11)
C(6)	0.0691(3)	0.7820(3)	0.4949(3)	0.0288(9)
C(7)	0.0607(4)	0.8812(3)	0.4841(3)	0.0363(10)
C(8)	0.2734(4)	0.5936(3)	0.4858(3)	0.0336(10)
C(9)	0.2535(4)	0.8002(4)	0.6590(3)	0.0371(11)
C(10)	0.4600(4)	0.8261(3)	0.5507(3)	0.0320(9)
C(11)	0.3783(5)	0.6349(3)	0.6581(3)	0.0397(11)
C(12)	0.2089(4)	1.0435(3)	0.1779(3)	0.0287(9)
C(13)	0.2756(4)	1.0893(3)	0.1017(3)	0.0331(10)
C(14)	0.2392(5)	1.1105(4)	0.0134(3)	0.0468(13)
C(15)	0.1396(6)	1.0874(4)	-0.0010(4)	0.0552(15)
C(16)	0.0736(5)	1.0417(4)	0.0723(4)	0.0495(14)
C(17)	0.1068(4)	1.0194(3)	0.1619(3)	0.0348(10)
C(18)	0.0322(4)	0.9684(4)	0.2392(4)	0.0398(11)
C(19)	0.3872(4)	1.1132(3)	0.1136(3)	0.0407(11)
C(20)	0.0766(4)	1.1456(4)	0.3026(3)	0.0405(11)
C(21)	0.2933(5)	1.2121(3)	0.2499(4)	0.0476(13)
C(22)	0.2728(4)	1.0485(3)	0.4330(3)	0.0363(10)
C(23)	0.5070(3)	0.7769(3)	0.2767(3)	0.0209(8)
C(24)	0.5308(3)	0.6823(3)	0.3430(3)	0.0240(8)
C(25)	0.5396(4)	0.6112(3)	0.3159(3)	0.0294(9)
C(26)	0.5280(4)	0.6297(3)	0.2246(3)	0.0330(10)
C(27)	0.5029(4)	0.7217(3)	0.1596(3)	0.0300(9)
C(28)	0.4910(3)	0.7952(3)	0.1838(3)	0.0249(8)
C(29)	0.4547(4)	0.8917(3)	0.1113(3)	0.0303(9)
C(30)	0.5488(4)	0.6572(3)	0.4431(3)	0.0304(9)
C(31)	0.6766(4)	0.9537(4)	0.1915(3)	0.0388(11)
C(32)	0.7133(4)	0.8379(3)	0.3895(3)	0.0363(10)
C(33)	0.5589(4)	1.0098(3)	0.3289(3)	0.0342(10)
C(34)	-0.1062(4)	0.6425(4)	0.1664(4)	0.0413(11)
C(35)	-0.1688(5)	0.5887(4)	0.2510(4)	0.0513(14)
C(36)	-0.1858(5)	0.6571(5)	0.2916(5)	0.0593(16)
C(37)	-0.0880(5)	0.7116(4)	0.2658(4)	0.0487(13)

Atom	x	y	z	U_{eq}
O(2A)	0.1381(8)	0.7601(7)	0.0314(7)	0.030(3)
C(38A)	0.2331(11)	0.8139(9)	-0.0065(9)	0.032(3)
C(39A)	0.2669(7)	0.7884(6)	-0.0786(6)	0.0257(17)
C(40A)	0.1535(9)	0.7908(9)	-0.1228(7)	0.042(2)
C(41A)	0.0826(12)	0.7542(10)	-0.0404(9)	0.036(4)
O(2B)	0.1255(8)	0.7770(7)	0.0273(6)	0.025(3)
C(38B)	0.2108(12)	0.8299(11)	-0.0204(10)	0.043(4)
C(39B)	0.2214(16)	0.8159(12)	-0.1085(12)	0.082(5)
C(40B)	0.1647(11)	0.7416(10)	-0.1018(9)	0.055(3)
C(41B)	0.0841(10)	0.7321(10)	-0.0295(9)	0.029(3)
C(42)	0.2707(4)	0.5621(4)	0.1559(4)	0.0462(12)
C(43)	0.3184(5)	0.4675(4)	0.2246(5)	0.0559(15)
C(44)	0.2794(6)	0.4632(5)	0.3126(5)	0.072(2)
C(45)	0.1659(5)	0.5137(4)	0.2895(4)	0.0515(14)
C(1L)	0.1270(15)	0.4881(12)	-0.0242(12)	0.086(5)
C(2L)	0.0493(12)	0.4770(16)	0.0297(7)	0.068(6)
C(3L)	-0.0419(17)	0.530(2)	-0.0210(9)	0.20(2)
C(4L)	-0.1417(14)	0.523(2)	0.0209(13)	2.0(5)
C(5L)	-0.1502(8)	0.4626(13)	0.1136(13)	0.121(7)
C(6L)	-0.0591(9)	0.4097(9)	0.1643(8)	0.100(5)
C(7L)	0.0407(8)	0.4168(7)	0.1224(7)	0.052(3)
C(8L)	0.448(3)	0.402(2)	0.017(3)	0.175(13)
C(9L)	0.4992(13)	0.4655(8)	0.0136(11)	0.124(8)
C(10L)	0.5851(11)	0.4474(9)	0.0746(9)	0.089(5)
C(11L)	0.6417(10)	0.5206(11)	0.0709(9)	0.163(11)
C(12L)	0.6124(12)	0.6118(10)	0.0062(11)	0.110(7)
C(13L)	0.5265(11)	0.6299(8)	-0.0548(9)	0.092(6)
C(14L)	0.4699(10)	0.5568(9)	-0.0511(9)	0.075(4)
C(14L)	0.4699(10)	0.5568(9)	-0.0511(9)	0.075(4)

Ausgewählte Bindungslängen [pm] in 19:

Bindung	[pm]
Sm(1)-N(3)	229.6(3)
Sm(1)-N(2)	230.0(3)
Sm(1)-N(1)	230.2(3)
Sm(1)-Br(1)	283.4(1)
Br(1)-Li(1)	246.6(7)

Bindung	[pm]
Li(1)-O(2A)	188.5(12)
Li(1)-O(1)	189.7(9)
Li(1)-O(2B)	192.7(12)
Li(1)-O(3)	193.6(9)

Ausgewählte Bindungswinkel [°] in 19:

Winkel	[°]
N(3)-Sm(1)-N(2)	111.14(12)
N(3)-Sm(1)-N(1)	112.83(12)
N(2)-Sm(1)-N(1)	112.82(12)
N(3)-Sm(1)-Br(1)	105.74(8)
N(2)-Sm(1)-Br(1)	111.18(8)
N(1)-Sm(1)-Br(1)	102.59(8)

Winkel	[°]
O(1)-Li(1)-O(3)	105.9(4)
O(2B)-Li(1)-O(3)	108.3(5)
O(2A)-Li(1)-Br(1)	113.4(4)
O(1)-Li(1)-Br(1)	111.9(4)
O(2B)-Li(1)-Br(1)	111.2(4)
O(3)-Li(1)-Br(1)	106.7(3)

Winkel	[°]
Li(1)-Br(1)-Sm(1)	172.67(19)
O(2A)-Li(1)-O(1)	117.4(5)
O(1)-Li(1)-O(2B)	112.6(5)
O(2A)-Li(1)-O(3)	100.0(5)

Winkel	[°]
C(1)-N(1)-Sm(1)	112.3(2)
C(12)-N(2)-Sm(1)	105.5(2)
C(23)-N(3)-Sm(1)	105.4(2)

6.3.13 Daten der Verbindung 20:

$[\{Sm(\mu\text{-}Br)\{(NC_6H_3Me_2)\text{-}N\text{-}Si(Me)_3\}(thf)\}\{Li(\mu\text{-}Br)_2(thf)_2\}]_2$

Summenformel	$C_{46}H_{84}Br_6Li_2N_2O_6Si_2Sm_2$
Molmasse	1611.38
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 10.6353(7) Å α = 78.176(5)° b = 12.3856(9) Å β = 69.667(5)° c = 13.0380(9) Å γ = 75.909(5)°
Volumen	2876.9(3) $Å^3$
Formeleinheit	1
Röntgenographische-Dichte	1.728 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	5.829 mm^{-1}
F(000)	790
Messbereich θ	2.08° to 26.64°
Indexbereiche	-13<=h<=12, -15<=k<=15, -15<=l<=16
Gemessene Reflexe	15013
Unabhängige Reflexe	6438
R_{int}	0.0567
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	5281
Vollständigkeit bis θ = 24.90	98.9 %
Absorptionskorrektur	Numerisch
Max. und min. Transmission	0.4547 und 0.1650
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	6438/ 0 / 298
Goodness-of-fit on F^2	1.112

Endgültige R-Werte	R1 = 0.0449, *w*R2 = 0.0792
R-Werte über alle Daten	R1 = 0.0632, *w*R2 = 0.0835
Größter Elektronendichteüber-schuss und -lücke	1.459 und –1.089 e.A^{-3}

Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [Å^2] für 20:

Atom	x	y	z	U_{eq}
N(1)	0.9906(5)	0.8029(4)	0.3176(4)	0.0228(10)
Si(1)	1.1168(2)	0.7986(1)	0.3751(1)	0.0267(3)
Li(1)	1.2142(11)	0.5766(9)	0.0336(9)	0.034(2)
Sm(1)	0.9950(1)	0.8439(1)	0.1401(1)	0.01685(8)
Br(1)	1.0272(1)	1.0750(1)	0.0961(1)	0.02313(13)
Br(2)	0.9614(1)	0.6426(1)	0.0838(1)	0.02585(13)
Br(3)	1.2794(1)	0.7539(1)	0.0586(1)	0.02416(13)
C(1)	0.8612(6)	0.7832(5)	0.3917(4)	0.0258(12)
C(2)	0.8305(8)	0.6740(6)	0.4214(5)	0.0378(16)
C(3)	0.7002(10)	0.6593(8)	0.4913(6)	0.056(2)
C(4)	0.6019(10)	0.7462(9)	0.5314(7)	0.064(3)
C(5)	0.6311(8)	0.8541(7)	0.5059(6)	0.0492(19)
C(6)	0.7578(7)	0.8729(6)	0.4362(5)	0.0330(14)
C(7)	0.7871(7)	0.9915(6)	0.4090(5)	0.0351(14)
C(8)	0.9377(9)	0.5748(6)	0.3827(6)	0.046(2)
C(9)	1.2000(7)	0.9233(6)	0.3133(5)	0.0323(14)
C(10)	1.0413(8)	0.7974(6)	0.5278(5)	0.0382(15)
C(11)	1.2561(7)	0.6705(6)	0.3547(6)	0.0422(17)
C(12)	0.6690(6)	1.0053(5)	0.1615(6)	0.0299(13)
C(13)	0.5762(8)	0.9801(6)	0.1080(7)	0.0467(19)
C(14)	0.5860(7)	0.8523(6)	0.1352(6)	0.0408(16)
C(15)	0.6527(6)	0.8207(5)	0.2243(5)	0.0316(14)
C(16)	1.2716(8)	0.6528(6)	-0.2004(5)	0.0409(16)
C(17)	1.2739(8)	0.5943(7)	-0.2905(6)	0.0457(18)
C(18)	1.3895(8)	0.4943(6)	-0.2890(6)	0.0392(16)
C(19)	1.3701(6)	0.4637(5)	-0.1668(5)	0.0305(13)
O(3A)	1.2545(12)	0.4319(10)	0.1118(10)	0.026(3)
C(20A)	1.3791(17)	0.3950(13)	0.1386(15)	0.029(4)
C(21A)	1.3881(14)	0.2661(11)	0.1624(13)	0.026(3)
C(22A)	1.2495(15)	0.2462(12)	0.1760(14)	0.039(3)
C(23A)	1.166(2)	0.3510(17)	0.1586(17)	0.034(5)
O(3B)	1.2467(11)	0.4428(9)	0.1346(10)	0.023(3)
C(20B)	1.3629(18)	0.3926(14)	0.1708(16)	0.036(5)
C(21B)	1.367(2)	0.2762(17)	0.2026(19)	0.060(6)
C(22B)	1.2430(14)	0.2560(12)	0.2249(13)	0.034(3)
C(23B)	1.155(2)	0.3644(17)	0.1805(17)	0.034(5)
O(1)	0.7489(4)	0.8976(3)	0.1907(3)	0.0217(8)
O(2)	1.3069(5)	0.5658(3)	-0.1177(3)	0.0314(9)

Ausgewählte Bindungslängen [pm] in 20[39]:

Bindung	[pm]
N(1)-Sm(1)	225.1(4)
Li(1)-O(2)	189.1(12)
Li(1)-O(3A)	190.2(16)
Li(1)-O(3B)	193.5(15)
Li(1)-Br(2)	250.0(11)
Li(1)-Br(3)	256.9(11)

Bindung	[pm]
Sm(1)-O(1)	242.1(4)
Sm(1)-Br(3)	285.1(1)
Sm(1)-Br(2)	287.1(1)
Sm(1)-Br(1)	288.3(1)
Sm(1)-Br(1)#1	310.9(1)
Br(1)-Sm(1)#1	310.9(1)

Ausgewählte Bindungswinkel [°] in 20:

Winkel	[°]
C(1)-N(1)-Sm(1)	113.1(3)
O(2)-Li(1)-O(3A)	106.8(7)
O(2)-Li(1)-O(3B)	115.9(7)
O(2)-Li(1)-Br(2)	115.7(6)
O(3A)-Li(1)-Br(2)	109.9(6)
O(3B)-Li(1)-Br(2)	107.1(5)
O(2)-Li(1)-Br(3)	102.0(4)
O(3A)-Li(1)-Br(3)	124.2(7)
O(3B)-Li(1)-Br(3)	116.6(6)
Br(2)-Li(1)-Br(3)	98.5(4)
N(1)-Sm(1)-O(1)	92.51(16)
N(1)-Sm(1)-Br(3)	93.27(13)
O(1)-Sm(1)-Br(3)	169.89(9)
N(1)-Sm(1)-Br(2)	105.48(12)

Winkel	[°]
O(1)-Sm(1)-Br(2)	86.13(9)
Br(3)-Sm(1)-Br(2)	84.330(19)
N(1)-Sm(1)-Br(1)	100.37(12)
O(1)-Sm(1)-Br(1)	91.87(9)
Br(3)-Sm(1)-Br(1)	95.242(19)
Br(2)-Sm(1)-Br(1)	154.127(19)
N(1)-Sm(1)-Br(1)#1	173.03(13)
O(1)-Sm(1)-Br(1)#1	82.08(9)
Br(3)-Sm(1)-Br(1)#1	92.738(18)
Br(2)-Sm(1)-Br(1)#1	78.639(17)
Br(1)-Sm(1)-Br(1)#1	75.539(18)
Sm(1)-Br(1)-Sm(1)#1	104.461(18)
Li(1)-Br(2)-Sm(1)	88.8(2)
Li(1)-Br(3)-Sm(1)	87.9(3)

[39] Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 -x+2,-y+2,-z.

