

Darstellung und Reaktivität von Seltenerdmetallbiphenylen

**Dissertation
zur Erlangung des Grades**

„Doktor der Naturwissenschaften“

**im Promotionsfach Chemie
am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz**

Martin Stephan Müller

geb. in Mainz

Mainz, 2018

1. Berichterstatter: [REDACTED]

2. Berichterstatter: [REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung: 21.12.2018

*Eine gewaltige Lichtsinfonie spielte in tiefstem, feierlichen Schweigen
über unseren Häuptern, wie um unserer Wissenschaft zu spotten:
Kommt doch her und erforscht mich! Sagt mir was ich bin!*

Alfred Wegener

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Gang der Untersuchungen	9
2.1. Überblick	9
2.2. Tris-Biphenylverbindungen von Yttrium(III), Ytterbium(III) und Chrom(III)	14
2.2.1. Einführung	14
2.2.2. Synthese	18
2.2.3. Kristallstrukturen der Verbindungen 1a , 1b und 2	20
2.3. C–H-Aktivierung durch Seltenerdmetallionen	36
2.3.1. Einführung	36
2.3.2. Darstellung der Scandiumverbindungen 3a,b und der Benzylverbindungen 4a–d	43
2.3.3. Strukturen der Scandiumverbindungen 3a und 3b	45
2.3.4. Strukturen der Benzylverbindungen 4a–d	49
2.3.5. Vergleich der Kristallstrukturen der Benzylverbindungen 4a–d	63
2.3.6. Darstellung der Käfigverbindungen 5a–c	66
2.3.7. Kristallstrukturen der Verbindungen 5a–c	67
2.3.8. Vergleich der Kristallstrukturen 5a–c	82
2.3.9. Ein 1,2-Diyl durch C–H-Aktivierung	87
2.4. Eine Butyl-Aryl-Verbindung des Yttriums	96
2.4.1. Einführung	96
2.4.2. Synthese der Verbindung 7	99
2.4.3. Kristallstruktur des Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium Tris(2',4',6'-triisopropyl-1,1'-biphenyl-2-yl)-butyl-yttrium(III) (7)	100
3. Experimentelles	105
3.1. Allgemeine Anmerkungen	105
3.2. Allgemeine Darstellung der Biphenyl- und meta-Terphenylhalogenide	107
3.2.1. Allgemeine Darstellung der Biphenylhalogenide	107
3.2.2. Allgemeine Darstellung der meta-Terphenyliodide	108
3.3. Darstellung der Metallkomplexe	110
3.3.1. Darstellung der Pentamethylbiphenylkomplexe 1a und 1b	110
3.3.2. Darstellung von Tris(2',4',6'-tri(isopropyl)-1,1'-biphenyl-2-yl)-Chrom(III) · Heptan (2 · Heptan)	111
3.3.3. Darstellung der Scandiumverbindungen 3a und 3b	111
3.3.4. Allgemeine Darstellung der C–H-Aktivierungsprodukte 4a–d , 5a–c und 6	112

3.3.5.	Darstellung von Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium -tris(2',4',6'-triisopropyl-1,1'-biphenyl-2-yl)-butyl-yttrium(III) (7)	114
3.4.	Darstellung der neuen Arylhalogenide	115
3.4.1.	Darstellung von 2-Iodo-4''-methyl-1,1':2',1''-terphenyl (8)	115
3.4.2.	2''-Chloro-2,4,6-trimethyl-1,1':2',1''-terphenyl (9)	115
3.4.3.	2-Bromo-4''-methyl-6'-(para-tolyl)-1,1':2',1''-terphenyl (10)	116
4.	Zusammenfassung	117
A.	Liste der nummerierten Verbindungen	125
B.	Abkürzungsverzeichnis	127
C.	Daten zur Kristallstrukturanalyse	131
C.1.	Y(Pmph) ₃ (thf) ₂ · 0,5 Heptan (1a · 0,5 Heptan)	131
C.2.	Yb(thf) ₂ (Pmph) ₃ · 0,5 Heptan (1b · 0,5 Heptan)	140
C.3.	Tris(2',4',6'-tris(isopropyl)-1,1'-biphenyl-2-yl)-Chrom(III) (2) · Heptan	149
C.4.	Struktur von Tetrakis(tetrahydrofuran-O)lithium Tetrakis(2',3',4',5',6'-pentamethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)scandium(III) (3b)	158
C.5.	Tetrakis(tetrahydrofuran-O)lithium Tetrakis((4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methyl)praseodym(III) (4a)	163
C.6.	Tetrakis(tetrahydrofuran-O)lithium Tetrakis((4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methyl)samarium(III) (4b)	173
C.7.	Tetrakis(tetrahydrofuran-O)lithium Tetrakis((4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methyl)gadolinium(III) (4c)	181
C.8.	Tetrakis(tetrahydrofuran-O)lithium Tetrakis((4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methyl)terbium(III) (4d)	191
C.9.	Tris(η^2 -2'-yl-2-(yl-methyl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl)-tris(tetrahydrofuran-O)-tris-lithium-yttrium(III) · 3 Toluol (5a · 3 Toluol)	201
C.10.	Tris(η^2 -2'-yl-2-(yl-methyl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl)-tris(tetrahydrofuran-O)-tris-lithium-neodym(III) · 3 Toluol (5b · 3 Toluol)	214
C.11.	Tris(η^2 -2'-yl-2-(yl-methyl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl)-tris(tetrahydrofuran-O)-tris-lithium-erbium(III) · 3 Toluol (5c · 3 Toluol)	225
C.12.	Tetrakis(tetrahydrofuran)-tetrakis(methanolato)-bis(2-yl-2',4',6'-triisopropyl-1,1'biphenyl-bis(μ_2 2,3-diyl-2',4',6'-triisopropyl-1,1'biphenyl)-tetrakis(lithium)-bis(samarium(III)) (6)	237
C.13.	Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium Tris(2',4',6'-triisopropyl-1,1'-biphenyl-2-yl)-butyl-yttrium(III) (7)	246
D.	Literatur	257

1. Einleitung

Seltenerdmetalle sind eine Gruppe von 17 Metallen, beginnend in der dritten Gruppe des Periodensystems: Scandium, Yttrium und Lanthan sowie die 14 auf das Lanthan folgenden Lanthanoide (Lanthanähnliche) Cer bis Lutetium. Allerdings ist der Name Seltene Erden irreführend. Cer als das häufigste Seltenerdmetall ist in der Erdhülle mit 1,2 ppm vertreten, was bedeutet, es ist dort häufiger als Cobalt anzutreffen. Lutetium als seltenstes dieser Elemente kommt mit 0,7 ppm häufiger als Quecksilber vor. Prometium stellt eine Ausnahme dar. Es ist wegen seiner radioaktiven Natur nur in Spuren in der Erdhülle vorhanden. Rar bei den Seltenen Erden sind nur die Lagerstätten, die sich wirtschaftlich ausbeuten lassen.[1]

Die Elektronenkonfigurationen der Elemente Sc und Y sind $s_x^2 d_y^1$. Bei den Lanthanoiden wird nach dem 6s-Niveau zum ersten Mal im Periodensystem eine f-Schale, genauer gesagt die 4f-Schale, populiert. Da aber die Energien der 6s-, 5p- und 4f-Orbitale ähnliche sind, werden sie unregelmäßig besetzt. So ist etwa die Elektronenkonfiguration des Europiums $[\text{Xe}]4f^7 6s^2$, die des Gadoliniums aber $[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$. [2]

Die Chemie der Seltenen Erden ist geprägt von ihrem stabilsten Oxidationszustand +3, wobei die Lanthanoide die Elektronen aus dem 6s-Niveau und eines aus dem 5d bzw. 4f-Niveau abgeben. Die 4f-Orbitale verhalten sich wie kernnahe Orbitale und werden von den 5s- bzw. 5p-Elektronen nach außen hin abgeschirmt. Aus diesem Grund werden die spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften von den Liganden kaum beeinflusst.

Durch die steigende Kernladung innerhalb der Gruppe der Lanthanoide (Ordnungszahlen 57 bis 71) und die schlechte Abschirmung der äußeren Schale durch die diffusen 4f-Orbitale sinkt der Ionenradius der dreiwertigen Kationen von 103,2 pm für das Lanthanion auf 86,1 pm für das Lutetiumion jeweils in der Koordinationszahl sechs, wie in Tabelle 1.1 zu sehen. Yttrium(III) liegt mit 90 pm Größe zwischen den Lanthanoidionen Holmium(III) und Erbium(III). Scandium(III) ist mit einer effektiven Ionengröße von 74,5 pm das kleinste der Ionen der dreiwertigen Seltenen Erden. [3] Die Koordinationsgeometrien und -zahlen der Ionen sind nur abhängig von sterischen Einflüssen der Liganden. So trägt die Koordinationszahl des La^{3+} mit kleinen Liganden wie Wasser bis zu neun und sinkt mit dem Radius der Kationen. Die dreiwertigen Seltenerdmetallionen sind vergleichsweise starke Lewissäuren und finden deshalb Anwendung in der organischen Synthese und Katalyse. [4, 5]

Scandium ist, ähnlich wie Magnesium, ein unedles Metall mit einer Elektronegativität von 1,2 nach *Allred und Rochow*. Die schwereren Seltenen Erden sind mit 1,0 bis 1,1 noch weniger elektronegativer, was dazu führt, dass die Bindungen zu den meisten anderen Elementen einen stark polaren bis ionischen Charakter haben. [2] Folglich sind die

Tab. 1.1.: Effektive Ionenradien der dreiwertigen Seltenen Erden in pm nach *Shannon*.^[3]

Ln ³⁺ /KZ	6		7		8		9		10		12	
Sc ³⁺	74,5	R*			87,0	R*						
Y ³⁺	90,0	R*	96,0		101,9	R*	107,5	R				
La ³⁺	103,2	R	110,0		116,0	R	121,6	R	127,0		136,0	B
Ce ³⁺	101,0	R	107,0	G	114,3	R	119,6	R	125,0		134,0	B
Pr ³⁺	99,0	R			112,6	R	117,9	R			127,0	G
Nd ³⁺	98,3	R			110,9	R*	116,3	R			124,0	B
Pm ³⁺	97,0	R			109,3	R	114,4	R				
Sm ³⁺	95,8	R	102,0	G	107,9	R	113,2	R				
Eu ³⁺	94,7	R	101,0		106,6	R	112,0	R				
Gd ³⁺	93,8	R	100,0		105,3	R	110,7	RB				
Tb ³⁺	92,3	R	98,0	G	104,0	R	109,5	R				
Dy ³⁺	91,2	R	97,0	G	102,7	R	108,3	R				
Ho ³⁺	90,1	R			101,5	R	107,2	R	112,0			
Er ³⁺	89,0	R	94,5		100,4	R	106,2	R				
Tm ³⁺	88,0	R			99,4	R	105,2	R				
Yb ³⁺	86,8	R*	92,5	G	98,5	R	104,2	R				
Lu ³⁺	86,1	R			97,7	R	103,2	R				

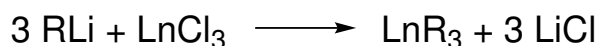
R aus r^3 vs. V-Diagramm (r = Kationenradius, V = Volumen der Elementarzelle);

B = berechnet; G = geschätzt; * zuverlässigster Wert.

Seltenerdmetall–Kohlenstoff-Bindungen von ihrem stark polaren Charakter geprägt.

σ -gebundene Organolanthanoide sind luft- und wassersensitiv. Um die große Koordinationssphäre abzusättigen, werden meist mehr als drei organische Substituenten an das Seltenerdmetall gebunden und es entstehen basenstabilisierte oder AT-Komplexe. Ein Weg, dies zu vermeiden, ist der Einsatz von Chelatliganden, die durch ein oder mehrere Heteroatome als Donorfunktion dem Zentralteilchen Elektronendichte abgeben können.[6]

Gewöhnlich werden Seltenerdmetallkomplexe durch eine Salzmetathese hergestellt, wie in Schema 1.1 dargestellt.



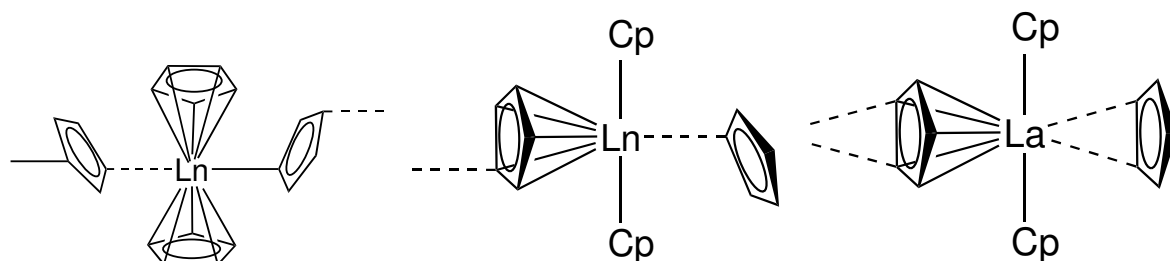
Schema 1.1: Darstellung eines Seltenerdorganyls durch Salzmetathese.

Eine solche Salzmetathese birgt allerdings mehrere Probleme:

- Die Seltenerdmetallchloride sind in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Durch die Nutzung von THF als Lösungsmittel kann dies vermindert werden, da sich THF-Addukte bilden, die leichter löslich sind. Durch die Wahl geeigneter Edukte kann die Löslichkeit verbessert werden.
- Lithiumorganyle sind nicht nur starke Basen sondern auch starke Reduktionsmittel, die das Seltenerdmetallion reduzieren können. Ein Beispiel ist die Reaktion von Europium(III)chlorid mit Methyllithium.[7]
- An das Lewis-saure Zentralteilchen kann sich das Chloridanion anlagern und so ein Addukt bilden.[8]

Trotz der Herausforderungen bei der Darstellung von Organo-Seltenerdmetallverbindungen ist es in den letzten Jahren gelungen, viele Verbindungen zu synthetisieren, zu charakterisieren und auf ihre Anwendung hin zu testen.[9–23]

Die am besten untersuchte Gruppe der Organoseltenerdmetallchemie ist die der Triscyclopentadienyl-Komplexe $\text{Ln}(\text{Cp})_3$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$). Dies liegt an ihrer einfachen Synthese und der moderaten Luft- und Wasserempfindlichkeit.[24] Die Triscyclopentadienyl-Komplexe der Seltenen Erden können durch Salzmetathese der Seltenerdmetallhalogenide mit Cyclopentadienylnatrium oder -kalium in verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt und durch Sublimation gereinigt werden.[25, 26] Eine Ausnahme stellt das Europiumderivat EuCp_3 dar, welches sich vor der Sublimation zersetzt. Durch den Einsatz von Dichloroeuropiumcyclopentadienid als Edukt kann auch Triscyclopentadienyleuropium isoliert werden.[27] Problematisch war zunächst die Darstellung des Derivats mit dem radioaktiven Promethium, dessen langlebige Isotope ^{145}Pm und ^{146}Pm eine Halbwertszeit von 17,7 a bzw. 5,53 a haben. Der erste Nachweis für Triscyclopentadienylpromethium gelang durch Bestrahlung der Triscyclopentadienyl-Verbindung des Neodymisotops ^{150}Nd mit Neutronen. Der anschließende



(a) Abbildung der Koordinationspolymere von LnCp_3 . $\text{Ln} = \text{Sc}$, Lu
 (b) Abbildung der Bindungsituation von LnCp_3 . $\text{Ln} = \text{Y}$, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Ho, Er, Tm, Yb
 (c) Abbildung des Koordinationspolymers von LaCp_3 . Eine Einheit LaCp_3 ist über eine η^2 -Bindung mit dem Nachbarmolekül verbunden.

Abb. 1.1.: Bindungsmodi der Triscyclopentadienyl-Verbindungen.

β -Zerfall des ^{151}Nd führt zu ^{151}Pm . [28] Allerdings kann Triscyclopentadienylpromethium auch aus Magnesocen und Promethium(III)halogeniden hergestellt werden, ebenso wie alle anderen Triscyclopentadienyl-Verbindungen der Seltenen Erden. [29–31]

Die Strukturen der Gruppe der Triscyclopentadienyl-Verbindungen sind nicht isotyp. Aufgrund der unterschiedlichen Größe des Zentralteilchens ergeben sich strukturelle Unterschiede.

Scandium als kleinstes der Seltenen Erden wird von zweien der Cyclopentadienidsubstituenten η^5 -gebunden. Zwei weitere dieser Substituenten werden η^1 -gebunden. Diese Cyclopentadienideinheiten verbrücken zwei Scandiumionen, sodass ein Koordinationspolymer der Zusammensetzung $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Sc}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-Cp})]_\infty$ entsteht, siehe Abbildung 1.1(a) [32]

Gleiches gilt für die Struktur des Triscyclopentadienyllutetiums. [33]

Obwohl die Ionenradien von Lutetium(III) und Ytterbium(III) sehr ähnlich sind (vgl. Tabelle 1.1), liegt Triscyclopentadienylytterbium als Monomer vor. Es weist nur schwache Wechselwirkungen zu einem weiteren Kohlenstoffatom eines Cyclopentadienidringes des benachbarten Moleküls auf. [34] Dieses Strukturmotiv (Abbildung 1.1(b)) setzt sich bei den leichteren und größeren Seltenerdmetallionen fort, wobei die Intensität der η^1 -Kontakte bei steigender Größe des Zentralteilchens tendenziell zunehmen: Die Distanzen $\text{Ln}-\text{C}_{\eta^1}$ nehmen ab, wie in Tabelle 1.2 verdeutlicht.

Im Falle des Triscyclopentadienyllanthans sind die $\text{Ln}-\text{C}_{\eta^1}$ -Kontakte nur 0,13 Å länger als die η^5 -Bindungen. [36]

Allerdings existiert für Triscyclopentadienyllanthan eine weitere Struktur, bei der eine η^2 -Bindung vorliegt, zu sehen in Abbildung 1.1(c). Die Abstände zwischen dem Zentralteilchen und den beiden Kohlenstoffatomen betragen 3,034 Å bzw. 3,032 Å und sind damit länger als die η^1 -Abstände in der oben besprochenen Verbindung. [42]

Aufgrund der innen liegenden f-Orbitale, deren Elektronen von der Umgebung abgeschirmt werden, ist die Koordinationszahl der Lanthanoidionen nur von der Repulsion der

Tab. 1.2.: η^1 -Kontakte zwischen Ln^{3+} und einem Cyclopentadienylring eines benachbarten Moleküls mit dem Strukturmotiv aus Abbildung 1.1(b).

Ion	Y^{3+}	La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}
Abstände	3,108	2,972	2,955	2,940	2,988	3,14	3,000	3,137	3,243	4,139
in Å	3,159	2,999	2,962			3,06	3,016	3,190	3,334	
Referenz	[35]	[36]	[37]	[38]	[39]	[40]	[37]	[41]	[41]	[34]

sie umgebenden Liganden abhängig.[2] Um die leichteren Ionen, deren Ionenradius größer ist (siehe Tabelle 1.1), passen mehr Liganden.

Dieses Prinzip kann auch herangezogen werden um die verschiedenen Bindungssituationen der Triscyclopentadienyl-Verbindungen der Seltenen Erden zu erklären: Je größer das Ion ist, desto mehr Platz bietet es für Substituenten. Die Koordinationszahl steigt.[43]

σ -gebundene Seltenerdmetallverbindungen stehen ebenso im Fokus der Forschung.[44] Bedingt durch die Größe der Ionen ist die Koordinationssphäre, die durch Substituenten abgesättigt werden muss, entsprechend groß. Die Absättigung kann auf unterschiedliche Weise erreicht werden:

- Durch die Adduktbildung mit Lewisbasen wie THF
- Durch Bildung anionischer AT-Komplexe
- Durch einen oder mehrere sterisch sehr anspruchsvolle Substituenten, welche die Koordinationssphäre des Zentralteilchens absättigen
- Durch mehrzählige Liganden

Einfache, unsolvatisierte, homoleptische Alkylverbindungen der Seltenen Erden konnten daher bisher nicht synthetisiert werden.[9] Allerdings kann aus den Seltenerdmetallchloriden durch einen 6,5-fachen Überschuss von Methylithium unter Zugabe von Tetramethylethyldiamin Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_3[\text{Ln}(\text{Me})_6]$ (siehe Abbildung 1.2(a)) hergestellt werden. Ausnahmen bilden Promethium und Europium, welches sofort reduziert wird. Für die Holmium- und Erbiumverbindungen konnten die Strukturen aufgeklärt werden.[7]

Ein weiteres Beispiel für eine stabile Bindung zu einer Methylgruppe, ist $\{\eta^5:\eta^1\text{-}(\text{S})\text{-}[2\text{-}(\text{Dimethylamino})\text{-}1\text{-}(\text{phenylethyl})\text{cyclopentadienyl}]\text{(methyl)pentamethylcyclopentadienyl}\text{lutetium}$, siehe Abbildung 1.2(b). Das Methyl-Lutetium-Fragment wird von der Umgebung durch einen Pentamethylcyclopentadienylidliganden und ein sperriges Cyclopentadienylderivat abgeschirmt.[45]

Um homoleptische, σ -gebundene Verbindungen der Seltenen Erden herzustellen, müssen größere Alkylreste das Zentralteilchen abschirmen.

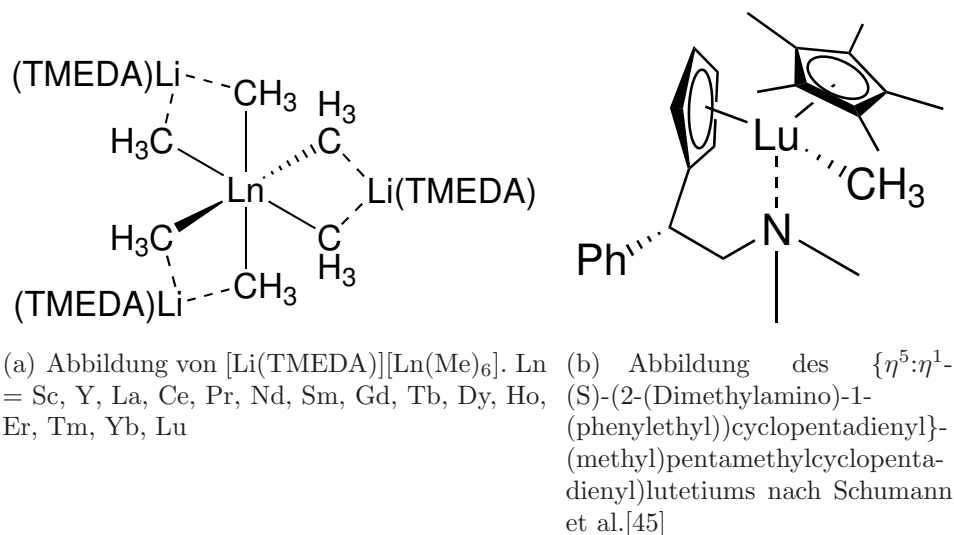


Abb. 1.2.: Beispiele für Methylverbindungen der Seltenen Erden.

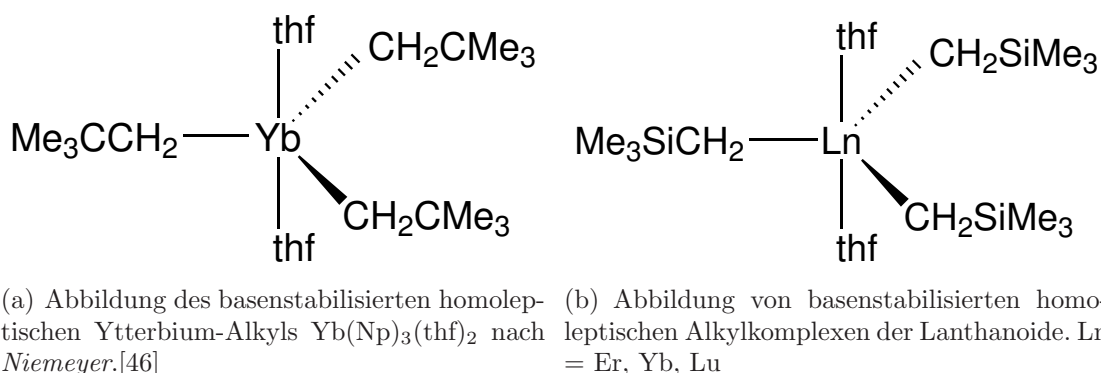


Abb. 1.3.: Beispiele für homoleptische Alkylverbindungen der Seltenen Erden.

Neopentyl ist einer der raumfordernden Substituenten, mit dem *Niemeyer* die Synthese und strukturelle Charakterisierung eines basenstabilisierten homoleptischen Ytterbium-Alkyls gelang. Das Zentralteilchen ist trigonal bipyramidal koordiniert. Die axialen Positionen nehmen zwei THF-Moleküle ein, äquatorial wird das Ytterbiumatom von den σ -gebundenen Neopentylresten umgeben, siehe Abbildung 1.3(a).[46]

Für Komplexe mit dem gleich aufgebauten Trimethylsilylmethyl-Substituenten gibt es mehr strukturell aufgeklärte Beispiele, zu sehen in Abbildung 1.3(b). Erbium, Ytterbium und Lutetium bilden Komplexe, die durch zwei axiale THF-Substituenten stabilisiert werden. Das größere Samarium bildet einen Komplex, der durch drei THF-Substituenten stabilisiert wird.[47, 48]

Um neutrale, homoleptische, σ -gebundene Alkylverbindungen herzustellen, muss auf größere Substituenten zurückgegriffen werden. Durch den Einsatz des sterisch anspruchs-

vollen Disyl-Rests $-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ konnte von *Lappert* et al. mit Lanthan oder Samarium als Zentralteilchen hergestellt werden. Die Komplexe weisen anstatt der trigonal planaren eine pyramidale Konfiguration auf, das Zentralteilchen liegt etwas oberhalb der durch die Substituenten aufgespannten Ebene. Dies wird auf Abstoßungseffekte der sperrigen Liganden untereinander zurückgeführt.[49] Inzwischen konnten isomorphe Strukturen für die Seltenerdmetalle Yttrium [50, 51], Lanthan [49], Cer [50], Erbium [52] und Lutetium [53] sowie für das Actinoid Uran [54] gefunden werden.

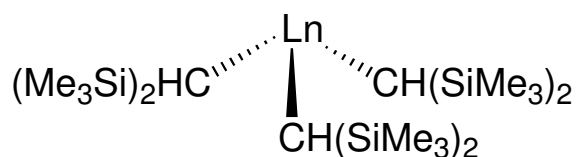


Abb. 1.4.: Neutrale homoleptische σ -gebundene Alkylverbindungen der Seltenen Erden. Ln = Y, La, Ce, Sm, Er, Lu, U

Doch auch die σ -gebundenen Arylverbindungen der Seltenen Erden stellen aufgrund ihrer hohen Reaktivität eine interessante Verbindungsklasse dar.[44]

Ebenso spielt die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungsaktivierung eine faszinierende Rolle in der Organolanthanoidchemie.[55]

Beide Themen werden im Folgenden diskutiert

2. Gang der Untersuchungen

2.1. Überblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zahlreiche Versuche unter verschiedenen Bedingungen und in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt, um σ -gebundene Arylverbindungen der Seltenen Erden herzustellen. Als Arylsubstituenten wurden Aromaten mit sperrigen Resten in ortho-Stellung gewählt, um das Metallzentrum von der Umgebung abzuschirmen. Zum einen wurden ortho-Biphenylsubstituenten, die in Abbildung 2.1 gezeigt sind, gewählt. Diese zeichnen sich durch eine Koordinationsstelle in ortho-Stellung zum zweiten Aromaten aus, welcher durch verschiedene Substituenten noch raumfordernder wird. Obwohl die Biphenylreste starr wirken, sind sie aufgrund von Rotations- und Knickbewegungen flexibel. Synthetisiert werden die als Edukte verwendeten Biphenyliodide nach *Niemeyer* in einer einfachen Eintopfreaktion in guten Ausbeuten.[56]

Zum anderen wurden auch Versuche mit meta-Terphenylsubstituenten, die in Abbildung 2.4 gezeigt sind, durchgeführt. Die als Iodide leicht in einer Eintopfsynthese nach *Power* bzw. *Hart* in guten Ausbeuten darstellbaren meta-Terphenyle sind deutlich raumfordernder als die Biphenyle.[58, 59] Zwei Aromaten sind in meta-Stellung zueinander an einem zentralen Aromaten gebunden. Durch weitere Substituenten können diese noch vergrößert werden. Zwischen den beiden Aromaten bildet sich eine Koordinationstasche, in der das Zentralteilchen von der Umgebung stark abgeschirmt wird. Weiterhin sind die Terphenyle durch Rotation und Krümmung flexibel.

Die Bi- und Terphenyle bieten dem Metallion weitere Möglichkeiten zur Absättigung der Koordinationssphäre durch π -Arenwechselwirkungen mit den seitlich angeordneten Aromaten. Dies ist gut am Beispiel der von *Niemeyer* et al. hergestellten η^3 -stabilisierten Terphenylverbindung $(Dmp)Sm(Cp)_2$ in Abbildung 2.2 visualisiert. Das Samariumion ist nicht symmetrisch zwischen den beiden Mesitylresten lokalisiert, sondern in Richtung eines der beiden Reste verschoben, um so die η^3 -Stabilisierung zu erreichen.[57]

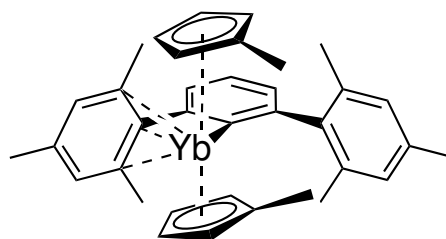


Abb. 2.2.: Abbildung des $(Dmp)Sm(Cp)_2$ nach *Niemeyer* et al.[57]

Aktiviert werden die Bi- oder Terphenyle durch Umsetzung der jeweiligen Aryliodide mit BuLi oder mit Hilfe von Magnesium in Ethern. Bei der Umsetzung mit Metallchloriden soll durch Salzmetathese eine Seltenerdmetallverbindung erhalten werden, die idealerweise aus unterschiedlichen Lösungsmitteln auskristallisiert. Jedoch konnten nur für manche der Umsetzungen von Seltenerdmetallhalogeniden mit Lithium- oder Magnesiumbiphe-

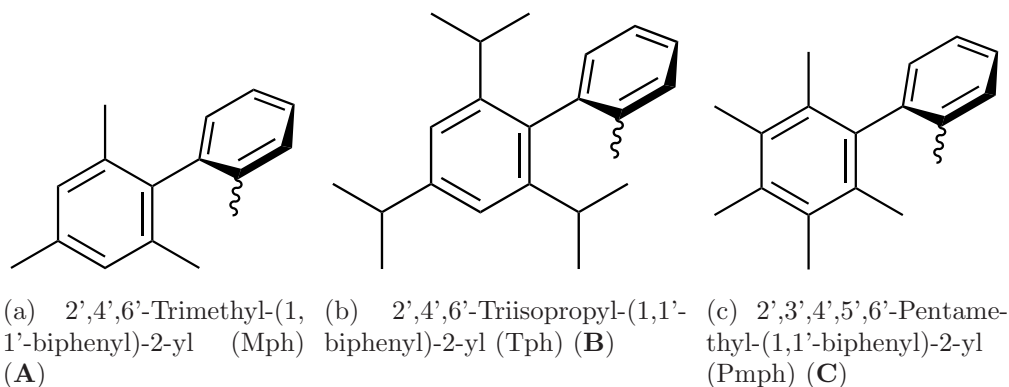


Abb. 2.1.: Biphenylsubstituenten, die zu Syntheseversuchen von Seltenerdmetallorganen in dieser Arbeit herangezogen wurden. Die für eine Reaktion mit dem Metallzentrum vorgesehene Stelle ist durch eine gewellte Bindung symbolisiert.

nylen Kristalle gewonnen werden, die für röntgenographische Untersuchungen geeignet waren. Jegliche Versuche, geeignete Kristalle für eine röntgenographische Untersuchung zu gewinnen, schlugen bei der Verwendung von meta-Terphenylen fehl.

In Tabelle 2.1 sind die Versuche und ihre Ergebnisse sowie die Nummern der Verbindungen aufgelistet. Grüne Felder bedeuten erfolgreiche Strukturaufklärungen.

Die Verbindungen **1a** und **1b** sind durch THF stabilisierte Arylverbindungen von Y(III) und Yb(III) mit drei Pmph-Substituenten der Zusammensetzung $[\text{LnPmph}_3(\text{thf})_2]$. Der Komplex **2** ist eine homoleptische Arylverbindung des Chrom(III) mit dem Biphenylsubstituenten Tph.

Die Scandiumverbindungen **3a** und **3b** sind aryliche AT-Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{ScR}_4]$ mit jeweils vier Biphenylsubstituenten Mph bzw. Pmph. Im Falle von **3a** konnten zwar Kristalle röntgenographisch untersucht werden, doch die Qualität der Kristalle lässt nur Rückschlüsse auf Zusammensetzung und Konstitution zu.

Bei Umsetzungen des metallierten Mph-Restes mit schwereren dreiwertigen Seltenerdmetallionen zeigt sich deren Eigenschaft, C–H-Bindungen zu aktivieren. Die Verbindungen **4a**, **4b**, **4c** und **4d** sind benzyliche AT-Verbindungen der Lanthanoidionen Pr(III), Sm(III), Gd(III) und Tb(III). Die Metall-Substituent-Bindung liegt nicht wie vorgesehen an der arylichen Position in ortho-Stellung, sondern an einer benzylichen Position des ursprünglichen Mesitylrestes in ortho-Stellung, wie in Abbildung 2.3(a) zu sehen ist. Die gleiche Stelle wird bei den Käfigverbindungen **5a**, **5b** und **5c** mit Y(III), Nd(III) und Er(III) aktiviert, zusätzlich ist der Ligand an der vorgesehenen arylichen Position an das Zentralteilchen gebunden. (siehe Abbildung 2.3(b)) Die Aktivierung einer C–H-Bindung des Tph-Substituenten führt mit Sm(III) zu der zweikernigen 1,2-Diylverbindung (**6**). In dieser Verbindung werden zwei Samariumatome von zwei der in Abbildung 2.3(c) gezeigten Substituenten verbrückt.

Die Umsetzung von Yttriumchlorid mit dem Lithiumaryl LiTph ergibt einen AT-Komplex, der Zusammensetzung $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Y}(n\text{Bu})(\text{Tph})_3]$ (**7**).

Rote Felder in Tabelle 2.1 markieren Fehlversuche. Es konnten trotz Variation der

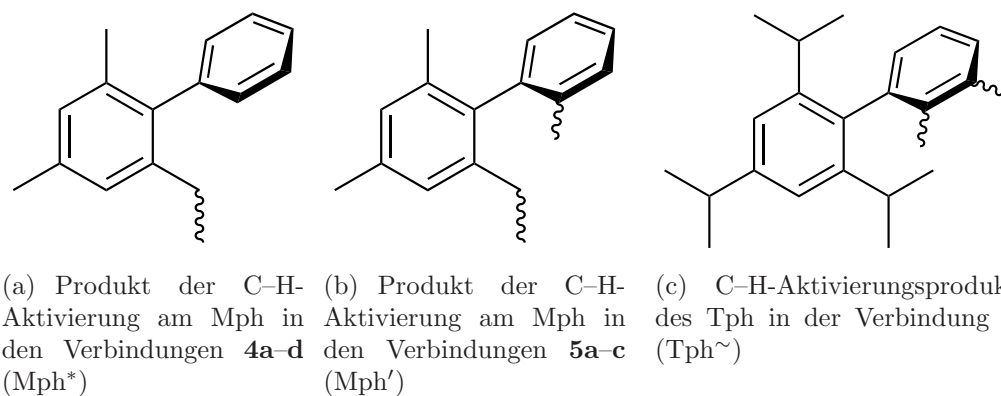


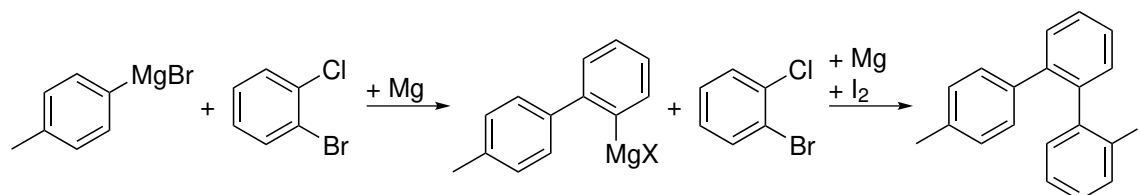
Abb. 2.3.: C-H-Aktivierungsprodukte der Biphenyle. Die Bindungsstelle zum Metallzentrum ist durch eine gewellte Bindung dargestellt.

Reaktionsbedingungen und der Lösungsmittel keine Seltenerdmetallverbindungen isoliert werden. In vielen Fällen fiel nach kurzer Zeit Pulver aus oder es bildete sich ein amorpher Belag an der Gefäßwand. In seltenen Fällen konnten der lithiierte Ligand oder die Grignardverbindung isoliert werden.

Versuche mit Promethium wurden aufgrund seiner radioaktiven Natur nicht durchgeführt.

Auch dreiwertige Nebengruppenelemente wie Vanadium(III), Chrom(III), Eisen(III), Cobalt(III) und Gold(III) wurden trotz ihrer hohen Redoxaktivität und im Fall des Gold(III)chlorids starken chlorierenden Charakters gegenüber Aromaten für Versuche herangezogen, allerdings konnte nur mit Chrom(III) ein definiertes und strukturell charakterisiertes Produkt erhalten werden.

Um die Biphenyl- oder Terphenylsysteme noch zu vergrößern und damit den Platzbedarf der Substituenten zu erhöhen, wurde versucht, diese um einen aromatischen Ring zu erweitern. Diese vergrößerten Substituenten könnten die Metallzentren noch besser abschirmen. Die einfachste Darstellungsmöglichkeit, ein um einen Aromaten erweitertes ortho-Biphenyl, also ein ortho-Terphenyl, herzustellen, ist in der Allgemeinen Synthese der Biphenyle ein weiteres Äquivalent 1,2-Bromchlorbenzol zu verwenden, wie in Schema 2.1 dargestellt. Allerdings funktioniert diese Syntheseroute nur mit Arylresten, die in



Schema 2.1: Darstellung des 2-Iodo-4''-methyl-1,1':2',1''-terphenyls **8**

ortho-Stellung zur Verknüpfung der Aromaten keine Methylgruppen oder größere Reste haben wie das in Schema 2.1 hergestellte 2-Iodo-4''-methyl-1,1':2',1''-terphenyl (**8**). Leider

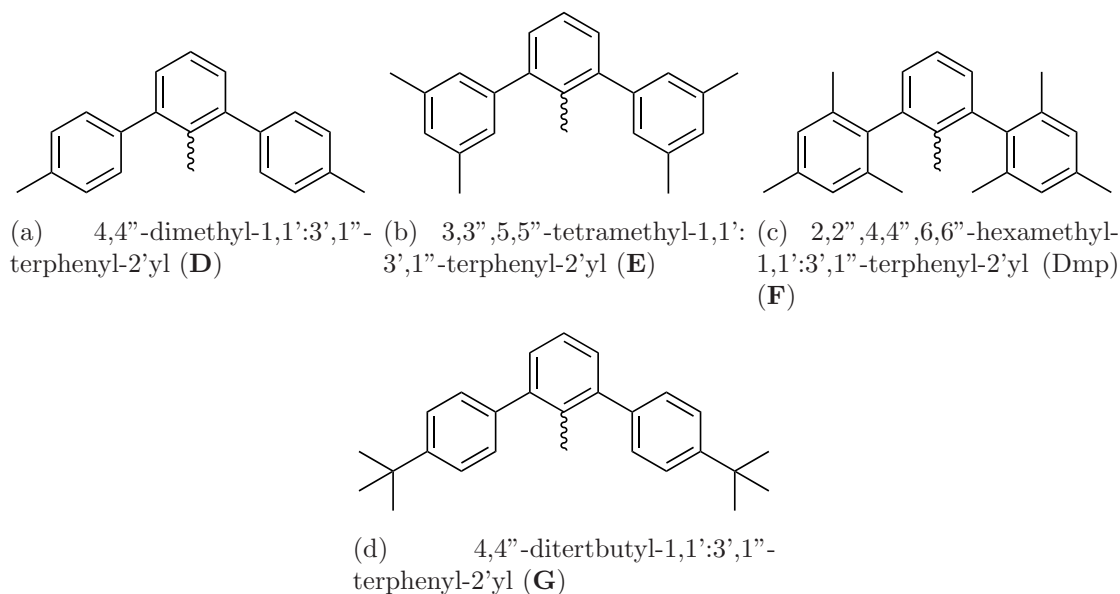


Abb. 2.4.: Terphenyle, die zu Syntheseversuchen von Seltenerdmetallkomplexen in dieser Arbeit herangezogen wurden. Die für eine Reaktion mit dem Metallzentrum vorgesehene Stelle ist durch eine gewellte Bindung symbolisiert

konnten mit diesem Liganden keine Seltenerdmetallverbindungen isoliert werden.

Mit Resten, die in ortho-Stellung größere Substituenten wie z.B. eine Methylgruppe besitzen, funktioniert diese Darstellungsmethode nicht. Beim Einsatz von 2-Brommesitylen statt 4-Bromtoluol als Edukt, entsteht als Hauptprodukt MphI (**A1**) sowie als Nebenprodukte Triphenylen sowie Verbindungen, die zwischen iodierten Aromaten auf der einen Seite und dem Mesitylrest auf der anderen Seite mehrere 1,2-verbundene Aromaten aufweisen. Das ortho-Terphenyl ist nur zu einem geringen Anteil in den Reaktionsprodukten enthalten. Die Reaktion des Arins mit dem Zwischenprodukt, dem Biphenylgrignard, zum ortho-Terphenyl ist durch die Methylreste gehemmt. Der durch die Reaktion von 1,2-Bromchlorbenzol und Magnesium entstehende Arinvorläufer reagiert schneller mit zwei weiteren Äquivalenten oder mit schon höher assoziierten Zwischenprodukten als mit dem Biphenylgrignard.

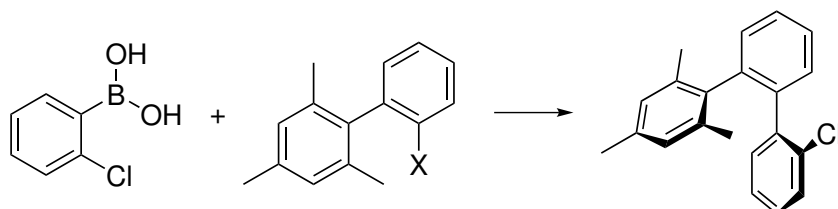
Um trotzdem ein ortho-Terphenyl auf Basis des Mesityls darzustellen, wurde der Umweg über eine Palladiumkupplung gewählt. Dazu wurden zuerst MphI (**A1**) bzw. MphBr (**A2**) hergestellt und zusammen mit Pd(Ac)₂ und (2-Chlorophenyl)borsäure zu dem ortho-Terphenyl 2''-Chloro-2,4,6-trimethyl-1,1':2',1''-terphenyl (**9**) umgesetzt, wie in Schema 2.2 dargestellt. Allerdings sind aromatische Chloride reaktionsträger als Bromide oder Iodide. Das Chlorid **9** konnte nicht mit Hilfe von BuLi, BuLi und TMEDA, ^tBuLi oder fein verteiltem elementarem Lithium aktiviert werden, sodass keine Umsetzungen mit Seltenerdmetallhalogeniden möglich waren.

Palladiumkupplungen mit (2-Bromophenyl)borsäure zum 2''-Bromo-2,4,6-trimethyl-1,1':2',1''-terphenyl blieben erfolglos.

Auch wurde versucht, ein meta-Terphenyl zu vergrößern. Mit Hilfe von 1,2-Bromchlor-

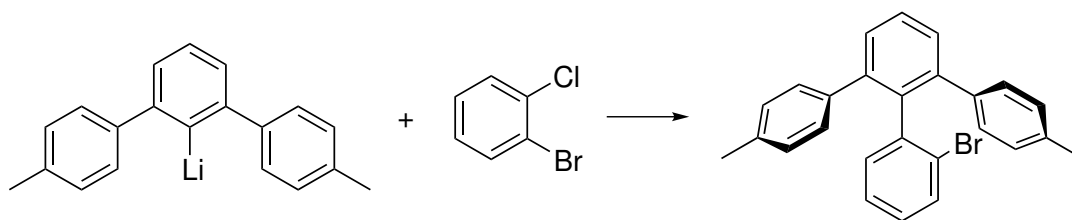
Tab. 2.1.: Durchgeführte Versuche zwischen Seltenerdmetallen und den Bi- und Terphenylen (**A-G**). Die rot hinterlegten Felder symbolisieren fehlgeschlagene Versuche, die grünen entsprechen erfolgreichen Strukturaufklärungen. Die röntgenographische Strukturaufklärung der gelb markierten Scandiumverbindung **3a** lässt aufgrund der Qualität der Kristalle nur Rückschlüsse auf Zusammensetzung und Konstitution zu.

	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
A	3a	5a				4a		5b										
B		7							6									
C		3b	1a															1b
D																		
E																		
F																		
G																		



Schema 2.2: Darstellung des 2''-Chloro-2,4,6-trimethyl-1,1':2',1''-terphenyls **9**. X = Br, I

benzol sollte das 4,4''-Dimethyl-1,1':3',1''-terphenyl-2'yl (**D**) um einen weiteren Aromaten erweitert werden. Dazu wurde 2-Iodo-4,4''-dimethyl-1,1':3',1''-terphenyl (**D1**) mit BuLi aktiviert und mit 1,2-Bromchlorbenzol in einer „Halogen dance“-Reaktion umgesetzt, wie in Schema 2.3 gezeigt.[60] Allerdings konnten nur eine Mischung aus bromiertem Produkt,



Schema 2.3: Darstellung des 2-bromo-4''-methyl-6'-(p-tolyl)-1,1':2',1''-terphenyls **10**.

iodiertem Produkt sowie einem bromierten Produkt mit mehreren Phenylgruppen isoliert werden. Jegliche Trennungsversuche des Produktgemisches waren erfolglos. Ebenso erfolglos waren Versuche, das Terphenyl mit Hilfe von Palladiumkupplungen zu vergrößern. Auch konnten keine Seltenerdmetallverbindungen mit diesem Substituenten isoliert werden.

2.2. Tris-Biphenylverbindungen von Yttrium(III), Ytterbium(III) und Chrom(III)

2.2.1. Einführung

Strukturdaten homoleptischer dreiwertiger σ -gebundener Arylverbindungen von Metallen, die nicht durch Donoratome stabilisiert werden, sind selten. Die meisten beschränken sich auf die Gruppen drei und fünfzehn. Doch schon bei den Nebengruppen wird die Anzahl der Beispiele überschaubar. Als seltene Beispiele konnten bereits Anfang der 90er die Strukturen von RhMes_3 und IrMes_3 aufgeklärt werden.[61, 62]

Bei der Synthese solcher Verbindungen ergeben sich mehrere Probleme. Im Idealfall spannen die drei Substituenten eine Ebene auf, in deren Mitte das Zentralteilchen trigonal planar von ihnen umgeben ist. In der Praxis weichen einige Beispiele leicht vom Idealfall ab, um sich durch Polarisierungseffekte oder Einflüsse der d-Orbitale zu stabilisieren. [63, 64] Das Ergebnis ist dann ein pyramidal angeordneter Komplex. Bei dieser Anordnung ist allerdings problematisch, dass das positive Metallkation zu einer Seite hin frei ist und sich dort weitere Substituenten anlagern können. Drei verschiedene Möglichkeiten sind denkbar, wie dieser Platz von verschiedenen Substituenten genutzt werden kann:

- Durch die Anlagerung eines Solvensmoleküls mit Donorfunktion. Ether wie THF in Triphenyl-tris(tetrahydrofuran)-chrom(III) oder auch durch π -Systeme von Lösungsmitteln stabilisierte Komplexe wie $(\eta^6\text{-Benzol})\text{-}(4,4''\text{-dimethyl-1,1':3',1''-terphenyl-2,2',2''-triyl})\text{-bis}(\text{trimethylphosphin})\text{tantal}$. [65, 66]
- Durch die Anlagerung eines weiteren oder mehrerer Substituenten, wodurch sich ein AT-Komplex bildet.
- Durch die Bildung von Aggregaten unter donorfreien Bedingungen, bei denen Teile eines weiteren Moleküls als Elektronendonoren fungieren, so wie z.B. in ScPh_3 . [6, 67]

Ein weiteres Problem auf der Suche nach homoleptischen Arylverbindungen dreiwertiger Metalle ist die Redoxaktivität verschiedener Elemente und die Stabilität der Oxidationsstufe +3. Dies erklärt den Unterschied in der Menge der Haupt- zu Nebengruppenbeispiele. Da die Seltenen Erden mit +3 ihre stabilste Oxidationsstufe haben und somit wenig Redoxreaktionen eingehen, wären sie prädestiniert, um dreiwertige homoleptische, donorfreie Komplexe zu bilden. Allerdings konnten bisher noch keine geeigneten Substituenten gefunden werden. Kleine Monoarylverbindungen bilden AT-Komplexe, so wie beim Tetrakis-(tetrahydrofuran)-lithium Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)-lutetium, zu sehen in Abbildung 2.6(a), [68] oder solvensstabilisierte Verbindungen, wie Triphenyl-tris(tetrahydro-

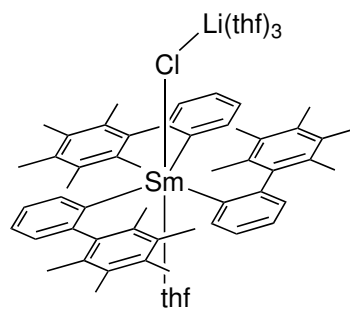


Abb. 2.5.: Struktur des $(\text{thf})_3\text{LiClSm}(\text{PmPh})_3(\text{thf})$ nach Niemeyer.[8, 64]

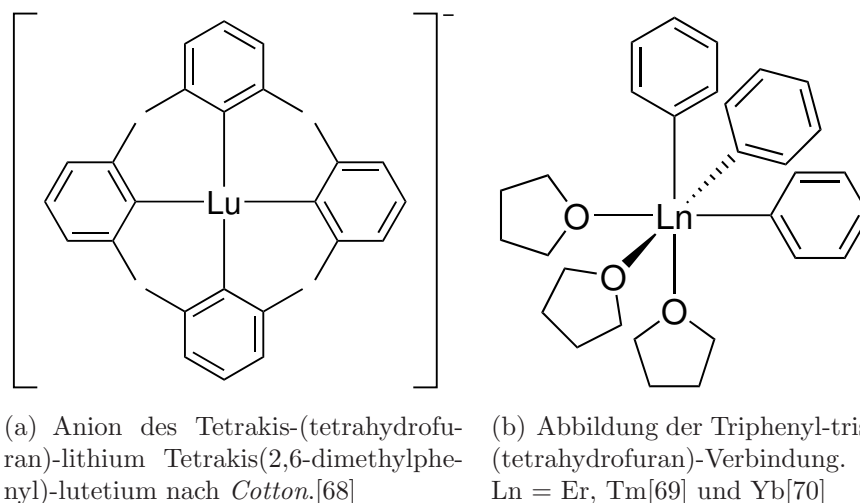


Abb. 2.6.: Beispiele für AT-Komplexe oder solvensstabilisierte Arylkomplexe der Seltenen Erden.

uran)-Verbindung von Er und Tm [69] sowie Yb [70], zu sehen in Abbildung 2.6(b).

Auch die sperrigeren ortho-Biphenyle bringen nicht den gewünschten Erfolg. 2005 synthetisierte *Niemeyer* aus lithiiertem Pentamethylbiphenyl und Samarium(III)-chlorid das in Abb. 2.5 dargestellte (μ^2 -Chloro)-tris(2-(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)phenyl)-tetrakis(tetrahydrofuran)-lithium-samarium(III). [8, 64] Das Samariumatom in diesem Komplex ist äquatorial propellerartig von drei Pentamethylbiphenylsubstituenten umgeben. Die Koordinationsumgebung um das Metallatom ist sterisch so stark belastet, dass die drei Biphenylreste jeweils zwei stark unterschiedliche Sm-C_{ipso}-C_{ortho}-Winkel von gemittelt 96,2° und 148,4° aufweisen. Dies geht auf die abstoßenden Wechselwirkungen benachbarter Atome der C₆Me₅- und C₆H₄-Gruppen zurück. Als Folge nähern sich die drei Wasserstoffatome des C_{ortho} stark dem Metallzentrum.

Axial ist das Samariumatom von einem Sauerstoffatom des THF-Liganden und dem Chloratom des Cl...Li(thf)₃-Fragments koordiniert. Die Biphenylsubstituenten erweisen sich als zu klein, um das relativ große Samariumion von der Umgebung abzuschirmen.

Einfacher ist es mit Phenylsubstituenten, die in ortho Stellung zusätzlich eine Donorfunktion aufweisen, wie z.B. dem 2-((Dimethylamino)methyl)phenyl-Substituent (siehe Abbildung 2.7) oder Derivaten davon, homoleptische σ -gebundene Arylkomplexe der Seltenen Erden herzustellen. Beispiele sind die Triarylverbindungen des Lutetium(III) [71], Yttrium(III), Neodym(III), Samarium(III) und Dysprosium(III) [72], sowie Yttrium(III), Erbium(III) und Yt-

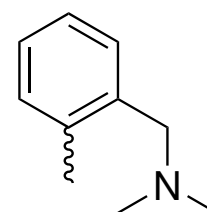


Abb. 2.7.: 2-((Dimethylamino)methyl)phenyl-Substituent

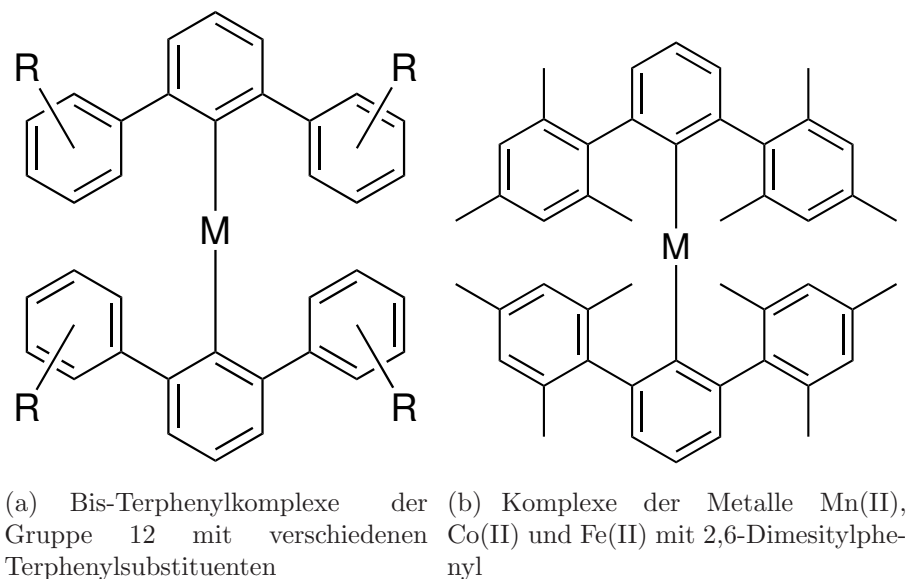


Abb. 2.8.: Bis-Terphenylkomplexe zweiwertiger Übergangsmetalle

terbium(III).[73]

Mit Hilfe der ortho-Terphenyle, die erheblich größer sind als die Biphenyle, konnten wenige homoleptische σ -gebundene Arylverbindungen zweiwertiger Ionen der Übergangsmetallreihe hergestellt und röntgenographisch untersucht werden. Bereits 1997 konnten *Power et al.* aus Quecksilber(II)bromid und lithiiertem 2,6-Dimesitylphenyl bis(2,6-Dimesitylphenyl)-quecksilber herstellen.[74] 2012 erweiterten *Kays et al.* die Reihe der homoleptischen Arylverbindungen der Gruppe 12 um Verbindungen verschiedener meta-Terphenyle. Es konnten mit den Liganden 2,2'',6,6''-Tetramethyl-1,1':3',1''-terphenyl-2'-yl, 3,3'',5,5''-Tetramethyl-1,1':3',1''-terphenyl-2'-yl und 2,2'',3,3'',4,4'',5,5'',6,6''-Decamethyl-1,1':3',1''-terphenyl-2'-yl, wie in Abbildung 2.8(a) zu sehen, die entsprechenden Bis-Terphenylverbindungen hergestellt werden. Als Zentralteilchen M wurden Zn(II), Cd(II) und Hg(II) eingesetzt; die Reste R sind zwei Methylreste in jeweils ortho- oder meta-Stellung oder fünf Methylreste.[75]

Bereits 2007 konnte dieselbe Arbeitsgruppe durch die Umsetzung von Metallhalogeniden mit lithiiertem 2,6-Dimesitylphenyl die entsprechenden bis(2,6-Dimesitylphenyl)-Komplexe von Mn(II), Co(II) und Fe(II) herstellen, zu sehen in Abbildung 2.8(b).[76] Allerdings konnten schon 1995 homoleptische Arylverbindungen der Metalle Mn(II) und Fe(II) mit 2,4,6-Tritertbutylphenyl-Substituenten dargestellt und röntgenographisch charakterisiert werden.[77, 78]

Auch für Seltenerdmetalle wurden diese Liganden genutzt, um Arylverbindungen herzustellen. Allerdings ist nur für wenige Seltenerdmetalle die Oxidationsstufe +2 einfach zu erreichen. So bleiben diese Beispiele auf Ytterbium(II) und Europium(II) beschränkt. Da die Seltenerdmetalle im Gegensatz zu den Elementen der Gruppe 12 relativ elektronenarm sind, werden sie noch von weiteren Donoren stabilisiert.

So konnten *Niemeyer* et al. 2001 die Verbindungen $\text{Yb}(2,6\text{-Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2(\text{thf})_2$ und $\text{Eu}(2,6\text{-Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2(\text{thf})_2$ synthetisieren und charakterisieren. Die Darstellung erfolgt via Reaktion des Metalls mit dem iodierten Terphenyl. Die dabei entstehenden Aryl-Lanthanoidiodide weisen ein schlenkartiges Gleichgewicht auf. Dieses kann im Falle des Ytterbiums durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst werden, sodass gezielt das Seltenerdmetallaryll $\text{Yb}(2,6\text{-Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2(\text{thf})_2$ hergestellt werden kann. Dieses Gleichgewicht ist auch mit Hilfe von ^{171}Yb -NMR-spektroskopischen Untersuchungen beobachtbar.[64, 79] Die Metall-Kohlenstoff-Bindung weist in diesem Komplex einen hohen ionischen Anteil auf. Zusätzlich zu den vier verzerrt tetraedrisch angeordneten Bindungspartnern weisen die Komplexe je zwei schwache π -Aren-Wechselwirkungen auf.

2016 konnten *Arnold* et al. eine terphenylsubstituierte Uran(III)-Verbindung herstellen und charakterisieren, wie in Abbildung 2.9 zu sehen.[80] Dies gelang ihnen durch Salzmetathese von UI_3 mit dem lithiierten Terphenyl.

Auch hier ist der Komplex pyramidal angeordnet, doch durch die sperrigen Terphenylsubstituenten wird das Uran(III) von der Umgebung abgeschirmt, sodass sich kein vierter Ligand dem Zentralteilchen nähern kann. Allerdings zersetzt sich der luft- und wassersensitive Komplex langsam in Lösung, wobei dies vermutlich intramolekular geschieht. Eines der ortho-Protonen der $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$ -Reste wird auf einen weiteren Substituenten übertragen. Anschließend zerfällt das zurückgebliebene Molekül in unbekannte Produkte.

Um homoleptische Arylverbindungen in dieser Arbeit herzustellen, wurde die Synthese von *Niemeyers* (μ^2 -Chloro)-tris(2-(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)phenyl)phenyl-tetrakis(tetrahydrofuran)-lithium-samarium(III) abgewandelt. Zum einen wurde mit Yttrium(III) (**1a**) bzw. Ytterbium(III) (**1b**) ein kleineres Zentralion gewählt. Dies hatte zur Folge, dass der $\text{Cl}\cdots\text{Li}(\text{thf})_3$ -Ligand durch ein koordiniertes THF ersetzt wird. Zum anderen wurde der sterische Anspruch des Biphenylsubstituenten durch den Einsatz des Tph-Rests erhöht. Mit einer weiteren Verringerung des Ionenradius kann eine homoleptische Arylverbindung des Chroms (**2**) isoliert werden. Deren Synthese wird im nächsten Abschnitt behandelt.

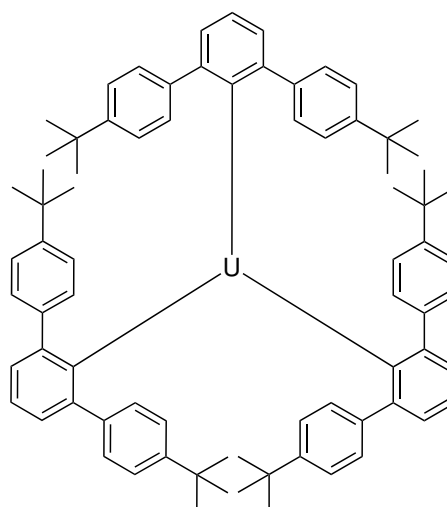
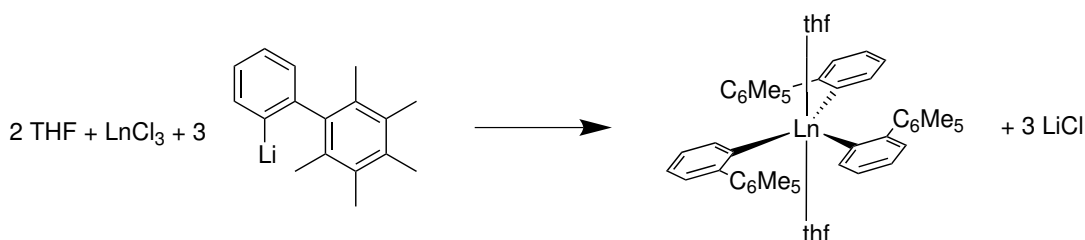


Abb. 2.9.: Struktur des homoleptischen Urankomplexes $\text{Tris}[2,6\text{-bis}(4\text{-tert-butylphenyl})\text{phenyl}]\text{uran(III)}$ nach *Arnold*. [80]

2.2.2. Synthese

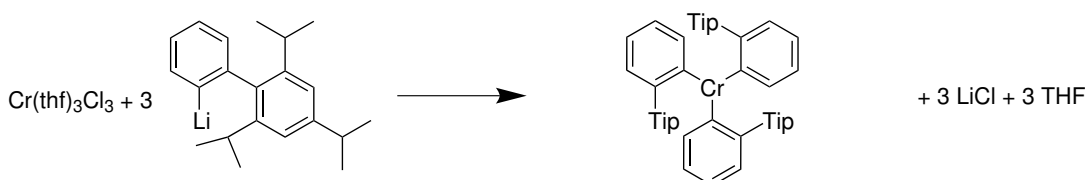
Wie bei allen Komplexen in dieser Arbeit wurde eine der einfachsten Syntheserouten, eine Salzmetathese, gewählt. Das iodierter und damit luftstabile Biphenyl kann einfach abgewogen und in einem Schlenkkolben mit einer kommerziell erhältlichen BuLi-Lösung in Hexan lithiiert werden. Da diese eine bekannte Konzentration hat, entfällt das Einwiegen unter Schutzgas und es kann einfach pipettiert werden. Durch Zentrifugation und Abdekantieren der Lösungsmittel kann der lithiierte Substituent erhalten werden.

Im Falle der beiden Seltenerdmetalle wird kommerziell erhältliches Chlorid für die Umsetzung genutzt. Die Chloride werden in THF suspendiert. In THF lösen sich die Chloride ausreichend gut und der lithiierte Ligand sehr gut, sodass diese darin zur Reaktion gebracht werden können, wie in Schema 2.4 zu sehen.



Schema 2.4: Reaktion der Seltenerdmetallchloride mit lithiiertem Pmph zu Tris(2-(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)phenyl)-bis(tetrahydrofuran)seltenerdmetall(III). Ln = Y (**1a**), Yb (**1b**)

Bei der Herstellung der Chromverbindung wird das Trichlor-tri(tetrahydrofuran)-chrom(III) in THF suspendiert, sodass eine dunkel violette Lösung entsteht. Im Anschluss wird es mit dem lithiierten Liganden umgesetzt, wie in Schema 2.5 zu sehen.



Schema 2.5: Reaktion von Chrom(III)chlorid und lithiiertem Tph zu [2',4',6'-Tris(isopropyl)[1,1'-biphenyl]-2-yl]-Chrom(III) (**2**). Tip = 1,3,5-Triisopropylphenylrest

Durch anschließendes Entfernen des Tetrahydrofurans und Aufnehmen der Reaktionsmischung in einem unpolaren Lösungsmittel wie Heptan oder Toluol werden polare Nebenprodukte oder unumgesetzte Edukte abgetrennt. So lösen sich Lithiumchlorid, Chromchlorid, Seltenerdmetallhalogenide und der lithiierte Ligand nur sehr schlecht in Heptan. Allerdings geht durch diese Methode auch ein Teil der Ausbeute verloren. Durch Abkühlung auf -15 °C werden blass orange Kristalle von **1a**, orangefarbene von **1b** und blaue der Verbindung **2** erhalten.

Während der Reaktion des Chroms muss penibel auf die Temperatur geachtet werden. Die blaue Lösung verfärbt sich sofort, sobald sie aus dem Eisbad genommen wird und

bekommt einen rötlichen Schimmer, der auf eine unbekannte Chrom(IV)-Verbindung hindeutet. Desweiteren fällt ein grüner Niederschlag aus. In einem Fall konnte ein grüner Einkristall für eine röntgenographische Untersuchung gewonnen werden. Demnach handelt es sich bei der grünen Substanz um die Chrom(II)-Verbindung $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Cr}(\text{Tph})_3]$. Allerdings ist der Datensatz der Messung qualitativ so schlecht, dass dieser für weitere Aussagen unbrauchbar ist.

Aufgrund der starken Temperaturempfindlichkeit dieser Synthese ist die Reproduzierbarkeit des Komplexes **2** schwierig.

Die Strukturen der Verbindungen **1a**, **1b** und **2** werden im Folgenden diskutiert.

2.2.3. Kristallstrukturen der Verbindungen 1a, 1b und 2

Tris(2'-(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)phenyl)-bis(tetrahydrofuran)-yttrium (1a) · 0,5 Heptan

Wie oben beschrieben wurden die aus Heptan auskristallisierten orangenen Kristalle der Verbindung Tris(2-(2',3',4',5',6'-pentamethylphenyl)phenyl)-bis(tetrahydrofuran)-yttrium (1a) · 0,5 Heptan röntgenographisch untersucht. Die Yttriumverbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem $P\bar{1}$, wie aus Tabelle 2.2 zu entnehmen. Wie in Abbildungen 2.10 und 2.11 zu sehen, ist das Yttriumatom verzerrt trigonal bipyramidal koordiniert. Die beiden Sauerstoffatome der THF-Moleküle O41 und O51 besetzen die apikalen Positionen, wobei eines der beiden THF-Moleküle eine Lagefehlordnung aufweist. Die äquatorialen Positionen werden von den ipso-Kohlenstoffatomen C11, 21 und C31 der Pentamethylbi-phenylliganden besetzt.

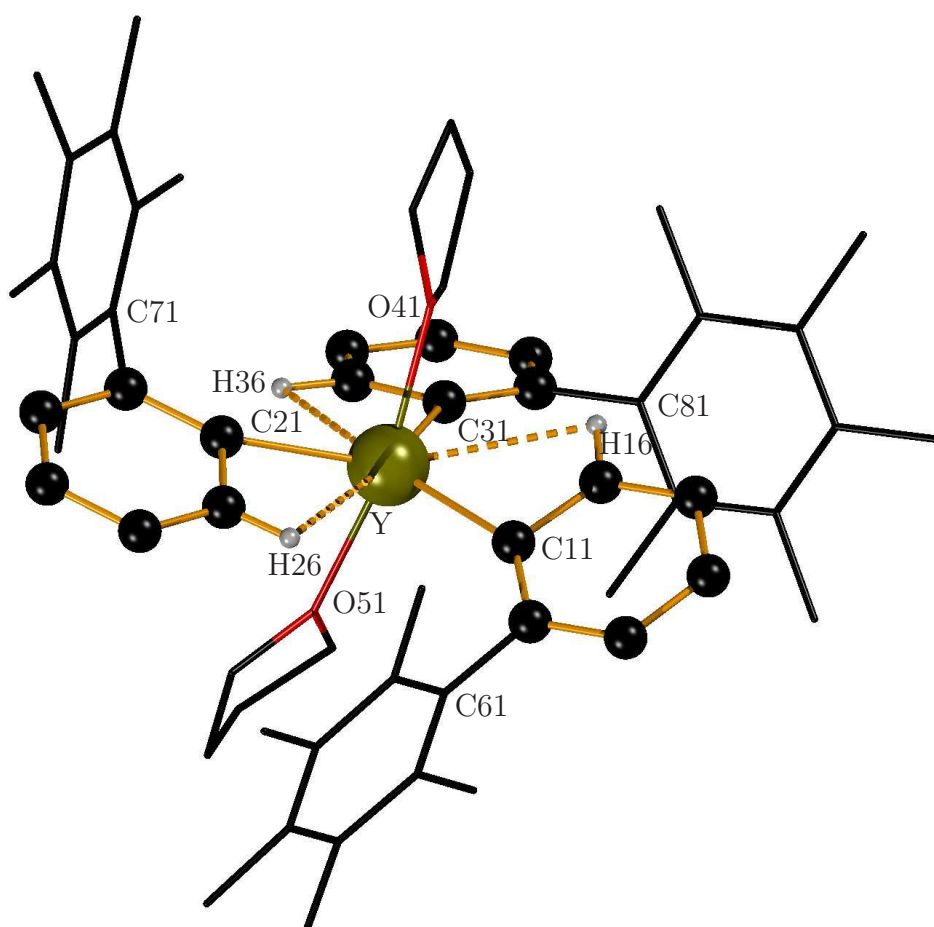
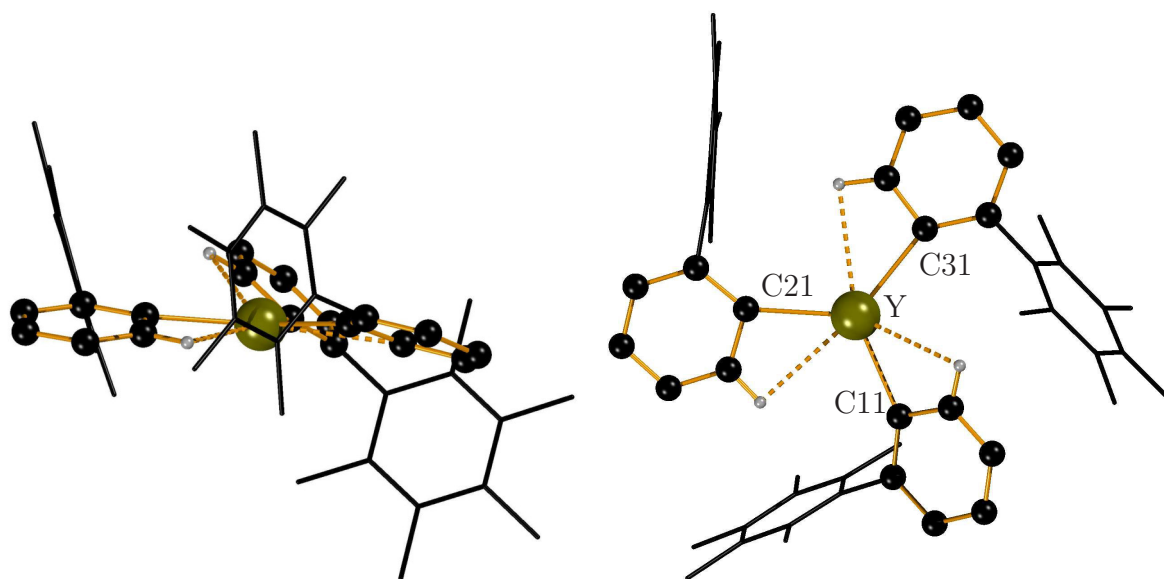


Abb. 2.10.: Festkörperstruktur von $\text{Yb}(\text{Pmph})_3(\text{thf})_2$ (1a). Die meisten Wasserstoffatome, das cokristallisierte Heptan und die Fehlordnung eines THF-Moleküls sind der besseren Übersicht halber nicht abgebildet.

Jeweils eines der Wasserstoffatome der THF-Liganden wechselwirkt schwach mit dem Zentrum eines der Arenringe eines Nachbarmoleküls. Die Wechselwirkungen zu den Nach-



(a) Ansicht auf die durch die drei C_{ipso} -Atome aufgespannte Ebene und die Ausrichtung der PmPh-Substituenten. (b) Ansicht auf die Ebene der PmPh-Substituenten.

Abb. 2.12.: Umgebung des Yttriumatoms in **1a**

barmolekülen sind unterschiedlich stark ausgeprägt. So kommen sich auf der einen Seite der Arenring und das nicht fehlgeordnete THF 2,788(1) Å nahe, auf der anderen Seite sind es wegen der Fehlordnung zwei Distanzen von 2,914(1) Å oder 3,143(1) Å. Weitere nennenswerte Wechselwirkungen zwischen den Komplexen oder zwischen Komplexen und dem cokrystallisierten Heptan sind nicht zu beobachten.

Der Winkel O41–Y–O51 beträgt $168,36(6)^\circ$ und weicht damit vom idealen Wert von 180° ab.

Durch die ipso-Kohlenstoffatome der Pentamethylbiphenylsubstituenten wird eine Ebene aufgespannt, aus welcher das Yttriumum um 0,116(2) Å ausgelenkt ist.

Zwei der Biphenylliganden ordnen sich so an, dass die Pentamethylbenzolreste oberhalb und einer der Reste unterhalb dieser Ebene liegen, wie in Abbildung 2.12(a) zu erkennen. Deutlich wird dies in den drei unterschiedlichen Winkeln, in denen die an das Yttrium gebundenen Arylreste die Ebene der ipso-Kohlenstoffatome durchschneiden. Sie betragen $14,8(9)^\circ$, $16,8(8)^\circ$ und $-39,7(8)^\circ$.

Die Y–O-Bindungen sind 2,3451(17) Å und 2,3852(17) Å lang, wie aus Tabelle 2.3 zu

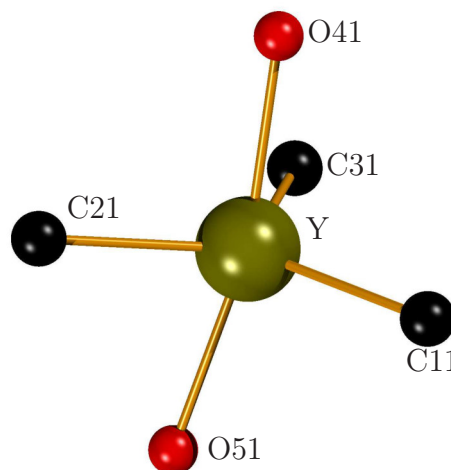


Abb. 2.11.: Koordinationspolyeder des Yttriumatoms in **1a**

entnehmen, und liegen damit im unteren Bereich des von *Rabe* et al. synthetisierten Dichloro-(2,6-dimesitylphenyl)-tris(tetrahydrofuran)-yttrium.[81] Diese Winkel und auch die unterschiedlichen $Y-C_{\text{ipso}}-C_{\text{ortho}}$ -Winkel von 102° bis $142,9^\circ$ resultieren aus dem großen Platzbedarf der Pentamethylbiphenylliganden und der Umgebung des nur $0,9 \text{ \AA}$ großen Yttriumions.

Das Herausdrücken der Pentamethylbiphenylliganden aus der äquatorialen Ebene erklärt den oben genannten Winkel zwischen den apikalen Liganden und dem Yttriumatom.

Durch die unterschiedlichen $Y-C_{\text{ipso}}-C_{\text{ortho}}$ -Winkel kommen die Wasserstoffatome der ortho-Kohlenstoffatome dem Metallzentrum näher. Die in Abbildung 2.10 gestrichelt eingezeichneten Bindungen zwischen dem Yttriumatom und zwei der Wasserstoffatome belaufen sich auf $2,81(3) \text{ \AA}$ und der Abstand zum dritten Wasserstoffatom auf $2,89(2) \text{ \AA}$. Innerhalb der dreifachen Standardabweichung kann nichts über die Unterschiede der Abstände gesagt werden.

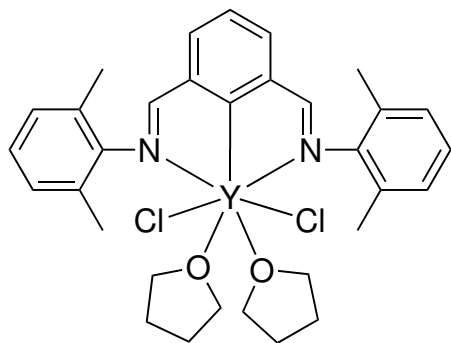


Abb. 2.13.: (N,N'-bis(2,6-dimethylphenyl)-isophthalaldimin-2-yl)-dichlorobis(tetrahydrofuran)-yttrium(III)

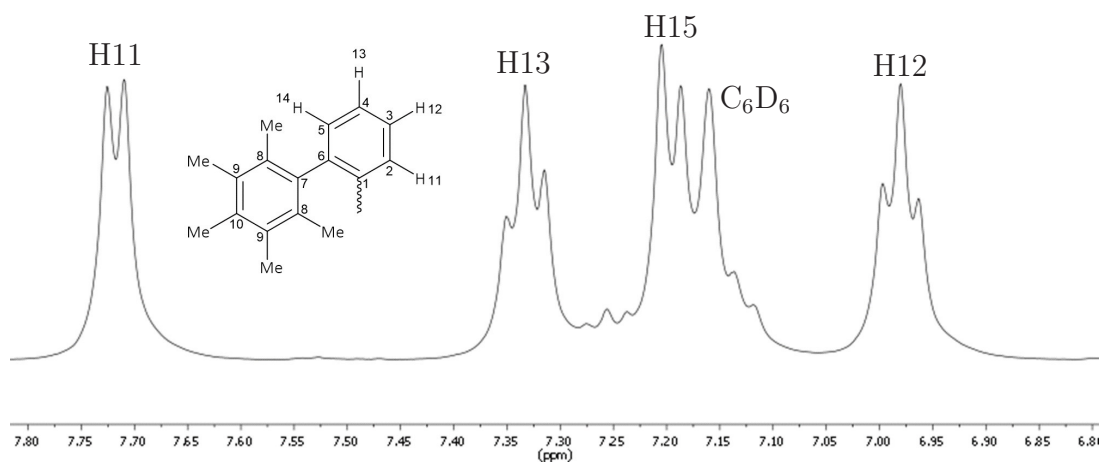
Einen vergleichbar kurzen Abstand findet man nur in basenstabilisierten Arylsubstituenten wie z.B. im (N,N'-bis(2,6-dimethylphenyl)isophthalaldimin-2-yl)-dichlorobis(tetrahydrofuran)-yttrium(III), zu sehen in Abbildung 2.13, von *Cui* et al. Der Abstand beträgt $2,393(3) \text{ \AA}$. [82]

Durch die relativ spitzen $Y-C_{\text{ipso}}-C_{\text{ortho}}$ -Winkel in Verbindung **1a** zu den ortho-Kohlenstoffatomen C16, C26 und C36, die durchschnittlich 102° betragen, rücken diese Atome auch näher an das Yttriumatom. Die Abstände dieser drei Atome zum Zentralteilchen betragen gemittelt nur $3,025 \text{ \AA}$.

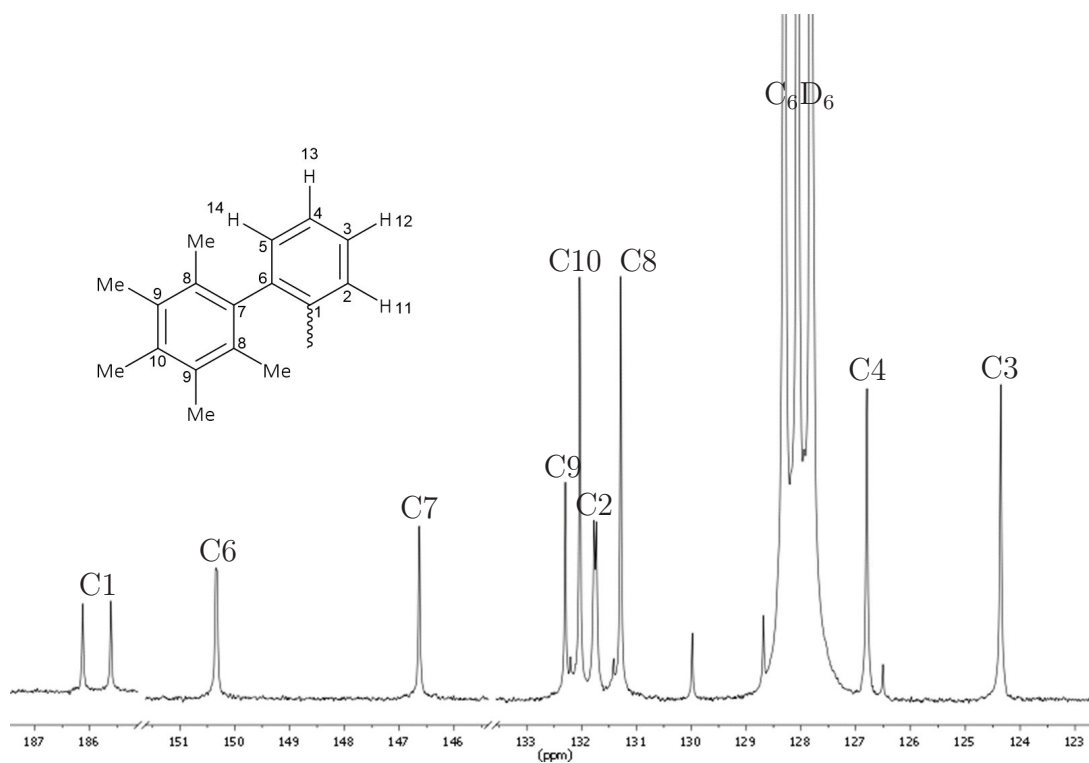
Die drei $C_{\text{ipso}}-Y-C_{\text{ipso}}$ -Winkel betragen $116,66(8)^\circ$, $117,87(8)^\circ$ und $124,95(8)^\circ$. Dass die Winkelsumme nicht ganz 360° beträgt ist auf die leicht pyramidale Anordnung der ipso-Kohlenstoffatome und des Yttriumatoms zurückzuführen.

Aufgrund des hohen räumlichen Anspruchs in der Umgebung des Yttriumatoms sind die beiden Arylreste im Pentamethylbiphenylsubstituenten nicht genau im Winkel von 180° verbunden. Die C_6Me_5 -Einheiten werden in einem Winkel von $1,7(2)^\circ$ für C12-C61...C64 und C32-C81...C84 sowie $3,5(2)^\circ$ für C22-C71...C74 nach außen gedrückt.

Die $Y-C_{\text{ipso}}$ -Abstände liegen zwischen $2,392(2) \text{ \AA}$ und $2,413(2) \text{ \AA}$. Damit liegen sie unterhalb der durchschnittlichen $Sm-C_{\text{ipso}}$ -Bindung im $(\mu^2\text{-Chloro})\text{-tris}(2(2,3,4,5,6\text{-pentamethylphenyl})\text{phenyl})\text{-tetrakis}(\text{tetrahydrofuran})\text{-lithium-samarium(III)}$ mit $2,45 \text{ \AA}$, was allerdings wegen des Unterschieds im Ionenradius nicht weiter verwunderlich ist.[8, 64] Innerhalb der Yttrium-Arylbindungen liegen sie allerdings im sehr kurzen Bereich, was auch mit der kleinen Koordinationszahl fünf zusammenhängt. Im sechsfach koordinierten Dichloro-(2,6-dimesitylphenyl)-tris(tetrahydrofuran)-yttrium sind Yttrium und ipso-Kohlenstoffatom $2,478(3) \text{ \AA}$ voneinander entfernt.[81]



(a) Aromatenbereich des ¹H Spektrums von **1a**



(b) Aromatenbereich des ¹³C Spektrums von **1a**

Abb. 2.14.: ¹H- und ¹³C-NMR von **1a**

In Lösung sind die Substituenten äquivalent, wie in den NMR-Spektren in Abbildung 2.14 zu sehen. Abbildung 2.14(a) zeigt den aromatischen Bereich des ^1H -Spektrums der Verbindung **1a**. Wie zu erwarten sind dort Signale vier verschiedener Protonen zu sehen. H11 befindet sich in ortho-Stellung zum Yttriumatom und ist entsprechend tieffeldverschoben, was darauf hindeutet, dass sich dieses Wasserstoffatom auch in Lösung in räumlicher Nähe zum Yttriumatom befindet.

Yttrium ist eines der wenigen Elemente, das von Natur aus isotopenrein ist. Es liegt zu 100% als ^{89}Y vor, welches einen Spin von $\frac{1}{2}$ hat.[2] Im ^1H -entkoppelten ^{13}C -NMR (siehe Abbildung 2.14(b)) ist aufgrund des Spins eine ^1J -Kopplung zwischen Yttrium und Kohlenstoff zu erkennen. Das Signal des C1 liegt bei 185,9 ppm und ist ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 51,8 Hz. Dies liegt im Bereich des von *Westhausen* et al. 2015 charakterisierten Tris(phenyl)-tris(tetrahydrofuran)-yttrium(III) mit einem Dublett bei 188,7 ppm und einer Kopplungskonstante von 48,7 Hz.[83] Im Falle des hier hergestellten Tris(2'-(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)phenyl)-bis(tetrahydrofuran)-yttrium(III) koppelt das Yttrium mit den Nachbarn des ipso-Kohlenstoffatoms durch eine ^2J -Kopplung. Diese ist schwächer und spaltet das Signal nicht mehr so stark auf wie die ^1J -Kopplung. Das Dublett des Kohlenstoffatoms 2 weist eine Kopplungskonstante von 4,4 Hz auf, das des Kohlenstoffatoms 6 3,6 Hz. Die Resonanz des Kohlenstoffatoms 5 liegt innerhalb des Lösungsmittelsignals.

In beiden Spektren sind Signale von Verunreinigungen zu erkennen. Diese gehören möglicherweise zum Zersetzungsprodukt PmphH.

Tab. 2.2.: Ausgewählte Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[(\text{Pmph})_3(\text{thf})_2\text{Y}] \cdot 0,5 \text{ Heptan}$ (**1a** · 0,5 Heptan).

Summenformel	$\text{C}_{62,50}\text{H}_{80,50}\text{O}_2\text{Y}$	Formeleinheiten	2
Molmasse	952,68 g/mol	Daten / Parameter	11097 / 650
Temperatur	120(2) K	GOF	1,603
Kristallsystem	triklin	R1 (beobachtete Reflexe)	0,053
Raumgruppe	$P\bar{1}$	wR2 (alle Reflexe)	0,139

Metrik

a	14,0176(3) Å	α	67,6947(17)°
b	14,6767(3) Å	β	83,7399(18)°
c	15,4589(4) Å	γ	64,4916(17)°
Zellvolumen	2649,96(10) Å ³		

Tab. 2.3.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des [(Pmph)₃(thf)₂Y]·0,5 Heptan.

Y–O41	2,3451(17) Å	Y–O51	2,3852(17) Å
Y–C11	2,392(2) Å	Y–C21	2,393(2) Å
Y–C31	2,413(2) Å	Y–C16	3,008(3) Å
Y–C26	3,000(3) Å	Y–C36	3,067(3) Å
O41–Y–O51	168,36(6)°	C12–C11–Y	143,96(18)°
C16–C11–Y	101,44(15)°	C22–C21–Y	143,99(18)°
C26–C21–Y	100,76(15)°	C32–C31–Y	140,67(18)°
C36–C31–Y	103,80(16)°	C11–Y–C21	116,66(8)°
C21–Y–C31	124,95(8)°	C11–Y–C31	117,87(8)°

Tris(2'-(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)phenyl)-bis(tetrahydrofuran)-ytterbium (1b) · 0,5 Heptan

Auch für Ytterbium kann eine dem Komplex **1a** isotype Verbindung hergestellt werden. Aus einer gesättigten Heptanlösung fallen durch Abkühlen auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ orangefarbene Kristalle aus, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet sind. Die Verbindung Tris(2'-(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)phenyl)-bis(tetrahydrofuran)-ytterbium · 0,5 Heptan kristallisiert im triklinen Kristallsystem $P\bar{1}$, wie aus Tabelle 2.4 zu entnehmen. Einer der THF-Liganden ist fehlgeordnet. Zu den Nachbarmolekülen im Kristall bestehen Wasserstoff- π -Aren-Wechselwirkungen zu den THF-Liganden. Die kürzere Wechselwirkung ist $2,891(1)\text{ \AA}$ lang, die längere ist aufgrund der Fehlordnung $3,153(1)\text{ \AA}$ bzw. $3,192(1)\text{ \AA}$ lang. Weiterhin zeigen sie keine nennenswerten Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen gleichen Typs oder dem cokristallisierten Heptan.

Wie in Abbildung 2.15 zu sehen, ist das Yttriumatom trigonal bipyramidal von den Substituenten umgeben. Die ipso-Kohlenstoffatome C11, C21 und C31 der Pentamethylbiphenylsubstituenten besetzen die äquatorialen Positionen, apikal ist das Metallatom von den Sauerstoffatomen O41 und O51 der THF-Moleküle koordiniert.

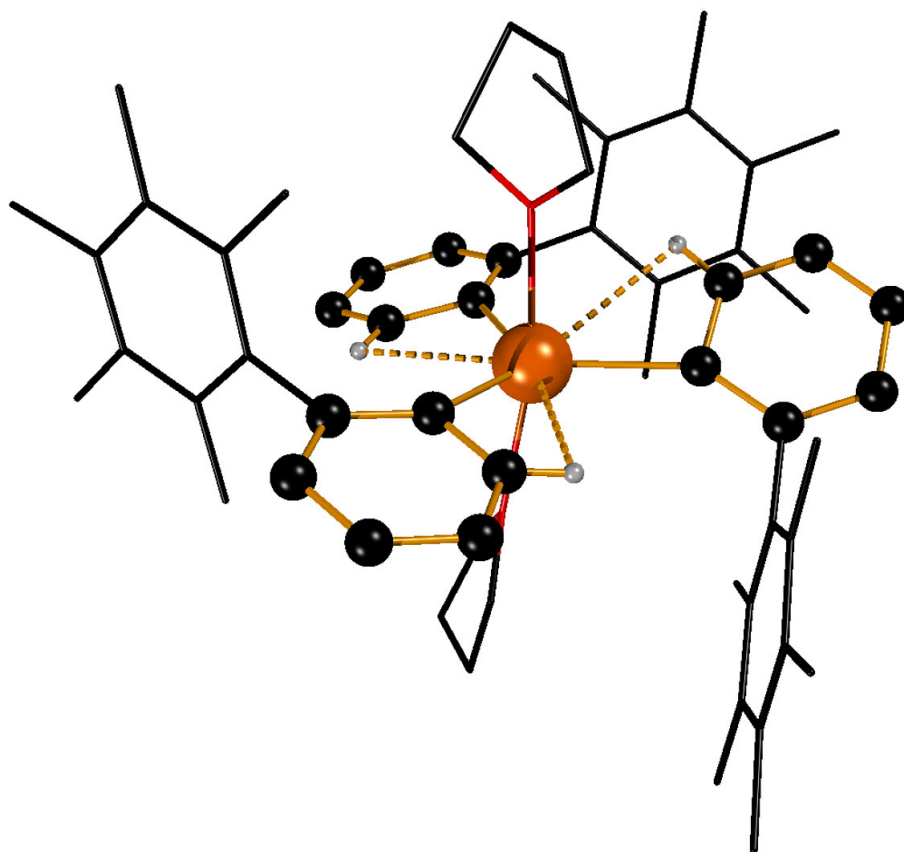
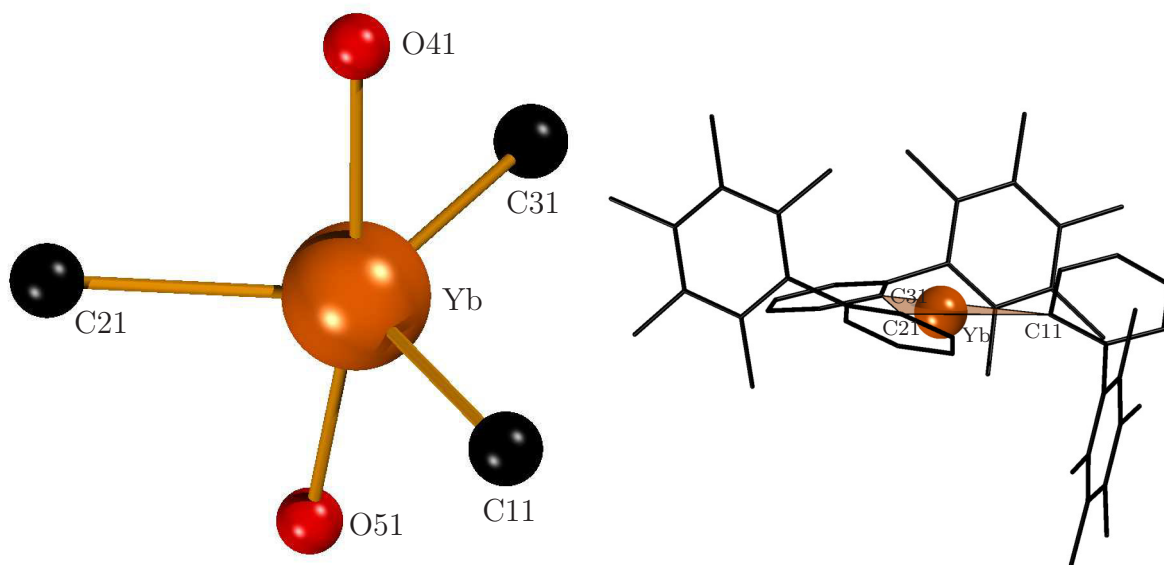


Abb. 2.15.: Festkörperstruktur von $\text{Yb}(\text{PmPh})_3(\text{thf})_2$ (**1b**). Die meisten Wasserstoffatome und das cokristallisierte Heptan wurden aufgrund der besseren Übersicht entfernt.

