

Ungewöhnliche Stickstoff-Koordinationen der Selten-Erd-Elemente

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von
Catharina C. Quitmann
aus Bergisch-Gladbach

Köln 2004

Berichterstatter: Prof. Dr. Gerd Meyer
Prof. Dr. Uwe Ruschewitz

Tag der mündlichen Prüfung: 11.11.2004

Die experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden in der Zeit vom Mai 2002 bis Juni 2004 im Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln durchgeführt.

Inhaltsübersicht

Die Arbeit befasst sich mit der Darstellung und Untersuchung von homoleptischen Koordinationsverbindungen der Selten-Erd-Elemente mit einer weitgehend vollständigen Stickstoff-Koordination mit festkörperchemischen Methoden. Bei diesen Arbeiten wurden gängige Stickstoff-Heterozyklen als Amine eingesetzt. Die verwendeten Reaktionsbedingungen wurden gezielt außerhalb des Bereiches der klassischen Lösungsmittelsynthese gewählt, da sich so zahlreiche Möglichkeiten zur Synthese von Verbindungen mit bisher nicht bekannten SE-Stickstoff-Koordinationen bieten. Im Einzelnen umfassen sie festkörperchemische Synthesemethoden, d.h. solvensfreie Synthesemethoden mit „Hochtemperatur“- (Schmelz- und solvothermalen Reaktionen), sowie „Tieftemperatur“-Reaktionen, in denen unter Einsatz flüssigen Ammoniaks als Reaktionsmedium und -partner gearbeitet wird. Bei beiden handelt es sich um Oxidationsreaktionen von Selten-Erd-Metallen mit einem Amin, wobei abhängig von den Ligandeigenschaften der eine und / oder andere Syntheseweg beschränkt werden kann. Die Ergebnisse der „Hoch“- und „Tieftemperatur“-Oxidationen unterscheiden sich dabei erheblich. In allen Fällen gelang die Kristallisation der Produkte unter Reaktionsbedingungen. Es wurden erste unsubstituierte Pyrazolate der Selten-Erd-Elemente, neue Strukturtypen von SE-Dipyridylamiden ($[\text{SE}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ SE = Sm, Ce) und Pyridylbenzimidazolaten ($\text{NC}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2[\text{Gd}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ (Typ IV)), erste unsubstituierte Selten-Erd-Pyrrolate wie z.B. in $^1_\infty[\text{Yb}_5(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_{12}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)] \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})$ unter Einbau von NH_3 und seinen Ammonolyse-Produkten in die Koordinationssphäre des jeweiligen Zentralteilchens erhalten. So konnten auch $[\text{Sm}(\text{NH}_3)_9][\text{Sm}(\text{Pyr})_6]$, das zwei homoleptische Ionen enthält, sowie das erste molekulare Nitrid eines Selten-Erd-Elementes, $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6][\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$ dargestellt werden. Desweiteren wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Konkurrenz- und Weiterreaktionen mit zuvor dargestellten Selten-Erd-Amiden durchgeführt, die zum Erhalt von Verbindungen wie $[\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4(\text{Phpip})_4] \cdot 2\text{Phpip}$ und $[\text{Yb}(\text{Bipy})_2(\text{Pyr})_3]$ führten und mit den Untersuchungen der thermischen Eigenschaften ausgewählter Verbindungen das Verständnis der Reaktionsabläufe bzw. über die Triebkräfte der Bildung der eingesetzten Selten-Erd-Amide erweitern. Arbeiten mit SE-Precursoren führten im Fall der SE-Halogenide ebenfalls zu neuen, heteroleptischen SE-N-Verbindungen. Aus den in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen lässt sich der Schluss ziehen, dass die Koordinationssphäre um verschiedene Selten-Erd-Atome in SE-Amiden durch Auswahl geeigneter Amine und Reaktionsbedingungen gezielt beeinflussbar ist. Insgesamt konnten im Rahmen dieser Arbeit 20 neue Verbindungen synthetisiert und charakterisiert werden.

Abstract

The thesis presented here deals with the synthesis and investigation of homoleptic coordination compounds of the rare earth elements with a coordination sphere that largely consists of nitrogen atoms via solid state chemistry methods. For the syntheses common nitrogen containing heterocycles were employed as amines. The reaction conditions were deliberately chosen because they differ greatly from the reaction conditions of a classical solvent synthesis, thus offering various possibilities for the synthesis of compounds with formerly unknown nitrogen coordinations of the rare earth elements. The employed solid state chemistry approaches, i.e., solvent free synthesis methods comprised high temperature (melt and solvothermal reactions) as well as low temperature reactions, in which liquid ammonia was used as both reaction medium and reaction partner. Both approaches represent oxidation reactions of rare earth metals with an amine. Dependent on the properties of the ligand either one or both of the synthetic routes can be applied. The results of the high and low temperature oxidations differ greatly though. In all cases the crystallisation of the products succeeded under the reaction conditions. The first unsubstituted pyrazolates of the rare earth elements, new structure types of dipyriddydamides of the rare earth elements ($[\text{SE}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ SE = Sm, Ce) and pyridylbenzimidazolates ($\text{NC}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2[\text{Gd}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ (Type IV)) and the first unsubstituted pyrrolates such as $^1_\infty[\text{Yb}_5(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_{12}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)] \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})$ under the inclusion of ammonia and its ammonolysis products in the coordination sphere of the respective metal centre were obtained. That way it was also possible to synthesize $[\text{Sm}(\text{NH}_3)_9][\text{Sm}(\text{Pyr})_6]$, which contains two homoleptic ions, as well as the first molecular nitride of a rare earth element, $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6][\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$. Furthermore, in the course of this work reactions with different competing ligands as well as reactions of amides of the rare earth elements with other amines were carried out and led to compounds such as $[\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4(\text{Phpip})_4] \cdot 2\text{Phpip}$ and $[\text{Yb}(\text{Bipy})_2(\text{Pyr})_3]$. The properties of these compounds and the results of the investigations of the thermal properties of other selected compounds extend the comprehension of the actual course of reactions and, respectively, the driving forces of the formation of the employed rare earth amides. Syntheses with rare earth precursors in the case of the rare earth halides also lead to new heteroleptic nitrogen compounds of the rare earth elements. From the compounds presented in this thesis one can draw the conclusion that the coordination sphere of the different rare earth atoms in rare earth amides can be influenced deliberately via the choice of suitable amines and the reaction conditions. Altogether it was possible to synthesize and characterize 20 new compounds in the course of this work.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Arbeitsmethodik und Vorgehensweise	4
2.1 Chemische Arbeitsmethoden, Synthese und Reaktivität	
2.1.1 Allgemeines	4
2.1.2 Hochtemperatur-Oxidationen	5
2.1.3 Tieftemperatur-Oxidationen	6
2.1.4 Konkurrenz/Weiterreaktionen	7
2.1.5 Redoxfreie Reaktionen	8
2.1.6 Allgemeine Arbeitsweise	9
2.1.7 Verwendete Chemikalien	14
2.2 Physikalische Methoden	
2.2.1 Röntgenographische Methoden	15
2.2.1.1 Pulverdiffraktometrie	15
2.2.1.2 Einkristallstrukturbestimmung	16
2.2.2 Spektroskopische Methoden	18
2.2.3 EDAX-Verfahren	23
2.2.4 Elementaranalyse	23
2.2.5 Thermoanalyse	23
2.2.6 Verwendete Geräte	24
2.2.7 Verwendete Computerprogramme	25
3 Hochtemperatur-Oxidationen	
3.1 Hochtemperatur-Oxidationen mit Pyrazol	26
3.1.1 Einleitung	26
3.1.2 Experimentelles	28
3.1.3 Ergebnisse und Diskussion	32

3.1.3.1 Kristallstruktur von ¹ . [Eu(N ₂ C ₃ H ₃) ₂ (N ₂ C ₃ H ₄) ₂] (1)	32
3.1.3.2 Kristallstruktur von ¹ . [Ho(N ₂ C ₃ H ₃) ₃ (N ₂ C ₃ H ₄) ₃] (2)	35
3.1.3.3 Kristallstruktur von [Nd(N ₂ C ₃ H ₃) ₃ (N ₂ C ₃ H ₄) ₄] (3)	39
3.1.3.4 Temperaturabhängige pulverdiffraktometrische Untersuchungen und thermische Eigenschaften von ¹ . [Ho(Pz) ₃ (PzH) ₃]	44
3.1.3.5 Spektroskopische Untersuchungen	49

3.2 Hochtemperatur-Oxidationen mit 2,2-Dipyridylamin

3.2.1 Einleitung	52
3.2.2 Experimentelles	54
3.2.3 Ergebnisse und Diskussion	57
3.2.3.1 Kristallstrukturen von [SE(N(C ₅ H ₄ N) ₂) ₃] ₂ , SE = Yb (4), Sm (5) und Ce (6)	57
3.2.3.2 Spektroskopische Untersuchungen	68

3.3 Hochtemperatur-Oxidationen mit 2,2-Pyridylbenzimidazol

3.3.1 Einleitung	69
3.3.2 Experimentelles	72
3.3.3 Ergebnisse und Diskussion	75
3.3.3.1 Kristallstrukturen von (NC ₁₂ H ₈ (NH) ₂)[Yb(N ₃ C ₁₂ H ₈) ₄] (7) und [Pr(N ₃ C ₁₂ H ₈) ₂ (N ₃ C ₁₂ H ₉) ₂][Pr(N ₃ C ₁₂ H ₈) ₄](N ₃ C ₁₂ H ₉) ₂ (8)	75
3.3.3.1 Kristallstrukturen von [Gd(N ₃ C ₁₂ H ₈) ₃ (N ₃ C ₁₂ H ₉)]·PhCN (9)	84
3.3.3.2 Thermische Eigenschaften von (NC ₁₂ H ₈ (NH) ₂)[Yb(N ₃ C ₁₂ H ₈) ₄]	90
3.3.3.3 Spektroskopische Untersuchungen	91

4 Tieftemperatur-Oxidationen

4.1 Tieftemperatur-Oxidationen mit Pyrrol

4.1.1 Einleitung	93
4.1.2 Experimentelles	96
4.1.3 Ergebnisse und Diskussion	99

4.1.3.1 Kristallstruktur von	
$[\text{Yb}_2(\text{NC}_4\text{H}_4)_2(\text{NH}_3)_8][\text{Yb}(\text{NC}_4\text{H}_4)_5(\text{NH}_3)]$ (10)	99
4.1.3.2 Kristallstruktur von $[\text{Yb}(\text{NC}_4\text{H}_4)_3(\text{NC}_4\text{H}_5)_2(\text{NH}_3)_2]$ (11)	106
4.1.3.3 Kristallstruktur von	
${}^1_\infty[\text{Yb}_5(\text{NC}_4\text{H}_4)_{12}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)] \cdot 2(\text{NC}_4\text{H}_5)$ (12)	109
4.1.3.4 Kristallstruktur von	
${}^1_\infty[\text{Eu}_2(\text{NC}_4\text{H}_4)_4(\text{NC}_4\text{H}_5)_2(\text{NH}_3)] \cdot (\text{NC}_4\text{H}_5)$ (13)	118
4.1.3.5 Thermische Eigenschaften von	
${}^1_\infty[\text{Eu}_2(\text{NC}_4\text{H}_4)_4(\text{NC}_4\text{H}_5)_2(\text{NH}_3)] \cdot (\text{NC}_4\text{H}_5)$	125
4.1.3.6 Spektroskopische Untersuchungen	126

4.2 Tieftemperatur-Oxidationen mit 2,2-Dipyridylamin

4.2.1 Einleitung	128
4.2.2 Experimentelles	129
4.2.3 Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur	
von $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_6][\text{Yb}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]$ (14)	132

5 Konkurrenz/Weiterreaktionen

5.1 Substitutionsreaktionen mit Ammoniak

5.1.1 Einleitung	145
5.1.2 Experimentelles	146
5.1.3 Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur	
von $[\text{Sm}(\text{NH}_3)_9][\text{Sm}(\text{NC}_4\text{H}_4)_6]$ (15)	147

5.2 Substitutionsreaktionen mit N-Phenylpiperazin

5.2.1 Einleitung	153
5.2.2 Experimentelles	156
5.2.3 Ergebnisse und Diskussion	159
5.2.3.1 Kristallstruktur von	
$[\text{Yb}_2(\text{NC}_{12}\text{H}_8)_4(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14})_4] \cdot 2(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14})$ (16)	159
5.2.3.2 Kristallstruktur von	
$[\text{Yb}(\text{NC}_{12}\text{H}_8)_2(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14})_3][\text{Yb}(\text{NC}_{12}\text{H}_8)_3(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14})_2]$ (17)	164

5.2.3.3 Kristallstruktur von	
[Sm(NC ₁₂ H ₈) ₃ (N ₂ C ₁₀ H ₁₄) ₂]·8/3(N ₂ C ₁₀ H ₁₄) (18)	168
5.2.3.4 Thermische Eigenschaften von	
[Yb ₂ (NC ₁₂ H ₈) ₄ (N ₂ C ₁₀ H ₁₄) ₄]·2(N ₂ C ₁₀ H ₁₄)	
und [Sm(NC ₁₂ H ₈) ₃ (N ₂ C ₁₀ H ₁₄) ₂]·8/3(N ₂ C ₁₀ H ₁₄)	176
5.2.3.5 Spektroskopische Untersuchungen	178
5.3 Konkurrenzreaktionen von Pyrrol und 2,2'-Bipyridyl	
5.3.1 Einleitung	179
5.3.2 Experimentelles	180
5.3.3 Ergebnisse und Diskussion	181
5.3.3.1 Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur	
von [Yb(N ₂ C ₁₀ H ₈) ₂ (NC ₄ H ₄) ₃] (19)	181
5.3.3.2 Spektroskopische Untersuchungen	185
5.4 Redoxfreie Reaktionen	
5.4.1. Einleitung	186
5.4.2 Experimentelles	187
5.4.3 Ergebnisse und Diskussion	188
5.4.3.1 Kristallstrukturen von [Ho ₂ Cl ₆ (CNC ₆ H ₅) ₆] (20) und	
² _∞ [HoCl ₃ (CNC ₆ H ₅)] (21)	188
5.4.3.2 Spektroskopische Untersuchungen	197
6 Spektroskopische Untersuchungen	198
7 Zusammenfassung	205
8 Literatur	213

1 Einleitung

Das Ziel dieser Arbeit war die Darstellung und Untersuchung von neuen Koordinationsverbindungen der Selten-Erd-Elemente mit einer vollständigen und, wenn möglich, homoleptischen Stickstoff-Koordination [1]. Hierbei handelt es sich um Koordinationsverbindungen, in denen das Kation von nur einer Ligandensorte koordiniert wird [1], Solvate also ausgeschlossen sind. Aus der Festkörperchemie waren bisher nur binäre Nitride [2-4], ternäre Nitridhalogenide [5-7] und einfache Amide [8-10] bekannt. Auch der Kenntnisstand über Stickstoff-Koordinations-Verbindungen der Selten-Erd-Elemente ist gering, und das, obwohl eine Vielzahl von einfachen aliphatischen sowie aromatischen Aminen als potentielle Liganden zur Verfügung stehen.

Unter den metallorganischen Verbindungen nehmen jene der Selten-Erd-Elemente (SE) aufgrund ihres ähnlichen chemischen Verhaltens eine Sonderstellung ein. Diese chemische Ähnlichkeit kann mit der einheitlichen Valenzelektronenkonfiguration d^0 erklärt werden, die die meist dreiwertigen Zentralteilchen in ihren Verbindungen aufweisen. Die 4f-Orbitale, deren radiale Wahrscheinlichkeitsfunktionen ein kernnäheres Maximum als jene der 6s- und 5d-Orbitale aufweisen, haben mit ihrer unterschiedlichen Anzahl von Elektronen also nur geringen Einfluß auf das chemische Verhalten. Die relative Stabilität anderer Oxidationsstufen, wie z.B. +4 (Ce, Pr), erklärt sich dadurch, daß die 4f-Elektronen der leichten Selten-Erd-Elemente energetisch vergleichsweise hoch liegen, bzw. daß eine halbbesetzte Schale erreicht werden kann, z.B. $4f^7$ für Tb^{4+} . Ebenso wird das Auftreten der Oxidationsstufe +2 bei einigen Elementen, wie z.B. Eu, Yb, Sm und Tm bei eingehender Betrachtung ihrer 3. Ionisierungsenergien verständlich [11, 12].

Die großen Radien der Selten-Erd-Ionen sorgen für die Einnahme einer Sonderrolle dieser Elemente in der Komplex-Chemie. Sie zeigen aufgrund ihrer Größe die Tendenz zur Ausbildung hoher Koordinationszahlen (> 6). Mit ihren stärker polaren bis hin zu ionischen Metall-Ligand-Bindungen können die Selten-Erd-Komplexe zum Teil eher mit den Erdalkalimetall- als den d-Block-Übergangsmetallen [13] verglichen werden. Koordinativ ungesättigte Komplexe neigen zur Anlagerung von neutralen und anionischen Donorliganden, um ihre Ligandensphäre zu vervollständigen. Die hohe Ladung (+3) sowie die unbesetzten 5d-Orbitale bedingen die hohe Lewis-Acidität der Kationen. Die unbesetzten 5d-Orbitale verhindern auch die π -Rückbindung zu σ -Donorliganden, wie z.B. CO oder PR_3 , was sich in deren geringer Affinität zu den SE-Elementen äußert.

Die unterschiedliche Chemie dieser Metalle wird eher durch die Änderung der Atom- und Ionenradien verursacht. Eine aperiodische Eigenschaft der Elemente La – Lu ist die Lanthanidenkontraktion, d.h. die stetige Abnahme des Ionenradius bei steigender Ordnungszahl. Auf dieser Eigenschaft der Selten-Erd-Elemente basiert deren interessante Strukturchemie, denn die graduelle Veränderung des Ionenradius kann zum Auftreten verschiedener Strukturtypen innerhalb einer Verbindungsklasse führen [12].

In den letzten Jahren feiern Stickstoff-Koordinationsverbindungen der Selten-Erd-Elemente eine Art Renaissance [14-18], die sie ihrer wachsenden Bedeutung für die heterogene Katalyse [19], in der Stickstoffierung [20, 21], und als mögliche Luminophore [22] verdanken. Auch auf dem Gebiet der homogenen Katalyse gewinnen Stickstoff-Koordinationsverbindungen der Selten-Erd-Elemente für die Synthese von Oligomeren, Makromolekülen und supramolekularen Aggregaten [23], bei der Tishchenko-Reaktion sowie der Alkin-Hydroaminierung [24,25] zunehmend an Bedeutung. Amid-Komplexe bilden in der Koordinationschemie neben Cp- und Oxo-Komplexen ein drittes Standbein, spielen allerdings, was die Zahl bekannter Verbindungen betrifft, mit Ausnahme von Silyl-Amiden [14, 15, 19, 26], nur eine untergeordnete Rolle. Dies liegt unter anderem an der im Vergleich zu Stickstoff deutlich höheren chemischen Affinität der Selten-Erd-Elemente zu Sauerstoff und den Halogenen. Da in der Molekülchemie häufig die Selten-Erd-Halogenide als Edukte verwendet werden, waren reine Stickstoff-Koordinationen fast nur mit stark oder mehrfach chelatisierenden Liganden wie den Phthalocyaninen [27, 28] sowie vergleichbaren Ringsystemen [29-31] aus Lösung zu erhalten. Die in der Festkörperchemie gängigen Darstellungsmethoden wie z.B. solvothermale Synthesen und Reaktionen in Schmelzen, wie auch insbesondere die Kristallisation unter diesen Bedingungen, finden in der Koordinationschemie kaum Anwendung. In der Koordinations- und Molekülchemie stehen im Gegensatz dazu lösungsmittelchemische Synthesewege im Vordergrund. Die Darstellung der ersten homoleptischen SE-Pyrazolate gelang DEACON et al. [32] lösemittelfrei und führte zu Komplexen mit einer reinen Stickstoff-Koordination der SE-Elemente. Diese Arbeiten eröffneten einen neuen Weg für die Synthese von homoleptischen Carbazolaten, die bisher unbekannt waren, da die bis dahin bekannten heteroleptischen SE-Carbazolate mit einer Ausnahme [33] alle Sauerstoffatome von Lösungsmittelmolekülen in der Koordinationssphäre der SE-Elemente enthielten. Diese Arbeiten zeigten, dass unter Ausschluß von Solventien, d.h. mit der Einführung festkörperchemischer Syntheseverfahren, die in der Lösungsmittelchemie allgegenwärtigen Konkurrenten vermieden werden können. Als Folge entfällt die Beschränkung auf stark chelatisierende Liganden. Ziel dieser Arbeit war es daher,

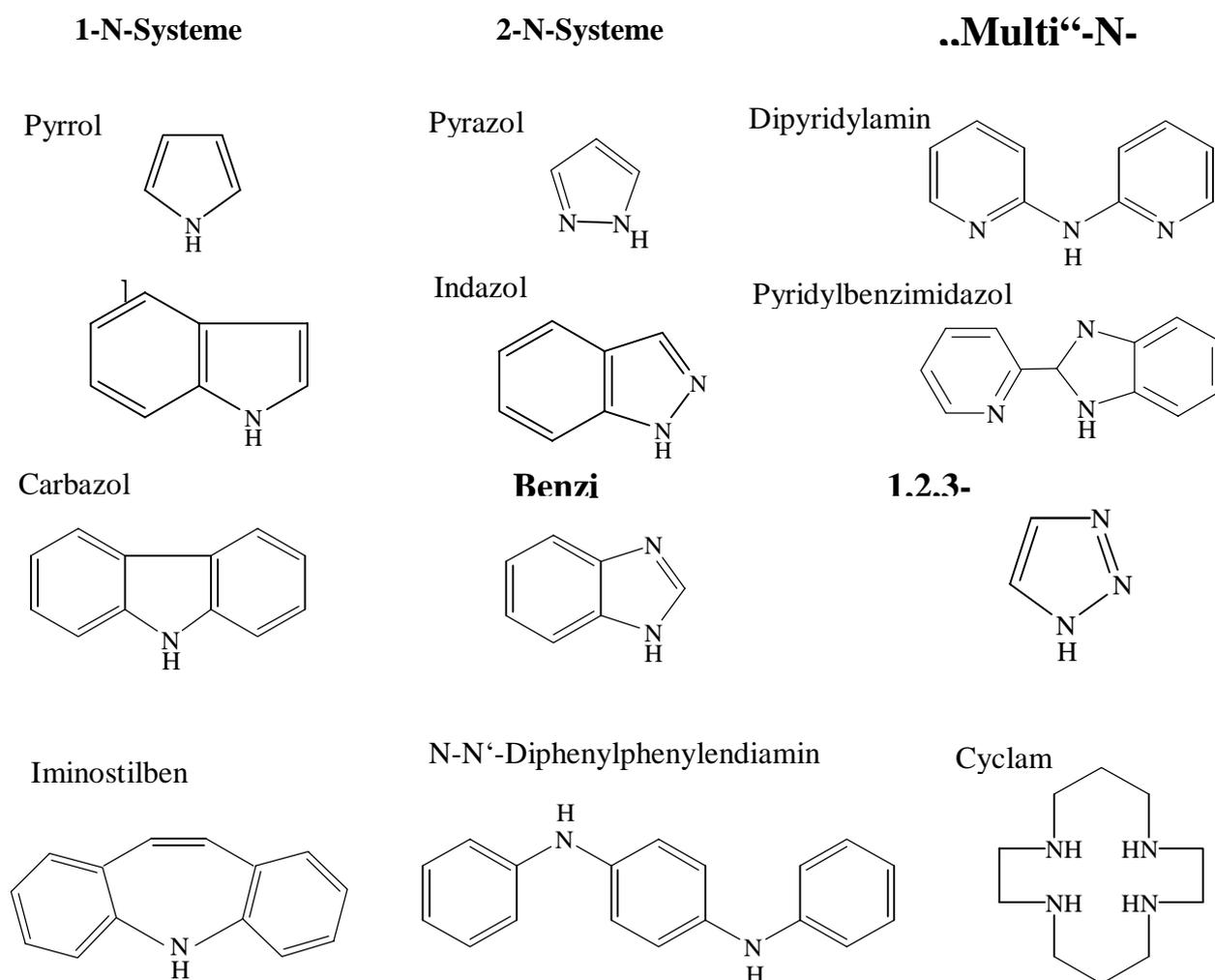
zu untersuchen, ob auch reine N-Koordinationen mit kleinen Heterozyklen erhalten werden können. Dabei sollten die Größenunterschiede der Selten-Erd-Elemente einerseits und die Vielfalt an bekannten Stickstoff-Heterozyklen, einschließlich ihrer unterschiedlichen Struktur und Stickstoffatomzahl, andererseits, die Darstellung von neuen Selten-Erd-Verbindungen mit ungewöhnlichen Stickstoff-Koordinationen ermöglichen [34-51].

2 Arbeitsmethodik und Vorgehensweise

2.1 Chemische Arbeitsmethoden, Synthese und Reaktivität

2.1.1 Allgemeines

Ziel dieser Arbeit war es, von bislang nicht untersuchten einfachen unsubstituierten N-Heterozyklen (siehe Schema 1) homoleptische Verbindungen zu synthetisieren und zu charakterisieren.



Schema 1: Gängige Stickstoff-Heterozyklen eingeteilt nach der Anzahl ihrer N-Funktionalitäten.

Durch ein vollständig solvensfreies Arbeiten entfällt jegliche lösemittelbedingte chemische Veränderung durch Auflösen, Umkristallisieren und Konkurrenz durch Lösemittel-Effekte, so daß sich die erhaltenen Produkte zum Teil erheblich von solchen unterscheiden, die mit klassischen Lösungsmittelmethode erhalten wurden. Stickstoff-Heterozyklen können gemäß ihrer Struktur und Funktionalität (Anzahl und Art der Amingruppen) eingeteilt werden. Darüber hinaus ist eine Erweiterung des π -Systems durch Konjugation des jeweiligen Liganden möglich. Wie diese Arbeit zeigen wird, bestimmen diese Kriterien und die unterschiedlichen Eigenschaften der Selten-Erd-Metalle in erheblichem Maße Art und Struktur der gebildeten Produkte und damit letztendlich auch deren Eigenschaften.

2.1.2 Hochtemperatur-Oxidation

Bei der Hochtemperatur-Oxidation handelt es sich um Redoxreaktionen von Selten-Erd-Elementen mit Aminen, die durch die hohe Reaktivität der Metalle einerseits und die zum Teil erhebliche thermische Stabilität einiger Stickstoff-Heterozyklen andererseits ermöglicht werden [34-42, 44, 45, 48, 50]. Die Folge sind Reaktionen der Selten-Erd-Elemente mit der Schmelze eines Liganden oder mit dem Liganden unter solvothermalen Bedingungen gemäß:



Aufgrund der stark unterschiedlichen Schmelzpunkte der Selten-Erd-Metalle im Vergleich zu den eingesetzten Aminen sind mitunter Aktivierungen der Metalle erforderlich, um Produktbildung vor der thermischen Zersetzung der organischen Bestandteile zu erreichen. Ergebnisse sind neuartige, homoleptische Amide, die mit einem hergebrachten Verfahren nicht darstellbar sind. Neben reinen Stickstoff-Koordinationen beteiligen sich π -Systeme an der Koordination der Selten-Erd-Elemente. Es ergeben sich verschiedene Dimensionalitäten von Monomeren, wie z.B. in dem SE-Pyridylbenzimidazolot $[\text{Pr(N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2][\text{Pr(N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4](\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2$ (siehe Abschnitt 3.3), über Dimere, wie in dem SE-Dipyridylamid $[\text{Sm(N(C}_5\text{H}_4\text{N)}_2)_3]_2$ (siehe Abschnitt 3.2), bis hin zu polymeren Baueinheiten wie in dem homoleptischen SE-Pyrazolat¹. $[\text{Eu(N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_4)_2]$ [42] (siehe Abschnitt 3.1). Die verwendeten Amine zeigen dabei deutlich unterschiedliche Eigenschaften. Dies gilt insbesondere für die Kristallisation der Produkte.

2.1.3 Tieftemperatur-Oxidation

Aufgrund der stark unterschiedlichen Schmelz- und Siedepunkte der Selten-Erd-Elemente im Vergleich zu den Liganden, der Basizität der Liganden und anderer Eigenschaften ist mit zahlreichen Aminen keine Redoxreaktion möglich bzw. nur außerhalb des Stabilitätsbereiches der Liganden und Produkte. Folglich ist eine Aktivierung erforderlich. Diese kann seitens der Selten-Erd-Elemente erfolgen. Dies ist zum einen durch Amalgamierung möglich, und für Ytterbium und Europium bietet sich ein Auflösen in flüssigem Ammoniak an, welches analog zu den Alkali-Metallen abläuft [52] und nach Entfernen von NH_3 hochfeine Metalloberflächen ergibt. Die dabei gebildeten Elektrizitäts-Lösungen [53, 54] führen zu homoleptischen Ammin-Komplexen der Selten-Erd-Elemente [55, 56]. In dieser Arbeit wird gezeigt, daß flüssiger Ammoniak auch in der Selten-Erd-Stickstoff-Chemie weit über ein Aktivierungsmittel hinaus als Reaktionsmedium und -partner verwendet werden kann, wie dies z.B. bei der Synthese von Zintl-Anionen und Chalkogenometallaten der Hauptgruppenmetalle durch Reduktionen in flüssigem Ammoniak [57-59], oder bei $\text{CsAu}\cdot\text{NH}_3$ [60] der Fall ist, in letzterem verbunden mit einem maßgeblichen Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften [61]. In der Frühzeit der metallorganischen Selten-Erd-Chemie wurde die Löslichkeit von Eu und Yb in NH_3 genutzt, um erste Cyclopentadienyl- [62] und Cyclooctatetraenyl-Komplexe [63] zu synthetisieren. Die Verwendung der Methode, obgleich geeignet, zweiwertige Selten-Erd-Verbindungen zu synthetisieren [64], verwaiste in der Selten-Erd-Koordinations-Chemie jedoch seither. Sie wurde mit den hier vorgestellten Verbindungen wieder aufgegriffen. Selten-Erd-Amide $\text{SE}(\text{NH}_2)_x$ können aus den Reaktionen der Selten-Erd-Metalle mit Ammoniak bei hohen Temperaturen erhalten werden [4, 8, 9, 65]. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß durch die Oxidation der Selten-Erd-Metalle mit heterocyclischen Aminen bei -50°C SE-Amide erhalten werden können (siehe Abschnitt 4.1 und 4.2) [43, 46, 47, 49]. Die für die Synthese homoleptischer Amide der Selten-Erd-Elemente genutzten, solvensfreien Schmelz- und Solvothermalsynthesen können gemäß



damit im Sinne einfacher Redoxreaktionen zu zwei aufeinander folgenden Prozessen erweitert werden, die jedoch in einem völlig anderen Temperaturbereich ablaufen:



Darüber hinaus kann es aufgrund der Bildung homoleptischer Ammin-Komplexe [4] der Selten-Erd-Ionen [Gl. (2)] zum Einbau von NH_3 und seinen Ammonolyse-Produkten in die Koordinationssphäre des Zentralteilchens kommen (siehe Abschnitte 4.1 und 4.2). Die in diesen Synthesen erhaltenen Produkte fielen immer pulverförmig an. Daher folgte im Anschluß an die Tieftemperatur-Oxidation in allen hier beschriebenen Synthesen ein Tempersschritt bei erhöhten Temperaturen. Wie die erhaltenen Phasengemische zeigen, kann nicht ausgeschlossen werden, daß über die einkristallin erhaltenen Verbindungen hinaus weitere Verbindungen schon während des Tieftemperatursegments entstehen können, die sich aber bei den erhöhten Temperaturen bzw. der Umsetzung mit weiterem Pyrrol zersetzen. Die Ammonolyse ist bei höher geladenen Kationen im Vergleich mit den Alkali-Ionen bevorzugt [66], wie im Zuge dieser Arbeiten gezeigt werden konnte. Erstmals konnte mit $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_6][\text{Yb}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]$ [46] (siehe Abschnitt 4.2) die Ammonolyse bis hin zum Nitrid-Ion beobachtet werden, und entsprechend der unterschiedlichen Oxidationsstufen der Selten-Erd-Ionen in $^1_\infty[\text{Yb}_5(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_{12}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)] \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})$ und $^1. [\text{Eu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_4(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})_2(\text{NH}_3)] \cdot (\text{C}_4\text{H}_5\text{N})$ [47, 49] (siehe Abschnitt 4.1) enthält auch der dreiwertige Ytterbium-Komplex NH_2^- -Gruppen im Gegensatz zu dem zweiwertigen Europium-Komplex, der keine Ammonolyse-Produkte enthält. Außerdem war es möglich, über eine Vorstufe die Verbindung $[\text{Sm}(\text{NH}_3)_9][\text{Sm}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_6]$ [51] zu synthetisieren (siehe Abschnitt 5.1). Diese Synthese zeigt, daß die Umsetzung mit Ammoniak nicht auf Eu und Yb beschränkt bleiben muss, und das Potential derartiger Reaktionen bislang noch unausgeschöpft ist. Entsprechend sind völlig andere Reaktionsprodukte im Vergleich zu den Hochtemperatursynthesen zu erwarten.

2.1.4 Konkurrenz/Weiterreaktionen

Es wurden auch Konkurrenz- bzw. Weiterreaktionen behandelt. Die im Folgenden beschriebenen Umsetzungen wurden durchgeführt, um, wie im Fall der Reaktionen homoleptischer Selten-Erd-Carbazolate mit N,N-Phenylpiperazin, die Reaktivität einiger

Koordinationspartner in diesen Verbindungen gegenüber anderen möglichen Konkurrenzteilchen, d.h. die Stabilität bestimmter Koordinationen, zu untersuchen. Diese Reaktionen zeigen, daß die mittels festkörperchemischer Synthesewege gewonnenen Selten-Erd-Stickstoffverbindungen entgegen ihrer thermischen Stabilität eine zum Teil geringe chemische Stabilität und damit verbunden erhebliche Reaktivität aufweisen. Dies liegt zum einen in zum Teil geringen C.N. und damit ungesättigten Koordinationssphären, zum anderen daran, daß Stickstoff und π -Systeme aus der Koordinationssphäre der Selten-Erd-Elemente zu verdrängen sind (siehe Abschnitt 5.2). Entsprechend können diese Verbindungen aber geeignete Precursor für Liganden-Austauschreaktionen, thermischen Abbau oder Redoxreaktionen sein.

Im Zusammenhang mit der Konkurrenzreaktion von 2,2'-Bipyridyl (Bipy = $C_{10}H_8N_2$) und Pyrrol (PyrH = C_4H_4NH , Pyr = Pyrrolat, $C_4H_4N^-$) wird kurz das Komplexierungsverhalten von Selten-Erd-Ionen behandelt (siehe Abschnitt 5.3).

Über die Tieftemperatur-Syntheseroute war es möglich, die salzartige Verbindung $[Sm(NH_3)_9][Sm(Pyr)_6]$ darzustellen. Dieses komplexe Sm(III)-Salz enthält zwei unterschiedliche homoleptische Ionen, und das komplexe Anion repräsentiert die erste homoleptische Selten-Erd-Pyrrolat-Spezies. Diese Umsetzung zeigt, daß sich Ammoniak auch für Selten-Erd-Elemente außer Ytterbium und Europium als Reaktionsmedium eignet und darüber hinaus auch den Erhalt homoleptischer Spezies ermöglicht.

2.1.5 Redoxfreie Reaktionen

Halogenide der Selten-Erd-Elemente, insbesondere Chloride, stellen wesentliche Ausgangsstoffe für Koordinationsverbindungen mit anderen Liganden dar [14, 15, 26]. Dabei kann es sowohl zur Co-Koordination als auch zu einer Substitution von Ligandatomen und -gruppen kommen. Als Option solvensfreier Synthesen reiner N-Koordinationen um Selten-Erd-Atome ist dies von Interesse, da die bislang ausgeführten Metall-bezogenen Synthesen stets Redoxreaktionen darstellen, für die formal eine N-H-Bindung benötigt wird. Zwangsläufig wären alle tertiären Amine (R_3N), Nitrile, etc. somit ausgeschlossen. Durch die Vorgabe einer Oxidationsstufe im Selten-Erd-Precursor lässt sich der Zwang zur Redoxreaktion durch Metathese vermeiden. Anders als sauerstoffhaltige Vorläufer können sich Halogenide dazu eignen, Halogenpositionen um die Selten-Erd-Atome gegen andere Ligand-Atome auszutauschen, besonders, wenn man diese Tendenz durch das Zusetzen eines

Halogenidionenakzeptors verstärkt. Hierfür eignen sich je nach Halogen AlX_3 , $X = Cl, Br$, oder AsF_5 [67, 68]. Obgleich entsprechende Acetonitril-Addukte [69-71] zuvor bekannt waren, gab es keine Versuche, Verbindungen mit Benzonitril zu erhalten [72]. Aufgrund des hohen Siedepunktes von $190^\circ C$ sollte sich Benzonitril jedoch insbesondere für Synthesen bei höheren Temperaturen ohne weiteres Lösemittel besser eignen als Acetonitril. Im Zuge dieser Arbeit entstanden zwei Benzonitril-Addukte des Holmium(III)-Chlorids $[Ho_2Cl_6(PhCN)_6]$ und $^2_\infty[HoCl_3(PhCN)]$ [73, 74] (siehe Abschnitt 5.4). Im Gegensatz zu den bekannten Acetonitril-Addukten [70,71] konnten keine Verbindungen erhalten werden, in denen das Halogenid vollständig aus der Koordination verdrängt ist, allerdings lässt sich zeigen, wie sich der Gehalt an Benzonitril mit der Reaktionstemperatur ändert.

2.1.6 Allgemeine Arbeitsweise

Die SE-Komplex-Verbindungen, die in dieser Arbeit synthetisiert und verwendet wurden, sind sehr sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich. Infolgedessen wurden Umsetzungen dieser Verbindungen sowie alle weiteren Arbeitsschritte unter Schutzgas durchgeführt. Hierzu wurden sowohl klassische Schlenktechniken als auch Argon-Handschuhboxen verwendet. Mit Hilfe einer Vakuum-Schutzgas-Apparatur aus Duranglas ("Vac-Line") konnten luftempfindliche Verbindungen im Labor gehandhabt und Apparaturen evakuiert bzw. mit Argon geflutet werden. Das Argon wurde vor Gebrauch zur Entfernung von Feuchtigkeit über vier Trockentürme, die mit Silicagel, KOH, Molekularsieb und Phosphorpentoxid gefüllt sind, geleitet, und zuletzt noch vorhandene Sauerstoff- und Stickstoffspuren durch $700^\circ C$ heißen Titanschwamm entfernt. Die Argon-Handschuhbox (MBraun, Garching) enthält eine sich kontinuierlich erneuernde Argonatmosphäre. Das Gas wurde in diesem Fall über ein Molekularsieb und katalytisch wirksames Kupfer (auf Keramikpellets) geleitet, um Feuchtigkeits- und Sauerstoffspuren zu entfernen. Desweiteren enthält die Box ein Aktivkohlefilter, das das Arbeiten mit Lösungsmitteln ermöglicht. Üblicherweise liegt die in der Box herrschende Sauerstoffmenge zwischen 1-2 ppm, die Wassermenge bei ungefähr 0,1-1 ppm. Alle Glasgeräte, Kanülen und Filterkanülen sowie einseitig abgeschmolzene und mit einer Verjüngung versehenen Duranglasampullen wurden vor Verwendung mindestens eine Woche im Trockenschrank gelagert und Glasgeräte evtl. zusätzlich mit einem Brenner im Vakuum ausgeheizt, um anhaftende Wasserspuren zu entfernen. Die Ampullen und die Schlenkkolben ("fettfrei", mit Young-Hähnen versehen)

wurden in einer Argon-Handschuhbox, bzw. außerhalb der Argon-Handschuhbox im Argon-Überdruck befüllt. Das bei der Synthese der SE-Benzonitril-Addukte verwendete Benzonitril wurde mit CaH_2 unter Rückfluß gekocht und unter Argon abdestilliert und über Molsieb gelagert. Befüllte Ampullen wurden zur Entnahme aus der Box mit einem "Quickfit" luftdicht verschlossen. Nach Entnahme wurden die Glasampullen an der "Vac-Line" evakuiert. Abschließend wurden die Ampullen unter Vakuum mit einem Gebläsebrenner abgeschmolzen. Der Gebläsebrenner ist über eine getrennte Gas-, Luftgebläse- und Sauerstoffzufuhr regelbar. Flüchtige oder bei Raumtemperatur flüssige Amine wurden unter Ausfrieren mit flüssigem Stickstoff und Entgasen unter Vakuum in die Ampullen eingeschlossen. Alle eingesetzten Selten-Erd-Metalle und Stickstoff-Liganden wurden in einer Handschuhbox gelagert. Die Reinigung der eingesetzten Amine durch Sublimation erwies sich als nachteilig, da sie der Reaktivität abträglich war, so daß erhöhte Reaktionstemperaturen resultierten, und teilweise sogar keine Reaktion stattfand. Dementsprechend wurden die Amine wie käuflich erhalten eingesetzt. Für die Synthese der SE-Amide wurden vertikale Röhrenöfen mit einer asymmetrischen Wicklung verwendet. Um eine Trennung der Reaktanden durch Sublimation des Amins zu verhindern war ein negativer Temperaturgradient, d.h. ein im Röhrenofen von oben nach unten abfallendes Temperaturprofil, erforderlich. Die verwendeten/erforderlichen Reaktionstemperaturen richteten sich im Wesentlichen nach den thermischen Eigenschaften der eingesetzten Amine, die stets wenigstens über ihren Schmelzpunkt erhitzt wurden. Die gebildeten Amide wiesen zum Teil überraschend hohe thermische Stabilitäten auf. Um die Reaktivität der Selten-Erd-Elemente zu erhöhen, wurden verschiedene Aktivierungen erprobt: die Amalgamierung und die Aktivierung der Metalle Ytterbium und Europium durch ein der Reaktion vorangehendes Lösen in flüssigem Ammoniak. Bei der Bildung von Amalgamen mit Selten-Erd-Elementen wird der Metallverband aufgebrochen und so der hinderliche hohe Schmelzpunkt der Selten-Erd-Elemente überwunden. Hiermit konnten Erniedrigungen der Reaktionstemperaturen der Schmelz- und Solvothermalsynthesen von 20 – 100⁰C beobachtet werden. Bei Reaktionen in Ammoniak wird dieser in Duranglasampullen einkondensiert und mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, und nach vollständiger Reaktion mit einem SE-Metall bzw. einer SE-N-Verbindung vollständig oder weitgehend vertrieben und die Produktgemenge ebenfalls unter Vakuum in Ampullen eingeschmolzen. Die so erhaltenen Produkte waren stets pulverförmig, so daß analog zur Hochtemperatur-Synthese Temperschritte mit Heiz- und Abkühlprogrammen an die eigentlichen Reaktionen angeschlossen wurden. Auf diese Weise konnten auch die Produkte dieser Reaktionen kristallisiert werden. Alle erhaltenen Produkte

wurden in einer Handschuhbox aus den jeweiligen Reaktionsgefäßen entnommen und z.B. in Glaskapillaren (Röntgenstrukturanalyse, Raman-Spektroskopie) unter Argon eingeschlossen und auf ihre Eigenschaften untersucht.

Ein Vorteil des Arbeitens in Duranglasampullen ist die gute Beobachtbarkeit von Reaktionen. Im Folgenden wird anhand von zwei Beispielen exemplarisch der Verlauf einer Hochtemperatur- und einer Tieftemperatur-Oxidation gezeigt. Abbildung 1 zeigt den Verlauf der solvothermalen Reaktion von Ytterbium-Metall und Pyrrol (PyrH = C₄H₄NH, Pyr = Pyrrolat, C₄H₄N⁻) im Temperaturbereich 150-190⁰C. Pyrrol ist ein bei Raumtemperatur flüssiger, transparenter 1-N-Heterozyklus (Sdp. 131⁰C). Die Aufnahmen zeigen deutlich, wie zu Beginn metallisch glänzendes Yb-Metall in flüssigem Pyrrol vorliegt. Bei erhöhten Temperaturen (150-160⁰C) lässt sich der Beginn der Umsetzung der Reaktanden mit der Bildung geringer Mengen eines roten, mikrokristallinen Produkts auf der Metalloberfläche beobachten. Bei höheren Temperaturen bzw. längeren Temperzeiten schreitet die Reaktion unter weiterer Produktbildung schließlich bis zur vollständigen Umsetzung des Yb-Metalls fort.

Abbildung 2 zeigt die Umsetzung des heterozyklischen Amins Benzimidazol (C₇H₆N₂) mit Ytterbium-Metall in flüssigem Ammoniak. Das erste Bild zeigt das von festem Ammoniak (-78⁰C) überschichtete, vorgelegte Reaktionsgemenge. Die zwei folgenden Bilder zeigen zum einen die Bildung des tiefblauen Elektrids nach dem Schmelzen des Ammoniaks, zum anderen die unmittelbar folgende Reaktion mit dem Amin unter Rot- bis Gelbfärbung des Reaktionsgemenges. Nach Abdampfen des überschüssigen Ammoniaks und Erwärmen des Reaktionsgemenges auf Raumtemperatur verbleibt eine rote, mikrokristalline Substanz. Die Ampulle wurde im Anschluß unter Vakuum abgeschmolzen und einem Tempersschritt bei erhöhten Temperaturen unterworfen.

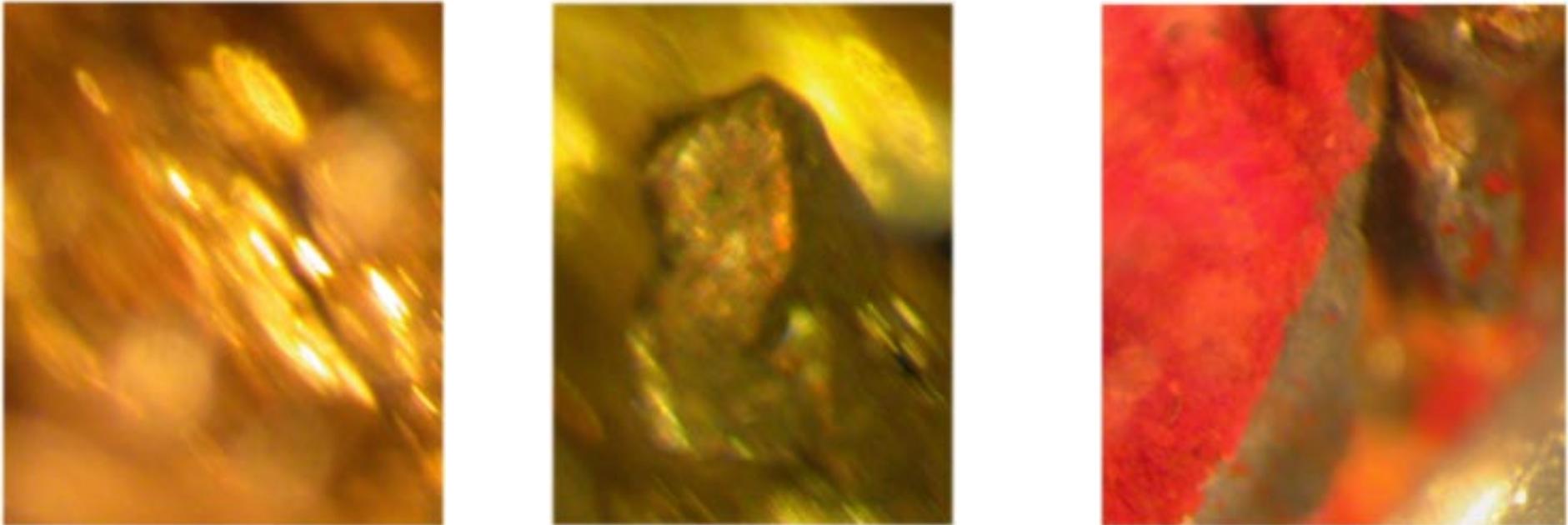


Abbildung 1: Solvothermale Hochtemperatur-Oxidation von Ytterbium-Metall mit Pyrrol, bei Raumtemperatur (links), nach einer Woche Reaktionsdauer bei 150⁰C (mittig) und bei 185⁰C und verlängerten Temperzeiten (rechts).

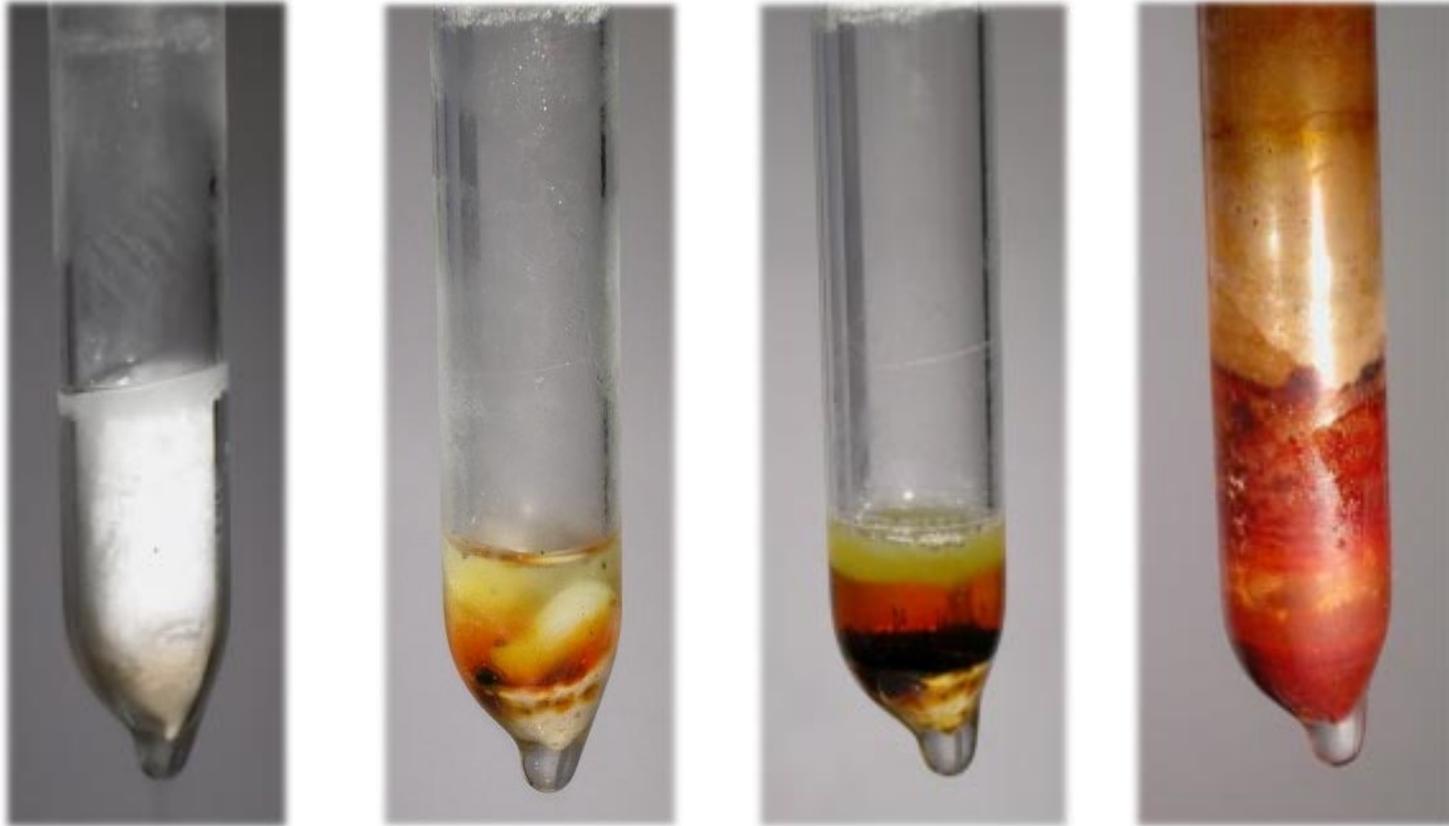


Abbildung 2: Tieftemperatur-Oxidation von Ytterbium-Metall mit Benzimidazol in flüssigem Ammoniak. Das von festem Ammoniak überschichtete Reaktionsgemenge (links), die Elektridbildung (dunkel) und die unmittelbar beginnende Reaktion mit dem Amin (mittig). Das Bild rechts zeigt das Reaktionsgemenge nach Abdampfen des überschüssigen Ammoniaks.

2.1.7 Verwendete Chemikalien

Substanz	Bezugsquelle	Physikalische Daten	Reinheitsgrad
Cer	Alfa	Smp. 795 ⁰ C	99,9%
Praseodym	Alfa	Smp. 931 ⁰ C	99,9%
Neodym	Alfa	Smp. 1024 ⁰ C	99,9%
Samarium	ABCR	Smp. 1072 ⁰ C	99,9%
Europium	Alfa	Smp. 822 ⁰ C	99,9%
Gadolinium	ChemPur	Smp. 1312 ⁰ C	99,9%
Holmium	ChemPur	Smp. 1474 ⁰ C	99,9%
Ytterbium	STREM	Smp. 824 ⁰ C	99,9%
Quecksilber	Riedel-de-Haen		99,998%
2,2'-Dipyridylamin (DpaH = N ₃ C ₁₀ H ₉)	Aldrich	Smp. 95-97 ⁰ C	99%
Carbazol (CbzH = NC ₁₂ H ₉)	Fluka	Smp. 243-246 ⁰ C	98%
2,2- Pyridylbenzimidazol (PybizH = N ₃ C ₁₂ H ₉)	ACROS	Smp. 218-220 ⁰ C	98%
Pyrrrol (PyrH = NC ₄ H ₅)	ACROS	Sdp. 131 ⁰ C	98%
Pyrazol (PzH = N ₂ C ₃ H ₄)	ACROS	Smp. 67-70 ⁰ C	98%
N,N-Phenylpiperazin (Phpip = N ₂ C ₁₀ H ₁₄)	Aldrich	Sdp. 286 ⁰ C	99%
2.2-Bipyridyl (Bipy = N ₂ C ₁₀ H ₈)	Aldrich	Smp. 70-73 ⁰ C	99%
Triazolopyrimidin (N ₄ C ₅ H ₄)	Aldrich	Smp. 142-145 ⁰ C	99%
Benzonitril (PhCN = C ₆ H ₅ CN)	Fluka	Sdp. 191 ⁰ C	99%
Ammoniak	Linde	Smp. -78 ⁰ C	99,99999%

2.2 Physikalische Methoden

2.2.1 Röntgenographische Methoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Aufnahmeverfahren zur röntgenographischen Untersuchung der erhaltenen Produkte angewandt. Für polykristalline Substanzen wurde die Pulverdiffraktometrie genutzt. In-situ-Pulverdiffraktometrie wurde in einem „Bühler-Ofen“ durchgeführt. Einkristall-Untersuchungen erfolgten mit einem Imaging-Plate-Diffraction-System (IPDS-II). Aufgrund des Beugungsverhaltens der Selten-Erd-Amide ist die Röntgenbeugung an Pulverproben (große Elementarzellen, niedrige Symmetrie, starker Abfall der Streuintensität schon bei kleinen Beugungswinkeln) wenig geeignet, um die Strukturen dieser Verbindungen tatsächlich aufzuklären. Allerdings wurde die Pulverdiffraktometrie zur Bestimmung von Gitterkonstanten bzw. zur Untersuchung des „Bulks“ einer Reaktion auf mögliche Phasenunreinheiten herangezogen. Temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie wurde genutzt, um die thermischen Stabilitäten verschiedener kristalliner Phasen und mögliche Umwandlungen derselben zu untersuchen.

2.2.1.1 Pulverdiffraktometrie

Die Pulverdiffraktometrie dient vor allem zur Bestimmung von Gitterkonstanten und der Prüfung auf ein mögliches Phasengemenge von polykristallinen Substanzen. Bei der Messung mit einem Pulverdiffraktometer der Firma STOE (Typ STADI P) wird die Probe in einem Kapillarrohr (Durchmesser 0,2 mm) in der Mitte eines Drehtischs platziert und vom Röntgenstrahl (Cu-Anode) durchleuchtet. Die Reflexe werden nach dem Prinzip von Bragg-Brentano detektiert. Als Ergebnis erhält man den Beugungswinkel θ mit der zugehörigen Intensität. Die in-situ-pulverdiffraktometrischen Untersuchungen erfolgten in einem Zusatzgerät, der sogenannten „Bühler-Kammer“ [75, 76], für ein θ/θ -Diffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie der Firma Stoe & Cie. In der Reaktionskammer kann unter verschiedenen Gasatmosphären bis zu einer Temperatur von 1600⁰C In-situ-Pulverdiffraktometrie betrieben werden. Als Hochtemperatur-Diffraktometer dient ein zylindrischer, doppelwandiger, wassergekühlter Aufsatz aus Edelstahl, an dessen Deckel im Innerraum ein Elektrodenpaar mit einem eingespannten Platinband als Probenträger und darunter punktgelötetem Pt-Pt/Rh-Thermoelement, sowie eine Umgebungsheizung aus

Platinblech angebracht sind. Die Gaszufuhr bzw. -abfuhr erfolgt über Rohrleitungen, die in den Deckel eingelassen sind. Im Boden der Kammer ist der Vakuumpumpenanschluß, der sich direkt unter dem Probenträger befindet, angebracht. Um röntgenographische Untersuchungen im Bereich von $2\theta = 0 - 180^\circ$ durchführen zu können, ist ein 0,5 mm starkes Beryllium-Fenster in die Wand der Kammer eingebettet, welches 85% der verwendeten CuK_α -Strahlung durchlässt.

2.2.1.2 Einkristallstrukturbestimmung

Durch die Vermessung der räumlichen Anordnung und der Intensität der Beugungsereignisse eines Einkristalls (= einzelnes, kristallines Individuum) läßt sich mit Hilfe geeigneter Rechenprogramme auf die Lage der Atome im Kristallgitter schließen. Dabei ist zu beachten, daß die Intensität durch verschiedene Phänomene wie der räumlichen Ausdehnung des Kristalls und der Schwingungen der Atome, Divergenz, Absorption und Extinktion der Strahlung etc. beeinflusst wird, was durch entsprechende Korrekturfaktoren ausgeglichen werden muß. Die Gesamtheit von Lage und Intensität aller Reflexe eines Kristalls kann als Fouriertransformation der Elektronendichtefunktion des Kristalls interpretiert werden. Somit kann man die Elektronendichtefunktion und damit die Lage aller Atome in der Elementarzelle mit einer Fouriersynthese berechnen:

$$F(x,y,z) = \sum_{hkl} F_{hkl} e^{-2\pi i (hx + ky + lz)}$$

Die Fourierkoeffizienten $F_o(hkl)$ werden Strukturfaktoren genannt, gemessen werden aber nur Intensitäten (Strukturamplituden), die dem Quadrat des Betrags der Strukturfaktoren proportional sind. Aus den Beugungsreflexen kann die Phase nicht direkt bestimmt werden; dies ist das sog. Phasenproblem, welches sich durch folgende mathematische Verfahren zur Strukturlösung überwinden läßt:

1. Patterson-Synthese: Dieses Verfahren eignet sich für Strukturen mit wenigen Schweratomen. Die gemessenen Strukturamplituden F_o^2 werden zur Berechnung der Patterson-Funktion verwendet:

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl}^2 \{ \cos [2\pi (hu + kv + lw)] + i \sin [2\pi (hu + kv + lw)] \}$$

Als Ergebnis erhält man die Abstandsvektoren zwischen den Elektronendichtemaxima.

2. Direkte Methoden: Anhand von statistischen Methoden werden zwischen den Strukturfaktoren und den Millerschen Indices unter Berücksichtigung der Phasenbeziehungen Zusammenhänge ermittelt. Aus dem Ergebnis erhält man Phasen von Strukturfaktoren, woraus man mittels Fouriersynthese die Lageparameter der Atome bestimmt.

Die Bestimmung der Atomlagen, die nicht in der Strukturlösung ermittelt werden konnten, sowie die Verfeinerung aller Lageparameter erfolgt mit der Differenzfouriersynthese, die auf dem Vergleich der berechneten mit den beobachteten Strukturfaktoren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate beruht. Die Güte von Strukturmodellen und Verfeinerungen wird durch die Residual-Werte (R-Werte) und den Goodness-of-fit-Wert S angegeben.

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_o|}, \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w (F_o^2)^2}}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum [w (F_o^2 - F_c^2)^2]}{n - p}}$$

mit F_o : beobachteter Strukturfaktor, F_c : berechneter Strukturfaktor

$w = 1/\sigma^2 (F_o^2)$; n = Zahl der Reflexe, p = Zahl der Parameter

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen mit einem IPDS-II („Imaging-Plate-Diffraction-System“), einem Zweikreisdiffraktometer der Firma Stoe, werden die Reflexintensitäten auf einer mit Europium(II) dotierten, mit BaCIF beschichteten Bildplatte gespeichert. Das Auslesen der Informationen auf der Bildplatte erfolgt durch Laserabtastung. Anschließend werden die Informationen auf der Bildplatte durch Bestrahlung mit weißem Licht gelöscht, und die Bildplatte steht für eine neue Aufnahme wieder zur Verfügung.

2.2.2 Spektroskopische Methoden

Im Rahmen der vorgelegten Dissertation wurden im Allgemeinen Mittlere IR-, Ferne IR-, Raman- und in einem Fall UV/Vis-Spektroskopie zur Untersuchung der Produkte herangezogen. Die Infrarot- und Raman-Spektroskopie [77] ermöglichen bei Festkörpern die Charakterisierung von funktionellen Gruppen. Die Energie der Lichtquanten im infraroten Bereich der elektromagnetischen Strahlung entspricht den Energiedifferenzen zwischen den Rotations- und Schwingungszuständen von Molekülen, d.h. durch Absorption von Strahlung werden Molekülschwingungen und -rotationen angeregt. Diese können als Absorption direkt im Infrarot-Spektrum oder indirekt als Streustrahlung im Raman-Spektrum gemessen werden. Der Infrarot-Bereich der elektromagnetischen Strahlung erstreckt sich von $\lambda = 800\text{-}25.000$ nm. Er wird wiederum eingeteilt in nahes Infrarot (NIR, bis 4000cm^{-1}), mittleres Infrarot (MIR, $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$) und fernes Infrarot (FIR $600\text{-}50\text{ cm}^{-1}$). Die Absorption läßt sich mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz beschreiben:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha d} \text{ bzw. } E = \log(I_0/I) = \alpha d \quad \text{mit}$$

I: Intensität
 α : Absorptionskoeffizient
d: Schichtdicke
E: Extinktion

Viele funktionelle Gruppen von organischen Molekülen zeigen charakteristische Schwingungen, denen Absorptionsbanden in definierten Bereichen des IR-Spektrums entsprechen. Aufgrund der Symmetrie der Moleküle können den sogenannten Normalschwingungen symmetrische und asymmetrische Streck- und Deformationsschwingungen zugeordnet werden. Diese Molekülschwingungen sind weitgehend auf die funktionelle Gruppe lokalisiert und erfassen nur geringfügig den Rest des Moleküls, so daß die funktionellen Gruppen durch ihre Absorptionsbande identifiziert werden können. Zur Erzeugung einer IR-Absorption ist eine Änderung des Dipolmoments während der Schwingung erforderlich, wohingegen sich für das Auftreten des Raman-Effekts die Polarisierbarkeit des Moleküls während der Schwingung ändern muß. Insofern liefern die IR- und Raman-Spektroskopie komplementäre Bilder von den Schwingungen eines symmetrischen Moleküls: Im IR-Spektrum treten die Absorptionen der asymmetrischen Molekülschwingungen auf, während das Raman-Spektrum die Emissionsbanden der symmetrischen Molekülschwingungen zeigt. Da allerdings die meisten funktionellen Gruppen

kein Symmetriezentrum aufweisen, hat die IR-Spektroskopie bei der Strukturbestimmung eine höhere Bedeutung als die Raman-Spektroskopie. Durch intermolekulare Wechselwirkungen ist die Lage von Banden in Festkörper-Spektren häufig verschieden von solchen, die von dem gleichen Stoff in Lösung aufgenommen werden. Der Vergleich der IR- und Raman-Spektren eines Produkts mit den Spektren des jeweiligen Liganden ermöglicht die Untersuchung der Auswirkungen der Koordination eines Liganden auf die Selten-Erd-Zentralteilchen anhand von Schwingungsanalysen und Bandenverschiebungen. Die im Verlauf dieser Arbeit erhaltenen Produkte wurden als KBr- (MIR), PE-Preßlinge (FIR) oder in reiner Form in einer Glaskapillare (Raman) untersucht. Dabei wurden in allen Fällen die Preßlinge durch die innige Vermischung der Probensubstanzen mit der 10-100fachen Menge KBr oder PE und der Komprimierung in einer hydraulischen Presse erhalten, wobei das Material unter kaltem Fluß zu einer durchsichtigen Tablette sintert.

Bei der UV/Vis-Spektroskopie wird ebenfalls die Absorption, die mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz beschrieben wird, gemessen. Die Energiedifferenzen zwischen den elektronischen Zuständen von Atomen liegen im Bereich des ultravioletten Lichts mit $\lambda = 180\text{-}800\text{ nm}$ ($55.500\text{ bis }12.500\text{ cm}^{-1}$). Die möglichen Übergänge zwischen diesen Energieniveaus werden durch Auswahlregeln eingeschränkt (Spin-, Überlappungs-, Paritäts- und Symmetrieverbot). Aus der Lage der Banden können Informationen über die Elektronenkonfiguration eines Atoms und über Wechselwirkungen der Orbitale der Atome erhalten werden. So wurden in einem Fall Absorptionsspektren von geeigneten Referenzsubstanzen sowie eines neuen Komplexes aufgenommen, um anhand der auftretenden Elektronenübergänge den elektronischen Zustand und damit die Oxidationsstufe des Selten-Erd-Ions im Komplex zu bestimmen.

Im Folgenden wird exemplarisch für alle in dieser Arbeit eingebundenen Verbindungen anhand der MIR-, FIR- und Raman-Spektren der Verbindung $[\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2][\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2]$ (**8**) und dem Liganden 2-(2-Pyridyl)-benzimidazol (PybizH = $\text{C}_{12}\text{N}_3\text{H}_9$) eine Schwingungsanalyse vorgenommen.

Ein Vergleich der Produkt-Spektren mit den Spektren des Liganden zeigt neben Banden an identischen Positionen Schwingungsbanden, welche um einige Wellenzahlen verschoben sind, was auf die Koordination der Stickstoffatome des Liganden an die Selten-Erd-Atome zurückzuführen ist (siehe Abbildungen 3 und 4). Im Bereich $1500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ liegen intensive Banden, die für vergleichbare Heteroaromaten dokumentiert sind [77-80]. Die Spektren zeigen ferner die Aufspaltung einiger Banden (2-(2-Pyridyl)-benzimidazol: IR:

1442, 1399 cm^{-1} ; Raman: 1449 cm^{-1} ; **8**: IR: 1440, 1419 und 1370 cm^{-1} , Raman: 1441 und 1419 cm^{-1}) (siehe Abbildung 3). Für eine detailliertere Bandenzuordnung siehe Tabelle 1.

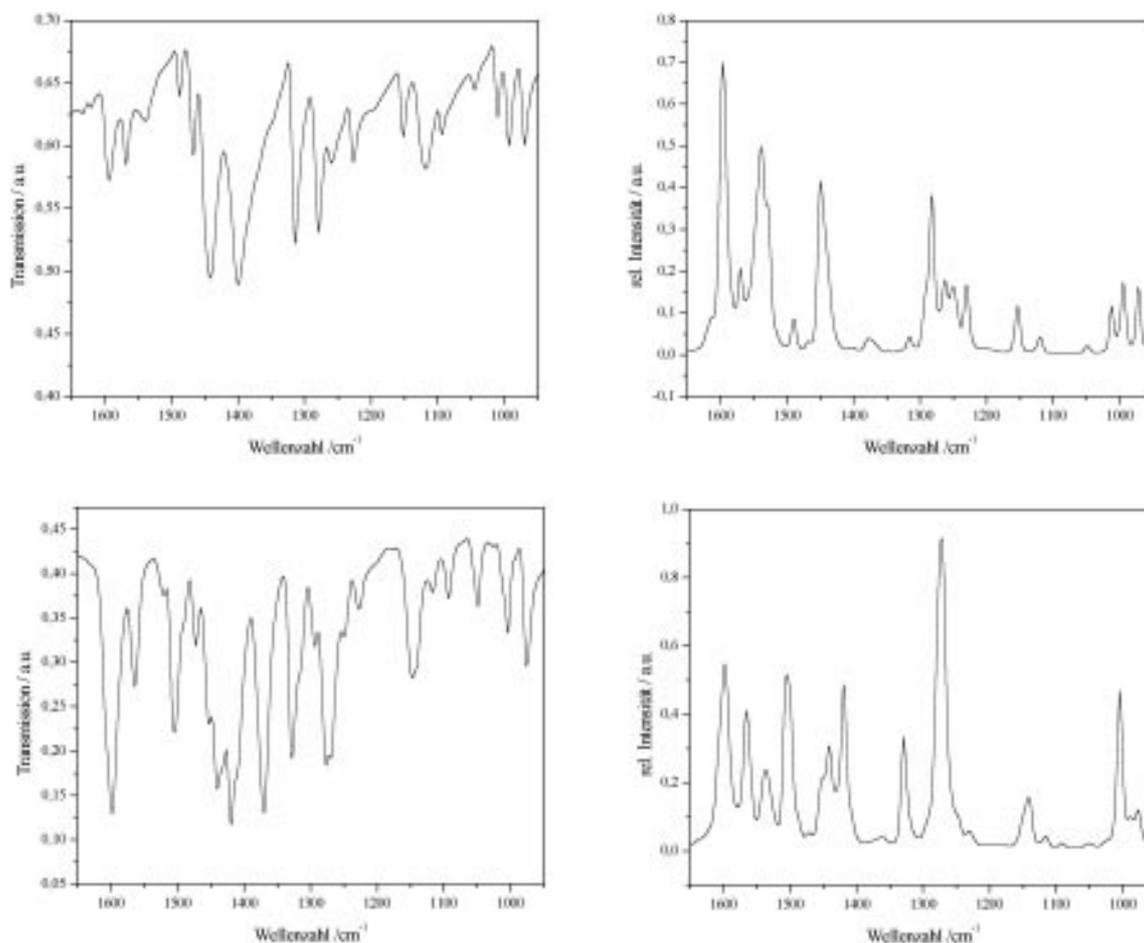


Abbildung 3: Die MIR- und Raman-Spektren von 2-(2-Pyridyl)-benzimidazol (oben) und $[\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2][\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4](\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2$ (**8**) (unten). Im ausgewählten Wellenzahlenbereich 1600-1000 cm^{-1} liegen wie erwartet intensive Banden des Heteroaromaten (oben), bzw. aufgrund der veränderten Symmetrie in **8** verschobene Bandenlagen und Aufspaltungen.

Tabelle 1: Auswahl beobachteter Schwingungen von $[\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2]$ $[\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4](\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2$ (**8**) und 2-(2-Pyridyl)-benzimidazol (PybizH)

PybizH		8		PybizH		8	
MIR /cm ⁻¹	Raman /cm ⁻¹	MIR /cm ⁻¹	Raman /cm ⁻¹	FIR /cm ⁻¹	Raman /cm ⁻¹	FIR /cm ⁻¹	Raman /cm ⁻¹
3442 w		3424 w		542 s		544 m	
3058 m	3066 m	3050 m	3067 w	500 w		513 w	
v(CH, NH)				430 m		434 w	
1593 m	1595 vs	1598 s	1597 vs	404 w		411 w	
1568 m	1570 m	1564 m	1565 s	347 vw		353 m	
	1538 s		1536 m	284 vw		288 vw	
1487 m	1489 w	1505 m	1504 m	273 m			
1467 m		1472 w				205 ssh	202 w
1442 vs	1449 m	1440 s	1441 m			197 vs	
		1419 s	1419 s		188 w		
1399 vs						177 m	
		1370 s				155 w	
1314 s	1316 vw	1328 m	1329 m		149 w		
1279 s	1282 m	1277 m	1272 vs	114 vw		108 vw	
	1262 w				95 m		95 w
	1250 w						
1227 m	1230 w	1227 w					
1151 w	1153 w	1147 m	1141 w	83 w			
v, δ (CC,CN)							
(5- u. 6-Ring)							
1011 w	1013 w	1004 m	1005 s				
993 m	995 w						
970 m	972 w	976 m					
δ-C-N-H							
(5-Ring)							
930 w							
743 vs		742 vs					
δ-C-N-H							
(6-Ring)							
	707 vw		705 w				
640 w	616 vw	639 m	614 w				

Beim Vergleich der FIR- und Raman-Spektren sind allerdings deutlichere Unterschiede zu beobachten. Sowohl im FIR-Spektrum als auch im Raman-Spektrum von **8**

werden Banden detektiert, die nicht den Ligand-Schwingungen zuzuordnen sind (siehe Abbildung 4). Diese repräsentieren die SE-N-Streckschwingungen und liegen für Pr in **8** im FIR bei 205, 197 und 177 cm^{-1} , und im Raman-Spektrum bei 202 cm^{-1} (2-(2-Pyridyl)-benzimidazol: FIR: 114, 83 cm^{-1} , Raman: 188, 149, 95 cm^{-1}). Damit liegen sie im Bereich bekannter SE-N-Schwingungen [36, 38-40, 42, 43, 46-50, 81, 82]. Im direkten Vergleich mit den SE-N-Schwingungsbanden anderer Pyridylbenzimidazolate (siehe Abschnitt 3.3) ergibt sich erwartungsgemäß eine hypsochrome Verschiebung – bezogen auf den Schwerpunkt der Bandenlagen - entsprechend abnehmender Ionenradien der SE(III)-Ionen und den damit verbundenen unterschiedlichen SE-N-Abständen [83].