6.3.14 Daten der Verbindung: $[\{Yb(H_2[L^a])\}(\mu\text{-}OH)(H_2O)]_2$ 21

Summenformel	$C_{76}H_{74}N_{16}O_4Yb_2$
Molmasse	1624.59
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	a = 12.7777(5) Å α = 90° b = 10.0993(6) Å β = 98.850(3)° c = 26.8457(11) Å γ = 90°
Volumen	3423.1(3) $Å^3$
Formeleinheit	2
Röntgenographische-Dichte	1.573 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	2.779 mm^{-1}
F(000)	1628
Messbereich θ	1.54° to 24.80°
Indexbereiche	-15<=h<=13, -11<=k<=11, -31<=l<=31
Gemessene Reflexe	35948
Unabhängige Reflexe	5839
R_{int}	0.1041
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	4290
Vollständigkeit bis θ = 24.90	99.2 %
Absorptionskorrektur	Numerisch
Max. und min. Transmission	0.7726 und 0.5798
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	5839 / 1 / 458
Goodness-of-fit on F^2	0.906
Endgültige R-Werte	R1 = 0.0322, *w*R2 = 0.0584
R-Werte über alle Daten	R1 = 0.0566, *w*R2 = 0.0626
Größter Elektronendichteüber-schuss und -lücke	0.798 und –0.636 $e.A^{-3}$

Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [Å^2] für 21:

Atom	x	y	z	U_{eq}
Yb(1)	0.4044(1)	0.9459(1)	0.4486(1)	0.01921(6)
O(1)	0.5690(3)	1.0079(3)	0.4692(1)	0.0228(8)
O(2)	0.2265(3)	0.8792(4)	0.4367(1)	0.0249(8)
N(1)	0.4376(3)	0.7857(4)	0.3892(1)	0.0232(9)
N(2)	0.3765(3)	1.0498(4)	0.3688(1)	0.0221(8)
N(3)	0.3009(3)	1.1531(4)	0.4512(1)	0.0208(9)
N(4)	0.0906(3)	1.0875(4)	0.4401(2)	0.0228(9)
N(5)	0.0299(3)	0.9317(4)	0.3547(1)	0.0263(9)
N(6)	0.1040(3)	0.6452(4)	0.3792(2)	0.0247(9)
N(7)	0.2018(3)	0.6383(4)	0.4787(2)	0.0260(9)
N(8)	0.4061(3)	0.7220(4)	0.4858(2)	0.0233(9)
C(1)	0.4238(4)	0.6552(5)	0.4033(2)	0.0250(11)
C(2)	0.4191(4)	0.5726(5)	0.3612(2)	0.0342(13)
C(3)	0.4291(5)	0.6542(5)	0.3206(2)	0.0361(13)
C(4)	0.4423(4)	0.7841(5)	0.3398(2)	0.0243(11)
C(5)	0.4635(4)	0.9069(5)	0.3101(2)	0.0271(12)
C(6)	0.4433(5)	0.8768(6)	0.2533(2)	0.0345(13)
C(7)	0.5812(4)	0.9447(6)	0.3258(2)	0.0347(11)
C(8)	0.3963(4)	1.0236(5)	0.3216(2)	0.0244(12)
C(9)	0.3534(4)	1.1236(5)	0.2882(2)	0.0296(12)
C(10)	0.3035(4)	1.2130(5)	0.3154(2)	0.0291(12)
C(11)	0.3162(4)	1.1654(5)	0.3649(2)	0.0227(11)
C(12)	0.2758(4)	1.2120(5)	0.4072(2)	0.0238(11)
C(13)	0.2410(4)	1.1913(5)	0.4896(2)	0.0222(11)
C(14)	0.2902(5)	1.2504(5)	0.5341(2)	0.0282(12)
C(15)	0.2312(5)	1.2840(5)	0.5713(2)	0.0339(14)
C(16)	0.1230(5)	1.2591(5)	0.5646(2)	0.0312(13)
C(17)	0.0741(4)	1.1993(5)	0.5213(2)	0.0294(12)
C(18)	0.1315(4)	1.1625(5)	0.4834(2)	0.0224(10)
C(19)	-0.0034(4)	1.0995(5)	0.4157(2)	0.0276(12)
C(20)	-0.0393(4)	1.0200(4)	0.3726(2)	0.0244(11)
C(21)	-0.1363(4)	1.0012(5)	0.3442(2)	0.0325(12)
C(22)	-0.1272(4)	0.8986(5)	0.3093(2)	0.0300(12)
C(23)	-0.0224(4)	0.8568(5)	0.3167(2)	0.0277(12)
C(24)	0.0329(4)	0.7420(5)	0.2952(2)	0.0280(12)
C(25)	0.1436(5)	0.7816(6)	0.2852(2)	0.0359(14)
C(26)	-0.0338(5)	0.6932(6)	0.2459(2)	0.0366(14)
C(27)	0.0403(4)	0.6316(5)	0.3338(2)	0.0256(11)
C(28)	-0.0098(5)	0.5131(5)	0.3349(2)	0.0332(13)
C(29)	0.0235(4)	0.4537(6)	0.3823(2)	0.0339(12)
C(30)	0.0939(4)	0.5377(5)	0.4099(2)	0.0264(11)
C(31)	0.1475(4)	0.5366(5)	0.4607(2)	0.0271(11)
C(32)	0.2617(4)	0.6407(5)	0.5278(2)	0.0246(11)
C(33)	0.2202(5)	0.6131(5)	0.5712(2)	0.0339(14)
C(34)	0.2799(5)	0.6342(6)	0.6180(2)	0.0402(15)
C(35)	0.3811(6)	0.6829(6)	0.6217(2)	0.0462(16)
C(36)	0.4257(5)	0.7103(5)	0.5782(2)	0.0361(14)
C(37)	0.3659(4)	0.6891(5)	0.5307(2)	0.0263(11)
C(38)	0.4059(5)	0.6273(4)	0.4526(2)	0.0265(11)

Ausgewählte Bindungslängen in 21[40]:

Bindung	[pm]
Yb(1)-O(1)	218.2(4)
Yb(1)-O(1)#1	223.0(3)
Yb(1)-O(2)	234.5(4)
Yb(1)-N(1)	235.6(4)

Bindung	[pm]
Yb(1)-N(2)	236.3(4)
Yb(1)-N(8)	247.1(4)
Yb(1)-N(3)	248.2(4)
Yb(1)-Yb(1)#1	356.3(1)

Ausgewählte Bindungswinkel in 21:

Winkel	[°]
O(1)-Yb(1)-O(1)#1	72.27(14)
O(1)-Yb(1)-O(2)	173.27(12)
O(1)#1-Yb(1)-O(2)	101.08(13)
O(1)-Yb(1)-N(1)	95.83(13)
O(1)#1-Yb(1)-N(1)	142.93(13)
O(2)-Yb(1)-N(1)	88.97(14)
O(1)-Yb(1)-N(2)	96.15(13)
O(1)#1-Yb(1)-N(2)	141.57(14)
O(2)-Yb(1)-N(2)	89.75(14)
N(1)-Yb(1)-N(2)	73.05(14)
O(1)-Yb(1)-N(8)	102.27(13)
O(1)#1-Yb(1)-N(8)	78.52(13)
O(2)-Yb(1)-N(8)	74.94(14)
N(1)-Yb(1)-N(8)	69.75(14)
N(2)-Yb(1)-N(8)	139.76(14)
O(1)-Yb(1)-N(3)	104.35(13)

Winkel	[°]
O(1)#1-Yb(1)-N(3)	78.29(12)
O(2)-Yb(1)-N(3)	74.72(14)
N(1)-Yb(1)-N(3)	138.57(13)
N(2)-Yb(1)-N(3)	69.15(13)
N(8)-Yb(1)-N(3)	137.05(13)
O(1)-Yb(1)-Yb(1)#1	36.59(8)
O(1)#1-Yb(1)-Yb(1)#1	35.68(9)
O(2)-Yb(1)-Yb(1)#1	136.75(9)
N(1)-Yb(1)-Yb(1)#1	124.16(10)
N(2)-Yb(1)-Yb(1)#1	123.77(10)
N(8)-Yb(1)-Yb(1)#1	90.33(9)
N(3)-Yb(1)-Yb(1)#1	91.42(9)
C(1)-Yb(1)-Yb(1)#1	119.43(9)
Yb(1)-O(1)-Yb(1)#1	107.73(14)
C(8)-C(5)-C(4)	112.1(4)
C(27)-C(24)-C(23)	106.6(4)

Ausgewählte Wasserstoffatom-Koordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in 21:

Atom	x	y	z	U_{eq}
H(1OA)	0.609(5)	1.012(7)	0.448(2)	0.07(3)
H(2OA)	0.183(5)	0.934(7)	0.435(2)	0.043(19)
H(2OB)	0.211(7)	0.809(9)	0.450(3)	0.08(3)

Wasserstoffbrückenbindungen in [Å] und [°] in 21:

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(2)-H(2OA)...N(4)	0.78(7)	1.97(7)	2.738(6)	171(7)
O(2)-H(2OB)...N(7)	0.83(9)	1.90(9)	2.720(6)	169(8)
O(2)-H(2OA)...N(5)	0.78(7)	2.69(6)	3.121(5)	117(5)
O(2)-H(2OB)...N(6)	0.83(9)	2.72(8)	3.111(5)	111(6)
N(5)-H(5A)...O(2)	0.88	2.35	3.121(5)	146.0
N(6)-H(6D)...O(2)	0.88	2.28	3.111(5)	158.4

[40] Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 -x+1,-y+2,-z+1.

6.3.15 Daten der Verbindung: [Sm_2(μ-ompg)(thf)$_4$] x THF 22

Summenformel	C_{44} H_{64} N_4 O_4 Sm_2
Molmasse	1013.7
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}c$
Gitterkonstanten	a = 25.235(2) Å α = 90° b = 25.235(2) Å β = 90° c = 38.447(3) Å γ = 90°
Volumen	21202(3) $Å^3$
Formeleinheit	18
Röntgenographische-Dichte	1.429 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	2.509 mm^{-1}
F(000)	9216
Messbereich θ	1.61° to 24.79°
Indexbereiche	-29<=h<=29, -29<=k<=29, -45<=l<=45
Gemessene Reflexe	101039
Unabhängige Reflexe	4061
R_{int}	0.1282
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	3382
Vollständigkeit bis θ = 24.90	99.9 %
Absorptionskorrektur	-
Max. und min. Transmission	-
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	4061 / 0 / 244
Goodness-of-fit on F^2	1.048
Endgültige R-Werte	R1 = 0.0357, *w*R2 = 0.0932
R-Werte über alle Daten	R1 = 0.0494, *w*R2 = 0.0985
Größter Elektronendichteüber-schuss und -lücke	1.465 und –0.693 $e.A^{-3}$

Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [Å^2] für 22:

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sm(1)	0.9415(1)	0.6082(1)	0.0833	0.02461(13)
Sm(2)	1.0781(1)	0.7448(1)	0.0833	0.02201(13)
N(1)	1.0415(2)	0.6342(2)	0.0435(1)	0.0250(10)
N(2)	0.9800(2)	0.7168(2)	0.0406(1)	0.0258(10)
O(1)	1.1321(2)	0.8579(2)	0.0616(1)	0.0367(10)
C(1)	1.0941(3)	0.6403(3)	0.0586(1)	0.0256(12)
C(2)	1.1456(3)	0.6880(3)	0.0437(2)	0.0291(13)
C(3)	1.1250(3)	0.7120(3)	0.0169(2)	0.0300(13)
C(4)	1.0614(3)	0.6769(3)	0.0169(1)	0.0251(12)
C(5)	1.0140(3)	0.6752(3)	-0.0074(1)	0.0302(13)
C(6)	0.9897(3)	0.6187(3)	-0.0306(2)	0.0425(16)
C(7)	1.0427(3)	0.7318(3)	-0.0308(2)	0.0368(14)
C(8)	0.9638(3)	0.6735(3)	0.0147(1)	0.0270(12)
C(9)	0.9009(3)	0.6360(3)	0.0136(2)	0.0329(13)
C(10)	0.8757(3)	0.6579(3)	0.0391(2)	0.0324(14)
C(11)	0.9257(3)	0.7085(3)	0.0542(1)	0.0268(12)
C(12)	0.9280(3)	0.7539(3)	0.0804(2)	0.0291(13)
C(13)	0.9476(3)	0.8154(3)	0.0627(2)	0.0372(15)
C(14)	0.8654(3)	0.7310(3)	0.0978(2)	0.0387(15)
C(15)	1.1218(3)	0.8795(3)	0.0291(2)	0.0428(16)
C(16)	1.1362(4)	0.9436(4)	0.0337(2)	0.061(2)
C(17)	1.1428(4)	0.9539(4)	0.0723(2)	0.064(2)
C(18)	1.1638(4)	0.9096(3)	0.0838(2)	0.052(2)
O(2A)	0.8856(6)	0.4940(6)	0.0614(3)	0.041(4)
C(19A)	0.8155(16)	0.4805(17)	0.0396(10)	0.147(12)
C(20A)	0.822(2)	0.448(2)	0.0028(14)	0.23(2)
C(21A)	0.8541(14)	0.4102(14)	0.0229(9)	0.114(10)
C(22A)	0.9018(13)	0.4654(13)	0.0393(8)	0.108(8)
O(2B)	0.8771(6)	0.4993(6)	0.0552(3)	0.040(4)
C(19B)	0.8953(6)	0.4832(6)	0.0243(4)	0.034(3)
C(20B)	0.8843(10)	0.4176(9)	0.0250(5)	0.062(5)
C(21B)	0.8776(8)	0.4032(8)	0.0649(4)	0.059(4)
C(22B)	0.8545(6)	0.4403(6)	0.0795(4)	0.039(3)

Ausgewählte Bindungslängen in [pm] in 22:

Bindung	[pm]
Sm(1)-O(2B)	262.5(13)
Sm(1)-O(2A)	263.5(13)
Sm(1)-N(1)	273.8(5)
Sm(1)-N(2)	291.4(5)
Sm(1)-C(11)	297.3(6)
Sm(1)-C(8)	301.4(5)
Sm(2)-O(1)	261.1(4)
Sm(2)-N(2)	275.3(5)
Sm(2)-N(1)	290.0(5)
Sm(2)-C(4)	298.5(5)
Sm(2)-C(1)	301.5(5)

Ausgewählte Winkel in [°] in 22:

Winkel	[°]
N(1)#1-Sm(1)-N(1)	108.9(2)
N(1)#1-Sm(1)-N(2)#1	67.97(13)
N(1)-Sm(1)-N(2)#1	68.58(13)
N(1)#1-Sm(1)-N(2)	68.58(13)
N(1)-Sm(1)-N(2)	67.96(13)
N(2)#1-Sm(1)-N(2)	100.87(18)

6.3.16 Daten der Verbindung: [{Sm(thf)}{Li(thf)}$_2$(μ$_3$-ompg)(μ$_3$-OH)] 23

Summenformel	C_{40} H_{57} Li_2 N_4 O_4 Sm
Molmasse	822.13
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Gitterkonstanten	a = 11.7568(6) Å α = 90° b = 13.3927(5) Å β = 90° c = 24.4046(10) Å γ = 90°
Volumen	3842(3) Å^3
Formeleinheit	4
Röntgenographische-Dichte	1.421 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	1.573 mm^{-1}
F(000)	1700
Messbereich θ	1.67° to 26.59°
Indexbereiche	-14<=h<=14, -15<=k<=16, -29<=l<=30
Gemessene Reflexe	35042
Unabhängige Reflexe	8012
R_{int}	0.0571
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	7254
Vollständigkeit bis θ = 24.90	99.8 %
Absorptionskorrektur	Numerisch
Max. und min. Transmission	0.7331 und 0.5858
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	8012 / 0 / 472

Goodness-of-fit on F^2	0.924
Endgültige R-Werte	R1 = 0.0263, *w*R2 = 0.0487
R-Werte über alle Daten	R1 = 0.0320, *w*R2 = 0.0496
Strukturfaktor	-0.020 (8)
Größter Elektronendichteüber-schuss und -lücke	1.401 und –0.944 e.A^{-3}

Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [$Å^2$] für 23:

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sm(1)	-0.8805(1)	-1.5262(1)	0.1463(1)	0.01236(4)
Li(1)	-0.6862(5)	-1.4847(6)	0.0525(3)	0.0249(14)
Li(2)	-0.6782(5)	-1.6898(5)	0.1311(3)	0.0275(17)
N(1)	-0.9121(2)	-1.6228(2)	0.0621(1)	0.0165(7)
N(2)	-0.8096(2)	-1.3861(2)	0.0747(1)	0.0145(6)
N(3)	-0.7607(2)	-1.4462(2)	0.2139(1)	0.0145(6)
N(4)	-0.8019(2)	-1.7007(2)	0.1862(1)	0.0150(6)
C(1)	-0.8683(3)	-1.5729(2)	0.0177(1)	0.0170(7)
C(2)	-0.7808(3)	-1.6264(3)	-0.0057(2)	0.0181(8)
C(3)	-0.7725(3)	-1.7176(3)	0.0242(2)	0.0189(8)
C(4)	-0.8552(3)	-1.7129(3)	0.0642(1)	0.0160(7)
C(5)	-0.8956(3)	-1.7891(2)	0.1065(1)	0.0201(8)
C(6)	-0.8174(3)	-1.8812(3)	0.1087(2)	0.0273(9)
C(7)	-1.0155(3)	-1.8238(3)	0.0901(2)	0.0265(9)
C(8)	-0.9005(3)	-1.7362(2)	0.1620(1)	0.0172(8)
C(9)	-0.9944(3)	-1.7090(3)	0.1926(2)	0.0200(8)
C(10)	-0.9531(3)	-1.6560(3)	0.2386(2)	0.0185(8)
C(11)	-0.8361(3)	-1.6516(3)	0.2336(2)	0.0168(8)
C(12)	-0.7519(3)	-1.6001(3)	0.2720(2)	0.0203(8)
C(13)	-0.8162(3)	-1.5582(3)	0.3215(2)	0.0281(9)
C(14)	-0.6625(3)	-1.6749(3)	0.2925(2)	0.0299(10)
C(15)	-0.6937(3)	-1.5141(3)	0.2423(1)	0.0163(7)
C(16)	-0.5813(3)	-1.4899(3)	0.2374(2)	0.0188(8)
C(17)	-0.5745(3)	-1.4022(3)	0.2048(2)	0.0200(8)
C(18)	-0.6849(3)	-1.3778(3)	0.1916(2)	0.0163(8)
C(19)	-0.7296(3)	-1.2921(2)	0.1565(2)	0.0161(8)
C(20)	-0.6348(3)	-1.2501(3)	0.1198(2)	0.0245(8)
C(21)	-0.7714(3)	-1.2082(3)	0.1947(2)	0.0254(9)
C(22)	-0.8280(3)	-1.3289(3)	0.1212(2)	0.0164(8)
C(23)	-0.9437(3)	-1.3167(3)	0.1293(2)	0.0181(8)
C(24)	-0.9995(3)	-1.3667(3)	0.0863(2)	0.0191(8)
C(25)	-0.9149(3)	-1.4069(3)	0.0536(2)	0.0167(8)
C(26)	-0.9229(3)	-1.4734(3)	0.0029(1)	0.0184(7)
C(27)	-0.8626(3)	-1.4234(3)	-0.0455(2)	0.0262(9)
C(28)	-1.0481(3)	-1.4909(3)	-0.0126(2)	0.0248(9)
C(29)	-0.4369(3)	-1.4690(4)	0.0500(2)	0.0332(9)
C(30)	-0.3601(4)	-1.3828(3)	0.0385(2)	0.0364(11)

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(31)	-0.3897(4)	-1.3590(3)	-0.0208(2)	0.0303(9)
C(32)	-0.5156(4)	-1.3790(3)	-0.0228(2)	0.0347(11)
C(33)	-0.4882(4)	-1.8322(3)	0.1596(2)	0.0374(11)
C(34)	-0.3648(4)	-1.8028(4)	0.1533(2)	0.0486(12)
C(35)	-0.3673(4)	-1.7148(3)	0.1151(2)	0.0356(10)
C(36)	-0.4706(3)	-1.7342(3)	0.0816(2)	0.0258(9)
C(37)	-1.1808(3)	-1.5252(4)	0.1639(2)	0.0279(8)
C(38)	-1.2737(3)	-1.4593(3)	0.1857(2)	0.0310(9)
C(39)	-1.2309(3)	-1.4368(3)	0.2430(2)	0.0270(9)
C(40)	-1.1057(4)	-1.4268(3)	0.2349(2)	0.0284(9)
O(1)	-0.5397(2)	-1.4500(2)	0.0200(1)	0.0245(6)
O(2)	-0.5513(2)	-1.7750(2)	0.1199(1)	0.0258(6)
O(3)	-1.0777(2)	-1.4852(2)	0.1866(1)	0.0216(5)
O(4)	-0.6896(2)	-1.5567(2)	0.1162(1)	0.0163(5)

Ausgewählte Bindungslängen in [pm] in 23:

Bindung	[pm]
Sm(1)-O(4)	239.7(2)
Sm(1)-N(3)	241.9(3)
Sm(1)-N(1)	245.7(3)
Sm(1)-O(3)	257.7(2)
Sm(1)-N(4)	269.5(3)
Sm(1)-N(2)	269.6(3)
Sm(1)-C(11)	276.3(4)
Sm(1)-C(22)	278.2(3)
Sm(1)-C(25)	279.9(4)
Sm(1)-C(8)	284.9(3)
Sm(1)-C(23)	293.2(3)
Sm(1)-C(24)	294.4(4)
Li(1)-O(4)	182.9(8)
Li(1)-O(1)	195.3(6)
Li(1)-N(2)	203.5(7)
Li(1)-C(1)	258.8(7)
Li(1)-C(2)	261.8(8)
Li(1)-Li(2)	335.2(10)
Li(2)-O(4)	182.5(7)
Li(2)-O(2)	189.7(7)
Li(2)-N(4)	198.6(7)
Li(2)-C(4)	266.4(7)
Li(2)-C(36)	278.7(7)
N(1)-C(1)	137.3(4)
N(1)-C(4)	138.1(4)
N(2)-C(25)	136.8(4)
N(2)-C(22)	138.7(5)
N(3)-C(15)	138.8(4)
N(3)-C(18)	138.9(4)
N(4)-C(8)	138.6(4)

Bindung	[pm]
N(4)-C(11)	139.1(5)
C(1)-C(2)	137.8(5)
C(1)-C(26)	152.3(5)
C(2)-C(3)	142.6(5)
C(3)-C(4)	137.9(5)
C(4)-C(5)	152.8(5)
C(5)-C(8)	152.8(5)
C(5)-C(7)	153.8(5)
C(5)-C(6)	153.9(5)
C(8)-C(9)	138.2(5)
C(9)-C(10)	141.5(5)
C(10)-C(11)	138.1(5)
C(11)-C(12)	152.8(5)
C(12)-C(15)	152.4(5)
C(12)-C(13)	153.1(5)
C(12)-C(14)	153.5(5)
C(15)-C(16)	136.6(5)
C(16)-C(17)	142.1(5)
C(17)-C(18)	137.7(5)
C(18)-C(19)	152.4(5)
C(19)-C(22)	152.5(5)
C(19)-C(20)	153.7(5)
C(19)-C(21)	154.1(5)
C(22)-C(23)	138.4(4)
C(23)-C(24)	140.7(5)
C(24)-C(25)	138.3(5)
C(25)-C(26)	152.9(5)
C(26)-C(27)	153.2(5)
C(26)-C(28)	153.7(4)

Ausgewählte Bindungswinkel in [°] in 23:

Winkel	[°]
O(4)-Sm(1)-N(3)	74.91(9)
O(4)-Sm(1)-N(1)	78.15(9)
N(3)-Sm(1)-N(1)	153.06(9)
O(4)-Sm(1)-N(4)	69.02(9)
N(3)-Sm(1)-N(4)	86.47(9)
N(1)-Sm(1)-N(4)	84.08(9)
O(4)-Sm(1)-N(2)	68.28(9)
N(3)-Sm(1)-N(2)	87.37(9)
N(1)-Sm(1)-N(2)	82.57(9)
N(4)-Sm(1)-N(2)	137.00(9)
O(4)-Sm(1)-C(11)	87.50(10)
N(3)-Sm(1)-C(11)	68.49(10)
N(1)-Sm(1)-C(11)	110.70(11)
N(4)-Sm(1)-C(11)	29.50(10)
N(2)-Sm(1)-C(11)	149.84(10)
O(4)-Sm(1)-C(22)	83.49(10)
N(3)-Sm(1)-C(22)	66.45(10)
N(1)-Sm(1)-C(22)	110.46(11)
N(4)-Sm(1)-C(22)	145.82(10)
N(2)-Sm(1)-C(22)	29.29(10)
C(11)-Sm(1)-C(22)	134.86(11)
O(4)-Sm(1)-C(25)	89.10(9)
N(3)-Sm(1)-C(25)	112.49(10)
N(1)-Sm(1)-C(25)	66.59(10)
N(4)-Sm(1)-C(25)	146.74(10)
N(2)-Sm(1)-C(25)	28.77(9)
C(11)-Sm(1)-C(25)	176.05(11)
C(22)-Sm(1)-C(25)	46.52(11)

Winkel	[°]
O(4)-Sm(1)-C(8)	87.14(9)
N(3)-Sm(1)-C(8)	113.20(9)
N(1)-Sm(1)-C(8)	65.13(10)
N(4)-Sm(1)-C(8)	28.77(9)
N(2)-Sm(1)-C(8)	143.07(9)
C(11)-Sm(1)-C(8)	46.52(10)
C(22)-Sm(1)-C(8)	170.36(10)
C(25)-Sm(1)-C(8)	131.30(10)
O(4)-Sm(1)-C(23)	110.91(9)
N(3)-Sm(1)-C(23)	79.67(10)
N(1)-Sm(1)-C(23)	110.31(10)
N(4)-Sm(1)-C(23)	165.47(9)
N(2)-Sm(1)-C(23)	47.22(9)
C(11)-Sm(1)-C(23)	137.65(11)
C(22)-Sm(1)-C(23)	27.88(9)
C(25)-Sm(1)-C(23)	45.79(11)
C(8)-Sm(1)-C(23)	160.56(10)
O(4)-Sm(1)-C(24)	114.56(9)
N(3)-Sm(1)-C(24)	107.14(10)
N(1)-Sm(1)-C(24)	83.92(10)
N(4)-Sm(1)-C(24)	166.37(9)
N(2)-Sm(1)-C(24)	47.10(9)
C(11)-Sm(1)-C(24)	156.18(11)
C(22)-Sm(1)-C(24)	46.09(10)
C(25)-Sm(1)-C(24)	27.73(10)
C(8)-Sm(1)-C(24)	138.07(10)
C(23)-Sm(1)-C(24)	27.71(10)

Koordinaten ausgewählter Wasserstoffatome und isotrope Auslenkungsparameter [Å^2] in 23:

Atom	x	y	z	U_{eq}
H(4O)	-0.657(3)	-1.530(3)	0.1370(16)	0.014(10)

Wasserstoffbrückenbindungen in 23:

D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	<(DHA) [°]	
0.72(4)	2.50(4)	2.929(4)	119(3)	**O4-H4O...N3**

6.3.17 Daten der Verbindung: $[[\{Sm(thf)\}\{Li(thf)\}_2(\mu_3\text{-ompg})(\mu_3\text{-OH})]Li(\mu\text{-I})]_\infty$ 24

Summenformel	$C_{36}H_{49}ILi_3N_4O_3Sm$
Molmasse	883.86
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	a = 10.3823(4) Å α = 90° b = 20.1540(6) Å β = 102.659(3)° c = 18.0840(7) Å γ = 90°
Volumen	3692(2) $Å^3$
Formeleinheit	4
Röntgenographische-Dichte	1.590 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	2.466 mm^{-1}
F(000)	1764
Messbereich θ	1.53° to 24.84°
Indexbereiche	-12<=h<=12, -23<=k<=23, -21<=l<=20
Gemessene Reflexe	56571
Unabhängige Reflexe	6349
R_{int}	0.0519
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	5534
Vollständigkeit bis θ = 24.90	99.5 %
Absorptionskorrektur	-
Max. und min. Transmission	-
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	6349 / 0 / 439
Goodness-of-fit on F^2	0.995
Endgültige R-Werte	R1 = 0.0225, *w*R2 = 0.0566
R-Werte über alle Daten	R1 = 0.0293, *w*R2 = 0.0584
Größter Elektronendichteüber-schuss und -lücke	0.480 und –0.737 $e.A^{-3}$

Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [Å^2] für 24:

Atom	x	y	z	U_{eq}
I(1)	1.0435(1)	0.1765(1)	0.9581(1)	0.03301(7)
Sm(1)	1.1966(1)	0.2615(1)	1.0961(1)	0.01877(6)
N(1)	1.2093(2)	0.3796(1)	1.0773(1)	0.0199(5)
N(2)	1.4545(2)	0.2840(1)	1.1120(2)	0.0222(5)
N(3)	1.2912(2)	0.1977(1)	1.2115(1)	0.0212(5)
N(4)	1.0673(2)	0.3107(1)	1.1957(1)	0.0203(5)
Li(1)	1.2081(6)	0.3768(3)	1.2478(3)	0.0336(12)
Li(2)	1.4805(6)	0.3584(3)	1.1900(3)	0.0325(12)
Li(3)	1.4025(6)	0.2667(3)	1.3148(4)	0.0366(13)
C(1)	1.1434(3)	0.4247(1)	1.1127(2)	0.0204(6)
C(2)	1.2187(3)	0.4812(1)	1.1324(2)	0.0242(6)
C(3)	1.3355(3)	0.4721(1)	1.1048(2)	0.0233(6)
C(4)	1.3252(3)	0.4105(1)	1.0705(2)	0.0208(6)
C(5)	1.4041(3)	0.3769(2)	1.0202(2)	0.0232(6)
C(6)	1.3345(3)	0.3898(2)	0.9369(2)	0.0309(7)
C(7)	1.5467(3)	0.4029(2)	1.0331(2)	0.0272(7)
C(8)	1.4064(3)	0.3038(2)	1.0379(2)	0.0230(6)
C(9)	1.3684(3)	0.2492(2)	0.9919(2)	0.0313(7)
C(10)	1.3989(3)	0.1927(2)	1.0393(2)	0.0309(7)
C(11)	1.4549(3)	0.2155(2)	1.1113(2)	0.0262(7)
C(12)	1.5140(3)	0.1766(2)	1.1821(2)	0.0300(7)
C(13)	1.6475(3)	0.2065(2)	1.2215(2)	0.0438(9)
C(14)	1.5372(4)	0.1042(2)	1.1610(3)	0.0498(10)
C(15)	1.4208(3)	0.1769(1)	1.2357(2)	0.0245(6)
C(16)	1.4437(3)	0.1558(2)	1.3104(2)	0.0323(7)
C(17)	1.3234(3)	0.1641(2)	1.3339(2)	0.0304(7)
C(18)	1.2330(3)	0.1894(1)	1.2724(2)	0.0251(6)
C(19)	1.0866(3)	0.2004(2)	1.2636(2)	0.0254(6)
C(20)	1.0189(3)	0.1317(2)	1.2520(2)	0.0337(8)
C(21)	1.0560(4)	0.2322(2)	1.3348(2)	0.0353(8)
C(22)	1.0340(3)	0.2441(1)	1.1960(2)	0.0230(6)
C(23)	0.9462(3)	0.2276(1)	1.1291(2)	0.0247(6)
C(24)	0.9192(3)	0.2865(2)	1.0861(2)	0.0260(6)
C(25)	0.9919(3)	0.3363(1)	1.1289(2)	0.0210(6)
C(26)	1.0001(3)	0.4097(1)	1.1120(2)	0.0232(6)
C(27)	0.9472(3)	0.4518(2)	1.1698(2)	0.0314(7)
C(28)	0.9162(3)	0.4252(2)	1.0328(2)	0.0304(7)
C(29)	1.1780(5)	0.4104(2)	1.4053(2)	0.0593(12)
C(30A)	1.2470(11)	0.4740(5)	1.4571(5)	0.051(2)
C(30B)	1.1816(10)	0.4604(4)	1.4597(5)	0.0448(19)
C(31A)	1.2958(10)	0.4976(5)	1.4404(5)	0.0454(19)
C(31B)	1.3405(9)	0.5065(4)	1.4142(5)	0.050(2)
C(32)	1.2708(5)	0.4951(2)	1.3423(3)	0.0700(15)
C(33)	1.6278(3)	0.4737(2)	1.2542(2)	0.0323(7)
C(34)	1.6845(4)	0.4803(2)	1.3374(2)	0.0378(8)
C(35)	1.8027(3)	0.4345(2)	1.3488(2)	0.0373(8)
C(36)	1.7516(3)	0.3778(2)	1.2951(2)	0.0340(8)
O(1)	1.3861(2)	0.3502(1)	1.2671(1)	0.0202(4)
O(2)	1.1917(3)	0.4354(1)	1.3333(2)	0.0485(7)
O(3)	1.6479(2)	0.4052(1)	1.2362(1)	0.0304(5)

Ausgewählte Bindunslängen in [pm] in 24:

Bindung	[pm]
I(1)-Li(3)#1	291.7(6)
I(1)-Sm(1)	315.3(1)
Sm(1)-N(1)	241.2(2)
Sm(1)-N(3)	246.6(2)
Sm(1)-N(4)	266.2(2)
Sm(1)-N(2)	266.9(2)
Sm(1)-C(22)	275.2(3)
Sm(1)-C(8)	275.3(3)
Sm(1)-C(25)	277.4(3)
Sm(1)-C(11)	279.3(3)
Sm(1)-C(23)	287.3(3)
Sm(1)-C(9)	287.5(3)
Sm(1)-C(10)	288.7(3)