(a) Koordinationspolyeder der Verbindung **1b**(b) Ansicht auf die durch die drei C_{ipso} -Atome aufgespannte Ebene und die Ausrichtung der Pmph-Substituenten.**Abb. 2.16.:** Umgebung des Ytterbiumatoms in **1b**

Mit 2,330(2) Å bzw. 2,371(1) Å sind die Yb–O-Bindungen länger als die im von *Rabe* et al. synthetisierten Dichloro-(2,6-dimesitylphenyl)-bis(tetrahydrofuran)-ytterbium mit 2,266(4) Å und 2,288(4) Å.[81] Im von *Deacon* und *Forsyth* strukturell aufgeklärten Tris(phenyl)-tris(tetrahydrofuran)ytterbium(III) belaufen sich die Längen auf 2,381(3) Å bis 2,413(3).[70] Der Winkel O41–Yb–O51 beträgt 168,68(7)° und weicht damit von den 180° ab, die in einer trigonalen Bipyramide für die apikalen Substituenten ideal wären. Das Koordinationspolyeder ist in Abbildung 2.16(a) visualisiert.

Das Ytterbiumatom befindet sich 0,113(1) Å über der durch die ipso-Kohlenstoffatome der Biphenylsubstituenten aufgespannten Fläche. Wie in Abbildung 2.16(b) zu sehen, richten sich die Pentamethylbiphenylsubstituenten so aus, dass ein Pentamethylphenylrest unterhalb und zwei Reste oberhalb der Ebene der ipso-Kohlenstoffatome C11, C21 und C31 liegen. Diese Ebene um das Ytterbiumatom ist orange eingefärbt.

Die Winkel, in denen die an das Ytterbium gebundenen Arylringe auf die Ebene der ipso-Kohlenstoffatome treffen, belaufen sich auf 14,5(1)°, 15,95(9)° und –38,89(9)°.

Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs und des geringen Platzangebots um das nur 86,8 pm große Ytterbium(III)-Ion ist die trigonale Bipyramide verzerrt. Die Bindungslängen zwischen dem Ytterbiumatom und den drei ipso-Kohlenstoffatomen liegen zwischen 2,360(3) Å und 2,367(3) Å. Sie liegen damit im Bereich der Yb– C_{ipso} -Bindung im Dichloro-(2,6-dimesitylphenyl)-bis(tetrahydrofuran)-ytterbium mit 2,358(6) Å welches auch eine Koordinationszahl von fünf aufweist.[81] Diese liegen deutlich unter den Bindungslängen im Tris(phenyl)-tris(tetrahydrofuran)ytterbium(III) mit durchschnittlich 2,408 Å, was unter anderem an der um eins größeren Koordinationszahl liegt.[70]

Die Bindungswinkel $C_{\text{ipso}}\text{–Yb–}C_{\text{ipso}}$ betragen für C11–Yb–C21 117,24(10)° und für C11–Yb–C31 116,89(11)°. C11 und C31 bzw. C11 und C21 sind jeweils die ipso-Kohlenstoffa-

tome der entgegengesetzt ausgerichteten Substituenten. Der Winkel C21–Yb–C31 für die gleich ausgerichteten Substituenten ist mit $125,42(10)^\circ$ erheblich größer.

Auch die $C_{\text{ipso}}\text{--Yb--O}$ -Winkel weichen teils deutlich von den idealen 90° ab. Während die Winkel $C_{\text{ipso}}\text{--Yb--O41}$ zwischen $85,63(9)^\circ$ und $89,02(9)^\circ$ noch nahe am Ideal liegen, weichen die Bindungswinkel zum gegenüberliegenden O51 mit $86,04(9)^\circ$ bis $101,61(9)^\circ$ deutlicher von den 90° ab.

Ebenso wie in den Verbindungen **1a** und im (μ^2 -Chloro)-tris(2-(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)phenyl)-tetrakis(tetrahydrofuran)-lithium-samarium(III) beobachtet man unterschiedliche Yb– $C_{\text{ipso}}C_{\text{ortho}}$ -Winkel. Sie betragen $102,0^\circ$ und $143,4^\circ$ und resultieren aus der Abstoßung benachbarter C_6H_4 - und C_6Me_5 -Einheiten.

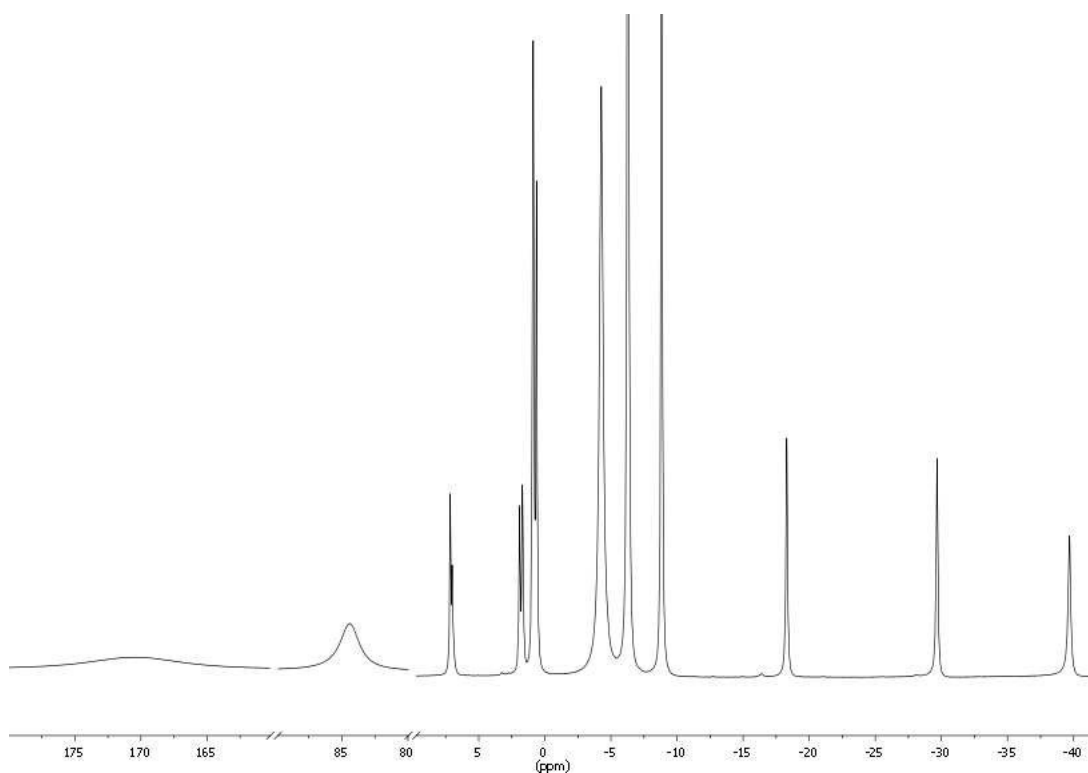
Daraus resultiert eine Annäherung der aromatischen ortho-CH-Gruppe an das Zentralatom. Zu erkennen ist diese an den kurzen Yb– C_{ortho} -Abständen von nur $2,970(4)$ Å bis $3,007(4)$ Å. Die Wasserstoffatome nähern sich dem Ytterbiumatom auf $2,79(2)$ Å bis $2,83(2)$ Å an, was in Abbildung 2.15 durch gestrichelte Linien angedeutet ist.

Aufgrund des Platzmangels weichen die verbindenden Winkel innerhalb der Pentamethylbiphenylsubstituenten von den idealen 180° ab. Die Winkel, welche die beiden Arylreste verbindenden Kohlenstoffatome und das dazu paraständige Kohlenstoff der C_6Me_5 -Einheit einschließen, betragen im Durchschnitt $176,7^\circ$. Dies bedeutet, dass die C_6Me_5 -Einheiten um etwa $3,3^\circ$ aus dem Zentrum herausgedrückt werden.

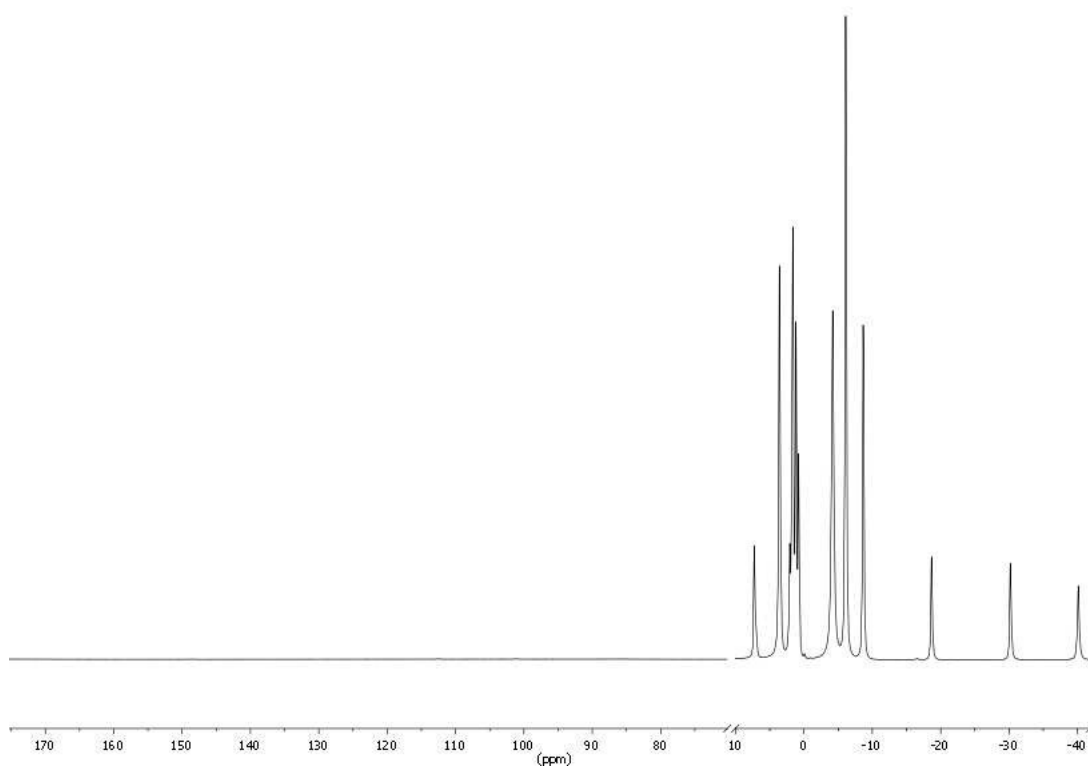
Aufgrund des paramagnetischen Charakters des Zentralteilchens, sind die Signale der Protonen und Kohlenstoffkerne im NMR-Spektrum der Verbindung **1b** stark verschoben. Außerdem spalten die Resonanzen nicht auf, sodass das Spektrum nur Singulets aufweist, was die Zuordnung erheblich erschwert. Es wurden mehrere Spektren in C_6D_6 und THF- d_8 gemessen. Die Protonen des THFs im 1H -Spektrum in C_6D_6 , zu sehen in Abbildung 2.17(a), bilden zwei sehr breite Singulets im Tieffeld bei $170,48$ ppm und $84,41$ ppm. Bei $7,02$ kann eines der aromatischen Protonen detektiert werden. Die Protonen des kokristallisierten Heptans werden als zwei Multipletts bei $1,81$ ppm und $0,75$ ppm detektiert. Bei $-4,27$ ppm und $-6,28$ ppm liegen die Methylprotonen der ortho- und meta-Methylgruppen des Pentamethylbiphenylsubstituenten als Singulets. Die Methylprotonen der paraständigen Methylgruppe liegen bei $-8,84$ ppm. Stark ins Hochfeld sind die drei restlichen aromatischen Protonen verschoben. Ihre Signale werden bei $-18,30$ ppm, $-29,67$ ppm und $-39,68$ ppm detektiert. Im $^1H\text{--}^1H\text{--COSY}$ können aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften nur wenige Kopplungen ausgemacht werden. Das Proton, dessen Signal bei $-18,30$ ppm liegt, koppelt mit den beiden Protonen, die stärker ins Hochfeld verschoben sind. Weitere Kopplungen sind nicht zu beobachten.

Das 1H -Spektrum in THF- d_8 zeigt erwartungsgemäß leichte Unterschiede. Die Signale der THF-Protonen sind, wie in Abbildung 2.17(b) gezeigt, nur noch als zwei extrem schwache Signale bei $148,45$ ppm und $84,48$ ppm zu sehen. Dies rührt aus dem Ligandenaustausch zwischen THF und THF- d_8 , wobei durch den großen Überschuss des THF- d_8 das meiste vorher gebundenen THF nun frei in der Lösung ist.

Das ^{13}C -Spektrum, Abbildung 2.18, ist ungleich schwieriger auszuwerten. Trotz langer Messzeit konnten nur schwache Signale im Bereich von $-32,03$ ppm bis $359,91$ ppm detektiert werden. Durch die lange Messzeit von annähernd 15 Stunden können auch Signale von Verunreinigungen, die nur in Spuren in der Probe vorhanden sind, gemessen



(a) ^1H -NMR Spektrum von **1b** in C_6D_6 .



(b) ^1H -NMR Spektrum von **1b** in THF-d_8 .

Abb. 2.17.: ^1H -Spektren von **1b**.

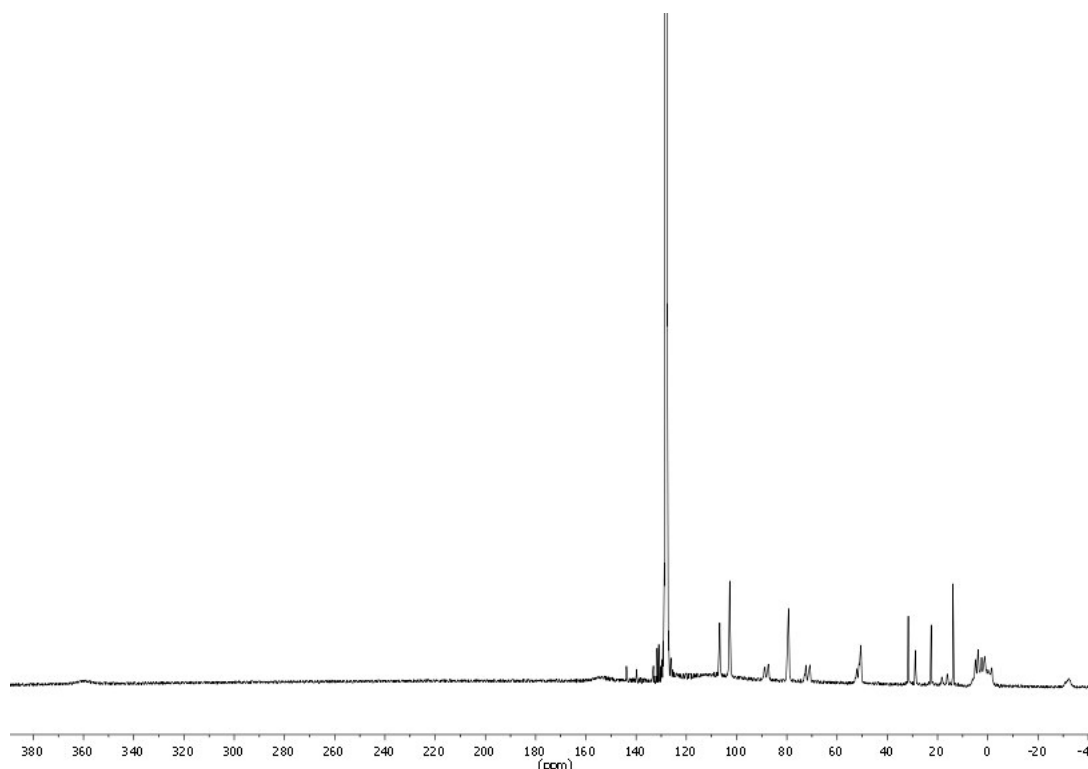


Abb. 2.18.: ^{13}C -Spektrum in C_6D_6 .

werden. Daher ist es schwierig zu sagen, welche Signale zum Produkt gehören und welche möglicherweise nicht. Durch eine HSQC-Messung können jedoch Korrelationen zwischen den gemessenen ^1H -Signalen und denen der ^{13}C -Messung hergestellt werden. Allerdings gestaltet sich Messung der ^1H - ^{13}C -Kopplung aufgrund des paramagnetischen Yb^{3+} Kerns schwierig. Es können nicht alle Kopplungen detektiert werden. Die Wasserstoffkerne der Methylgruppen koppeln mit drei Kohlenstoffkernen, deren Signale in dem Multipllett zwischen 6,39 ppm bis $-2,91$ ppm liegen. Für die drei Wasserstoffkerne, die stark ins Hochfeld verschoben sind können ebenfalls Kopplungen gemessen werden. Das Proton, dessen Signal bei $-18,67$ ppm liegt koppelt mit dem Kohlenstoffatom, dessen Signal bei 71,68 ppm ist. Gleiches gilt für die Signale der Protonen bei $-29,67$ ppm und dem Signal des Kohlenstoffkerns bei 50,26 ppm ebenso wie die Signale der Kerne bei $-39,68$ ppm und 88,11 ppm. Weitere Kopplungen konnten nicht gemessen werden.

Tab. 2.4.: Ausgewählte Daten zur Kristallstrukturanalyse von [(Pmph)₃(thf)₂Yb] · 0,5 Heptan (1b · 0,5 Heptan).

Summenformel	C _{62,50} H _{80,50} O ₂ Yb	Formeleinheiten	2
Molmasse	1036,81 g/mol	Daten / Parameter	12717 / 650
Temperatur	173(2) K	GOF	0,921
Kristallsystem	triklin	R1 (beobachtete Reflexe)	0,034
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	wR2 (alle Reflexe)	0,067

Metrik

a	14,0598(5) Å	α	67,9760(10)°
b	14,6896(5) Å	β	83,3630(10)°
c	15,5250(5) Å	γ	64,4470(10)°
Zellvolumen	2677,61(16) Å ³		

Tab. 2.5.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des [(Pmph)₃(thf)₂Yb] · 0,5 Heptan.

Yb–O41	2,330(2) Å	Yb–C31	2,367(3) Å
Yb–O51	2,371(2) Å	Yb–C16	2,985(3) Å
Yb–C11	2,360(3) Å	Yb–C26	2,970(4) Å
Yb–C21	2,363(3) Å	Yb–C36	3,007(4) Å
C21–Yb–O51	86,04(9)°	C11–Yb–O51	101,61(9)°
C31–Yb–O51	89,82(9)°	O41–Yb–C31	88,78(9)°
C12–C11–Yb	143,8(2)°	O41–Yb–C21	85,63(9)°
C16–C11–Yb	102,1(2)°	O41–Yb–C11	89,02(9)°
C22–C21–Yb	144,1(2)°	C11–Yb–C31	116,89(11)°
C26–C21–Yb	101,2(2)°	C21–Yb–C31	125,42(10)°
C32–C31–Yb	142,4(2)°	C11–Yb–C21	117,24(10)°
C36–C31–Yb	102,7(2)°	O41–Yb–O51	168,68(7)°

Kristallstruktur von $\text{Cr}(\text{Tph})_3 \cdot \text{Heptan}$ (2 · Heptan)

Im Gegensatz zu den oben diskutierten Verbindungen **1a** und **1b** kristallisiert $\text{Cr}(\text{Tph})_3$ (**2**) donorsolvensfrei als blaue Kristalle zusammen mit einem fehlgeordneten Heptanmolekül in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems aus (siehe Tabelle 2.6) Das Chrom(III)ion ist von drei Tph-Substituenten umgeben, wie in Abbildung 2.19 zu sehen.

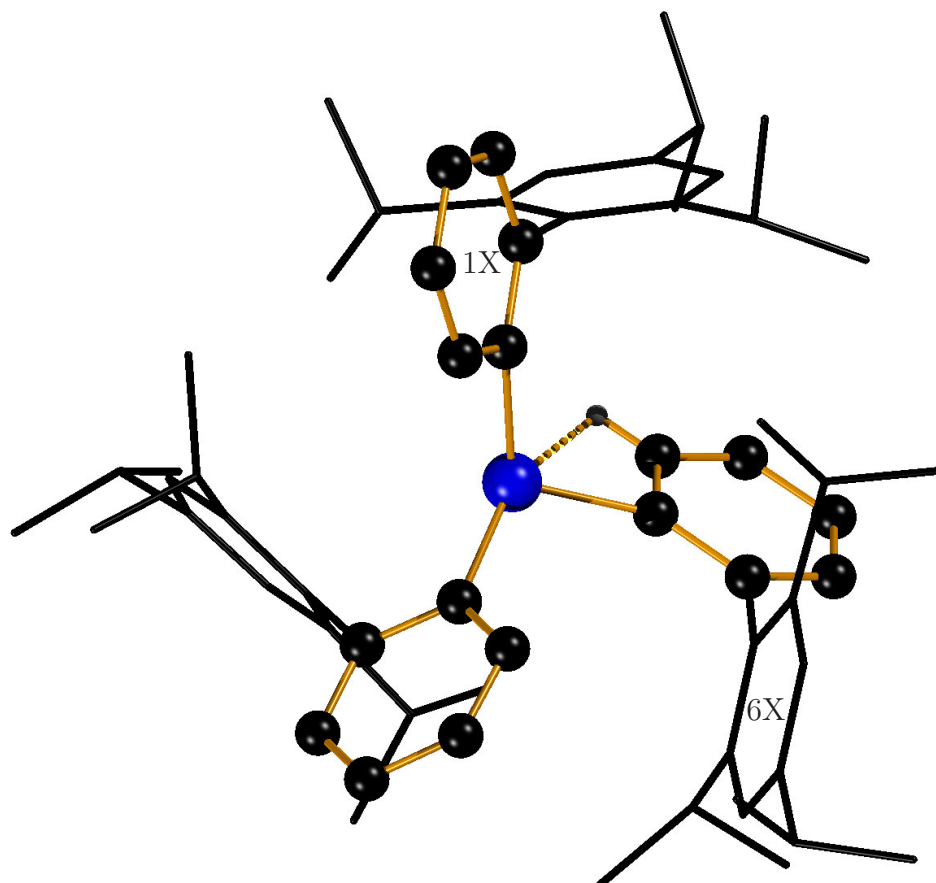


Abb. 2.19.: Gesamtansicht von [2',4',6'-Tris(isopropyl)[1,1'-biphenyl]-2-yl]-Chrom(III) (**2**). Der Übersicht halber wurden die Wasserstoffatome und das fehlgeordnete cokristallisierte Heptanmolekül nicht abgebildet und die Triisopropylphenylreste vereinfacht dargestellt.

Der Komplex liegt im Kristall mit geringen π -Wechselwirkungen zu zwei Nachbarmolekülen monomer vor. Die Massezentren der Aromaten 1X und 6X' bzw. 6X und 1X'' sind 4,880(4) Å voneinander entfernt und stehen mit einem Winkel von 84,9(1)° aufeinander. Durch ' gekennzeichnete Atome werden durch die Symmetrieeoperation 1,5-x; -0,5+y; 1,5-z, die mit '' gekennzeichneten durch 1,5-x; 0,5+y; 1,5-z erzeugt. Dieses Packungsmuster mit schwachen C-H- π -Aren-Wechselwirkungen zeigt auch die Festkörperstruktur des protonierten Liganden TphH.[64]

Das Chromatom und die C_{ipso} -Kohlenstoffatome bilden eine trigonale Pyramide, deren

Basis die Kohlenstoffatome sind. Wie sich durch die Röntgenstrukturanalyse zeigt, spannen diese ein fast gleichseitiges Dreieck mit Kantenlängen von 3,239(4) Å bis 3,349(4) Å und Winkeln von 58,4(1)° bis 61,7(1)° auf. Das Chromatom befindet sich 0,617(7) Å über der Mitte der Kohlenstoffatome.

Dieses auf den ersten Blick ungewöhnliche Koordinationspolyeder ist auch in den beiden homoleptischen Mesitylverbindungen von Rhodium(III) und Iridium(III) zu finden.[61, 62] Eine vergleichbare pyramidale Anordnung zeigt sich auch im von *Arnold et al.* 2016 hergestellten homoleptischen Uran(III)-Komplex mit den drei m-Terphenylsubstituenten 4,4''-Di-tertbutyl-1:1',3':1''-terphenyl-2'yl.[80] Auch im hypothetischen Seltenerdmetallkomplex Sm(Ph)₃ wurde die pyramidale Anordnung als die favorisierte errechnet.[8, 64]

Anderson et al. führten die pyramidale Anordnung dreiwertiger, von drei Substituenten umgebener Ionen nach Auswertung mehrerer Tris[bis(trimethylsilyl)-amid]-Komplexe auf die Bildung eines Dipols zurück. Im elektrostatischen Modell wird durch die pyramidale Anordnung ein Dipol erzeugt, der durch Dipol-Ion-Wechselwirkung mit den Substituenten den Komplex stabilisiert. Dabei ist die Abstoßung der Substituenten, vor allem bei kleinen Zentralteilchen wie die der ersten Übergangsmetallreihe, strukturbestimmend. Je mehr die Winkel von den idealen 120° abweichen, desto größer wird die Abstoßung der Substituenten. Im Komplex **2** ist trotz der geringen Größe des Zentralteilchens und des enormen Platzbedarfs der Liganden eine pyramidale Anordnung verwirklicht, die Bindungswinkel C_{ipso}-Cr-C_{ipso} belaufen sich auf 107,41(15)° bis 114,12(14)°. Ein alternativer Erklärungsansatz für die pyramidale Anordnung der Substituenten in **2** basiert auf der Maximierung attraktiver Dispersionswechselwirkungen zwischen den Liganden.[84, 85]

Die Cr-C_{ipso}-Abstände liegen zwischen 1,978(4) Å und 2,014(4) Å. Damit sind sie kürzer als die Cr-C-Bindungen im homoleptischen C₃-symmetrischen Tris(2-((dimethylamino)methyl)-phenyl-C¹,N)-chrom(III) mit 2,078 Å und mit durchschnittlich 2,060(10) Å im Triphenyl-tris(tetrahydrofuran)-chrom(III).[65, 86] Die Verkürzung ist erwartbar, da in den Vergleichskomplexen das Zentralteilchen von jeweils sechs Donoratomen umgeben ist, in Verbindung **2** dagegen nur von dreien. Auch im von *Lappert et al.* 1978 hergestellten homoleptischen nicht planaren Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]-chrom(III) wurden längere Cr-C-Abstände von 2,07(1) Å gemessen.[87]

In Abbildung 2.20 sind die unterschiedlichen Bindungssituationen zu den drei Biphenylsubstituenten dargestellt. Die Cr-C_{ipso}-C_{ortho}-Winkel unterscheiden sich teils stark von den in Aromaten üblichen 120°. So ist der Winkel Cr-C11-C12 auf 126,2(3)° geweitet, damit der Triisopropylphenylrest, der an C12 gebunden ist, weiter aus dem Zentrum gedrückt wird. Cr-C11-C16 ist entstpechend auf 116,5(3)° gestaucht. Gleichzeitig wird das Chromion um fast 12° aus der Ebene des Aromaten herausgehoben, C14-C11-Cr weist einen Winkel von 168,1(1)° auf.

Im Fall der Bindungen Cr-C31-C32 mit 111,9(3)° und Cr-C31-C36 mit 129,4(3)° ist es genau umgekehrt: der Triisopropylphenylrest wird in Richtung Zentralteilchen gelenkt. Diese Seite des Moleküls ist sterisch weniger belastet.

Am stärksten weichen die Winkel Cr-C51-C52 mit 139,5(3)° und Cr-C51-C56 mit 103,4(3)° vom Ideal ab. Als Resultat dieser Krümmung nähert sich das Atom C56 auf 2,677(4) Å an das Chromatom an, das Atom H56A ist mit 2,562(6) Å noch näher, es liegt im Bereich starker agostischer Wechselwirkungen. In den Abbildungen 2.19 und 2.20 ist diese Wechselwirkung gestrichelt dargestellt.

Aufgrund der Instabilität der Chromverbindung konnten keine weiteren spektroskopischen Daten gesammelt werden.

Mit diesem Komplex des Chrom(III) ist es gelungen, die kleine Anzahl an Strukturaufklärungen der homoleptischen Arylverbindung dreiwertiger Übergangsmetalle zu erweitern.

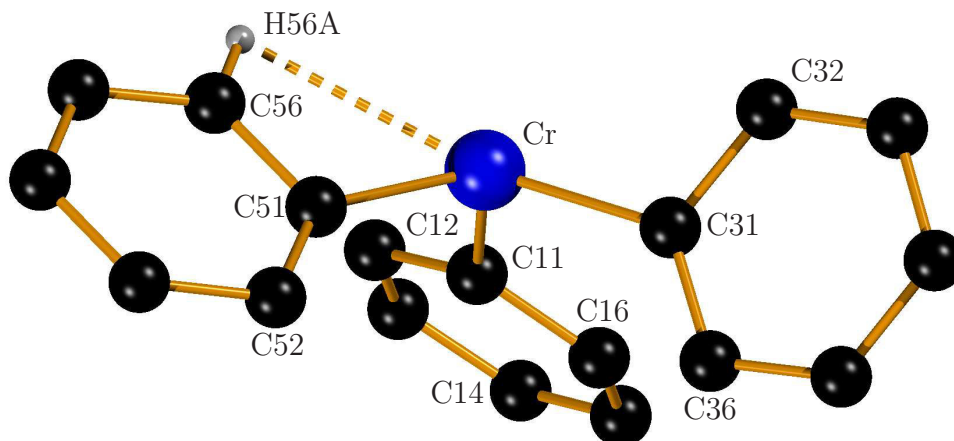


Abb. 2.20.: Bindungssituation des Chroms in **2**. Der Übersicht halber wurden die Triisopropylphenylreste und Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Tab. 2.6.: Ausgewählte Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Cr}(\text{Tph})_3]$ (**2**) · Heptan.

Summenformel	$\text{C}_{70}\text{H}_{97}\text{Cr}$	Formeleinheiten	4
Molmasse	990,48 g/mol	Daten / Parameter	14703 / 725
Temperatur	173(2) K	GOF	0,757
Kristallsystem	monoklin	R1 (beobachtete Reflexe)	0,061
Raumgruppe	$P2_1/n$	wR2 (alle Reflexe)	0,136

Metrik

a	18,8917(15) Å	α	90,00°
b	15,9145(14) Å	β	108,36(2)°
c	21,6694(17) Å	γ	90,00°
Zellvolumen	6183,3(9) Å ³		

Tab. 2.7.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Cr(Tph)₃ (**2**).

Cr–C51	1,978(4) Å	C51–Cr–C31	111,33(14)°
Cr–C31	2,005(4) Å	C51–Cr–C11	114,12(14)°
Cr–C11	2,014(4) Å	C31–Cr–C11	107,41(15)°
C12–C11–Cr	126,2(3)°	C36–C31–Cr	129,4(3)°
C16–C11–Cr	116,5(3)°	C52–C51–Cr	139,5(3)°
C32–C31–Cr	111,9(3)°	C56–C51–Cr	103,4(3)°

2.3. C–H-Aktivierung durch Seltenerdmetallionen

2.3.1. Einführung

Wie schon aufgeführt, können bei einigen Umsetzungen von Seltenerdmetallchloriden mit dem lithiierten Biphenyl Mph Kohlenstoff–Wasserstoff-Bindungsaktivierungen beobachtet werden.

Kohlenstoff–Wasserstoff-Bindungen sind starke σ -Bindungen, die mittlere Bindungsenergie liegt bei $416 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. [88] Aktivierung heißt, dass ein Molekül trotz geringer Reaktivität durch äußere Einflüsse dazu neigt, eine Reaktion mit einem Reaktionspartner einzugehen. Im Anschluss daran wird das Molekül funktionalisiert, was bedeutet, dass die starke C–H-Bindung durch eine schwächere Bindung ersetzt wird, die in weiteren Reaktionen einfacher zur Reaktion gebracht werden kann. [89]

Die Aktivierung von Kohlenstoff–Wasserstoff-Bindungen spielt in der Chemie eine zentrale Rolle, da die Grundlage der chemischen Industrie noch immer Rohöl ist, das sich überwiegend aus reinen Kohlenwasserstoffverbindungen zusammensetzt. Daher bestehen die ersten Schritte nach der Trennung der Rohölfraktionen in der Funktionalisierung, um sie so für Synthesen nutzbar zu machen. Allerdings ist dies ein schwieriges Unterfangen, da die Reaktivität der Alkane gering ist. Dies drückt schon der Name Paraffin aus: Das Wort Paraffin setzt sich aus den lateinischen Wörtern *parum*, das „zu wenig“ bedeutet, und *affinis*, das als „teilnehmend an etwas“ übersetzt werden kann. [90, 91]

Industriell werden Alkane häufig durch radikalische Reaktionen chloriert, um diese im Anschluss weiteren Syntheseschritten zu unterwerfen. Allerdings sind radikalische Halogenierungen nicht regioselektiv und es entstehen Produktgemische verschiedener einfach oder mehrfach substituierter Chloralkane. Endständiges 1-Chlorpentan kann mit Hilfe einer C–H-Bindungsaktivierung zu 56% aus n-Pentan hergestellt werden. [90]

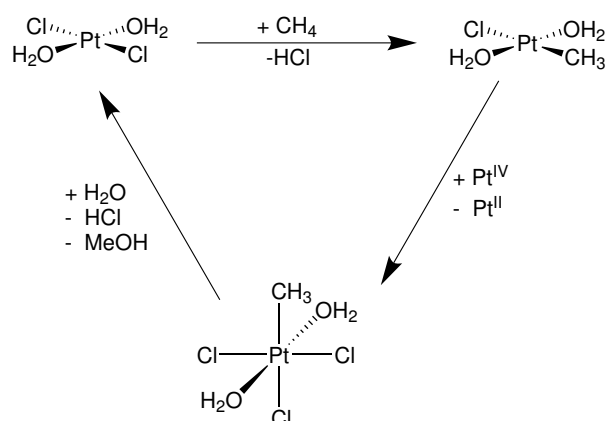
Aus Propan, einem Bestandteil des Erdgases, wird Propen hergestellt, das als Grundlage für weitere Funktionalisierungen des C3-Gerüsts dient oder direkt zu Polypropylen polymerisiert wird. Die Dehydrierung des Propans ist jedoch schwierig durchzuführen, da die allylische C–H-Bindung schwächer ist als die des Edukts. Hierbei könnte die selektive C–H-Bindungsaktivierung durch Metallkomplexe in Zukunft helfen. [89, 92]

Nicht nur die gezielte Aktivierung bestimmter Bindungen ist von Vorteil, sondern auch ein geringerer Ressourcenverbrauch und damit eine geringere Umweltbelastung. Es müssen keine zwei funktionalisierten Substanzen zur Reaktion gebracht werden, was der Einsparung von Ressourcen dient. Zudem besteht das Lösungsmittel für die bisher meist eingesetzten Platinkatalysatoren aus einer wässrigen Lösung. [92]

Bereits 1894 wurden durch *Fenton* erste Hinweise auf eine Kohlenstoff–Wasserstoff-Bindungsaktivierung durch Übergangsmetalle gefunden. Er konnte zeigen, dass Weinsäure mit Hilfe von Eisenionen eine C–H-Bindungsaktivierung eingeht. [93, 94]

Lange Zeit danach war die Untersuchung der Aktivierung dieser Bindungen durch Platin und seine Chemie bestimmt. Einer der ersten katalytischen Prozesse, in denen die Aktivierung einer C–H-Bindung eine Rolle spielt, ist das Shilov-System, abgebildet in

Schema 2.6.

**Schema 2.6:** Shilov-System zur Darstellung von Methanol aus Methan.

Im ersten Schritt ersetzt der Pt(II)-Komplex ein Proton im Methan. Anschließend wird der Platin(II)-Komplex zu einem Platin(IV)-Komplex oxidiert und chloriert. Durch einen nucleophilen Angriff des Lösungsmittels Wasser wird Methanol gebildet, welches sich vom Platinkomplex löst und so den Katalysator der Reaktion wieder in einer reduktiven Eliminierung für einen neuen Zyklus freigibt.[95]

Die Aktivierung der Kohlenstoff–Wasserstoff-Bindung und die Konversion von Methan sind für die Industrie interessant, da Methan einen der Hauptbestandteile des Erdgases bildet.

C–H-Bindungen lassen sich gezielt aktivieren, ohne dass weitere funktionelle Gruppen verändert werden. Aus Ethanol kann Ethylenglycol hergestellt werden. Die Hydroxylgruppe bleibt dabei bestehen und die Methylgruppe des Ethanols wird funktionalisiert.[96] Allerdings kann mit Hilfe der C–H-Aktivierung von Ethan auch direkt Ethylenglycol hergestellt werden.[97]

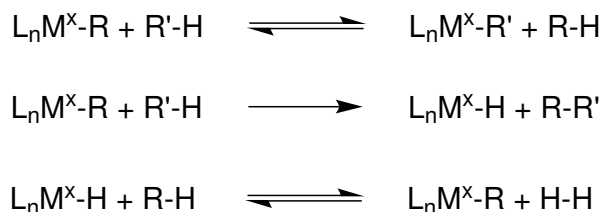
Seit einigen Jahren fallen auch andere Übergangsmetalle als Bindungsaktivator ins Gewicht. *Labinger* führt dies auf eine Wendung von der Grundlagenforschung hin zur eher anwendungsbezogenen Forschung zurück.[98]

Metallalkyle, deren Zentralteilchen eine d^0 -Konfiguration aufweist, was auch die Seltenen Erden betrifft, können die in Schema 2.7 aufgelisteten σ -Bindungsmetathesen eingehen. Diese können für entsprechende Synthesen genutzt werden.[90]

Bei den Reaktionen 1 und 3 handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen, eine Rückreaktion ist dagegen im zweiten Fall nicht zu beobachten.

Bercaw et al. gelang es 1987 an permethyliertem Scandocen mit Hilfe von Deuterierungsversuchen nachzuweisen, dass bei der Aktivierung der σ -Bindung aromatischer Kohlenwasserstoffe durch das Scandiumion die π -Elektronen der Aromaten keine Rolle spielen.[99]

Watson erkannte, dass auch die Seltenerdmetalle eine Bindungsaktivierung von Kohlenstoff–Wasserstoff-Bindungen durchführen können und untersuchte dies an Y^{3+} - und



Schema 2.7: Mögliche Bindungsmetathesen der d^0 -Systeme.

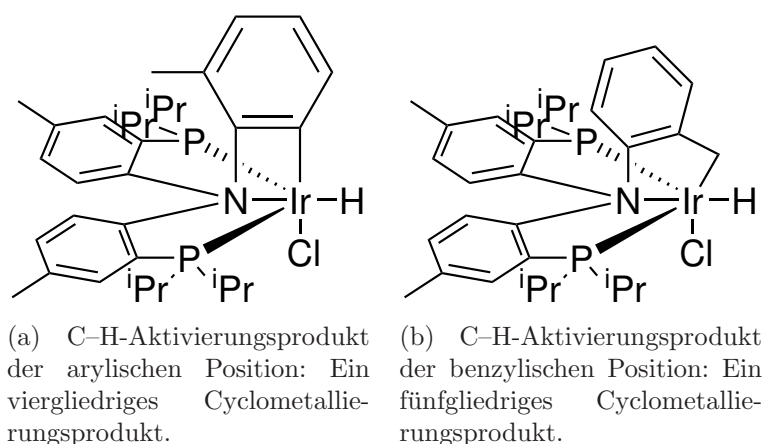


Abb. 2.21.: Unterschiedliche Cyclometallierungsprodukte der C–H-Aktivierung nach *Iluc* et al.[101]

Lu^{3+} -Verbindungen. Sie konnte auch zeigen, dass die Metallocenkomplexe die Bindungen in höheren Alkanen aktivieren, diese aber durch β -Hydrideliminierung abreagieren.[100]

Iluc et al. stellten 2016 aus einem sogenannten Pincer-Ligand, einem Ligand mit einem zentralen Donoratom und zwei Phosphan-Armen, mehrere Iridiumkomplexe her. Dabei diente ihnen Stickstoff als zentrales Donoratom. Unter anderem synthetisierten sie einen Komplex, an dem ein ortho-Tolylrest am Stickstoff gebunden ist. Bei gleichen Reaktionsbedingungen kann der Tolylrest mit dem Metallzentrum reagieren, um zwei verschiedene C–H-Bindungsaktivierungsprodukte zu erhalten, die in Abbildung 2.21 dargestellt sind. Dabei wird durch das Metallzentrum entweder die C–H-Bindung des orthoständigen Methylrests oder die auf der anderen Seite liegende arylische C–H-Bindung aktiviert. Das Ergebnis sind zwei unterschiedliche Cyclometallierungsprodukte, bei denen sich entweder ein gespannter Vierring (Abbildung 2.21(a)) oder ein Fünfring (Abbildung 2.21(b)) bilden kann. Das thermodynamisch stabilere Produkt ist überraschenderweise das Produkt mit dem gespannten viergliedrigen Ring. Allerdings kann es mit Hilfe von Basen in ein Produkt mit fünfgliedrigem Ring überführt werden.[101]

Das als Dimer vorliegende Samariumaryl $[\text{SmCp}^*_2\text{Ph}]_2$ wandelt sich in Lösung in den durch para-Phenylen verbrückten Komplex $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\mu\text{-C}_6\text{H}_4)\text{SmCp}^*_2$ um. Beide Samariumzentren sind über σ -Bindungen an den verbrückenden Aromaten gebunden. Eine der Bindungen ist durch eine C–H-Aktivierung entstanden. In Schema 2.8 sind die zwei möglichen

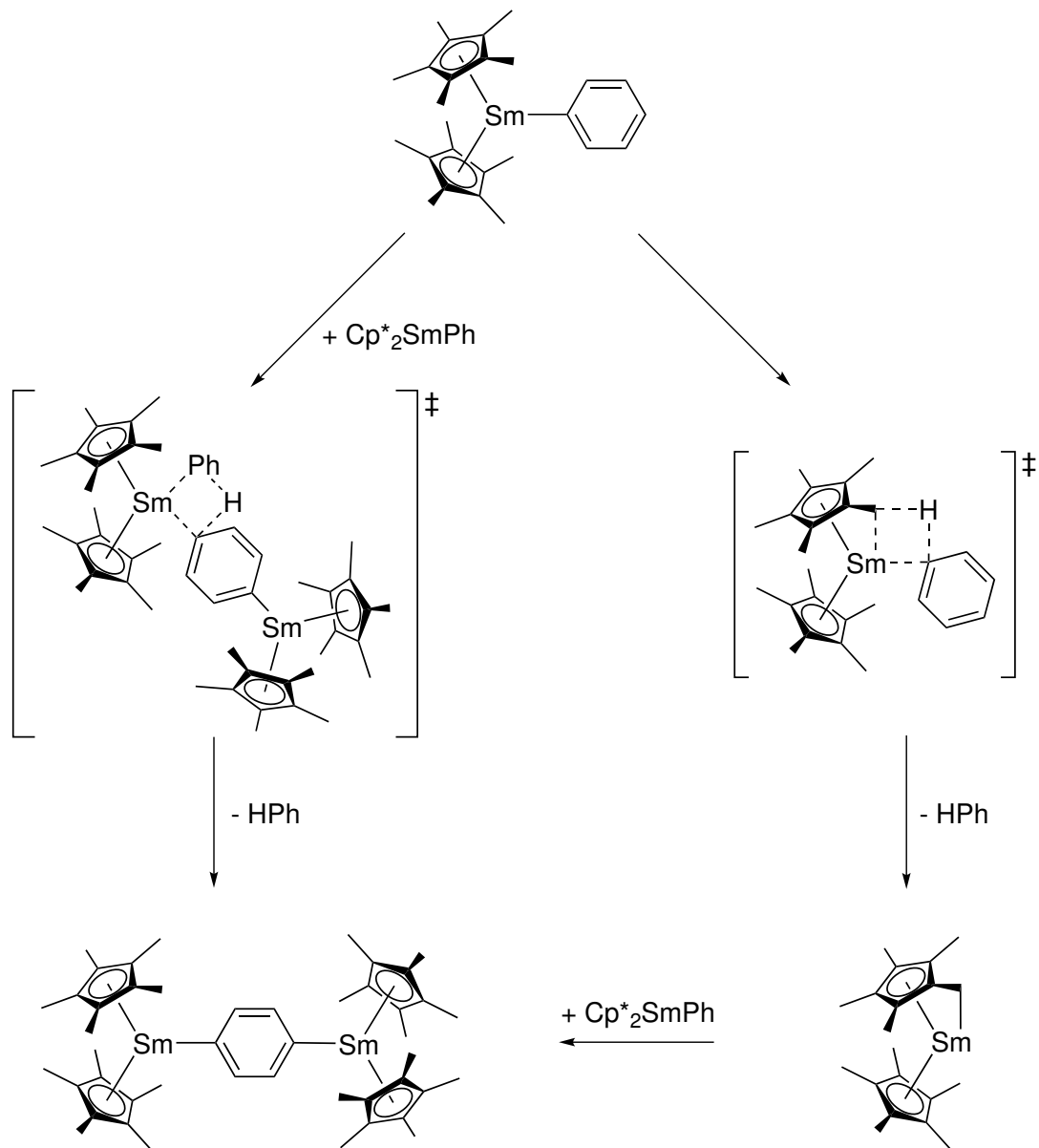
C–H-Aktivierungen und entsprechenden Reaktionswege aufgezeigt, die zum gleichen Produkt führen. Im ersten, nicht gezeigten, Schritt dissoziiert das Dimer $[\text{SmCp}^*_2\text{Ph}]_2$ zum Monomer SmCp^*_2Ph , wobei das Gleichgewicht auf der Seite des Dimers liegt. Der in Schema 2.8 links abgebildete Weg ist ein Mechanismus zweiter Ordnung. Eines der Monomere aktiviert die paraständige C–H-Bindung eines Phenylrestes eines weiteren Monomers. In einem vierzentrigen Übergangszustand bilden sich Benzol und $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\mu\text{-C}_6\text{H}_4)\text{SmCp}^*_2$. Denkbar ist auch ein Mechanismus erster Ordnung, bei dem durch eine C–H-Aktivierung die intramolekulare C–H-Bindung einen der Methylreste des Cp^* -Substituenten aktiviert, sodass durch den Abgang von Benzol über eine CH_2 -Bindungsstelle ein zweizähniger Substituent entsteht. Dieser reagiert dann mit einem weiteren Äquivalent des Samariumaryls SmCp^*_2Ph zu $\text{Cp}^*_2\text{Sm}\mu\text{-C}_6\text{H}_4\text{SmCp}^*_2$ und Benzol. Die kinetischen Daten deuten auf beide Bildungswege hin.[102]

Die C–H-Bindung in ortho-Stellung im elektronenarmen Pyridin kann durch den dikationischen Methylttrium-Komplex $[\text{YMe}(\text{thf})_6][\text{BPh}_4]$ aktiviert werden und somit die Synthese von Pyridinderivaten erleichtern. Unter Abspaltung einer Abgangsgruppe wie CH_4 bildet sich eine Y–C- σ -Bindung, sodass das Pyridin η^2 -C–N an das Yttriumzentrum gebunden wird.[103] Weiterentwickelt wurde dieses Konzept 2011 von *Mindiola* et al. Auf der Basis eines Scandium-Pincer-Komplexes entwickelten sie einen Katalysator, der Pyridin selektiv in Orthoposition mit Isonitrilen mono- oder, mit verschiedenen Substituenten, bifunktionalisieren kann. Der vorgeschlagene Katalysezyklus ist in Schema 2.9 dargestellt.

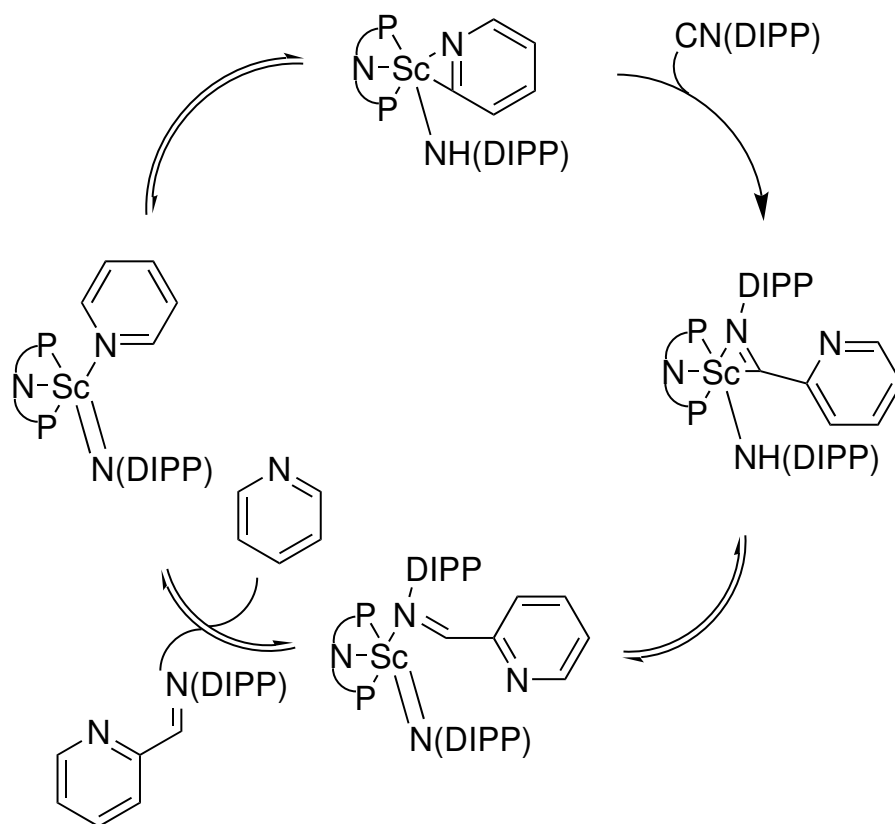
Im ersten Schritt insertiert das Isonitril in die Sc–C-Bindung des Pyridins und bildet ein Metallamid. Durch eine 1,3-Migration des Wasserstoffatoms der Amingruppe entsteht aus dieser ein Imin. Das Metallamid wird zu einer Schiffschen Base, die koordinativ an das Metallzentrum gebunden ist. Diese wird durch ein Pyridin ersetzt, dessen ortho-C–H-Bindung durch das Scandium aktiviert wird. Im Anschluss geht das Wasserstoffatom auf das Imin über, das wieder zum Amin wird und das Pyridin ist η^2 -C,N an das Scandium gebunden, sodass der Zyklus von vorne beginnen kann.[104] Bei einer genauen Betrachtung dieses Systems untersuchten die Forscher um *Mindiola* die Rolle des Pyridins bzw. der Basen. Es stellte sich heraus, dass die Geschwindigkeit der α -H-Abstraktion mit sinkendem pK_s -Wert steigt. Eine direkte Rolle der Base an der Wasserstoffabstraktion konnte durch den Einsatz sperriger Basen ausgeschlossen werden.[105]

Ein Spezialfall der Bindungsaktivierungen sind intramolekulare Aktivierungen von C–H-Bindungen wie z.B. Rollover-Cyclometallierungen. Bipyridine, die als Neutralligand an einen Platinkomplex gebunden sind, drehen sich dabei um die Pyridin–Pyridin-Verbindungsachse und das Platinzentrum aktiviert die Kohlenstoff–Wasserstoff-Bindung. Dabei geht der Wasserstoff auf einen weiteren Liganden, z.B. einen Phenylrest, über und es bildet sich eine Platin–Kohlenstoff-Bindung. Dies geschieht im Schema 2.10 gezeigten Beispiel doppelt.[106, 107]

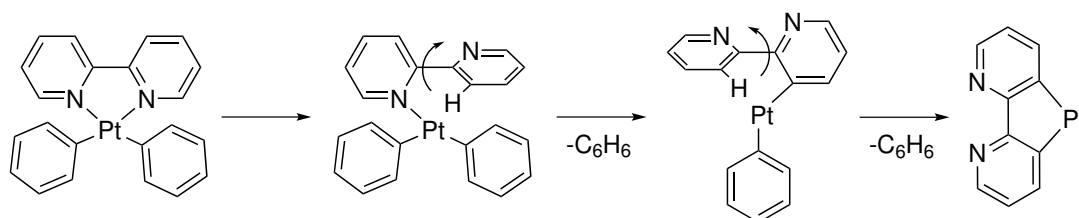
Im Laufe dieser Arbeit konnten mehrere C–H-Bindungsaktivierungsprodukte isoliert werden. Zumeist sind diese Aktivierungen an Methylgruppen des Mph-Substituenten beobachtet worden. Um diese Bindung zu aktivieren, muss sich das Biphenyl um die Ver-



Schema 2.8: Mögliche C–H-Aktivierungen und Reaktionswege zu $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\mu\text{-C}_6\text{H}_4)\text{SmCp}^*_2$ nach Tilley et al.[102]



Schema 2.9: Katalytische Funktionalisierung von Pyridin nach *Mindiola et al.*[104]



Schema 2.10: Rollover-Cyclometallierung des 2,2'-Bipyridin.

bindungsachse der beiden Aromaten drehen, bis sich die ortho-Methylgruppe im Einflussbereich des Seltenerdmetallatoms befindet.

Die Synthesen und Ergebnisse werden im Folgenden diskutiert.

2.3.2. Darstellung der Scandiumverbindungen 3a,b und der Benzylverbindungen 4a–d

Für diese Arbeit wurden mehrere C–H-Aktivierungsprodukte hergestellt. Mit den Benzylverbindungen $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Ln}(\text{Mph}^*)_4]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$ (**4a**), Sm (**4b**), Gd (**4c**) und Tb (**4d**)) konnte die Bindungsstelle des Mph-Substituenten verändert werden, sodass eine Benzyl- statt eine Arylverbindung das Produkt ist. Zusätzlich zu dieser neuen benzyllischen Bindungsstelle wird die ursprüngliche arylische Bindungsstelle des Mph-Substituenten bei den Käfigverbindungen $[(\text{Li}(\text{thf}))_3(\text{Mph}')_3\text{Ln}]$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**5a**), Nd (**5b**) und Er (**5c**)) beibehalten, sodass das Seltenerdmetallion doppelt an den entsprechend modifizierten Mph'-Substituenten gebunden ist.

Diese Aktivierung der ortho-Methylgruppe bleibt beim Einsatz des leichtesten der Seltenerdmetalle, dem Scandium, aus. Die Reaktionsprodukte der lithiierten Substituenten Mph und Pmph mit Scandium(III)chlorid sind die arylischen AT-Komplexe $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Sc}(\text{Ar})_4]$ ($\text{Ar} = \text{Mph}$ (**3a**) und Pmph (**3b**)).

Bei der Reaktion von Samarium(III)halogenid mit lithiiertem Tph entsteht dagegen ein arylischer 1,2-diyl-Komplex der Zusammensetzung $[(\text{thf})\text{Li}(\text{OMe})_4(\text{Tph})_2(\text{Tph}^\sim)_2\text{Sm}_2]$ (**6**).

Durch die Umsetzung von BuLi mit 2-Iodo-(1,1')biphenylen reagieren diese in einer Metall-Halogen-Austauschreaktion zu (1,1'-Biphenyl-2-yl)lithium, wie in Schema 2.11 anhand des Mph-Derivats dargestellt. Da der lithiierte Aromat schlecht in aliphatischen Kohlenwasserstoffen löslich ist, kann man ihn nach Zentrifugation durch Abdekantieren von dem Lösungsmittel n-Pentan und dem dort gelösten Nebenprodukt Butyliodid abtrennen. Ein kleiner Überschuss an BuLi sorgt dafür, dass die Lithiierung quantitativ verläuft. Das überschüssige BuLi reagiert über Nacht mit dem entstandenen Butyliodid zu Oktan und Lithiumiodid ab. Durch Zentrifugation und Abdekantieren wird das Lösungsmittel entfernt. In organischen Lösungsmitteln sind Seltenerdmetallhalogenide schlecht löslich. Daher wird versucht, die Chloride in THF zu lösen, wobei sich meist nur ein Teil löst.

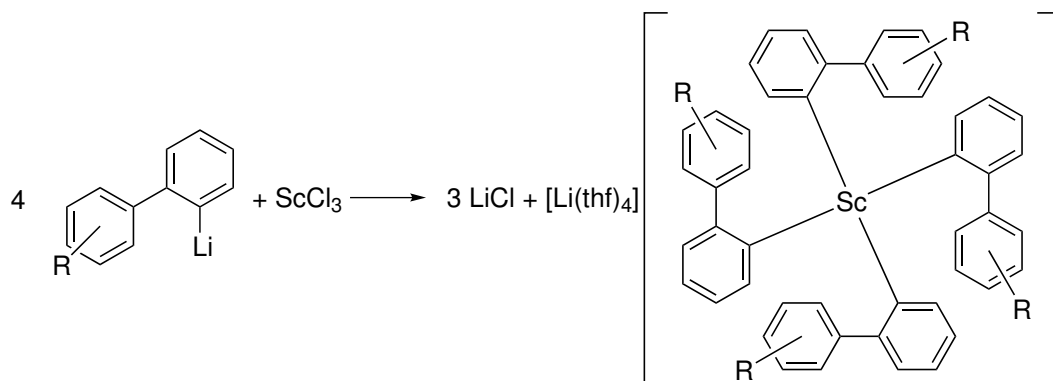


Schema 2.11: Lithiierung des MphI durch BuLi.

Ein Äquivalent Seltenerdmetallchlorid soll mit einem leichten Überschuss von 3,2 Äquivalenten lithiiertem Ligand eine Salzmetathese eingehen. Dafür wird die Suspension des Seltenerdmetallchlorids unter Kühlung zum lithiierten Liganden gegeben, wobei sich die Lösung leicht erwärmt.

Für die Komplexe **3a** und **3b**, dargestellt in Schema 2.12, wird das Scandiumchlorid aus elementarem Scandium mit Quecksilber(II)chlorid durch zweistündiges Kochen in THF hergestellt. Die Mischung mit dem entsprechenden Lithiumaryl wird bei 0 °C im Ultraschallbad gerührt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in Heptan aufgenommen. Unlösliche Rückstände werden durch Zentrifugation und

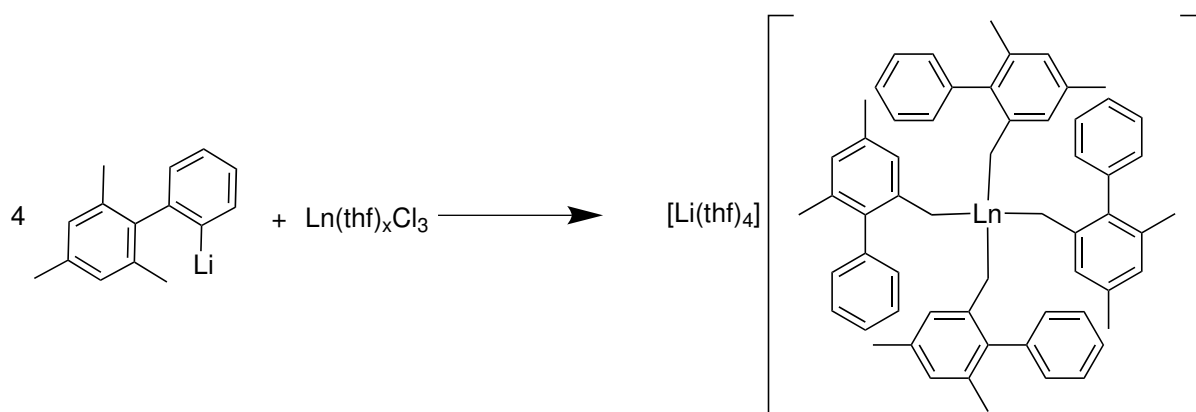
Abdekantieren entfernt und die resultierende klare hellgelbe Lösung wird bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Nach kurzer Zeit scheiden sich kleine farblose Kristalle ab. Allerdings sind die Kristalle der Mph-Verbindung **3a** stark fehlgeordnet, sodass aus dieser Messung nur die Zusammensetzung und die Konstitution als Messergebnis verwertbar sind.



Schema 2.12: Darstellung der Scandiumkomplexe **3a,b** mit den Biphenylsubstituenten Mph (**3a**) und Pmph (**3b**).

Die schwereren Seltenerdmetallionen reagieren, wie nachfolgend diskutiert, unterschiedlich. Nach 30 min im Ultraschallbad bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird das THF abgezogen und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Die Suspension wird zentrifugiert, abdekantiert und der verbleibende Rückstand verworfen. Zur Kristallisation wurde die erhaltene Lösung durch Abkühlen auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ gebracht.

Überraschenderweise konnten bei der Reaktion der lithiierten Lithiumbiphenyle mit den Lanthanoidchloriden nicht die erwarteten arylischen Komplexe erhalten werden, sondern ein benzylischer AT-Komplex, wie in Schema 2.13 dargestellt. Als Gegenion dient ein von vier THF-Molekülen umgebenes Lithiumkation.



Schema 2.13: Darstellung der benzylischen Komplexe **4a-d**. Ln = Pr, Sm, Gd, Tb.

Diese Reaktion wurde mit den meisten Seltenerdmetallen durchgeführt. Die Ergebnisse für Reaktionen mit Scandium (**3a,b**) sowie die der Lanthanoide Praseodym, Samarium, Gadolinium und Terbium **4a-d** werden im Folgenden beschrieben.

2.3.3. Strukturen der Scandiumverbindungen 3a und 3b

Struktur des Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium-tetrakis(2',4',6'-trimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)scandium(III) (3a)

Die Scandiumverbindung Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium-tetrakis(2',4',6'-trimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)scandium(III) (**3a**) wird, wie oben beschrieben, aus Heptan als kleine hellgelbe Kristalle gewonnen. Da die Qualität der röntgenographischen Messung nicht ausreichend war, kann von ihr nur auf die Zusammensetzung und die Konstitution des erhaltenen Komplexes geschlossen werden.

Das Scandiumatom ist von vier Mph-Substituenten umgeben, die wie vorgesehen über die ortho-Stellung mit dem Zentralteilchen verbunden sind. Als Gegenion zu diesem AT-Komplex dient ein Lithiumkation. Dieses ist von vier THF-Molekülen umgeben.

^{47}Sc ist das einzige natürliche Isotop des Scandiums und hat einen Spin von $\frac{7}{2}$. Das aus der Kopplung mit ^{13}C resultierende Multiplett sollte im ^{13}C -NMR nicht detektierbar sein, wie dies auch bei vergleichbaren Verbindungen der Fall ist.[108] Allerdings konnte bei 167,41 ppm ein Singulett im ^{13}C -Spektrum detektiert werden. Dies passt weder zur lithiierten Spezies, deren ipso-Kohlenstoffatom ein Signal bei 195,99 ppm in deuteriertem THF aufweist noch zum iodierten Edukt, dessen ipso-Kohlenstoffatom in C_6D_6 bei 146,7 ppm detektiert wird.[109]

Struktur des Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium-tetrakis(2',3',4',5',6'-pentamethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)scandium(III) (3b)

Im Gegensatz zur stark fehlgeordneten Scandiumverbindung **3a** konnte für Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium-tetrakis(2',3',4',5',6'-pentamethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)scandium(III) (**3b**) eine aussagekräftige röntgenographische Untersuchung durchgeführt werden und so die Struktur dieser Verbindung aufgeklärt werden. Aus Umsetzung von Scandium mit Quecksilber(II)chlorid in THF und anschließender Zugabe des lithiierten Pentamethylbiphenyls konnten kleine farblose Kristalle gewonnen werden. Die Festkörperstruktur zeigt ein von vier Pentamethylbiphenylsubstituenten verzerrt tetraedrisch umgebenes Scandiumion. Verbindung **3b** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{4}n2$ des tetragonalen Kristallsystems, was auch Tabelle 2.8 zu entnehmen ist. Als Gegenion dient ein von vier THF-Molekülen verzerrt tetraedrisch umgebenes Lithiumkation. Die Beiträge eines fehlgeordneten, kokristallisierten THF-Moleküls wurden durch die BYPASS-Methode [110] unter Benutzung der im Programmpaket PLATON [111] implementierten SQUEEZE-Routine eliminiert.

Die Bindungslänge Sc–C11 beträgt 2,266(3) Å. Dies liegt im oberen Bereich des von *Putzer* et al. hergestellten Triphenylbis(tetrahydrofuran)-scandium, das Sc–C Bindungslängen von 2,245(4) Å bis 2,266(4) Å aufweist.[112] Obwohl das Scandiumatom in Verbindung **3b** nur vier Substituenten hat, sind diese im Durchschnitt weiter entfernt. Dies liegt zum einen an dem hohen Platzbedarf der Pentamethylbiphenylsubstituenten und zum anderen am anionischen Charakter des Scandiumaryls. In den von *Lu* et al. hergestellten, ebenfalls vierfach koordinierten und nur an Kohlenstoff gebundenen Scandiumkomplexen (1,3-Bis-(2,6-dimethylphenyl)-2,3-dihydro-1H-imidazol-2-yliden)-tris((trimethylsilyl)methyl)-scan-

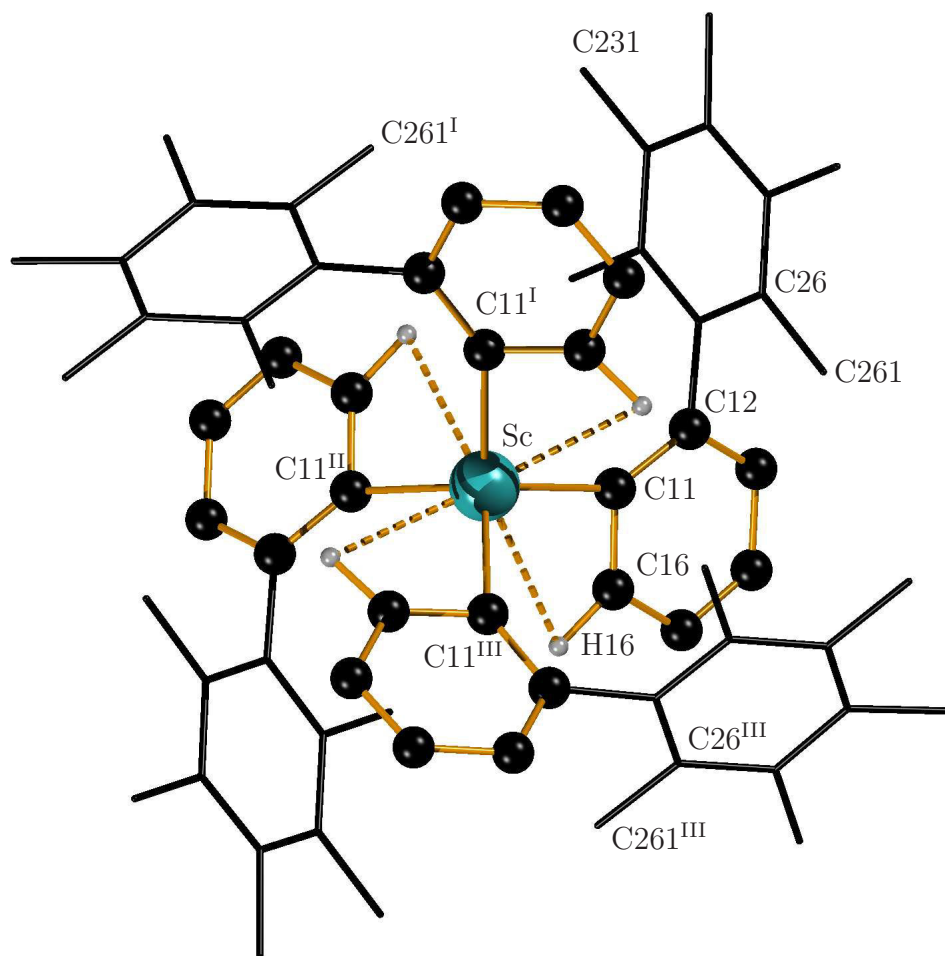


Abb. 2.22.: Festkörperstruktur des Anions in $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Sc}(\text{Pmph})_4]$ (**3b**). Der Übersicht halber wurden die meisten Wasserstoffatome nicht abgebildet und die Pentamethylbenzolreste vereinfacht dargestellt. Durch die folgenden Symmetrieoperationen werden gekennzeichnete Atome aus den ungekennzeichneten abgebildet: $1-y, x, 2-z$: I; $1-x, 1-y, z$: II; $y, 1-x, 2-z$: III.

dium(III) und (1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-2,3-dihydro-1H-imidazol-2-yliden)-tris(trimethylsilylmethyl)-scandium(III) sind die durchschnittlichen Bindungslängen mit 2,266 Å bzw. 2,196 Å gleich lang bzw. etwas verkürzt.[113] Die Sc–C Bindungslänge in Verbindung **3b** liegt etwas unterhalb der Summe der kovalenten Radien von Sc und sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff von 2,43 Å.[114]

Im Scandiatanion ist das Metallatom verzerrt tetraedrisch von den Kohlenstoffatomen C11, und den symmetrieäquivalenten Kohlenstoffatomen C11^I, C11^{II} und C11^{III} umgeben. Zwei der sechs C–Sc–C Bindungswinkel betragen $103,58(15)^\circ$, die anderen liegen bei $112,49(8)^\circ$.

Aufgrund des sterisch anspruchsvollen Liganden wird der große Pentamethylphenylrest aus dem Zentrum des Komplexes herausgedrückt. Dies äußert sich in stark unterschiedlichen Sc–C_{ipso}–C_{ortho}-Winkeln von $143,5(2)^\circ$ für Sc–C11–C12 und $100,1(2)^\circ$ für Sc–C11–C16. Aufgrund dieser stark unterschiedlichen Winkel verringert sich der Abstand zwischen

dem Scandiumatom und dem an C16 Wasserstoffatom auf nur 2,79(4) Å.

Die beiden Ebenen der Aromaten des Biphenyls stehen in einem Winkel von 85,9(9)° nahezu senkrecht zueinander.

Aufgrund der Begrenzung des Raumes um das kleine Scandiumatom nähern sich benachbarte Substituenten an. Die Zentren des an das Scandium gebundenen C₆H₄-Rings und des Pentamethylarylrestes des Nachbarsubstituenten liegen 4,25 Å auseinander. Die Distanz zwischen dem Kohlenstoffatom des Methylrests C231 und dem durch die Symmetrieoperation 1–y, x, 2–z erzeugten symmetrieäquivalenten Atom C261^I beträgt nur 3,70 Å. Der Abstand der dazugehörigen Wasserstoffatome H23B und H26A^I liegt bei 2,50 Å. Auf der anderen Seite des Pentamethylarylrestes wird der Platz durch den an das Scandiumatom gebundenen Aromaten des Nachbarbarsubstituenten begrenzt. Hier nähern sich das Kohlenstoffatom C16 und die Kohlenstoffatome des Pentamethylaryls an. Zum aromatischen Kohlenstoffatom C26^{III}, erzeugt durch die Symmetrieoperation y, 1–x, 2–z, beträgt der Abstand nur 3,68 Å. Zum an das C26^{III} gebundene Kohlenstoffatom C261^{III} beträgt er nur 3,60 Å. Die Distanzen zu den Wasserstoffatomen fallen entsprechend kürzer aus, die Distanz H16 → C261^{III} beträgt 2,81(3) Å, die Distanz zu dem an dieses Kohlenstoffatom gebundene H261B^{III} ist auf 2,22(3) Å verkürzt.

Zu seinen Nachbarn hat das Anion nur wenig Kontakte. Das Zentrum des an das Scandium gebundenen Aromaten ist 3,83(3) Å von einem der Wasserstoffatome eines an das Lithium gebundenen THFs entfernt. Das Zentrum des Pentamethylrests ist 2,97(2) Å von einem Wasserstoffatom eines weiteren an das gleiche Lithiumatom gebundenen THF-Moleküls, das durch die Symmetrieoperation 1–x, 2–y, z erzeugt wird, entfernt. Aus Symmetriegründen geschieht dies viermal im Anion.

Das Scandiat löst sich in THF nur mäßig, sodass zwar ein NMR-Spektrum gemessen werden konnte aber durch die geringe Konzentration lassen sich die Signale nicht genau zuordnen.

Aus den Umsetzungen der beiden Lithiumbiphenyle LiPmph oder LiMph mit Scandium(III)chlorid gehen AT-Komplexe hervor, deren Struktur aufgeklärt werden konnte. Eine C–H-Aktivierung bleibt bei den Scandiumverbindungen aus.

Tab. 2.8.: Ausgewählte Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Sc}(\text{Pmph})_4]$ (**3b**).

Summenformel	$\text{C}_{84}\text{H}_{108}\text{LiO}_4\text{Sc}$	Formeleinheiten	4
Molmasse	1233,6 g/mol	Daten / Parameter	23566 / 213
Temperatur	173(2) K	GOF	0,908
Kristallsystem	tetragonal	R1 (beobachtete Reflexe)	0,058
Raumgruppe	$P\bar{4}n2$	wR2 (alle Reflexe)	0,160

Metrik

a	14,9819(10) Å	α	90,00°
b	14,9819(10) Å	β	90,00°
c	20,081(2) Å	γ	90,00°
Zellvolumen	4507,2(7) Å ³		

Tab. 2.9.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Tetraarylsandiats $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Sc}(\text{Pmph})_4]$ (**3b**). Durch die folgenden Symmetrieoperationen werden gekennzeichnete Atome aus den ungekennzeichneten abgebildet: 1-y, x, 2-z: ^I; 1-x, 1-y, z: ^{II}; y, 1-x, 2-z: ^{III}; -0,5+y, 0,5+x, 1,5-z: ^{IV}; 1-x, 2-y, z: ^V; -0,5+y, 0,5+x, 1,5-z: ^{VI}; 1,5-y, 1,5-x, 1,5-z: ^{VII}.

Sc-C11	2,266(3) Å	Li-O31	1,942(2) Å
C11-Sc-C11 ^{II}	103,58(15)°	C11-Sc-C11 ^{III}	112,49(8)°
O31-Li-O31 ^{VII}	117,70(14)°	C12-C11-Sc	143,5(2)°
O31-Li-O31 ^V	106,05(15)°	O31-Li-O31 ^{VI}	105,00(13)°

2.3.4. Strukturen der Benzylverbindungen 4a–d

Struktur des Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium-tetrakis((4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methyl)praseodym(III)(4a)

Im Gegensatz zu dem leichten Homologen Scandium bildet das Produkt aus der Umsetzung von lithiiertem Mph und Praseodym(III)chlorid aus Toluol auskristallisierende rötliche Kristalle. Eine Einkristallstrukturbestimmung dieser ergab ein von vier Mph*-Substituenten umgebenes Praseodymion. Als Gegenion dient ein, von vier teils fehlgeordneten THF-Molekülen umgebenes, Lithiumkation. Das Kristallsystem ist trigonal und weist die chirale Raumgruppe $P3_2$ auf, siehe Tabelle 2.10. Zu seinen Nachbarkationen weist

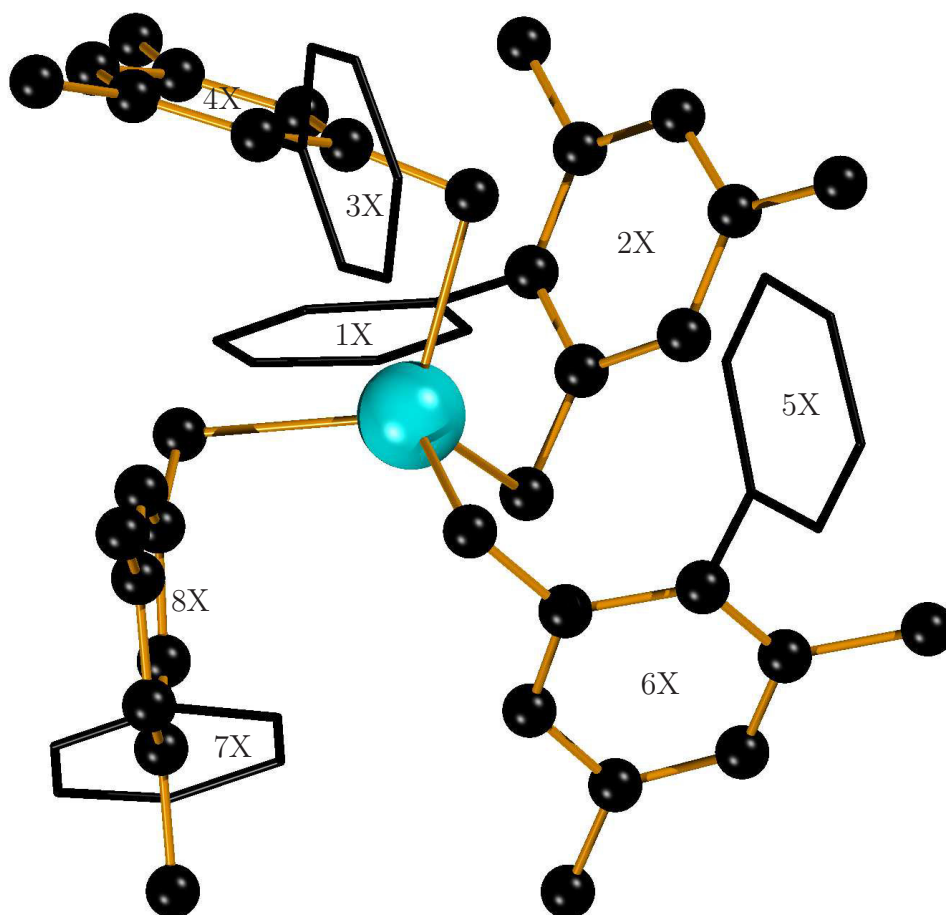


Abb. 2.23.: Anion der Tetrabenzylverbindung $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Pr}(\text{Mph}^*)_4]$ (**4a**). Darstellung ohne Wasserstoffatome mit vereinfachten Phenylresten.

das Anion mehrere π -Wechselwirkungen zu Wasserstoffatomen der THF-Substituenten auf. Das Zentrum des Aromaten 5X befindet sich zu dem Wasserstoffatom H40I^I, erzeugt durch die Symmetrieoperation $2-y, 1+x-y, -\frac{1}{3}+z$, in einer Distanz von 2,75(1) Å. Mit jeweils 2,81(1) Å nähern sich die Aromaten 2X und das Wasserstoffatom H20H^{II}, erzeugt durch die Symmetrieoperation $2-y, 2+x+y, -\frac{1}{3}+z$, sowie 8X und H10B^{III}, erzeugt durch $-x, y, z, \text{an}$.

Zu den anionischen Nachbarn gibt es nur schwache π -Wechselwirkungen.

Praseodym hat in der Oxidationsstufe +3 einen Ionenradius von 99,0 pm.[2] Bei großen Ionen wie den Lanthanoiden ist eine geringe Zahl an Substituenten nur möglich, wenn diese mehrzählig oder, wie in diesem Fall, sperrig sind. Wie in Abb. 2.23 zu sehen, ist das Kation von vier, über Methylengruppen gebundene Substituenten umgeben. Diese bilden ein verzerrtes Tetraeder. Auffällig sind auch die Bindungswinkel zwischen Pr-CH₂-C_{ipso}, die teils kleiner als 90° sind. Bei Betrachtung des Ausschnitts um das zentrale Kation fällt auf, dass sich die ipso-Kohlenstoffatome dem Praseodymion stark annähern.

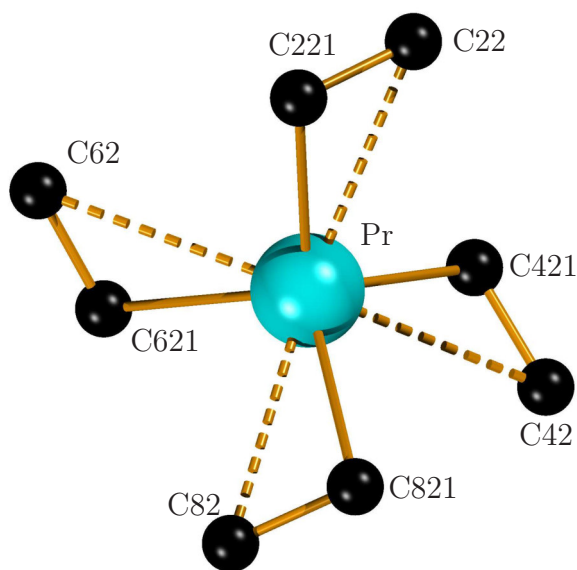
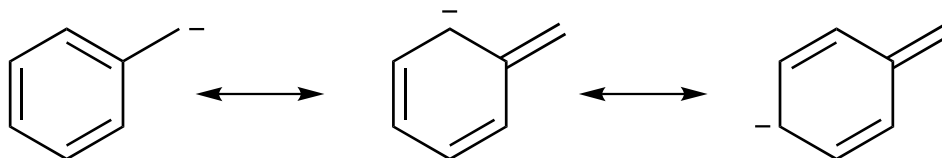


Abb. 2.24.: Ansicht auf das Zentrum des Anions in [Li(thf)₄][Pr(Mph*)₄].

Aus der Summe beider, 2,76 Å bzw. 2,79 Å, sollte sich die Bindungslänge der Partner ergeben. Die Bindungen zu den benzylicchen Kohlenstoffatomen sind etwas gestaucht, die Bindungslängen zu den ipso-Kohlenstoffen sind nur wenig länger. Aufgrund dieser kurzen Distanzen ist davon auszugehen, dass auch die Bindungswinkel stark gestaucht sind. So liegen die Winkel Pr-CH₂-C_{ipso} zwischen 87,9(6)° und 94,2(7)°. Da die Mph'-Substituenten sehr sperrig sind, kann das Praseodymatom nur durch die zusätzlichen η^1 - π -Aren-Wechselwirkungen seine Koordinationssphäre absättigen. Für weitere Donorsolventien bzw. Substituenten wie z.B. THF ist kein Platz. An den Arylringen, die an die CH₂-Gruppen gebunden sind, ist eine leichte Deformation zu erkennen. So schwanken die Bindungslängen in den Mesityleinheiten zwischen 1,366(15) Å und 1,462(16) Å. Die aromatischen Bindungswinkel C-C_{ipso}-C betragen 114,5(11)° bis 116,3(11)°. In freiem Mesitylen betragen die Bindungslängen 1,401(2) Å im Aromaten und 1,509(2) Å zwischen dem aromatischen Kohlenstoff zum Kohlenstoff der Methylgruppe. Der Bindungswinkel im Aromaten, der das Kohlenstoffatom umschließt, an dem eine der Methylgruppen gebunden

Wie vorab angeführt, ist das Praseodymion von vier Substituenten umgeben, die ein verzerrtes Tetraeder bilden. Die sechs Winkel liegen zwischen 93,4(3)° für den Winkel C421-Pr-C621 und 118,1(4)° für C221-Pr-C421. Zu den benzylicchen Kohlenstoffatomen variieren die vier Pr-C-Bindungslängen zwischen 2,557(11) Å und 2,601(12) Å, was Tabelle 2.11 zu entnehmen ist. Durch vier zusätzliche η^1 -Wechselwirkungen zwischen dem Kation und dem π -System des Aromaten, gestrichelt dargestellt in Abb. 2.24, kommt es zu der Verkleinerung der Winkel und der Annäherung der ipso-Kohlenstoffe an das Zentralatom. Die Abstände dieser, nicht durch eine σ -Bindung an das Zentrum gebundenen Kohlenstoffatome, betragen nur 2,902(10) Å bis 3,028(10) Å. Praseodym weist einen Kovalenzradius von 2,03 Å auf, sp²-hybridisierter Kohlenstoff 0,73 Å und sp³-hybridisierter Kohlenstoff 0,76 Å. [114]

ist, beträgt $118,2(2)^\circ$. [115] Durch Mesomerie kann die negative Ladung des benzyliischen Kohlenstoffs teilweise auf das aromatische System übertragen werden, wie in Schema 2.14 dargestellt. Ein Indiz dafür ist z.B. eine verkürzte $\text{CH}_2\text{-C}_{\text{ipso}}$ Bindung, da diese einen partiellen Doppelbindungscharakter aufweist. Die Bindungslängen liegen zwischen $1,416(14)$ Å und $1,451(15)$ Å, was einen klaren Unterschied zum Mesitylen mit $1,509(2)$ Å aufweist und somit auf den oben genannten Doppelbindungscharakter hindeutet



Schema 2.14: Mesomere Grenzstrukturen eines Benzylanions.

Jeweils zwei der vier Phenylreste weisen in die gleiche Richtung. Es ist auffällig, dass jeweils zwei annähernd parallel sind. So sind die Zentren der Ringe 1X und 7X $5,28$ Å voneinander entfernt und die Aromaten stehen in einem Winkel von $6,8(4)^\circ$ zueinander. Die Ringe 3X und 5X haben einen Abstand von $5,39$ Å und sind um $11,31(5)^\circ$ verkippt. Auch die interplanaren Winkel zwischen den benzyliischen C_6H_2 -Ringen und den Phenylringen sind jeweils ähnlich. 3X und 4X sind um $67,4(3)^\circ$ verdreht, 5X und 6X um $68,0(3)^\circ$. 1X und 2X stehen in einem Winkel von $84,2(4)^\circ$ zueinander, ähnlich dem von 7X und 8X mit $83,3(3)^\circ$.

Dank der sperrigen Substituenten kommt es zu einer Abweichung in der Verbindungsachse der Aromaten in den Biphenylen. Ohne äußere Einflüsse müssten diese einen Verbindungswinkel von 180° aufweisen, jedoch werden die Phenylreste aus dem Zentrum nach außen gedrückt. Der kleinste Bindungswinkel zwischen den Ebenen 3X und 4X (C31–C41...C44) beträgt $172,6(8)^\circ$, der größte ist zwischen 7X und 8X (C81–C71...C74) mit $176,1(9)^\circ$ zu finden.

Das $^1\text{H-NMR}$ in deuteriertem THF zeigt Verschiebungen von $\delta = -45,94$ ppm bis $\delta = 36,55$ ppm, wie in Abbildung 2.25 zu sehen. Aufgrund der paramagnetischen Natur des Zentralteilchens lassen sich die Signale nicht eindeutig zuordnen. Auffällig ist im $^7\text{Li-NMR}$ die Verschiebung von $\delta -29,94$ ppm, was auf einen engen Kontakt der Ionen in Lösung hindeutet.

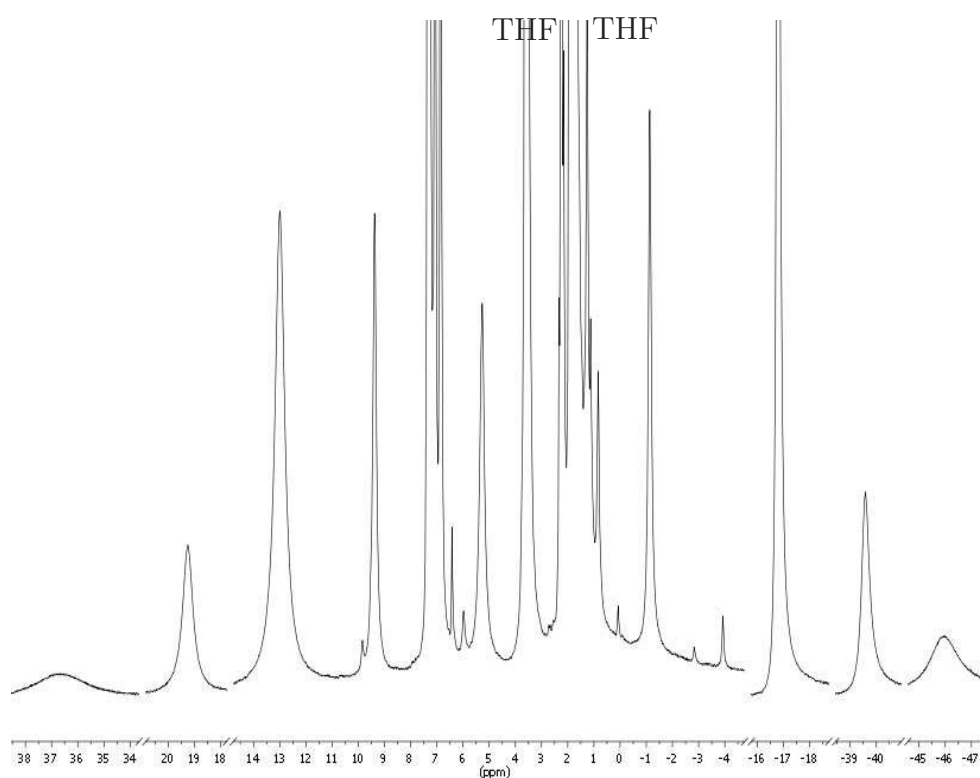


Abb. 2.25.: ^1H -NMR der Verbindung **4a** in deuteriertem THF.

Tab. 2.10.: Ausgewählte Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Pr}(\text{Mph}^*)_4]$ (**4a**).

Summenformel	$\text{C}_{76}\text{H}_{92}\text{LiO}_4\text{Pr}$	Formeleinheiten	3
Molmasse	1217,35 g/mol	Daten / Parameter	12393 / 801
Temperatur	173(2) K	GOF	0,648
Kristallsystem	trigonal	R1 (beobachtete Reflexe)	0,056
Raumgruppe	$P3_2$	wR2 (alle Reflexe)	0,114

Metrik

a	13,3249(3) Å	α	90,00°
b	13,3249(3) Å	β	90,00°
c	31,6835(16) Å	γ	120,00°
Zellvolumen	4871,8(3) Å ³		

Tab. 2.11.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Benzylverbindung [Li(thf)₄][Pr(Mph*)₄] (**4a**).