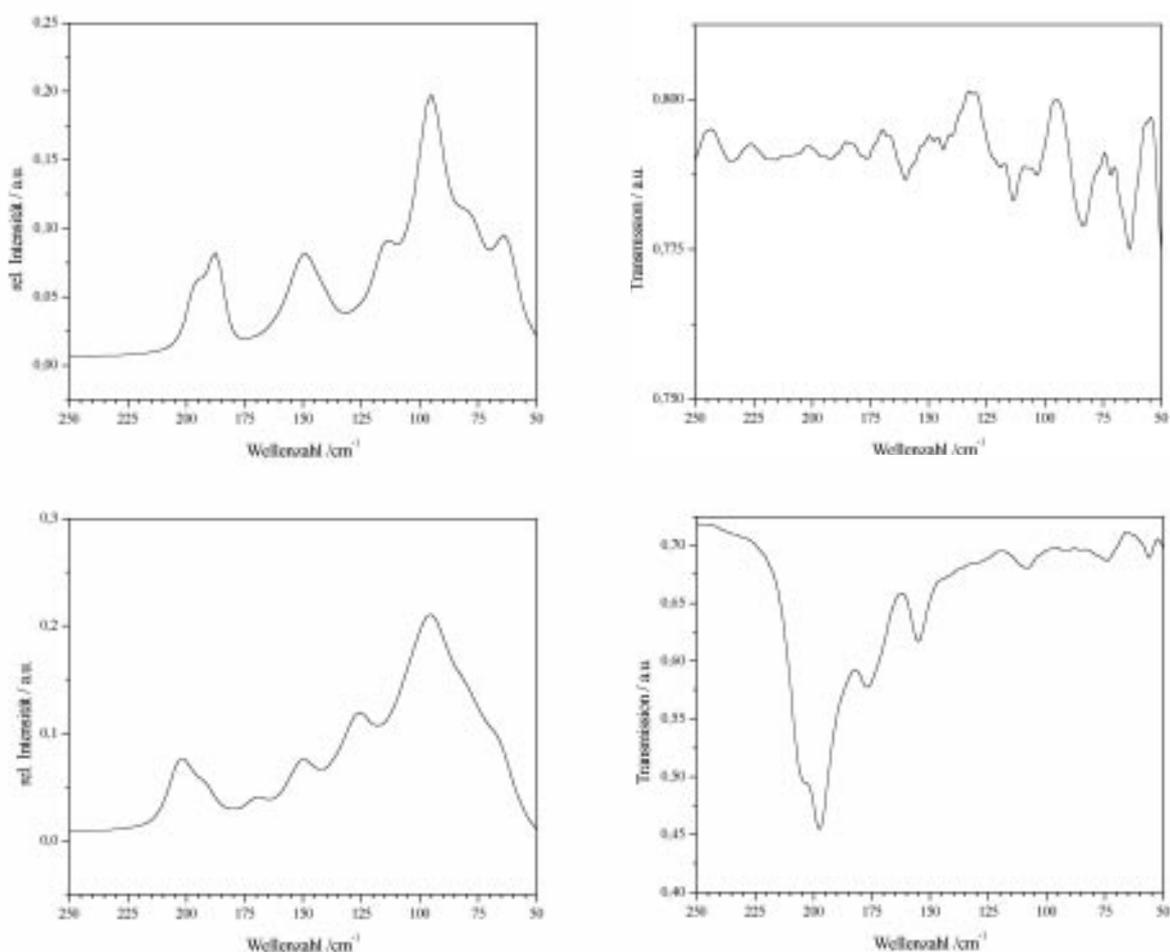


Abbildung 4: Die Raman- und FIR-Spektren von 2-(2-Pyridyl)-benzimidazol (oben) und $[\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2][\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4](\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2$ (**8**) (unten). Im FIR-Spektrum sind für **8** deutliche Banden um 200 cm^{-1} detektierbar, die die SE-N-Schwingungsbanden in **8** repräsentieren, da keine vergleichbaren Banden im Spektrum des Liganden zu finden sind.

2.2.3 Das EDAX-Verfahren

Beim EDAX-Verfahren (Energy-Dispersive-X-ray-Analysis) wird die zu analysierende Probe durch den Elektronenstrahl eines Rasterelektronenmikroskops angeregt, und, da die beim Rückfall angeregter, kernnaher Elektronen ausgesendete Fluoreszenz spezifisch für die einzelnen Elemente ist, wird so die Unterscheidung und Bestimmung verschiedener chemischer Elemente möglich. Die registrierten Wellenlängen geben Aufschluß über die in der Probe enthaltenen Elemente, die Strahlungsintensitäten über die prozentualen Atomverhältnisse. Dies kann außerdem für die Analyse leichter Atome z.B. auf Sauerstoff-Kontaminationen genutzt werden, da Sauerstoff und Stickstoff in Röntgenbeugungsmethoden nur schlecht unterschieden werden können, insbesondere da eine Verbrennungs-Elementaranalyse von Sauerstoff in Gegenwart von Selten-Erd-Elementen versagt.

2.2.4 Elementaranalyse

Generell wurden alle neuen Verbindungen durch Verbrennungs-Elementaranalyse auf ihren Gehalt an C, H und N charakterisiert. Neben der Überprüfbarkeit der Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse liefern diese Untersuchungen Hinweise auf mögliche Verunreinigungen mit Edukten oder anderen Produkten. Eine Analyse des Elementes Sauerstoff ist durch Oxidbildung in Gegenwart von Selten-Erd-Elementen nicht möglich.

2.2.5 Thermoanalyse

Unter dem Begriff Thermische Analyse (Thermoanalyse) fasst man Methoden zusammen, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemenges und/oder von Reaktionsgemengen („Bulkprodukte“) als Funktion der Temperatur oder Zeit untersucht werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen wird. Dabei können physikalische Größen der Proben wie ihre thermische Stabilität, Schmelz- und Siedepunkte, mögliche Glaspunkte, aber auch chemische Prozesse z.B. bei der Zersetzung ermittelt werden. Da die Thermoanalyse die Möglichkeit bietet, flüchtige und gasförmige Stoffe zu erfassen, bildet sie eine Ergänzung zu Röntgenbeugungsmethoden, die stets auf den festen Zustand beschränkt sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Proben mittels simultaner DTA/TG (Differenzthermoanalyse / Thermogravimetrie) untersucht. Bei der Differenzthermoanalyse

(DTA) werden die zu untersuchende Probensubstanz und eine Referenzsubstanz (Korund) mit konstanter Geschwindigkeit in einem Ofen aufgeheizt. Die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Substanzen wird als Funktion der Temperatur der Vergleichssubstanz oder der Zeit aufgetragen. Unterliegt die Probensubstanz einer Veränderung, so weicht ihre Temperatur von der der Referenzsubstanz ab. Bei einem exothermen Vorgang ist die Temperaturdifferenz positiv, bei einem endothermen Vorgang bleibt die Temperatur der Probe hinter der Referenzsubstanz zurück. Der Beginn eines Prozesses lässt sich graphisch aus den aufgenommenen Kurven ermitteln. Die Untersuchung der „Bulkprodukte“ einer Reaktion, d.h. des Produktgemenges einer Reaktion, ermöglicht den Erhalt zusätzlicher Informationen über die Zusammensetzung des „Bulks“, die über die Ergebnisse der anderen Analysemethoden hinausgehen. Im Produkt verbliebene Edukte und die Reaktionsausbeute können so ermittelt werden, da es sich bei den eingesetzten Aminen um flüchtige Komponenten handelt. Die Methode kann ferner Informationen zu zusätzlichen Phasen und im Umkehrschluß über die Reaktionsabläufe der Bildungsreaktionen liefern. Somit lassen sich auch Rückschlüsse auf die Abläufe von Reaktionen ziehen. Die so gewonnenen Informationen über den Stabilitätsbereich verschiedener Phasen kann für ihre gezielte Synthese genutzt werden.

2.2.6 Verwendete Geräte

- IPDS-II, Zweikreis-Image Plate Diffraction System (Fa. STOE & CIE)
- Kühlsystem N₂/Trockenluftstrom (Fa. OXFORD CRYO SYSTEMS)
- STADI P-Pulverdiffraktometer (Fa. STOE & CIE)
- θ - θ -Diffraktometer mit Bühler Kamera (in Handschuhkasten integriert) (Fa. STOE & CIE, Fa. BÜHLER, Fa. MBRAUN)
- STA 409, kombinierte DTA/DSC/TG/MS-Apparatur (Fa. NETZSCH) (in Handschuhkasten integriert)
- IFS-66V-S, Fourier-Transform IR-Spektrometer (Fa. BRUKER)
- FRA 106-S, Fourier-Transform Raman-Spektrometer (Fa. BRUKER)
- Carey 05E, Nahes IR, UV, Vis- Absorptionsspektrometer (Fa. VARIAN)
- Raster-Elektronen-Mikroskop XL 40, EDAX PV 9800 (Fa. PHILIPS)
- Elementaranalyse Euro EA (Fa. HEKATECH)

2.2.7 Verwendete Computerprogramme

- SHELXS-97 [84]
Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, G. M. Sheldrick, Göttingen 1997
- SHELXL-97 [85]
Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, G. M. Sheldrick, Göttingen 1997
- X-RED 1.07 [86]
Software zur Datenreduktion für STADI4 und IPDS, Darmstadt 1996 (Fa. STOE & CIE)
- X-SHAPE 1.01 [87]
Kristallgestaltoptimierung zur numerischen Absorptionskorrektur, Darmstadt 1996 (Fa. STOE & CIE)
- PLATON-99 [88]
A Multipurpose Crystallographic Tool, A. L. Spek, Utrecht, 1999
- VISUAL X-POW 3.01 [89]
Software-Paket für STOE Pulverdiffraktometer, Darmstadt 1998 (Fa. STOE & CIE)
- POVRAY 3.1 [90]
Programm zur Visualisierung von Kristallstrukturen, C. Cason, 1999
- ORIGIN 6.0 [91]
Graphisches Auswerteprogramm, Northhampton 1999, (Fa. MICROCAL)

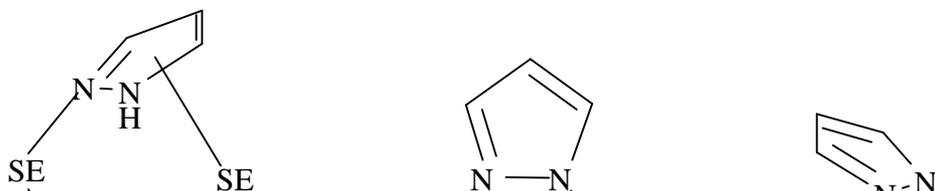
3 Hochtemperatur-Oxidationen

3.1 Hochtemperatur-Oxidationen mit Pyrazol

3.1.1 Einleitung

Obwohl substituierte Pyrazolate, hauptsächlich Bis-tert-But-Pyrazolate [18, 22] oder Borato-Pyrazolate [92, 93], erfolgreich zur Synthese von homoleptischen Selten-Erd-Amiden verwendet wurden, waren bisher keine SE-Verbindungen des unsubstituierten Pyrazols (Pyrazol, $\text{PzH} = \text{C}_3\text{H}_3\text{NNH}$, $\text{Pz} = \text{Pyrazolat}, \text{C}_3\text{H}_3\text{NN}^-$) bekannt. Weder Pyrazolate noch Verbindungen, in denen das Pyrazol-Molekül als N-Donor fungiert, sind in der Literatur zu finden. Die Borato-Pyrazolate der Selten-Erd-Elemente eignen sich zu keinem Vergleich mit den hier diskutierten Strukturen, da eines der Stickstoffatome durch die Boratgruppen blockiert ist und sich nicht an SE-N-Bindungen beteiligt [92-94]. Im Verlauf dieser Arbeit entstanden drei homoleptische Pyrazolate ¹. $[\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$ (**1**) [42], ¹. $[\text{Ho}(\text{Pz})_3(\text{PzH})_3]$ (**2**) und $[\text{Nd}(\text{Pz})_3(\text{PzH})_4]$ (**3**). ¹. $[\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$ (**1**) stellt die erste Selten-Erd-Verbindung dar, in der Pyrazol analog dem Cyclopentadienyl-Liganden η^5 -koordiniert. Dies ist im Hinblick auf die Tatsache, daß Pyrazol isoelektronisch zum Cyclopentadienyl-Anion ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5^-$) ist, bemerkenswert. Im Gegensatz zu Pyrrol und seinen Derivaten, die in zahlreichen Verbindungen Metalle η^5 koordinieren, gibt es überhaupt nur wenige Beispiele einer Cp-analogen Koordination der Derivate des Pyrazols, wie z.B. in $[(\eta^5\text{-}3,5\text{-Me}_2(\text{C}_3\text{HN}_2)(\eta^5\text{-Me}_5\text{Cp})\text{Ru}(\text{II}))]$ aus der Übergangsmetall-Chemie [95] und $[\text{SE}_3(\text{Ph}_2\text{Pz})_9]$ ($\text{SE} = \text{La}, \text{Nd}$; $\text{Ph}_2\text{Pz} = \text{Di-Phenyl-Pyrazol}$) [96].

In den drei hier vorgestellten Verbindungen verwirklicht das Pyrazol-Molekül bzw. das Pyrazolat-Anion vier unterschiedliche Koordinationsmodi (siehe Schema 2). Sämtliche Verbindungen entstanden aus der lösungsmittelfreien Schmelzsynthese des jeweiligen Selten-Erd-Metalls und Pyrazol.



Schema 2: Schematische Darstellung der beobachteten Koordinations-Modi in den unsubstituierten homoleptischen Selten-Erd-Pyrazolaten ¹. $[\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$ (**1**), ¹. $[\text{Ho}(\text{Pz})_3(\text{PzH})_3]$ (**2**) und $[\text{Nd}(\text{Pz})_3(\text{PzH})_4]$ (**3**) (Pyrazol, $\text{PzH} = \text{C}_3\text{H}_3\text{NNH}$, $\text{Pz} = \text{Pyrazolat}$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{NN}^-$): (a) $\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-PzH}$ in **1**, (b) $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-PzH}$ oder -Pz in **2**, (c) $\eta^2\text{-Pz}$ in **3**, (d) $\eta^1\text{-Pz}$ in **1** und **3** und bevorzugt in substituierten Selten-Erd-Pyrazolaten (e) $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Pz}$.

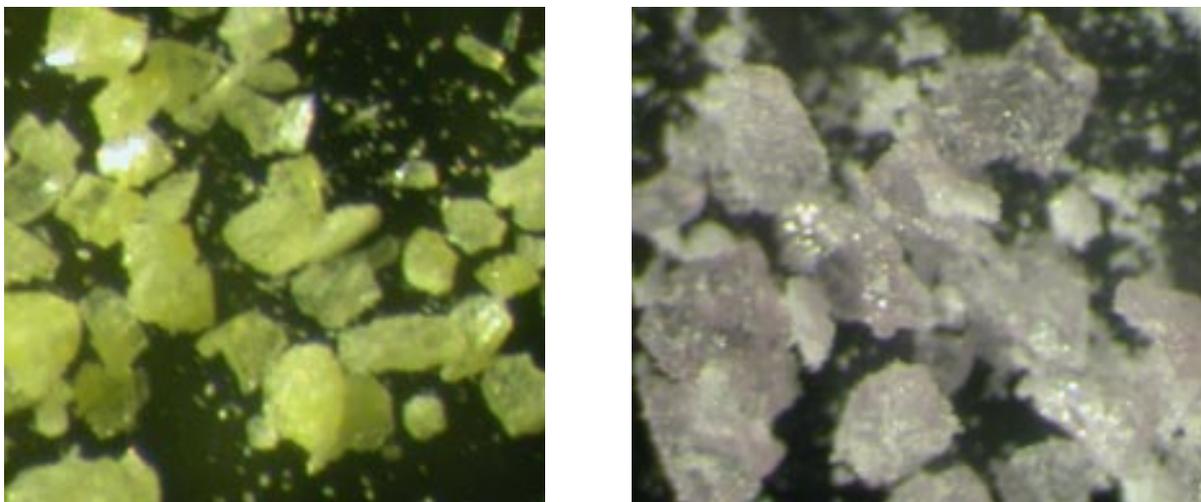


Abbildung 5: Mikroskopische Aufnahme (Vergrößerung: 20x) von Kristallen der Verbindungen ¹. $[\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$ (**1**) [5] (links) und $[\text{Nd}(\text{Pz})_3(\text{PzH})_4]$ (**3**) (rechts).

3.1.2 Experimentelles

¹. $[\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$ (**1**):

Eu (1 mmol = 152 mg) wurde in eine Duranglasampulle eingefüllt, etwa 6 ml NH₃ einkondensiert und mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Das Eu-Metall löste sich im flüssigen Ammoniak bei -78⁰C, so daß nach Abdampfen des Ammoniaks ein fein verteiltes Eu-Pulver, d.h. eine sehr große Metall-Oberfläche, resultierte. Dieses Eu-Pulver und Pyrazol (C₃H₃NNH, PzH, 6 mmol = 408 mg) wurden in eine evakuierte Duranglasampulle eingeschmolzen und in 13 h auf 185⁰C aufgeheizt. Das Reaktionsgemenge wurde eine Woche bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde in 395 h auf 50⁰C und in weiteren 10 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion ergab ein weitgehend einphasiges gelb-oranges, kristallines Produkt neben wenig überschüssigem Pyrazol. Um das reine Produkte zu erhalten, wurde das überschüssige Pyrazol in einem Temperaturgradienten von 120⁰C auf die andere Seite der Ampulle sublimiert und in 3 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Ergebnis waren transparente, gelb-orange Kristalle von ¹. [Eu(Pz)₂(PzH)₂], welche stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind.

Analyse: C₁₂H₁₄N₈Eu, M = 422,27 g mol⁻¹ (C 33,8 (berechnet 34,15), H 3,5 (3,30), N 26,2 (26,53)) %.

MIR (KBr): (3448 s, 3122 s, 2979 m, 2928 m, 2859 m, 1605 w, 1567 w, 1524 w, 1481 s, 1438 w, 1398 vs, 1359 s, 1313 w, 1266 m, 1239 m, 1223 w, 1202 s, 1151 s, 1131 m, 1052 vssh, 1038 vs, 936 s, 922 s, 884 m, 872 m, 855 w, 758 vs, 681 w, 628 s, 615 s) cm⁻¹.

FIR (PE): (360 m, 220 m, 195 wsh, 168 w, 163 wsh, 151 w, 135 w, 130 w, 118 vw, 101 vw, 74 vw) cm⁻¹.

Raman: (3143 s, 3121 vs, 3093 s, 1480 w, 1469 w, 1401 s, 1358 s, 1264 s, 1222 vs, 1141 vs, 1125 vs, 1051 m, 1023 w, 1015 w, 918 m, 902 w, 196 m, 165 s, 135 msh, 110 vs, 74 w) cm⁻¹.

Absorption (UV/Vis): (200 – 300, 300 – 400) nm.

¹. [Ho(Pz)₃(PzH)₃] (2):

Ho (1 mmol = 164 mg) und Pyrazol (C₃H₃NNH, PzH, 6 mmol = 408 mg) sowie etwas Hg (0,2 mmol = 40 mg) wurden in eine evakuierte Duranglasampulle eingeschmolzen und in 8 h auf 155⁰C und in weiteren 1½ h auf 170⁰C aufgeheizt. Das Reaktionsgemenge wurde eine Woche bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde in 675 h auf 50⁰C und in weiteren 40 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion ergab neben rosafarbenen Kristallen von **2** und den Edukten Ho-Metall, Pyrazol und Hg auch eine weitere kristalline, bisher noch nicht

charakterisierte Verbindung (siehe Abschnitt 3.1.3.4). Die rosafarbenen Kristalle von ¹. [Ho(Pz)₃(PzH)₃] sind stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Analyse: C₁₈H₂₁N₁₂Ho, M = 570,38 g mol⁻¹ (C 37,8 (berechnet 37,90), H 3,8 (3,72), N 29,0 (29,47)) %.

MIR (KBr): (3367 s, 3124 s, 2978 m, 2928 m, 2861 m, 1730 vw, 1523 w, 1490s, 1409 vs, 1361 vs, 1240 m, 1149 s, 1125 m, 1032 vs, 984 w, 963 w, 938 m, 922 w, 882 w, 795 vs, 679 m, 621 m, 586 w) cm⁻¹.

FIR (PE): (587 m, 499 w, 418 m, 370 w, 234 vs, 157 s, 90 vw, 81 vw, 72w) cm⁻¹.

Raman: (3124 vs, 3101 s, 2599 m, 1411 m, 1363 s, 1255 m, 1144 m, 1125 vs, 1051 m, 1023 w, 1015 w, 918 m, 902 w, 136 vw, 91 w, 79 m) cm⁻¹.

[Nd(Pz)₃(PzH)₄] (3):

Nd (1 mmol = 144 mg) und Pyrazol (C₃H₃NNH, PzH, 6 mmol = 408 mg) sowie etwas Hg (0,2 mmol = 40 mg) wurden in einer evakuierten Duranglasampulle eingeschmolzen und in 5 h auf 160⁰C und in weiteren 2 h auf 180⁰C aufgeheizt. Das Reaktionsgemenge wurde eine Woche bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde in 650 h auf 50⁰C und in weiteren 40 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion ergab helle, transparente, violett-graue Kristalle von **(3)** neben unreaktiertem Nd-Metall, Hg und Pyrazol. Die violetten Kristalle von [Nd(Pz)₃(PzH)₄] sind stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Analyse: C₂₁H₂₅N₇Nd, M = 617,77 g mol⁻¹ (C 41,0 (berechnet 40,82), H 4,3 (4,08), N 31,6 (31,74)) %.

MIR (KBr): (3399 s, 3378 s, 3125 m, 2977 w, 2923 w, 1711 w, 1519 w, 1476 m, 1400 s, 1351 m, 1267 w, 1121 m, 1039 vs, 1015 m, 993 w, 986 w, 933 m, 912 w, 894 w, 868 w, 763 vs, 684 w, 630 w) cm⁻¹.

FIR (PE): (583 s, 344 w, 235 msh, 218 s, 197 s, 155 w, 133 w, 60 w) cm⁻¹.

Raman: (3144 w, 3118 w, 3086 w, 2125s, 2009 s, 1935 vs, 1400 w, 1356 w, 1268 w, 1150 w, 176 m, 86 m) cm⁻¹.

Pyrazol:

MIR (KBr): (3155 s, 3124 s, 3052 m, 2974 m, 2919 m, 2858 m, 2809 w, 1642 m, 1558 m, 1514 w, 1468 s, 1397 vs, 1358 s, 1310 w, 1257 w, 1150 s, 1137 vs, 1056 s, 1033 vs, 937 vs, 920 ssh, 883 s, 878 s, 839 m, 758 vs, 653 w, 618 vs) cm^{-1} .

FIR (PE): (420 vw, 353 vw, 136 m, 123 m, 110 msh, 106 msh, 94 w, 72 m) cm^{-1} .

Raman : 136 s, 107 m, 70 m cm^{-1} [78].

Absorption (UV/Vis): (200 – 370) nm.

Vor der Datensammlung wurden fünf Kristalle von ¹. [Eu(Pz)₂(PzH)₂] (**1**), drei Kristalle von ¹. [Ho(Pz)₃(PzH)₃] (**2**) und zwei Kristalle von [Nd(Pz)₃(PzH)₄] (**3**) auf einem IPDS-II-Diffraktometer zur Bestimmung der Kristallgüte untersucht. Von **1** wurde ein Kristall der Abmessungen (0,3 x 0,3 x 0,2) mm^3 , von **2** der Abmessungen (0,25 x 0,35 x 0,2) mm^3 und von **3** der Abmessungen (0,25 x 0,15 x 0,2) mm^3 für die Einkristallstrukturanalyse ausgewählt, und die Datensammlung für **1**, **2** und **3** bei 170 K durchgeführt.

¹. [Eu(Pz)₂(PzH)₂] (**1**) kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P1*. Die Struktur wurde als racemischer Zwilling verfeinert [97]. Das Strukturmodell von **1** wurde mittels Direkter Methoden erhalten [84] und sämtliche Nicht-H-Atome nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert [85]. Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden in geometrisch vorgegebenen Positionen so verfeinert, dass ihre thermischen Auslenkungsparameter dem 1,2-fachen der jeweiligen Kohlenstoffatome entsprechen.

Die Indizierung des gesamten vermessenen reziproken Gitters des Kristalls von **2** mit Hilfe des Programms RECIPE im Anschluß an die Messung ergab eine triklone Zelle ($a = 419,0(2)$ pm, $b = 901,0(5)$ pm, $c = 900,8(5)$ pm; $\alpha = 119,87(4)^\circ$, $\beta = 89,90(4)$, $\gamma = 89,90(4)$). Mit Direkten Methoden [84] konnte in der Raumgruppe $P\bar{1}$ ein weitgehend vollständiger Strukturvorschlag erarbeitet werden, welcher aber nur unzulänglich nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 [85] verfeinert werden konnte, da die Strukturlösung in $P\bar{1}$ zu einer Verdopplung aller Liganden, d.h. zu 24 Liganden um ein Ho-Atom, führt, so daß sich die Ligand-Atome innerhalb eines Strangs sowie verschiedener Stränge zu nahe kommen. Mit Hilfe des Programms PLATON [88] konnte eine Zellaufstellung mit hexagonaler Metrik ermittelt werden. Es wurden Versuche zur Strukturlösung in verschiedenen Raumgruppen unternommen, welche sich, um eine unsinnige, symmetriebedingte Verdopplung der Liganden auszuschließen, bezüglich der Zähligkeit der Schraubenachsen und Positionen der Spiegelebenen unterscheiden. Nur die Raumgruppen *P6/m* und *P6* stellten sich als sinnvoll heraus. Die Strukturlösung und

-verfeinerung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P6/m$ führt zu der richtigen Zahl der Liganden von zwölf, allerdings kommen sich auch hier die Ligand-Atome innerhalb eines Strangs, da sie symmetriebedingt hintereinander abgebildet werden, sowie verschiedener Stränge zu nahe. Erst eine Verdopplung der c -Achse ermöglichte eine versetzte Anordnung („staggered“) der Liganden um die Ho-Atome, die Kontakte der Stränge untereinander bleiben jedoch bestehen. Auf eine Vervierfachung der c -Achse oder Verdopplung der a_1 - und a_2 -Achse, welche die Verschiebung der Stränge zueinander ermöglicht, mußte aber aufgrund der niedrigen Intensitäten des Datensatzes verzichtet werden. Ebenso ist es möglich, die Struktur von **2** in der azentrischen Raumgruppe $P6$ zu lösen und zu verfeinern. Dies erscheint insbesondere unter chemischen Gesichtspunkten als sinnvoller, da es sich nicht um gleichartige Liganden handelt, welche in $P6/m$ aufeinander abgebildet werden, d.h. nur in der azentrischen Raumgruppe eine generelle Unterscheidbarkeit zwischen Pyrazol-Molekülen und Pyrazolat-Anionen möglich ist. Zudem erlaubt die Azentrität eine Verdrehung der Liganden, so daß die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome der Pyrazol-Moleküle nicht auf die Ho-Atome zuweisen und diesem zu nahe kommen müssen. Zwar weisen die Abstände und Winkel zwischen den Atomen von **2** hohe Standardabweichungen auf, doch spiegeln diese die Verschiedenartigkeit der Liganden Pyrazol-Molekül/Pyrazolat-Anion und damit die stark unterschiedlichen Ho-N-Abstände auf gemittelten Atompositionen wider. Demzufolge wird die Struktur von ¹. $[\text{Ho}(\text{Pz})_3(\text{PzH})_3]$ (**2**) in der Raumgruppe $P6$, mit einem Flack-Parameter von $-0,14(16)$ [97] beschrieben. Das Strukturmodell wurde mittels Direkter Methoden erhalten [84], und sämtliche Nicht-H-Atome nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert [85]. Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden, soweit möglich, in geometrisch vorgegebenen Positionen so verfeinert, dass ihre thermischen Auslenkungsparameter dem 1,2-fachen der jeweiligen Kohlenstoffatome entsprechen.

$[\text{Nd}(\text{Pz})_3(\text{PzH})_4]$ (**3**) kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Indizierung des gesamten vermessenen reziproken Gitters mit Hilfe des Programms RECIPE im Anschluß an die Messung ergab die Anwachsung eines weiteren Individuums mit denselben Zellkonstanten. Die Orientierungsmatrix der zwei Individuen wurde bestimmt, ohne daß ein Symmetriezusammenhang gefunden werden konnte. Entsprechend dem Verhältnis 60 : 40, bestimmt aus der Anzahl der indizierten Reflexe sowie deren Intensitäten, wurden mit Hilfe des Programms TWIN solche Reflexe, bei denen es zu Reflexüberlappungen der zwei Individuen kommt, von der Integration ausgeschlossen. Diese Individuentrennung führte zu einem Verlust von Informationen, da sich die Zahl der

gemessenen Reflexe von 15606 auf 10682 reduzierte. Die Strukturlösung mittels Direkter Methoden [84] und Strukturverfeinerung [85] der getrennten Individuen ergab für beide die Struktur von $[\text{Nd}(\text{Pz})_3(\text{PzH})_4]$ (**3**), von denen das stärker repräsentierte Individuum hier vorgestellt wird. Sämtliche Nicht-H-Atome wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert [85]. Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden in geometrisch vorgegebenen Positionen so verfeinert, dass ihre thermischen Auslenkungsparameter dem 1,2-fachen der jeweiligen Kohlenstoffatome entsprechen.

Die kristallographischen Daten von **1**, **2** und **3** sind in Tabelle 2 enthalten. Tabelle 3 enthält ausgewählte Abstände und Winkel zwischen den Atomen der drei Verbindungen.

3.1.3 Ergebnisse und Diskussion

3.1.3.1 Kristallstruktur von ¹. $[\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2](\mathbf{1})$

In der Kristallstruktur von ¹. $[\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$ (PzH = Pyrazol, $\text{C}_3\text{H}_3\text{NNH}$; Pz = Pyrazolat, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2^-$) (**1**) liegen eindimensionale Stränge aus $\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_{4/2}$ -Einheiten vor (siehe Abbildung 6).

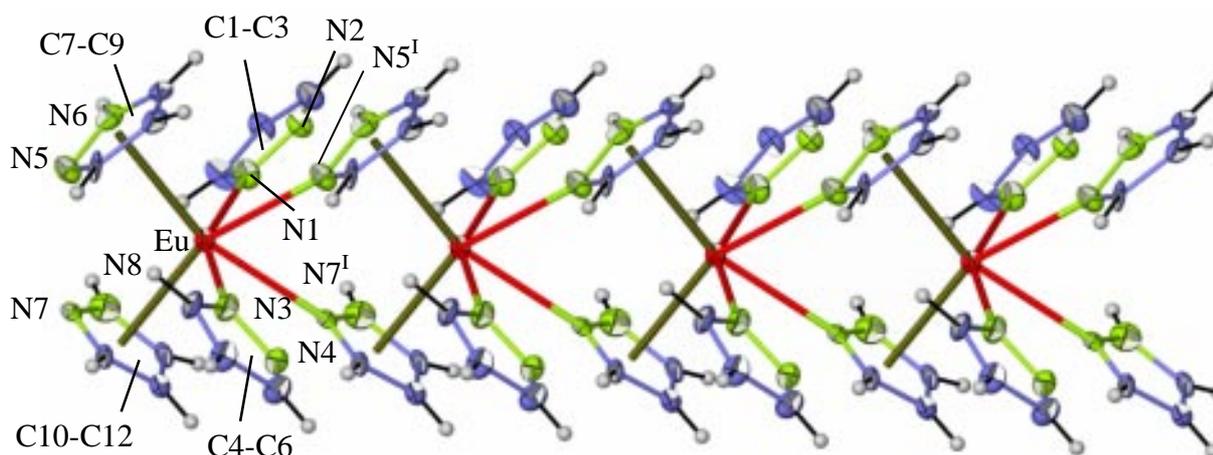


Abbildung 6: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von ¹. $[\text{Eu}(\mu_1\text{-Pz})_2(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-PzH})_2]$. Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%. Symmetrieoperation I: $1+x, y, z$.

Europium(II) ist oktaedrisch von zwei σ -N-gebundenen Pyrazol-Molekülen, den Ringmittelpunkten (Centroid = Cent) zweier η^5 -koordinierender Pyrazol-Moleküle und zwei σ -N-gebundenen Pyrazolat-Anionen koordiniert (siehe Abbildung 7). Die σ -N-gebundenen Pyrazol-Moleküle verknüpfen über die π -Systeme weiter zum benachbarten Eu-Atom im Strang, d.h. μ - η^5 : η^1 .

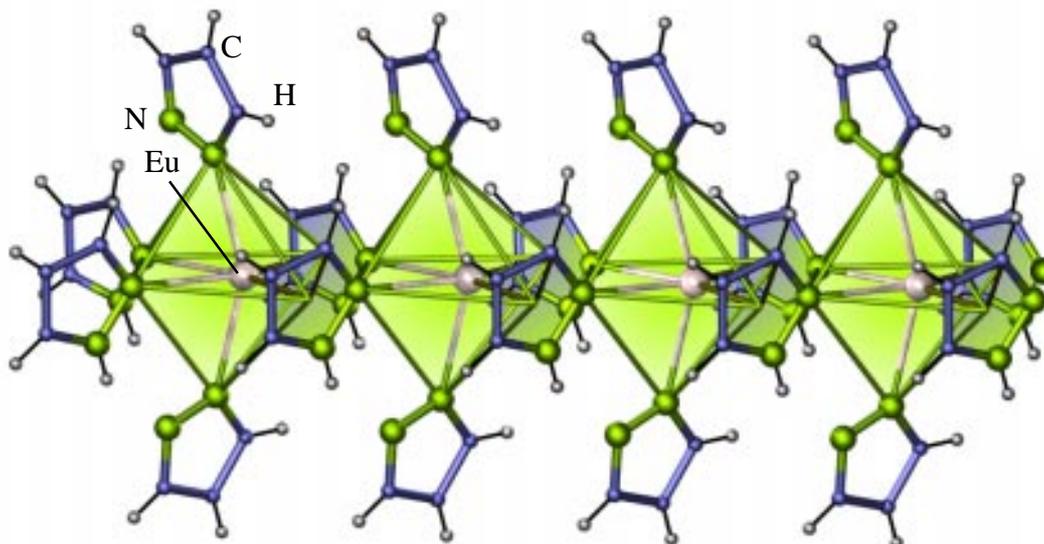


Abbildung 7: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von ¹. $[\text{Eu}(\mu_1\text{-Pz})_2(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-PzH})_2]$ (**1**). Die zu Cp isoelektronischen Pyrazol-Moleküle koordinieren mit ihrem π -System η^5 an das nächste Eu-Atom, so daß sich eine Kettenstruktur ergibt. Die π -Wechselwirkungen zu Pyrazol-Molekülen und die Koordinationspolyeder sind zur Verdeutlichung eingefärbt, N-N- und π -N-Verbindungslinien repräsentieren keine Bindungen.

Die Pyrazol-Moleküle, die einen zu Cp-Liganden analogen Bindungsmodus zeigen, werden wie diese als sechs Elektronen-Donoren gezählt, womit sich für Europium eine Koordinationszahl von zehn ergibt. Die Pyrazolat-Liganden bilden je nur eine μ_1 - σ -Bindung mit ihrem freien Elektronenpaar im sp^2 -Hybridorbital des Stickstoffatoms zum Zentralteilchen aus. Im Gegensatz dazu zeigen die Mehrheit der ¹But-Pyrazolate mit Ausnahme von $[\text{Eu}_4(\text{tBu}_2\text{Pz})_8]$ [98] unabhängig von der Oxidationsstufe des Selten-Erd-Elements eine η^2 -Koordination des Metalls durch die beiden benachbarten Stickstoffatome im Heterozyklus [18, 22, 32]. In den Verbindungen $[\text{Eu}_4(\text{tBu}_2\text{Pz})_8]$ [98] und $[\text{SE}_3(\text{Ph}_2\text{Pz})_9]$ (SE = La, Nd; Ph_2Pz = Di-Phenyl-Pyrazol) [96] findet sich ein weiterer, anderer Koordinationsmodus. In diesen Komplexen sind die SE-Atome von μ - η^2 : η^2 -koordinierenden Pyrazolat-Anionen [96], sowie

von endständigen, η^2 -koordinierenden und $\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^2$ -koordinierenden Pyrazolat-Anionen umgeben [96, 98]. Wie in **1** führt diese $\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^2$ -Koordination zu polynuklearen Struktureinheiten [96, 98]. Für **1** ergibt sich so die erweiterte Strukturformel ¹. $[\text{Eu}(\mu_1\text{-Pz})_2(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-PzH})_2]$.

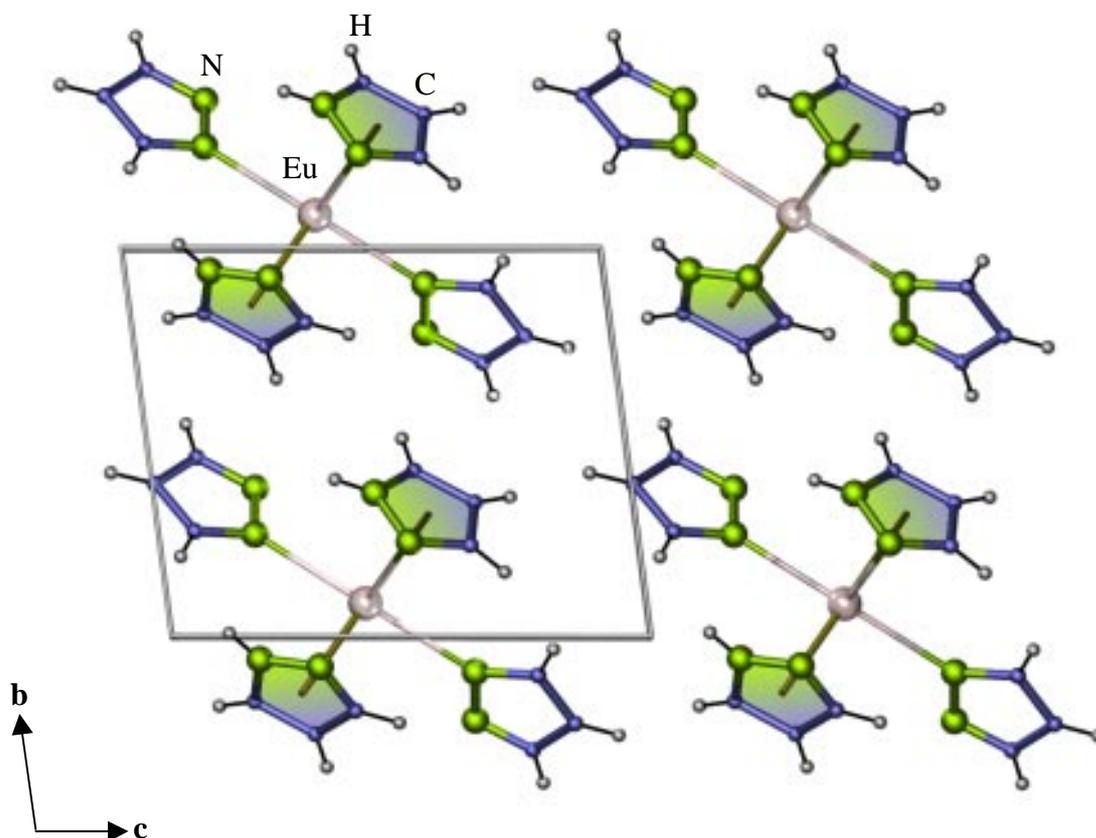


Abbildung 8: Kristallstruktur von ¹. $[\text{Eu}(\mu_1\text{-Pz})_2(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-PzH})_2]$ (**1**) mit Blick entlang der Stränge [100].

Nur in $[\text{Er}(\text{Di-}^t\text{But-Pz})_3(\text{Di-}^t\text{But-PzH})]$ sind die kleinen Er(III)-Ionen ebenfalls von η^1 -koordinierenden Pyrazol-Molekülen umgeben [22]. Der Cp analoge Bindungsmodus der unreaktierten Pyrazol-Moleküle in ¹. $[\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$ wurde zuvor nicht in Selten-Erd-Verbindungen beobachtet. Die Koordination ähnelt der Umgebung von Ytterbium im Cp-Komplex $[\text{Cp}_2\text{Yb}(\text{Di-Me-Pz})_2]$ [99]. Allerdings liegen in der Struktur dieser Verbindung lediglich dimere Einheiten vor, da den Cyclopentadienyl-Liganden im Gegensatz zum Pyrazol ein Donor-Atom wie das Stickstoffatom zur weiteren Verknüpfung fehlt. Die Eu-N-Abstände in ¹. $[\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$ betragen für die Pyrazolat-Anionen 269,0(9)-278,8(9) pm und reichen für die Pyrazol-Moleküle bzw. für die Stickstoffatome der η^5 -koordinierenden Pyrazolringe

von 273 – 310 pm. Diese Abstände sind mit jenen anderer Eu(II)-Verbindungen wie z.B. ¹. [Eu(C₁₂H₈N)₂] mit Eu-N-Abständen von 253 bis 268 pm [34, 39] und [Eu₄(^tBu₂Pz)₈] [98] mit Eu-N-Abständen der η⁵-koordinierenden Pyrazolat-Anionen von 273,4(9) bis 274,9(9) pm vergleichbar. Im Fall von Eu(III) wären diese Abstände deutlich kürzer, wie z.B. im homoleptischen Pyridylbenzimidazol [Eu(N₃C₁₂H₈)₂(N₃C₁₂H₉)₂][Eu(N₃C₁₂H₈)₄](N₃C₁₂H₉)₂ [38] mit Eu(III)-N-Abständen von 244 - 246 pm zu den amidischen Gruppen und 259 – 267 pm zu den aminischen Liganden. Die Eu-η⁵-Cent-Abstände, d.h. die Abstände der Eu-Atome zu den π-Systemen der Pyrazol-Moleküle, sind ebenfalls mit den Abständen der η⁶-π-Wechselwirkungen des homoleptischen Carbazolats ¹. [Eu(C₁₂H₈N)₂] von im Mittel 301 pm [34, 39] vergleichbar (siehe Tabelle 3, ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in ¹. [Eu(Pz)₂(PzH)₂]). Demzufolge lassen sich die Pyrazolat- und Pyrazol-Liganden eindeutig voneinander unterscheiden. In der Kristallstruktur von ¹. [Eu(Pz)₂(PzH)₂] zeigen alle Stränge in die gleiche Richtung, so dass die Struktur azentrisch sein muß. Verbindung **1** kristallisiert folglich in der triklinen Raumgruppe *P1* (siehe Abbildung 8). Die kristallographischen Daten von **1** sind in Tabelle 2 enthalten, Tabelle 3 enthält ausgewählte Abstände und Winkel zwischen den Atomen der Verbindung.

3.1.3.2 Kristallstruktur von ¹. [Ho(Pz)₃(PzH)₃] (**2**)

In der Kristallstruktur von ¹. [Ho(Pz)₃(PzH)₃] sind die Holmium-Atome von je sechs σ-N-gebundenen Pyrazol-Molekülen und Pyrazolat-Anionen umgeben. Die Pyrazol-Moleküle und Pyrazolat-Anionen verbrücken μ-η¹:η¹ mit ihrem zweiten Stickstoffatom an ein benachbartes Ho-Atom, so daß sich eindimensionale Stränge bilden (siehe Abbildung 9) und sich die Zusammensetzung ¹. [Ho(Pz)₃(PzH)₃] ergibt. Dieser Bindungsmodus ist von Pyrazol-Derivaten bekannt [18, 22]. Ungewöhnlich ist jedoch die hohe Anzahl koordinierender Liganden: Holmium(III) ist verzerrt hexagonal-antiprismatisch von zwölf Stickstoffatomen koordiniert (siehe Abbildung 10). Eine so hohe, reine N-Koordinationszahl ist ungewöhnlich, in der Literatur finden sich nur zwei weitere Beispiele für eine N-C.N. von zwölf in Pr-Naphthyridin [100] und in Triaza-tris-Benzol-Lanthan-Perchlorat [101]. In den Strukturen der SE-Bis-tert-But-Pyrazolate [18, 22, 98] verhindern die voluminösen ^tButyl-Gruppen die μ-η¹:η¹-Koordination, und man beobachtet stattdessen vorwiegend den μ-η²:η²-Koordinationmodus und eine Koordinationszahl von acht in [SE₂(^tBu₂Pz)₆]₂PhMe (PhMe = Toluol, CH₃(C₆H₅)) mit SE = La, Nd, Lu und Yb [98]. In diesen dimeren Struktureinheiten

sind die SE-Ionen desweiteren von zwei terminalen η^2 -gebundenen Pyrazolat-Anionen koordiniert. Es ist ungeklärt, ob die Umkristallisation der aus der Schmelze erhaltenen Produkte in Toluol zu einer Verkleinerung der Struktureinheiten führt, d.h. eventuell ebenfalls polymere SE-Bis-tert-But-Pyrazolate aus der Schmelze zu erhalten sind. Wahrscheinlicher ist allerdings, daß der hohe sterische Anspruch der Substituenten wie auch in den lösungsmittelfreien Verbindungen $[\text{SE}_3(\text{Ph}_2\text{Pz})_9]$ (SE = La, Nd; Ph_2Pz = Diphenyl-Pyrazol) [96] und $[\text{Eu}_4(\text{}^t\text{Bu}_2\text{Pz})_8]$ [98] die Bildung größerer Struktureinheiten verhindert. Die Struktur

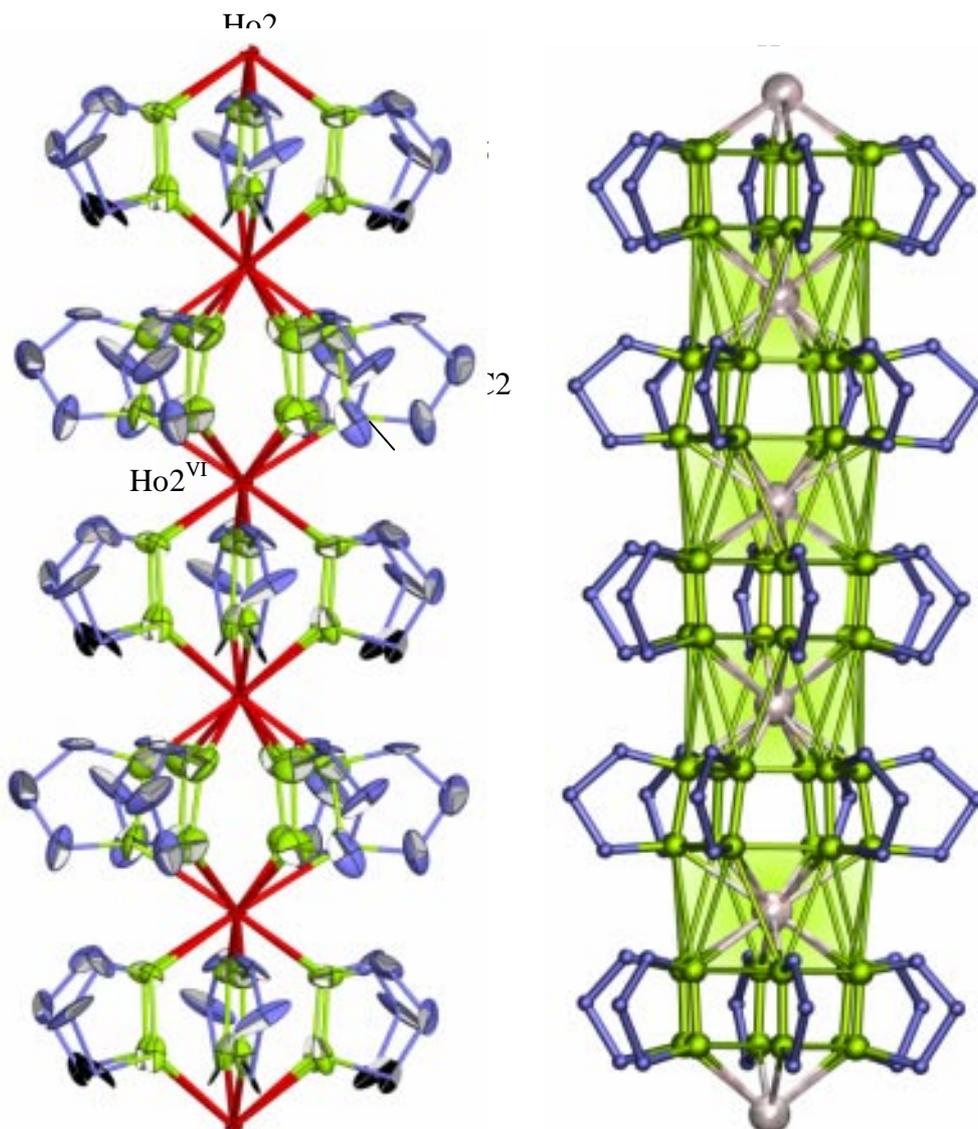


Abbildung 9: Die strangartige Struktur von $[\text{Ho}(\text{Pz})_3(\text{PzH})_3]$ (2). Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 30% (links) und zeigt die Koordinationspolyeder um die Holmium-Atome (rechts). Symmetrieoperation VI: $x, y, z+1$.

von **2** wurde mit zwei kristallographisch unterschiedlichen Ho-Atomen in der Raumgruppe *P6* gelöst und verfeinert. Die Pyrazol-Moleküle und Pyrazolat-Anionen verbrücken asymmetrisch, d.h. die Stickstoffatome eines Liganden weisen jeweils einen kurzen und einen langen Abstand zu zwei unterschiedlichen Ho-Atomen auf. Die Abstände der Stickstoffatome N1 und N2 eines Liganden zu Ho1 und Ho2 betragen 240(4) und 220(6) pm, für N3 und N4 zu Ho1 und Ho2 231(3) und 233(3) pm. Die höheren Standardabweichungen der Abstände zu den Stickstoffatomen N1 und N2 und der deutlich längere Abstand von N1 zu Ho1 deutet daraufhin, daß es sich bei dem Liganden um ein Pyrazol-Molekül handelt. Die Ho-N-Abstände betragen für eine Strukturverfeinerung in der Raumgruppe *P6/m* 233(3) und 236(1) pm, d.h. weisen nur halb so große Standardabweichungen auf, doch der Unterschied der koordinierenden Spezies ist dann symmetriebedingt nicht mehr festzustellen.

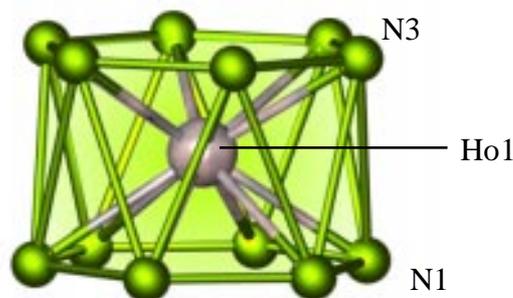


Abbildung 10: Die verzerrte, hexagonal-antiprismatische Koordinationssphäre um Ho1 in ¹. [Ho(Pz)₃(PzH)₃] (**2**).

Die asymmetrische Verbrückung und der Unterschied Pyrazol-Molekül/Pyrazolat-Anion bedingt auch eine Verzerrung der Liganden als Ganzes, so daß entsprechend hohe Standardabweichungen für die Winkel der Ringatome aller Liganden resultieren. Darüberhinaus ist der Ligand mit den Stickstoffatomen N1 und N2 etwas aus der Ho-N-N-Ho-Ebene ausgelenkt, und ermöglicht somit, daß das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom nicht wie in *P6/m* direkt auf das Ho-Atom zeigt. Abbildung 11 gibt die Kristallstruktur von **2** anhand der Elementarzelle wieder. Die kristallographischen Daten von **2** sind in Tabelle 2 enthalten, Tabelle 3 enthält ausgewählte Abstände und Winkel zwischen den Atomen der Verbindung.

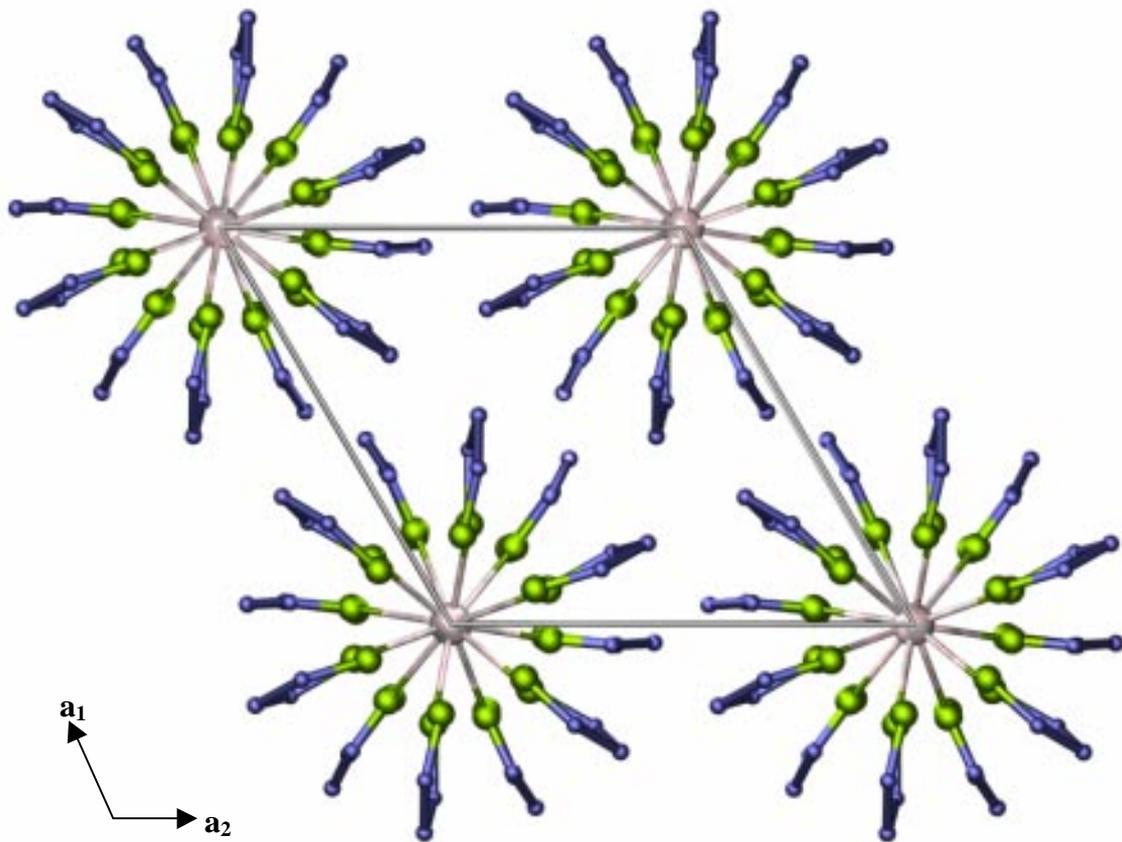


Abbildung 11: Die Kristallstruktur von $[\text{Ho}(\text{Pz})_3(\text{PzH})_3]$ (2) mit Blick entlang der Ketten $[001]$.

3.1.3.3 Kristallstruktur von $[\text{Nd}(\text{Pz})_3(\text{PzH})_4]$ (**3**)

In der Kristallstruktur von $[\text{Nd}(\text{Pz})_3(\text{PzH})_4]$ (**3**) liegen monomere Einheiten von $[\text{Nd}(\text{Pz})_3(\text{PzH})_4]$ vor (siehe Abbildung 12). In diesen monomeren Einheiten ist Neodym(III) von neun Stickstoffatomen von drei Pyrazolat-Anionen und vier Pyrazol-Molekülen koordiniert. Zwei der Pyrazolat-Gruppen sind η^2 -koordinierend, d.h. binden mit beiden, im Ring benachbarten Stickstoffatomen an das Nd-Atom, wohingegen sowohl die dritte Pyrazolat-Gruppe als auch die Pyrazol-Moleküle nur eine N- σ -Nd-Bindung aufweisen. Betrachtet man den Mittelpunkt der Bindung von zwei Stickstoffatomen als eine Koordinationsstelle, so ergibt sich um Neodym ein Koordinationspolyeder in Form einer verzerrten pentagonalen Bipyramide (siehe Abbildung 13). Die Winkelabweichungen betragen für die pentagonale Ebene im Mittel nur $0,5^\circ$ vom idealen Winkel von 72° , aber $22,5^\circ$ vom gestreckten 180° -Winkel zwischen den Spitzen der Pyramide. Die Nd-N-Abstände in $[\text{Nd}(\text{Pz})_3(\text{PzH})_4]$ (**3**) reichen für die Pyrazolat-Anionen von 245 bis 255 pm und für die Pyrazol-Moleküle von 261 bis 268 pm. Die kristallographischen Daten von **3** sind in Tabelle 1 enthalten, Tabelle 2 enthält ausgewählte Abstände und Winkel zwischen den Atomen der Verbindung.

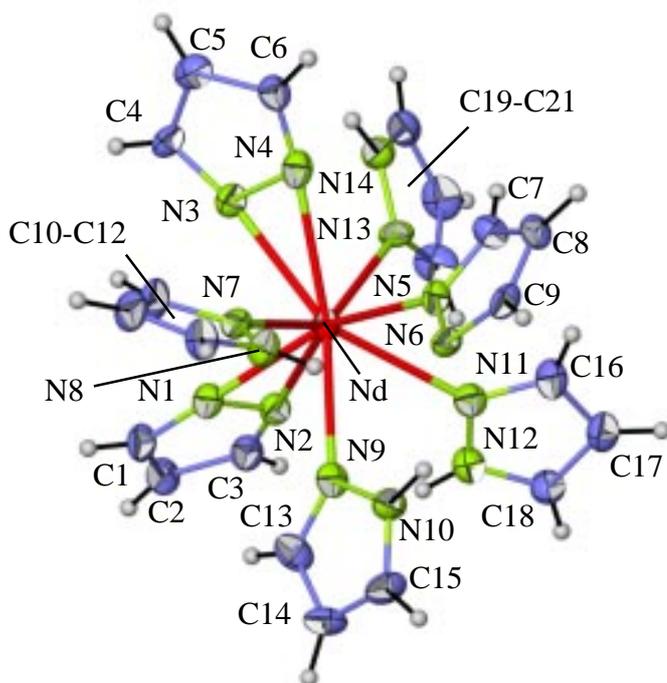


Abbildung 12: Die monomere Einheit $[\text{Nd}(\text{Pz})_3(\text{PzH})_4]$ in (**3**). Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%.

Diese Abstände sind mit jenen anderer Nd(III)-Amide wie in $\text{NH}_4[\text{Nd}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ mit Nd-N-Abständen von 249 bis 262 pm [35, 36] vergleichbar. $[\text{Nd}(\text{Pz})_3(\text{PzH})_4]$ ist neben $[\text{Er}(\text{Di-}^t\text{But-Pz})_3(\text{Di-}^t\text{But-PzH})]$ eines der wenigen Beispiele, in dem sowohl die η^2 - als auch die η^1 -Koordination innerhalb eines Komplexes verwirklicht sind [22]. Abbildung 14 zeigt die Kristallstruktur von $[\text{Nd}(\text{Pz})_3(\text{PzH})_4]$ (**3**) mit Blick entlang $[-100]$.

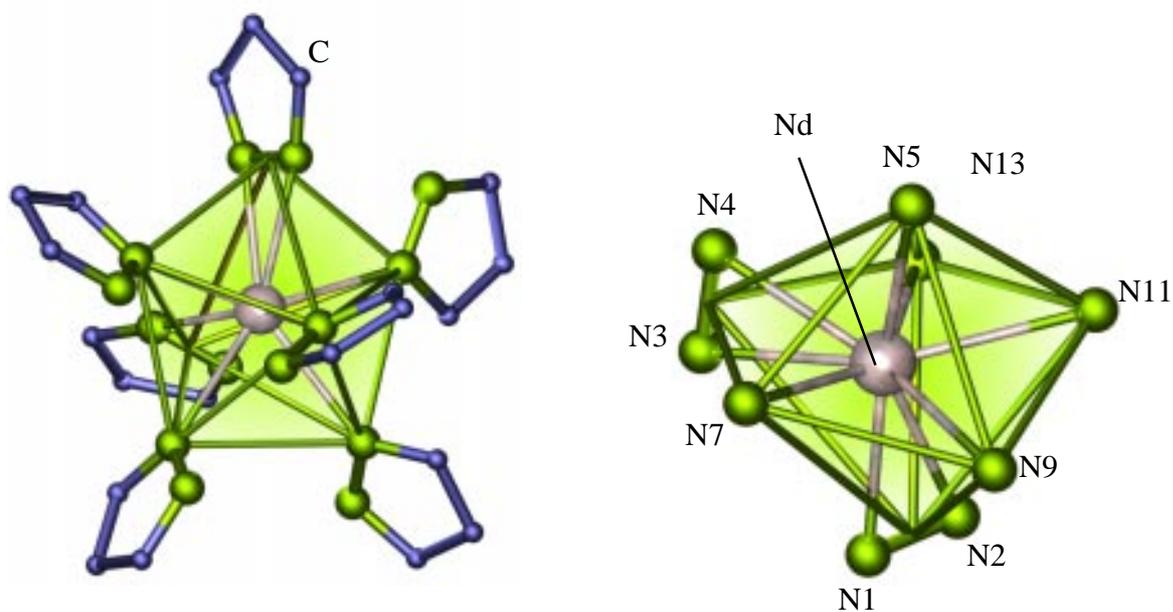


Abbildung 13: Die monomere Einheit $[\text{Nd}(\text{Pz})_3(\text{PzH})_4]$ in (**3**) (links) und das Koordinationspolyeder einer pentagonalen Bipyramide um das Nd-Atom. Die Verbindungslinien zwischen N-Atomen in dieser und der folgenden Abbildung dienen zur Verdeutlichung des Koordinationspolyeders um das Nd-Atom und repräsentieren keine Bindungen.

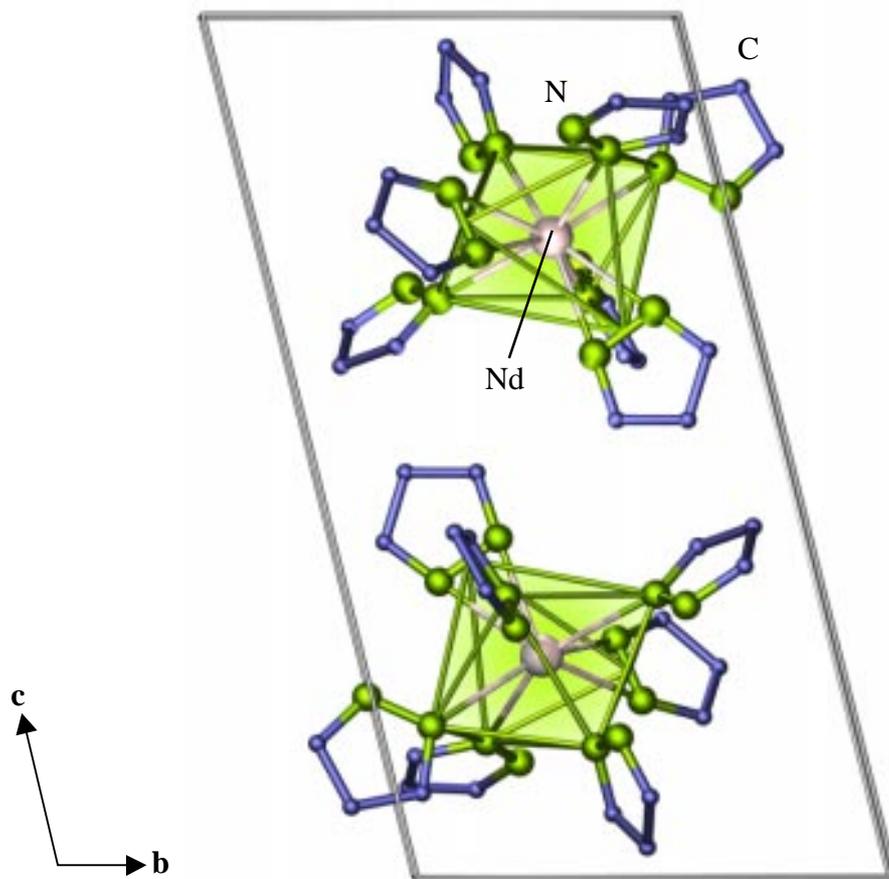


Abbildung 14: Die Kristallstruktur von $[\text{Nd}(\text{Pz})_3(\text{PzH})_4]$ (**3**) anhand der Elementarzelle mit Blick entlang $[-100]$. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tabelle 1 Kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturbestimmungen von ¹. [Eu(Pz)₂(PzH)₂] (1), ¹. [Ho(Pz)₃(PzH)₃] (2) und [Nd(Pz)₃(PzH)₄] (3). Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	C ₁₂ H ₁₄ N ₈ Eu (1)	C ₁₈ H ₂₁ N ₁₂ Ho (2)	C ₂₁ H ₂₅ N ₁₄ Nd (3)
Gitterkonstanten, (a,b,c) / pm	a = 471,0(2); b = 797,8(4); c = 992,1(5);	a = 901,6(2); b = 901,6(2); c = 835,8(2);	a = 873,0(2); b = 894,8(2); c = 1737,3(3);
Winkel / °	α = 97,23(4); β = 103,79(4); γ = 90,21(4)	γ = 120	α = 102,51(2); β = 104,23(2); γ = 92,90(2)
Zellvolumen / 10 ⁶ pm ³	359,0(3)	588,4(2)	1276,4(4)
Z	1	2	2
Molmasse / g mol ⁻¹	422,7	570,4	617,79
Meßtemperatur / K		170(2)	
Verwendete Röntgenstrahlung		Mo-K _α , λ = 71,07 pm	
Diffraktometer		STOE IPDS II	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P1	hexagonal, P6	triklin, P1
Dichte, berechnet / g cm ⁻³	1,953	3,219	1,607
Absorptionskoeffizient, μ / cm ⁻¹	43,7	67,8	20,7
Flack-x-Parameter [97]		-0,14(17)	
Scan-Modus	0 ≤ ω ≤ 180°, φ = 0° 0 ≤ ω ≤ 164°, φ = 90°	0 ≤ ω ≤ 180°, φ = 0° 0 ≤ ω ≤ 52°, φ = 90°	0 ≤ ω ≤ 180°, φ = 0° 0 ≤ ω ≤ 154°, φ = 90°
Meßbereich / °	5,14 ≤ 2θ ≤ 54,29	4,88 ≤ 2θ ≤ 54,64	4,98 ≤ 2θ ≤ 54,46
Indexbereich	-6 ≤ h ≤ 5 -10 ≤ k ≤ 9 -12 ≤ l ≤ 12	-11 ≤ h ≤ 11 -11 ≤ k ≤ 11 -9 ≤ l ≤ 10	-11 ≤ h ≤ 9 -11 ≤ k ≤ 11 -22 ≤ l ≤ 22
Anzahl der Bilder	172	116	167
Detektorabstand / mm;	120;	120;	120;
Belichtungszeit / min	12	16	12
Zahl der gemessenen Reflexe	4858	5289	10682
Zahl der unabhängigen Reflexe; R _M	2733; 0,083	778; 0,180	3827; 0,127
Zahl der verfeinerten Parameter;	190;	98;	325;
Verhältnis Reflexe / Parameter	14	8	12
Gütefaktoren für n Reflexe			
mit F _o > 4σ(F _o); n	R ₁ ^a = 0,042; 2732	R ₁ ^a = 0,047; 569	R ₁ ^a = 0,053; 2794
für alle Reflexe	R ₁ = 0,042 wR ₂ ^b = 0,106	R ₁ = 0,077 wR ₂ ^b = 0,144	R ₁ = 0,084 wR ₂ ^b = 0,131
Max./min. Restelektronendichte	+1,3/-1,9 e/pm * 10 ⁶	+1,0/-1,8 e/pm * 10 ⁶	+1,1/-0,9 e/pm * 10 ⁶

^a R₁ = Σ [|F_o| - |F_c|] / Σ [|F_o|]; ^b wR₂ = (Σ w (F_o² - F_c²)² / Σ w (F_o⁴))^{1/2} [85].

Tabelle 2 Ausgewählte Abstände/pm und Winkel/^o zwischen Atomen von ¹. [Eu(Pz)₂(PzH)₂] (1), ¹. [Ho(Pz)₃(PzH)₃] (2) und [Nd(Pz)₃(PzH)₄] (3). Standardabweichungen in Klammern.

Abstände/ pm				Winkel/ ^o	
(1)		(1)		(1)	
Eu-N7 ^I	265(2)	Eu-Cent2	276	N1-Eu-N5 ^I	80,9(6)
Eu-N1	269,0(9)	Eu-C9	284,4(9)	N1-Eu-N7	98,8(6)
Eu-N3	272,8(9)	Eu-C10	296(1)	N3-Eu-N8	77,8(3)
Eu-N5 ^I	277(2)	Eu-C11	297,6(8)	N3-Eu-N5	77,8(6)
Eu-N8	287,5(8)	Eu-C12	307,3(9)	N6-Eu-N8	86,6(3)
Eu-N7	291(2)	N1-N2	132(1)	N6-Eu-N7	79,5(5)
Eu-N5	296(1)	N3-N4	133(2)	Cent1-Eu-Cent2	110,2
Eu-N6	310(1)	N5-N6	132(3)	Cent1-Eu-N7 ^I	159,3
Eu-Cent1	275	N7-N8	134(2)	Cent2-Eu-N5 ^I	160,9
(2)		(2)		(2)	
Ho1-N1	240(4)	N1-N2	159(6)	N1-Ho1-N3	72(2)
Ho1-N3	231(3)	N3-N4	154(4)	N2-Ho2-N4	78(2)
Ho2-N2	220(6)	N1-C1	146(7)	N1-N2-C3	95(4)
Ho2-N4	233(3)	N3-C4	123(5)	N3-N4-C6	102(4)
(3)		(3)		(3)	
Nd-N1	244,7(8)	N5-N6	138(1)	Cent3-Nd-N5	157,46(3)
Nd-N2	248,8(8)	N7-N8	138(2)	Cent4-Nd-N7	75,8(3)
Nd-N3	248,6(9)	N12-N11	133(2)	N7-Nd-N9	72,8(3)
Nd-N4	253,3(9)	N13-N14	134(2)	N9-Nd-N11	71,1(3)
Nd-N5	254,5(8)	N1-C1	134(2)	Cent3-Nd-Cent4	106,1(3)
Nd-N7	260,8(7)	N3-C4	136(2)	Cent3-Nd-N9	76,7(3)
Nd-N9	264,5(9)	N7-C10	134(2)	Cent3-Nd-N11	92,6(3)
Nd-N11	266,9(8)	N12-C18	134(2)	N5-Nd-N9	81,8(3)
Nd-N13	267,7(7)	N13-C19	138(2)	N5-Nd-N11	74,1(3)
N1-N2	138,5(9)	C1-C2	138(2)	N5-Nd-N13	99,6(3)

Symmetrieoperation I: 1+x, y, z.

Cent1 = Centroid der fünf Atome N5, N6, C7-9; Cent2 = Centroid der fünf Atome N7, N8, C10-12;

Cent3 = Centroid der zwei Atome N1 und N2; Cent4 = Centroid der zwei Atome N3 und N4.

3.1.3.4.1 Temperaturabhängige pulverdiffraktometrische Untersuchungen und thermische Eigenschaften von ¹. [Ho(Pz)₃(PzH)₃] (2)

Mit Hilfe von simultaner DTA/TG-Analyse und temperaturabhängiger Pulverdiffraktometrie wurde unter inerten Bedingungen die Zusammensetzung und das thermische Verhalten des „Bulkproduktes“ der Reaktion zu ¹. [Ho(Pz)₃(PzH)₃] (2) untersucht. Die DTA/TG-Analyse wurde anhand 21,6 mg des „Bulkproduktes“ im Bereich von 20 bis 700°C mit einer konstanten Heizrate von 10⁰C/min und in einem Ar-Strom von 60 ml/min durchgeführt (siehe Abbildung 15).