Bindung	[pm]
Sm(1)-C(24)	289.0(3)
N(2)-Li(2)	203.4(6)
N(3)-Li(3)	241.0(7)
N(4)-Li(1)	204.9(6)
Li(1)-O(1)	188.2(6)
Li(1)-C(1)	257.5(6)
Li(2)-O(1)	187.9(6)
Li(2)-C(4)	261.7(6)
Li(3)-O(1)	188.3(6)
Li(3)-C(16)	227.8(6)
Li(3)-C(17)	227.8(6)
Li(3)-C(15)	233.9(7)
Li(3)-C(18)	234.9(7)

Ausgewählte Bindungswinkel in [°] in 24:

Bindung	[pm]
Li(3)#1-I(1)-Sm(1)	123.89(11)
N(1)-Sm(1)-N(3)	127.57(8)
N(1)-Sm(1)-N(4)	77.24(8)
N(3)-Sm(1)-N(4)	77.72(7)
N(1)-Sm(1)-N(2)	76.27(8)
N(3)-Sm(1)-N(2)	78.05(8)
N(4)-Sm(1)-N(2)	120.39(8)
Li(2)-N(2)-Sm(1)	100.25(19)
Li(3)-N(3)-Sm(1)	112.95(16)
Li(1)-N(4)-Sm(1)	98.00(19)
O(1)-Li(1)-O(2)	105.9(3)
O(1)-Li(1)-N(4)	118.2(3)
O(1)-Li(1)-Sm(1)	79.82(19)

Bindung	[pm]
O(1)-Li(2)-O(3)	106.2(3)
O(1)-Li(2)-N(2)	116.0(3)
O(1)-Li(2)-Sm(1)	78.36(18)
O(1)-Li(3)-N(3)	100.4(3)
C(16)-Li(3)-N(3)	57.95(17)
C(17)-Li(3)-N(3)	57.76(17)
C(15)-Li(3)-N(3)	33.86(13)
C(18)-Li(3)-N(3)	33.59(13)
O(1)-Li(3)-I(1)#2	91.9(2)
Li(2)-O(1)-Li(1)	119.2(3)
Li(2)-O(1)-Li(3)	114.1(3)
Li(1)-O(1)-Li(3)	109.1(3)

6.3.18 Daten der Verbindung 25: [{Er(thf)}{Na(thf)$_2$}(μ-(ompg))]

Summenformel	C_{40} H_{56} Er N_4 Na O_3
Molmasse	831.14
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	a = 10.5813(4) Å α = 90° b = 24.4590(9) Å β = 90.136(3)° c = 14.4959(5) Å γ = 90°
Volumen	3751(2) Å^3
Formeleinheit	4
Röntgenographische-Dichte	1.472 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	2.291 mm^{-1}
F(000)	1708
Messbereich θ	1.63° to 24.83°
Indexbereiche	-12<=h<=12, -28<=k<=28, -17<=l<=16
Gemessene Reflexe	56122
Unabhängige Reflexe	6441
R_{int}	0.0899
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	5451
Vollständigkeit bis θ = 24.90	99.3 %
Absorptionskorrektur	Nummerisch
Max. und min. Transmission	0.6550 und 0.4983
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	6441 / 0 / 440
Goodness-of-fit on F^2	1.003
Endgültige R-Werte	R1 = 0.0241, *w*R2 = 0.0564
R-Werte über alle Daten	R1 = 0.0313, *w*R2 = 0.0582
Größter Elektronendichteüber-schuss und -lücke	0.447 und –0.904 e.A^{-3}

Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [Å^2] für 25:

Atom	x	y	z	U_{eq}
Er(1)	0.9695(1)	0.4205(1)	0.7532(1)	0.01896(5)
Na(1)	0.8664(1)	0.2799(1)	0.8138(1)	0.0323(3)
O(1)	1.0613(2)	0.5049(1)	0.7886(2)	0.0239(4)
C(1)	1.1331(2)	0.3525(1)	0.8241(2)	0.0245(6)
C(2)	1.2169(3)	0.3891(1)	0.7847(2)	0.0271(7)
C(3)	1.2018(3)	0.3847(1)	0.6881(2)	0.0282(7)
C(4)	1.1110(3)	0.3444(1)	0.6729(2)	0.0254(6)
C(5)	1.0621(3)	0.3225(1)	0.5820(2)	0.0286(7)
C(6)	1.0147(3)	0.2631(1)	0.5934(2)	0.0382(8)
C(7)	1.1702(3)	0.3226(2)	0.5114(3)	0.0422(8)
C(8)	0.9551(3)	0.3589(1)	0.5487(2)	0.0270(6)
C(9)	0.8823(3)	0.3547(1)	0.4707(2)	0.0320(7)
C(10)	0.7998(3)	0.4003(1)	0.4714(2)	0.0299(7)
C(11)	0.8266(3)	0.4299(1)	0.5495(2)	0.0236(6)
C(12)	0.7697(3)	0.4828(1)	0.5840(2)	0.0231(6)
C(13)	0.6762(3)	0.5049(1)	0.5117(2)	0.0300(7)
C(14)	0.8738(3)	0.5264(1)	0.5967(2)	0.0259(6)
C(15)	0.7007(3)	0.4721(1)	0.6737(2)	0.0221(6)
C(16)	0.5727(3)	0.4749(1)	0.6887(2)	0.0290(7)
C(17)	0.5512(3)	0.4588(1)	0.7801(2)	0.0278(7)
C(18)	0.6674(2)	0.4463(1)	0.8184(2)	0.0219(6)
C(19)	0.6909(3)	0.4311(1)	0.9183(2)	0.0238(6)
C(20)	0.7451(3)	0.4815(1)	0.9698(2)	0.0281(6)
C(21)	0.5648(3)	0.4172(1)	0.9654(2)	0.0326(7)
C(22)	0.7827(2)	0.3843(1)	0.9325(2)	0.0229(6)
C(23)	0.7701(3)	0.3394(1)	0.9902(2)	0.0285(7)
C(24)	0.8905(3)	0.3137(1)	0.9943(2)	0.0291(7)
C(25)	0.9695(3)	0.3438(1)	0.9399(2)	0.0247(6)
C(26)	1.1101(3)	0.3388(1)	0.9234(2)	0.0257(6)
C(27)	1.1804(3)	0.3798(1)	0.9859(2)	0.0332(7)
C(28)	1.1585(3)	0.2811(1)	0.9454(3)	0.0344(7)
C(29)	0.9882(3)	0.5493(1)	0.8311(2)	0.0283(7)
C(30)	1.0393(3)	0.6009(1)	0.7888(2)	0.0322(7)
C(31)	1.1793(3)	0.5879(1)	0.7788(2)	0.0287(7)
C(32)	1.1776(3)	0.5283(1)	0.7498(2)	0.0307(7)
O(2A)	0.8620(7)	0.1867(3)	0.8119(5)	0.036(2)
C(33A)	0.9533(8)	0.1492(3)	0.8468(6)	0.041(2)
C(34A)	0.9966(8)	0.1154(3)	0.7665(7)	0.038(2)
C(35A)	0.8576(10)	0.1058(4)	0.7139(8)	0.034(3)
C(36A)	0.7892(9)	0.1560(4)	0.7559(8)	0.036(3)
O(2B)	0.8849(7)	0.1867(3)	0.7992(5)	0.034(2)
C(33B)	0.9870(8)	0.1490(3)	0.8183(7)	0.040(2)
C(34B)	0.9939(8)	0.1154(3)	0.7339(7)	0.036(2)
C(35B)	0.8770(11)	0.1131(5)	0.7019(9)	0.046(4)
C(36B)	0.7975(8)	0.1585(4)	0.7324(7)	0.033(3)
O(3A)	0.6837(5)	0.2836(2)	0.7230(5)	0.0288(17)
C(37A)	0.5659(10)	0.2667(5)	0.7694(8)	0.066(3)
C(38A)	0.4640(6)	0.2783(3)	0.7066(5)	0.0267(16)

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(39A)	0.5202(11)	0.3231(5)	0.6311(9)	0.033(4)
C(40A)	0.6583(11)	0.3276(5)	0.6563(9)	0.026(4)
O(3B)	0.6777(6)	0.2906(3)	0.7442(5)	0.0337(19)
C(37B)	0.5607(7)	0.2830(4)	0.7864(6)	0.0322(18)
C(38B)	0.4623(9)	0.2965(5)	0.7249(8)	0.057(3)
C(39B)	0.5128(11)	0.3211(5)	0.6470(9)	0.032(4)
C(40B)	0.6512(12)	0.3274(5)	0.6718(9)	0.035(4)
N(1)	1.0640(2)	0.3261(1)	0.7556(2)	0.0227(5)
N(2)	0.9212(2)	0.4047(1)	0.5993(2)	0.0229(5)
N(3)	0.7628(2)	0.4547(1)	0.7535(2)	0.0192(5)
N(4)	0.9046(2)	0.3866(1)	0.8982(2)	0.0210(5)

Ausgewählte Bindungslängen in [pm] in 25:

Bindung	[pm]
Er(1)-N(2)	231.9(2)
Er(1)-O(1)	233.7(2)
Er(1)-N(3)	234.1(2)
Er(1)-N(4)	236.3(2)
Er(1)-N(1)	251.7(2)
Er(1)-C(1)	261.0(3)
Er(1)-C(4)	265.9(3)
Er(1)-C(2)	276.5(3)
Er(1)-C(3)	277.7(3)
Er(1)-Na(1)	371.5(1)

Bindung	[pm]
Na(1)-O(3B)	225.1(6)
Na(1)-O(2A)	227.9(7)
Na(1)-O(2B)	229.6(7)
Na(1)-O(3A)	233.9(6)
Na(1)-N(1)	252.4(3)
Na(1)-C(25)	263.9(3)
Na(1)-C(24)	275.5(3)
Na(1)-N(4)	291.1(3)
Na(1)-C(23)	311.6(4)

Ausgewählte Bindungswinkel in [°] in 25:

Winkel	[°]		Winkel	[°]
N(2)-Er(1)-O(1)	116.70(8)		N(3)-Er(1)-N(1)	134.34(7)
N(2)-Er(1)-N(3)	81.83(8)		N(4)-Er(1)-N(1)	77.39(8)
O(1)-Er(1)-N(3)	94.15(7)		N(2)-Er(1)-Na(1)	90.48(6)
N(2)-Er(1)-N(4)	137.12(8)		O(1)-Er(1)-Na(1)	152.59(5)
O(1)-Er(1)-N(4)	103.65(7)		N(3)-Er(1)-Na(1)	93.18(6)
N(3)-Er(1)-N(4)	81.40(8)		N(4)-Er(1)-Na(1)	51.58(6)
N(2)-Er(1)-N(1)	86.94(8)		N(1)-Er(1)-Na(1)	42.60(6)
O(1)-Er(1)-N(1)	129.92(7)			

7.0 Verzeichnis der Verbindungen

1 $[SmBr_3(thf)_4]$

2 $[YbBr_3(Et_2O)_3]$

3 $[SmI_2(thf)_5][SmI_4(thf)_2]$

4 $[SmI_2(thf)_5][I_3$

5 $[Sm(dmf)_8]Br_3$

6 $[Li(thf)_2][YbBr_4(thf)_2]$

7 $[Li(Et_2O)_2][GdBr_4(Et_2O)_2]$

8 $[LiBr(Et_2O)]_4$

9 $[Yb_4O_2Br_5Li_2(thf)_8]$

10 Dibenzo[*fg,op*]naphthacen ($C_{24}H_{14}$)

11 $[Li_2(biph)(thf)_2]_2$

12 $[Li(thf)_2]_3[Gd(biph)_3]$

13 $[Li(Et_2O)_3]_2[Yb_4(biph)_2Br_8O] \cdot Et_2O$

14a $[[Li\{Yb(biph)_3\}\{Li(tmeda)\}]_2\mu\text{-}(tmeda)]$

14b $[[Li\{Dy(biph)_3\}\{Li(tmeda)\}]_2\mu\text{-}(tmeda)]$

14c $[[Li\{Nd(biph)_3\}\{Li(tmeda)\}]_2\mu\text{-}(tmeda)]$

14d $[[Li\{Gd(biph)_3\}\{Li(tmeda)\}]_2\mu\text{-}(tmeda)]$

15 $[LiBn(tmeda)]_3$

16a $[Li(tmeda)]_2[Eu(Bn)_4]$

16b $[Li(tmeda)]_2[Yb(Bn)_4]$

16c $[Li(tmeda)]_2[Eu(p\text{-}CH_3\text{-}Bn)_4]$

17 $[Li(tmeda)][Li(p\text{-Phenyl-}Bn)_2(tmeda)]$

18 $[Li\{(NC_6H_3{}^iPr_2)\text{-}N\text{-}Si(Me)_3\}_3(thf)_3]$

19 $[[Sm\{(NC_6H_3Me_2)\text{-}N\text{-}Si(Me)_3\}_3]\{Li(thf)_3\}(\mu\text{-}Br)] \times 2C_7H_8$

20 $[\{Sm(\mu\text{-}Br)\{(NC_6H_3Me_2)\text{-}N\text{-}Si(Me)_3\}(thf)\}\{Li(\mu\text{-}Br)_2(thf)_2\}]_2$

21 $[\{Yb(H_2[L^a])\}(\mu\text{-}OH)(H_2O)]_2$

22 $[Sm_2(\mu\text{-}ompg)(thf)_4] \times THF$

23 $[\{Sm(thf)\}\{Li(thf)\}_2(\mu_3\text{-}ompg)(\mu_3\text{-}OH)]$

24 $[[\{Sm(thf)\}\{Li(thf)\}_2(\mu_3\text{-}ompg)(\mu_3\text{-}OH)]Li(\mu\text{-}I)]_\infty$

25 $[\{Er(thf)\}\{Na(thf)_2\}(\mu\text{-}(ompg))]$

8.0 Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1: Asymmetrische Ligandenverteilung durch α-agostische Wechselwirkungen [9].

Abbildung 2: Struktur der Verbindung [$Cp^*_2Lu(p\text{-}C_6H_4)LuCp^*_2$] (links) und Abweichung von der idealen Bindungsformalie (rechts) [9, 16].

Abbildung 3: Skizze zur Ligandenkoordination beim Auftreten γ-agostischer Wechselwirkungen

Abbildung 4: Mechanismus Organolanthanoid-katalysierter Hydrierungen von Olefinen.

Abbildung 5: Katalyse-Kreislauf Organolanthanoid-geförderter Hydrosilierungen.

Abbildung 6: Möglicher Mechanismus einer katalysierten asymmetrischen Nitroaldolreaktion. Das Wassermolekül ist nicht mit abgebildet [23].

Abbildung 7: Transport einer zwitterionischen Aminosäure durch eine Liquid-Membran [24].

Abbildung 8: β-Wasserstoffeliminierung von Alkylmetall-Komplexe.

Abbildung 9: Struktur von $[Gd_8Br_{12}(biph)_2(thf)_8C_6]^{2+}$ im Kristall [38].

Abbildung 10: Struktur von $[(quaph)SmBr(thf)_2]_2$ im Kristall [39]. Abbildung 11: Struktur von $[YbBr_3(Et_2O)_3]$ 2, ohne Wasserstoffatome abgebildet.

Abbildung 12: Struktur der Verbindung $[Yb_4O_2Br_5Li_2(thf)_8]$ 9, ohne Wasserstoffatome.

Abbildung 13: Dibenzo[*fg,op*]naphthacen 10, Kopplungsprodukt zweier Biphenylide.

Abbildung 14: Struktur von $[Li_2(biph)(thf)_2]_2$ 11. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet.

Abbildung 15: Verzerrte „Heterokubanstruktur der Verbindung 11. Dargestellt sind die Donoratome der Biphenylide ohne das Ligandengerüst.

Abbildung 16: Winkel- und Bindungsbezifferung im Phenyllithium.

Abbildung 17: Winkel- und Bindungsbezifferung im Dilithiobiphenyl.

Abbildung 18: Graphik zu möglichen agostischen Interaktionen zwischen einem Wasserstoffatom einer $[Li_2(biph)(thf)_2]_2$ Einheit und dem Lithiumatom der zweiten Einheit. Die zweite Einheit ist aus Übersichtsgründen nicht dargestellt.

Abbildung 19: Struktur der Verbindung 12 $[Li(thf)_2]_3[Gd(biph)_3]$.

Abbildung 20: Anordnung der Komplexeinheiten der Verbindung 12 in der Elementarzelle. Aus Übersichtsgründen sind die Umrisse der Zelle nicht gezeigt. Die Kontaktmöglichkeiten zwischen Lithium- und Wasserstoffatomen sind gestrichelt gezeichnet.