Pr–C221	2,601(12) Å	Pr–C421	2,573(11) Å
Pr–C621	2,557(11) Å	Pr–C821	2,579(13) Å
Pr–C22	2,916(10) Å	Pr–C42	3,028(10) Å
Pr–C62	3,024(10) Å	Pr–C82	2,902(10) Å
C22–C221	1,418(13) Å	C42–C421	1,421(15) Å
C62–C621	1,451(15) Å	C82–C821	1,416(14) Å
C221–Pr–C821	98,0(3)°	C421–Pr–C621	93,4(3)°
C421–Pr–C821	115,0(4)°	C621–Pr–C821	118,1(4)°
C22–C221–Pr	87,9(6)°	C42–C421–Pr	94,2(7)°
C62–C621–Pr	93,9(6)°	C82–C821–Pr	88,2(7)°
C221–Pr–C421	118,1(4)°	C221–Pr–C621	115,8(4)°

Struktur des Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium-tetrakis((4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methyl)samarium(III) (4b)

Wie das Praseodymion in der Struktur von **4a** ist das Samariumion von vier Mph'-Substituenten umgeben. Der Komplex $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Sm}(\text{Mph}^*)_4]$ kristallisiert, wie sich röntgenographisch feststellen lässt, in der trigonalen Raumgruppe $P3_2$, wie aus Tabelle 2.12 zu entnehmen ist. Als Gegenion fungiert auch hier wieder ein von vier, teils fehlgeordneten THF-Molekülen umgebenes Lithiumion. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu **4a** wird hier auf eine Gesamtabbildung verzichtet.

Zu zwei der $\text{Li}(\text{thf})_4^+$ -Kationen gibt es schwache C-H... π -Aren-Wechselwirkungen. Die Massezentren der Aromaten 5X und 8X nähern sich den Wasserstoffatomen H40I^I, erzeugt durch die Symmetrieoperation $2-y, 1+x-y, -\frac{1}{3}+z$, auf 2,73(1) Å und H10B^{II}, erzeugt durch $-1+x, y, z$, auf 2,87(1) Å an. Zu den Anionen gibt es nur wenige schwache π -Wechselwirkungen.

Auch Samarium(III) erreicht diese geringe Koordinationszahl nur mit sperrigen Substituenten. Das mit 95,8 pm [2] im Vergleich zu Praseodym(III) etwas kleinere Samarium(III)ion ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die sechs Bindungswinkel des Tetraeders belaufen sich auf 96,8(2)° bis 117,3(3)°, die vier Längen zwischen der CH₂-Gruppe und dem Samariumion liegen zwischen 2,523(7) Å und 2,543(9) Å, wie aus Tabelle 2.13 zu entnehmen. Auch in dieser Verbindung sind, wie in der Praseodymverbindung **4a**, die vier Bindungswinkel Sm-CH₂-C_{ipso} spitzer, wie in Abbildung 2.26 dargestellt. Sie liegen zwischen 89,1(5)° und 97,3(5)°.

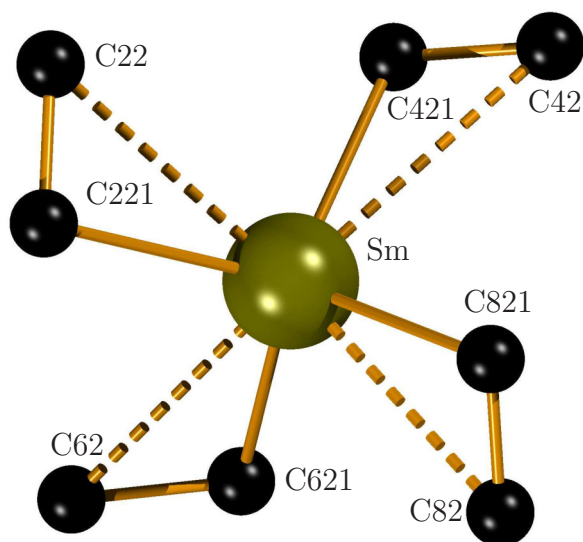


Abb. 2.26.: Ansicht auf das Zentrum des Anions in $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Sm}(\text{Mph}^*)_4]$.

Die ipso-Kohlenstoffatome sind näher an das Metallzentrum gerückt. So betragen diese Abstände nur 2,875(7) Å bis 3,060(7) Å. Auch hier gibt es vier η^1 -Wechselwirkungen zu den ipso-Kohlenstoffatomen. Der Kovalenzradius von Samarium beträgt 1,98 Å, womit eine Sm-C_{sp³}-Bindung 2,74 Å lang sein müsste.[114] Allerdings ist die Sm-CH₂-Bindung bis zu 0,19 Å kürzer.

Durch Mesomerie (siehe Schema 2.14) wird die negative Ladung auf den Aromaten verteilt und der Abstand CH₂-C_{ipso} verringert sich auf 1,386(10) Å bis 1,438(10) Å (Mittelwert 1,413 Å für die Abstände C_{n2}-C_{n21}; n = 2, 4, 6, 8). Die Abstände C_{n4}-C_{n41} und C_{n6}-C_{n61} zu den Methyl-Kohlenstoffatomen sind dagegen mit einem Mittelwert von 1,516 Å deutlich länger. Auch die an das Samariumion gebundenen Aromaten sind davon betroffen. Die Bindungswinkel CH-C_{ipso}-

CH belaufen sich auf $113,7(7)^\circ$ bis $117,0(7)^\circ$. In diesem Ion weisen auch zwei der Phenylreste in die jeweils gleiche Richtung und sind annähernd parallel. Die Zentren der Ringe 7X und 1X sind mindestens $5,299(2)$ Å voneinander entfernt und die Aromaten sind um $4,69(13)^\circ$ gegeneinander verkippt. 5X und 3X haben einen Abstand von $5,360(1)$ Å und sind um $9,4(2)^\circ$ verdreht. Auch in diesem Ion werden die Phenylsubstituenten nach außen gedrückt. Die Winkel variieren zwischen $175,5(5)^\circ$ für C41–C31...C34 und $178,8(5)^\circ$ für C21–C11...C14.

An der Verbindung **4b** konnten keine NMR-spektroskopischen Messungen durchgeführt werden.

Tab. 2.12.: Ausgewählte Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Sm}(\text{Mph}^*)_4]$ **4b**.

Summenformel	$\text{C}_{76}\text{H}_{92}\text{LiO}_4\text{Sm}$	Formeleinheiten	3
Molmasse	1226,79 g/mol	Daten / Parameter	15501 / 801
Temperatur	213(2) K	GOF	0,876
Kristallsystem	trigonal	R1 (beobachtete Reflexe)	0,061
Raumgruppe	$P3_2$	wR2 (alle Reflexe)	0,128

Metrik

a	$13,3327(4)$ Å	α	$90,00^\circ$
b	$13,3327(4)$ Å	β	$90,00^\circ$
c	$32,011(2)$ Å	γ	$120,00^\circ$
Zellvolumen	$4927,9(4)$ Å ³		

Tab. 2.13.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Sm}(\text{Mph}^*)_4]$ (**4a**).

Sm–C221	2,538(9) Å	Sm–C421	2,523(7) Å
Sm–C621	2,526(7) Å	Sm–C821	2,543(9) Å
Sm–C22	2,875(7) Å	Sm–C42	3,053(7) Å
Sm–C62	3,060(7) Å	Sm–C82	2,884(7) Å
C22–C221	1,386(10) Å	C42–C421	1,430(10) Å
C62–C621	1,438(10) Å	C82–C821	1,399(10) Å
C221–Sm–C421	117,2(3)°	C221–Sm–C621	113,4(3)°
C221–Sm–C821	100,8(3)°	C421–Sm–C621	96,8(2)°
C421–Sm–C821	112,3(3)°	C621–Sm–C821	117,3(3)°
C22–C221–Sm	89,2(5)°	C42–C421–Sm	97,3(5)°
C62–C621–Sm	97,2(5)°	C82–C821–Sm	89,1(5)°

Struktur des Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium-tetrakis((4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methyl)gadolinium(III) (4c)

Im Gegensatz zu den beiden vorangegangenen Benzylkomplexen **4a** und **4b** kristallisiert $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Gd}(\text{Mph}^*)_4]$ in der trigonalen Raumgruppe $P3_1$, wie aus Tabelle 2.14 zu entnehmen ist. Das Gadoliniumion ist auch hier verzerrt tetraedrisch von Mph^* -Liganden koordiniert.

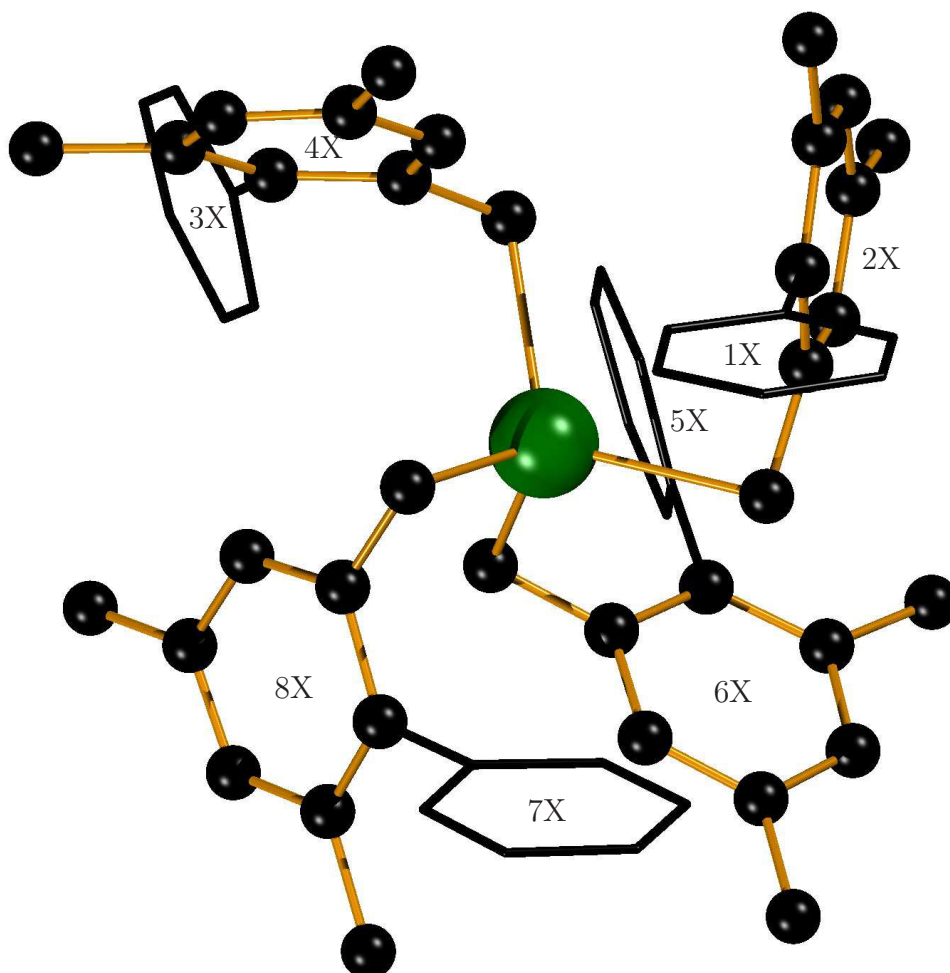


Abb. 2.27.: Anion der Tetrabenzylverbindung $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Gd}(\text{Mph}^*)_4]$ (**4c**). Darstellung ohne Wasserstoffatome mit vereinfachten Phenylresten.

Die Zentren zweier Aromaten dieses Komplexes kommen Wasserstoffatomen der THF-Substituenten auf jeweils $2,81(1)$ Å nahe: Der Wasserstoff $\text{H}10\text{H}^{\text{I}}$, erzeugt durch die Symmetrieeoperation $-1+x, -1+y, z$ und der Aromat 2X , sowie Wasserstoff $\text{H}20\text{B}^{\text{II}}$, erzeugt durch die Symmetrieeoperation $-x+y, 2-x, -\frac{1}{3}+z$.

Die vier benzyllischen Kohlenstoffatome sind $2,494(7)$ Å bis $2,513(8)$ Å vom Gadoliniumion entfernt und bilden durch die Bindungswinkel von $99,4(2)^\circ$ bis $117,3(2)^\circ$ das verzerrte Polyeder, wie in Abb. 2.27 zu erkennen und aus Tabelle 2.15 zu entnehmen. Die geringe Zahl der Substituenten um das $93,8$ pm große Gadolinium(III)ion ist auch hier

nur mit der Größe der Mph'-Substituenten zu erklären.[2]

Durch die η^1 -Wechselwirkungen zwischen den ipso-Kohlenstoffen des Benzylringes und dem Gadoliniumion verkürzen sich die Abstände dieser auf 2,879(7) Å bis 3,100(7) Å. Da Gadolinium einen Kovalenzradius von 1,96 Å hat, sollten die Bindungen ca. 2,71 Å bzw. 2,73 Å lang sein.[114] Die Bindungen zu den CH₂-Gruppen sind ca. 0,16 Å kürzer, die zu den ipso-Kohlenstoffen 0,2 Å bis 0,36 Å länger. Entsprechend spitzer sind auch die vier Gd-CH₂-C_{ipso} Bindungswinkel, mit Werten von 89,7(5)° bis 100,4(4)°. Durch die teilweise Delokalisierung der Ladung (Schema 2.14) werden die vier CH₂-C_{ipso}-Bindungen auf

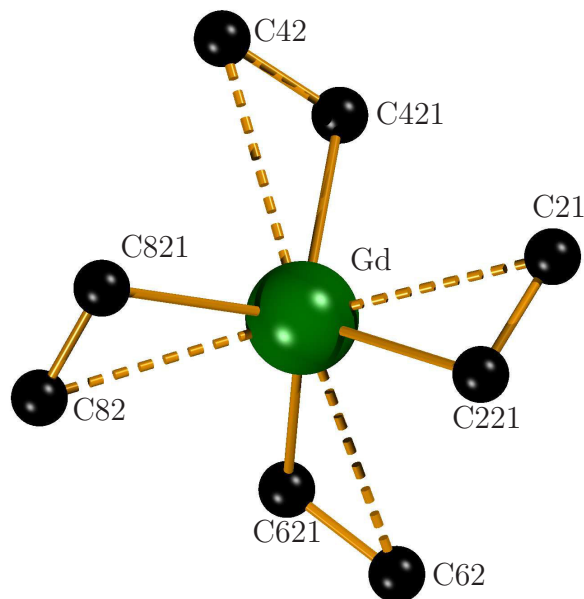


Abb. 2.28.: Ansicht auf das Zentrum des Anions in $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Gd}(\text{Mph}^*)_4]$.

1,418(9) Å bis 1,447(10) Å verkürzt. Die aromatischen Ringe werden dadurch leicht verzerrt. Die CH-C_{ipso}-CH-Winkel betragen 115,2(7)° bis 117,3(8)°. Auch in dieser Variante des Komplexes weisen je zwei Phenylreste in die gleiche Richtung. 1X und 7X sind 5,295(1) Å voneinander entfernt und um 4,8(2)° gegeneinander verkippt. Die beiden anderen Arenringe, 3X und 5X, sind um den Winkel von 8,6(2)° gegeneinander verdreht und 5,328(1) Å voneinander entfernt. Die unterschiedliche Orientierung der Arenringe läßt sich auch an den interplanaren Winkeln Ebene1/Ebene2 von 87,0° und 87,4° für 1X/2X und 7X/8X bzw. 64,4° und 64,3° für 3X/4X und 5X/6X ablesen. Aufgrund der sterischen Überfrachtung werden die Phenylreste der Benzylsubstituenten aus dem Zentrum des Komplexes herausgedrückt. Der Bindungswinkel zwischen den beiden verbundenen Aromaten sollte 180° betragen, allerdings weichen alle vier Winkel in einem Bereich von 176,5(6)° für C61-C51...C54 bis 178,0(6)° für (C81-C71...C74) davon ab.

Gadolinium(III) ist stark paramagnetisch und wird wegen dieser Eigenschaft bei der Magnetresonanztomographie als Kontrastmittel eingesetzt. Es verkürzt die Relaxationszeit der Protonen. Aus diesem Grund sind NMR-Messungen des Gadoliniumkomplexes **4c** wenig aussagekräftig.

Das ¹H-NMR zeigt ein scharfes Singulett bei $\delta = 7,12$ ppm. Darüber hinaus gibt es mehrere breite Singuletts. Eines bei $\delta = 31,52$ ppm erstreckt sich von ca. 28,43 ppm bis 35,53 ppm. Zwei weitere bei 26,84 ppm und 5,30 ppm.

Es konnte kein aussagekräftiges ¹³C-Spektrum aufgenommen werden.

Das ⁷Li-NMR weist eine Verschiebung von $\delta = 0,82$ ppm auf.

Tab. 2.14.: Ausgewählte Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Gd}(\text{Mph}^*)_4]$ (**4c**).

Summenformel	$\text{C}_{76}\text{H}_{92}\text{GdLiO}_4$	Formeleinheiten	3
Molmasse	1233,69 g/mol	Daten / Parameter	12673 / 819
Temperatur	173(2) K	GOF	0,819
Kristallsystem	trigonal	R1 (beobachtete Reflexe)	0,051
Raumgruppe	$P3_1$	wR2 (alle Reflexe)	0,101

Metrik

a	13,2621(2) Å	α	90,00°
b	13,2621(2) Å	β	90,00°
c	32,1333(8) Å	γ	120,00°
Zellvolumen	4894,52(16) Å ³		

Tab. 2.15.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Gd}(\text{Mph}^*)_4]$ (**4c**).

Gd–C221	2,510(8) Å	Gd–C421	2,496(7) Å
Gd–C621	2,494(7) Å	Gd–C821	2,513(8) Å
Gd–C22	2,892(6) Å	Gd–C42	3,1000(7) Å
Gd–C62	3,096(7) Å	Gd–C82	2,879(7) Å
C22–C221	1,429(9) Å	C42–C421	1,447(10) Å
C62–C621	1,439(9) Å	C82–C821	1,418(9) Å
C221–Gd–C421	116,6(2)°	C221–Gd–C621	111,5(3)°
C221–Gd–C821	101,9(2)°	C421–Gd–C621	99,4(2)°
C421–Gd–C821	110,9(3)°	C621–Gd–C821	117,3(2)°
C22–C221–Gd	90,2(5)°	C42–C421–Gd	100,3(4)°
C62–C621–Gd	100,4(4)°	C82–C821–Gd	89,7(5)°

Struktur des Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium-tetrakis((4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methyl)terbium(III) (4d)

Als letzte der vier isotypen Benzylverbindungen wird hier die Kristallstruktur des Tetrakis- (tetrahydrofuran)lithium-tetrakis((4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methyl)terbium(III) besprochen.

Wie sich aus den Daten der Kristallstrukturanalyse zeigt, kristallisiert es in der Raumgruppe $P3_2$, siehe Tabelle 2.16, und hat zu den Nachbarionen nur schwache Wechselwirkungen, mit Ausnahme dreier Kontakte zwischen Aromaten des Anions und THF-Liganden der umgebenen Kationen. Das Zentrum des Aromaten 5X und das Wasserstoffatom H40J^I, erzeugt durch die Symmetrioperation $2-x, 1+x-y, \frac{1}{3}+z$, nähern sich auf 2,80(1) Å an. Ebenso verhält es sich mit den Aromaten 2X und 8X und den Wasserstoffatomen H20H^{II}, erzeugt durch die Symmetrioperation $2-y, 2+x-y, \frac{1}{3}+z$, bzw. H10B^{III}, $-1+x, y, z$, die jeweils 2,81(1) Å vom Massezentrum der Aromaten entfernt sind.

Vier Mph'-Substituenten sind verzerrt tetraedrisch um das Zentralteilchen angeordnet. Als Gegenion dient ein, von vier teils fehlgeordneten THF-Molekülen koordiniertes, Lithiumkation. Da die Verbindungen 4a–d isotyp sind, wird auch hier auf eine Abbildung des gesamten Anions verzichtet.

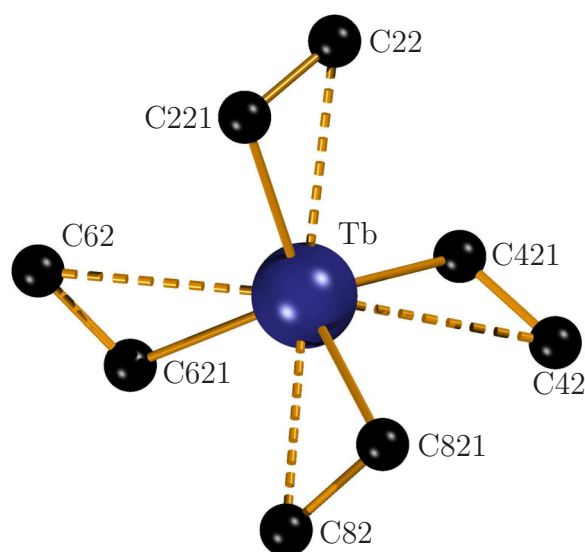


Abb. 2.29.: Ansicht auf das Zentrum des Anions in $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Tb}(\text{Mph}^*)_4]$.

0,38 Å oberhalb der Kovalenzradien liegt.[114] Die vier Winkel zwischen Terbiumion, benzylichem Kohlenstoff und dem ipso-Kohlenstoff sind entsprechend auf 89,6(3)° bis 100,8(3)° gestaucht.

An den $\text{CH}-\text{CH}_{\text{ipso}}-\text{CH}$ -Winkeln 115,9(4)° bis 116,9(4)° ist die Deformation des Aromaten zu erkennen. Die Bindungen zwischen ipso-Kohlenstoffen und Methylengruppen

Wie in Abb. 2.29 zu sehen, bilden die Substituenten ein verzerrtes Tetraeder. Die C–Tb–C Bindungswinkel belaufen sich auf 98,33(13)° bis 117,59(15)°, die vier Tb–C Bindungslängen zu den benzylichen Kohlenstoffatomen liegen zwischen 2,467(4) Å und 2,491(5) Å, wie aus Tabelle 2.17 hervorgeht. Das Terbium(III)ion ist mit 92,3 pm das kleinste Zentralion dieser isotypen Reihe.[2] Der Kovalenzradius beträgt 1,94 Å, womit die Bindung zum benzylichen Kohlenstoff 2,70 Å betragen sollte. Allerdings sind diese vier Bindungen, deren Längen 2,467(4) Å bis 2,492(5) Å betragen, etwas gestaucht. Zu den ipso-Kohlenstoffatomen gibt es wiederum sekundäre $\eta^1-\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Kation und dem π -System des Aromaten. Dadurch verkürzen sich die Abstände zu den vier ipso-Kohlenstoffatomen auf 2,866(4) Å bis 3,081(4) Å, was 0,13 Å bzw.

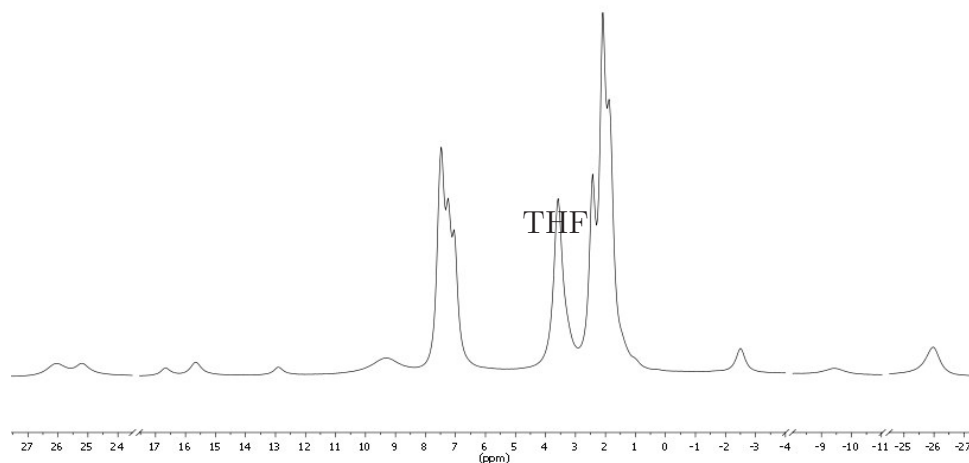


Abb. 2.30.: ^1H -NMR der Verbindung **4d** in deuteriertem THF.

sind mit 1,423(6) Å bis 1,453(6) Å verkürzt.

Jeweils zwei der Phenylreste weisen in dieselbe Richtung und sind annähernd parallel. So sind die Ringe 3X und 5X 5,344(1) Å voneinander entfernt und um 8,8(1)° verkippt. 1X und 7X sind 5,299(1) Å voneinander entfernt und weisen einen Winkel von 4,6° auf.

Auch die Ebenen der Aromaten in den Biphenylen sind jeweils ähnlich verdreht. Die Ebenen der Aromaten 1X und 2X weisen mit 87,3(1)° einen ähnlichen Winkel wie die Aromaten 7X und 8X mit 87,0(1)° auf. Gleiches gilt für die Ebenen 3X und 4X mit 63,6(1)° sowie 5X und 6X mit 63,6(1)°.

Durch den sterischen Anspruch werden die Benzolringe aus dem Zentrum des Anions herausgedrückt. Die Winkel betragen dabei 176,3(3)° für C61–C51···C54 bis 178,4(3)° für C21–C11···C14.

Das ^1H -NMR in deuteriertem THF zeigt Verschiebungen von $\delta = -25,98$ ppm bis $\delta = 25,62$ ppm, wie in Abbildung 2.30 zu sehen. Es zeigt sich, dass die paramagnetischen Eigenschaften des Terbiumions die NMR Resonanzen zu stark beeinflussen, so dass eine Zuordnung der Signale nicht möglich ist.

Im ^7Li -NMR beträgt die Verschiebung des Lithiumions $\delta = -0,86$ ppm.

Tab. 2.16.: Ausgewählte Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Tb}(\text{Mph}^*)_4]$ (**4d**).

Summenformel	$\text{C}_{76}\text{H}_{92}\text{TbLiO}_4$	Formeleinheiten	3
Molmasse	1235,36 g/mol	Daten / Parameter	15351 / 801
Temperatur	173(2) K	GOF	0,971
Kristallsystem	trigonal	R1 (beobachtete Reflexe)	0,045
Raumgruppe	$P3_2$	wR2 (alle Reflexe)	0,081

Metrik

a	13,2532(2) Å	α	90,00°
b	13,2532(2) Å	β	90,00°
c	32,0498(11) Å	γ	120,00°
Zellvolumen	4875,3(2) Å ³		

Tab. 2.17.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Tb}(\text{Mph}^*)_4]$ (**4d**).

Tb–C221	2,491(5) Å	Tb–C421	2,467(4) Å
Tb–C621	2,475(4) Å	Tb–C821	2,492(5) Å
Tb–C22	2,866(4) Å	Tb–C42	3,076(4) Å
Tb–C62	3,081(4) Å	Tb–C82	2,866(4) Å
C22–C221	1,423(6) Å	C42–C421	1,431(6) Å
C62–C621	1,453(6) Å	C82–C821	1,431(6) Å
C221–Tb–C421	117,59(15)°	C221–Tb–C621	112,24(15)°
C221–Tb–C821	100,19(14)°	C421–Tb–C621	98,33(13)°
C421–Tb–C821	112,04(16)°	C621–Tb–C821	117,44(14)°
C22–C221–Tb	89,9(3)°	C42–C421–Tb	100,8(3)°
C62–C621–Tb	100,1(3)°	C82–C821–Tb	89,6(3)°

2.3.5. Vergleich der Kristallstrukturen der Benzylverbindungen 4a–d

Trotz der augenscheinlichen Ähnlichkeit der isotypen Verbindungen **4a–d** ergeben sich leichte Unterschiede zwischen ihnen. Diese entstehen durch den abnehmenden Ionenradius des Praseodym(III) mit 99,0 pm bis Terbium(III) mit 92,3 pm.

Das Kristallsystem aller vier vermessenen Kristalle ist trigonal. **4a**, **4b** und **4d** kristallisieren in der Raumgruppe $P3_2$, **4c** dagegen in $P3_1$. Beide Raumgruppen unterscheiden sich nur durch die absolute Struktur der kristallisierten Moleküle.

Je schwerer die Seltenerdmetallionen werden, desto kleiner wird der Ionenradius, dem allgemeinen Trend innerhalb einer Periode des Periodensystems folgend. Da die Oxidationszahlen und die Valenzorbitale aller vier Lanthanoidionen nahezu gleich sind, sind die Unterschiede der Komplexe allein der Größenänderung geschuldet.

So sinkt der durchschnittliche Abstand zwischen Zentralteilchen und dem Kohlenstoffatom der CH₂-Gruppe von 2,58 Å beim Praseodym, über 2,53 Å und 2,50 Å beim Samarium bzw. Gadolinium auf nur noch 2,48 Å beim Terbium. Allerdings bleiben die durchschnittlichen Abstände zwischen ipso-Kohlenstoffatomen und dem Lanthanoidion mit ca. 2,97 Å annähernd gleich. Jeweils zwei dieser Abstände sind etwas kürzer als die anderen beiden, wie in Tabelle 2.18 dargestellt. Die beiden kürzeren Abstände verkürzen sich zwar mit steigender Ordnungszahl des Zentralteilchens, dafür verlängern sich aber gleichzeitig die längeren Abstände in gleichem Maße.

Bei den Bindungswinkeln ist dieser Effekt noch deutlicher. Die durchschnittlichen Bindungswinkel steigen sogar von ca. 91° für Pr³⁺-CH₂-C_{ipso} auf 95° für Tb³⁺-CH₂-C_{ipso}. Auch hier sind jeweils zwei Winkel deutlich spitzer als die beiden anderen. Aus Tabelle 2.19 wird ersichtlich, dass sich nicht nur der durchschnittliche Bindungswinkel vergrößert, sondern auch alle absoluten Bindungswinkel. Eine Ausnahme bilden die nur 1,5 pm unterschiedlich großen Terbium- und Gadoliniumionen, über die sich innerhalb der dreifachen Standardabweichung nur wenig über die Bindungswinkel aussagen lässt.

Durch die Größe der Substituenten wird das Zentralteilchen von der Umgebung so abgeschirmt, dass kein Platz für weitere Donorsolventien bzw. Substituenten ist. Dem Zentralteilchen stehen nur die benzyllischen Substituenten zur Verfügung, um seine Koordinationssphäre abzusättigen. Dieser bietet dazu lediglich eine η¹-Wechselwirkung zum π-System des Aromaten. Durch diese elektrostatische Anziehung zwischen den π-Elektronen und dem Kation verkürzt sich der Abstand zum ipso-Kohlenstoff. Damit muss zwangsläufig der Winkel Ln³⁺-CH₂-C_{ipso} spitzer werden. Da die Kationen in dieser homologen Reihe immer kleiner werden, wird auch die Bindung zu den benzyllischen Kohlenstoffatomen immer kürzer. Der Substituent bleibt aber der gleiche und somit gleich groß. Die Abstände zum aromatischen Kohlenstoffatom müssen sich ebenfalls verkleinern. Da sich die Substituenten um das sterisch stark beanspruchte Zentralteilchen abstoßen und sich zwei Abstände verkleinern, müssen sich die anderen beiden vergrößern, sodass, wie oben angesprochen, im Durchschnitt der Abstand etwa gleich bleibt.

In einem System, in dem der Platz keine Rolle spielt, müssten die Bindungswinkel bei Verkleinerung oder Vergrößerung der Bindungsverhältnisse etwa gleich groß bleiben. In diesem Fall vergrößern sie sich, was wiederum auf den sterischen Anspruch der Substituenten zurückzuführen ist.

Liddle et al. synthetisierten 2010 mehrere benzyllische Seltenerdmetallkomplexe. Durch

die Umsetzung von Kaliumbenzyl mit THF-Addukten der Seltenerdmetalliodide konnten sie Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Ln}(\text{Bz})_3(\text{thf})_3$, mit $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La} - \text{Nd}$ und $\text{Sm} - \text{Gd}$, gewinnen.[116] Auch in diesen Komplexen sind zusätzliche η^1 -Wechselwirkungen zu den π -Systemen der Aromaten zu erkennen. In dieser homologen Reihe gibt es auch teils deutliche Unterschiede in den Ionenradien. Yttrium(III) ist mit 0,9 Å das kleinste Ion in dieser Reihe und Lanthan(III) mit 1,03 Å das größte. Das Lanthanion weist aufgrund seiner Größe drei zusätzliche η^1 - π -Aren-Wechselwirkungen auf. Ebenso ergeht es Cer(III), Praseodym(III) und Neodym(III). Samarium(III) dagegen hat nur noch zwei verkürzte $\text{Sm}-\text{C}_{\text{ipso}}$ -Abstände. Yttrium(III), Erbium(III), Gadolinium(III) und Dysprosium(III) weisen dagegen keine Wechselwirkungen zwischen Aromaten und Seltenerdmetallion auf. Da die Benzylsubstituenten im Vergleich zu den Mph' -Substituenten relativ klein sind, gruppieren sich um das Kation noch drei weitere THF-Moleküle, welche die Koordinationssphäre absättigen. Auch in dieser Arbeit sind die Bindungslängen der $\text{Ln}-\text{CH}_2$ -Bindung etwa 0,2 Å kürzer als die Summe der kovalenten Radien. Dieser Effekt wird von *Liddle* et al. für die von ihnen hergestellten Benzylverbindungen auf die Kontraktion des zentralen Kations zurückgeführt.

Einen der wenigen mit diesen Benzylverbindungen vergleichbaren Komplexe stellten *Hesse* et al. 2006 durch die Umsetzung von tris(4-Methylbenzyl)tris(tetrahydrofuran)Lanthan(III) mit einem weiteren Äquivalent 4-Methylbenzylolithium her. Dieser AT-Komplex ist ebenfalls von vier Benzylresten umgeben. Er weist vier η^2 -Wechselwirkungen auf. Genauso wie in den hier synthetisierten Komplexen sind die Längen zu den ipso-Kohlenstoffatomen verkürzt und die Bindungswinkel gestaucht.[117]

Die versetzte Anordnung der Phenylreste der Benzylsubstituenten sind typisch für π -stacking.[118] Benzol hat aufgrund der negativen Ladungsverteilung ober- und unterhalb des Ringes durch das π -System ein ausgeprägtes Quadrupolmoment, weshalb eine Sandwichstruktur unvorteilhaft ist.[119] Aromaten ordnen sich eher parallel versetzt oder senkrecht zueinander an.

Die vier neuen benzyllischen Komplexe **4a–d** werden durch eine C–H-Bindungsaktivierung an der Methylgruppe des Mesitylbiphenylsubstituenten erzeugt. Entsprechend der Größenänderung des Zentralteilchens ändern sich auch innerhalb der Verbindungen die Bindungslängen und -winkel.

Tab. 2.18.: Vergleich der Abstände $\text{Ln}^{3+}\text{-CH}_2$ und $\text{Ln}^{3+} \cdots \text{C}_{\text{ipso}}$ in Å.

	Pr^{3+}	Sm^{3+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}
–C221	2,601(12)	2,538(9)	2,510(8)	2,491(5)
–C421	2,573(11)	2,523(7)	2,496(7)	2,467(4)
–C621	2,557(11)	2,526(7)	2,494(7)	2,475(4)
–C821	2,579(13)	2,543(9)	2,513(8)	2,492(5)
Mittelwert	2,578	2,533	2,503	2,481
$\cdots \text{C22}$	2,916(10)	2,875(7)	2,892(6)	2,866(4)
$\cdots \text{C42}$	3,028(10)	3,053(7)	3,099(8)	3,076(4)
$\cdots \text{C62}$	3,024(10)	3,060(7)	3,095(7)	3,081(4)
$\cdots \text{C82}$	2,902(10)	2,884(7)	2,879(7)	2,866(4)
Mittelwert	2,968	2,969	2,992	2,973

Tab. 2.19.: Vergleich der Winkel $\text{Ln}^{3+}\text{-CH}_2\text{-C}_{\text{ipso}}$.

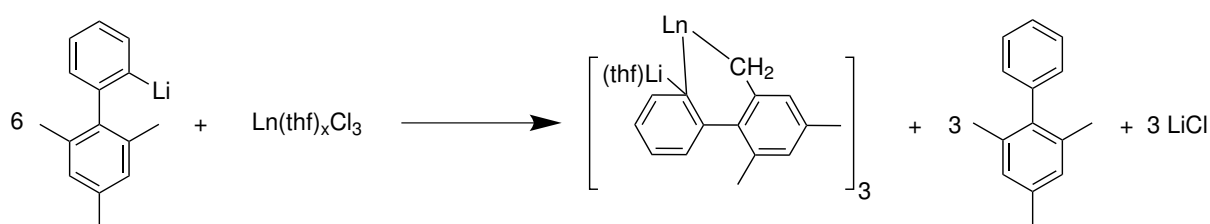
Ion		–C221–C22	–C421–C42	–C621–C62	–C821–C82
Pr^{3+}	(4a)	87,9(6)°	94,2(7)°	93,9(6)°	88,2(7)°
Sm^{3+}	(4b)	89,2(5)°	97,3(5)°	97,2(5)°	89,1(5)°
Gd^{3+}	(4c)	90,2(5)°	100,3(4)°	100,4(4)°	89,7(5)°
Tb^{3+}	(4d)	89,9(3)°	100,8(3)°	100,1(3)°	89,6(3)°

2.3.6. Darstellung der Käfigverbindungen 5a–c

Die Synthese der Käfigverbindungen wird genauso durchgeführt wie die Synthese der Benzylverbindungen **4a–d** in Kapitel 2.3.2. Allerdings wird im Fall von Neodym und Erbium auf die DME - Addukte $\text{NdCl}_3 \cdot \text{DME}$ und $\text{ErCl}_3 \cdot 2 \text{DME}$ zurückgegriffen. Die Chloride werden in THF vorgelegt und der lithiierte Ligand zugegeben. Im Anschluss an 30 min Ultraschallbad bei 0 °C wird das THF entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und die Lösung vom Feststoff getrennt. Bei -15 °C können die Produkte als gelbe Plättchen gewonnen werden.

Das Ergebnis unterscheidet sich allerdings grundlegend von den Benzylverbindungen. Die Seltenerdmetallionen werden von drei Liganden eingeschlossen. Koordiniert sind diese an der arylischen ipso-Position und zusätzlich noch an einer CH_2 -Gruppe des Mesitylrestes des Mph-Substituenten, womit aus dem einzähnigen Mph-Liganden der zweizählige Chelatligand Mph' wird. Zum Ladungsausgleich dienen drei, jeweils von einem THF-Molekül koordinierte Lithiumkationen. Die Methylgruppe des Mesitylrests wird vermutlich von einem weiteren Äquivalent LiMph deprotoniert. Schema 2.15 zeigt einen möglichen Reaktionsweg, der zu dem Produkt führt.

Im Folgenden werden die Strukturen der Käfigverbindungen diskutiert.



Schema 2.15: Darstellung der Käfigverbindungen (**5a–c**). Ln = Y, Nd, Er

2.3.7. Kristallstrukturen der Verbindungen 5a–c

Kristallstruktur des Tris(η^2, μ_3 -2'-yl-2-(methyl-yl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl)-tris(tetrahydrofuran-O-)tris-lithium-yttrium(III) (5a) · 3 Toluol

Die erste so hergestellte Verbindung ist Tris(η^2, μ_3 -2'-yl-2-(methyl-yl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl)-tris(tetrahydrofuran)tris-lithium-yttrium(III) (5a). Die Einkristallstrukturanalyse eines gelben Plättchens aus der Umsetzung von YCl_3 mit dem Lithiumaryl LiMph ergibt ein von drei Chelatliganden umgebenes Yttrium(III)kation. Zum Ladungsausgleich befinden sich drei, durch jeweils ein THF-Molekül koordinierte, Lithiumionen zwischen den Aromaten, wie in Abb. 2.31 dargestellt. Eines der THF-Moleküle ist fehlgeordnet. Ein durch drei bidentale Chelatliganden gebildetes oktaedrisches Koordinationspolyeder ist chiral. Bei dem hier abgebildeten Isomer handelt es sich um das Λ -Isomer. Wegen der zentrosymmetrischen Raumgruppe liegt aber ein Racemat vor. 5a kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, wie aus Tabelle 2.20 zu entnehmen, zusammen mit drei Toluolmolekülen. Aufgrund der sterisch anspruchsvollen chelatisierenden Substituenten

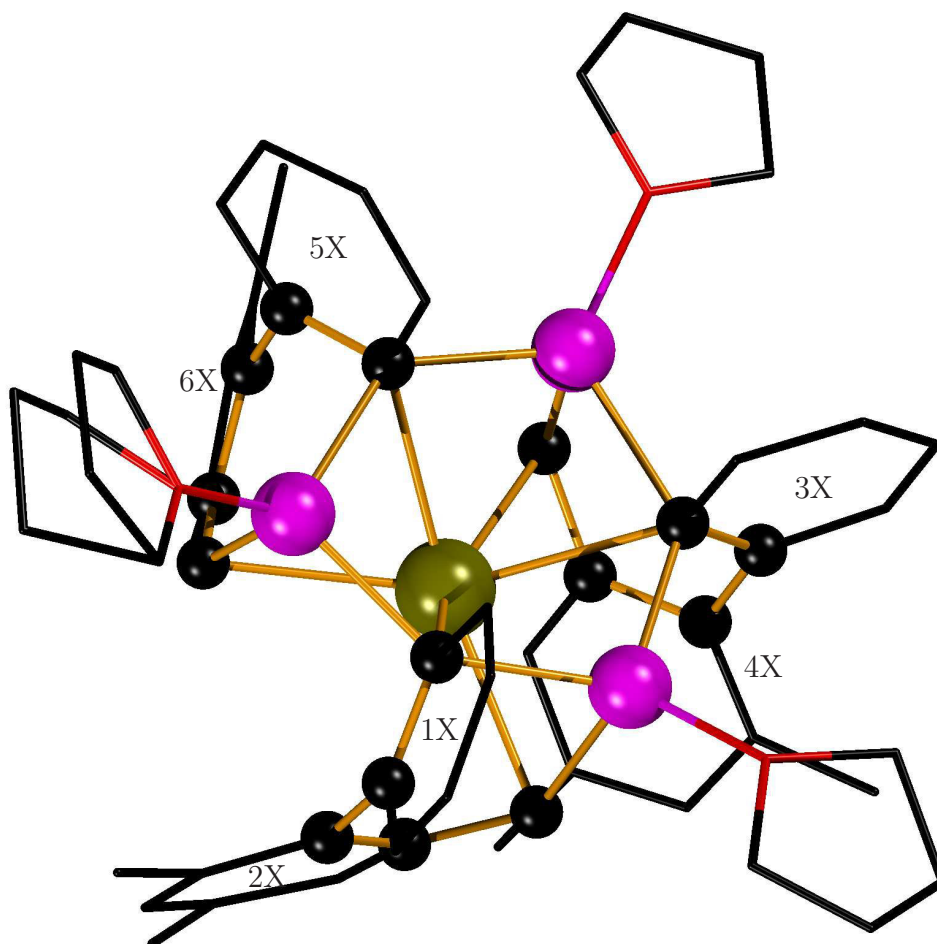


Abb. 2.31.: Darstellung der Verbindung 5a. Die drei kokristallisierten Toluolmoleküle wurden der Übersicht halber weggelassen. Teile der Substituenten sind vereinfacht dargestellt.

kristallisiert die Yttriumverbindung monomer und weist lediglich schwache intermolekulare π -Wechselwirkungen zu Nachbarmolekülen auf. Die Zentren der Aromaten 1X und 2X' sind 4,788(1) Å voneinander entfernt und besitzen einen interplanaren Winkel von 59,8(2)°. Gleiches gilt für 2X und 1X'. Die mit ' markierten Atome wurden durch die Symmetrieoperation $2-x, 2-y, 1-z$ erstellt. 3X und 4X'' haben eine Distanz von 4,831(1)Å und einen Winkel von 57,3(2)° zueinander. Auch hier gilt Gleiches für 4X und 3X''. Die Symmetrieoperation für '' ist $1-x, 1-y, 1-z$. Der Abstand der Aromaten 5X und 6X''' beträgt 4,840(1)Å und sie sind um 58,6(2)° verdreht, genau wie 6X und 5X'''. Die zugehörige Symmetrieoperation ist $2-x, 2-y, 2-z$.

Von den kokristallisierten Toluolmolekülen zeigt nur eines einen relativ kurzen Abstand des Zentrums des Aromaten zu einem fehlgeordneten Kohlenstoffatom eines der THF-Moleküle. Der Abstand zum Atom C73A, das zu 50% besetzt ist, beträgt 3,69(2) Å. Der Abstand zu C73 beträgt allerdings 4,35(1)Å.

Das Yttrium(III)-Ion ist von drei chelatisierenden Substituenten umgeben. Diese weisen je zwei Koordinationsstellen auf, sodass zusammen mit dem Metallion ein Sechsring gebildet wird, wie in Abbildung 2.33(a) zu erkennen. Alle Substituenten sind gleich ausgerichtet, d.h. substituierten Aromaten des Biphenyls zeigen in die gleiche Richtung.

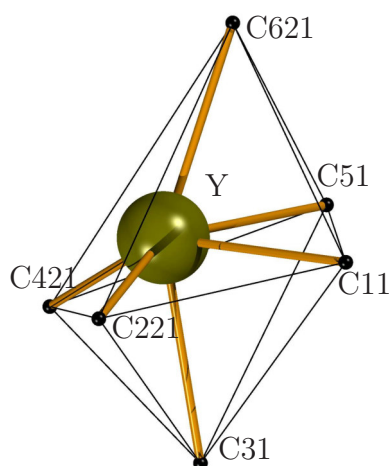


Abb. 2.32.: Polyeder um das Zentralteilchen in 5a.

Die drei Substituenten mit den sechs Koordinationsstellen bilden ein stark verzerrtes Oktaeder, wobei die arylischen und die benzylicischen Koordinationsstellen jeweils facial angeordnet sind. Das Zentralteilchen befindet sich nicht in der Mitte dieses Polyeders. In Abbildung 2.32 wird deutlich, dass die Bindungswinkel stark von den üblichen 90° im Oktaeder abweichen. 68,2(3)° beträgt der kleinste, 115,3(3)° der größte. Auch die Winkel zwischen zwei gegenüberliegenden Koordinationsstellen weichen teils stark von den 180° ab, so beträgt der Winkel C621–Y–C31 nur 150,6(3)°.

In einem regelmäßigen Oktaeder müssten die Abstände der Koordinationsstellen zum Zentralteilchen gleich sein. Zu den drei arylischen Kohlenstoffatomen beträgt der Abstand 2,667(9) Å bis 2,692(9)Å. Das Yttrium(III)kation ist bei sechsfacher Koordination nur 90 pm groß, der Kovalenzradius beträgt 1,90 Å.[2, 114] Damit liegen die Bindungen zu den sp^2 -hybridisierten aromatischen Kohlenstoffatomen 0,037 Å bis 0,062 Å über der Summe der kovalenten Radien. Aufgrund der sp^2 -Hybridisierung sind die

Bindungswinkel im Aromaten und zu Substituenten vorgegeben und sollten 120° betragen. Dadurch sind diese Winkel, die zwar Rotation aber nur sehr wenig Krümmung zulassen, strukturbestimmend. So ist der kleinste Winkel Y–C31–C32 107,9(6)° groß und weicht damit ca. 13° vom Ideal ab. Das Yttriumion ist im Schnitt um ca. 10° aus der Ebene des Aromaten herausgehoben.

Rheingold et al. stellten Dichloro-(2,6-dimesitylphenyl)-tris(tetrahydrofuran)-yttrium her, das eine Y–C-Bindung mit 2,478(3) Å aufweist.[120] Die drei Bindungen zwischen

Kohlenstoff und Yttrium in dem von *Sundermeyer* et al. hergestellten homoleptischen tris(2-((Dimethylamino)methyl)phenyl)-yttrium sind mit 2,475(2) Å bis 2,504(3) Å ebenfalls kürzer als die Summe der kovalenten Radien.[73] Diese Bindungslängen zwischen aromatischen Kohlenstoffatomen und dem Yttriumatom sind deutlich kürzer als die der Verbindung **5a**, doch ist die Koordinationsumgebung des Yttriumatoms der beiden Vergleichsubstanzen weniger überfrachtet.

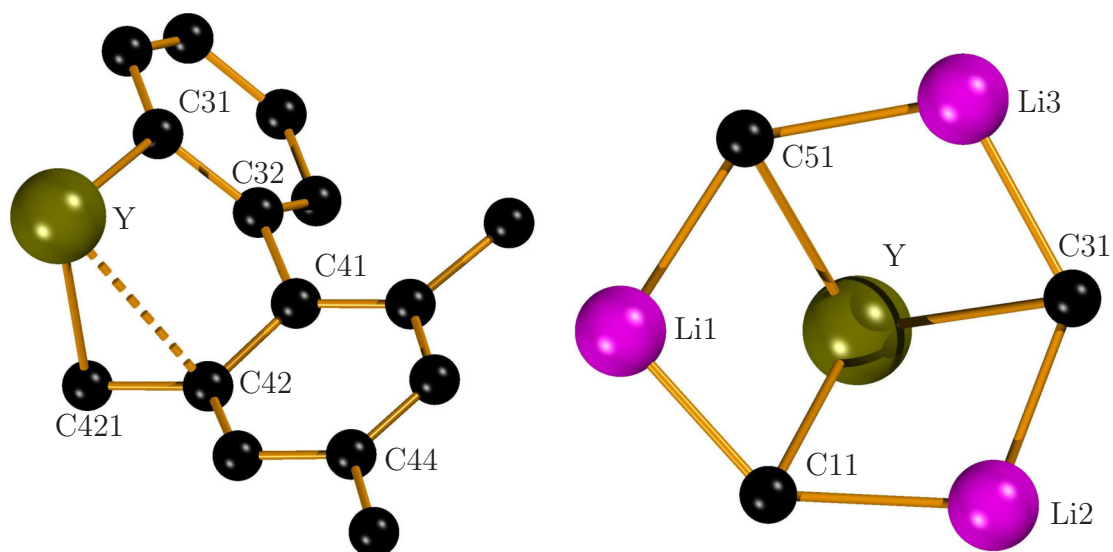
Zu den drei benzyllischen Kohlenstoffatomen sind die Bindungen in **5a** 2,586(9) Å bis 2,618(9) Å lang. Dies bedeutet eine Verkürzung der Bindungen um bis zu 0,074 Å. Bindungen in Tris(benzyl)-tris(tetrahydrofuran)-yttrium wurden von *Harder* et al. untersucht, wobei eine durchschnittliche Bindungslänge von 2,460(2) Å gefunden wurde. [121] Im vorliegenden Molekül sind die Bindungen länger. Dies liegt einerseits an mehr Möglichkeiten, mit den Substituenten wechselzuwirken, andererseits an der starken sterischen Hinderung rund um das Zentralteilchen, welche zur Abstoßung der Substituenten untereinander führt.

So sind die ipso-Kohlenstoffatome des benzyllischen Restes im Durchschnitt bei *Harder* et al. 3,387(3) Å entfernt und die Bindungswinkel Y–CH₂–C_{ipso} über 90° groß. In **5a** sind die Distanzen zu den ipso-Kohlenstoffen 2,775(8) Å bis 2,832(8) Å. Der Abstand zwischen Yttriumatom und dem Bindungszentroiden der Bindung C22–C221 beträgt 2,583 Å, was kürzer ist als die Bindung Y–C22 mit 2,775(8) Å und Y–C221 mit 2,586(9) Å. Allerdings kann im Rahmen der Standardabweichung keine endgültige Aussage getroffen werden, ob es sich um eine η^1 - oder η^2 -Wechselwirkung handelt. Die beiden weiteren Kontakte des Yttriumatoms zum π -System der Substituenten sind η^1 -Wechselwirkungen. Aufgrund der Wechselwirkungen zwischen Zentralatom und π -Systemen der Substituenten werden Bindungswinkel Y–CH₂–C_{ipso} auf 79,9(5)° bis 82,2(5)° gestaucht. In Abb. 2.33(a) sind nur das Yttriumion und ein Substituent dargestellt, um die Bindungsverhältnisse besser zu visualisieren. Gestrichelt ist die η^1 -Wechselwirkung mit dem ipso-Kohlenstoffatom dargestellt.

Die Bindungen zwischen den an das Zentralteilchen gebundenen Methylengruppen und den ipso-Kohlenstoffatomen liegen zwischen 1,449(11) Å und 1,507(12) Å. In Mesitylen sind es 1,509(2) Å. Es ist also nur eine Bindung signifikant verkürzt, was auf eine schlechtere Ladungsverteilung der negativen Ladung durch Mesomerie im Vergleich zu den Benzylverbindungen **4a–d** zurückzuführen ist. Dies kann sterische Gründe haben. Außerdem ist das Ladungs- zu Radiusverhältnis größer, wodurch die Ladung weniger verteilt vorliegt.

Die beiden aromatischen Ringe der drei Substituenten sind um 57,3(2)° bis 59,8(2)° gegeneinander verdreht. Durch das Yttriumion wird die Verbindungsachse der Aromaten beeinflusst. So werden die Mesitylreste näher an das Yttriumion gezogen und es ergeben sich Winkel in den Biphenylen von 171,2(7)° für C12–C21...C24 und C52–C61...C64 bis 171,3(7)° für C32–C41...C44.

Zwischen den drei aromatischen Carbanionen befinden sich drei Lithiumkationen, die mit dem π -System Wechselwirkungen eingehen. Diese sechs Atome bilden ein verzerrtes, fast planares Hexagon, wie in Abbildung 2.33(b) zu sehen. C11 ist mit nur 0,041 Å am stärksten aus der Ausgleichsebene ausgelenkt. Die Lithiumionen überkappen das verzerrte Oktaeder, das sich um das Yttriumion angeordnet hat. Das Yttriumion befindet sich 1,696(1) Å unterhalb des Zentrums des Sechsrings. Zwischen Lithiumionen und Kohlenstoffatomen betragen die Abstände 2,188(17) Å bis 2,271(18) Å, die Bindungswinkel an den Kohlenstoffatomen betragen 130,1(7)° bis 134,1(7)° und an den Lithiumionen



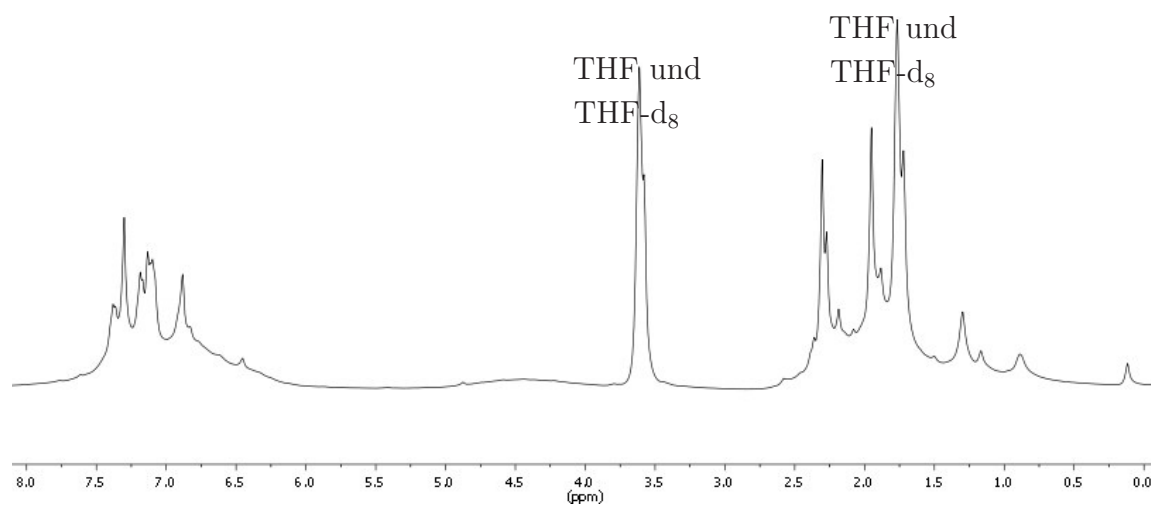
(a) Blick auf das Yttriumion mit nur einem Substituenten. Die η^1 -Wechselwirkung ist gestrichelt dargestellt. (b) Darstellung des Hexagons aus abwechselnd Lithium- und Kohlenstoffatomen.

Abb. 2.33.: Koordination des Yttriumatoms.

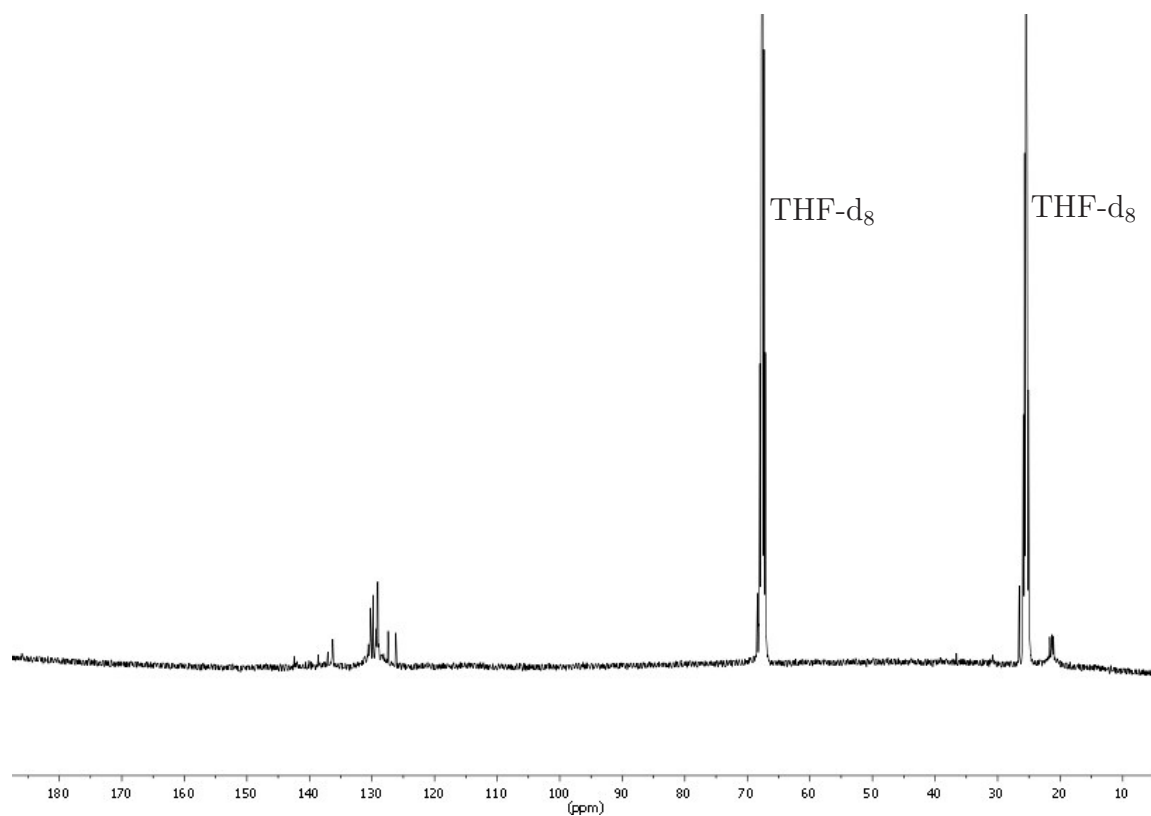
105,4(7)° bis 108,3(8)°. Koordiniert sind die Lithiumionen verzerrt tetraedrisch. Neben den beiden aromatischen ipso-Kohlenstoffatomen wird die dritte Stelle der Tetraeders von den Methylengruppen in einem Abstand von 2,215(19) Å bis 2,25(2) Å besetzt. Die vierte Koordinationsstelle wird von jeweils einem Sauerstoffatom der THF-Moleküle eingenommen.

Die Löslichkeit der Käfigverbindungen ist schlecht. Selbst in THF können nur geringe Mengen gelöst werden, was das Auswerten mittels NMR trotz verlängerter Messzeiten schwierig macht. Die erhaltenen Spektren der Yttriumverbindung **5a** in deuteriem THF sind in Abbildung 2.34 abgebildet. Aufgrund der schlechten Löslichkeit ist die Aussagekraft der Spektren gering. Die Signale im $^1\text{H-NMR}$ bei 2,30, 7,10 und 7,19 ppm können dem kokristallisierten Toluol zugeordnet werden. Allerdings sind die Signale der Toluolverunreinigung im $^{13}\text{C-NMR}$ (21,30, 126,20, 128,93, 129,06 und 138,53 ppm) sind um bis zu 0,03 ppm gegenüber der in Literatur angegebenen Werte verschoben.[122] Dem protonierten Substituenten kann keines der Signale zugeordnet werden.

Ein nach 16 Stunden aufgenommenes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte keine Unterschiede zu der frisch zubereiteten Lösung. Im $^7\text{Li-NMR}$ ist ein Singulett bei 0,30 ppm zu erkennen.



(a) ¹H-NMR in THF-d₈



(b) ¹³C-NMR in THF-d₈

Abb. 2.34.: ¹H- und ¹³C-NMR der Yttriumverbindung **5a**

Tab. 2.20.: Ausgewählte Daten zur Kristallstrukturanalyse von **5a** · 3 Toluol.

Summenformel	C ₇₈ H ₉₀ Li ₃ O ₃ Y	Formeleinheiten	2
Molmasse	1185,23 g/mol	Daten / Parameter	13727 / 802
Temperatur	173(2) K	GOF	0,650
Kristallsystem	triklin	R1 (beobachtete Reflexe)	0,088
Raumgruppe	P $\bar{1}$	wR2 (alle Reflexe)	0,238

Metrik

a	12,273(3) Å	α	107,299(7)°
b	17,037(5) Å	β	108,473(8)°
c	18,588(5) Å	γ	104,798(7)°
Zellvolumen	3246,8(16) Å ³		

Tab. 2.21.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **5a** · 3 Toluol.

Y–C11	2,677(8) Å	Y–C31	2,692(9) Å
Y–C51	2,667(9) Å	Y–C22	2,775(8) Å
Y–C42	2,776(8) Å	Y–C62	2,832(8) Å
Y–C221	2,586(9) Å	Y–C421	2,611(9) Å
Y–C621	2,618(8) Å	Li1–C11	2,188(17) Å
Li1–C51	2,271(18) Å	Li2–C221	2,25(2) Å
Li3–C421	2,215(19) Å	Li1–C621	2,197(18) Å
C22–C221	1,449(11) Å	C42–C421	1,507(12) Å
C62 – C621	1,493(11) Å		
C11–Y–C221	69,6(3)°	C11–Y–C421	149,2(3)°
C11–Y–C621	82,5(2)°	C31–Y–C621	150,6(3)°
C51–Y–C621	68,2(3)°	C421–Y–C621	115,3(3)°
C22–C221–Y	81,6(5)°	C42–C421–Y	79,9(5)°
C62–C621–Y	82,2(5)°	C11–C12–Y	110,0(6)°
C31–C32–Y	107,9(6)°	C51–C52–Y	111, 7(6)°

Kristallstruktur des Tris(η^2, μ_3 -2'-yl-2-(yl-methyl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl)-tris(tetrahydrofuran)tris-lithium-neodym(III) (5b) · 3 Toluol

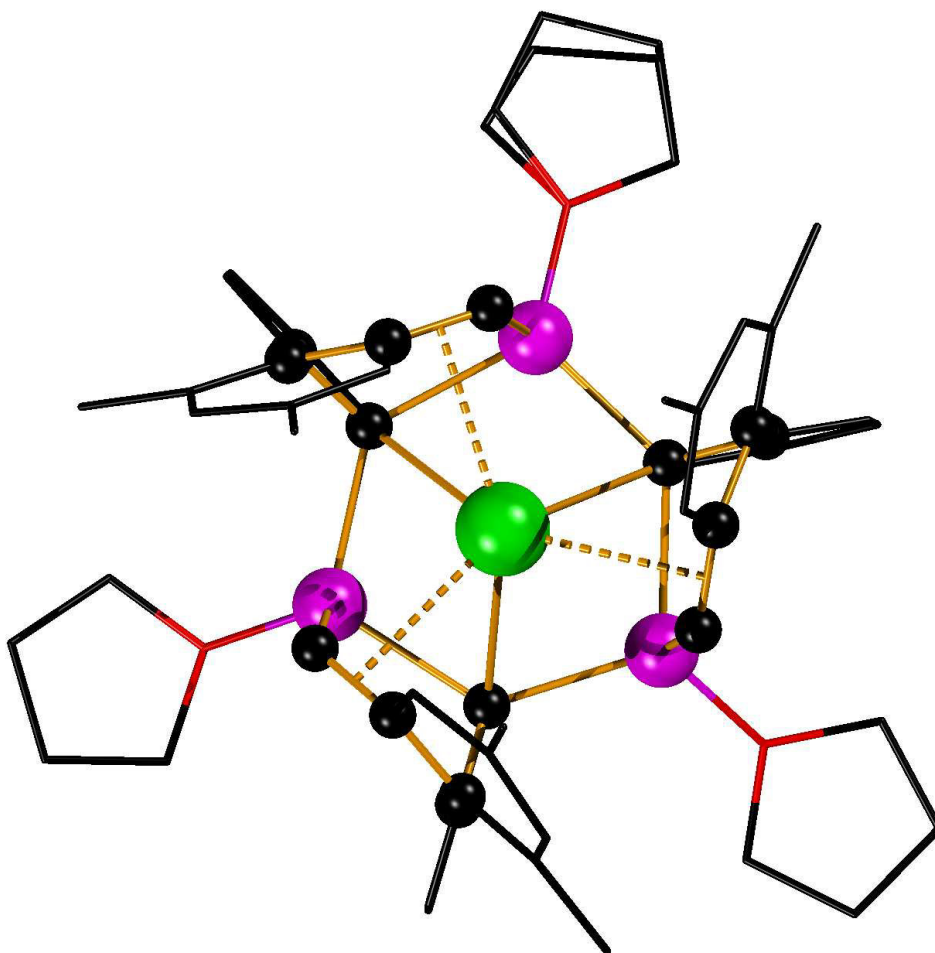


Abb. 2.35.: Darstellung der Verbindung **5b**. Die drei kokristallisierten Toluolmoleküle wurden der Übersicht halber weggelassen. Teile der Substituenten sind vereinfacht dargestellt.

Obwohl Neodym(III) deutlich größer als Yttrium(III) ist und im Periodensystem zwischen Praseodym und Samarium liegt, reagiert es mit dem Lithiumaryl LiMph zu einer Käfigverbindung. Gelbe Plättchen, die aus der Umsetzung von $\text{NdCl}_3 \cdot \text{DME}$ mit lithiiertem Mph stammen, wurden röntgenographisch untersucht. Die Struktur ist der von der Yttriumverbindung **5a** sehr ähnlich, allerdings entstehen durch den Größenunterschied der Zentralteilchen Unterschiede in den Bindungsparametern.

Das Neodymkation ist von drei gleich ausgerichteten bidentalen Chelatliganden umgeben. Als Koordinationsstellen der Substituenten dienen ein arylisches und ein benzylics Kohlenstoffatom. Durch drei Lithiumkationen wird der Ladungsausgleich sichergestellt. An den drei Lithiumkationen koordiniert jeweils noch ein Sauerstoffatom eines THF-Moleküles, eines der THF-Fragmente ist fehlgeordnet. Der in Abbildung 2.35 dargestellte

Komplex **5b** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, Tabelle 2.22 zu entnehmen, zusammen mit drei Toluolmolekülen.

Der Komplex kristallisiert monomer mit schwachen Wechselwirkungen zu den π -Systemen der Nachbarkomplexe. Zu seinen Nachbarn sind die Zentren der Aromaten 4,779(1) Å bis 4,816(2) Å entfernt und besitzen einen interplanaren Winkel von 60,0(1)° bis 61,7(1)°.

Die drei Substituenten mit ihren sechs Koordinationsstellen bilden ein stark verzerrtes Oktaeder. Dieses wird, wie in Abbildung 2.36 zu sehen, von den drei Lithiumionen überkappt. Das Neodymion als Zentralteilchen befindet sich nicht in der Mitte des Oktaeders. So kommt es, dass die Winkel teils erheblich von den Idealwerten abweichen. Der Winkel C221–Nd–C51 beträgt nicht 180°, sondern nur 146,20(9)°. Auch die Winkel benachbarter Koordinationsstellen weichen von 90° teils erheblich ab. Der kleinste Winkel ist der Winkel C221–Nd–C11 mit 67,59(8)°.

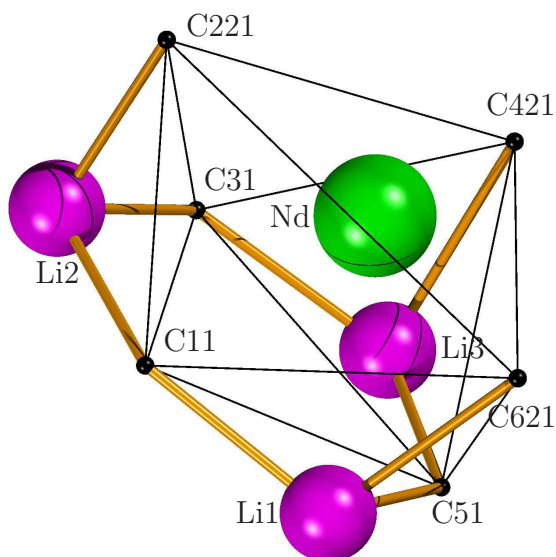


Abb. 2.36.: Polyeder um das Zentralteilchen in **5b**

Zwischen dem aromatischen π -System des aromatischen Substituenten und dem zentralen Kation des Komplexes gibt es Wechselwirkungen, die das ipso-Kohlenstoffatom und ein benachbartes ortho-Kohlenstoffatom auf durchschnittlich 2,855(3) Å an das Neodymion heranbringen.[121] Tris-(Dimethoxyethan)-lithium-tris(η^5 -cyclopentadienyl)-phenyl-neodym ist die einzige vergleichbare Struktur, in der das Neodym nur an Kohlenstoffatome gebunden ist. Die Bindung zum phenylischen Kohlenstoffatom ist dort mit 2,593(17) Å relativ kurz.[123]

Die eigentlich starre Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom des Aromaten und dem Neodymion wird in der Käfigverbindung **5b** durch die besondere Bindungssituation um das Zentralteilchen verformt. Mit 108,68(17)° ist der Winkel C32–C31–Nd kleiner als die erwartbaren 120°, wodurch das Neodymion näher an den Mesitylrest rückt. Die Winkel

Beide Bindungsstellen gehören zum selben Substituenten. 118,24(9)° ist der größte Winkel zwischen den benachbarten Koordinationsstellen C221–Nd–C421.

Neodym(III) ist mit 98,3 pm ein vergleichbar großes Ion.[2] Der Kovalenzradius des Elements beträgt 2,03 Å.[114] Die Bindungslängen zu den aromatischen Bindungen betragen Nd–C11 2,760(3) Å, Nd–C31 2,773(3) Å und Nd–C51 2,766(3) Å. Sie liegen damit im Bereich der theoretischen Bindung von 2,76 Å. Harder et al. konnten durch Salzmetathese aus NdCl_3 und 2-(N,N-Dimethylamino)benzylkalium die homoleptische, durch intramolekulare Koordination des Dimethylamino-Substituenten stabilisierte Verbindung Tris(2-N,N-Dimethylamino)benzyl)-neodym(III) gewinnen. Die Bindungen zwischen Neodymzentrum und benzylicen Kohlenstoffatomen beträgt durchschnittlich 2,567(3) Å. Zwi-

in den beiden anderen Substituenten befinden sich in der gleichen Größenordnung. Durch die Anordnung der Substituenten um das Neodymion sind die Verbindungsachsen der Aromaten im Biphenyl nicht gerade. Sie weichen um etwa 10° von 180° ab, wie etwa am Winkel C32–C41···C44 ersichtlich. Die Aromaten der Biphenyle sind um $60,1(9)^\circ$ bis $61,7(8)^\circ$ gegeneinander verkippt.

Zu den benzylicischen Koordinationsstellen betragen die Abstände Nd–C221 $2,684(3)$ Å, Nd–C421 $2,690(3)$ Å und Nd–C621 $2,681(3)$ Å, was auch im Bereich des theoretisch erwarteten Werts von $2,77$ Å liegt. Etwas länger sind diese Werte im Vergleich zu den Parametern im von *Liddle* et al. publizierten Tribenzyl-tris(tetrahydrofuran)-neodym. Es weist Bindungslängen von $2,560(2)$ Å bis $2,572(2)$ Å auf. Allerdings ist es von drei Benzyl- und drei THF-Liganden umgeben, sodass diese Substituenten durch weniger sterische Hinderung näher an das Zentralteilchen rücken.

Zu den ipso-Kohlenstoffatomen betragen die Abstände in der Käfigverbindung **5b** $2,813(3)$ Å bis $2,832(3)$ Å. Dies ist nur wenig mehr als die Summe der kovalenten Radien und signifikant kürzer als in Tribenzyl-tris(tetrahydrofuran)-neodym mit $2,989(7)$ Å bis $3,013(7)$ Å. Allerdings sind die Abstände zu den Bindungszentren der $\text{CH}_2\text{--C}_{\text{ipso}}$ -Bindungen in **5b** mit $2,654$ Å bis $2,660$ Å kürzer, was auf eine η^2 -Bindung, in 2.37 gestrichelt dargestellt, hindeutet.

Die Nd– $\text{CH}_2\text{--C}_{\text{ipso}}$ Winkel sind entsprechend spitz, sie betragen $79,44(16)^\circ$ bis $80,42(17)^\circ$.

Die Bindungen der ipso-Kohlenstoffatome zu den an das Metall bindenden Methylengruppen sind mit $1,453(4)$ Å bis $1,455(4)$ Å um ca. $0,05$ Å gegenüber Mesitylen verkürzt, was auf eine Ladungsdelokalisation und eine partielle Doppelbindung hinweist.[115]

Die Lithiumionen bilden zusammen mit den drei aromatischen Carbanionen ein fast planares aber verzerrtes Hexagon aus abwechselnd Kohlenstoff- und Lithiumatomen. C31 ist mit nur $0,037$ Å am stärksten aus der Ausgleichsebene ausgelenkt. $1,696(1)$ Å unterhalb des Zentrums befindet sich das Neodymion. Die sechs Abstände Lithium–Kohlenstoff liegen zwischen $2,180(5)$ Å bis $2,267(6)$ Å. An den Lithiumatomen liegen die Bindungswinkel zwischen $108,4(2)^\circ$ und $110,3(2)^\circ$, an den Kohlenstoffatomen sind diese auf $129,6(2)^\circ$ bis $132,2(2)^\circ$ geweitet.

Auch die Verbindung **5b** löst sich schlecht. So konnten im ^{13}C -NMR-Spektrum nur Signale des cokrystallisierten THFs gefunden werden. Im ^1H -NMR-Spektrum, abgebildet in Abbildung 2.38, gehören die intensiven Resonanzen zwischen 0 ppm und 8 ppm zum

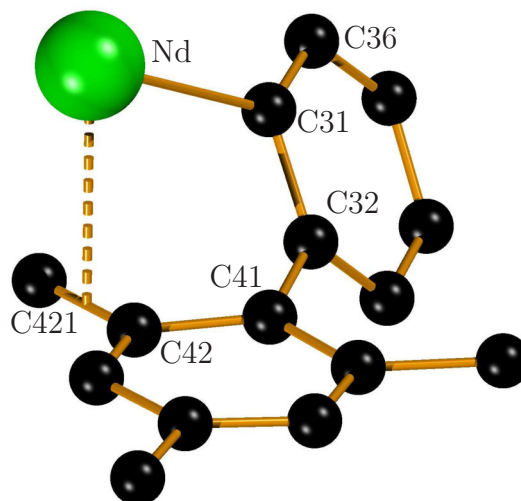


Abb. 2.37.: Blick auf das Neodymion mit nur einem Substituent. Die η^2 -Wechselwirkung ist gestrichelt dargestellt.

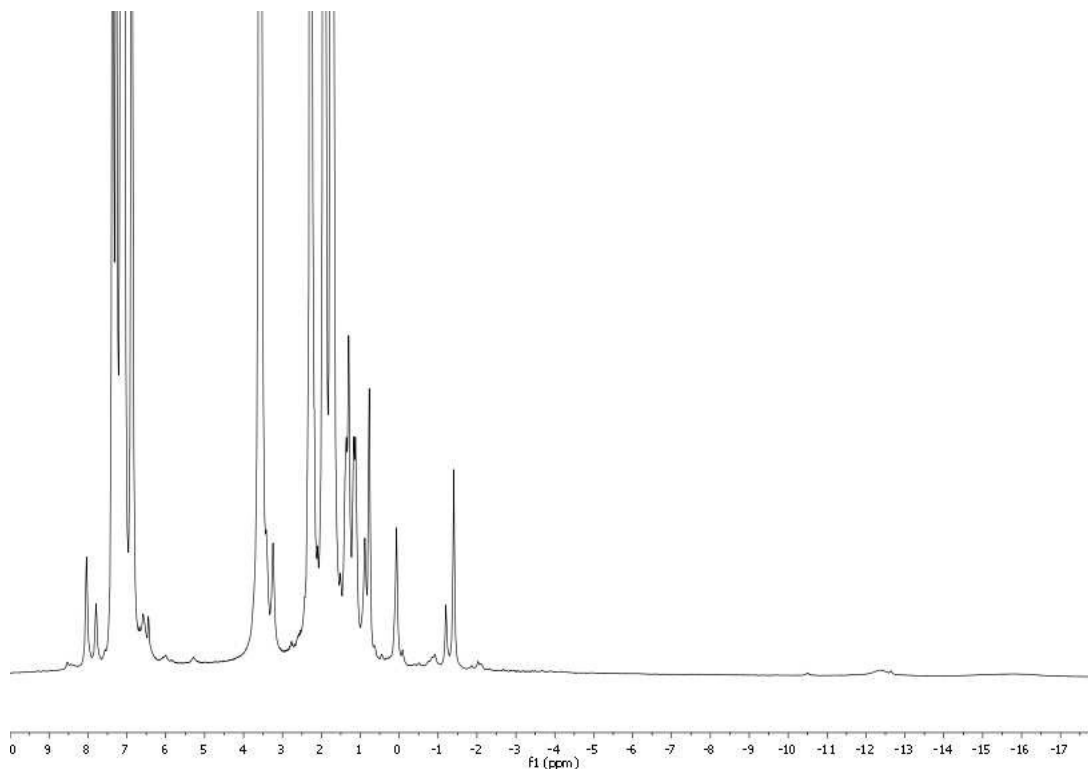


Abb. 2.38.: ^1H -NMR-Spektrum von **5b** in THF-d_8 .

THF-d_8 und zum kokristallisierten Toluol.

Die Signale geringer Intensität zwischen $-12,6$ ppm und $8,5$ ppm stammen von der Neodymverbindung, lassen sich aber aufgrund der paramagnetischen Natur des Komplexes und der geringen Intensität nicht einzelnen Protonen zuordnen.

Das ^7Li -Spektrum weist eine einzelne Resonanz bei $\delta = 0,73$ ppm auf.

Tab. 2.22.: Ausgewählte Daten zur Kristallstrukturanalyse von **5b** · 3 Toluol.

Summenformel	C ₇₈ H ₈₇ Li ₃ NdO ₃	Formeleinheiten	2
Molmasse	1240,56 g/mol	Daten / Parameter	15466 / 824
Temperatur	173(2) K	GOF	0,920
Kristallsystem	triklin	R1 (beobachtete Reflexe)	0,039
Raumgruppe	P $\bar{1}$	wR2 (alle Reflexe)	0,073

Metrik

a	12,3023(4) Å	α	107,1980(10)°
b	17,0652(5) Å	β	108,8710(10)°
c	18,6186(5) Å	γ	104,3970(10)°
Zellvolumen	3267,04(17) Å ³		

Tab. 2.23.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **3a** · 3 Toluol.

Nd–C11	2,760(3) Å	Nd–C31	2,773(3) Å
Nd–C51	2,766(3) Å	Nd–C221	2,684(3) Å
Nd–C421	2,690(3) Å	Nd–C621	2,681(3) Å
Nd–C22	2,818(2) Å	Nd–C42	2,813(3) Å
Nd–C62	2,832(3) Å	C22–C221	1,453(4) Å
C42–C421	1,453(4) Å	C62–C621	1,455(4) Å
Li1–C11	2,180(5) Å	Li1–C51	2,267(6) Å
C11–Nd–C221	67,59(8)°	C31–Nd–C621	147,00(9)°
C51–Nd–C221	146,20(9)°	C221–Nd–C421	118,24(9)°
C221–Nd–C621	118,14(9)°	C22–C221–Nd	79,83(16)°
C42–C421–Nd	79,44(16)°	C62–C621–Nd	80,42(17)°
C12–C11–Nd	109,11(17)°	C32–C31–Nd	108,68(17)°
C52–C51–Nd	109,25(18)°	C11–Li1–C51	108,4(2)°
C51–Li3–C31	110,3(2)°	Li3–C11–Li1	132,2(2)°
Li2–C31–Li3	129,6(2)°		

Kristallstruktur des Tris(η^2, μ_3 -2'-yl-2-(yl-methyl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl)-tris(tetrahydrofuran)tris-lithium-erbium(III) (**5c**) · 3 Toluol

Aus der Umsetzung von $\text{ErCl}_3 \cdot \text{DME}$ mit lithiiertem Mph konnten gelbe Kristalle gewonnen werden. Die röntgenographische Untersuchung ergab eine zu **5a** und **5b** isotype Verbindung, die zusammen mit drei Toluolmolekülen in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ kristallisiert, wie aus Tabelle 2.24 zu entnehmen. Das monomer kristallisierende Molekül hat nur geringe π -Aren-Wechselwirkungen zu den Nachbarmolekülen.

Die aromatischen Zentren der zweizähligen Chelatliganden sind $4,790(1) \text{ \AA}$ bis $4,835(1) \text{ \AA}$ voneinander entfernt und um $57,4(2)^\circ$ bis $59,5(1)^\circ$ gegeneinander verkippt.

Der Ionenradius von Erbium(III) ist mit $89,0 \text{ pm}$ nur einen Picometer kleiner als der des Yttrium(III).[2]

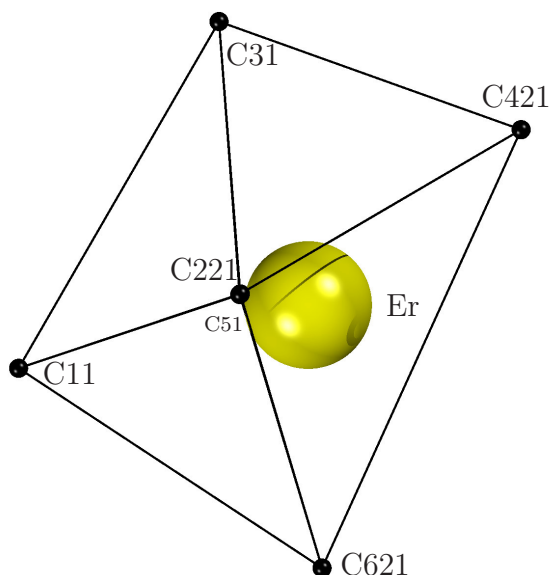


Abb. 2.39.: Polyeder um das Zentralteilchen in **5c** mit Blick auf die Achse C221...C51.

Aufgrund der Isotypie zu **5a** und **5b** wird auf eine Gesamtdarstellung verzichtet. Das Erbiumatom ist stark verzerrt oktaedrisch koordiniert und befindet sich nicht in der Mitte des Oktaeders. Der Abstand zwischen dem Erbiumion und den drei aromatischen Koordinationsstellen beläuft sich auf $2,663(5) \text{ \AA}$ bis $2,805(5) \text{ \AA}$. Damit liegen die Bindungen leicht oberhalb der Summe der kovalenten Radien von $2,62 \text{ \AA}$. [114] Zu den benzylicischen Kohlenstoffatomen sind die Bindungen nur $2,558(6) \text{ \AA}$ bis $2,576(6) \text{ \AA}$ lang, was kleiner ist als die Summe der kovalenten Radien von $2,65 \text{ \AA}$. *Bochkarev et al.* konnten 1995 Triphenyl-tris(tetrahydrofuran)-erbium herstellen und charakterisieren.[69] Die Bindungslängen zu den phenylischen Substituenten liegen zwischen $2,412(5) \text{ \AA}$ und $2,442(5) \text{ \AA}$. Damit liegen die Bindungslängen etwas mehr als $0,1 \text{ \AA}$ unterhalb der Bindungslängen in **5c**. Allerdings ist das Triphenyl-tris(tetrahydrofuran)-

erbium nicht so sterisch überfrachtet.

Die Bindungen zu den benzylicischen Kohlenstoffatomen weisen Längen von $2,558(6) \text{ \AA}$ bis $2,576(6) \text{ \AA}$ auf.

Das von *Liddle et al.* hergestellte Tribenzyl-tris(tetrahydrofuran)-erbium besitzt Bindungslängen von $2,442(5) \text{ \AA}$ bis $2,446(7) \text{ \AA}$. [116]

Analog zu den Verbindungen **5a** und **5b** weichen die Winkel des Oktaeders in **5c** stark von den idealen Werten 90° bzw. 180° ab. Die kleinsten Winkel sind die zwischen den aromatischen Kohlenstoffatomen und dem Erbiumkation. Diese werden bis auf $69,44(17)^\circ$ gestaucht, die zwischen den benzylicischen Koordinationsstellen dagegen bis auf $115,68(18)^\circ$

gestreckt.

In Abbildung 2.39 ist das Koordinationspolyeder mit Blickrichtung auf die Achse C221...C51 dargestellt. Die Abbildung zeigt deutlich, dass das Erbiumion nicht in der Mitte des Polyeders sitzt. Daraus und aus der Verzerrung des Oktaeders ergeben sich die gestauchten und gestreckten Winkel. So ist der Winkel C221–Er–C51 mit $152,73(7)^\circ$ auch deutlich gestaucht.

Jeweils drei der Flächen des Oktaeders werden von den Lithiumkationen überkappt, an die noch jeweils ein THF-Molekül koordiniert ist. Diese sitzen zwischen den phenylischen Koordinationsstellen und bilden mit ihnen ein verzerrtes aber fast planares Sechseck, dessen Mittelpunkt $1,674(3)$ Å mittig oberhalb des Erbiumions liegt. C31 ist mit nur $0,051$ Å aus der Ausgleichsebene des Hexagons ausgelenkt.

Trotz der geringen Größe des Erbiumions und des sterischen Anspruchs der Substituenten können η^1 -Wechselwirkungen zwischen den ipso-Kohlenstoffatomen des Aromaten, der an die benzyliche Koordinationsstelle gebunden ist, und dem Erbiumion beobachtet werden. Die Längen sind mit $2,783(5)$ Å bis $2,836(5)$ Å kurz im Vergleich zu dem von *Liddle* et al. hergestellten Tribenzyl-tris(tetrahydrofuran)-erbium. Diese konnten mit $3,250(5)$ Å bis $3,450(5)$ Å keine multihaptischen Wechselwirkungen feststellen. Sie führen dies auf den sterischen Anspruch der Substituenten und die geringe Größe des Zentralteilchens zurück.

In **5c** kann man die η^1 -Wechselwirkungen auch deutlich an den Bindungswinkeln Er–CH₂–C_{ipso} erkennen. Diese liegen im Bereich von $82.1(3)^\circ$ bis $84.9(3)^\circ$ und sind damit deutlich gestaucht.

Aufgrund des partiellen Doppelbindungscharakters sind die CH₂–C_{ipso} Bindungslängen gegenüber denen des Mesitylens auf $1,468(7)$ Å bis $1,474(7)$ Å verkürzt.

Die interplanaren Winkel zwischen den Ebenen der aromatischen Winkel der einzelnen Biphenyle liegen bei $57,4(2)^\circ$ bis $59,5(1)^\circ$. Dadurch, dass die Mesitylreste näher an das Erbiumion gezogen werden, werden die Winkel der Verbindungsachsen zwischen den Aromaten in den Biphenylsubstituenten auf $172,3(4)^\circ$ für C32–C41...C44 bis $173,0(4)^\circ$ für C52–C61...C64 gestaucht.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Produkts in gängigen Lösungsmitteln ist es schwierig, die Substanz im NMR zu vermessen. Die intensiven Signale zwischen 0 ppm und 8 ppm des ¹H-NMR-Spektrums, abgebildet in Abbildung 2.40, lassen sich dem kokristallisierten Toluol sowie dem Lösungsmittel, THF-d₈, zuordnen.

Die Resonanzen geringer Intensität zwischen $\delta = -32,6$ ppm und $17,4$ ppm stammen von der Erbiumverbindung, lassen sich aber aufgrund der paramagnetischen Natur des Komplexes und der geringen Intensität nicht einzelnen Protonen zuordnen.

Im ¹³C-NMR-Spektrum sind nur Signale des kokristallisierten Toluols zu sehen, wobei diese auch sehr schwach sind. Das ⁷Li-Spektrum weist eine einzelne schwache Resonanz bei $\delta = 1,13$ ppm auf.

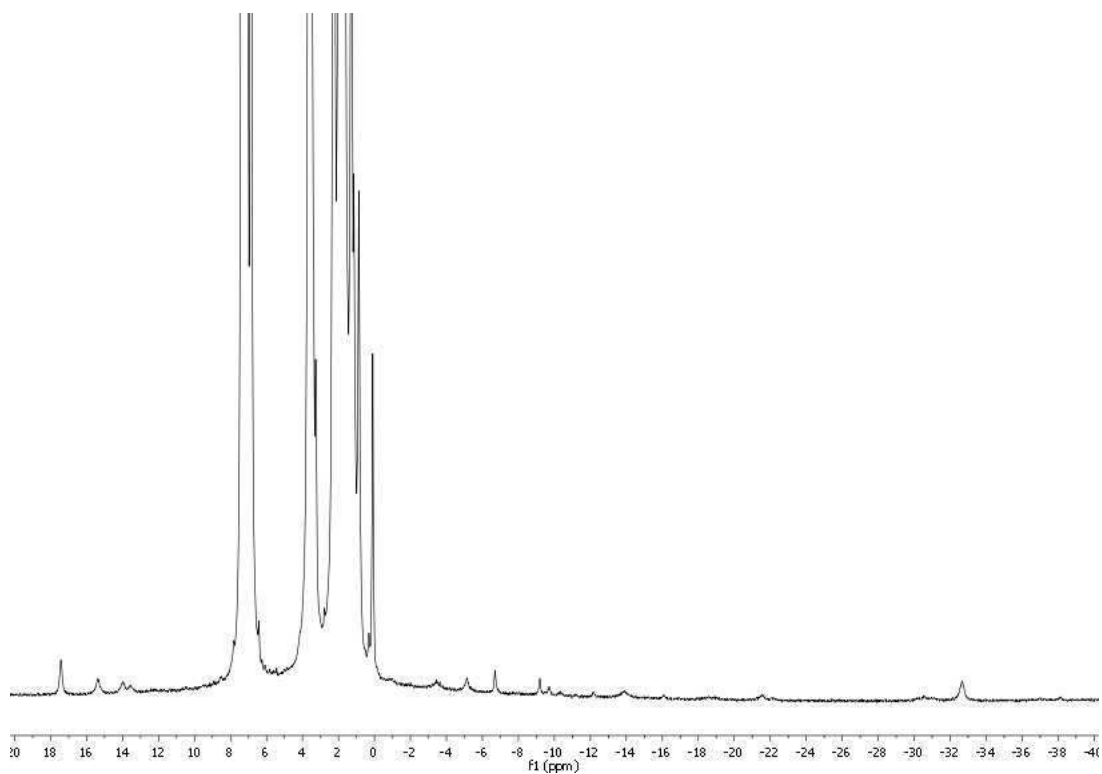


Abb. 2.40.: ^1H -NMR-Spektrum von **5c** in THF-d_8 .

Tab. 2.24.: Ausgewählte Daten zur Kristallstrukturanalyse von **3a** · 3 Toluol.

Summenformel	$\text{C}_{78}\text{H}_{90}\text{Li}_3\text{O}_3\text{Y}$	Formeleinheiten	2
Molmasse	1263,58 g/mol	Daten / Parameter	16856 / 817
Temperatur	173(2) K	GOF	0,944
Kristallsystem	triklin	R1 (beobachtete Reflexe)	0,058
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	wR2 (alle Reflexe)	0,147

Metrik

a	12,2844(15) Å	α	116,650(6)°
b	17,072(2) Å	β	96,180(6)°
c	18,619(4) Å	γ	104,764(4)°
Zellvolumen	3261,8(8) Å ³		

Tab. 2.25.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **3a** · 3 Toluol.