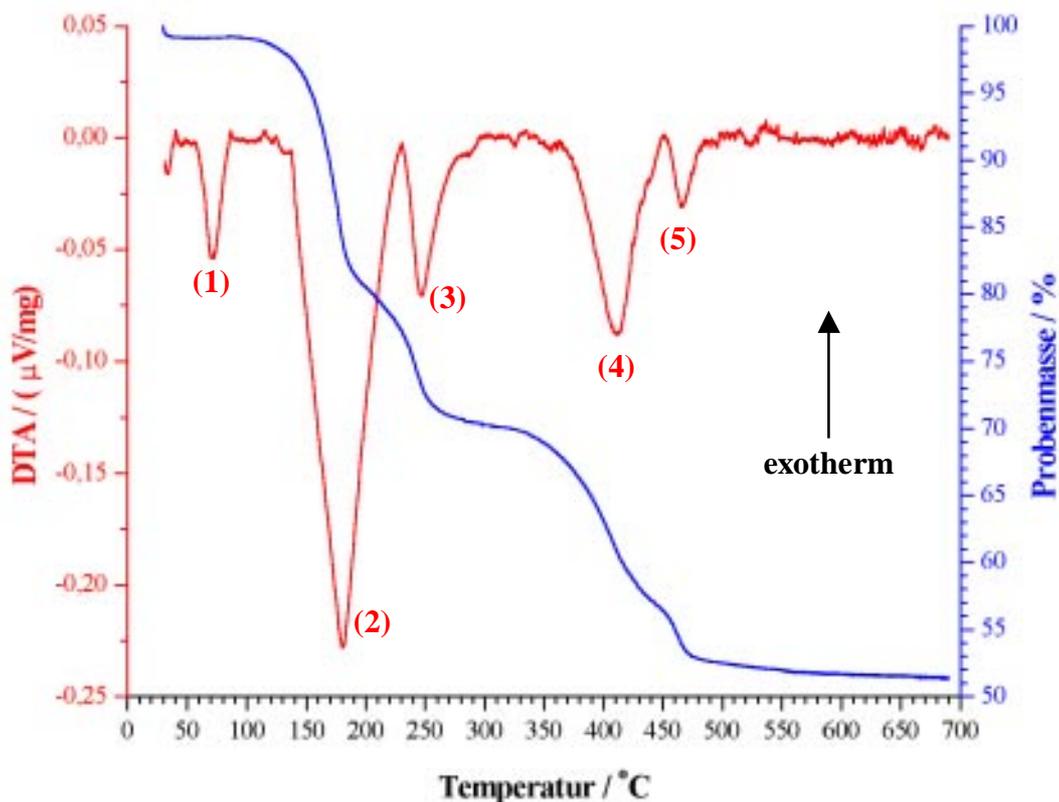


Abbildung 15: Simultane DTA/TG-Untersuchung von 21,6 mg ¹. [Ho(Pz)₃(PzH)₃] (2) im Bereich von 20 bis 700°C mit einer konstanten Heizrate von 10⁰C/min in einem Ar-Strom von 60 ml/min.

Der thermische Abbau des „Bulkproduktes“ zeigt fünf endotherme Signale. Die Ergebnisse der DTA/TG-Analyse allein sind nicht für alle Signale aussagekräftig, da der für die einzelnen Zersetzungsschritte beobachtete Massenverlust nicht mit dem Verlust definierter Abgangsgruppen wie Pyrazol-Äquivalenten korreliert. Zunächst ist bei 65°C der

Schmelzpunkt des Edukts Pyrazol als ein scharfes endothermes Signal ohne Massenverlust zu beobachten. Das zweite, starke Signal liegt bei 145⁰C und geht mit einem Massenverlust von 19% der Ausgangsmasse einher. Bei dieser Temperatur verdampft der im „Bulkprodukt“ enthaltene Anteil unreaktierten Pyrazols. Die weiteren drei endothermen Signale folgen bei 230⁰C (beobachteter Massenverlust von 10,5%), 355⁰C (beobachteter Massenverlust von 13,7%) und 460⁰C (beobachteter Massenverlust von 4,7%). Die einzelnen Zersetzungsschritte entsprechen in keinem Fall der Abgabe eines Pyrazol-Moleküls (berechnet: 11,9%), so daß es nicht möglich ist, bestimmte Zersetzungsschritte zu postulieren und den einzelnen Zersetzungsstufen zuzuordnen. Allerdings wäre entsprechend den thermischen Eigenschaften vergleichbarer polymerer SE-Amide wie ¹. [SE₂(Cbz)₄], SE = Yb, Eu [34, 39] mit einer Zersetzungstemperatur von 450⁰C und 460⁰C sowie 270⁰C für ¹_∞[Sm₂(Cbz)₅](CbzH) [48] eine relativ hohe Zersetzungstemperatur für **2** zu erwarten.

Um diese Ergebnisse besser deuten zu können, wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm vom „Bulkprodukt“ bei Raumtemperatur aufgenommen. Dieses stimmt gut mit einem anhand der Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramm überein (siehe Abbildung 16), was jedoch

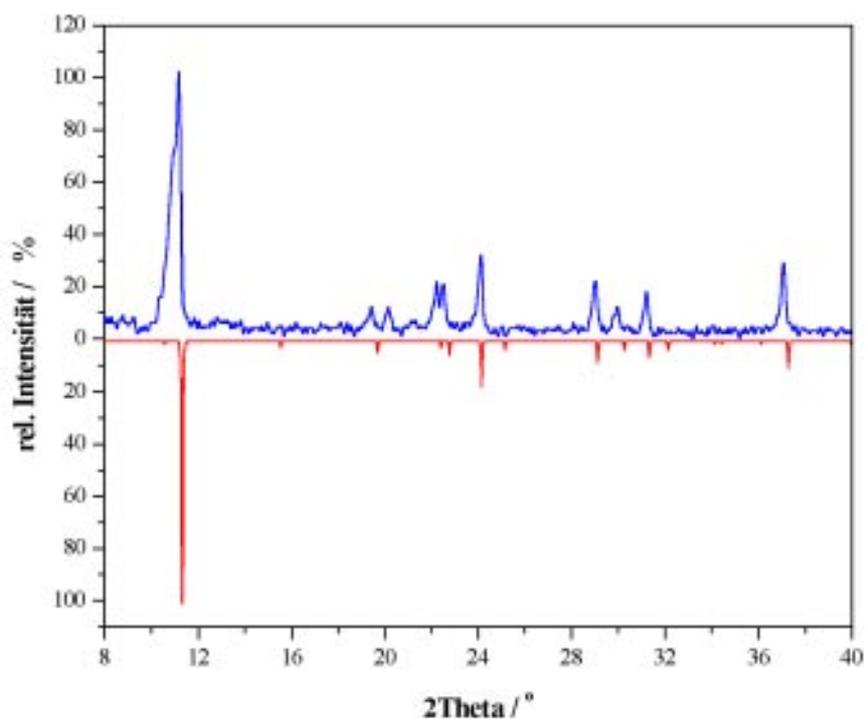


Abbildung 16: Pulverdiffraktogramm des „Bulkproduktes“ der Reaktion zu **2** bei Raumtemperatur (blau = beobachtet, rot = simuliert).

eine Verschiebung der Reflexe zeigt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß die aus Einkristalldaten erhaltenen Zellkonstanten methodenbedingt nicht mit jenen einer Transmissions-Pulverbestimmung übereinstimmen. Die Indizierung des Diffraktogramms gelang auf Basis der Einkristalldaten von **2** [89]. Mit Hilfe einer least-square-Verfeinerung mit 11 Reflexen wurden folgende Gitterkonstanten erhalten: $a = b = 904,1(3)$ pm, $c = 803,3(3)$ pm ($V = 588,2(4) \cdot 10^6$ pm³) [89] (Einkristalluntersuchung: $a = b = 901,6(2)$, $c = 835,8(2)$ ($V = 588,4(2) \cdot 10^6$ pm³). Allerdings treten bei niedrigen Winkeln sowie bei $20,3^\circ$ im gemessenen Pulverdiffraktogramm Fremdreflexe auf. Diese Fremdreflexe treten auch in dem ebenfalls bei Raumtemperatur in einer „Bühler-Kammer“ auf einem θ - θ -Diffraktometer aufgenommenen Pulverdiffraktogramm auf (siehe Abbildung 17). Bei den im Winkelbereich $<10^\circ$ beobachteten Reflexen handelt es sich um meßbedingte Artefakte eines mangelhaften Detektors.

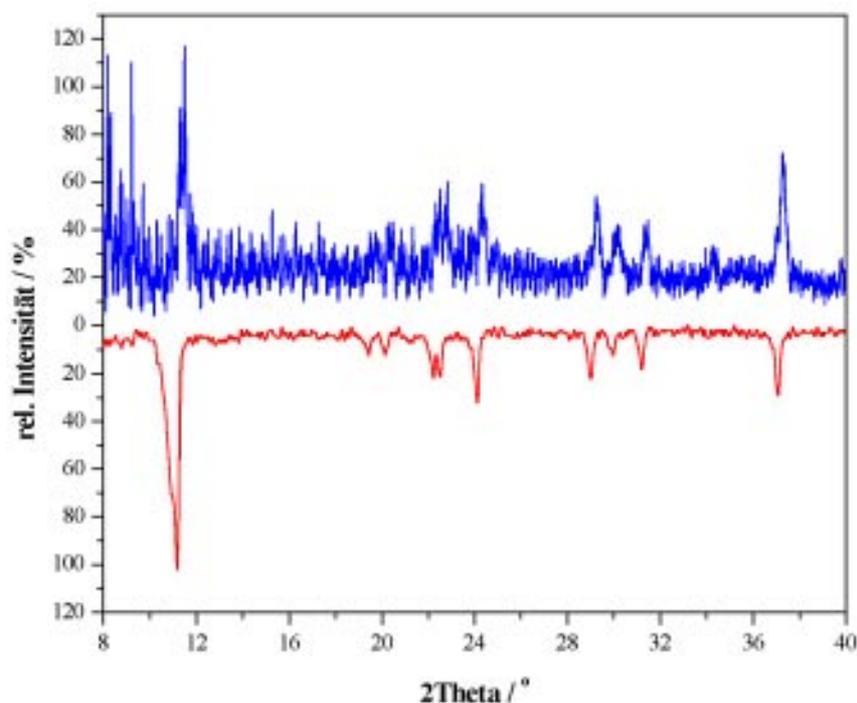


Abbildung 17: Pulverdiffraktogramm des „Bulkproduktes“ der Reaktion zu **2** bei Raumtemperatur (blau = Messung in der „Bühler-Kammer“, rot = simuliert).

Daraufhin wurde ergänzend zu der differenzthermoanalytischen Messung mit Hilfe der temperaturabhängigen Pulverdiffraktometrie die Zersetzung des „Bulkproduktes“ bei Raumtemperatur und in Schritten von 30 - 70°C im Bereich 120 - 500°C verfolgt, wobei die Pulverdiffraktogramme in den Temperaturbereichen der aus der DTA/TG-Analyse

abgeschätzten Zersetzungsschritte aufgenommen wurden (siehe Abbildungen 18 und 19). Diese Untersuchung zeigte, daß die Reflexe der kristallinen Fremdphase bzw. -phasen im Temperaturbereich von 150-270⁰C verschwinden, und oberhalb dieser Temperaturen nur noch die Reflexe von **2** detektiert wurden, bis sich **2** im Bereich von 355-440⁰C ebenfalls zersetzte. Bei höheren Temperaturen bis 500⁰C waren keine Reflex einer kristallinen Phase detektierbar. Die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie und der DTA/TG-Analyse unterscheiden sich aufgrund der anderen Heizraten der gerätebedingten, unterschiedlichen Messbedingungen. Die Gesamtaufheizdauer der DTA/TG-Analyse ist erheblich kürzer, die Heizrate aber kontinuierlich, wohingegen bei der temperaturabhängigen Pulverdiffraktometrie die Heizrate nicht-linear und zwischen den einstündigen Einzelmessungen bei verschiedenen, dann konstant gehaltenen Temperaturen höher ist (siehe Abbildung 18).

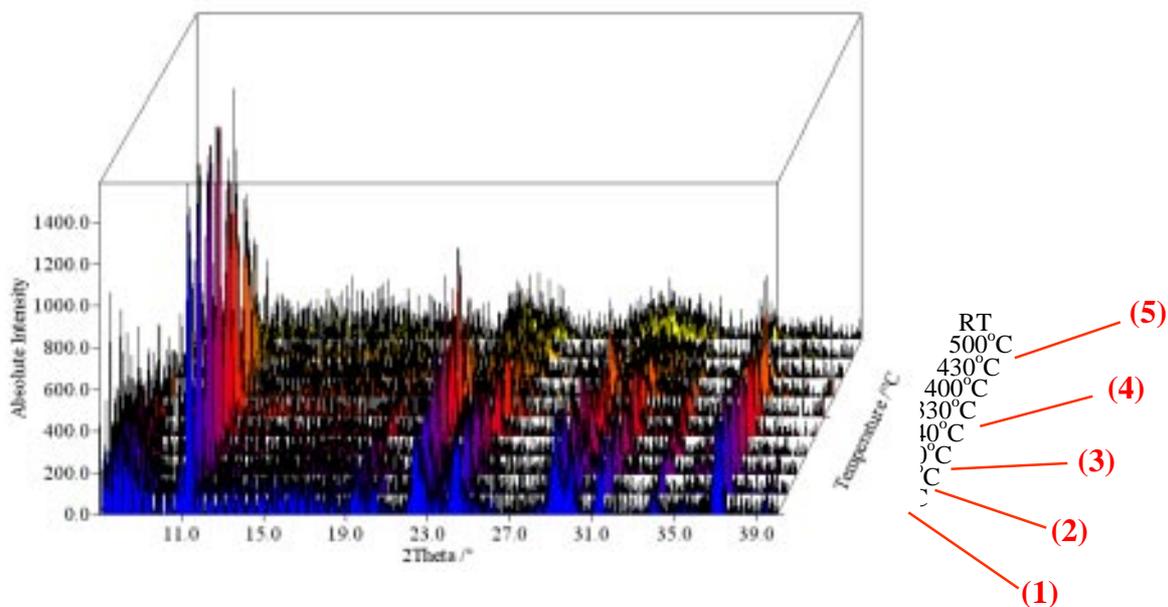


Abbildung 18: Pulverdiffraktogramme der thermischen Zersetzung des „Bulkproduktes“ der Reaktion zu **2** in Abhängigkeit von der Temperatur. Zusätzlich zu den Temperaturen sind die entsprechenden Zersetzungsschritte aus der DTA/TG-Analyse in runden Klammern eingetragen.

Um die Erkennbarkeit der Abfolge der Pulverdiffraktogramme zu verbessern, zeigt Abbildung 16 diese als Simon-Guinier-Darstellung. Mit dieser ergänzenden Untersuchung ist nun eine weitergehende Deutung der Ergebnisse der DTA/TG-Analyse möglich. Das untersuchte

„Bulkprodukt“ enthält neben **2** und kristallinem Pyrazol eine weitere, bislang nicht charakterisierte, kristalline Fremdphase, deren Zersetzung bei 230°C beginnt. Erst das vierte endotherme Signal bei 355°C repräsentiert die Zersetzungstemperatur von **2** und liegt, wie erwartet, bei höheren Temperaturen [39, 48]. Das fünfte, letzte endotherme Signal bei 460°C ist allerdings weiterhin nicht zu deuten. Aufgrund der Existenz von $[\text{Nd}(\text{Pz})_3(\text{PzH})_4]$ (**3**) und der erheblich kleineren thermischen Stabilität molekularer Monomere, verglichen mit Polymeren, sollte es sich bei der Fremdphase ebenfalls um eine Verbindung mit kleineren, eventuell ebenfalls monomeren Baueinheiten handeln.

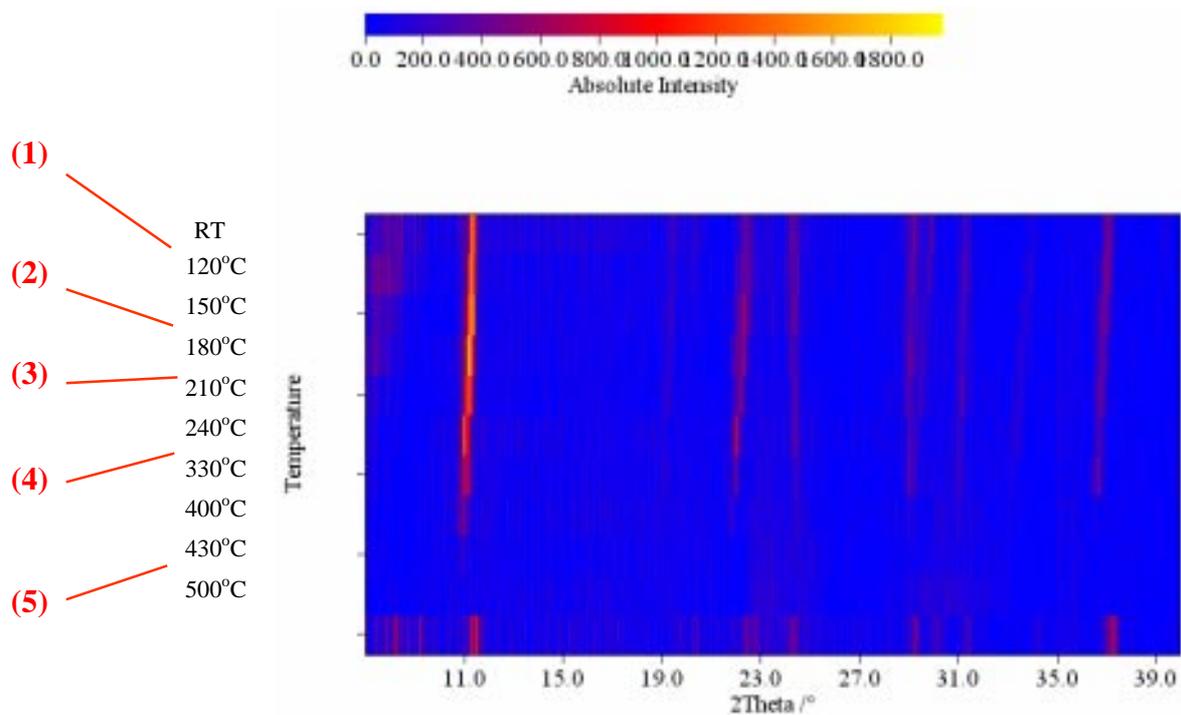


Abbildung 19: Simon-Guinier-Darstellung der thermischen Zersetzung des „Bulkproduktes“ der Reaktion zu **2** in der „Bühler-Kammer“. Zusätzlich zu den Temperaturen sind die entsprechenden Zersetzungsschritte aus der DTA/TG-Analyse in runden Klammern eingetragen. Das unterste Pulverdiffraktogramm repräsentiert das vor der Zersetzung in Transmission vermessene Bulkprodukt von **2**.

3.1.3.5 Spektroskopische Untersuchungen

Um die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse spektroskopisch zu bestätigen, wurden 1 . [Eu(Pz)₂(PzH)₂] (**1**), 1 . [Ho(Pz)₃(PzH)₃] (**2**) und [Nd(Pz)₃(PzH)₄] (**3**) anhand von MIR-, FIR- und Raman-Spektroskopie, **1** darüber hinaus mittels Absorptionsspektroskopie untersucht. Die FIR- und Raman-Spektren von **1** zeigen die charakteristischen Eu- π (Pz)- und Eu-N- Streckschwingungen (FIR: 220, 196, 168 cm⁻¹; Raman: 196, 165 cm⁻¹), die nicht mit den Schwingungsbanden des freien Liganden übereinstimmen. Die Banden im FIR-Spektrum zeigen im Vergleich zu den Eu(II)-N-Schwingungen in 1 . [Eu(C₁₂H₈N)₂] (FIR: 170, 157, 109 cm⁻¹; Raman: 203, 178, 152 cm⁻¹) [34, 39] eine deutliche Verschiebung aufgrund der unterschiedlichen Koordination; das Raman-Spektrum zeigt hingegen nur eine geringe Verschiebung. Die Lage der Banden befindet sich entsprechend dem Radius der Eu(II)-Teilchen [83] im Bereich bekannter SE-N-Schwingungen [22, 28]. Der Vergleich von MIR- und Raman-Spektrum von **1** mit den Spektren des freien Liganden zeigt, daß die Bandenlagen der C-C- und C-N-Valenzschwingungen für **1** im Bereich von 1600-1480 cm⁻¹ hypsochrom verschoben, bzw. Banden aufgespalten sind (**1**: MIR: 1605 w, 1567 w, 1524 w, 1481 s cm⁻¹; Raman: 1480 w cm⁻¹; Pyrazol: MIR: 1558 m, 1514 w, 1468 s cm⁻¹; Raman: 1536 vw, 1464 vw cm⁻¹ [78]). Selbiges ist für den Bereich von 1300-950 cm⁻¹ (Fingerprint-Bereich) zu beobachten, in dem zahlreiche Banden, die für aromatische N-Heterozyklen bekannt sind [78], liegen (**1**: MIR: 1264 s, 1222 vs, 1141 vs, 1125 vs, 1052 vssh, 1038 vs cm⁻¹; Raman, 1264 s, 1222 vs, 1141 vs, 1125 vs, 1051 m, 1023 w, 1015 w cm⁻¹; Pyrazol: MIR: 1257 w, 1150 s, 1137 vs, 1056 s, 1033 vs cm⁻¹; Raman: 1257 m, 1141 vs, 1045 sh, 1032 s cm⁻¹ [78]). Die Banden oberhalb von 3100 cm⁻¹ (**1**: MIR: 3122 s cm⁻¹; Raman: 3143 s, 3121 vs cm⁻¹; Pyrazol: MIR: 3155 s, 3124 s cm⁻¹; Raman: 3145 s cm⁻¹ [78]) können den Streckschwingungen der C-H-Gruppen zugeordnet werden [79]. Das MIR-Spektrum von **1** zeigt die charakteristische, starke Bande bei 3348 cm⁻¹ der N-H-Valenzschwingung [79]. Diese Bandenlagen sind beinahe identisch mit den Banden des freien Pyrazols, womit bestätigt ist, daß 1 . [Eu(Pz)₂(PzH)₂] mit Molekülen unreaktierten Pyrazols verunreinigt ist. Ein analoges Bild bietet sich für **2** und **3**: auch in ihren Spektren läßt sich die charakteristische, starke Bande der N-H-Valenzschwingung sowie vergleichbare Verschiebungen und Aufspaltungen der Banden beobachten (**2**: MIR: 3367 s, 3124 s, 1523 w, 1490s, 1409 vs, 1240 m, 1149 s, 1125 m, 1032 vs, 984 w, 963 w cm⁻¹; Raman: 3124 vs, 3101 s, 1411 m, 1255 m, 1144 m, 1125 vs, 1051 m, 1023 w, 1015 w cm⁻¹; **3**: MIR: 3378 s, 3125 m, 1519 w, 1476 m, 1400 s, 1267 w, 1121 m, 1039 vs, 1015 m cm⁻¹; Raman: 3144 w, 3118 w, 1400 w, 1356 w,

1268 w, 1150 w cm^{-1}). Die Lagen der Banden in den FIR- und Raman-Spektren von **2** und **3** (**2**: FIR: 157 s cm^{-1} ; Raman: 91 w, 79 m cm^{-1} ; **3**: FIR: 218 s, 197 s cm^{-1} ; Raman: 176 m cm^{-1}) befinden sich ebenfalls entsprechend den Radien der SE(III)-Teilchen [83] im Bereich bekannter SE-N-Schwingungen [22, 28]. Der Bereich der Nd-N-Schwingungen in **3** ist unter Berücksichtigung der niedrigeren C.N. von sieben vergleichbar zu den Bandenlagen der achtfach koordinierten Verbindungen $\text{NH}_4[\text{Nd}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ (FIR: 198 s, 187 vs cm^{-1} ; Raman: 225 m cm^{-1}) [36] und $[\text{Nd}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ (FIR: 208 w, 194 w, 174 s cm^{-1}) [102]. Die Bandenlagen in der Verbindung $[\text{Ho}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ (FIR: 205 s, 195 m, 184 w 175 w cm^{-1}) [102] unterscheiden sich deutlich von jenen in **2**, was auf die im Vergleich zum Ho-Dipyridylamid erhöhte Koordinationszahl von zwölf zurückzuführen ist (siehe Abschnitt 6).

Weitere Belege für den zweiwertigen Zustand von Europium in **1** liefert die Absorptionsspektroskopie. Das Absorptionsspektrum von $^1. [\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$ zeigt keine der für dreiwertiges Europium charakteristischen *f-f*-Übergänge sondern einen Bereich, der dem Absorptionsspektrum von Gd(III) und somit dem von der Elektronenkonfiguration analogen Eu(II) gleicht [103]. Die Absorptionsbande zwischen 300 und 400 nm kann den *f-d*-Übergängen von Eu(II) [104] und den Ligand-Metall-Charge-Transfer-Wechselwirkungen zugeordnet werden. Allerdings überlappt diese Bande mit der Absorption der Liganden um 400 nm und ist daher nur im direkten Vergleich der Ligand- und Produkt-Spektren beobachtbar. Das Spektrum von **1** zeigt aufgrund der Ligand-Metall-Wechselwirkungen im Vergleich zum Ligand-Spektrum eine Rotverschiebung, die für die gelb-orange Farbe der Verbindung verantwortlich ist. Um diese Annahmen zu bestätigen, wurde auch die dreiwertige Verbindung $(\text{NH}_4)_3\text{EuCl}_6$ untersucht. Darüber hinaus wurde $^1. [\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$ mit Ethanol oxidiert und ein Absorptionsspektrum dieses Produktes aufgenommen. Beide, $(\text{NH}_4)_3\text{EuCl}_6$ und das Zersetzungsprodukt von **1** in Ethanol, zeigen einen *f-f*-Übergang bei 395 nm, der für Eu(III) charakteristisch ist und in $^1. [\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$ und für Eu(II) nicht beobachtet werden kann (siehe Abbildung 20).

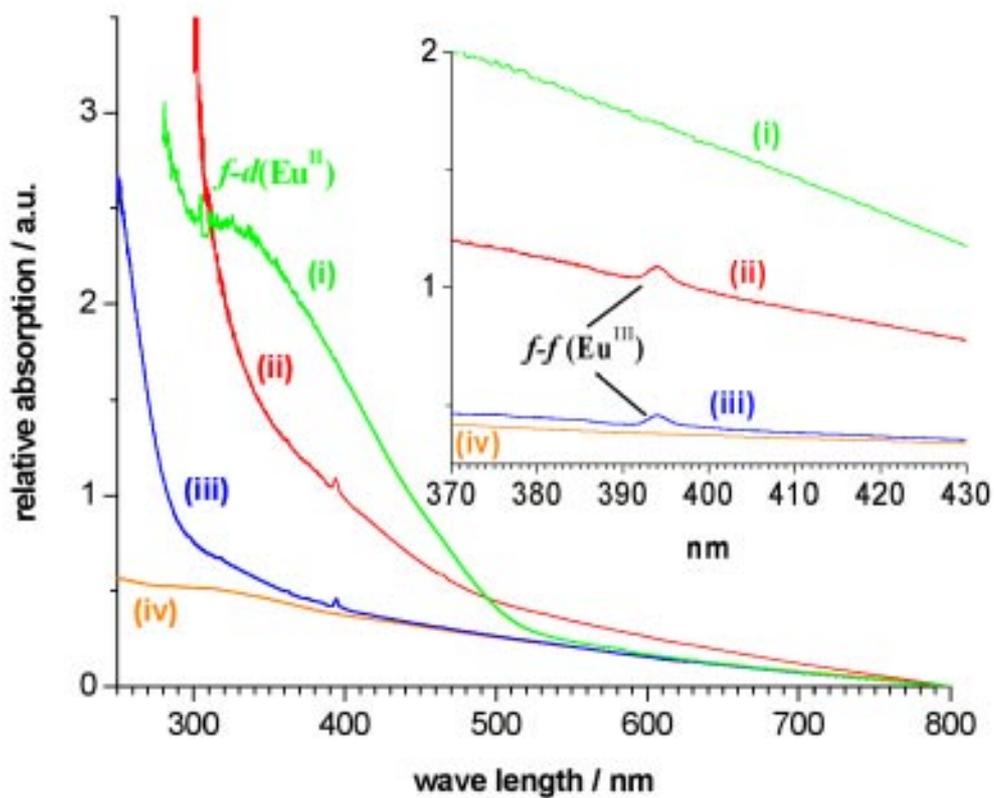
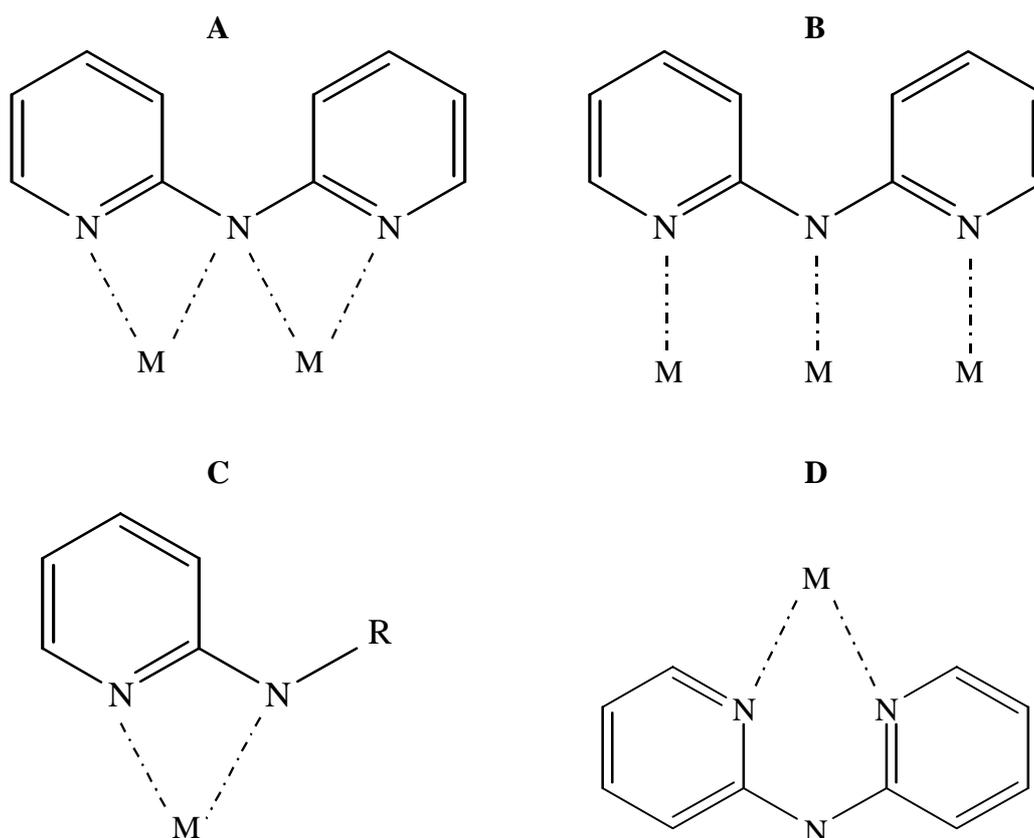


Abbildung 20: Absorptionsspektren von ${}^1.[\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$ (grün), dessen Zersetzungsprodukt in EtOH (rot), $(\text{NH}_4)_3\text{EuCl}_6$ (blau) und Pyrazol (orange) im Bereich von 250 – 800 nm. Der eingefügte Ausschnitt zeigt einen $f-f$ -Übergang von Eu(III), der nicht für ${}^1.[\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$ entsprechend Eu(II) beobachtet werden kann.

3.2 Hochtemperatur-Oxidationen mit 2,2-Dipyridylamin

3.2.1 Einleitung

Obleich Dipyridylamide von Übergangsmetallen anderer Nebengruppen bereits seit den 60er Jahren strukturell charakterisiert und aufgrund ihrer verschiedenartigen N-Koordinationsmuster bis heute von Interesse sind [105-108], sind Dipyridylamide der Selten-Erd-Elemente erst durch Hochtemperatur-Oxidationen bekannt geworden [40, 102]. Die vor diesen Arbeiten beobachteten Koordinationsmodi von 2,2-Dipyridylamid-Gruppen ($\text{DpaH} = (\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{NH}$, $\text{Dpa} = \text{Dipyridylamid}, (\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{N}^-$) bzw. Aminopyridinato-Liganden reichen von nicht-chelatisierend über 1,3-chelatisierend bis zu 1,5-chelatisierend. Die homoleptischen SE-Dipyridylamide, die aus den Hochtemperatur-Oxidationen erhalten werden, zeigen hingegen einen neuen Koordinationsmodus, ein 1,3/1,3-Doppelchelat (siehe Schema 3).



Schema 3: Mögliche Koordinationsmodi von 2,2-Dipyridylamid-Gruppen ($\text{DpaH} = (\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{NH}$, $\text{Dpa} = \text{Dipyridylamid}, (\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{N}^-$), bzw. Aminopyridinato-Liganden (C): 1,3/1,3-Doppelchelat (A), nicht chelatisierend (B), 1,3-Chelat (C) und das 1,5-Chelat.

Bezug nehmend auf Aminopyridinato-Komplexe der Selten-Erd-Elemente [16, 109] wurden im Zuge dieser Arbeit aus solvensfreier Schmelzsynthese die homoleptischen Selten-Erd-Dipyridylamide $[\text{SE}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$, SE = Yb (**4**), Sm (**5**) und Ce (**6**) erhalten. Die Reaktionen der Selten-Erd-Metalle mit einer Schmelze von 2,2'-Dipyridylamin führten bereits zu den Verbindungen $[\text{SE}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$, SE = La, Gd, Yb [40] und Sc, Nd und Ho [102]. Ausgehend von den Metallen bilden sich in einer Redoxreaktion die dreiwertigen Komplexverbindungen unter Bildung von Wasserstoff. Aufgrund der stark unterschiedlichen Schmelzpunkte der Selten-Erd-Metalle im Vergleich zu dem eingesetzten Amin waren zur Darstellung dieser Verbindungen Aktivierungen der Metalle erforderlich, um Produktbildung vor der thermischen Zersetzung des organischen Bestandteils zu erreichen. Neben Amalgamierung bietet sich für Ytterbium und Europium Auflösen in flüssigem Ammoniak an [57, 58], welches nach Entfernen von NH_3 hochfeine Metalloberflächen ergibt. Diese Verfahrensweise führte bei der Synthese der Ytterbium-Verbindung zu Kristallen deutlich höherer Güte und folglich einer besseren Strukturverfeinerung, so dass erst die Neubestimmung der schon bekannten Verbindung [40] eine eindeutige Bestimmung der Positionen der nicht koordinierenden N-Atompositionen in den Pyridylringen ermöglichte. Allerdings wurden bei der anschließenden Schmelzreaktion Temperaturen benötigt, die um 35°C höher lagen als für die Synthese mit Amalgamierung.

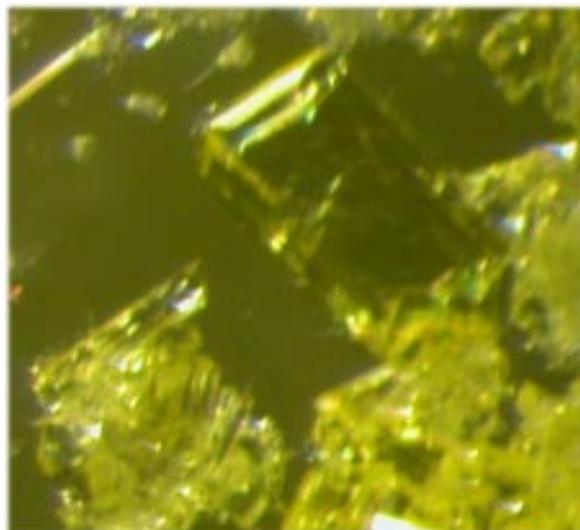


Abbildung 21: Mikroskopische Aufnahme (Vergrößerung: 40x) von Kristallen der Verbindung $[\text{Yb}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$.

Alle Dipyridylamide $[\text{SE}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ sind aus molekularen Dimeren der trivalenten Selten-Erd-Elemente aufgebaut. Entsprechend den unterschiedlichen Ionenradien der dreiwertigen Selten-Erd-Ionen [83] bilden die zwei neuen, zueinander isotypen Verbindungen $[\text{SE}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$, SE = Sm (**5**) und Ce (**6**), einen von $[\text{Yb}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ (**4**) und der Lanthan-Verbindung [40] verschiedenen, dritten Strukturtyp aus.

Im Folgendem werden die Synthese der neuen Verbindungen $[\text{SE}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$, SE = Yb (**4**), Sm (**5**) und Ce (**6**), ihre Kristallstrukturen und die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen diskutiert.

3.2.2 Experimentelles

$[\text{Yb}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ (**4**):

Yb (1 mmol = 173 mg) wurde in eine Duranglasampulle eingefüllt, etwa 6 ml NH_3 einkondensiert und mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Langsames Erwärmen über -78°C ergab zunächst Blaufärbung der sich bildenden NH_3 -Lösung. Diese Farbe verschwand während des Erwärmens bis auf Raumtemperatur unter Vertreiben des Ammoniaks als Gas, und es bildete sich ein bronzefarbener Spiegel. Evakuieren der Ampulle und Vertreiben des Restammoniaks führten schließlich zu einer fein verteilten grauen Metallschicht. Daraufhin wurde in diese Duranglasampulle in einem Handschuhkasten 2,2'-Dipyridylamin (3 mmol = 514 mg) eingefüllt und unter Vakuum eingeschmolzen. Das Reaktionsgemenge wurde in $5\frac{1}{2}$ h auf 180°C sowie in weiteren $1\frac{1}{2}$ h auf 210°C aufgeheizt. Das Reaktionsgemenge wurde 124 h bei dieser Temperatur gehalten. Das Ergebnis war ein kristallines, hochreflektierendes, intensiv gelbes Produkt, welches stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist.

Analyse: $\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{N}_{18}\text{Yb}_2$, $M = 1367,24 \text{ g mol}^{-1}$ (C 52,5 (berechnet 52,73), H 3,5 (3,51), N 18,1 (18,44)) %.

MIR (KBr): (3014 m, 3003 m, 2926 m, 1600 s, 1580 s, 1555 m, 1529 m, 1463 vs, 1438 vs, 1433 vssh, 1427 vssh, 1378 m, 1368 m, 1341 s, 1313 m, 1299 m, 1283 m, 1258 m, 1246 m, 1146 s, 1109 w, 1042 w, 1014 msh, 1001 s, 985 s, 951 w, 912 m, 860 w, 835 m, 769 vs, 733 s, 623 w) cm^{-1} .

FIR (PE): (570 w, 548 m, 540 wsh, 514 w, 482 w, 433 w, 415 w, 359 m, 289 w, 205 vw, 191 m, 182 m, 158 w, 69 w) cm^{-1} .

[Sm(N(C₅H₄N)₂)₃]₂ (5):

Sm (0,25 mmol = 38 mg) und 2,2'-Dipyridylamin (1 mmol = 171 mg) sowie etwas Hg (0,2 mmol = 40 mg) wurden in eine evakuierte Duranglasampulle eingeschmolzen und in 5½ h auf 180⁰C sowie weiteren 2½ h auf 220⁰C aufgeheizt. Das Reaktionsgemenge wurde eine Woche bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde in 300 h auf 90⁰C und in weiteren 6 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion war bis auf wieder ausgeschiedenes Hg und geringe Mengen der Edukte vollständig. Das Ergebnis waren hochreflektierende, intensiv gelbe Kristalle von **2**, welche stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind.

Analyse: C₆₀H₄₈N₁₈Sm₂, M = 1321,88 g mol⁻¹ (C 54,7 (berechnet 54,52), H 3,6 (3,66), N 19,0 (19,07)) %.

MIR (KBr): (2990 w, 1596 s, 1581 s, 1551 m, 1525 m, 1462 vs, 1430 vs, 1370 m, 1334 m, 1310 m, 1298 m, 1285 m, 1243 m, 1148 s, 998 s, 982 m, 770 vs, 735 m) cm⁻¹.

FIR (PE): (594 m, 544 m, 536 m, 524 s, 498 m, 427 w, 410 s, 403 m, 347 w, 290 w, 275 w, 249 m, 205 vs, 195 vs, 178 s, 147 m, 84 w, 71 w) cm⁻¹.

Raman: (1600 m, 1422 w, 1240 w, 1151,w, 1106 w, 1044 m, 998 s, 983 vs, 908 w, 828 w, 771 w, 678 m, 628 w, 193 w, 108 msh, 82 s) cm⁻¹.

[Ce(N(C₅H₄N)₂)₃]₂ (6):

Ce (0,5 mmol = 70 mg) und 2,2'-Dipyridylamin (1,5 mmol = 257 mg) sowie etwas Hg (0,2 mmol = 40 mg) wurden in eine evakuierten Duranglasampulle eingeschmolzen und in 4 h auf 150⁰C sowie weiteren 2 ½ h auf 175⁰C aufgeheizt. Das Reaktionsgemenge wurde eine Woche bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde in 350 h auf 70⁰C und in weiteren 20 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion war bis auf wieder ausgeschiedenes Hg und geringe Mengen der Edukte vollständig. Das Ergebnis waren hochreflektierende, intensiv gelbe Kristalle von **3**, welche stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind.

Analyse: C₆₀H₄₈N₁₈Ce₂, M = 1301,39 g mol⁻¹ (C 55,2 (berechnet 55,38), H 3,7 (3,72), N 19,2 (19,37)) %.

MIR (KBr): (3015 m, 2932 m, 1605 s, 1567 s, 1528 s, 1481 s, 1463 m, 1436 vs, 1342 m, 1332 m, 1313 s, 1275 w, 1148 s, 1103 w, 1050 w, 990 m, 908 w, 874 w, 769 vs, 735 m, 595 w) cm⁻¹.

FIR (PE): (594 w, 552 m, 541 m, 525 w, 498 w, 407 w, 353 w, 298 vw, 286 w, 273 vw, 235 vw, 222 w, 207 m, 194 m, 180 m, 166 s, 155 m, 141 w, 88 w, 74 m) cm^{-1} .

Raman: (1600 vs, 1550 s, 1422 m, 1370w, 1308 w, 1256 s, 1250 ssh, 1151,w, 1106 w, 1044s, 995 vs, 982 vs, 769 w, 862 m, 617 w, 111 s, 82 s) cm^{-1} .

2,2'-Dipyridylamin:

MIR (KBr): (3300 m, 3242 m, 3020 m, 1594 s, 1580 ssh, 1566 s, 1530 s, 1479 s, 1460 s, 1435 vs, 1414 s, 1341 s, 1311 s, 1273 w, 1283 m, 1229 m, 1147 m, 1105 w, 1049 m, 991 m, 956 w, 910 w, 858 w, 767 s, 673 w, 622 w) cm^{-1} .

FIR (PE): (594 m, 521 m, 506 w, 415 m, 402 w, 336 w, 325 w, 311 w, 241 w, 218 vw, 143 w, 118 vw, 98 w, 72 w) cm^{-1} .

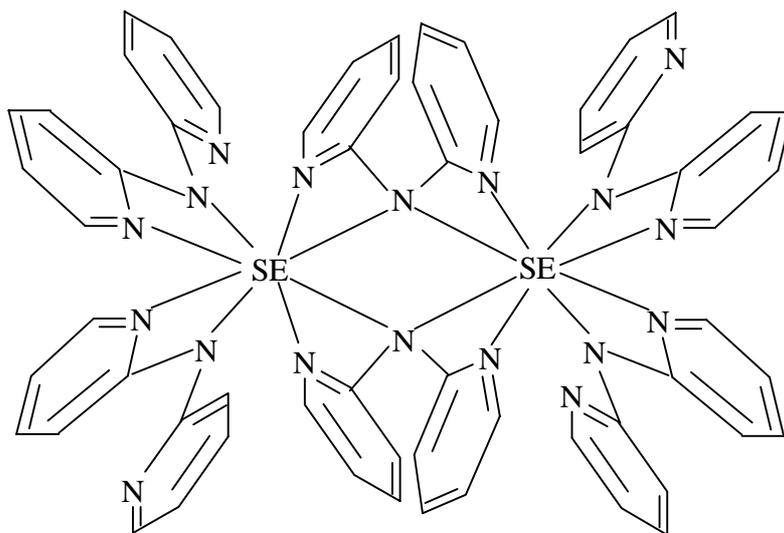
Vor der Datensammlung wurden fünf Kristalle von $[\text{Yb}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ (**4**) sowie zwei Kristalle von $[\text{Sm}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ (**5**) und zwei Kristalle von $[\text{Ce}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ (**6**) auf einem IPDS-II-Diffraktometer zur Bestimmung der Kristallgüte untersucht. Die Datensammlung für **4**, **5** und **6** wurde bei 170 K durchgeführt.

Die Strukturmodelle wurden mittels Direkter Methoden erhalten [84], und sämtliche Nicht-H-Atome der Verbindungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert [85]. Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden komplett der Differenzfourierkarte entnommen und die H-Atome isotrop verfeinert, was eine eindeutige Bestimmung der nicht-koordinierenden N-Atompositionen in den Pyridylringen ermöglichte. $[\text{Yb}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ (**4**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. $\text{Sm}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ (**5**) und $[\text{Ce}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ (**6**) sind isotyp und kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Eine Umstellung der Metrik der Verbindungen **5** und **6** in $P2_1/c$ ist nur nach einer Verschiebung aller Atompositionen um 0,5 in c-Richtung, also nicht durch eine einfache Transformation möglich [110]. Darüberhinaus resultieren aus den Umstellungen sehr große Werte für den monoklinen Winkel β , so daß die zwei verschiedenen Strukturtypen wegen der besseren Vergleichbarkeit der Ansichten in den unterschiedlichen Aufstellungen verglichen werden. Die kristallographischen Daten von **4**, **5** und **6** sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Tabelle 5 enthält ausgewählte Abstände und Winkel zwischen den Atomen in den drei Verbindungen.

3.2.3 Ergebnisse und Diskussion

3.2.3.1 Kristallstrukturen von $[SE(N(C_5H_4N)_2)_3]_2$, SE = Yb (4), Sm (5) und Ce (6)

Alle drei Dipyridylamide $[SE(N(C_5H_4N)_2)_3]_2$, SE = Yb (4), Sm (5) und Ce (6) bilden molekulare Dimere mit dreiwertigen Selten-Erd-Elementen. Die Verbindungen der Selten-Erd-Elemente zeigen mit Ausnahme des La-Dipyridylamids keine unterschiedliche Umgebung der dreiwertigen Selten-Erd-Ionen entsprechend den unterschiedlichen Ionenradien von Sc-Yb [83], was vergleichbar mit den Pyridylbenzimidazolaten ist (siehe Abschnitt 3.3). Dabei verwirklichen die drei N-Atome der Dipyridylamid-Gruppe mehrere verschiedene Koordinationsarten um die Selten-Erd-Atome. So koordinieren Dipyridylamidgruppen die Metalle in allen drei Verbindungen 1,3-chelatisierend, wie von Aminopyridinato-Liganden bekannt [16, 109], und nicht wie in Dipyridylamiden aus der Übergangsmetallchemie, in denen bevorzugt die N-Atome beider Pyridylringe 1,5-chelatisierend wirken [105, 111-113] (siehe Schema 3). Das gegenüber den Aminopyridinato-Liganden zusätzliche, dritte Stickstoffatom kann sich darüber hinaus auch an der Koordination beteiligen. So wirken weitere Dipyridylamidgruppen verbrückend, indem sie unter doppelter Einbeziehung des verbrückenden N-Atoms zwei 1,3-Chelatisierungen zu zwei unterschiedlichen Selten-Erd-Atomen ausbilden und Dimere bilden (siehe Schema 4 und Abbildung 22).



Schema 4: Schematische Darstellung der Dimere in $[SE(N(C_5H_4N)_2)_3]_2$, mit einer symmetrischen Verbrückung der doppelt 1,3-chelatisierenden Dipyridylamid-Gruppen.

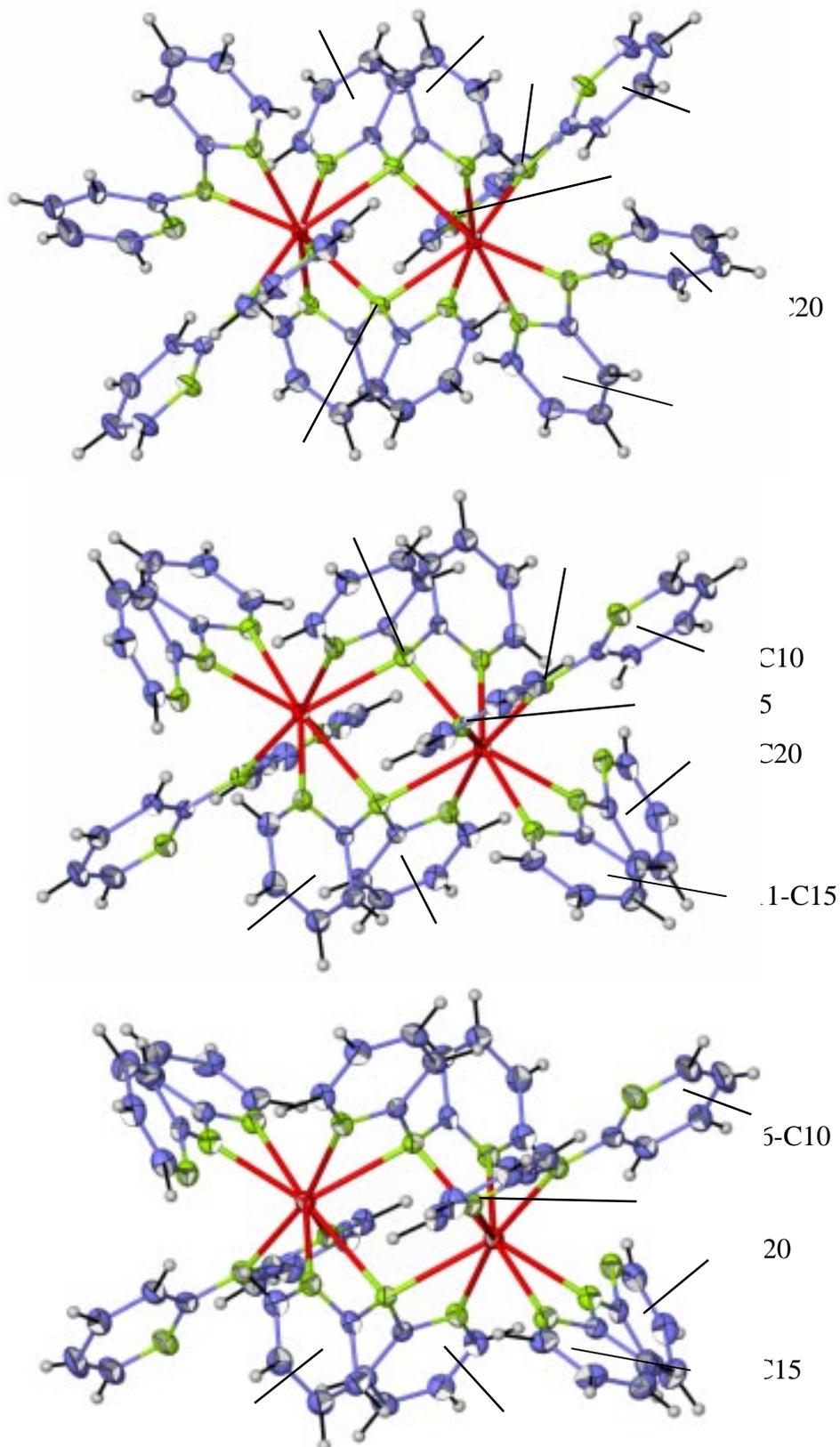


Abbildung 22: $[\text{SE}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$, SE = Yb in **4** (oben), Sm in **5** (mittig) und Ce in **6** (unten). Die Dimeren von **5** und **6** unterscheiden sich in der Ligandorientierung von **4**. Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%. Symmetrieeoperation I: $-x, 1-y, -z$.

Dies ist aufgrund der Drehbarkeit der Pyridylringe um die C-N-Bindungen möglich. Die beiden Pyridylringe sind in **4** bis **6** um 53° bis 55° gegeneinander verdreht, vergleichbar mit den Werten der anderen isotypen SE-Dipyridylamide von im Mittel 55° [40, 102], wobei die Verdrehung in $[\text{Sc}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ nur 52° beträgt. In der Selten-Erd-Chemie stellt dieses Koordinationsmuster eine Neuheit dar (siehe Schema 4). Die Koordinationssphäre der Selten-Erd(III)-Ionen mit Ausnahme von Lanthan(III) in den homoleptischen Verbindungen weist je zwei einfach chelatisierende Dipyridylamidgruppen und je zwei verbrückende, doppelt chelatisierende Dipyridylamidgruppen auf.

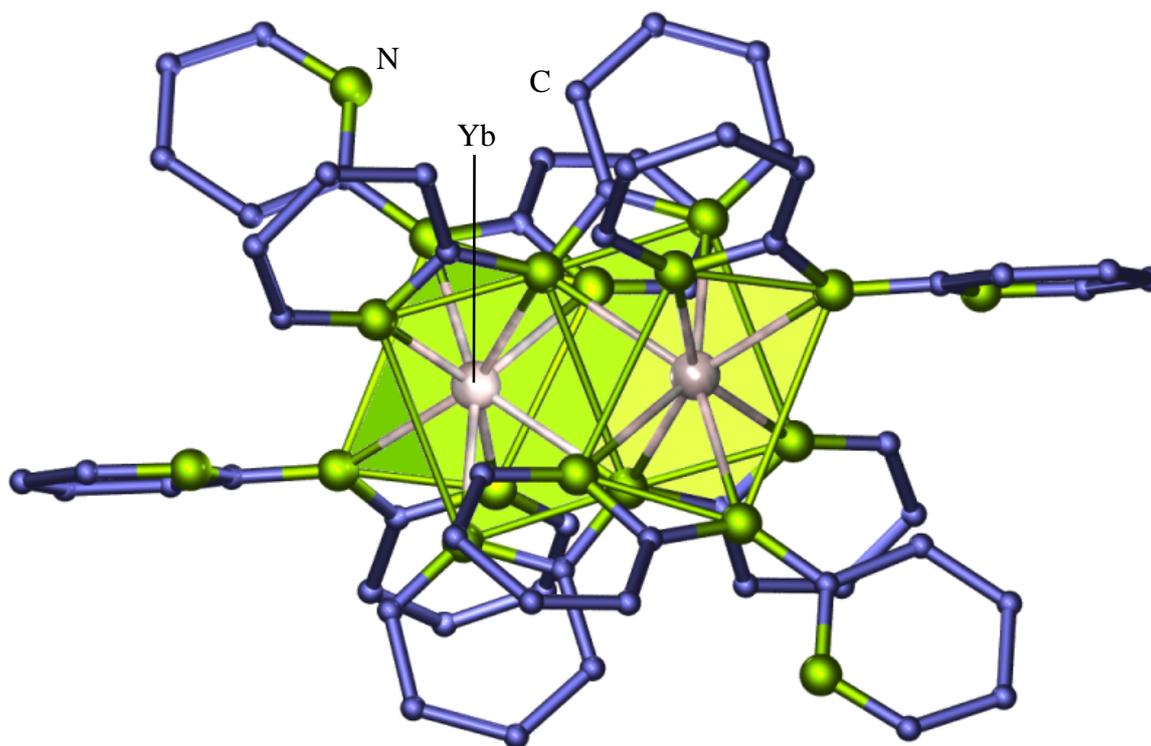


Abbildung 23: In den Dimeren $[\text{SE}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ ergeben sich wie hier um Yb in **4** unterschiedlich verzerrte, quadratische Antiprismen, die eine gemeinsame Kante haben. Die Verbindungslinien zwischen N-Atomen dienen nur zur Verdeutlichung der Antiprismen und repräsentieren keine Bindungen.

Die Koordinationssphäre um die größeren La(III)-Ionen besteht hingegen aus je nur einer endständig, sowie vier doppelt chelatisierenden Dipyridylamidgruppen [40]. Yb in **4**, Sm in **5** und Ce in **6** zeigen eine C.N. von acht N-Atomen in Form stark verzerrter, quadratischer Antiprismen, die im Dimer eine gemeinsame Kante haben (Abbildung 23). In **4** ist die Verbrückung der Selten-Erd-Zentren mit den unterschiedlichen Yb-N-Abständen zum

zentralen Stickstoffatom der doppelt chelatisierenden Dipyridylamidgruppen von 246,2(5) und 256,9(2) pm erheblich stärker asymmetrisch als in **5** (258,7(4) und 262,8(4) pm) und **6** (265,7(4) und 272,9(4) pm). In den isotypen Verbindungen mit SE = Nd, Gd und Ho unterscheiden sich die SE-N-Abstände zu den verbrückenden N-Atomen wie in **5** und **6** um 3-7 pm, wohingegen Scandium-Dipyridylamid mit den stark unterschiedlichen Atom-Abständen von 231,8(2) und 262,1(2) pm eine noch größere Asymmetrie als **4** aufweist und den Radienunterschied der SE(III)-Ionen widerspiegelt [83]. Im Vergleich dazu zeigt La eine C.N. von zehn (acht plus zwei) N-Atomen, die in Form eines deutlich verzerrten, doppelten, quadratischen Antiprismas um die beiden La-Atome angeordnet sind, von welchen zwei Flächen doppelt überkappt sind. Die SE-N-Abstände liegen in **4** zwischen 234,0(5) und 246,2(5) pm, in **5** zwischen 242,8(4) und 258,7(4) pm und in **6** zwischen 246,9(4) und 265,7(4) pm, und weisen zudem einen weiteren langen SE-N-Abstand von 256,9(5) pm in **4**, 262,8(4) pm in **5** und 272,9(4) pm in **6** auf. Damit passen sich die Verbindungen **4**, **5** und **6** in die Reihe der homologen Dipyridylamide der Selten-Erd-Elemente ein: La (254(2)-278(2) pm, 290(2)-301(2) pm) [40], Nd (244,0(4)-261,6(4) pm, 268,2(4) pm) [102], Gd (241,5(7)-255,9(8) pm, 259,3(6) pm) [40], Ho(236,5(5)-251,5(5), 254,7(5) [102], Sc (223,3(2)-237,0(2) pm, 262,1(2) pm) [102] und die beobachteten Abstände entsprechen dem erwarteten Gang durch die Ionenradien [83]. Die Umgebung um Yb in **4** geht somit bereits in Richtung einer 7 + 1-Koordination wie für Sc [102]. Eine Zunahme der C.N. mit wachsendem Radius entspricht der Erwartung. Zumeist werden hohe SE-N-Koordinationszahlen wie acht ebenfalls bei stark chelatisierenden Liganden wie in Phthalocyanato-Komplexen [27, 28, 64] oder den Pyridylbenzimidazolaten [36, 38, 41] beobachtet. Eine ausschließlich aus Stickstoffatomen bestehenden Koordination von acht bei nicht chelatisierenden Liganden wie N-Methylimidazol [114] ist hingegen ebenso eine Ausnahme wie allgemein Stickstoff-C.N. von größer neun, wie bei Pr-Naphthyridin [100] oder in Triaza-tris-Benzol-Lanthan-Perchlorat [101], die je eine N-C.N. von 12 aufweisen. Im Gegensatz dazu zeigen einige der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Produkte hohe, reine Stickstoff Koordinationszahlen wie z.B. acht (Pyridylbenzimidazolate, siehe Abschnitt 3.3), neun ([Sm(NH₃)₉][Sm(Pyr)₆] (**15**), siehe Abschnitt 5.1) und zwölf (¹. [Ho(Pz)₃(PzH)₃] (**2**), siehe Abschnitt 3.1). Die Selten-Erd-N-Abstände stimmen gut mit jenen anderer bekannter homoleptischer SE-N-Chelatverbindungen überein, wie z.B. den Pyridylbenzimidazolaten [36, 38, 41]. Bemerkenswert ist, daß trotz der identischen Koordination der Selten-Erd-Ionen von den Dipyridylamidgruppen sehr unterschiedliche Abstände zu den identischen Stickstoffatomen auftreten, so daß die Atomabstände allein nicht ausreichen, um zwischen einer Amid- oder Amingruppe zu

unterscheiden. Allgemein gilt, daß die kürzesten Abstände in allen drei Verbindungen die N-Atome der einfach chelatisierenden Liganden zeigen. allerdings ist in **4** wie auch in $[\text{Sc}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ [102] der absolute SE-N-Abstand des an dem 1,3-Chelat beteiligten Pyridylrings, welcher dem doppelt chelatisierenden Liganden benachbart ist, kürzer als der Abstand zum zentralen Stickstoffatom der Dipyridyl-Gruppe. Dies spiegelt sich auch in den Winkeln zwischen den koordinierenden Stickstoffatomen wider. Diese Winkel zwischen den Stickstoffatomen $\text{N}7/\text{N}7^I$, $\text{N}5$ und $\text{N}2$ und den Selten-Erd-Ionen liegen für Yb in **4** zwischen $80,53^\circ$ und $89,51^\circ$ und für $\text{N}7^I$ -Yb1-N5 bei $84,27^\circ$. Für $[\text{Sc}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ liegen sie zwischen 83° und 87° und für $\text{N}7^I$ -Sc1-N5 bei 83° .

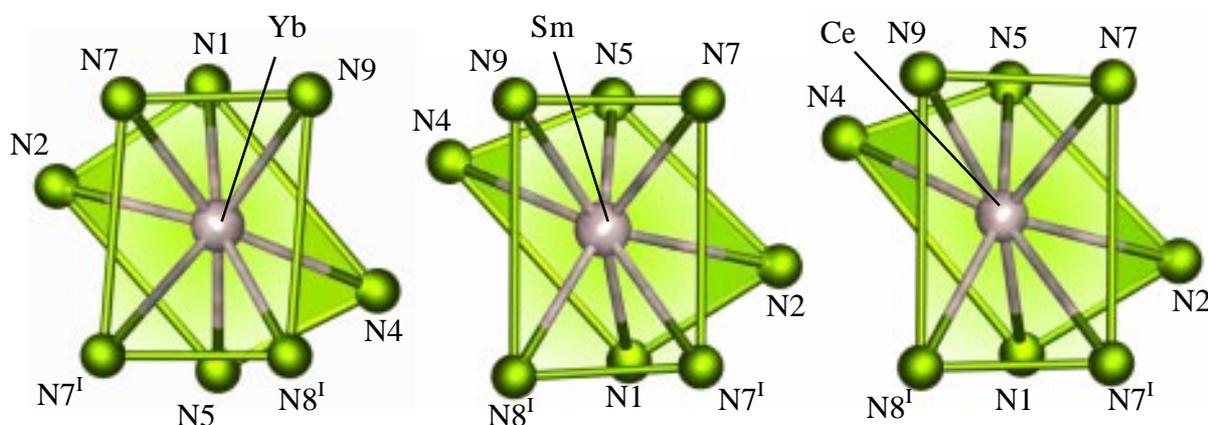


Abbildung 24: Die N-Koordinationssphären um die Metallatome in $[\text{SE}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$, SE = Yb (**4**), links, Sm (**5**), mittig und Ce (**6**), rechts. Die Verbindungslinien zwischen N-Atomen dienen nur zur Verdeutlichung der unterschiedlich verzerrten Antiprismen. Symmetrieoperation I: $-x, 1-y, -z$.

Im Vergleich sind in den anderen homologen Verbindungen die respektiven Winkel deutlich inhomogener und reichen für **5** von $78,02^\circ$ - $96,61^\circ$ und für **6** von $76,96^\circ$ - $95,32^\circ$, wobei die Atome $\text{N}7^I$ und $\text{N}2$ (respektive $\text{N}5$) in beiden Verbindungen den kleinsten Winkel aufspannen. Diese unterschiedlichen Winkel führen somit auch zu unterschiedlichen Verzerrungen der quadratischen Antiprismen um die Selten-Erd-Ionen (siehe Abbildung 24). Die Verbindungen $[\text{SE}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ mit SE = Sc, Yb unterscheiden sich desweiteren von den anderen SE-Dipyridylamiden, in denen die Stickstoffatome der Pyridylringe der doppelt chelatisierenden Dipyridylgruppen immer kürzere Abstände zum Zentralatom aufweisen als die μ_2 -verbrückenden Stickstoffatome. In $[\text{Sc}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ gilt dies hingegen nur für eine der Gruppen und in **4** weisen die Atome einer Gruppe nahezu gleiche Abstände auf. Die längsten N-SE-Abstände finden sich also, mit Ausnahme von $[\text{Sc}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$, in allen

Verbindungen zu den μ_2 -verbrückenden Stickstoffatomen. Zum Vergleich sind in $[\text{La}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ aufgrund der verdoppelten Anzahl überbrückender Dipyridylamid-Liganden diese zwischen den Metall-Atomen nach außen gerückt, um hinreichend Platz zu finden. Die Metall-Atome kommen sich allerdings in $[\text{La}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ (367,1(1) pm) deutlich näher als in **4** (391,6 pm), **5** (404,8 pm) und **6** (416,9 pm) (Sc (389,3 pm) [102], Nd (410,3 pm) [102], Gd (400,3 pm) [40], Ho (395,0 pm) [102]). Aus diesen Unterschieden resultieren zusätzlich zu den Unterschieden in der Ligandorientierung der 1,3-einfachchelatisierenden Gruppen auch unterschiedliche Orientierungen der dimeren Struktureinheiten selbst. Wenn auch von der Metrik sehr ähnlich, bilden sich somit unterschiedliche Strukturtypen. Um diese feinen Unterschiede herauszustellen, sind in den Abbildungen 25 und 26 die Kristallstrukturen von **5** und **6**, wie in $P2_1/n$ beschrieben, der Kristallstruktur von **4** in $P2_1/c$ gegenübergestellt. Abbildung 4 zeigt die Kristallstrukturen von **4** und **6** anhand der Elementarzellen mit Blick entlang [100], Abbildung 26 die Kristallstrukturen von **4** und **5** anhand der Elementarzellen mit Blick entlang [0-10]. Abbildung 27 zeigt die Kristallstrukturen von $[\text{Yb}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ (**4**) und $[\text{Sm}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ (**5**) anhand der Elementarzellen in der Standardaufstellung $P2_1/c$ mit Blick entlang [0-10]. Diese Abbildung zeigt die unterschiedliche Orientierung der dimeren Struktureinheiten in den zwei Strukturtypen exemplarisch für **4** und **5**, und verdeutlicht somit, daß die Strukturen nicht ineinander zu überführen sind [110]. Tabelle 5 enthält ausgewählte Abstände und Winkel zwischen Atomen in **4**, **5** und **6**.

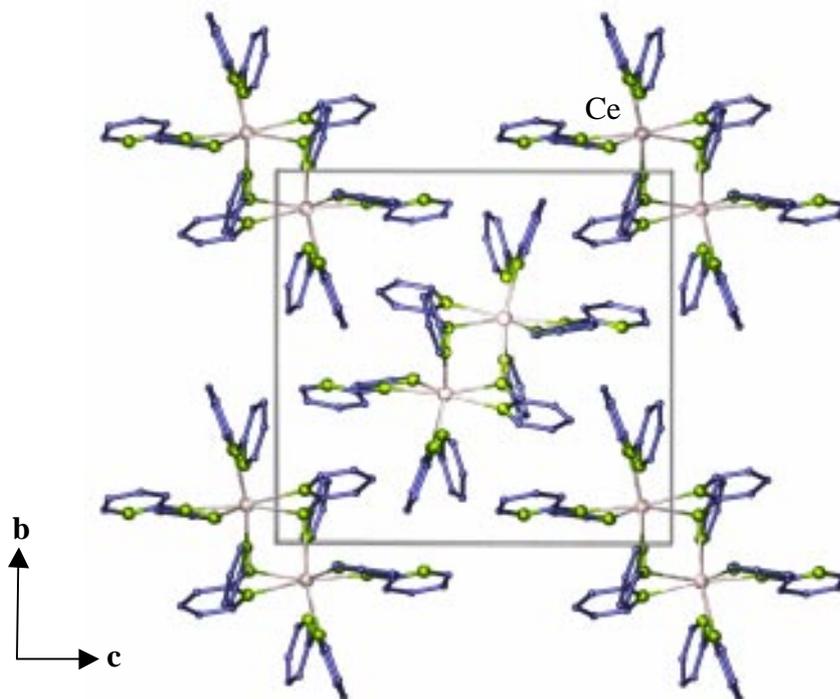
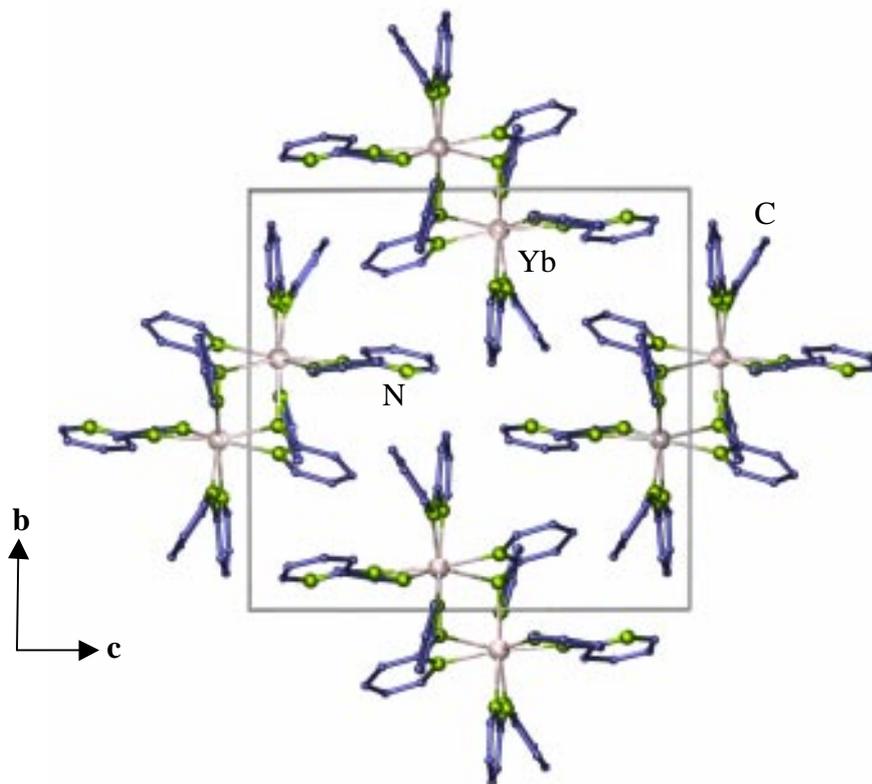


Abbildung 25: Die Kristallstrukturen von $[\text{Yb}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ (**4**) (oben, in $P2_1/c$) und $[\text{Ce}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ (**6**) (unten, in $P2_1/n$) anhand der Elementarzellen mit Blick entlang $[100]$. In dieser und den folgenden Abbildungen sind die Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

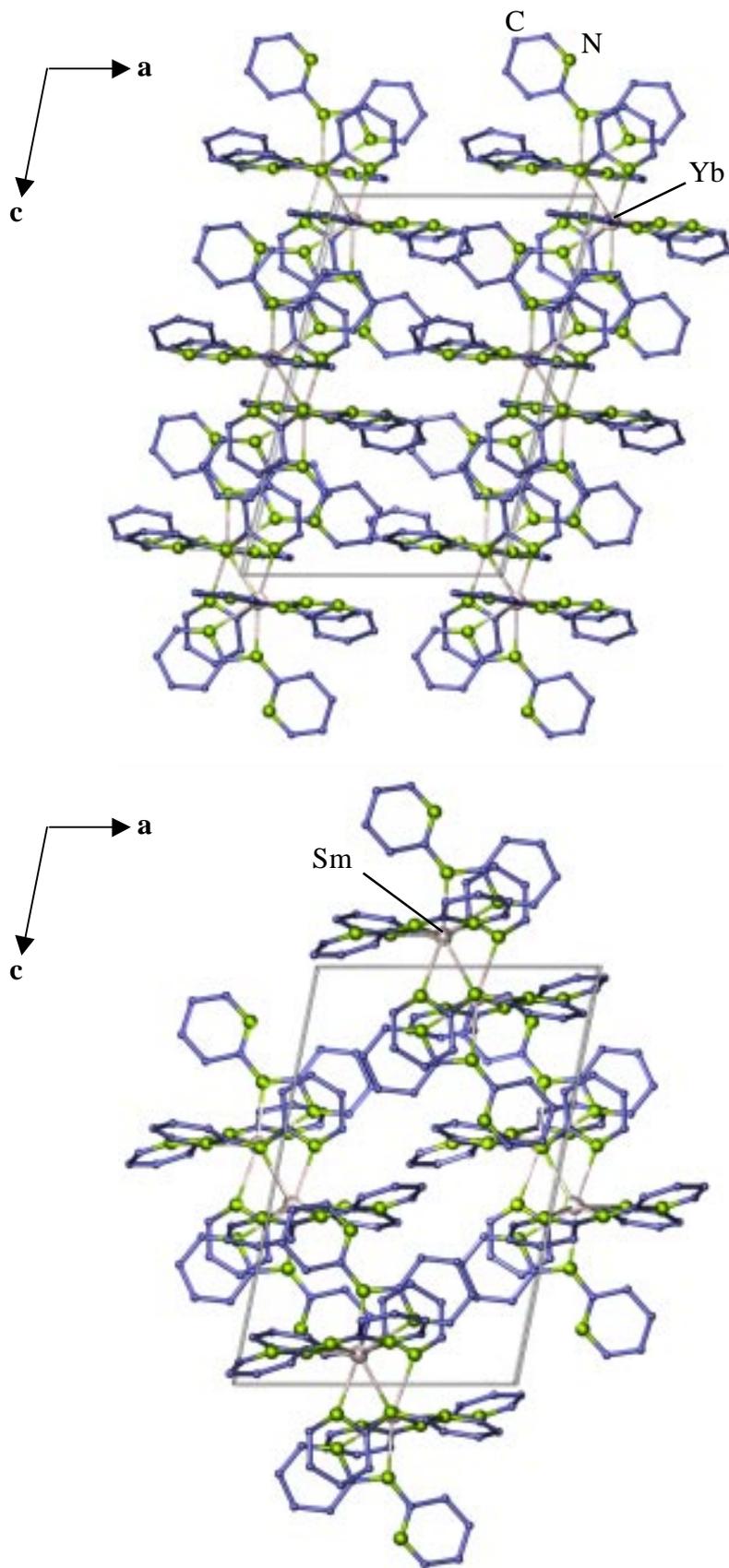


Abbildung 26: Die Kristallstrukturen von $[\text{Yb}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ (**4**) (oben, in $P2_1/c$) und $[\text{Sm}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ (**5**) (unten, in $P2_1/n$) anhand der Elementarzellen mit Blick entlang $[0-10]$.