Abbildung 21: Mögliche Konfigurationen der $M_3[Ln(binol)_3]$-Komplexe (M = Li). Ohne Wassermoleküle abgebildet [23].

Abbildung 22: Bindungsschema der Verbindung 12, ohne Lösungsmittelmoleküle

Abbildung 23: Enantiomerenpaar der Verbindung 12. Ohne Lösungsmittel-moleküle abgebildet.

Abbildung 24: Struktur der Verbindung $[Li(Et_2O)_3]_2[Yb_4(biph)_2Br_8O] \cdot Et_2O$ 13 (Aufsicht).

Abbildung 25: Struktur des Dianions $[Yb_4(biph)_2Br_8O]^{2-}$ (Seitenansicht).

Abbildung 26: Kontakt zweier Komplexeinheiten in 13. Der Übersichtlichkeit wegen ohne Abbildung der $[Li(Et_2O)_3]$-Einheiten und eingebautem Lösungsmittelmolekül.

Abbildung 27: Verbindung $[[Li\{Yb(biph)_3\}\{Li(tmeda)\}]_2\mu\text{-}(tmeda)]$ 14a.

Abbildung 28: Lage des verbrückenden TMEDA-Moleküls zwischen dem Biphenylid 3 und 3A (A: Symmetrie generiert).

Abbildung 29: Deformationen des Biphenylids 2 der Verbindung 14a.

Abbildung 30: Struktur der Verbindung $[(dme)_2SmBr(\mu\text{-}Br)]_2$.

Abbildung 31: η^1-, η^2- und η^3-Koordination eines Benzylliganden

Abbildung 32: Struktur der Verbindung 15 $[LiBn(tmeda)]_3$. Ohne Fehlordnungen und Wasserstoffatome abgebildet.

Abbildung 33: Mittlere Winkel [°] und Bindungslänge

Abbildung 34: Struktur der Verbindung $[Li(tmeda)]_2[Eu(Bn)_4]$ 16a.

Abbildung 35: Skizze zur Lage der Benzylide zum jeweiligen Lanthanoidion. Keine Maßstabsgetreue Darstellung.

Abbildung 36: Struktur der Verbindung [Li(tmeda)][Li(*p*-Phenyl-Bn)(tmeda)] 17, aus Übersichtlichkeitsgründen ohne Lösungsmittel abgebildet.

Abbildung 37: Winkeldeformation im *p*-Phenyl-Toluol. Angegeben sind die mittleren Werte.

Abbildung 38: Struktur der Verbindung $[Cp^*_2Sm(C_6H_5CH_2N_2O)]_2$ [43].

Abbildung 39: Schematischer Aufbau der von *Bradley* untersuchten heteroleptischen, dimeren Amidoverbindungen (Ln = Gd, Yb).

Abbildung 40: Struktur der Verbindung 18 [Li{($NC_6H_3{}^iPr_2$)-*N*-$Si(Me)_3$}$_3$(thf)$_3$].

Abbildung 41: Struktur der Verbindung [[Sm{($NC_6H_3Me_2$)-*N*-$Si(Me)_3$}$_3$]{Li(thf)$_3$}(μ-Br)] x $2C_7H_8$ 19, die Wasserstoff-atome und die Toluolmoleküle sind nicht mit abbgebildet.

Abbildung 42: Struktur der Verbindung [{Sm(μ-Br){($NC_6H_3Me_2$)-*N*-$Si(Me)_3$}(thf)}{Li(μ-Br)$_2$(thf)$_2$}]$_2$ 20. Fehlgeordnete Atome sowie Wasserstoffatome sind nicht mit abgebildet.

Abbildung 43: Überblick über die bereits strukturell charakterisierten heteroleptischen Amid-Halogenidverbindungen der Lanthanoide, ausgehend von den lithiierten Bis(Trimethylsilyl)- und 2,6-Dialkylphenyl-trimethylsilyl-amiden.

Abbildung 44: Struktur des Liganden $H_4[L^{a/b}]$.

Abbildung 45: Beispiele von a) „Accordion“ und b) „cofacialen“ (oder „Pac-Man“) Porphyrinanordnungen [141, 142, 143].

Abbildung 46: Beispiel eines „Texaphyrin“-Gadoliniumkomplexes [6, 148].

Abbildung 47: Struktur der Verbindung [{Yb($H_2[L^a]$)}(μ-OH)(H_2O)]$_2$ 21.

Abbildung 48: Anordnung der Ytterbium-koordinierenden Diiminodipyrromethan-Einheiten in der Verbindung 21 (farbig hervorgehoben). Schematisierte Darstellung.

Abbildung 49: a) Ausrichtung des neutralen Liganden $H_4[L^b]$ im Festkörper. b) Ausrichtung durch Koordination an ein Metallzentrum oder protisches Lösungsmittel des Liganden im Festkörper. - Die Diiminodipyrromethan-Einheiten sind schematisch dargestellt.

Abbildung 50: Struktur des Liganden α,β,γ,δ-Octamethylporphyrinogen (H_4-OMPG).

Abbildung 51: Struktur der Verbindung [Sm_2(μ-ompg)(thf)$_4$] 22.Ohne Abbildung der Wasserstoffatome.

Abbildung 52: Struktur der Verbindung [{Sm(thf)}{Li(thf)}$_2$(μ_3-ompg)(μ_3-OH)] 23.

Abbildung 53: Verknüpfung der Komplexeinheiten in der Verbindung [[{Sm(thf)}{Li(thf)}$_2$(μ_3-ompg)(μ_3-OH)]Li(μ-I)]$_\infty$ 24.

Abbildung 54: Struktur der Verbindung [{Er(thf)}{Na(thf)$_2$}(μ-(ompg))] 25.

Abbildung 55: Schematisierte Reaktion des Metallaustausches in Porphyrinogenen Systemen [157].

Abbildung 56: Reaktionsschema: Von der Kohlenstoff-Wasserstoff- zur Metall-Kohlenstoff-Bindung [156].

9.0 Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 3.1: Übersicht publizierter Lithium-Lithiumabstände ausgewählter Lithiumorganyle und deren Aggregationsgrad.

Tabelle 3.2: Daten zur Deformation der aromatischen Ringe der Biphenylide in der Komplexeinheit 1 (Gd1) und Angabe der betreffenden Torsionswinkel

Tabelle 3.3: Ausgewählte Abstände innerhalb der Verbindung 13 und $[Yb_3OBr_4\{N(SiMe_3)_2\}_3]$.

Tabelle 3.4: Lithium-Kohlenstoff-Abstände ausgewählter Benzylverbindungen und im Li_4C_4.

Tabelle 3.5: Abstände zwischen Kohlenstoff- und Lithium- sowie Wasserstoff- und Lithium-Atomen.

Tabelle 3.6: Ergebnisse der durchgeführten magnetischen Messungen an der Verbindung $[Li(tmeda)]_2[Ln(Bn)_4]$.

Tabelle 3.7: (Li-N)- und (Li-C_{H2})- Bindungsabstände der Verbindungen $[Li(tmeda)]_2[Ln(R\text{-}Bn)_4]$ 16(a-c).

Tabelle 3.8: Gegenüberstellung ausgewählter Abstände und Winkel in den synthetisierten Benzyliden und literaturbekannter Verbindungen.

Tabelle 3.9: Abstände in Ln-(μ-Br)-Vierringen in Verbindungen des Types $[Ln(\mu\text{-}Br)R_x(thf)]_2$ mit R = Amidliganden.

Tabelle 3.11: Ytterbium-Hydroxid- und Ytterbium-Wasser-Abstände ausgewählter Verbindungen.

Tabelle 3.12: Vergleich der Donor- Akzeptor-Abstände der Verbindungen $H_4[L^6]$ x H_2O [givaja2] und $[\{Yb(H_2[L^a])\}(\mu\text{-}OH)(H_2O)]_2$ 21.

Tabelle 3.13: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den Verbindungen 22 und $[Sm_2(\mu\text{-}oepg)(Et_2O)_2]$ sowie im niedervalentem Samarocen.

Tabelle 3.14: Magnetische Momente und Terme des drei- und zweiwertigen Samariums in hydatisierten Salzen.

Tabelle 3.15: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Verbindung 23, verglichen mit der Verbindung 22.

Tabelle 3.16: Vergleich der π-Bindungsabstände in $[[\{Sm(thf)\}\{Li(thf)\}_2(\mu_3\text{-ompg})(\mu_3\text{-OH})]Li(\mu\text{-I})]_\infty$ 24 und im Samarocen [173].

Tabelle 5.1: Analysenergebnisse des Reinheitsgrades der synthetisierten Lanthanoid(III)bromide.

Tabelle 5.2: Ergebnisse der Umsetzungen von Lanthanoid(III)bromiden mit *2,2'*-Dibrombiphenyl.

Tabelle 5.3: Ergebnis der Umsetzungen von Lanthanoid(III)bromiden mit *2,2'*-Dibrombiphenyl in Toluol.

Tabelle 5.4: Ergebnis der Umsetzungen von Lanthanoid(III)bromiden mit *2,2'*-Dibrombiphenyl in verschiedenen Äquivalentverhältnissen.

Tabelle 5.5: Ergebnis der Umsetzungen von Lanthanoid(III)bromiden mit *2,2'*-Dilithiobiphenyl im Überschuss in Diethylether.

Tabelle 5.6: Ergebnis der Umsetzungen von Lanthanoid(III)bromiden mit lithiiertem Bezylid.

Tabelle 5.7: Umsetzungen von Lanthanoid(III)salzen mit lithiiertem Benzylid in THF.

Tabelle 5.8: Umsetzungen von lithiiertem *p*-Xylol mit Lanthanoid(III)bromiden.

Tabelle 5.9: Umsetzungen von lithiiertem *m*-Xylol mit Lanthanoid(III)bromiden

Tabelle 5.10: Reaktionen von Ln(III)-bromiden mit $H_4[L^a]$ und $NaN(SiMe_3)_2$ als Deprotonierungsmittel

Tabelle 5.11: Reaktionen von H_4-OMPG mit *n*-Buthyllithium und Seltenerd-halogeniden wie 5.12.1

Tabellenanhang: 6.3 Daten zur Kristallstrukturuntersuchung

10.0 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Einheiten

Å	Ångstrøm
abs.	absolut
AD	Agostische Distanz
Äq	Äquivalent
biph	Biphenylid
Bn	Benzyl
Bsp.	Beispiel
bzgl.	bezüglich
°C	Grad Celsius
c	Konzentration
ca	circa
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethyl-Cyclopentadienyl
d	Tag
dem.	demineralisiert
dest.	destilliert
DMF	Dimethylformamid
Et al.	überall
Etc.	Et cetera
ESR	Electron-Spin-Resonance
Et_2O	Diethylether
ff	folgende
G	Gauss
g	Gramm
h	Stunde
Hz	Hertz
incl.	inklusive
IR	Infra-Rot
K	Kelvin
Lit	Literatur
Ln	Lanthanoid
m	meta
M	Molarität
mbar	Milibar
Me	Methyl
MHz	Megahertz
min	Minute
ml	MililLiter
mmol	Milimol
n-Buli	*n*-Butyllithium
NMR	Nuclear-Magnetic-Resonance
o	ortho
Oe	Oersted
OMPG	α,β,γ,δ-Octamethyl-porphyrinogen
ml	MililLiter
mmol	Milimol
p	para
p. a.	pro analysis
pm	Picometer
por	Porphyrinogen
ppm	parts per milion
^{i}Pr	*iso*-Propyl
S.	Seite
s	Sekunde
solv.	solvatisiert
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl-
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
Tol	Toluol
u. a.	unter anderem
V	Volumen
wt %	Gewichtsprozent
z. B.	zum Beispiel

11.0 Literaturverzeichnis

[1] K. Kuriki. Y. Koike, Y. Okamoto, *Plastic Optical Fiber Lasers and Amplifiers Containing Lanthanide Complexes,* Chemical Reviews, *102*, 2347-2356, **2002**.

[2] J. Kido, Y. Okamoto, *Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials,* Chemical Reviews, *102*, 2357-2368, **2002**.

[3] W. J. Evans, B. L. Davis, *Chemistry of Tris(pentamethylcyclopentadienyl) f-Element Complexes, $(C_5Me_5)_3M$,* Chemical Reviews, *102*, 2119-2136, **2002**.

[4] M. Niemeyer, *Ein ungewöhnliches biphenylsubstituiertes Lithiumchlorotriarylsamarat*, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, *631*, 1413-1418, **2005**.

[5] M. Niemeyer, *Neuartige Synthese eines Lanthanoidtrialkyls – Charakterisierung und Kristallstruktur von $Yb(CH_2{}^tBu)_3(thf)_2$,* Zeitschrift für Anorganische Allgemeine Chemie, *626*, 1027-1029, **2000**.

[6] http://www.iupac.org/publications/par/1996/pdf/6806x1291.pdf
J. L. Sessler, V. Kral, M. C. Hoehner, K. O. A. Chin, R. M. Davila, *New texaphyrin-type expanded prophyrins,* Pure & Applied Chemistry, *68* (6), 1391-1395, **1996**.

[7] G. Givaja, M. Volpe, J. W. Leeland, M. A. Edwards, T. K. Young, S. B. Darby, A. J. Blake, C. Wilson, J. Wolowska, E. J. L. McInnes, M. Schröder, J. B. Love, *Design and Synthesis of Binucleating Macrocyclic Clefts Derived from Schiff-Base Calixpyrroles*, Chemistry A European Journal, *13*, 3707-3723, **2007**.

[8] Römpp-Lexikon Chemie, Band 1-6, 10. Auflage, Herausgeber: J. Falbe, M. Regitz, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**.

[9] P. L. Watson, *C-H Bond Activation with Complexes of Lanthanide and Actinide Elements,* in: *"Selective Hydrocarbon Activation",* VCH Verlag, Weinheim, S. 79, **1990**.

[10] M. Brookhart, M. L. H. Green, *Carbon-Hydrogen-Transition Metal Bonds,* Journal of Organometallic Chemistry, *250*, 395-408, **1983**.

[11] E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Auflage, de Gruyter Verlag, Berlin, **2007**.

[12] W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, G. Sean McGrady, S. A. Mason, M. G. Gardiner, *Valence-Shell Charge Concentrations and Electron Delocalization in Alkyllithium Complexes: Negative Hyperconjugation and Agostic Bonding,* Chemistry, A European Journal, *8* (10), **2002**.

[13] M. Nakamoto, T. Fukawa, V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Nearly Planar Nonsolvated Monomeric Silyl- and Germyllithiums as a Result of an Intramolecular CH-Li Agostic Interaction,* Journal of the American Chemical Society – Communications, *124*, 15160-15161, **2002**.

[14] P. Sirsch, *Die Natur der agostischen Wechselwirkung in Komplexen des Lithiums und der frühen Übergangsmetalle*, Dissertationsschrift, Augsburg, **2003**.

[15] M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *„σ Bond Metsthesis“ for C-H Bonds of Hydrocarbons and Sc-R (R = H, alkyl, aryl) Bonds of Permethylscandocene Derivates. Evidence for Noninvolvement of the π System in Electrophilic Activation of Aromatic and Vinylic C-H Bonds,* Journal of the American Chemical Society, *109*, 203-219, **1987**.

[16] P. L. Watson, G. W. Parshall, *Organolanthanides in Catalysis,* Accounts of Chemical Research*, 18*, 51-56, **1985**.

[17] G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *Highly Reactive Organolanthanides. Systematic Routes to and Olefin Chemistry of Early and Late Bis(pentamethylcyclopentadienyl) 4f Hydrocarbyl and Hydride Complexes,* Journal of the American Chemical Society, *107*, 8091-8103, **1985**.

[18] L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, M. F. Lappert, *γ Agostic C-H or β agostic Si-C bonds in La{CH(SiMe$_3$)$_2$}$_3$? A DFT study of the role of the ligand,* New Journal of Chemistry, *27*, 121-127, **2003**.

[19] H. M. Dietrich, C. Meerwein, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Sounding out the Reactivity of Trimethylyttrium,* Organometallics, *25*, 4316-4321, **2006**.

[20] G. A. Molander, J. A. C. Romero, *Lanthanocene Catalysts in Selective Organic Synthesis,* Chemical Reviews, *102*, 2161-2185, **2002**.

[21] W. J. Evans, *The Organometallic Chemistry of the Lanthanide Elements in low Oxidation States,* Polyhedron, *6* (5), 803-835, **1987**.