Er–C11	2,663(5) Å	Er–C31	2,655(5) Å
Er–C51	2,652(5) Å	Er–C22	2,805(5) Å
Er–C42	2,783(5) Å	Er–C62	2,836(5) Å
Er–C221	2,573(5) Å	Er–C421	2,576(6) Å
Er–C621	2,558(6) Å	C22–C221	1,474(7) Å
C42–C421	1,468(7) Å	C62–C621	1,472(7) Å
C421–Er–C31	69,44(17)°	C621–Er–C51	70,14(19)°
C221–Er–C421	115,68(18)°	C621–Er–C421	114,00(18)°
C221–Er–C51	152,73(17)°	C621–Er–C31	154,09(19)°
C22–C221–Er	83,0(3)°	C42–C421–Er	82,1(3)°
C62–C621–Er	84,9(3)°		

Tab. 2.26.: Vergleich der Bindungslängen $\text{Ln}^{3+}\text{-C}_{\text{ipso}}$ und π -Kontakte zu den ipso-Kohlenstoffatomen in Å.

Ion		arylisch			benzylich		
		-C11	-C31	-C51	-C221	-C421	-C621
Y^{3+}	(5a)	2,677(8)	2,667(9)	2,692(9)	2,586(9)	2,611(9)	2,618(8)
Nd^{3+}	(5b)	2,760(3)	2,773(3)	2,766(3)	2,684(3)	2,690(3)	2,681(3)
Er^{3+}	(5c)	2,663(5)	2,655(5)	2,652(5)	2,573(5)	2,576(6)	2,558(6)
		π -Kontakte			Abstände zu den Bindungszentroiden		
		-C22	-C42	-C62	C22-C221	C42-C421	C42-C421
Y^{3+}	(5a)	2,775(8)	2,776(8)	2,832(8)	2,583	2,588	2,623
Nd^{3+}	(5b)	2,818(2)	2,813(3)	2,832(3)	2,654	2,654	2,660
Er^{3+}	(5c)	2,805(5)	2,783(5)	2,836(5)	2,589	2,580	2,599

2.3.8. Vergleich der Kristallstrukturen 5a–c

Die Verbindungen **5a–c** sind isotyp. Sie kristallisieren zusammen mit drei Toluolmolekülen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Neodym ist in dieser Reihe mit 98,3 pm das größte dieser dreiwertigen Ionen, gefolgt von Yttrium mit 90,0 pm und Erbium mit 89,0 pm. Aufgrund dieser Größenunterschiede ergeben sich kleine Differenzen in den Bindungsparametern der Kristalle. Diese sind infolge der unterschiedlichen Größenverhältnisse der Zentralionen zwischen **5a** und **5c** kleiner und zwischen diesen und **5b** größer.

Da die Valenzorbitale und die Oxidationszahlen der drei Lanthanoidionen sehr ähnlich sind, sind Unterschiede wie auch bei den Verbindungen **4a–d** allein der Größenänderung der Ionenradien geschuldet.

Die Bindungslängen zu den drei arylischen Kohlenstoffatomen, aufgelistet in Tabelle 2.26, liegen für **5a** im Durchschnitt bei 2,67 Å, für **5b** bei 2,77 Å und für **5c** bei 2,66 Å. Zu den benzylichen Koordinationsstellen betragen die Längen 2,61 Å, 2,69 Å und 2,57 Å. Aufgrund der großen Standardabweichung der Messung der Yttriumverbindung **5a** bzw. der Standardabweichung des Erbiumkomplexes **5c** kann nichts über Bindungslängenunterschiede ausgesagt werden. Die Bindungen zwischen Neodymatom und den Kohlenstoffatomen sind erwartungsgemäß länger als die zwischen Yttrium bzw. Erbiumatom und Kohlenstoffatomen.

Die π -Kontakte zu den ipso-Kohlenstoffatomen betragen im Durchschnitt für die drei Komplexe 2,79 Å (**5a**), 2,82 Å (**5b**) und 2,81 Å (**5c**). Auch hier ist es aufgrund der Standardabweichung und der ähnlichen Distanzen schwierig, aussagekräftige Unterschiede zwischen dem Yttriumkomplex **5a** und dem Erbiumkomplex **5c** festzustellen. Wie auch hier zu erwarten, sind die π -Kontakte zwischen C_{ipso} und Neodymatom länger als bei den beiden anderen Komplexen. Allerdings ist die Distanz zwischen Neodymatom und Bindungszentroid der Bindung zwischen benzylichem Kohlenstoff und aromatischem Koh-

Tab. 2.27.: Vergleich der Bindungswinkel $\text{Ln}^{3+}\text{-C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{\text{ortho}}$ und der Auslenkung, in denen die Seltenerdmetallionen über der Ebene der Aromaten stehen in °.

Ion		–C11–C12	–C11–C16	–C31–C32	–C31–C36	–C51–C52	–C51–C56
Y^{3+}	(5a)	110,0(6)	134,6(7)	107,9(6)	135,6(6)	111,7(6)	133,7(6)
Nd^{3+}	(5b)	109,11(17)	136,30(18)	108,68(17)	136,20(19)	109,25(18)	135,70(19)
Er^{3+}	(5c)	110,5(3)	134,0(4)	110,5(4)	134,5(3)	110,8(4)	134,1(4)

Auslenkung der Ln^{3+} aus der durch die Kohlenstoffatome Cn1 bis Cn6
(n = 1, 3, 5) definierten Ebene der Aromaten in Å

Y^{3+}	(5a)	0,497(10)	0,369(11)	0,445(12)
Nd^{3+}	(5b)	0,486(2)	0,406(2)	0,401(2)
Er^{3+}	(5c)	0,492(4)	0,386(4)	0,428(4)

lenstoff (Cn2–Cn21 (n = 2, 4, 6)) kürzer als zu den jeweiligen Atomen, was auf eine η^2 -Bindung schließen lässt. Gleiches gilt für die C22–C221 Bindung der Yttriumverbindung **5a**, wie aus Tabelle 2.26 hervorgeht.

Die Winkel $\text{R-C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{\text{ortho}}$ betragen idealerweise 120° und der Rest R liegt in der Ebene des Aromaten. Wie in Tabelle 2.27 zu sehen, weichen die $\text{Ln}^{3+}\text{-C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{\text{ortho}}$ -Winkel deutlich vom Ideal ab. Die kleineren der beiden Winkel liegen im Durchschnitt für **5a** bei 110° , für **5b** bei 109° und für **5c** bei 111° . Entsprechend wird der zweite Winkel vergrößert auf 135° , 136° und 134° . An diesem Kohlenstoffatom ist der zweite Aromat des Biphenyls gebunden.

Durch die relativ starre Bindung zu den aromatischen Kohlenstoffatomen ändern sich die Bindungen zu den benzylicischen Kohlenstoffatomen und dadurch der Torsionswinkel zwischen den Aromaten eines Substituenten, wie in Tabelle 2.28 zu sehen. Die Feststellung von Unterschieden zwischen der Yttrium- und Erbiumverbindung ist auch hier aufgrund der Messungenauigkeit nicht möglich, allerdings gibt es Abweichungen zur Neodymverbindung.

Die Bindungswinkel $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-Ln}^{3+}\text{-C}_{\text{benzyl}}$ verkleinern sich mit steigender Größe des Zentralteilchens, gleichzeitig vergrößert sich der Winkel, in dem die beiden Aromaten des Substituenten zueinander stehen. Visualisiert ist dieser Effekt in Abbildung 2.41. Bei kleinen Zentralteilchen sind die Bindungen zwischen Zentralteilchen und Kohlenstoffen kürzer (vgl. Tabelle 2.26). Durch den größeren Torsionswinkel sind die beiden Bindungsstellen des Substituenten bei der Neodymverbindung (**5b**) mit durchschnittlich $3,02 \text{ \AA}$ weiter voneinander entfernt als die der Yttriumverbindung (**5a**) und der Erbiumverbindung (**5c**) mit durchschnittlich je $3,00 \text{ \AA}$.

Obwohl die Reaktionsbedingungen zur Darstellung der Benzylverbindungen **4a–d** gleich der Reaktionsbedingungen der Käfigverbindungen **5a–c** sind, ist das Ergebnis ein anderes.

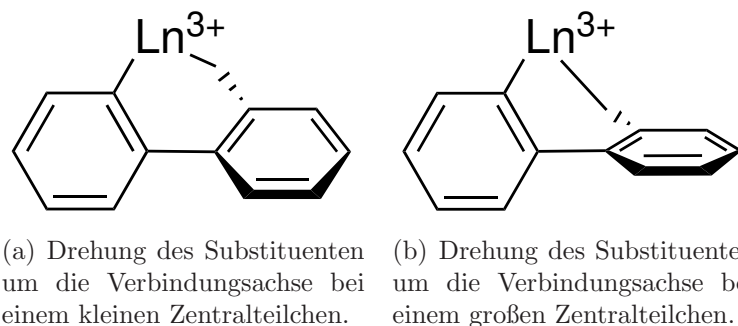
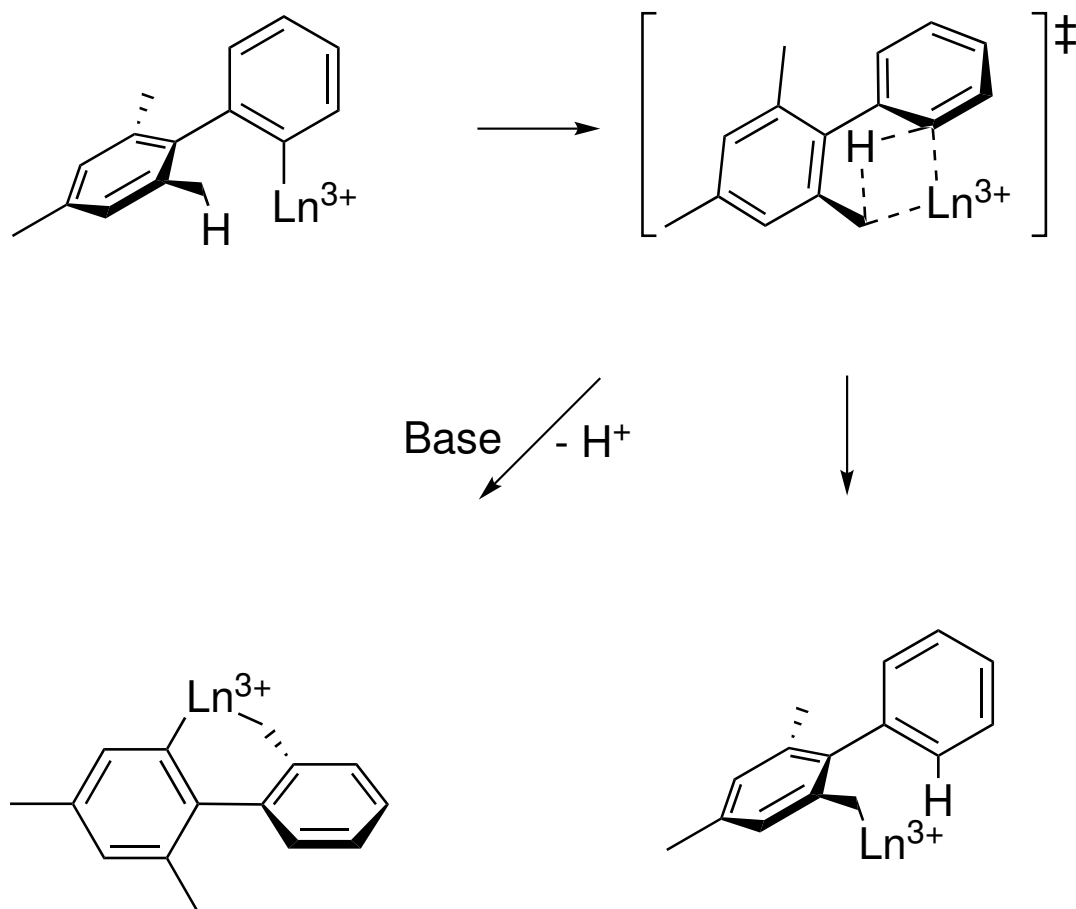


Abb. 2.41.: Unterschiedliche Torsionswinkel der Substituenten bei unterschiedlichen Größen der Zentralteilchen.

Tab. 2.28.: Vergleich der Bindungswinkel und der Torsionswinkel der Aromaten der einzelnen Chelatsubstituenten in ° und die Abstände der Bindungsstellen in Å.

Ion		C11–Ln–C221	C31–Ln–C421	C51–Ln–C621	1X–2X	3X–4X	5X–6X
Y ³⁺	(5a)	69,6(3)	68,4(3)	68,2(3)	59,8(2)	57,3(2)	58,6(3)
Nd ³⁺	(5b)	67,59(8)	67,06(8)	67,28(9)	61,7(8)	60,1(9)	60,1(8)
Er ³⁺	(5c)	70,82(17)	69,44(17)	70,14(19)	59,5(1)	57,4(2)	57,6(2)
		C11→C221	C31→C421	C51→C621			
Y ³⁺	(5a)	3,045(14)	2,987(14)	2,975(14)			
Nd ³⁺	(5b)	3,030(4)	3,018(5)	3,019(5)			
Er ³⁺	(5c)	3,034(10)	2,980(7)	2,995(9)			

Ein möglicher Reaktionsweg ist in Schema 2.16 aufgezeigt.



Schema 2.16: Möglicher Mechanismus, der zur Bildung der Verbindungen **4a–d** (rechts) und **5a–c** (links) führt.

Im ersten Schritt richten sich der Substituent und das Seltenerdmetallion so aus, dass sich im zweiten Schritt ein vierzentriger Übergangszustand ausbilden kann. Wenn sich dieser Übergangszustand nicht weiter zur benzylichen Verbindung umlagern kann, kann das Wasserstoffatom durch eine Base abgespalten werden und es bilden sich die Käfigverbindungen **5a–c**.

Auch wenn die Lanthanoide sich sehr ähnlich sind, gibt es mehr oder weniger große Unterschiede in ihrer chemischen Reaktivität. Dies ist unter anderem ein Resultat der Verkleinerung der Lanthanoide mit steigender Ordnungszahl. Grund für diese Verkleinerung ist die Lanthanoidenkontraktion: Mit den 4f-Elektronen wird bei den Lanthanoiden zum ersten Mal eine f-Schale populiert. Da die f-Orbitale eine schwächere Abschirmung gewährleisten, werden die Valenzschalen stärker an den Kern gebunden, wodurch der Atom- bzw. Ionenradius kontinuierlich vom Lanthan zum Lutetium sinkt. Ausnahmen bei den Atomradien bilden Europium und Ytterbium.[2]

Größere Unterschiede in der Reaktivität ergeben sich bei Reaktionen, bei denen zwar die Oxidationszahl gleich bleibt, sich aber die formale Anzahl an f-Elektronen ändert.[124]

Bei allen Lanthanoiden ist die Oxidationsstufe plus drei die stabilste. Neben den klassischen zweiwertigen Lanthanoiden Sm^{2+} , Eu^{2+} und Yb^{2+} sind heute von allen Lanthanoiden zweiwertige Kationen bekannt.[125]

Die Ionenradien der dreiwertigen Seltenerdmetalle nehmen nicht gleichmäßig ab. Bei Gadolinium gibt es eine Unregelmäßigkeit, genannt „Gadolinium Break“. Die Abnahme der Ionenradien bildet zwei flache Kurven, eine vom La^{3+} bis Gd^{3+} und eine zweite bis Lu^{3+} . Zwischen Gadolinium(III) und Terbium(III) bleibt ein kleiner Knick. Auffällig ist, dass sich Gadolinium(III) mit einer halb gefüllten 4f-Schale genau mittig zwischen dem Lanthan(III) mit einer gänzlich geleerten 4f-Schale und dem Lutetium(III) mit einer gefüllten 4f-Schale befindet.

Deutlicher tritt der Gadolinium Break bei Stabilitäten von Komplexen zu Tage.[126] Allerdings ist die Änderung am Gadolinium Break nur gering und kann durch minimale Änderung im System rückgängig gemacht werden. Ce^{3+} bis Gd^{3+} bilden mit 5,5'-Azo(bistetrazolid) einen Komplex mit einer koordinativen Bindung, die schweren Lanthanoide bilden eine salzartige Verbindung. Bei einer Verunreinigung in Picomolmengen von Am^{3+} in einer Lösung mit Tb^{3+} kristallisiert dieses nicht mehr wie ein schweres Lanthanoid. Das im Überschuss von etwa 10^8 vorliegende Tb^{3+} verhält sich zusammen mit dem Am^{3+} wie die leichteren Lanthanoide.[127]

Dies könnte erklären, warum das leichtere Lanthanoidion Terbium(III) mit Mph die Benzylverbindung **4d** bildet und das schwerere Neodym(III) die Käfigverbindung **5b**.

Allerdings stellt auch Neodym(III) eine Ausnahme bei Reaktivitäten dar. Diese zeigt sich vor allem bei Polymerisationsversuchen von Butadien und Isopren. Katalysatoren mit Neodym(III)zentrum zeigen eine hohe Ausbeute an cis-1,4-Polybutadienen mit geringer Polydispersität.[82, 128–130]

Dieser intrinsische Neodymeffekt wird auf die Lanthanoidenkontraktion zurückgeführt. Die Nd–C- und Nd–O-Bindungen in den Katalysatoren sind etwas kürzer als die Bindungen im verwendeten Lanthanderivat und etwas länger als die in den verwendeten Yttrium- und Samarium-Derivaten.[131]

Tatsächlich sind die benzyllischen Bindungen des Neodyms in der Käfigverbindung **5b** mit im Durchschnitt 2,69 Å länger als in den Benzylverbindungen des Praseodyms (**4a**) mit 2,58 Å und des Samariums (**4b**) mit 2,53 Å. Allerdings sind diese Werte schwierig zu vergleichen. Die Zentralteilchen der Benzylverbindungen sind an vier Stellen mit den Substituenten verbunden und haben zusätzlich noch vier weitere π -Wechselwirkungen. Das Neodymion in **5b** ist durch sechs Bindungen, drei benzyllische und drei η^2 -Wechselwirkungen, mit den Substituenten verbunden. So ist die Koordinationszahl bei den benzyllischen Komplexen 4(+4) und bei den Käfigverbindungen 6 für Verbindung **5b** und 6(+3) für die Verbindungen **5a** und **5c**. Bei steigender Koordinationszahl werden auch steigende Bindungslängen erwartet. So ist es nicht verwunderlich, dass das größere Praseodymion im Komplex **4a** kürzere Bindungslängen als das kleinere Neodymion in Komplex **5b** aufweist.

Trotz der Isotypie der Verbindungen **5a–c** entstehen allein durch die Größenunterschiede der Zentralteilchen Unterschiede in Bindungslängen und -winkeln.

2.3.9. Ein 1,2-Diyl durch C–H-Aktivierung

Eine besondere C–H-Aktivierung geschieht bei der Umsetzung von lithiiertem Tph mit durch Methanol verunreinigtem $\text{Sm}_2(\text{THF})_5\text{Br}_6$. Dabei wird nicht etwa die Isopropylgruppe des Triisopropylrests aktiviert und deprotoniert, sondern das in ortho-Stellung zur Bindungsstelle gelegene Proton des Biphenyls. Die Methanolverunreinigung rührt vermutlich vom Trocknen des Samariumbromid-THF-Adduktes mit Orthoameisensäuretrimethylester her. Im Folgenden wird sowohl die Notwendigkeit des Trocknens als auch die klassische Darstellung aromatischer Diyle diskutiert.

Chemische Trocknung

Wasser ist ein stark protisches Lösungsmittel und verliert unter Einfluss von Basen leicht ein Proton, zurück bleibt das Hydroxidion. Da Wasser am Sauerstoffatom zwei freie Elektronenpaare besitzt, kann es mit Metallionen Aquakomplexe bilden. So bilden die Lanthanoide Aquakomplexe mit je nach Größe des Zentralteilchens neun bis sieben Wassermolekülen in der ersten Hydrathülle, die auch beim physikalischen Trocknen als Kristallwasser zurückbleiben.

In Reaktionen mit Carbanionen, die meist starke Basen sind, stört Wasser: Es verhindert die vorgesehene Reaktion des Ions als Lewis-Säure mit dem Carbanion des Substituenten, indem es den Substituenten protoniert. Daher muss das Wasser entfernt werden. Kristallwasser zu entfernen ist jedoch selbst unter drastischen physikalischen Bedingungen nicht immer erfolgreich. Allerdings gibt es mehrere chemische Methoden, Wasser zu entfernen.

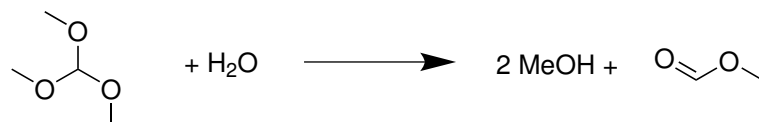
Meist werden Reagenzien eingesetzt, die mehr oder weniger heftig mit Wasser zu leicht flüchtigen Produkten reagieren. Ein typisches Reagenz ist Thionylchlorid, das Säurechlorid der schwefligen Säure. Wie in Schema 2.17 dargestellt reagiert es mit Wasser zu Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid. Thionylchlorid reagiert heftig mit Wasser, was die Trocknung



Schema 2.17: Reaktion von Thionylchlorid mit Wasser.

beschleunigt. Allerdings ist es so reaktiv, dass auch einige Nebenreaktionen stattfinden können.

Als weniger reaktive chemische Trockenmittel können Orthoester eingesetzt werden. In Schema 2.18 ist eine Reaktion von Orthoameisensäuretrimethylester zu sehen. Dieser reagiert mit Wasser zu Methanol und Ameisensäuremethylester.



Schema 2.18: Reaktion von Orthoameisensäuretrimethylester mit Wasser.

Allerdings läuft diese Reaktion etwas langsamer als die in Schema 2.17 dargestellte mit Thionylchlorid. Auch die Reaktionsprodukte sind unter Normalbedingungen nicht

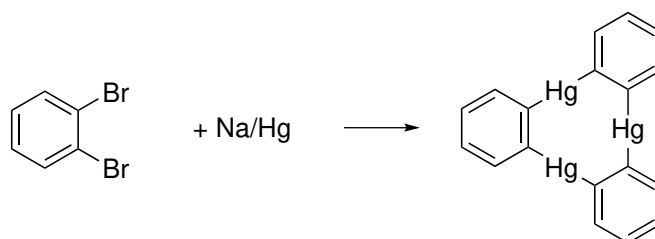
gasförmig. Ameisensäuremethylester hat allerdings einen geringen Dampfdruck und siedet bei Normaldruck schon bei 32 °C. Methanol sollte mit einem Siedepunkt von 65 °C und einem Dampfdruck von 129 hPa leicht im Vakuum zu entfernen sein.

Doch Methanol ist auch ein polares und leicht protisches Lösungsmittel. Die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs können auch in diesem Molekül wie beim Wasser als Elektronendonoren fungieren. Dadurch kann es sein, dass auch diese Moleküle schwierig aus der Umgebung einer Lewis-Säure, wie z.B. einem Kation, zu entfernen sind.

Methanol ist wie alle Alkohole eine schwache Säure. Das protische Wasserstoffion, welches am Sauerstoff gebunden ist, kann durch starke Basen wie lithiierte Aromaten leicht entfernt werden. Übrig bleibt das Methanolat anion.

Aromatische 1,2-Diyle

Die Chemie aromatischer σ -gebundener 1,2-Diylverbindungen wird in den Nebengruppen von Quecksilber dominiert.[132–134] Dies liegt unter anderem daran, dass Quecksilberorganyle durch ihre gegen Luft und Wasser inerte C–Hg-Bindung leicht zu handhaben sind.[135] 1,2-Verbrückende Diyle lassen sich leicht durch die Umsetzung von 1,2-dihalogenierten Aromaten und Natriumamalgam, wie in Schema 2.19 gezeigt, darstellen. Dabei entsteht ein über die Quecksilberatome und die Diyle verbundenes Trimer.[132]



Schema 2.19: Darstellung des ortho-Phenylenequecksilbers.

Dieses Trimer kann verwendet werden, um weitere polymetallierte Spezies herzustellen. Durch Reaktion mit Magnesium in THF wird ortho-Phenylene magnesium hergestellt, welches als Tetramer vorliegt und am Magnesium noch ein Lösungsmittelmolekül koordiniert.[136] Bei der Reaktion mit Zink wird das entsprechende Zinkorganyl erzeugt, wobei am Metall zwei THF-Moleküle koordiniert sind. In Lösung liegt es als Dimer vor, im Kristall ist es ein Trimer.[137]

Neben der Quecksilberchemie gibt es noch einige Strukturen von Übergangsmetallen der Gruppen 8 [138, 139], 9 [140, 141] und 10 [142–144] oft in niedrigen Oxidationsstufen. Diese Komplexe werden meist durch Carbonyl- oder Phosphinliganden stabilisiert.

Bennett et al. konnten einen zweikernigen Eisenkomplex durch einen Aromaten verbrücken. Allerdings werden die Eisenatome im (μ_2 -o-Tetrafluorphenyl)-octacarbonyl-dieisen von Carbonylliganden stabilisiert und die Elektronendichte im Aromaten durch die vier Fluorsubstituenten herabgesetzt.[145]

Strukturelle Charakterisierungen verbrückender aromatischer σ -gebundener 1,2-Diylverbindungen der Seltenen Erden sind rar.

Bochkarev et al. synthetisierten einen mehrkernigen Lutetium(II)-Komplex, der durch Naphthalideinheiten verbrückt ist, indem sie LuCp_3^* mit Natriumnaphthalid umsetzten.

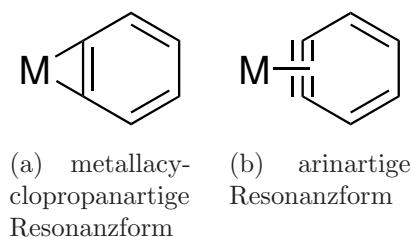


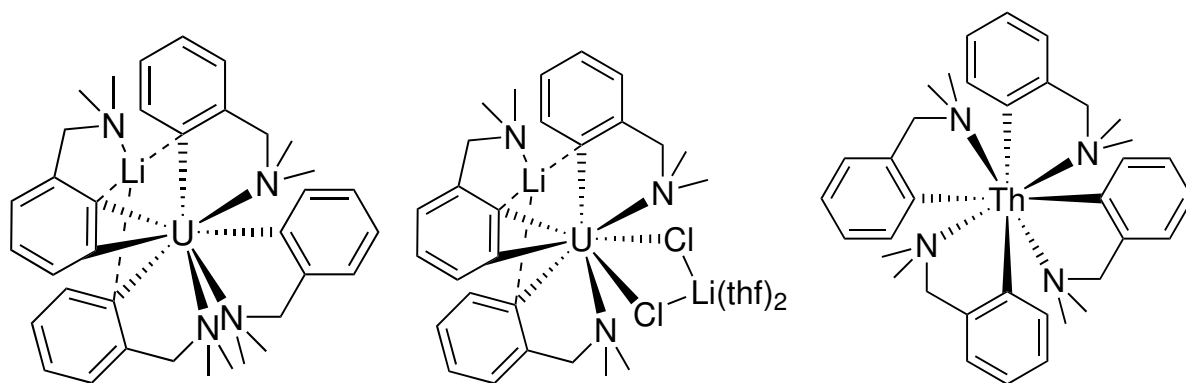
Abb. 2.42.: Mögliche Resonanzformen der 1,2-Diyle.

Ein Naphthalid wird während der Reaktion zusätzlich deprotoniert. An die Stelle der C–H-Bindung tritt eine σ -Lu–C-Bindung. Das verbrückende Naphthalid weist annähernd die Struktur eines zweiwertigen Anions auf. Diese Bindung ist die einzige verbrückende σ -Bindung. Die zwei weiteren Lutetiumatome sind durch π -Bindungen an die Aromaten gebunden.[146]

Neben den mehrkernigen verbrückenden Komplexen spielen einkernige 1,2-Diylkomplexe in der organischen Synthese eine wichtige Rolle. Diese Metallacycloverbindungen können als stabilisierte Arine angesehen werden. Die Metallionen stabilisieren die Arine und setzen die Reaktivität herunter. Somit lässt sich die Reaktion der Arine kontrollieren und synthetisch nutzbar machen.[147]

Ob metallierte 1,2-Diyle eher durch die dianionische metallacyclopropanartige Resonanzform (Abbildung 2.42(a)) oder die neutrale arinartige Resonanzform (Abbildung 2.42(b)) beschrieben werden können, hängt von der Stellung des Metalls im Periodensystem ab. Frühe Übergangsmetallionen können aufgrund ihres stark ionischen Charakters besser durch die dianionische Resonanzform beschrieben werden.[148] Dies wird auch durch ihre Reaktivität bestätigt – sie reagieren eher mit Elektrophilen wie z.B. Ketonen.[149–151] Im Kontrast dazu werden 1,2-Diylkomplexe der späten Übergangsmetalle durch die arinartige Resonanzstruktur beschrieben. Dies bestätigt auch ihre Reaktivität. Sie reagieren unter anderem mit Nucleophilen [152] und gehen Cycloadditionen [153] ein.

2013 konnten *Hayton* et al. einen einkernigen 1,2-Diylkomplex des Uran(IV) herstellen. Dies gelang ihnen durch Umsetzung von Uran(IV)chlorid mit dem in Kapitel 2.2.1 Abbildung 2.7 vorgestellten 2-((Dimethylamino)methyl)phenyl-Substituenten. Im Zuge der Reaktion des lithiierten Substituenten in THF mit dem Actinoidchlorid wird dieser in ortho-Stellung zur eigentlichen Koordinationsstelle durch einen weiteren lithiierten Substituenten deprotoniert und es entsteht $(\mu_2-\eta^2-2-((\text{Dimethylaminomethyl})\text{phenyl})-(\mu_2-2-((\text{dimethylaminomethyl})\text{phenyl}-\text{C},\text{C},\text{N})-(\mu_2-2-((\text{dimethylaminomethyl})\text{phenyl}-\text{C},\text{C},\text{C}',\text{N})-(2-((\text{dimethylaminomethyl})\text{phenyl}-\text{C},\text{N})\text{-lithium-uran}$ (Abbildung 2.43(a)). Die Deprotonierung ist nicht konzentrationsabhängig. Bei der Reaktion im Verhältnis 1:4 Uransalz zu lithiiertem Liganden ist nur die Ausbeute schlechter, der erwartete homoleptische Tetra(2-((Dimethylamino)methyl)phenyl)-Komplex kann nicht isoliert werden. Allerdings ist die Ausbeute beim Verhältnis 1:5 mit 26% höher und es kann mit $(\mu_2\text{-Chloro})-(\mu_2-2-((\text{dimethylaminomethyl})\text{phenyl}-\text{C},\text{C},\text{N})-(\mu_2-2-((\text{dimethylaminomethyl})\text{phenyl}-\text{C},\text{C},\text{C}',\text{N})-(\mu_2-\eta^2-2-((\text{dimethylaminomethyl})\text{phenyl}-\text{C},\text{N})\text{-bis(tetrahydrofuran)-di-lithium-uran(IV)}$ (Abbildung 2.43(b)) ein weiterer Diylkomplex in ähnlicher Ausbeute synthetisiert werden. Bei



(a) $(\mu_2-\eta^2-2-(\text{Dimethylaminomethyl})\text{-phenyl})(\mu_2-2-(\text{dimethylaminomethyl})\text{phenyl-C,C,N})-(\mu_2-2-(\text{dimethylaminomethyl})\text{phenyl-C,C,C',N})-(2-(\text{dimethylaminomethyl})\text{phenyl-C,N})\text{-lithium-uran(IV)}$

(b) $\text{Bis}(\mu_2\text{-chloro})-(\mu_2-2-(\text{dimethylaminomethyl})\text{phenyl-C,C,N})-(\mu_2-2-(\text{dimethylaminomethyl})\text{phenyl-C,C,C',N})-(\mu_2-\eta^2-2-(\text{dimethylaminomethyl})\text{phenyl-C,N})\text{-bis}(\text{tetrahydrofuran})\text{-dilithium-uran(IV)}$

(c) $\text{Tetrakis}(2-(\text{Dimethylaminomethyl})\text{phenyl-C,N})\text{-thorium(IV)}$

Abb. 2.43.: Produkte der Umsetzung von Thorium(IV)- und Uran(IV)chlorid mit 2-Lithium-((dimethylamino)methyl)phenyl.

der gleichen Umsetzung des Liganden mit einem Thorium(IV)halogenid reagiert dieses zum erwarteten Tetrakis(2-(Dimethylaminomethyl)phenyl-C,N)-thorium(IV) (Abbildung 2.43(c)).

Hayton et al. führten für Thorium- und Urandiyle Populationsanalysen durch. Die Rolle des f-Orbitals ändert sich dabei von Thorium(IV) zu Uran(IV), was auf eine wichtige Rolle der f-Orbitale in der Stabilisierung der Diyl-Actinoiden-Bindung hindeutet. Aufgrund ähnlicher Bindungsenergien der simulierten Thorium(IV)- und Uran(IV)diyle geht die Bildung des Diyls auf kinetische und nicht auf thermodynamische Gründe zurück. Vermutlich setzt die größere 5f-Orbitalbeteiligung die kinetische Barriere zur Bildung des Diyls herunter.[154]

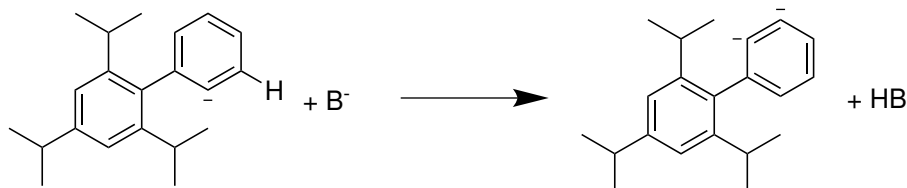
In dieser Arbeit konnte ein aromatisches 1,2-Diyl synthetisiert werden. Der mehrkernige Samariumkomplex **6** wird durch die Methanolatreste, die ein Überbleibsel der Trocknung sind, stabilisiert.

Synthese

Die Verbindung **6** wurde durch die Umsetzung eines Samariumbromid-THF-Adduktes mit lithiiertem Tph dargestellt. Diese verlief wie in den vorangegangenen Synthesen in THF mit Hilfe eines Ultraschallbades.

Zum Zeitpunkt der Umsetzung war noch nicht klar, dass sich Methanol im Addukt befindet. Methanol besitzt einen pK_s von 16, deprotonierte Aromaten liegen im Bereich von 43. Daher wird Methanol leicht von aromatischen Carbanionen deprotoniert. Dies erklärt die Anwesenheit von Methanolat-Anionen im Komplex **6**. Des weiteren ist der Substituent in Orthostellung ein zweites Mal deprotoniert worden. 1,2-Diylverbindungen sind selten, da sich die negativen Ladungsschwerpunkte in direkter Nachbarschaft abstoßen und so

das Produkt instabil machen. Außerdem ist für die Deprotonierung, die in Schema 2.20 dargestellt ist, eine sehr starke Base notwendig.



Schema 2.20: Deprotonierung des 2',4',6'-triisopropylphenylbiphenyl-2-yl.

Allerdings können, wie in dieser Arbeit schon gezeigt, C–H-Bindungen in der unmittelbaren Nähe von Seltenerdmetallionen aktiviert werden, sodass eine schwächere Base auch schon zur Deprotonierung des ortho-Kohlenstoffs führen kann. Zwei Basen, die im Reaktionsgemisch vorhanden sind, kommen dafür in Frage: zum einen das Methanolation, das im Vergleich eine relativ schwache, dafür aber verhältnismäßig kleine Base ist, und das 2',4',6'-Triisopropylbiphenyl-2-yl, welches sehr sperrig ist.

Welche der beiden Basen für die Deprotonierung verantwortlich ist, kann nicht nachvollzogen werden.

Aufgrund der unklaren Zusammensetzung des Samariumbromid-THF-Methanol-Adduktes konnte die Synthese unter kontrollierten Bedingungen nicht nachvollzogen werden. Auch weitere Versuche, den Komplex **6** nochmals aus dem Samariumbromid-THF-Methanol-Addukt herzustellen, schlugen fehl. Da nur einige Kristalle gewonnen wurden, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren, konnten keine weiteren spektroskopischen Daten gesammelt werden.

Kristallstruktur des Tetrakis(tetrahydrofuran)-tetrakis(methanolato)-bis(2-yl-2',4',6'-triisopropyl-1,1'biphenyl-bis(μ_2 -2,3-diyl-2',4',6'-triisopropyl-1,1'biphenyl)-tetrakis(lithium)-bis(samarium(III)) (6).

Der mehrkernige Komplex **6** kristallisiert monomer im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$, wie aus Tabelle 2.29 zu entnehmen. Er weist ein Inversionszentrum auf, das sich in der Mitte der Verbindungslinie der beiden Samariumionen befindet. Zwei der THF-Moleküle weisen Fehlordnungen auf.

Zu den Nachbarkomplexen gibt es mehrere π -Aren-Wasserstoffwechselwirkungen. Das Zentrum des Aromaten 1X befindet sich im Abstand von nur 3,038(1) Å zu einem Wasserstoffatom eines THF-Moleküls, das durch die Symmetriepoperation $-x, 0,5+y, 0,5-z$ erzeugt wird. Im Abstand von nur 3,026 Å befinden sich das Zentrum des Aromaten 7X und ein Wasserstoffatom eines THFs, das durch die Symmetriepoperation $1+x,y,z$ entsteht. Drei Wasserstoffatome einer Isopropylgruppe, die durch die Symmetriepoperation $-x, 1-y, 2-z$ erzeugt wird, nähern sich dem Zentrum des Aromaten 6X auf bis zu 3,276(1) Å an.

Der Komplex ist aus drei Ebenen aufgebaut, wie in Abbildung 2.45 zu sehen. Die obere und untere Ebene besteht aus jeweils zwei Lithiumionen und zwei Sauerstoffatomen der Methanolatreste. Diese sind als fast planare Rauten angeordnet, deren Seitenlängen 1,925 Å bis 1,957 Å betragen. Die Winkel an den Lithiumionen sind mit 94,9(2)° bzw.

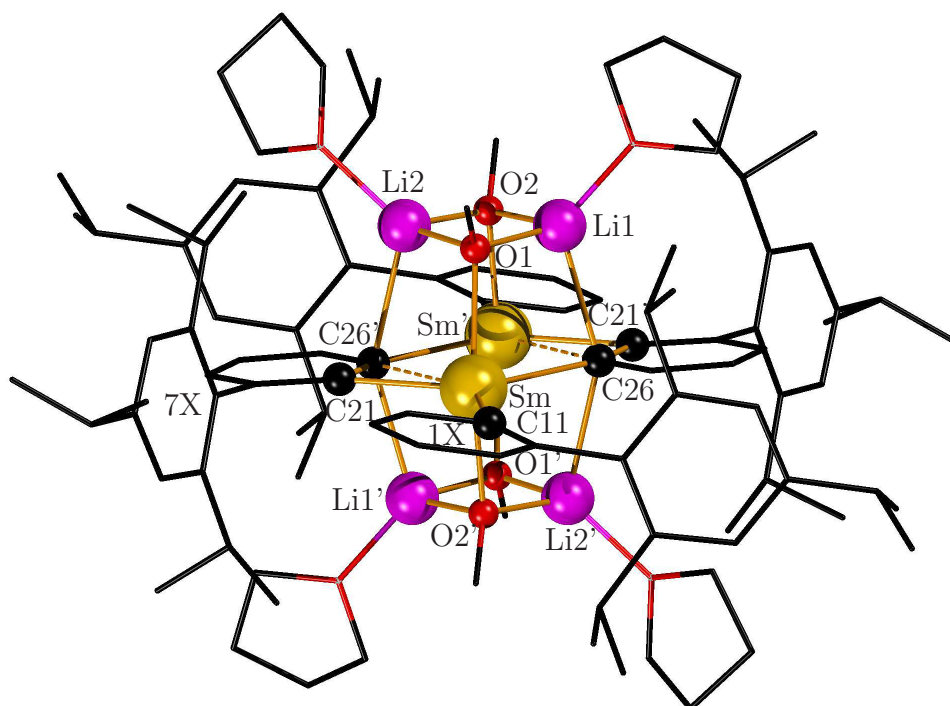


Abb. 2.44.: Festkörperstruktur der Verbindung $[((\text{thf})\text{Li}(\text{OMe}))_4(\text{Tph})_2(\text{Tph}^\sim)_2\text{Sm}_2]$ **6**. Durch die Symmetrieoperation $-x, -y+1, -z+1$ werden die mit ' gekennzeichneten Atome aus den ungekennzeichneten abgebildet. Die Wasserstoffatome werden der Übersichtlichkeit halber nicht, die Reste aus gleichem Grund vereinfacht dargestellt.

95,1(2)° gegenüber den Winkeln an den Sauerstoffionen mit 84,5(2)° bzw. 85,2(2)° geweitet. Drei Metallionen, zweimal Lithium und einmal Samarium, sowie der Methylrest des Methanolats bilden die Umgebung der Sauerstoffatome.

Neben den beiden Methanolatsubstituenten in der Ebene der Raute verfügen die Lithiumkationen noch über je ein koordiniertes THF-Molekül und das Kohlenstoffatom C26, das Teil der zweiten Raute eine Ebene darunter ist.

In Abbildung 2.45 ist zu sehen, dass die Samariumionen eine verzerrt trigonal bipyramidale Umgebung besitzen. Die axialen Positionen besetzen die Sauerstoffatome der Methanolat-Anionen, die 2,336(2) Å bzw. 2,353(2) Å entfernt sind. Sie schließen einen Winkel von 156,96(7)° ein, der deutlich von den idealen 180° abweicht. Äquatorial ist das Samariumion von drei Kohlenstoffatomen der Biphenylsubstituenten umgeben. Die drei Bindungsstellen der Biphenylliganden sind zwischen 2,405(3) Å und 2,663 Å vom Samariumion entfernt. Damit liegen diese im Bereich der Bindungslängen des von *Niemeyer* hergestellten Samarats [(thf)₃Li][ClSm(Pmph)₃(thf)], mit durchschnittlich 2,45 Å (siehe Kapitel 2.2.1, Abbildung 2.5).[8, 64] C11–Sm–C21 ist mit 116,54(9)° der kleinste Winkel der fast planaren äquatorialen Ebene, C21–Sm–C26' mit 121,84(8)° und C11–Sm–C26' mit 121,62(8)° liegen nah am Idealwert von 120°.

Der mehrkernige Komplex wird durch die aromatischen Ringe 2X und 2X' verbrückt. C21 bindet dabei an Sm und C26 an Sm'. Da der Komplex symmetrisch ist, geschieht dies zweimal, so bindet C21' an Sm' und C26' an Sm.

C26 ist im lithiierten Triisopropylbiphenyl nicht deprotoniert, dies geschieht erst während der Reaktion mit dem Samariumbromid-THF-Methanol-Addukt. Aufgrund der Bindung des C21 an das Sm, der räumlichen Nähe des C26 zu C21 und der unterschiedlichen Ladung von Sm und C26 nähern sich diese an. Die Entfernung beträgt nur 2,730(3) Å, was nur ca. 0,07 Å länger ist als die Entfernung C26–Sm'. Daher spannen Sm, Sm', C26 und C26' eine fast planare und nahezu rechteckige Raute auf.

Der hohe sterische Anspruch rund um das Zentrum des Komplexes spiegelt sich auch in den beiden unterschiedlichen Sm–C_{ipso}–C_{ortho}-Winkeln des Biphenylsubstituenten wider. So wird, wie in Abbildung 2.46 zu sehen, der Winkel Sm–C11–C12 auf 92,84(18)° gestaucht, während der Winkel Sm–C11–C16 auf 153,0(2)° gestreckt wird. Als Resultat verkleinert sich die Distanz Sm–H16A auf 2,57(3) Å. Diese ist etwas kürzer als die Distanz in *Niemeyers* (μ_2 -Chloro)-tris(2-(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)phenyl)-tetrakis(tetrahydrofuran)-lithium-samarium(III) mit 2,65(3) Å - 2,72(3) Å.[64] Durch die ungewöhnliche verbrückende Bindungssituation rund um das Samariumatom ist die Dis-

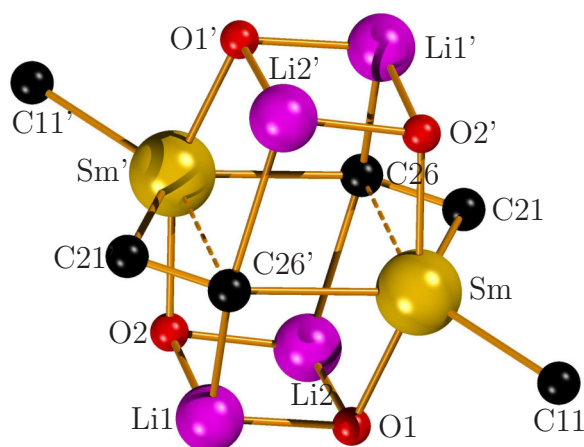


Abb. 2.45.: Ansicht auf das Zentrum des Komplexes **6**. Die Wasserstoffatome und Teile der Substituenten wurden aufgrund der Übersichtlichkeit weggelassen.

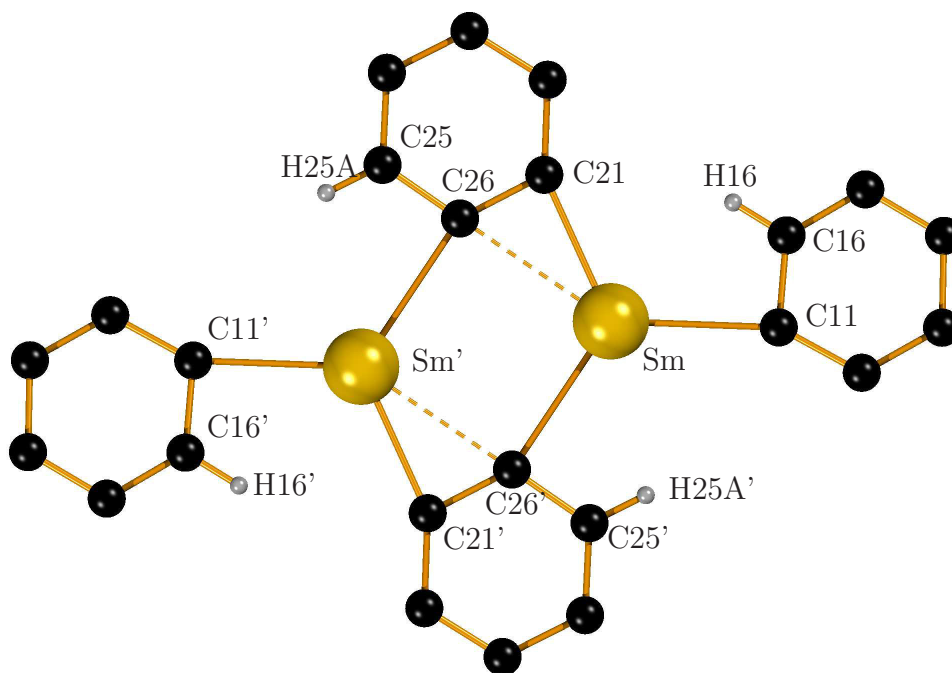


Abb. 2.46.: Blick auf die zentrale Ebene von **6**.

tanz zwischen Sm und H25A' auf nur 2,65(3) Å verkürzt.

Die Bindungslänge zwischen den beiden verbrückenden Kohlenstoffatomen (C21–C26) im Arylring ist mit 1,421(4) Å innerhalb der dreifachen Standardabweichung quasi gleich lang wie die gleiche Bindung im endständigen Substituenten C11–C16 mit 1,407(4) Å.

Der Abstand der beiden Samariumatome Sm–Sm' beläuft sich auf 3,795(1) Å.

Im Laufe der Untersuchungen an den Seltenerdmetallionen ist deren außergewöhnliche Fähigkeit, Kohlenstoff–Wasserstoff-Bindungen zu aktivieren, zu Tage getreten. Es können nicht nur Bindungen in Methylresten aktiviert werden, sondern es können auch aromatische 1,2-Diyle durch Bindungsaktivierung dargestellt werden.

Tab. 2.29.: Ausgewählte Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[(\text{thf})\text{Li}(\text{OMe})_4(\text{Tph})_2(\text{Tph}^\sim)_2\text{Sm}_2]$ (**6**).

Summenformel	$\text{C}_{52}\text{H}_{75}\text{Li}_2\text{O}_4\text{Sm}$	Formeleinheiten	4
Molmasse	928,35 g/mol	Daten / Parameter	13236 / 546
Temperatur	203(2) K	GOF	0,880
Kristallsystem	monoklin	R1 (gemessene Reflexe)	0,036
Raumgruppe	$P2_1/c$	wR2 (alle Reflexe)	0,074

Metrik

a	13,9094(4) Å	α	90,00°
b	22,8020(7) Å	β	100,1540(10)°
c	17,5933(6) Å	γ	90,00°
Zellvolumen	5492,5(3) Å ³		

Tab. 2.30.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[(\text{thf})\text{Li}(\text{OMe})_4(\text{Tph})_2(\text{Tph}^\sim)_2\text{Sm}_2]$ (**6**).

Sm–O2	2,336(2) Å	Sm–O1	2,353(2) Å
Sm–C11	2,512(3) Å	Sm–C21	2,405(3) Å
Sm–C26	2,663(3) Å	Li1–O1	1,943(6) Å
Li1–O2	1,947(6) Å	Li2–O2	1,925(5) Å
Li2–O1	1,957(5) Å	C21–C26	1,421(4) Å
C11–C16	1,407(4) Å		
O2–Sm–O1	156,96(7)°	C21–Sm–C11	116,54(9)°
C12–C11–Sm	153,0(2)°	C16–C11–Sm	92,84(18)°
O1–Li1–O2	94,9(2)°	O2–Li2–O1	95,1(2)°
Li1–O1–Li2	84,5(2)°	Li2–O2–Li1	85,2(2)°

2.4. Eine Butyl-Aryl-Verbindung des Yttriums

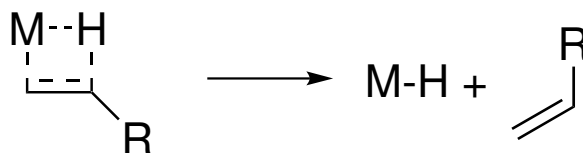
Die Umsetzung des Lithiumaryls LiTph mit YCl_3 ergibt ein überraschendes Produkt, bei dem neben den Tph-Substituenten auch noch ein n-Butylrest am Yttriumatom gebunden ist. Metallalkyle der schwereren Elemente sind selten, da sie schnell durch β -Hydrideliminierungen abreagieren.

2.4.1. Einführung

Scandium und Yttrium sind die leichten Homologen der Seltenen Erden. Chemisch verhält sich Yttrium allerdings ähnlich den schweren Lanthanoiden, was am Ionenradius von 90 pm (KZ = 6) liegt. Dieser liegt im Bereich von Holmium mit 90,1 pm und Erbium mit 89,0 pm.[2]

Wie bei allen schwereren Übergangsmetallen reagieren auch Yttrium-Alkyl-Komplexe häufig schnell unter β -Hydrideliminierung zu Alkenen und Metallhydriden ab. Damit es zu dieser Form der Wasserstoffeliminierung kommen kann, müssen mehrere Bedingungen erfüllt sein. Zum einen muss das Metallatom eine freie Koordinationsstelle aufweisen und der Platz muss für die Ausbildung eines Vier-Zentren-Übergangszustands ausreichen, siehe Schema 2.21. Dies kann auch durch Ligandenabspaltung geschehen. Der Alkylrest muss ein Wasserstoffatom am β -Kohlenstoffatom aufweisen. Die einfachste Methode, eine β -Hydrideliminierung zu vermeiden, ist die Einführung von Liganden, bei denen kein Wasserstoffatom am β -Kohlenstoffatom gebunden ist. Dies ist z.B. bei Methyl- oder Neopentylresten der Fall. Eine weitere Strategie zur Vermeidung von β -Hydrideliminierungen liegt in der Auswahl von Substituenten, die nach einer Eliminierung kein stabiles Produkt bilden, wie z.B. der 1-Norbornylrest. σ -gebundene Arylreste fallen in die gleiche Kategorie, da sich ein Arin bilden würde.[155]

Anwendung findet die β -Hydrideliminierung bei der Ethylenoligomerisierung im Shell Higher-Olefins-Process. Ziel dieses Prozesses ist, aus Ethylen höhere α -Olefine herzustellen.[156] Außerdem stellt die β -Hydrideliminierung eine Abbruchreaktion in der koordinativen Polymerisation dar und ist der Grund für die dort auftretenden Langkettenverzweigungen.[157]



Schema 2.21: Allgemeine Darstellung der β -Hydrideliminierung.

Die Metall-Kohlenstoffbindungen in Alkylkomplexen der Seltenen Erden sind mitunter die reaktivsten. Aus diesem Grund werden sie für verschiedene katalytische Anwendungen genutzt.[158] Außerdem werden Methylkomplexe von Scandium, Yttrium und Lutetium, wie in Kapitel 2.3 bereits erwähnt, zur C-H-Bindungsaktivierung verwendet.[99, 100]

Evans et al. konnten einen Ethylkomplex des Yttriums, gezeigt in Abbildung 2.47(a), durch Umsetzung von $(C_5Me_5)_2Y(\mu-Ph)_2BPh_2$ und Ethyllithium herstellen. Ungewöhnlich ist die Bindungssituation am Yttrium. Neben den η^5 -gebundenen Pentamethylcyclopentadienylsubstituenten ist der Ethylligand terminal am Yttrium gebunden. Er weist einen ungewöhnlich spitzen Bindungswinkel $Y-CH_2-CH_3$ von $82,6(2)^\circ$ auf. Grund dafür sind starke agostische Wechselwirkungen zwischen der Methylgruppe und dem Metallzentrum. Die Bindungslänge $Y-CH_2$ ist mit $2,419(3)$ Å nur wenig kürzer als die Entfernung $Y-CH_3$ mit $2,682(3)$ Å. Eines der Wasserstoffatome der Methylgruppe ist Richtung Yttrium ausgerichtet. Es ist $2,27(3)$ Å von diesem entfernt. Diese Anordnung stellt eine Vorstufe der β -Hydrideliminierung dar.[158]

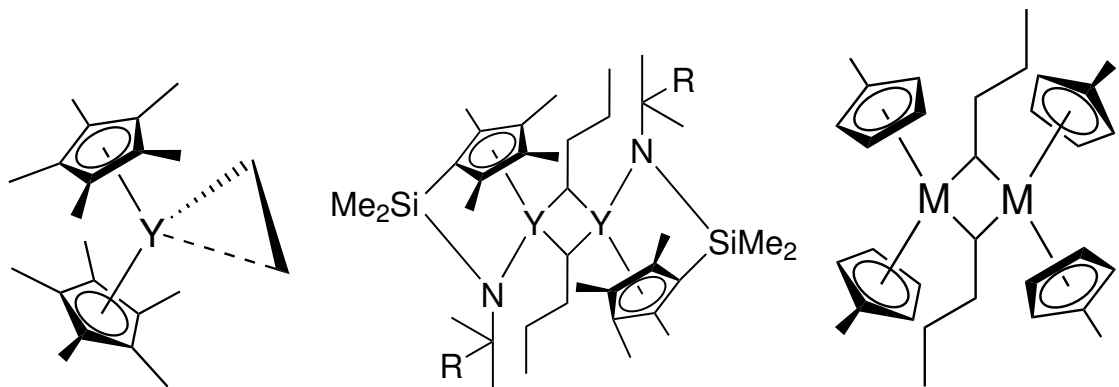
Der thermisch instabile Komplex zersetzt sich bei höherer Temperatur. Es entsteht ein Dimer, das über ein Hydrid und durch einen deprotonierten Pentamethylcyclopentadienylsubstituenten verbrückt ist. Da diese doppelt verbrückte Verbindung $(C_5Me_5)_2Y(\mu-H)(\mu-\eta^1 : \eta^5-CH_2C_5Me_4)Y(C_5Me_5)$ auch durch zwei Äquivalente $(C_5Me_5)_2YH$ entsteht, legt dies die Zersetzung des Ethylkomplexes durch eine β -Hydrideliminierung nahe.

Terminal gebundene Butylreste sind ebenfalls von β -Hydrideliminierung betroffen. Daher müssen Komplexe, die diesen Substituenten beinhalten, durch die Sterik an der Eliminierung von Wasserstoff gehindert werden, wie es auch in dem in dieser Arbeit hergestellten Komplex der Fall ist. Dies geschieht im *n*-Butyltris(dicyclohexylamido)hafnium(IV)-Komplex durch die ausladenden Dicyclohexylamidosubstituenten.[159]

Bereits 1976 konnten *Farina* et al. mit Tricyclopentadienyl-(*n*-butyl)uran die Struktur eines f-Blockelements mit einem terminal gebundenen Butylliganden aufklären. Auffällig ist der stumpfe $U-CH_2-CH_2$ -Winkel von $128,5(16)^\circ$. Dadurch sind die beiden Wasserstoffatome, die an das β -Kohlenstoffatom gebunden sind, weiter vom Metallzentrum entfernt und die β -Hydrideliminierung wird so erschwert.[160]

Okuda et al. untersuchten die koordinative Polymerisation von Olefinen und stellten dazu mehrere Yttrium-alkylkomplexe durch Insertion der α -Olefine in das Hydrid her: Unter anderem die Butylkomplexe Bis($(\mu_2$ -butylidene-C,C,H)-(η^5 -1-(*t*-butylamido(dimethyl)silyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)-yttrium) und Bis($(\mu_2$ -Butylidene-C,C,H)-(η^5 -1-(1,1-dimethylpropylamido(dimethyl)silyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)-yttrium), gezeigt in Abbildung 2.47(b). Diese Komplexe bilden im Festkörper Dimere und werden von den Alkylresten verbrückt. Die Metallatome sind quadratisch pyramidal koordiniert und bilden zusammen mit den α -Kohlenstoffatomen ein verzerrtes Viereck. Als fünfte Koordinationsstelle der Pyramide dient die β - CH_2 -Gruppe des Alkylrestes. Aufgrund der spitzen Winkel und der geringen Distanz zwischen β -Kohlenstoffatomen wird von einer agostischen Wechselwirkung ausgegangen. Durch Lösen eines Dimers in DME konnte mit *n*-Butyl-(dimethoxyethan-O,O')-(η^5 -1-(*t*-butylamido(dimethyl)silyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)-yttrium ein Monomer hergestellt und charakterisiert werden. Auffällig ist hier ein $Y-CH_2-CH_2$ -Winkel von $130,1(4)^\circ$, wodurch sich wie in der oben besprochenen Uranverbindung die beiden Wasserstoffatome, die an das β -Kohlenstoffatom gebunden sind, weiter vom Metallzentrum entfernen.[161]

Layfield et al. konnten 2017 Bis(μ -*n*-butyl)-tetrakis(methylcyclopentadienyl)-di-dysprosium aus Tris(Methylcyclopentadienyl)dysprosium und BuLi ebenso wie den entspre-



(a) Bis(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)-ethyl-yttrium nach *Evans* et al.[158]

(b) Von *Okuda* et al. hergestellte Butylkomplexe. R = Me, Et [161]

(c) *Layfields* Butylkomplexe der seltenen Erden. M = Y, Dy [162]

Abb. 2.47.: Heteroleptische Ethyl- und n-Butylkomplexe der Seltenen Erden.

chenden Yttriumkomplex, gezeigt in Abbildung 2.47(c), herstellen. Untersuchungen bei der Dimere zeigten, dass sie deutlich reaktiver sind als die Tris(methylcyclopentadienyl)-Komplexe. So gehen die Butylverbindungen Reaktionen mit Ferrocen ein. Sie reagieren mit dem NHC-Donor 1,3-Bis(mesityl)imidazolylden, indem dieser an einer Methylgruppe des Mesitylrestes deprotoniert wird und die entsprechende Benzylverbindung bildet.[162]

2.4.2. Synthese der Verbindung 7

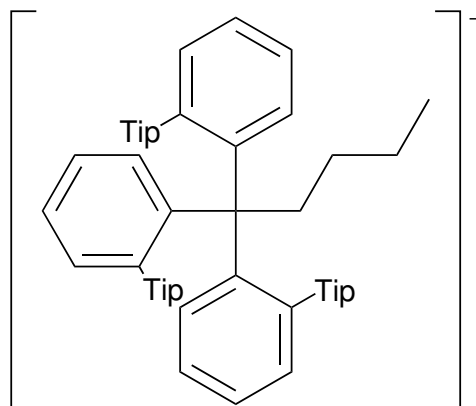
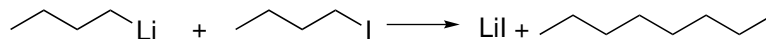


Abb. 2.48.: Anion des n-Alkyl-Komplexes $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Y}(n\text{Bu})(\text{Tph})_3]$. Die Triisopropylphenylreste sind durch Tip abgekürzt.

Die Yttriumverbindung **7**, Abbildung 2.48, wird auf die gleiche Weise wie die bereits diskutierten Verbindungen durch Salzmetathese dargestellt. Das Yttriumchlorid wird dabei in THF suspendiert. Die Herkunft des Butylrestes ist unklar. Allerdings deutet die analoge Darstellung eines Yttriumkomplexes mit Ethylligand durch den Einsatz von Ethyllithium auf BuLi als Butylquelle hin.[158] Da das BuLi, das im Überschuss von 3,5:3,2 BuLi:TpHI vorliegt, mit dem entstehenden Butyliodid über Nacht abreagieren sollte, wie in Schema 2.22 dargestellt, dürfte es nicht mehr mit dem Metallzentrum reagieren.



Schema 2.22: Reaktion von BuLi mit Butyliodid.

Sowohl mit der Originalvorschrift, als auch mit nachträglich zugesetztem BuLi schlugen alle Versuche fehl, die Verbindung **7** nochmals zu synthetisieren. Die NMR-Spektren des Komplexes sowohl in C_6D_6 als auch in deuteriertem THF zeigen nur Signale des protonierten Substituenten TphH.

2.4.3. Kristallstruktur des Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium Tris(2',4',6'-triisopropyl-1,1'-biphenyl-2-yl)-butyl-yttrium(III) (7)

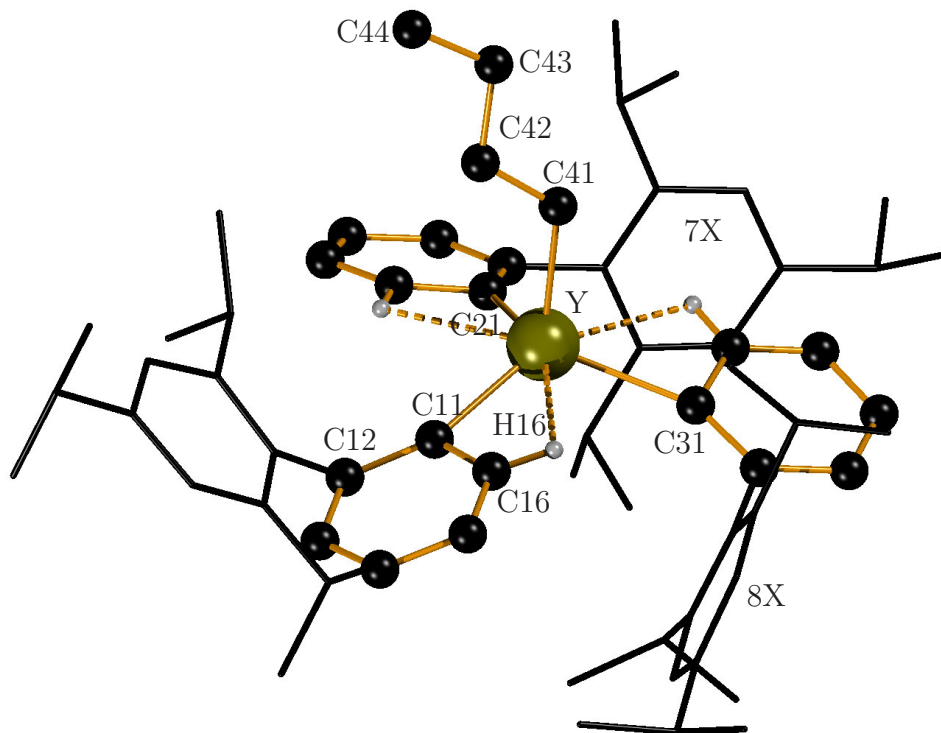


Abb. 2.49.: Anion des heteroleptischen Ytterbats $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Y}(\text{nBu})(\text{Tph})_3]$ (7). Das durch THF-Moleküle koordinierte Lithiumion wurde der Übersichtlichkeit halber entfernt. Aus diesem Grund wurden auch die Wasserstoffatome nicht abgebildet und die Triisopropylphenylreste vereinfacht dargestellt.

Verbindung **7** kristallisiert farblos aus *n*-Heptan in der tetragonalen Raumgruppe $P2_12_12_1$, wie aus Tabelle 2.32 zu entnehmen. Wie in Abbildung 2.49 ist das Yttriumatom von vier Kohlenstoffatomen der Tph-Substituenten sowie des *n*-Butylliganden umgeben. Zum Gegenion, einem von vier Sauerstoffatomen der THF-Molekülen verzerrt tetraedrisch koordinierten Lithiumatom, besteht eine π -Aren-Wechselwirkung mit einer Distanz des Zentrums des Aromaten 8X zum H30F eines THF-Moleküls von nur 2,87(2) Å.

Die im Kristall monomer vorliegende Verbindung zeigt schwache Wechselwirkungen mit seinen Nachbarmolekülen. Das Wasserstoffatom H30C eines THF-Moleküls ist nur 2,97(2) Å vom Zentrum des Aromaten 7X¹ entfernt, der durch die Symmetrieeoperation $0,5-x, -y, -0,5+z$ erzeugt wird. Die Umgebung des Butylrests wird weiter unten diskutiert.

Die Bindungslängen im verzerrten Tetraeder um das Lithiumatom zu den Sauerstoffatomen liegen zwischen 1,903(8) Å und 1,928(8) Å, die Bindungswinkel zwischen 103,9(4)° und 118,1(4)°

Die Bindungslängen $\text{Y}-\text{C}_{\text{ipso}}$ zu den aromatischen Tph-Substituenten betragen zwischen 2,393(4) Å und 2,422(4) Å. Sie liegen damit unter der durchschnittlichen Bindungslänge

zwischen Yttrium und den aromatischen Kohlenstoffatomen in Verbindung **5a** von 2,68 Å. Allerdings ist das Yttriumatom in dieser Käfigverbindung durch die drei chelatisierenden Substituenten stärker abgeschirmt. Damit sind die Y–C-Bindungen der Verbindung **7** etwas kürzer als die im von *Rheingold* et al. hergestellten Dichloro-(2,6-dimesitylphenyl)-tris(tetrahydrofuran)-yttrium mit 2,478(3) Å, oder die im von *Sundermeyer* et al. hergestellten homoleptischen tris(2-((Dimethylamino)methyl)phenyl)-yttrium mit 2,475(2) Å bis 2,504(3) Å.[73, 120]

Die Bindungswinkel $C_{\text{ipso}}\text{--Y--}C_{\text{ipso}}$ betragen $112,35(13)^\circ$ bis $115,17(12)^\circ$. Diese drei Kohlenstoffatome bilden eine Fläche des verzerrten Tetraeders, welches das Yttriumatom umgibt. Die Biphenylsubstituenten sind leicht gekippt, sodass die Triisopropylphenylreste teils unterhalb der Ebene der ipso-Kohlenstoffatome liegen. Die Torsionswinkel der beiden Aromaten der drei Biphenylsubstituenten liegen zwischen $82,5(1)^\circ$ und $88,1(1)^\circ$.

Wie in den Verbindungen **1a**, **1b** und **3b** weist die Verbindung **7** stark unterschiedliche Y– $C_{\text{ipso}}\text{--}C_{\text{ortho}}$ -Winkel auf. Diese belaufen sich für die geweiteten Winkel auf $147,5(3)^\circ$ für Y–C11–C12 bis $148,2(3)^\circ$ für Y–C21–C22. An diesen ortho-Kohlenstoffatomen befinden sich die Triisopropylphenylreste. Die spitzeren Winkel liegen zwischen $98,1(3)^\circ$ für Y–C11–C16 sowie Y–C21–C26 und $97,0(3)^\circ$ für Y–C31–C36. Die an diesen ortho-Kohlenstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome nähern sich auf 2,60(3) Å für Y – H26 bis 2,71(2) Å für Y – H36 an das Yttriumatom an.

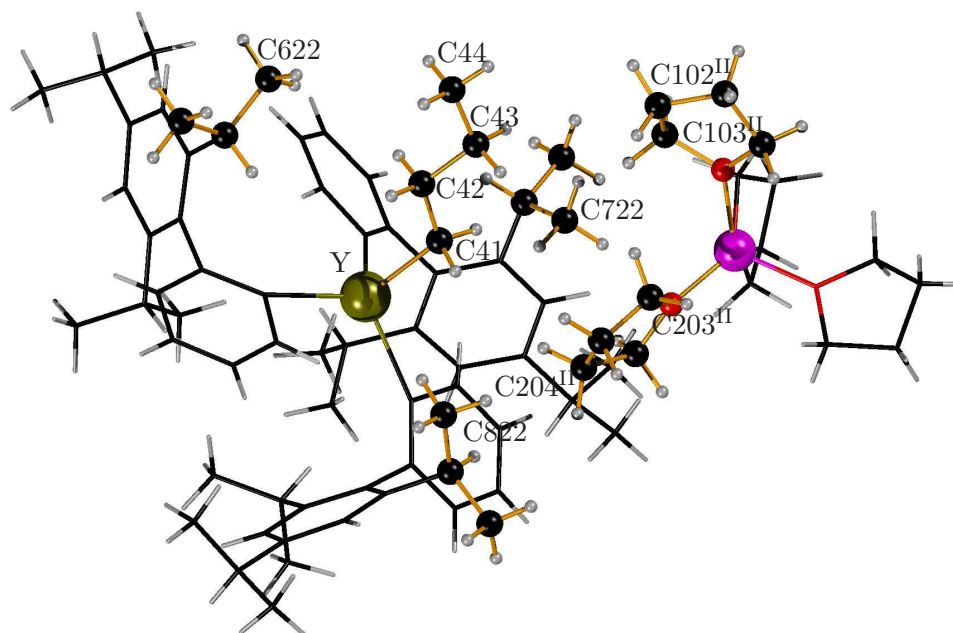
Am Zentralteilchen ist neben den Biphenylsubstituenten noch ein Butylrest gebunden. Die Bindungslänge zwischen Yttrium und C41 beträgt 2,390(4) Å und liegt damit im Bereich der kürzesten Bindung zwischen Yttrium und Biphenylligand. Diese Distanz liegt im Bereich einiger literaturbekanntere Y–Me- bzw. Y–Et-Bindungen. *Evans* et al. synthetisierten aus $(\text{Cp}^*)_2\text{Y}(\mu\text{-Ph})_2\text{BPh}_2$ und Ethyllithium $(\text{Cp}^*)_2\text{YEt}$. Die Y–CH₂-Bindung beträgt dort 2,419(3) Å. Der Winkel Y–CH₂–CH₃ ist mit $82,6(2)^\circ$ extrem spitz, sodass sich auch die Methylgruppe des Ethylrestes an das Yttriumatom annähert. Der Abstand Y – CH₃ beträgt nur 2,682(4) Å, eines der Wasserstoffatome des Methylrestes nähert sich auf 2,27(3) Å an das Yttriumatom an.[158]

Der von *Teuben* et al. aus $(\text{Cp}^*)_2\text{YCl}$ und MeLi hergestellte Komplex Methyl-bis(η^5 -pentamethyl-cyclopentadienyl)-(tetrahydrofuran)-yttrium(III) weist eine Y–CH₃-Bindungslänge von 2,44(2) Å auf.[163] Im von *Mitzel* et al. hergestellten Pentakis(tetrahydrofuran)-dimethyl-yttrium Tetramethylaluminat belaufen sich die Y–CH₃-Bindungen auf 2,421(2) Å und 2,415(2) Å.[164]

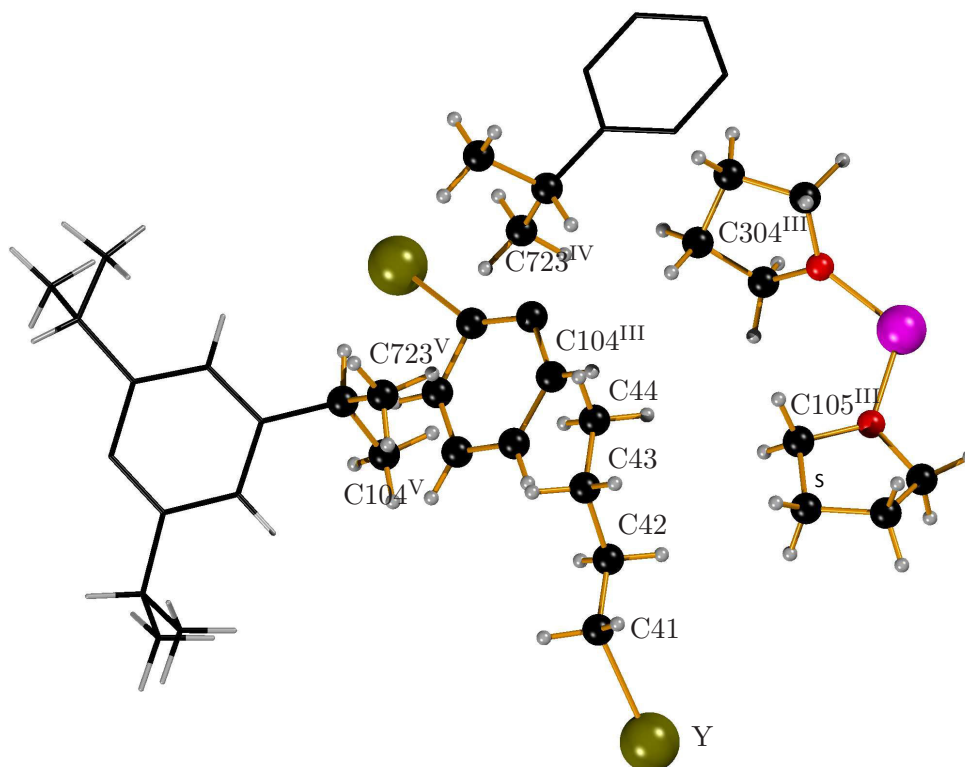
Aufgrund der räumlichen Nähe des Yttrium- und des Kohlenstoffatoms C41 im Anion der Verbindung **7** beträgt die Entfernung der beiden an dieses Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatome zum Yttrium je nur 2,84(4) Å. Der Winkel Y–CH₂–CH₂ ist mit $121,9(3)^\circ$ stumpfer als die restlichen Bindungswinkel der Kohlenstoffkette im Butylrest und deutlich stumpfer als der Y–CH₂–CH₃ des $(\text{Cp}^*)_2\text{YEt}$. [158] Die Entfernung Y – C42 beträgt 3,382(4) Å und die Entfernungen zu den Wasserstoffatomen, gebunden an C42, belaufen sich auf 3,56 (4) Å bzw. 3,39(4) Å.

Der Butylrest befindet sich in einer Tasche, die durch Isopropylreste der ebenfalls am Yttriumatom gebundenen Tph-Substituenten und durch Nachbarmoleküle gebildet wird, wie in Abbildung 2.50 gezeigt. Die Distanzen zwischen den einzelnen Nachbaratomen und denen des Butylrestes, C41 bis C44, sind in Tabelle 2.31 dargestellt.

Metall-Alkyl-Bindungen, bei denen Alkylreste an das Metallzentrum gebunden sind, die



(a) Blick auf den Butylrest und einen Teil der ihn umgebenden Molekülfragmente. Die mit ^{II} gekennzeichneten Atome wurden durch die Symmetrieoperation $-0,5-x, -y, +z$ erzeugt.



(b) Blick auf den Butylrest und einen Teil der ihn umgebenden Molekülfragmente. Die gekennzeichneten Atome wurden durch folgende Symmetrieoperationen erzeugt: ^{III} $-x, 0,5+y, 1,5-z$; ^{IV} $-0,5+x, 0,5-y, 2-z$; ^V $-1+x, y,z$.

Abb. 2.50.: Umgebung des Butylrests in **7**.

Tab. 2.31.: Distanzen zwischen den Kohlenstoffatomen des Butylrests und den Nachbarkohlenstoffatomen in Å.

C41	C822	4,548(5)	C42	C622	3,943(5)
	C722	4,220(5)		C621	4,286(5)
	C203 ^{II}	4,244(8)		C104 ^{III}	4,127(6)
	C204 ^{II}	4,049(8)		C105 ^{III}	4,152(6)
C43	C102 ^{II}	4,276(6)	C44	C105 ^{III}	3,835(6)
	C103 ^{II}	3,925(6)		C304 ^{III}	3,859(6)
	C104 ^{III}	4,153(6)		C305 ^{III}	4,242(6)
	C105 ^{III}	3,946(6)		C723 ^{IV}	4,213(6)
	C642 ^V	4,045(5)		C33 ^{III}	4,114(6)
	C643 ^V	3,998(6)		C642 ^V	4,101(5)
				C643 ^V	3,922(6)

in β -Position Wasserstoffatome besitzen, sind nicht stabil. Durch eine β -Hydrideliminierung wird ein Metallhydrid und ein Alken gebildet. Aufgrund der sterischen Hinderung des Zentralteilchens und des Butylrestes ist die β -Hydrideliminierung in Verbindung **7** offensichtlich verlangsamt.

Tab. 2.32.: Ausgewählte Daten zur Kristallstrukturanalyse des heteroleptischen Ytterbats [Li(thf)₄][Y(*n*Bu)(Tph)₃] (7).

Summenformel	C ₈₃ H ₁₂₂ LiO ₄ Y	Formeleinheiten	4
Molmasse	1279,66 g/mol	Daten / Parameter	18755 / 830
Temperatur	173(2) K	GOF	0,664
Kristallsystem	tetragonal	R1 (beobachtete Reflexe)	0,053
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	wR2 (alle Reflexe)	0,073
Metrik			
a	13,3212(10) Å	α	90,00°
b	22,3858(16) Å	β	90,00°
c	26,344(2) Å	γ	90,00°
Zellvolumen	7855,9(10) Å ³		

Tab. 2.33.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des heteroleptischen Ytterbats [Li(thf)₄][Y(*n*Bu)(Tph)₃] (7).

Li–O301	1,903(8) Å	Li–O101	1,928(7) Å
Y–C11	2,393(4)	Y–C21	2,422(4)
Y–C31	2,405(4)	Y–C41	2,390(4)
O301–Li–O401	103,9(4)°	O201–Li–O401	118,1(4)°
C11–Y–C21	112,35(13)°	C31–Y–C21	115,17(12)°
C16–C11–Y	98,1(3)°	C26–C21–Y	98,1(3)°
C36–C31–Y	97,0(3)°	C12–C11–Y	147,5(3)°
C22–C21–Y	148,2(3)°	C42–C41–Y	121,9(3)°

3. Experimentelles

3.1. Allgemeine Anmerkungen

Alle Experimente wurden, wenn nicht anders beschrieben, unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser durchgeführt. Dies geschah entweder durch die übliche Schlenk-Technik unter einer trockenen Argonatmosphäre oder in einer Glovebox. In einer Lösungsmittel-trocknungsanlage der Firma MBRAUN (MB-SPS-800) wurden die Lösungsmittel THF, Toluol, Diethylether, n-Heptan und n-Pentan getrocknet. Aus THF-d₈, C₆D₆ und Dimethoxyethan wurden durch literaturbekannte Methoden Spuren von Wasser entfernt, anschließend destilliert und unter einer Argonatmosphäre gelagert.[165] Die eingesetzten Edukte wurden über den Chemikalienhandel bezogen und, wenn nötig, nach gängigen Verfahren von Verunreinigungen befreit.[165] Schwerlösliche Niederschläge wurden durch den Einsatz einer kühlbaren Schlenk-Zentrifuge (Hettich Rotixa 50 RS) mit einer maximalen Drehzahl von 2000 U/min abgetrennt.

Spektroskopische Untersuchungen:

NMR-Spektroskopische Untersuchungen wurden bei 25 °C (298,15 K) mittels der Fourier Transform-Methode an einem NMR Spektrometer DRX 400 (Bruker Physik AG) durchgeführt. Als NMR-Lösungsmittel wurden perdeuterierte Lösungsmittel genutzt, auf welche die chemischen Verschiebungen referenziert wurden, siehe Tabelle 3.1. Die Resonanzfrequenzen betragen 400,13 MHz für Protonen, 100,613 MHz für ¹³C und 155,51 MHz für ⁷Li. Bei Bedarf wurden auf die mehrdimensionalen Experimente cosy, hmbc, hsqc und dosy zurückgegriffen.

Für die Multiplizitäten der Signale werden die gängigen Abkürzungen verwendet (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett; b breite Signale, vb stark verbreiterte Signale)

Tab. 3.1.: Chemische Verschiebungen der perdeuterierten Lösungsmittel im ppm referenziert auf Tetramethylsilan ($\delta = 0,00$ ppm)

	¹ H-NMR	¹³ C-NMR
C ₆ D ₆	7,16	128,06
THF-d ₈	3,58	67,57
CDCl ₃	7,26	77,16

Einkristallstrukturanalyse:

Kristalle wurden bei Raumtemperatur aus den Schlenk-Gefäßen genommen und sofort mit viskosem Paraffinöl (Paratone N, Hampton Research) bedeckt. Die Messung erfolgte entweder an einem Bruker Smart CCD Dreikreisdiffraktometer mit APEX II Detektor und Oxford Kühlsystem oder an einem STOE IPDS-2T Diffraktometer. Dazu wurden geeignete Einkristalle in Paraffinöl in den kühlenden Stickstoffstrom überführt. Für die Messung wurde Mo-K α -Strahlung der Wellenlänge 71,073 nm genutzt. Das Phasenproblem wurde mit Hilfe der im Programm SHELXS-97 integrierten statistischen Methoden zur Phasenbestimmung gelöst.

Die Gütefaktoren werden wie folgt berechnet:

$$R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|} \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w \cdot (F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum (w \cdot F_0^2)^2}}$$

mit $w^{-1} = \delta^2 (F_0^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P$ und $P = \frac{1}{3} \max(0, F_0^2) + \frac{2}{3} F_c^2$
a und b wurden verfeinert

$$GOF = \sqrt{\frac{\sum w (F_0^2 - F_c^2)^2}{N_0 - N_p}}$$

N_0 : Anzahl der zur Verfeinerung verwendete Reflexe

N_p : Anzahl der Parameter

3.2. Allgemeine Darstellung der Biphenyl- und meta-Terphenylhalogenide

3.2.1. Allgemeine Darstellung der Biphenylhalogenide

10,2 g (420 mmol) Magnesiumspäne werden durch Mörsern und Wärmebehandlung im Vakuum aktiviert und in einem Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler vorgelegt. Von einer Lösung aus 217 mmol Arylbromid in 350 ml THF wird so viel langsam hinzuge tropft, bis die Magnesiumspäne vollständig bedeckt sind. Nach wenigen Minuten fängt der Ether an zu sieden und die Lösung verfärbt sich braun. Wenn dies nicht von alleine geschieht, kann durch Erwärmen nachgeholfen werden. Anschließend wird die restliche Lösung so hinzuge tropft, dass die Reaktionsmischung weiterhin leicht siedet. Anschließend wird die dunkle Lösung für 2 h zum Sieden gebracht. Zur braun-grauen Lösung werden bei RT 34,6 g (181 mmol) 1,2-Bromchlorbenzol in 50 ml THF hinzugefügt und anschließend für weitere 2 h erhitzt. Nachdem die Lösung abgekühlt ist, wird unter starkem Rühren Iod hinzugegeben, bis die typische Iodfärbung bestehen bleibt. Anschließend wird die Lösung für 12 h gerührt. Zu der grünlichen Suspension werden 50 ml Wasser und Natriumsulfit zugesetzt um das überschüssige Iod zu vernichten. Nach dreimaliger Extraktion mit je 100 ml Diethylether werden die vereinigten organischen Phasen mit 100 ml Wasser gewaschen. Anschließend werden die organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbliche Rückstand wird in Ethanol bei 78 °C aufgeschlämmt und über Nacht bei 5 °C ausgefällt. Das farblose Produkt wird durch Filtration abgetrennt, mit gekühltem Ethanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Diese Ansatzgröße kann ohne Probleme verdoppelt werden, wobei 500 ml THF für die Lösung des Arylbromids ausreichen.

2'-Iodo-2,4,6-trimethyl-1,1'-biphenyl (A1)

$C_{15}H_{15}I$ 322,2 g/mol (85,6 g 66%)

1H -NMR (400,13 MHz, C_6D_6): δ = 7,79 (dd, J = 8,0, 1,2 Hz, 1H), 7,02 (td, J = 7,5, 1,2 Hz, 1H), 6,89 (dd, J = 7,5, 1,7 Hz, 1H), 6,85 (s, 2H), 6,61 (td, J = 7,7, 1,7 Hz, 1H), 2,19 (s, 3H), 1,97 (s, 6H) ppm.

2'-Bromo-2,4,6-trimethyl-1,1'-biphenyl (A2)

Anstelle von Iod wird Brom zum Quenchen des Grignards genutzt, das ölige Produktgemisch wird durch fraktionierte Destillation getrennt. Das Produkt ist eine farblose Flüssigkeit.

$C_{15}H_{15}Br$ 275,2 g/mol (15,0 g 45%)

1H -NMR (400,13 MHz, C_6D_6): δ = 7,50 (dd, J = 8,1, 1,2 Hz, 1H), 6,99 (dd, J = 7,4, 1,2 Hz, 1H), 6,90 (dd, J = 7,6, 1,8 Hz, 1H), 6,85 (s, 2H), 6,80 (td, J = 7,7, 1,8 Hz, 1H), 2,19 (s, 3H), 1,99 (s, 6H) ppm.

2'-Iodo-2,4,6-triisopropyl-1,1'-biphenyl (B1)

C₂₁H₂₇I 406,4 g/mol (63,2 g 71%)

¹H-NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 7,77 (dd, J = 7,9, 1,2 Hz, 1H), 7,23 (s, 2H), 7,09 (dd, J = 7,5, 1,8 Hz, 1H), 6,98 (tt, J = 7,4, 1,1 Hz, 1H), 6,57 (ddt, J = 8,4, 7,5, 1,5 Hz, 1H), 2,86 (sep, J = 6,9 Hz, 1H), 2,63 (sep, J = 6,8 Hz, 2H), 1,36 (dd, J = 6,9, 0,8 Hz, 6H), 1,26 (d, J = 6,9 Hz, 6H), 1,09 (d, J = 6,8 Hz, 6H) ppm.

2'-Iodo-2,3,4,5,6-pentamethyl-1,1'-biphenyl (C1)

C₁₇H₁₉I 350,2 g/mol (6 g 41%)

¹H-NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 7,82 (d, J = 7,8 Hz, 1H), 7,05 (t, J = 7,4 Hz, 1H), 6,99 (d, J = 7,7 Hz, 1H), 6,62 (t, J = 7,6 Hz, 1H), 2,11 (s, 3H), 2,09 (s, 6H), 1,96 (s, 6H) ppm.

3.2.2. Allgemeine Darstellung der meta-Terphenyliodide

In einen Dreihalskolben mit aufgesetztem Tropftrichter und Rückflusskühler werden 12,5 g (514 mmol) Magnesiumspäne vorgelegt, die durch Mörsern und Erhitzen im Vakuum aktiviert werden. Zu den Magnesiumspänen wird nur so viel einer Lösung aus 460 mmol Arylbromid und 500 ml THF zugegeben, bis das Magnesium bedeckt ist. Nun wird vorsichtig erhitzt, bis die Reaktion anspringt. Die Zutropfgeschwindigkeit wird so eingestellt, dass das THF leicht siedet. Im zweiten Schritt wird in einem 2 Liter-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter eine Lösung aus 22,8 ml (200 mmol) meta-Dichlorbenzol vorgelegt. Zu der auf -78 °C gekühlten Lösung werden über einen Zeitraum von einer Stunde unter starkem Rühren 88 ml (220 mmol) einer 2,5 molaren BuLi-Lösung zugetropft. Nach 15 min Rühren wird bei -78 °C innerhalb von 2 h die Grignardlösung hinzugefügt. Anschließend wird die Lösung für 2 h bis zum Sieden erhitzt und 12 h bei RT gerührt. Die auf 0 °C gekühlte Lösung wird mit so viel Iod versetzt, bis die typische Iodfärbung eintritt. Durch den Zusatz von 150 ml Wasser und ausreichend Natriumsulfid wird das überschüssige Iod vernichtet. Nach dreimaligem Ausschütteln der wässrigen Phase mit je 150 ml Diethylether werden die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 150 ml Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und das zurückbleibende rote Öl einer Vakuumdestillation bei 150 °C unterworfen. Danach wird der Rückstand 1 h in Ethanol gekocht und auskristallisiert. Bei Bedarf kann das Rohprodukt bei 150 °C und 1,2 mbar sublimiert werden.

2'-Iodo-4,4''-dimethyl-1,1':3',1''-terphenyl (D1)

C₂₀H₁₇I 384,3 g/mol (45,9 g 60%)

¹H-NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 7,26 (m, 4H), 7,12 (m, 3H), 7,03 (m, 4H), 2,14 (s, 6H) ppm.

2'-Iodo-3,3'',5,5''-tetramethyl-1,1':3',1''-terphenyl (E1)

C₂₂H₂₁I 412,3 g/mol (20,3 g 49%)

¹H-NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 7,05-7,18 (m, 6H), 6,87 (s, 2H), 2,20 (s, 12H) ppm.

2'-Iodo-2,2'',4,4'',6,6''-hexamethyl-1,1':3',1''-terphenyl (F1)

C₂₄H₂₅I 440,4 g/mol (22,4 g 55%)

¹H-NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 7,10 (t, J = 7,5 Hz, 1H), 6,88 (s, 4H), 6,86 (d, J = 7,5 Hz, 2H), 2,21 (s, 6H), 2,07 (s, 12H) ppm.

2'-Iodo-4,4''-di-tert-butyl-1,1':3',1''-terphenyl (G1)

C₂₆H₂₉I g/mol (31,2 g 67%)

¹H-NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 7,37 (m, 8H), 7,18 (m, 2H), 7,06 (m, 1H), 1,27 (s, 18H) ppm.

3.3. Darstellung der Metallkomplexe

3.3.1. Darstellung der Pentamethylbiphenylkomplexe 1a und 1b

Tris(2-(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)phenyl)-bis(tetrahydrofuran)-yttrium (1a)

0,165 g (0,85 mmol) YCl_3 werden in 25 ml THF für 30 min im Ultraschallbad behandelt. 0,95 g (2,7 mmol) des Biphenyliodids PmphI werden in 25 ml Pentan bei 0 °C vorgelegt und 1,18 ml (2,96 mmol) einer 2,5 M n-BuLi-Lösung zugegeben. Nach Rühren über Nacht wird die farblose Suspension zentrifugiert, abdekantiert und im Vakuum getrocknet. Unter Eiskühlung wird die Yttriumchloridlösung in THF zugegeben und 30 min bei 0 °C im Ultraschallbad behandelt. Im Anschluss wird das THF im Vakuum entfernt und der gelbliche Rest in Heptan aufgenommen. Nach nochmaligen 30 min bei 0 °C im Ultraschallbad wird zentrifugiert und abdekantiert. Aus der leicht gelblichen Lösung kann die Zielverbindung als farblose Kristalle gewonnen werden.

$\text{C}_{59}\text{H}_{73}\text{O}_2\text{Y}$ 903,4 g/mol (0,25 g 33%)

$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, C_6D_6): $\delta = 7,72$ (d, $J = 6,7$ Hz, 3H, Y-C-CH-CH-CH-CH), 7,33 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H, Y-C-CH-CH-CH-CH), 7,20 (d, $J = 7,5$ Hz, 3H, Y-C-CH-CH-CH-CH), 6,98 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H, Y-C-CH-CH-CH-CH), 3,25 (t, $J = 6,2$ Hz, 8H, α -thf), 2,36 (s, 9H, p-CH₃), 2,29 (s, 18H, m-CH₃), 2,09 (s, 18H, o-CH₃), 0,96 (s, 8H, β -thf) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,61 MHz, C_6D_6): $\delta = 185,87$ (d, $J = 51,8$ Hz, Y-C), 150,34 (d, $J = 3,1$ Hz, Y-C-C-C), 146,64 (Y-C-C-C), 132,30 (C-p-CH₃), 132,03 (C-m-CH₃), 131,75 (d, $J = 4,4$ Hz, Y-C-CH-CH-CH-CH), 131,29 (C-o-CH₃), 126,80 (Y-C-CH-CH-CH-CH-CH), 124,36 (Y-C-CH-CH-CH-CH), 70,50 (α -thf), 24,90 (β -thf), 19,34 (C-o-CH₃), 17,04 (C-m-CH₃), 16,99 (C-p-CH₃) ppm. Das Signal des Y-C-CH-CH-CH-CH - Kohlenstoffs wird vom Lösungsmittelpeak verdeckt.