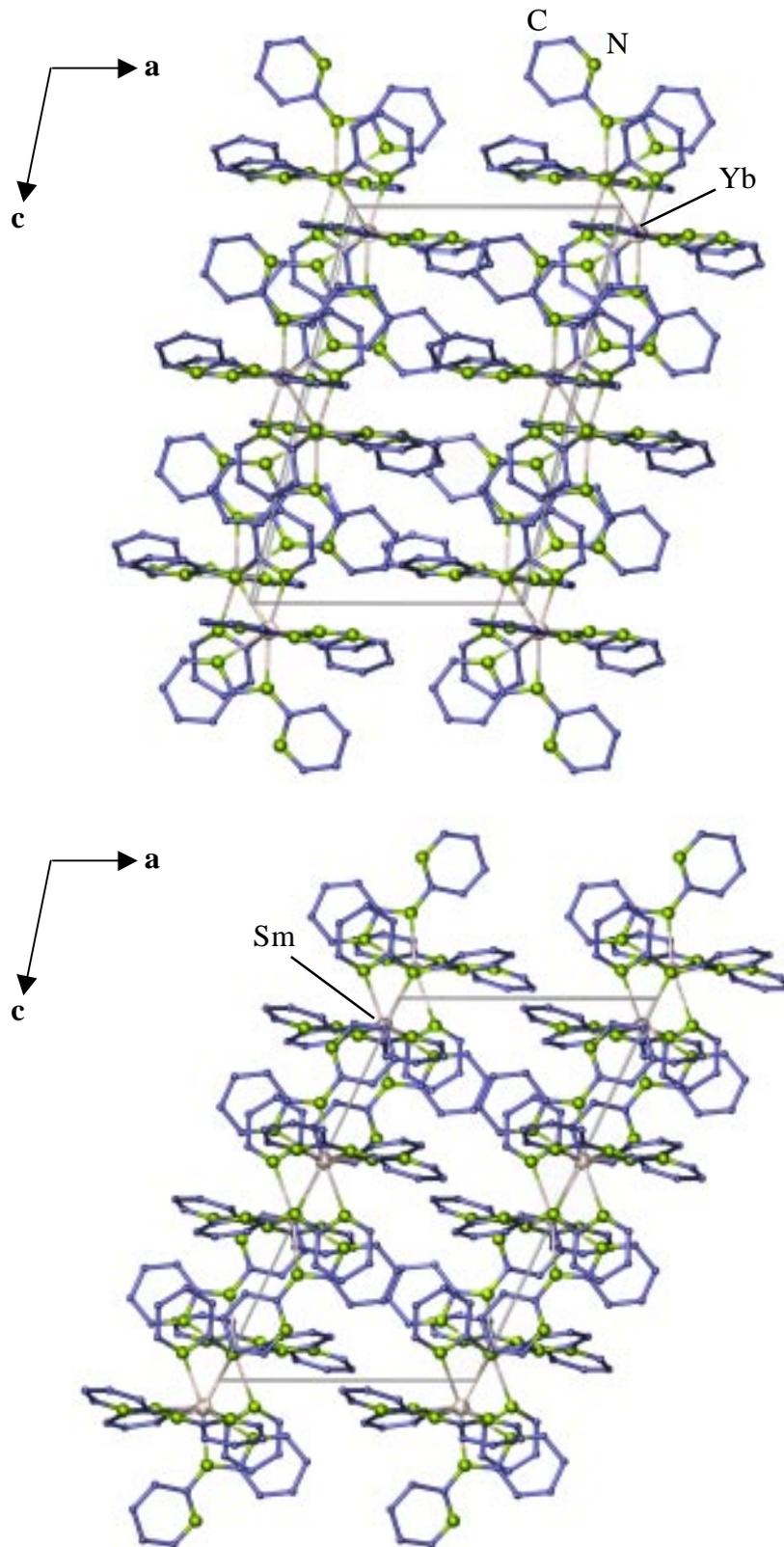


Abbildung 27: Darstellung der Kristallstrukturen von $[\text{Yb}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ (**4**) und $[\text{Sm}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ (**5**), gezeigt anhand der Elementarzellen jeweils in der Standardaufstellung $P2_1/c$ mit Blick entlang $[0-10]$. Durch die Umstellung ergibt sich für **5** ein Winkel $\beta = 115,11(1)^\circ$.

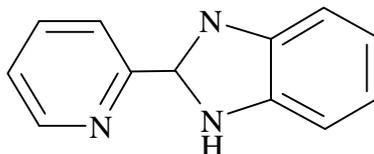
3.2.3.2 Spektroskopische Untersuchungen

Von **4**, **5** und **6** sowie von 2,2'-Dipyridylamin wurden MIR- und FIR-, sowie von **5** und **6** Raman-Spektren aufgenommen. Dabei zeigen die Spektren Banden, die nicht mit den Banden des Liganden übereinstimmen. Sie können den SE-N-Streckschwingungen zugeordnet werden und liegen für Yb in **4** im FIR bei 205 vw, 191 m, 182 m und 158 w cm^{-1} , für Sm in **5** bei 205 vs, 195 vs und 178 s cm^{-1} ; Raman: 193 w cm^{-1} , sowie für Ce in **6** bei 207 m, 194 m, 180 m, 166 s und 155 w cm^{-1} ; Raman: 111 s cm^{-1} , und damit allgemein im Bereich bekannter SE-N-Schwingungen [28, 36, 38, 39, 48, 79, 81]. Im direkten Vergleich mit den SE-N-Schwingungsbanden der Dipyridylamide **4-6** ist die zu erwartende hypsochrome Verschiebung [80], - bezogen auf den Schwerpunkt der Bandenlagen - entsprechend dem kleiner werdenden Ionenradius der SE(III)-Ionen und damit verbundenen geringeren SE-N-Abständen von Ce(III) bis Yb(III) kaum ausgeprägt, wofür die in **4-6** auftretenden, unterschiedlichen Abstände identischer Stickstoffatome zu den Selten-Erd-Atomen verantwortlich sein dürften, wie auch für die unterschiedliche Bandenzahl (siehe Abschnitt 6). Darüberhinaus zeigen einige Schwingungsbanden der dimeren Verbindungen **4** bis **6** eine Aufspaltung gegenüber jenen des Liganden (2,2'-Dipyridylamin, IR: 1594, 1341, 1311, 1273, 991, 521 cm^{-1}) bzw. eine hypsochrome Verschiebung (2,2'-Dipyridylamin, IR: 1566, 1341, 594 cm^{-1}) um etwa zehn Wellenzahlen, was auf die Koordination der Stickstoffatome des Liganden an die Selten-Erd-Ionen zurückzuführen ist.

3.3 Hochtemperatur-Oxidationen mit 2,2-Pyridylbenzimidazol

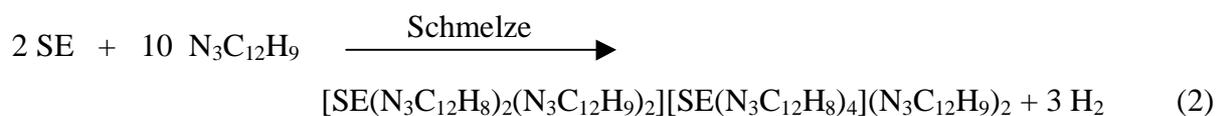
3.3.1 Einleitung

Um der Systematik bei der Ligandenauswahl zu folgen, ist es, im Hinblick auf die Ergebnisse mit dem 3-N-Liganden 2,2'-Dipyridylamin (DpaH = $(C_5H_4N)_2NH$, Dpa = Dipyridylamid, $(C_5H_4N)_2N^-$), eine Möglichkeit, den 1,3-chelatisierenden Liganden mit einem erweiterten 1,4-chelatisierenden Liganden zu ersetzen. 2-(2-Pyridyl)-Benzimidazol (PybizH = $C_{12}H_9N_3$, Pybiz = Pyridylbenzimidazolat, $C_{12}H_8N_3^-$) ist ein solcher Ligand, welcher ebenfalls über drei Stickstoffatome verfügt, und somit eine weitere Koordinationsstelle bietet. Allerdings wurde in keiner der erhaltenen Verbindungen dieses dritte, „rückwärtige“ Stickstoffatom zur Koordination an das jeweilige Selten-Erd-Element tatsächlich herangezogen. Selten-Erd-Verbindungen mit 2-(2-Pyridyl)-Benzimidazol wurden erst durch die solvensfreie Hochtemperatur-Synthese dargestellt [35, 36].

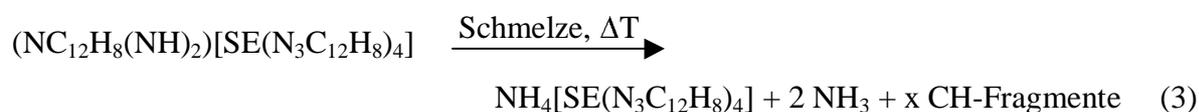


Schema 5: 2-(2-Pyridyl)-Benzimidazol (PybizH = $C_{12}H_9N_3$, Pybiz $^-$ = $C_{12}H_8N_3^-$)

Die direkte Umsetzung der Selten-Erd-Metalle mit 2-(2-Pyridyl)-Benzimidazol kann zu drei unterschiedlichen, stabilen Typen homoleptischer Pyridylbenzimidazolate der Selten-Erd-Elemente führen: Typ I als Ammoniumsalze der Formel $NH_4[SE(N_3C_{12}H_8)_4]$, SE = Nd, Yb [36] (Pyridylbenzimidazolium Kationen, $PybizH_2^+ = NC_{12}H_8(NH)_2$), sowie Typ II als Pyridylbenzimidazoliumsalze der Formel $(NC_{12}H_8(NH)_2)^+[SE(N_3C_{12}H_8)_4]^-$, SE = Y, Gd-Yb und innere Salze mit der Formel $[SE(N_3C_{12}H_8)_2(N_3C_{12}H_9)_2]^+[SE(N_3C_{12}H_8)_4]^- (N_3C_{12}H_9)_2$, SE = La-Eu, als Typ III [38]. Bei allen drei Strukturtypen handelt es sich um AB-Verbindungen mit einem Kation/Anion Verhältnis von 1:1. Ausschlaggebend für die Bildung eines bestimmten Typs ist hauptsächlich die Temperatur der Schmelzreaktion. Der Übergang von Typ II in Typ III erfolgt mit wachsendem Ionenradius des Selten-Erd-Elements. Die Typen $(NC_{12}H_8(NH)_2)[SE(N_3C_{12}H_8)_4]$ und $[SE(N_3C_{12}H_8)_2(N_3C_{12}H_9)_2][SE(N_3C_{12}H_8)_4](N_3C_{12}H_9)_2$ bilden sich in einer kombinierten Redox- und Säure-Base-Autoprotolyse-Reaktion:



Abhängig von der Reaktivität des jeweiligen Metalls ist in den meisten Fällen eine Aktivierung durch Amalgamierung notwendig. Weiteres Erhitzen führt zum thermischen Zerfall der Verbindungen und dabei zur Bildung von Ammoniumsalzen, Typ I der Pyridylbenzimidazolate [36], wie im Fall der Pyridylbenzimidazolium-Salze:



Diese Salze zersetzen sich bei noch höheren Temperaturen unter Abgabe von Ammoniak zu Kohlenstoff und den Metallen [36]. Die strukturelle Charakterisierung der Verbindungen der Typen II und III und die Untersuchung ihres thermischen Zerfalls erklären somit die Bildung der Ammonium-Pyridylbenzimidazolate (Typ I). Entsprechend führten Umsetzungen bei Temperaturen jenseits der aus den DTA/TG-Messungen entnommenen zur Bildung der Ammoniumsalze, darunter zu den Salzen der Typen II und III, wie anhand der Ytterbium-Verbindungen auch einkristallin gezeigt werden konnte [36].

Dieser festkörperchemische Zugang über Schmelzreaktionen ermöglicht sowohl ein solvensfreies Arbeiten und damit die Vermeidung von Solventien in den Produkten, was zu einer reinen Stickstoff-Koordination der Selten-Erd-Elemente und homoleptischen Produkten führt. Heteroleptische Produkte sind somit ausgeschlossen.

Im Zuge dieser Arbeit entstand $(\text{NC}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2)[\text{Yb}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ (**7**) (Typ II) und mit $[\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2][\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4](\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2$ (**8**) ein weiterer Vertreter des Typs III.

Um im Gegenzug die Auswirkung stark basischer Solventien auf die homoleptischen Pyridylbenzimidazolate zu untersuchen, wurde $\text{NC}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2[\text{Gd}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ mit Benzotrinitril ($\text{PhCN} = \text{NCC}_6\text{H}_5$) in geschlossenen Glasampullen umgesetzt. Dabei bildete sich $[\text{Gd}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_3(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)] \cdot \text{PhCN}$ (**9**) in einkristalliner Form [41]. Obwohl die Verbindung Benzotrinitril enthält, koordiniert dieses nicht, d.h. es liegt nach wie vor ein homoleptischer Pyridylbenzimidazolatkomplex neben freiem PhCN vor. $[\text{Gd}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_3(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)] \cdot \text{PhCN}$ (**9**) fügt sich nicht in einen der drei bekannten Typen ein, sondern bildet einen vierten Typ von

Pyridylbenzimidazolaten, der im Gegensatz zu allen anderen Pyridylbenzimidazolaten nicht ionisch, sondern molekular aufgebaut ist. Gd ist ebenfalls verzerrt quadratisch-antiprismatisch von acht N-Atomen vier verschiedener Liganden umgeben und bildet Monomere. Auch das 1:1 Verhältnis wie zu den Gegenionen, bzw. eingelagerten Ligand-Molekülen, in den Typen I-III findet sich wieder, in diesem Fall jedoch zu einem Äquivalent ungeladenem Benzotrinitril.



Abbildung 28: Mikroskopische Aufnahme (Vergrößerung: 20x) einer Zusammenballung von Kristallen von $[\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2][\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4](\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2$ (**8**)

Der Charakter der Produkte hängt also stark von den gewählten Reaktionsbedingungen ab. Weiteres Erhitzen von $[\text{Gd}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_3(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)] \cdot \text{PhCN}$ mit PhCN führte zur Zersetzung. Als einziges identifizierbares Produkt hieraus konnte Triphenyltriazin einkristallin erhalten werden, was aus einer Trimerisierung von PhCN stammen muß. Diese Trimerisierung wird insbesondere dann beschleunigt, wenn noch Gd-Metall aus der Reaktion zur Bildung von $\text{NC}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2[\text{Gd}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ vorliegt.

Die Bildungstemperaturen und die thermische Stabilität aller Pyridylbenzimidazolate der Selten-Erd-Elemente ist dabei erstaunlich hoch und reicht bis über 400°C [37].

Im Folgendem werden die Kristallstrukturen, die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen, die thermischen Eigenschaften und die Reaktivität der drei neuen Verbindungen $(\text{NC}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2)[\text{Yb}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ (**7**), $[\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2][\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4](\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2$ (**8**) und $[\text{Gd}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_3(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)] \cdot \text{PhCN}$ (**9**) diskutiert.

3.3.2 Experimentelles

(NC₁₂H₈(NH)₂)[Yb(N₃C₁₂H₈)₄] (7):

Yb (1,3 mmol = 235 mg) und 2-(2-Pyridyl)-Benzimidazol (1 mmol = 195 mg) wurden in eine evakuierte Duranglasampulle eingeschmolzen und in 3 h auf 275⁰C sowie weiteren 1¹/₂ h auf 315⁰C aufgeheizt. Das Reaktionsgemenge wurde dann über 7 h auf 300⁰C, dann in 100 h auf 240⁰C und in weiteren 100 h auf 150⁰C abgekühlt. Anschließend wurde in 72 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion war bis auf überschüssiges Yb-Metall vollständig und ergab hellgelbe, transparente Kristalle, welche stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind.

Analyse: C₆₀H₄₂N₁₅Yb, M = 1146,15 g mol⁻¹ (C 63,1 (berechnet 62,96), H 3,8 (3,67), N 18,4 (18,35)) %.

MIR (KBr): (3080 w, 3042 m, 2920 w, 1601 s, 1565 m, 1511 m, 1474 m, 1455 s, 1441 s, 1422 s, 1374 s, 1330 s, 1294 m, 1278 s, 1269 s, 1250 m, 1148 m, 1108 w, 1072 w, 1050 w, 1005 m, 978 m, 815 m, 798 m, 745 vs, 640 m) cm⁻¹.

FIR (PE): (571 w, 550 w, 541 w, 474 vw, 436 w, 415 w, 358 w, 283 vw, 207 m sh, 202 m, 188 w, 151 w, 73 w) cm⁻¹.

[Pr(N₃C₁₂H₈)₂(N₃C₁₂H₉)₂][Pr(N₃C₁₂H₈)₄](N₃C₁₂H₉)₂ (8):

Pr (0,5 mmol = 70,5 mg) und 2-(2-Pyridyl)-Benzimidazol (1 mmol = 195 mg) wurden in eine evakuierte Duranglasampulle eingeschmolzen und in 4 h auf 150⁰C und weiter in 1 h auf 160⁰C aufgeheizt. Das Reaktionsgemenge wurde 96 h bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde in 134 h auf 120⁰C und in weiteren 4 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion war bis auf überschüssiges Pr-Metall vollständig und ergab gelbgrüne, transparente Kristalle, welche stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind.

Analyse: C₆₀H₄₂N₁₅Pr, M = 1114,0 g mol⁻¹ (C 64,7 (berechnet 64,69), H 4,0 (3,80), N 18,6 (18,86)) %.

MIR (KBr): (3050 m, 1598 s, 1564 m, 1505 m, 1472 w, 1455 m, 1440 s, 1419 s, 1370 s, 1328 m, 1294 w, 1278 m, 1269 m, 1227 w, 1147 m, 1108 w, 1092 w, 1049 w, 1004 m, 976 m, 813 m, 796 w, 743 vs, 639 m) cm⁻¹.

FIR (PE): (569 m, 544 m, 513 w, 434 m, 411 w, 353 m, 304 w, 279 wsh, 207 ssh, 197 vs, 177 m, 155 w, 108 vw, 56 w) cm⁻¹.

Raman: (1597 vs, 1565 s, 1536 m, 1504 vs, 1414 m, 1419 s, 1329 m, 1272 vs, 1141 w, 1005 s, 705 w, 202 w, 95 m) cm^{-1} .

[Gd(N₃C₁₂H₈)₃(N₃C₁₂H₉)]·PhCN (9):

Gd (1 mmol = 157 mg) und 2-(2-Pyridyl)-Benzimidazol (3 mmol = 585 mg) sowie wenig Hg (10⁻⁴ mol = 20 mg) wurden in eine evakuierte Duranglasampulle eingeschmolzen und in neun Stunden auf 305°C aufgeheizt. Danach wurde über 100 h auf 295°C und in weiteren 200 h auf 200°C sowie in noch einmal 100 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion war bis auf wieder ausgeschiedenes Hg und geringe Mengen der Edukte vollständig und ergab ein kristallines, farbloses Produkt, welches sich als NC₁₂H₈(NH)₂[Gd(N₃C₁₂H₈)₄] erwies und stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist. NC₁₂H₈(NH)₂[Gd(N₃C₁₂H₈)₄] (1,1·10⁻⁴ mol = 125 mg) und Benzotrinitril (1 mmol = 103 mg) wurden in eine evakuierte Duranglasampulle nach mehrmaligem Ausfrieren und Entgasen eingeschmolzen und nach acht Stunden Aufheizen einem Temperaturgradienten von 160°C nach 150°C ausgesetzt. Bei dieser Temperatur wurde vier Tage getempert und in 132 h auf 120°C sowie in weiteren 240 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion zeigte ein kristallines, zartgelbes Produkt in der wärmeren Zone der Ampulle, welches stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist, sowie weitere große farblose Kristalle in der kälteren Zone, die sich als Triphenyltriazin erwiesen.

Analyse: C₅₅H₃₈N₁₃Gd, M = 1038,24 g mol⁻¹ (C 63,9 (berechnet 63,63), H 3,9 (3,69), N 17,4 (17,54)) %.

MIR (KBr): (3059 w, 2228 m, 1600 s, 1566 m, 1521 vs, 1442 s, 1420 s, 1368 vs, 1327 m, 1298 w, 1268 m, 1148 m, 1051 w, 1012 w, 975 w, 904 vw, 813 m, 796 m, 743 vs, 684 s, 643 m) cm^{-1} .

FIR (PE): (570 w, 548 m, 540 wsh, 514 w, 482 w, 433 w, 415 w, 359 m, 289 w, 205 vw, 191 m, 182 m, 158 w, 69 w) cm^{-1} .

2-(2-(Pyridyl)-Benzimidazol:

MIR (KBr): (3050 m, 1593 m, 1568 m, 1487 m, 1441 m, 1399 vs, 1314 vs, 1278 s, 1227 s, 1151 m, 1117 m, 1010 m, 993 m, 970 m, 929 w, 847 m, 797 m, 743 vs, 700 s, 640 m) cm^{-1} .

FIR (PE): (566 w, 542 m, 500 w, 430 m, 404 w, 347 w, 284 w, 273 w, 114 w, 83w) cm^{-1} .

Raman: (3066 m, 1595 vs, 1570 m, 1538 s, 1510 s, 1489 m, 1449 s, 1316 w, 1282 s, 1262 m, 1250 m, 1229 m, 1153 m, 1119 w, 1013 m, 995 m, 972 m, 707 w, 617 w, 188 m, 149 m, 95 s) cm^{-1} .

Vor der Datensammlung wurden jeweils drei Kristalle von $(\text{NC}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2)[\text{Yb}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ (**7**) $[\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2][\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4](\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2$ (**8**) und $[\text{Gd}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_3(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)]\cdot\text{PhCN}$ (**9**) auf einem IPDS-II-Diffraktometer zur Bestimmung der Kristallgüte untersucht. Von **7** wurde ein Kristall der Abmessungen (0,55 x 0,45 x 0,45), von **8** ein Kristall der Abmessungen (0,3 x 0,25 x 0,15) und von **9** ein Kristall der Abmessungen (0,2 x 0,1 x 0,08) mm^3 für die Einkristallstrukturanalyse ausgewählt, und die Datensammlung bei 170 K durchgeführt.

Die Strukturmodelle wurden mittels Direkter Methoden erhalten [84] und sämtliche Nicht-H-Atome der Verbindungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert [85]. Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden in geometrisch vorgegebenen Positionen so verfeinert, dass ihre thermischen Auslenkungsparameter dem 1,2-fachen der jeweiligen Kohlenstoffatome entsprechen. Die Verbindungen $(\text{NC}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2)[\text{Yb}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ (**7**) und $[\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2][\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4](\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2$ (**8**) sind isotyp und kristallisieren im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $I4_1$. **7** und **8** wurden als racemische Zwillinge verfeinert. $[\text{Gd}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_3(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)]\cdot\text{PhCN}$ (**9**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Benzonnitril-Liganden in **9** sind dabei in zwei Positionen fehlgeordnet. Die kristallographischen Daten von **7**, **8** und **9** sind in Tabelle 6 wiedergegeben. Tabelle 7 enthält ausgewählte Abstände und Winkel zwischen Atomen der Verbindungen.

Im Rahmen dieser Arbeit war es auch möglich die Struktur der anderen kristallinen Phase zu bestimmen, welche sich als s-Triphenyltriazin erwies. Kristallographische Daten: $\text{C}_{21}\text{N}_3\text{H}_{15}$: $a = 1091,5(2)$ pm, $b = 385,6(8)$, $c = 3580,3(7)$ pm, $\beta = 90,65(3)^\circ$, $P 2_1/c$, $Z = 4$, $T = 170(2)\text{K}$, R_1 für 973 Reflexe mit $I > 2 \sigma(I) = 0,065$, wR_2 für alle 2176 unabhängigen Reflexe = 0,166, $\Delta e = +0,19/-0,24 * e/(\text{pm} * 10^6)$.

3.3.3 Ergebnisse und Diskussion

3.3.3.1 Kristallstrukturen von $(\text{NC}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2)[\text{Yb}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ (7) und $[\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2][\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4](\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2$ (8)

Um die Verbindungen der zwei Typen II und III unterscheiden zu können, ist die Einkristallstrukturuntersuchung unerlässlich, da die Pulverdaten nahezu identisch sind [89]. Die Verbindungen beider Typen kristallisieren isotyp im tetragonalen Kristallsystem in der azentrischen Raumgruppe $I4_1$ [84, 85]. Bei den Typen II und III sind Anionen und Kationen Monomere, wobei die Anionen $[\text{SE}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]^-$ sich in den Typen I-III sehr ähneln. Die Selten-Erd-Atome weisen eine achtfache Stickstoff-Koordination von vier verschiedenen Pyridylbenzimidazol-Anionen auf; es ergibt sich ein verzerrtes quadratisches Antiprisma als Koordinationspolyeder. Zusätzlich enthalten die Verbindungen des Typs III $[\text{SE}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2]^+$ Kationen, in denen die Selten-Erd-Atome von zwei Pyridylbenzimidazol-Ionen und zwei Molekülen Pyridylbenzimidazol koordiniert sind, welches zu einem noch stärker verzerrten, quadratischen Antiprisma führt (siehe Abbildungen 30 und 31). Die Strukturen unterscheiden sich entsprechend dem Radius der Selten-Erd-Ionen nur durch eine kristallographische Feinheit, die jedoch auf die chemische Deutung große Auswirkungen hat. Die zusätzlich zu den tetragonalen Antiprismen um die Selten-Erd-Ionen vorliegenden Pyridylbenzimidazol-Moleküle (PybizH = $\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_8\text{NH}$), bzw. Pyridylbenzimidazolium-Kationen (PybizH₂⁺ = $\text{NC}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2$) durchbrechen die Zentrosymmetrie und erfordern die Verfeinerung der Strukturen in der azentrischen Raumgruppe $I4_1$, in der zwei unabhängige Selten-Erd-Positionen vorliegen (siehe Abbildung 29).

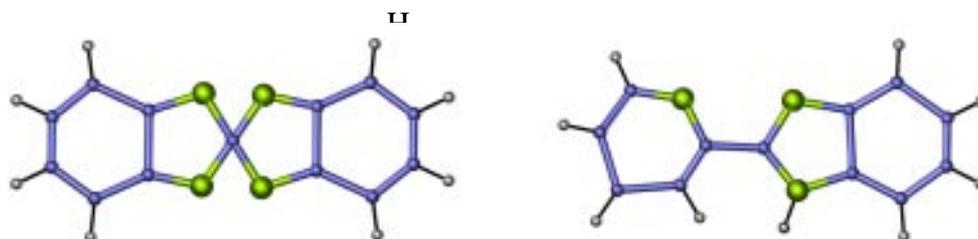


Abbildung 29: Durchbrechen der Zentrosymmetrie durch das Pyridylbenzimidazol-Molekül. „Pseudo-Di-Benzimidazol-Einheit“ als Ergebnis der Verfeinerung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $I4_1/a$ (links); nur in der tatsächlichen Raumgruppe $I4_1$ als 2-(2-Pyridyl)Benzimidazol zu verfeinern (rechts).

Erst damit verbunden ist die zusätzliche Freiheit für die Selten-Erd-Abstände, die für die großen Selten-Erd-Ionen von La-Eu eine Unterscheidbarkeit in $[\text{SE}(\text{Pybiz})_2(\text{PybizH})_2]^+$ -Kationen und $[\text{SE}(\text{Pybiz})_4]^-$ -Anionen erlaubt (Pr 8, Typ III), während die kleinen Selten-Erd-Ionen Y, Yb-Gd Pyridylbenzimidazolium-Salze bilden (Yb 7, Typ II) (siehe Abbildung 30 und 31).

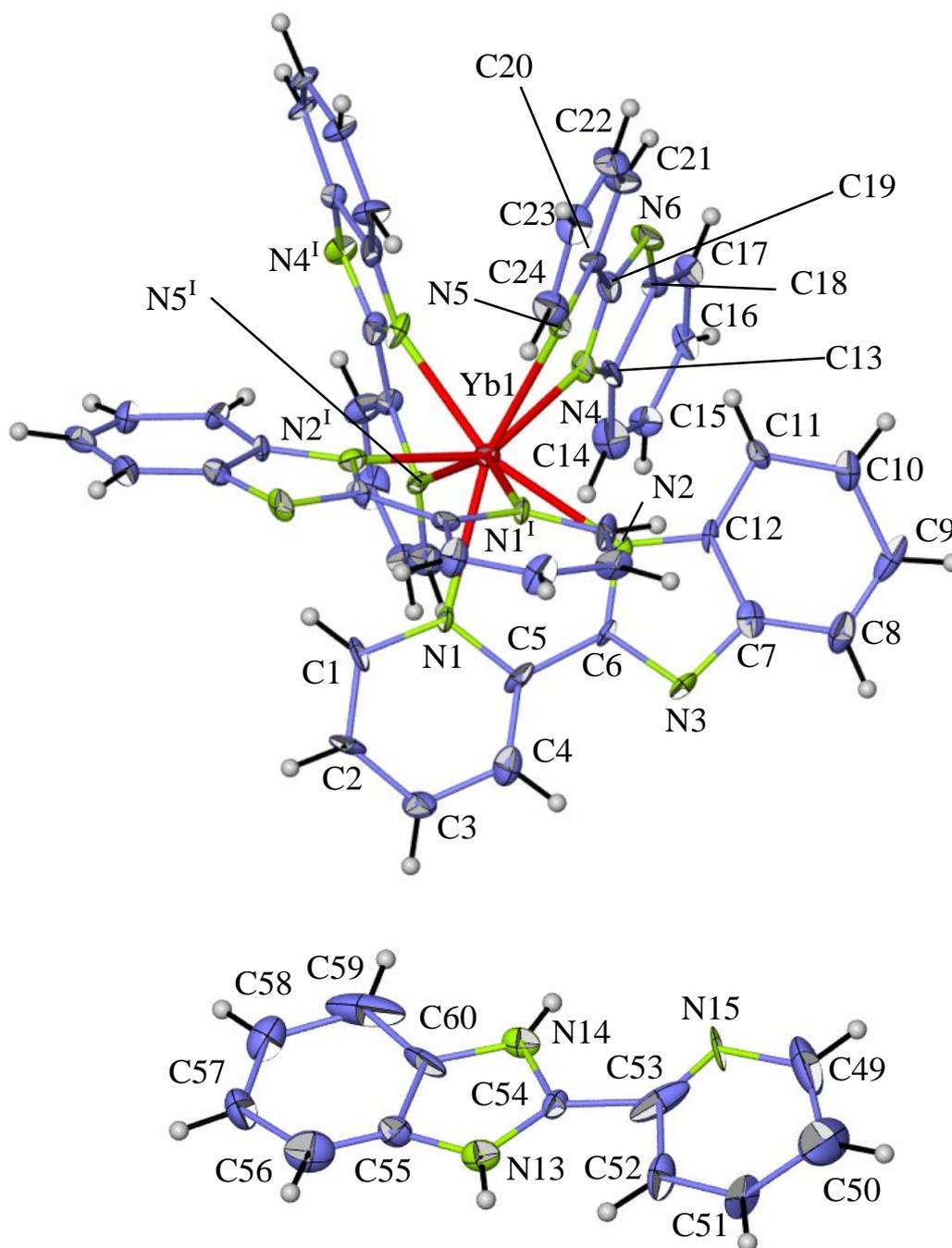


Abbildung 30: $[\text{Yb}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]^-$ und $(\text{NC}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2)^+$ Ionen in $(\text{NC}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2)[\text{Yb}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ (7), gezeigt für Yb1. Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 35%. Symmetrieoperation: I: $1-x, -y, z$.

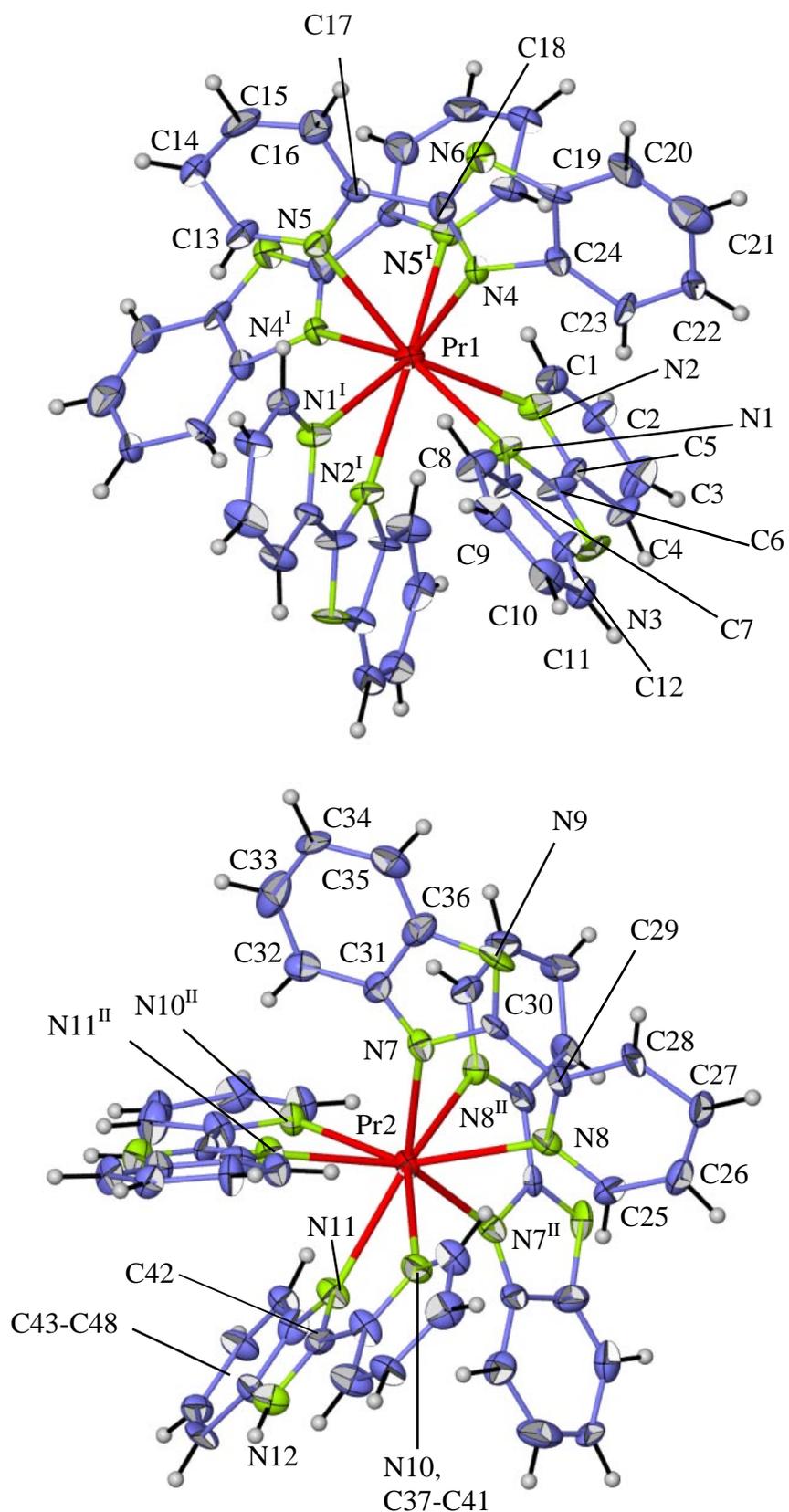


Abbildung 31: $[\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]^-$ und $[\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2]^+$ Ionen in $[\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2][\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4](\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2$ (**8**). Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 35%. Symmetrieeoperationen: I: $1-x, -y, z$; II: $-x, 1-y, z$.

Beide Strukturtypen sind Beispiele für die Ausbildung hoher Koordinationszahlen in Verbindungen dreiwertiger Selten-Erd-Elemente, wobei eine Koordinationszahl von acht im Hinblick auf homoleptische Verbindungen mit einer reinen Stickstoff-Koordination erneut relativ hoch ist. Eine vergleichbare Koordination zeigen die Porphyrin-Sandwich-Komplexe, die Selten-Erd-Elemente verschiedener Oxidationsstufen stabilisieren [27, 28, 81, 115-117]. $[\text{Sm}(\text{N-MeIm})_8]\text{I}_3$ zeigt eine nahezu ideale, quadratisch-antiprismatische Koordination um Samarium durch acht N-Me-Imidazol-Liganden und stellt damit eine Ausnahme dar, da die Struktur des Liganden diese regelmäßige Koordination nicht vorgibt [114]. Das homoleptische Dimer $[\text{Yb}_2(\text{Bu}^t\text{pz})_5]$, ein Toluol-Solvat, weist ebenfalls eine achtfache Koordination von Yb(III) auf, doch zeigt es aufgrund der Struktur des Liganden, ^tBut-Pyrazol, kein bestimmtes Koordinationpolyeder [32]. 2-(2-Pyridyl)-Benzimidazol bildet unter Heranziehung von zwei Stickstoffatomen unterschiedlicher Ringe stabile 1,4-Chelate. Das dritte Stickstoffatom auf der Rückseite ist nicht an der Koordination beteiligt und wirkt auch nicht weiter verknüpfend, so dass sich monomere anionische und kationische Einheiten ergeben.

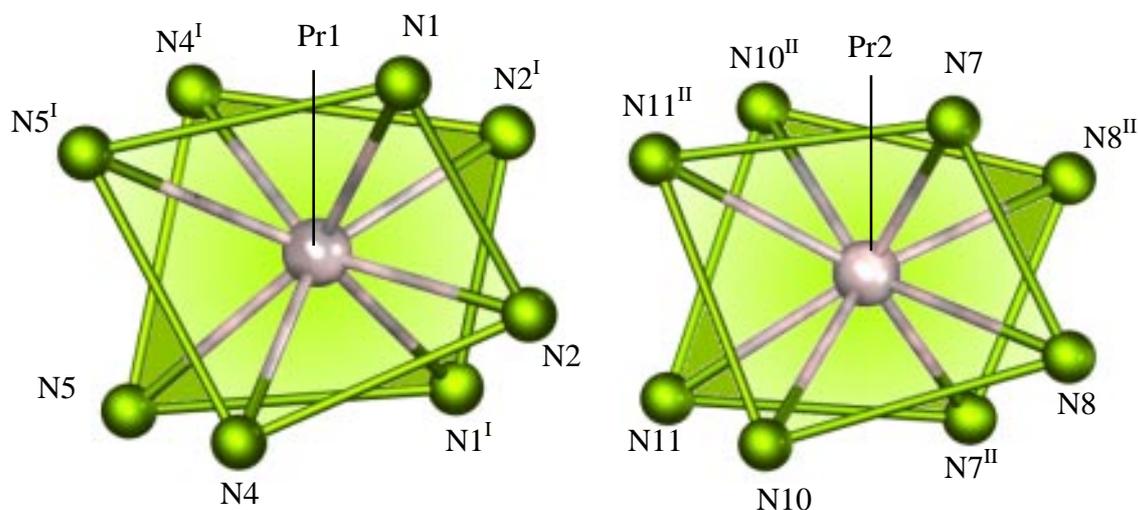


Abbildung 32: Die Koordinationssphäre der Pr-Atome in $[\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2]$ $[\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4](\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2$ (**8**) im Kation um Pr1 und im Anion um Pr2. Es ergeben sich unterschiedlich verzerrte quadratische Antiprismen aus acht N-Atomen, von denen je zwei kristallographisch äquivalent sind. Die Verbindungsstriche zwischen N-Atomen dienen nur zur Verdeutlichung der Antiprismen und repräsentieren keine Bindungen. Symmetrieeoperationen: I: 1-x, 1-y, z; II: -x, 1-y, z.

Eine achtfache Koordination der Selten-Erd-Elemente findet sich desweiteren in dreiwertigen homoleptischen Verbindungen mit Bis-(4,11-Dihydro-5,7,12,14-Tetramethyldibenzo-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradeca-1(14),5,7,12-Tetraene [31], die wie die Phtalocyanine Sandwich-Strukturen ausbilden. 2,6-Bis(Benzimidazol-2-yl)Pyridin-Komplexe, die ebenfalls das Pyridylbenzimidazol-Fragment enthalten, weisen nur in Anwesenheit schwach koordinierender Perchlorationen [118] einen homoleptischen Charakter auf. Sie zeigen die hohe Koordinationszahl von neun [119]. Diese Koordinationszahl nimmt bei heteroleptischen Komplexen derselben Amid-Gruppen [120, 121], in denen die Stickstoffatome durch Sauerstoffatome der koordinierenden Lösungsmittel oder der Anionen ersetzt werden, ab.

7 gehört zu den Pyridylbenzimidazolium-SE(III)-Pyridylbenzimidazolate ($\text{NC}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2[\text{SE}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ (Typ II), die sich mit den kleinen dreiwertigen Selten-Erd-Kationen bilden. Die SE-N-Abstände variieren mit der Größe des jeweiligen Metallatoms. Man findet wie auch in den Ammoniumsalzen vier kurze amidische und vier lange aminische Abstände. Die SE-N-Abstände in **7** reichen von 233(1) pm bis 254(1) pm, d.h. im Mittel 245 pm, und liegen damit genau im Bereich der Abstände für Yb(III) in $\text{NH}_4[\text{Yb}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ [36] mit einem gemittelten Abstand von ebenfalls 245 pm, sowie für Yb(III) in $[\text{Yb}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]_2$ (siehe Abschnitt 3.2) mit im Mittel 242 pm. Neben den strukturell identischen Anionen enthalten die Verbindungen des Typs III, zu denen **8** gehört, $[\text{SE}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2]^+$ Kationen, die nur zwei kurze amidische und sechs längere aminische SE-N-Abstände aufweisen (siehe Abbildung 31). Die Pr(III)-N-Abstände in **8** variieren zwischen 250(1) und 269(1) pm, mit einem Mittel von 259 pm. Damit passen sich die Verbindungen **7** und **8** in die Reihe der homologen Pyridylbenzimidazolate der Selten-Erd-Elemente ein: Nd (249 und 262 pm; 257 pm im Mittel) [36], Sm (244 bis 265 pm; 255 pm im Mittel) [38], Eu (243 bis 267 pm; 254 pm im Mittel) [38], Gd (240 bis 259(2) pm; 252 pm im Mittel) [41], Y (239 bis 258 pm; im Mittel 248 pm) [38] und Yb (235 bis 251 pm; im Mittel 245 pm) [36]. Die beobachteten Abstände entsprechen dem erwarteten Gang der Ionenradien [83]. Tabelle 7 enthält ausgewählte Abstände und Winkel der Verbindungen $(\text{NC}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2)[\text{Yb}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ (**7**) und $[\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2][\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4](\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2$ (**8**). Die SE-N-Abstände sind desweiteren gut mit jenen anderer Selten-Erd-Amide wie Pyrazolaten [18, 22, 114], Dipyridylamiden (siehe Abschnitt 3.2) oder Amin-Komplexen wie Bis(tris(N-n-Propylbenzimidazol-2-ylmethyl)Amin-Eu(III)-triperchlorat [122] vergleichbar. Mit Ausnahme der Dipyridylamide weisen dabei stets die Pyridyl-N-Atome die kürzeren Abstände zu den Metallatomen auf. Auch für 2,6-Bis(Benzimidazol-2-yl)Pyridin-Komplexe wird das Gegenteil beobachtet [114]. In diesen sind die SE-N-Pyridyl-Abstände die längsten.

Dies ist in der unterschiedlichen Struktur der Liganden begründet; so wird im Fall der 2,6-Bis(Benzimidazol-2-yl)Pyridin-Komplexe die weitere Benzimidazol-Seiten-Gruppe zur Koordination hinzugezogen, so dass sich anstelle des Bidentats der Pyridylbenzimidazolate ein dreizähniges Chelat ausbildet. Diese geometrische Einschränkung spiegelt sich in den kleineren Winkeln des N1-SE-N2 Chelats, N-Yb-N in **7** von $65,8(5)^\circ$ bis $69,9(4)^\circ$, N-Pr-N in **8** von $62,4(3)^\circ$ bis $65,1(3)^\circ$ (Anion), im Vergleich zu denen in (2,6-Bis(Benzimidazol-2-yl)Pyridin Komplexe wider [120, 121] wie in $[\text{Lu}(\text{mbzimpy})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ mit $66,4(5)^\circ$ - $67,3(4)^\circ$ [119]. Obwohl die Ammoniumsalze vergleichbare Winkel aufweisen [36], zeigen die quadratischen Antiprismen eine geringere Verzerrung. Somit haben die komplexen Anionen in den verschiedenen Strukturtypen einen unterschiedlichen Grad der Verzerrung, wobei die $[\text{SE}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2]^+$ -Kationen die größte Verzerrung aufweisen (siehe Abbildung 32). Ein gutes Maß für die Abweichung von der idealen quadratisch-antiprismatischen Anordnung stellt der Winkel zwischen den acht SE-N-Vektoren und einer idealen achtzähligen Inversionsachse durch das Metallatom dar [123]. Zeigt $[\text{Sm}(\text{N-MeIm})_8]\text{I}_3$, in dem die Liganden keinerlei beschränkenden, strukturellen Einfluß ausüben, mit $57,6$ und $57,8^\circ$ Werte nahe den idealen 60° , so zeigen die Pyridylbenzimidazolate starke Abweichungen respektive Verzerrungen [114]. In den Ammonium-Pyridylbenzimidazolaten [36] liegen diese Winkel zwischen $46,6$ und $59,3^\circ$, wohingegen sie für **7** (Typ II) zwischen $47,8$ und $67,2^\circ$ und für **8** (Typ III) von $44,2^\circ$ bis $67,5^\circ$ reichen. Ausschlaggebend für die unterschiedliche Form der Anionen ist die unterschiedliche Struktur der Gegenkationen. Das Ammonium-Kationen ist annähernd kugelförmig und scheint kaum Einfluß auf die Form des Anions auszuüben, wohingegen das Pyridylbenzimidazolium-Kation ein flaches Ringsystem ist und die Verzerrung der Anionen beeinflusst. Dieser Einfluß läßt sich auch in den Verbindungen des Typs III beobachten, die neben den komplexen Kationen zwei neutrale Moleküle Pyridylbenzimidazol enthalten.

Die Kristallstruktur von $[\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2][\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4](\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2$ (**8**) ist in Abbildung 33 wiedergegeben.

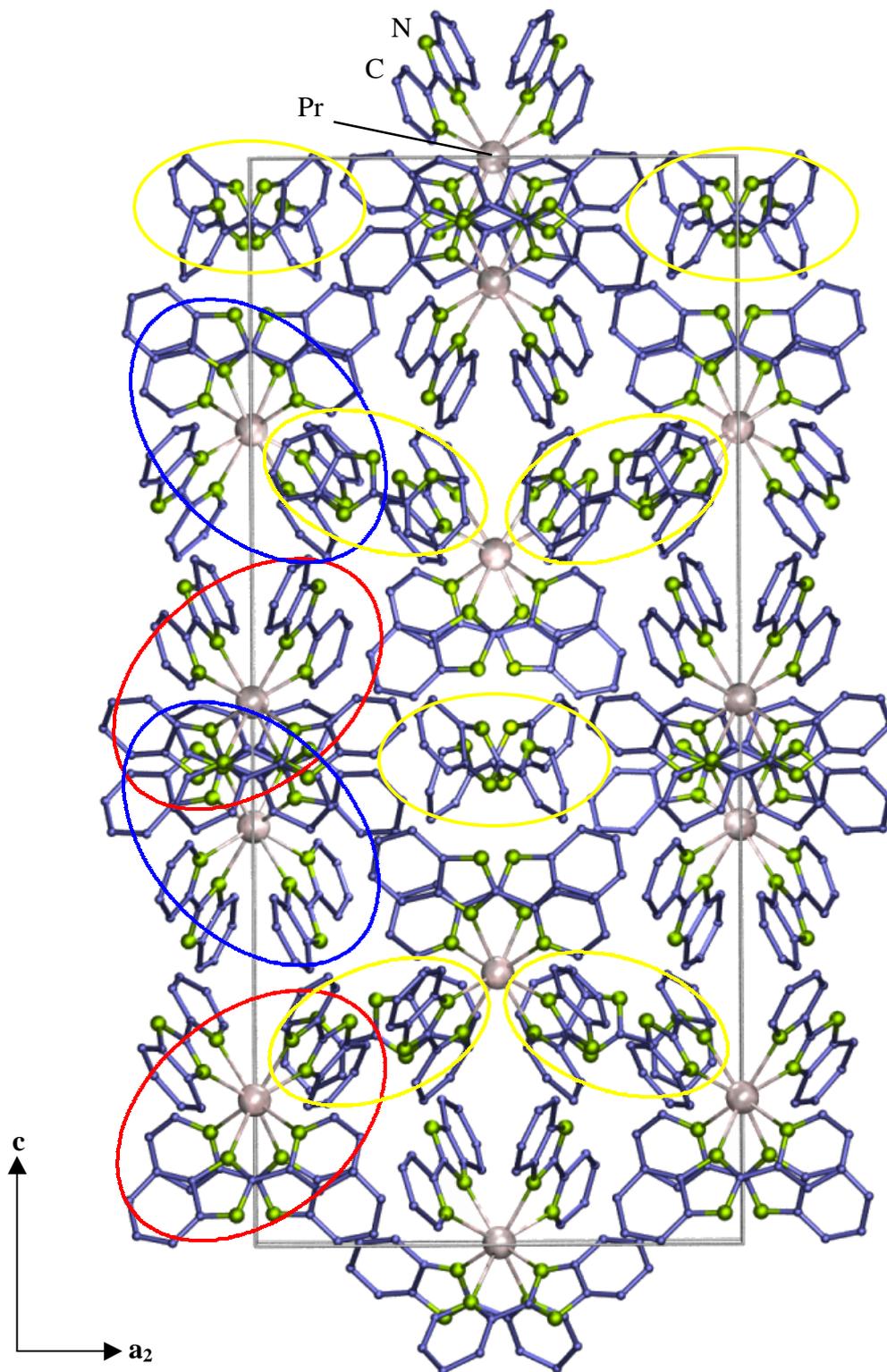


Abbildung 33: Die Kristallstruktur von $[\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2][\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4](\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2$ (**8**) mit Blick entlang $[-100]$. Die Positionen der Anionen sind durch rote, die Positionen der Kationen durch blaue und die der Pyridylbenzimidazol-Moleküle durch gelbe Ellipsen gekennzeichnet. In Verbindungen des Typs II, $(\text{NC}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2)[\text{SE}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$, $\text{SE} = \text{Gd-Yb}$, kennzeichnen die gelben Ellipsen die Positionen der Pyridylbenzimidazolium-Kationen.

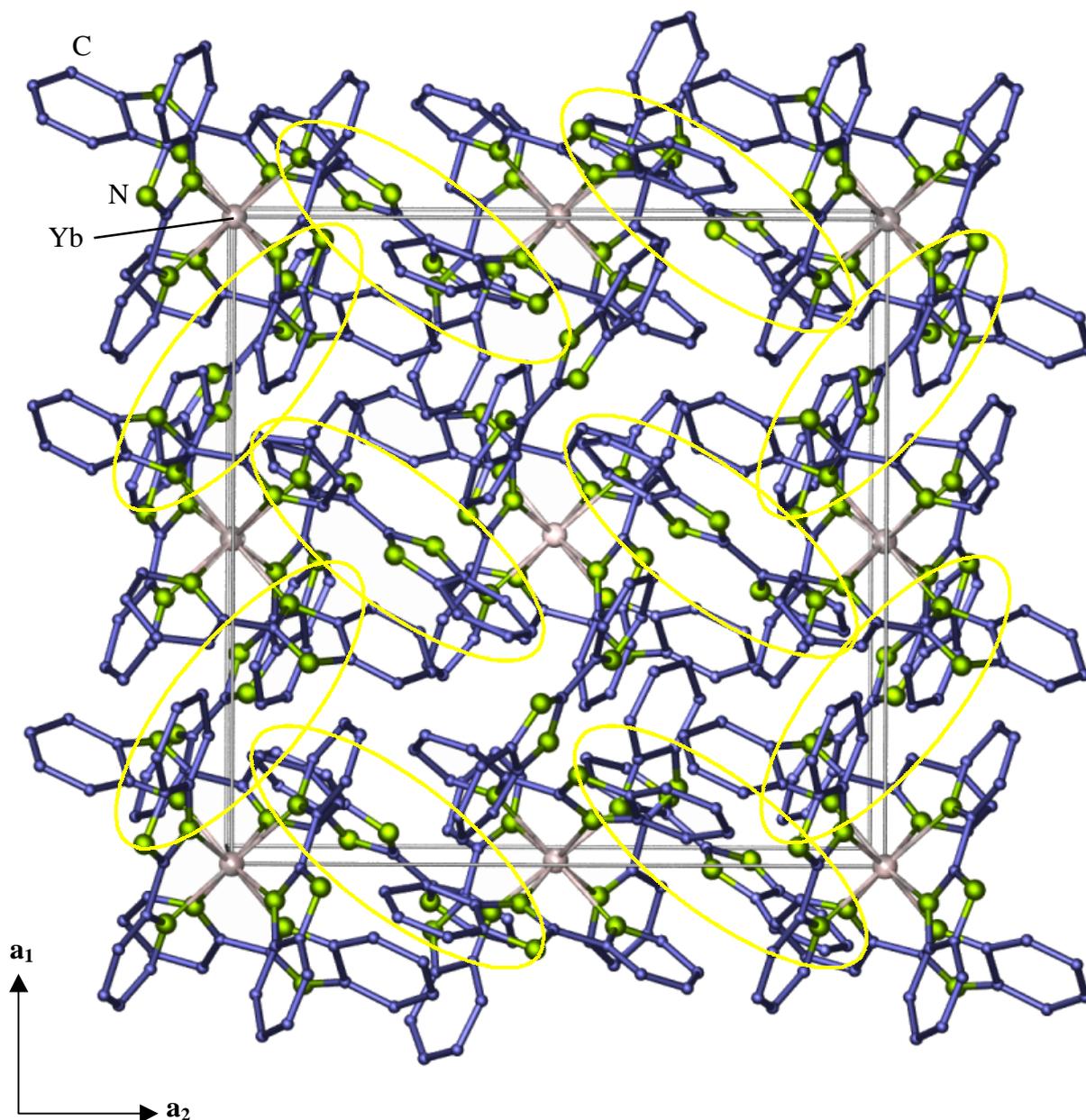


Abbildung 34: Die Kristallstruktur von $(\text{NC}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2)[\text{Yb}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ (**7**) mit Blick entlang der tetragonalen Achse $[001]$. Die gelben Ellipsen kennzeichnen die Positionen der Pyridylbenzimidazolium-Kationen.

Die Kristallstruktur des Typs II ist trotz der Unterschiede der SE-N-Abstände, der protonierten Liganden als Gegenkationen und unterschiedlichen Verzerrung der Polyeder der Struktur von $[\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2][\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4](\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2$ (**8**) (Typ III) sehr ähnlich. Die Pyridylbenzimidazoliumionen liegen dabei zwischen den großen, voluminösen $[\text{Yb}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]^-$ -Anionen. Die Strukturen belegen den weichen Charakter der komplexen Ionen, so dass die Anordnung der Struktureinheiten, d.h. komplexes Selten-Erd-Anion/Kation

und Pyridylbenzimidazolium/Pyridylbenzimidazol, in beiden Strukturen beibehalten wird. Beide Strukturen können von einer primitiven Packung der Ionen abgeleitet werden. In beiden bilden die Anionen und Kationen eine komplexe Abfolge tetragonaler Netze. Diese Netze bilden eine primitive Packung tetragonaler Stäbe der Anionen und Kationen, die sich beide einseitig parallel (001) zentrieren. Unterschiedliche Sets tetragonaler Stäbe eines Ions sind entlang der a -Achse gegeneinander verschoben. Aufgrund der unterschiedlichen Ladungsverteilung unterscheiden sich die Strukturen in der Packungsabfolge entlang der c -Achse (siehe Abbildung 35). Im Gegensatz dazu bilden in den Ammoniumsalze die Anionen und Kationen eine kubisch-primitive Packung, Anionen und Kationen zentrieren sich einseitig parallel zu (010) [1].

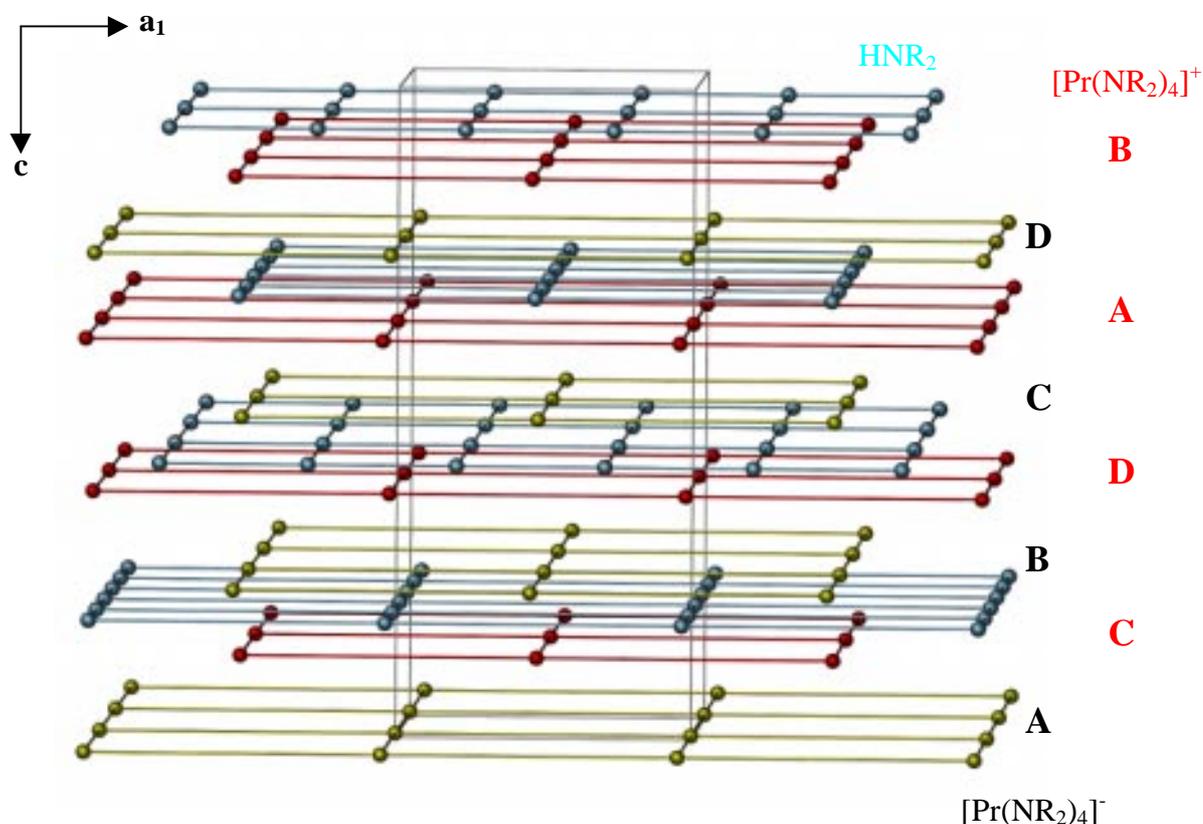


Abbildung 35: Die primitive Packung tetragonaler Netze der Anionen (gold), Kationen (rot) und Pyridylbenzimidazol-Moleküle (blau) in der Kristallstruktur von $[\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2][\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4](\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2$ (**8**) mit Blick entlang $[0-10]$. Die tetragonalen Netze zentrieren sich beide einseitig parallel (001). Jede Kugel in dieser und der folgenden Abbildung repräsentiert ein komplexes Ion, bzw. Pyridylbenzimidazol-Molekül. In Verbindungen des Typs II repräsentieren die blauen Kugeln die Positionen der Pyridylbenzimidazolium-Kationen.

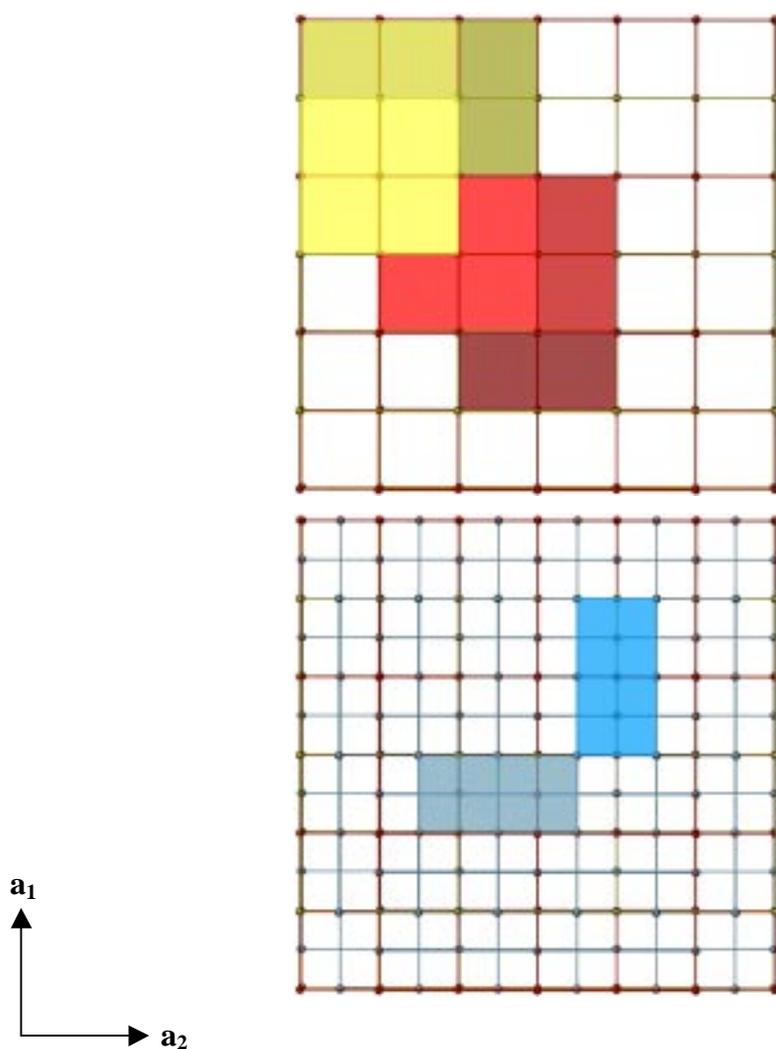


Abbildung 36: Die primitive Packung der tetragonalen Netze der Anionen (gold) und Kationen (rot, oben), sowie der Pyridylbenzimidazol-Moleküle (blau, unten) in $[\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2][\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4](\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2$ (**8**) mit Blick entlang $[001]$. Diese Abbildung zeigt durch die Hell-dunkel-Farbverläufe die Abfolge der unterschiedlichen tetragonalen Netze entlang der c -Achse, sowie die Verschiebung der Netze von Packungsteilchen einer Sorte entlang der a_1 -Achse.

3.3.3.2 Kristallstruktur von $[\text{Gd}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_3(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)] \cdot \text{PhCN}$ (**9**)

$[\text{Gd}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_3(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)] \cdot \text{PhCN}$ (**9**) fügt sich nicht in einen der drei bekannten Strukturtypen ein, sondern bildet einen vierten Typ Pyridylbenzimidazol, der im Gegensatz zu allen anderen Pyridylbenzimidazolaten nicht ionisch, sondern molekular aufgebaut ist [41]. Der vierte Typ gleicht den anderen darin, daß Gd ebenfalls verzerrt quadratisch-

antiprismatisch von acht N-Atomen vier verschiedener Liganden umgeben ist und Monomere bildet, wie in Abbildung 37 gezeigt. Bei den Monomeren $[\text{Gd}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_3(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)]$ mit drei kurzen Gd-N- und fünf langen Gd-N-Abständen, entsprechend drei Amid- und einem Aminliganden um Gd(III), handelt es sich folglich um neutrale Moleküle. Verbindung **9** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Gd-N-Abstände liegen zwischen 242,5(9) und 259(1) pm mit einem Mittel von 252 pm, passend zu den entsprechenden Abständen in $\text{NC}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2[\text{Gd}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ [41]. Die Winkel der N-Gd-N-Chelate reichen von $64,9(3)^\circ$ bis $67,1(3)^\circ$.

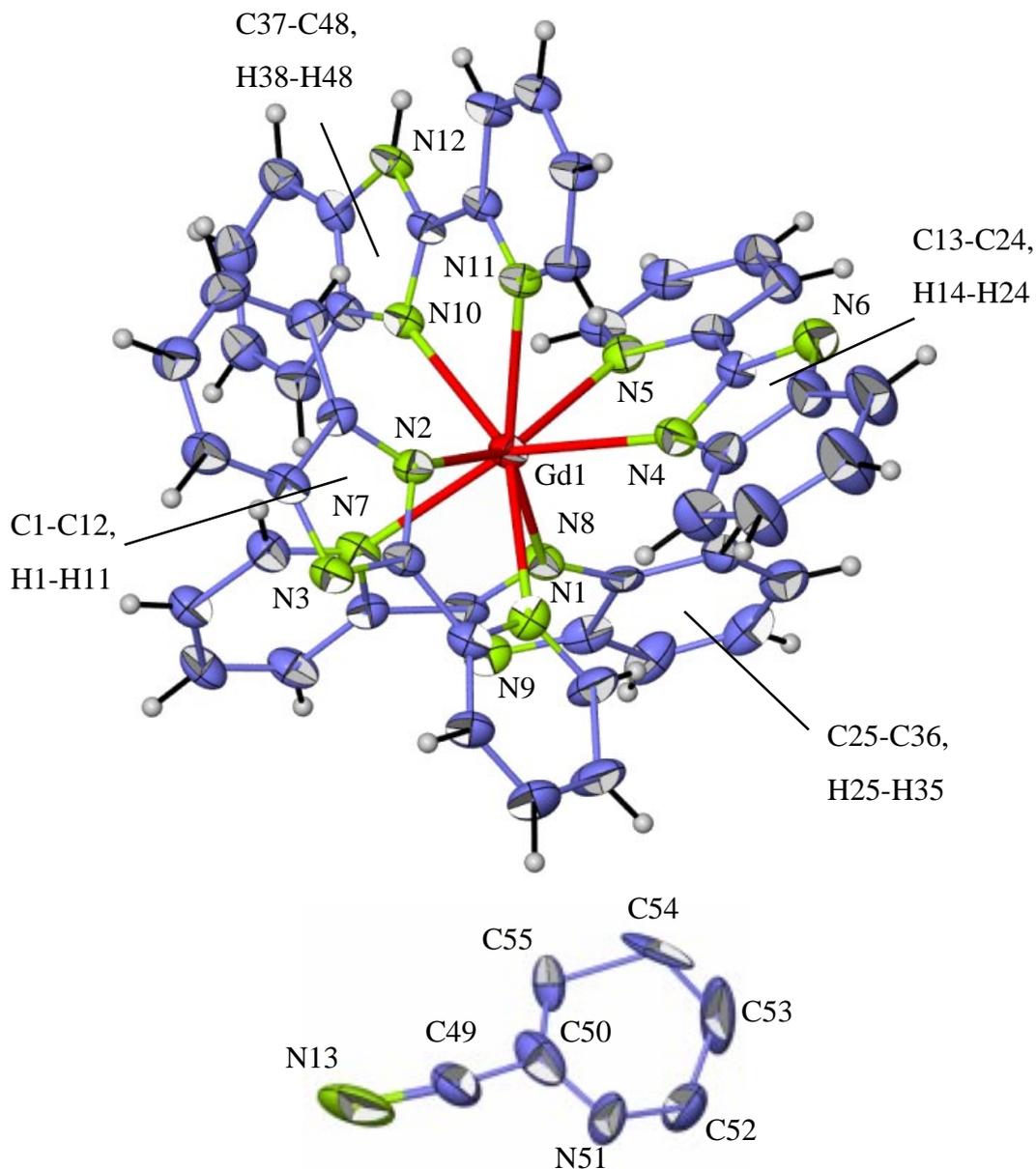


Abbildung 37: Die molekularen Einheiten $[\text{Gd}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_3(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)]$ und Benzonitril in (**9**). Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 35%.

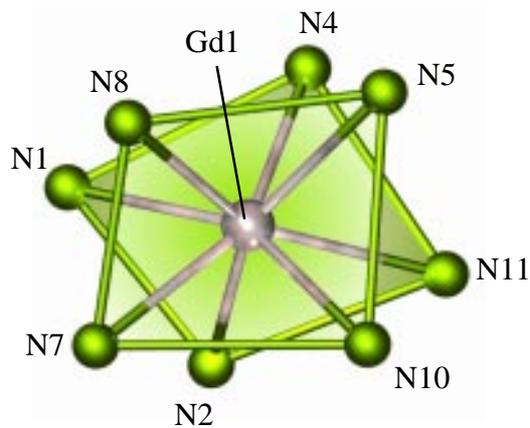


Abbildung 38: Um die Gd-Atome in **9** ergibt sich ein verzerrtes quadratisches Antiprisma aus acht Stickstoffatomen, die alle kristallographisch unabhängig sind. Die Verbindungsstriche zwischen N-Atomen dienen nur zur Verdeutlichung des Antiprismas und repräsentieren keine Bindungen.

Die Winkel zwischen den Vektoren Gd-N und einer idealen achtzähligen Inversionsachse durch das Gd-Atom liegen zwischen $48,0^\circ$ und $65,4^\circ$ (siehe Abbildung 38). Im Vergleich zu **7** und **8** zeigen die neutralen Moleküle in **9** eine geringere Verzerrung. Die Benzonnitrilmoleküle koordinieren die Gd-Atome nicht, sondern liegen frei in der Struktur vor, dies aber fehlgeordnet in zwei verfeinerbaren Positionen im Verhältnis 1:1, vermutlich aufgrund mangelnder Wechselwirkungen mit den komplexen Baueinheiten. Abbildung 39 gibt die Struktur von $[\text{Gd}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_3(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)] \cdot \text{PhCN}$ (**9**) anhand der Elementarzelle wieder.

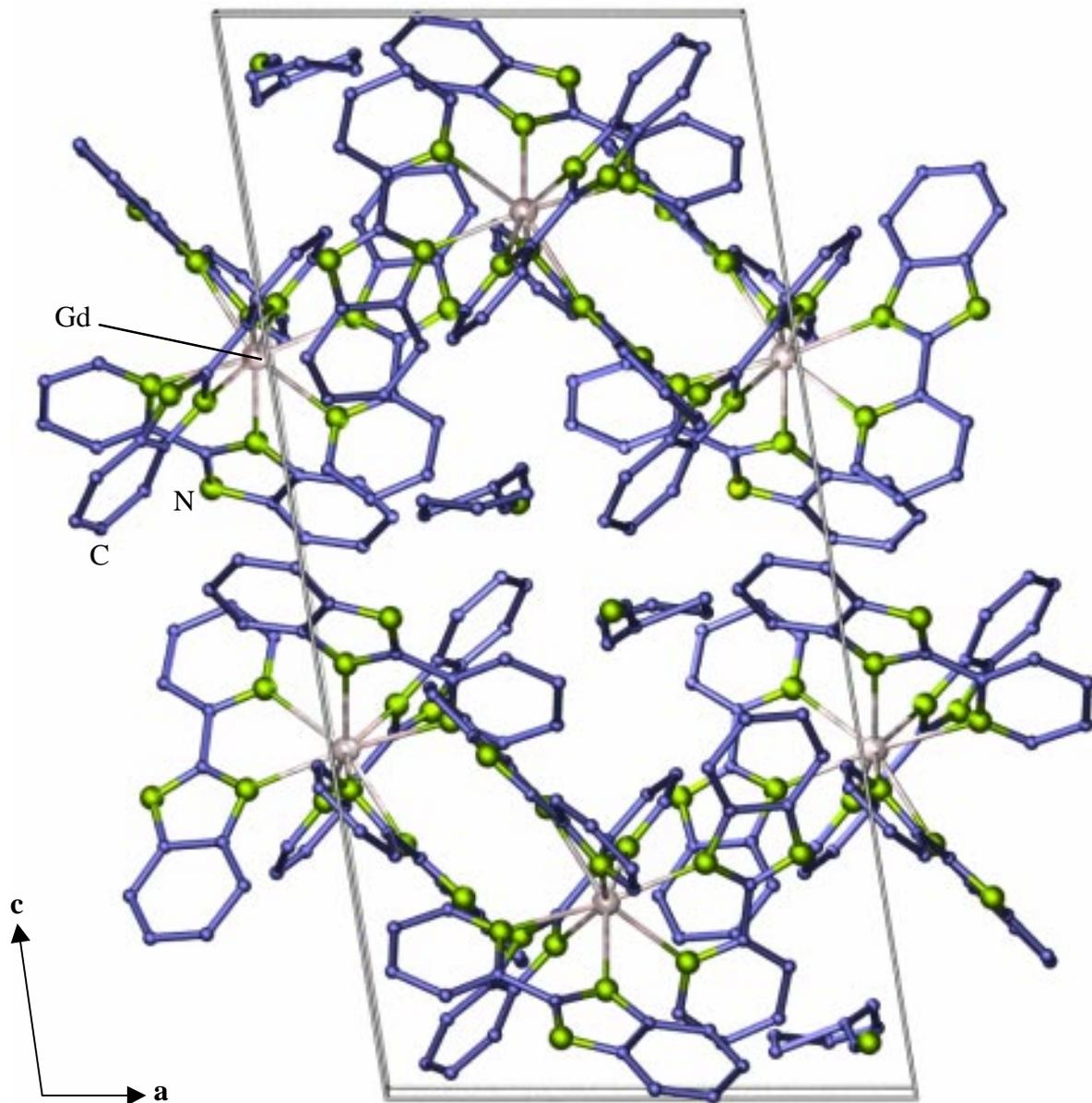


Abbildung 39: Die Struktur von $[\text{Gd}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_3(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)] \cdot \text{PhCN}$ (9) anhand der Elementarzelle mit Blick entlang $[010]$. Neben den $[\text{Gd}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_3(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)]$ -Molekülen sind die PhCN-Moleküle nur einer fehlgeordneten Position eingezeichnet.