[22] C. M. Haar, C. L. Stern, T. J. Marks, *Coordinative Unsaturation in Chiral Organolanthanides. Synthetic and Asymmetric Catalytic Mechanistic Study of Organoyttrium and .lutetium Complexes Having Pseudo- meso* $Me_2Si(\eta^5\text{-}RC_5H_3)(\eta^5\text{-}R^*C_5H_3)$ *Ancillary Ligation,* Organometallics, *15*, 1965-1984, **1996**.

[23] M. Shibasaki, N. Yoshikawa, *Lanthanide Complexes in Multifunctional Asymmetric Catalysis,* Chemical Reviews, *102*, 2187-2209, **2002**.

[24] H. Tsukube, S. Shinoda, *Lanthanide Complexes in Molecular Recognition and Chirality Sensing of Biological Substrates,* Chemical Reviews, *102*, 2389-2403, **2002**.

[25] B. C. Hamann, K. D. Shimizu, J. Rebek, Jr., *Reversibler Einschluß von Gastmolekülen in ein Calixarendimer,* Angewandte Chemie, *108* (12), 1425-1427, **1996**.

[26] V. G. Organo, V. Sgarlata, F. Firouzbakht, D. M. Rudkevich, *Long Synthetic Nanotubes from Calix[4]arenes,* Chemistry, A European Journal, *13*, 4014-4023, **2007**.

[27] K. Binnemans, C. Görller-Walrand, *Lanthanide-Containing Liquid Crystals and Surfactants,* Chemical Reviews, *102*, 2303-2345, **2002**.

[28] N. Kaltsoyannis, P. Scott, *The f elements*, Oxford Science Publications, Oxford University Press, **1999**.

[29] D. Robert, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Neutral and Monocationic Half-Sandwich Methyl Rare-Earth Metal Complexes: Synthesis, Strukture, and 1,3-Butadiene Polymerization Catalysis,* European Journal of Inorganic Chemistry, DOI: 10.1002/ejic.200800040.

[30] M. A. Giardello, V. P. Conticello, L. Brard, M. R. Gagne, T. J. Marks, *Chiral Organolanthanides Designed for Asymmetric Catalysis. A Kinetic and Mechanistic Study of Enantioselektive Olefin Hydroamination / Cyclization and Hydrogenation by* C_1*-Symmetric* $Me_2Si(Me_4C_5)(C_5H_3R^*)Ln$ *Complexes where R* = Chiral Auxilary,* Journal of the American Chemical Society, *116*, 10241-10254, **1994**.

[31] M. A. Giardello, Y. Yamamoto, L. Brard, T. J. Marks, *Stereocontrol in the Polymerization of Methyl Methacrylate Mediated by Chiral Organolanthanide Metallocenes,* Journal of the American Chemical Society, *117*, 3276-6277, **1995**.

[32] G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *Highly Reactive Organolanthanides. Systematic Routes to and Olefin Chemistry of Early and Late Bis(pentamthylcyclopentadienyl) 4f Hydrocarbyl and Hydride Complexes,* Journal of the American Chemical Society, *107*, 8091-8103, **1985**.

[33] G. Heckmann, M. Niemeyer, *Synthesis and First Structural Characterisation of Lanthanide(II) Aryls: Observation of a Schlenk Equilibrium in Europium(II) and Ytterbium(II) Chemistry,* Journal of the American Chemical Society, *122*, 4227-4228, **2000**.

[34] D. M. Roitershtein, J. W. Ziller, W. J. Evans, *Synthesisi and Structure of a New Type of Sandwich-Like Yttrium Complex Derived from Tetraphenylethylene: $[Na(THF)_6][Y(Ph_2CCPh_2)_2]$,* Journal of the American Chemical Society, *120*, 11342-11346, **1998**.

[35] O. P. Syutkina, L. F. Rybakowa, E. N. Egorova, A. B. Sigalov, I. P. Beletskaya, *Organic Derivatives of Lanthanides Containing the Metal in the Ring*, Bulletin Acad. Sci. USSR, *32*, 586, **1982**.

[36] Y. Chauvin, N. Marchal, H. Olivier, L. Saussine, *Synthesis and characterization of novel covalent biphenyldiyl $Sm^{II}$and Yb^{II} complexes*, Journal of Organomettalic Chemistry, *445*, 93-97, **1992**.

[37] F. T. Edelmann, D.M.M. Freckmann, H. Schumann, *Synthesis and Structural Chemistry of non-Cyclopentadienyl Organolanthanide Complexes*, Chemical Review, *102*, 1851-1896, **2002**.

[38] J. Magull, *Habilitationsschrift*, Universität Karlsruhe, **1995**.

[39] B. Boje, J. Magull, *Zur Reaktion von 2,2'-Dilithiumbiphenyl mit $SmBr_3$. Die Struktur von $[/C_{24}H_{16})SmBr(thf)_2]_2 \cdot [C_{24}H_{14}]$,* Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Cheimie, *620*, 703-706, **1994**.

[40] G. Wittig, G. Lehmann, *Über die Reaktionsweise von 2,2'-Dilithium-Diphenyl gegenüber Metallchloriden Gleichzeitig ein Beitrag zur Synthese von Poly-o-Phenylenen*, Chemische Berichte, *90*, 875, **1957**.

[41] G. Wittig, G. Klar, *Über die Reaktionsweise von 2,2'-Dilithium-biphenyl, gegenüber Metallhalogeniden, II*, Liebigs Annalen der Chemie, *704*, 91-108, **1967**.

[42] G. Wittig, K.-D. Rümpler, *Über die Reaktionsweise von 2,2'-Dilithium-biphenyl, gegenüber Metallhalogeniden, III*, Liebigs Annalen der Chemie, *751*, 1-16, **1971**.

[43] A. Mandel, *Dissertationsschrift*, Universität Karlsruhe, **1997**.

[44] P. B. Hitchcock, A. G. Hulkes, M. F. Lappert, *Oxidation in Nonclassical Organolanthanide Chemistry: Synthesis, Characterization, and X-ray Crystal Structures of Cerium(III) and -(IV) Amides,* Inorganic Chemistry, *43*, 1031-1038, **2004**.

[45] G.B. Deacon, T. Feng, P.C. Junk, G. Meyer, N.M. Scott, B.W. Skelton, A.H. White, Australien Journal of Chemistry, *53*, 853, **2000**.

[46] S. Petriček, *Syntheses of lanthanide bromide complexes from oxides and the crystal structures of [$LnBr_3(DME)_2$] (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu), [$LnBr_3(THF)_4$] (Ln = Pr, Sm) and [$EuBr_2(THF)_5$][$EuBr_4(THF)_2$],* Polyhedron, *23,* 2293-2301, **2004**.

[47] G. B. Deacon, D. J. Evans, P. C. Junk, *New Variations on the $LnCl_3(L)_n$ (L = tetrahydrofuran or 1,2-Dimethoxyethane) Structural Theme – $NdCl_3(dme)_2$ and $YbCl_3(thf)_{3,5}$,* Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, *628*, 2033-2036, **2002**.

[48] G. B. Deacon, T. Feng, S. Nickel, B.W. Skelton, A. H. White, *A Simple Synthesis of Tetrahydrofuran Complexes of Lanthanoid Trichlorides: Convient Substitutes for Anhydrous Lanthanoid Chlorides,* Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1328, **1993**.

[49] G. R. Willey, T. J. Woodman, M. G. B. Drew, *Lanthanide(III)chloride-tetrahydrofuran solvates: structural patterns within the series $LnCl_3(THF)_n$, where n = 2,3,3.5 and 4: crystal and molecular structures of [$PrCl(\mu\text{-}Cl)_2(THF)_2]_n$, [$Nd(\mu\text{-}Cl)_3(H_2O)(THF)]_n$ and $GdCl_3(THF)_4$*, Polyhedron, *16(19)*, 3385-3393, **1997**.

[50] K. Izod, S. T. Liddle, W. Clegg, *A Convient Route to Lanthanide Triiodide THF Solvates. Crystal Structures of $LnI_3(THF)_4$ [Ln = Pr] and$LnI_3(THF)_{3,5}$ [Ln = Nd, Gd, Y],* Inorganic Chemistry, *43*, 214-218, **2004**.

[51] Georg Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag Stuttgard, 3. Auflage, *Band 2*, S. 1077, **1954**.

[52] C. Wenqi, J. Zhongsheng, X. Yan, *Crystal Structure of $NdCl_3 \cdot 4THF$ and ist Catalytic Activity in Polymerization of Diene,* Inorganica Chimica Acta, *130*, 125-129, **1987**.

[53] Z. Xie, K. Chiu, B. Wu, T. C W. Mak, *Autoionization of SmI_3 in Tetrahydrofuran. X-ray Crystal Structure of the Ionic Complex $[SmI_2/THF)_5][SMI_4(THF)_2]$*, Inorganic Chemistry, *35*, 5957-5958, **1996**.

[54] S. Anfang, M. Karl, N. Faza, W. Massa, J. Magull, K. Dehnicke, *Synthese und Kristallstrukturen der Seltenerd-Komplexe $[LaI_2(THF)_5]^+I_3^-$, $[SmCl_3(THF)_4]$, $[ErCl_4(THF)_2]^-$, $[ErCl_3(DME)_2]$ und $[Na(18\text{-Krone-}6)(THF)_2]^+[YbBr_4(THF)_2]^-$,* Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, *623*, 1425-1432, **1997**.

[55] M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, S. Dechert, A. A. Fagin, H. Schumann, *$[NdI_2(thf)_5]$, der erst kristallographisch charakterisierte Neodym(II)-Komplex,* Angewandte Chemie, *113*, 3268-3270, **2001**.

[56] M.N. Bochkarev, A. A. Fagin, Chem. Eur. J., *5*, 2990-2992, **1999**.

[57] F. Neumann, F. Hampel, P. von Rague Schleyer, *Crystel Structure of $[LiBr(Et_2O)]_4$: First Example of a Diethyl Ether-Solvated LiBr Lattice Fragment*, Inorganic Chemistry, *34*, 6553-6555, **1995**.

[58] S. A. Cotton, *Aspects of the lanthanide-carbon σ-bond,* Coordination Chemistry Reviews, *160*, 93-127, **1997**.

[59] W. Neugebauer, A. J. Kos, P. von Ragué Schleyer, *Regioselektive Dimetallierung von Aromaten – Bequemer Zugang zu 2,2'-Disubstituierten Biphenylderivaten*, Journal of Organometallic Chemistry, *228*, 107-118, **1982**.

[60] Henry Gilman, Bernard J. Gaj, *Coupling Reactions with Some Organolithium Compounds in Tetrahydrofuran*, Journal of Organic Chemistry, *22*, 449, **1957**.

[60a] H. Gilman, D. L. Esmay, *The Cleavage of Heterocycles with Raney Nickel and with Lithium*, Journal of the American Chemical Society, *75* (12), 2947-2949, **1953**.

[61] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie,* 102. Auflage, de Gruyter Verlag, Berlin, **2007**.

[62] U. Schubert, W. Neugebauer, P. von Rague Schleyer, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1184, **1982**.

[63] D. Thoennes, E. Weiss, *darstellung der Kristallstruktur des dimeren Phenyllithium · N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamins, Bis[μ-phenyl-(N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)lithium]*, Chemische Berichte, *111*, 3157-3161, **1978**.

[64] R. Zerger, W. Rhine, G. Stucky, *Stereochemistry of Polynuclear Compounds of the Main Group Elements. The Bonding and the Effect of Metall-Hydrogen-Carbon Interactions in the Molecular Structure of Cyclohexyllithium, a Hexameric Organolithium Compound,* Journal of the American Chemical Society, *96*, 6048, **1974**.

[65] H. Dietrich, *Die Kristallstruktur von Äthyl-Lithium,* Acta Crystallographica, *16*, 681, **1963**.

[66] E. Weiss, G. Hencken, *Über Metall-Alkyl-Verbindungen XII*. Verfeinerung der Kristallstruktur des Methyllithiums,* Journal of Organometallic Chemistry, *21*, 265-268, **1970**.

[67] A.J. Kos, P.von Rague Schleyer, *Cyclic 4π Stabilization. Combined Möbius-Hückel Aromaticity in Doubly Lithium Bridged $R_4C_4Li_2$ Systems*, Journal of the American Chemical Society, *102*, 7928-7929, **1980**.

[68] A.D. Walsh, *The Properties of Bonds Involving Carbon*, Disscusion of the Faraday Society,*2*, 18, **1947**.

[69] A. Domenicano, A. Vaciago, *Molecular Geometry of Substituted Benzene Derivatives. II. A Bond Angle versus Electronegativity Correlation for the Phenyl Derivatives of Second-Row Elements,* Acta Crystallographica, *B31*, 1630, **1975**.

[70] H. A. Bent, *An Appraisal of Valence-Bond Structures and Hybridisation in Compounds of the First-Row Elements,* Chemical Reviews, *61,* 275-311, **1961**.

[71] C. Pratt Brock, J. D. Dunitz, *Temperature Dependence of Thermal Motion in Crystalline Naphthalene*, Acta Crystallographica, *B38*, 2218-2228, **1982**.

[72] A. Domenicano, P. Mazzeo, A. Vaciago, *Substituent Effects in the Benzene Series: A Structural Approach*, Tetrahedron Letters, *13*, 1029-1032, **1976**.

[73] S. Harder, P. F. Ekhart, L. Brandsma, J. A. Kanters, A. J. M. Duisenberg, P. von Rague Schleyer, *Crystal Structure of [2-(Dimethylamino)-6-(tert-butoxy)phenyl]lithium,* Organometallics, *11*, 2623-2627, **1992**.

[74] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physiks,*79th Edition, CRC Press, London, **1998-1999**.

[75] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 5. Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2007**.

[76] E. Kaufmann, K. Raghavachari, A. E. Reed, P. von Rague Schleyer, *Methyllithium and Ist Oligomers. Struczural and Energetic Relationships,* Organometallics, *7*, 1597-1607, **1988**.

[77] S. A. Cotton, F. A. Hart, M.B. Hursthouse, A. J. Welch, *Preparation and Molecular Structure of a σ-Bonded Lanthanide Phenyl*, J. C. S., Chemical Communications, 1225-1226, **1972**.

[78] G. Lin, Z. Jin, Y. Zhang, W. Chen, *Synthesis of phenyl lanthanide dichloride complexes and crystal structure of* $C_6H_5GdCl_2 \cdot 4THF$,Journal of Organometallic Chemistry, *396*, 307-313, **1999**.

[79] W. J. Evans, G. W. Rabe, M. A. Ansari, J. W. Ziller, *Polynucleare Lanthanoidkomplexe: Bildung von* $[\{(C_5Me_5)Sm\}_6Se_{11}$*, einem Se-zentrierten* Sm_6*-Komplex,* Angewandte Chemie, *106* (20),2200-2201, **1994**.

[80] R. A. Andersen, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Synthesis and Crystal Structure of a Neodymium Isopropoxide Chloride,* $Nd_6[OCH(CH_3)_2]_{17}Cl$, Inorganic Chemistry, *17* (7), 1962-1965, **1963**.

[81] M. Karl, B. Neumüller, G. Seybert, W. Massa, K. Dehnicke, $[Yb_3OBr_4\{N(SiMe_3)_2\}_3(thf)_3]$*, an Amido Complex of Ytterbium with a Clusterlike Structure,* Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, *623*, 1203-1204, **1997**.

[81a] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**.

[82] M. Yousufuddin, M. J. Gutmann, J. Baldamus, O. Tardif, Z. Hou, S. A. Mason, G. J. McIntyre, R. Bau, *Neztron Diffraction Studies on a 4-Coordinate Hydrogen Atom in an Yttrium Cluster,* Journal of the

American Chemical Society - Articles, Published on Web 02/29/2008, XXXX, *XXX*, A-D (10.102/ja076520c).

[83] X. Zhou, H. Ma, Z. Wu, X. You, Z. Xu, X. Huang, *Synthesis and Structure of a new organolanthanide oxide complex* *($CH_3C_5H_4Yb_4(\mu\text{-}Cl)_6(\mu_3 l)(\mu_4\text{-}O)(THF)_3$,* Journal of Organometallic Chemistry, *503*, 11-13, **1995**.

[84] H. Lueeken, J. Schmitz, W. Lamberts, P. Hannibal, K. Handrick, *Structural Chemistry and Magnetism of Dicyclopentadienhalides of Lanthanides,* Inorganica Chimica Acta, *156*, 119-124, **1989**.