Tris(2-(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)phenyl)-bis(tetrahydrofuran)-ytterbium (1b)

4,76 mmol (1,76 g) $\text{YbCl}_3 \cdot \text{DME}$ wird in 50 ml THF gelöst. 5 g (14,3 mmol) des Biphenyliodids PmphI werden in 50 ml Pentan suspendiert und unter Eiskühlung 9,5 ml einer 1,6 M n-BuLi-Lösung zugegeben und über Nacht gerührt. Der farblose Niederschlag des lithiierten Substituenten wird zentrifugiert, abdekantiert und getrocknet. Unter Eiskühlung wird die Ytterbiumchloridlösung hinzugegeben, wobei sich die Lösung orangebraun verfärbt. Nach 30 min Rühren wird das THF im Vakuum entfernt und der rote Rückstand in 50 ml Heptan aufgenommen. Bei -60 °C können Kristalle der Zielverbindung erhalten werden.

$\text{C}_{59}\text{H}_{73}\text{O}_2\text{Yb}$ 987,28 g/mol (1,06 g 23 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, C_6D_6): $\delta = 170,48$ (s, 8H, thf), 84,41 (s, 8H, thf), 7,02 (s, 3H, arom. H), 1,81 (m, Heptan), 0,75 (m, Heptan), -4,27 (s, 18H ortho oder meta CH₃), -6,28 (s, 18H, ortho oder meta CH₃), -8,84 (s, 9H, para CH₃), -18,30 (s, 3H, arom. H), -29,67

(s, 3H, arom. H), -39,68 (s, 3H, arom. H) ppm.

¹H-NMR (400,13 MHz, THF-d₈): δ = 7,24 (s, 3H, arom. H), 3,57 (THF), 2,07 - 0,79 (m, Heptan und THF), -4,19 (s, 18H, ortho oder meta CH₃), -6,11 (s, 18H, ortho oder meta CH₃), -8,68 (s, 9H para CH₃), -18,67 (s, 3H, arom. H), -30,21 (s, 3H, arom. H), -40,13 (s, 3H, arom. H) ppm. Die Signale des koordinierten THFs konnten aufgrund des Ligandenaustauschs mit THF-d₈ nicht detektiert werden.

¹³C-NMR (100,61 MHz, C₆D₆): δ = 153,97, 143,84, 139,84, 131,66, 130,99, 106,74, 102,85 (d, J = 23,5 Hz), 88,11 (d, J = 155,6 Hz), 79,55, 71,68 (d, J = 153,7 Hz), 50,26, 31,66 (Heptan), 28,84 (Heptan), 22,53(Heptan), 13,86(Heptan), 6,39 - -2,91 (m), -32,03 ppm.

3.3.2. Darstellung von Tris(2',4',6'-tri(isopropyl)-1,1'-biphenyl-2-yl)-Chrom(III) · Heptan (2 · Heptan)

6,4 mmol des Biphenyliodids TphI (2,60 g) in 25 ml Pentan werden bei 0 °C mit 0,18 ml (7 mmol) einer 2,5 molaren Butyllithiumlösung in Hexan versetzt und über Nacht gerührt. Die Suspension wird zentrifugiert, abdekantiert und getrocknet. Anschließend wird zum lithiierten Liganden eine lila Suspension aus 2 mmol (0,75 g) Cr(thf)₃Cl₃ in 25 ml THF bei 0 °C zugegeben. Nach 30 min im Ultraschallbad bei 0 °C wird das THF im Vakuum aus der blauen Suspension entfernt. Der Feststoff wird in Heptan aufgenommen, weitere 30 min bei 0 °C im Ultraschallbad behandelt und anschließend zentrifugiert. Nach dem Abdekantieren der blauen Lösung scheiden sich nach wenigen Tagen bei -15 °C blaue Kristalle der Zielverbindung ab. Aufgrund der Empfindlichkeit der Verbindung konnte keine Ausbeute bestimmt werden und es ließen sich keine spektroskopischen Daten sammeln.

C₇₀H₉₇Cr 990,48 g/mol

3.3.3. Darstellung der Scandiumverbindungen 3a und 3b

6,4 mmol des entsprechenden Aryliodids werden in 25 ml Pentan suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 2,8 ml einer 2,5 molaren n-Butyllithiumlösung in Hexan (7 mmol) zugegeben und über Nacht gerührt. Die Suspension wird zentrifugiert, abdekantiert und das restliche Lösungsmittel im Vakuum entfernt. 3 mmol (0,815 g) HgCl₂ werden zu 2,5 mmol (0,112 g) elementarem Scandium gegeben und in 50 ml THF für zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Die Lösung des Scandiumchlorids wird bei 0 °C zu dem lithiierten Aromaten gegeben. Nach 30 min im Ultraschallbad bei 0 °C wird das Lösungsmittel aus dem rötlichen Gemisch entfernt und der Feststoff in Toluol aufgenommen. Nach mehreren Tagen bei -15 °C können die Zielverbindungen als farblose Kristalle erhalten werden.

Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium-tetrakis(2',4',6'-trimethyl-1,1'-biphenyl-2-yl)scandium(III) (3a)

C₇₆H₉₂LiO₄Sc 1121,46 g/mol (0,1 g 11,9%)

¹H-NMR (400,13 MHz, THF-d₈): δ = 6,85 (t, J = 7,7 Hz, 4H), 6,79 (s, 8H), 6,62 (d, J = 7,4 Hz, 4H), 6,47 (d, J = 8,2 Hz, 4H), 6,27 (t, J = 6,9 Hz, 4H), 3,62 (s), 2,25 (s, 12H), 2,02 (s, 24H), 1,77 (s) ppm.

¹³C-NMR (100,61 MHz, THF-d₈): δ = 167,41, 141,25, 137,63, 134,86, 131,10, 130,38, 129,18, 128,37, 121,25, 112,32, 68,14, 26,54, 21,36, 21,32 ppm.

⁷Li-NMR (155,51 MHz, THF-d₈): δ = 2,09 ppm.

Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium-tetrakis(2',3',4',5',6'-pentamethyl-1,1'-biphenyl-2-yl)scandium(III) (3b)

C₈₄H₁₀₈LiO₄Sc 1233,68 g/mol (0,8 g 21 %)

¹H-NMR (400,13 MHz, THF-d₈): δ = 7,33 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7,27 (m, 2H), 7,00 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 3,54 (s, 4H, α-thf), 2.22 (s, 3H, p-CH₃), 2.17 (s, 6H), 1.84 (s, 6H), 1.69 (s, 4H, β-thf). ppm.

¹³C-NMR (100,61 MHz, THF-d₈): δ = 144,66, 140,75, 134,17, 132,65, 131,82, 130,50, 129,20, 127,12, 68,14, 26,02, 18,71, 16,96, 16,86 ppm.

⁷Li-NMR (155,51 MHz, THF-d₈): δ = -1,23 ppm.

3.3.4. Allgemeine Darstellung der C–H-Aktivierungsprodukte 4a–d, 5a–c und 6

3,2 Äquivalente des Biphenyls MphI, suspendiert in 25 ml Pentan, werden bei 0 °C mit 3,5 Äquivalenten einer 2,5 molaren Butyllithiumlösung in Hexan versetzt und über Nacht gerührt. Die farblose Suspension wird zentrifugiert, abdekantiert und getrocknet. 1 Äquivalent des Seltenerdmetallchlorids oder für Neodym und Erbium 1 Äquivalent des Seltenerdmetallchlorid-DME-Addukts, dargestellt nach *Marchetti* [166], wird in 25 ml THF suspendiert. Die Suspension wird bei 0 °C zum lithiierten Mph gegeben. Nach 30 min im Ultraschallbad bei 0 °C wird das THF im Vakuum aus der Suspension entfernt. Der Rückstand wird in 25 ml Toluol aufgenommen und bei -15 °C auskristallisiert. Die toluolische Lösung der Benzylverbindungen **4a–d** ist dunkelgelb, es kristallisieren rötliche Kristalle aus. Die Lösung der Käfigverbindungen **5a–c** ist dunkelrot, es kristallisieren gelbe, flache Plättchen.

Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium-tetrakis((4,6-dimethyl-[1,1-biphenyl]-2-yl)methyl)praseodym(III) (4a)

1 Äquivalent = 2 mmol PrCl₃

C₇₆H₉₂LiO₄Pr 1217,41 g/mol (0,47 g 24%)

¹H-NMR (400,13 MHz, THF-d₈): δ = 36,65 (vbs), 19,27 (bs), 13,00 (bs), 9,38 (s), 7,35 (s), 7,27 (s), 7,06 (s), 6,85 (s), 5,27 (s), 2,20 (s), 1,92 (s), -1,14 (s), -16,80 (s), -39,6 (bs),

-45,97 (vbs), ppm.

$^7\text{Li-NMR}$ (155,51 MHz, THF- d_8): $\delta = -29,94$ ppm.

Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium-tetrakis((4,6-dimethyl-[1,1-biphenyl]-2-yl)methyl)samarium(III) (4b)

1 Äquivalent = 2,10 mmol SmCl_3

$\text{C}_{76}\text{H}_{92}\text{LiO}_4\text{Sm}$ 1226,87 g/mol

Von dieser Verbindung konnte keine Ausbeute bestimmt und keine weiteren spektroskopischen Daten gesammelt werden.

Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium-tetrakis((4,6-dimethyl-[1,1-biphenyl]-2-yl)methyl)gadolinium(III) (4c)

1 Äquivalent = 2,09 mmol GdCl_3

$\text{C}_{76}\text{H}_{92}\text{LiO}_4\text{Gd}$ 1233,76 g/mol (0,83 g 48%)

$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, THF- d_8): $\delta = 31,96$ (vbs), 26,84(vbs), 7,16 (s), 5,30 (bs) ppm.

$^7\text{Li-NMR}$ (155,51 MHz, THF- d_8): $\delta = 0,82$ ppm.

Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium-tetrakis((4,6-dimethyl-[1,1-biphenyl]-2-yl)methyl)terbium(III) (4d)

1 Äquivalent = 2,11 mmol TbCl_3

$\text{C}_{76}\text{H}_{92}\text{LiO}_4\text{Tb}$ 1233,76 g/mol (0,48 g 23 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, THF- d_8): $\delta = 25,62$ (bd, $J = 348,0$ Hz), 16,16 (bd, $J = 403,5$ Hz), 12,90 (bs), 9,31 (vbs), 8,41 – 6,28 (m), 2,43 (s), 2,09 (bs), -2,50 (bs), -9,43 (vbs), -25,96 (vbs) ppm.

$^7\text{Li-NMR}$ (155,51 MHz, THF- d_8): $\delta = -0,86$ ppm.

Tris(η^2, μ_3 -2'-yl-2-(yl-methyl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl)-tris(tetrahydrofuran)tris-lithium-yttrium(III) (5a)

1 Äquivalent = mmol YCl_3

$\text{C}_{57}\text{H}_{66}\text{Li}_3\text{O}_3\text{Y}$ 908,88 g/mol (0,22 g 21%)

$^1\text{H NMR}$ (400,13 MHz, THF- d_8): $\delta = 7,38$, 7,30, 7,19, 7,13, 7,10, 6,88, 6,83, 6,45, 3,61 (α -thf), 2,30, 2,27, 2,19, 1,95, 1,77(β -thf), 1,30 ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (100,61 MHz, THF- d_8): $\delta = 185,98$, 142,44, 138,58, 137,07, 136,29, 130,58, 130,23, 129,83, 129,34, 129,19, 129,06, 128,93, 127,44, 126,20, 68,39, 36,57, 30,82, 26,55, 21,67, 21,30, 21,09 ppm.

$^7\text{Li NMR}$ (155,51 MHz, THF- d_8): $\delta = 0,30$ ppm.

Tris(η^2, μ_3 -2'-yl-2-(yl-methyl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl)-tris(tetrahydrofuran)tris-lithium-neodym(III) (5b)

1 Äquivalent = 1,85 mmol $\text{NdCl}_3 \cdot \text{DME}$

$\text{C}_{57}\text{H}_{66}\text{Li}_3\text{O}_3\text{Nd}$ 964,21 g/mol (0,18 g 17%)

^1H NMR (400,13 MHz, THF- d_8): $\delta = 8,04$ (s), 7,79 (s), 7,37 (s), 7,37 (MphH), 7,28 (MphH), 7,15 (Toluol), 7,08 (Toluol), 6,87 (MphH), 6,58 (s), 6,45 (s), 3,42 (s), 3,24 (s), 2,28 (Toluol), 2,26 (MphH), 1,94 (MphH), 1,37 (s), 1,30 (s), 1,17 (s), 1,12 (s), 0,88 (s), 0,77 (s), 0,07 (s), -1,20 (s), -1,40 (s), -12,38 vbs ppm.

^7Li NMR (155,51 MHz, THF- d_8): $\delta = 0,73$ ppm.

Tris(η^2, μ_3 -2'-yl-2-(yl-methyl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl)-tris(tetrahydrofuran)tris-lithium-yttrium(III) (5c)

1 Äquivalent = 1,81 mmol $\text{ErCl}_3 \cdot \text{DME}$

$\text{C}_{57}\text{H}_{66}\text{Li}_3\text{O}_3\text{NEr}$ 987,23 g/mol (0,15 g 15%)

^1H NMR (400,13 MHz, THF- d_8): $\delta = 17,53$ (bs), 15,40 (bs), 14,04 (bs), 13,65 (bs), 7,36 (MphH), 7,29 (MphH), 7,08 (s), 6,87 (MphH), 2,26 (MphH), 1,94 (MphH), 1,28 (s), 1,15 (s), 0,87 (s), 0,09 (s), -3,48 (bs), -5,16 (bs), -6,65 (bs), -9,19 (bs), -9,74 (bs), -12,19 (bs), -13,88 (bs), -16,12 (bs), -21,54 (bs), -30,58 (bs), -32,67 (bs) ppm.

^7Li NMR (155,51 MHz, THF- d_8): $\delta = 1,13$ ppm.

Tetrakis(tetrahydrofuran)-tetrakis(methanolato)-bis(2-yl-2',4',6'-triisopropyl-1,1'-biphenyl-bis(μ_2 -2,3-diyl-2',4',6'-triisopropyl-1,1'-biphenyl)-tetrakis(lithium)-bis(samarium(III)) (6)

1 Äquivalent = 2,0 mmol SmBr_3 -THF-Methanol-Addukt unbekannter Zusammensetzung

$\text{C}_{52}\text{H}_{75}\text{Li}_2\text{O}_4\text{Sm}$ 928,35 g/mol

Von dieser Verbindung konnte keine Ausbeute bestimmt und keine weiteren spektroskopischen Daten gesammelt werden.

3.3.5. Darstellung von Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium -tris(2',4',6'-triisopropyl-1,1'-biphenyl-2-yl)-butyl-yttrium(III) (7)

Die Darstellung verlief gemäß der Synthese der C-H-Aktivierungsprodukte.

1 Äquivalent = 2,0 mmol YCl_3

$\text{C}_{83}\text{H}_{122}\text{LiO}_4\text{Y}$ 1279,66 g/mol

Von dieser Verbindung konnte keine Ausbeute bestimmt und keine weiteren spektroskopischen Daten gesammelt werden.

3.4. Darstellung der neuen Arylhalogenide

3.4.1. Darstellung von 2-Iodo-4''-methyl-1,1':2',1''-terphenyl (8)

Die Darstellung dieses Terphenyls folgt der Synthese der Biphenyle aus Kapitel 3.2.1.

9,48 g (390 mmol) durch Mörsern aktivierte Magnesiumspäne werden in einem Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler vorgelegt. Wenige Milliliter einer Lösung aus 17,3 g (100 mmol) 4-Bromtoluol in 100 ml THF werden zugetropft und so lang gerührt, bis die Grignardreaktion anspringt. Der Rest der Lösung wird so hinzugegeben, dass die Lösung am Sieden gehalten wird. Anschließend wird die graugrüne Lösung für zwei Stunden gekocht. 53,5 g (275 mmol) 1,2-Bromchlorbenzol werden in 50 ml THF gelöst und so langsam zu der Grignard-Lösung hinzugegeben, dass diese gerade siedet. Nach vollständiger Zugabe wird die Lösung für zwei Stunden bis zum Sieden erhitzt. Nun wird so viel Jod hinzugegeben bis die typische Jodfärbung bestehen bleibt und über Nacht gerührt. Zur rötlichen Suspension wird so viel einer Natriumthiosulfatlösung gegeben, bis die Jodfärbung verschwindet. Anschließend werden noch weitere 50 ml Wasser hinzugegeben und der Feststoff abgetrennt. Die beiden Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das rötliche Öl wird in Ethanol aufgeköcht und nach Ausfrieren bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ von der überstehenden Lösung getrennt. Dieser Vorgang wird ein weiteres Mal wiederholt. Das blassrote Öl wird einer fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen. Dabei kann das Nebenprodukt 2-Iodo-4'-methyl-1,1'-biphenyl als eine Fraktion gesammelt werden. Die Zielsubstanz kann als farbloses, viskoses Öl gewonnen werden.

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{I}$ (370,23 g/mol)

(13,1 g 36%)

$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, C_6D_6): $\delta = 7,61$ (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 7,48 – 6,55 (m, 10H), 6,43 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 1,93 (s, 3H) ppm.

MS/FD:

m/z (%) = 370,4 (100) [8]

3.4.2. 2''-Chloro-2,4,6-trimethyl-1,1':2',1''-terphenyl (9)

Die Darstellung erfolgt nach der Syntheseroute von *Bryliakov et al.*[167]

0,806 g (5 mmol) 2-Chlorophenylborsäure, 1,29 g (4 mmol) des Aryliodids **A1**, 0,088 g (0,39 mmol) Palladiumacetat und 0,55 g (4 mmol) Kaliumcarbonat werden in einem Schlenkkolben in 5 ml DMF über Nacht gerührt. Anschließend werden zur dunkelbraunen Lösung 5 ml Wasser zugegeben und die Mischung mit dreimal mit zehn Millilitern Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der braune Feststoff wird über eine kurze Säule chromatographisch (EtOAc:PE 1:10) von den braunen Bestandteilen abgetrennt. Anschließend wird der farblose Feststoff in Ethanol umkristallisiert.

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{Cl}$ (306,83 g/mol)

(1 g 82%)

¹H-NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 7,59 – 7,50 (m, 1H), 7,25 – 7,17 (m, 4H), 7,11 (d, J = 5,4 Hz, 1H), 6,99 (dd, J = 6,6, 2,7 Hz, 1H), 6,62 (td, J = 7,5, 6,4, 4,2 Hz, 3H), 2,06 (d, J = 7,9 Hz, 6H), 2,03 (s, 3H) ppm.

MS/FD:

m/z (%) = 306,2 (100), 308,2 (31) [9]

3.4.3. 2-Bromo-4''-methyl-6'-(para-tolyl)-1,1':2',1''-terphenyl (10)

Zu einer Lösung aus 100 mmol (38,4 g) des Aryliodids **D1** in 500 ml Diethylether werden unter Eiskühlung innerhalb von zwei Stunden 39,6 ml (99 mmol) einer 2,5 molaren *n*-BuLi-Lösung in Hexan zugetropft. Anschließend wird zu dieser Lösung über eine Stunde 17,5 g (90 mmol) 1,2-Bromchlorbenzol in 50 ml Diethylether zugegeben. Die blassgelbe Suspension wird zwei weitere Stunden gerührt und eine Stunde bis zum Sieden erhitzt. Bei Zugabe von 100 ml Wasser löst sich der Niederschlag auf. Die organische Phase wird ein weiteres Mal mit Wasser extrahiert, getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach zweimaligem Umkristallisieren in Heptan kann ein farbloses Produktgemisch aus der bromierten Verbindung **10**, der iodierten Verbindung und eines bromierten Produkts mit mehreren Phenylgruppen gewonnen werden.

C₂₆H₂₁Br (413,36 g/mol)

(22,7 g 55%)

¹H-NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 7,43 (d, J = 7,4 Hz, 2H), 7,31 (dd, J = 8,2, 7,0 Hz, 1H), 7,23 (d, J = 8,1 Hz, 4H), 7,13 (dd, J = 8,0, 1,2 Hz, 1H), 6,96 (dd, J = 7,6, 1,7 Hz, 1H), 6,85 (d, J = 7,8 Hz, 4H), 6,64 (td, J = 7,5, 1,3 Hz, 1H), 6,46 (ddd, J = 8,0, 7,4, 1,7 Hz, 1H), 2,18 - 2,02 (m, 2H: Methylgruppen der Nebenprodukte), 1,96 (s, 6H) ppm. Diese Signale sind aufgrund der Intensität dem Hauptprodukt **10** zuzuordnen.

MS/FD:

m/z (%) = 412,0 (100), 413,0 (85) [**10**]; 460,0 (8) [iodiertes Produkt]; 488,0 (15), 490,0 (19) [Nebenprodukt]

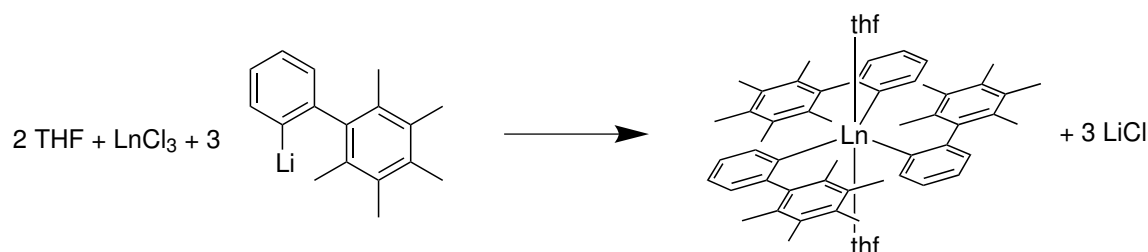
4. Zusammenfassung

Für diese Arbeit wurden die Metallorganyle von Seltenerdmetallionen mit verschiedenen sterisch anspruchsvollen Biphenylsubstituenten untersucht. Die Produkte wurden durch Röntgendiffraktometrie strukturell untersucht und so weit möglich auch durch NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Verbindungen werden durch Salzmetathese gewonnen und aus verschiedenen Lösungsmitteln auskristallisiert.

Der erste Abschnitt beschäftigt sich mit dem Thema der homoleptischen Arylverbindungen dreiwertiger Metallionen. Der zweite behandelt die Kohlenstoff–Wasserstoff-Bindungsaktivierung, vor allem im Mph-Substituenten. Im dritten Abschnitt wird eine Aryl-Butyl-Verbindung des Yttrium(III) vorgestellt.

In dieser Arbeit wurden mehrere sterisch anspruchsvolle Arylreste wie ortho-Biphenyle und meta-Terphenyle verwendet, wobei nur die Reaktionsprodukte mit Biphenylresten charakterisiert werden konnten. Die Biphenyle tragen an einem der Aromaten weitere Substituenten, um den Platzbedarf zu erhöhen. Mph (Abbildung 4.1(a)) wird durch drei Methylgruppen vergrößert, Tph durch drei Isopropylgruppen (Abbildung 4.1(b)) und Pmph durch fünf Methylgruppen (Abbildung 4.1(c)).

Der erste Abschnitt zeigt die Ergebnisse der Reaktionen von lithiiertem Pmph mit Yttrium(III)chlorid oder Ytterbium(III)chlorid sowie das Ergebnis der Umsetzung von $\text{Cr}(\text{thf})_3\text{Cl}_3$ mit lithiiertem Tph. Ziel dieser Untersuchungen war es, homoleptische Arylverbindungen herzustellen. Im Laufe der Forschung konnten zwei heteroleptische Arylverbindungen von Yttrium(III) (**1a**) und Ytterbium(III) (**1b**) hergestellt werden. Die Metallatome sind äquatorial von den drei ipso-Kohlenstoffatomen der Pmph-Substituenten (**C**) umgeben und axial von jeweils vom Sauerstoffatom eines THF-Moleküls stabilisiert (siehe Schema 4.1). Der lithiierte Substituent wird dazu in THF mit dem Seltenerdmetallhalogenid zur Reaktion gebracht, wie in Abbildung 4.2 zu sehen. Anschließend wird der Komplex aus n-Heptan auskristallisiert und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert



Schema 4.1: Darstellung der Arylkomplexe (**1a,b**). Ln = Y, Yb.

Die drei äquatorialen Substituenten sind propellerartig angeordnet. Sie weisen in bei-

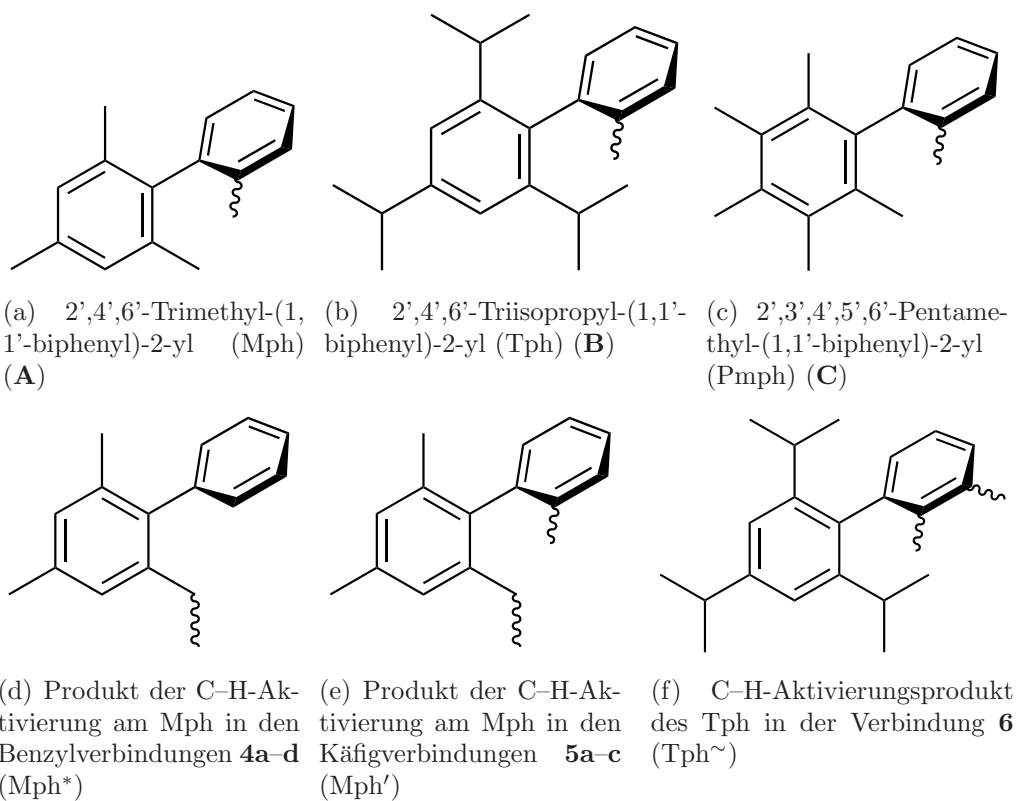


Abb. 4.1.: Biphenylsubstituenten, die zu Syntheseversuchen von Seltenerdmetallorganylanen in dieser Arbeit herangezogen wurden und die Reaktionsprodukte der C-H-Aktivierung. Die Bindungsstellen sind durch eine gewellte Bindung dargestellt

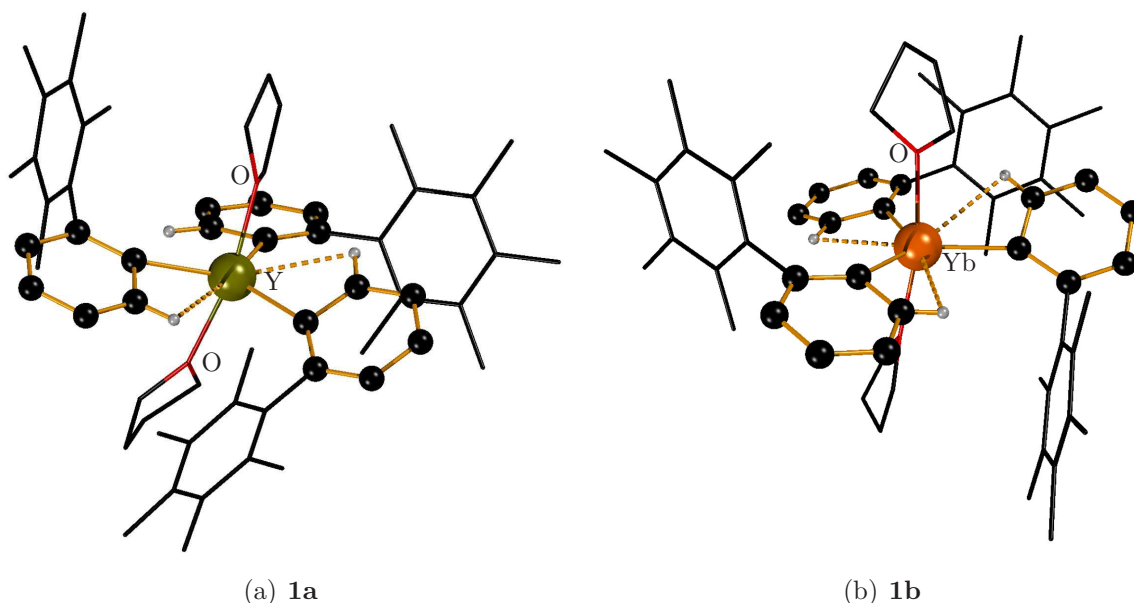


Abb. 4.2.: Kristallstrukturen der basenstabilisierten Arylkomplexe **1a** und **1b**.

den Verbindungen für alle drei aromatischen Substituenten stark unterschiedliche $\text{Ln}-\text{C}_{\text{ipso}}-\text{C}_{\text{ortho}}$ -Winkel auf. Aufgrund dieser stark unterschiedlichen Winkel rücken die ortho-Wasserstoffatome nahe an das Metallatom heran. Dies ist für die nicht paramagnetische Yttriumverbindung **1a** im ^1H -NMR-Spektrum erkennbar.

Für das erheblich kleinere Chrom(III) konnte durch Salzmetathese eine homoleptische Arylverbindung mit dem Substituenten Tph (**B**) hergestellt und deren Struktur (Abbildung 4.3) aufgeklärt werden. Die Synthese verläuft ähnlich der Verbindungen (**1a,b**). Allerdings darf die Temperatur $0\text{ }^\circ\text{C}$ nicht überschreiten, da sich das Produkt ansonsten zersetzt.

Strukturen von Verbindungen, in denen dreiwertige Übergangsmetalle ausschließlich von drei Arylsubstituenten umgeben werden, sind wenig literaturbekannt. Verbindung **2** besteht aus einem zentralen Chromatom, das von drei Tph-Substituenten umgeben ist. Die Bindungsstellen der Aromaten sind in einer Ebene angeordnet, das Chromatom befindet sich etwas oberhalb dieser Ebene. Auch in der Festkörperstruktur der Verbindung **2** ist zu erkennen, dass sich ein Wasserstoffatom aufgrund unterschiedlicher $\text{Cr}-\text{C}_{\text{ipso}}-\text{C}_{\text{ortho}}$ -Winkel dem Metallzentrum annähert.

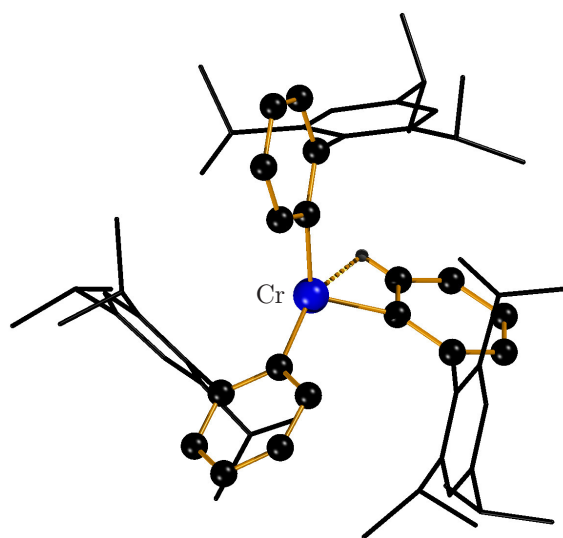


Abb. 4.3.: Kristallstruktur der Chromverbindung **2**.

Der zweite Abschnitt befasst sich mit der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungsaktivierung. Bei der Verwendung des Substituenten Mph (**A**) kann mit mehreren Seltenerdmetallionen eine C–H-Bindungsaktivierung beobachtet werden. Dies geschieht allerdings nur bei den schweren Seltenerdmetallionen, für Scandium können AT-Komplexe mit den beiden Substituenten Mph (**3a**) und Pmph (**3b**) gewonnen werden. Das Scandium ist von vier dieser Substituenten umgeben; als Gegenion dient ein von vier THF-Molekülen koordiniertes Lithiumkation.

Für die Verbindung **3a** konnten keine Kristalle ausreichender Qualität für eine umfassende Strukturaufklärung gewonnen werden. Der Scandiumkomplex **3b** hingegen konnte röntgenographisch untersucht werden, siehe Abbildung 4.4.

Für die Lanthanoide Praseodym, Samarium, Gadolinium und Terbium werden als Reaktionsprodukte die Benzylverbindungen **4a–d** isoliert (siehe Schema 4.2).

Diese homoleptischen benzylichen AT-Komplexe, denen als Gegenion ein von vier THF-Molekülen koordiniertes Lithiumkation dient, entstehen durch eine Bindungsaktivierung an einer ortho-ständigen Methylgruppe des Mph-Substituenten. An der ursprünglichen arylischen Bindungsstelle ist ein Wasserstoffatom gebunden, siehe Abbildung 4.1(d). Die Kristallstruktur offenbart ein von vier Benzylsubstituenten umgebenes Seltenerdmetallatom. Dieses wird zusätzlich zu den vier Bindungen zu den Methylengruppen von vier weiteren η^1 -Wechselwirkung zum π -System der Aromaten stabilisiert. Der Bindungswinkel $\text{Ln}-\text{CH}_2-\text{C}_{\text{ipso}}$ liegt dadurch teils unter 90° .

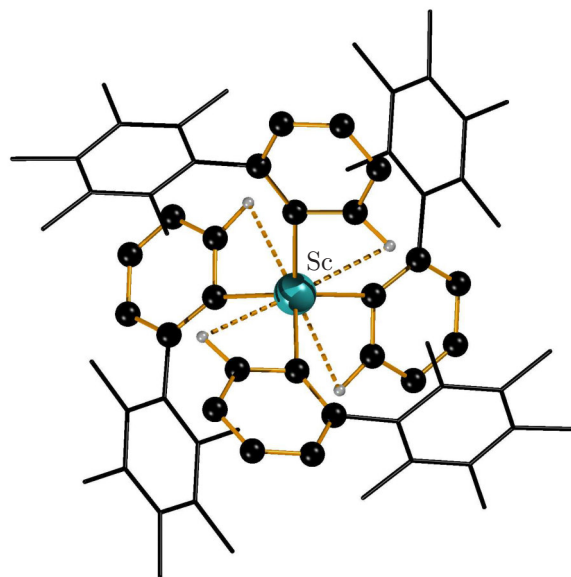
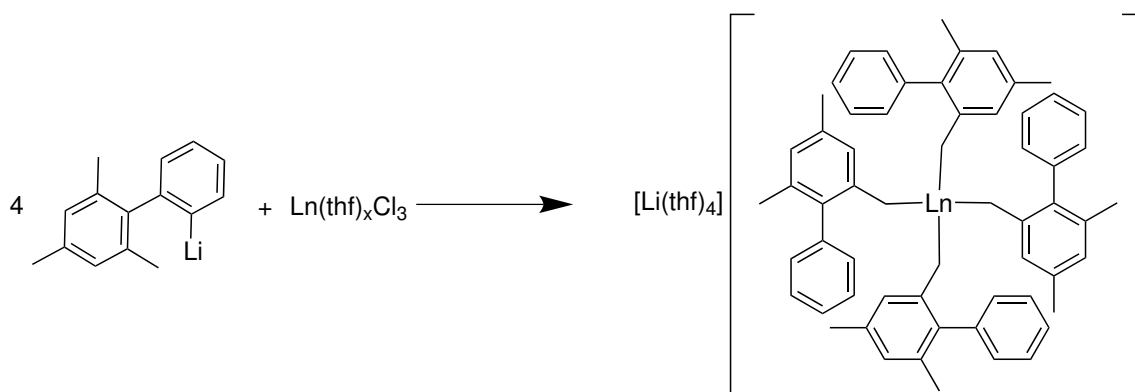
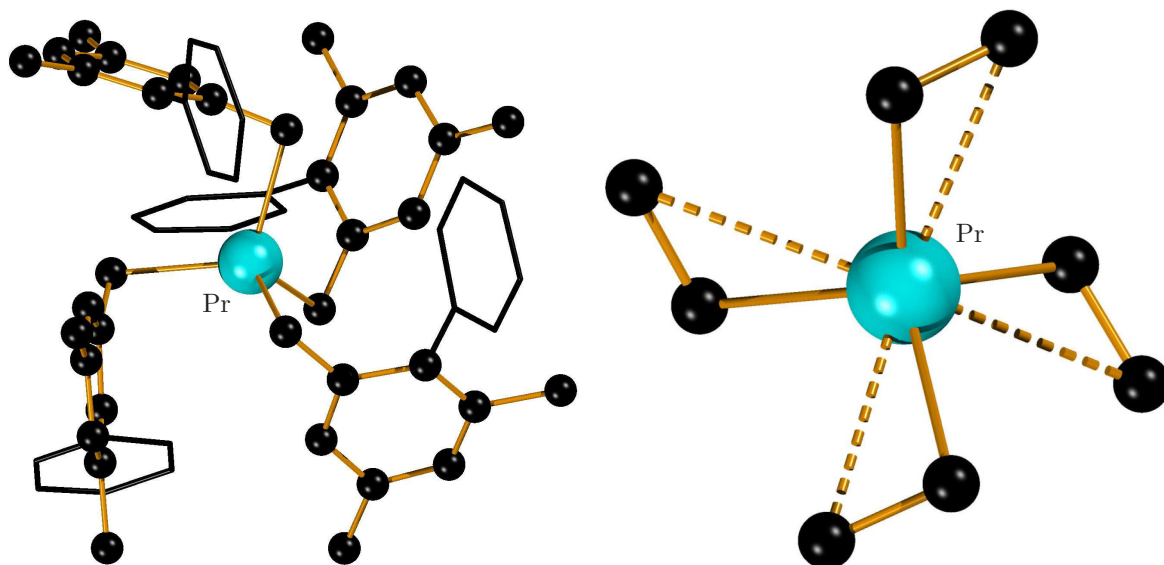


Abb. 4.4.: Kristallstruktur der Scandiumverbindung **3b**.



Schema 4.2: Visualisierung der Benzylkomplexe **4a–d**. Ln = Pr, Sm, Gd, Tb.



(a) Anion der Benzylverbindung **4a**

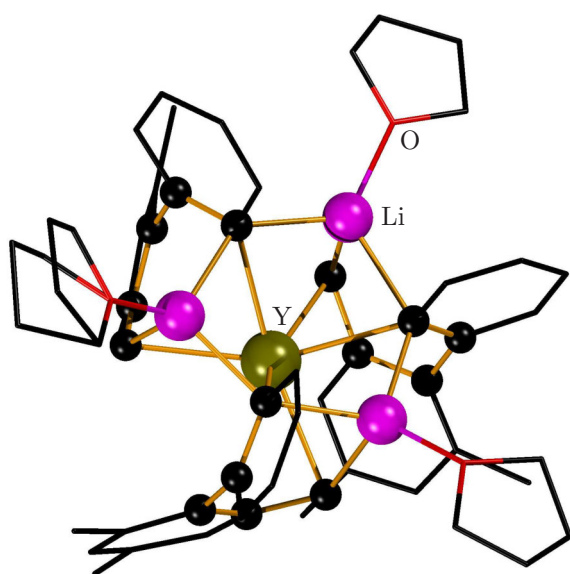
(b) Umgebung des Praseodymatoms in der Benzylverbindung **4a**. Die zusätzlichen η^1 - π -Aren-Wechselwirkungen sind gestrichelt dargestellt.

Abb. 4.5.: Exemplarische Visualisierung der isotypen Benzylverbindungen **4a–d** anhand des Praseodymderivats **4a**.

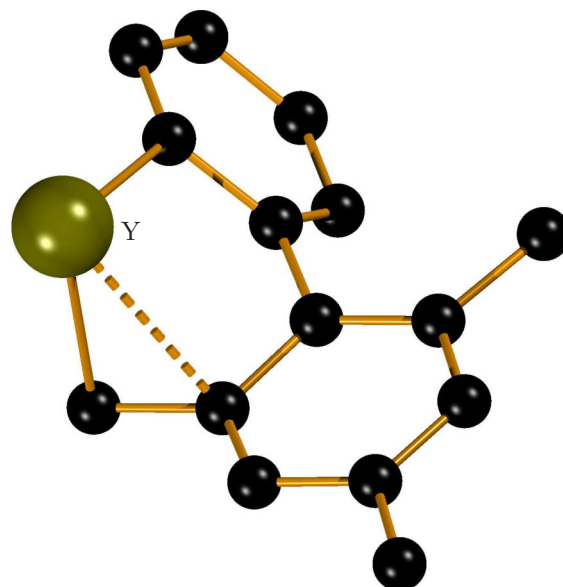
Exemplarisch für die Komplexe **4a–d** ist in Abbildung 4.5(a) das Anion des Praseodymkomplexes **4a** dargestellt, in Abbildung 4.5(b) die Bindungssituation um das Zentralteilchen.

Bei der Umsetzung von lithiiertem Mph mit den Ionen der Seltenerdmetalle Yttrium, Neodym und Erbium werden die Käfigverbindungen **5a–c** isoliert. Die Mph-Substituenten sind an der vorgesehenen arylischen Bindungsstelle an das Seltenerdmetallion gebunden, wie in Abbildung 4.6(a) exemplarisch an der Yttriumverbindung **5a** gezeigt. Zusätzlich dazu wird, wie in den Verbindungen **4a–d**, eine der ortho-Methylgruppen aktiviert, zu sehen in 4.1(e). Der Mph-Substituent wird dabei so modifiziert, dass dieser als zweizähniger Substituent dient. Außerdem bilden die Mph-Substituenten in den Komplexen **5a** und **5c** eine zusätzliche η^1 -Wechselwirkung zum π -System des Substituenten aus, wie in Abbildung 4.6(b) zu sehen. Die Neodymverbindung **5b** enthält drei η^2 - π -Aren-Bindungen, die sich anstelle der benzyllischen Bindung und der η^1 -Wechselwirkungen ausbilden. Den Ladungsausgleich übernehmen in allen drei Fällen drei Lithiumkationen, welche die arylischen Bindungsstellen überbrücken.

Der Grund für die Bildung der unterschiedlichen Produkte **4a–d** und **5a–c** bei gleichen Reaktionsbedingungen ist nicht einfach zu erklären. Zwar sind die Ionenradien von Y^{3+} und Er^{3+} ähnlich groß, allerdings ist Nd^{3+} deutlich größer. Der Ionenradius des Neodyms liegt zwischen denen des Praseodyms und Samariums, die mit den Verbindungen **4a** und **4b** Benzylverbindungen bilden. Wäre allein die Größe der ausschlaggebende Grund, so müsste die Reaktion mit Neodym eine Benzylverbindung ergeben. Allerdings reagiert das Neodymion nicht immer so, wie es von ihm aufgrund seiner Größe erwartet wird. Dies ist ein weiteres Beispiel für den sogenannten „intrinsischen Neodymeffekt.“

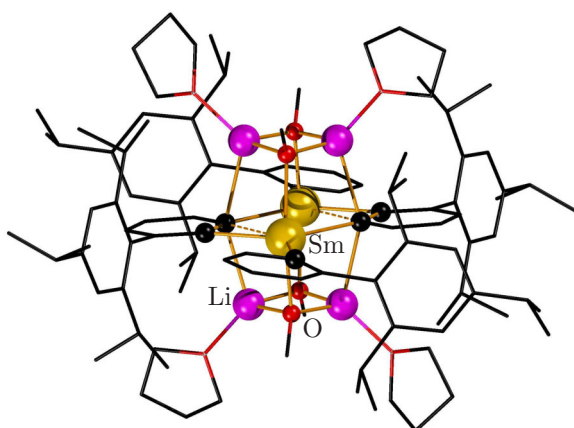


(a) Käfigverbindung **5a**

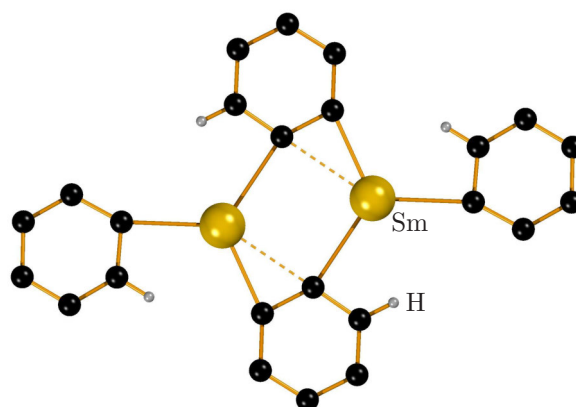


(b) Blick auf das Yttrium mit nur einem Substituenten. Die η^1 -Wechselwirkung ist gestrichelt dargestellt.

Abb. 4.6.: Exemplarische Visualisierung der isotypen Käfigverbindungen **5a–c** anhand des Yttriumderivats **5a**.



(a) Gesamtansicht der Verbindung **6**



(b) Blick auf die zentrale Ebene von **6**

Abb. 4.7.: Ansichten des mehrkernigen Komplexes **6**.

Bei der Umsetzung eines Samariumbromid-THF-Addukts mit lithiiertem Tph wird ein weiteres C–H-Bindungsaktivierungsprodukt isoliert. Das Addukt war durch eine vorhergehende Trocknung mit Methanol verunreinigt. Dieses wird während der Reaktion durch die Carbanionen deprotoniert. Diese Verunreinigung führte zu einem mehrkernigen Komplex (siehe Abbildung 4.7(a)). Die beiden Samarium(III)kationen sind jeweils an einen Tph-Substituenten gebunden. Während der Reaktion werden Tph⁻-Moleküle ein weiteres Mal in ortho-Stellung zur vorgesehenen Bindungsstelle deprotoniert und bilden im Komplex **6** einen verbrückenden Substituenten, siehe Abbildung 4.1(f). Die zwei Samariumatome werden von zweien dieser aromatischen 1,2-Diyle verbrückt.

Aufgebaut ist der Komplex aus drei Schichten. Die oben beschriebene und in Abbildung 4.7(b) dargestellte zentrale Schicht liegt in der Mitte von zwei Schichten aus je zwei Lithium- und Methanolationen. Die zwei Methanolationen und Lithiumionen bilden ein Viereck; an den Lithiumionen ist ein THF-Molekül gebunden. Oberhalb und unterhalb der Samariumatome befinden sich die Methanolatreste, die Lithiumkationen ober- und unterhalb der in der Reaktion deprotonierten Stelle der Aromaten.

Aufgrund der geringen Ausbeute der Verbindung **6** konnten in dieser Arbeit keine weiteren spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt werden. Dieser Versuch konnte aufgrund der unklaren Zusammensetzung des Eduktes nicht reproduziert werden.

Der dritte Abschnitt beschäftigt sich mit einer Butyl-Aryl-Verbindung, die aus der Umsetzung von lithiiertem Tph mit Yttrium(III)chlorid resultiert (Abbildung 4.8). Das Yttriumkation ist an drei Tph-Substituenten und an einen Butylsubstituenten gebunden. Das Kation ist ein von vier THF-Molekülen umgebenes Lithiumion. Strukturen von Verbindungen, in denen Aryl- und Alkylsubstituenten an einem Metallzentrum gebunden sind, sind wenig literaturbekannt. Allerdings konnten an Verbindung **7** aufgrund der geringen Ausbeute keine weiteren Untersuchungen durchgeführt werden. Die Darstellung dieses Komplexes konnte nicht wiederholt werden.

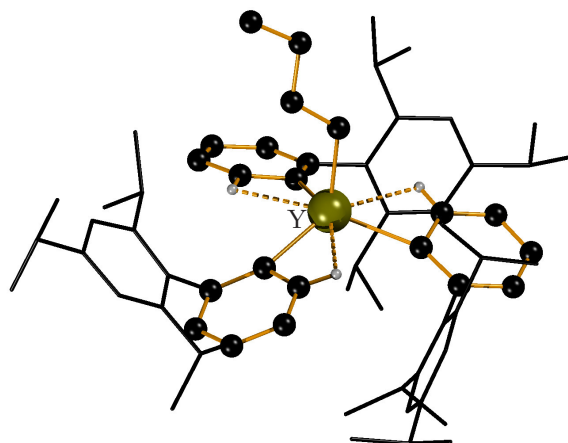


Abb. 4.8.: Anion der Verbindung **7**

Ebenfalls wurden in dieser Arbeit die Vergrößerung der literaturbekannten ortho-Biphenyle oder meta-Terphenyle untersucht. Eine Vergrößerung dieser Substituenten hat zum Ziel, den Platzbedarf der Substituenten zu erhöhen. Mit dem so vergrößerten Substituenten soll die Anlagerung von Solvensmolekülen wie THF unterdrückt sowie Nebenreaktionen wie die hier erfolgte C–H-Bindungsaktivierung vermieden werden. Es konnten mit 2-Iodo-4''-methyl-1,1':2',1''-terphenyl (**8**) und 2''-Chloro-2,4,6-trimethyl-1,1':2',1''-terphenyl (**9**) zwei ortho-Biphenyle zu ortho-Terphenylen vergrößert werden. Allerdings war es

nicht möglich, Reaktionsprodukte dieser Substituenten mit den Seltenen Erden zu isolieren. Außerdem gelang die Darstellung von 2-Bromo-4''-methyl-6'-(p-tolyl)-1,1':2',1''-terphenyl (**10**). Der neu hergestellte Substituent kann allerdings nicht von der iodierten Spezies und einer bromierten mit einem weiteren Aromaten getrennt werden.

Ausblick

Die in dieser Arbeit geleistete Forschung eröffnet neue Forschungsgebiete. So können die katalytischen Eigenschaften der erhaltenen Arylverbindungen der Seltenen Erden im Hinblick auf z.B. die Vinyl-Polymerisation untersucht werden.

Auch ist ein Ausnutzen der ungewöhnlichen Substitutionsmuster der C–H-Aktivierungsprodukte in der organischen Synthese denkbar.

Interessant sind Seltenerdmetallverbindungen im Hinblick auf ihre magnetischen Eigenschaften. Die Einsetzbarkeit als Einzelmolekülmagnet der hier synthetisierten Komplexe kann gezielt untersucht werden.

Ebenso haben Seltenerdmetallverbindungen interessante photoelektrische Eigenschaften, welche an den synthetisierten Verbindungen untersucht werden können.

Zudem kann die Reihe der Aktivierungsprodukte mit dem Mph-Substituenten vervollständigt werden, sodass sich ein umfassendes Bild der Aktivierungsreaktivität der Seltenerdmetallionen ergibt.

A. Liste der nummerierten Verbindungen

MphI (A1)	2'-Iodo-2,4,6-trimethyl-1,1'-biphenyl
MphBr (A2)	2'-Bromo-2,4,6-trimethyl-1,1'-biphenyl
TphI (B1)	2'-Iodo-2,4,6-triisopropyl-1,1'-biphenyl
PmphI (C1)	2'-Iodo-2,3,4,5,6-pentamethyl-1,1'-biphenyl
Me ₂ TerI (D1)	2'-Iodo-4,4''-dimethyl-1,1':3',1''-terphenyl
Me ₄ TerI (E1)	2'-Iodo-3,3'',5,5''-tetramethyl-1,1':3',1''-terphenyl
Me ₆ TerI, DmpI (F1)	2'-Iodo-2,2'',4,4'',6,6''-hexamethyl-1,1':3',1''-terphenyl
^t Bu ₂ TerI (G1)	2'-Iodo-4,4''-di- <i>tert</i> -butyl-1,1':3',1''-terphenyl
Y(Pmph) ₃ (thf) ₂ (1a)	Tris(2'-(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)phenyl)-bis(tetrahydrofuran)-yttrium
Yb(Pmph) ₃ (thf) ₂ (1b)	Tris(2'-(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)phenyl)-bis(tetrahydrofuran)-ytterbium
Cr(Tph) ₃ (2)	Tris(2',4',6'-tris(isopropyl)-1,1'-biphenyl-2-yl)-Chrom(III)
[Li(thf) ₄][Sc(Mph) ₄] (3a)	Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium-tetrakis-(2',4',6'-trimethyl-1,1'-biphenyl-2-yl)scandium(III)
[Li(thf) ₄][Sc(Pmph) ₄] (3b)	Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium-tetrakis-(2',3',4',5',6'-pentamethyl-1,1'-biphenyl-2-yl)scandium(III)
[Li(thf) ₄][Pr(Mph*) ₄] (4a)	Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium-tetrakis-((4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methyl)praseodym(III)
[Li(thf) ₄][Sm(Mph*) ₄] (4b)	Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium-tetrakis-((4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methyl)samarium(III)
[Li(thf) ₄][Gd(Mph*) ₄] (4c)	Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium-tetrakis-((4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methyl)gadolinium(III)

[Li(thf) ₄][Tb(Mph*) ₄] (4d)	Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium-tetrakis- ((4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methyl)terbium(III)
[(Li(thf)) ₃ (Mph') ₃ Y] (5a)	Tris(η^2, μ_3 -2'-yl-2-(methyl-yl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl)- tris(tetrahydrofuran)tris-lithium-yttrium(III)
[(Li(thf)) ₃ (Mph') ₃ Nd] (5b)	Tris(η^2, μ_3 -2'-yl-2-(methyl-yl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl)- tris(tetrahydrofuran)tris-lithium-neodym(III)
[(Li(thf)) ₃ (Mph') ₃ Er] (5c)	Tris(η^2, μ_3 -2'-yl-2-(methyl-yl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl)- tris(tetrahydrofuran)tris-lithium-erbium(III)
[((thf)Li(OMe)) ₄ (Tph) ₂ (Tph [~]) ₂ Sm ₂] (6)	Tetrakis(tetrahydrofuran)-tetrakis(methanolato)- bis(2-yl-2',4',6'-triisopropyl-1,1'biphenyl)- bis(μ_2 -2,3-diyl-2',4',6'-triisopropyl-1,1'biphenyl)- tetrakis(lithium)-bis(samarium(III))
[Li(thf) ₄][Y(<i>n</i> Bu)(Tph) ₃] (7)	Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium- tris(2',4',6'-triisopropyl-1,1'-biphenyl-2-yl)-butyl- yttrium(III)
8	2-Iodo-4''-methyl-1,1':2',1''-terphenyl
9	2''-Chloro-2,4,6-trimethyl-1,1':2',1''-terphenyl
10	2-Bromo-4''-methyl-6'-(p-tolyl)-1,1':2',1''-terphenyl

B. Abkürzungsverzeichnis

a	anno, lateinisch für Jahr
Abb.	Abbildung
Ac	Acetatanion
arom.	aromatisch
Bu	Butylrest
BuLi	n-Butyllithium
^t BuLi	<i>tert</i> -Butylrest
nBu	n-Butylgruppe
^t Bu	<i>tert</i> -Butylgruppe
Bz	Benzylrest
°C	Grad Celsius
ca.	circa
COSY	correlation spectroscopy
Cp	Cyclopentadienylanion
Cp*	Pentamethylcyclopentadienylanion
d.h.	das heißt
DIPP	2,6-Diisopropylbenzolrest
Disyl	(bis(trimethylsilyl)methyl)-Rest
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
Dmp	Dimesitylphenyl, 2,2'',4,4'',6,6''-hexamethyl-1,1':3',1''-terphenyl-2'yl
DOSY	diffusion ordered spectroscopy
EtOAc	Ethylacetat
engl.	englisch
et al.	lateinisch für und andere

Et	Ethylrest
EtOAc	Ethylacetat
g	gramm
h	Stunde
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation
hPa	Hektopascal
HSQC	heteronuclear single quantum correlation
Hz	Herz, s ⁻¹
kg	Kilogramm
KZ	Koordinationszahl
Ln	Seltenerdmetalle
M	molar
m	Meter
mbar	Millibar
Me	Methylrest
MeLi	Methylithium
Mes	Mesitylrest
MHz	Megahertz
min	Minuten
ml	Milliliter
mmol	Millimol
Mph	2,4,6-Trimethyl-1,1'-biphenyl-2-yl
Mph*	4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl-2-yl)methyl
Mph'	2'-yl-2-(yl-methyl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl
MphH	2,4,6-trimethyl-1,1'-biphenyl
MRT	Magnetresonanztomographie
NHC	N-Heterocyclische Carbene
NMR	engl. für Kernspinresonanz
nm	Nanometer (10 ⁻⁹ m)
Np	Neopentylrest

OMe	Methanolatrest
Ph	Phenylrest
pK _s	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
pm	Picometer
ppm	engl. für parts per milion
Pmph	2-(2,3,4,5,6-Pentamethylphenyl)phenyl
ⁱ Pr	Isopropylrest
RT	Raumtemperatur
THF, thf	Tetrahydrofuran, koordiniertes Tetrahydrofuran
Tip	Triisopropylbenzol, Triisopropylphenylrest
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
Tph~	2,3-diyl-2',4',6'-triisopropyl-1,1'-biphenyl
TphH	2,4,6-Triisopropyl-1,1'-biphenyl
vgl.	vergleiche

C. Daten zur Kristallstrukturanalyse

C.1. $\text{Y}(\text{Pmph})_3(\text{thf})_2 \cdot 0,5 \text{ Heptan}$ ($1\text{a} \cdot 0,5 \text{ Heptan}$)

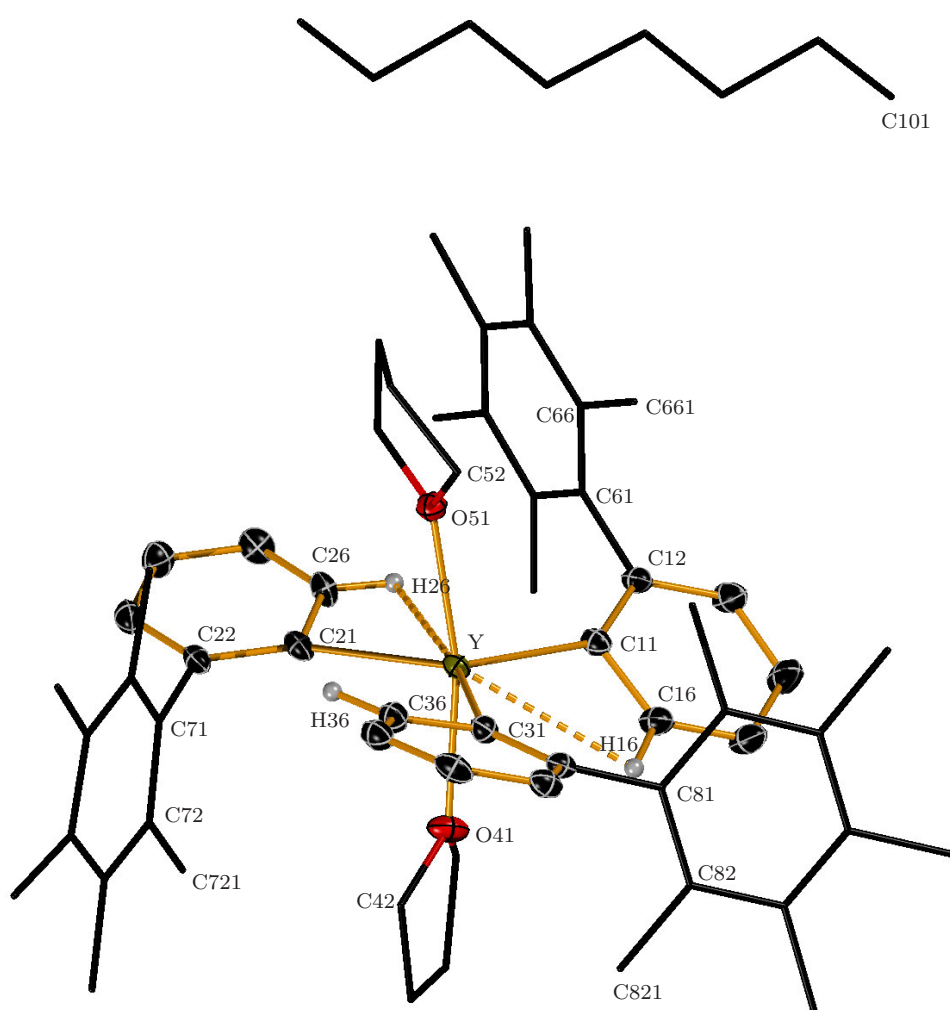


Abb. C.1.: Festkörperstruktur von $\text{Y}(\text{thf})_2(\text{Pmph})_3 \cdot 0,5 \text{ Heptan}$ ($1\text{a} \cdot 0,5 \text{ Heptan}$). Die Ellipsoiden stellen die 30%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atomkerne dar, die meisten Wasserstoffatome wurden entfernt. Ein fehlgeordnetes THF-Molekül mit Splitt-Positionen ($\text{sof} = 0,50$) und SADI- bzw. DFIX- Restraints verfeinert.

Tab. C.1.: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **1a** · 0,5 Heptan

Summenformel	$C_{62,50}H_{80,50}O_2Y$
Molmasse	952,68 g/mol
Temperatur	120(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Metrik	$a = 14,0176(3)$ Å $\alpha = 67,6947(17)^\circ$ $b = 14,6767(3)$ Å $\beta = 83,7399(18)^\circ$ $c = 15,4589(4)$ Å $\gamma = 64,4916(17)^\circ$
Zellvolumen	2649,96(10) Å ³
Z	2
Röntgenographische Dichte	1,194 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	1,142 mm ⁻¹
F(000)	1021
Messbereich	$4,16 < \Theta < 56,58$ $-18 \leq h \leq 18$ $-19 \leq k \leq 18$, $-20 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe	30832
Unabhängige Reflexe / R_{int}	13108 / 0,0651
Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$ (N_0)	11097
Vollständigkeit bis Θ_{max}	99,4%
Anzahl der Parameter (N_p)	650
Restraints	9
GOF	1,603
Gütefaktoren [$2\sigma(I)$]	$R1 = 0,053$
Gütefaktoren aller Daten	$wR2 = 0,139$
max / min Differenzelektronendichte	1,142 / -1,108 e Å ⁻³

Tab. C.2.: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter Å ($10^{-20}m^{-2}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Y	0,262605(17)	0,696693(17)	0,232874(15)	0,02157(7)
C11	0,11995(18)	0,67626(18)	0,32603(17)	0,0266(5)
C12	0,05307(19)	0,62166(18)	0,34927(18)	0,0276(5)
C13	-0,0232(2)	0,6372(2)	0,4144(2)	0,0388(6)
C14	-0,0367(3)	0,7076(3)	0,4587(2)	0,0467(8)
C15	0,0264(2)	0,7627(2)	0,4381(2)	0,0407(7)
C16	0,1025(2)	0,7464(2)	0,37384(19)	0,0322(5)
H16	0,148(3)	0,787(3)	0,363(2)	0,044(9)
C21	0,25106(19)	0,71427(19)	0,07358(16)	0,0269(5)
C22	0,29668(18)	0,73922(18)	-0,01385(16)	0,0266(5)
C23	0,2718(2)	0,7180(2)	-0,08681(18)	0,0341(6)
C24	0,2020(2)	0,6708(2)	-0,07638(19)	0,0373(6)
C25	0,1535(2)	0,6475(2)	0,00680(19)	0,0347(6)
C26	0,1779(2)	0,6696(2)	0,07856(17)	0,0302(5)
H26	0,136(2)	0,658(2)	0,1344(19)	0,026(7)
C31	0,39343(19)	0,72146(18)	0,29944(16)	0,0261(5)
C32	0,41494(19)	0,73496(18)	0,38017(16)	0,0258(5)
C33	0,5124(2)	0,73319(19)	0,39582(18)	0,0307(5)
C34	0,5909(2)	0,7187(2)	0,3321(2)	0,0353(6)
C35	0,5718(2)	0,7072(2)	0,25228(19)	0,0331(5)
C36	0,4744(2)	0,7099(2)	0,23708(18)	0,0307(5)
H36	0,465(2)	0,700(2)	0,175(2)	0,028(7)
O41	0,16256(15)	0,88563(14)	0,17758(14)	0,0361(4)
C42	0,0510(2)	0,9385(2)	0,1460(2)	0,0483(8)
C43	-0,0170(5)	1,0372(7)	0,1685(9)	0,085(3)
C44	0,0724(5)	1,0724(4)	0,1619(6)	0,0507(16)
C45	0,1687(4)	0,9669(4)	0,2067(4)	0,0385(13)
C43A	0,0321(6)	1,0564(4)	0,1205(11)	0,110(5)

C44A	0,1337(5)	1,0717(4)	0,1173(7)	0,068(2)
C45A	0,2211(4)	0,9577(3)	0,1442(4)	0,0344(11)
O51	0,38387(13)	0,51253(13)	0,26159(12)	0,0276(3)
C52	0,4817(2)	0,4479(2)	0,32302(18)	0,0323(5)
C53	0,5492(3)	0,3607(3)	0,2855(2)	0,0480(7)
C54	0,4684(2)	0,3389(2)	0,2505(2)	0,0443(7)
C55	0,3759(2)	0,4493(2)	0,21105(18)	0,0316(5)
C61	0,06284(18)	0,54336(18)	0,30462(17)	0,0250(5)
C62	-0,01002(19)	0,5757(2)	0,23190(18)	0,0301(5)
C63	-0,0034(2)	0,5018(2)	0,19224(18)	0,0327(5)
C64	0,0764(2)	0,3967(2)	0,22464(18)	0,0304(5)
C65	0,15105(19)	0,36440(19)	0,29616(17)	0,0273(5)
C66	0,14343(18)	0,43771(18)	0,33722(17)	0,0250(5)
C71	0,37292(19)	0,79041(19)	-0,03089(17)	0,0288(5)
C72	0,3352(3)	0,9034(2)	-0,0616(3)	0,0559(10)
C73	0,4048(3)	0,9528(2)	-0,0875(2)	0,0487(8)
C74	0,5127(3)	0,8902(3)	-0,0810(2)	0,0417(7)
C75	0,5517(2)	0,7764(2)	-0,0437(2)	0,0412(7)
C76	0,48213(19)	0,7267(2)	-0,01868(17)	0,0276(5)
C81	0,3335(2)	0,75498(19)	0,45060(17)	0,0282(5)
C82	0,2818(2)	0,8590(2)	0,45474(19)	0,0346(6)
C83	0,2071(2)	0,8772(2)	0,5213(2)	0,0419(7)
C84	0,1845(2)	0,7929(3)	0,5838(2)	0,0450(7)
C85	0,2340(2)	0,6898(2)	0,57949(19)	0,0408(6)
C86	0,3081(2)	0,6701(2)	0,51241(17)	0,0307(5)
C621	-0,0957(2)	0,6912(2)	0,1952(2)	0,0448(7)
C631	-0,0846(3)	0,5380(3)	0,1153(2)	0,0504(8)
C641	0,0824(3)	0,3155(3)	0,1835(2)	0,0450(7)
C651	0,2381(2)	0,2506(2)	0,3297(2)	0,0393(6)
C661	0,22082(19)	0,40247(19)	0,41689(17)	0,0283(5)

C721	0,2175(4)	0,9722(3)	-0,0718(6)	0,169(4)
C731	0,3629(4)	1,0762(3)	-0,1228(4)	0,0980(19)
C741	0,5862(3)	0,9452(4)	-0,1179(3)	0,0757(13)
C751	0,6695(3)	0,7064(4)	-0,0297(4)	0,0888(17)
C761	0,5240(2)	0,6049(2)	0,0222(2)	0,0374(6)
C821	0,3032(3)	0,9523(2)	0,3855(2)	0,0442(7)
C831	0,1502(3)	0,9905(3)	0,5240(3)	0,0633(10)
C841	0,1040(3)	0,8131(3)	0,6565(3)	0,0672(11)
C851	0,2073(3)	0,5983(3)	0,6449(2)	0,0608(10)
C861	0,3567(2)	0,5603(2)	0,50428(19)	0,0335(5)
C101	0,7466(6)	-0,0322(6)	0,2916(5)	0,0557(17)
C102	0,6456(3)	0,0327(3)	0,3259(2)	0,0571(9)
C103	0,6112(3)	-0,0350(3)	0,4144(2)	0,0504(8)
C104	0,5151(3)	0,0333(2)	0,4540(2)	0,0464(7)

Tab. C.3.: Bindungslängen

Y – O41	2,3451(17) Å	C53 – C54	1,501(4) Å
Y – O51	2,3852(17) Å	C54 – C55	1,513(4) Å
Y – C11	2,392(2) Å	C61 – C66	1,399(3) Å
Y – C21	2,393(2) Å	C61 – C62	1,400(3) Å
Y – C31	2,413(2) Å	C62 – C63	1,403(4) Å
Y – C26	3,000(3) Å	C62 – C621	1,517(4) Å
Y – C16	3,008(3) Å	C63 – C64	1,390(4) Å
C11 – C16	1,409(4) Å	C63 – C631	1,512(4) Å
C11 – C12	1,416(3) Å	C64 – C65	1,403(4) Å
C12 – C13	1,392(3) Å	C64 – C641	1,520(4) Å
C12 – C61	1,504(3) Å	C65 – C66	1,406(3) Å
C13 – C14	1,383(4) Å	C65 – C651	1,507(3) Å
C14 – C15	1,376(4) Å	C66 – C661	1,512(3) Å

C15 – C16	1,383(4) Å	C71 – C76	1,396(3) Å
C21 – C22	1,417(3) Å	C71 – C72	1,399(4) Å
C21 – C26	1,417(3) Å	C72 – C73	1,393(4) Å
C22 – C23	1,391(4) Å	C72 – C721	1,506(5) Å
C22 – C71	1,502(3) Å	C73 – C74	1,381(5) Å
C23 – C24	1,389(4) Å	C73 – C731	1,525(5) Å
C24 – C25	1,382(4) Å	C74 – C75	1,404(4) Å
C25 – C26	1,381(4) Å	C74 – C741	1,510(4) Å
C31 – C36	1,402(3) Å	C75 – C76	1,395(3) Å
C31 – C32	1,417(3) Å	C75 – C751	1,509(5) Å
C32 – C33	1,401(3) Å	C76 – C761	1,503(3) Å
C32 – C81	1,502(3) Å	C81 – C82	1,404(3) Å
C33 – C34	1,395(4) Å	C81 – C86	1,413(3) Å
C34 – C35	1,376(4) Å	C82 – C83	1,400(4) Å
C35 – C36	1,392(4) Å	C82 – C821	1,510(4) Å
O41 – C42	1,456(3) Å	C83 – C84	1,389(5) Å
O41 – C45	1,462(4) Å	C83 – C831	1,518(4) Å
O41 – C45A	1,517(4) Å	C84 – C85	1,392(4) Å
C42 – C43	1,500(4) Å	C84 – C841	1,521(4) Å
C42 – C43A	1,527(4) Å	C85 – C86	1,404(4) Å
C43 – C44	1,530(5) Å	C85 – C851	1,513(4) Å
C44 – C45	1,513(4) Å	C86 – C861	1,505(4) Å
C43A – C44A	1,527(5) Å	C101 – C102	1,500(8) Å
C44A – C45A	1,514(4) Å	C102 – C103	1,526(5) Å
O51 – C55	1,464(3) Å	C103 – C104	1,522(5) Å
O51 – C52	1,471(3) Å	C104 – C104	1,526(6) Å
C52 – C53	1,507(4) Å		

Tab. C.4.: Bindungswinkel

O41 – Y – O51	168,36(6)°	C64 – C63 – C62	119,8(2)°
O41 – Y – C11	88,83(7)°	C64 – C63 – C631	121,2(3)°
O51 – Y – C11	102,13(7)°	C62 – C63 – C631	119,1(3)°
O41 – Y – C21	85,76(8)°	C63 – C64 – C65	120,4(2)°
O51 – Y – C21	85,81(7)°	C63 – C64 – C641	120,0(2)°
C11 – Y – C21	116,66(8)°	C65 – C64 – C641	119,6(2)°
O41 – Y – C31	88,34(7)°	C64 – C65 – C66	119,9(2)°
O51 – Y – C31	89,92(7)°	C64 – C65 – C651	119,8(2)°
C11 – Y – C31	117,87(8)°	C66 – C65 – C651	120,2(2)°
C21 – Y – C31	124,95(8)°	C61 – C66 – C65	119,6(2)°
O41 – Y – C26	93,93(7)°	C61 – C66 – C661	120,1(2)°
O51 – Y – C26	82,22(7)°	C65 – C66 – C661	120,4(2)°
C11 – Y – C26	90,47(8)°	C76 – C71 – C72	119,0(2)°
C21 – Y – C26	27,66(7)°	C76 – C71 – C22	120,8(2)°
C31 – Y – C26	151,62(7)°	C72 – C71 – C22	120,2(2)°
O41 – Y – C16	72,52(7)°	C73 – C72 – C71	120,8(3)°
O51 – Y – C16	119,11(6)°	C73 – C72 – C721	119,9(3)°
C11 – Y – C16	27,34(7)°	C71 – C72 – C721	119,2(3)°
C21 – Y – C16	134,22(8)°	C74 – C73 – C72	120,2(3)°
C31 – Y – C16	94,85(8)°	C74 – C73 – C731	119,4(3)°
C26 – Y – C16	112,82(7)°	C72 – C73 – C731	120,4(3)°
C16 – C11 – C12	114,6(2)°	C73 – C74 – C75	119,4(2)°
C16 – C11 – Y	101,44(15)°	C73 – C74 – C741	119,4(3)°
C12 – C11 – Y	143,96(18)°	C75 – C74 – C741	121,1(3)°
C13 – C12 – C11	121,8(2)°	C76 – C75 – C74	120,5(3)°
C13 – C12 – C61	117,4(2)°	C76 – C75 – C751	119,2(3)°
C11 – C12 – C61	120,8(2)°	C44A – C43A – C42	113,8(5)°
C14 – C13 – C12	120,9(2)°	C45A – C44A – C43A	104,2(5)°
C15 – C14 – C13	119,4(3)°	C44A – C45A – O41	103,8(4)°

C14 – C15 – C16	119,5(3)°	C55 – O51 – C52	108,96(18)°
C15 – C16 – C11	123,9(2)°	C55 – O51 – Y	123,32(14)°
C15 – C16 – Y	175,08(19)°	C52 – O51 – Y	127,45(14)°
C11 – C16 – Y	51,22(12)°	O51 – C52 – C53	105,1(2)°
C22 – C21 – C26	114,7(2)°	C54 – C53 – C52	102,7(2)°
C22 – C21 – Y	143,99(18)°	C53 – C54 – C55	104,3(2)°
C26 – C21 – Y	100,76(15)°	O51 – C55 – C54	105,5(2)°
C23 – C22 – C21	121,3(2)°	C66 – C61 – C62	120,2(2)°
C23 – C22 – C71	117,9(2)°	C66 – C61 – C12	119,9(2)°
C21 – C22 – C71	120,9(2)°	C62 – C61 – C12	119,9(2)°
C24 – C23 – C22	121,2(2)°	C61 – C62 – C63	120,1(2)°
C25 – C24 – C23	119,6(3)°	C61 – C62 – C621	120,1(2)°
C26 – C25 – C24	118,7(2)°	C63 – C62 – C621	119,8(2)°
C25 – C26 – C21	124,4(2)°	C74 – C75 – C751	120,3(3)°
C25 – C26 – Y	172,0(2)°	C75 – C76 – C71	119,9(2)°
C21 – C26 – Y	51,59(13)°	C75 – C76 – C761	120,4(2)°
C36 – C31 – C32	115,3(2)°	C71 – C76 – C761	119,7(2)°
C36 – C31 – Y	103,80(16)°	C82 – C81 – C86	119,7(2)°
C32 – C31 – Y	140,67(18)°	C82 – C81 – C32	119,8(2)°
C33 – C32 – C31	121,0(2)°	C86 – C81 – C32	120,5(2)°
C33 – C32 – C81	117,4(2)°	C83 – C82 – C81	119,8(3)°
C31 – C32 – C81	121,6(2)°	C83 – C82 – C821	119,8(3)°
C34 – C33 – C32	121,0(2)°	C81 – C82 – C821	120,5(3)°
C35 – C34 – C33	119,5(2)°	C84 – C83 – C82	120,5(3)°
C34 – C35 – C36	119,1(2)°	C84 – C83 – C831	120,2(3)°
C35 – C36 – C31	124,2(2)°	C82 – C83 – C831	119,3(3)°
C42 – O41 – C45	100,1(3)°	C83 – C84 – C85	120,3(3)°
C42 – O41 – C45A	115,6(2)°	C83 – C84 – C841	120,1(3)°
C45 – O41 – C45A	45,9(3)°	C85 – C84 – C841	119,5(3)°
C42 – O41 – Y	123,41(15)°	C84 – C85 – C86	120,2(3)°

C45 – O41 – Y	129,8(2)°	C84 – C85 – C851	120,8(3)°
C45A – O41 – Y	118,2(2)°	C86 – C85 – C851	119,0(3)°
O41 – C42 – C43	116,5(4)°	C85 – C86 – C81	119,5(2)°
O41 – C42 – C43A	98,8(4)°	C85 – C86 – C861	120,0(2)°
C43 – C42 – C43A	38,6(6)°	C81 – C86 – C861	120,4(2)°
C42 – C43 – C44	94,0(4)°	C101 – C102 – C103	113,8(4)°
C45 – C44 – C43	104,0(5)°	C104 – C103 – C102	113,2(3)°
O41 – C45 – C44	107,4(4)°	C103 – C104 – C104	113,5(3)°

C.2. $\text{Yb}(\text{thf})_2(\text{Pmph})_3 \cdot 0,5 \text{ Heptan}$ (**1b** · 0,5 Heptan)

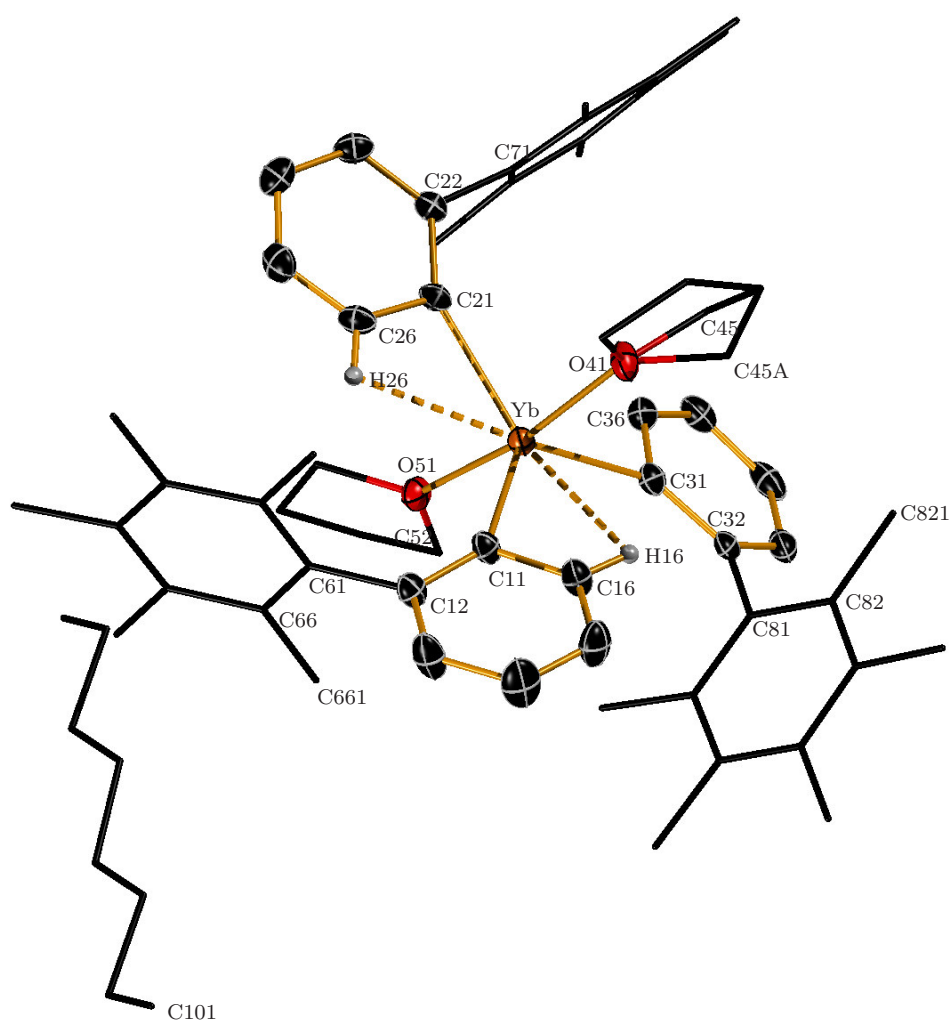


Abb. C.2.: Festkörperstruktur von $\text{Yb}(\text{thf})_2(\text{Pmph})_3$ (**1b** · 0,5 Heptan). Die Ellipsoiden stellen die 30%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atomkerne dar, die meisten Wasserstoffatome wurden entfernt. Ein fehlgeordnetes THF-Molekül mit Splitt-Positionen (sof = 0,50) und SADI- bzw. DFIX- Restraints verfeinert.