Tabelle 6 Kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturbestimmungen in PybizH₂[Yb(Pybiz)₄] (7), [Pr(Pybiz)₂(PybizH)₂][Pr(Pybiz)₄](PybizH)₂ (8) und [Gd(Pybiz)₃(PybizH)]·PhCN (9). Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	C ₆₀ H ₄₂ N ₁₅ Yb (7)	C ₁₂₀ H ₈₄ N ₃₀ Pr ₂ (8)	C ₅₅ H ₃₈ N ₁₃ Gd (9)
Gitterkonstanten, (a,b,c) / pm	a _{1,2} = 1683,03(7); c = 3724,3(2)	a _{1,2} = 1693,68(7); c = 3789,0(2)	a = 1190,6(2); b = 1609,3(2); c = 2489,0(3);
Winkel/°			β = 98,97(1)
Zellvolumen / 10 ⁶ pm ³	10549,4(14)	10868,9(9)	4710,7(9)
Z	8	4	4
Molmasse / gmol ⁻¹	1146,15	1114,0	1129,91
Meßtemperatur / K	170(2)	170(2)	170(2)
Verwendete Röntgenstrahlung		Mo-Kα, λ = 71,07 pm	
Diffraktometer		STOE IPDS II	
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, I 4 ₁	tetragonal, I 4 ₁	monoklin, P2 ₁ /n
Dichte, berechnet / gcm ⁻³	1,441	1,326	1,481
Absorptionskoeffizient, μ / cm ⁻¹	18,28	9,50	14,60
F(000)	4600	4528	2106
Scan-Modus	0 ≤ ω ≤ 180°, φ = 0° 0 ≤ ω ≤ 62°, φ = 90°	0 ≤ ω ≤ 180°, φ = 0° 0 ≤ ω ≤ 94°, φ = 90°	0 ≤ ω ≤ 180°, φ = 0° 0 ≤ ω ≤ 154°, φ = 90°
Meßbereich / °	3,42 ≤ 2 θ ≤ 54,50	3,40 ≤ 2 θ ≤ 54,66	3,02 ≤ 2 θ ≤ 54,64
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 21 -21 ≤ k ≤ 21 -47 ≤ l ≤ 47	-21 ≤ h ≤ 21 -21 ≤ k ≤ 21 -48 ≤ l ≤ 48	-15 ≤ h ≤ 13 -20 ≤ k ≤ 20 -32 ≤ l ≤ 32
Anzahl der Bilder	121	137	167
Detektorabstand / mm;	120;	120;	120;
Belichtungszeit / min	6	8	20
Zahl der gemessenen Reflexe	100333	64865	65512
Zahl der unabhängigen Reflexe; R _M	11670; 0, 204	12089; 0,072	10507; 0,187
Zahl der verfeinerten Parameter;	688;	686;	671;
Verhältnis Reflexe / Parameter	17	18	16
Gütefaktoren			
für n Reflexe mit F _o > 4σ(F _o); n	R ₁ ^a = 0,047; 8483	R ₁ ^a = 0,045; 8944	R ₁ ^a = 0,056; 4157
für alle Reflexe	R ₁ = 0,068 wR ₂ ^b = 0,129	R ₁ = 0,067 wR ₂ ^b = 0,122	R ₁ = 0,166 wR ₂ ^b = 0,136
Max./min. Restelektronendichte	+1,45/-1,18 e/pm 10 ⁶	+0,9/-1,1 e/pm 10 ⁶	+0,7/-1,2 e/pm * 10 ⁶

$$^a R_1 = \sum [|F_o| - |F_c|] / \sum [|F_o|]; \quad ^b wR_2 = (\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_o^4))^{1/2} [85].$$

Tabelle 7 Ausgewählte Abstände/pm und Winkel/° zwischen Atomen von $\text{NC}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2[\text{Yb}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ (**7**), $[\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2][\text{Pr}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4](\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2$ (**8**) und $[\text{Gd}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_3(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)]\cdot\text{PhCN}$ (**9**). Standardabweichungen in Klammern.

Abstände/pm				
Atome	(7)	(8)		(9)
SE1-N2	240(2)	253(1)	Gd – N2	243,6(8)
SE1-N4	244(1)	269(1)	Gd – N4	242,5(9)
SE1-N1	254(1)	267(1)	Gd – N1	255,6(9)
SE1-N5	252(1)	250(1)	Gd – N5	259(1)
SE2 [#] -N11	233(1)	259(1)	Gd – N11	256,7(8)
SE2 [#] -N8	241(1)	248(1)	Gd – N8	246,3(8)
SE2 [#] -N7	251(2)	261(1)	Gd – N7	255,0(8)
SE2 [#] -N10	246(2)	266(1)	Gd – N10	256,6(9)
N1-C5	141(2)	137(2)	N1-C5	134(2)
N2-C6	134(2)	132(2)	N2-C6	137(2)
N3-C6	140(2)	137(1)	N3-C6	134(2)
N4-C19	132(2)	139(2)	N4-C19	138(2)
N7-C29	129(2)	128(2)	N7-C29	136(2)
N8-C30	133(2)	141(2)	N8-C30	135(2)
N9-C30	138(2)	131(2)	N9-C30	136(2)
N10-C43	127(2)	131(2)	N10-C43	134(2)
Winkel/°				
Atome	(7)	(8)		(9)
N1-SE1-N2	69,9(4)	62,4(3)	N1-Gd-N2	67,1(3)
N4-SE1-N5	66,8(4)	64,6(3)	N4-Gd-N5	66,8(3)
N1-SE1-N5	73,9(4)	76,8(4)	N1-Gd-N7	75,0(3)
N2-SE1-N4	75,1(4)	77,4(4)	N2-Gd-N11	76,6(3)
N7-SE2-N8	66,9(4)	65,0(3)	N7-Gd-N8	66,1(3)
N10-SE2-N11	65,8(5)	65,1(4)	N10-Gd-N11	64,9(3)
N7-SE2-N10	76,8(5)	77,8(4)	N7-Gd-N2	77,9(3)
N8-SE2-N11	76,8(4)	76,0(4)	N8-Gd-N5	74,5(3)

SE2[#] = bezieht sich auf die Verbindungen **7** und **8**.

3.3.3.3 Thermische Eigenschaften von $(\text{NC}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2)[\text{Yb}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ (**7**)

Der thermische Abbau von $(\text{NC}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2)[\text{Yb}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ (**7**) wurde mittels simultaner DTA/TG-Analyse mit einer konstanten Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in einem Ar-Strom von 60 ml/min anhand 14,8 mg des Bulkproduktes untersucht. Diese Untersuchung ermöglichte die Aufklärung der Bildung des Ammoniumsalzes $\text{NH}_4[\text{Yb}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ [36, 37].

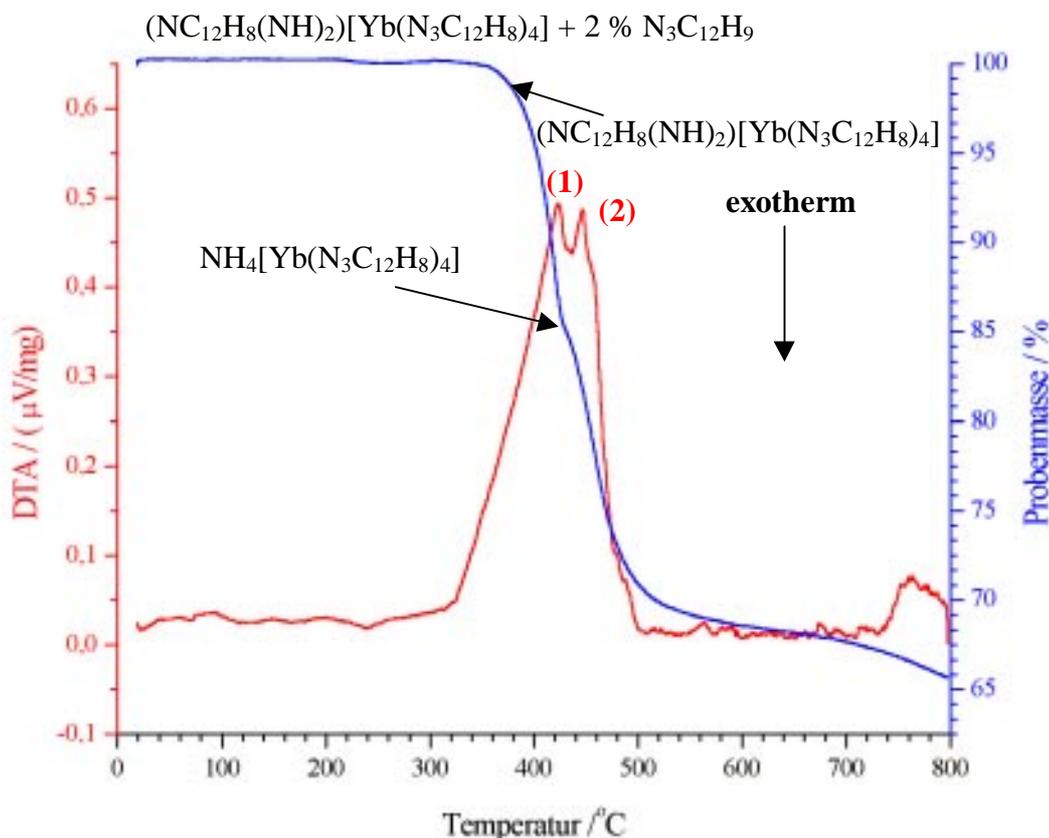


Abbildung 40: Simultane DTA/TG-Untersuchung von 14,8 mg $(\text{NC}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2)[\text{Yb}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ (**7**) im Bereich von 20 bis 800°C mit einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in einem konstanten Ar-Strom von 60 ml/min.

Der thermische Abbau von **7** zeigt im Unterschied zum thermischen Abbau der Ammoniumsalze des Typs I [36] zwei Zersetzungsschritte. Zunächst ist zu beobachten, wie etwa 2% unreaktiertes Pyridylbenzimidazol bei etwa 200°C absublimieren, d.h. die Umsetzung von Ytterbium mit 2-(2-(Pyridyl)-Benzimidazol war beinahe vollständig. Bei 320°C beginnt die Abgabe von 15% der Ausgangsmasse, welches der Zersetzung der Pyridylbenzimidazolium-Kationen und der Bildung des Ammoniumsalzes $\text{NH}_4[\text{Yb}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ entspricht (beobachteter Massenverlust: 15%; berechnet 15,5%). Im zweiten Zersetzungsschritt bei 350°C zerfällt das Ammoniumsalz in einem endothermen

Schritt. Dieser letzte Zersetzungsschritt deckt sich mit dem thermischen Abbau von $\text{NH}_4[\text{Yb}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ (340°C) [36]. Im ersten Zersetzungsschritt entweicht Ammoniak, unter Zurücklassung von $\text{NH}_4[\text{Yb}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ und kohlenstoffhaltigen Fragmenten. Im zweiten Zersetzungsschritt werden vermutlich SE-Carbide und Carbid-Nitride gebildet. Die Produkte sind aber stets röntgenamorph. Die DTA/TG-Analyse ergab keine Hinweise für einen möglichen Phasenübergang zwischen Verbindungen des Typs II und III. Alle Pyridylbenzimidazole der Selten-Erd-Elemente zeigen eine hohe thermische Stabilität, was in Anbetracht des organischen Liganden, den ionischen Charakter der Komplexe widerspiegelt.

3.3.3.4 Spektroskopische Untersuchungen

Von **7**, **8** und **9** wurden MIR-, FIR-Spektren sowie von **8** ein Raman-Spektrum aufgenommen. Vergleiche der Spektren mit den Banden des freien Liganden zeigen gegenüber den Schwingungsbanden der Komplexverbindungen hypsochrome Verschiebungen (2-(2-Pyridyl)-benzimidazol: MIR: 1593, 1487, 405, 347 cm^{-1} , Raman: 1489, 1316, 1262, 972, 617 cm^{-1}) um bis zu fünfzehn Wellenzahlen, was wiederum auf die Koordination der Stickstoffatome des Liganden an die Selten-Erd-Ionen zurückzuführen ist. Das MIR-Spektrum von **9** zeigt zusätzlich die charakteristischen Banden der C-N-Valenzschwingung der Nitrilgruppe von PhCN (IR: 2228 cm^{-1}) sowie der C-H-Deformationsschwingung fünf benachbarter H-Atome des monosubstituierten aromatischen Rings im PhCN (MIR: 684 cm^{-1}). Obwohl das Spektrum von **7** die Aufspaltung einiger Banden (Yb (**7**), MIR: 1455 und 1441 cm^{-1} ; Pybiz, MIR: 1442 cm^{-1}) und eine zusätzliche Bande bei 1420 cm^{-1} zeigt, die in $\text{NH}_4[\text{SE}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ [36] nicht beobachtet wird, gibt es keine herausstechenden Unterschiede zu den Spektren der Salze des Typs III. Sie zeigen die gleiche Aufspaltung, d.h. sind zumindest als Schulter beobachtbar (**8** im IR bei 1455, 1440 und 1419 cm^{-1} ; Raman: 1441 cm^{-1})

Die FIR-Spektren bieten eine bessere Möglichkeit zur Unterscheidung der verschiedenen Strukturtypen. Sowohl in den FIR-Spektren als auch im Raman-Spektrum werden Banden detektiert, die nicht dem Liganden zuzuordnen sind. Diese repräsentieren die SE-N-Streckschwingungen und liegen für Yb in **7** im FIR-Spektrum bei 206, 191 und 182 cm^{-1} , für Pr in **8** im FIR bei 205, 197 und 177 cm^{-1} , im Raman-Spektrum bei 202 cm^{-1} und für Gd in **9** im FIR-Spektrum bei 206, 191 und 182 cm^{-1} . Damit liegen sie allgemein im Bereich

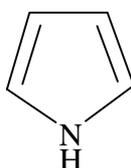
bekannter SE-N-Schwingungen [28, 31, 78]. Im direkten Vergleich mit den SE-N-Schwingungsbanden der anderen Pyridylbenzimidazolate ergibt sich erwartungsgemäß [80] eine hypsochrome Verschiebung, bezogen auf den Schwerpunkt der Bandenlagen, entsprechend unterschiedlichen Ionenradien der SE(III)-Ionen und damit verbundenen unterschiedlichen SE-N-Abständen von La(III) (Typ III; FIR: 205, 196, 176 cm^{-1} [38]) über Nd(III) (Typ I; Raman: 225 cm^{-1} , FIR: 198 und 187 cm^{-1} [36]), Sm(III) (Typ III; Raman: 207 cm^{-1} , FIR: 208, 198, 179 cm^{-1} [38]), Eu(III) (Typ III; FIR: 209, 200, 182 cm^{-1} [38]), Gd(III) (Typ II; Raman: 189 cm^{-1} , FIR: 200, 193 und 180 cm^{-1} [41]) zu Tb(III) (Typ II; Raman: 189 cm^{-1} , FIR: 200, 193 und 180 cm^{-1} [38]) und Yb(III) (Typ I; FIR: 202 und 192 cm^{-1} [36]). Dabei zeigt sich die wachsende Verzerrung des quadratischen Antiprismas um die SE-Atome in einer Aufspaltung der Schwingungsbanden im FIR, so dass sich die unterschiedlichen Typen Pyridylbenzimidazolate an ihrem Bandenmuster sowie der Intensitätsverteilung unterscheiden lassen und somit innerhalb eines Typs bezüglich ihrer Verschiebung verglichen werden sollten. Entsprechend unterscheiden sich **7**, **8** und **9** nicht nur in der Lage der SE-N-Schwingungen im FIR, sondern vielmehr auch in der Intensitätsverteilung voneinander, so dass auch die Typen II und III unterscheidbar sind.

4 Tieftemperatur-Oxidationen

4.1 Tieftemperatur-Oxidationen mit Pyrrol

4.1.1 Einleitung

Wie die vorangegangenen Abschnitte zeigen, eröffnen Synthesemethoden aus der Festkörperchemie wie die Solvothermal- und Schmelzsynthese Wege zu der Darstellung von komplexen Selten-Erd-Verbindungen mit einer großen Auswahl an N-Heterozyklen. In diesem Kapitel wird über die bisher gewonnen Erkenntnisse der Umsetzungen von Selten-Erd-Elementen mit Pyrrol berichtet.

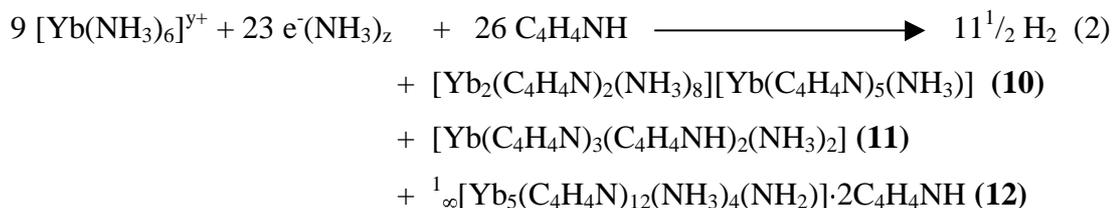


Schema 6: Der aromatische 1-N-Ligand Pyrrol ($\text{PyrH} = \text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$, $\text{Pyr} = \text{Pyrrolat}, \text{C}_4\text{H}_4\text{N}^-$).

Das kleinste stabile 1-N-Ringsystem Pyrrol hat, wie auch Pyrazol, nur einen geringen sterischen Einfluß. Da es zudem nicht die Möglichkeit hat, Chelate auszubilden, wie z.B. die Porphyrine [115, 117, 124], ist es bei der Synthese homoleptischer Verbindungen besonders wichtig, auf die Verwendung gängiger Lösungsmittel als Konkurrenten zu verzichten. Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, ist es möglich, unsubstituierte Pyrazolate der Selten-Erd-Elemente aus einer Schmelzreaktion zu erhalten [42]. Die Umsetzungen der Selten-Erd-Metalle mit Pyrrol unter solvothermalen Bedingungen sind im Allgemeinen vollständig. Allerdings führten sie bisher in allen Fällen zu Produkten, die sich nicht für die Einkristallstrukturanalyse eignen. Darüber hinaus wird die Synthese mit Pyrrol dadurch erschwert, daß Pyrrol bei erhöhten Temperaturen die Tendenz zur Polymerisation zeigt [125] (und somit auch zu seiner Zersetzung). Dementsprechend waren vor diesen Arbeiten unsubstituierte Pyrrolate der Selten-Erd-Elemente unbekannt. Stattdessen wurden die substituierten Derivate wie 2,5-Dimethylpyrrol [125] oder Diphenylmethyl-Dipyrrol [21, 126] eingesetzt. Allerdings sind in diesen Verbindungen in der Regel auch Halogenide an der Koordination der Selten-Erd-Elemente beteiligt, sowie Alkalimetall-Kationen am Aufbau der Strukturen.

Um die thermische Instabilität von Pyrrol zu umgehen, bietet sich eine Tieftemperatur-Syntheseroute in flüssigem Ammoniak an. Die Synthese verläuft in zwei Schritten. Im ersten

Schritt lösen sich die Selten-Erd-Elemente Ytterbium und Europium [52-54] in flüssigem Ammoniak unter Bildung homoleptischer Ammin-Komplexe und solvatisierter Elektronen. Unmittelbar darauf folgt im zweiten Schritt die Reaktion des Elektrids mit Pyrrol bei tiefen Temperaturen. Ammoniak erhöht in diesen Umsetzungen nicht nur die Reaktivität der Selten-Erd-Metalle, d.h. ist nicht nur Reaktionsmedium, sondern fungiert auch als Reaktionspartner und findet sich als starke Base in der Koordinationssphäre der SE-Teilchen wieder. Es entstehen heteroleptische SE-Amide. Es zeigt sich ferner, daß es möglich ist, Pyrrolate anderer Selten-Erd-Elemente aus flüssigem Ammoniak zu erhalten, wie z.B. mit Samarium, welches, als Pyrrolat mit Ammoniak umgesetzt, ebenfalls eine ammoniakhaltige Verbindung, $[\text{Sm}(\text{NH}_3)_9][\text{Sm}(\text{Pyr})_6]$ (siehe Abschnitt 5.1), ergibt. Die Tieftemperaturoxidation von Ytterbium-Metall mit Pyrrol führte zu den Verbindungen $[\text{Yb}_2(\text{Pyr})_2(\text{NH}_3)_8][\text{Yb}(\text{Pyr})_5(\text{NH}_3)]$ (**10**), $[\text{Yb}(\text{Pyr})_3(\text{PyrH})_2(\text{NH}_3)_2]$ (**11**) und $^1_\infty[\text{Yb}_5(\text{Pyr})_{12}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)] \cdot 2\text{PyrH}$ (**12**), (Pyr = Pyrrolat, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}^-$; PyrH = Pyrrol, $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$):



Einkristalle aller drei Stoffe wurden nebeneinander erhalten, in ihrem Gehalt abhängig vom Temperaturgradienten eines anschließenden Temperprozesses in evakuierten Ampullen. Die Tieftemperaturoxidation von Europium-Metall mit Pyrrol führte zu der Verbindung $^1_\infty[\text{Eu}_2(\text{Pyr})_4(\text{PyrH})_2(\text{NH}_3)] \cdot \text{PyrH}$ (**13**):



Die Bildung der tiefblauen Lösung des Elektrids konnte nur für die Reaktion von Europium, vergleichbar zu der Oxidation von Europium mit Indol in flüssigem Ammoniak [43], beobachtet werden. Für die Reaktion von Ytterbium war dies hingegen nicht möglich, da der zweite Schritt bereits mit dem Schmelzen des Ammoniaks bei -78°C beginnt. Wegen der

Produktbildung bei zunächst tiefen Temperaturen kann man die Polymerisation von Pyrrol vermeiden. Die Bildung der drei unterschiedlichen Yb-haltigen Produkte zeigt, daß Tieftemperaturoxidationen zu Multiphasen-Systemen führen können. Dabei kann nicht ausgeschlossen werden, daß über die bekannten Verbindungen hinaus schon während des Tieftemperatursegments weitere Verbindungen entstehen, die sich aber bei den erhöhten Temperaturen bzw. der Umsetzung mit weiterem Pyrrol zersetzen. Die Bedingungen, unter denen die Verbindungen **12** und **13** erhalten wurden, deuten zusammen mit den Ergebnissen der thermischen Analysen daraufhin, daß erhöhte Temperaturen, in Abhängigkeit von der Pyrrol- bzw. Ammoniak-Konzentration, eine Art Kondensation kleinerer Einheiten, **10** und **11**, bewirken, und so die polymeren Stränge in **12** oder auch **13** gebildet werden. Darüber hinaus ist zu beobachten, daß die dreiwertigen Ytterbium-Komplexe im Gegensatz zu den zweiwertigen Europium-Komplexen NH_2^- -Gruppen enthalten. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß die Ammonolyse bei höher geladenen Kationen im Vergleich mit den Alkali-Ionen [66] bevorzugt ist und die Oxidation von Selten-Erd-Elementen in flüssigem Ammoniak bis in den dreiwertigen Zustand führen kann.

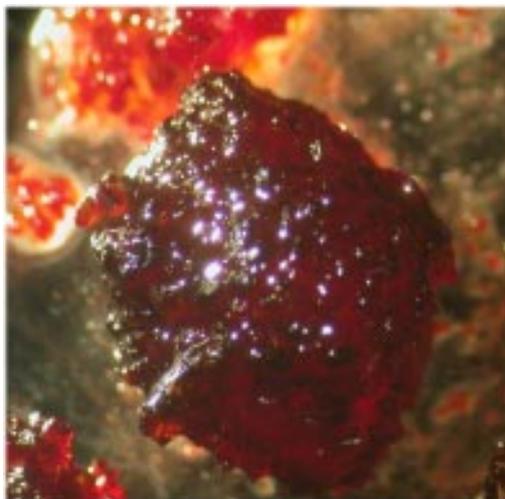


Abbildung 41: Mikroskopische Aufnahme (Vergrößerung: 20x) einer Zusammenballung von Kristallen von $[\text{Yb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_2(\text{NH}_3)_8][\text{Yb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_5(\text{NH}_3)]$ (**10**) und ${}^1_\infty[\text{Yb}_5(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_{12}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)] \cdot 2\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$ (**12**).

4.1.2 Experimentelles

$[Yb_2(C_4H_4N)_2(NH_3)_8][Yb(C_4H_4N)_5(NH_3)]$ (**10**), $[Yb(C_4H_4N)_3(C_4H_4NH)_2(NH_3)_2]$ (**11**) und $^1_\infty[Yb_5(C_4H_4N)_{12}(NH_3)_4(NH_2)] \cdot 2C_4H_4NH$ (**12**):

Yb (1 mmol = 173 mg) und Pyrrol ($C_4H_4NH = PyrH$, 8 mmol = 536 mg) wurden in eine Duranglasampulle eingefüllt, etwa 4 ml NH_3 einkondensiert und mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Langsames Erwärmen über $-78^\circ C$ führte zu einer plötzlichen Farbänderung des Reaktionsgemisches zu einem dunklen Rot. Weiteres Erwärmen ergab einen dunkelroten Feststoff in farblosem Pyrrol. Überschüssiger Ammoniak wurde vertrieben. Der Inhalt der Ampulle wurde mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, das Reaktionsgemenge in der Ampulle unter Vakuum eingeschlossen, und in 2½ h auf $100^\circ C$ und in 3 h auf $130^\circ C$ erhitzt. Das Reaktionsgemenge wurde 96 h bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde über 200 h auf $90^\circ C$ und in weiter 20 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das gelbe, kristalline Produkt von **11** bildete sich oberhalb der flüssigen Pyrrol-Phase, wohingegen sich die roten Kristalle von **10** und **12** nebeneinander in der flüssigen Pyrrol-Phase bildeten. Es konnte kein überschüssiges, unreaktiertes Ytterbium-Metall beobachtet werden. Die Verbindungen sind stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich und zersetzen sich selbst im Handschuhkasten oder einer Schlenk-Apparatur ohne NH_3 -Druck in wenigen Tagen, **11** sogar innerhalb weniger Minuten. Da die Kristalle der Verbindungen **10** und **12** einen ähnlichen Habitus zeigen, ist die Trennung nur über die Einkristallstrukturanalyse möglich. Daher konnte nur **11** mittels Elementaranalyse untersucht werden.

Analyse: $C_{12}H_{12}N_3Yb$ (**11**), $M = 546,29 \text{ g mol}^{-1}$ (C 63,10 (berechnet 62,96), H 3,78 (3,67), N 18,38 (18,35)) %.

Gemenge aus **10** und **12**:

MIR (KBr): (3544 sh, 3411 vs, 3139 sh, 2925 m, 2856 m, 1632 m, 1572 w, 1450 w, 1406 w, 1385 w, 1078 m, 1049 m, 1017 s, 894 w, 744 s, 661 w, 570 m) cm^{-1} .

Gemenge aus **10** und **12**:

FIR (PE): (FIR: 413 w, 355 m, 280 m, 175 w) cm^{-1} .

Pyrrol:

MIR (KBr): (3410 vs, 3135 sh, 2940m, 1700 m, 1570 m, 1530 s, 1468 m, 1418 m, 1385m, 1143 m, 1074 s, 1048 s, 1014 s, 894 m, 733 vs, 560 s) cm^{-1} [78].

¹. $[\text{Eu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_4(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})_2(\text{NH}_3)] \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ (**13**):

Eu (1 mmol = 152 mg) und Pyrrol ($\text{C}_4\text{H}_4\text{NH} = \text{PyrH}$, 8 mmol = 536 mg) wurden in eine Duranglasampulle eingefüllt, etwa 5 ml NH_3 einkondensiert und mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Langsames Erwärmen über -78°C ergab zunächst Blaufärbung der sich bildenden NH_3 -Lösung, bevor diese Farbe bei etwa -50°C in gelb überging und ein gelber Feststoff aus der gelben Lösung des Produkts in Pyrrol und Ammoniak ausfiel. Überschüssiger Ammoniak wurde vertrieben. Die Ampulle wurde mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und das Reaktionsgemenge in der Ampulle unter Vakuum eingeschlossen. Das Reaktionsgemenge wurde in 4 h auf 110°C und in weiteren $4\frac{1}{2}$ h auf 145°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde 96 h bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde über 260 h auf 90°C und in weiter 24 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Es entstand ein gelboranges Produkt in farblosem Pyrrol, welches kristallin und transparent war und sich als ¹. $[\text{Eu}_2(\text{Pyr})_4(\text{PyrH})_2(\text{NH}_3)] \cdot \text{PyrH}$ erwies. Die Verbindung ist stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich selbst im Handschuhkasten oder einer Schlenk-Apparatur ohne NH_3 -Druck in wenigen Tagen.

Analyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{Eu}_2$ (**1**), $M = 786,56 \text{ g mol}^{-1}$ (C 43,0 (berechnet 42,77), H 4,5 (4,32), N 14,2 (14,24)) %.

MIR (KBr): (3405 m, 3089 s, 3060 ssh, 2940 w, 1592 m, 1530 ssh, 1512 s, 1444 s, 1364 s, 1260 w, 1204 s, 1139 s, 1090 vs, 1021 vs, 895 s, 842 s, 781 vs, 763 vs, 663 s, 564 w) cm^{-1} .

FIR (PE): (488 m, 420 w, 352 w, 284 w, 215 w) cm^{-1} .

Raman: (3103 s, 3075 m, 1443 m, 1363 s, 1285 w, 1138 vs, 1088 w, 1040 w, 844 w, 780 w, 215 m, 186 ssh, 182 s, 111 w) cm^{-1} .

Vor der Datensammlung wurden zehn Kristalle von **10** und jeweils drei Kristalle von **11**, **12** und **13** auf einem IPDS-II-Diffraktometer zur Bestimmung der Kristallgüte untersucht. Von **10** wurde ein Kristall der Abmessungen (0,65 x 0,6 x 0,4), von **11** ein Kristall der Abmessungen (0,6 x 0,3 x 0,1), von **12** ein Kristall der Abmessungen (0,3 x 0,2 x 0,15) mm^3 und von **13** ein Kristall der Abmessungen (0,3 x 0,25 x 0,15) mm^3 für die

Einkristallstrukturanalyse ausgewählt, und die Datensammlung für **10**, **11** und **12** bei 170 K, und für **13** bei 150 K durchgeführt. Die Strukturmodelle wurden mittels Direkter Methoden erhalten [84] und sämtliche Nicht-H-Atome der Verbindungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert [85]. Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden in geometrisch vorgegebenen Positionen so verfeinert, daß ihre thermischen Auslenkungsparameter dem 1,2-fachen der jeweiligen Kohlenstoffatome entsprechen. $[\text{Yb}_2(\text{Pyr})_2(\text{NH}_3)_8][\text{Yb}(\text{Pyr})_5(\text{NH}_3)]$ (**10**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$, $[\text{Yb}(\text{Pyr})_3(\text{PyrH})_2(\text{NH}_3)_2]$ (**11**) im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$, ${}^1_\infty[\text{Yb}_5(\text{Pyr})_{12}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)] \cdot 2\text{PyrH}$ (**12**) wiederum im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ und ${}^1. [\text{Eu}_2(\text{Pyr})_4(\text{PyrH})_2(\text{NH}_3)] \cdot \text{PyrH}$ (**13**) im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/m$. Die nicht-koordinierenden Pyrrol-Moleküle, die in die Struktur von **13** eingelagert sind, sind fehlgeordnet und nehmen zu gleichen Teilen zwei verschiedene Positionen ein. Die Integrität der Datensätze wurde durch Kontrolle der Auslöschungsbedingungen auf andere bzw. höhere Symmetrie überprüft [88]. Die kristallographischen Daten von **10**, **11** und **12** sind in Tabelle 8 wiedergegeben. Nach einer Kristallgestaltoptimierung [86] wurde anhand von 8 Flächen eine numerische Absorptionskorrektur des Datensatzes von **11** durchgeführt [87]. Tabelle 9 enthält ausgewählte Abstände und Winkel zwischen Atomen der Verbindungen, die kristallographischen Daten von **13** sind in Tabelle 10 wiedergegeben. Tabelle 11 enthält ausgewählte Abstände und Winkel zwischen Atomen in **13**.

4.1.3 Ergebnisse und Diskussion

4.1.3.1 Kristallstruktur von $[Yb_2(C_4H_4N)_2(NH_3)_8][Yb(C_4H_4N)_5(NH_3)]$ (**10**)

$[Yb_2(Pyr)_2(NH_3)_8][Yb(Pyr)_5(NH_3)]$ (**10**) ist ein Salz und besteht aus kationischen, dimeren und anionischen, monomeren Einheiten. Beide Einheiten zeigen als Koordinationspolyeder um die Ytterbium-Atome verzerrte Oktaeder. Das kationische Dimer besteht aus zwei Ytterbium-Atomen, die über zwei σ - π -gebundene Pyrrolat-Anionen verbrückt und jeweils von vier weiteren NH_3 -Molekülen koordiniert sind. Die Koordinationssphäre besteht somit aus einem Stickstoffatom eines Pyrrolat-Anions und vier Stickstoffatomen aminischer NH_3 -Donor-Moleküle. Die zusätzlichen η^5 - π -Wechselwirkungen zwischen den Pyrrolatrings und den Ytterbium-Atomen sättigen die Koordinationssphäre des Selten-Erd-Elements (siehe Abbildung 42). Es ergibt sich eine Koordinationszahl von acht um Yb1. Vergleichbare Kombinationen von η^5 - π -Wechselwirkungen und N- σ -SE Bindungen finden sich auch in den Verbindungen substituierter Pyrrolate wie $[Ph_2C(Pyr)_2Yb]_8(Cl)_2[Li(Thf)_4]$ [21], $[(Me_2Pyr)_4[K(Thf)]_2Yb]_n$, $[(Na(Thf)_2)(Me_2Pyr)_2Sm]_2(Me_2Pyr)_2(Thf)_2$ [125], $[Ph_2C(Pyr)_2Yb]_8$ [126], $[Ph_2C(Pyr)_2[Na(Thf)_2]_2Yb]$ [127] oder $[Eu_2(Ind)_4(NH_3)_6]$ [43]. Somit läßt sich zeigen, daß dieser Bindungsmodus nicht von der Anwesenheit eines Alkalimetalls in der Struktur abhängt, wie zuvor als Erklärung vorgeschlagen wurde [125]. Er ist ferner auch vergleichbar mit der Struktur von $[Eu(Pz)_2(PzH)_2]$ (siehe Abschnitt 3.1), sowie den Strukturen der unsubstituierten Carbazolate $[SE(Cbz)_2]$ [39], SE = Eu und Yb ($CbzH = C_{12}H_8NH$, Cbz = Carbazolat, $NC_{12}H_8^-$), $[Sm_2(Cbz)_5] \cdot 2CbzH$ oder $[Tm(Cbz)_3]$ [48], in deren Strukturen die η^5 - π -Wechselwirkungen der Pyrazolat-Anionen, bzw. die η^6 - π -Wechselwirkungen der ausgedehnten konjugierten Systeme diese Funktion übernehmen. Die Yb-N-Abstände in den Dimeren in **10** betragen 246,8(6) – 259,1(7) pm, d.h. in den Dimeren ist Ytterbium zweiwertig und die Einheit $[Yb_2(Pyr)_2(NH_3)_8]^{2+}$ zweifach positiv geladen. Der Koordinationspolyeder weicht von der idealen Oktaedersymmetrie ab, die Winkel in der verzerrten quadratischen Fläche reichen von 77-99°, die Winkel zu den Oktaederspitzen von 78-106° und die Winkelabweichung vom gestreckten Winkel zwischen den Oktaederspitzen beträgt 23°. Die kürzesten Yb-N-Abstände zeigen zu den amidischen Stickstoffatomen der verbrückenden Pyrrolate und die längeren folglich zu den aminischen NH_3 -Gruppen. Andere zweiwertige Amide des Ytterbiums weisen wie $[Me_2Si(C_5Me_4)(NPh)Yb(thf)_2]$ mit 236 pm [128] oder die Ytterbium-Carbazolate $[Yb_2(Cbz)_4]$ mit 237 – 257 pm [17], $[Yb_2(Cbz)_4(Phpip)_4] \cdot 2Phpip$, Phpip = N,N-Phenylpiperazin mit 236 – 265 pm [50] oder $[Yb(Cbz)_2(dme)(thf)_2]$ mit 243 – 245 pm [129] ähnliche Yb-N-Abstände auf.

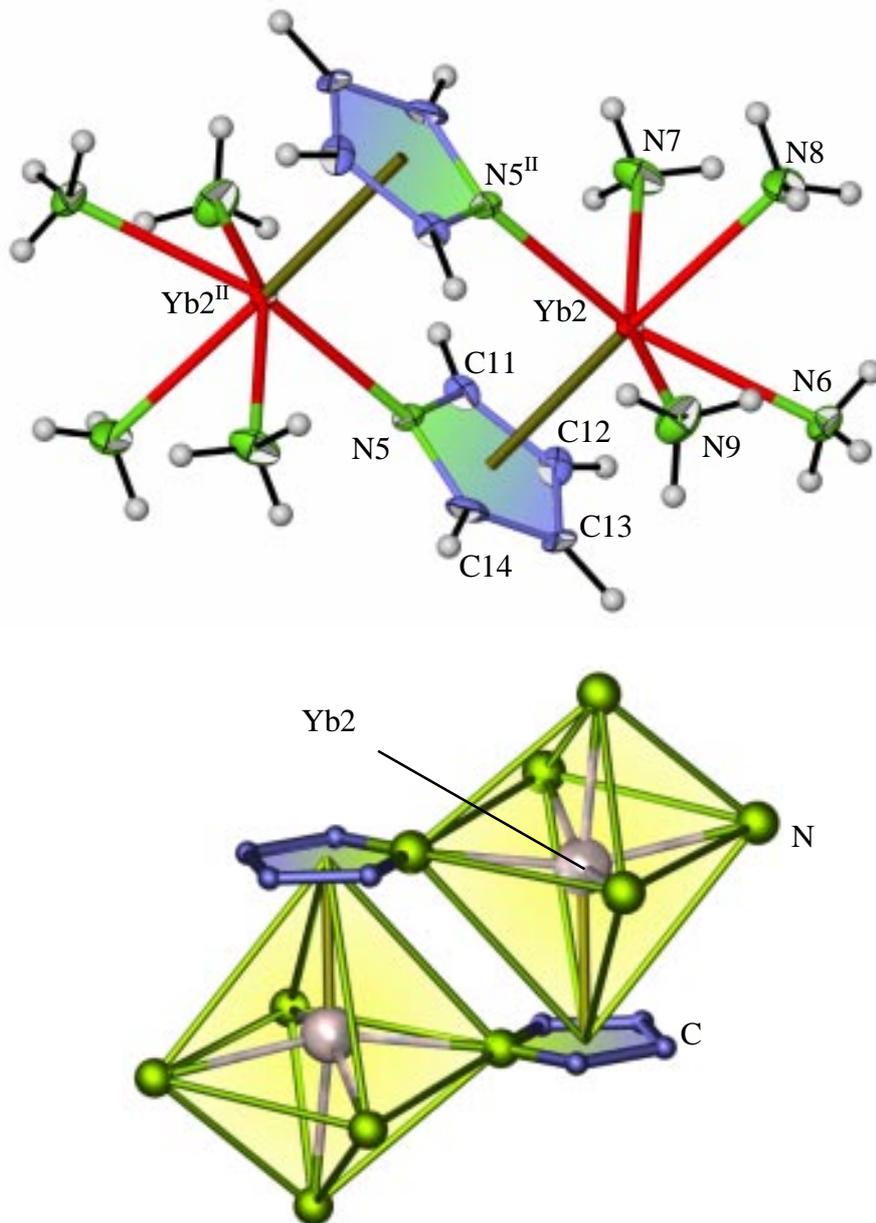


Abbildung 42: Die dimere Einheit $[Yb_2(Pyr)_2(NH_3)_8]^{2+}$ in **10**. Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50% (oben). Yb(II) ist pseudo-oktaedrisch von einem Molekül NH_3 , den Stickstoffatomen einer Pyrrolat-Gruppe und einem η^5 - π -koordinierenden Pyrrolatring (eingefärbt) umgeben. In dieser und einigen folgenden Abbildungen sind die Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

In den monomeren, anionischen Einheiten $[Yb(Pyr)_5(NH_3)]^{2-}$ liegen die Yb-N-Abstände der amidischen, wie auch der aminischen Gruppen im Vergleich zu der dimeren Einheit in einem

größeren Bereich. Die amidischen Yb-N-Abstände reichen von 230,5(9) bis 234,8(7) pm, was auf den dreiwertigen Zustand der Ytterbium-Atome in dieser Einheit hinweist. Andere Yb(III)-Amide zeigen Yb-N-Abstände in einer vergleichbar großen Region wie z.B. in $[\text{Yb}_4(\text{Ph}_2\text{N}_2)_4(\text{PhN})_2(\text{thf})_4]$ mit 221 – 229 pm wie auch Yb(III)-N-Amin-Abständen von 254 – 259 pm [20] oder $\text{Yb}(\text{tmtaa})(\text{Htmtaa}) \cdot 0,6\text{CH}_2\text{Cl}_2$, tmtaa^- = Tetramethyldibenzotetraazacyclo-tetradecinat-Anion, mit 236 – 241 pm und Yb-N-Amin Abständen von 248 – 251 pm [31]. Das verzerrte Oktaeder um Yb(III) in $[\text{Yb}(\text{Pyr})_5(\text{NH}_3)]^{2-}$ besteht aus fünf σ -gebundenen Stickstoffatomen der Pyrrolat-Anionen und einem Ammoniak-Molekül mit einem Abstand von 248,0(9) pm zum Zentralteilchen (siehe Abbildung 43). Die Winkelabweichungen betragen im Mittel $2,6^\circ$ von den idealen 90° -Winkeln, der Winkel zwischen den Oktaederspitzen N1 und N4 beträgt 180° . In dieser Einheit werden keine π -Wechselwirkungen der Pyrrolatringe beobachtet. $[\text{Yb}_2(\text{Pyr})_2(\text{NH}_3)_8][\text{Yb}(\text{Pyr})_5(\text{NH}_3)]$ (**10**) ist somit eine gemischtvalente Verbindung des Typs I [130]. Die Positionen der Yb(II)- und Yb(III)-Ionen sind kristallographisch unterscheidbar. Es ist keine Valenzfluktuation zu erwarten, und die Kristalle zeigen keine Farbvertiefung im Vergleich zu anderen gemischtvalenten Verbindungen. Die Kristallstruktur von **10** ist in Abbildung 44 wiedergegeben. Obgleich die Struktur kompliziert aussieht, kann sie vom NiAs-Strukturtyp, d.h. einem einfachem AB-Strukturtyp abgeleitet werden. Die dimeren Kationen nehmen die Position der Ni^{3+} -Kationen ein und bilden ein primitives hexagonales Gitter, wohingegen die monomeren Anionen die dichteste Packung der As^{3-} -Anionen bilden, die die Kationen oktaedrisch umgeben (siehe Abbildungen 45 und 46).

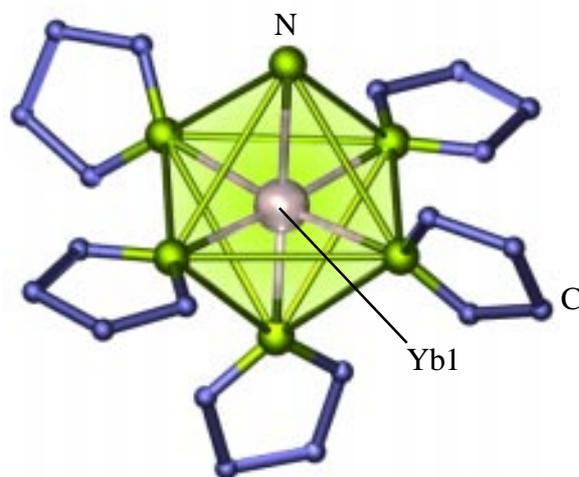
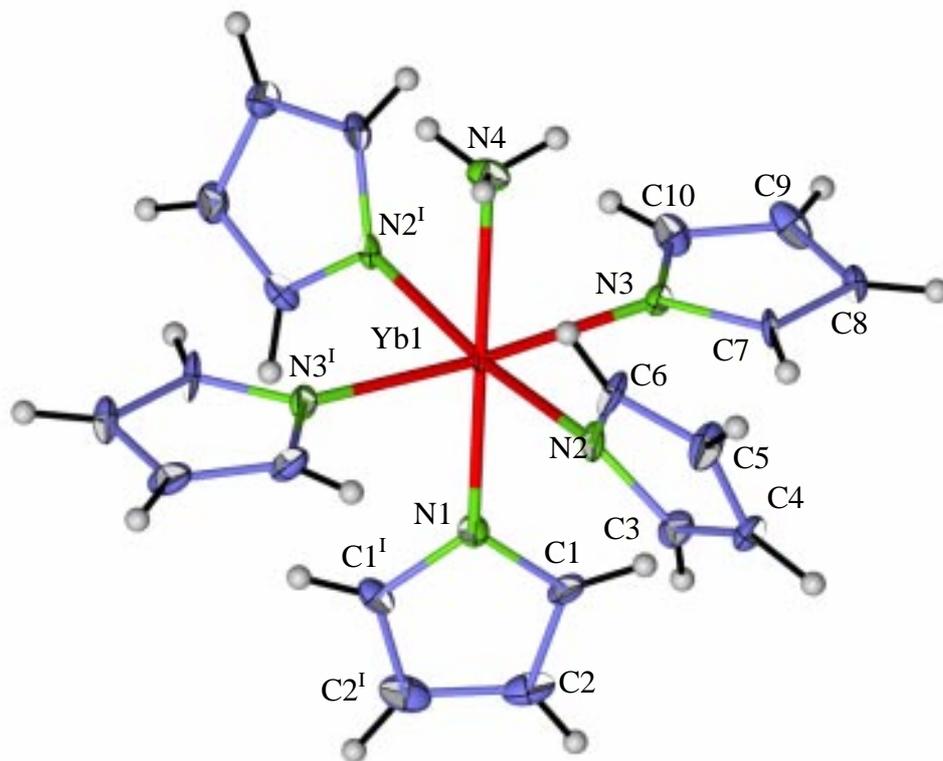


Abbildung 43: Die monomere Einheit $[\text{Yb}(\text{Pyr})_5(\text{NH}_3)]^{2-}$ in $[\text{Yb}_2(\text{Pyr})_2(\text{NH}_3)_8]^{2-}$ $[\text{Yb}(\text{Pyr})_5(\text{NH}_3)]$ (**10**). Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50% (oben). Yb(III) ist ebenfalls pseudo-oktaedrisch koordiniert und weist in der Koordinationssphäre ausschließlich Stickstoffatome auf. Diese stammen von fünf Pyrrolat-Gruppen und einem NH_3 -Molekül.

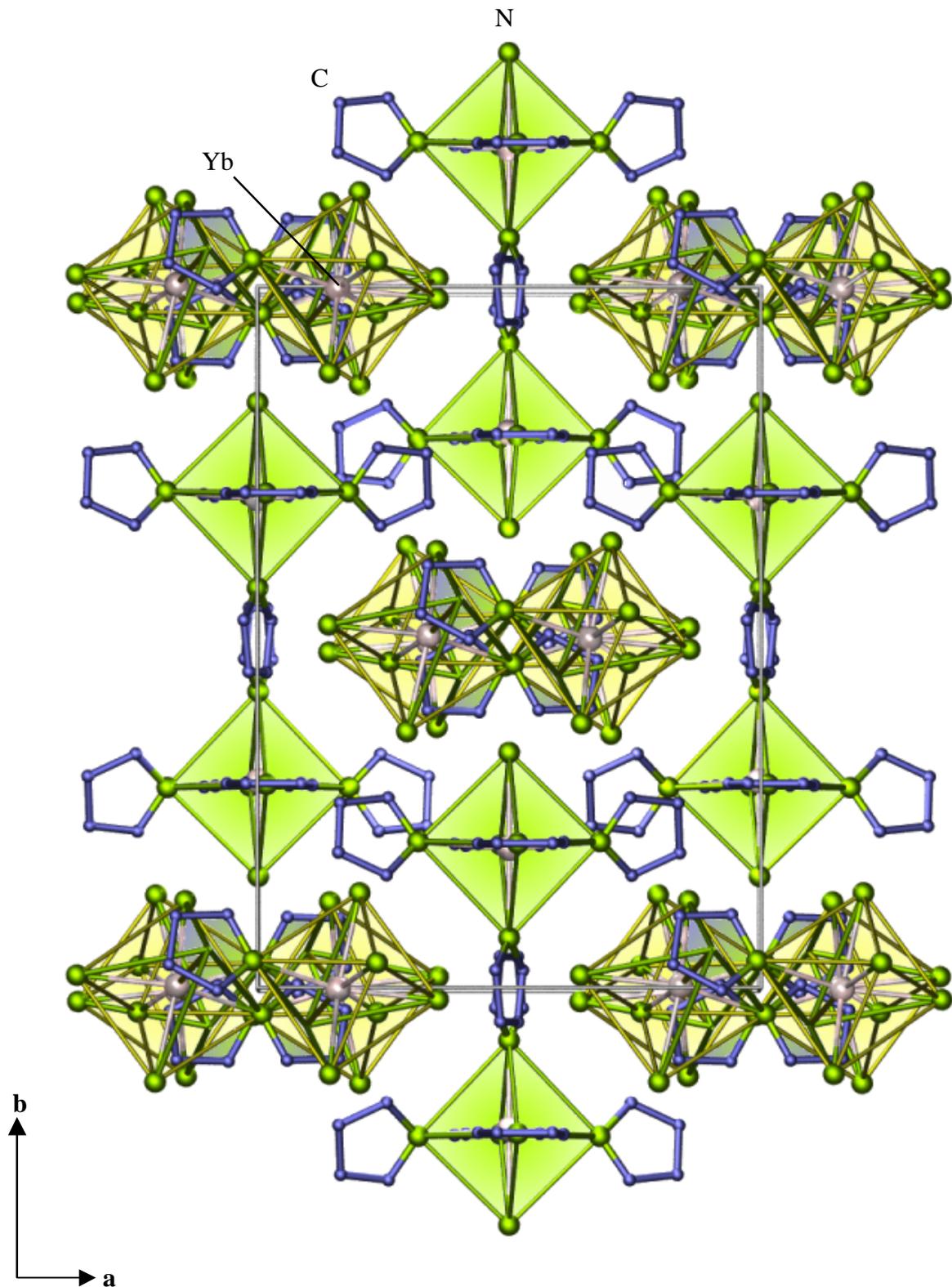


Abbildung 44: Die Kristallstruktur von $[\text{Yb}_2(\text{Pyr})_2(\text{NH}_3)_8][\text{Yb}(\text{Pyr})_5(\text{NH}_3)]$ (**10**) mit Blick entlang $[00-1]$. Die η^5 - π -koordinierenden Pyrrolatringe sind eingefärbt. Die Koordinationspolyeder heben die Positionen der Kationen (gelb) und der Anionen (grün) hervor.

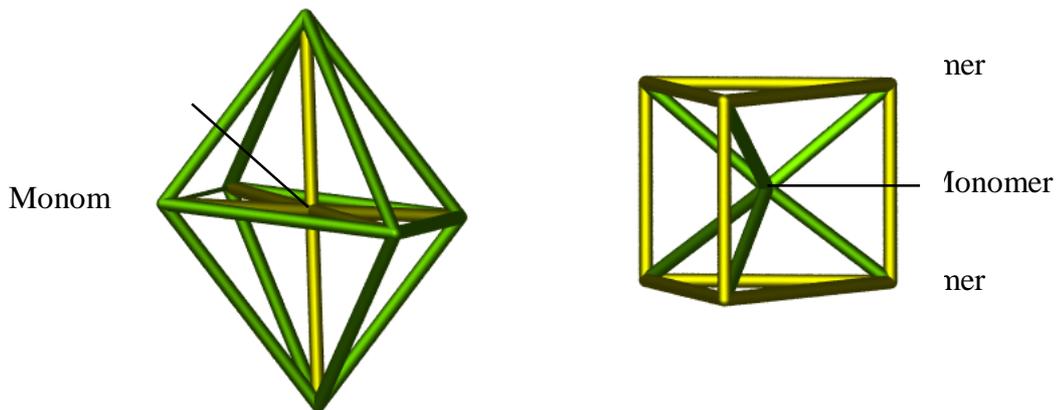
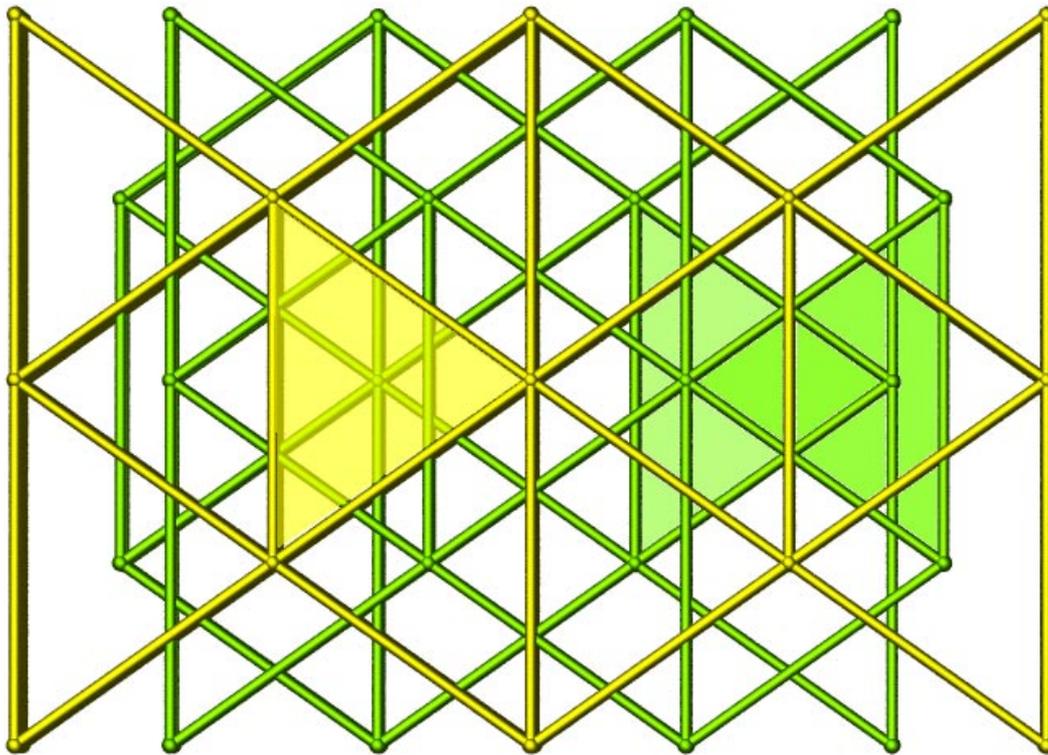


Abbildung 45: Ableitung der Kristallstruktur von $[\text{Yb}_2(\text{Pyr})_2(\text{NH}_3)_8][\text{Yb}(\text{Pyr})_5(\text{NH}_3)]$ (10) vom NiAs-Strukturtyp. Die Dimeren (gelb) sind oktaedrisch von den Monomeren (grün) umgeben, die Monomere trigonal-prismatisch von den Dimeren umgeben. Es liegen zwei sich durchdringende Dreiecksnetze aus Dimeren bzw. Monomeren vor. Jeder Eckpunkt der Polyeder stellt ein komplexes Ion dar, die Verbindungslinien sollen die Anordnungen der Gegenionen verdeutlichen.

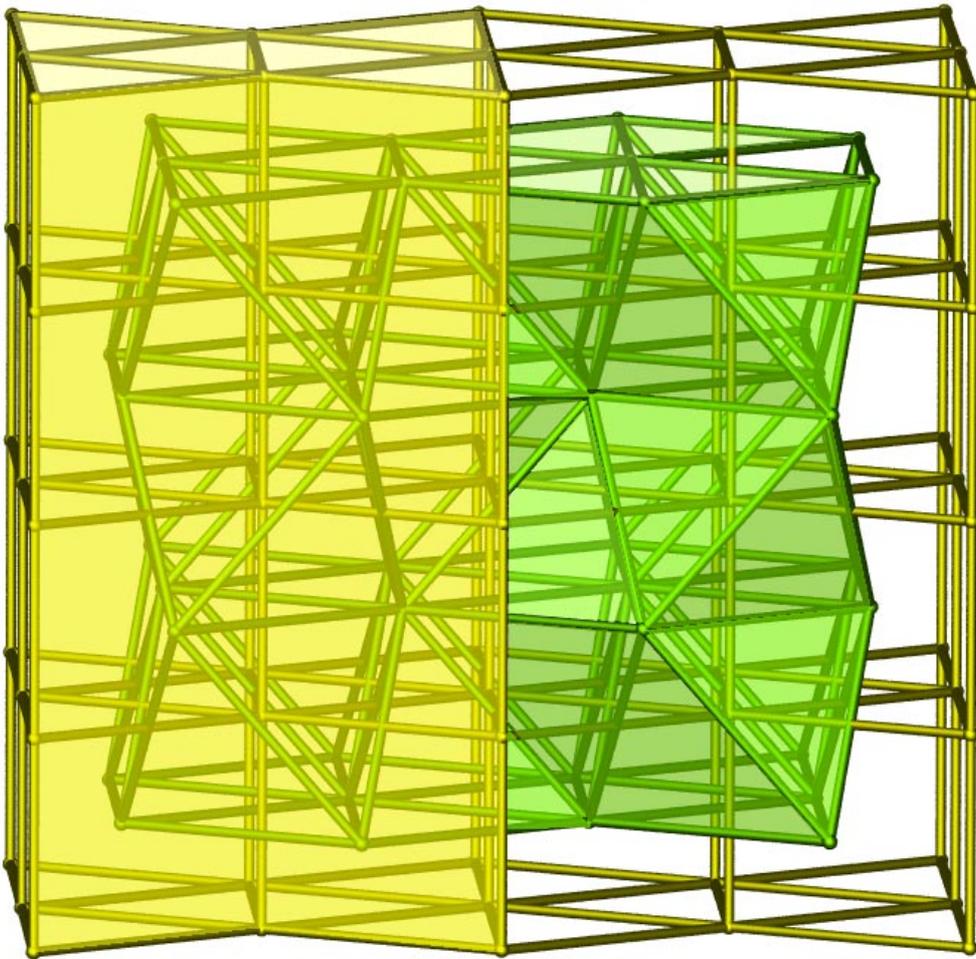


Abbildung 46: Seitenansicht der zwei sich durchdringenden Dreiecksnetze. Diese Ansicht zeigt die Packung der Oktaeder und trigonalen Prismen bzw. der Dimeren (gelb) und Monomeren (grün) im NiAs-Typ.

4.1.3.2 Kristallstruktur von $[Yb(Pyr)_3(PyrH)_2(NH_3)_2]$ (**11**)

$[Yb(Pyr)_3(PyrH)_2(NH_3)_2]$ (**11**) besteht ebenfalls aus monomeren Einheiten um Yb(III), ist aber molekular aufgebaut. Dementsprechend ist Ytterbium von zwei Pyrrol-Molekülen, drei Pyrrolat-Anionen und zwei Ammoniak-Molekülen umgeben (siehe Abbildung 47).

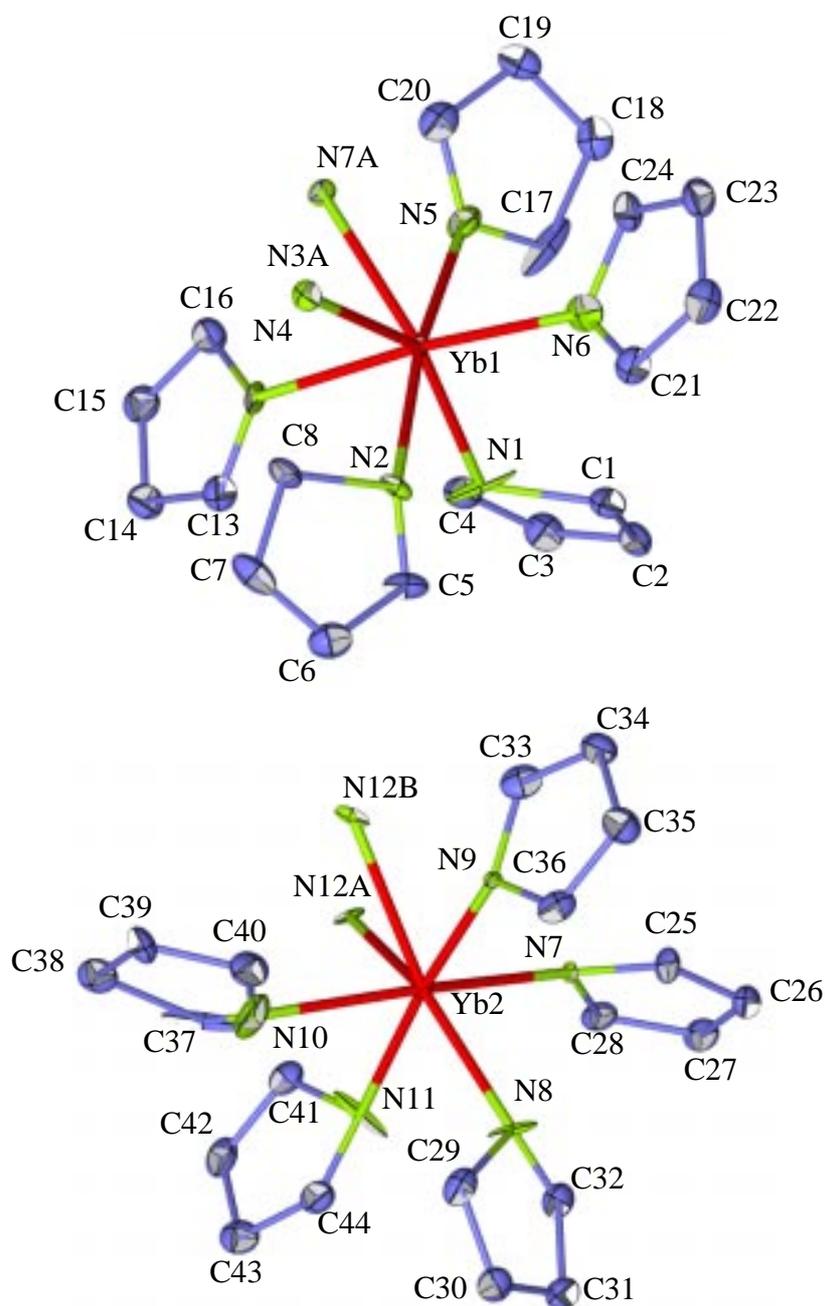


Abbildung 47: Die zwei monomeren Einheiten um Yb1 und Yb2 in $[Yb(Pyr)_3(PyrH)_2(NH_3)_2]$ (**11**). Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 35%. In dieser und den folgenden Abbildungen ist je nur eine Variante der Fehlordnung gezeigt.

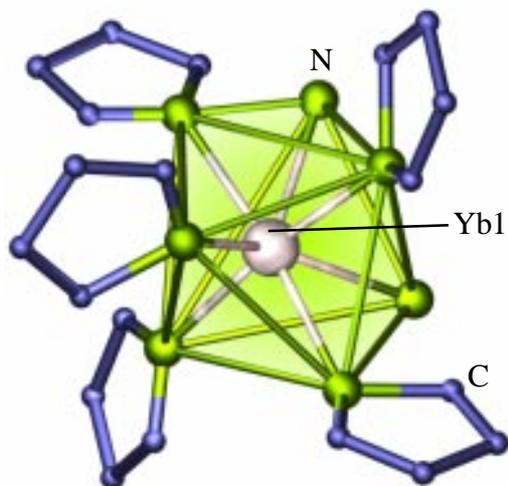


Abbildung 48: In den monomeren Einheiten in **11** ist das Ytterbium-Atom von sieben Stickstoffatomen von zwei Ammoniak-Gruppen, drei Pyrrolat-Anionen und zwei Pyrrol-Molekülen in Form einer verzerrten pentagonalen Bipyramide umgeben. Die N-N-Verbindungslinien verdeutlichen das Koordinationspolyeder und stellen keine Bindungen dar. In dieser und den folgenden Abbildungen sind die Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die Koordinationszahl von sieben ergibt eine verzerrte pentagonale Bipyramide von Stickstoffatomen (siehe Abbildung 48), vergleichbar der kationischen Einheit $[(\text{Py})_2\text{Yb}(\text{MeCN})_2]^{2+}$, Py = Pyridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, in $[(\text{Py})_2\text{Yb}(\text{MeCN})_2][\text{Hg}(\text{Fe}(\text{CO})_4)_2]\cdot 2\text{Py}$ [131]. Wiederum werden keine π -Wechselwirkungen der Pyrrolatringe beobachtet. Die Yb-N-Abstände der μ_1 - σ -gebundenen Amid-Gruppen reichen von 223(1) bis 238(2) pm, der Amin-Gruppen von 243(2) bis 261(2), wobei die größeren interatomaren Abstände zu den Pyrrol- oder Ammoniak-Molekülen weisen. Vergleichbar zu der anionischen Einheit in Komplex **10** und den Verbindungen $[\text{Yb}_4(\text{Ph}_2\text{N}_2)_4(\text{PhN})_2(\text{thf})_4]$ und $\text{Yb}(\text{tmtaa})(\text{Htmtaa})\cdot 0,6\text{CH}_2\text{Cl}_2$, tmtaa^- = Tetramethyl-dibenzotetraazacyclotetradecin Anion [20, 31] entsprechen diese Abstände einer dreiwertigen Yb-Verbindung, welches mit der gelben Farbe der Kristalle korrespondiert. Die Baueinheiten in **11** haben bei Betrachtung der van-der-Waals-Radien beinahe eine Kugelgestalt und keine weiteren Wechselwirkungen miteinander. Eine mögliche Folge ist die Fehlordnung eines Ammoniak-Moleküls bzw. von zwei Ammoniak-Molekülen mit jeweils einem Pyrrol-Molekül, von denen jeweils nur eines vorliegt. Dies führt außerdem zu einem großen Bereich von Yb-N-Abständen, sowie hohen Standardabweichungen für die fehlgeordneten Gruppen. Abbildung 49 gibt die Kristallstruktur von $[\text{Yb}(\text{Pyr})_3(\text{PyrH})_2(\text{NH}_3)_2]$ (**11**) wider.

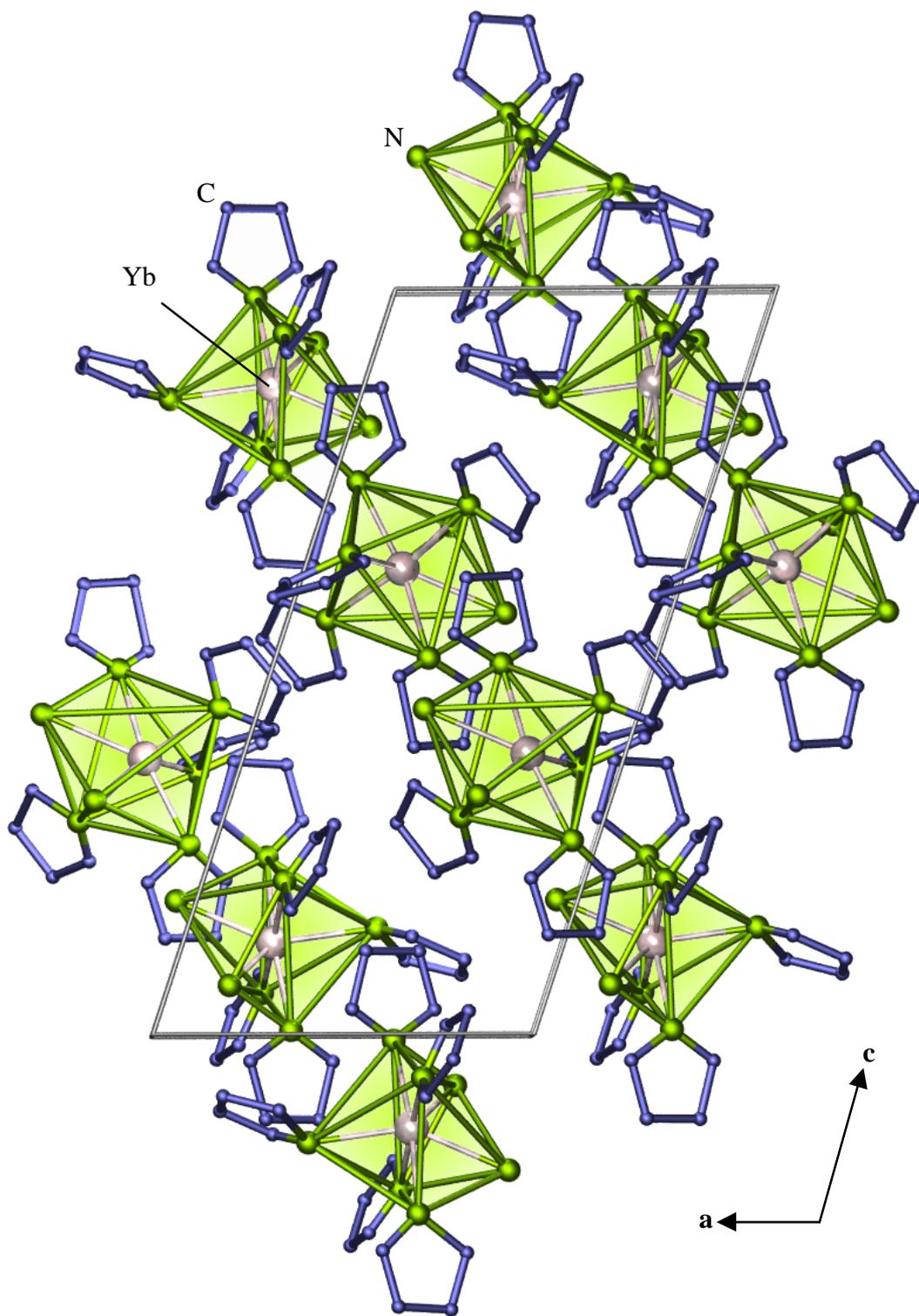


Abbildung 49: Die Kristallstruktur von $[Yb(Pyr)_3(PyH)_2(NH_3)_2]$ (**11**) mit Blick entlang $[0-10]$. Die N-N-Verbindungslinien verdeutlichen die Koordinationspolyeder um die Yb-Atome in den monomeren Molekülen und stellen keine Bindungen dar.

4.1.3.3 Kristallstruktur von $^1_\infty[\text{Yb}_5(\text{Pyr})_{12}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)] \cdot 2\text{PyrH}$ (**12**)

Außer den kleineren strukturellen Baueinheiten in den Komplexen **10** und **11** bildete sich in der Tieftemperaturoxidation von Ytterbium mit Pyrrol noch als dritte, polymere, gemischtvalente Verbindung $^1_\infty[\text{Yb}_5(\text{Pyr})_{12}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)] \cdot 2\text{PyrH}$ (**12**). Die eindimensionale Kettenstruktur enthält drei kristallographisch unterschiedliche Ytterbium-Atome, die sehr unterschiedliche Koordinationssphären aufweisen. Diese Einheiten, die zweiwertiges und dreiwertiges Ytterbium enthalten, unterscheiden sich auch in ihrer Anzahl pro Formeleinheit und sind in Abbildung 50 wiedergegeben. Zwei können von den Strukturen der Verbindungen **10** und **11** und umgekehrt abgeleitet werden. Die Baueinheit, die Yb³⁺ enthält, besteht aus zwei zweiwertigen Yb-Atomen, die jeweils von drei η^5 - π -gebundenen Pyrrolat-Ringen und einem σ -gebundenen Stickstoffatom eines Pyrrolatrings, der an π -Wechselwirkungen mit dem benachbarten Yb³⁺-Atom innerhalb dieser Einheit beteiligt ist, umgeben sind. Der Yb-N-Abstand beträgt 241(2) pm, Yb³⁺-(N,C)_{av}-Abstände liegen im Bereich von 250,5 bis 257,7 pm und damit im erwarteten Bereich und sind mit den Abständen in $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_5]_2\text{Yb}(\text{NC}_5\text{H}_5)_2$ mit 257(1) pm vergleichbar [132]. Diese Einheit ist folglich, wie die dimere Einheit in **10**, zweifach positiv geladen und zeigt eine Koordinationszahl von zehn für Yb³⁺. Betrachtet man jeden Ringmittelpunkt der Pyrrolatringe als eine Koordinationsstelle, kann man die Koordinationsgeometrie um Yb³⁺ als verzerrt tetraedrisch bezeichnen. Dieses verzerrte Tetraeder weist Cent-Yb-N- und Cent-Yb-Cent-Winkel im Bereich von 99°–102° bzw. 112°–120° auf, was gut mit Winkeln übereinstimmt, wie sie in tetraedrischen Cp₃SEL Komplexen beobachtet werden [133]. Der Bindungsmodus der Pyrrolat-Anionen in dieser Baueinheit in **12** ist analog mit der Koordination in $[(\text{Me}_2\text{Pyr})_3\text{Sm}(\mu\text{-Cl})(\text{Li}(\text{thf})_2)_2]$ [125], in dem das Selten-Erd-Metall auch drei π -Bindungen und eine σ -Bindung ausbildet und deren Baueinheit als zwei eckenverknüpfte Tetraeder beschrieben werden kann. Die zwei Pyrrolat-Liganden, die die Yb-Atome dieser Einheit nur über π -Wechselwirkungen koordinieren, sind über σ -Bindungen der sp²-Hybridorbitale ihrer Stickstoffatome zu weiteren Yb-Atomen verknüpft. Hinsichtlich der sich aufbauenden polymeren Struktur kann die Einheit als $[\text{Yb}_2(\eta^5\text{-Pyr})_{4/2}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^5\text{-Pyr})_2]^{4+}$ beschrieben werden. Die an beiden Seiten anschließenden Einheiten haben die Gestalt verzerrter Oktaeder um Yb²⁺, die aus fünf Pyrrolat-Anionen und einem Ammoniak-Molekül bestehen. Die Winkelabweichungen von 90° betragen im Mittel 3,7° und reichen für die gestreckten Winkel von 2,6-14,8°. Alle Liganden koordinieren ausschließlich über ihre Stickstoffatome und sind somit analog den monomeren Einheiten der Verbindung **11** aufgebaut, mit einer Koordinationszahl um Yb²⁺ von sechs.