[85] C. L. Raston, B. W. Skelton, C. R. Whitaker, A. H. White, *catena-μ-Iodo-[bis(N,N,N',N'-tetramethyl-ethylenediamine)sodium(I)]: a Novel Coordination Complex of Sodium,* Australian Journal of Chemistry, *41*(10), 1621-1623, **1988**.

[86] K. W. Henderson, A. R. Kennedy, W. J. Kerr, P. H. Moran, *Redetermination of di-μ-bromo-bis[N,N,N',N',-tetraethylenediamin-N,N')lithium],* Acta Crystallographica, Sect. C, Cryst. Struct. Commun., *55*, 9900078, **1999**.

[87] S. Chitaz, J. Pauls, B. Neumüller, *Die Kristallstrukturen von* *$[(TMEDA)LiCl]_2 \cdot Toluol$ und $[(MeCN)_2LiCl]_n$,* Zeitschrift für Naturforschung, B, Chem. Sci., *56*, 245-248, **2001**.

[88] U. Baisch, D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, R. Conti, L. Labella, F. Marchetti, E. A. Quadrelli, *The mononuclear and dinuclear dimethoxyethane adducts of lanthanide trichlorides* *$[LnCl_3(DME)_2]_n$, n = 1 or 2, fundamental starting materials in lanthanide chemistry: preparation and structures*, Inorganica Chimica Acta, *357*, 1538-1548, **2004**.

[89] S, Petricek, A. Demsar, L. Golic, *Synthesis of anhydrous lanthanidechloride complexes from oxides and the crystal structure of* *$[GdCl_3(thf)_2(tmeds)]$,* Polyhedron, *17*(0), 1-4, **1998**.

[90] W. Clegg, C. Eaborn, K. Izod, P. O'Shaughnessy, J. D. Smith, *Synthese und Struktur des ersten Samarium(II)-Komplexes mit σ-gebundenen Alkylliganden und dessen Reaktion mit Benzophenon*, Angewandte Chemie, *109(24)*, 2925-2926, **1997**.

[91] M. Westerhausen, M. Hartmann, A. Pfitzner, W. Schwarz, *Bis(trimethylsilyl)amide und –methanide des Yttriums – Molekülstrukturen von Tris(diethylether-O)lithium-(μ-chloro)-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]yttriat, solvensfreiem Yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)amid]sowie dem Bis(benzonitril)-Komplex,* Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, *621*, 837-850, **1995**.

[92] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, J. D. Smith, *A Monomeric Solvent Free Bent Lanthanide Dialkyl and a Lanthanide Analogue of a Gringnard Reagent. Crystal Structures of* $Yb\{C(SiMe_3)_3\}_2$ *and* $[Yb\{C(SiMe_3)_3\}I\cdot OEt_2]_2$, Journal of the American Chemical Society, *116*, 12071-12072, **1994**.

[93] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R.G. Smith, R. A. Bertlett, P. P. Power, *Synthesis and Structural Characterisation of the first Neutral Homoleptic Lanthanide Metal(III) Alkyls:* $[LnR_3]$ *[Ln = La or Sm, R =* $CH(SiMe_3)_2$*],* Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1007-1009, **1988**.

[94] H. Schumann, D. M. M. Freckmann, S. Dechert, *Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide. 157 [1]*, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, *628*, 2422-24266, **2002**.

[95] M. Westerhausen, M. Hartmann, W. Schwarz, *Synthesis*, *and structure of dimeric yttrium tris[bis(trimethylsilyl)phosphanide];X-ray structures of* $[(thf)LiCl\cdot(thf)_2LiP^tBu_2]_2$ *and* $Y[CH(SiMe_3)_2]_3$*,* Inorganica Chimica Acta, *269,* 91-100, **1998**.

[96] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. A. MacKinnon, *Use of a Highly Hindered Phosphino-alkoxide Ligand in the Formation of Monomeric Homoleptic Lanthanoid Metal Complexes: X-Ray Structures of* $[Ln(OCBu^t_2CH_2Pme_2)_3]$ *(Ln = Y or Nd),* Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1557-1558, **1988**. [101] W. J. Evans, J. L. Shreeve, R. N. R. Broomhall-Dillard, J. W. Ziller, *Isolation and Structure of a Homoleptic Yttrium TrimethylsilylmethylComplex,* Journal of Organometallic Chemistry, *501*, 7-11, **1995**.

[97] M. Niemeyer, *Neuartige Synthese eines Lanthanoidtrialkyls – Charakterisierung und Kristallstruktur von* $Yb(CH_2{}^tBu)_3(thf)_2$, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, *626*, 1027-1029, **2000**.

[98] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *Reactivity of* $[(C_5Me_5)_2Sm(\mu\text{-}H)]_2$ *in Ether and Arene Solvents. X-ray Crystal Structures of the Internally Metalated Complex* $(C_5Me_5)_2Sm(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}CH_2C_5Me_4)Sm(C_5Me_5)$, *the Benzyl Complex* $(C_5Me_5)_2Sm(CH_2C_6H_5)(THF)$, *and the Siloxide Complex* $[(C_5Me_5)_2Sm(THF)]_2(\mu\text{-}OsiMe_2OsiMe_2O)$, Organometallics, *10,* 134-142, **1991**.

[99] A. Mandel, J. Magull, *Neue Benzylkomplexe der Lanthanoiden. Darstellung und Kristallstrukturen von* $[(C_5Me_5)_2Y(CH_2C_6H_5(thf)]$, $[(C_5Me_5)_2Sm(CH_2C_6H_5)_2K(thf)_2]_\infty$ *und* $[CC_5Me_5)Gd(CH_2C_6H_5)_2(thf)]$, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, *622*, 1913-1919, **1996**.

[100] H. Schumann, H. Lauke, J. Pickardt, *Metallorganische Verbindungen der Lanthanoiden*, Journal of Organometallic Chemistry, *263*, 29-35, **1984**.

[101] W. J. Evans, J. L. Shreeve, R. N. R. Broomhall-Dillard, J. W. Ziller, *Isolation and Structure of a Homoleptic Yttrium TrimethylsilylmethylComplex,* Journal of Organometallic Chemistry, *501*, 7-11, **1995**.

[102] H. M. Dietrich, G. Raudaschl-Sieber, R. Anwander, *Trimethylyttriu, and Trimethyllutetium*, Angewandte Chemie, *117*, 5437-5440, **2005**.

[103] J. S. Roberts, K. J. Klabunde, *The Direct Synthesis of* $\eta^3\text{-}ArCH_2PdCl$ *Compounds by the Oxidative Addition of* $ArCH_2$*-Chlorine Bonds to Palladium Atoms,* Journal of the American Chemical Society, *99 (8)*, 2509-2514, **1976**.

[104] U. J. Bildmann, G. Müller, *Synthesis and Structure of the Tmeda Adduct of a Dibenzyl Lithiate Anion Containing Four –Coordinate Lithium,* Organometallics, *20*, 1689-1691, **2001.**

[105] W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, $\eta^1\text{-}C_6H_5CH_2Li\cdot THF\cdot TMEDA$, *Kristallstruktur eines Benzyllithium·THF·TMEDA-Komplexes mit einem pyramidalen Benzyl-C-Atom,* Chemische Berichte, *122*, 2303-2309, **1989**.

[106] B. J. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon Press, Oxford, **1974**.

[107] S. P. Patterman, I. L. Karle, G. D. Stucky, *π Complexation in Ion Pair Bonding. The Structure of Benzyllithium Triethylenediamin,* Journal of the American Chemical Society, *92 (5)*, 1150-1157, **1970**.

[108] G. G. Eberhardt, W. A. Butte, *A Catalytic Telomerization Reaction of Ethylene with Aromatic Hydrocarbons*, The Journal of Organic Chemistry, *29,* 2928-2932, **1964**.

[109] M. A. Beno, H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Isolation and X-ray Crystal Structures of the Solvate Complexes* $[Li(Et_2O)benzyl]_x$ *and* $[Li(THF)_2mesityl]_2$*,* Organometallics, *4*, 2117-2121, **1985**.

[110] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Verlag, Stuttgard, 2., neubearbeitete und erweiterte Auflage, **1988**.

[111] M. F. Lappert, T. R. Martin, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Chemistry of o-Xylidene-Metall Complexes,* Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1959-1964, **1982**.

[112] C. Schade, P. von Rague Schleyer, *Pentacoordinate Carbon in Trigonal-Bipyramidal Symmetry. The Eight-Membered Ring X-ray Structure of Tetrakis(benzylsodium-N,N,N',N'-tetramethylethylene-diamin),* Journal of the American Chemical Society, *108*, 2484-2485, **1986**.

[113] A. Mandel, J. Magull, *Reaktionen von Lanthanoidhalogeniden mit Alkalibenzylverbindungen. Darstellung und Kristallstrukturen von* $[(tmeda)(C_6H_5CH_2)_2Y(\mu\text{-}Br)_2Li(tmeda)]$, $[(tmeda)_2SmBr(\mu\text{-}Br)_2Li(tmeda)]$ *und* $[(dme)_2SmBr(\mu\text{-}Br)]_2$, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, *623*, 1542-1546, **1997**.

[114] W. J. Evans, M. A. Hozbor, *Paramagnetism in Organolanthanide Complexes*, Journal of Organometallic Chemistry, *326*, 299-306, **1987**.

[115] M. D. Walter, D. J. Berg, R. A. Andersen, *Coordination Complexes of Decamethylytterbocene with 4,4'-Disubstituted Bipyridines: An Experimental Study of Spin Coupling in Lanthanide Complexes*, Organometallics, *25*, 3228-3237, **2006**.

[116] L. M. Engelhardt, W.-P. Leung, C. L. Raston, P. Twiss, A. H. White, *Axially Asymmetric Metal Alkyls, Part 1. Lithium Alkyls of 2,2'-*

Dimethylbiphenyl and its Trimethylsilylmethylated Compounds: Crystal Structures of [{Li(Me$_2$NCH$_2$CH$_2$Nme$_2$)}$_2${2-CHRC$_6$H$_4$)$_2$}] for R = H (Polymeric) and R = SiMe$_3$ (Monomeric), Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 321-330, **1984**.

[117] G. Rauscher, T. Clark, D. Poppinger, P. von Rague Schleyer, *C$_4$Li$_4$, Tetralithiotetrahedran ?,* Angewandte Chemie, *90 (4)*, 306-307, **1978**.

[118] A. F. Orchard, *Magnetochemistry*, Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press, **2003**.

[119] S. Bambirra, A. Meetsma, B. Hessen, *Lanthanum Tribenzyl Complexes as Convenient Starting Materials for Organolanthanum Chemistry,* Organometallics, *25*, 3454-3462, **2006**.

[120] M. Booij, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Ring Hydrogen C-H Activation in Cp$^*_2$LnCH(SiMe$_3$)$_2$ (Ln = Y, La, Ce): X-ray Crystal Structures of [Cp$^*_3$(μ_3-η^5, η^1, η^1-C$_5$Me$_3$(CH$_2$)$_2$)Ce$_2$]$_2$ and Cp$^*_2$CeCH$_2$C$_6$H$_5$,* Organometallics, *10*, 3246-3252, **1991**.

[121] W. J. Evans, A. L. Wayda, *Organolanthanoid Activation of Carbon Monoxide: Single and Multiple Insertion of CO into t-Butyl Lanthanoid Bonds; X-Ray Crystallographic Identification of a New Bonding Mode for a Bridging Enedione Diolate Ligand Formed by Formal Coupling of Four CO Molecules,* Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 706-708, **1981**.

[122] W. E. Piers, P. J. Shapiro, E. E. Bunel, J. E. Bercaw, *Coping With Extreme Lewis Acidity: Strategies for the Synthesis of Stable, Mononuclear Organometallic Derivates of Scandium,* Synlett, 74-84, **1989**.

[123] H. Schumann, J. Winterfeld, E. C. E. Rosenthal, H. Hemling, L. Esser, *Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide. 88 [1],* Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, *621*, 122-130, **1995**.

[124] H. C. Aspinall, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, K. D. Sales, *Preparation of the Bis(trimethylsilyl)amido Lanthanide Chlorides [{Ln[N(SiMe$_3$)$_2$(μ-Cl)(thf)}$_2$] (thf = tetrahydrofuran), and the Crystal and Molecular Structures of the Gadolinium and Ytterbium Complexes,* Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 623-626, **1989**.

[125] M. Karl, G. Seybert, W. Massa, S. Agarwal, A. Greiner, K. Dehnicke, *Kristallstrukturen der Samarium-Amido-Komplexe* $[Sm(\mu\text{-}X)\{N(SiMe_3)_2\}_2(thf)]_2$ *mit X = Cl, Br,* Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, *625*, 1405-1407, **1999**.

[126] J. Collin, N. Giuseppone, N. Jaber, A. Domingos, L. Maria, I. Santos, *Iodo bis bistrimethylsilylamido lanthanides,* Journal of Organometallic Chemistry, *628*, 271-274, **2001**.

[127] C.-R. Lu, B. Zhao, L.-Y. Zhou, Q. Shen, Y.-M. Yong, *A Novel Complex Supported by a Bridged Diamide Ligand: Synthesis and Structure of* $[\{Me_2Si(NPh)_2Yb(thf)_2\}(\mu_3\text{-}Cl)(\mu_4\text{-}Cl)\{I(thf)\}_2]_2\cdot 2THF$, Chinese Journal of Chemistry, *25*, 670-673, **2007**.

[128] Hou, J. Wang, Y. Yao, Q. Shen, *Synthesis and Structural Characterization of a Series of Lanthanide(II) Amides: Steric Effect of Amido Ligand,* Inorganic Chemistry, *46* (14), 5763-5772, **2007**.

[129] H.-X- Li, Q.-F. Xu, J.-X. Chen, M.-L. Cheng, Y. Zhang, W.-H. Zhang, J.-P. Lang, Q. Shen, *Syntheses, crystal structures and catalytik properties of a series of lanthanide(III) bis(trimethyl)amide chloride complexes:* $[\{((Me_3Si)_2N)_2Nd(\mu'\text{-}Cl)Li(thf)_3\}(\mu\text{-}Cl)]_2$, $[\{((Me_3Si)_2N)_2Ln(\mu'\text{-}Cl)Li(thf)_2\}(\mu_3\text{-}Cl)]_2$,(Ln = Eu, Ho), and $[\{Me_3Si)_2N)Ln(\mu'\text{-}Cl)_2Li(thf)_2\}(\mu\text{-}Cl)]_2$ (Ln = Nd, Sm, Eu, Ho, Yb), Journal of Organometallic Chemistry, *689*, 3438-3448, **2004**.

[130] M. Niemeyer, *Synthesis and Structural Characterization of Several Ytterbium Bis(trimethylsilyl)amides Including Base-free* $[Yb\{N(SiMe_3)_2\}_2(\mu\text{-}Cl)]_2$ *– A Coordinatively Unsaturated Complex with Additional Agostic Yb···(*H_3C*-Si) Interactions,* Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, *628*, 647-657, **2002**.

[131] z: Hou; T. Koizumi, M. Nishiura, Y. Wakatsuki, *Lanthanid(II) Complexes Bearing Linked Cyclopentadienyl-Anilido Ligands: Synthesis, Structures, and One-Electron-Transfer and Ethylene Polimerization Reactions,* Organometallics, *20*, 3323-3328, **2001**.

[131a] W.-X. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *Catalytik Addition of Amine N-H Bonds to Carbodiimides by Half-Sandwich Rare-Earth Metal Complexes: Efficient Synthesis of Substituted Guanidines through*

Amine Protonolysis of Rare-Earth Metal Guanidinates, Chemistry, A European Journal, *13*, 4037-4051, **2007**.

[132] Y. Luo, Y. Yao, Q. Shen, J. Sun, F. Xue, *Tris(tert-butylcyclopentadienyl)praseodymnium-μ-bromo-tris(tetrahydrofuran)-lithium,* Acta Crystallographica, *Section C*, *C54*, 711-712, **1998**.

[133] W. Uhl, F. Schmock, G. Geiseler, *[$In_3Br_3\{C(SiMe_3)_3\}_3$][$Li(thf)_3$] with a Chain of three Indium Atoms – a remarkable By-product of the Synthesis of the Tetraindium Cluster $In_4[C(SiMe_3)_3]_4$,* Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, *628*, 1963-1966, **2002**.