Tab. C.5.: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **1b** · 0,5 Heptan

Summenformel	$\text{C}_{62,50}\text{H}_{80,50}\text{O}_2\text{Yb}$
Molmasse	1036,81 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Metrik	$a = 14,0598(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 67,9760(10)^\circ$ $b = 14,6896(5) \text{ \AA}$ $\beta = 83,3630(10)^\circ$ $c = 15,5250(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 64,4470(10)^\circ$
Zellvolumen	2677,61(16) Å ³
Z	2
Röntgenographische Dichte	1,286 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	1,788 mm ⁻¹
F(000)	1083
Messbereich	$2,82 < \Theta < 55,74$ $-18 \leq h \leq 18$ $-19 \leq k \leq 19$, $-20 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe	62021
Unabhängige Reflexe / R_{int}	12717 / 0,0718
Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$ (N_0)	9955
Vollständigkeit bis Θ_{max}	99,7%
Anzahl der Parameter (N_p)	650
Restraints	9
GOF	0,921
Gütefaktoren [$2\sigma(I)$]	$R1 = 0,034$
Gütefaktoren aller Daten	$wR2 = 0,067$
max / min Differenzelektronendichte	0,798 / -0,743 e Å ⁻³

Tab. C.6.: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $\text{\AA} (10^{-20} m^{-2})$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Yb	0,262952(11)	0,696007(11)	0,231236(10)	0,02690(5)
C11	0,1230(2)	0,6763(2)	0,3243(2)	0,0318(7)
C12	0,0564(2)	0,6217(2)	0,3483(2)	0,0344(8)
C13	-0,0177(3)	0,6366(3)	0,4145(3)	0,0544(11)
C14	-0,0300(3)	0,7061(3)	0,4597(3)	0,0652(12)
C15	0,0325(3)	0,7605(3)	0,4385(3)	0,0521(10)
C16	0,1056(3)	0,7455(3)	0,3724(2)	0,0390(8)
C21	0,2530(2)	0,7113(2)	0,0752(2)	0,0295(7)
C22	0,2974(2)	0,7376(2)	-0,0121(2)	0,0297(7)
C23	0,2710(3)	0,7191(3)	-0,0850(2)	0,0399(8)
C24	0,2004(3)	0,6734(3)	-0,0751(2)	0,0466(9)
C25	0,1534(3)	0,6489(3)	0,0080(2)	0,0443(9)
C26	0,1801(3)	0,6688(3)	0,0794(2)	0,0380(8)
C31	0,3901(2)	0,7203(2)	0,2969(2)	0,0316(7)
C32	0,4137(2)	0,7335(2)	0,3767(2)	0,0304(7)
C33	0,5110(3)	0,7311(2)	0,3900(2)	0,0399(8)
C34	0,5881(3)	0,7161(3)	0,3257(3)	0,0463(9)
C35	0,5673(3)	0,7063(3)	0,2462(3)	0,0437(9)
C36	0,4706(3)	0,7084(3)	0,2335(2)	0,0398(8)
O41	0,16396(17)	0,88296(17)	0,17615(16)	0,0415(6)
C42	0,0524(3)	0,9355(3)	0,1474(3)	0,0584(11)
C43	0,0123(13)	1,0358(8)	0,1720(10)	0,155(9)
C44	0,0982(13)	1,0767(12)	0,1347(13)	0,159(13)
C45	0,1810(10)	0,9658(8)	0,1930(9)	0,074(4)
C43A	0,0242(9)	1,0555(4)	0,1115(8)	0,074(3)
C44A	0,1196(9)	1,0577(14)	0,1482(17)	0,184(15)
C45A	0,2157(8)	0,9571(7)	0,1458(7)	0,052(3)
O51	0,38241(16)	0,51294(16)	0,26053(14)	0,0342(5)

C52	0,4776(3)	0,4486(3)	0,3228(2)	0,0446(9)
C53	0,5428(4)	0,3579(3)	0,2890(3)	0,0838(16)
C54	0,4680(3)	0,3410(3)	0,2477(3)	0,0588(11)
C55	0,3746(3)	0,4490(2)	0,2106(2)	0,0379(8)
C61	0,0653(2)	0,5436(2)	0,3032(2)	0,0303(7)
C62	-0,0074(2)	0,5767(3)	0,2316(2)	0,0359(8)
C63	-0,0025(3)	0,5030(3)	0,1925(2)	0,0408(8)
C64	0,0751(3)	0,3971(3)	0,2241(2)	0,0389(8)
C65	0,1491(3)	0,3646(2)	0,2948(2)	0,0371(8)
C66	0,1433(2)	0,4374(2)	0,3360(2)	0,0314(7)
C71	0,3746(2)	0,7888(3)	-0,0297(2)	0,0340(8)
C72	0,3367(3)	0,9019(3)	-0,0633(3)	0,0545(11)
C73	0,4072(4)	0,9505(3)	-0,0877(3)	0,0666(12)
C74	0,5147(4)	0,8862(4)	-0,0795(3)	0,0628(12)
C75	0,5532(3)	0,7744(3)	-0,0416(3)	0,0497(10)
C76	0,4834(2)	0,7245(3)	-0,0169(2)	0,0348(8)
C81	0,3331(2)	0,7549(2)	0,4477(2)	0,0334(8)
C82	0,2828(3)	0,8597(3)	0,4507(2)	0,0421(9)
C83	0,2095(3)	0,8797(3)	0,5179(3)	0,0545(10)
C84	0,1872(3)	0,7973(3)	0,5823(3)	0,0567(11)
C85	0,2353(3)	0,6939(3)	0,5792(2)	0,0540(10)
C86	0,3084(3)	0,6721(3)	0,5113(2)	0,0384(8)
C621	-0,0905(3)	0,6927(3)	0,1959(3)	0,0577(11)
C631	-0,0836(3)	0,5394(4)	0,1165(3)	0,0665(12)
C641	0,0795(3)	0,3175(3)	0,1826(3)	0,0626(12)
C651	0,2346(3)	0,2497(3)	0,3292(3)	0,0565(11)
C661	0,2206(3)	0,4014(3)	0,4156(2)	0,0406(8)
C721	0,2173(3)	0,9716(3)	-0,0768(4)	0,115(2)
C731	0,3659(4)	1,0738(4)	-0,1244(4)	0,120(2)
C741	0,5910(4)	0,9403(4)	-0,1134(4)	0,1050(19)

C751	0,6710(3)	0,7021(4)	-0,0271(4)	0,0899(16)
C761	0,5247(3)	0,6030(3)	0,0252(3)	0,0492(10)
C821	0,3046(3)	0,9518(3)	0,3803(3)	0,0577(11)
C831	0,1524(4)	0,9944(3)	0,5183(3)	0,0859(15)
C841	0,1081(4)	0,8192(4)	0,6569(3)	0,0911(17)
C851	0,2093(3)	0,6018(3)	0,6474(3)	0,0790(15)
C861	0,3559(3)	0,5613(2)	0,5049(2)	0,0432(9)
C101	0,7392(9)	-0,0482(10)	0,3072(9)	0,141(6)
C102	0,6459(5)	0,0307(5)	0,3259(4)	0,125(2)
C103	0,6099(5)	-0,0393(5)	0,4137(5)	0,121(2)
C104	0,5184(5)	0,0311(5)	0,4539(4)	0,118(2)

Tab. C.7.: Bindungslängen

Yb – O41	2,330(2) Å	C52 – C53	1,499(5) Å
Yb – C11	2,360(3) Å	C53 – C54	1,443(5) Å
Yb – C21	2,363(3) Å	C54 – C55	1,505(5) Å
Yb – C31	2,367(3) Å	C61 – C62	1,395(4) Å
Yb – O51	2,371(2) Å	C61 – C66	1,397(4) Å
Yb – C26	2,970(4) Å	C62 – C63	1,402(4) Å
Yb – C16	2,985(3) Å	C62 – C621	1,516(4) Å
Yb – C36	3,007(4) Å	C63 – C64	1,392(5) Å
C11 – C16	1,401(4) Å	C63 – C631	1,514(5) Å
C11 – C12	1,414(4) Å	C64 – C65	1,399(5) Å
C12 – C13	1,383(4) Å	C64 – C641	1,509(4) Å
C12 – C61	1,510(4) Å	C65 – C66	1,408(4) Å
C13 – C14	1,386(5) Å	C65 – C651	1,517(4) Å
C14 – C15	1,365(5) Å	C66 – C661	1,521(4) Å
C15 – C16	1,374(5) Å	C71 – C76	1,398(4) Å
C21 – C26	1,397(4) Å	C71 – C72	1,401(4) Å

C21 – C22	1,413(4) Å	C72 – C73	1,398(5) Å
C22 – C23	1,382(4) Å	C72 – C721	1,533(5) Å
C22 – C71	1,517(4) Å	C73 – C74	1,384(6) Å
C23 – C24	1,385(5) Å	C73 – C731	1,529(6) Å
C24 – C25	1,375(5) Å	C74 – C75	1,385(5) Å
C25 – C26	1,374(5) Å	C74 – C741	1,532(5) Å
C31 – C36	1,406(4) Å	C75 – C76	1,405(4) Å
C31 – C32	1,420(4) Å	C75 – C751	1,520(5) Å
C32 – C33	1,390(4) Å	C76 – C761	1,506(4) Å
C32 – C81	1,504(4) Å	C81 – C86	1,400(4) Å
C33 – C34	1,389(5) Å	C81 – C82	1,407(4) Å
C34 – C35	1,372(5) Å	C82 – C83	1,399(5) Å
C35 – C36	1,382(5) Å	C82 – C821	1,513(5) Å
O41 – C45	1,453(5) Å	C83 – C84	1,382(5) Å
O41 – C42	1,454(3) Å	C83 – C831	1,524(5) Å
O41 – C45A	1,468(6) Å	C84 – C85	1,389(5) Å
C42 – C43A	1,513(5) Å	C84 – C841	1,535(5) Å
C42 – C43	1,514(5) Å	C85 – C86	1,410(5) Å
C43 – C44	1,535(5) Å	C85 – C851	1,532(5) Å
C44 – C45	1,526(5) Å	C86 – C861	1,508(4) Å
C43A – C44A	1,534(5) Å	C101 – C102	1,415(10) Å
C44A – C45A	1,524(5) Å	C102 – C103	1,554(8) Å
O51 – C52	1,463(4) Å	C103 – C104	1,505(8) Å
O51 – C55	1,467(3) Å	C104 – C104	1,552(11) Å

Tab. C.8.: Bindungswinkel

O41 – Yb – C11	89,02(9)°	O41 – C42 – C43	102,9(7)°
O41 – Yb – C21	85,63(9)°	C43A – C42 – C43	34,3(6)°
C11 – Yb – C21	117,24(10)°	C42 – C43 – C44	101,5(11)°
O41 – Yb – C31	88,78(9)°	C45 – C44 – C43	89,1(11)°
C11 – Yb – C31	116,89(11)°	O41 – C45 – C44	108,7(11)°
C21 – Yb – C31	125,42(10)°	C42 – C43A – C44A	101,9(10)°
O41 – Yb – O51	168,68(7)°	C45A – C44A – C43A	106,8(10)°
C11 – Yb – O51	101,61(9)°	O41 – C45A – C44A	96,9(10)°
C21 – Yb – O51	86,04(9)°	C52 – O51 – C55	109,1(2)°
C31 – Yb – O51	89,82(9)°	C52 – O51 – Yb	127,55(17)°
O41 – Yb – C26	93,36(8)°	C55 – O51 – Yb	123,15(17)°
C11 – Yb – C26	91,08(10)°	O51 – C52 – C53	104,9(3)°
C21 – Yb – C26	27,48(9)°	C54 – C53 – C52	105,4(3)°
C31 – Yb – C26	151,99(10)°	C53 – C54 – C55	106,5(3)°
O51 – Yb – C26	82,67(8)°	O51 – C55 – C54	105,1(3)°
O41 – Yb – C16	72,99(9)°	C73 – C74 – C741	119,1(4)°
C11 – Yb – C16	27,31(10)°	C75 – C74 – C741	120,2(4)°
C21 – Yb – C16	134,97(10)°	C74 – C75 – C76	120,3(3)°
C31 – Yb – C16	93,90(10)°	C74 – C75 – C751	121,7(4)°
O51 – Yb – C16	118,32(8)°	C76 – C75 – C751	118,0(4)°
C26 – Yb – C16	113,44(10)°	C71 – C76 – C75	119,3(3)°
O41 – Yb – C36	94,59(8)°	C71 – C76 – C761	120,1(3)°
C11 – Yb – C36	143,33(10)°	C75 – C76 – C761	120,5(3)°
C21 – Yb – C36	99,43(10)°	C86 – C81 – C82	119,6(3)°
C31 – Yb – C36	27,14(10)°	C86 – C81 – C32	121,1(3)°
O51 – Yb – C36	79,25(8)°	C82 – C81 – C32	119,3(3)°
C26 – Yb – C36	124,98(10)°	C83 – C82 – C81	119,6(3)°
C16 – Yb – C36	120,95(10)°	C83 – C82 – C821	119,6(3)°
C16 – C11 – C12	114,1(3)°	C81 – C82 – C821	120,8(3)°

C16 – C11 – Yb	102,1(2)°	C84 – C83 – C82	120,7(3)°
C12 – C11 – Yb	143,8(2)°	C84 – C83 – C831	120,0(4)°
C13 – C12 – C11	121,4(3)°	C82 – C83 – C831	119,2(4)°
C13 – C12 – C61	117,8(3)°	C83 – C84 – C85	120,1(3)°
C11 – C12 – C61	120,8(3)°	C83 – C84 – C841	120,6(4)°
C12 – C13 – C14	121,3(3)°	C85 – C84 – C841	119,3(4)°
C15 – C14 – C13	119,2(3)°	C84 – C85 – C86	120,1(3)°
C14 – C15 – C16	119,0(3)°	C84 – C85 – C851	121,4(4)°
C15 – C16 – C11	125,0(3)°	C86 – C85 – C851	118,5(4)°
C15 – C16 – Yb	175,3(3)°	C81 – C86 – C85	119,7(3)°
C11 – C16 – Yb	50,61(17)°	C81 – C86 – C861	120,3(3)°
C26 – C21 – C22	114,4(3)°	C85 – C86 – C861	120,0(3)°
C26 – C21 – Yb	101,2(2)°	C101 – C102 – C103	101,9(8)°
C22 – C21 – Yb	144,1(2)°	C104 – C103 – C102	110,8(5)°
C23 – C22 – C21	121,3(3)°	C62 – C61 – C66	120,3(3)°
C23 – C22 – C71	117,6(3)°	C62 – C61 – C12	119,6(3)°
C21 – C22 – C71	121,2(3)°	C66 – C61 – C12	120,0(3)°
C22 – C23 – C24	121,2(3)°	C61 – C62 – C63	119,8(3)°
C25 – C24 – C23	119,5(3)°	C61 – C62 – C621	119,7(3)°
C26 – C25 – C24	118,4(3)°	C63 – C62 – C621	120,5(3)°
C25 – C26 – C21	125,2(3)°	C64 – C63 – C62	120,4(3)°
C25 – C26 – Yb	173,5(3)°	C64 – C63 – C631	120,4(3)°
C21 – C26 – Yb	51,29(17)°	C62 – C63 – C631	119,2(3)°
C36 – C31 – C32	114,7(3)°	C63 – C64 – C65	119,6(3)°
C36 – C31 – Yb	102,7(2)°	C63 – C64 – C641	120,3(3)°
C32 – C31 – Yb	142,4(2)°	C65 – C64 – C641	120,1(3)°
C33 – C32 – C31	120,9(3)°	C64 – C65 – C66	120,3(3)°
C33 – C32 – C81	117,8(3)°	C64 – C65 – C651	120,1(3)°
C31 – C32 – C81	121,2(3)°	C66 – C65 – C651	119,6(3)°
C34 – C33 – C32	121,3(3)°	C61 – C66 – C65	119,4(3)°

C35 – C34 – C33	119,6(3)°	C61 – C66 – C661	119,9(3)°
C34 – C35 – C36	118,8(3)°	C65 – C66 – C661	120,6(3)°
C35 – C36 – C31	124,6(3)°	C76 – C71 – C72	119,7(3)°
C35 – C36 – Yb	172,9(3)°	C76 – C71 – C22	120,5(3)°
C31 – C36 – Yb	50,16(17)°	C72 – C71 – C22	119,6(3)°
C45 – O41 – C42	103,3(5)°	C73 – C72 – C71	120,3(3)°
C45 – O41 – C45A	33,9(5)°	C73 – C72 – C721	120,4(3)°
C42 – O41 – C45A	113,7(5)°	C71 – C72 – C721	119,2(3)°
C45 – O41 – Yb	129,5(5)°	C74 – C73 – C72	119,5(4)°
C42 – O41 – Yb	123,75(19)°	C74 – C73 – C731	120,1(4)°
C45A – O41 – Yb	120,9(4)°	C72 – C73 – C731	120,3(4)°
O41 – C42 – C43A	105,0(5)°	C73 – C74 – C75	120,6(3)°
C103 – C104 – C104	114,8(7)°		

C.3. **Tris(2',4',6'-tris(isopropyl)-1,1'-biphenyl-2-yl)-Chrom(III) (2) · Heptan**

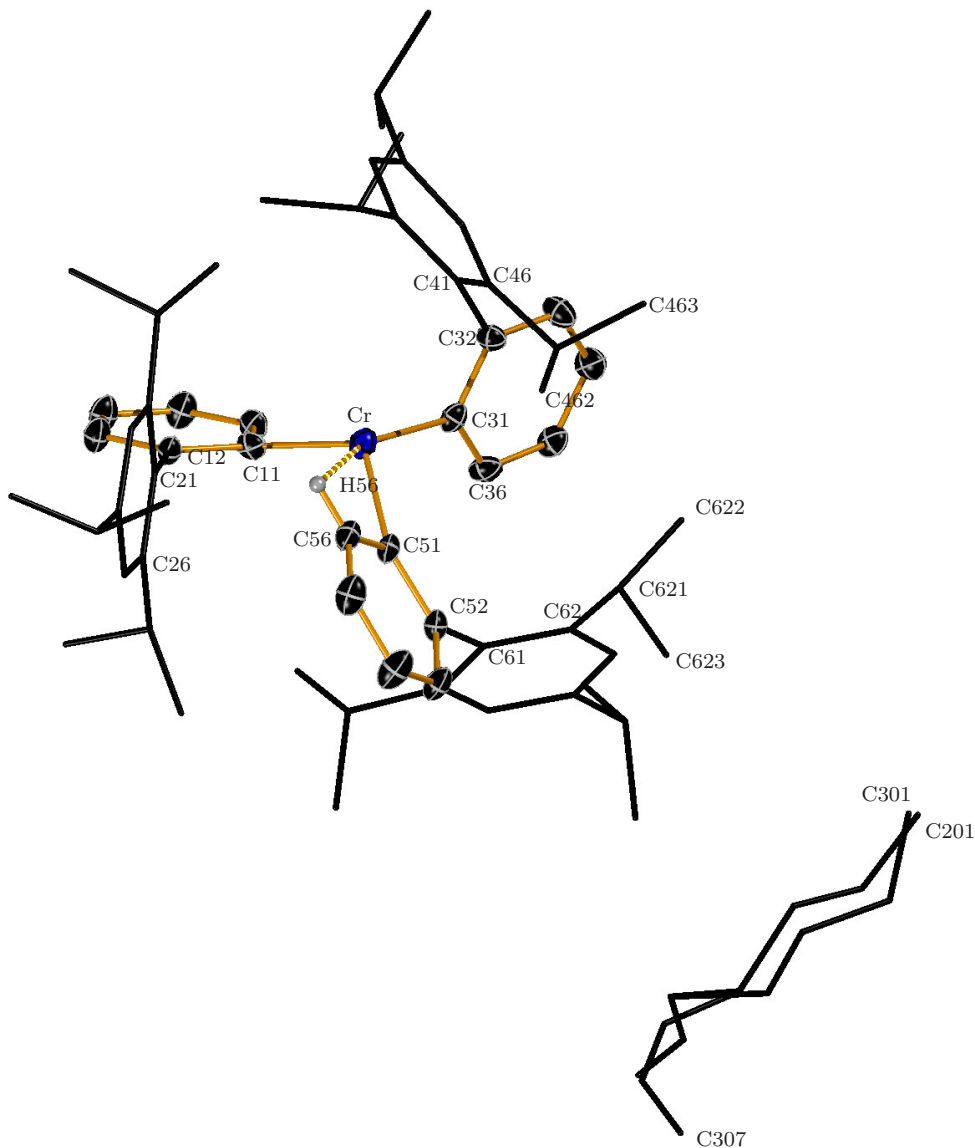


Abb. C.3.: Festkörperstruktur von $\text{Cr}(\text{Tph})_3 \cdot \text{Heptan}$. Die Ellipsoiden stellen die 30%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atomkerne dar, die meisten Wasserstoffatome wurden entfernt. Fehlgeordnetes n-Heptan-Molekül mit Splitt-Positionen (sof = 0,60/0,40) sowie SADI-, DFIX und ISOR-Restraints verfeinert.

Tab. C.9.: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **2** · Heptan

Summenformel	$C_{70}H_{97}Cr$
Molmasse	990,48 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Metrik	$a = 18,8917(15)$ Å $\alpha = 90,00^\circ$ $b = 15,9145(14)$ Å $\beta = 108,360(2)^\circ$ $c = 21,6694(17)$ Å $\gamma = 90,00^\circ$
Zellvolumen	6183,3(9) Å ³
Z	4
Röntgenographische Dichte	1,064 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,223 mm ⁻¹
F(000)	2164
Messbereich	$2,5 < \Theta < 55,78$ $-23 \leq h \leq 24, -20 \leq k \leq 20, -28 \leq l \leq 26$
Gemessene Reflexe	65355
Unabhängige Reflexe / R_{int}	14703 / 0,2526
Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$ (N_0)	4105
Vollständigkeit bis Θ_{max}	99,6 %
Anzahl der Parameter (N_p)	725
Restraints	116
GOF	0,75
Gütefaktoren [$2\sigma(I)$]	$R1 = 0,061$
Gütefaktoren aller Daten	$wR2 = 0,136$
max / min Differenzelektronendichte	0,310 / -0,398 e Å ⁻³

Tab. C.10.: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $\text{\AA} (10^{-20} m^{-2})$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Cr	0,65566(3)	0,80804(4)	0,85724(3)	0,03437(18)
C11	0,74744(19)	0,7378(2)	0,89683(16)	0,0307(10)
C12	0,8030(2)	0,7523(2)	0,95737(16)	0,0302(10)
C13	0,8560(2)	0,6899(3)	0,98500(17)	0,0400(11)
C14	0,8551(2)	0,6133(3)	0,95428(18)	0,0436(11)
C15	0,8022(2)	0,5977(3)	0,89568(17)	0,0406(11)
C16	0,7494(2)	0,6588(3)	0,86802(17)	0,0367(10)
C21	0,80978(19)	0,8327(2)	0,99485(16)	0,0289(10)
C22	0,7738(2)	0,8401(3)	1,04246(17)	0,0342(10)
C23	0,7841(2)	0,9147(3)	1,07840(17)	0,0366(11)
C24	0,8282(2)	0,9802(3)	1,07010(17)	0,0367(10)
C25	0,8631(2)	0,9711(2)	1,02308(16)	0,0351(10)
C26	0,85454(19)	0,8984(3)	0,98484(16)	0,0301(10)
C31	0,5910(2)	0,7459(2)	0,77936(16)	0,0320(10)
C32	0,5237(2)	0,7188(2)	0,78822(17)	0,0315(10)
C33	0,4702(2)	0,6792(3)	0,73714(18)	0,0429(11)
C34	0,4819(2)	0,6656(2)	0,67804(18)	0,0445(12)
C35	0,5484(2)	0,6907(3)	0,66981(17)	0,0385(10)
C36	0,6022(2)	0,7310(2)	0,71930(17)	0,0382(11)
C41	0,5112(2)	0,7311(3)	0,85299(17)	0,0330(10)
C42	0,5293(2)	0,6648(3)	0,89977(17)	0,0344(10)
C43	0,5100(2)	0,6760(3)	0,95597(17)	0,0403(11)
C44	0,4749(2)	0,7471(3)	0,96885(18)	0,0386(11)
C45	0,45939(19)	0,8104(3)	0,92331(17)	0,0403(10)
C46	0,47710(19)	0,8049(3)	0,86564(17)	0,0346(10)
C51	0,67676(18)	0,9235(2)	0,83419(16)	0,0292(10)
C52	0,68028(19)	0,9700(2)	0,77899(16)	0,0298(10)

C53	0,6961(2)	1,0551(3)	0,78540(17)	0,0395(11)
C54	0,7083(2)	1,0973(3)	0,84417(18)	0,0486(12)
C55	0,7036(2)	1,0539(3)	0,89745(18)	0,0434(11)
C56	0,68784(19)	0,9684(3)	0,89232(17)	0,0353(10)
C61	0,6679(2)	0,9291(2)	0,71328(16)	0,0279(9)
C62	0,5975(2)	0,9342(2)	0,66621(17)	0,0291(10)
C63	0,5888(2)	0,9002(2)	0,60457(16)	0,0321(10)
C64	0,6472(2)	0,8631(2)	0,58858(17)	0,0313(10)
C65	0,7159(2)	0,8600(2)	0,63613(16)	0,0309(10)
C66	0,7279(2)	0,8933(2)	0,69851(16)	0,0276(9)
C221	0,7275(2)	0,7703(3)	1,05700(19)	0,0495(12)
C222	0,6530(2)	0,8008(3)	1,0618(2)	0,0761(16)
C223	0,7706(3)	0,7247(3)	1,1190(2)	0,0811(17)
C241	0,8389(2)	1,0595(3)	1,11213(17)	0,0459(12)
C242	0,7656(3)	1,1027(3)	1,1042(2)	0,0782(16)
C243	0,8803(3)	1,0402(3)	1,1828(2)	0,118(2)
C261	0,8933(2)	0,8918(3)	0,93330(17)	0,0382(11)
C262	0,9686(2)	0,8468(3)	0,95902(18)	0,0535(13)
C263	0,9040(2)	0,9771(3)	0,90393(17)	0,0500(12)
C421	0,5656(2)	0,5838(3)	0,88898(18)	0,0425(11)
C422	0,6314(2)	0,5581(3)	0,94727(18)	0,0550(13)
C423	0,5079(2)	0,5132(3)	0,8692(2)	0,0655(14)
C441	0,4528(2)	0,7525(3)	1,03049(18)	0,0471(12)
C442	0,4498(2)	0,8433(3)	1,05360(19)	0,0654(14)
C443	0,3789(2)	0,7080(3)	1,02224(19)	0,0681(15)
C461	0,4538(2)	0,8748(3)	0,81565(18)	0,0424(11)
C462	0,4712(2)	0,9628(3)	0,8448(2)	0,0629(14)
C463	0,3705(2)	0,8668(3)	0,77929(18)	0,0608(14)
C621	0,5315(2)	0,9757(3)	0,67897(17)	0,0381(11)
C622	0,4593(2)	0,9266(3)	0,65280(16)	0,0464(12)

C623	0,5207(2)	1,0660(3)	0,6516(2)	0,0618(14)
C641	0,6348(2)	0,8292(3)	0,52049(17)	0,0420(12)
C642	0,6594(2)	0,7384(3)	0,52129(18)	0,0576(13)
C643	0,6734(2)	0,8844(3)	0,48308(17)	0,0592(14)
C661	0,80634(19)	0,8899(2)	0,74692(16)	0,0323(10)
C662	0,8352(2)	0,8000(3)	0,76051(17)	0,0530(12)
C663	0,8601(2)	0,9439(3)	0,72428(17)	0,0521(13)
C201	0,5097(6)	0,7288(8)	0,2134(7)	0,092(5)
C202	0,5651(7)	0,7992(8)	0,2163(6)	0,125(6)
C203	0,6356(5)	0,7894(6)	0,2737(5)	0,067(4)
C204	0,6904(5)	0,8610(6)	0,2748(5)	0,112(4)
C205	0,7620(5)	0,8441(6)	0,3307(5)	0,090(5)
C206	0,8167(5)	0,9158(7)	0,3357(6)	0,136(5)
C207	0,8017(6)	0,9865(7)	0,3768(5)	0,105(4)
C301	0,5095(11)	0,7579(19)	0,2350(14)	0,168(15)
C302	0,5847(10)	0,7592(10)	0,2223(8)	0,095(8)
C303	0,6391(8)	0,8207(12)	0,2679(12)	0,153(12)
C304	0,7193(8)	0,8072(10)	0,2684(7)	0,087(5)
C305	0,7810(8)	0,8504(10)	0,3217(11)	0,167(15)
C306	0,7601(11)	0,9360(11)	0,3421(10)	0,153(9)
C307	0,8022(11)	1,0084(11)	0,3241(11)	0,173(10)

Tab. C.11.: Bindungslängen

Cr – C51	1,978(4) Å	C55 – C56	1,390(5) Å
Cr – C31	2,005(4) Å	C61 – C66	1,394(4) Å
Cr – C11	2,014(4) Å	C61 – C62	1,400(4) Å
C11 – C16	1,409(5) Å	C62 – C63	1,402(4) Å
C11 – C12	1,418(4) Å	C62 – C621	1,511(4) Å
C12 – C13	1,404(5) Å	C63 – C64	1,388(4) Å
C12 – C21	1,499(5) Å	C64 – C65	1,380(4) Å
C13 – C14	1,387(5) Å	C64 – C641	1,519(4) Å
C14 – C15	1,369(5) Å	C65 – C66	1,402(4) Å
C15 – C16	1,387(5) Å	C66 – C661	1,523(4) Å
C21 – C26	1,404(5) Å	C221 – C223	1,519(5) Å
C21 – C22	1,408(4) Å	C221 – C222	1,522(5) Å
C22 – C23	1,400(5) Å	C241 – C242	1,508(5) Å
C22 – C221	1,507(5) Å	C241 – C243	1,516(5) Å
C23 – C24	1,381(5) Å	C261 – C262	1,533(5) Å
C24 – C25	1,385(4) Å	C261 – C263	1,539(5) Å
C24 – C241	1,532(5) Å	C421 – C422	1,522(5) Å
C25 – C26	1,403(5) Å	C421 – C423	1,530(5) Å
C26 – C261	1,519(4) Å	C441 – C443	1,525(5) Å
C31 – C36	1,403(4) Å	C441 – C442	1,537(5) Å
C31 – C32	1,412(4) Å	C461 – C463	1,527(5) Å
C32 – C33	1,393(5) Å	C461 – C462	1,529(5) Å
C32 – C41	1,508(4) Å	C621 – C622	1,517(5) Å
C33 – C34	1,383(4) Å	C621 – C623	1,544(5) Å
C34 – C35	1,382(4) Å	C641 – C642	1,516(5) Å
C35 – C36	1,380(5) Å	C641 – C643	1,528(5) Å
C41 – C46	1,407(5) Å	C661 – C663	1,524(4) Å
C41 – C42	1,428(5) Å	C661 – C662	1,526(5) Å
C42 – C43	1,388(4) Å	C201 – C202	1,522(5) Å

C42 – C421	1,514(5) Å	C202 – C203	1,517(5) Å
C43 – C44	1,383(5) Å	C203 – C204	1,536(5) Å
C44 – C45	1,376(5) Å	C204 – C205	1,529(5) Å
C44 – C441	1,522(5) Å	C205 – C206	1,520(5) Å
C45 – C46	1,394(4) Å	C206 – C207	1,515(5) Å
C46 – C461	1,518(5) Å	C301 – C302	1,531(5) Å
C51 – C56	1,405(4) Å	C302 – C303	1,532(5) Å
C51 – C52	1,425(4) Å	C303 – C304	1,526(5) Å
C52 – C53	1,385(5) Å	C304 – C305	1,522(5) Å
C52 – C61	1,515(4) Å	C305 – C306	1,522(5) Å
C53 – C54	1,393(4) Å	C306 – C307	1,519(5) Å
C54 – C55	1,372(5) Å		

Tab. C.12.: Bindungswinkel

C51 – Cr – C31	111, 33(14)°	C51 – C52 – C61	122, 1(3)°
C51 – Cr – C11	114, 12(14)°	C52 – C53 – C54	122, 1(4)°
C31 – Cr – C11	107, 41(15)°	C55 – C54 – C53	119, 4(4)°
C16 – C11 – C12	116, 2(3)°	C54 – C55 – C56	119, 6(4)°
C16 – C11 – Cr	116, 5(3)°	C55 – C56 – C51	122, 5(3)°
C12 – C11 – Cr	126, 2(3)°	C66 – C61 – C62	120, 8(3)°
C13 – C12 – C11	120, 0(4)°	C66 – C61 – C52	119, 7(3)°
C13 – C12 – C21	116, 5(3)°	C62 – C61 – C52	119, 3(3)°
C11 – C12 – C21	123, 5(3)°	C61 – C62 – C63	118, 1(3)°
C14 – C13 – C12	121, 2(4)°	C61 – C62 – C621	122, 8(3)°
C15 – C14 – C13	120, 0(4)°	C63 – C62 – C621	119, 2(3)°
C14 – C15 – C16	119, 3(4)°	C64 – C63 – C62	122, 6(3)°
C15 – C16 – C11	123, 3(4)°	C65 – C64 – C63	117, 6(3)°
C26 – C21 – C22	120, 3(3)°	C65 – C64 – C641	122, 2(3)°
C26 – C21 – C12	120, 3(3)°	C63 – C64 – C641	120, 2(3)°

C22 – C21 – C12	119,3(3)°	C64 – C65 – C66	122,3(3)°
C23 – C22 – C21	117,6(4)°	C61 – C66 – C65	118,6(3)°
C23 – C22 – C221	119,8(4)°	C61 – C66 – C661	122,8(3)°
C21 – C22 – C221	122,6(4)°	C65 – C66 – C661	118,6(3)°
C24 – C23 – C22	123,5(4)°	C22 – C221 – C223	110,7(3)°
C23 – C24 – C25	117,7(4)°	C22 – C221 – C222	112,9(4)°
C23 – C24 – C241	121,1(4)°	C223 – C221 – C222	110,0(3)°
C25 – C24 – C241	121,2(4)°	C242 – C241 – C243	111,8(4)°
C24 – C25 – C26	121,9(4)°	C242 – C241 – C24	111,3(3)°
C25 – C26 – C21	119,1(3)°	C243 – C241 – C24	111,3(3)°
C25 – C26 – C261	119,9(4)°	C26 – C261 – C262	111,8(3)°
C21 – C26 – C261	121,0(3)°	C26 – C261 – C263	113,6(3)°
C36 – C31 – C32	118,7(3)°	C262 – C261 – C263	109,5(3)°
C36 – C31 – Cr	129,4(3)°	C42 – C421 – C422	113,1(3)°
C32 – C31 – Cr	111,9(3)°	C42 – C421 – C423	110,5(3)°
C33 – C32 – C31	119,3(3)°	C422 – C421 – C423	111,1(4)°
C33 – C32 – C41	120,8(3)°	C66 – C661 – C663	111,1(3)°
C31 – C32 – C41	119,9(3)°	C66 – C661 – C662	112,1(3)°
C34 – C33 – C32	121,3(4)°	C663 – C661 – C662	110,9(3)°
C35 – C34 – C33	119,4(4)°	C203 – C202 – C201	111,9(7)°
C36 – C35 – C34	120,7(3)°	C202 – C203 – C204	110,5(7)°
C35 – C36 – C31	120,7(4)°	C205 – C204 – C203	107,8(6)°
C46 – C41 – C42	120,0(3)°	C206 – C205 – C204	109,6(7)°
C46 – C41 – C32	120,4(3)°	C207 – C206 – C205	110,5(8)°
C42 – C41 – C32	119,5(3)°	C301 – C302 – C303	111,4(10)°
C43 – C42 – C41	117,2(4)°	C304 – C303 – C302	112,2(11)°
C43 – C42 – C421	120,1(4)°	C305 – C304 – C303	117,6(9)°
C41 – C42 – C421	122,6(3)°	C304 – C305 – C306	114,7(10)°
C44 – C43 – C42	123,9(4)°	C44 – C441 – C443	111,4(3)°
C45 – C44 – C43	117,5(4)°	C44 – C441 – C442	112,8(4)°

C45 – C44 – C441	122, 2(4)°	C443 – C441 – C442	110, 4(3)°
C43 – C44 – C441	120, 3(4)°	C46 – C461 – C463	109, 1(3)°
C44 – C45 – C46	122, 6(4)°	C46 – C461 – C462	113, 6(3)°
C45 – C46 – C41	118, 8(4)°	C463 – C461 – C462	110, 0(3)°
C45 – C46 – C461	119, 7(4)°	C62 – C621 – C622	113, 7(3)°
C41 – C46 – C461	121, 3(3)°	C62 – C621 – C623	110, 6(3)°
C56 – C51 – C52	117, 1(4)°	C622 – C621 – C623	110, 0(3)°
C56 – C51 – Cr	103, 4(3)°	C642 – C641 – C64	112, 0(3)°
C52 – C51 – Cr	139, 5(3)°	C642 – C641 – C643	111, 0(3)°
C53 – C52 – C51	119, 3(3)°	C64 – C641 – C643	110, 9(3)°
C53 – C52 – C61	118, 6(3)°	C307 – C306 – C305	113, 6(11)°

C.4. Struktur von Tetrakis(tetrahydrofuran-O)lithium Tetrakis(2',3',4',5',6'-pentamethyl-[1,1'- biphenyl]-2-yl)scandium(III) (3b)

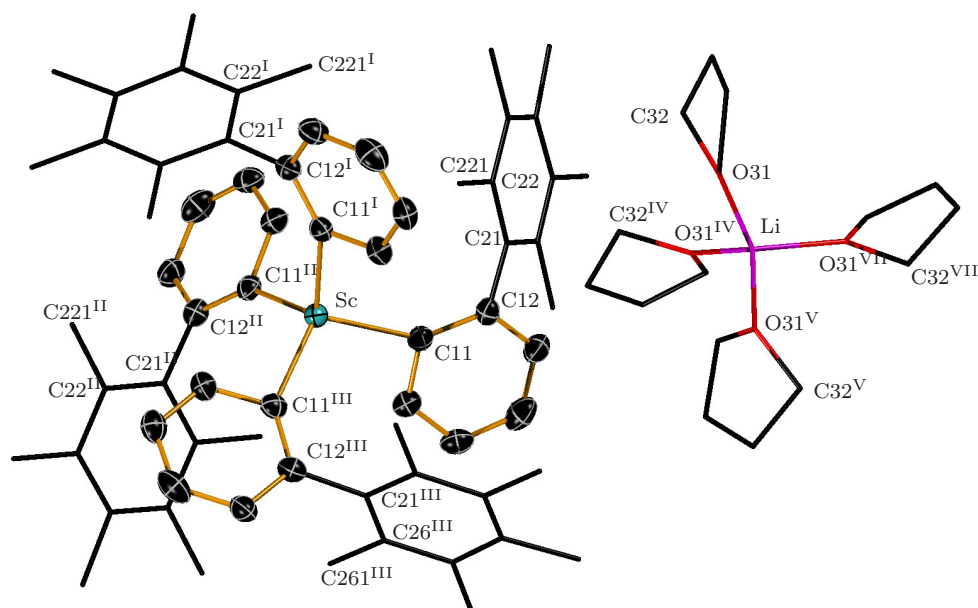


Abb. C.4.: Festkörperstruktur von $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Sc}(\text{Pmph})_4]$. Die Ellipsoiden stellen die 30%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atomkerne dar, die Wasserstoffatome wurden entfernt. Durch die folgenden Symmetrieoperationen werden gekennzeichneten Atome aus den ungezeichneten abgebildet: $1-y, x, 2-z$: ^I; $1-x, 1-y, z$: ^{II}; $y, 1-x, 2-z$: ^{III}; $-0,5+y, 0,5+x, 1,5-z$: ^{IV}; $1-x, 2-y, z$: ^V; $-0,5+y, 0,5+x, 1,5-z$: ^{VI}; $1,5-y, 1,5-x, 1,5-z$: ^{VII}. Die Beiträge eines fehlgeordneten, kokristallisierten Tetrahydrofuranmoleküls in solvenszugänglichen Hohlräumen der Struktur ($V=1189 \text{ \AA}^3$) wurden durch die BYPASS-Methode [110] unter Benutzung der im Programmpaket PLATON [111] implementierten SQUEEZE-Routine eliminiert.

Tab. C.13.: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von X

Summenformel	$C_{84}H_{108}LiO_4Sc$
Molmasse	1233,6 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P\bar{4}n2$
Metrik	$a = 14,9819(10)$ Å $\alpha = 90,00^\circ$ $b = 14,9819(10)$ Å $\beta = 90,00^\circ$ $c = 20,081(2)$ Å $\gamma = 90,00^\circ$
Zellvolumen	4507,2(7) Å ³
Z	4
Röntgenographische Dichte	0,909 g/cm ³ ohne LM; 1,024 g/cm ³ mit LM
Absorptionskoeffizient	0,329 mm ⁻¹ ; 0,329 mm ⁻¹ mit LM
F(000)	1336
Messbereich	$3,40 < \Theta < 55,96$ $-17 \leq h \leq 19, -19 \leq k \leq 15, -26 \leq l \leq 25$
Gemessene Reflexe	23566
Unabhängige Reflexe / R_{int}	5410 / 0,1232
Reflexe mit $l > 2 \sigma(I)$ (N_0)	2657
Vollständigkeit bis Θ_{max}	99,5%
Anzahl der Parameter (N_p)	213
Restraints	0
GOF	0,908
Gütefaktor [$2\sigma(I)$]	$R1 = 0,058$
Gütefaktor aller Daten	$wR2 = 0,160$
max / min Differenzelektronendichte	0,260 / -0,156 e Å ⁻³

Tab. C.14.: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $\text{\AA}(10^{-20}m^{-2})$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Sc	0,5000	0,5000	10,000	0,0361(3)
Li	0,5000	10,000	0,7500	0,046(3)
C11	0,5494(2)	0,6081(2)	0,93020(16)	0,0426(7)
C12	0,5285(2)	0,6929(2)	0,90358(14)	0,0410(7)
C13	0,5847(2)	0,7336(2)	0,85879(17)	0,0546(9)
C14	0,6645(3)	0,6918(3)	0,83816(18)	0,0678(11)
C15	0,6877(2)	0,6108(2)	0,86264(16)	0,0540(9)
C16	0,6299(2)	0,5689(2)	0,90809(16)	0,0483(8)
C21	0,4449(2)	0,7408(2)	0,92764(15)	0,0443(8)
C22	0,3633(2)	0,7226(2)	0,89533(16)	0,0487(9)
C23	0,2855(2)	0,7648(2)	0,91849(19)	0,0590(10)
C24	0,2906(3)	0,8213(2)	0,97331(19)	0,0604(10)
C25	0,3717(2)	0,8420(2)	1,00383(18)	0,0565(9)
C26	0,4492(2)	0,80076(19)	0,98043(15)	0,0456(8)
O31	0,39743(14)	0,99228(16)	0,80889(11)	0,0588(6)
C32	0,3126(3)	0,9505(3)	0,7913(2)	0,0822(13)
C33	0,2474(3)	1,0128(4)	0,8246(3)	0,123(2)
C34	0,2941(3)	1,0473(3)	0,8867(3)	0,0961(16)
C35	0,3883(3)	1,0191(3)	0,87645(17)	0,0650(11)
C221	0,3586(3)	0,6575(2)	0,83708(17)	0,0635(10)
C231	0,1956(2)	0,7445(3)	0,8861(2)	0,0890(14)
C241	0,2034(3)	0,8633(3)	1,0007(2)	0,0930(14)
C251	0,3771(3)	0,9072(2)	1,06014(19)	0,0798(13)
C261	0,5373(2)	0,8192(2)	1,01399(18)	0,0588(10)

Tab. C.15.: Bindungslängen

Sc – C11	2,266(3) Å	C15 – C16	1,406(5) Å
Sc – C11	2,266(3) Å	C21 – C26	1,391(4) Å
Sc – C11	2,266(3) Å	C21 – C22	1,410(4) Å
Sc – C11	2,266(3) Å	C22 – C23	1,405(5) Å
Sc – C16	2,874(3) Å	C22 – C221	1,525(5) Å
Sc – C16	2,874(3) Å	C23 – C24	1,391(5) Å
Sc – C16	2,874(3) Å	C23 – C231	1,527(5) Å
Sc – C16	2,874(3) Å	C24 – C25	1,396(5) Å
Li – O31	1,942(2) Å	C24 – C241	1,550(5) Å
Li – O31	1,942(2) Å	C25 – C26	1,396(5) Å
Li – O31	1,942(2) Å	C25 – C251	1,497(5) Å
Li – O31	1,942(2) Å	C26 – C261	1,508(4) Å
C11 – C16	1,413(4) Å	O31 – C35	1,422(4) Å
C11 – C12	1,414(4) Å	O31 – C32	1,460(4) Å
C12 – C13	1,374(4) Å	C32 – C33	1,506(6) Å
C12 – C21	1,522(5) Å	C33 – C34	1,520(7) Å
C13 – C14	1,412(5) Å	C34 – C35	1,488(5) Å
C14 – C15	1,354(5) Å		

Tab. C.16.: Bindungswinkel

C11 – Sc – C11	103,58(15)°	C16 – C11 – Sc	100,1(2)°
C11 – Sc – C11	112,50(8)°	C12 – C11 – Sc	143,5(2)°
C11 – Sc – C11	112,49(8)°	C13 – C12 – C11	120,7(3)°
C11 – Sc – C11	112,49(8)°	C13 – C12 – C21	120,2(3)°
C11 – Sc – C11	112,49(8)°	C11 – C12 – C21	119,1(3)°
C11 – Sc – C11	103,58(15)°	C12 – C13 – C14	120,9(3)°
C11 – Sc – C16	91,75(10)°	C15 – C14 – C13	120,6(3)°
C11 – Sc – C16	139,81(10)°	C14 – C15 – C16	118,5(3)°

C11 – Sc – C16	94,62(9)°	C15 – C16 – C11	122,9(3)°
C11 – Sc – C16	28,95(11)°	C15 – C16 – Sc	173,8(3)°
C11 – Sc – C16	139,81(10)°	C11 – C16 – Sc	50,91(16)°
C11 – Sc – C16	91,75(10)°	C26 – C21 – C22	121,0(3)°
C11 – Sc – C16	28,95(11)°	C26 – C21 – C12	120,5(3)°
C11 – Sc – C16	94,63(9)°	C22 – C21 – C12	118,5(3)°
C16 – Sc – C16	100,09(13)°	C23 – C22 – C21	118,7(3)°
C11 – Sc – C16	28,95(11)°	C23 – C22 – C221	120,2(3)°
C11 – Sc – C16	94,63(9)°	C21 – C22 – C221	121,1(3)°
C11 – Sc – C16	91,75(10)°	C24 – C23 – C22	119,4(3)°
C11 – Sc – C16	139,81(10)°	C24 – C23 – C231	120,5(4)°
C16 – Sc – C16	114,36(7)°	C22 – C23 – C231	120,1(4)°
C16 – Sc – C16	114,36(7)°	C23 – C24 – C25	122,0(3)°
C11 – Sc – C16	94,62(9)°	C23 – C24 – C241	118,8(4)°
C11 – Sc – C16	28,95(11)°	C25 – C24 – C241	119,2(4)°
C11 – Sc – C16	139,81(10)°	C26 – C25 – C24	118,5(3)°
C11 – Sc – C16	91,75(10)°	C26 – C25 – C251	119,9(4)°
C16 – Sc – C16	114,36(7)°	C24 – C25 – C251	121,6(3)°
C16 – Sc – C16	114,36(7)°	C21 – C26 – C25	120,3(3)°
C16 – Sc – C16	100,09(13)°	C21 – C26 – C261	120,0(3)°
O31 – Li – O31	105,00(13)°	C25 – C26 – C261	119,7(3)°
O31 – Li – O31	117,70(14)°	C35 – O31 – C32	105,5(3)°
O31 – Li – O31	106,05(15)°	C35 – O31 – Li	129,8(2)°
O31 – Li – O31	106,05(15)°	C32 – O31 – Li	124,6(2)°
O31 – Li – O31	117,70(14)°	O31 – C32 – C33	101,0(4)°
O31 – Li – O31	104,99(13)°	C32 – C33 – C34	106,0(3)°
C16 – C11 – C12	116,4(3)°	C35 – C34 – C33	103,1(4)°
O31 – C35 – C34	107,7(4)°		

C.5. Tetrakis(tetrahydrofuran-O)lithium Tetrakis((4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methyl)praseodym(III) (4a)

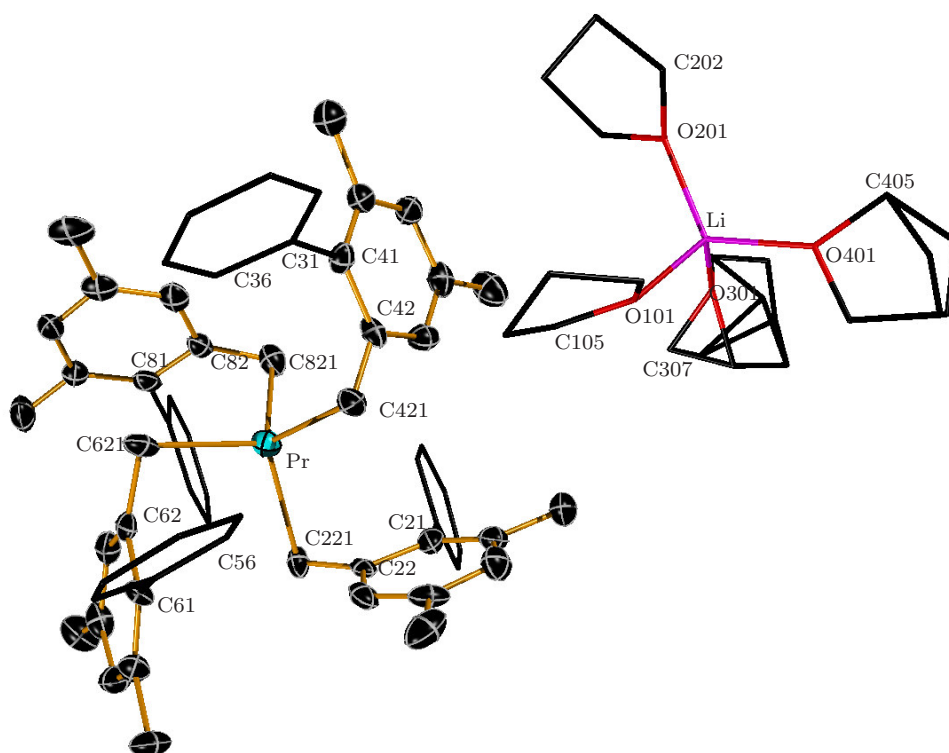


Abb. C.5.: Festkörperstruktur von $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Pr}(\text{Mph}^*)_4]$. Die Ellipsoiden stellen die 30%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atomkerne dar, die Wasserstoffatome wurden entfernt. Zwei fehlgeordnete THF-Moleküle mit Splitt-Positionen ($\text{sof} = 0,50$) sowie SADI-, DFIX und ISOR-Restraints verfeinert.

Tab. C.17.: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **4a**

Summenformel	$C_{76}H_{92}LiO_4Pr$
Molmasse	1217,35 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P3_2$
Metrik	$a = 13,3249(3)$ Å $\alpha = 90,00^\circ$ $b = 13,3249(3)$ Å $\beta = 90,00^\circ$ $c = 31,6835(16)$ Å $\gamma = 120,00^\circ$
Zellvolumen	$4871,8(3)$ Å ³
Z	3
Röntgenographische Dichte	$1,245$ g/cm ³
Absorptionskoeffizient	$0,798$ mm ⁻¹
F(000)	1926
Messbereich	$3,52 < \Theta < 52,00$ $-10 \leq h \leq 16, -16 \leq k \leq 13, -37 \leq l \leq 39$
Gemessene Reflexe	31769
Unabhängige Reflexe / R_{int}	12393 / 0.1685
Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$ (N_0)	4165
Vollständigkeit bis Θ_{max}	100%
Anzahl der Parameter (N_p)	801
Restraints	160
GOF	0,648
Gütefaktor [$2\sigma(I)$]	$R1 = 0,056$
Gütefaktor aller Daten	$wR2 = 0,114$
max / min Differenzelektronendichte	$0,613 / -0,379$ e Å ⁻³

Tab. C.18.: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $\text{\AA} (10^{-20}m^{-2})$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Li	0,8937(16)	1,2242(18)	-0,0984(15)	0,067(5)
O101	0,8335(7)	1,1232(7)	-0,1478(3)	0,067(3)
C102	0,8470(11)	1,0241(9)	-0,1489(4)	0,061(4)
C103	0,7338(10)	0,9261(12)	-0,1628(5)	0,077(4)
C104	0,6900(11)	0,9834(11)	-0,1912(4)	0,083(4)
C105	0,7343(11)	1,0986(14)	-0,1716(5)	0,090(5)
O201	0,7907(7)	1,1676(8)	-0,0527(3)	0,072(3)
C202	0,7686(15)	1,0687(12)	-0,0292(5)	0,100(6)
C203	0,6498(12)	1,0244(11)	-0,0089(4)	0,090(5)
C204	0,5920(11)	1,0659(11)	-0,0385(4)	0,073(4)
C205	0,6909(9)	1,1798(11)	-0,0518(4)	0,072(4)
O301	0,9143(9)	1,3790(7)	-0,1082(3)	0,088(3)
C302	0,9790(19)	1,4481(14)	-0,1424(4)	0,050(7)
C303	1,053(3)	1,5698(19)	-0,1248(11)	0,174(19)
C304	0,983(3)	1,5731(17)	-0,0868(9)	0,087(14)
C305	0,890(2)	1,4480(17)	-0,0808(9)	0,090(11)
C307	0,877(2)	1,4197(18)	-0,1420(6)	0,072(9)
C308	0,916(3)	1,544(2)	-0,1308(9)	0,117(12)
C309	1,013(2)	1,5771(15)	-0,0984(8)	0,063(10)
C310	0,977(3)	1,4628(14)	-0,0769(6)	0,076(9)
O401	1,0448(7)	1,2493(9)	-0,0919(3)	0,080(3)
C402	1,1222(12)	1,271(2)	-0,1256(4)	0,177(8)
C403	1,2372(17)	1,358(2)	-0,1062(8)	0,13(2)
C404	1,223(2)	1,254(3)	-0,0800(9)	0,130(13)
C406	1,2444(11)	1,327(3)	-0,1086(7)	0,080(13)
C407	1,201(3)	1,3750(19)	-0,0733(9)	0,26(3)
C405	1,1184(15)	1,251(2)	-0,0600(5)	0,183(9)
Pr	0,33342(5)	1,10529(5)	-0,26712(5)	0,04305(15)

C11	0,5831(11)	1,4692(12)	-0,2699(4)	0,051(4)
C12	0,6281(12)	1,5748(13)	-0,2892(4)	0,062(4)
C13	0,6054(13)	1,6583(14)	-0,2750(5)	0,071(5)
C14	0,5403(13)	1,6443(13)	-0,2409(5)	0,073(4)
C15	0,4903(14)	1,5394(13)	-0,2217(4)	0,069(4)
C16	0,5117(12)	1,4528(13)	-0,2354(4)	0,051(4)
C21	0,6036(10)	1,3752(10)	-0,2851(3)	0,049(3)
C22	0,5248(10)	1,2911(9)	-0,3138(3)	0,033(3)
C23	0,5602(11)	1,2154(9)	-0,3307(3)	0,049(3)
C24	0,6641(11)	1,2180(11)	-0,3202(3)	0,051(3)
C25	0,7368(11)	1,3000(11)	-0,2903(4)	0,057(4)
C26	0,7056(11)	1,3768(10)	-0,2741(3)	0,048(3)
C31	0,3432(9)	0,8613(9)	-0,1731(3)	0,036(3)
C32	0,3832(10)	0,7966(10)	-0,1526(3)	0,050(3)
C33	0,3429(11)	0,6825(11)	-0,1612(4)	0,064(4)
C34	0,2621(12)	0,6276(12)	-0,1931(4)	0,080(5)
C35	0,2204(10)	0,6889(10)	-0,2130(4)	0,065(4)
C36	0,2593(10)	0,8027(10)	-0,2042(3)	0,059(3)
C41	0,3891(12)	0,9872(10)	-0,1647(4)	0,039(3)
C42	0,4611(9)	1,0699(10)	-0,1948(3)	0,035(3)
C43	0,5143(10)	1,1868(10)	-0,1823(4)	0,047(3)
C44	0,4989(10)	1,2237(10)	-0,1432(4)	0,049(3)
C45	0,4247(9)	1,1374(10)	-0,1145(3)	0,049(3)
C46	0,3725(10)	1,0211(11)	-0,1251(4)	0,049(3)
C51	0,3249(9)	0,8532(9)	-0,3617(3)	0,041(3)
C52	0,2848(10)	0,7487(10)	-0,3816(3)	0,054(3)
C53	0,3243(11)	0,6731(12)	-0,3727(4)	0,069(4)
C54	0,4033(13)	0,6985(12)	-0,3408(4)	0,078(5)
C55	0,4452(12)	0,8007(12)	-0,3206(4)	0,081(5)
C56	0,4081(9)	0,8763(10)	-0,3303(3)	0,053(3)

*C.5. Tetrakis(tetrahydrofuran-O)lithium
Tetrakis((4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methyl)praseodym(III) (4a)*

C61	0,2766(12)	0,9295(10)	-0,3709(4)	0,034(3)
C62	0,2041(10)	0,9421(9)	-0,3391(4)	0,043(3)
C63	0,1542(9)	1,0088(9)	-0,3522(4)	0,046(3)
C64	0,1680(10)	1,0576(9)	-0,3925(4)	0,048(3)
C65	0,2419(10)	1,0459(10)	-0,4198(4)	0,053(3)
C66	0,2939(10)	0,9819(10)	-0,4093(4)	0,047(3)
C71	0,0857(10)	1,2169(11)	-0,2642(3)	0,044(3)
C72	0,1552(12)	1,2740(12)	-0,2986(5)	0,054(4)
C73	0,1779(12)	1,3821(12)	-0,3134(4)	0,060(4)
C74	0,1277(12)	1,4358(12)	-0,2934(4)	0,064(4)
C75	0,0593(13)	1,3895(14)	-0,2597(5)	0,070(5)
C76	0,0374(11)	1,2795(11)	-0,2442(4)	0,052(3)
C81	0,0613(10)	1,1031(11)	-0,2483(3)	0,044(3)
C82	0,1430(10)	1,0982(11)	-0,2201(3)	0,039(3)
C83	0,1087(11)	0,9904(11)	-0,2033(4)	0,048(3)
C84	0,0063(11)	0,8911(11)	-0,2144(3)	0,048(3)
C85	-0,0667(10)	0,8991(11)	-0,2428(4)	0,054(4)
C86	-0,0407(10)	1,0048(10)	-0,2598(3)	0,039(3)
C221	0,4122(9)	1,2725(10)	-0,3221(4)	0,043(4)
C241	0,6925(11)	1,1343(11)	-0,3391(4)	0,077(5)
C261	0,7889(9)	1,4682(10)	-0,2429(3)	0,072(4)
C421	0,4745(11)	1,0443(11)	-0,2373(4)	0,053(4)
C441	0,5590(10)	1,3489(10)	-0,1312(3)	0,078(4)
C461	0,2985(12)	0,9357(11)	-0,0918(4)	0,067(4)
C621	0,1937(11)	0,9029(9)	-0,2957(4)	0,049(4)
C641	0,1084(10)	1,1245(10)	-0,4039(3)	0,081(4)
C661	0,3720(12)	0,9716(10)	-0,4422(4)	0,066(4)
C821	0,2554(11)	1,1934(11)	-0,2127(4)	0,054(4)
C841	-0,0244(12)	0,7767(11)	-0,1958(4)	0,071(4)
C861	-0,1233(9)	1,0125(9)	-0,2913(4)	0,074(4)

Tab. C.19.: Bindungslängen

Li – O201	1,88(3) Å	C24 – C25	1,404(15) Å
Li – O401	1,88(2) Å	C24 – C241	1,473(14) Å
Li – O101	1,95(4) Å	C25 – C26	1,381(14) Å
Li – O301	1,96(2) Å	C26 – C261	1,530(14) Å
O101 – C105	1,412(6) Å	C31 – C32	1,382(13) Å
O101 – C102	1,418(6) Å	C31 – C36	1,401(13) Å
C102 – C103	1,486(14) Å	C31 – C41	1,494(14) Å
C103 – C104	1,476(15) Å	C32 – C33	1,363(14) Å
C104 – C105	1,478(16) Å	C33 – C34	1,388(15) Å
O201 – C202	1,410(6) Å	C34 – C35	1,352(15) Å
O201 – C205	1,419(6) Å	C35 – C36	1,364(13) Å
C202 – C203	1,528(17) Å	C41 – C46	1,389(15) Å
C203 – C204	1,486(15) Å	C41 – C42	1,411(15) Å
C204 – C205	1,489(15) Å	C42 – C43	1,408(13) Å
O301 – C307	1,401(7) Å	C42 – C421	1,421(15) Å
O301 – C302	1,405(7) Å	C43 – C44	1,386(14) Å
O301 – C305	1,411(7) Å	C44 – C45	1,410(13) Å
O301 – C310	1,413(7) Å	C44 – C441	1,494(13) Å
C302 – C303	1,521(8) Å	C45 – C46	1,385(14) Å
C303 – C304	1,531(8) Å	C46 – C461	1,502(15) Å
C304 – C305	1,511(8) Å	C51 – C52	1,370(13) Å
C307 – C308	1,513(8) Å	C51 – C56	1,402(13) Å
C308 – C309	1,536(8) Å	C51 – C61	1,480(13) Å
C309 – C310	1,512(8) Å	C52 – C53	1,379(15) Å
O401 – C405	1,401(7) Å	C53 – C54	1,374(15) Å
O401 – C402	1,412(7) Å	C54 – C55	1,346(15) Å
C402 – C406	1,511(8) Å	C55 – C56	1,362(14) Å
C402 – C403	1,515(8) Å	C61 – C66	1,366(15) Å
C403 – C404	1,545(8) Å	C61 – C62	1,462(16) Å

C.5. *Tetrakis(tetrahydrofuran-O)lithium*
Tetrakis((4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methyl)praseodym(III) (4a)

C404 – C405	1,511(8) Å	C62 – C63	1,413(14) Å
C406 – C407	1,536(8) Å	C62 – C621	1,451(15) Å
C407 – C405	1,521(8) Å	C63 – C64	1,404(14) Å
Pr – C621	2,557(11) Å	C64 – C65	1,376(13) Å
Pr – C421	2,573(11) Å	C64 – C641	1,504(13) Å
Pr – C821	2,579(13) Å	C65 – C66	1,382(14) Å
Pr – C221	2,601(12) Å	C66 – C661	1,526(15) Å
Pr – C82	2,902(10) Å	C71 – C72	1,386(16) Å
Pr – C22	2,916(10) Å	C71 – C76	1,431(14) Å
Pr – C62	3,024(10) Å	C71 – C81	1,473(14) Å
Pr – C42	3,028(10) Å	C72 – C73	1,397(17) Å
C11 – C12	1,366(15) Å	C73 – C74	1,357(15) Å
C11 – C16	1,394(17) Å	C74 – C75	1,338(17) Å
C11 – C21	1,489(16) Å	C75 – C76	1,431(16) Å
C12 – C13	1,368(17) Å	C81 – C86	1,385(13) Å
C13 – C14	1,338(18) Å	C81 – C82	1,433(13) Å
C14 – C15	1,356(16) Å	C82 – C83	1,379(14) Å
C15 – C16	1,388(17) Å	C82 – C821	1,416(14) Å
C21 – C26	1,393(14) Å	C83 – C84	1,389(14) Å
C21 – C22	1,417(14) Å	C84 – C85	1,369(14) Å
C22 – C23	1,416(14) Å	C84 – C841	1,489(14) Å
C22 – C221	1,418(13) Å	C85 – C86	1,381(14) Å
C23 – C24	1,408(14) Å	C86 – C861	1,526(14) Å

Tab. C.20.: Bindungswinkel

O201 – Li – O401	119(2)°	C15 – C16 – C11	121,5(14)°
O201 – Li – O101	112,0(11)°	C26 – C21 – C22	120,2(12)°
O401 – Li – O101	104,2(15)°	C26 – C21 – C11	119,7(11)°
O201 – Li – O301	103,5(14)°	C22 – C21 – C11	119,8(11)°

O401 – Li – O301	104,8(10)°	C23 – C22 – C21	115,3(10)°
O101 – Li – O301	113(2)°	C23 – C22 – C221	120,4(11)°
C105 – O101 – C102	108,1(10)°	C21 – C22 – C221	124,0(11)°
C105 – O101 – Li	127,1(10)°	C23 – C22 – Pr	92,7(7)°
C102 – O101 – Li	117,4(10)°	C21 – C22 – Pr	109,5(6)°
O101 – C102 – C103	106,3(9)°	C221 – C22 – Pr	63,0(6)°
C104 – C103 – C102	102,5(10)°	C24 – C23 – C22	124,6(11)°
C103 – C104 – C105	103,0(11)°	C25 – C24 – C23	117,8(11)°
O101 – C105 – C104	107,9(11)°	C25 – C24 – C241	121,8(12)°
C202 – O201 – C205	109,1(10)°	C23 – C24 – C241	120,4(12)°
C202 – O201 – Li	123,5(10)°	C26 – C25 – C24	118,8(11)°
C205 – O201 – Li	120,6(11)°	C25 – C26 – C21	123,3(12)°
O201 – C202 – C203	106,0(11)°	C25 – C26 – C261	117,5(12)°
C204 – C203 – C202	102,7(11)°	C21 – C26 – C261	119,2(11)°
C203 – C204 – C205	101,4(11)°	C32 – C31 – C36	115,6(10)°
O201 – C205 – C204	107,0(10)°	C32 – C31 – C41	123,2(11)°
C307 – O301 – C302	51,4(13)°	C36 – C31 – C41	121,1(10)°
C307 – O301 – C305	89(2)°	C33 – C32 – C31	122,9(11)°
C302 – O301 – C305	108,2(15)°	C32 – C33 – C34	120,2(12)°
C307 – O301 – C310	114,6(14)°	C35 – C34 – C33	117,7(12)°
C302 – O301 – C310	95,5(15)°	C34 – C35 – C36	122,4(12)°
C305 – O301 – C310	45,0(14)°	C35 – C36 – C31	121,1(11)°
C307 – O301 – Li	129,6(17)°	C46 – C41 – C42	120,9(11)°
C302 – O301 – Li	121,8(15)°	C46 – C41 – C31	118,9(11)°
C305 – O301 – Li	128,9(18)°	C42 – C41 – C31	119,6(11)°
C310 – O301 – Li	115,8(16)°	C43 – C42 – C41	116,3(11)°
O301 – C302 – C303	105,8(13)°	C43 – C42 – C421	118,6(11)°
C302 – C303 – C304	104,0(8)°	C41 – C42 – C421	124,8(11)°
C305 – C304 – C303	103,9(9)°	C43 – C42 – Pr	93,0(7)°
O301 – C305 – C304	108,3(11)°	C41 – C42 – Pr	114,7(8)°

C.5. *Tetrakis(tetrahydrofuran-O)lithium*
Tetrakis((4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methyl)praseodym(III) (4a)

O301 – C307 – C308	104,6(13)°	C421 – C42 – Pr	57,9(6)°
C307 – C308 – C309	104,3(9)°	C44 – C43 – C42	124,3(11)°
C310 – C309 – C308	102,7(9)°	C43 – C44 – C45	117,0(11)°
O301 – C310 – C309	104,1(12)°	C43 – C44 – C441	122,1(11)°
C405 – O401 – C402	96,2(13)°	C45 – C44 – C441	120,8(11)°
C405 – O401 – Li	139,6(17)°	C46 – C45 – C44	120,8(11)°
C402 – O401 – Li	124,2(16)°	C45 – C46 – C41	120,7(11)°
O401 – C402 – C406	109,1(10)°	C45 – C46 – C461	116,8(11)°
O401 – C402 – C403	101,8(13)°	C41 – C46 – C461	122,6(11)°
C406 – C402 – C403	18(2)°	C52 – C51 – C56	114,5(11)°
C402 – C403 – C404	84,6(11)°	C52 – C51 – C61	121,6(11)°
C405 – C404 – C403	87,0(11)°	C56 – C51 – C61	123,8(10)°
C402 – C406 – C407	86,0(12)°	C51 – C52 – C53	123,4(11)°
C405 – C407 – C406	88,0(11)°	C54 – C53 – C52	119,7(13)°
O401 – C405 – C404	109,1(13)°	C55 – C54 – C53	118,6(14)°
O401 – C405 – C407	86,3(15)°	C54 – C55 – C56	121,3(12)°
C404 – C405 – C407	72(2)°	C55 – C56 – C51	122,5(11)°
C621 – Pr – C421	93,4(3)°	C66 – C61 – C62	120,6(11)°
C621 – Pr – C821	118,1(4)°	C66 – C61 – C51	120,5(11)°
C421 – Pr – C821	115,0(4)°	C62 – C61 – C51	118,9(10)°
C621 – Pr – C221	115,8(4)°	C63 – C62 – C621	121,0(12)°
C421 – Pr – C221	118,1(4)°	C63 – C62 – C61	114,5(11)°
C821 – Pr – C221	98,0(3)°	C621 – C62 – C61	124,1(12)°
C621 – Pr – C82	89,1(4)°	C63 – C62 – Pr	92,8(7)°
C421 – Pr – C82	124,5(4)°	C621 – C62 – Pr	57,5(6)°
C821 – Pr – C82	29,2(3)°	C61 – C62 – Pr	115,5(8)°
C221 – Pr – C82	110,1(3)°	C64 – C63 – C62	124,5(11)°
C621 – Pr – C22	125,6(3)°	C65 – C64 – C63	117,0(10)°
C421 – Pr – C22	89,3(4)°	C65 – C64 – C641	122,4(11)°
C821 – Pr – C22	109,4(3)°	C63 – C64 – C641	120,5(11)°

C221 – Pr – C22	29,1(3)°	C64 – C65 – C66	121,8(11)°
C82 – Pr – C22	131,8(3)°	C61 – C66 – C65	121,4(11)°
C621 – Pr – C62	28,6(3)°	C61 – C66 – C661	120,8(11)°
C421 – Pr – C62	107,1(4)°	C65 – C66 – C661	117,8(11)°
C821 – Pr – C62	128,1(4)°	C72 – C71 – C76	113,7(12)°
C221 – Pr – C62	87,2(4)°	C72 – C71 – C81	125,3(11)°
C82 – Pr – C62	100,9(3)°	C76 – C71 – C81	121,0(11)°
C22 – Pr – C62	99,8(3)°	C71 – C72 – C73	124,8(14)°
C621 – Pr – C42	105,9(4)°	C74 – C73 – C72	118,5(14)°
C421 – Pr – C42	27,9(3)°	C75 – C74 – C73	122,1(14)°
C821 – Pr – C42	87,2(4)°	C74 – C75 – C76	119,4(13)°
C221 – Pr – C42	128,5(3)°	C75 – C76 – C71	121,5(12)°
C82 – Pr – C42	99,0(3)°	C86 – C81 – C82	122,1(11)°
C22 – Pr – C42	101,2(3)°	C86 – C81 – C71	119,3(10)°
C62 – Pr – C42	128,4(3)°	C82 – C81 – C71	118,6(11)°
C12 – C11 – C16	115,2(14)°	C83 – C82 – C821	121,4(11)°
C12 – C11 – C21	123,4(13)°	C83 – C82 – C81	115,1(11)°
C16 – C11 – C21	121,3(12)°	C821 – C82 – C81	123,3(11)°
C11 – C12 – C13	121,9(15)°	C83 – C82 – Pr	93,5(7)°
C14 – C13 – C12	122,9(16)°	C821 – C82 – Pr	62,6(6)°
C13 – C14 – C15	117,2(15)°	C81 – C82 – Pr	110,6(6)°
C14 – C15 – C16	121,1(15)°	C82 – C83 – C84	123,4(12)°
C85 – C86 – C861	120,1(11)°	C85 – C84 – C83	119,4(12)°
C81 – C86 – C861	120,6(11)°	C85 – C84 – C841	119,9(13)°
C22 – C221 – Pr	87,9(6)°	C83 – C84 – C841	120,7(12)°
C42 – C421 – Pr	94,2(7)°	C84 – C85 – C86	120,7(12)°
C62 – C621 – Pr	93,9(6)°	C85 – C86 – C81	119,2(11)°
C82 – C821 – Pr	88,2(7)°		

C.6. Tetrakis(tetrahydrofuran-O)lithium Tetrakis((4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methyl)samarium(III) (**4b**)

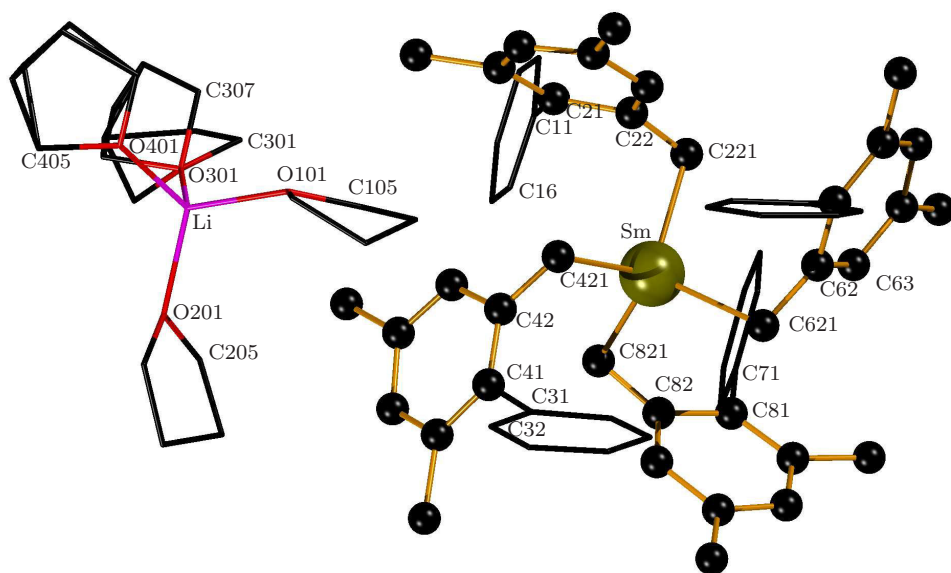


Abb. C.6.: Festkörperstruktur von $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Sm}(\text{Mph}^*)_4]$. Die Ellipsoide stellen die 30%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atomkerne dar, die Wasserstoffatome wurden entfernt. Zwei fehlgeordnete THF-Moleküle mit Splitt-Positionen ($\text{sof} = 0,50$ bzw. $0,60/0,40$) sowie SADI-, DFIX und ISOR-Restraints verfeinert.

Tab. C.21.: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **4b**

Summenformel	$C_{76}H_{92}LiO_4Sm$
Molmasse	1226,79 g/mol
Temperatur	213(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P3_2$
Metrik	$a = 13,3327(4)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 13,3327(4)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 32,011(2)$ Å $\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen	4927,9(4) Å ³
Z	3
Röntgenographische Dichte	1,240 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,941 mm ⁻¹
F(000)	1935
Messbereich	$3,52 < \Theta < 55,72$ $-17 \leq h \leq 17, -17 \leq k \leq 15, -42 \leq l \leq 42$
Gemessene Reflexe	32235
Unabhängige Reflexe / R_{int}	15501 / 0,1007
Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$ (N_0)	7098
Vollständigkeit bis Θ_{max}	99,9%
Anzahl der Parameter (N_p)	801
Restraints	112
GOF	0,876
Gütefaktoren [$2\sigma(I)$]	$R1 = 0,061$
Gütefaktoren aller Daten	$wR2 = 0,128$
max / min Differenzelektronendichte	0,978 / -0,981 e Å ⁻³

Tab. C.22.: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter Å (10^{-20}m^{-2})

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Sm	0,044561(10)	0,470601(7)	0,600971(8)	0,03260(5)
Li1	-0,1509(3)	0,4243(3)	0,4818(3)	0,0481(14)
Li2	0,0145(4)	0,3903(3)	0,4440(3)	0,0456(14)
O1	-0,03571(13)	0,38744(9)	0,54114(11)	0,0404(5)
C1	-0,0386(3)	0,33434(16)	0,5812(2)	0,0647(10)
O2	-0,09612(14)	0,43180(9)	0,38774(11)	0,0417(5)
C2	-0,1507(3)	0,41009(18)	0,31925(19)	0,0685(11)
C11	0,0688(2)	0,43989(14)	0,74015(16)	0,0373(7)
C12	0,04256(19)	0,43883(13)	0,81438(16)	0,0339(7)
C13	0,0974(2)	0,40780(15)	0,87463(17)	0,0473(8)
C14	0,1810(2)	0,37696(15)	0,86448(19)	0,0532(9)
C15	0,2094(2)	0,37723(14)	0,79382(19)	0,0485(9)
C16	0,1535(2)	0,40757(14)	0,73468(17)	0,0424(8)
C21	0,17655(19)	0,45017(13)	0,53310(15)	0,0324(7)
C22	0,27111(19)	0,42874(12)	0,52785(15)	0,0307(7)
C23	0,30786(19)	0,43671(13)	0,46050(16)	0,0357(7)
C24	0,25359(19)	0,46426(13)	0,39690(15)	0,0360(7)
C25	0,16093(19)	0,48412(12)	0,40068(15)	0,0319(7)
C26	0,12006(18)	0,47846(13)	0,46823(15)	0,0321(7)
O31	-0,27268(17)	0,38349(12)	0,48121(15)	0,0698(8)
C32	-0,3541(2)	0,40113(19)	0,5166(2)	0,0724(12)
C33	-0,4150(3)	0,3481(3)	0,5175(3)	0,1124(19)
C34	-0,3518(5)	0,2973(2)	0,5095(3)	0,131(2)
C35	-0,2848(4)	0,3230(2)	0,4580(3)	0,1154(19)
O41	0,05852(15)	0,32677(10)	0,38444(12)	0,0521(6)
C42	0,0140(3)	0,27000(16)	0,3713(2)	0,0652(10)
C43	0,0212(3)	0,25349(16)	0,2897(2)	0,0675(11)
C44	0,1149(3)	0,28345(16)	0,2782(2)	0,0637(10)

C45	0,1186(2)	0,33797(15)	0,3271(2)	0,0549(9)
C61	-0,0460(2)	0,47233(15)	0,82777(15)	0,0373(7)
C62	-0,1390(2)	0,44553(15)	0,81199(17)	0,0427(8)
C63	-0,2207(2)	0,47786(16)	0,82147(18)	0,0492(9)
C64	-0,2154(2)	0,53462(17)	0,84533(18)	0,0490(8)
C65	-0,1240(2)	0,56042(15)	0,86248(18)	0,0489(8)
C66	-0,0384(2)	0,53017(15)	0,85496(16)	0,0411(7)
C71	0,33211(18)	0,39489(14)	0,59311(16)	0,0346(7)
C72	0,3274(2)	0,33356(15)	0,59377(17)	0,0413(8)
C73	0,3885(2)	0,30212(16)	0,65163(19)	0,0521(9)
C74	0,4521(2)	0,32944(18)	0,70954(19)	0,0523(9)
C75	0,4537(2)	0,38972(18)	0,70961(18)	0,0523(10)
C76	0,3947(2)	0,42360(15)	0,65325(17)	0,0421(8)
C621	-0,1508(2)	0,38150(16)	0,7883(2)	0,0526(9)
C622	-0,2251(3)	0,37270(17)	0,7145(2)	0,0783(12)
C623	-0,1782(3)	0,34386(16)	0,8529(2)	0,0729(12)
C641	-0,3070(3)	0,56941(17)	0,8548(2)	0,0653(11)
C642	-0,3305(3)	0,61697(16)	0,7950(2)	0,0705(11)
C643	-0,3036(3)	0,58969(19)	0,9354(2)	0,0805(13)
C661	0,0615(2)	0,55850(15)	0,88046(17)	0,0461(8)
C662	0,0640(3)	0,62461(17)	0,8665(2)	0,0797(12)
C663	0,1007(3)	0,54638(18)	0,9656(2)	0,0708(12)
C721	0,2595(2)	0,29911(15)	0,53255(19)	0,0475(8)
C722	0,1989(3)	0,25505(17)	0,5683(2)	0,0742(12)
C723	0,3158(3)	0,26960(18)	0,4763(2)	0,0730(12)
C741	0,5166(3)	0,2947(2)	0,7730(2)	0,0782(13)
C742	0,4547(3)	0,2692(3)	0,8284(3)	0,136(2)
C743	0,5764(3)	0,2480(2)	0,7400(3)	0,0988(16)
C761	0,4022(2)	0,48959(15)	0,65832(18)	0,0473(9)
C762	0,3912(3)	0,51350(18)	0,7378(2)	0,0755(12)

C763 0,4992(2) 0,51035(18) 0,6376(2) 0,0714(12)

Tab. C.23.: Bindungslängen

Sm – O1	2,353(2) Å	O41 – C42	1,436(4) Å
Sm – C21	2,405(3) Å	O41 – C45	1,441(4) Å
Sm – C11	2,512(3) Å	C42 – C43	1,505(5) Å
Sm – C26	2,730(3) Å	C43 – C44	1,516(4) Å
Sm – C16	2,939(3) Å	C44 – C45	1,507(4) Å
Sm – Li2	3,278(5) Å	C61 – C66	1,401(4) Å
Sm – Li1	3,301(5) Å	C61 – C62	1,413(4) Å
Li1 – O31	1,931(5) Å	C62 – C63	1,389(4) Å
Li1 – O1	1,943(6) Å	C62 – C621	1,519(4) Å
Li1 – O2	1,947(6) Å	C63 – C64	1,359(4) Å
Li1 – Li2	2,622(7) Å	C64 – C65	1,385(4) Å
Li2 – O2	1,925(5) Å	C64 – C641	1,534(4) Å
Li2 – O41	1,949(6) Å	C65 – C66	1,403(4) Å
Li2 – O1	1,957(5) Å	C66 – C661	1,526(4) Å
Li2 – C26	2,482(6) Å	C71 – C72	1,400(4) Å
O1 – C1	1,405(4) Å	C71 – C76	1,408(4) Å
O2 – C2	1,397(3) Å	C72 – C73	1,403(4) Å
C11 – C16	1,407(4) Å	C72 – C721	1,521(4) Å
C11 – C12	1,417(4) Å	C73 – C74	1,375(5) Å
C12 – C13	1,386(4) Å	C74 – C75	1,375(5) Å
C12 – C61	1,503(4) Å	C74 – C741	1,526(4) Å
C13 – C14	1,397(4) Å	C75 – C76	1,402(4) Å
C14 – C15	1,369(4) Å	C76 – C761	1,510(5) Å
C15 – C16	1,371(4) Å	C621 – C622	1,523(4) Å
C21 – C26	1,421(4) Å	C621 – C623	1,525(5) Å
C21 – C22	1,421(4) Å	C641 – C643	1,484(5) Å

C22 – C23	1,383(4) Å	C641 – C642	1,505(5) Å
C22 – C71	1,513(4) Å	C661 – C663	1,527(4) Å
C23 – C24	1,385(4) Å	C661 – C662	1,529(5) Å
C24 – C25	1,379(4) Å	C721 – C722	1,517(4) Å
C25 – C26	1,411(3) Å	C721 – C723	1,523(4) Å
O31 – C35	1,441(5) Å	C741 – C742	1,526(5) Å
O31 – C32	1,443(4) Å	C741 – C743	1,527(6) Å
C32 – C33	1,477(5) Å	C761 – C762	1,533(5) Å
C33 – C34	1,476(7) Å	C761 – C763	1,535(4) Å
C34 – C35	1,526(7) Å		

Tab. C.24.: Bindungswinkel

O1 – Sm – C21	88,01(8)°	C42 – C43 – C44	102,5(3)°
O1 – Sm – C11	100,55(8)°	C45 – C44 – C43	103,9(3)°
C21 – Sm – C11	116,54(9)°	O41 – C45 – C44	106,7(3)°
O1 – Sm – C26	83,91(7)°	C66 – C61 – C62	119,1(3)°
C21 – Sm – C26	31,32(8)°	C66 – C61 – C12	121,1(3)°
C11 – Sm – C26	147,82(9)°	C62 – C61 – C12	119,8(3)°
O1 – Sm – C16	95,80(8)°	C63 – C62 – C61	119,1(3)°
C21 – Sm – C16	88,37(9)°	C63 – C62 – C621	119,4(3)°
C11 – Sm – C16	28,56(8)°	C61 – C62 – C621	121,4(3)°
C26 – Sm – C16	119,66(8)°	C64 – C63 – C62	122,8(3)°
O1 – Sm – Li2	36,18(10)°	C63 – C64 – C65	118,0(3)°
C21 – Sm – Li2	57,92(11)°	C63 – C64 – C641	121,7(3)°
C11 – Sm – Li2	129,84(12)°	C65 – C64 – C641	120,3(3)°
C26 – Sm – Li2	47,73(11)°	C64 – C65 – C66	122,2(3)°
C16 – Sm – Li2	111,85(11)°	C61 – C66 – C65	118,7(3)°
O1 – Sm – Li1	35,43(11)°	C61 – C66 – C661	120,7(3)°
C21 – Sm – Li1	103,77(11)°	C65 – C66 – C661	120,5(3)°
C11 – Sm – Li1	118,96(11)°	C72 – C71 – C76	118,8(3)°

C.6. *Tetrakis(tetrahydrofuran-O)lithium*
Tetrakis((4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methyl)samarium(III) (4b)

C26 – Sm – Li1	82, 85(10)°	C72 – C71 – C22	119, 7(3)°
C16 – Sm – Li1	127, 07(12)°	C76 – C71 – C22	121, 5(3)°
Li2 – Sm – Li1	46, 97(13)°	C71 – C72 – C73	119, 6(3)°
O31 – Li1 – O1	115, 7(3)°	C71 – C72 – C721	122, 3(3)°
O31 – Li1 – O2	120, 8(3)°	C73 – C72 – C721	118, 1(3)°
O1 – Li1 – O2	94, 9(2)°	C74 – C73 – C72	122, 3(3)°
O31 – Li1 – Li2	131, 6(3)°	C66 – C661 – C663	111, 2(3)°
O1 – Li1 – Li2	47, 99(17)°	C66 – C661 – C662	114, 6(3)°
O2 – Li1 – Li2	47, 03(17)°	C663 – C661 – C662	108, 8(3)°
O31 – Li1 – Sm	141, 4(2)°	C722 – C721 – C72	111, 7(3)°
O1 – Li1 – Sm	44, 59(12)°	C722 – C721 – C723	111, 3(3)°
O2 – Li1 – Sm	96, 30(18)°	C72 – C721 – C723	111, 2(3)°
Li2 – Li1 – Sm	66, 06(15)°	C74 – C741 – C742	109, 9(3)°
O2 – Li2 – O41	112, 8(3)°	C74 – C741 – C743	111, 9(3)°
O2 – Li2 – O1	95, 1(2)°	C742 – C741 – C743	112, 6(4)°
O41 – Li2 – O1	129, 7(3)°	C76 – C761 – C762	113, 0(3)°
O2 – Li2 – C26	94, 9(2)°	C76 – C761 – C763	110, 3(3)°
O41 – Li2 – C26	117, 5(2)°	C762 – C761 – C763	109, 9(3)°
O1 – Li2 – C26	99, 7(2)°	C14 – C15 – C16	118, 4(3)°
O2 – Li2 – Li1	47, 74(17)°	C15 – C16 – C11	125, 6(3)°
O41 – Li2 – Li1	136, 8(3)°	C15 – C16 – Sm	175, 8(2)°
O1 – Li2 – Li1	47, 53(17)°	C11 – C16 – Sm	58, 60(16)°
C26 – Li2 – Li1	103, 6(2)°	C26 – C21 – C22	119, 4(2)°
O2 – Li2 – Sm	97, 5(2)°	C26 – C21 – Sm	87, 05(16)°
O41 – Li2 – Sm	149, 6(2)°	C22 – C21 – Sm	153, 5(2)°
O1 – Li2 – Sm	45, 21(13)°	C23 – C22 – C21	119, 8(3)°
C26 – Li2 – Sm	54, 48(12)°	C23 – C22 – C71	118, 3(2)°
Li1 – Li2 – Sm	66, 97(16)°	C21 – C22 – C71	121, 8(2)°
C1 – O1 – Li1	123, 2(2)°	C22 – C23 – C24	121, 4(3)°
C1 – O1 – Li2	120, 8(3)°	C25 – C24 – C23	119, 4(2)°

Li1 – O1 – Li2	84,5(2)°	C24 – C25 – C26	122,0(3)°
C1 – O1 – Sm	121,59(19)°	C25 – C26 – C21	118,0(2)°
Li1 – O1 – Sm	99,97(19)°	C25 – C26 – Li2	104,1(2)°
Li2 – O1 – Sm	98,61(18)°	C21 – C26 – Li2	89,8(2)°
C2 – O2 – Li2	122,2(3)°	C25 – C26 – Sm	178,1(2)°
C2 – O2 – Li1	117,8(2)°	C21 – C26 – Sm	61,63(14)°
Li2 – O2 – Li1	85,2(2)°	Li2 – C26 – Sm	77,78(14)°
C16 – C11 – C12	114,2(3)°	C35 – O31 – C32	109,1(3)°
C16 – C11 – Sm	92,84(18)°	C35 – O31 – Li1	121,5(3)°
C12 – C11 – Sm	153,0(2)°	C32 – O31 – Li1	128,2(3)°
C13 – C12 – C11	121,1(3)°	C75 – C74 – C73	117,5(3)°
C13 – C12 – C61	119,7(3)°	C75 – C74 – C741	120,8(3)°
C11 – C12 – C61	119,2(2)°	C73 – C74 – C741	121,7(4)°
C12 – C13 – C14	121,1(3)°	C74 – C75 – C76	122,9(3)°
C15 – C14 – C13	119,6(3)°	C75 – C76 – C71	118,9(3)°
O31 – C32 – C33	105,7(4)°	C75 – C76 – C761	118,8(3)°
C34 – C33 – C32	106,8(4)°	C71 – C76 – C761	122,3(3)°
C33 – C34 – C35	101,1(4)°	C62 – C621 – C622	112,6(3)°
O31 – C35 – C34	104,6(4)°	C62 – C621 – C623	111,4(3)°
C42 – O41 – C45	109,5(2)°	C622 – C621 – C623	109,9(3)°
C42 – O41 – Li2	126,1(3)°	C643 – C641 – C642	114,1(3)°
C45 – O41 – Li2	121,4(3)°	C643 – C641 – C64	112,1(3)°
O41 – C42 – C43	106,2(3)°	C642 – C641 – C64	112,3(3)°

C.7. Tetrakis(tetrahydrofuran-O)lithium Tetrakis((4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methyl)gadolinium(III) (**4c**)

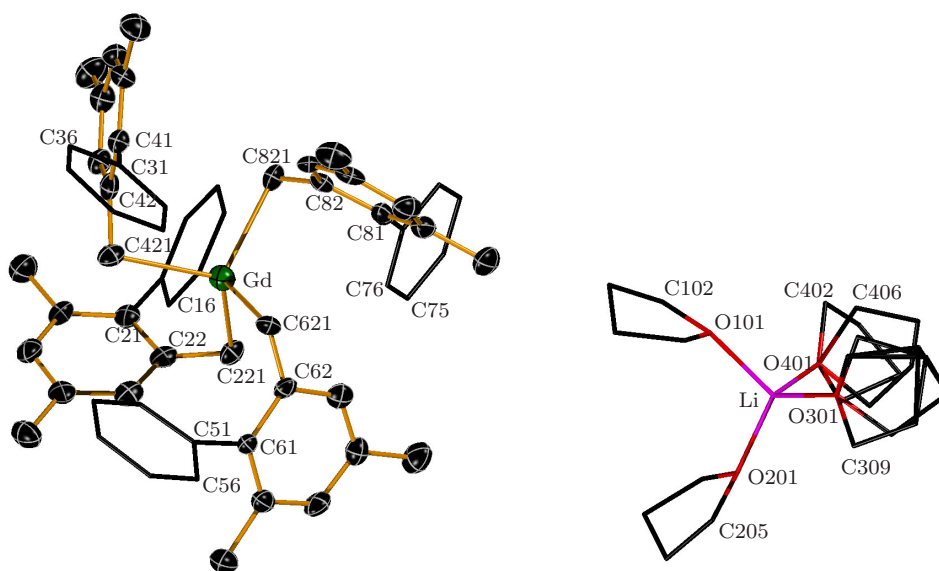


Abb. C.7.: Festkörperstruktur von $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Gd}(\text{Mph}^*)_4]$. Die Ellipsoiden stellen die 30%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atomkerne dar, die Wasserstoffatome wurden entfernt. Zwei fehlgeordnete THF-Moleküle mit Splitt-Positionen ($\text{sof} = 0,50$) sowie SADI-, DFIX und ISOR-Restraints verfeinert.