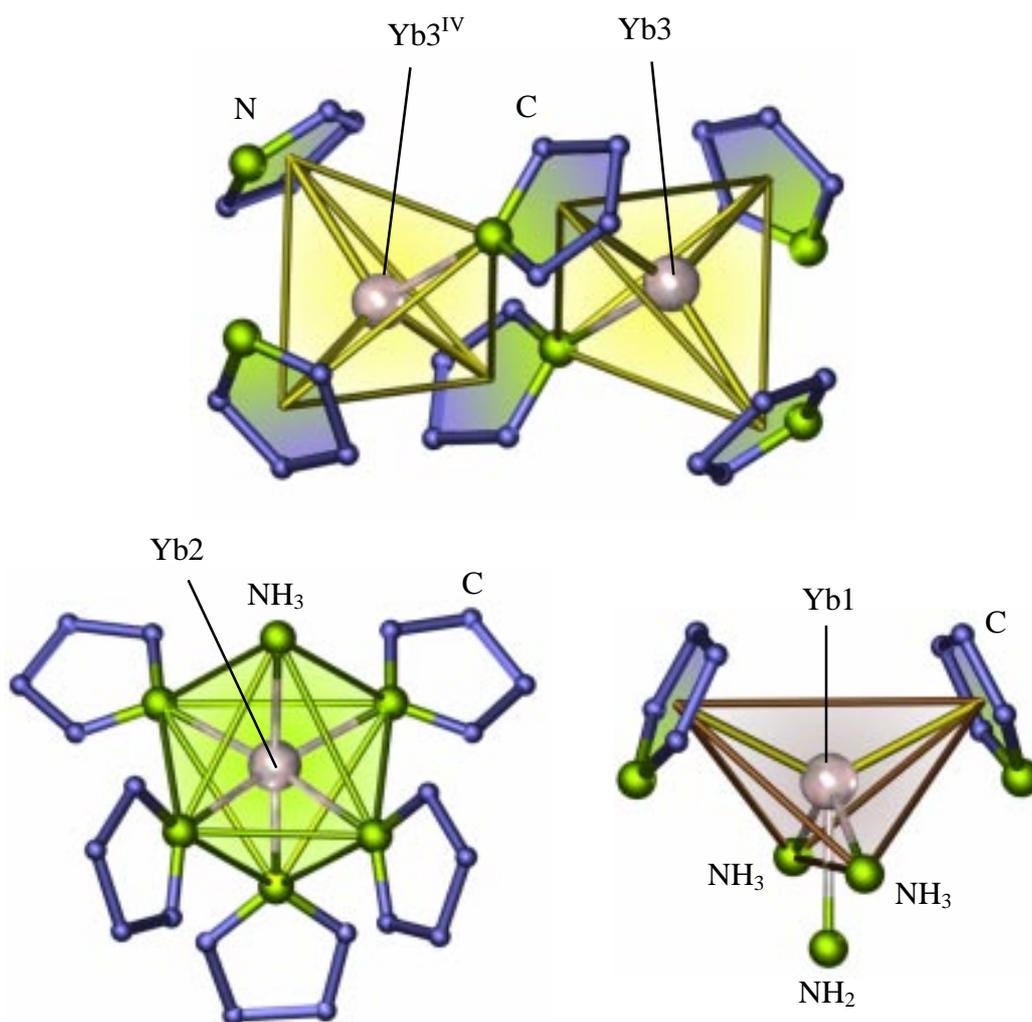


Abbildung 50: Die Koordinationssphären der drei kristallographisch unabhängigen Yb-Atome in ${}^1_{\infty}[\text{Yb}_5(\text{Pyr})_{12}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)] \cdot 2\text{PyrH}$ (**12**). Yb3 (oben) ist von drei η^5 - π -gebundenen Pyrrolatrigen und einem σ -gebundenen Stickstoffatom eines Pyrrolattrings verzerrt tetraedrisch koordiniert. Diese Tetraeder verknüpfen zu einem Dimer $[\text{Yb}_2(\eta^5\text{-Pyr})_{4/2}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^5\text{-Pyr})_2]$. Yb2 (links) in $[\text{Yb}(\mu_1\text{-Pyr})_{3/2}(\mu_1\text{-Pyr})_2(\text{NH}_3)]$ ist verzerrt oktaedrisch von fünf Pyrrolat-Liganden und einem Ammoniak-Molekül koordiniert. Yb1 (unten) in $[\text{Yb}(\eta^5\text{-Pyr})_{2/2}(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_2)]$ ist von zwei η^5 - π -koordinierenden Pyrrolaten, zwei NH₃-Molekülen tetraedrisch umgeben. Die NH₂⁻-Gruppe steht über der NH₃-NH₃-Kante des Tetraeders. Die π -Wechselwirkungen und die Polyeder sind zur Verdeutlichung eingefärbt. N-N- und π -N-Verbindungslinien stellen keine Bindungen dar. In dieser und den folgenden Abbildungen sind die Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Symmetrieeoperation: IV: ${}^1/2$ -x, ${}^3/2$ -y, -z.

Die Einheit weist Yb-N-Abstände zwischen 229(2) und 238(2) pm zu den Pyrrolat-Anionen und einen Yb-N-Abstand von 248(2) pm zum Ammoniak-Molekül auf. Die Kürze der Abstände bestätigt den dreiwertigen Zustand von Yb2. Die zwei längsten Yb-N-Abstände weisen dabei zu den Stickstoffatomen der Pyrrolat-Anionen, die über π -Wechselwirkungen weiter an Yb3 koordinieren, die kürzesten zu den einfach koordinierenden Pyrrolat-Anionen auf. Das fünfte μ_1 - σ -koordinierende Pyrrolat-Anion ist wiederum π -gebunden an die nächste, dritte unterschiedliche Baueinheit um Yb1. Im Hinblick auf die Summenformel kann die Einheit um Yb2 als $[\text{Yb}(\text{Pyr})_2(\eta^5\text{-Pyr})_{3/2}(\text{NH}_3)]^{2-}$ beschrieben werden, und kommt, da sie die zuvor beschriebene Baueinheit um Yb3 umschließt, zweimal in der Summenformel vor. Damit gleicht sie die Ladung der dimeren Baueinheit um die Yb3-Atome aus. Die letzte, dritte Einheit enthält ebenfalls ein dreiwertiges Yb-Atom, das nun aber von zwei π -gebundenen Pyrrolaten vergleichbar einem gewinkelten Metalocen mit einem Cent-Yb-Cent-Winkel von $126,0^\circ$ umgeben ist. Dieser Winkel entspricht den Winkeln anderer $\text{Cp}_2\text{Yb(III)}$ -Komplexe [15] und substituierter SE-Verbindungen mit 2,5-Dimethylpyrrol oder Diphenylmethyl-Dipyrrol [21, 125, 126]. Desweiteren ist Yb1 an zwei Ammoniak-Moleküle und ein NH_2^- -Amid σ -gebunden. Es ergibt sich eine Koordinationszahl von neun für Yb1. Die Yb-N-Abstände unterscheiden sich mit 239(2) pm und 249(2) pm hinreichend, um Ammoniak- bzw. Amid-Gruppe identifizieren zu können. Die Abstände zu den Ammoniak-Molekülen sind vergleichbar mit den Abständen in anderen Ytterbium-Verbindungen, in denen das Zentralteilchen sowohl von π -Wechselwirkungen als auch einem Ammoniak-Molekül koordiniert ist, wie in $[\text{Me}_5\text{C}_5]_2\text{Yb}[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)](\text{NH}_3)$ mit 242,8(3) pm [134], $[\text{Me}_5\text{C}_5]_2\text{Yb}(\text{NH}_3)(\text{OC}_4\text{H}_8)$ mit Yb(II) und 255(3) pm [135]. Die Winkel $\text{N}(\text{NH}_3)\text{-Yb1-Cent}$, $\text{N1}(\text{NH}_3)\text{-Yb1-N1}^{\text{III}}$ und Cent-Yb1-Cent in dieser Einheit betragen 117° , 102° und 126° , so daß sich ein verzerrtes Tetraeder um Yb1 ergibt, über dessen $\text{NH}_3\text{-NH}_3$ -Kante die NH_2^- -Amid-Gruppe steht. So ergibt sich die dritte, ungeladene Einheit zu $[\text{Yb}(\eta^5\text{-Pyr})_{2/2}(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_2)]$. Zusätzlich enthält die Struktur neben den Strängen zwei Moleküle unreaktierten Pyrrols, welches nicht koordiniert. Diese Ligand-Moleküle umrahmen und separieren die Stränge. Da Verbindung **12** in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ kristallisiert, resultiert die Abfolge der Ytterbium-Atome entlang der Kette in der Sequenz -Yb1-Yb2-Yb3-Yb3-Yb2- (siehe Abbildung 51). Daraus wiederum ergibt sich die unterschiedliche Zahl der Baueinheiten und die Summenformel ${}^1_\infty[\text{Yb}_5(\text{Pyr})_{12}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)] \cdot 2\text{PyrH}$, da erst nach dem fünften Ytterbium-Atom translatorische Identität erreicht wird (siehe Abbildung 51 und 52). Abbildung 53 zeigt die Kristallstruktur entlang den Strängen und die Separation durch Pyrrol-Moleküle. Wie Verbindung **10** enthält Verbindung **12** Yb(II) und Yb(III).

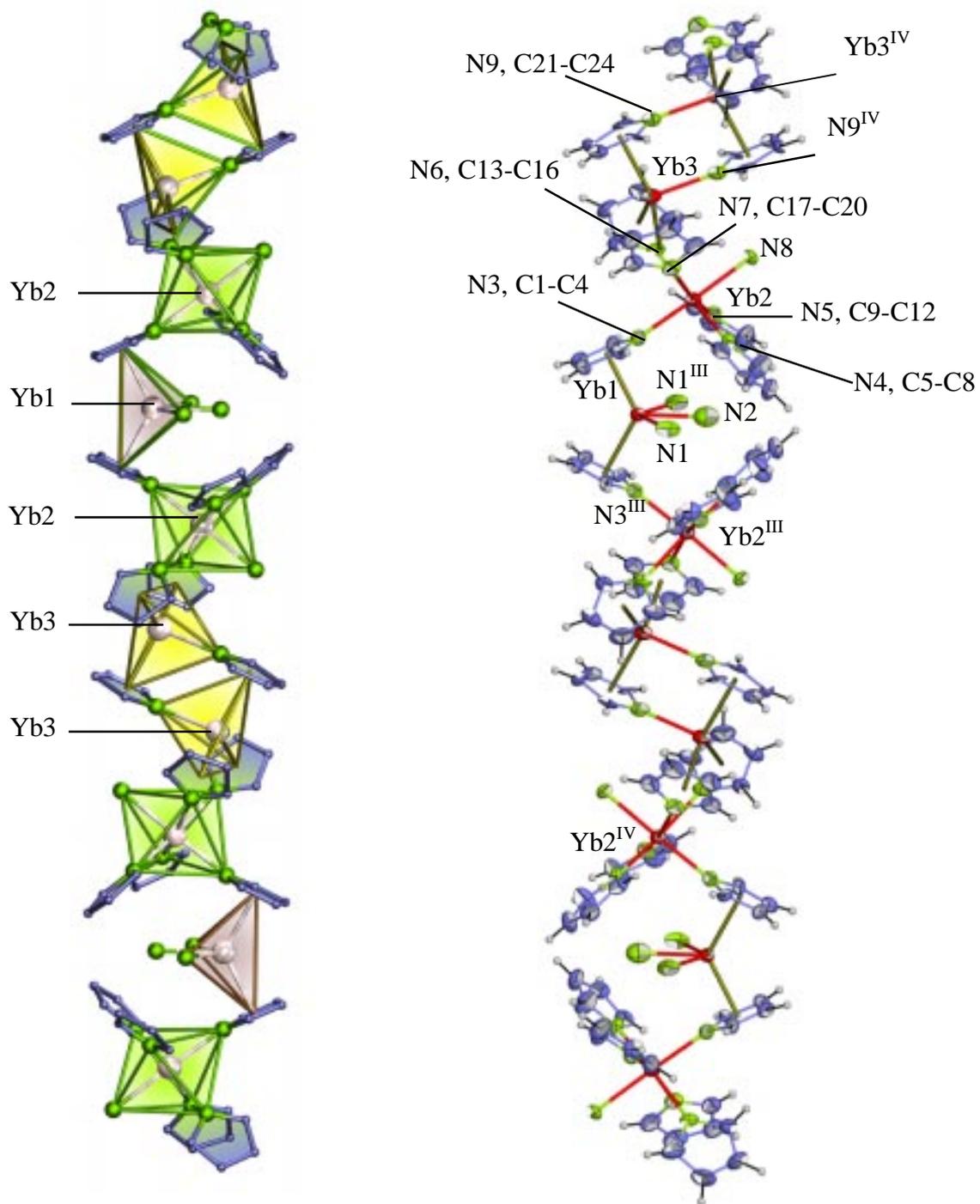


Abbildung 51: Die strangartige Struktur von $1_{\infty}[\text{Yb}_5(\text{Pyr})_{12}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)] \cdot 2\text{PyrH}$ (**12**). Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 35% (rechts) und zeigt die Koordinationspolyeder um die Ytterbium-Atome (links). Die Abfolge der Ytterbium-Atome entlang der Kette entspricht der Sequenz -Yb3-Yb3-Yb2-Yb1-Yb2-, d.h. es folgen zwei kantenverknüpfte Tetraeder, ein Oktaeder, ein „überkapptes“ Tetraeder und ein weiterer Oktaeder aufeinander. Symmetrieoperationen: III: $1-x, y, \frac{1}{2}-z$; IV: $\frac{1}{2}-x, \frac{3}{2}-y, -z$.

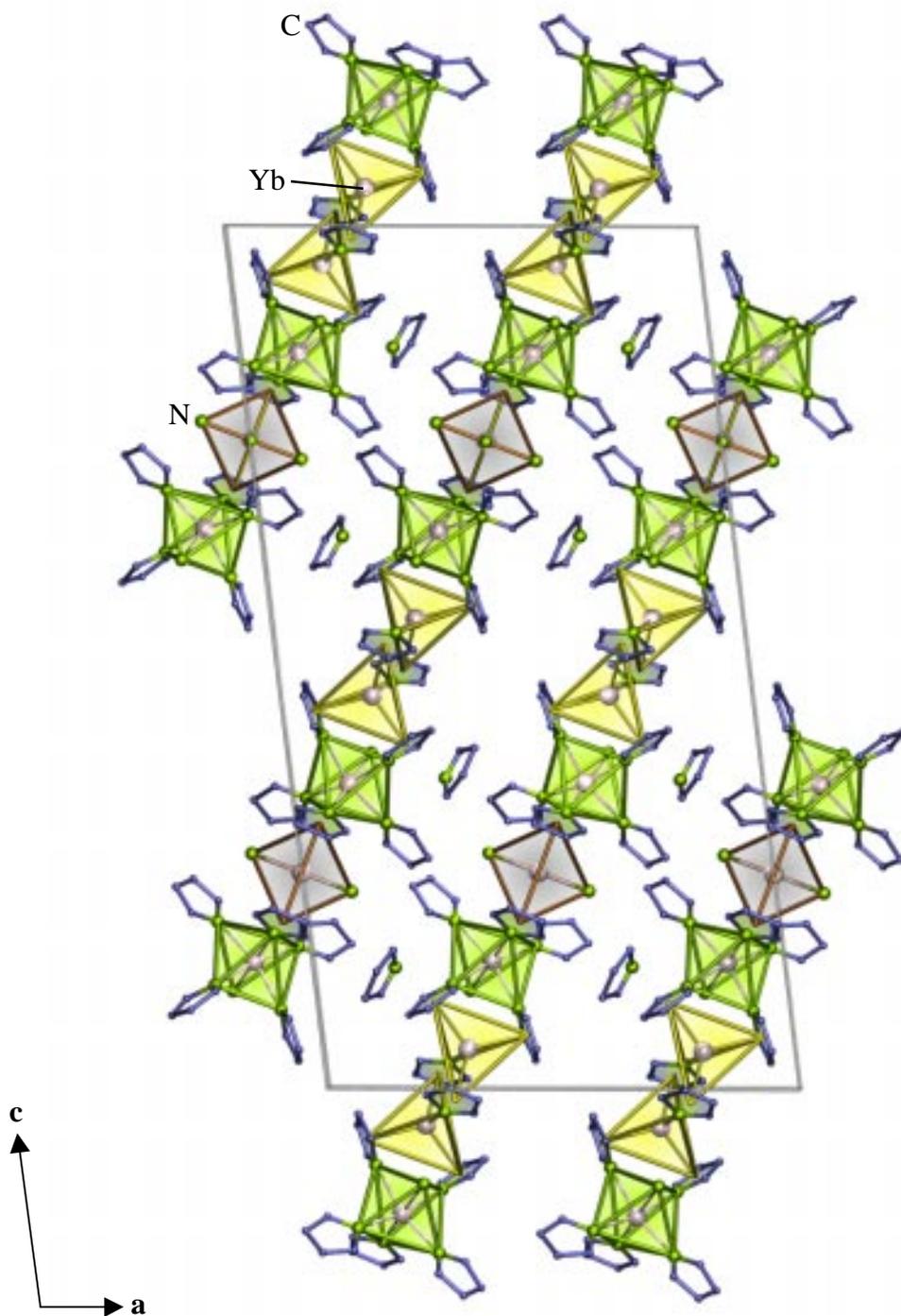


Abbildung 52: Die Kristallstruktur von ${}^1_{\infty}[\text{Yb}_5(\text{Pyr})_{12}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)] \cdot 2\text{PyrH}$ (**12**) mit Blick auf die Ketten und entlang $[010]$. Die zwei Äquivalente Pyrrol liegen zwischen den Strängen und separieren diese.

Die Yb-N- sowie die Yb-Cent-Abstände sind in **12** für die unterschiedlichen Valenzen weit weniger deutlich als in **10**. ${}^1_{\infty}[\text{Yb}_5(\text{Pyr})_{12}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)] \cdot 2\text{PyrH}$ kann als gemischtvalente Verbindung des Typs II [130] eingeordnet werden, wobei eine gewisse Valenzfluktuation möglicherweise für die geringen Unterschiede der interatomaren Abstände verantwortlich ist.

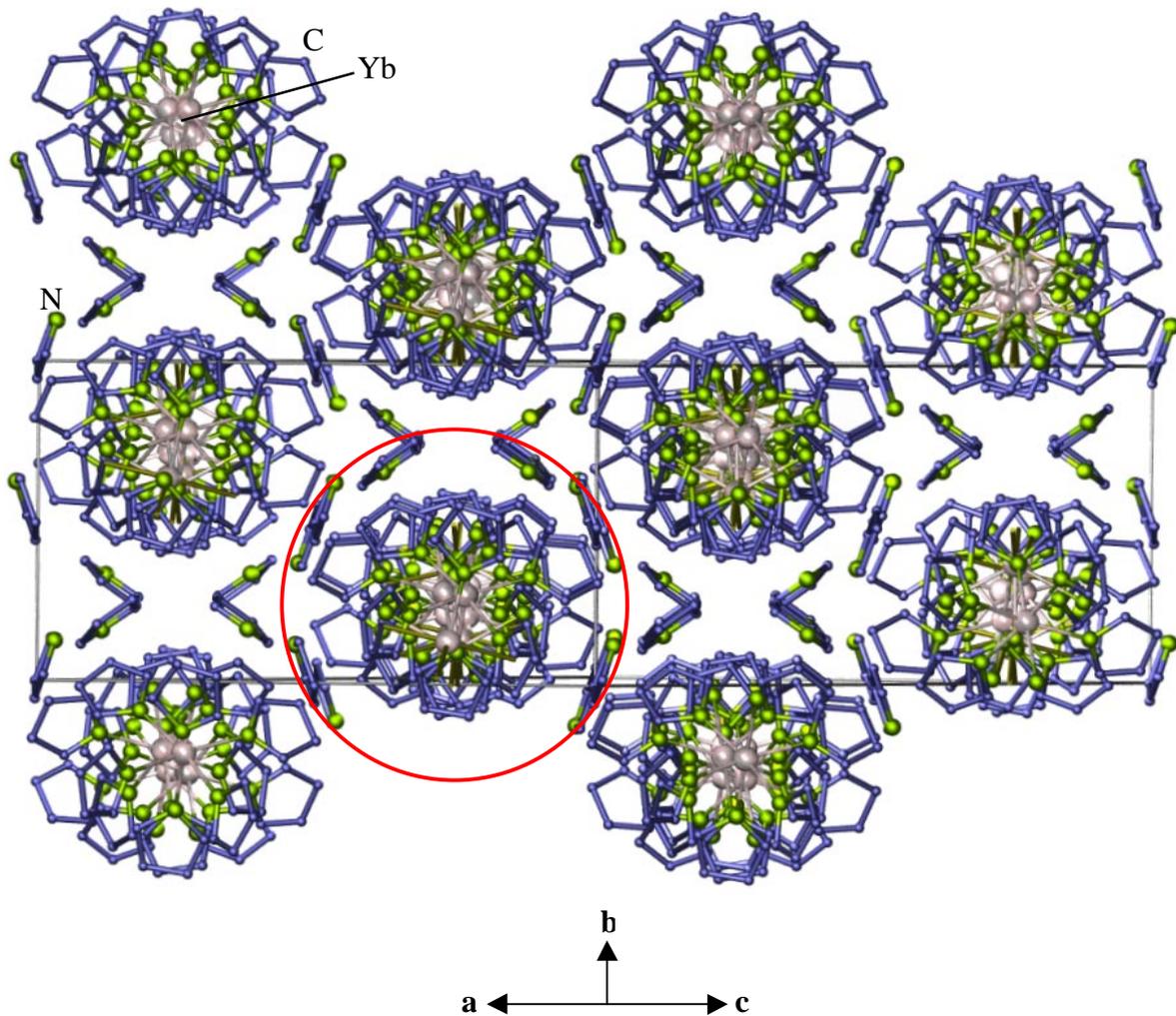


Abbildung 53: Die Kristallstruktur von ${}^1_{\infty}[\text{Yb}_5(\text{Pyr})_{12}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)] \cdot 2\text{PyrH}$ (**12**) mit Blick entlang der Ketten [101]. Die zwei Äquivalente Pyrrol sind röhrenförmig angeordnet und umhüllen so die Stränge, wie durch die rote Ellipse angedeutet.

Tabelle 8 Kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\text{Yb}_2(\text{Pyr})_2(\text{NH}_3)_8][\text{Yb}(\text{Pyr})_5(\text{NH}_3)]$ (**10**), $[\text{Yb}(\text{Pyr})_3(\text{PyrH})_2(\text{NH}_3)_2]$ (**11**) und ${}^1_\infty[\text{Yb}_5(\text{Pyr})_{12}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)] \cdot 2\text{PyrH}$ (**12**). Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{55}\text{N}_{16}\text{Yb}_3$ (10)	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_7\text{Yb}$ (11)	$\text{C}_{56}\text{H}_{72}\text{N}_{19}\text{Yb}_5$ (12)
Gitterkonstanten, (a,b,c) / pm	a = 1287,45(8); b = 1802,2(2); c = 1688,8(1); $\beta = 93,84(1)$	a = 999,96(9); b = 1000,33(9); c = 1839,0(2); $\alpha = 91,94(1)$; $\beta = 104,72(1)$; $\gamma = 118,09(1)$	a = 1934,0(4); b = 1028,8(2); c = 3596,6(7); $\beta = 97,01(3)$
Zellvolumen / 10^6 pm^3	3909,6(5)	1544,1(2)	7103(2)
Z	4	4	4
Molmasse / g mol^{-1}	1135,0	546,29	1876,53
Meßtemperatur / K	170(2)	170(2)	170(2)
Verwendete Röntgenstrahlung		Mo-K α , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$	
Diffraktometer		STOE IPDS II	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $C2/c$	triklin, $P1$	monoklin, $C2/c$
Dichte, berechnet / g cm^{-3}	1,928	2,321	1,755
Absorptionskoeffizient, μ / cm^{-1}	71,6	60,4	65,6
F(000)	1844	1068	3564
Scan-Modus	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ $0 \leq \omega \leq 124^\circ$, $\varphi = 90^\circ$	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ $0 \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 90^\circ$ $0 \leq \omega \leq 116^\circ$, $\varphi = 135^\circ$	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ $0 \leq \omega \leq 64^\circ$, $\varphi = 90^\circ$
Meßbereich / $^\circ$	$3,90 \leq 2\theta \leq 59,29$	$4,70 \leq 2\theta \leq 59,11$	$4,24 \leq 2\theta \leq 50,36$
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17$ $-24 \leq k \leq 25$ $-23 \leq l \leq 20$	$-13 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 13$ $-25 \leq l \leq 25$	$-23 \leq h \leq 23$ $-10 \leq k \leq 12$ $-39 \leq l \leq 42$
Anzahl der Bilder	152	238	122
Detektorabstand / mm;	100;	100;	140;
Belichtungszeit / min	4	5	8
Zahl der gemessenen Reflexe	31646	39124	27220
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_M	5455; 0,293	8329; 0,212	6251; 0,158
Zahl der verfeinerten Parameter;	238;	637;	407;
Verhältnis Reflexe / Parameter	23	13	15
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$;	$R_1^a = 0,054$; 5186	$R_1^a = 0,060$; 6511	$R_1^a = 0,066$; 4083
n für alle Reflexe	$R_1 = 0,057$ $wR_2^b = 0,159$	$R_1 = 0,083$ $wR_2^b = 0,134$	$R_1 = 0,092$ $wR_2^b = 0,146$

$${}^a R_1 = \frac{\sum [|F_o| - |F_c|]}{\sum |F_o|}; \quad {}^b wR_2 = \frac{(\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2)}{(\sum w (F_o^4))^{1/2}} \quad [85].$$

Tabelle 9 Ausgewählte Abstände/pm und Winkel/^o zwischen Atomen von [Yb₂(Pyr)₂(NH₃)₈][Yb(Pyr)₅(NH₃)] **(10)**, [Yb(Pyr)₃(PyrH)₂(NH₃)₂] **(11)**, und ¹_∞[Yb₅(Pyr)₁₂(NH₃)₄(NH₂)]·2PyrH **(12)**. Standardabweichungen in Klammern.

(10)	Abstände	(10)	Abstände	(10)	Winkel
Yb1-N1	230,4(9)	Yb2-N5	283,4(5)	N1-Yb1-N2	94,3(2)
Yb1-N2 ^I	234,9(7)	Yb2-N5 ^{II}	246,7(6)	N2-Yb1-N3	88,5(2)
Yb1-N2	234,9(7)	Yb2-N6	259,0(7)	N3-Yb1-N4	87,2(2)
Yb1-N3	233,8(6)	Yb2-N7	257,9(7)	N5 ^{II} -Yb2-N7	88,8(3)
Yb1-N4	247,9(9)	Yb2-N8	257,9(7)	N5 ^{II} -Yb2-N6	161,8(3)
N1-C1	137,1(9)	Yb2-N9	258,3(8)	N6-Yb2-N7	94,4(3)
N2-C5	137(1)	Yb2-(N5,C11-14) _{av.}	281,4(7)	N6-Yb2-Cent1 [#]	98,1
N3-C12	138,2(9)	Yb2-Cent1 [#]	255,4	N7-Yb2-Cent1 [#]	97,3
Yb2-Yb2 ^{II}	423,70(5)	N5-C11	138(1)	N9-Yb2-Cent1 [#]	173,0
(11)	Abstände	(11)	Abstände	(11)	Winkel
Yb1-N3	229(1)	Yb2-N10	223(1)	N1-Yb1-N2	85,0(4)
Yb1-N4	234,1(9)	Yb2-N9	237(1)	N1-Yb1-N3	172,4(6)
Yb1-N6	237(3)	Yb2-N14	237(2)	N3-Yb1-N5	94,8(5)
Yb1-N5	237(2)	Yb2-N12	240,5(9)	N7-Yb1-N7A	77,8(5)
Yb1-N2	241,3(9)	Yb2-N8	240,6(7)	N8-Yb2-N9	85,2(4)
Yb1-N1	242,8(8)	Yb2-N11	243(2)	N10-Yb2-N11	101,9(8)
Yb1-N7	248(2)	Yb2-N13A	253(2)	N12-Yb2-N14	94,4(7)
Yb1-N3A	249(2)	Yb2-N10A	260(2)	N10A-Yb2-N13	74,6(8)
Yb1-N6A	253(2)	Yb2-N13	261(2)	N9-Yb2-N14	172,8(5)
(12)	Abstände	(12)	Abstände	(12)	Winkel
Yb1-N1	249(2)	Yb3-Cent5 [#]	250,5	N4-Yb2-N8	85,9(6)
Yb1-N1 ^{III}	249(2)	Yb3-(N6,C13-16) _{av.}	281(3)	N7-Yb2-N8	89,7(6)
Yb1-N2	238(3)	Yb3-(N7,C17-20) _{av.}	283(3)	N4-Yb2-N5	101,3(6)
Yb1-Cent2 [#]	248	Yb3-(N9,C21-24) _{av.}	277(3)	N5-Yb2-N6	91,7(6)
Yb1-(N3,C14) _{av.}	275(2)	N1-Yb1-Cent1 [#]	102	N6-Yb2-N7	77,8(6)
Yb2-N3	233(2)	N2-Yb1-Cent1 [#]	117	Cent2 [#] -Yb3-Cent3 [#]	112
Yb2-N4	231(2)	Cent1-Yb1-Cent1 ^{III#}	126	Cent2 [#] -Yb3-Cent4 [#]	120

Fortsetzung Tabelle 9

Yb2-N5	229(2)	N1-Yb1-N1 ^{III}	123(2)	Cent3 [#] -Yb3-Cent4 [#]	118
Yb2-N6	238(2)	N1-Yb1-N2	61,4(7)	Cent2 [#] -Yb3-N9	102
Yb2-N7	236(2)	N3-Yb2-N8	177,9(5)	Cent3 [#] -Yb3-N9	102
Yb2-N8	248(2)	N4-Yb2-N6	165,2(6)	Cent4 [#] -Yb3-N9	99
Yb3-N9 ^{IV}	240(3)	N5-Yb2-N7	169,3(6)		
Yb3-Cent3 [#]	256	N3-Yb2-N5	94,1(5)		
Yb3-Cent4 [#]	258	N3-Yb2-N7	88,4(5)		

Symmetrieoperation I: $1-x, y, \frac{1}{2}-z$.

Symmetrieoperation II: $-x, -y, -z$.

Symmetrieoperation III: $1-x, y, \frac{1}{2}-z$.

Symmetrieoperation IV: $\frac{1}{2}-x, \frac{3}{2}-y, -z$.

[#] Cent1 = Centroid der fünf Atome N4,C13-16; Cent2 = Centroid der fünf Atome N3,C1- 4; Cent3 = Centroid der fünf Atome N6,C13-16; Cent4 = Centroid der fünf Atome N7,C17-20; Cent5 = Centroid der fünf Atome N9,C21-24; av. = mittlerer Abstand der Atome eines π -gebundenen Rings zum Yb-Atom.

4.1.3.4 Kristallstruktur von ¹. $[\text{Eu}_2(\text{Pyr})_4(\text{PyrH})_2(\text{NH}_3)] \cdot \text{PyrH}$ (**13**)

¹. $[\text{Eu}_2(\text{Pyr})_4(\text{PyrH})_2(\text{NH}_3)] \cdot \text{PyrH}$ (**13**) zeigt ebenfalls eine strangartige Struktur. Die Stränge sind aus zwei unterschiedlichen Baueinheiten um die zwei kristallographisch unterschiedlichen Europium-Atome aufgebaut.

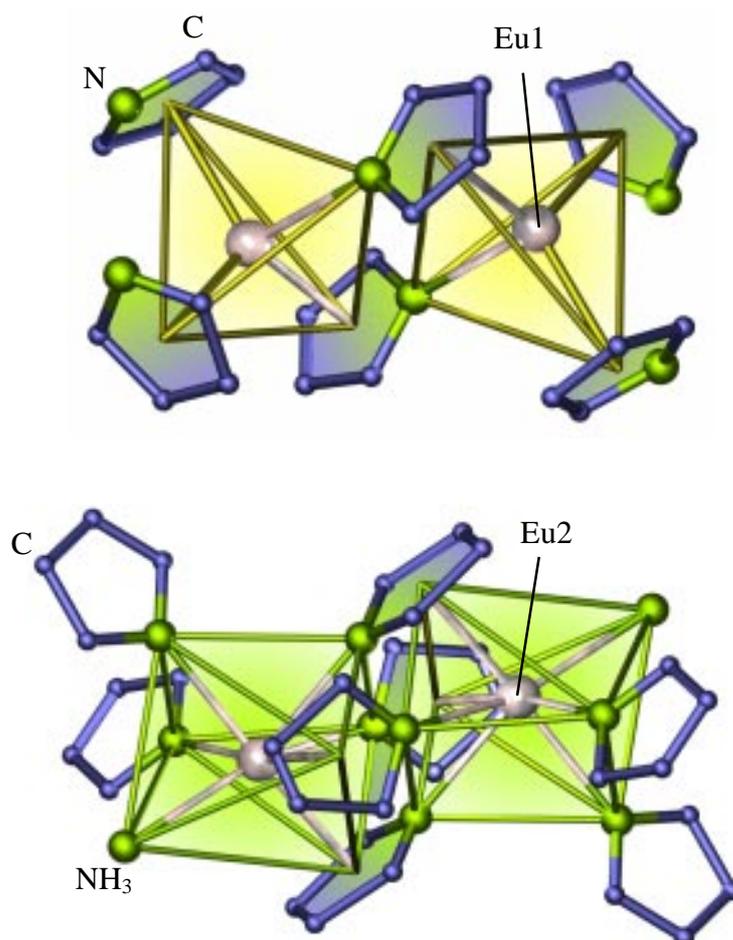


Abbildung 54: Die Koordinationsphären um Eu1 (oben) und Eu2 (unten) in den unterschiedlichen dimeren Einheiten $[\text{Eu}_2(\eta^5\text{-Pyr})_{4/2}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^5\text{-Pyr})_2]$ und $[\text{Eu}_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^5\text{-Pyr})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^5\text{-PyrH})_2(\mu_1\text{-Pyr})_{4/2}(\text{NH}_3)_2]$ von ¹. $[\text{Eu}_2(\text{Pyr})_4(\text{PyrH})_2(\text{NH}_3)] \cdot \text{PyrH}$ (**13**). Eu1 (oben) ist von drei $\eta^5\text{-}\pi$ -gebundenen Pyrrolatringen und einem σ -gebundenen Stickstoffatom eines Pyrrolattrings verzerrt tetraedrisch koordiniert. Eu2 ist von einem NH_3 -Molekül, μ_1 -verbrückenden und $\eta^5\text{-}\pi$ -koordinierenden Pyrrol-Molekülen und Pyrrolat-Anionen, die zu Dimeren verknüpfen, umgeben. Die Polyeder-Kanten stellen keine Bindungen dar. In dieser und den folgenden Abbildungen sind die Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Eu1 ist wie Yb3 in $^1_\infty[\text{Yb}_5(\text{Pyr})_{12}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)] \cdot 2\text{PyrH}$ verzerrt tetraedrisch durch vier Pyrrolat-Anionen umgeben, von denen drei das Eu-Atom über $\eta^5-\pi$ -Wechselwirkungen und der vierte Ligand über sein $\mu_1-\sigma$ -gebundenes Stickstoffatom koordiniert. Zwei dieser tetraedrischen Einheiten sind wie in den Verbindungen **10** und **12** über eine Kante verknüpft (siehe Abbildung 54). Die Winkel Cent-Eu1-Cent und N(Pyr)-Eu1-Cent in dieser Einheit betragen 118° , 115° und 101° , vergleichbar mit den Winkeln der Baueinheiten in **10** und **12** und in vergleichbaren Verbindungen [21, 125, 126, 15]. Die Pyrrolat-Anionen, die über $\eta^5-\pi$ -Wechselwirkungen koordinieren, verknüpfen über ihre Stickstoffatome weiter an Eu2, vergleichbar mit **12** und $[(\text{Me}_2\text{Pyr})_3\text{Sm}(\mu\text{-Cl})(\text{Li}(\text{thf})_2)_2]$ [125]. Der Eu-N-Abstand beträgt 262,0(9) pm, die Abstände zu den Zentren der koordinierenden π -Systeme Eu-Cent reichen von 262 bis 266 pm.

Die Koordination von Eu2 ist hingegen mit keiner bisher beobachteten vergleichbar [21, 125-127]. Eu2 ist von fünf Stickstoffatomen, die von einem Ammoniak-Molekül und je zwei Pyrrolat-Anionen und Pyrrol-Molekülen stammen, und zwei π -Systemen eines weiteren Pyrrolattrings sowie eines Pyrrol-Moleküls umgeben. Auch auf diese Einheit folgt wiederum entsprechend der Symmetrie in der Kette ein symmetrieäquivalentes Europium-Atom, d.h. auch hier läßt sich eine dimere Einheit formulieren. Die Eu-Atome in diesem Dimer werden über zwei Pyrrolatringe und zwei Pyrrol-Moleküle, die $\eta^5-\pi$ -Wechselwirkungen sowie zwei $\mu_1-\sigma$ -Bindungen aufweisen, verknüpft. Das sich ergebende Polyeder um die Eu-Zentren kann als stark verzerrtes, überkapptes, trigonales Prisma gedeutet werden (siehe Abbildung 54). Die Eu-N-Abstände für Eu2 in **13** betragen 263(2) pm und 264,1(7) pm, wohingegen die Eu-Cent Abstände von 258 bis 266 pm reichen. Die Pyrrol-Moleküle und Pyrrolatringe, die zwei Eu2-Atome verbrücken, sind kristallographisch nicht zu unterscheiden, so daß höhere Standardabweichungen für die Gruppen resultieren. Die interatomaren Abstände sind gut mit anderen Amidinen, die koordinierende Ringsysteme enthalten, vergleichbar, wie z.B. dem zweiwertigen 1 . $[\text{Eu}_2(\text{Cbz})_4]$ [39] mit Eu-N-Abständen 1 von 251,7 bis 267,8 pm und einem Eu-Cent-Abstand von 267 pm sowie 1 . $[\text{Eu}_2(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$ (Pz = Pyrazolat, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2^-$ PzH = Pyrazol, $\text{C}_3\text{H}_3\text{NNH}$) [42] mit 265 – 263 pm für die entsprechenden Eu-N-Abstände und 275 – 276 pm für die Eu-Cent-Abstände. 1 . $[\text{Eu}_2(\text{Pyr})_4(\text{PyrH})_2(\text{NH}_3)] \cdot \text{PyrH}$ (**13**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$, so daß die Sequenz -Eu1-Eu1-Eu2-Eu2- resultiert, in der die dimeren Einheiten entlang der Kette alternieren (siehe Abbildung 55) und die Stränge entlang der kristallographischen c-Achse laufen. Das nicht koordinierende Äquivalent Pyrrol liegt in Tunneln zwischen den Strängen (siehe Abbildung 56). Es ist dabei in zwei unterschiedlichen Positionen im Verhältnis 1:1 fehlgeordnet.

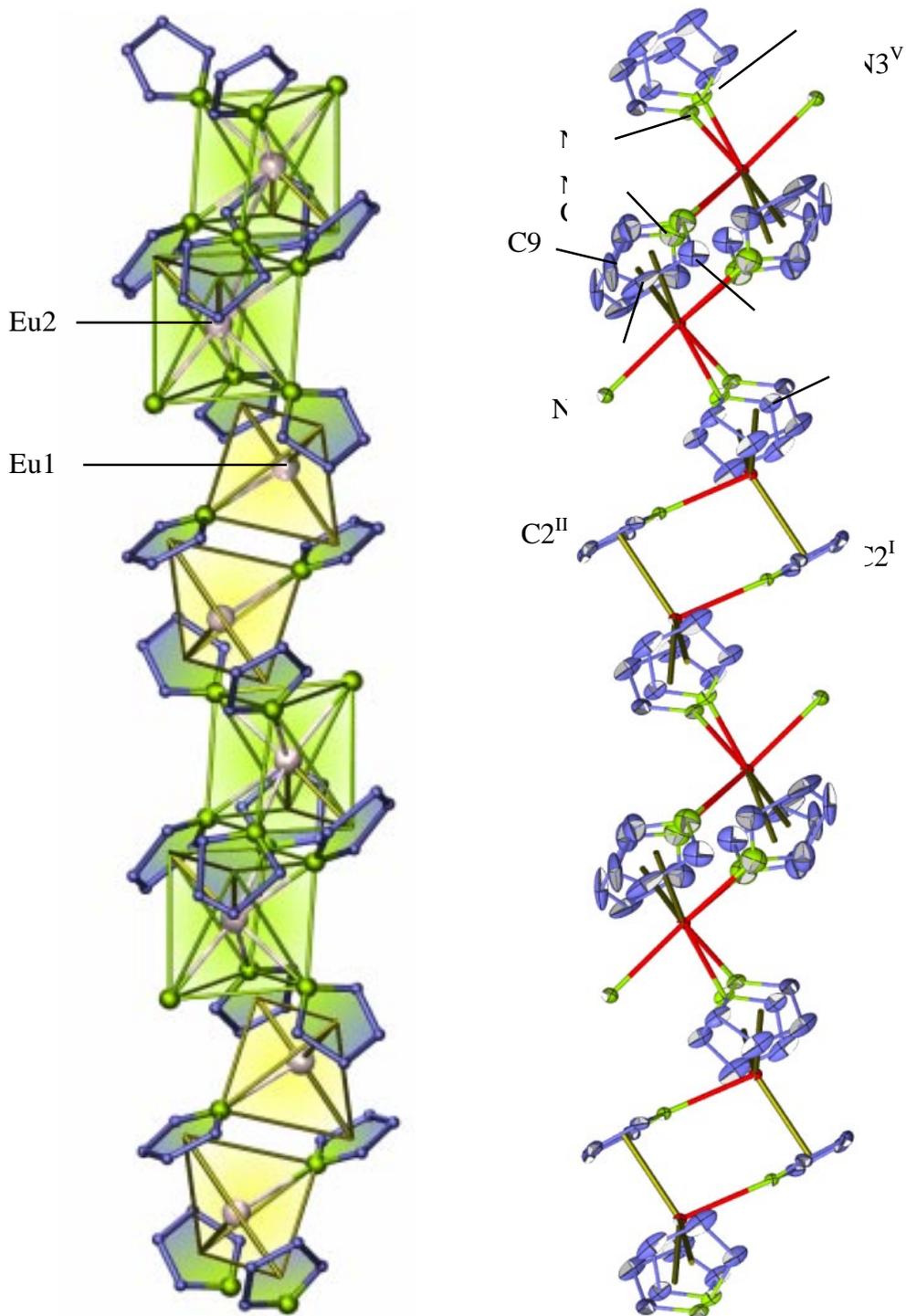


Abbildung 55: Ketten in ¹. $[\text{Eu}_2(\text{Pyr})_4(\text{PyrH})_2(\text{NH}_3)] \cdot \text{PyrH}$ (**13**). Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 35% (rechts) und zeigt die Koordinationspolyeder um die Europium-Atome (links). Die Abfolge der Europium-Atome entlang der Kette entspricht der Sequenz -Eu2-Eu2-Eu1-Eu1-Eu2-Eu2-, d.h. zwei Oktaeder und zwei kantenverknüpfte Tetraeder folgen jeweils aufeinander. Symmetrieeoperationen: I: 1-x, -y, -z; II: 1-x, y, -z; III: x, -y, -z; IV: 1-x, -y, 1-z; V: 1-x, y, 1-z.

In 1 . $[\text{Eu}_2(\text{Pyr})_4(\text{PyrH})_2(\text{NH}_3)] \cdot \text{PyrH}$ (**13**) koordinieren im Gegensatz zu $^1_\infty[\text{Yb}_5(\text{Pyr})_{12}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)] \cdot 2\text{PyrH}$ (**12**) alle Pyrrol- und Pyrrolat-Gruppen über η^5 - π -Wechselwirkungen. Dieser im Vergleich zu **12** höhere Grad der Absättigung durch den Heterozyklus verringert die Anzahl der zur Koordination benötigten Ammoniak-Moleküle. Die Abbildungen 56 und 57 geben die Kristallstruktur von 1 . $[\text{Eu}_2(\text{Pyr})_4(\text{PyrH})_2(\text{NH}_3)] \cdot \text{PyrH}$ (**13**) wider.

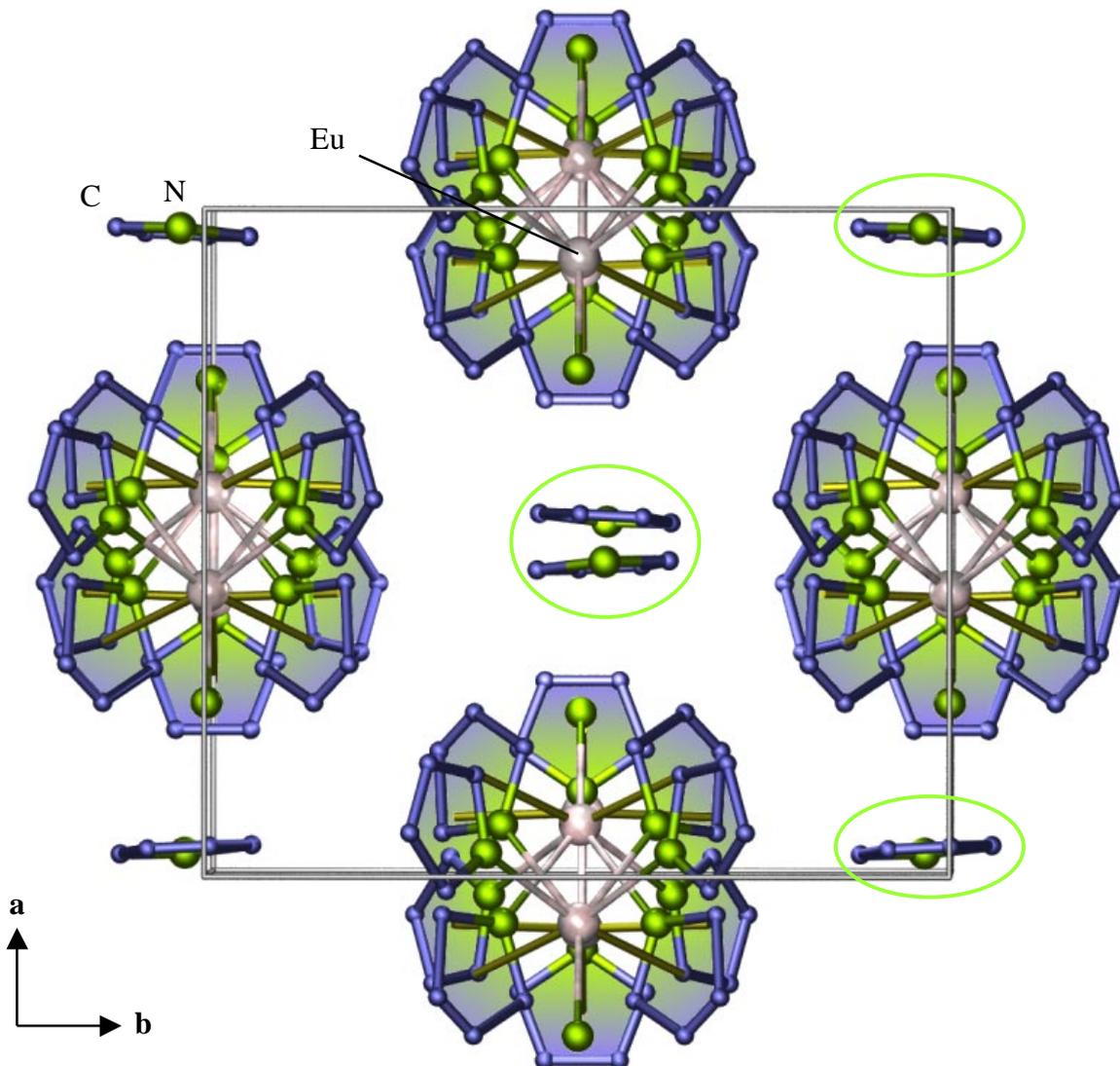


Abbildung 56: Kristallstruktur von 1 . $[\text{Eu}_2(\text{Pyr})_4(\text{PyrH})_2(\text{NH}_3)] \cdot \text{PyrH}$ (**13**) mit Blick entlang der Ketten, $[00-1]$. Die π -Wechselwirkungen sind farblich hervorgehoben. Nicht koordinierende Pyrrol-Moleküle liegen in Tunneln zwischen den polymeren Strängen. In dieser und der folgenden Abbildung ist je nur eine der fehlgeordneten Positionen gezeigt.

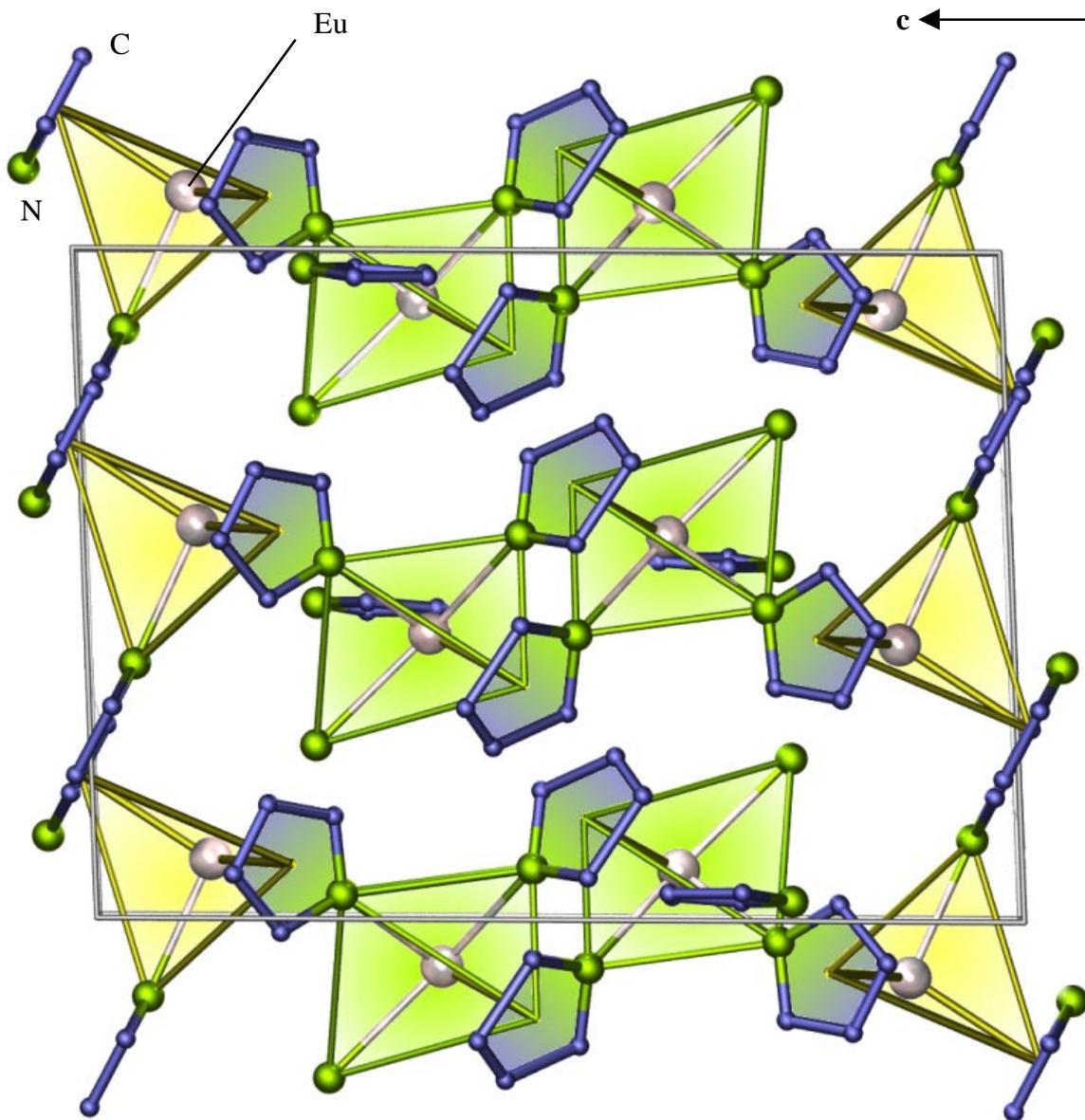


Abbildung 57: Kristallstruktur von 1 . $[\text{Eu}_2(\text{Pyr})_4(\text{PyrH})_2(\text{NH}_3)] \cdot \text{PyrH}$ (**13**) mit Blick auf die Ketten, [0-10]. Die Koordinationspolyeder und die π -Wechselwirkungen sind farblich hervorgehoben.

Tabelle 10 Kristallographische Daten und Angaben zu der Strukturbestimmung von ¹. [Eu₂(Pyr)₄(PyrH)₂(NH₃)]·PyrH (**13**). Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	C ₂₈ H ₃₄ N ₈ Eu ₂
Gitterkonstanten, (a,b,c) / pm	a = 1156,3(3); b = 1278,9(3); c = 1585,5(4); β = 92,41(3)
Winkel / °	
Zellvolumen / 10 ⁶ pm ³	2342,5(8)
Z	4
Meßtemperatur / K	150(2)
Molmasse / gmol ⁻¹	786,56
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-Kα, λ = 71,07 pm
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/m
Dichte, berechnet	2,230
Absorptionskoeffizient, μ / cm ⁻¹	53,5
F(000)	1536
Scan-Modus	0 ≤ ω ≤ 180°, φ = 0° 0 ≤ ω ≤ 60°, φ = 90°
Meßbereich / °	4,78 ≤ 2θ ≤ 54,54
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 16 -20 ≤ l ≤ 20
Anzahl der Bilder	120
Detektorabstand / mm; Belichtungszeit / min	120; 7
Zahl der gemessenen Reflexe	12147
Zahl der unabhängigen Reflexe; R _M	2706; 0,0682
Zahl der verfeinerten Parameter; Verhältnis	175;
Reflexe / Parameter	15
Gütefaktoren für n Reflexe	
mit F _o > 4σ(F _o); n	R ₁ ^a = 0,041; 2706
für alle Reflexe	R ₁ = 0,048 wR ₂ ^b = 0,115
Max./min. Restelektronendichte / (e/pm * 10 ⁶)	+0,988, -2,212

$$^a R_1 = \sum [|F_o| - |F_c|] / \sum [|F_o|]; \quad ^b wR_2 = (\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_o^4))^{1/2} \quad [85].$$

Tabelle 11 Ausgewählte Abstände/pm und Winkel/° zwischen Atomen von ¹. [Eu₂(Pyr)₄(PyrH)₂(NH₃)]·PyrH (**13**). Standardabweichungen in Klammern.

Abstände/pm		Winkel / °	
Eu1-N1	262,1(9)	N1-Eu1-Cent1	99,4
Eu1-N1 ^I	281,8(8)	N1-Eu1-Cent2	100,9
Eu1-N2	282,4(6)	Cent1-Eu1-Cent2	117,6
Eu1-Cent1 ^a	266	Cent2-Eu1-Cent2 ^e	115,3
Eu1-Cent2 ^b	262	N2-Eu2-N3	82,1(3)
Eu1-(C,N) _{π,av.} ^c	291,1(8)	N2-Eu2-Cent3	171,1
Eu2-N4 ^{IV}	263(2)	N2-Eu2-Cent3 ^f	104,0
Eu2-N2	264,1(7)	N3-Eu2-Cent3 ^f	102,0
Eu2-N3	273(1)	N3-Eu2-N4 ^{IV}	150,0(3)
Eu2-Cent3 ^d	258	N2-Eu2-N2 ^{III}	73,9(3)
Eu2-(C,N) _{π,av.} ^d	286(2)	N2-Eu2-N4 ^{IV}	77,5(3)
Eu1-Eu2	438,6(1)	N4 ^{IV} -Eu2-N4 ^V	59,7(6)
Eu1-Eu1 ^{II}	433,3(1)		
Eu2-Eu2 ^V	438,9(1)		

Symmetrieoperation I: 1-x, -y, -z.

Symmetrieoperation II: 1-x, y, -z.

Symmetrieoperation III: x, -y, -z.

Symmetrieoperation IV: 1-x, -y, 1-z.

Symmetrieoperation V: 1-x, y, 1-z.

Cent1 = Centroid der fünf Atome N1^{II}, C1^{I,II}, C2^{I,II}; ^b Cent2 = Centroid der fünf Atome N2, C3-C6; ^{av.}^c = mittlerer Abstand der Atome N1^{II}, C1^{I,II}, C2^{I,II}, N2, C3-C6 zu Eu1; ^d Cent3 = Centroid der fünf Atome N4, C7-C10; ^e Cent2 = Centroid der fünf Atome N2^{III}, C3^{III}-C6^{III}; ^f Cent3 = Centroid der fünf Atome N4^{III}, C7^{III}-C10^{III}.

4.1.3.5 Thermischer Abbau von ¹. [Eu₂(Pyr)₄(PyrH)₂(NH₃)]·PyrH (**13**)

Der thermische Abbau von ¹. [Eu₂(Pyr)₄(PyrH)₂(NH₃)]·PyrH (**13**) wurde mittels simultaner DTA/TG-Analyse mit einer konstanten Heizrate von 10⁰C/min in einem Ar-Strom von 60 ml/min anhand 24,8 mg des „Bulk-Produktes“ untersucht.

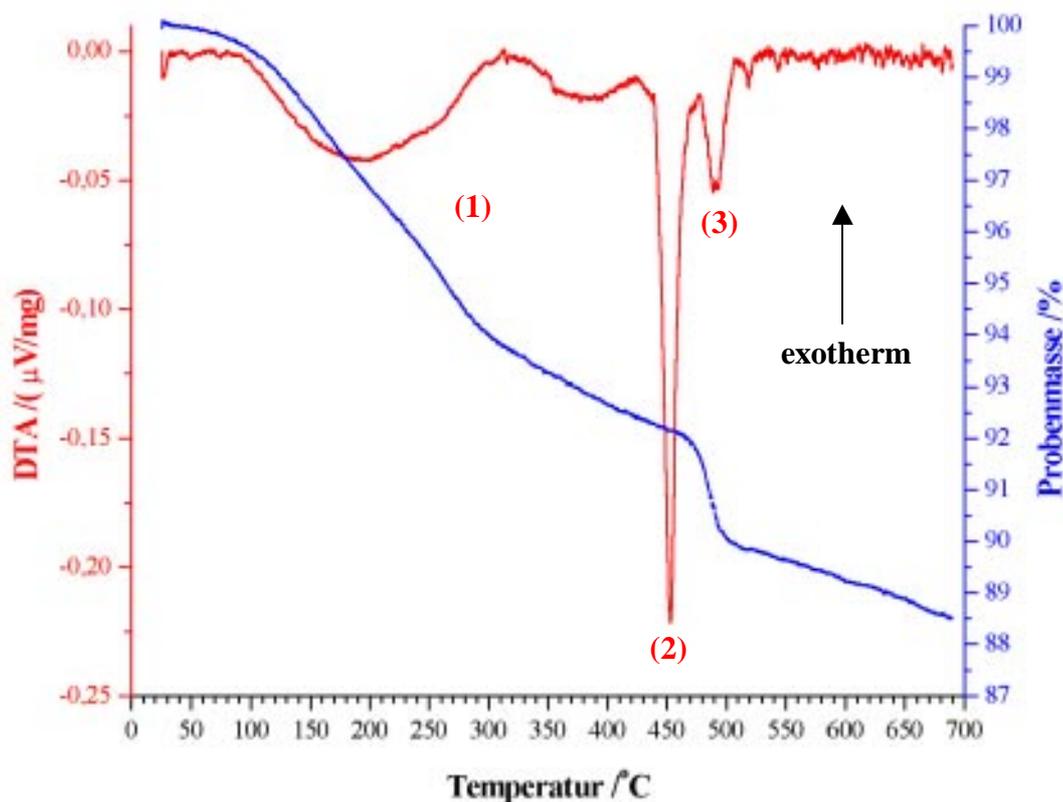


Abbildung 58: Simultane DTA/TG-Untersuchung von 24,8 mg ¹. [Eu₂(Pyr)₄(PyrH)₂(NH₃)]·PyrH (**13**) im Bereich von 20 bis 700⁰C mit einer konstanten Heizrate von 10⁰C/min in einem Ar-Strom von 60 ml/min.

Der thermische Abbau von **13** zeigt drei endotherme Signale. Zunächst ist zu beobachten wie im Bereich von 90-350⁰C das Äquivalent unreaktierten, eingelagerten Pyrrols über einen sehr breiten Bereich abgegeben wird (beobachteter Massenverlust: 7,8%; berechnet 8,0%). Es läßt sich eine Verbindung der Formel „¹. [Eu₂(Pyr)₄(PyrH)₂(NH₃)]“ formulieren, allerdings ist dies bislang nicht mittels anderer Methoden belegt. Bei 445⁰C beobachtet man ein scharfes, endothermes Signal ohne deutlichen Massenverlust, welches als Schmelzpunkt von „¹. [Eu₂(Pyr)₄(PyrH)₂(NH₃)]“ zu deuten ist, bevor sich die Substanz dann bei 475⁰C mit einem Massenverlust von 2,3% zersetzt. Dies entspricht dem Verlust eines Ammoniak-Moleküls,

d.h. der Verlust des einen Äquivalentes Ammoniak in der polymeren Kettstruktur führt gleichsam zu deren Zersetzung. Der polymere Festkörper zeigt also eine hohe Zersetzungstemperatur, was sich mit den Ergebnissen des thermischen Abbaus anderer SE-N-Polymere wie ¹. [Ho(Pz)₃(PzH)₃] (siehe Abschnitt 3.1), ¹. [SE₂(Cbz)₄], Ln = Eu, Yb [39] oder ¹. [Sm₂(Cbz)₅]-CbzH [48] deckt. Dieser letzte Zersetzungsschritt ist ebenfalls endotherm und ergibt ein röntgenamorphes schwarzes Pulver, was auf einen Bruch der C-C- und C-N-Bindungen hindeutet.

4.1.3.6 Spektroskopische Untersuchungen

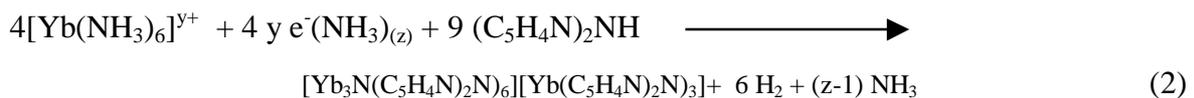
13 und ein Gemenge von **10** und **12** wurden mittels IR- und Raman-Spektroskopie untersucht. Der Vergleich der Spektren mit jenen des Liganden Pyrrol zeigt sowohl Banden, die Pyrrol, als auch Banden, die den koordinierenden Ammoniak-Molekülen sowie der Amidgruppe (NH₂⁻) zugeordnet werden können (**10** + **12**, MIR: 3544, 1632 cm⁻¹; **13**, MIR: 3405; Raman: 3075 cm⁻¹). Die Schwingungsbanden liegen entweder an identischen Positionen (PyrH, MIR: ν(CH) 3135, ν(CC,CN) 1570, 1530, 1385, δ(CH) 1074, 1048, 1014, 894 cm⁻¹) oder zeigen eine Verschiebung von einigen Wellenzahlen (PyrH, MIR: ν(NH) 3410, 2940, ν(CC,CN) 1468, 1418, π(CH) 733, 560 cm⁻¹) [78], was auf die Koordination der Yb-Atome durch die Pyrrol-Moleküle und die Pyrrolat-Gruppen zurückzuführen ist (**10** + **12**, MIR: ν(NH) 3411, 2925, ν(CC,CN) 1450, 1406, δ(CH) 1078, 1049, 1017, π(CH) 744 cm⁻¹; **13**, MIR: ν(CH) 3088, 3060, ν(CC,CN) 1444, 1364, 1204, 1139, δ(CH) 1090, 1021, π(CH) 781, 763; Raman: ν(CH) 3075, ν(CC,CN) 1443, 1363, 1138, 1088, δ(CH) 1021, π(CH) 780 cm⁻¹). Dies entspricht vergleichbaren Untersuchungen an anderen homoleptischen SE-Verbindungen (siehe Abschnitt 6). Das FIR-Spektrum des Gemenges von **10** und **12** zeigt wenige, schwache, breite Banden, die nicht dem Liganden zuzuordnen sind. Diese repräsentieren die Yb-π(Pyr)- sowie Yb-N-Streckschwingungen in **10** + **12** (FIR: 280, 175 cm⁻¹) und Eu-π(Pyr)- sowie Eu-N-Streckschwingungen in **13** (FIR: 284, 215; Raman: 215, 186, 182 cm⁻¹). Die Bandenlagen für das Gemenge aus **10** + **12**, sowie für **13** sind kaum mit jenen anderer Verbindungen vergleichbar, da die Selten-Erd-Elemente andere, neue Koordinationssphären aufweisen. In den Verbindungen ¹. [Yb₂(Cbz)₄] [39] und ¹. [Eu(Pz)₂(PzH)₂] [42], in deren Strukturen die zweiwertigen SE-Atome sowohl von Stickstoffatomen als auch π-Systemen koordiniert sind, liegen die SE-π(Ring)- sowie SE-N-Streckschwingungen zwar in ähnlichen Bereichen (¹. [Yb₂(Cbz)₄], FIR: 281, 230, 172, 155 cm⁻¹ [39]; ¹. [Eu(Pz)₂(PzH)₂], FIR: 220, 196, 168

cm⁻¹; Raman: 196, 165 cm⁻¹ [42]), doch lassen sie aufgrund der unterschiedlichen Koordinationspartner (unterschiedliche Anzahl an η^5 - oder η^6 -koordinierenden Ringsystemen, Pyrazol-Moleküle anstelle von NH₃-Molekülen, keine NH₂⁻-Gruppen) und unterschiedlicher Koordinationszahlen keinen wirklichen Vergleich zu. Die Deutung bzw. Einordnung der Bandenlagen eines Gemenges ist ohnehin schwierig und hier, im Hinblick auf die unterschiedlichen Baueinheiten der einzelnen Verbindungen **10** und **12**, unmöglich. In Abschnitt 6 werden die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen noch einmal etwas eingehender diskutiert.

4.2 Tieftemperatur-Oxidationen mit 2,2-Dipyridylamin

4.2.1 Einleitung

Die Hochtemperatur-Oxidationen von Selten-Erd-Elementen mit 2,2'-Dipyridylamin (DpaH = Dipyridylamin, $(C_5H_4N)_2NH$, Dpa = Dipyridylamid, $(C_5H_4N)_2N^-$) führten, mit Ausnahme von Lanthan, zu isotypen Verbindungen der Formel $[SE(N(C_5H_4N)_2)_3]_2$ (siehe Abschnitt 3.2). Wie das vorangegangene Kapitel jedoch zeigt, kann die Tieftemperatur-Oxidation in flüssigem Ammoniak einen Weg zu neuen, andersartigen Verbindungen eröffnen. Dementsprechend führte die Tieftemperatur-Oxidation von Ytterbium-Metall mit 2,2'-Dipyridylamin in Ammoniak zu einem neuartigen Dipyridylamid des Ytterbiums:



$[Yb_3N(Dpa)_6][Yb(Dpa)_3]$ (**14**) (Dpa = Dipyridylamid-Anion, $(C_5H_4N)_2N^-$) ist aus zwei unterschiedlichen, ungeladenen, molekularen Baueinheiten aufgebaut. Im Gegensatz zur reinen Schmelzreaktion, der Hochtemperaturoxidation, entstand auf diesem Wege unter Einbau von Nitrid-Ionen, einem Ammonolyseprodukt von NH_3 , eine von einem Stickstoffatom zentrierte Yb_3N -Einheit. Es eröffnen sich auf diesem Wege folglich Möglichkeiten, molekulare Nitride der Selten-Erd-Elemente zu erhalten, die von verschiedenen Amid-Liganden eingehüllt werden können und sich somit Nitrid-Amide ergeben. Die Ammonolyse ist bei höher geladenen Kationen im Vergleich zu den Alkali-Ionen bevorzugt [66], konnte aber zuvor nicht bis hin zum Nitrid-Ion beobachtet werden. Stickstoffzentrierte Selten-Erd-Verbindungen finden sich, soweit zuvor bekannt, nur in der Festkörperchemie, wie in Nitriden metallreicher Selten-Erd-Halogenide [136], in denen die Nitridionen bis auf wenige oktaedrische Ausnahmen [5] zumeist tetraedrisch von Selten-Erd-Ionen umgeben sind [6, 7]. Trigonal koordinierte Nitridionen findet man hingegen nur in einem Beispiel, $Ce_{15}N_7I_{24}$ [137]. In der Koordinationschemie waren bislang weder molekulare Nitride noch ein entsprechendes SE_3N -Beispiel bekannt.

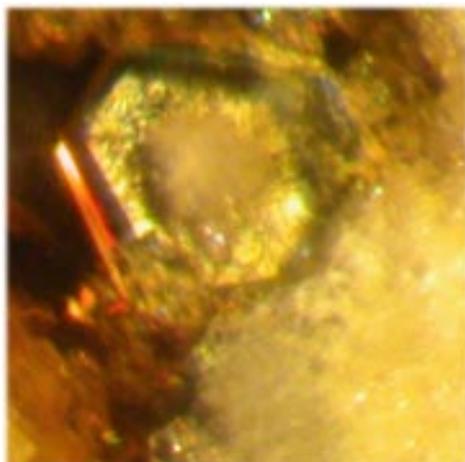


Abbildung 59: Mikroskopische Aufnahme (Vergrößerung: 40x) eines Kristalls von $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6][\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$.

4.2.2 Experimentelles

$[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6][\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$ wird aus einer Kombination einer Tieftemperaturoxidation von Ytterbium-Metall mit 2,2'-Dipyridylamin in flüssigem Ammoniak und einem anschließenden Temperprogramm in einer evakuierten Duranglasampulle bei erhöhten Temperaturen erhalten. Die Bildung des Elektrids ist nur eine Zwischenstufe, auf die die Reaktion mit dem Amin unter Bildung von Wasserstoff folgt. Dieser Schritt ist mit einer Farbveränderung der dunkelblauen Elektrid-Lösung nach grün bis gelb verbunden. Es ist bislang ungeklärt, ob das kristalline Produkt, welches aus dem Tempersschritt erhalten wird, auch das Produkt ist, das in der Reaktion mit Ammoniak gebildet wurde. Es ist sehr wahrscheinlich, daß auch homoleptische Ytterbium-Ammoniak-Komplexe gebildet werden, welche sich möglicherweise unter Abdampfen des Ammoniaks, d.h. koordinierender sowie nicht koordinierender Solvat-Moleküle, oder im folgendem Tempersschritt zersetzen. Zu erwarten ist allerdings, daß zumindest die durch das Nitrid zentrierte Einheit aus der Tieftemperatur-Oxidation stammt, obgleich Kristalle einer Verbindung, die diese Struktureinheit aufweist, erst im anschließenden Tempersschritt zu erhalten waren.

$[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6][\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$ (**14**):

Yb (1 mmol = 173 mg) und 2,2'-Dipyridylamin (3 mmol = 514 mg) wurden in eine Duranglasampulle eingefüllt, etwa 6 ml NH_3 einkondensiert und mit flüssigem Stickstoff

ausgefroren. Langsames Erwärmen über -78°C ergab zunächst Blaufärbung der sich bildenden NH_3 -Lösung, bevor diese Farbe bei etwa -50°C über grün in gelb überging und ein gelber Feststoff ausfiel. Vertreiben des Restammoniaks als Gas ergab ein weitgehend homogen wirkendes, gelbes Pulver. Das Reaktionsgemenge wurde in der Ampulle eingeschlossen und im überschüssigen 2,2'-Dipyridylamin bei 115°C über 504 h aufgeschmolzen. Anschließend wurde über 450 h auf 70°C und in weiteren 40 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Es entstand ein gelbes Produkt, welches kristallin und transparent war und sich als $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6][\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$ erwies. Die Verbindung ist stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich selbst im Handschuhkasten oder einer Schlenk-Apparatur ohne NH_3 -Druck in wenigen Tagen.

Analyse: $\text{C}_{90}\text{H}_{72}\text{N}_{28}\text{Yb}_4$ ($M = 2237,9 \text{ g mol}^{-1}$): C 47,8 (berechnet 48,30), H 3,5 (3,24), N 18,0 (17,52) %.

MIR (KBr): (3019 m, 2944 m, 2823 m, 1593 s, 1555 m, 1462 vs, 1429 vs, 1375 m, 1342 s, 1313 m, 1299 m, 1285 m, 1235 m, 1153 s, 1107 m, 1052 w, 1042 w, 1000 s, 938 m, 912 m, 828 m, 769 vs, 734 s, 692 m) cm^{-1} .

FIR (PE): (541 vssh, 531 s, 514 w, 503 m, 409 vs, 353 w, 341 m, 288 w, 268 m, 262 msh, 231 vw, 205 vs, 191 vs, 176 w, 161 m, 147 w, 135 vw, 82 w, 68 m, 52s) cm^{-1} .