[134] S. S. Al-Juaid, A. G. Avent, C. Eaborn, S. M. El-Hamruni, S. A. Hawkes, M. S. Hill, M. Hopman, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *Crystal structures of organometallic compounds of lithium and magnesium containing the bulky ligands $C(SiMe_3)_2(SiMe_2X)$ X = Me, Ph, Nme_2, or C_5H_4N-2*, Journal of Organometallic Chemistry, *631*, 76-86, **2001**.

[135] A. Heine, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *[$Cu_2R_2BrLi(thf)_3$], R = $Si(SiMe_3)_3$ – a complex containing Five-coordinate Silicon in a three-centre Two-electron Bond (thf = tetrahydrofuran),* Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1729-1931, **1993**.

[136] S. Song, Q. Shen, S. Jin, *Synthesis and X-Ray Crystal Structure of an Organolanthanide Complex [$(Bu^tCp)_3NdBrLi(thf)_3$],*Polyhedron, *11* (22), 2863-2865, **1992**.

[137] W. A. Hermann, R. Anwander, M. Kleine, W. Scherer, *Solvensfreie Alkoxid-Komplexe des Neodyms und Dysprosiums. Kristall- und Molekülstruktur von trans-Bis(acetonitril)tris(tri-tert-butylmrthoxy)neodym,* Chemische Berichte, *125*, 1971-1979, **1992**.

[138] R. L. LaDuca, P. T. Wolczanski, *Preparation of Lanthanide Nitrides via Ammonolysis of Molten $\{(Me_3Si)_2N\}_3Ln$: Onset of Crystallization Catalyzed by $LiNH_2$ and LiCl,* Inorganic Chemistry, *31* (8), 1311-1313, **1992**.

[139] P. B. Hitchcock, A. V. Khvostov, M. F. Lappert, A. V. Protchenko, *Ytterbium(II) amides and crown ethers: addition versus amide substitution,* Journal of Organometallic Chemistry, *647*, 198-204, **2002**.

[140] J.B. Love, A.J. Blake, C. Wilson, S.D. Reid, A. Novak, P.B. Hitchcock, *The syntheses and structures of Group 1 expanded dipyrrolides: the*

formation pf a 12-rung amidolithium circular ladder, Chemical Communications, 1682-1683, **2003**. Supplementary Material: http://www.rsc.org/suppdata/cc/b3/b303611a/

[141] G. Givaja, A.J. Blake, C. Wilson, M. Schröder, J.B. Love, *Macrocyclic diiminodipyrromethane complexes: structural analoges of Pac-Man porphyrins,* Chemical Communications, 2508-2509, **2003**. Supplementary Material: http://www.rsc.org/suppdata/cc/b3/b308443d/

[142] W. A. Reiter, A. Gerges, S. Lee, T. Deffo, T. Clifford, A. Danby, K. Bowman-James, *Accordion porphyrins Hybrid models for heme and binuclear monooxygenases,* Coordination Chemistry Reviews, *174*, 343-359, **1998**.

[143] C. J. Chang, E. A. Baker, B. J. Pistorio, Y. Deng, Z.-H. Loh, S. E. Miller, S. D. Carpenter, D. G. Nocera, *Structural, Spectroscopic, and Reactivity Comparison of Xanthene- and Dibenzofurab.Bridged Cofacial Bisporphyrins,* Inorganic Chemistry, *41*, 3102-3109, **2002**.

[144] G. Givaja, M. Volpe, M. A. Edwards, A. J. Blake, C. Wilson, M. Schröder, J. B. Love, *Dioxygen Reduction at Dicobakt Complexes of a Schiff Base Calixpyrrole Ligand,* Angewandte Chemie, *119*, 590-592, **2007**.

[145] J. L. Sessler, E. Tomat, T. D. Mody, V. M. Lynch, J. M. Veauthier, U. Mirsaidov, J. T. Markert, *A Schiff Base Expanded Porphyrin Macrocycle that Acts as a Versatile Binucleating Ligand for Late First-Row Transition Metals,* Inorganic Chemistry, *44*, 2125-2127, **2005**.

[146] J. M. Veauthier, W.-S. Cho, V. M. Lynch, J. L. Sessler, *Calix[4]pyrrole Schiff Base Macrocycles: Novel Binucleating Ligands for μ-Oxo Iron Complexes,* Inorganic Chemistry, *43*, 1220-1228, **2004**.

[147] J. M. Veauthier, E. Tomat, V. Lynch, J. L. Sessler, U. Mirsaidov, J. T. Markert, *Calix[4]pyrrole Schiff Base Macrocycles: Novel Binucleating Ligands for Cu(I) and Cu(II),* Inorganic Chemistry, *44*, 6736-6743, **2005**.

[148] http://research.cm.utexas.edu/jsessler/

[148a] T. D. Mody, J. L. Sessler, *Texaphyrins: a new approach to drug development*, Journal of Prophyrins Phthalocyanines, *5*, 134, **2001**.

[149] P. L. Arnold. A. J. Blake, C. Wilson, J. B. Love, *Uranyl Complexation by a Schiff-Base, Polypyrrolic Macrocycle,* inorganic Chemistry, *43*, 8206-8208, **2004**.

[150] S. Kano, H. Nakano, M. Kojima, N. Baba, K. Nakajima, *An effect of the ionic radii of lanthanide(III) ions on the structure and catalytic properties of chiral Schiff base-lanthanide(III) complexes,* Inorganica Chimica Acta, *349*, 6-16, **2003**.

[151] H. He, X. Zhu, A. Hou, J. Guo, W.-K. Wong, W.-Y. Wong, K.-F. Li, K.-W. Cheah, *Reactivity of aqua coordinated monoporphrinate lanthanide complexes: synthetic, structural and photoluminescent studies of lanthanide porpyrinate dimers,* Dalton Transactions, 4064-4073, **2004**.

[152] W.-K. Wong, L. Zhang, W.-T. Wong, F. Xue, T. C. W. Mak, *Synthesis and crystal structures of cationic lanthanide(III) monoporphyrinate complexes,* Dalton Transactions, 615-622, **1999**.

[153] W.-K. Wong, L. Zhang, F. Xue, T. C. W. Mak, *Synthesis, characterisation and crystal structures of neutral mono- and di-nuclear lanthanide(III) porphyrinate complexes,* Dalton Transactions, 3053-3062, **1999**.

[154] A. Hofmeister, *Anwendung von vierzähnigen Liganden zur Synthese von Lanthanoidkomplexen*, Diplomarbeit, Universität Göttingen, **2004**.

[155] W.H. Brown, W.N. French,*Synthesis of Porphyrinogen-Like Compounds (Mixed Quaterenes)*, Canadian Journal of Chemistry, *36*, 371-377, **1958**.

[156] E. Campazzi, E. Solari, R. Scopelliti, C. Floriani, *Cyclopentadienyl Behavior of Pyrrolyl Anions within the meso-Octaethylporphyrinogen-Binding Lanthanides: Carbon-Hydrogen and Metal-Carbon Bond Rearrangements,* Inorganic Chemistry, *38*, 6240-6245, **1999**.

[157] L. Bonomo, E. Solari, G. Martin, R. Scopelliti, C. Floriani, *Porphyrinogen tetraanion functioning as a polymetallic assembler: nickel-meso-octaethylporphyrinogen binding four transition metal ions at the periphery,* Chemical Communications, 2319-2320, **1999**.

[158] C. Floriani, E. Solari, G. Solari, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Die π-Pyrrol-Komplexierung durch Zirconium-meso-octaalkylporphyrinogene:*

einschluß von Li_4H_4 und Li_2O in Sandwich-Strukturen, Angewandte Chemie, *110* (16), 2367-2369, **1998**.

[159] D. Jacoby, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Zirconium meso-Octaethylporphyrinogen as a Carrier for Sodium Hydride in Toluene: Zirconium-Sodium Bimetallic Hydride and Alkyls,* Journal of the American Chemical Society, *115*, 3595-3602, **1993**.

[160] E. Campazzi, E. Solari, R. Scopelliti, C. Floriani, *Lanthanide organometallic chemistry based on the porphyrinogen skeleton: acetylene and ethylene bridging praseodymium and neodymium η^5:η^1:η^5:η^1-bonded to meso-octaethylporphyrinogen,* Chemical Communications, 1617-1618, **1999**.

[161] J. Jubb, S. Gambarotta, R. Duchateau, J. H. Teuben, *Preparation and Reactivity of the First Yttrium Porphyrinogen Complex,* Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 2641-2642, **1994**.

[162] J.-I. Song, S. Gambarotta, *Der erste zweikernige Komplex mit niedervalentem Samarium und kurzer Sm-Sm-Bindung,* Angewandte Chemie, *107* (19), 2319-2321, **1995**.

[163] I. Korobkov, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Dinuclear Trivalent and Mixed-Valence Uranium [(-CH_2-)$_5$]$_4$-calix[4]tetrapyrrole Complexes witrh Short Intermetallic Distances,* Organometallics, *20*, 5440-5445, **2001**.

[164] L. Bonomo, E. Solari, R. Scopelliti, C. Floriani, *The π Complexation of Alkali and Alkaline Earth Ions by the Use of meso-Octaalkylporphyrinogen and Aromatic Hydrocarbons,* Chemistry, A European Journal, *7* (6), 1322-1332, **2001**.

[165] W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *Synthesis and X-ray Crystal Structure of Bis(pentamethylcyclopentadienyl) Complexes of Samarium and Europium (C_5Me_5)Sm and (C_5Me_5)Eu,* Organometallics, *5* (7), 1285- 1291, **1986**.

[166] T. Dube, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Dinuclear Complexes of Di-, Tri-, and Mixed-Valent Samarium Supported by the Calix-tetrapyrrole Ligand,* Organometallics, *19*, 817-823, **2000**.

[167] J. Jubb, S. Gambarotta, *Dinitrogen Reduction Operated by a Samarium Macrocyclic Complex. Encapsulation of Dinitrogen into a Sm_2Li_4*

Metallic Cage, Journal of the American Chemical Society, *116*, 4477-4478, **1994**.

[168] J. Guan, T. Dube, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Dinitrogen Labile Coordination versus Four-Electron Reduction, THF Cleavage, and Fragmentation Promoted by a (calix-tetrapyrrole)Sm(II) Complex,* Organometallics, *19*, 4820-4827, **2000**.

[169] I. Korobkov, G. Aharonian, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Ligand Fragmentation Promoted by a Transient Low-Valent Thulium*, Organometallics, *21*, 4899-4901, **2002**.

[170] T. Dube, S. Gambarotta, G. Yap, *Samarium Hydride, Methyl, and Vinyl Complexes Supported by Calix-tetrapyrrole Ring Macrocycle. Thermal Decomposition to Samarium(II),* Organometallics, *19*, 121-126, **2000**.

[171] T. Dube, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Reversible Fixation of Ethylene on a Sm^{II} Calix-Pyrrole Complex,* Angewandte Chemie, Int. Ed., *38*(10), 1432-1435, **1999**.

[172] E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie,* 2. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, **1990**.

[173] C.-H. Wong, T.-Y. Lee, Y.-T. Lee, *The Crystal Structure of Tris(cyclopentadienyl)samarium(III),* Acta Crystallographica, B*25*, 2580-2587, **1969**.

[174] W. Haberditzl, *Magnetochemie,* Akademie-Verlag, **1968**.

[175] W. Haberditzl, Angewandte Chemie, *78* (5), 277-312, **1966**.

[176] Merck KGaA, *Das 1x1 der Komplexometrie – Aus der Praxis für die Praxis*, Merck KGaA Darmstadt.

[177] W. A. Herrmann, G. Brauer, *Synthetic Methods of Organometallic Chemistry*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, *Vol. 6*, **1997**.

[178] W. J. Evans, M. A. Hozbor, *Paramagnetism in organolanthanide complexes,* Journal of Organometallic Chemistry, *326*, 299-306, **1987**.

[179] P.A.T.W. Porskamp, B. Zwanenburg, *A New Synthesis of N-Sulfinylamines by Sulfinylation of N-Trimethylsilylamines using Sulfur Dioxide*, Synthesis, 368-369, **1981**.

[180] A.H. Corwin, A.B. Chivvis, C.B. Storm, *The Structure of Acetonpyrrole,* Journal of Organic Chemistry, *29* (12), 3702-3703, **1964**.

[181] D.M.M. Freckmann, T. Dubé, C.D. Gambarotta, G.P.A. Yap, *Cyclic Di- and Mixed-Valent Ytterbium Complexes Supported by Dipyrrolide* Ligands, Organometallics, *21*, 1241, **2002**.

[182] R. E. Marsh, *Some Thoughts on Choosing the Correct Space Group*, Acta Crystallographica, *B51*, 897-907, **1995**.

[183] STOE & Cie GmbH, X-Area Softwaremanual, **2006**.

[184] ChemKrist (GDCh, DGK), *Grundlagen der Einkristallstrukturbestimmung,* 3. Sommerschule, Kloster Hardehausen, **2002**.

[185] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97-Programm for Solution of Crystall Structures,* Göttingen, **1986**.

[186] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97-Programm for the Refinement of Crystall Structures,* Göttingen, **1993**.

12.0 Danksagung

Mein besonderer Dank gilt allen, die am Erfolg dieser Arbeit mitgewirkt haben, sei es durch praktische oder moralische Unterstützung.

Namentlich hervorheben möchte ich hierbei Herrn Sebastian Dechert für die tatkräftige Unterstützung bei den röntgenographischen Messungen und Herrn Sergij Demeshko für die Durchführung der Suszeptibilitäts-Messungen.
Natürlich sind auch die zahlreichen Mitglieder der NMR-, IR- und Massen-Abteilung sowie des Analytlabors und den Werkstätten nicht zu vergessen.

Sehr viel Spaß hat mir die Zusammenarbeit mit Frau A. C. Stükel und Isabel Trzeciok bereitet, die immer äußerst aufgeschlossen und hilfsbereit waren. Hier werde ich besonders die Mittagsausflüge und Small-Talks vermissen, die wir zusammen (auch außerhalb der Arbeitszeiten) unternommen haben.

Nicht zu vergessen sind die Abteilungsmitglieder (auch die ehemaligen) der Abteilung Prof. Dr. J. Magull, die es sicherlich nicht immer leicht mit mir hatten. Sei es, wenn ich auf die Rechner geschimpft habe, die nicht immer das machten, was ich wollte oder auf die Studierenden, die mal wieder mit einem gewissen „Nichtwissen“ im Praktikum glänzten. Andreas und mein Chef, Herr Magull. können sicherlich ein Lied davon singen. Anbei wünsche ich Herrn Magull alles Gute für die Zukunft am neuen Arbeitsplatz.

Alles in allem war es eine teilweise anstrengende aber doch sehr schöne Zeit, auch wenn ich manchmal am liebsten gemäß einem Gedicht von *Goethe* gehandelt hätte, der mir mit folgenden Versen oft aus dem Herzen sprach:

Laßt mich nur in meinem Sattel gelten,
bleibt in Euren Hütten, Euren Zelten.
Und ich reite froh in aller Ferne,
über meiner Mütze nur die Sterne.

Ohne meine Tiere wäre ich nie soweit gekommen!!!

Arne, Dir für alles zu danken, was ich durch Dich erfahren habe, würde an dieser Stelle den Rahmen sprengen. Daher wünsche ich Dir hier nur viel Erfolg für Deine eigene, baldige Dissertation.

Last, but not least: Danke, Regina, dass Du Dir die Mühe gemacht hast, diese Arbeit in der kurzen Zeit Korrektur zu lesen.

Anja Hofmeister

13.0 Curriculum Vitae

Anja Hofmeister
geboren am 10 Juli 1977 in Bad Karlshafen

Schulausbildung

1984 - 1988	Grundschule Oedelsheim
1988 – 1990	Orientierungsstufe Uslar
1990 – 1997	Gymnasium Uslar
Juni 1997	Abitur am Gymnasium Uslar, Note 2,3

Hochschulausbildung

WS 1997 - SS 1998	Studium der Rechtswissenschaften an der Georg-August-Universität Göttingen
WS 1998 - SS 2003	Chemie-Studium an der Georg-August-Universität Göttingen
10/2003 - 04/2004	Diplomarbeit mit dem Thema „Anwendung von vierzähnigen Liganden zur Synthese von Lanthanoidkomplexen“ im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Magull, Anorganisch-Chemisches Institut Göttingen (Note „sehr gut“)
Seit 05/2004	Promotion am Institut für Anorganische Chemie Göttingen, Arbeitskreis Prof. Dr. J. Magull, mit dem Thema „Synthese und Charakterisierung von Verbindungen der Lanthanoide mit σ-gebundenen Liganden“