Tab. C.25.: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **4c**

Summenformel	$C_{76}H_{92}GdLiO_4$
Molmasse	1233,69 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P3_1$
Metrik	$a = 13,2621(2)$ Å $\alpha = 90,00^\circ$ $b = 13,2621(2)$ Å $\beta = 90,00^\circ$ $c = 32,1333(8)$ Å $\gamma = 120,00^\circ$
Zellvolumen	4894,52(16) Å ³
Z	3
Röntgenographische Dichte	1,256 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	1,064 mm ⁻¹
F(000)	1941
Messbereich	$3,54 < \Theta < 55,68$ $-16 \leq h \leq 17, -17 \leq k \leq 17, -42 \leq l \leq 33$
Gemessene Reflexe	35375
Unabhängige Reflexe / R_{int}	12673 / 0,0841
Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$ (N_0)	6513
Vollständigkeit bis Θ_{max}	99,8%
Anzahl der Parameter (N_p)	819
Restraints	149
GOF	0,819
Gütefaktor [$2\sigma(I)$]	$R1 = 0,051$
Gütefaktor aller Daten	$wR2 = 0,101$
max / min Differenzelektronendichte	1,220 / -0,560 e Å ⁻³

Tab. C.26.: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $\text{\AA} (10^{-20}m^{-2})$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Li	0,9007(11)	1,2334(12)	0,4263(11)	0,076(4)
O101	0,8020(5)	1,1744(5)	0,3765(2)	0,0680(18)
C102	0,7826(10)	1,0767(9)	0,3521(4)	0,094(4)
C103	0,6670(8)	1,0312(7)	0,3319(3)	0,082(3)
C104	0,6028(7)	1,0688(7)	0,3600(3)	0,074(3)
C105	0,6958(7)	1,1817(8)	0,3744(3)	0,071(3)
O201	0,8406(5)	1,1343(5)	0,4715(2)	0,0680(18)
C202	0,8491(7)	1,0291(7)	0,4736(3)	0,067(2)
C203	0,7355(8)	0,9370(8)	0,4872(4)	0,086(3)
C204	0,6987(7)	1,0004(8)	0,5157(3)	0,082(3)
C205	0,7415(9)	1,1156(9)	0,4957(4)	0,090(4)
O301	0,9235(6)	1,3891(5)	0,4313(2)	0,0829(19)
C302	0,9000(17)	1,4615(12)	0,4055(7)	0,074(8)
C303	0,9941(18)	1,5867(13)	0,4090(6)	0,074(9)
C304	1,0674(13)	1,5824(13)	0,4449(6)	0,082(7)
C305	0,9894(14)	1,4645(11)	0,4639(4)	0,049(5)
C306	0,949(3)	1,4623(16)	0,3961(4)	0,101(11)
C307	1,0260(17)	1,5767(18)	0,4174(8)	0,098(10)
C308	0,956(3)	1,5634(15)	0,4567(7)	0,156(10)
C309	0,888(2)	1,4339(16)	0,4638(6)	0,122(9)
O401	1,0562(5)	1,2550(6)	0,4165(2)	0,085(2)
C402	1,1186(17)	1,261(3)	0,3805(5)	0,119(10)
C403	1,221(2)	1,260(3)	0,4018(9)	0,194(14)
C404	1,2497(16)	1,3571(19)	0,4339(8)	0,091(9)
C405	1,1289(17)	1,313(3)	0,4508(6)	0,161(14)
C406	1,1339(11)	1,3308(15)	0,3863(4)	0,064(7)
C407	1,2528(12)	1,3995(13)	0,4049(6)	0,077(7)
C408	1,2538(12)	1,3189(19)	0,4386(7)	0,082(10)

C409	1,1266(11)	1,2387(16)	0,4459(5)	0,055(5)
Gd	-0,22236(3)	0,66666(3)	0,25734(3)	0,04838(11)
C11	-0,1150(7)	0,4181(6)	0,2593(2)	0,0377(19)
C12	-0,0656(8)	0,4811(8)	0,2244(3)	0,059(3)
C13	0,0427(8)	0,5033(9)	0,2109(3)	0,064(3)
C14	0,1019(8)	0,4596(8)	0,2314(3)	0,062(3)
C15	0,0536(8)	0,3938(8)	0,2658(3)	0,068(3)
C16	-0,0543(7)	0,3738(7)	0,2801(3)	0,053(2)
C21	-0,2326(6)	0,3925(6)	0,2758(2)	0,0436(18)
C22	-0,2390(7)	0,4728(6)	0,3043(2)	0,0397(18)
C23	-0,3473(7)	0,4392(7)	0,3206(3)	0,048(2)
C24	-0,4482(7)	0,3357(7)	0,3104(2)	0,051(2)
C25	-0,4379(8)	0,2638(7)	0,2816(3)	0,056(2)
C26	-0,3323(7)	0,2901(6)	0,2644(2)	0,045(2)
C31	-0,4792(6)	0,6532(6)	0,1642(2)	0,0372(17)
C32	-0,4535(6)	0,7341(6)	0,1954(2)	0,049(2)
C33	-0,5286(7)	0,7726(7)	0,2068(3)	0,063(2)
C34	-0,6342(7)	0,7295(7)	0,1863(3)	0,062(3)
C35	-0,6605(7)	0,6522(7)	0,1544(3)	0,062(3)
C36	-0,5861(6)	0,6118(6)	0,1433(2)	0,0454(19)
C41	-0,4020(6)	0,6051(7)	0,1527(3)	0,0338(18)
C42	-0,3826(6)	0,5376(6)	0,1824(3)	0,044(2)
C43	-0,3236(6)	0,4797(6)	0,1687(3)	0,0437(19)
C44	-0,2792(6)	0,4913(6)	0,1295(3)	0,049(2)
C45	-0,2950(6)	0,5631(7)	0,1023(3)	0,055(2)
C46	-0,3566(6)	0,6199(6)	0,1128(3)	0,047(2)
C51	-0,4647(6)	0,6807(6)	0,3505(2)	0,0369(17)
C52	-0,5205(6)	0,5995(6)	0,3195(2)	0,0469(19)
C53	-0,6344(7)	0,5625(7)	0,3086(3)	0,060(2)
C54	-0,6972(7)	0,6042(8)	0,3290(3)	0,066(3)

*C.7. Tetrakis(tetrahydrofuran-O)lithium
Tetrakis((4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methyl)gadolinium(III) (4c)*

C55	-0,6459(7)	0,6816(7)	0,3604(3)	0,059(2)
C56	-0,5319(6)	0,7201(6)	0,3714(2)	0,050(2)
C61	-0,3393(6)	0,7287(7)	0,3615(2)	0,0329(17)
C62	-0,2519(6)	0,7974(6)	0,3319(2)	0,0374(18)
C63	-0,1371(6)	0,8526(6)	0,3463(3)	0,045(2)
C64	-0,1049(6)	0,8412(6)	0,3852(3)	0,049(2)
C65	-0,1919(7)	0,7695(6)	0,4126(2)	0,051(2)
C66	-0,3093(7)	0,7136(6)	0,4014(3)	0,046(2)
C71	0,1331(6)	0,9147(6)	0,2552(2)	0,041(2)
C72	0,2384(7)	0,9588(7)	0,2338(3)	0,055(2)
C73	0,3268(8)	0,9395(8)	0,2480(4)	0,064(3)
C74	0,3090(7)	0,8742(8)	0,2830(3)	0,062(3)
C75	0,2056(8)	0,8293(9)	0,3043(3)	0,062(3)
C76	0,1180(8)	0,8508(8)	0,2901(3)	0,050(2)
C81	0,0415(6)	0,9398(6)	0,2393(2)	0,0427(18)
C82	-0,0446(6)	0,8585(6)	0,2106(2)	0,0421(19)
C83	-0,1201(6)	0,8932(6)	0,1940(2)	0,047(2)
C84	-0,1180(7)	0,9973(7)	0,2040(2)	0,050(2)
C85	-0,0354(8)	1,0696(7)	0,2329(3)	0,055(2)
C86	0,0437(7)	1,0419(6)	0,2507(2)	0,047(2)
C221	-0,1426(7)	0,5873(6)	0,3108(3)	0,045(2)
C241	-0,5638(6)	0,3038(8)	0,3296(3)	0,067(3)
C261	-0,3264(7)	0,2085(7)	0,2332(3)	0,072(3)
C421	-0,4141(6)	0,5255(6)	0,2259(2)	0,046(2)
C441	-0,2162(7)	0,4275(7)	0,1154(3)	0,074(3)
C461	-0,3714(7)	0,6942(7)	0,0809(3)	0,066(3)
C621	-0,2746(7)	0,8065(6)	0,2887(2)	0,045(2)
C641	0,0214(6)	0,9036(7)	0,3997(3)	0,072(3)
C661	-0,3974(7)	0,6395(7)	0,4335(3)	0,061(2)
C821	-0,0644(7)	0,7446(6)	0,2032(3)	0,048(2)

C841	-0,2010(7)	1,0293(8)	0,1861(3)	0,071(3)
C861	0,1313(7)	1,1258(6)	0,2814(3)	0,067(2)

Tab. C.27.: Bindungslängen

Li – O201	1,85(3) Å	C24 – C25	1,384(10) Å
Li – O301	1,938(15) Å	C24 – C241	1,505(10) Å
Li – O401	1,961(18) Å	C25 – C26	1,378(10) Å
Li – O101	1,97(3) Å	C26 – C261	1,506(10) Å
Li – C405	2,77(2) Å	C31 – C32	1,379(9) Å
O101 – C102	1,422(9) Å	C31 – C36	1,409(9) Å
O101 – C105	1,462(9) Å	C31 – C41	1,498(9) Å
C102 – C103	1,487(12) Å	C32 – C33	1,377(9) Å
C103 – C104	1,489(11) Å	C33 – C34	1,387(10) Å
C104 – C105	1,460(11) Å	C34 – C35	1,364(11) Å
O201 – C205	1,437(9) Å	C35 – C36	1,385(10) Å
O201 – C202	1,457(8) Å	C41 – C46	1,389(10) Å
C202 – C203	1,453(11) Å	C41 – C42	1,416(10) Å
C203 – C204	1,483(12) Å	C42 – C43	1,414(9) Å
C204 – C205	1,484(12) Å	C42 – C421	1,447(10) Å
O301 – C309	1,394(7) Å	C43 – C44	1,365(10) Å
O301 – C305	1,410(7) Å	C44 – C45	1,385(10) Å
O301 – C302	1,416(7) Å	C44 – C441	1,525(10) Å
O301 – C306	1,416(7) Å	C45 – C46	1,401(10) Å
C302 – C303	1,501(8) Å	C46 – C461	1,501(10) Å
C303 – C304	1,529(8) Å	C51 – C52	1,380(9) Å
C304 – C305	1,506(8) Å	C51 – C56	1,408(9) Å
C306 – C307	1,505(8) Å	C51 – C61	1,495(9) Å
C307 – C308	1,528(8) Å	C52 – C53	1,381(9) Å
C308 – C309	1,505(8) Å	C53 – C54	1,374(10) Å

*C.7. Tetrakis(tetrahydrofuran-O)lithium
Tetrakis((4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methyl)gadolinium(III) (4c)*

O401 – C402	1,400(7) Å	C54 – C55	1,355(11) Å
O401 – C406	1,406(7) Å	C55 – C56	1,379(10) Å
O401 – C405	1,411(8) Å	C61 – C66	1,387(10) Å
O401 – C409	1,418(7) Å	C61 – C62	1,421(10) Å
C402 – C403	1,520(8) Å	C62 – C63	1,398(9) Å
C403 – C404	1,538(8) Å	C62 – C621	1,439(9) Å
C404 – C405	1,505(8) Å	C63 – C64	1,354(10) Å
C406 – C407	1,496(8) Å	C64 – C65	1,382(10) Å
C407 – C408	1,526(8) Å	C64 – C641	1,524(10) Å
C408 – C409	1,496(8) Å	C65 – C66	1,397(9) Å
Gd – C621	2,494(7) Å	C66 – C661	1,498(10) Å
Gd – C421	2,496(7) Å	C71 – C76	1,360(11) Å
Gd – C221	2,510(8) Å	C71 – C72	1,395(10) Å
Gd – C821	2,513(8) Å	C71 – C81	1,501(10) Å
Gd – C82	2,879(7) Å	C72 – C73	1,396(11) Å
Gd – C22	2,892(6) Å	C73 – C74	1,365(12) Å
C11 – C12	1,355(11) Å	C74 – C75	1,374(11) Å
C11 – C16	1,384(9) Å	C75 – C76	1,403(11) Å
C11 – C21	1,517(10) Å	C81 – C86	1,390(9) Å
C12 – C13	1,383(12) Å	C81 – C82	1,444(10) Å
C13 – C14	1,356(11) Å	C82 – C83	1,400(10) Å
C14 – C15	1,356(12) Å	C82 – C821	1,418(9) Å
C15 – C16	1,395(11) Å	C83 – C84	1,404(10) Å
C21 – C26	1,389(9) Å	C84 – C85	1,391(11) Å
C21 – C22	1,438(9) Å	C84 – C841	1,479(10) Å
C22 – C23	1,378(9) Å	C85 – C86	1,395(10) Å
C22 – C221	1,429(9) Å	C86 – C861	1,506(10) Å
C23 – C24	1,395(10) Å		

Tab. C.28.: Bindungswinkel

O201 – Li – O301	118,3(17)°	C23 – C22 – C21	116,1(7)°
O201 – Li – O401	106,2(9)°	C221 – C22 – C21	121,9(7)°
O301 – Li – O401	105,3(7)°	C23 – C22 – Gd	95,2(4)°
O201 – Li – O101	113,1(6)°	C221 – C22 – Gd	60,2(4)°
O301 – Li – O101	102,1(10)°	C21 – C22 – Gd	108,7(5)°
O401 – Li – O101	111,6(16)°	C22 – C23 – C24	124,1(8)°
C102 – O101 – C105	107,1(7)°	C25 – C24 – C23	117,3(8)°
C102 – O101 – Li	126,3(7)°	C25 – C24 – C241	121,3(8)°
C105 – O101 – Li	118,9(8)°	C23 – C24 – C241	121,4(8)°
O101 – C102 – C103	107,0(8)°	C26 – C25 – C24	122,1(8)°
C102 – C103 – C104	104,2(8)°	C25 – C26 – C21	119,5(7)°
C105 – C104 – C103	101,8(7)°	C25 – C26 – C261	119,7(7)°
C104 – C105 – O101	107,1(7)°	C21 – C26 – C261	120,8(7)°
C205 – O201 – C202	108,2(7)°	C32 – C31 – C36	117,3(6)°
C205 – O201 – Li	125,4(7)°	C32 – C31 – C41	123,7(6)°
C202 – O201 – Li	120,3(8)°	C36 – C31 – C41	119,0(7)°
C203 – C202 – O201	105,9(7)°	C33 – C32 – C31	122,6(7)°
C202 – C203 – C204	101,9(8)°	C32 – C33 – C34	119,3(8)°
C203 – C204 – C205	104,5(8)°	C35 – C34 – C33	119,5(8)°
O201 – C205 – C204	105,0(7)°	C34 – C35 – C36	121,4(8)°
C309 – O301 – C305	50,3(12)°	C35 – C36 – C31	119,9(7)°
C309 – O301 – C302	85,1(16)°	C46 – C41 – C42	120,5(7)°
C305 – O301 – C302	102,8(11)°	C46 – C41 – C31	120,5(7)°
C309 – O301 – C306	108,8(14)°	C42 – C41 – C31	118,8(7)°
C305 – O301 – C306	104,9(11)°	C43 – C42 – C41	117,3(8)°
C302 – O301 – C306	29,0(14)°	C43 – C42 – C421	116,6(7)°
C309 – O301 – Li	127,5(14)°	C41 – C42 – C421	126,1(7)°
C305 – O301 – Li	121,9(11)°	C44 – C43 – C42	123,4(7)°
C302 – O301 – Li	134,8(13)°	C43 – C44 – C45	117,1(7)°

*C.7. Tetrakis(tetrahydrofuran-O)lithium
Tetrakis((4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methyl)gadolinium(III) (4c)*

C306 – O301 – Li	121, 5(14)°	C43 – C44 – C441	122, 4(7)°
O301 – C302 – C303	111, 3(10)°	C45 – C44 – C441	120, 5(8)°
C302 – C303 – C304	102, 0(8)°	C44 – C45 – C46	123, 2(8)°
C305 – C304 – C303	103, 0(8)°	C41 – C46 – C45	118, 3(7)°
O301 – C305 – C304	107, 2(10)°	C41 – C46 – C461	122, 2(7)°
O301 – C306 – C307	97, 9(13)°	C45 – C46 – C461	119, 5(8)°
C306 – C307 – C308	101, 0(9)°	C52 – C51 – C56	116, 3(7)°
C309 – C308 – C307	103, 7(9)°	C52 – C51 – C61	123, 4(6)°
O301 – C309 – C308	103, 8(10)°	C56 – C51 – C61	120, 3(7)°
C402 – O401 – C406	35, 9(12)°	C51 – C52 – C53	121, 7(7)°
C402 – O401 – C405	113, 0(14)°	C54 – C53 – C52	120, 8(8)°
C406 – O401 – C405	95, 3(15)°	C55 – C54 – C53	119, 0(8)°
C402 – O401 – C409	98, 1(13)°	C54 – C55 – C56	120, 9(8)°
C406 – O401 – C409	105, 4(10)°	C71 – C76 – C75	121, 0(8)°
C405 – O401 – C409	40, 7(13)°	C86 – C81 – C82	121, 3(7)°
C402 – O401 – Li	133, 6(14)°	C86 – C81 – C71	120, 1(7)°
C406 – O401 – Li	123, 8(11)°	C82 – C81 – C71	118, 5(6)°
C405 – O401 – Li	109, 6(13)°	C83 – C82 – C821	120, 3(7)°
C409 – O401 – Li	126, 5(13)°	C83 – C82 – C81	115, 2(7)°
O401 – C402 – C403	97, 5(14)°	C821 – C82 – C81	123, 9(7)°
C402 – C403 – C404	98, 6(10)°	C83 – C82 – Gd	94, 9(4)°
C405 – C404 – C403	98, 2(10)°	C821 – C82 – Gd	60, 8(4)°
O401 – C405 – C404	103, 6(12)°	C81 – C82 – Gd	108, 6(5)°
O401 – C405 – Li	41, 8(9)°	C82 – C83 – C84	124, 8(7)°
C404 – C405 – Li	142, 5(16)°	C85 – C84 – C83	116, 9(7)°
O401 – C406 – C407	109, 3(10)°	C85 – C84 – C841	120, 3(8)°
C406 – C407 – C408	103, 5(8)°	C83 – C84 – C841	122, 8(8)°
C409 – C408 – C407	102, 0(8)°	C84 – C85 – C86	122, 0(7)°
O401 – C409 – C408	112, 4(9)°	C81 – C86 – C85	119, 7(7)°
C621 – Gd – C421	99, 4(2)°	C81 – C86 – C861	121, 7(7)°

C621 – Gd – C221	111,5(3)°	C85 – C86 – C861	118,5(7)°
C421 – Gd – C221	116,6(2)°	C22 – C221 – Gd	90,2(5)°
C621 – Gd – C821	117,3(2)°	C42 – C421 – Gd	100,3(4)°
C421 – Gd – C821	110,9(3)°	C62 – C621 – Gd	100,4(4)°
C221 – Gd – C821	101,9(2)°	C82 – C821 – Gd	89,7(5)°
C621 – Gd – C82	87,9(2)°	C55 – C56 – C51	121,4(7)°
C421 – Gd – C82	121,9(2)°	C66 – C61 – C62	120,7(7)°
C221 – Gd – C82	113,4(2)°	C66 – C61 – C51	119,6(7)°
C821 – Gd – C82	29,5(2)°	C62 – C61 – C51	119,5(7)°
C621 – Gd – C22	121,6(2)°	C63 – C62 – C61	116,2(7)°
C421 – Gd – C22	87,0(2)°	C63 – C62 – C621	119,6(7)°
C221 – Gd – C22	29,6(2)°	C61 – C62 – C621	124,1(7)°
C821 – Gd – C22	113,8(2)°	C64 – C63 – C62	124,6(7)°
C82 – Gd – C22	136,2(2)°	C63 – C64 – C65	117,6(7)°
C12 – C11 – C16	117,2(8)°	C63 – C64 – C641	122,9(8)°
C12 – C11 – C21	123,6(7)°	C65 – C64 – C641	119,5(8)°
C16 – C11 – C21	119,2(7)°	C64 – C65 – C66	121,8(7)°
C11 – C12 – C13	121,4(9)°	C61 – C66 – C65	119,1(7)°
C14 – C13 – C12	121,3(10)°	C61 – C66 – C661	123,0(7)°
C15 – C14 – C13	118,8(9)°	C65 – C66 – C661	117,9(8)°
C14 – C15 – C16	120,1(9)°	C76 – C71 – C72	118,2(8)°
C11 – C16 – C15	121,3(9)°	C76 – C71 – C81	122,4(7)°
C26 – C21 – C22	120,8(7)°	C72 – C71 – C81	119,4(8)°
C26 – C21 – C11	119,7(7)°	C71 – C72 – C73	121,3(9)°
C22 – C21 – C11	119,4(6)°	C74 – C73 – C72	119,3(9)°
C23 – C22 – C221	121,5(7)°	C73 – C74 – C75	120,2(9)°
C74 – C75 – C76	119,9(9)°		

C.8. Tetrakis(tetrahydrofuran-O)lithium Tetrakis((4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methyl)terbium(III) (**4d**)

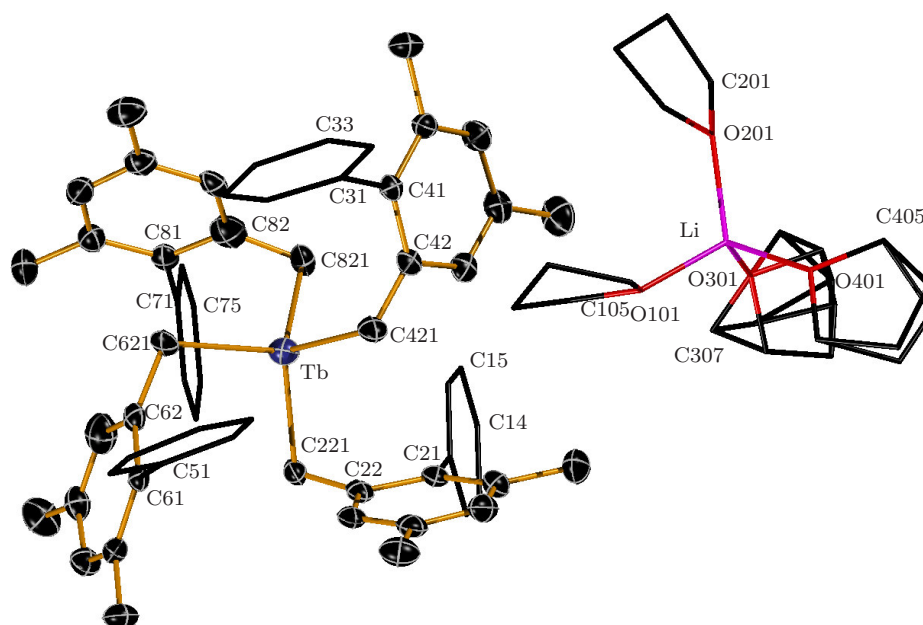


Abb. C.8.: Festkörperstruktur von $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Tb}(\text{Mph}^*)_4]$. Die Ellipsoiden stellen die 30%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atomkerne dar, die Wasserstoffatome wurden entfernt. Zwei fehlgeordnete THF-Moleküle mit Splitt-Positionen ($\text{sof} = 0,50$) sowie SADI-, DFIX und ISOR-Restraints verfeinert.

Tab. C.29.: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **4d**

Summenformel	$C_{76}H_{92}LiO_4Tb$
Molmasse	1235,36 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P3_2$
Metrik	$a = 13,2532(2)$ Å $\alpha = 90,00^\circ$ $b = 13,2532(2)$ Å $\beta = 90,00^\circ$ $c = 32,0498(11)$ Å $\gamma = 120,00^\circ$
Zellvolumen	$4875,3(2)$ Å ³
Z	3
Röntgenographische Dichte	$1,262$ g/cm ³
Absorptionskoeffizient	$1,136$ mm ⁻¹
F(000)	1944
Messbereich	$1,54 < \Theta < 55,72$ $-13 \leq h \leq 17, -17 \leq k \leq 17, -41 \leq l \leq 42$
Gemessene Reflexe	33875
Unabhängige Reflexe / R_{int}	15351 / 0,0444
Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$ (N_0)	11272
Vollständigkeit bis Θ_{max}	99,5%
Anzahl der Parameter (N_p)	801
Restraints	166
GOF	0,971
Gütefaktoren [$2\sigma(I)$]	$R1 = 0,045$
Gütefaktoren aller Daten	$wR2 = 0,081$
max / min Differenzelektronendichte	$1,580 / -0,756$ e Å ⁻³

Tab. C.30.: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter Å ($10^{-20}m^{-2}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Li	0,9027(4)	1,2366(5)	-0,1012(2)	0,0655(19)
O101	0,8414(3)	1,1351(3)	-0,14918(12)	0,0632(11)
C102	0,8501(5)	1,0319(4)	-0,15083(19)	0,0629(15)
C103	0,7325(5)	0,9385(5)	-0,1650(2)	0,0720(17)
C104	0,6960(5)	1,0025(5)	-0,1930(2)	0,0766(17)
C105	0,7421(5)	1,1177(6)	-0,1723(2)	0,082(2)
O201	0,8026(3)	1,1752(3)	-0,05293(12)	0,0649(11)
C202	0,7839(6)	1,0760(5)	-0,0296(2)	0,0785(19)
C203	0,6692(5)	1,0304(5)	-0,0089(2)	0,0788(17)
C204	0,6052(5)	1,0668(4)	-0,0367(2)	0,0699(17)
C205	0,6982(4)	1,1820(5)	-0,05083(19)	0,0651(15)
O301	0,9234(4)	1,3907(3)	-0,10737(12)	0,0739(11)
C302	0,9935(9)	1,4662(6)	-0,1394(3)	0,056(3)
C303	1,0633(11)	1,5877(7)	-0,1222(4)	0,102(6)
C304	0,9954(13)	1,5872(7)	-0,0839(4)	0,086(6)
C305	0,9101(9)	1,4607(6)	-0,0766(3)	0,050(3)
C307	0,8976(16)	1,4368(10)	-0,1427(3)	0,114(6)
C308	0,9215(16)	1,5537(12)	-0,1260(6)	0,170(8)
C309	1,0227(12)	1,5861(9)	-0,0956(5)	0,083(5)
C310	0,9889(17)	1,4706(9)	-0,0752(4)	0,136(8)
O401	1,0564(3)	1,2560(4)	-0,09423(12)	0,0744(11)
C402	1,1300(5)	1,2573(9)	-0,1270(2)	0,142(4)
C403	1,2508(6)	1,3535(9)	-0,1152(3)	0,059(4)
C404	1,2439(10)	1,3057(18)	-0,0708(3)	0,217(12)
C406	1,2511(7)	1,3050(14)	-0,1099(4)	0,118(8)
C407	1,2457(8)	1,3940(8)	-0,0813(3)	0,085(4)
C405	1,1320(6)	1,3039(10)	-0,06016(19)	0,168(5)
Tb	0,333274(18)	1,112285(16)	-0,267692(16)	0,03987(6)

C11	0,5816(4)	1,4700(4)	-0,26917(15)	0,0391(11)
C12	0,6269(4)	1,5748(4)	-0,29081(18)	0,0535(13)
C13	0,6057(5)	1,6615(5)	-0,2767(2)	0,0569(17)
C14	0,5415(5)	1,6460(4)	-0,24155(19)	0,0567(15)
C15	0,4961(5)	1,5429(4)	-0,22005(17)	0,0537(13)
C16	0,5175(4)	1,4557(5)	-0,23379(17)	0,0435(13)
C21	0,6054(4)	1,3761(4)	-0,28518(13)	0,0363(10)
C22	0,5249(4)	1,2904(4)	-0,31383(13)	0,0371(10)
C23	0,5594(4)	1,2148(4)	-0,33098(15)	0,0441(12)
C24	0,6625(4)	1,2179(4)	-0,32062(14)	0,0456(11)
C25	0,7344(4)	1,2998(5)	-0,29185(16)	0,0506(13)
C26	0,7088(4)	1,3788(4)	-0,27427(15)	0,0426(11)
C31	0,3459(3)	0,8680(3)	-0,17399(12)	0,0327(9)
C32	0,3866(4)	0,8024(4)	-0,15298(15)	0,0434(11)
C33	0,3475(4)	0,6878(4)	-0,16393(18)	0,0581(14)
C34	0,2685(5)	0,6355(4)	-0,19577(18)	0,0583(15)
C35	0,2267(4)	0,6995(4)	-0,21657(16)	0,0582(13)
C36	0,2632(4)	0,8125(4)	-0,20524(14)	0,0432(11)
C41	0,3943(4)	0,9940(3)	-0,16322(14)	0,0320(10)
C42	0,4625(3)	1,0818(3)	-0,19339(13)	0,0341(10)
C43	0,5187(4)	1,1979(4)	-0,17919(15)	0,0408(11)
C44	0,5082(4)	1,2286(4)	-0,13948(16)	0,0459(11)
C45	0,4373(4)	1,1426(4)	-0,11206(16)	0,0490(12)
C46	0,3819(4)	1,0261(4)	-0,12302(14)	0,0387(11)
C51	0,3206(4)	0,8548(3)	-0,36124(13)	0,0358(10)
C52	0,2800(4)	0,7491(4)	-0,38198(15)	0,0426(11)
C53	0,3194(4)	0,6734(4)	-0,37160(17)	0,0560(14)
C54	0,3976(5)	0,6999(4)	-0,33920(18)	0,0593(15)
C55	0,4392(4)	0,8055(4)	-0,31861(16)	0,0578(13)
C56	0,4017(4)	0,8813(4)	-0,32984(14)	0,0422(11)

*C.8. Tetrakis(tetrahydrofuran-O)lithium
Tetrakis((4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methyl)terbium(III) (4d)*

C61	0,2716(4)	0,9326(4)	-0,37195(14)	0,0309(9)
C62	0,2044(3)	0,9520(3)	-0,34214(14)	0,0353(10)
C63	0,1470(4)	1,0119(4)	-0,35648(15)	0,0416(11)
C64	0,1588(4)	1,0543(4)	-0,39604(16)	0,0461(11)
C65	0,2290(4)	1,0384(4)	-0,42359(15)	0,0485(12)
C66	0,2854(3)	0,9771(4)	-0,41254(15)	0,0391(11)
C71	0,0849(4)	1,2207(4)	-0,26602(14)	0,0388(11)
C72	0,1498(4)	1,2711(4)	-0,30158(18)	0,0449(13)
C73	0,1699(5)	1,3787(5)	-0,31499(17)	0,0558(14)
C74	0,1251(5)	1,4383(5)	-0,29375(18)	0,0555(14)
C75	0,0605(5)	1,3893(5)	-0,2587(2)	0,0563(16)
C76	0,0396(4)	1,2826(4)	-0,24499(17)	0,0524(13)
C81	0,0606(4)	1,1040(4)	-0,24994(14)	0,0392(10)
C82	0,1409(4)	1,0980(4)	-0,22184(14)	0,0384(10)
C83	0,1084(4)	0,9895(4)	-0,20475(14)	0,0413(11)
C84	0,0038(4)	0,8877(4)	-0,21474(15)	0,0482(12)
C85	-0,0695(4)	0,8962(4)	-0,24386(16)	0,0511(13)
C86	-0,0424(4)	1,0038(4)	-0,26130(15)	0,0452(12)
C221	0,4105(4)	1,2712(4)	-0,32061(15)	0,0384(12)
C241	0,6928(5)	1,1320(5)	-0,33903(18)	0,0606(15)
C261	0,7928(4)	1,4687(5)	-0,24327(17)	0,0652(15)
C421	0,4714(4)	1,0601(4)	-0,23660(15)	0,0430(11)
C441	0,5734(5)	1,3567(4)	-0,12600(19)	0,0702(16)
C461	0,3075(5)	0,9354(4)	-0,09019(17)	0,0578(15)
C621	0,1949(4)	0,9205(4)	-0,29831(14)	0,0412(11)
C641	0,0936(5)	1,1177(5)	-0,40966(18)	0,0713(16)
C661	0,3593(5)	0,9607(4)	-0,44470(17)	0,0556(14)
C821	0,2556(4)	1,1943(4)	-0,21504(16)	0,0418(12)
C841	-0,0274(5)	0,7732(4)	-0,19653(19)	0,0658(16)
C861	-0,1252(4)	1,0096(5)	-0,29211(17)	0,0650(15)

Tab. C.31.: Bindungslängen

Li – O301	1,930(6) Å	C24 – C241	1,505(7) Å
Li – O101	1,933(6) Å	C25 – C26	1,372(7) Å
Li – O201	1,934(6) Å	C26 – C261	1,523(7) Å
Li – O401	1,935(5) Å	C31 – C36	1,392(6) Å
O101 – C105	1,426(4) Å	C31 – C32	1,404(5) Å
O101 – C102	1,431(4) Å	C31 – C41	1,500(5) Å
C102 – C103	1,497(7) Å	C32 – C33	1,382(6) Å
C103 – C104	1,472(8) Å	C33 – C34	1,376(7) Å
C104 – C105	1,488(8) Å	C34 – C35	1,392(7) Å
O201 – C202	1,422(4) Å	C35 – C36	1,372(6) Å
O201 – C205	1,432(4) Å	C41 – C46	1,392(6) Å
C202 – C203	1,484(8) Å	C41 – C42	1,433(6) Å
C203 – C204	1,469(8) Å	C42 – C43	1,408(6) Å
C204 – C205	1,475(7) Å	C42 – C421	1,431(6) Å
O301 – C307	1,408(5) Å	C43 – C44	1,364(6) Å
O301 – C302	1,411(5) Å	C44 – C45	1,373(6) Å
O301 – C310	1,420(5) Å	C44 – C441	1,533(6) Å
O301 – C305	1,422(4) Å	C45 – C46	1,382(6) Å
C302 – C303	1,504(6) Å	C46 – C461	1,529(6) Å
C303 – C304	1,519(6) Å	C51 – C56	1,383(6) Å
C304 – C305	1,500(6) Å	C51 – C52	1,393(6) Å
C307 – C308	1,514(6) Å	C51 – C61	1,507(5) Å
C308 – C309	1,534(6) Å	C52 – C53	1,383(6) Å
C309 – C310	1,511(6) Å	C53 – C54	1,383(7) Å
O401 – C405	1,401(4) Å	C54 – C55	1,388(7) Å
O401 – C402	1,426(4) Å	C55 – C56	1,373(6) Å
C402 – C406	1,503(6) Å	C61 – C66	1,402(6) Å

C.8. *Tetrakis(tetrahydrofuran-O)lithium*
Tetrakis((4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methyl)terbium(III) (4d)

C402 – C403	1,514(6) Å	C61 – C62	1,414(6) Å
C403 – C404	1,541(6) Å	C62 – C63	1,423(6) Å
C404 – C405	1,510(6) Å	C62 – C621	1,453(6) Å
C406 – C407	1,522(6) Å	C63 – C64	1,364(6) Å
C407 – C405	1,536(6) Å	C64 – C65	1,373(6) Å
Tb – C421	2,467(4) Å	C64 – C641	1,540(6) Å
Tb – C621	2,475(4) Å	C65 – C66	1,397(6) Å
Tb – C221	2,491(5) Å	C66 – C661	1,510(7) Å
Tb – C821	2,492(5) Å	C71 – C72	1,382(7) Å
Tb – C82	2,866(4) Å	C71 – C76	1,408(6) Å
Tb – C22	2,866(4) Å	C71 – C81	1,505(6) Å
C11 – C16	1,372(7) Å	C72 – C73	1,382(7) Å
C11 – C12	1,392(6) Å	C73 – C74	1,382(7) Å
C11 – C21	1,517(6) Å	C74 – C75	1,365(8) Å
C12 – C13	1,388(7) Å	C75 – C76	1,370(7) Å
C13 – C14	1,363(8) Å	C81 – C86	1,395(6) Å
C14 – C15	1,371(7) Å	C81 – C82	1,426(6) Å
C15 – C16	1,392(7) Å	C82 – C83	1,391(6) Å
C21 – C26	1,398(6) Å	C82 – C821	1,431(6) Å
C21 – C22	1,435(6) Å	C83 – C84	1,404(6) Å
C22 – C23	1,405(6) Å	C84 – C85	1,392(7) Å
C22 – C221	1,423(6) Å	C84 – C841	1,478(7) Å
C23 – C24	1,386(6) Å	C85 – C86	1,401(7) Å
C24 – C25	1,379(7) Å	C86 – C861	1,507(7) Å

Tab. C.32.: Bindungswinkel

O301 – Li – O101	116,3(4)°	C21 – C22 – Tb	108,9(3)°
O301 – Li – O201	103,4(3)°	C24 – C23 – C22	123,6(4)°
O101 – Li – O201	112,5(3)°	C25 – C24 – C23	117,8(4)°
O301 – Li – O401	106,7(3)°	C25 – C24 – C241	121,1(4)°
O101 – Li – O401	103,5(3)°	C23 – C24 – C241	121,0(5)°
O201 – Li – O401	114,7(4)°	C26 – C25 – C24	122,5(4)°
C105 – O101 – C102	109,6(4)°	C25 – C26 – C21	119,4(4)°
C105 – O101 – Li	124,0(4)°	C25 – C26 – C261	120,2(4)°
C102 – O101 – Li	119,2(4)°	C21 – C26 – C261	120,4(4)°
O101 – C102 – C103	104,6(4)°	C36 – C31 – C32	117,5(4)°
C104 – C103 – C102	102,4(5)°	C36 – C31 – C41	122,7(4)°
C103 – C104 – C105	103,6(5)°	C32 – C31 – C41	119,8(4)°
O101 – C105 – C104	105,7(4)°	C33 – C32 – C31	120,6(4)°
C202 – O201 – C205	107,9(4)°	C34 – C33 – C32	121,0(5)°
C202 – O201 – Li	125,1(4)°	C33 – C34 – C35	118,9(5)°
C205 – O201 – Li	119,5(4)°	C36 – C35 – C34	120,5(5)°
O201 – C202 – C203	106,3(4)°	C35 – C36 – C31	121,5(4)°
C204 – C203 – C202	103,7(5)°	C46 – C41 – C42	120,0(4)°
C203 – C204 – C205	101,8(5)°	C46 – C41 – C31	120,2(4)°
O201 – C205 – C204	106,4(4)°	C42 – C41 – C31	119,6(4)°
C307 – O301 – C302	47,4(8)°	C43 – C42 – C421	118,7(4)°
C307 – O301 – C310	116,7(7)°	C43 – C42 – C41	116,3(4)°
C302 – O301 – C310	93,4(9)°	C421 – C42 – C41	124,9(4)°
C307 – O301 – C305	97,9(8)°	C44 – C43 – C42	123,4(4)°
C302 – O301 – C305	107,1(5)°	C43 – C44 – C45	118,6(4)°
C310 – O301 – C305	40,6(8)°	C43 – C44 – C441	120,6(5)°
C307 – O301 – Li	127,2(6)°	C45 – C44 – C441	120,8(5)°
C302 – O301 – Li	121,3(5)°	C44 – C45 – C46	121,7(5)°
C310 – O301 – Li	115,2(6)°	C45 – C46 – C41	119,9(4)°

C.8. *Tetrakis(tetrahydrofuran-O)lithium*
Tetrakis((4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)methyl)terbium(III) (4d)

C305 – O301 – Li	128, 4(5)°	C45 – C46 – C461	118, 5(4)°
O301 – C302 – C303	109, 0(5)°	C41 – C46 – C461	121, 6(4)°
C302 – C303 – C304	104, 3(4)°	C56 – C51 – C52	117, 6(4)°
C305 – C304 – C303	104, 1(4)°	C56 – C51 – C61	122, 5(4)°
O301 – C305 – C304	110, 6(5)°	C52 – C51 – C61	119, 8(4)°
O301 – C307 – C308	100, 8(7)°	C53 – C52 – C51	121, 2(4)°
C307 – C308 – C309	102, 6(5)°	C52 – C53 – C54	120, 2(5)°
C310 – C309 – C308	102, 4(5)°	C53 – C54 – C55	118, 8(5)°
O301 – C310 – C309	101, 7(7)°	C56 – C55 – C54	120, 4(5)°
C405 – O401 – C402	103, 8(5)°	C55 – C56 – C51	121, 7(4)°
C405 – O401 – Li	128, 1(5)°	C66 – C61 – C62	120, 8(4)°
C402 – O401 – Li	125, 7(4)°	C66 – C61 – C51	119, 3(4)°
O401 – C402 – C406	108, 5(5)°	C62 – C61 – C51	119, 8(4)°
O401 – C402 – C403	104, 8(4)°	C61 – C62 – C63	116, 4(4)°
C406 – C402 – C403	25, 5(8)°	C61 – C62 – C621	125, 0(4)°
C402 – C403 – C404	93, 7(5)°	C63 – C62 – C621	118, 6(4)°
C405 – C404 – C403	94, 1(5)°	C64 – C63 – C62	123, 1(4)°
C402 – C406 – C407	95, 2(5)°	C63 – C64 – C65	118, 8(4)°
C406 – C407 – C405	94, 1(5)°	C63 – C64 – C641	120, 5(5)°
O401 – C405 – C404	107, 8(6)°	C65 – C64 – C641	120, 6(5)°
O401 – C405 – C407	102, 0(5)°	C64 – C65 – C66	121, 8(4)°
C404 – C405 – C407	46, 7(8)°	C65 – C66 – C61	119, 0(4)°
C421 – Tb – C621	98, 33(13)°	C65 – C66 – C661	119, 0(4)°
C421 – Tb – C221	117, 59(15)°	C61 – C66 – C661	122, 0(4)°
C621 – Tb – C221	112, 24(15)°	C72 – C71 – C76	117, 2(5)°
C421 – Tb – C821	112, 04(16)°	C72 – C71 – C81	122, 7(4)°
C621 – Tb – C821	117, 44(14)°	C76 – C71 – C81	120, 0(4)°
C221 – Tb – C821	100, 19(14)°	C71 – C72 – C73	120, 5(5)°
C421 – Tb – C82	122, 32(14)°	C74 – C73 – C72	121, 4(5)°
C621 – Tb – C82	87, 56(13)°	C75 – C74 – C73	118, 7(5)°

C221 – Tb – C82	112,39(14)°	C74 – C75 – C76	120,7(5)°
C821 – Tb – C82	29,95(13)°	C75 – C76 – C71	121,5(5)°
C421 – Tb – C22	87,90(13)°	C86 – C81 – C82	120,9(4)°
C621 – Tb – C22	122,53(13)°	C86 – C81 – C71	119,6(4)°
C221 – Tb – C22	29,76(13)°	C82 – C81 – C71	119,4(4)°
C821 – Tb – C22	112,29(14)°	C81 – C86 – C861	120,9(4)°
C82 – Tb – C22	135,37(11)°	C22 – C221 – Tb	89,9(3)°
C16 – C11 – C12	118,5(5)°	C42 – C421 – Tb	100,8(3)°
C16 – C11 – C21	122,3(4)°	C62 – C621 – Tb	100,1(3)°
C12 – C11 – C21	119,1(4)°	C82 – C821 – Tb	89,6(3)°
C13 – C12 – C11	119,9(5)°	C85 – C86 – C861	119,4(4)°
C14 – C13 – C12	120,9(5)°	C83 – C82 – C821	120,3(4)°
C13 – C14 – C15	119,7(5)°	C81 – C82 – C821	122,4(4)°
C14 – C15 – C16	119,8(5)°	C83 – C82 – Tb	94,4(3)°
C11 – C16 – C15	121,1(5)°	C81 – C82 – Tb	109,7(3)°
C26 – C21 – C22	120,8(4)°	C821 – C82 – Tb	60,4(2)°
C26 – C21 – C11	119,8(4)°	C82 – C83 – C84	123,4(4)°
C22 – C21 – C11	119,2(4)°	C85 – C84 – C83	117,9(4)°
C23 – C22 – C221	120,7(4)°	C85 – C84 – C841	119,9(5)°
C23 – C22 – C21	115,9(4)°	C83 – C84 – C841	122,1(5)°
C221 – C22 – C21	122,9(4)°	C84 – C85 – C86	121,0(4)°
C23 – C22 – Tb	94,9(3)°	C81 – C86 – C85	119,7(4)°
C221 – C22 – Tb	60,3(2)°	C83 – C82 – C81	116,9(4)°

C.9. **Tris**(η^2 -2'-yl-2-(yl-methyl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl)-**tris**(tetrahydrofuran-O)-**tris**-lithium-yttrium(III) · 3 Toluol (**5a** · 3 Toluol)

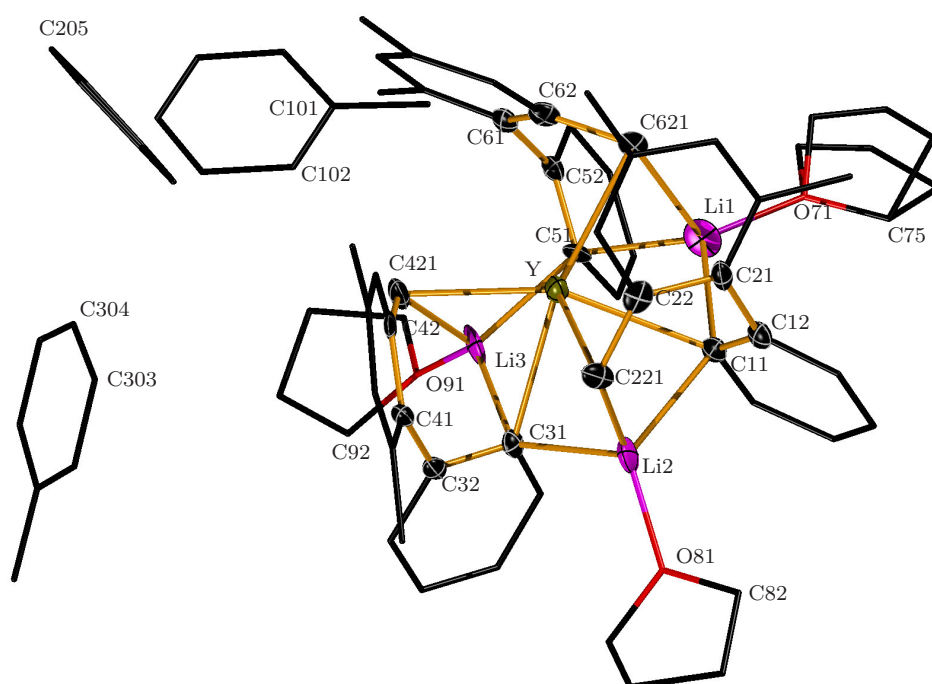


Abb. C.9.: Festkörperstruktur von [Li₃(thf)₃Y(Mph)] · 3 Toluol. Die Ellipsoiden stellen die 30%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atomkerne dar, die Wasserstoffatome wurden entfernt. Ein fehlgeordnetes THF-Molekül mit Splitt-Positionen (sof = 0,50) und SADI- bzw. DFIX- Restraints verfeinert.

Tab. C.33.: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **5a**

Summenformel	$C_{78}H_{90}Li_3O_3Y$
Molmasse	1185,23 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	$P\bar{1}$
Raumgruppe	triklin
Metrik	$a = 12,273(3)$ Å $\alpha = 107,299(7)^\circ$ $b = 17,037(5)$ Å $\beta = 108,473(8)^\circ$ $c = 18,588(5)$ Å $\gamma = 104,798(7)^\circ$
Zellvolumen	3246,8(16) Å ³
Z	2
Röntgenographische Dichte	1,212 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,946 mm ⁻¹
F(000)	1260
Messbereich	$2,72 < \Theta < 54,00$ $-15 \leq h \leq 15, -21 \leq k \leq 21, -21 \leq l \leq 21$
Gemessene Reflexe	44644
Unabhängige Reflexe / R_{int}	13727 / 0,4462
Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$ (N_0)	2786
Vollständigkeit bis Θ_{max}	96,8%
Anzahl der Parameter (N_p)	802
Restraints	45
GOF	0,650
Gütefaktor [$2\sigma(I)$]	$R1 = 0,088$
Gütefaktor aller Daten	$wR2 = 0,238$
max / min Differenzelektronendichte	0,736 / -0,486 e Å ⁻³

Tab. C.34.: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter Å ($10^{-20}m^{-2}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Y	0,79915(9)	0,84636(6)	0,66335(6)	0,0320(3)
Li1	0,8405(15)	1,0307(10)	0,7462(10)	0,043(5)
Li2	0,6379(16)	0,8407(10)	0,5092(11)	0,058(6)
Li3	0,5859(16)	0,7916(9)	0,6984(11)	0,049(5)
C11	0,7721(9)	0,9733(5)	0,6107(5)	0,031(2)
C12	0,8640(8)	0,9992(5)	0,5807(5)	0,031(2)
C13	0,8566(9)	1,0521(6)	0,5356(5)	0,039(3)
C14	0,7604(9)	1,0819(6)	0,5197(5)	0,030(2)
C15	0,6730(8)	1,0614(6)	0,5485(6)	0,037(3)
C16	0,6799(8)	1,0061(5)	0,5921(5)	0,030(2)
C21	0,9696(9)	0,9701(5)	0,6024(5)	0,032(2)
C22	0,9370(9)	0,8742(6)	0,5738(5)	0,032(2)
C23	1,0386(9)	0,8477(6)	0,6062(5)	0,037(3)
C24	1,1582(9)	0,9053(6)	0,6594(6)	0,038(3)
C25	1,1874(8)	0,9968(6)	0,6786(5)	0,034(2)
C26	1,0941(9)	1,0276(6)	0,6510(5)	0,031(2)
C31	0,5534(8)	0,7598(5)	0,5649(5)	0,026(2)
C32	0,5277(8)	0,6648(6)	0,5275(5)	0,029(2)
C33	0,4036(9)	0,6024(6)	0,4826(5)	0,038(3)
C34	0,3054(9)	0,6303(6)	0,4717(5)	0,037(3)
C35	0,3293(9)	0,7206(6)	0,5054(6)	0,042(3)
C36	0,4532(9)	0,7813(6)	0,5521(5)	0,031(2)
C41	0,6346(8)	0,6362(5)	0,5382(5)	0,026(2)
C42	0,7281(9)	0,6647(5)	0,6218(6)	0,035(3)
C43	0,8370(8)	0,6518(5)	0,6310(6)	0,031(2)
C44	0,8591(9)	0,6081(5)	0,5629(6)	0,036(3)
C45	0,7635(10)	0,5768(5)	0,4845(6)	0,041(3)
C46	0,6530(9)	0,5899(5)	0,4701(6)	0,031(2)

C51	0,7269(8)	0,9270(5)	0,7755(5)	0,032(2)
C52	0,8071(8)	0,9443(5)	0,8572(6)	0,029(2)
C53	0,8077(8)	0,9985(6)	0,9295(5)	0,031(2)
C54	0,7167(10)	1,0351(6)	0,9206(6)	0,046(3)
C55	0,6327(9)	1,0210(6)	0,8429(6)	0,048(3)
C56	0,6396(8)	0,9671(6)	0,7725(6)	0,035(3)
C61	0,8996(8)	0,8990(5)	0,8664(5)	0,028(2)
C62	0,9834(8)	0,9147(6)	0,8285(5)	0,032(2)
C63	1,0559(8)	0,8604(6)	0,8237(5)	0,038(3)
C64	1,0502(10)	0,7990(6)	0,8582(6)	0,045(3)
C65	0,9753(10)	0,7907(6)	0,8997(6)	0,048(3)
C66	0,8988(8)	0,8395(6)	0,9033(5)	0,032(2)
O71	0,8912(9)	1,1559(4)	0,7990(4)	0,096(3)
C72	0,9582(18)	1,2074(12)	0,8871(6)	0,042(7)
C73	0,890(2)	1,2702(14)	0,8921(12)	0,046(6)
C74	0,9083(18)	1,3011(9)	0,8265(10)	0,032(5)
C72A	0,892(3)	1,1921(13)	0,8794(10)	0,068(9)
C73A	0,965(3)	1,2910(14)	0,9103(16)	0,115(13)
C74A	1,006(2)	1,3010(16)	0,8435(11)	0,146(16)
C75	0,9102(11)	1,2201(6)	0,7651(6)	0,078(4)
O81	0,5273(6)	0,8205(4)	0,3998(4)	0,050(2)
C82	0,5622(11)	0,8686(7)	0,3522(6)	0,078(4)
C83	0,4874(11)	0,8104(7)	0,2663(7)	0,097(5)
C84	0,4349(12)	0,7203(7)	0,2625(7)	0,096(5)
C85	0,4223(9)	0,7408(6)	0,3413(6)	0,058(3)
O91	0,4547(6)	0,7549(4)	0,7274(4)	0,0466(19)
C92	0,3583(9)	0,6663(6)	0,6813(6)	0,053(3)
C93	0,3390(13)	0,6333(7)	0,7448(7)	0,104(5)
C94	0,4340(10)	0,7034(7)	0,8277(6)	0,070(4)
C95	0,4649(9)	0,7857(6)	0,8118(6)	0,047(3)

C.9. *Tris*(η^2 -2'-yl-2-(yl-methyl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl)-*tris*(tetrahydrofuran-O)-*tris*-*lithium-yttrium*(III) · 3 Toluol (**5a** · 3 Toluol)

C221	0,8098(8)	0,8110(6)	0,5210(5)	0,041(3)
H1	0,8004	0,7605	0,5377	0,049
H2	0,8044	0,7878	0,4639	0,049
C241	1,2589(8)	0,8742(6)	0,6877(6)	0,052(3)
C261	1,1335(8)	1,1299(5)	0,6795(6)	0,050(3)
C421	0,7018(9)	0,7112(5)	0,6933(6)	0,049(3)
H3	0,7848	0,7509	0,7394	0,059
H4	0,6674	0,664	0,71	0,059
C441	0,9786(9)	0,5975(6)	0,5791(6)	0,057(3)
C461	0,5594(8)	0,5555(6)	0,3805(5)	0,050(3)
C621	0,9862(8)	0,9819(6)	0,7920(5)	0,036(3)
H5	10.071	0,9595	0,7447	0,043
H6	10.599	10.361	0,8345	0,043
C641	1,1306(9)	0,7462(6)	0,8549(6)	0,060(3)
C661	0,8155(9)	0,8224(6)	0,9471(6)	0,059(3)
C101	0,5833(12)	0,8486(8)	1,0694(6)	0,052(3)
C102	0,4594(11)	0,8001(8)	1,0446(6)	0,057(3)
C103	0,4188(11)	0,7134(8)	1,0460(6)	0,062(4)
C104	0,5056(14)	0,6797(8)	1,0698(7)	0,072(4)
C105	0,6296(14)	0,7280(10)	1,0950(7)	0,089(5)
C106	0,6678(11)	0,8098(8)	1,0944(6)	0,061(3)
C107	0,6206(11)	0,9367(7)	1,0649(7)	0,087(4)
C201	0,7851(11)	0,5308(6)	0,8349(7)	0,052(3)
C202	0,6999(11)	0,5680(7)	0,8467(8)	0,058(3)
C203	0,6695(12)	0,5776(8)	0,9128(9)	0,086(4)
C204	0,7307(15)	0,5473(8)	0,9697(9)	0,092(5)
C205	0,8140(15)	0,5089(9)	0,9617(9)	0,095(6)
C206	0,8404(12)	0,5008(7)	0,8929(9)	0,090(5)
C207	0,8176(10)	0,5236(7)	0,7622(7)	0,089(4)
C301	0,1203(11)	0,3776(7)	0,6942(7)	0,048(3)

C302	0,1020(13)	0,4426(8)	0,7479(9)	0,076(4)
C303	0,2021(17)	0,5018(8)	0,8285(9)	0,090(6)
C304	0,3078(14)	0,4869(10)	0,8464(9)	0,087(5)
C305	0,3353(12)	0,4269(8)	0,7964(8)	0,065(4)
C306	0,2352(13)	0,3702(7)	0,7198(7)	0,061(4)
C307	0,0176(10)	0,3143(8)	0,6091(7)	0,098(5)

Tab. C.35.: Bindungslängen

Y – C221	2,586(9) Å	C44 – C441	1,471(12) Å
Y – C421	2,611(9) Å	C45 – C46	1,386(12) Å
Y – C621	2,618(8) Å	C46 – C461	1,516(11) Å
Y – C51	2,667(9) Å	C51 – C56	1,406(11) Å
Y – C11	2,677(8) Å	C51 – C52	1,415(11) Å
Y – C31	2,692(9) Å	C52 – C53	1,383(11) Å
Y – C22	2,775(8) Å	C52 – C61	1,521(11) Å
Y – C42	2,776(8) Å	C53 – C54	1,400(11) Å
Y – C62	2,832(8) Å	C54 – C55	1,389(11) Å
Y – Li2	2,877(17) Å	C55 – C56	1,400(11) Å
Y – Li1	2,882(15) Å	C61 – C66	1,383(11) Å
Y – Li3	2,888(17) Å	C61 – C62	1,434(11) Å
Li1 – O71	1,895(16) Å	C62 – C63	1,441(11) Å
Li1 – C11	2,188(17) Å	C62 – C621	1,493(11) Å
Li1 – C621	2,197(18) Å	C63 – C64	1,378(12) Å
Li1 – C51	2,271(18) Å	C64 – C65	1,381(12) Å
Li1 – C56	2,684(18) Å	C64 – C641	1,499(12) Å
Li1 – C16	2,749(19) Å	C65 – C66	1,408(12) Å
Li2 – O81	1,922(18) Å	C66 – C661	1,519(11) Å
Li2 – C31	2,202(17) Å	O71 – C75	1,422(8) Å
Li2 – C11	2,229(18) Å	O71 – C72A	1,431(8) Å

C.9. *Tris*(η^2 -2'-yl-2-(yl-methyl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl)-*tris*(tetrahydrofuran-O)-*tris*-*lithium-yttrium*(III) · 3 Toluol (**5a** · 3 Toluol)

Li2 – C221	2,25(2) Å	O71 – C72	1,433(8) Å
Li2 – C16	2,599(19) Å	C72 – C73	1,521(5) Å
Li2 – C36	2,69(2) Å	C73 – C74	1,520(5) Å
Li3 – O91	1,874(18) Å	C74 – C75	1,518(5) Å
Li3 – C51	2,189(16) Å	C72A – C73A	1,516(5) Å
Li3 – C421	2,215(19) Å	C73A – C74A	1,519(5) Å
Li3 – C31	2,252(19) Å	C74A – C75	1,515(5) Å
Li3 – C36	2,62(2) Å	O81 – C85	1,424(10) Å
Li3 – C56	2,691(16) Å	O81 – C82	1,460(10) Å
C11 – C16	1,379(11) Å	C82 – C83	1,429(12) Å
C11 – C12	1,438(11) Å	C83 – C84	1,476(13) Å
C12 – C13	1,401(11) Å	C84 – C85	1,470(12) Å
C12 – C21	1,484(11) Å	O91 – C92	1,445(10) Å
C13 – C14	1,384(11) Å	O91 – C95	1,451(10) Å
C14 – C15	1,357(11) Å	C92 – C93	1,507(12) Å
C15 – C16	1,416(11) Å	C93 – C94	1,489(13) Å
C21 – C26	1,395(11) Å	C94 – C95	1,498(11) Å
C21 – C22	1,458(11) Å	C101 – C102	1,376(13) Å
C22 – C23	1,447(11) Å	C101 – C106	1,398(13) Å
C22 – C221	1,449(11) Å	C101 – C107	1,490(13) Å
C23 – C24	1,364(11) Å	C102 – C103	1,445(13) Å
C24 – C25	1,411(11) Å	C103 – C104	1,351(14) Å
C24 – C241	1,474(11) Å	C104 – C105	1,376(15) Å
C25 – C26	1,395(11) Å	C105 – C106	1,357(14) Å
C26 – C261	1,553(10) Å	C201 – C206	1,387(14) Å
C31 – C36	1,341(10) Å	C201 – C202	1,395(14) Å
C31 – C32	1,460(11) Å	C201 – C207	1,505(13) Å
C32 – C33	1,410(11) Å	C202 – C203	1,372(14) Å
C32 – C41	1,489(11) Å	C203 – C204	1,403(16) Å
C33 – C34	1,383(11) Å	C204 – C205	1,370(17) Å

C34 – C35	1,387(11) Å	C205 – C206	1,393(17) Å
C35 – C36	1,400(11) Å	C301 – C302	1,373(13) Å
C41 – C46	1,398(11) Å	C301 – C306	1,390(13) Å
C41 – C42	1,451(11) Å	C301 – C307	1,510(13) Å
C42 – C43	1,376(11) Å	C302 – C303	1,440(16) Å
C42 – C421	1,507(12) Å	C303 – C304	1,343(17) Å
C43 – C44	1,410(11) Å	C304 – C305	1,353(16) Å
C44 – C45	1,386(12) Å	C305 – C306	1,392(13) Å

Tab. C.36.: Bindungswinkel

C221 – Y – C421	117,2(3)°	C35 – C36 – Li3	120,9(7)°
C221 – Y – C621	117,0(3)°	C31 – C36 – Li2	54,4(6)°
C421 – Y – C621	115,3(3)°	C35 – C36 – Li2	132,6(7)°
C221 – Y – C51	150,7(3)°	C55 – C54 – C53	121,9(9)°
C421 – Y – C51	80,9(3)°	C54 – C55 – C56	117,9(10)°
C621 – Y – C51	68,2(3)°	C55 – C56 – C51	124,1(9)°
C221 – Y – C11	69,6(3)°	C55 – C56 – Li1	117,5(7)°
C421 – Y – C11	149,2(3)°	C51 – C56 – Li1	57,8(6)°
C621 – Y – C11	82,5(2)°	C55 – C56 – Li3	134,2(7)°
C51 – Y – C11	83,3(3)°	C51 – C56 – Li3	54,2(6)°
C221 – Y – C31	81,9(3)°	Li1 – C56 – Li3	99,1(6)°
C421 – Y – C31	68,4(3)°	C66 – C61 – C62	119,9(9)°
C621 – Y – C31	150,6(3)°	C66 – C61 – C52	122,9(9)°
C51 – Y – C31	84,4(3)°	C62 – C61 – C52	117,0(8)°
C11 – Y – C31	83,9(3)°	C61 – C62 – C63	117,5(8)°
C221 – Y – C22	31,1(2)°	C61 – C62 – C621	119,0(8)°
C421 – Y – C22	134,2(3)°	C63 – C62 – C621	123,4(9)°
C621 – Y – C22	86,4(3)°	C61 – C62 – Y	96,8(5)°
C51 – Y – C22	144,2(3)°	C63 – C62 – Y	104,3(6)°

C.9. *Tris*(η^2 -2'-yl-2-(yl-methyl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl)-*tris*(tetrahydrofuran-O)-*tris*-lithium-yttrium(III) · 3 Toluol (**5a** · 3 Toluol)

C11 – Y – C22	68, 2(3)°	C621 – C62 – Y	66, 3(4)°
C31 – Y – C22	112, 3(3)°	C64 – C63 – C62	121, 4(9)°
C221 – Y – C42	86, 1(3)°	C63 – C64 – C65	119, 2(10)°
C421 – Y – C42	32, 3(2)°	C63 – C64 – C641	119, 9(11)°
C621 – Y – C42	130, 4(3)°	C65 – C64 – C641	120, 8(10)°
C51 – Y – C42	113, 0(3)°	C64 – C65 – C66	121, 6(10)°
C11 – Y – C42	146, 3(3)°	C61 – C66 – C65	120, 0(9)°
C31 – Y – C42	69, 4(3)°	C61 – C66 – C661	122, 4(9)°
C22 – Y – C42	102, 6(3)°	C65 – C66 – C661	117, 5(9)°
C221 – Y – C62	132, 9(3)°	C75 – O71 – C72A	112, 6(11)°
C421 – Y – C62	84, 7(3)°	C75 – O71 – C72	103, 9(10)°
C621 – Y – C62	31, 5(2)°	C72A – O71 – C72	29, 7(12)°
C51 – Y – C62	67, 8(3)°	C75 – O71 – Li1	128, 9(8)°
C11 – Y – C62	113, 3(3)°	C72A – O71 – Li1	117, 6(11)°
C31 – Y – C62	144, 1(3)°	C72 – O71 – Li1	124, 3(10)°
C22 – Y – C62	103, 4(3)°	O71 – C72 – C73	96, 0(12)°
C42 – Y – C62	100, 3(3)°	C62 – C621 – Li1	129, 0(8)°
C221 – Y – Li2	48, 3(4)°	C62 – C621 – Y	82, 2(5)°
C421 – Y – Li2	112, 5(4)°	Li1 – C621 – Y	72, 9(5)°
C621 – Y – Li2	129, 4(3)°	C102 – C101 – C106	117, 4(11)°
C51 – Y – Li2	104, 7(4)°	C102 – C101 – C107	119, 3(12)°
C11 – Y – Li2	47, 2(3)°	C106 – C101 – C107	123, 2(12)°
C31 – Y – Li2	46, 4(4)°	C101 – C102 – C103	121, 2(11)°
C22 – Y – Li2	71, 7(4)°	C104 – C103 – C102	118, 0(12)°
C42 – Y – Li2	99, 2(4)°	C103 – C104 – C105	121, 0(13)°
C62 – Y – Li2	160, 5(3)°	C106 – C105 – C104	120, 9(14)°
C221 – Y – Li1	112, 2(4)°	C105 – C106 – C101	121, 4(13)°
C421 – Y – Li1	128, 6(4)°	C206 – C201 – C202	117, 8(12)°
C621 – Y – Li1	46, 8(4)°	C206 – C201 – C207	120, 6(14)°
C51 – Y – Li1	48, 1(4)°	C202 – C201 – C207	121, 6(12)°

C11 – Y – Li1	46,2(4)°	C203 – C202 – C201	123,6(12)°
C31 – Y – Li1	106,6(4)°	C202 – C203 – C204	115,4(14)°
C22 – Y – Li1	96,1(4)°	C205 – C204 – C203	124,3(15)°
C42 – Y – Li1	160,9(4)°	C204 – C205 – C206	117,4(15)°
C62 – Y – Li1	71,6(4)°	C201 – C206 – C205	121,5(14)°
Li2 – Y – Li1	89,8(5)°	C302 – C301 – C306	118,8(11)°
C221 – Y – Li3	129,1(4)°	C302 – C301 – C307	121,0(13)°
C421 – Y – Li3	47,2(4)°	C306 – C301 – C307	120,2(11)°
C621 – Y – Li3	111,6(4)°	C301 – C302 – C303	119,4(13)°
C51 – Y – Li3	46,2(4)°	C304 – C303 – C302	116,1(14)°
C11 – Y – Li3	103,9(4)°	C303 – C304 – C305	128,2(16)°
C31 – Y – Li3	47,4(4)°	C304 – C305 – C306	113,5(14)°
C22 – Y – Li3	159,7(4)°	C301 – C306 – C305	123,7(12)°
C42 – Y – Li3	73,2(4)°	C421 – Li3 – Y	59,8(5)°
C62 – Y – Li3	96,9(4)°	C31 – Li3 – Y	61,7(5)°
Li2 – Y – Li3	89,2(5)°	C36 – Li3 – Y	86,3(5)°
Li1 – Y – Li3	90,3(4)°	C56 – Li3 – Y	85,2(4)°
O71 – Li1 – C11	116,1(8)°	C16 – C11 – C12	114,1(8)°
O71 – Li1 – C621	113,9(9)°	C16 – C11 – Li1	98,3(7)°
C11 – Li1 – C621	105,5(7)°	C12 – C11 – Li1	114,9(7)°
O71 – Li1 – C51	126,6(8)°	C16 – C11 – Li2	88,9(7)°
C11 – Li1 – C51	105,6(7)°	C12 – C11 – Li2	102,8(7)°
C621 – Li1 – C51	83,1(6)°	Li1 – C11 – Li2	134,0(7)°
O71 – Li1 – C56	103,4(7)°	C16 – C11 – Y	134,6(7)°
C11 – Li1 – C56	104,4(7)°	C12 – C11 – Y	110,0(6)°
C621 – Li1 – C56	113,4(7)°	Li1 – C11 – Y	71,9(5)°
C51 – Li1 – C56	31,6(3)°	Li2 – C11 – Y	71,1(5)°
O71 – Li1 – C16	97,4(7)°	C13 – C12 – C11	121,6(9)°
C11 – Li1 – C16	29,8(3)°	C13 – C12 – C21	121,6(9)°
C621 – Li1 – C16	135,3(7)°	C11 – C12 – C21	116,8(8)°

C.9. *Tris*(η^2 -2'-yl-2-(yl-methyl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl)-*tris*(tetrahydrofuran-O)-*tris*-*lithium-yttrium*(III) · 3 Toluol (**5a** · 3 Toluol)

C51 – Li1 – C16	103,7(7)°	C14 – C13 – C12	120,4(9)°
C56 – Li1 – C16	87,6(6)°	C15 – C14 – C13	120,5(9)°
O71 – Li1 – Y	171,1(8)°	C14 – C15 – C16	118,5(8)°
C11 – Li1 – Y	62,0(4)°	C11 – C16 – C15	124,9(9)°
C621 – Li1 – Y	60,3(4)°	C11 – C16 – Li2	59,1(6)°
C51 – Li1 – Y	61,0(4)°	C15 – C16 – Li2	117,9(7)°
C56 – Li1 – Y	85,4(5)°	C11 – C16 – Li1	52,0(6)°
C16 – Li1 – Y	84,2(4)°	C15 – C16 – Li1	133,5(7)°
O81 – Li2 – C31	114,3(8)°	Li2 – C16 – Li1	99,0(6)°
O81 – Li2 – C11	125,5(8)°	C26 – C21 – C22	119,1(9)°
C31 – Li2 – C11	108,2(8)°	C26 – C21 – C12	124,6(8)°
O81 – Li2 – C221	116,9(10)°	C22 – C21 – C12	116,2(8)°
C31 – Li2 – C221	102,0(7)°	C23 – C22 – C221	123,0(8)°
C11 – Li2 – C221	84,2(7)°	C23 – C22 – C21	115,2(9)°
O81 – Li2 – C16	100,6(7)°	C221 – C22 – C21	121,7(9)°
C31 – Li2 – C16	108,3(8)°	Li3 – C36 – Li2	99,3(6)°
C11 – Li2 – C16	32,1(4)°	C46 – C41 – C42	119,3(9)°
C221 – Li2 – C16	114,9(7)°	C46 – C41 – C32	121,8(8)°
O81 – Li2 – C36	94,4(7)°	C42 – C41 – C32	118,6(9)°
C31 – Li2 – C36	29,7(3)°	C43 – C42 – C41	118,3(9)°
C11 – Li2 – C36	107,6(8)°	C43 – C42 – C421	124,2(9)°
C221 – Li2 – C36	131,7(7)°	C41 – C42 – C421	117,4(9)°
C16 – Li2 – C36	92,1(7)°	C43 – C42 – Y	103,2(5)°
O81 – Li2 – Y	172,3(9)°	C41 – C42 – Y	96,3(5)°
C31 – Li2 – Y	62,4(5)°	C421 – C42 – Y	67,8(4)°
C11 – Li2 – Y	61,7(5)°	C42 – C43 – C44	123,0(9)°
C221 – Li2 – Y	59,1(5)°	C45 – C44 – C43	116,4(10)°
C16 – Li2 – Y	87,0(5)°	C45 – C44 – C441	124,6(10)°
C36 – Li2 – Y	85,1(5)°	C43 – C44 – C441	119,0(9)°
O91 – Li3 – C51	117,6(9)°	C44 – C45 – C46	123,9(10)°

O91 – Li3 – C421	117,4(8)°	C45 – C46 – C41	118,8(9)°
C51 – Li3 – C421	102,0(8)°	C45 – C46 – C461	118,0(9)°
O91 – Li3 – C31	121,7(9)°	C41 – C46 – C461	123,2(9)°
C51 – Li3 – C31	108,3(7)°	C56 – C51 – C52	113,8(9)°
C421 – Li3 – C31	83,7(7)°	C56 – C51 – Li3	94,4(7)°
O91 – Li3 – C36	97,7(7)°	C52 – C51 – Li3	116,9(7)°
C51 – Li3 – C36	109,5(7)°	C56 – C51 – Li1	90,6(7)°
C421 – Li3 – C36	112,9(8)°	C52 – C51 – Li1	103,2(7)°
C31 – Li3 – C36	30,8(3)°	Li3 – C51 – Li1	133,0(7)°
O91 – Li3 – C56	95,5(7)°	C56 – C51 – Y	133,7(6)°
C51 – Li3 – C56	31,4(3)°	C52 – C51 – Y	111,7(6)°
C421 – Li3 – C56	133,4(8)°	Li3 – C51 – Y	72,2(5)°
C31 – Li3 – C56	107,1(6)°	Li1 – C51 – Y	70,9(4)°
C36 – Li3 – C56	92,5(6)°	C53 – C52 – C51	125,2(8)°
O91 – Li3 – Y	176,0(9)°	C53 – C52 – C61	117,3(8)°
C51 – Li3 – Y	61,6(5)°	C51 – C52 – C61	117,4(8)°
C23 – C22 – Y	103,9(5)°	C52 – C53 – C54	117,0(8)°
C221 – C22 – Y	67,2(5)°	C74 – C73 – C72	98,7(13)°
C21 – C22 – Y	96,7(5)°	C75 – C74 – C73	103,0(12)°
C24 – C23 – C22	124,8(9)°	O71 – C72A – C73A	103,0(15)°
C23 – C24 – C25	117,6(9)°	C72A – C73A – C74A	105,6(19)°
C23 – C24 – C241	122,3(9)°	C75 – C74A – C73A	103,8(17)°
C25 – C24 – C241	119,5(9)°	O71 – C75 – C74A	99,7(14)°
C26 – C25 – C24	120,6(9)°	O71 – C75 – C74	103,5(9)°
C25 – C26 – C21	122,1(8)°	C74A – C75 – C74	44,0(14)°
C25 – C26 – C261	117,2(8)°	C85 – O81 – C82	106,5(7)°
C21 – C26 – C261	120,7(9)°	C85 – O81 – Li2	126,1(7)°
C36 – C31 – C32	115,8(8)°	C82 – O81 – Li2	123,8(7)°
C36 – C31 – Li2	95,9(8)°	C83 – C82 – O81	106,6(8)°
C32 – C31 – Li2	115,5(8)°	C82 – C83 – C84	106,8(9)°

C.9. *Tris*(η^2 -2'-yl-2-(yl-methyl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl)-*tris*(tetrahydrofuran-O)-*tris*-*lithium-yttrium*(III) · 3 Toluol (**5a** · 3 Toluol)

C36 – C31 – Li3	89, 8(7)°	C85 – C84 – C83	101, 4(9)°
C32 – C31 – Li3	105, 5(6)°	O81 – C85 – C84	105, 5(8)°
Li2 – C31 – Li3	130, 6(7)°	C92 – O91 – C95	107, 2(6)°
C36 – C31 – Y	135, 6(6)°	C92 – O91 – Li3	121, 7(7)°
C32 – C31 – Y	107, 9(6)°	C95 – O91 – Li3	124, 5(8)°
Li2 – C31 – Y	71, 2(5)°	O91 – C92 – C93	106, 5(8)°
Li3 – C31 – Y	70, 8(5)°	C94 – C93 – C92	106, 3(9)°
C33 – C32 – C31	119, 9(8)°	C93 – C94 – C95	103, 3(8)°
C33 – C32 – C41	121, 4(8)°	O91 – C95 – C94	104, 9(8)°
C31 – C32 – C41	118, 7(8)°	C22 – C221 – Li2	125, 6(8)°
C34 – C33 – C32	120, 6(9)°	C22 – C221 – Y	81, 6(5)°
C33 – C34 – C35	119, 7(9)°	Li2 – C221 – Y	72, 6(5)°
C34 – C35 – C36	118, 7(9)°	C42 – C421 – Li3	129, 3(8)°
C31 – C36 – C35	125, 2(9)°	C42 – C421 – Y	79, 9(5)°
C31 – C36 – Li3	59, 4(6)°	Li3 – C421 – Y	73, 0(5)°

C.10. Tris(η^2 -2'-yl-2-(yl-methyl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl)-tris(tetrahydrofuran-O-)tris-lithium-neodym(III) · 3 Toluol (5b · 3 Toluol)

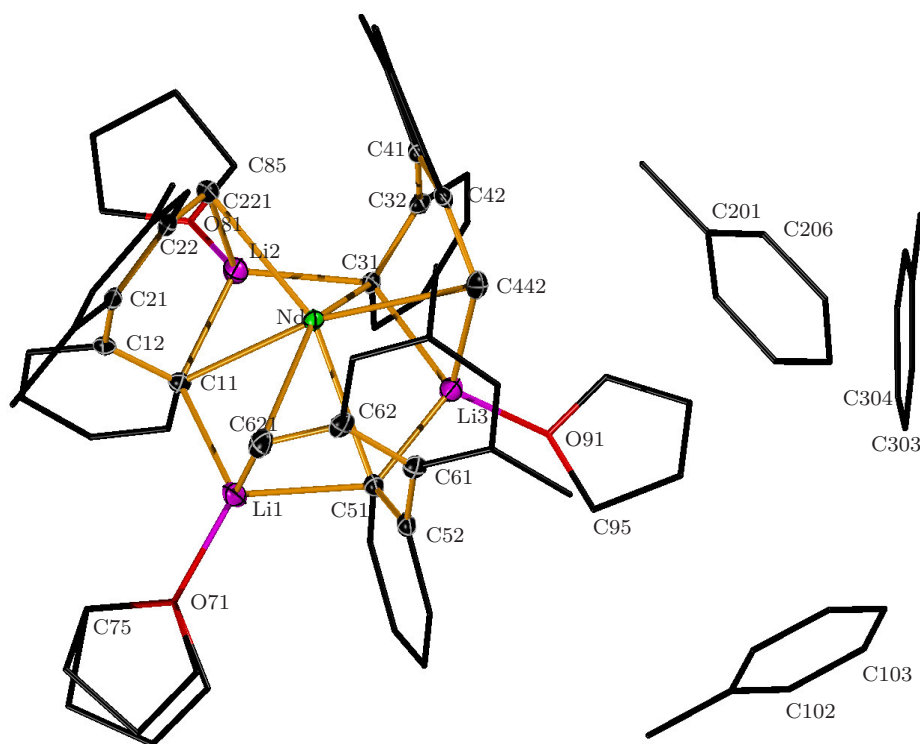


Abb. C.10.: Festkörperstruktur von $[\text{Li}_3(\text{thf})_3\text{Nd}(\text{Mph})] \cdot 3 \text{ Toluol}$. Die Ellipsoiden stellen die 30%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atomkerne dar, die Wasserstoffatome wurden entfernt. Ein fehlgeordnetes THF-Molekül mit Splitt-Positionen ($\text{sof} = 0,50$) und SADI- bzw. DFIX- Restraints verfeinert. Benzylische Wasserstoffatome frei verfeinert.

Tab. C.37.: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **5b** · 3 Toluol

Summenformel	$C_{78}H_{90}Li_3NdO_3$
Molmasse	1240,56 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Metrik	$a = 12,3023(4)$ Å $\alpha = 107,1980(10)^\circ$ $b = 17,0652(5)$ Å $\beta = 108,8710(10)^\circ$ $c = 18,6186(5)$ Å $\gamma = 104,3970(10)^\circ$
Zellvolumen	3267,04(17)X Å ³
Z	2
Röntgenographische Dichte	1,261 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,842 mm ⁻¹
F(000)	1302
Messbereich	$2,7 < \Theta < 55,64$ $-16 \leq h \leq 16, -22 \leq k \leq 22, -24 \leq l \leq 24$
Gemessene Reflexe	66503
Unabhängige Reflexe / R_{int}	15466 / 0,0773
Reflexe mit $l > 2 \sigma(I)$ (N_0)	11976
Vollständigkeit bis Θ_{max}	99,7 %
Anzahl der Parameter (N_p)	824
Restraints	9
GOF	0,920
Gütefaktor [$2\sigma(I)$]	$R1 = 0,039$
Gütefaktor aller Daten	$wR2 = 0,073$
max / min Differenzelektronendichte	0,878 / -0,669 e Å ⁻³

Tab. C.38.: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $\text{\AA}(10^{-20}m^{-2})$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Nd	0,808667(14)	0,843901(10)	0,665210(9)	0,01756(4)
Li1	0,8303(5)	1,0295(3)	0,7446(3)	0,0352(13)
Li2	0,6361(4)	0,8407(3)	0,5082(3)	0,0283(11)
Li3	0,5841(4)	0,7915(3)	0,6959(3)	0,0285(11)
C11	0,7740(2)	0,97345(17)	0,61069(15)	0,0198(6)
C12	0,8657(2)	1,00010(17)	0,58117(15)	0,0195(6)
C13	0,8577(3)	1,05240(17)	0,53650(16)	0,0237(6)
C14	0,7627(3)	1,08396(18)	0,52073(16)	0,0267(7)
C15	0,6740(3)	1,06285(17)	0,54974(16)	0,0255(6)
C16	0,6812(2)	1,00848(17)	0,59296(16)	0,0228(6)
C21	0,9697(2)	0,96761(17)	0,60060(15)	0,0193(6)
C22	0,9390(2)	0,87387(17)	0,57002(16)	0,0202(6)
C23	1,0333(3)	0,84434(19)	0,60217(16)	0,0248(6)
C24	1,1558(3)	0,9022(2)	0,65524(17)	0,0270(7)
C25	1,1841(3)	0,99229(19)	0,67827(17)	0,0268(7)
C26	1,0936(3)	1,02600(18)	0,65203(17)	0,0243(6)
C31	0,5560(2)	0,75740(17)	0,56315(15)	0,0190(6)
C32	0,5278(2)	0,66394(17)	0,52661(15)	0,0201(6)
C33	0,4055(2)	0,60182(18)	0,48167(16)	0,0244(6)
C34	0,3066(3)	0,62960(19)	0,46978(17)	0,0290(7)
C35	0,3284(3)	0,71856(19)	0,50308(17)	0,0274(7)
C36	0,4514(2)	0,78017(18)	0,54860(16)	0,0225(6)
C41	0,6358(2)	0,63558(17)	0,53863(16)	0,0199(6)
C42	0,7223(2)	0,66012(16)	0,62207(16)	0,0209(6)
C43	0,8356(3)	0,64902(18)	0,63339(17)	0,0259(6)
C44	0,8604(3)	0,60819(18)	0,56697(19)	0,0287(7)
C45	0,7697(3)	0,57792(18)	0,48732(18)	0,0286(7)
C46	0,6586(3)	0,59163(17)	0,47208(17)	0,0252(6)

C.10. *Tris*(η^2 -2'-yl-2-(yl-methyl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl)-*tris*(tetrahydrofuran-O-
)*tris*-lithium-neodym(III) · 3 Toluol (**5b** · 3 Toluol)

C51	0,7263(2)	0,92576(17)	0,77687(16)	0,0218(6)
C52	0,8081(2)	0,94247(17)	0,85919(16)	0,0219(6)
C53	0,8008(3)	0,99476(18)	0,92979(17)	0,0268(7)
C54	0,7095(3)	1,03042(19)	0,92132(18)	0,0347(8)
C55	0,6272(3)	1,01564(19)	0,84348(18)	0,0326(7)
C56	0,6368(3)	0,96399(18)	0,77338(17)	0,0262(6)
C61	0,9025(2)	0,90060(18)	0,86697(15)	0,0219(6)
C62	0,9892(2)	0,92178(18)	0,83262(15)	0,0241(6)
C63	1,0605(3)	0,8696(2)	0,82590(17)	0,0317(7)
C64	1,0589(3)	0,8054(2)	0,85750(18)	0,0335(7)
C65	0,9818(3)	0,79176(19)	0,89658(17)	0,0306(7)
C66	0,9037(2)	0,83824(19)	0,90161(16)	0,0261(6)
O71	0,8686(3)	1,15326(14)	0,79720(13)	0,0724(9)
C72	0,9324(11)	1,1977(7)	0,8872(3)	0,064(4)
C73	0,9007(9)	1,2786(6)	0,8943(5)	0,073(3)
C74	0,9225(9)	1,3040(4)	0,8273(4)	0,055(2)
C72A	0,8746(8)	1,1986(5)	0,8786(3)	0,042(3)
C73A	0,9813(9)	1,2865(6)	0,9138(5)	0,085(4)
C74A	1,0170(6)	1,2859(6)	0,8433(4)	0,074(3)
C75	0,9070(4)	1,2169(2)	0,7664(2)	0,0580(11)
O81	0,52803(18)	0,82279(13)	0,39966(11)	0,0331(5)
C82	0,5610(3)	0,8727(2)	0,35405(18)	0,0420(8)
C83	0,4875(4)	0,8148(3)	0,2651(2)	0,0806(15)
C84	0,4306(4)	0,7247(3)	0,2608(2)	0,0779(15)
C85	0,4220(3)	0,7431(2)	0,34210(18)	0,0403(8)
O91	0,45353(18)	0,75371(13)	0,72691(12)	0,0331(5)
C92	0,3595(3)	0,6652(2)	0,68171(19)	0,0386(8)
C93	0,3469(5)	0,6312(3)	0,7438(2)	0,104(2)
C94	0,4352(3)	0,7004(2)	0,8267(2)	0,0492(9)
C95	0,4675(3)	0,7837(2)	0,81138(18)	0,0342(7)

C221	0,8115(3)	0,81235(19)	0,51591(18)	0,0242(6)
H1	0,805(2)	0,7513(18)	0,4924(16)	0,029
H2	0,773(2)	0,8284(18)	0,4737(17)	0,030(8)
C241	1,2549(3)	0,8671(2)	0,6864(2)	0,0397(8)
C261	1,1310(3)	1,12547(18)	0,68251(19)	0,0371(8)
C421	0,7014(3)	0,70496(19)	0,69285(18)	0,0241(6)
H3	0,623(3)	0,6821(17)	0,6856(16)	0,025(8)
H4	0,758(2)	0,7097(17)	0,7445(17)	0,03
C441	0,9824(3)	0,5958(2)	0,5836(2)	0,0441(9)
C461	0,5662(3)	0,5610(2)	0,38230(17)	0,0397(8)
C621	0,9908(3)	0,9871(2)	0,79699(19)	0,0299(7)
H5	1,060(2)	1,0005(16)	0,7827(15)	0,020(7)
H6	0,985(2)	1,0345(17)	0,8266(16)	0,020(8)
C641	1,1412(3)	0,7534(2)	0,8506(2)	0,0518(10)
C661	0,8186(3)	0,8165(2)	0,9419(2)	0,0400(8)
C101	0,5750(3)	0,8450(2)	1,06429(19)	0,0431(9)
C102	0,4518(3)	0,7970(2)	1,04377(19)	0,0442(9)
C103	0,4161(3)	0,7154(2)	1,0459(2)	0,0494(10)
C104	0,5018(4)	0,6792(2)	1,0695(2)	0,0572(11)
C105	0,6247(4)	0,7258(3)	1,0906(2)	0,0594(11)
C106	0,6602(3)	0,8073(3)	1,0880(2)	0,0511(10)
C107	0,6138(4)	0,9343(2)	1,0615(2)	0,0687(12)
C201	0,7866(3)	0,5259(2)	0,8348(2)	0,0467(9)
C202	0,7026(3)	0,5630(2)	0,8454(2)	0,0523(10)
C203	0,6729(4)	0,5723(3)	0,9122(3)	0,0660(12)
C204	0,7275(5)	0,5430(3)	0,9692(3)	0,0822(16)
C205	0,8104(5)	0,5041(3)	0,9600(3)	0,0827(16)
C206	0,8409(4)	0,4964(2)	0,8938(3)	0,0671(12)
C207	0,8164(4)	0,5174(3)	0,7620(3)	0,0769(13)
C301	0,1174(3)	0,3772(2)	0,6944(2)	0,0425(8)

C.10. *Tris*(η^2 -2'-yl-2-(yl-methyl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl)-*tris*(tetrahydrofuran-O-
)*tris*-lithium-neodym(III) · 3 Toluol (**5b** · 3 Toluol)

C302	0,1027(4)	0,4447(3)	0,7480(3)	0,0674(12)
C303	0,1977(6)	0,5020(3)	0,8256(3)	0,0875(19)
C304	0,3094(6)	0,4916(3)	0,8489(3)	0,0894(19)
C305	0,3265(4)	0,4262(3)	0,7970(3)	0,0699(13)
C306	0,2303(3)	0,3691(2)	0,7207(2)	0,0497(9)
C307	0,0151(3)	0,3137(3)	0,6103(2)	0,0758(13)

Tab. C.39.: Bindungslängen

Li3 – O91	1,907(5) Å	O81 – C82	1,445(3) Å
Li3 – C51	2,200(5) Å	C82 – C83	1,468(4) Å
Li3 – C31	2,250(5) Å	C83 – C84	1,489(5) Å
Li3 – C421	2,308(6) Å	C84 – C85	1,497(4) Å
Li3 – C36	2,618(5) Å	O91 – C95	1,439(3) Å
Li3 – C56	2,665(6) Å	O91 – C92	1,441(3) Å
Li3 – H3	2,01(3) Å	C92 – C93	1,471(4) Å
C11 – C16	1,408(4) Å	C93 – C94	1,468(5) Å
C11 – C12	1,440(3) Å	C94 – C95	1,514(4) Å
C12 – C13	1,388(4) Å	C221 – H1	0,97(3) Å
C12 – C21	1,499(4) Å	C221 – H2	0,93(3) Å
C13 – C14	1,389(4) Å	C421 – H3	0,90(3) Å
C14 – C15	1,383(4) Å	C421 – H4	0,95(3) Å
C15 – C16	1,397(4) Å	C621 – H5	0,97(2) Å
C21 – C26	1,403(4) Å	C621 – H6	0,87(3) Å
C21 – C22	1,431(4) Å	C101 – C106	1,383(5) Å
C22 – C23	1,407(4) Å	C101 – C102	1,392(4) Å
C22 – C221	1,453(4) Å	C101 – C107	1,501(5) Å
C23 – C24	1,393(4) Å	C102 – C103	1,369(5) Å
C24 – C25	1,385(4) Å	C103 – C104	1,367(5) Å
C24 – C241	1,514(4) Å	C104 – C105	1,382(5) Å

C25 – C26	1,394(4) Å	C105 – C106	1,369(5) Å
C26 – C261	1,513(4) Å	C201 – C202	1,375(5) Å
C31 – C36	1,402(3) Å	C201 – C206	1,389(5) Å
C31 – C32	1,435(3) Å	C201 – C207	1,491(5) Å
C32 – C33	1,398(3) Å	C202 – C203	1,384(5) Å
C32 – C41	1,497(4) Å	C203 – C204	1,359(6) Å
C33 – C34	1,390(4) Å	C204 – C205	1,375(6) Å
C34 – C35	1,376(4) Å	C205 – C206	1,380(6) Å
C35 – C36	1,402(4) Å	C301 – C306	1,373(5) Å
C41 – C46	1,399(4) Å	C301 – C302	1,377(5) Å
C41 – C42	1,430(4) Å	C301 – C307	1,501(5) Å
C42 – C43	1,409(4) Å	C302 – C303	1,383(6) Å
C42 – C421	1,453(4) Å	C303 – C304	1,375(7) Å
C43 – C44	1,396(4) Å	C304 – C305	1,353(6) Å
C44 – C45	1,379(4) Å	C305 – C306	1,375(5) Å
C45 – C46	1,396(4) Å		

Tab. C.40.: Bindungswinkel

C621 – Nd – C221	118, 14(9)°	Li2 – C31 – Li3	129, 6(2)°
C621 – Nd – C421	117, 62(9)°	C36 – C31 – Nd	136, 20(19)°
C221 – Nd – C421	118, 24(9)°	C32 – C31 – Nd	108, 68(17)°
C621 – Nd – C11	80, 76(9)°	Li2 – C31 – Nd	72, 60(14)°
C221 – Nd – C11	67, 59(8)°	Li3 – C31 – Nd	71, 79(14)°
C421 – Nd – C11	145, 79(9)°	C33 – C32 – C31	121, 9(2)°
C621 – Nd – C51	67, 28(9)°	C33 – C32 – C41	121, 2(2)°
C221 – Nd – C51	146, 20(9)°	C31 – C32 – C41	116, 9(2)°
C421 – Nd – C51	80, 27(8)°	C34 – C33 – C32	120, 3(3)°
C11 – Nd – C51	81, 49(7)°	C35 – C34 – C33	120, 1(3)°
C621 – Nd – C31	147, 00(9)°	C34 – C35 – C36	119, 0(3)°

C.10. *Tris*(η^2 -2'-yl-2-(yl-methyl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl)-*tris*(tetrahydrofuran-O-
)*tris*-lithium-neodym(III) · 3 Toluol (**5b** · 3 Toluol)

C221 – Nd – C31	80, 13(8)°	C31 – C36 – C35	124, 2(3)°
C421 – Nd – C31	67, 06(8)°	C31 – C36 – Li3	59, 21(17)°
C11 – Nd – C31	82, 05(7)°	C35 – C36 – Li3	119, 5(2)°
C51 – Nd – C31	82, 47(8)°	C31 – C36 – Li2	55, 10(17)°
C621 – Nd – C42	135, 11(9)°	C35 – C36 – Li2	134, 3(2)°
C221 – Nd – C42	89, 11(8)°	Li3 – C36 – Li2	98, 99(17)°
C421 – Nd – C42	30, 51(8)°	C46 – C41 – C42	119, 6(2)°
C11 – Nd – C42	144, 12(8)°	C46 – C41 – C32	122, 5(2)°
C51 – Nd – C42	110, 19(7)°	C42 – C41 – C32	117, 8(2)°
C31 – Nd – C42	66, 81(8)°	C43 – C42 – C41	117, 3(2)°
C621 – Nd – C22	88, 82(9)°	C43 – C42 – C421	121, 0(3)°
C221 – Nd – C22	30, 50(8)°	C41 – C42 – C421	121, 3(2)°
C421 – Nd – C22	136, 22(8)°	C43 – C42 – Nd	98, 20(16)°
C11 – Nd – C22	67, 20(8)°	C41 – C42 – Nd	95, 72(16)°
C51 – Nd – C22	143, 49(8)°	C421 – C42 – Nd	70, 05(15)°
C31 – Nd – C22	109, 98(7)°	C44 – C43 – C42	122, 7(3)°
C42 – Nd – C22	106, 21(8)°	C45 – C44 – C43	118, 0(3)°
C621 – Nd – C62	30, 46(9)°	C45 – C44 – C441	122, 0(3)°
C221 – Nd – C62	135, 99(8)°	C43 – C44 – C441	120, 0(3)°
C421 – Nd – C62	88, 41(8)°	C44 – C45 – C46	121, 9(3)°
C11 – Nd – C62	110, 46(8)°	C61 – C62 – Nd	95, 56(16)°
C51 – Nd – C62	66, 89(8)°	C621 – C62 – Nd	69, 04(16)°
C31 – Nd – C62	143, 83(7)°	C64 – C63 – C62	123, 1(3)°
C42 – Nd – C62	105, 25(8)°	C65 – C64 – C63	118, 1(3)°
C22 – Nd – C62	106, 11(8)°	C65 – C64 – C641	121, 4(3)°
O71 – Li1 – C11	117, 0(3)°	C63 – C64 – C641	120, 5(3)°
O71 – Li1 – C51	124, 1(3)°	C64 – C65 – C66	121, 7(3)°
C11 – Li1 – C51	108, 4(2)°	C65 – C66 – C61	120, 0(3)°
O71 – Li1 – C621	113, 9(3)°	C65 – C66 – C661	118, 3(3)°
C11 – Li1 – C621	104, 0(2)°	C61 – C66 – C661	121, 7(3)°

C51 – Li1 – C621	82,9(2)°	C75 – O71 – C72	106,5(6)°
O71 – Li1 – C56	100,4(2)°	C75 – O71 – C72A	109,2(4)°
C11 – Li1 – C56	108,6(2)°	C72 – O71 – C72A	27,2(5)°
C51 – Li1 – C56	31,94(11)°	C75 – O71 – Li1	125,2(2)°
C621 – Li1 – C56	113,2(2)°	C72 – O71 – Li1	119,1(5)°
O71 – Li1 – C16	95,7(2)°	C72A – O71 – Li1	125,4(4)°
C11 – Li1 – C16	31,59(11)°	O71 – C72 – C73	96,1(6)°
C51 – Li1 – C16	107,8(2)°	C72 – C73 – C74	105,3(7)°
C621 – Li1 – C16	135,6(2)°	C75 – C74 – C73	101,7(5)°
C56 – Li1 – C16	91,60(19)°	O71 – C72A – C73A	102,9(6)°
O71 – Li1 – H6	93,8(8)°	C74A – C73A – C72A	104,9(6)°
C11 – Li1 – H6	123,2(8)°	C75 – C74A – C73A	105,2(5)°
C51 – Li1 – H6	86,9(8)°	O71 – C75 – C74A	99,9(4)°
C621 – Li1 – H6	21,9(7)°	O71 – C75 – C74	105,7(3)°
C56 – Li1 – H6	111,0(8)°	C74A – C75 – C74	49,1(4)°
C16 – Li1 – H6	153,4(8)°	C85 – O81 – C82	108,4(2)°
Nd – Li1 – H6	80,4(8)°	C85 – O81 – Li2	124,4(2)°
O81 – Li2 – C31	115,8(2)°	C82 – O81 – Li2	124,5(2)°
O81 – Li2 – C11	125,0(3)°	O81 – C82 – C83	107,2(3)°
C31 – Li2 – C11	109,0(2)°	C82 – C83 – C84	105,7(3)°
O81 – Li2 – C221	114,4(2)°	C83 – C84 – C85	103,5(3)°
C31 – Li2 – C221	102,7(2)°	O81 – C85 – C84	104,4(3)°
C11 – Li2 – C221	83,40(19)°	C13 – C12 – C21	121,8(2)°
O81 – Li2 – C16	100,5(2)°	C11 – C12 – C21	116,4(2)°
C31 – Li2 – C16	110,0(2)°	C12 – C13 – C14	121,2(2)°
C11 – Li2 – C16	32,23(11)°	C15 – C14 – C13	119,6(3)°
C221 – Li2 – C16	113,9(2)°	C14 – C15 – C16	118,8(3)°
O81 – Li2 – C36	94,6(2)°	C15 – C16 – C11	124,9(2)°
C31 – Li2 – C36	31,45(11)°	C15 – C16 – Li2	117,6(2)°
C11 – Li2 – C36	109,07(19)°	C11 – C16 – Li2	58,73(17)°

C.10. *Tris*(η^2 -2'-yl-2-(yl-methyl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl)-*tris*(tetrahydrofuran-O-
)*tris*-lithium-neodym(III) · 3 Toluol (**5b** · 3 Toluol)

C221 – Li2 – C36	134, 1(2)°	C15 – C16 – Li1	135, 0(2)°
C16 – Li2 – C36	93, 26(17)°	C11 – C16 – Li1	54, 20(18)°
O81 – Li2 – Nd	171, 5(2)°	Li2 – C16 – Li1	99, 33(17)°
C31 – Li2 – Nd	62, 56(13)°	C26 – C21 – C22	119, 8(2)°
C11 – Li2 – Nd	61, 76(13)°	C26 – C21 – C12	121, 9(2)°
C221 – Li2 – Nd	59, 46(13)°	C22 – C21 – C12	118, 2(2)°
C16 – Li2 – Nd	87, 66(15)°	C23 – C22 – C21	117, 4(2)°
C36 – Li2 – Nd	87, 08(14)°	C23 – C22 – C221	121, 6(3)°
O81 – Li2 – H2	92, 7(8)°	C21 – C22 – C221	120, 6(2)°
C31 – Li2 – H2	123, 2(8)°	C23 – C22 – Nd	98, 65(16)°
C11 – Li2 – H2	88, 0(8)°	C21 – C22 – Nd	95, 72(15)°
C221 – Li2 – H2	23, 8(8)°	C221 – C22 – Nd	69, 67(14)°
C16 – Li2 – H2	111, 5(8)°	C24 – C23 – C22	122, 6(3)°
C36 – Li2 – H2	152, 5(8)°	C25 – C24 – C23	118, 2(3)°
Nd – Li2 – H2	82, 2(8)°	C25 – C24 – C241	121, 1(3)°
O91 – Li3 – C51	116, 4(2)°	C23 – C24 – C241	120, 8(3)°
O91 – Li3 – C31	123, 7(3)°	C24 – C25 – C26	121, 9(3)°
C51 – Li3 – C31	110, 3(2)°	C25 – C26 – C21	119, 6(3)°
O91 – Li3 – C421	114, 3(2)°	C25 – C26 – C261	118, 8(3)°
C51 – Li3 – C421	102, 5(2)°	C21 – C26 – C261	121, 5(3)°
C31 – Li3 – C421	82, 93(18)°	C36 – C31 – C32	114, 4(2)°
O91 – Li3 – C36	99, 1(2)°	C36 – C31 – Li2	93, 5(2)°
C51 – Li3 – C36	111, 7(2)°	C32 – C31 – Li2	118, 2(2)°
C31 – Li3 – C36	32, 36(11)°	C36 – C31 – Li3	88, 4(2)°
C421 – Li3 – C36	113, 4(2)°	C45 – C46 – C41	120, 0(3)°
O91 – Li3 – C56	94, 8(2)°	C45 – C46 – C461	118, 8(2)°
C51 – Li3 – C56	31, 82(11)°	C41 – C46 – C461	121, 2(3)°
C31 – Li3 – C56	110, 3(2)°	C56 – C51 – C52	114, 4(2)°
C421 – Li3 – C56	134, 3(2)°	C56 – C51 – Li3	92, 6(2)°
C36 – Li3 – C56	94, 55(18)°	C52 – C51 – Li3	118, 6(2)°

O91 – Li3 – Nd	172,1(3)°	C56 – C51 – Li1	89,6(2)°
C51 – Li3 – Nd	62,51(13)°	C52 – C51 – Li1	105,3(2)°
C31 – Li3 – Nd	62,30(12)°	Li3 – C51 – Li1	130,3(2)°
C421 – Li3 – Nd	59,61(13)°	C56 – C51 – Nd	135,70(19)°
C36 – Li3 – Nd	88,38(14)°	C52 – C51 – Nd	109,25(18)°
C56 – Li3 – Nd	87,26(14)°	Li3 – C51 – Nd	72,61(14)°
O91 – Li3 – H3	93,7(8)°	Li1 – C51 – Nd	71,69(14)°
C51 – Li3 – H3	122,2(8)°	C53 – C52 – C51	122,1(3)°
C31 – Li3 – H3	86,7(7)°	C53 – C52 – C61	120,9(2)°
C421 – Li3 – H3	22,6(7)°	C51 – C52 – C61	117,0(2)°
C36 – Li3 – H3	110,4(8)°	C54 – C53 – C52	120,1(3)°
C56 – Li3 – H3	152,0(8)°	C55 – C54 – C53	120,3(3)°
Nd – Li3 – H3	81,1(8)°	C54 – C55 – C56	118,8(3)°
C16 – C11 – C12	113,7(2)°	C55 – C56 – C51	124,2(3)°
C16 – C11 – Li1	94,2(2)°	C55 – C56 – Li1	118,9(2)°
C12 – C11 – Li1	117,8(2)°	C51 – C56 – Li1	58,50(18)°
C16 – C11 – Li2	89,0(2)°	C55 – C56 – Li3	134,4(2)°
C12 – C11 – Li2	104,0(2)°	C51 – C56 – Li3	55,57(18)°
Li1 – C11 – Li2	132,2(2)°	Li1 – C56 – Li3	99,18(17)°
C16 – C11 – Nd	136,30(18)°	C66 – C61 – C62	119,5(3)°
C12 – C11 – Nd	109,11(17)°	C66 – C61 – C52	122,3(2)°
Li1 – C11 – Nd	72,99(15)°	C62 – C61 – C52	118,1(2)°
Li2 – C11 – Nd	72,16(14)°	C63 – C62 – C61	117,2(3)°
C13 – C12 – C11	121,9(2)°	C63 – C62 – C621	121,7(3)°
C32 – C31 – Li3	106,3(2)°	C61 – C62 – C621	120,6(3)°
C63 – C62 – Nd	99,44(17)°		

**C.11. *Tris*(η^2 -2'-yl-2-(yl-methyl)-4,6-dimethyl-1,1'-
biphenyl)-*tris*(tetrahydrofuran-O-)*tris*-lithium-
erbium(III) · 3 Toluol (**5c** · 3 Toluol)**

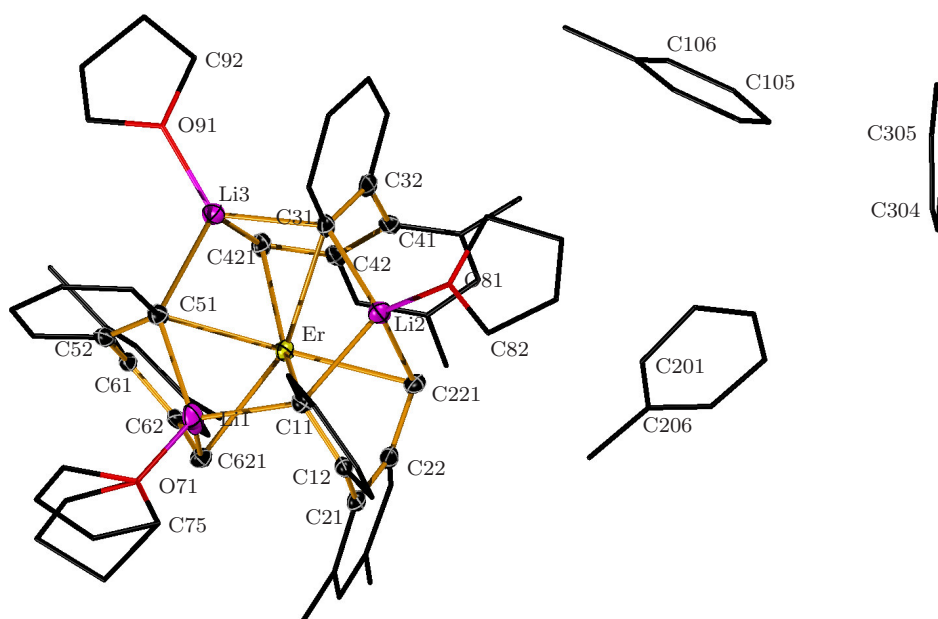


Abb. C.11.: Festkörperstruktur von $[\text{Li}_3(\text{thf})_3\text{Er}(\text{Mph})] \cdot 3 \text{ Toluol}$. Die Ellipsoiden stellen die 30%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atomkerne dar, die Wasserstoffatome wurden entfernt. Ein fehlgeordnetes THF-Molekül mit Splitt-Positionen ($\text{sof} = 0,67/0,33$) und SADI-Restraints verfeinert. Benzylische Wasserstoffatome teilweise frei verfeinert.