Vor der Datensammlung wurden fünf Kristalle von $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6][\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$ (**14**) auf einem IPDS-II-Diffraktometer zur Bestimmung der Kristallgüte untersucht. Es wurde ein Kristall der Abmessungen (0,2 x 0,1 x 0,1) mm^3 für die Einkristallstrukturanalyse ausgewählt, und die Datensammlung bei 170 K durchgeführt.

Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden [84], die Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate [85] für alle unabhängigen Reflexe gegen $|F^2|$. Die Behandlung der Wasserstoffatome erfolgte in vorgegebenen Positionen mit dem 1,2-fachen isotropen Auslenkungsparameter der benachbarten C-Atome (AFIX 43). Die Atome der Liganden der monomeren $[\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$ -Einheiten nehmen je zwei fehlgeordnete Positionen ein, die aufgrund ihrer Durchdringung eine Verfeinerung mit Hilfe des „rigid-bond“-Modells notwendig machten [85]. Alle Atompositionen wurden anisotrop verfeinert. Da $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6][\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$ eine pseudo-hexagonale Metrik aufweist, wurde mittels Pulverdiffraktometrie darüber hinaus ausgeschlossen, daß es sich um eine falsch bestimmte Metrik durch Zwillingsbildung handelt. Die Verbindung wurde in einer verschlossenen

Glaskapillare auf einem STOE STADI P- Transmissions-Diffraktometer (Cu-K α_1 Strahlung, $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$, fokussierter Einkristall-Germanium-Monochromator) untersucht. Das aufgenommene Pulverdiffraktogramm wurde mit dem Reflex-Muster eines simulierten Pulverdiffraktogramms verglichen. Die Indizierung des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms führte zu keiner anderen sinnvollen Metrik und Symmetrie als die Einkristallstrukturanalyse. Die Struktur von $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6][\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$ enthält zwei unterschiedliche, ungeladene, molekulare Einheiten. Obwohl die Zellkonstanten auf eine höhere Symmetrie hinweisen, erfüllen nur die Schweratomlagen und die Lage des Nitridions die Symmetrie $R\bar{3}$. Die Positionen der Ligandatome erzwingen allerdings eine Erniedrigung der Symmetrie bis zu der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$.

Wohingegen die Dreieckseinheiten $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6]$ mit Yb1-3 ausgeordnet sind (Abbildung 2), zeigen beide monomeren Einheiten $[\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$ um Yb4 und Yb5 eine Fehlordnung, da die Ytterbium-Atome auf einem Symmetriezentrum liegen. Das Yb/Dpa Verhältnis von 1:3 führt dazu, daß alle Positionen der Ligandatome nur halbbesetzt sind. Die Liganden teilen sich gemeinsame Atompositionen, allerdings auf zwei unterschiedliche Weisen für Yb4 und Yb5. Hinweise auf eine mögliche Azentrität der Struktur konnten nicht gefunden werden [88, 138]. Die pseudo-hexagonale Metrik von $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6][\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$ kann also nur durch die Dreieckseinheiten $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6]$ hervorgerufen werden, wobei die monomeren Einheiten zwei unterschiedliche Positionen zwischen den Dreieckseinheiten statistisch einnehmen können. Die kristallographischen Daten von **14** sind in Tabelle 12 wiedergegeben. Tabelle 13 enthält ausgewählte Abstände und Winkel zwischen den Atomen der Verbindung.

4.2.3 Ergebnisse und Diskussion

4.2.3.1 Kristallstruktur von $[Yb_3N(Dpa)_6][Yb(Dpa)_3](14)$

Zentriert durch ein Nitrid-Ion ordnen sich in $[Yb_3N(Dpa)_6]$ drei Yb-Atome in Form eines annähernd gleichseitigen Dreiecks an, welches dreiwertiges Ytterbium enthält und bei Yb-Yb-Abständen von 359 pm keine Metall-Metall-Bindungen aufweist. Da das Nitrid-Ion annähernd in einer Ebene mit den Yb^{3+} -Ionen liegt, sind die Yb-N-Abstände hier mit 207(1) bis 209(1) pm besonders kurz. Dies sind die kürzesten, bisher bekannten Yb-N-Abstände. Sie entsprechen aber, unter Berücksichtigung des größeren Ionenradius von Ce^{3+} , den Ce-N(Nitrid)-Abständen in der ebenfalls trigonalen Ce_3N -Einheit in $Ce_{15}N_7I_{24}$ [137] mit 217 – 220 pm. Der Platzbedarf der umgebenden Dipyridylamid-Liganden ermöglicht nur ein geringfügiges Auslenken des Nitrid-Ions aus der Dreiecksebene um 4 pm (siehe Abbildung 60). Zum Vergleich zeigen tetraedrisch umgebene Nitridionen größere SE-N-Abstände, z.B. in der Verbindung Gd_2NCl_3 Gd-N-Abstände von 226 bis 229 pm. Das Nitrid-Ion liegt hier jedoch im Zentrum des Tetraeders [7].

Das Yb_3N -Dreieck ist von sechs Dipyridylamid-Anionen umgeben, die je ein Yb-Atom gespannt 1,3-chelatisierend und ein weiteres einfach koordinieren, d.h. alle Stickstoff-Atome werden zur Koordination herangezogen (siehe Abbildungen 60 und 61), so daß die Yb-Atome in der Einheit in Form verzerrter pentagonaler Bipyramiden von sieben N-Atomen koordiniert werden (siehe Abbildung 62). Damit entspricht $[Yb_3N(Dpa)_6]$ in Koordinationsmuster und Koordinationszahl weder den homoleptischen Dipyridylamiden der Selten-Erd-Elemente (siehe Abschnitt 3.2) [40, 102], noch jenen von Übergangsmetallen [106-108, 139] oder verwandten Aminopyridinato-Komplexen [16, 109], die acht bis zehn koordinierende Stickstoffatome aufweisen, noch jenen der gängigen mehrfach-chelatisierenden Systeme wie den Phthalocyanaten mit einer C.N. von acht [115-117]. Die C.N. von sieben in $[Yb_3N(Dpa)_6]$ entspricht aber wiederum den Ce_3N -Einheiten in $Ce_{15}N_7I_{24}$ [137], in denen noch sechs Iodid-Ionen jedes Ce^{3+} -Ion koordinieren.

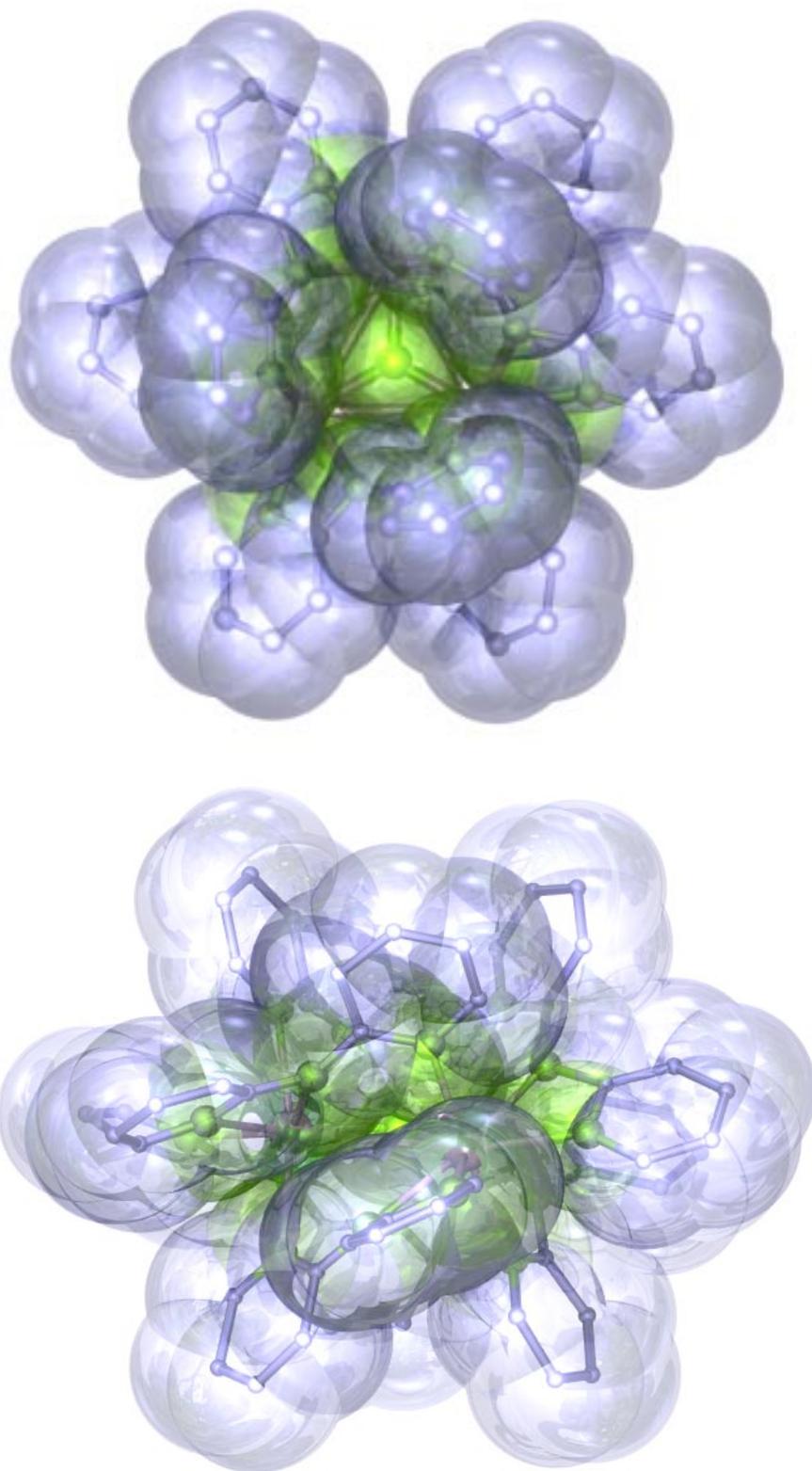


Abbildung 60: Raumerfüllung der sechs Dipyritylamid-Liganden, die die Dreieckseinheit $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6]$ in **14** umgeben, anhand der van-der-Waals-Radien der Atome. In dieser und einigen der folgenden Abbildungen sind zur Übersichtlichkeit die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

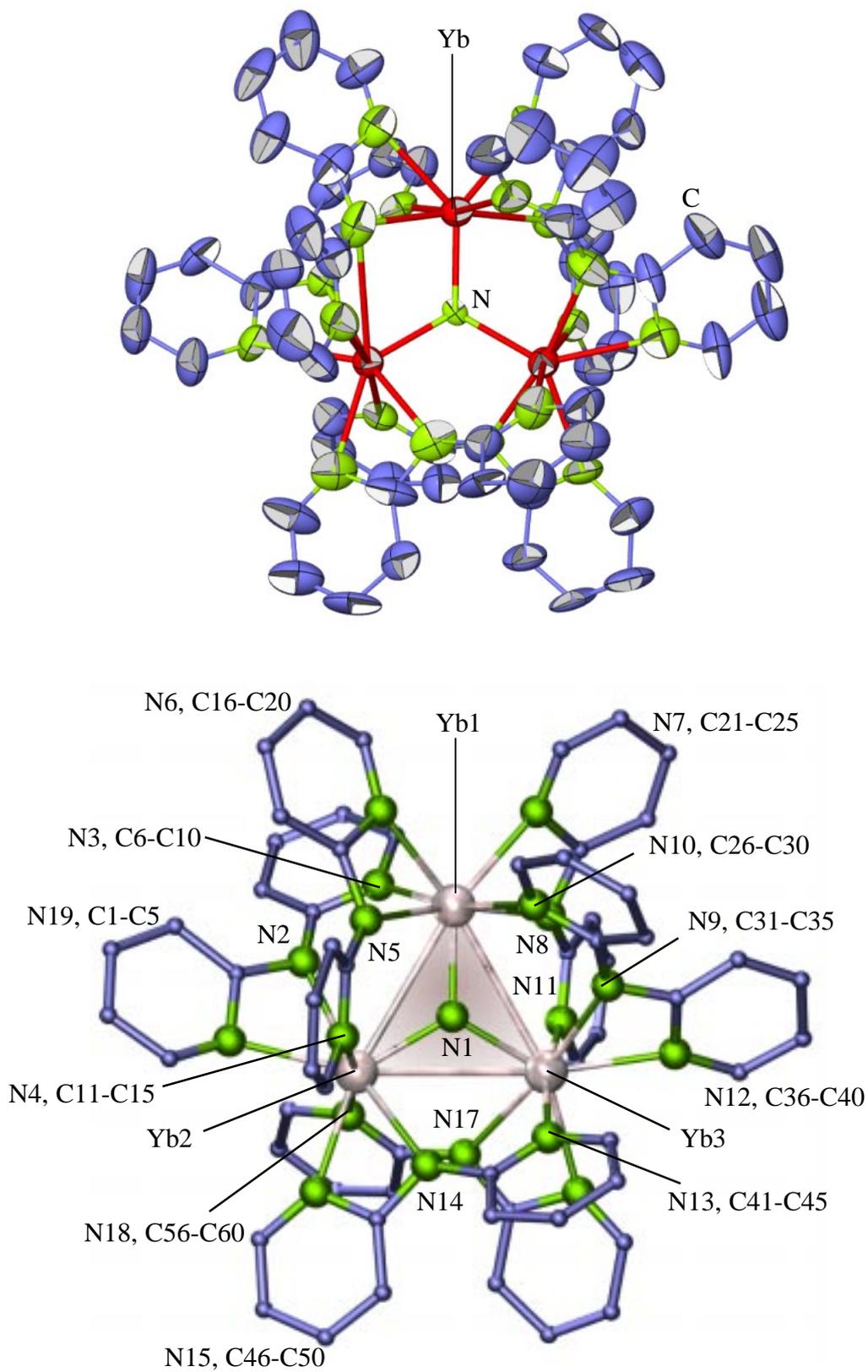


Abbildung 61: Die Dreieckseinheit $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6]$ in $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6][\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$ (**14**). Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 40% (oben). Die Yb-Yb-Verbindungslinien repräsentieren keine Bindungen.

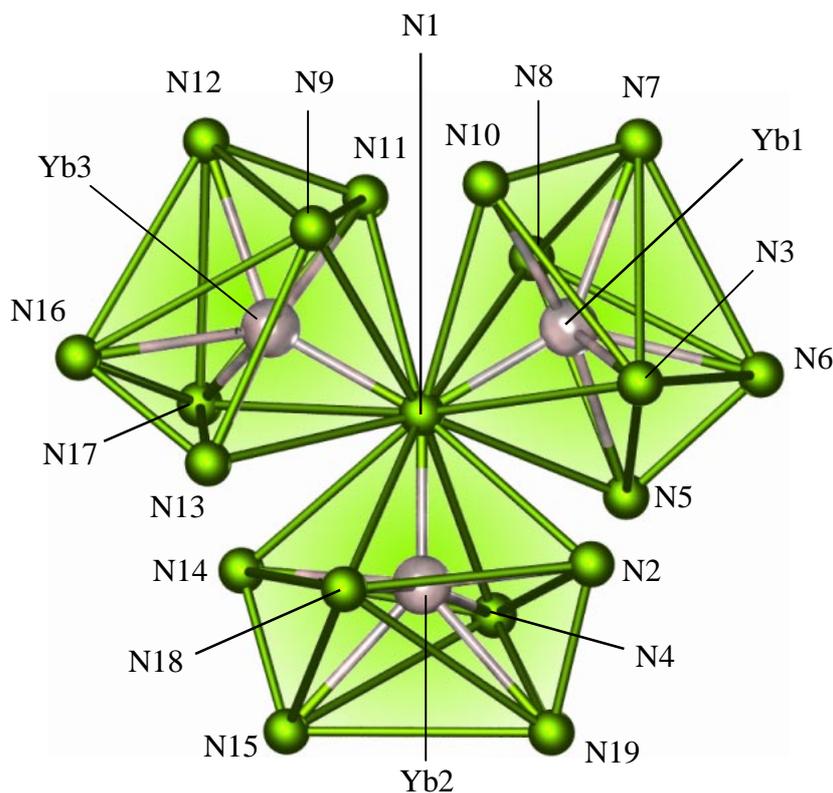


Abbildung 62: Die Koordination der Yb-Atome durch sieben N-Atome in der Einheit $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6]$ in Form verzerrter, pentagonaler Bipyramiden.

Die homoleptischen Selten-Erd-Dipyridylamide bilden nur im Randbereich gespannte 1,3-Chelatisierungen aus. Verbrückend zwischen Metallzentren liegt ein 1,3-1,3-doppelt-chelatisierender Koordinationsmodus vor (siehe Abschnitt 3.2) [40]. Beides erweitert die gespannte, einfache 1,3-Chelatisierung von Aminopyridinato-Komplexen [16, 109]. Während die doppelte 1,3-1,3-Chelatisierung in der Übergangsmetallchemie ungewöhnlich ist, in der statt dessen eine einfache, weite 1,5-Chelatisierung bevorzugt wird [106-108, 139], findet sich der hier beschriebene Koordinationsmodus auch in den Komplexen $[\text{V}_2(\text{Dpa})_4]$ oder $[\text{V}_2(\text{Dpa})_3\text{Cl}_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [108]. Die Yb-N-Abstände zu den Dpa-Liganden liegen mit $240(2) - 250(2)$ pm im Bereich von jenen in $[\text{Yb}_2(\text{Dpa})_6]$, die doppelt 1,3-1,3-chelatisierend koordinieren mit 238 bis 258 pm [40]. Die zweite molekulare Einheit in $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6][\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$ besteht aus homoleptischen Monomeren der Formel $[\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$, was ebenfalls nicht dem dimeren Aufbau der homoleptischen Dipyridylamide von Selten-Erd-Elementen entspricht [40]. Die Yb-Atome sind nur von einfach 1,3-chelatisierenden Dpa-Liganden koordiniert, analog den endständigen Dipyridylamid-Liganden in $[\text{Yb}_2(\text{Dpa})_6]$ [40] oder in Aminopyridinato-Komplexen [16, 109], die den weiteren Pyridylring nicht aufweisen (siehe Abbildungen 63 und 64).

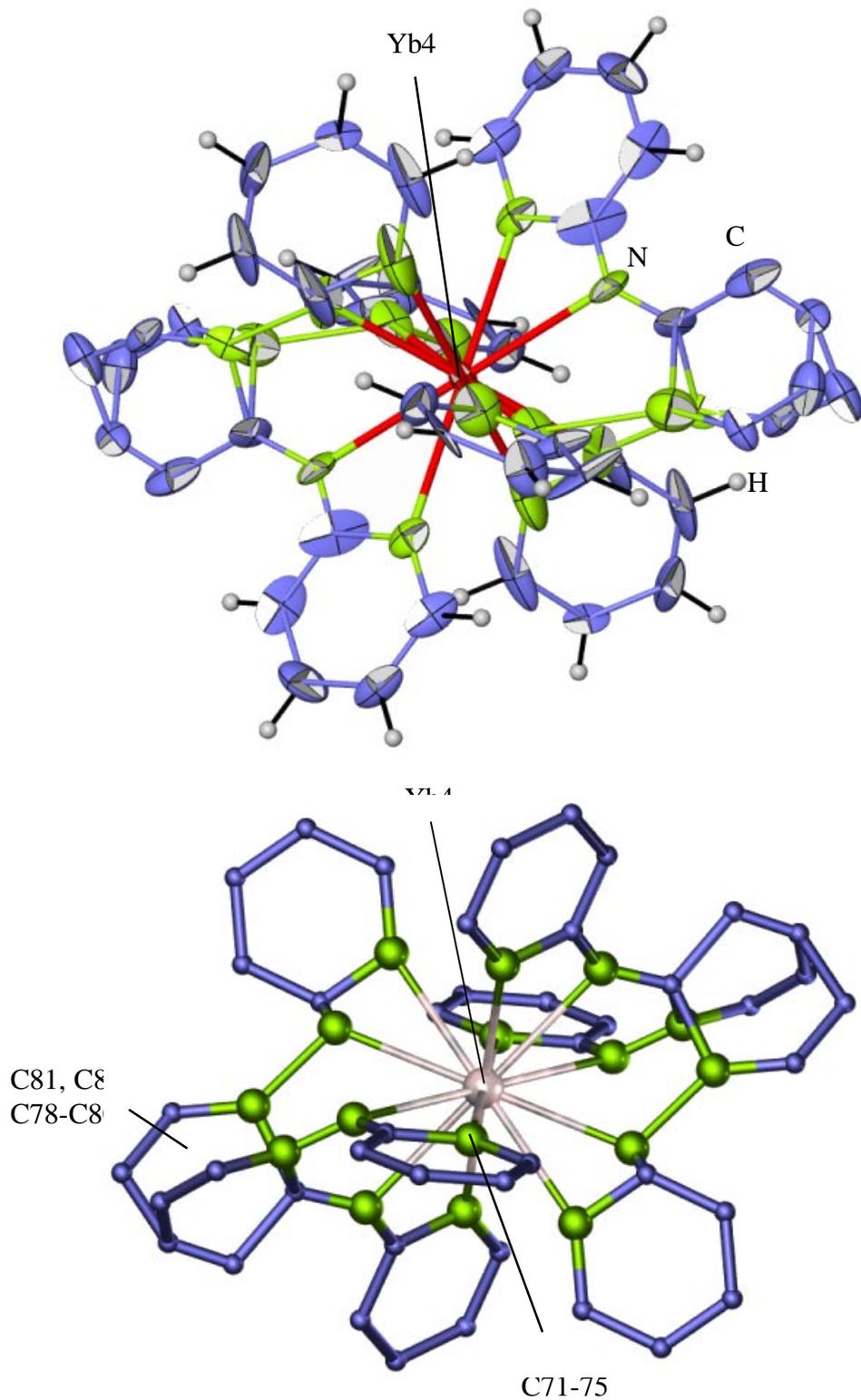


Abbildung 63: Die monomere Einheit $[\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$ um Yb4 in $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6][\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$. Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 20% (oben). Die Abbildung zeigt beide Varianten der Fehlordnung der Dipyridylamid-Gruppen um Yb4. Symmetrieoperation: I: $-x, -y, -z$.

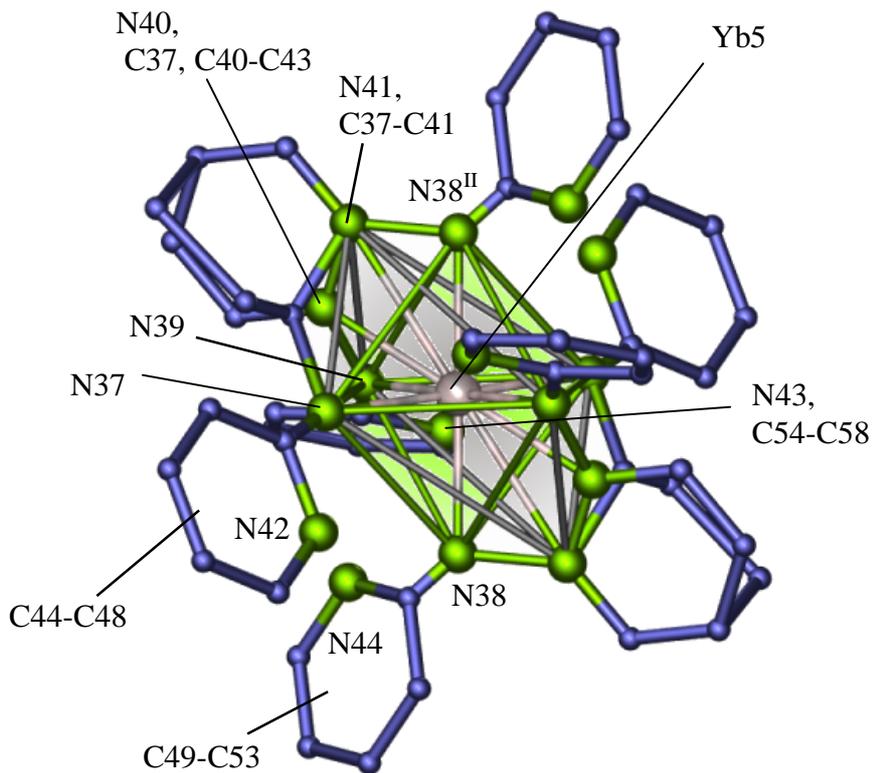
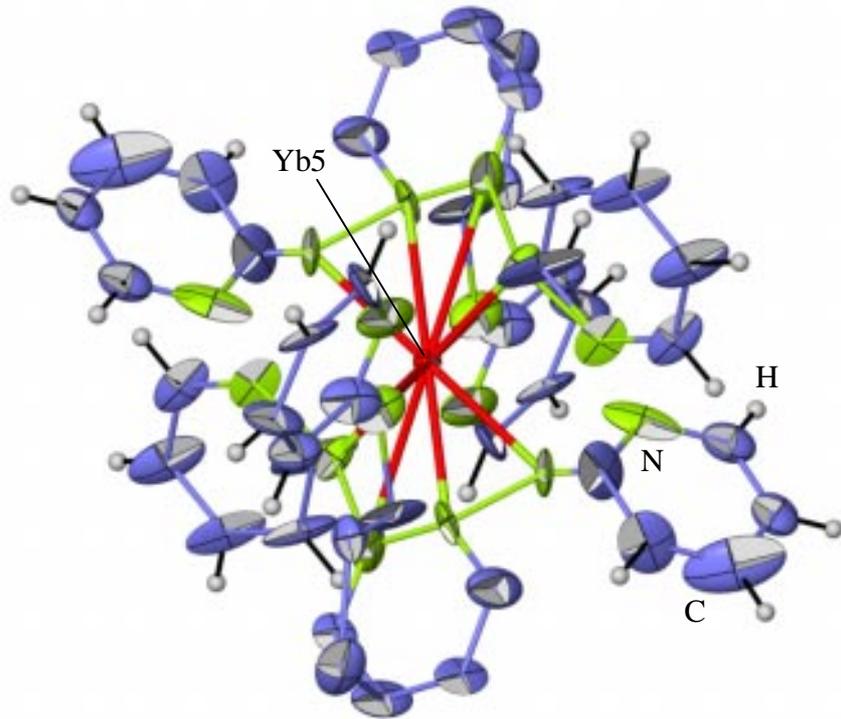


Abbildung 64: Die monomere Einheit $[\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$ um Yb5 in $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6][\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$. Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 20% (oben). Die Abbildung zeigt beide Varianten der Fehlordnung und die Durchdringung der fehlgeordneten Koordinationspolyeder um Yb5 . Symmetrieoperation: II: $-x, -y+1, -z+1$.

Die Yb-N-Abstände in den $[\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$ -Einheiten liegen mit 223(3) – 288(3) pm in einem sehr weiten Bereich. Die Yb-Atome haben eine Koordinationszahl von sechs und liegen auf Symmetriezentren. Im Zusammenhang mit dem Verhältnis Yb:N von 1:3 zeigen die Dpa-Liganden eine Lagefehlordnung (siehe Abbildungen 63-65) [88, 138].

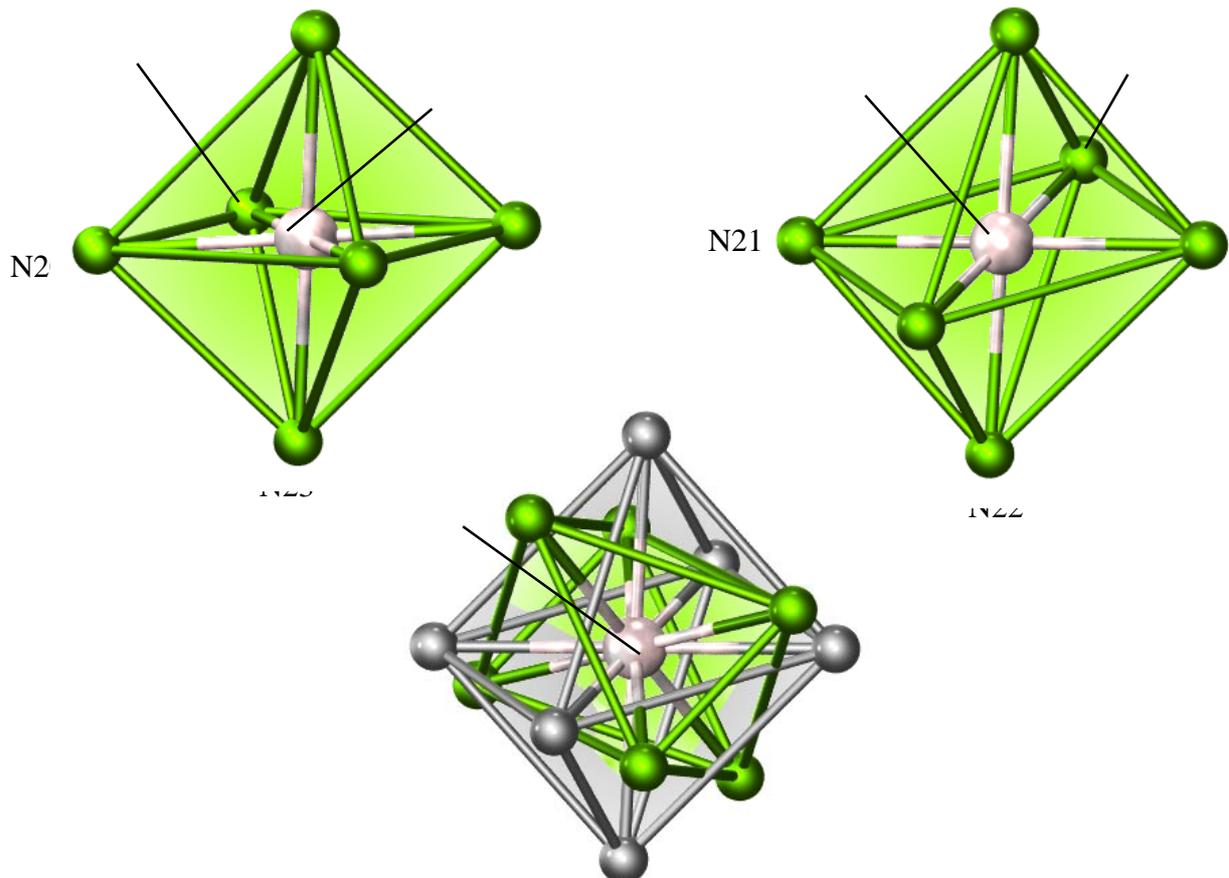


Abbildung 65: Die zwei Stickstoff-Oktaeder um Yb4 und die gegenseitige Durchdringung im Monomer $[\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$.

Die Lagefehlordnung der Dipyridylamid-Liganden um Yb4 und Yb5 sind dabei unterschiedlich, so teilen sich im Monomer um Yb4 die Dipyridylamid-Liganden gemeinsame Atompositionen nicht koordinierender Pyridylringe und im Monomer um Yb5 Atompositionen von Pyridylringen, die an einem 1,3-Chelat beteiligt sind. Die monomeren Einheiten um Yb4 und Yb5 nehmen statistisch je zwei unterschiedliche Positionen zwischen den Dreieckseinheiten ein.

Um $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6][\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$ (**14**) als erstes molekulares Nitrid eines Selten-Erd-Elementes zu bestätigen und gegenüber sauerstoffhaltigen Einheiten wie $[\text{Eu}_4\text{O}]$ in Eu_4OCl_6 [140] oder $[\text{Yb}_4\text{O}]$ in Yb_4OCl_6 [140] oder $[\text{Yb}_4\text{O}(\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N})_2)_4][\text{K}(\text{THF})_3]_2 \cdot 2\text{THF}$ [126] bezüglich einer Sauerstoffbeteiligung an der Koordination in der Yb_3N -Einheit abzusichern, wurden IR-spektroskopische sowie EDX-Untersuchungen durchgeführt. Da es sich bei $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6][\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$ um das erste molekulare Nitrid eines Selten-Erd-Elements handelt, ist ein Vergleich mit anderen Selten-Erd-Verbindungen nicht möglich, es kann lediglich ein Vergleich zu den Schwingungen in Komplexen schwerer Übergangsmetalle, wie z.B. den Schwingungen der planaren, trigonalen Ir_3N -Einheit in $[\text{Ir}_3\text{N}(\text{SO}_4)_6(\text{OH}_2)_3][\text{Cs}]_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [79], gezogen werden [80]. Im Vergleich zum homoleptischen Dipyridylamid $[\text{Yb}_2(\text{Dpa})_6]$, das kein Nitrid-Ion aufweist, sowie zum neutralen Liganden 2,2'-Dipyridylamin, zeigt $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6][\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$ zusätzliche Schwingungsbanden bei 828 und 692 cm^{-1} (MIR), vergleichbar mit der ν_{asym} -Schwingung bei 792 cm^{-1} in $[\text{Cs}]_4[\text{Ir}_3\text{N}(\text{SO}_4)_6(\text{OH}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [79], die der ν_{asym} -Schwingung der Yb-N(Nitrid) Bindung zugeordnet werden können. Da sich von $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6][\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$ kein Raman-Spektrum erhalten ließ, konnte keine ν_{sym} -Schwingungsbande beobachtet werden. Darüber hinaus wurde eine EDX-Analyse unternommen, um Sauerstoffverunreinigungen sowie das Vorhandensein eines Oxo-Anions anstelle des Nitrids auszuschließen.

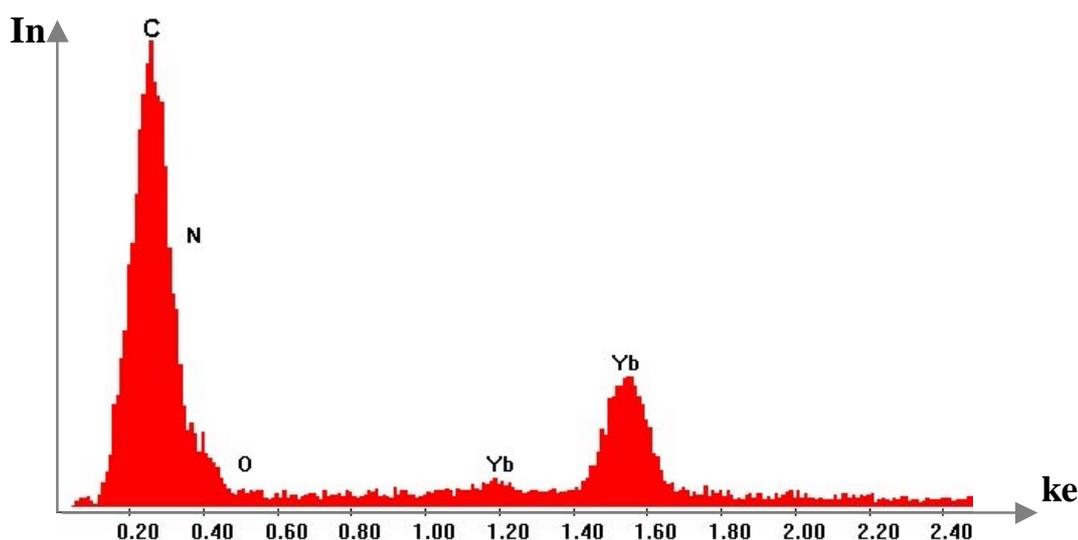


Abbildung 66: Das Ergebnis der EDX-Analyse von $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6][\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$ (**14**).

Obwohl es sich bei der EDX-Analyse um eine Oberflächen-Methode handelt, welche aufgrund der hohen Luft- und Feuchtigkeits-Empfindlichkeit der Substanz folglich einen eher

zu hohen Sauerstoffanteil ergeben sollte, konnte bei der Analyse kein Sauerstoff detektiert werden. Voraussetzend, daß bei der EDX-Analyse gewöhnlich die Prozentangaben der Elemente geringer Massen zu hoch angesetzt sind, deutet dieses Ergebnis auf die vollständige Abwesenheit von Sauerstoff in der Probe hin. Das Signal, das den Stickstoffanteil wiedergibt, liegt in der Schulter des Kohlenstoff-Signals.

Zusätzlich machen sowohl die Ladungsneutralität als auch die notwendige, vollständige Sauerstoffabwesenheit bei der Flüssig-Ammoniak-Synthese die Identifikation als Nitrid-Ion plausibel. Obgleich in der Röntgenstrukturanalyse nicht von einem Nitrid-Ion zu unterscheiden, kann der Einbau von Oxid-Ionen weitgehend ausgeschlossen werden: Zum einen erfordert die Elektridbildung solvatisierter Elektronen in flüssigem NH_3 eben ein völlig sauerstoff-freies Arbeiten, zum anderen würde die Annahme eines O^{2-} -Anions auf der Position des N^{3-} -Ions auch die Elektroneutralität dieser dreiwertigen Yb-Verbindung durchbrechen. Abbildung 67 zeigt die Kristallstruktur von $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6][\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$ (**14**) entlang [001]. Abbildung 68 zeigt im selben Blickwinkel die van-der-Waals Radien der Atome in $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6][\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$ (**14**).

Wie auch für die homoleptischen Dipyridylamide, die ebenfalls ausgehend vom Metall in den Hochtemperatur-Reaktionen erhalten wurden, zeigt $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6][\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$ keine Tendenz zur Bildung von "at"-Komplexen, deren Bildung bei vielen Metathesereaktionen von Alkalimetallen und Selten-Erd-Verbindungen in Lösungsmitteln beobachtet wird [14].

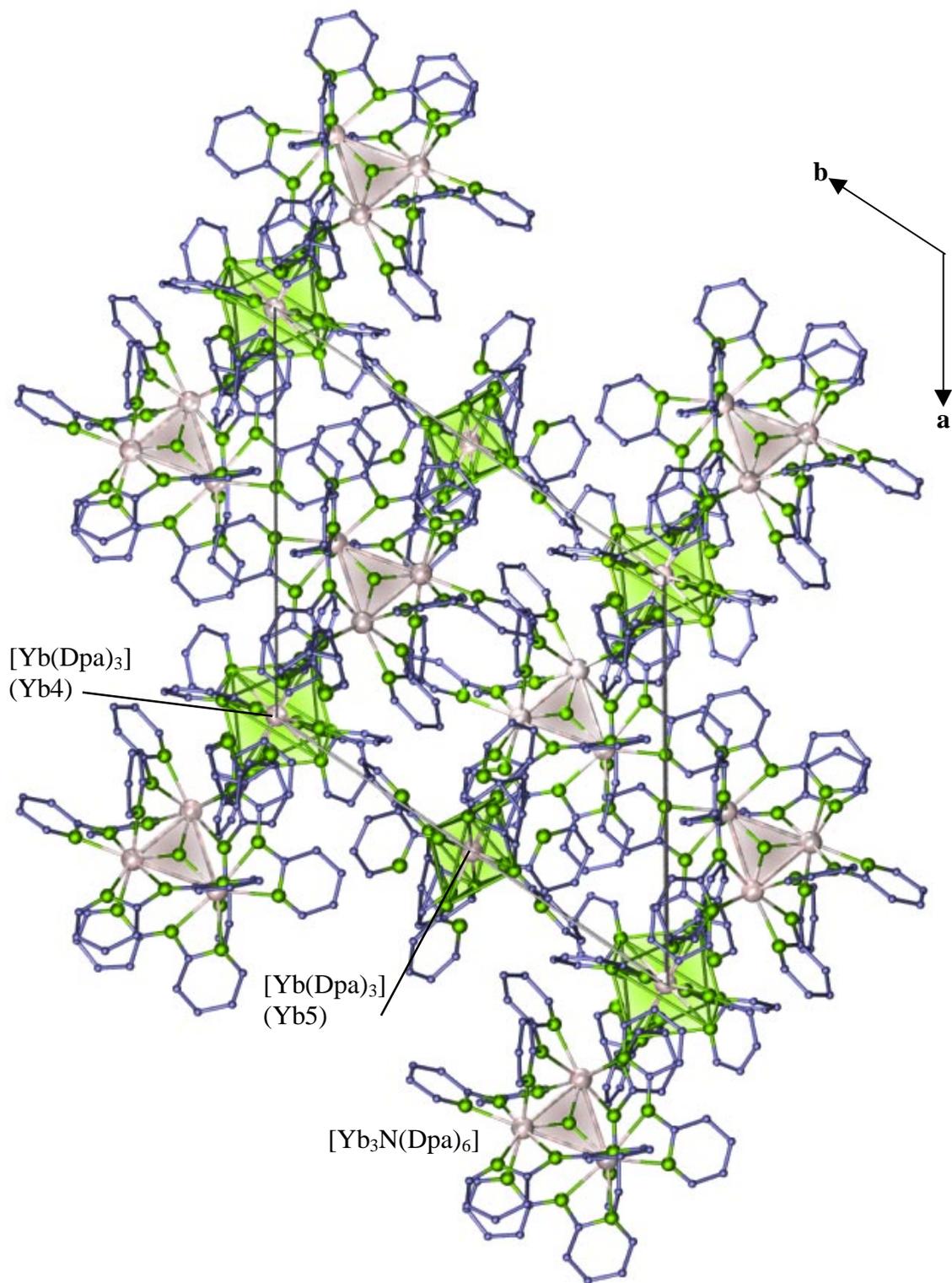


Abbildung 67: Die Kristallstruktur von $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6][\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$ (**14**) entlang $[001]$. Die Dreieckseinheiten sind grau, die Oktaeder grün eingefärbt.

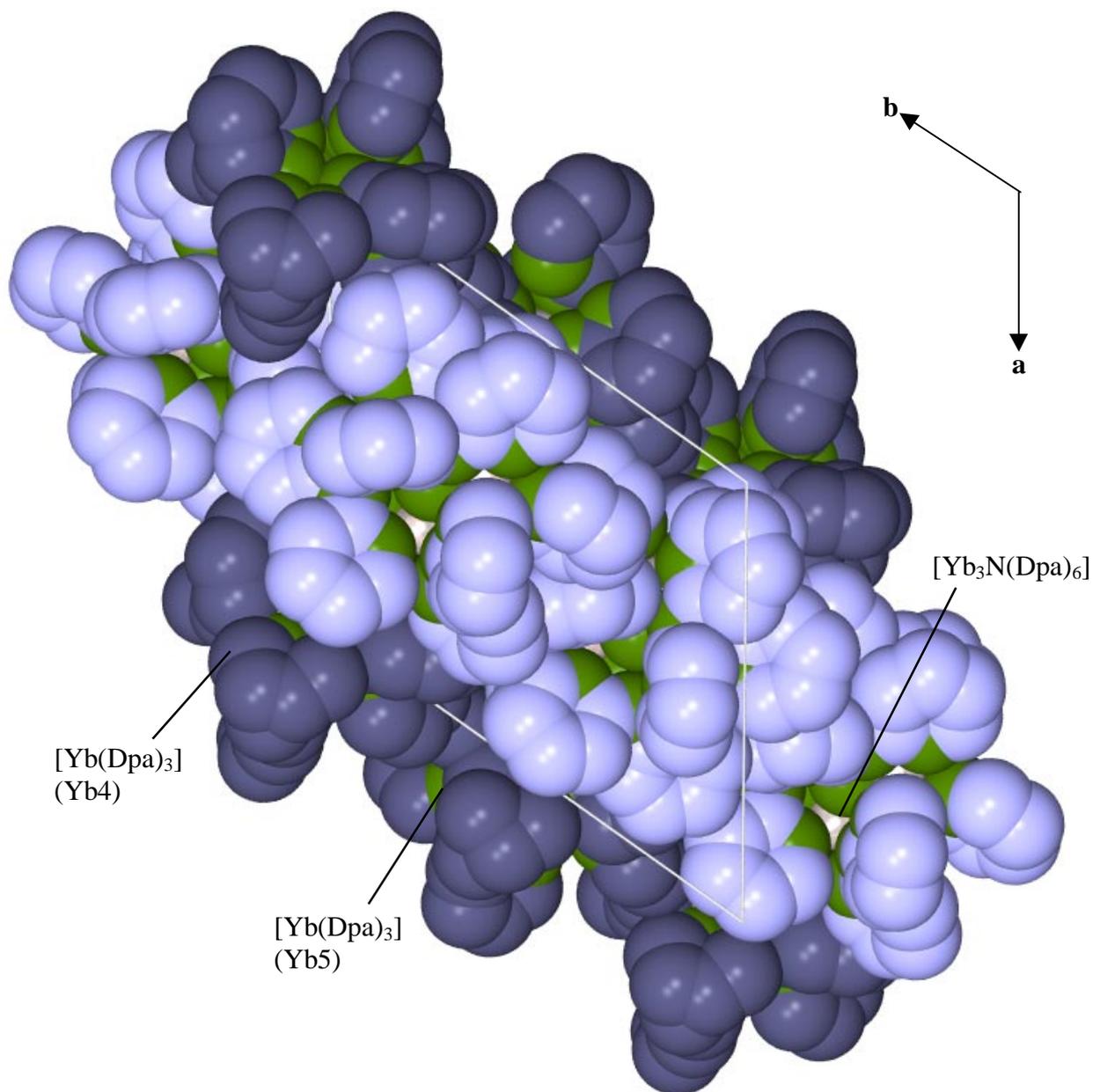


Abbildung 68: Die Kristallstruktur von $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6][\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$ (**14**) entlang $[001]$. Der Raumanpruch der Atome ist durch die van-der-Waals Radien dargestellt. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Sphären der Kohlenstoffatome der Dreieckseinheit sind hellblau, die Sphären der Kohlenstoffatome der monomeren Einheiten dunkelblau eingefärbt. Die fehlgeordneten Ligand-Positionen der Monomere passen genau in die Hohlräume der Packung der Dreieckseinheiten.

Tabelle 12 Kristallographische Daten und Angaben zu der Strukturbestimmung von $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{Dpa})_6][\text{Yb}(\text{Dpa})_3]$ (**14**). Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$[\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{N}_{19}\text{Yb}_3][\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_{18}\text{Yb}]$
Gitterkonstanten, (a,b,c) / pm	a = 1858,0(3); b = 1860,7(3); c = 1877,9(3);
Winkel / °	$\alpha = 90,04(1)$; $\beta = 119,65(2)$; $\gamma = 119,91(1)$
Zellvolumen / 10^6 pm^3	4619,6(3)
Z	2
Molmasse / g mol^{-1}	2363,97
Meßtemperatur / K	170(2)
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P1$
Dichte, berechnet / g cm^{-3}	2,857
Absorptionskoeffizient, μ / cm^{-1}	41,5
F(000)	3988
Scan-Modus	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ $0 \leq \omega \leq 50^\circ$, $\varphi = 90^\circ$
Meßbereich / °	$4,34 \leq 2\theta \leq 54,68$
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17$ $-24 \leq k \leq 25$ $-23 \leq l \leq 20$
Anzahl der Bilder	115
Detektorabstand / mm; Belichtungszeit / min	120; 10
Zahl der gemessenen Reflexe	18795
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_M	18767; 0,088
Zahl der verfeinerten Parameter;	1168;
Verhältnis Reflexe / Parameter	16
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$; n	$R_1^a = 0,061$; 5701
für alle Reflexe	$R_1 = 0,188$ $wR_2^b = 0,152$
Max./min. Restelektronendichte / ($e/\text{pm} * 10^6$)	+1,82/-1,47

^a $R_1 = \sum [|F_o| - |F_c|] / \sum [|F_o|]$; ^b $wR_2 = (\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_o^4))^{1/2}$ [85].

Tabelle 13 Ausgewählte Abstände/pm und Winkel/° zwischen Atomen von [Yb₃N(Dpa)₆][Yb(Dpa)₃] (**14**). Standardabweichungen in Klammern.

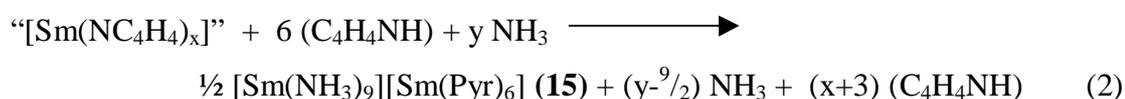
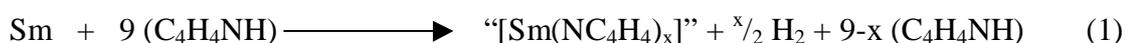
Abstände / pm				Winkel /°	
Yb1-Yb2	359,0(2)	Yb2-N4	240(2)	N5-Yb1-N6	55,9(7)
Yb1-Yb3	359,4(2)	Yb3-N16	242(2)	N7-Yb1-N10	54,4(6)
Yb2-Yb3	359,4(2)	Yb3-N17	241(2)	N2-Yb1-N19	54,8(5)
Yb1-N1	207(2)	Yb3-N9	250(2)	N14-Yb1-N15	55,7(6)
Yb2-N1	207(1)	Yb3-N12	244(2)	N9-Yb1-N12	55,2(7)
Yb3-N1	207(1)	Yb3-N11	245(2)	N16-Yb1-N17	54,7(5)
Yb1-N5	250(2)	Yb3-N13	242(2)	Yb1-N1-Yb2	120,5(6)
Yb1-N6	243(2)	Yb5-N37	223(3)	Yb1-N1-Yb3	119,2(5)
Yb1-N7	241(2)	Yb5-N37 ^I	223(3)	Yb2-N1-Yb3	119,7(6)
Yb1-N10	244(2)	Yb5-N38	229(4)	N39-Yb5-N41	65(3)
Yb1-N8	240(2)	Yb5-N38 ^I	229(4)	N37-Yb5-N40	67(3)
Yb1-N3	245(2)	Yb5-N39	237(4)	N40-Yb5-N38	62(3)
Yb2-N2	242(2)	Yb5-N39 ^I	237(4)		
Yb2-N19	242(2)	Yb5-N40	242(2)		
Yb2-N14	249(2)	Yb5-N40 ^I	242(2)		
Yb2-N15	240(2)	Yb5-N41	288(3)		
Yb2-N18	246(2)	Yb5-N41 ^I	288(3)		

Symmetrieoperation I: -x, 1-y, 1-z.

5.1 Substitutionsreaktionen mit Ammoniak

5.1.1 Einleitung

Wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, können aus Tieftemperatur-Oxidationen der Selten-Erd-Metalle Ytterbium und Europium in flüssigem Ammoniak mit Pyrrol (PyrH = C₄H₄NH, Pyr = Pyrrolat, C₄H₄N⁻) verschiedene, neuartige, molekulare oder salzartige Verbindungen erhalten werden. Die Wahl dieser beiden Metalle lag nahe, da sie die einzigen Selten-Erd-Metalle sind, die sich unter Normaldruck in flüssigem Ammoniak lösen [8, 54, 63]. Alle Produkte, die aus Tieftemperatur-Oxidationen in flüssigem Ammoniak zu erhalten waren, weisen Ammoniak und teilweise auch seine Ammonolyseprodukte NH₂⁻ und N³⁻ in ihren Strukturen auf, d.h. Ammoniak fungierte in diesen Reaktionen nicht nur als Reaktionsmedium, sondern auch als Reaktionspartner (siehe Abschnitt 4.1 und 4.2). Ausgehend von dieser Beobachtung lag es nahe, Ammoniak gezielt als Reaktionsmedium und Konkurrenten in Reaktionen mit SE-Amiden einzusetzen. Diese Reaktionsführung sollte auch den Erhalt von ammoniakhaltigen Amiden jener Selten-Erd-Elemente ermöglichen, die sich ansonsten nur unter hohen Drücken in Ammoniak lösen [141]. Diese Annahme konnte mit der Darstellung des Salzes [Sm(NH₃)₉][Sm(Pyr)₆] bestätigt werden. [Sm(NH₃)₉][Sm(Pyr)₆] (**15**) entstand aus der Weiterreaktion einer noch nicht charakterisierten Sm-Pyrrol-Verbindung, die sich zuvor in der solvothermalen Hochtemperatur-Oxidation von Samarium-Metall mit Pyrrol bildete. Die so erhaltene Verbindung wurde mit Ammoniak umgesetzt und einem anschließenden Temperaturprogramm unterworfen:



[Sm(NH₃)₉][Sm(Pyr)₆] (**15**) ist sowohl der erste Vertreter eines unsubstituierten, homoleptischen Pyrrolates eines Selten-Erd-Elementes als auch einer homoleptischen Ammoniak-Koordination von Samarium. Diese Verbindung zeigt, daß aus der Umsetzung von Selten-Erd-Elementen mit Ammoniak nicht nur Spezies mit einer sechsfachen Koordination erhalten werden können, wie bisher angenommen [55, 56], sondern durchaus

höhere Koordinationszahlen zu erreichen sind. Da Ammoniak in dieser Reaktion in Konkurrenz mit einem anderen N-Liganden stand und diesen vollständig aus der Koordinationssphäre verdrängt, ist diese Reaktion durchaus mit der direkten Reaktion eines Selten-Erd-Elementes mit Ammoniak zu vergleichen, stellt aber deren Umkehr dar. Die Neunfach-Koordination eines Selten-Erd-(III)-Ions mit Ammoniak ist allerdings schon für Lanthan in $[\text{La}(\text{NH}_3)_9][\text{Cu}(\text{S}_4)_2]$ beobachtet worden [142]. Darüberhinaus gibt es einige Arbeiten über Samarium-Komplexe mit 2,5-Dimethylpyrrol [125] oder Diphenylmethyl-Dipyrrol [143, 144], doch handelt es sich bei allen um heteroleptische Verbindungen, in denen sowohl Halogenide als auch aus dem Lösungsmittel stammende Sauerstoff-Atome an der Koordination beteiligt sind. Teilweise ist Samarium in diesen Verbindungen überhaupt nicht von Stickstoff koordiniert [125] (siehe Abschnitt 4.1).

Die Kristalle von $[\text{Sm}(\text{NH}_3)_9][\text{Sm}(\text{Pyr})_6]$ entstanden oberhalb der flüssigen Phase an der Ampullenwand, wo die NH_3 -Konzentration am Höchsten ist. Die Kristalle zersetzten sich unmittelbar nach Öffnen der Ampulle im Handschuhkasten, d.h. sie sind nur in einer NH_3 -Atmosphäre stabil. Es gelang lediglich, Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse zu präparieren, die restlichen Kristalle zersetzten sich zügig unter Trübung und Weiß-Färbung und fielen bei Berührung in sich zusammen.

5.1.2 Experimentelles

$[\text{Sm}(\text{NH}_3)_9][\text{Sm}(\text{Pyr})_6]$:

Sm (1 mmol = 150 mg) und Pyrrol ($\text{C}_4\text{H}_4\text{NH} = \text{PyrH}$, 9 mmol = 603 mg) sowie etwas Hg (0,2 mmol = 40 mg) wurden in eine evakuierten Duranglasampulle eingeschmolzen und in $4\frac{1}{2}$ h auf 160°C sowie in weiteren $2\frac{1}{2}$ h auf 185°C geheizt. Das Reaktionsgemenge wurde eine Woche bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde in 425 h auf 100°C und in weiteren 375 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion war bis auf wieder ausgeschiedenes Hg und geringe Mengen Pyrrol vollständig und ergab ein intensiv gelb-oranges, pulverförmiges Produkt, welches stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist. Das Produkt wurde mit weiterem Pyrrol (6 mmol = 402 mg) in eine Duranglasampulle eingefüllt, etwa 5 ml NH_3 einkondensiert und mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Während des langsamen Erwärmens auf Raumtemperatur war keine merkliche Löslichkeit der Substanz in der Ammoniak-Pyrrol-Mischung zu beobachten, allerdings färbte sich die Pyrrol-Phase gegen Ende rot. Überschüssiger Ammoniak wurde vertrieben, und die Ampulle wurde mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, dann das Reaktionsgemenge in der Ampulle unter Vakuum eingeschlossen. Es

wurde in 4 h auf 120⁰C und in weiteren 3 h auf 150⁰C erhitzt und sodann 96 h bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde über 300 h auf 90⁰C und in weiter 20 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion ergab ein gelb-oranges Produkt in rotgefärbten Pyrrol, sowie gelbe, transparente Kristalle oberhalb der flüssigen Phase, welche sich als [Sm(NH₃)₉][Sm(Pyr)₆] erwiesen. Die Verbindung ist stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich und beginnt, sich unmittelbar nach Öffnen der Ampulle im Handschuhkasten oder einer Schlenk-Apparatur ohne NH₃-Druck zu zersetzen.

Vor der Datensammlung wurden zwei Kristalle auf einem IPDS-II-Diffraktometer zur Bestimmung der Kristallgüte untersucht. Es wurde ein Kristall der Abmessungen (0,25 x 0,35 x 0,2) mm³ für die Einkristallstrukturanalyse ausgewählt und die Datensammlung bei 150 K durchgeführt. Das Strukturmodell wurde mittels Direkter Methoden erhalten [84] und sämtliche Nicht-H-Atome der Verbindung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert [85]. Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden in geometrisch vorgegebenen Positionen so verfeinert, dass ihre thermischen Auslenkungsparameter dem 1,2-fachen der jeweiligen Kohlenstoffatome entsprechen. [Sm(NH₃)₉][Sm(Pyr)₆] kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem in der Raumgruppe P₆₃ mit einem Flack-x-Parameter von 0,02(5) [97]. Die kristallographischen Daten von [Sm(NH₃)₉][Sm(Pyr)₆] (**15**) sind in Tabelle 14 wiedergegeben. Tabelle 15 enthält ausgewählte Abstände und Winkel zwischen Atomen der Verbindung.

5.1.3 Ergebnisse und Diskussion

5.1.3.1 Kristallstruktur von [Sm(NH₃)₉][Sm(Pyr)₆] (**15**)

[Sm(NH₃)₉][Sm(Pyr)₆] (**15**) ist ein komplexes Salz, das aus monomeren, anionischen und kationischen Einheiten aufgebaut ist. Beide Einheiten sind homoleptisch [1], unterscheiden sich aber erheblich. Im Kation [Sm(NH₃)₉]³⁺ ist Sm1 von neun Ammoniak-Molekülen umgeben. Es ergibt sich ein dreifach überkapptes trigonales Prisma als Koordinationspolyeder (siehe Abbildung 69), wie vom UCl₃-Typ bekannt. Die Abstände der Stickstoffatome, die das trigonale Prisma um Sm1 bilden, betragen 260,0(9) und 260,8(8) pm, der Abstand zu den Stickstoffatomen über den quadratischen Flächen ist mit 269(1) pm größer. Diese Abstände fügen sich unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Radien der Selten-Erd-Elemente gut

in die bekannten homoleptischen Ammoniakate von Ytterbium und Lanthan, $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8][\text{Cu}(\text{S}_4)_2] \cdot \text{NH}_3$ mit 245,9(2)-247,0(2) pm und $[\text{La}(\text{NH}_3)_9][\text{Cu}(\text{S}_4)_2]$ mit 266,1(4)-275,1(1) pm [142], ein. In $[\text{Sm}(\text{MeCN})_9][\text{AlCl}_4] \cdot \text{MeCN}$ ist Samarium(III) ebenfalls neunfach koordiniert; auch hier bilden die Stickstoffatome der Acetonitril-Liganden ein dreifach überkapptes trigonales Prisma. Die Sm-N-Abstände reichen von 251,0(5) bis 254,6(5) pm [69]. Die im Vergleich kleineren Abstände begründen sich im unterschiedlichen Bindungscharakter Nitril zu Ammoniak-Molekül. Im Gegensatz zu den Kationen $[\text{Yb}(\text{NH}_3)_8]^{3+}$, $[\text{La}(\text{NH}_3)_9]^{3+}$ [142] sowie $[\text{Sm}(\text{NH}_3)_9]^{3+}$ in $[\text{Sm}(\text{NH}_3)_9][\text{Sm}(\text{Pyr})_6]$ wurden die homoleptischen Ammin-Komplexe von Eu(II) und Yb(II) in flüssigem Ammoniak nur als oktaedrisch mit der kleineren Koordinationszahl sechs beschrieben [54-56], obgleich die Ionenradien der zweiwertigen Selten-Erd-Ionen noch deutlich größer sind [83] und somit eher größere Koordinationszahlen zu erwarten wären.

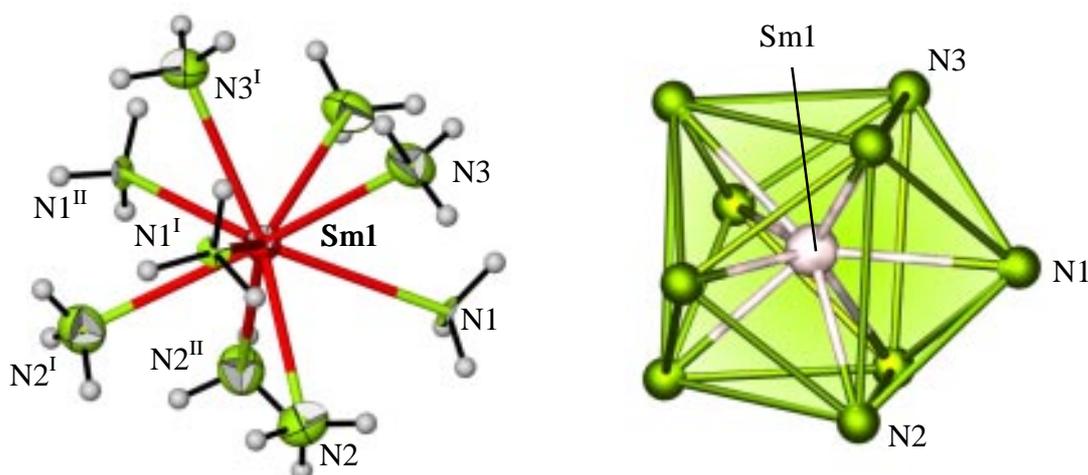


Abbildung 69: Die monomeren Einheiten $[\text{Sm}(\text{NH}_3)_9]^{3+}$ in $[\text{Sm}(\text{NH}_3)_9][\text{Sm}(\text{Pyr})_6]$ (**15**) und das dreifach überkappte, trigonale Prisma um Sm1. Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50% (links). Die N-N-Verbindungslinien in dieser und folgenden Abbildungen repräsentieren keine Bindungen, sondern dienen zur Verdeutlichung der Koordinationspolyeder. Symmetrieeoperationen: I: $1-y, y-x, z$; II: $1-x + y, 1-x, z$.

Im Anion $[\text{Sm}(\text{Pyr})_6]^{3-}$ ist Sm2 verzerrt oktaedrisch von Stickstoffatomen von sechs Pyrrolat-Anionen umgeben (siehe Abbildung 70). Die Sm-N-Abstände reichen von 246,5(8) bis 248,2(8) pm, liegen im erwarteten Bereich für Sm(III) und sind vergleichbar mit anderen Sm(III)-Amiden wie $[\text{Sm}(\text{Dpa})_3]_2$ mit 243-263 pm, $^1_\infty[\text{Sm}_2(\text{Cbz})_5](\text{CbzH})$ mit 236 bis 249 pm

[48] sowie [(((CH₂)₅)₄-Calix-tetra-Pyrrol)(Thf)Sm]₂(C₂Li₄)Et₂O [145] mit 237-266 pm oder 233-281 pm in [[Ph₂C(Pyr)₂Sm]₄(N₂)] [125]. Das Monomer [Sm(Pyr)₆]³⁻ ist strukturell vergleichbar mit der anionischen Baueinheit [Yb(Pyr)₅(NH₃)]²⁻ in [Yb₂(Pyr)₂(NH₃)₈][Yb(Pyr)₅(NH₃)] (siehe Abschnitt 4.1), in der Ytterbium ebenfalls oktaedrisch von sechs Stickstoffatomen koordiniert ist. Der größere Radius von Sm(III) erlaubt dabei die Koordination eines weiteren, räumlich anspruchsvolleren Pyrrolat-Anions anstelle eines kleineren Ammoniak-Moleküls. Die Winkelabweichungen von einem idealen Oktaeder sind gering, aber größer als in der Einheit [Yb(Pyr)₅(NH₃)]²⁻ (gemittelte Abweichungen von den idealen 90° und einem gestreckten Winkel zwischen den Oktaederspitzen betragen 2,4° bzw. 6,7° von den idealen Winkeln). Im Gegensatz zu den Ammoniakat-Pyrrolaten der Elemente Europium und Ytterbium aus flüssigem Ammoniak enthält [Sm(NH₃)₉][Sm(Pyr)₆] keine π-Wechselwirkungen zu den Pyrrolat-Ringen, es liegen ausschließlich Sm-N-σ-Bindungen vor. Abbildung 71 zeigt die Kristallstruktur der Verbindung anhand der Elementarzelle.

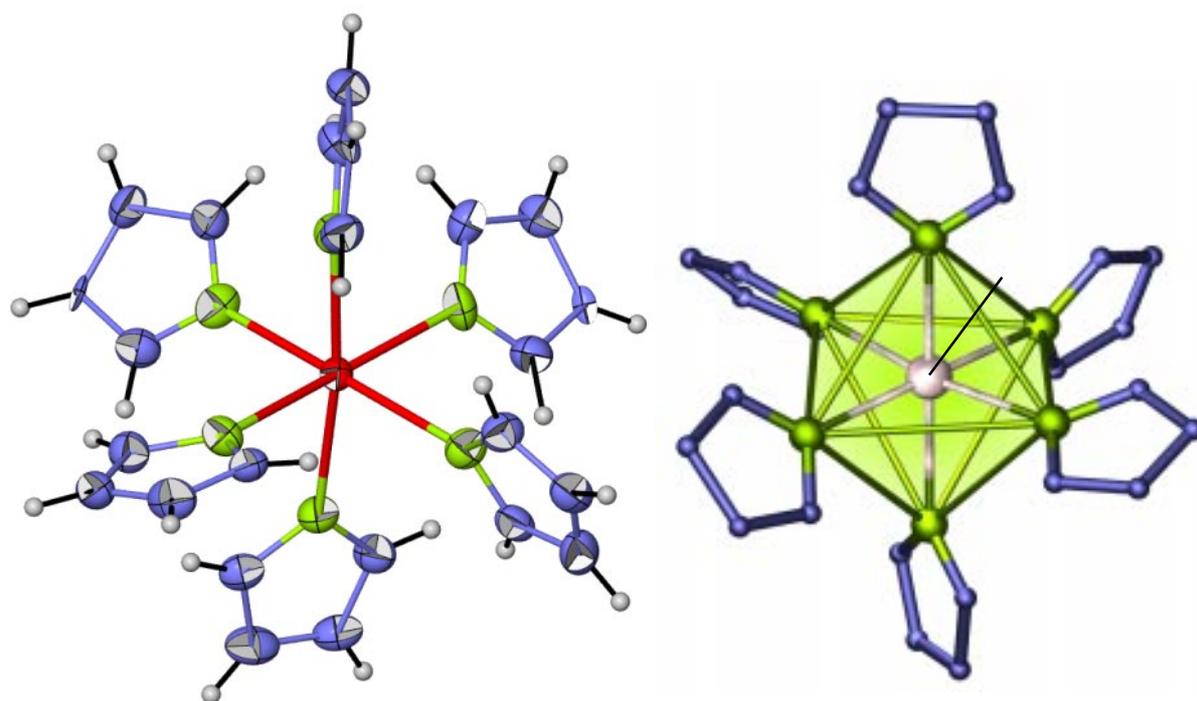


Abbildung 70: Die monomere Einheit [Sm(Pyr)₆]³⁻ in [Sm(NH₃)₉][Sm(Pyr)₆] (**15**) und das verzerrte Oktaeder aus Stickstoffatomen um Sm₂. Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50% (links). Symmetrieoperationen: III: 1-y, 1 + x-y, z ; IV: y-x, 1-x, z;

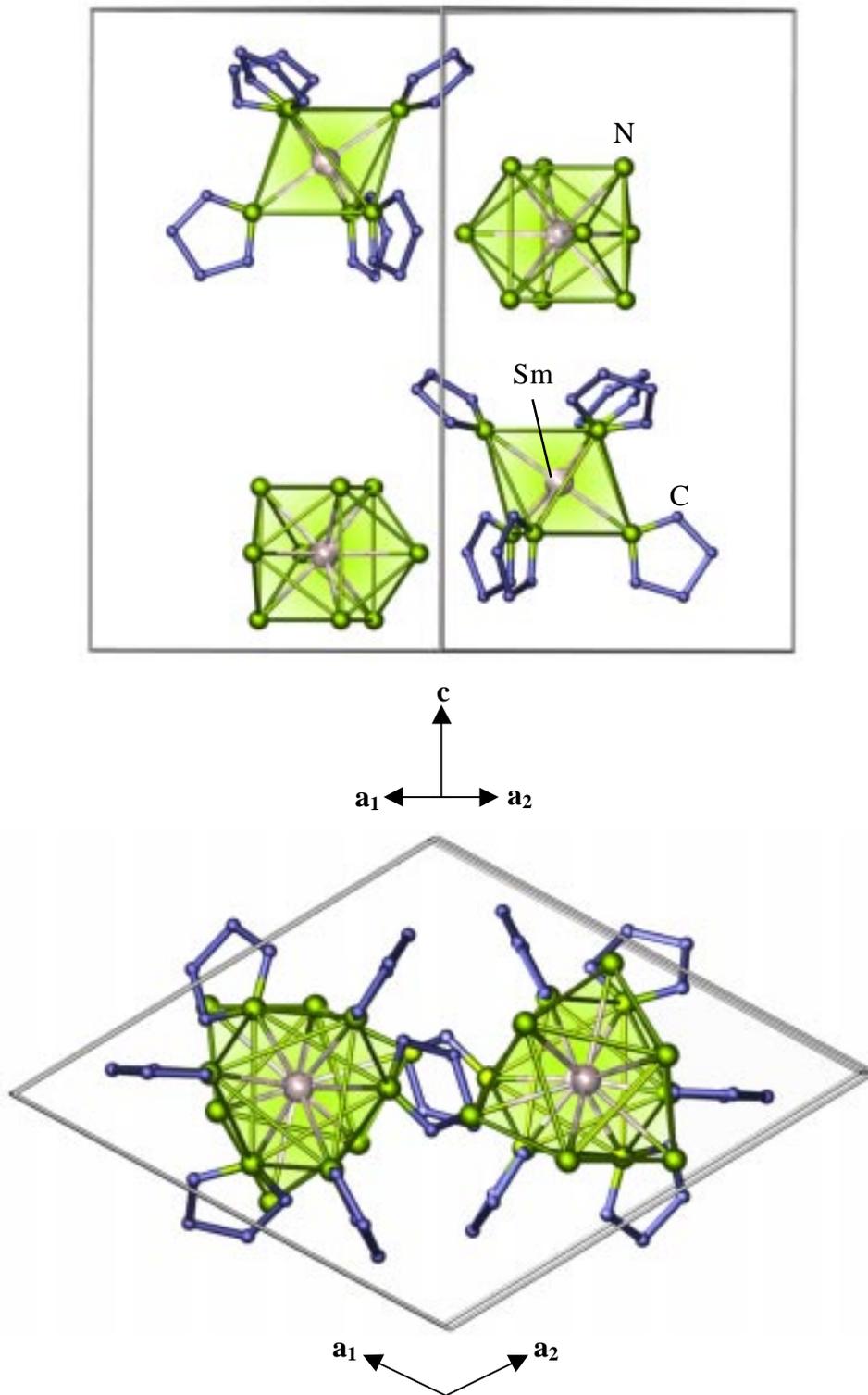


Abbildung 71: Die Kristallstruktur von $[\text{Sm}(\text{NH}_3)_9][\text{Sm}(\text{Pyr})_6]$ (15) anhand der Elementarzelle mit Blick entlang $[110]$ (oben) und $[001]$ (unten). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tabelle 14 Kristallographische Daten und Angaben zu der Strukturbestimmung von $[\text{Sm}(\text{NH}_3)_9][\text{Sm}(\text{Pyr})_6]$ (**15**). Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{N}_{15}\text{Sm}_2$
Gitterkonstanten, (a,b,c) / pm	a = 1108,8(2); c = 1767,6(3); $\gamma = 120$
Winkel / °	
Zellvolumen / 10^6 pm^3	1882,0(6)
Z	2
Molmasse / gmol^{-1}	850,49
Meßtemperatur / K	150(2)
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	hexagonal, $P6_3$
Dichte, berechnet / gcm^{-3}	1,501
Absorptionskoeffizient, μ / cm^{-1}	31,3
F(000)	848
Scan-Modus	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ $0 \leq \omega \leq 110^\circ$, $\varphi = 90^\circ$
Meßbereich / °	$4,24 \leq 2\theta \leq 54,88$
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 14$ $-22 \leq l \leq 21$
Anzahl der Bilder	145
Detektorabstand / mm; Belichtungszeit / min	120, 6
Flack-x-Parameter [97]	0,02(5)
Zahl der gemessenen	24148
Reflexe	
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_M	2811; 0,2098
Zahl der verfeinerten Parameter;	127;
Verhältnis Reflexe / Parameter	22
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$; n	$R_1^a = 0,054$; 2409
für alle Reflexe	$R_1 = 0,060$ $wR_2^b = 0,173$
Max./min. Restelektronendichte / ($\text{e/pm} \cdot 10^6$)	+2,909, -1,723

$$^a R_1 = \sum [|F_o| - |F_c|] / \sum [|F_o|]; \quad ^b wR_2 = (\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_o^4))^{1/2} \quad [85].$$

Tabelle 15 Ausgewählte Abstände/pm und Winkel/° zwischen Atomen von [Sm(NH₃)₉][Sm(Pyrid)₆] (**15**). Standardabweichungen in Klammern.