Tab. C.41.: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **5c**

Summenformel	$C_{78}H_{90}ErLi_3O_3$
Molmasse	1263,58 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Metrik	$a = 12,2844(15)$ Å $\alpha = 116,650(6)^\circ$ $b = 17,072(2)$ Å $\beta = 96,180(6)^\circ$ $c = 18,619(4)$ Å $\gamma = 104,764(4)^\circ$
Zellvolumen	3261,8(8) Å ³
Z	2
Röntgenographische Dichte	1,287 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	1,334 mm ⁻¹
F(000)	1318
Messbereich	$3,72 < \Theta < 57,76$ $-16 \leq h \leq 16, -23 \leq k \leq 23, -24 \leq l \leq 25$
Gemessene Reflexe	61230
Unabhängige Reflexe / R_{int}	16856 / 0,1359
Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$ (N_0)	10347
Vollständigkeit bis Θ_{max}	98,3%
Anzahl der Parameter (N_p)	817
Restraints	6
GOF	0,944
Gütefaktor [$2\sigma(I)$]	$R1 = 0,058$
Gütefaktor aller Daten	$wR2 = 0,147$
max / min Differenzelektronendichte	4,238 / -1,875 e Å ⁻³

Tab. C.42.: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter Å ($10^{-20}m^{-2}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Er	0,86565(2)	0,816064(17)	0,663345(16)	0,02550(8)
Li1	0,9059(11)	0,7138(7)	0,7442(6)	0,042(3)
Li2	0,8737(9)	0,6672(7)	0,5075(6)	0,037(2)
Li3	1,1137(9)	0,9046(7)	0,6978(6)	0,035(2)
C11	0,8382(5)	0,6374(3)	0,6103(3)	0,0252(11)
C12	0,7171(5)	0,5823(4)	0,5817(3)	0,0248(11)
C13	0,6788(5)	0,4847(4)	0,5359(3)	0,0299(12)
C14	0,7579(5)	0,4379(4)	0,5200(3)	0,0310(13)
C15	0,8763(5)	0,4887(4)	0,5492(3)	0,0338(13)
C16	0,9137(5)	0,5856(4)	0,5927(3)	0,0287(12)
C21	0,6326(5)	0,6338(3)	0,6031(3)	0,0250(11)
C22	0,6346(5)	0,7005(4)	0,5758(3)	0,0278(12)
C23	0,5689(5)	0,7597(4)	0,6071(3)	0,0287(12)
C24	0,4977(5)	0,7506(4)	0,6585(4)	0,0337(13)
C25	0,4911(5)	0,6804(4)	0,6784(3)	0,0312(12)
C26	0,5563(5)	0,6221(4)	0,6517(3)	0,0290(12)
C31	1,0092(5)	0,8057(3)	0,5651(3)	0,0258(11)
C32	1,0005(5)	0,8622(3)	0,5272(3)	0,0268(12)
C33	1,0785(5)	0,8796(4)	0,4829(3)	0,0312(13)
C34	1,1664(5)	0,8408(4)	0,4713(4)	0,0356(13)
C35	1,1783(5)	0,7857(4)	0,5058(4)	0,0343(13)
C36	1,0996(5)	0,7689(4)	0,5511(3)	0,0290(12)
C41	0,9029(5)	0,9010(3)	0,5382(3)	0,0249(11)
C42	0,8955(5)	0,9555(3)	0,6207(3)	0,0267(12)
C43	0,7932(5)	0,9784(4)	0,6306(4)	0,0322(13)
C44	0,7056(5)	0,9545(4)	0,5631(4)	0,0340(13)
C45	0,7190(5)	0,9079(4)	0,4837(4)	0,0339(13)
C46	0,8169(5)	0,8809(4)	0,4700(3)	0,0298(12)

C51	1,0479(5)	0,8470(4)	0,7751(3)	0,0280(12)
C52	1,0484(5)	0,9136(4)	0,8574(3)	0,0279(12)
C53	1,1234(5)	0,9298(4)	0,9285(3)	0,0322(13)
C54	1,2049(6)	0,8840(4)	0,9210(4)	0,0409(15)
C55	1,2079(6)	0,8207(4)	0,8430(4)	0,0391(14)
C56	1,1319(5)	0,8036(4)	0,7731(3)	0,0328(13)
C61	0,9653(5)	0,9657(3)	0,8649(3)	0,0241(11)
C62	0,8457(5)	0,9147(4)	0,8281(3)	0,0291(12)
C63	0,7685(5)	0,9635(4)	0,8231(4)	0,0372(14)
C64	0,8084(6)	1,0605(4)	0,8594(4)	0,0383(14)
C65	0,9254(6)	1,1087(4)	0,8996(3)	0,0366(14)
C66	1,0039(5)	1,0636(4)	0,9031(3)	0,0310(13)
O71	0,9031(6)	0,6431(3)	0,8002(3)	0,082(2)
C72	0,9384(12)	0,6835(9)	0,8886(4)	0,050(4)
C73	0,9974(12)	0,6204(10)	0,8939(8)	0,065(4)
C74	0,9135(12)	0,5238(8)	0,8256(7)	0,057(3)
C72A	0,9910(16)	0,6814(19)	0,8753(10)	0,056(8)
C74A	0,829(3)	0,551(2)	0,8437(10)	0,114(13)
C75	0,8551(8)	0,5449(4)	0,7661(4)	0,067(2)
O81	0,8723(4)	0,5799(3)	0,4003(2)	0,0415(10)
C82	0,7933(7)	0,4845(4)	0,3538(4)	0,0516(18)
C83	0,7785(9)	0,4553(6)	0,2657(4)	0,086(3)
C84	0,8265(8)	0,5453(6)	0,2642(5)	0,079(3)
C85	0,9212(7)	0,6038(5)	0,3433(4)	0,0511(18)
O91	1,2747(4)	0,9735(3)	0,7289(3)	0,0406(10)
C92	1,3242(6)	1,0157(4)	0,6826(4)	0,0435(15)
C93	1,4042(9)	1,1107(6)	0,7432(5)	0,091(3)
C94	1,3944(7)	1,1242(5)	0,8282(5)	0,060(2)
C95	1,3464(6)	1,0258(4)	0,8126(4)	0,0423(15)
C221	0,7106(5)	0,7143(4)	0,5234(3)	0,0314(12)

C.11. *Tris*(η^2 -2'-yl-2-(yl-methyl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl)-*tris*(tetrahydrofuran-O-
)*tris*-lithium-erbium(III) · 3 Toluol (**5c** · 3 Toluol)

C241	0,4270(6)	0,8137(4)	0,6888(4)	0,0456(16)
C261	0,5468(6)	0,5494(4)	0,6780(4)	0,0431(16)
C421	0,9852(5)	0,9802(4)	0,6934(3)	0,0288(12)
C441	0,5989(6)	0,9822(5)	0,5777(4)	0,0488(17)
C461	0,8250(6)	0,8279(4)	0,3815(4)	0,0426(15)
C621	0,8012(6)	0,8122(4)	0,7883(4)	0,0348(14)
C641	0,7239(7)	1,1105(5)	0,8552(4)	0,056(2)
C661	1,1312(5)	1,1237(4)	0,9483(4)	0,0434(15)
C101	0,9510(7)	0,6978(5)	0,1659(4)	0,0504(18)
C102	0,8555(7)	0,7227(5)	0,1535(5)	0,0567(19)
C103	0,7585(8)	0,6635(6)	0,0856(5)	0,065(2)
C104	0,7574(10)	0,5776(7)	0,0301(6)	0,084(3)
C105	0,8538(11)	0,5502(6)	0,0394(6)	0,092(4)
C106	0,9490(9)	0,6097(6)	0,1068(5)	0,070(3)
C107	1,0530(8)	0,7635(6)	0,2397(5)	0,076(3)
C201	0,4259(6)	0,6843(4)	0,3078(4)	0,0475(17)
C202	0,3540(7)	0,6947(6)	0,2530(6)	0,071(3)
C203	0,3716(10)	0,6736(6)	0,1747(6)	0,095(4)
C204	0,4642(10)	0,6417(6)	0,1534(6)	0,085(3)
C205	0,5455(7)	0,6267(5)	0,1999(4)	0,060(2)
C206	0,5143(7)	0,6517(5)	0,2814(5)	0,0538(19)
C207	0,4094(8)	0,7059(6)	0,3925(5)	0,079(3)
C301	0,5124(6)	0,7792(5)	-0,0688(4)	0,0489(17)
C302	0,4131(7)	0,7529(5)	-0,0443(4)	0,0558(19)
C303	0,3738(7)	0,6686(6)	-0,0459(4)	0,065(2)
C304	0,4337(8)	0,6083(6)	-0,0709(5)	0,064(2)
C305	0,5341(8)	0,6314(6)	-0,0953(5)	0,067(2)
C306	0,5720(7)	0,7161(6)	-0,0945(5)	0,062(2)
C307	0,5570(8)	0,8693(6)	-0,0675(5)	0,078(3)

Tab. C.43.: Bindungslängen

Er – C621	2,558(6) Å	C46 – C461	1,512(8) Å
Er – C221	2,573(5) Å	C51 – C56	1,410(7) Å
Er – C421	2,576(6) Å	C51 – C52	1,439(7) Å
Er – C51	2,652(5) Å	C52 – C53	1,399(7) Å
Er – C31	2,655(5) Å	C52 – C61	1,495(7) Å
Er – C11	2,663(5) Å	C53 – C54	1,401(8) Å
Er – C42	2,783(5) Å	C54 – C55	1,380(8) Å
Er – C22	2,805(5) Å	C55 – C56	1,382(8) Å
Er – C62	2,836(5) Å	C61 – C62	1,408(7) Å
Li1 – O71	1,914(10) Å	C61 – C66	1,408(7) Å
Li1 – C11	2,166(11) Å	C62 – C63	1,434(8) Å
Li1 – C51	2,265(12) Å	C62 – C621	1,472(7) Å
Li1 – C621	2,289(13) Å	C63 – C64	1,396(8) Å
Li1 – C56	2,667(13) Å	C64 – C65	1,385(9) Å
Li1 – C16	2,717(11) Å	C64 – C641	1,518(8) Å
Li2 – O81	1,875(11) Å	C65 – C66	1,391(8) Å
Li2 – C31	2,201(11) Å	C66 – C661	1,527(8) Å
Li2 – C11	2,248(10) Å	O71 – C75	1,422(6) Å
Li2 – C16	2,620(10) Å	O71 – C72A	1,430(7) Å
Li2 – C36	2,677(12) Å	O71 – C72	1,432(6) Å
Li3 – O91	1,895(11) Å	C72 – C73	1,475(13) Å
Li3 – C51	2,193(10) Å	C73 – C74	1,539(16) Å
Li3 – C31	2,252(11) Å	C74 – C75	1,480(10) Å
Li3 – C421	2,295(11) Å	C72A – C73A	1,474(13) Å
Li3 – C36	2,621(12) Å	C73A – C74A	1,539(16) Å
Li3 – C56	2,699(9) Å	C74A – C75	1,480(11) Å
C11 – C16	1,405(7) Å	O81 – C85	1,433(7) Å
C11 – C12	1,431(7) Å	O81 – C82	1,447(7) Å
C12 – C13	1,402(7) Å	C82 – C83	1,458(9) Å

C.11. *Tris*(η^2 -2'-yl-2-(yl-methyl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl)-*tris*(tetrahydrofuran-O-
)*tris-lithium-erbium(III)* · 3 Toluol (**5c** · 3 Toluol)

C12 – C21	1,499(7) Å	C83 – C84	1,514(10) Å
C13 – C14	1,385(8) Å	C84 – C85	1,498(10) Å
C14 – C15	1,388(8) Å	O91 – C95	1,434(7) Å
C15 – C16	1,391(7) Å	O91 – C92	1,443(7) Å
C21 – C26	1,409(7) Å	C92 – C93	1,475(10) Å
C21 – C22	1,436(6) Å	C93 – C94	1,516(10) Å
C22 – C23	1,414(7) Å	C94 – C95	1,508(9) Å
C22 – C221	1,474(7) Å	C101 – C102	1,376(10) Å
C23 – C24	1,395(8) Å	C101 – C106	1,401(10) Å
C24 – C25	1,391(7) Å	C101 – C107	1,499(11) Å
C24 – C241	1,505(8) Å	C102 – C103	1,399(11) Å
C25 – C26	1,388(7) Å	C103 – C104	1,358(12) Å
C26 – C261	1,510(7) Å	C104 – C105	1,401(14) Å
C31 – C36	1,402(7) Å	C105 – C106	1,381(13) Å
C31 – C32	1,445(7) Å	C201 – C202	1,379(10) Å
C32 – C33	1,390(8) Å	C201 – C206	1,382(10) Å
C32 – C41	1,502(7) Å	C201 – C207	1,500(10) Å
C33 – C34	1,392(8) Å	C202 – C203	1,392(13) Å
C34 – C35	1,383(7) Å	C203 – C204	1,403(14) Å
C35 – C36	1,407(8) Å	C204 – C205	1,398(13) Å
C41 – C46	1,407(7) Å	C205 – C206	1,503(10) Å
C41 – C42	1,423(7) Å	C301 – C302	1,387(10) Å
C42 – C43	1,415(8) Å	C301 – C306	1,393(10) Å
C42 – C421	1,468(7) Å	C301 – C307	1,483(10) Å
C43 – C44	1,390(8) Å	C302 – C303	1,382(10) Å
C44 – C45	1,381(8) Å	C303 – C304	1,360(11) Å
C44 – C441	1,515(8) Å	C304 – C305	1,384(11) Å
C45 – C46	1,403(8) Å	C305 – C306	1,393(10) Å

Tab. C.44.: Bindungswinkel

C621 – Er – C221	115,49(19)°	C33 – C32 – C41	121,9(4)°
C621 – Er – C421	114,00(18)°	C56 – C51 – Li1	90,0(4)°
C221 – Er – C421	115,68(18)°	C52 – C51 – Li1	104,7(4)°
C621 – Er – C51	70,14(19)°	Li3 – C51 – Li1	132,3(4)°
C221 – Er – C51	152,73(17)°	C56 – C51 – Er	134,1(4)°
C421 – Er – C51	82,23(17)°	C52 – C51 – Er	110,8(4)°
C621 – Er – C31	154,09(19)°	Li3 – C51 – Er	72,5(3)°
C221 – Er – C31	82,44(16)°	Li1 – C51 – Er	70,7(3)°
C421 – Er – C31	69,44(17)°	C53 – C52 – C51	121,8(5)°
C51 – Er – C31	85,47(16)°	C53 – C52 – C61	120,5(5)°
C621 – Er – C11	84,10(17)°	C51 – C52 – C61	117,7(4)°
C221 – Er – C11	70,82(17)°	C52 – C53 – C54	120,3(5)°
C421 – Er – C11	151,45(19)°	C55 – C54 – C53	119,3(5)°
C51 – Er – C11	83,83(16)°	C56 – C55 – C54	120,1(6)°
C31 – Er – C11	84,73(15)°	C55 – C56 – C51	124,1(5)°
C621 – Er – C42	128,91(18)°	C55 – C56 – Li1	118,6(5)°
C221 – Er – C42	84,72(17)°	C51 – C56 – Li1	58,1(4)°
C421 – Er – C42	31,49(16)°	C55 – C56 – Li3	133,6(5)°
C51 – Er – C42	113,20(16)°	C51 – C56 – Li3	54,1(3)°
C31 – Er – C42	68,27(15)°	Li1 – C56 – Li3	98,9(3)°
C11 – Er – C42	145,81(15)°	C62 – C61 – C66	119,3(5)°
C621 – Er – C22	84,23(18)°	C62 – C61 – C52	118,7(5)°
C221 – Er – C22	31,44(16)°	C66 – C61 – C52	121,9(5)°
C421 – Er – C22	132,36(16)°	C61 – C62 – C63	118,6(5)°
C51 – Er – C22	144,08(15)°	C61 – C62 – C621	121,2(5)°
C31 – Er – C22	113,03(16)°	C63 – C62 – C621	119,9(5)°
C11 – Er – C22	68,46(16)°	C61 – C62 – Er	96,4(3)°
C42 – Er – C22	102,41(15)°	C63 – C62 – Er	104,8(3)°
C621 – Er – C62	31,13(16)°	C621 – C62 – Er	64,0(3)°

C.11. *Tris*(η^2 -2'-yl-2-(yl-methyl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl)-*tris*(tetrahydrofuran-O-
)*tris*-lithium-erbium(III) · 3 Toluol (**5c** · 3 Toluol)

C221 – Er – C62	131, 39(17)°	C64 – C63 – C62	121, 2(5)°
C421 – Er – C62	83, 17(17)°	C65 – C64 – C63	118, 3(5)°
C51 – Er – C62	68, 02(17)°	C92 – C93 – C94	105, 9(6)°
C31 – Er – C62	144, 30(16)°	C95 – C94 – C93	103, 3(6)°
C11 – Er – C62	114, 22(15)°	O91 – C95 – C94	104, 6(5)°
C42 – Er – C62	99, 82(15)°	C22 – C221 – Er	83, 0(3)°
C22 – Er – C62	102, 26(16)°	C42 – C421 – Li3	127, 0(5)°
O71 – Li1 – C11	117, 6(5)°	C42 – C421 – Er	82, 1(3)°
O71 – Li1 – C51	126, 7(6)°	Li3 – C421 – Er	72, 5(3)°
C11 – Li1 – C51	106, 5(5)°	C62 – C621 – Li1	127, 1(5)°
O71 – Li1 – C621	112, 9(6)°	C62 – C621 – Er	84, 9(3)°
C11 – Li1 – C621	103, 5(5)°	Li1 – C621 – Er	72, 1(3)°
C51 – Li1 – C621	82, 2(4)°	C102 – C101 – C106	117, 4(8)°
O71 – Li1 – C56	104, 2(5)°	C102 – C101 – C107	120, 7(7)°
C11 – Li1 – C56	105, 9(5)°	C106 – C101 – C107	121, 9(8)°
C51 – Li1 – C56	31, 9(2)°	C101 – C102 – C103	122, 5(8)°
C621 – Li1 – C56	113, 0(4)°	C104 – C103 – C102	119, 0(9)°
O71 – Li1 – C16	99, 0(4)°	C103 – C104 – C105	120, 4(9)°
C11 – Li1 – C16	30, 9(2)°	C106 – C105 – C104	119, 8(8)°
C51 – Li1 – C16	104, 6(5)°	C105 – C106 – C101	120, 9(9)°
C621 – Li1 – C16	134, 3(5)°	C202 – C201 – C206	117, 2(7)°
C56 – Li1 – C16	88, 3(4)°	C202 – C201 – C207	122, 2(8)°
O81 – Li2 – C31	116, 8(5)°	C206 – C201 – C207	120, 6(7)°
O81 – Li2 – C11	126, 2(5)°	C201 – C202 – C203	120, 7(9)°
C31 – Li2 – C11	107, 3(4)°	C202 – C203 – C204	118, 2(9)°
O81 – Li2 – C16	101, 7(4)°	C205 – C204 – C203	129, 4(9)°
C31 – Li2 – C16	108, 5(4)°	C204 – C205 – C206	105, 8(8)°
C11 – Li2 – C16	32, 4(2)°	C201 – C206 – C205	128, 7(7)°
O81 – Li2 – C36	95, 7(4)°	C302 – C301 – C306	116, 3(7)°
C31 – Li2 – C36	31, 5(2)°	C302 – C301 – C307	123, 6(7)°

C11 – Li2 – C36	107,6(4)°	C306 – C301 – C307	120,1(8)°
C16 – Li2 – C36	92,0(4)°	C303 – C302 – C301	122,4(7)°
O91 – Li3 – C51	117,9(5)°	C304 – C303 – C302	120,2(8)°
O91 – Li3 – C31	123,8(5)°	C303 – C304 – C305	119,8(8)°
C51 – Li3 – C31	108,2(4)°	C304 – C305 – C306	119,5(8)°
O91 – Li3 – C421	117,5(5)°	C31 – C32 – C41	116,5(5)°
C51 – Li3 – C421	100,0(5)°	C32 – C33 – C34	121,0(5)°
C31 – Li3 – C421	81,9(4)°	C35 – C34 – C33	119,7(5)°
O91 – Li3 – C36	99,2(5)°	C34 – C35 – C36	119,0(5)°
C51 – Li3 – C36	109,9(4)°	C31 – C36 – C35	124,3(5)°
C31 – Li3 – C36	32,3(2)°	C31 – C36 – Li3	59,2(3)°
C421 – Li3 – C36	112,9(4)°	C35 – C36 – Li3	119,2(4)°
O91 – Li3 – C56	96,4(4)°	C31 – C36 – Li2	55,1(4)°
C51 – Li3 – C56	31,4(2)°	C35 – C36 – Li2	133,3(4)°
C31 – Li3 – C56	108,2(4)°	Li3 – C36 – Li2	99,9(4)°
C421 – Li3 – C56	131,4(5)°	C46 – C41 – C42	120,1(5)°
C36 – Li3 – C56	93,1(3)°	C46 – C41 – C32	122,0(5)°
C16 – C11 – C12	114,6(5)°	C42 – C41 – C32	117,8(5)°
C16 – C11 – Li1	96,8(4)°	C43 – C42 – C41	117,6(5)°
C12 – C11 – Li1	114,5(5)°	C43 – C42 – C421	120,5(5)°
C16 – C11 – Li2	88,5(4)°	C41 – C42 – C421	121,7(5)°
C12 – C11 – Li2	104,0(4)°	C43 – C42 – Er	102,8(3)°
Li1 – C11 – Li2	134,2(5)°	C41 – C42 – Er	96,5(3)°
C16 – C11 – Er	134,0(4)°	C421 – C42 – Er	66,5(3)°
C12 – C11 – Er	110,5(3)°	C44 – C43 – C42	122,0(5)°
Li1 – C11 – Er	71,8(3)°	C45 – C44 – C43	119,3(5)°
Li2 – C11 – Er	72,1(3)°	C45 – C44 – C441	121,1(5)°
C13 – C12 – C11	121,7(5)°	C43 – C44 – C441	119,6(6)°
C13 – C12 – C21	121,3(5)°	C44 – C45 – C46	121,2(5)°
C11 – C12 – C21	117,0(4)°	C45 – C46 – C41	119,5(5)°

C.11. *Tris*(η^2 -2'-yl-2-(yl-methyl)-4,6-dimethyl-1,1'-biphenyl)-*tris*(tetrahydrofuran-O-
)*tris-lithium-erbium(III)* · 3 Toluol (**5c** · 3 Toluol)

C14 – C13 – C12	120, 8(5)°	C45 – C46 – C461	118, 6(5)°
C13 – C14 – C15	119, 3(5)°	C41 – C46 – C461	121, 8(5)°
C14 – C15 – C16	119, 7(5)°	C56 – C51 – C52	114, 3(5)°
C15 – C16 – C11	123, 9(5)°	C56 – C51 – Li3	94, 5(4)°
C15 – C16 – Li2	116, 6(4)°	C52 – C51 – Li3	116, 2(4)°
C11 – C16 – Li2	59, 1(3)°	C301 – C306 – C305	121, 8(8)°
C15 – C16 – Li1	134, 0(4)°	C65 – C64 – C641	121, 7(6)°
C11 – C16 – Li1	52, 3(4)°	C63 – C64 – C641	120, 0(6)°
Li2 – C16 – Li1	99, 2(3)°	C64 – C65 – C66	122, 2(5)°
C26 – C21 – C22	119, 5(5)°	C65 – C66 – C61	120, 1(5)°
C26 – C21 – C12	122, 5(4)°	C65 – C66 – C661	117, 8(5)°
C22 – C21 – C12	117, 9(5)°	C61 – C66 – C661	122, 1(5)°
C23 – C22 – C21	117, 9(5)°	C75 – O71 – C72A	109, 0(12)°
C23 – C22 – C221	119, 9(5)°	C75 – O71 – C72	107, 1(7)°
C21 – C22 – C221	122, 0(5)°	C72A – O71 – C72	29, 1(10)°
C23 – C22 – Er	104, 1(3)°	C75 – O71 – Li1	128, 4(5)°
C21 – C22 – Er	96, 0(3)°	C72A – O71 – Li1	118, 5(11)°
C221 – C22 – Er	65, 6(3)°	C72 – O71 – Li1	124, 1(6)°
C24 – C23 – C22	122, 0(5)°	O71 – C72 – C73	99, 7(8)°
C25 – C24 – C23	118, 4(5)°	C72 – C73 – C74	102, 5(10)°
C25 – C24 – C241	121, 3(6)°	C75 – C74 – C73	103, 0(9)°
C23 – C24 – C241	120, 2(5)°	O71 – C72A – C73A	101, 5(16)°
C26 – C25 – C24	122, 2(5)°	C72A – C73A – C74A	103, 5(18)°
C25 – C26 – C21	119, 6(5)°	C75 – C74A – C73A	104, 9(16)°
C25 – C26 – C261	119, 0(5)°	O71 – C75 – C74A	94, 7(14)°
C21 – C26 – C261	121, 3(5)°	O71 – C75 – C74	106, 0(7)°
C36 – C31 – C32	114, 3(5)°	C74A – C75 – C74	50, 3(16)°
C36 – C31 – Li2	93, 3(4)°	C85 – O81 – C82	108, 2(4)°
C32 – C31 – Li2	116, 6(4)°	C85 – O81 – Li2	124, 2(5)°
C36 – C31 – Li3	88, 5(4)°	C82 – O81 – Li2	124, 9(5)°

C. Daten zur Kristallstrukturanalyse

C32 – C31 – Li3	106,6(4)°	O81 – C82 – C83	107,4(5)°
Li2 – C31 – Li3	131,2(4)°	C82 – C83 – C84	104,4(6)°
C36 – C31 – Er	134,5(3)°	C85 – C84 – C83	102,2(6)°
C32 – C31 – Er	110,5(4)°	O81 – C85 – C84	103,2(6)°
Li2 – C31 – Er	72,9(3)°	C95 – O91 – C92	108,1(5)°
Li3 – C31 – Er	71,6(3)°	C95 – O91 – Li3	124,6(5)°
C33 – C32 – C31	121,7(5)°	C92 – O91 – Li3	121,2(4)°
O91 – C92 – C93	107,5(6)°		

C.12. Tetrakis(tetrahydrofuran)-tetrakis(methanolato)-bis(2-yl-2',4',6'-triisopropyl-1,1'biphenyl-bis(μ_2 2,3-diyl-2',4',6'-triisopropyl-1,1'biphenyl)-tetrakis(lithium)-

C.12. Tetrakis(tetrahydrofuran)-tetrakis(methanolato)-bis(samarium(III)) (6)
bis(2-yl-2',4',6'-triisopropyl-1,1'biphenyl-bis(μ_2 2,3-diyl-2',4',6'-triisopropyl-1,1'biphenyl)-tetrakis(lithium)-bis(samarium(III)) (6)

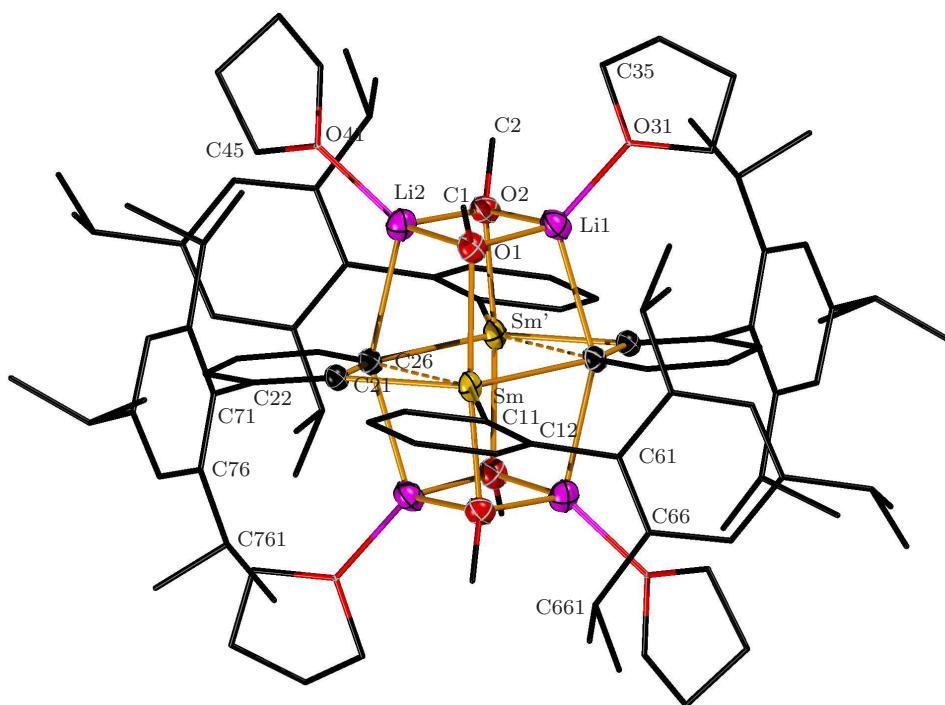


Abb. C.12.: Festkörperstruktur von **6**. Die Ellipsoiden stellen die 30%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atomkerne dar, die meisten Wasserstoffatome wurden entfernt. Durch die Symmetrieoperation $-x, -y+1, -z+1$ werden die mit ' gekennzeichneten Atome aus den ungekennzeichneten abgebildet. Zwei fehlgeordnete THF-Moleküle mit Splitt-Positionen ($\text{sof} = 0,50$ bzw. $0,60/0,40$) sowie SADI-, DFIX und ISOR-Restraints verfeinert.

Tab. C.45.: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **6**

Summenformel	$C_{52}H_{75}Li_2O_4Sm$
Molmasse	928,35 g/mol
Temperatur	203(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Metrik	$a = 13,9094(4)$ Å $\alpha = 90,00^\circ$ $b = 22,8020(7)$ Å $\beta = 100,1540(10)^\circ$ $c = 17,5933(6)$ Å $\gamma = 90,00^\circ$
Zellvolumen	5492,5(3) Å ³
Z	4
Röntgenographische Dichte	1,123 g/cm ³ ohne LM; 1,184 g/cm ³ mit LM
Absorptionskoeffizient	1,105 mm ⁻¹ ohne LM; 1,109 mm ⁻¹ mit LM
F(000)	1948
Messbereich	$4,28 < \Theta < 56,1$ $-17 \leq h \leq 18, -30 \leq k \leq 29, -23 \leq l \leq 23$
Gemessene Reflexe	48388
Unabhängige Reflexe / R_{int}	13236 / 0,0638
Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$ (N_0)	8585
Vollständigkeit bis Θ_{max}	99,4%
Anzahl der Parameter (N_p)	546
Restraints	0
GOF	0,880
Gütefaktor [$2\sigma(I)$]	$R1 = 0,036$
Gütefaktor aller Daten	$wR2 = 0,074$
max / min Differenzelektronendichte	0,652 / -0,394 e Å ⁻³

C.12. *Tetrakis(tetrahydrofuran)-tetrakis(methanolato)-bis(2-yl-2',4',6'-triisopropyl-1,1'biphenyl-bis(μ_2 2,3-diyl-2',4',6'-triisopropyl-1,1'biphenyl)-tetrakis(lithium)-bis(samarium(III)) (6)*

Tab. C.46.: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter \AA ($10^{-20}m^{-2}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Sm	0,044561(10)	0,470601(7)	0,600971(8)	0,03260(5)
Li1	-0,1509(3)	0,4243(3)	0,4818(3)	0,0481(14)
Li2	0,0145(4)	0,3903(3)	0,4440(3)	0,0456(14)
O1	-0,03571(13)	0,38744(9)	0,54114(11)	0,0404(5)
C1	-0,0386(3)	0,33434(16)	0,5812(2)	0,0647(10)
O2	-0,09612(14)	0,43180(9)	0,38774(11)	0,0417(5)
C2	-0,1507(3)	0,41009(18)	0,31925(19)	0,0685(11)
C11	0,0688(2)	0,43989(14)	0,74015(16)	0,0373(7)
C12	0,04256(19)	0,43883(13)	0,81438(16)	0,0339(7)
C13	0,0974(2)	0,40780(15)	0,87463(17)	0,0473(8)
C14	0,1810(2)	0,37696(15)	0,86448(19)	0,0532(9)
C15	0,2094(2)	0,37723(14)	0,79382(19)	0,0485(9)
C16	0,1535(2)	0,40757(14)	0,73468(17)	0,0424(8)
C21	0,17655(19)	0,45017(13)	0,53310(15)	0,0324(7)
C22	0,27111(19)	0,42874(12)	0,52785(15)	0,0307(7)
C23	0,30786(19)	0,43671(13)	0,46050(16)	0,0357(7)
C24	0,25359(19)	0,46426(13)	0,39690(15)	0,0360(7)
C25	0,16093(19)	0,48412(12)	0,40068(15)	0,0319(7)
C26	0,12006(18)	0,47846(13)	0,46823(15)	0,0321(7)
O31	-0,27268(17)	0,38349(12)	0,48121(15)	0,0698(8)
C32	-0,3541(2)	0,40113(19)	0,5166(2)	0,0724(12)
C33	-0,4150(3)	0,3481(3)	0,5175(3)	0,1124(19)
C34	-0,3518(5)	0,2973(2)	0,5095(3)	0,131(2)
C35	-0,2848(4)	0,3230(2)	0,4580(3)	0,1154(19)
O41	0,05852(15)	0,32677(10)	0,38444(12)	0,0521(6)
C42	0,0140(3)	0,27000(16)	0,3713(2)	0,0652(10)
C43	0,0212(3)	0,25349(16)	0,2897(2)	0,0675(11)
C44	0,1149(3)	0,28345(16)	0,2782(2)	0,0637(10)

C45	0,1186(2)	0,33797(15)	0,3271(2)	0,0549(9)
C61	-0,0460(2)	0,47233(15)	0,82777(15)	0,0373(7)
C62	-0,1390(2)	0,44553(15)	0,81199(17)	0,0427(8)
C63	-0,2207(2)	0,47786(16)	0,82147(18)	0,0492(9)
C64	-0,2154(2)	0,53462(17)	0,84533(18)	0,0490(8)
C65	-0,1240(2)	0,56042(15)	0,86248(18)	0,0489(8)
C66	-0,0384(2)	0,53017(15)	0,85496(16)	0,0411(7)
C71	0,33211(18)	0,39489(14)	0,59311(16)	0,0346(7)
C72	0,3274(2)	0,33356(15)	0,59377(17)	0,0413(8)
C73	0,3885(2)	0,30212(16)	0,65163(19)	0,0521(9)
C74	0,4521(2)	0,32944(18)	0,70954(19)	0,0523(9)
C75	0,4537(2)	0,38972(18)	0,70961(18)	0,0523(10)
C76	0,3947(2)	0,42360(15)	0,65325(17)	0,0421(8)
C621	-0,1508(2)	0,38150(16)	0,7883(2)	0,0526(9)
C622	-0,2251(3)	0,37270(17)	0,7145(2)	0,0783(12)
C623	-0,1782(3)	0,34386(16)	0,8529(2)	0,0729(12)
C641	-0,3070(3)	0,56941(17)	0,8548(2)	0,0653(11)
C642	-0,3305(3)	0,61697(16)	0,7950(2)	0,0705(11)
C643	-0,3036(3)	0,58969(19)	0,9354(2)	0,0805(13)
C661	0,0615(2)	0,55850(15)	0,88046(17)	0,0461(8)
C662	0,0640(3)	0,62461(17)	0,8665(2)	0,0797(12)
C663	0,1007(3)	0,54638(18)	0,9656(2)	0,0708(12)
C721	0,2595(2)	0,29911(15)	0,53255(19)	0,0475(8)
C722	0,1989(3)	0,25505(17)	0,5683(2)	0,0742(12)
C723	0,3158(3)	0,26960(18)	0,4763(2)	0,0730(12)
C741	0,5166(3)	0,2947(2)	0,7730(2)	0,0782(13)
C742	0,4547(3)	0,2692(3)	0,8284(3)	0,136(2)
C743	0,5764(3)	0,2480(2)	0,7400(3)	0,0988(16)
C761	0,4022(2)	0,48959(15)	0,65832(18)	0,0473(9)
C762	0,3912(3)	0,51350(18)	0,7378(2)	0,0755(12)

C.12. *Tetrakis(tetrahydrofuran)-tetrakis(methanolato)-bis(2-yl-2',4',6'-triisopropyl-1,1'biphenyl-bis(μ_2 2,3-diyl-2',4',6'-triisopropyl-1,1'biphenyl)-tetrakis(lithium)-bis(samarium(III)) (6)*

C763 0,4992(2) 0,51035(18) 0,6376(2) 0,0714(12)

Tab. C.47.: Bindungslängen

Sm – O2	2,336(2) Å	C32 – C33	1,477(5) Å
Sm – O1	2,353(2) Å	C33 – C34	1,476(7) Å
Sm – C21	2,405(3) Å	C34 – C35	1,526(7) Å
Sm – C11	2,512(3) Å	O41 – C42	1,436(4) Å
Sm – C26	2,663(3) Å	O41 – C45	1,441(4) Å
Sm – C26	2,730(3) Å	C42 – C43	1,505(5) Å
Sm – C16	2,939(3) Å	C43 – C44	1,516(4) Å
Sm – C25	3,034(3) Å	C44 – C45	1,507(4) Å
Li1 – O31	1,931(5) Å	C61 – C66	1,401(4) Å
Li1 – O1	1,943(6) Å	C61 – C62	1,413(4) Å
Li1 – O2	1,947(6) Å	C62 – C63	1,389(4) Å
Li1 – C26	2,396(6) Å	C62 – C621	1,519(4) Å
Li2 – O2	1,925(5) Å	C63 – C64	1,359(4) Å
Li2 – O41	1,949(6) Å	C64 – C65	1,385(4) Å
Li2 – O1	1,957(5) Å	C64 – C641	1,534(4) Å
Li2 – C26	2,482(6) Å	C65 – C66	1,403(4) Å
O1 – C1	1,405(4) Å	C66 – C661	1,526(4) Å
O2 – C2	1,397(3) Å	C71 – C72	1,400(4) Å
O2 – Sm	2,336(2) Å	C71 – C76	1,408(4) Å
C11 – C16	1,407(4) Å	C72 – C73	1,403(4) Å
C11 – C12	1,417(4) Å	C72 – C721	1,521(4) Å
C12 – C13	1,386(4) Å	C73 – C74	1,375(5) Å
C12 – C61	1,503(4) Å	C74 – C75	1,375(5) Å
C13 – C14	1,397(4) Å	C74 – C741	1,526(4) Å
C14 – C15	1,369(4) Å	C75 – C76	1,402(4) Å
C15 – C16	1,371(4) Å	C76 – C761	1,510(5) Å

C21 – C26	1,421(4) Å	C621 – C622	1,523(4) Å
C21 – C22	1,421(4) Å	C621 – C623	1,525(5) Å
C22 – C23	1,383(4) Å	C641 – C643	1,484(5) Å
C22 – C71	1,513(4) Å	C641 – C642	1,505(5) Å
C23 – C24	1,385(4) Å	C661 – C663	1,527(4) Å
C24 – C25	1,379(4) Å	C661 – C662	1,529(5) Å
C25 – C26	1,411(3) Å	C721 – C722	1,517(4) Å
C25 – Sm	3,034(3) Å	C721 – C723	1,523(4) Å
C26 – Li1	2,396(6) Å	C741 – C742	1,526(5) Å
C26 – Sm	2,663(3) Å	C741 – C743	1,527(6) Å
O31 – C35	1,441(5) Å	C761 – C762	1,533(5) Å
O31 – C32	1,443(4) Å	C761 – C763	1,535(4) Å

Tab. C.48.: Bindungswinkel

O2 – Sm – O1	156,96(7)°	C25 – C26 – C21	118,0(2)°
O2 – Sm – C21	88,68(8)°	C25 – C26 – Li1	98,7(2)°
O1 – Sm – C21	88,01(8)°	C21 – C26 – Li1	95,0(2)°
O2 – Sm – C11	101,32(8)°	C25 – C26 – Li2	104,1(2)°
O1 – Sm – C11	100,55(8)°	C21 – C26 – Li2	89,8(2)°
C21 – Sm – C11	116,54(9)°	Li1 – C26 – Li2	151,0(2)°
O2 – Sm – C26	81,35(8)°	C25 – C26 – Sm	90,95(17)°
O1 – Sm – C26	81,09(8)°	C21 – C26 – Sm	150,95(18)°
C21 – Sm – C26	121,84(8)°	Li1 – C26 – Sm	81,26(15)°
C11 – Sm – C26	121,62(8)°	Li2 – C26 – Sm	80,78(14)°
O2 – Sm – C26	81,46(8)°	C25 – C26 – Sm	178,1(2)°
O1 – Sm – C26	83,91(7)°	C21 – C26 – Sm	61,63(14)°
C21 – Sm – C26	31,32(8)°	Li1 – C26 – Sm	79,50(14)°
C11 – Sm – C26	147,82(9)°	Li2 – C26 – Sm	77,78(14)°
C26 – Sm – C26	90,55(8)°	Sm – C26 – Sm	89,44(8)°

C.12. *Tetrakis(tetrahydrofuran)-tetrakis(methanolato)-bis(2-yl-2',4',6'-triisopropyl-1,1'biphenyl-bis(μ_2 2,3-diyl-2',4',6'-triisopropyl-1,1'biphenyl)-tetrakis(lithium)-bis(samarium(III)) (6)*

O2 – Sm – C16	106, 89(8)°	C35 – O31 – C32	109, 1(3)°
O1 – Sm – C16	95, 80(8)°	C35 – O31 – Li1	121, 5(3)°
C21 – Sm – C16	88, 37(9)°	C32 – O31 – Li1	128, 2(3)°
C11 – Sm – C16	28, 56(8)°	O31 – C32 – C33	105, 7(4)°
C26 – Sm – C16	149, 28(8)°	C34 – C33 – C32	106, 8(4)°
C26 – Sm – C16	119, 66(8)°	C73 – C72 – C721	118, 1(3)°
O2 – Sm – C25	87, 20(7)°	C74 – C73 – C72	122, 3(3)°
O1 – Sm – C25	84, 15(7)°	C75 – C74 – C73	117, 5(3)°
C21 – Sm – C25	149, 46(8)°	C75 – C74 – C741	120, 8(3)°
C11 – Sm – C25	93, 94(8)°	C73 – C74 – C741	121, 7(4)°
C26 – Sm – C25	27, 71(7)°	C74 – C75 – C76	122, 9(3)°
C26 – Sm – C25	118, 24(7)°	C75 – C76 – C71	118, 9(3)°
C16 – Sm – C25	121, 73(8)°	C75 – C76 – C761	118, 8(3)°
O31 – Li1 – O1	115, 7(3)°	C71 – C76 – C761	122, 3(3)°
O31 – Li1 – O2	120, 8(3)°	C62 – C621 – C622	112, 6(3)°
O1 – Li1 – O2	94, 9(2)°	C62 – C621 – C623	111, 4(3)°
O31 – Li1 – C26	123, 2(3)°	C622 – C621 – C623	109, 9(3)°
O1 – Li1 – C26	97, 2(2)°	C643 – C641 – C642	114, 1(3)°
O2 – Li1 – C26	99, 1(2)°	C643 – C641 – C64	112, 1(3)°
O2 – Li2 – O41	112, 8(3)°	C642 – C641 – C64	112, 3(3)°
O2 – Li2 – O1	95, 1(2)°	C66 – C661 – C663	111, 2(3)°
O41 – Li2 – O1	129, 7(3)°	C66 – C661 – C662	114, 6(3)°
O2 – Li2 – C26	94, 9(2)°	C663 – C661 – C662	108, 8(3)°
O41 – Li2 – C26	117, 5(2)°	C722 – C721 – C72	111, 7(3)°
O1 – Li2 – C26	99, 7(2)°	C722 – C721 – C723	111, 3(3)°
C1 – O1 – Li1	123, 2(2)°	C72 – C721 – C723	111, 2(3)°
C1 – O1 – Li2	120, 8(3)°	C74 – C741 – C742	109, 9(3)°
Li1 – O1 – Li2	84, 5(2)°	C74 – C741 – C743	111, 9(3)°
C1 – O1 – Sm	121, 59(19)°	C742 – C741 – C743	112, 6(4)°
Li1 – O1 – Sm	99, 97(19)°	C76 – C761 – C762	113, 0(3)°

Li2 – O1 – Sm	98,61(18)°	C76 – C761 – C763	110,3(3)°
C2 – O2 – Li2	122,2(3)°	C762 – C761 – C763	109,9(3)°
C2 – O2 – Li1	117,8(2)°	C33 – C34 – C35	101,1(4)°
Li2 – O2 – Li1	85,2(2)°	O31 – C35 – C34	104,6(4)°
C2 – O2 – Sm	121,5(2)°	C42 – O41 – C45	109,5(2)°
Li2 – O2 – Sm	102,67(19)°	C42 – O41 – Li2	126,1(3)°
Li1 – O2 – Sm	99,89(19)°	C45 – O41 – Li2	121,4(3)°
C16 – C11 – C12	114,2(3)°	O41 – C42 – C43	106,2(3)°
C16 – C11 – Sm	92,84(18)°	C42 – C43 – C44	102,5(3)°
C12 – C11 – Sm	153,0(2)°	C45 – C44 – C43	103,9(3)°
C13 – C12 – C11	121,1(3)°	O41 – C45 – C44	106,7(3)°
C13 – C12 – C61	119,7(3)°	C66 – C61 – C62	119,1(3)°
C11 – C12 – C61	119,2(2)°	C66 – C61 – C12	121,1(3)°
C12 – C13 – C14	121,1(3)°	C62 – C61 – C12	119,8(3)°
C15 – C14 – C13	119,6(3)°	C63 – C62 – C61	119,1(3)°
C14 – C15 – C16	118,4(3)°	C63 – C62 – C621	119,4(3)°
C15 – C16 – C11	125,6(3)°	C61 – C62 – C621	121,4(3)°
C15 – C16 – Sm	175,8(2)°	C64 – C63 – C62	122,8(3)°
C11 – C16 – Sm	58,60(16)°	C63 – C64 – C65	118,0(3)°
C26 – C21 – C22	119,4(2)°	C63 – C64 – C641	121,7(3)°
C26 – C21 – Sm	87,05(16)°	C65 – C64 – C641	120,3(3)°
C22 – C21 – Sm	153,5(2)°	C64 – C65 – C66	122,2(3)°
C23 – C22 – C21	119,8(3)°	C61 – C66 – C65	118,7(3)°
C23 – C22 – C71	118,3(2)°	C61 – C66 – C661	120,7(3)°
C21 – C22 – C71	121,8(2)°	C65 – C66 – C661	120,5(3)°
C22 – C23 – C24	121,4(3)°	C72 – C71 – C76	118,8(3)°
C25 – C24 – C23	119,4(2)°	C72 – C71 – C22	119,7(3)°
C24 – C25 – C26	122,0(3)°	C76 – C71 – C22	121,5(3)°
C24 – C25 – Sm	176,7(2)°	C71 – C72 – C73	119,6(3)°
C26 – C25 – Sm	61,34(15)°	C71 – C72 – C721	122,3(3)°

C.12. *Tetrakis(tetrahydrofuran)-tetrakis(methanolato)-bis(2-yl-2',4',6'-triisopropyl-1,1'biphenyl-bis(μ_2 2,3-diyl-2',4',6'-triisopropyl-1,1'biphenyl)-tetrakis(lithium)-bis(samarium(III)) (6)*

C.13. Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium Tris(2',4',6'-triisopropyl-1,1'-biphenyl-2-yl)-butyl-yttrium(III) (7)

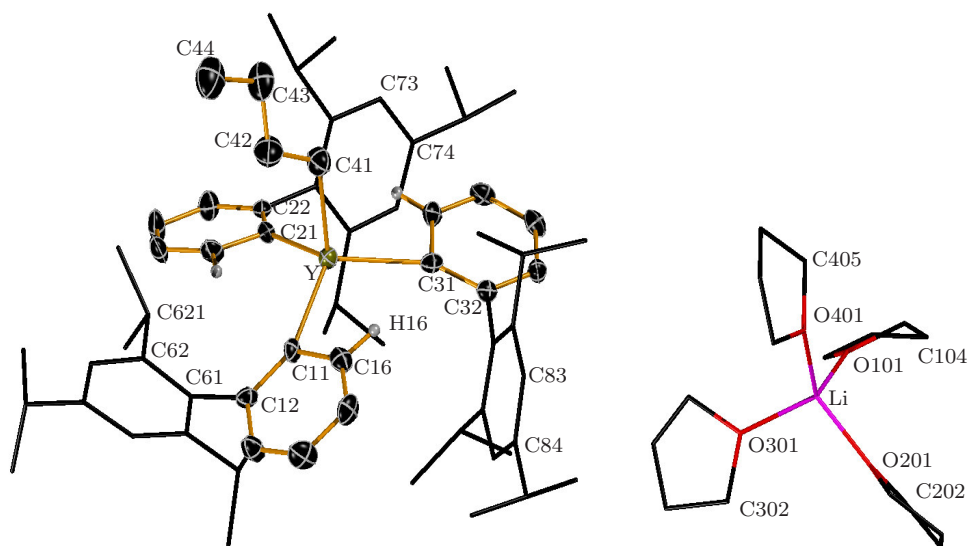


Abb. C.13.: Festkörperstruktur von $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Y}(\text{nBu})(\text{Tph}_3)]$. Die Ellipsoiden stellen die 30%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atomkerne dar, die meisten Wasserstoffatome wurden entfernt.

Tab. C.49.: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **7**

Summenformel	$C_{83}H_{122}LiO_4Y$
Molmasse	1279,66 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Metrik	$a = 13,3212(10)$ Å $\alpha = 90,00^\circ$ $b = 22,3858(16)$ Å $\beta = 90,00^\circ$ $c = 26,344(2)$ Å $\gamma = 90,00^\circ$
Zellvolumen	$7855,9(10)$ Å ³
Z	4
Röntgenographische Dichte	1,082 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,787 mm ⁻¹
F(000)	2776
Messbereich	$3,1 < \Theta < 55,82$ $-16 \leq h \leq 17, -19 \leq k \leq 29, -34 \leq l \leq 34$
Gemessene Reflexe	54977
Unabhängige Reflexe / R_{int}	18755 / 0,1537
Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$ (N_0)	6523
Vollständigkeit bis Θ_{max}	99,7%
Anzahl der Parameter (N_p)	830
Restraints	0
GOF	0,664
Gütefaktor [$2\sigma(I)$]	$R1 = 0,053$
Gütefaktor aller Daten	$wR2 = 0,073$
max / min Differenzelektronendichte	0,289 / -0,272 e Å ⁻³

Tab. C.50.: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $\text{\AA}(10^{-20}m^{-2})$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Li	-0,2702(6)	-0,0664(3)	0,4664(3)	0,059(2)
O101	-0,2590(2)	-0,14317(12)	0,49919(12)	0,0602(10)
C102	-0,3320(4)	-0,18984(19)	0,49449(18)	0,0897(17)
C103	-0,2731(4)	-0,2478(2)	0,4920(2)	0,100(2)
C104	-0,1859(4)	-0,2343(2)	0,5246(2)	0,0841(19)
C105	-0,1687(4)	-0,16868(19)	0,51925(17)	0,0709(15)
O201	-0,2809(3)	-0,08415(17)	0,39586(13)	0,0842(12)
C202	-0,2320(5)	-0,1348(3)	0,3740(2)	0,159(3)
C203	-0,2532(5)	-0,1406(4)	0,3214(3)	0,159(3)
C204	-0,3332(6)	-0,0979(3)	0,3132(2)	0,118(3)
C205	-0,3344(5)	-0,0563(2)	0,3565(2)	0,110(2)
O301	-0,1560(3)	-0,01696(13)	0,47702(13)	0,0693(10)
C302	-0,0900(4)	0,0029(2)	0,4384(2)	0,089(2)
C303	-0,0020(4)	0,0307(2)	0,4648(2)	0,101(2)
C304	-0,0125(4)	0,0114(2)	0,5181(2)	0,108(2)
C305	-0,1217(4)	0,0048(2)	0,52480(19)	0,0775(18)
O401	-0,3781(2)	-0,02307(14)	0,49806(15)	0,0708(11)
C402	-0,4006(4)	0,0391(2)	0,4890(3)	0,117(3)
C403	-0,4690(5)	0,0580(3)	0,5299(3)	0,145(3)
C404	-0,4546(4)	0,0152(3)	0,5731(2)	0,112(2)
C405	-0,4260(4)	-0,0398(2)	0,5442(2)	0,0743(17)
Y	0,16482(3)	0,198813(16)	0,775779(15)	0,03486(10)
C11	0,2121(3)	0,27624(15)	0,71786(16)	0,0327(11)
C12	0,2836(3)	0,32068(16)	0,70423(15)	0,0354(12)
C13	0,2744(3)	0,35228(18)	0,65918(16)	0,0504(13)
C14	0,1949(3)	0,34292(19)	0,62619(17)	0,0612(15)
C15	0,1234(3)	0,3002(2)	0,63802(16)	0,0512(12)
C16	0,1345(3)	0,26880(17)	0,68280(18)	0,0418(13)

*C.13. Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium
Tris(2',4',6'-triisopropyl-1,1'-biphenyl-2-yl)-butyl-yttrium(III) (7)*

C21	0,2937(3)	0,17904(16)	0,83842(15)	0,0319(11)
C22	0,3432(3)	0,13712(16)	0,86970(14)	0,0322(10)
C23	0,4223(3)	0,15347(18)	0,90094(16)	0,0466(13)
C24	0,4569(3)	0,21266(18)	0,90231(17)	0,0568(14)
C25	0,4116(3)	0,25445(18)	0,87290(17)	0,0495(14)
C26	0,3321(4)	0,23745(18)	0,84255(16)	0,0439(12)
C31	0,0954(3)	0,11173(16)	0,73545(16)	0,0343(11)
C32	0,0516(3)	0,08640(17)	0,69133(16)	0,0310(11)
C33	0,0218(3)	0,02656(17)	0,69106(15)	0,0391(12)
C34	0,0335(3)	-0,00966(16)	0,73301(18)	0,0433(12)
C35	0,0733(3)	0,01405(17)	0,77657(18)	0,0421(11)
C36	0,1029(3)	0,07359(18)	0,77709(18)	0,0403(11)
C41	0,0289(3)	0,23547(16)	0,82619(17)	0,0570(14)
C42	0,0256(3)	0,2965(2)	0,84392(17)	0,0767(15)
C43	-0,0556(3)	0,31299(19)	0,88419(19)	0,0747(17)
C44	-0,0548(3)	0,3764(2)	0,8974(2)	0,100(2)
C61	0,3733(3)	0,33443(16)	0,73700(15)	0,0302(11)
C62	0,3655(3)	0,37724(15)	0,77583(17)	0,0339(10)
C63	0,4519(3)	0,39248(16)	0,80168(15)	0,0410(12)
C64	0,5454(3)	0,36707(18)	0,79256(16)	0,0389(12)
C65	0,5492(3)	0,32303(16)	0,75578(15)	0,0423(13)
C66	0,4644(3)	0,30597(17)	0,72803(16)	0,0360(10)
C71	0,3111(3)	0,07269(16)	0,87045(15)	0,0339(11)
C72	0,2411(3)	0,05313(17)	0,90601(15)	0,0330(11)
C73	0,2154(3)	-0,00737(17)	0,90755(15)	0,0423(12)
C74	0,2572(3)	-0,04849(17)	0,87470(16)	0,0378(12)
C75	0,3252(3)	-0,02787(17)	0,83963(15)	0,0454(12)
C76	0,3522(3)	0,03153(17)	0,83592(15)	0,0396(12)
C81	0,0369(3)	0,12177(15)	0,64392(14)	0,0271(10)
C82	-0,0578(3)	0,14637(16)	0,63278(16)	0,0357(11)

C83	-0,0734(3)	0,17506(15)	0,58644(15)	0,0399(12)
C84	0,0028(3)	0,18119(16)	0,55067(15)	0,0379(12)
C85	0,0966(3)	0,15869(15)	0,56310(15)	0,0364(11)
C86	0,1148(3)	0,12938(16)	0,60900(16)	0,0313(11)
C621	0,2653(3)	0,40629(18)	0,78846(16)	0,0446(13)
C622	0,2458(3)	0,41417(18)	0,84464(17)	0,0677(15)
C623	0,2526(3)	0,46634(19)	0,76291(19)	0,111(2)
C641	0,6372(3)	0,38473(18)	0,82332(17)	0,0527(13)
C642	0,6464(3)	0,34602(18)	0,87034(15)	0,0750(16)
C643	0,7349(3)	0,38317(19)	0,79335(16)	0,0782(17)
C661	0,4745(3)	0,25590(17)	0,68966(17)	0,0417(12)
C662	0,5047(3)	0,19748(18)	0,71466(15)	0,0670(14)
C663	0,5469(3)	0,27099(18)	0,64707(16)	0,0735(17)
C721	0,1943(3)	0,09636(17)	0,94315(17)	0,0433(13)
C722	0,0795(3)	0,10086(17)	0,93539(17)	0,0687(16)
C723	0,2162(3)	0,08157(19)	0,99825(17)	0,0755(17)
C741	0,2295(3)	-0,11460(17)	0,87746(18)	0,0511(14)
C742	0,1221(3)	-0,12700(17)	0,8653(2)	0,095(2)
C743	0,2572(3)	-0,14161(16)	0,92855(16)	0,0742(17)
C761	0,4236(4)	0,0519(2)	0,79462(19)	0,0646(17)
C762	0,3804(3)	0,0441(2)	0,74300(18)	0,0855(19)
C763	0,5232(4)	0,0202(3)	0,79664(19)	0,147(3)
C821	-0,1459(3)	0,14276(17)	0,66954(15)	0,0454(12)
C822	-0,1728(3)	0,20475(18)	0,68937(13)	0,0664(13)
C823	-0,2376(3)	0,11162(18)	0,64782(18)	0,0784(18)
C841	-0,0127(3)	0,21230(18)	0,49999(15)	0,0504(13)
C842	0,0167(4)	0,27738(16)	0,50232(16)	0,096(2)
C843	-0,1202(3)	0,2063(2)	0,47957(15)	0,0853(17)
C861	0,2183(3)	0,10522(18)	0,61965(15)	0,0407(12)
C862	0,3039(3)	0,14707(16)	0,60610(16)	0,0606(15)

C863 0,2353(3) 0,04422(16) 0,59506(19) 0,0721(18)

Tab. C.51.: Bindungslängen

Li – O301	1.903(8) Å	C34 – C35	1.371(5) Å
Li – O201	1,906(8) Å	C35 – C36	1,390(4) Å
Li – O401	1,924(8) Å	C41 – C42	1,445(5) Å
Li – O101	1,928(7) Å	C42 – C43	1,558(5) Å
O101 – C105	1,432(5) Å	C43 – C44	1,462(5) Å
O101 – C102	1,433(4) Å	C61 – C66	1,390(4) Å
C102 – C103	1,517(5) Å	C61 – C62	1,406(5) Å
C103 – C104	1,477(6) Å	C62 – C63	1,380(5) Å
C104 – C105	1,494(4) Å	C62 – C621	1,522(5) Å
O201 – C205	1,405(5) Å	C63 – C64	1,390(5) Å
O201 – C202	1,428(6) Å	C64 – C65	1,383(5) Å
C202 – C203	1,422(7) Å	C64 – C641	1,520(5) Å
C203 – C204	1,449(7) Å	C65 – C66	1,399(4) Å
C204 – C205	1,473(6) Å	C66 – C661	1,516(5) Å
O301 – C302	1,416(5) Å	C71 – C72	1,392(5) Å
O301 – C305	1,425(5) Å	C71 – C76	1,405(5) Å
C302 – C303	1,498(6) Å	C72 – C73	1,398(4) Å
C303 – C304	1,475(6) Å	C72 – C721	1,511(5) Å
C304 – C305	1,472(6) Å	C73 – C74	1,381(5) Å
O401 – C405	1,422(5) Å	C74 – C75	1,374(5) Å
O401 – C402	1,444(5) Å	C74 – C741	1,527(5) Å
C402 – C403	1,474(7) Å	C75 – C76	1,381(4) Å
C403 – C404	1,498(7) Å	C76 – C761	1,516(5) Å
C404 – C405	1,498(6) Å	C81 – C86	1,397(5) Å
Y – C41	2,390(4) Å	C81 – C82	1,408(5) Å
Y – C11	2,393(4) Å	C82 – C83	1,395(5) Å

Y – C31	2,405(4) Å	C82 – C821	1,523(5) Å
Y – C21	2,422(4) Å	C83 – C84	1,392(5) Å
Y – C36	2,922(4) Å	C84 – C85	1,387(5) Å
Y – C16	2,936(5) Å	C84 – C841	1,520(5) Å
Y – C26	2,968(5) Å	C85 – C86	1,397(5) Å
C11 – C16	1,396(5) Å	C86 – C861	1,507(5) Å
C11 – C12	1,424(4) Å	C621 – C623	1,513(5) Å
C12 – C13	1,387(5) Å	C621 – C622	1,513(5) Å
C12 – C61	1,506(5) Å	C641 – C642	1,517(5) Å
C13 – C14	1,386(5) Å	C641 – C643	1,523(5) Å
C14 – C15	1,385(5) Å	C661 – C663	1,517(5) Å
C15 – C16	1,381(5) Å	C661 – C662	1,518(5) Å
C21 – C26	1,409(5) Å	C721 – C723	1,517(5) Å
C21 – C22	1,412(5) Å	C721 – C722	1,546(5) Å
C22 – C23	1,386(5) Å	C741 – C742	1,492(5) Å
C22 – C71	1,504(4) Å	C741 – C743	1,521(5) Å
C23 – C24	1,403(5) Å	C761 – C762	1,487(6) Å
C24 – C25	1,356(5) Å	C761 – C763	1,506(6) Å
C25 – C26	1,381(5) Å	C821 – C823	1,519(5) Å
C31 – C36	1,394(5) Å	C821 – C822	1,526(5) Å
C31 – C32	1,419(5) Å	C841 – C842	1,510(4) Å
C32 – C33	1,397(4) Å	C841 – C843	1,536(5) Å
C32 – C81	1,492(5) Å	C861 – C862	1,518(5) Å
C33 – C34	1,379(5) Å	C861 – C863	1,528(4) Å

Tab. C.52.: Bindungswinkel

O301 – Li – O201	108,9(4)°	C32 – C31 – Y	147,6(3)°
O301 – Li – O401	103,9(4)°	C33 – C32 – C31	120,3(4)°
O201 – Li – O401	118,1(4)°	C33 – C32 – C81	117,9(4)°
O301 – Li – O101	113,0(4)°	C31 – C32 – C81	121,9(3)°
O201 – Li – O101	104,9(4)°	C34 – C33 – C32	121,8(4)°
O401 – Li – O101	108,3(4)°	C35 – C34 – C33	119,1(4)°
C105 – O101 – C102	108,1(3)°	C34 – C35 – C36	119,3(4)°
C105 – O101 – Li	125,8(4)°	C35 – C36 – C31	124,0(4)°
C102 – O101 – Li	123,9(4)°	C35 – C36 – Y	178,8(4)°
O101 – C102 – C103	106,0(4)°	C31 – C36 – Y	54,8(2)°
C104 – C103 – C102	101,9(4)°	C42 – C41 – Y	121,9(3)°
C103 – C104 – C105	105,4(4)°	C41 – C42 – C43	117,7(4)°
O101 – C105 – C104	107,3(4)°	C44 – C43 – C42	112,8(4)°
C205 – O201 – C202	106,6(4)°	C66 – C61 – C62	120,1(4)°
C205 – O201 – Li	131,7(5)°	C66 – C61 – C12	120,1(4)°
C202 – O201 – Li	121,6(4)°	C62 – C61 – C12	119,8(3)°
C203 – C202 – O201	112,1(6)°	C63 – C62 – C61	117,8(4)°
C202 – C203 – C204	103,3(6)°	C63 – C62 – C621	121,2(4)°
C203 – C204 – C205	108,0(6)°	C61 – C62 – C621	121,0(4)°
O201 – C205 – C204	106,6(5)°	C62 – C63 – C64	124,1(4)°
C302 – O301 – C305	109,1(4)°	C65 – C64 – C63	116,5(4)°
C302 – O301 – Li	125,1(4)°	C65 – C64 – C641	121,9(4)°
C305 – O301 – Li	125,8(4)°	C63 – C64 – C641	121,5(4)°
O301 – C302 – C303	106,5(5)°	C64 – C65 – C66	122,0(4)°
C304 – C303 – C302	104,2(5)°	C61 – C66 – C65	119,4(4)°
C305 – C304 – C303	103,8(5)°	C61 – C66 – C661	122,0(4)°
O301 – C305 – C304	104,1(4)°	C65 – C66 – C661	118,6(4)°
C405 – O401 – C402	107,7(4)°	C72 – C71 – C76	119,3(4)°
C405 – O401 – Li	124,9(4)°	C72 – C71 – C22	120,0(4)°

C402 – O401 – Li	124,7(4)°	C76 – C71 – C22	120,6(4)°
O401 – C402 – C403	106,4(5)°	C71 – C72 – C73	119,2(4)°
C402 – C403 – C404	107,0(5)°	C71 – C72 – C721	120,7(4)°
C405 – C404 – C403	100,0(5)°	C73 – C72 – C721	120,0(4)°
O401 – C405 – C404	109,3(4)°	C74 – C73 – C72	121,9(4)°
C41 – Y – C11	107,74(12)°	C75 – C74 – C73	117,6(4)°
C41 – Y – C31	103,45(13)°	C75 – C74 – C741	121,1(4)°
C11 – Y – C31	113,99(13)°	C73 – C74 – C741	121,3(4)°
C41 – Y – C21	102,77(14)°	C74 – C75 – C76	122,9(4)°
C11 – Y – C21	112,35(13)°	C75 – C76 – C71	119,0(4)°
C31 – Y – C21	115,17(12)°	C75 – C76 – C761	120,3(4)°
C41 – Y – C36	96,26(12)°	C71 – C76 – C761	120,8(4)°
C11 – Y – C36	140,94(14)°	C86 – C81 – C82	118,8(4)°
C31 – Y – C36	28,25(12)°	C86 – C81 – C32	121,2(4)°
C21 – Y – C36	90,95(12)°	C82 – C81 – C32	120,0(4)°
C41 – Y – C16	100,14(13)°	C83 – C82 – C81	119,7(4)°
C11 – Y – C16	28,09(10)°	C83 – C82 – C821	117,8(4)°
C31 – Y – C16	90,64(12)°	C81 – C82 – C821	122,5(4)°
C21 – Y – C16	139,78(12)°	C84 – C83 – C82	122,0(4)°
C36 – Y – C16	118,88(12)°	C85 – C84 – C83	117,5(4)°
C41 – Y – C26	98,01(13)°	C85 – C84 – C841	119,8(4)°
C11 – Y – C26	88,24(12)°	C83 – C84 – C841	122,7(4)°
C31 – Y – C26	141,88(12)°	C84 – C85 – C86	122,1(4)°
C21 – Y – C26	28,03(9)°	C81 – C86 – C85	119,9(4)°
C36 – Y – C26	118,97(11)°	C81 – C86 – C861	120,9(4)°
C16 – Y – C26	116,25(11)°	C85 – C86 – C861	119,2(4)°
C16 – C11 – C12	114,3(4)°	C623 – C621 – C622	108,2(4)°
C16 – C11 – Y	98,1(3)°	C623 – C621 – C62	112,3(3)°
C12 – C11 – Y	147,5(3)°	C622 – C621 – C62	114,4(4)°
C13 – C12 – C11	120,9(4)°	C642 – C641 – C64	110,6(3)°

*C.13. Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium
Tris(2',4',6'-triisopropyl-1,1'-biphenyl-2-yl)-butyl-yttrium(III) (7)*

C13 – C12 – C61	117, 1(4)°	C642 – C641 – C643	110, 0(4)°
C11 – C12 – C61	122, 0(4)°	C64 – C641 – C643	113, 9(4)°
C14 – C13 – C12	121, 8(4)°	C66 – C661 – C663	112, 7(3)°
C15 – C14 – C13	119, 3(4)°	C66 – C661 – C662	111, 8(4)°
C16 – C15 – C14	118, 0(4)°	C663 – C661 – C662	110, 2(3)°
C15 – C16 – C11	125, 7(4)°	C72 – C721 – C723	113, 6(4)°
C15 – C16 – Y	177, 5(3)°	C72 – C721 – C722	111, 4(4)°
C11 – C16 – Y	53, 8(2)°	C723 – C721 – C722	109, 3(4)°
C26 – C21 – C22	113, 7(4)°	C742 – C741 – C743	110, 3(4)°
C26 – C21 – Y	98, 1(3)°	C742 – C741 – C74	113, 7(4)°
C22 – C21 – Y	148, 2(3)°	C743 – C741 – C74	111, 7(4)°
C23 – C22 – C21	121, 7(4)°	C762 – C761 – C763	108, 5(4)°
C23 – C22 – C71	117, 5(4)°	C762 – C761 – C76	112, 2(4)°
C21 – C22 – C71	120, 8(4)°	C763 – C761 – C76	112, 7(4)°
C22 – C23 – C24	121, 0(4)°	C823 – C821 – C82	113, 8(4)°
C25 – C24 – C23	119, 4(4)°	C823 – C821 – C822	110, 9(3)°
C24 – C25 – C26	118, 8(4)°	C82 – C821 – C822	110, 5(3)°
C25 – C26 – C21	125, 4(4)°	C842 – C841 – C84	111, 8(3)°
C25 – C26 – Y	178, 5(4)°	C842 – C841 – C843	109, 9(4)°
C21 – C26 – Y	53, 9(2)°	C84 – C841 – C843	113, 2(4)°
C36 – C31 – C32	115, 4(3)°	C86 – C861 – C862	115, 0(3)°
C36 – C31 – Y	97, 0(3)°	C86 – C861 – C863	112, 2(3)°
C862 – C861 – C863	109, 9(3)°		

D. Literatur

- [1] H. H. Binder, *Lexikon der chemischen Elemente*, Hirzel, **1999**.
- [2] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley, **2006**.
- [3] R. D. Shannon, *Acta Cryst. Sec. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [4] S. Kobayashi, M. Sugiura, H. Kitagawa, W. W.-L. Lam, *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 2227–2302.
- [5] S. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1991**, *20*, 2187–2190.
- [6] S. Cotton, *Coord. Chem. Rev* **1997**, *160*, 93–127.
- [7] H. Schumann, J. Mueller, N. Bruncks, H. Lauke, J. Pickardt, H. Schwarz, K. Eckart, *Organometallics* **1984**, *3*, 69–74.
- [8] M. Niemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1413–1418.
- [9] J. Gottfriedsen, F. T. Edelmann, *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, *250*, 2347–2410.
- [10] F. T. Edelmann, *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, *250*, 2511–2564.
- [11] J. Gottfriedsen, F. Edelmann, *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, *251*, 142–202.
- [12] F. T. Edelmann, *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*, 343–409.
- [13] F. T. Edelmann, *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*, 2515–2587.
- [14] F. T. Edelmann, *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255*, 1834–1920.
- [15] F. T. Edelmann, *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, *256*, 1151–1228.
- [16] F. T. Edelmann, *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, *256*, 2641–2740.
- [17] F. T. Edelmann, *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, *257*, 1122–1231.
- [18] F. T. Edelmann, *Coordination Chemistry Reviews* **2014**, *261*, 73–155.
- [19] F. T. Edelmann, *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *284*, 124–205.
- [20] F. T. Edelmann, *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *306*, 346–419.
- [21] F. T. Edelmann, *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *318*, 29–130.
- [22] F. T. Edelmann, *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, *338*, 27–140.
- [23] F. T. Edelmann, *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, *370*, 129–223.
- [24] H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 865–986.
- [25] J. M. Birmingham, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 42–44.

- [26] E. O. Fischer, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 181–187.
- [27] M. Tsutsui, T. Takino, D. Lorenz, *Z. Naturforsch.* **1965**, *21*, 1.
- [28] F. Baumgärtner, E. O. Fischer, P. Laubereau, *Radiochimica Acta* **1967**, *7*.
- [29] P. G. Laubereau, J. H. Burns, *Inorganic Chemistry* **1970**, *9*, 1091–1095.
- [30] A. F. Reid, P. C. Wailes, *Inorganic Chemistry* **1966**, *5*, 1213–1216.
- [31] F. Bottomley, D. E. Paez, P. S. White, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291*, 35–41.
- [32] J. L. Atwood, K. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1488–1491.
- [33] S. H. Eggers, H. Schultze, J. Kopf, R. D. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 656–657.
- [34] S. H. Eggers, J. Kopf, R. D. Fischer, *Acta Cryst. Sec. C* **1987**, *43*, 2288–2290.
- [35] M. Adam, U. Behrens, R. D. Fischer, *Acta Cryst. Sec. C* **1991**, *47*, 968–971.
- [36] J. Rebizant, C. Apostolidis, M. R. Spirlet, B. Kanellakopulos, *Acta Cryst. Sec. C* **1988**, *44*, 614–616.
- [37] U. Baisch, S. Pagano, M. Zeuner, J. S. auf der Günne, O. Oeckler, W. Schnick, *Organometallics* **2006**, *25*, 3027–3033.
- [38] W. Hinrichs, D. Melzer, M. Rehwoldt, W. Jahn, R. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *251*, 299–305.
- [39] R. Fischer, X.-F. Li, *Less-Commun.* **1985**, *112*, 303–325.
- [40] C.-H. Wong, T.-Y. Lee, Y.-T. Lee, *Acta Cryst. Sec. B* **1969**, *25*, 2580–2587.
- [41] S. H. Eggers, W. Hinrichs, J. Kopf, W. Jahn, R. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, 313–323.
- [42] S. H. Eggers, J. Kopf, R. D. Fischer, *Organometallics* **1986**, *5*, 383–385.
- [43] S. D. Stults, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics* **1990**, *9*, 115–122.
- [44] F. T. Edelmann, D. M. M. Freckmann, H. Schumann, *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 1851–1896.
- [45] H. Schumann, E. C. E. Rosenthal, J. Demtschuk, G. A. Molander, *Organometallics* **1998**, *17*, 5324–5333.
- [46] M. Niemeyer, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2000**, *626*, 1027–1029.
- [47] M. Niemeyer, *Acta Cryst. Sec. E* **2001**, *57*, m553–m555.
- [48] H. Schumann, D. M. M. Freckmann, S. Dechert, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2002**, *628*, 2422–2426.
- [49] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Com.* **1988**, 1007.
- [50] A. G. Avent, C. F. Caro, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, Z. Li, X.-H. Wei, *Dalton Trans.* **2004**, 1567–1577.

-
- [51] M. Westerhausen, M. Hartmann, W. Schwarz, *Inorganica Chimica Acta* **1998**, *269*, 91–100.
- [52] H. Zhang, R. Nakanishi, K. Katoh, B. K. Breedlove, Y. Kitagawa, M. Yamashita, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 302–305.
- [53] M. P. Conley, G. Lapadula, K. Sanders, D. Gajan, A. Lesage, I. del Rosal, L. Maron, W. W. Lukens, C. Copéret, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3831–3843.
- [54] W. G. V. der Sluys, C. J. Burns, A. P. Sattelberger, *Organometallics* **1989**, *8*, 855–857.
- [55] W. Huang, P. L. Diaconescu in *Advances in Organometallic Chemistry*, Elsevier, **2015**, S. 41–75.
- [56] N. Hartmann, M. Niemeyer, *Synth. Comm.* **2001**, *31*, 3839–3845.
- [57] M. Niemeyer, S.-O. Hauber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 137–140.
- [58] B. Schiemenz, P. P. Power, *Organometallics* **1996**, *15*, 958–964.
- [59] A. Saednya, H. Hart, *Synthesis* **1996**, *1996*, 1455–1458.
- [60] M. Schnürch, M. Spina, A. F. Khan, M. D. Mihovilovic, P. Stanetty, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1046–1057.
- [61] R. S. Hay-Motherwell, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3477–3482.
- [62] R. S. Hay-Motherwell, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1242–1243.
- [63] J. L. Stewart, R. A. Andersen, *Polyhedron* **1998**, *17*, 953–958.
- [64] M. Niemeyer, *σ -Gebundene Organyle des Kupfers und der Seltenen Erden – Synthese, Struktur und Reaktivität* –, Shaker Verlag, **2003**.
- [65] S. I. Khan, R. Bau, *Organometallics* **1983**, *2*, 1896–1897.
- [66] A. Sattler, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2355–2366.
- [67] F. Hart, A. Massey, M. S. Saran, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 147–154.
- [68] S. A. Cotton, F. A. Hart, M. B. Hursthouse, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 1225–1226.
- [69] L. N. Bochkarev, T. A. Stepanseva, L. N. Zakharov, G. K. Fukin, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, *Organometallics* **1995**, *14*, 2127–2129.
- [70] G. B. Deacon, C. M. Forsyth, *Organometallics* **2003**, *22*, 1349–1352.
- [71] A. L. Wayda, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* **1984**, *3*, 939–941.
- [72] A. R. Petrov, O. Thomas, K. Harms, K. A. Rufanov, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2738–2746.
- [73] A. R. Petrov, K. A. Rufanov, K. Harms, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1212–1218.
-

- [74] M. Niemeyer, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, *16*, 3258–3260.
- [75] T. J. Blundell, F. R. Hastings, B. M. Gridley, G. J. Moxey, W. Lewis, A. J. Blake, D. L. Kays, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14257–14264.
- [76] D. L. Kays, A. R. Cowley, *ChemComm* **2007**, 1053–1055.
- [77] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Organometallics* **1995**, *14*, 3264–3267.
- [78] W. Seidel, H. Müller, H. Görls, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 325–327.
- [79] G. Heckmann, M. Niemeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4227–4228.
- [80] M. A. Boreen, B. F. Parker, T. D. Lohrey, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15865–15868.
- [81] G. W. Rabe, C. D. Bérubé, G. P. A. Yap, K.-C. Lam, T. E. Concolino, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1446–1453.
- [82] W. Gao, D. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4984–4991.
- [83] R. Fischer, S. Bode, M. Köhler, J. Langer, H. Görls, M. D. Hager, U. S. Schubert, M. Westerhausen, *Organometallics* **2014**, *34*, 23–31.
- [84] S. Grimme, P. R. Schreiner, *Angewandte Chemie* **2011**, *123*, 12849–12853.
- [85] S. Grimme, J.-P. Djukic, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 2619–2628.
- [86] F. A. Cotton, G. N. Mott, *Organometallics* **1982**, *1*, 38–43.
- [87] G. K. Barker, M. F. Lappert, J. A. K. Howard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, *0*, 734–740.
- [88] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, **2007**.
- [89] A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879–2932.
- [90] J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417*, 507–514.
- [91] Ghunther, Drosdowski, *Duden Deutsches Universalwörterbuch A-Z*, Dudenverlag, **1996**.
- [92] J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2–24.
- [93] H. J. H. Fenton, *J. Chem. Soc. Trans.* **1894**, *65*, 899–910.
- [94] R. H. Crabtree, A. Lei, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8481–8482.
- [95] G. Luinstra, L. Wang, S. Stahl, J. Labinger, J. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *504*, 75–91.
- [96] J. A. Labinger, A. M. Herring, D. K. Lyon, G. A. Luinstra, J. E. Bercaw, I. T. Horvath, K. Eller, *Organometallics* **1993**, *12*, 895–905.
- [97] A. Sen, M. A. Benvenuto, M. Lin, A. C. Hutson, N. Basicckes, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 998–1003.
- [98] J. A. Labinger, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8483–8496.
- [99] M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 203–219.

-
- [100] P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6491–6493.
- [101] S. P. Vilanova, V. M. Iluc, *Organometallics* **2016**, *35*, 2110–2123.
- [102] I. Castillo, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10526–10534.
- [103] S. Arndt, B. R. Elvidge, P. M. Zeimentz, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2006**, *25*, 793–795.
- [104] B. F. Wicker, J. Scott, A. R. Fout, M. Pink, D. J. Mindiola, *Organometallics* **2011**, *30*, 2453–2456.
- [105] B. F. Wicker, H. Fan, A. K. Hickey, M. G. Crestani, J. Scott, M. Pink, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20081–20096.
- [106] A. Zucca, D. Cordeschi, L. Maidich, M. I. Pilo, E. Masolo, S. Stoccoro, M. A. Cinellu, S. Galli, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7717–7731.
- [107] A. C. Skapski, V. F. Sutcliffe, G. B. Young, *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, *0*, 609–611.
- [108] P. M. Zeimentz, J. Okuda, *Organometallics* **2007**, *26*, 6388–6396.
- [109] D. Vinduš, Metallkomplexe mit sterisch anspruchsvollen mono- und bifunktionellen Triazenidoliganden, Dissertation, **2012**.
- [110] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Cryst. Sec. A* **1990**, *46*, 194–201.
- [111] A. L. Spek, *Acta Cryst. Sec. D* **2009**, *65*, 148–155.
- [112] M. A. Putzer, G. P. Bartholomew, *ZAAC* **1999**, *625*, 1777–1778.
- [113] Y. Pan, T. Xu, Y.-S. Ge, X.-B. Lu, *Organometallics* **2011**, *30*, 5687–5694.
- [114] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.
- [115] A. Almenningen, I. Hargittai, S. Samdal, J. Brunvoll, A. Domenicano, A. Lowrey, *J. Mol. Struct.* **1983**, *96*, 373–377.
- [116] A. J. Wooles, D. P. Mills, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 500–510.
- [117] S. Bambirra, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* **2006**, *25*, 3454–3462.
- [118] M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10887–10893.
- [119] M. Battaglia, A. Buckingham, J. Williams, *Chemical Physics Letters* **1981**, *78*, 421–423.
- [120] G. W. Rabe, C. D. Bérubé, G. P. A. Yap, K.-C. Lam, T. E. Concolino, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1446–1453.
- [121] S. Harder, C. Ruspic, N. N. Bhriain, F. Berkermann, M. Schürmann, *Z. Naturforsch.* **2008**, *63b*, 267–274.
- [122] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
-

- [123] G. Hanrong, S. Qi, H. Jingyu, J. Sunchun, L. Yonghua, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 141–149.
- [124] D. A. Johnson, *Journal of Chemical Education* **1980**, *57*, 475–477.
- [125] F. Nief, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6589–6598.
- [126] G. Schwarzenbach, R. Gut, *Helv. Chim. Acta* **1956**, *39*, 1589–1599.
- [127] J. M. Welch, D. Müller, C. Knoll, M. Wilkovitsch, G. Giester, J. Ofner, B. Lendl, P. Weinberger, G. Steinhauser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13264–13269.
- [128] E. Le Roux, Y. Liang, R. Anwander, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 1905–1911.
- [129] *Neodymium Based Ziegler Catalysts – Fundamental Chemistry*, (Hrsg.: O. Nuyken), Springer Berlin Heidelberg, **2006**.
- [130] D. Li, S. Li, D. Cui, X. Zhang, *Organometallics* **2010**, *29*, 2186–2193.
- [131] A. Fischbach, C. Meermann, G. Eickerling, W. Scherer, R. Anwander, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6811–6816.
- [132] D. S. Brown, A. G. Massey, D. A. Wickens, *Acta Cryst.* **1978**, *B34*, 1695–1697.
- [133] M. Tsunoda, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8335–8336.
- [134] M. Simard, J. Vaugeois, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 370–372.
- [135] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Vieweg+Teubner Verlag, **2008**.
- [136] M. A. G. M. Tinga, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, E. Horn, H. Kooijman, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2808–2817.
- [137] M. S. Goedheijt, T. Nijbacker, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, N. Veldman, A. L. Spek, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1550–1552.
- [138] R. D. Adams, Y. Kan, Q. Zhang, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 475–481.
- [139] S. A. Knox, B. R. Lloyd, D. A. Morton, S. M. Nicholls, A. Orpen, J. M. Viñas, M. Weber, G. K. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 385–415.
- [140] S. Kumaraswamy, S. S. Jalisatgi, A. J. Matzger, O. Miljanić, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3711–3715.
- [141] X. Tan, B. Li, S. Xu, H. Song, B. Wang, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *735*, 72–79.
- [142] P. Buchalski, P. Jadach, A. Pietrzykowski, K. Suwinska, L. Jerzykiewicz, J. Sadło, *Organometallics* **2008**, *27*, 3618–3621.
- [143] M. Retbøll, A. J. Edwards, A. D. Rae, A. C. Willis, M. A. Bennett, E. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8348–8360.
- [144] P. M. Cook, L. F. Dahl, D. W. Dickerhoof, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5511–5513.
- [145] M. J. Bennett, W. A. G. Graham, R. P. Stewart, R. M. Tuggle, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2944–2949.
- [146] A. V. Protchenko, O. G. Almazova, L. N. Zakharov, G. K. Fukin, Y. T. Struchkov, M. N. Bochkarev, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *536-537*, 457–463.

-
- [147] P. M. Tadross, B. M. Stoltz, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3550–3577.
- [148] M. A. Bennett, H. P. Schwemlein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1296–1320.
- [149] S. J. McLain, R. R. Schrock, P. R. Sharp, M. R. Churchill, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 263–265.
- [150] R. A. Bartlett, P. P. Power, S. C. Shoner, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1966–1968.
- [151] E. A. Pedrick, L. A. Seaman, J. C. Scott, L. Griego, G. Wu, T. W. Hayton, *Organometallics* **2016**, *35*, 494–502.
- [152] T. Appleton, M. Bennett, A. Singh, T. Yoshida, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *154*, 369–385.
- [153] Y. Sato, T. Tamura, M. Mori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2436–2440.
- [154] L. A. Seaman, E. A. Pedrick, T. Tsuchiya, G. Wu, E. Jakubikova, T. W. Hayton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10589–10592.
- [155] C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, (Hrsg.: E. Riedel), De Gruyter, **1998**.
- [156] W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12492–12496.
- [157] L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1253–1346.
- [158] M. R. MacDonald, R. R. Langeslay, J. W. Ziller, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14716–14725.
- [159] C. Adler, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2017**, *232*, 623.
- [160] G. Perego, M. Cesari, F. Farina, G. Lugli, *Acta Cryst. Sec. B* **1976**, *32*, 3034–3039.
- [161] P. Voth, S. Arndt, T. P. Spaniol, J. Okuda, L. J. Ackerman, M. L. H. Green, *Organometallics* **2003**, *22*, 65–76.
- [162] R. Grindell, B. M. Day, F.-S. Guo, T. Pugh, R. A. Layfield, *Chemical Communications* **2017**, *53*, 9990–9993.
- [163] K. H. D. Haan, J. L. D. Boer, J. H. Teuben, W. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *327*, 31–38.
- [164] D. Bojer, A. Venugopal, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Chemistry - A European Journal* **2011**, *17*, 6248–6255.
- [165] C. Chai, W. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals, Fifth Edition*, Butterworth-Heinemann, **2003**.
- [166] U. Baisch, D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, R. Conti, L. Labella, F. Marchetti, E. A. Quadrelli, *Inorganica Chimica Acta* **2004**, *357*, 1538–1548.
- [167] E. P. Talsi, D. G. Samsonenko, K. P. Bryliakov, *Chemistry - A European Journal* **2014**, *20*, 14329–14335.
-