Abstände/ pm		Winkel/°	
Sm1-N1	269(1)	N1-Sm1-N1 ^I	120,0(1)
Sm1-N2	260,0(9)	N2-Sm1-N2 ^I	75,0(4)
Sm1-N3	260,8(8)	N3-Sm1-N3 ^I	76,9(3)
Sm2-N4	246,5(8)	N2-Sm1-N1	69,1(3)
Sm2-N4 ^{III}	246,5(9)	N1-Sm1-N3	69,6(3)
Sm2-N5	248,2(8)	N2-Sm1-N3	89,5(3)
N4-C1	135(2)	N4-Sm2-N4 ^{III}	90,1(3)
C1-C2	136(2)	N4-Sm2-N5	94,8(3)
N5-C5	137(2)	N4-Sm2-N5 ^{III}	85,4(3)
C5-C6	135(2)	N4 ^{III} -Sm2-N5	173,3(3)
		N5-Sm2-N5 ^{III}	90,1(3)

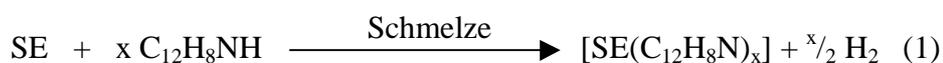
Symmetrieoperation I: 1-y, y-x, z.

Symmetrieoperation III: 1-y, 1+x-y, z .

5.2 Substitutionsreaktionen mit N,N-Phenylpiperazin

5.2.1 Einleitung

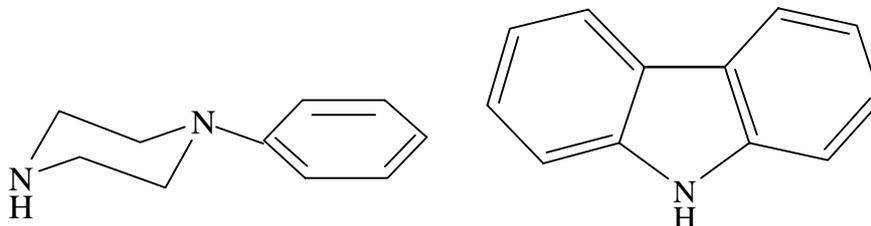
Homoleptische Amide von N-Heterozyklen [32, 34-42, 48, 96, 98] eignen sich aufgrund der Vielzahl möglicher Heterozyklen und der damit verbundenen feinen Abstimmungsmöglichkeiten in der Ligandstruktur, um Informationen über den Bindungscharakter in diesen Selten-Erd-Amiden zu erhalten. Neben N- σ -Bindungen findet man auch (C,N)- π -Wechselwirkungen [34, 39, 126, 96, 98]. Insbesondere Cyclopentadienyl-Komplexe der Selten-Erd-Elemente sind dafür bekannt, η^5 - π -koordinierte Komplexe zu bilden, die auch gegen Donor-Liganden wie koordinierende Lösemittel stabil sind [15, 26]. Vergleichbare η^6 -koordinierende π -Systeme sind in der Selten-Erd-Chemie hingegen eher selten [146, 147], aber von entscheidender Bedeutung für die Bildung und Stabilität homoleptischer Selten-Erd-Carbazolate [34, 39, 48]. Um die chemische Stabilität dieser π -Wechselwirkungen zu erkunden, wurden Konkurrenzreaktionen dieser homoleptischen Selten-Erd-Carbazolate mit weiterem Carbazol sowie mit N,N-Phenylpiperazin durchgeführt. Obwohl diese η^6 - π -Wechselwirkungen als sechs bindende Elektronen und damit wie drei Koordinationspartner gezählt werden können, werden sie selbst unter Verringerung der Koordinationszahl durch N,N-Phenylpiperazin ersetzt. Die direkte Umsetzung der Selten-Erd-Metalle mit dem 1-N-Liganden Carbazol (CbzH = C₁₂H₉N, Cbz = Carbazolat, NC₁₂H₈N⁻) führt unter Bildung von Wasserstoff zu den homoleptischen Komplexen ¹. [SE₂(Cbz)₄], SE = Yb, Eu [34, 39], ¹_∞[Sm₂(Cbz)₅](CbzH) und [SE₂(Cbz)₆], SE = Nd, Gd und Tm [48].



Bei diesen Verbindungen handelt es sich um eindimensionale Festkörper, bzw. im Fall von Thulium, Neodym und Gadolinium liegen dimere Struktureinheiten, die neben N-Koordinationen auch η^6 - π -Wechselwirkungen aufweisen, vor. Um die Annahme, daß diese homoleptischen Verbindungen ausschließlich durch eine solvensfreie Synthese zu erhalten sind, zu bestätigen, wurden die Verbindungen ¹. [Yb₂(Cbz)₄] [34, 39] und ¹_∞[Sm₂(Cbz)₅](CbzH) [48] der Konkurrenz eines weiteren Liganden ausgesetzt.

Die Umsetzung dieser Produkte der lösemittelfreien Reaktionen mit der starken Stickstoff-Base N,N-Phenylpiperazin (Phpip = NHC₄H₈NC₆H₅) führte zu neuen heteroleptischen Verbindungen mit reiner Stickstoff-Koordination. So gehen ¹_∞[Yb(Cbz)₂] und

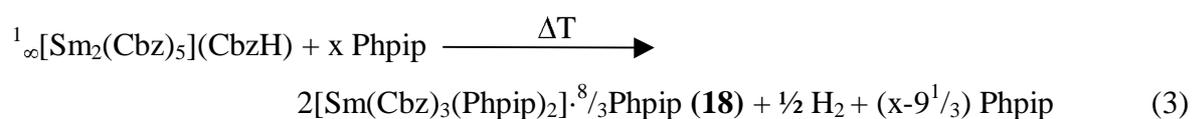
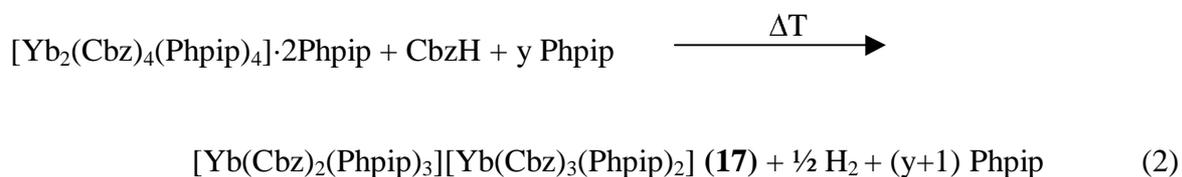
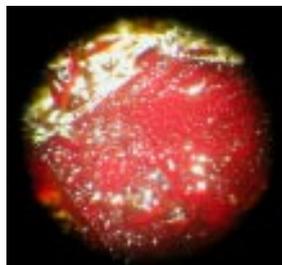
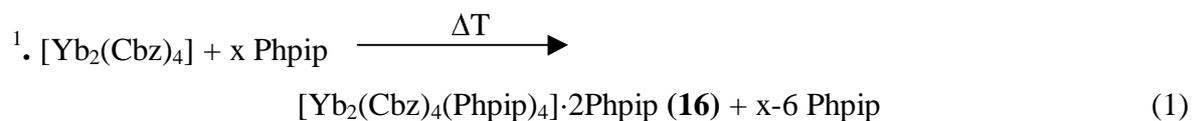
$^1_\infty[\text{Sm}_2(\text{Cbz})_5(\text{CbzH})]$ unter Verkleinerung der Struktureinheiten über Dimere, $[\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4(\text{Phpip})_4] \cdot 2\text{Phpip}$ (**16**), in Monomere der Formeln $[\text{Yb}(\text{Cbz})_2(\text{Phpip})_3][\text{Yb}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2]$ (**17**) und $[\text{Sm}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2] \cdot 8/3\text{Phpip}$ (**18**) über.



Schema 7: N,N-Phenylpiperazin (Phpip = $(\text{NHC}_4\text{H}_8\text{NC}_6\text{H}_5)$) (links) und Carbazol (CbzH = $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NH}$, Cbz = Carbazolat, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}^-$) (rechts).

Diese Verbindungen zeigen, welche Auswirkung ein Amin-Donor wie Phpip auf die polymeren Strukturen von $^1 \cdot [\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4]$ [34, 39] und $^1_\infty[\text{Sm}_2(\text{Cbz})_5](\text{CbzH})$ [48], die sich über π -Wechselwirkungen aufbauen, ausübt. Die N,N-Phenylpiperazin-Moleküle ersetzen als Co-Liganden diese π -Wechselwirkungen, so daß die Kette auseinanderbricht und der räumliche Anspruch der Liganden unter Verringerung der Koordinationszahl zu dimeren und monomeren Einheiten mit einer reinen Stickstoff-Koordination führt. Diese Beobachtung bestätigt, daß nur die Schmelzreaktion unter Ausschluss eines Lösungsmittels zu einem homoleptischen Produkt führt, in dem somit der Ligand allein die Koordinationssphäre der Selten-Erd-Ionen, wenn nötig unter Hinzunahme von π -Wechselwirkungen, absättigt. Ein konkurrierender Ligand verdrängt diese Koordination, so daß im Umkehrschluß gezeigt werden kann, daß aus der Schmelzreaktion Verbindung erhalten werden können, die über gängige Lösungsmittelsynthesen nicht zu erhalten sind [34, 36, 38, 39, 40, 42, 48]. Darüberhinaus wird verdeutlicht, daß über die festkörperchemische Synthese Verbindungen mit einer neuen und ungesättigten Koordinationssphäre der Selten-Erd-Elemente erhalten werden können, in denen zudem niedrige Oxidationsstufen stabilisiert werden können [34, 39, 42, 48].

Die Reaktionen der Verbindungen $^1 \cdot [\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4]$ [34, 39] mit N,N-Phenylpiperazin zu $[\text{Yb}(\text{Cbz})_2(\text{Phpip})_3][\text{Yb}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2]$ (**17**) verläuft über die Zwischenstufe $[\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4(\text{Phpip})_4] \cdot 2\text{Phpip}$ (**16**). Aus der Umsetzung von $^1_\infty[\text{Sm}_2(\text{Cbz})_5](\text{CbzH})$ [48] ließ sich nur ein Produkt, $[\text{Sm}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2] \cdot 8/3\text{Phpip}$ (**18**), erhalten:



Im Gegensatz zur Bildung der homoleptischen Verbindung ${}^1. [\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4]$, die in Anwesenheit eines Carbazol-Überschusses nicht oxidiert werden konnte, zeigt **17** eine partielle Oxidation zu Yb(III), d.h. N,N-Phenylpiperazin begünstigt diesen Prozess, und man erhält eine gemischtvalente Verbindung. Dies kann erklären, warum aus der Umsetzung der

bereits gemischtvalenten Verbindung $^1_\infty[\text{Sm}_2(\text{Cbz})_5](\text{CbzH})$ keine zweiwertige, sondern nur die dreiwertige Verbindung $[\text{Sm}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2] \cdot 8/3\text{Phpip}$ (**18**) erhalten werden konnte. **16** und **17** fielen unter den gewählten Reaktionsbedingungen nebeneinander an, **16** in Form von großen, roten Kristallen, **17** in Form von kleinen, roten Kristallen geringer Qualität, $[\text{Sm}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2] \cdot 8/3\text{Phpip}$ (**18**) in Form gelber Kristalle.

5.2.2 Experimentelles

*$[\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4(\text{Phpip})_4] \cdot 2\text{Phpip}$ (**16**) und $[\text{Yb}(\text{Cbz})_2(\text{Phpip})_3][\text{Yb}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2]$ (**17**):*

Yb (2 mmol = 346 mg) und Carbazol ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NH} = \text{CbzH}$, 2 mmol = 334 mg) wurden in eine evakuierte Duranglasampulle eingeschmolzen und in 1 h auf 280°C erhitzt. Dann wurde das Reaktionsgemenge in 1 h auf 255°C abgekühlt und 672 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde in 500 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion war bis auf überschüssiges Yb-Metall vollständig und ergab tief-dunkelrote, stäbchenförmige Kristalle von $^1_\infty[\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4]$, die äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind.

$^1_\infty[\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4]$ (0,125 mmol = 126 mg), N,N-Phenylpiperazin (Phpip = $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{C}_4\text{H}_8\text{NNH}$, 2,5 mmol = 408 mg) und Carbazol (CbzH, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NH}$, 0,1 mmol = 17 mg) wurden in eine Duranglasampulle eingefüllt und unter Vakuum abgeschmolzen. Das Reaktionsgemenge wurde in 5 h auf 150°C und in einer weiteren Stunde auf 160°C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde 96 h gehalten und dann in 133 h auf 120°C und in weiteren 44 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion ergab transparente, rote, stäbchenförmige Kristalle von **16** neben wenigen, schlecht gewachsenen, hellroten Kristallen von $[\text{Yb}(\text{Cbz})_2(\text{Phpip})_3][\text{Yb}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2]$ (**17**) in überschüssigem N,N-Phenylpiperazin. **16** und **17** sind äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Analyse: $\text{C}_{108}\text{H}_{116}\text{N}_{16}\text{Yb}_2$ (**17**), $M = 1659,84 \text{ g mol}^{-1}$ (C 65,9 (berechnet 65,38), H 5,8 (5,85), N 11,0 (11,29)) %.

MIR (KBr): (3416 s, 3049 m, 2819s, 1598 m, 1577 m, 1494 m, 1464 s, 1449 s, 1392 s, 1326s, 1283 s, 1269 m, 1240s, 1141 m, 1114 w, 1106 w, 994 m, 914 m, 896 m, 845 m, 753 s, 728 vs, 652 w, 616 w) cm^{-1} .

FIR (PE): (565 w, 542 w, 513 w, 483 m, 422 m, 355 m, 302 s, 235 s, 182m, 167 m, 143 w, 127 w, 107 w, 89 w, 63 w) cm^{-1} .

[Sm(Cbz)₃(Phpip)₂]·8/3*Phpip* (**18**):

Sm (1 mmol = 150 mg) und Carbazol (C₁₂H₈NH = CbzH, 3 mmol = 501 mg) (CbzH, C₁₂H₈NH; 501 mg = 3·10⁻³ mol) wurden in eine evakuierte Duranglasampulle eingeschmolzen. Das Reaktionsgemenge wurde in 4 h auf 220⁰C, in weiteren 7 h auf 265⁰C erhitzt und 190 h bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurde die Schmelze in 70 h auf 200⁰C und in weiteren 24 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion ergab neben geringen Mengen der Edukte große, tief-dunkelrote, stäbchenförmige Kristalle von ¹_∞[Sm₂(Cbz)₅](CbzH), die äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind.

¹_∞[Sm₂(Cbz)₅](CbzH) (0,13 mmol = 170 mg) und N,N-Phenylpiperazin (Phpip = (C₆H₅)₂C₄H₈NNH, 1,5 mmol = 245 mg) wurden in eine Duranglasampulle eingefüllt und unter Vakuum abgeschmolzen. Das Reaktionsgemenge wurde in 5 h auf 110⁰C und in weiteren 3 h auf 125⁰C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde 72 h gehalten und dann in 150 h auf 90⁰C, in weiteren 20 h auf 70⁰C und schließlich in 4h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion ergab transparente, zitronengelbe, quaderförmige Kristalle von **18** neben unreaktiertem, schwarzem pulverförmigen ¹_∞[Sm₂(Cbz)₅](CbzH) in überschüssigem N,N-Phenylpiperazin.

Analyse: C₅₆H₅₂N₇Sm·1/3(C₈₀N₁₆H₁₀₂), M = 1406,06 g mol⁻¹ (C 69,5 (berechnet 70,26), H 6,4 (6,4), N 13,3 (12,29)) %

MIR (KBr): (3417 s, 3326 m, 2819s, 1598 s, 1577 m, 1494 s, 1464 m, 1449 s, 1392 m, 1326 vs, 1283 m, 1239 m, 1240 vs, 1141 m, 1114 w, 1106 w, 993 w, 897 m, 845 m, 755 s, 694 m) cm⁻¹.

FIR (PE): (557 w, 519 s, 512 vs, 481 w, 429 m, 422 m, 334 w, 300 s, 242 s, 227 m, 157 m, 140 w, 131 w, 105 w, 91 w, 72 w) cm⁻¹.

Raman: (3061 s, 1619 m, 1597 s, 1566 m, 1481 w, 1435 w, 1313 m, 1249 s, 1157 w, 1110 w, 1016 vs, 992 vs, 743 vs, 671 m, 558 w, 521 w, 431 w 314 w, 242 w, 86 vs) cm⁻¹.

Carbazol(CbzH):

MIR (KBr): (3440 s, 3045 m, 1892 w, 1625 m, 1601 m, 1493 m, 1451 vs, 1394 m, 1327 s, 1287 w, 1238 s, 1205 m, 1139 m, 1107 w, 1010 w, 990 w, 928 m, 846 w, 748 vs, 725 vs) cm⁻¹.

FIR (PE): (574 s, 566 s, 508 w, 440 s, 419 s, 221 m, 145 m, 130 m, 70 w) cm⁻¹.

Raman: (1626 vs, 1574 s, 1483 w, 1451 m, 1337 m, 1312 s, 1291 vs, 1239 w, 1226 w, 1027 m, 1161 w, 1107 w, 1011 vs, 912 w, 742 m, 552 w, 431 m, 300 w, 222 w, 108 m, 77 w) cm⁻¹.

N,N-Phenylpiperazin (*Phpip*):

MIR (KBr): (3271 m, 3090 m, 3058 m, 324 m, 2943 m, 2823 m, 1600 s, 1578 m, 1597 s, 1450 s, 1380 m, 1324 m, 1232 s, 1190 m, 1108 m, 1058 w, 1032 w, 992 m, 937 m, 879 m, 800 m, 758 vs, 693 s, 624 w, 515 m) cm^{-1} .

FIR (PE): (513 ssh, 479 w, 435 m, 410 w, 394 m, 301 vs, 241 m) cm^{-1} .

Raman: (3061 s, 1619 m, 1597 s, 1566 m, 1481 w, 1435 w, 1313 m, 1249 s, 1157 w, 1110 w, 1016 vs, 992 vs, 743 vs, 671 m, 558 w, 521 w, 431 w, 314 w, 242 w, 86 vs) cm^{-1} .

Vor der Datensammlung wurden drei Kristalle von **16**, zehn Kristalle von **17** und fünf von **18** in der Glovebox ausgewählt, in Glaskapillaren eingeschlossen und auf einem IPDS-II-Diffraktometer zur Bestimmung der Kristallgüte untersucht. Der jeweils geeignetste Kristall wurde für die Einkristallstrukturanalyse ausgewählt und die Datensammlung für alle drei Kristallsorten bei 170 K durchgeführt. Für alle drei Verbindungen wurden die Strukturmodelle mittels Direkter Methoden erhalten [84] und sämtliche Nicht-H-Atome der Verbindungen **16** und **18** nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert [85]. Die an Stickstoff und Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome in **16** wurden der Differenzfourierkarte entnommen und die thermischen Auslenkungsparameter isotrop verfeinert. Die an Stickstoff und Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome in **18** wurden in vorgegebenen Positionen so verfeinert, daß ihre thermischen Auslenkungsparameter dem 1,2-fachen der jeweiligen Stickstoff- oder Kohlenstoffatome entsprachen. $[\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4(\text{Phpip})_4] \cdot 2\text{Phpip}$ (**16**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Wegen der geringen Kristallgüte von $[\text{Yb}(\text{Cbz})_2(\text{Phpip})_3][\text{Yb}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2]$ (**17**) konnte die Strukturbestimmung nur in der triklinen Raumgruppe $P1$ durchgeführt werden [88]. Beide Monomere um Yb1 und Yb2 zeigen eine Fehlordnung, so daß der gemischtvalente Charakter der Verbindungen sich in beiden Positionen widerspiegelt. Um die Positionen der Liganden bestimmen zu können, mußte mit Hilfe des „rigid-bond“-Modells verfeinert werden [85]. $[\text{Sm}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2] \cdot 8/3\text{Phpip}$ (**18**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die kristallographischen Daten von **16** und **17** sind in Tabelle 16 aufgeführt, die kristallographischen Daten von **18** in Tabelle 18. Tabelle 17 enthält ausgewählte Abstände und Winkel zwischen den Atomen der Verbindungen **16** und **17**, Tabelle 19 ausgewählte Abstände und Winkel zwischen den Atomen in **18**.

5.2.3 Ergebnisse und Diskussion

5.2.3.1 Kristallstruktur von $[Yb_2(Cbz)_4(Phpip)_4] \cdot 2Phpip$ (1)

In 1 . $[Yb_2(Cbz)_4]$ [34, 39] ist Ytterbium verzerrt tetraedrisch von zwei μ_2 -verbrückenden Stickstoffatomen, einem μ_1 -koordinierenden Stickstoffatom und einem η^6 - π -Phenylring zweier Carbazolat-Anionen umgeben, so daß sich eine Koordinationszahl von sechs ergibt. Über die μ_2 -verbrückenden Stickstoffatome zweier Carbazolat-Anionen bilden sich somit Dimere, die über die η^6 - π -Wechselwirkungen eines Phenylrings eines μ_1 -koordinierenden Carbazolat-Anions weiter zu einem Strang verknüpft sind (siehe Abbildung 72). Andere, zuvor bekannte, heteroleptische, zweiwertige Carbazolate der Selten-Erd-Elemente weisen verzerrte Oktaeder als Koordinationspolyeder auf, bestehend aus μ_1 -koordinierenden Stickstoffatomen zweier Carbazolat-Liganden und vier Lösungsmittel-Molekülen, die über Sauerstoff (THF) oder Stickstoff wie z.B. in N-MeIm-Komplexen [33, 148] koordinieren.

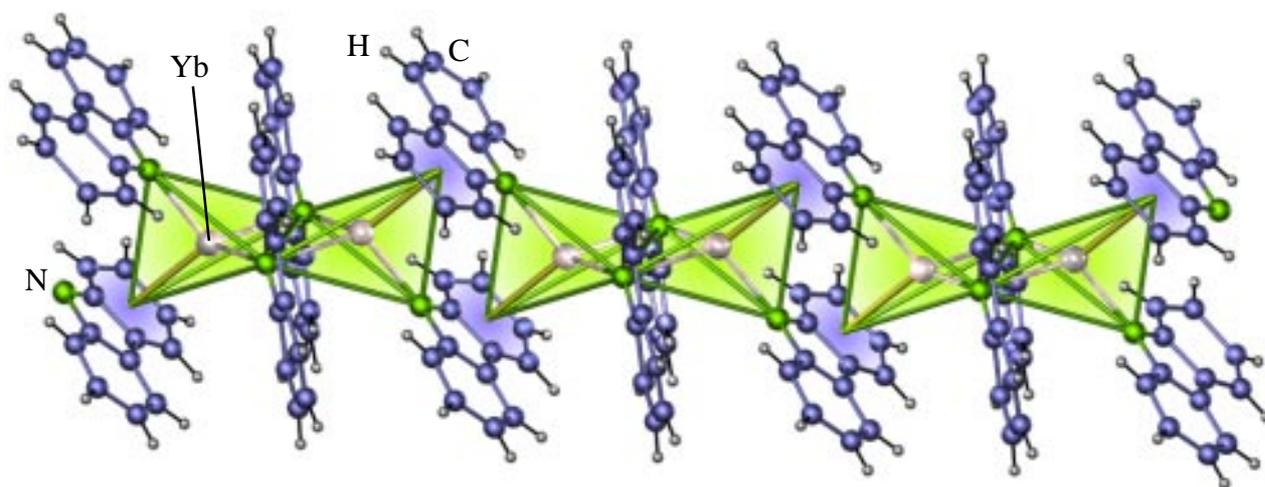


Abbildung 72: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von 1 . $[Yb_2(Cbz)_4]$ [34, 39]. Die Wechselwirkung koordinierender π -Systeme ist durch eine blaue Schattierung angedeutet. Die verzerrten Tetraeder werden durch Verbindungslinien zwischen Stickstoffatomen, Stickstoffatomen und π -Systemen hervorgehoben. Die N-N- und π -N-Verbindungslinien repräsentieren keine Bindungen.

Die Einführung von N,N-Phenylpiperazin führt im ersten Schritt zum Austausch der π -Wechselwirkungen der Carbazol-Amide, die die schwächsten Koordinationsstellen darstellen, durch zwei μ_1 -koordinierende N,N-Phenylpiperazin-Liganden. Man erhält isolierte dimere

Einheiten in $[\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4(\text{Phpip})_4]\cdot 2\text{Phpip}$ (**16**). $[\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4(\text{Phpip})_4]\cdot 2\text{Phpip}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei kristallographisch unabhängigen Ytterbium-Positionen. Die kristallographischen Daten von **16** und **17** sind in Tabelle 16 enthalten. Die Substitution mit N,N-Phenylpiperazin reduziert in **16** formal die Koordinationszahl von Yb(II) von sechs auf fünf, bestehend aus zwei μ_2 -verbrückenden Stickstoffatomen (2 Carbazolat-Anionen) und drei μ_1 -koordinierenden Stickstoffatomen (1 Carbazolat-Anion, 2 Phenylpiperazin-Liganden) (siehe Abbildung 73). Es ergeben sich verzerrte, trigonale Bipyramiden als Koordinationspolyeder um Ytterbium, die im Dimer kantenverknüpft sind (siehe Abbildung 74). Die zwei kristallographisch unterschiedlichen Dimere in **16** weisen Yb-N-Abstände von 235,6(3) bis 264,6(3) pm auf. Das Dimer um Yb2 zeigt mit unterschiedlichen Yb-N-Abständen zu den μ_2 -verbrückenden Stickstoffatomen von 245,6(3) und 264,1(3) pm eine asymmetrische Verbrückung, vergleichbar mit der Verbrückung in ¹. $[\text{Eu}_2(\text{Cbz})_4]$ [39] und ¹. $[\text{Sm}_2(\text{Cbz})_5](\text{CbzH})$ [48], das Dimer um Yb1 mit den annähernd gleichen Yb-N-Abständen von 250,5(3) und 251,9(3) pm eine symmetrische Verbrückung vergleichbar zu ¹. $[\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4]$ [34, 39]. Die Koordinationspolyeder im Dimer um Yb1 zeigen Abweichungen von im Mittel $5,4^\circ$ von den idealen 90° -Winkeln und mit $163,3^\circ$ eine Abweichung von $16,7^\circ$ vom gestreckten 180° -Winkel zwischen den Spitzen der trigonalen Bipyramide. Im Dimer um Yb2 ist die Verzerrung noch deutlicher und die Winkelabweichungen von 90° betragen im Mittel 11° , resultierend aus einer asymmetrischen Verbrückung und $147,4^\circ$ vom gestreckten Winkel. Die Winkel in der trigonalen Ebene reichen im Dimer um Yb1 von $109,3(1)^\circ$ - $137,9(1)^\circ$, im Dimer um Yb2 von $97,97(1)^\circ$ - $135,9(1)^\circ$. Die μ_1 -koordinierenden Carbazolat-Anionen weisen in beiden Dimeren den kurzen Yb-N-Abstand auf, die langen weisen zu den zwei μ_1 -koordinierende Stickstoffatomen der Phpip-Liganden. Dies ist wiederum vergleichbar mit ¹. $[\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4]$, in dem Yb(II)-N-Amid-Abstände von 237 pm zu den μ_1 - und 257 pm zu den μ_2 -koordinierenden Stickstoffatomen aufweist [34, 39]. Die Yb-N-Amid-Abstände stimmen gut mit den Werten anderer Yb(II)-Komplexe wie $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{NPh})\text{Yb}(\text{thf})_2]$ (236 pm) und $[\text{Yb}(\text{Cbz})_2(\text{dme})(\text{thf})_2]$ (243-245 pm) überein [128, 129].

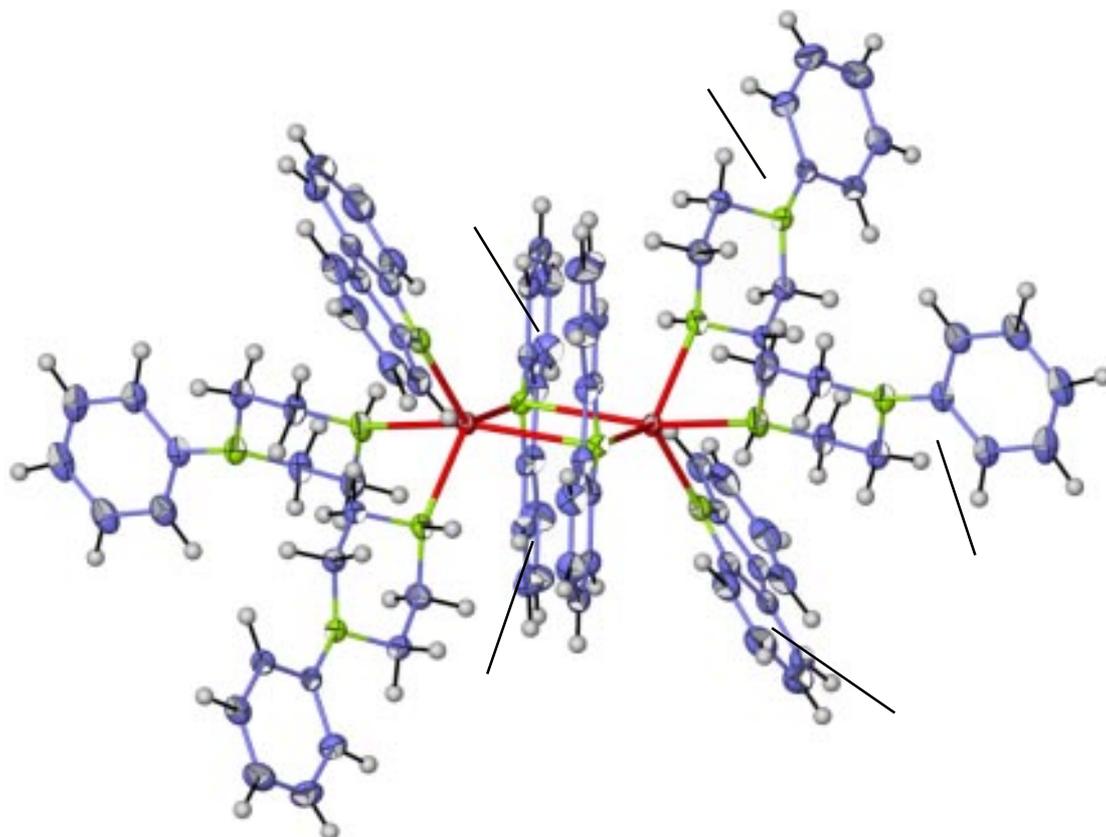
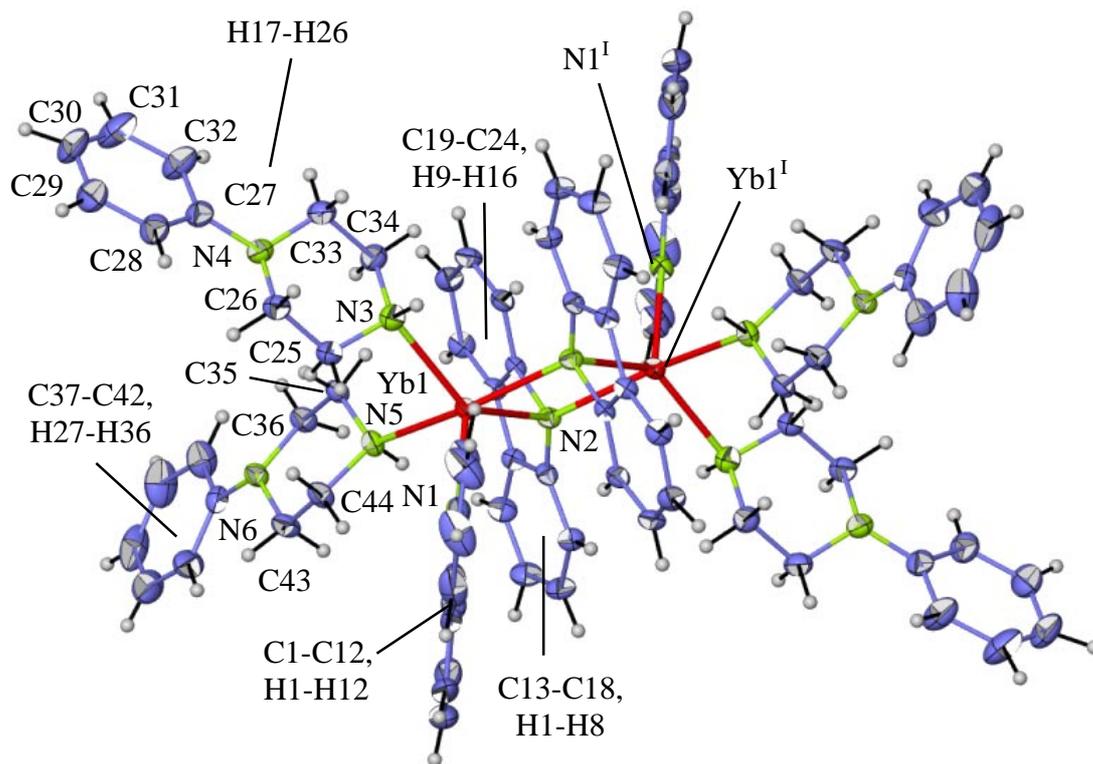


Abbildung 73: $[\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4(\text{Phpip})_4]$ -Dimer um Yb1 (oben) und um Yb2 (unten) in **16**. Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%. Symmetrioperationen: I: 1-x, 1-y, 1-z; II: 1-x, 2-y, -z.

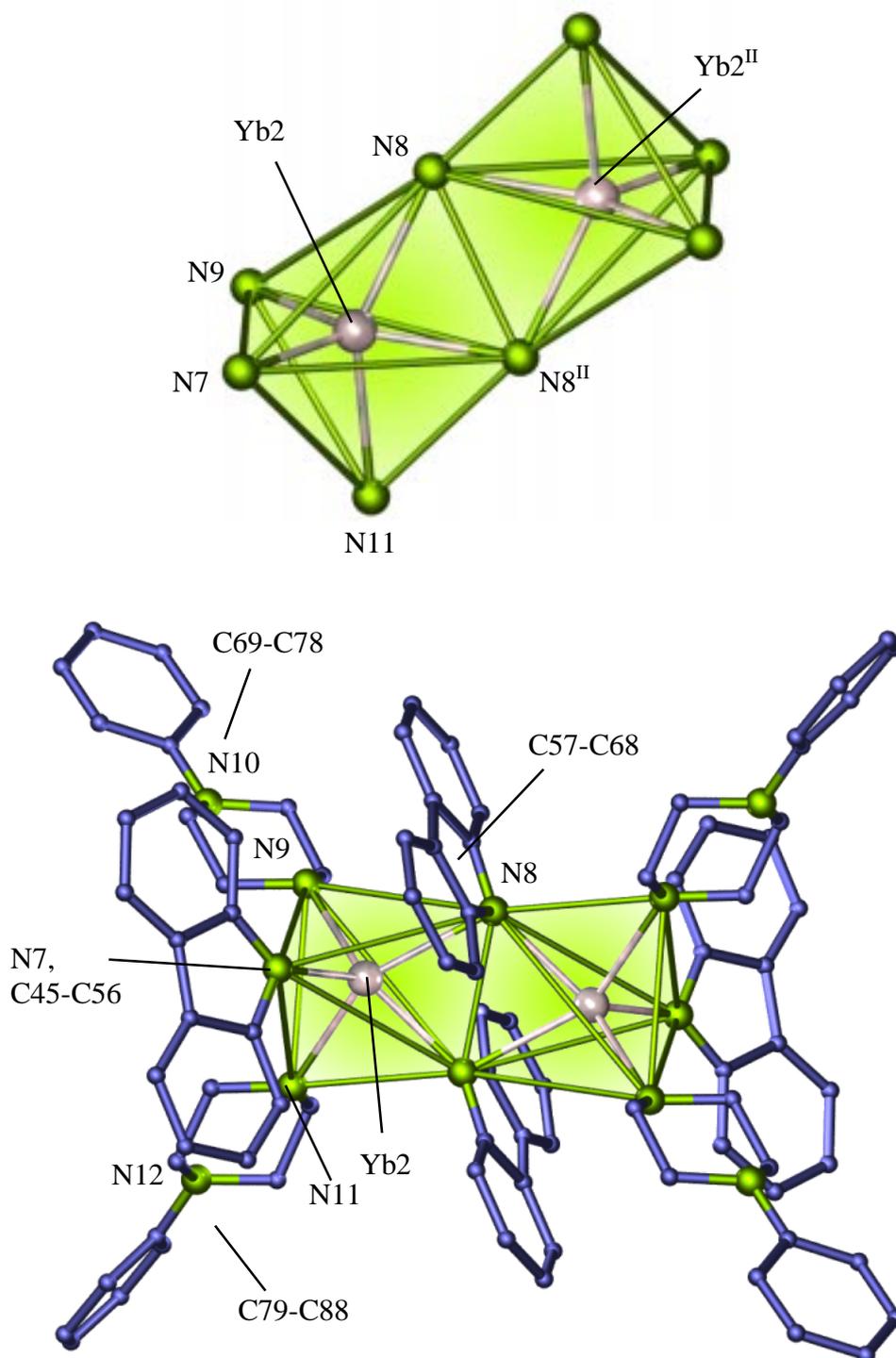


Abbildung 74: Die dimere Einheit $[\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4(\text{Phpip})_4]$ um Yb_2 in $[\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4(\text{Phpip})_4] \cdot 2\text{Phpip}$ (**16**), oben als Polyederdarstellung. Yb_2 ist von fünf Stickstoffatomen von drei Carbazolat-Anionen und zwei Phenylpiperazin-Liganden in Form trigonaler Bipyramiden umgeben, die im Dimer kantenverknüpft sind. Die N-N-Verbindungslinien repräsentieren keine Bindungen. In dieser und den folgende Abbildungen sind die Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Desweiteren ist in die Kristallstruktur von **16** ein Molekül unreaktiertes N,N-Phenylpiperazin pro Formeleinheit in zwei fehlgeordneten Positionen eingelagert. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 17 enthalten. Abbildung 75 gibt die Kristallstruktur von $[\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4(\text{Phpip})_4] \cdot 2\text{Phpip}$ mit Blick entlang $[100]$ wieder.

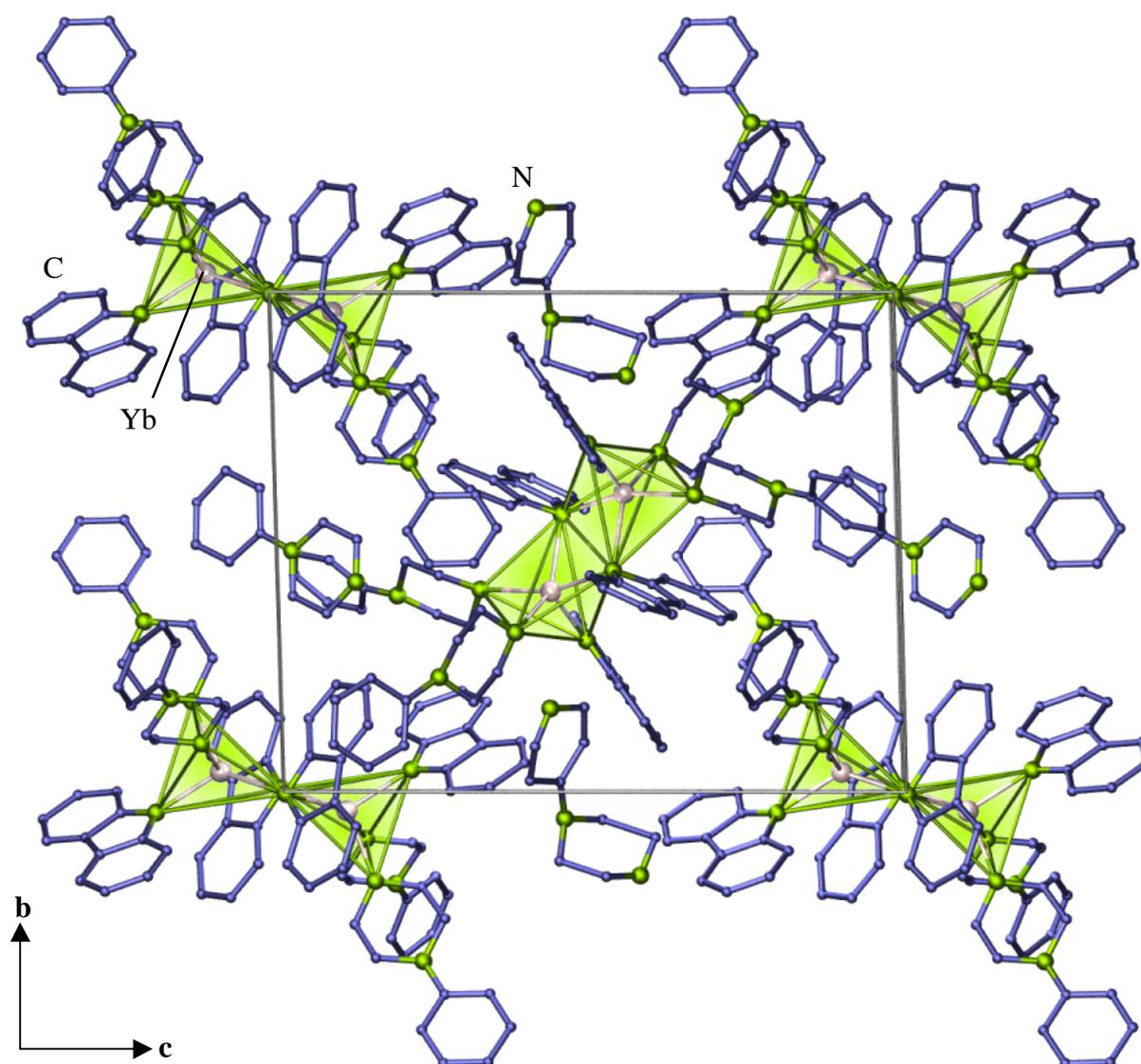


Abbildung 75: Die Kristallstruktur von $[\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4(\text{Phpip})_4] \cdot 2\text{Phpip}$ (**16**) mit Blick entlang $[100]$.

5.2.3.2 Kristallstruktur von $[\text{Yb}(\text{Cbz})_2(\text{Phpip})_3][\text{Yb}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2]$ (**17**)

Die Reaktion von $[\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4(\text{Phpip})_4] \cdot 2\text{Phpip}$ mit zusätzlichem N,N-Phenylpiperazin und Carbazol führt unter partieller Oxidation von Yb(II) unter weiterer Verkleinerung der molekularen Struktur zu monomeren Einheiten in $[\text{Yb}(\text{Cbz})_2(\text{Phpip})_3][\text{Yb}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2]$ (**17**). Die Struktur von $[\text{Yb}(\text{Cbz})_2(\text{Phpip})_3][\text{Yb}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2]$ (**17**) ist fehlgeordnet und konnte nur in der triklinen Raumgruppe *P1* mit zwei kristallographisch unabhängigen Ytterbium-Positionen verfeinert werden. Möglicherweise ist diese Fehlordnung in fehlenden intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Monomeren begründet. Die Dimeren brechen durch die Addition eines weiteren, dritten Phenylpiperazin- oder Carbazol-Liganden unter Auflösung der μ_2 -Verbrückung auseinander. Die Ytterbium-Atome sind hier von fünf μ_1 -koordinierenden Stickstoffatomen (2 Carbazolat-Anionen, 3 Phenylpiperazin-Liganden oder 3 Carbazolat-Anionen, 2 Phenylpiperazin-Liganden) umgeben. Dies führt bei drei Phenylpiperazin-Liganden zu einer verzerrten, quadratischen Pyramide, im Fall von drei Carbazol-Liganden zu einer verzerrten, trigonalen Bipyramide als Koordinationspolyeder (siehe Abbildung 76). Obwohl die Qualität der Kristalle von **17** gering war, ist der dreiwertige Zustand von Ytterbium in einem der Monomere aufgrund des deutlich kürzeren Yb-N-Abstands von 229,5(6) pm eindeutig. Wie auch in **16** zeigen die kurzen Yb-N-Abstände in **17** zu den koordinierenden Stickstoffatomen der Carbazolat-Anionen und die größeren Abstände zu den koordinierenden Stickstoffatomen der Phenylpiperazin-Liganden. Die Bildung der monomeren Struktureinheiten spiegelt die Tendenz in Anwesenheit von Co-Liganden zuvor bekannter heteroleptischer Carbazolate der Seltenen-Erden wieder, ebenfalls Monomere zu bilden [33, 128, 129, 148]. Die fünf koordinierenden Gruppen in **16** und **17** unterscheiden sich auch in Bezug auf ihren sterischen Anspruch. Dies wird aus den von einer idealen quadratischen Pyramide oder trigonalen Bipyramide abweichenden Koordinationspolyedern um die Yb-Atome deutlich. In **16** ist diese Abweichung in dem asymmetrischen Dimer am deutlichsten, wohingegen die trigonale Bipyramide im Monomer um Yb2 in **17** die geringste Verzerrung mit einer Abweichung von im Mittel 3° und 2° von den idealen 90° bzw. 120° aufweist (siehe Abbildung 76). Im Monomer um Yb1 ist das Ytterbium-Atom 42 pm aus der verzerrten quadratischen Grundfläche, mit N-Yb-N-Winkeln von 72°-110°, der Pyramide ausgelenkt. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 17 enthalten.

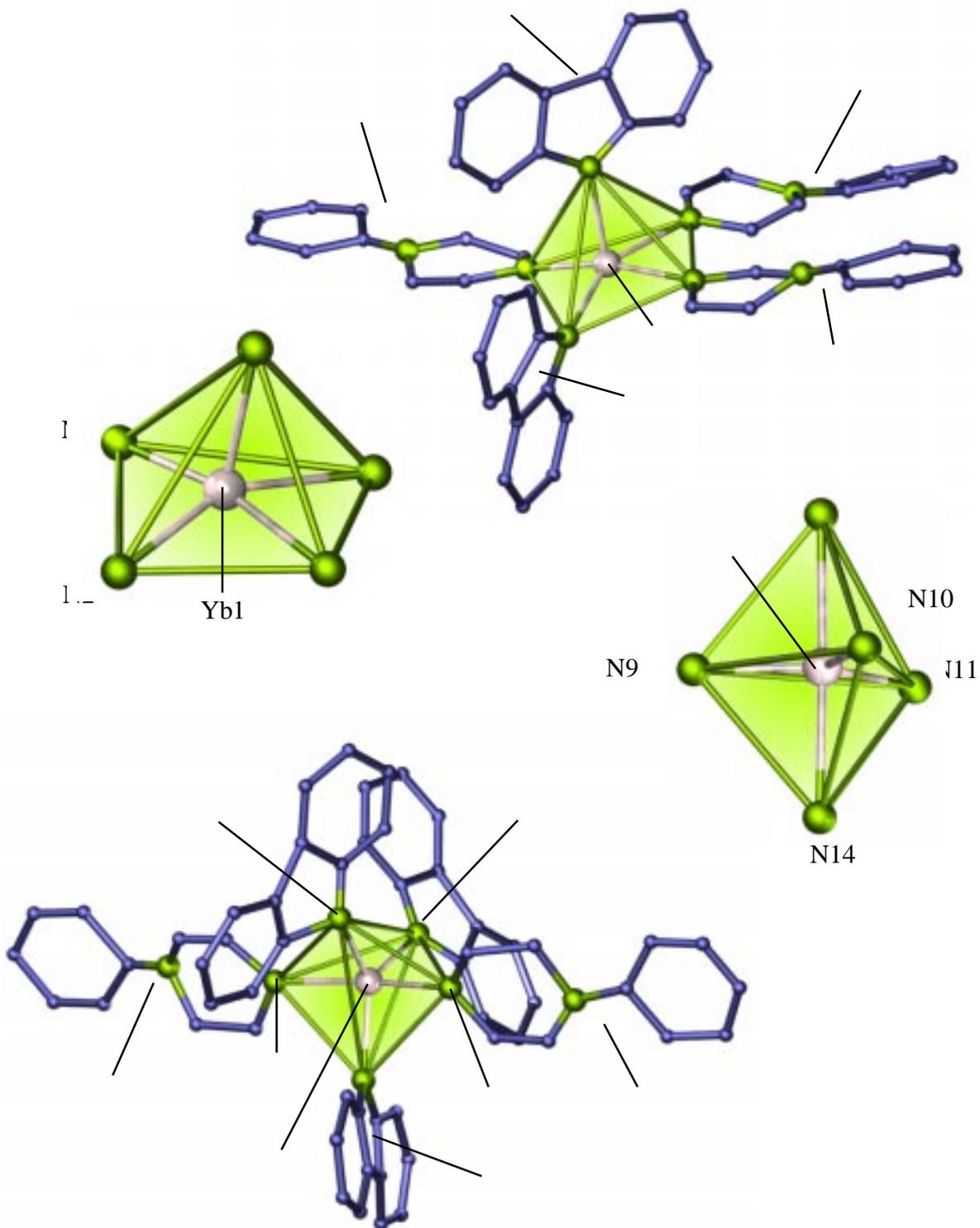


Abbildung 76: Die monomeren Einheiten $[\text{Yb}(\text{Cbz})_2(\text{Phpip})_3]$ um Yb1 und $[\text{Yb}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2]$ um Yb2 in $[\text{Yb}(\text{Cbz})_2(\text{Phpip})_3][\text{Yb}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2]$ (**17**). Yb1 ist verzerrt, quadratisch-pyramidal, Yb2 trigonal-pyramidal von fünf Stickstoffatomen koordiniert.

Tabelle 16 Kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4(\text{Phpip})_4] \cdot 2\text{Phpip}$ (**16**) und $[\text{Yb}(\text{Cbz})_2(\text{Phpip})_3][\text{Yb}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2]$ (**17**). Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$\text{C}_{108}\text{H}_{116}\text{N}_{16}\text{Yb}_2$ (16)	$\text{C}_{110}\text{H}_{110}\text{N}_{15}\text{Yb}_2$ (17)
Gitterkonstanten, (a,b,c) / pm	a = 1411,5(1); b = 1662,1(1); c = 1908,8(1);	a = 1446,3(3); b = 1439,7(3); c = 1552,6(3);
Winkel / °	$\alpha = 90,75(1)$; $\beta = 92,3(5)$; $\gamma = 111,74(1)$	$\alpha = 103,00(1)$; $\beta = 104,28(3)$; $\gamma = 112,12(3)$
Zellvolumen / 10^6 pm^3	4154,5(4)	2714,4(9)
Z	2	1
Molmasse / g mol^{-1}	1984,31	1988,26
Messtemperatur / K		170(2)
Verwendete Röntgenstrahlung		Mo-K $_{\alpha}$, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer		STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P1</i>	triklin, <i>P1</i>
Dichte, berechnet / g cm^{-3}	1,440	1,003
Absorptionskoeffizient, μ / cm^{-1}	22,9	17,5
F(000)	1824	820
Scan-Modus	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ $0 \leq \omega \leq 164^\circ$, $\varphi = 90^\circ$	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ $0 \leq \omega \leq 114^\circ$, $\varphi = 90^\circ$
Meßbereich / °	$3,34 \leq 2\theta \leq 59,44$	$3,26 \leq 2\theta \leq 52,00$
Indexbereich	$-19 \leq h \leq 19$ $-23 \leq k \leq 22$ $-26 \leq l \leq 26$	$-17 \leq h \leq 17$ $-17 \leq k \leq 17$ $-19 \leq l \leq 19$
Anzahl der Bilder	172	147
Detektorabstand / mm; Belichtungszeit / min	100; 4	100; 12
Zahl der gemessenen Reflexe	42529	31550
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_M	23063; 0,045	18906; 0,218
Zahl der verfeinerten Parameter;	1404;	493;
Verhältnis Reflexe / Parameter	16	38
Gütefaktoren		
für n Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$; n	$R_1^a = 0,032$; 16778	$R_1^a = 0,125$; 6783
für alle Reflexe	$R_1 = 0,049$ $wR_2^b = 0,082$	$R_1 = 0,225$ $wR_2^b = 0,287$
Max./min. Restelektronendichte	+1,29/-2,11 e/pm 10^6	e/pm 10^6

$$^a R_1 = \frac{\sum [|F_o| - |F_c|]}{\sum |F_o|}; \quad ^b wR_2 = \frac{(\sum w (F_o^2 - F_c^2))^2}{(\sum w (F_o^4))^{1/2}} \quad [85].$$

Tabelle 17 Ausgewählte interatomare Abstände/pm und Winkel/° in [Yb₂(Cbz)₄(Phpip)₄] \cdot 2Phpip (**16**) und [Yb(Cbz)₂(Phpip)₃][Yb(Cbz)₃(Phpip)₂] (**17**). Standardabweichungen in Klammern.

[Yb ₂ (Cbz) ₄ (Phpip) ₄] \cdot 2Phpip (16)			
Abstände / pm		Winkel / °	
Yb1-N1	235,6(3)	N8 ^{II} -Yb2-N11	78,9(1)
Yb1-N2	251,9(3)	N8 ^{II} -Yb2-N8	73,1(1)
Yb1-N2 ^I	250,5(3)	N7-Yb2-N9	97,9(1)
Yb1-N3	255,8(3)	N8-Yb2-N9	97,9(1)
Yb1-N5	258,2(3)	N11-Yb2-N9	90,8(1)
Yb2-N7	235,9(3)	N8 ^{II} -Yb2-N9	135,9(1)
Yb2-N8	264,1(3)		
Yb2-N8 ^{II}	245,6(3)	[Yb(Cbz) ₂ (Phpip) ₃][Yb(Cbz) ₃ (Phpip) ₂] (17)	
Yb2-N9	256,5(3)	Abstände / pm	
Yb2-N11	264,6(3)	Yb1-N1	229(3)
Winkel / °		Yb1-N2	236(2)
N1-Yb1-N2	112,6(1)	Yb1-N5	241(2)
N1-Yb1-N3	109,3(1)	Yb1-N7	245,2(6)
N2-Yb1-N3	137,9(1)	Yb1-N3	249(2)
N2 ^I -Yb1-N1	99,1(1)	Winkel / °	
N2 ^I -Yb1-N2	79,7(1)	N1-Yb1-N2	116,7(4)
N2 ^I -Yb1-N3	90,3(1)	N1-Yb1-N3	98,0(2)
N1-Yb1-N5	94,6(1)	N1-Yb1-N5	89,3(4)
N2-Yb1-N5	86,3(1)	N1-Yb1-N7	99,1(4)
N3-Yb1-N5	94,2(1)	N2-Yb1-N3	85,7(2)
N2 ^I -Yb1-N5	163,3(1)	N3-Yb1-N5	110,4(3)
N7-Yb2-N8	115,8(1)	N5-Yb1-N7	72,1(4)
N7-Yb2-N11	93,7(1)	N7-Yb1-N2	82,1(5)
N8-Yb2-N11	147,4(1)	N2-Yb1-N5	148,5(4)
N8 ^{II} -Yb2-N7	125,3(1)	N3-Yb1-N7	162,9(4)

Symmetrieoperation I: 1-x, 1-y, 1-z.

Symmetrieoperation II: 1-x, 2-y, -z.

5.2.3.3 Kristallstruktur von $[Sm(Cbz)_3(Phpip)_2] \cdot 8/3Phpip$ (18)

Zum besseren Verständnis der Struktur von $[Sm(Cbz)_3(Phpip)_2] \cdot 8/3Phpip$ ist eine Beschreibung des Vorläufers $^1_\infty[Sm_2(Cbz)_5](CbzH)$ [48] erforderlich. Wie die zweiwertigen Verbindungen $^1_\infty[SE_2(Cbz)_4]$, SE = Eu, Yb [34, 39], besteht auch die Kristallstruktur des homoleptischen Vorläufers $^1_\infty[Sm_2(Cbz)_5](CbzH)$ [48] aus polymeren Ketten, die aus dimeren Einheiten um alternierende Sm(II)- und Sm(III)-Atome aufgebaut sind (siehe Abbildung 77).

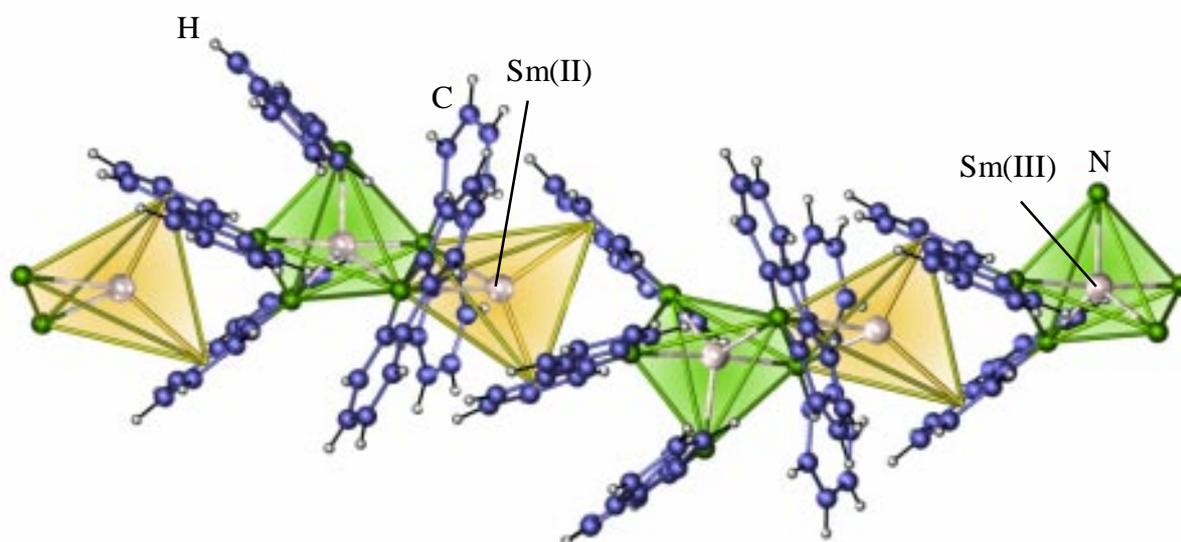


Abbildung 77: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von $^1_\infty[Sm_2(Cbz)_5](CbzH)$. Die Kette ist aus Dimeren aufgebaut, die aus einem verzerrten Tetraeder um Sm(II) und einer verzerrten trigonalen Bipyramide um Sm(III) bestehen. Die Verbrückung zu Dimeren erfolgt über μ_2 -verbrückende Stickstoffatome. Die N-N- und π -N-Verbindungslinien repräsentieren keine Bindungen.

Die Koordinationssphären der Sm(II)- und Sm(III)-Ionen sind sehr unterschiedlich, so daß die unterschiedlichen Valenzen eindeutig zu bestimmen sind. Die Sm(II)-Atome sind von zwei μ_2 -verbrückenden Stickstoffatomen und zwei η^6 -koordinierenden π -Systemen in Form eines abgeflachten Tetraeders umgeben. Die Sm(III)-Atome werden von fünf Stickstoffatomen in Form einer trigonalen Bipyramide koordiniert. Zwei der Stickstoffatome verbrücken μ_2 zu den Sm(II)-Zentren, zwei weitere gehören zu den Carbazolaten, die mit einem ihrer Phenylringe das benachbarte Sm(II)-Atom η^6 -koordinierend die Kettenstruktur aufbauen. Das fünfte Stickstoffatom in der Koordinationssphäre um Sm(III) wirkt nicht weiter verbrückend und besetzt in der Kristallstruktur zwei fehlgeordnete Positionen. Die polymere Kettenstruktur

enthält Kanäle, in denen sich ein Molekül unreaktierten Carbazols pro Formeleinheit befindet. Die Reaktion von Phpip mit $^1_\infty[\text{Sm}_2(\text{Cbz})_5](\text{CbzH})$ [48] führt wie in der Reaktion mit $^1_\infty[\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4]$ [34, 39] zum Austausch der π -Wechselwirkungen der Carbazolat-Anionen und damit zu isolierten, monomeren Baueinheiten um Sm(III) in $[\text{Sm}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2] \cdot 8/3\text{Phpip}$ (**18**). Es war nicht möglich, eine zweiwertige Spezies zu erhalten, möglicherweise wird der zweiwertige Anteil durch die im Edukt enthaltenen Carbazol-Moleküle ähnlich wie bei der Reaktion zu **17** oxidiert. Die Einführung von N,N-Phenylpiperazin führt hier wie im ersten Schritt der Reaktion mit $^1_\infty[\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4]$ [34, 39] zu einer Substitution der π -Wechselwirkungen der Carbazolat-Anionen durch zwei μ_1 -koordinierende N,N-Phenylpiperazin-Liganden und zugleich der Auflösung der μ_2 -Verbrückung unter Aufbrechen der Kettenstruktur. **18** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit drei kristallographisch unabhängigen Samarium-Positionen. Zusätzlich enthält die Kristallstruktur von **18** noch acht kristallographisch unterschiedliche Moleküle N,N-Phenylpiperazin. Die kristallographischen Daten von **18** sind in Tabelle 18 enthalten. Sm(III) ist wie im Monomer um Yb2 in $[\text{Yb}(\text{Cbz})_2(\text{Phpip})_3][\text{Yb}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2]$ (**17**) von fünf μ_1 -koordinierenden Stickstoffatomen umgeben, d.h. die Koordinationszahl von Sm(III) bleibt wie in der Ausgangsverbindung $^1_\infty[\text{Sm}_2(\text{Cbz})_5](\text{CbzH})$ erhalten (siehe Abbildungen 78 und 79).

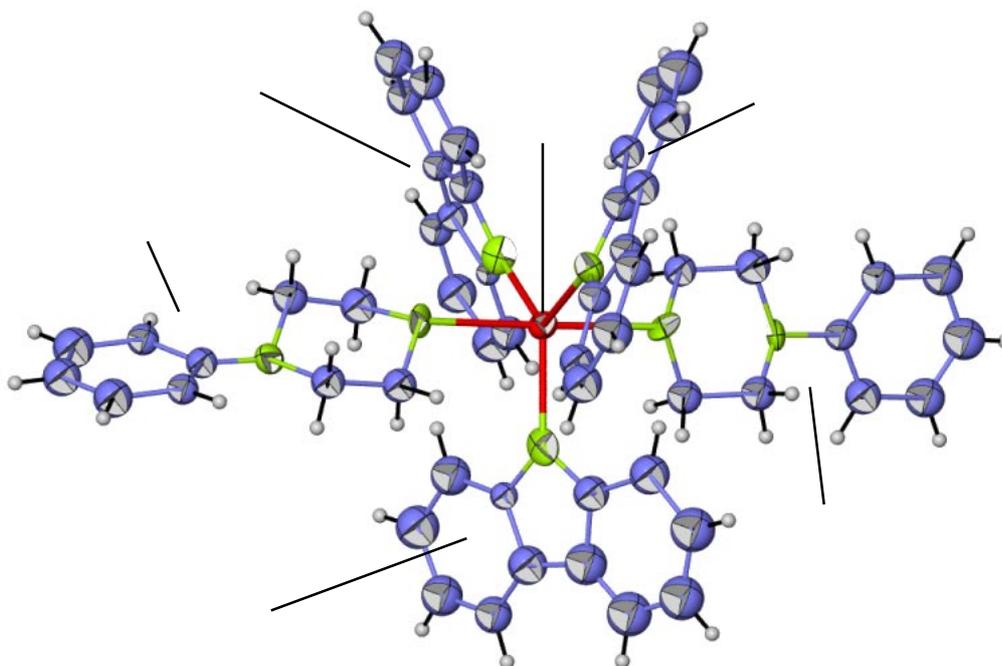


Abbildung 78: Das Monomer $[\text{Sm}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2]$ um Sm1 in **18**. Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 35%.

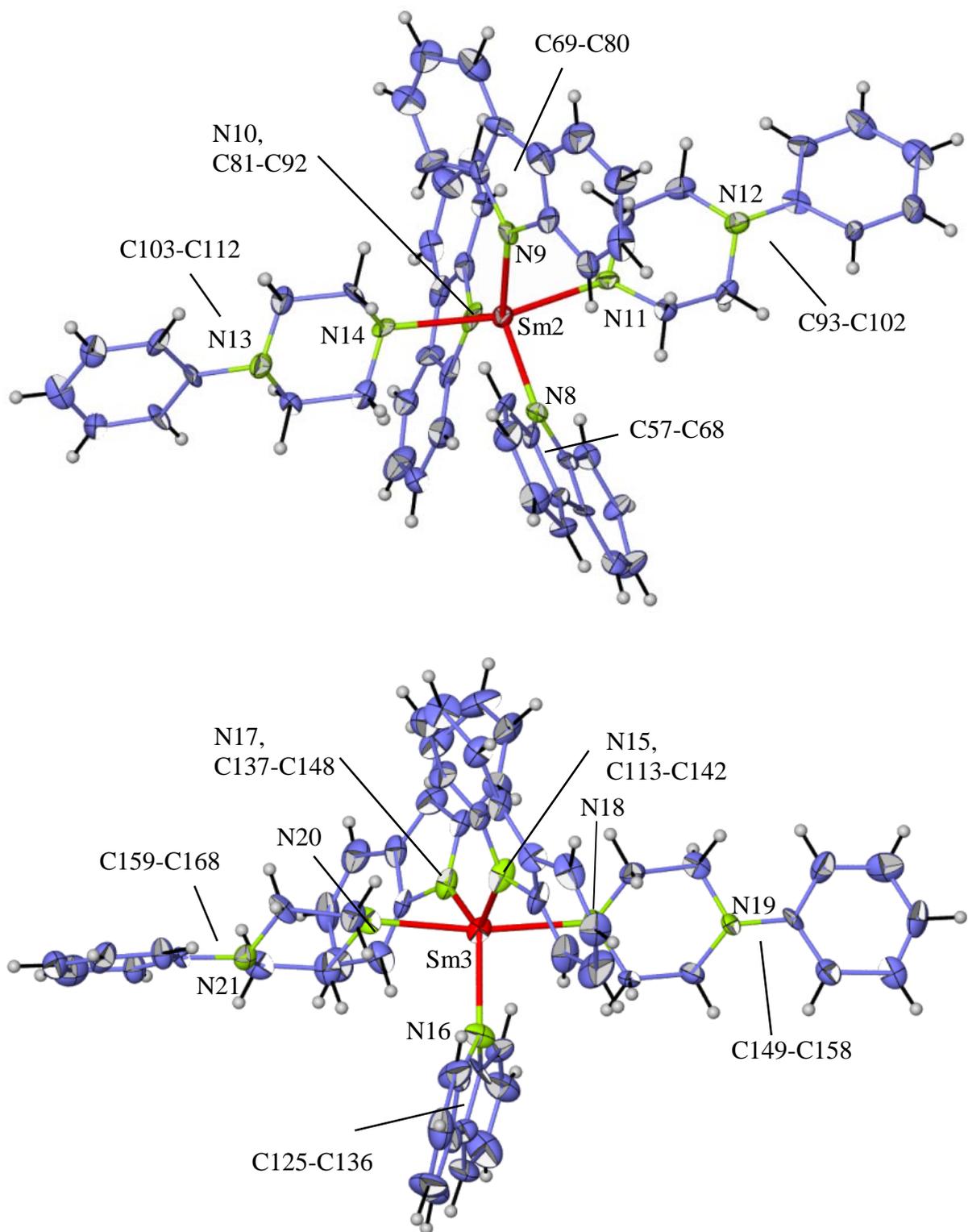


Abbildung 79: [Sm(Cbz)₃(Phpip)₂]-Monomer um Sm2 (oben) und Sm3 (unten) in **18**. Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 35%.

Es ergeben sich trigonal-bipyramidale Anordnungen um die Sm-Atome (siehe Abbildung 80). Im Gegensatz zu **17** sind diese nahezu ideal, mit N-Sm-N-Winkeln für Sm1 von 118,0(6)-121,9(6)°, 88,0(6)-93,2(6)° und 178,9(6)°, für Sm2 von 114,6(7)-129,0(7)°, 86,0(6)-98,0(5)° und 163,4(5)° und für Sm3 von 117,2(7)-123,7(7)°, 90,4(6)-94,7(6)° und 171,6(5)°. Diese Werte sind gut vergleichbar mit den Winkeln 114,0(4)° bis 128,7(8)° und 175,4(4)° für die trigonale Bipyramide um Sm(III) in $^1_\infty[\text{Sm}_2(\text{Cbz})_5](\text{CbzH})$.

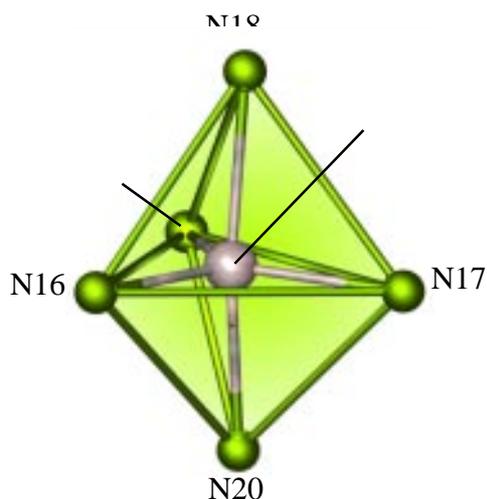


Abbildung 80: Trigonale Bipyramide aus Stickstoffatomen beispielhaft um Sm3 in **18**.

Die monomeren Einheiten weisen Sm-N-Abstände von 228(2) bis 257(2) pm auf. Wie in den Verbindungen **16** und **17** weisen auch hier die kurzen Abstände zu den amidischen Carbazolat-Liganden, die langen zu den aminischen Phip-Liganden. Allerdings sind diese Unterschiede in **18** deutlicher als in anderen dreiwertigen Sm-Amiden, wie in $^1_\infty[\text{Sm}_2(\text{Cbz})_5](\text{CbzH})$ mit Sm-N-Abständen von 236(1) bis 248,8(9) pm [48] und in $[(\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_2)_2\text{SmBr}]$ mit 236 - 242 pm [149]. Noch längere Sm-N-Abstände finden sich aber auch in der homoleptischen Verbindung $[\text{Sm}(\text{N-MeIm})_8]\text{I}_3$ mit bis zu 260 pm zu den aminischen N-MeIm-Liganden [114]. Die Kristallstruktur von **18** ist in den Abbildungen 81 und 82 wiedergegeben, ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 19 enthalten.

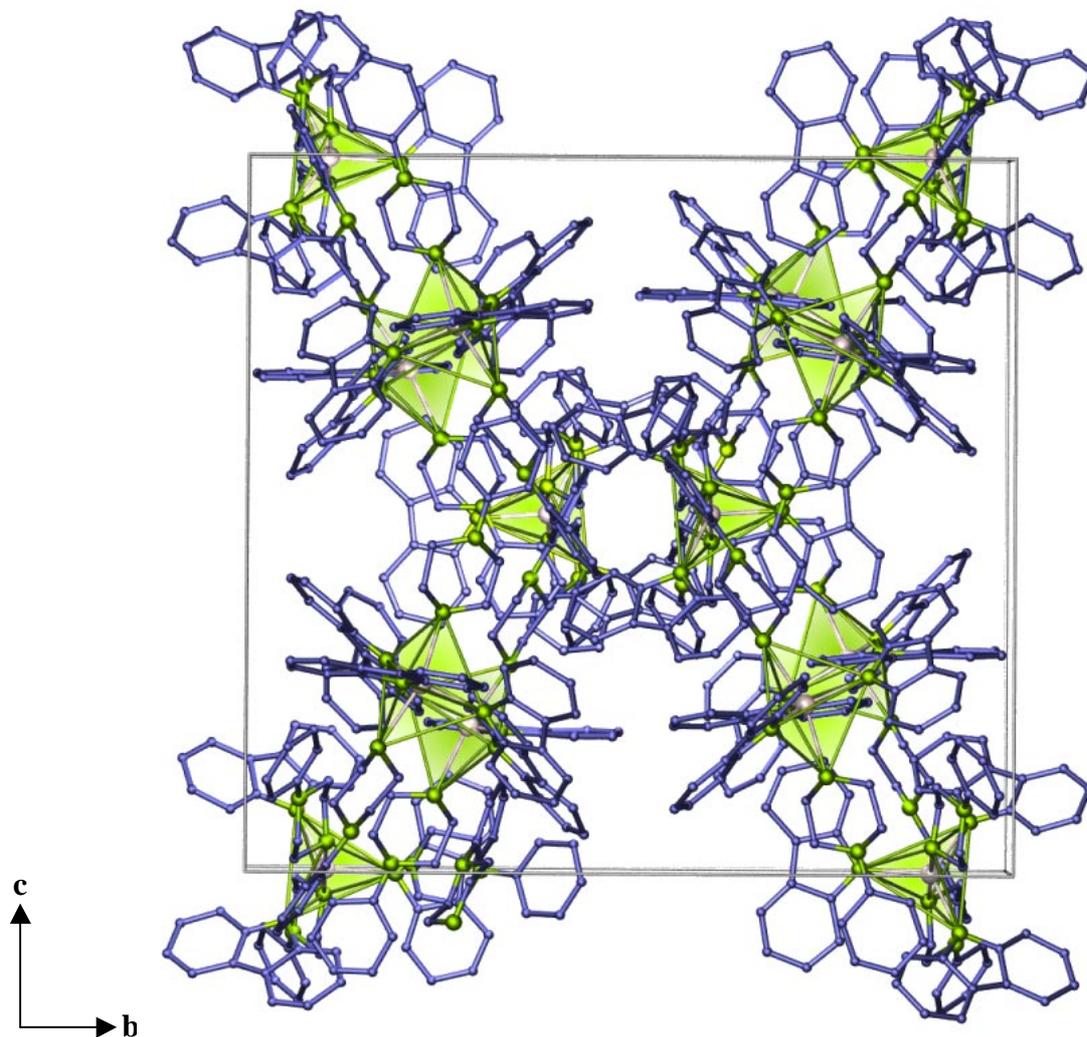


Abbildung 81: Kristallstruktur von $[\text{Sm}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2] \cdot 8/3\text{Phpip}$ (**18**) mit Blick entlang $[-100]$. Die nicht koordinierenden N,N-Phenylpiperazin-Moleküle sind nicht abgebildet, sie befinden sich in den Hohlräumen um die Kantenmitten der Elementarzelle, nicht aber in der Mitte der Elementarzelle.

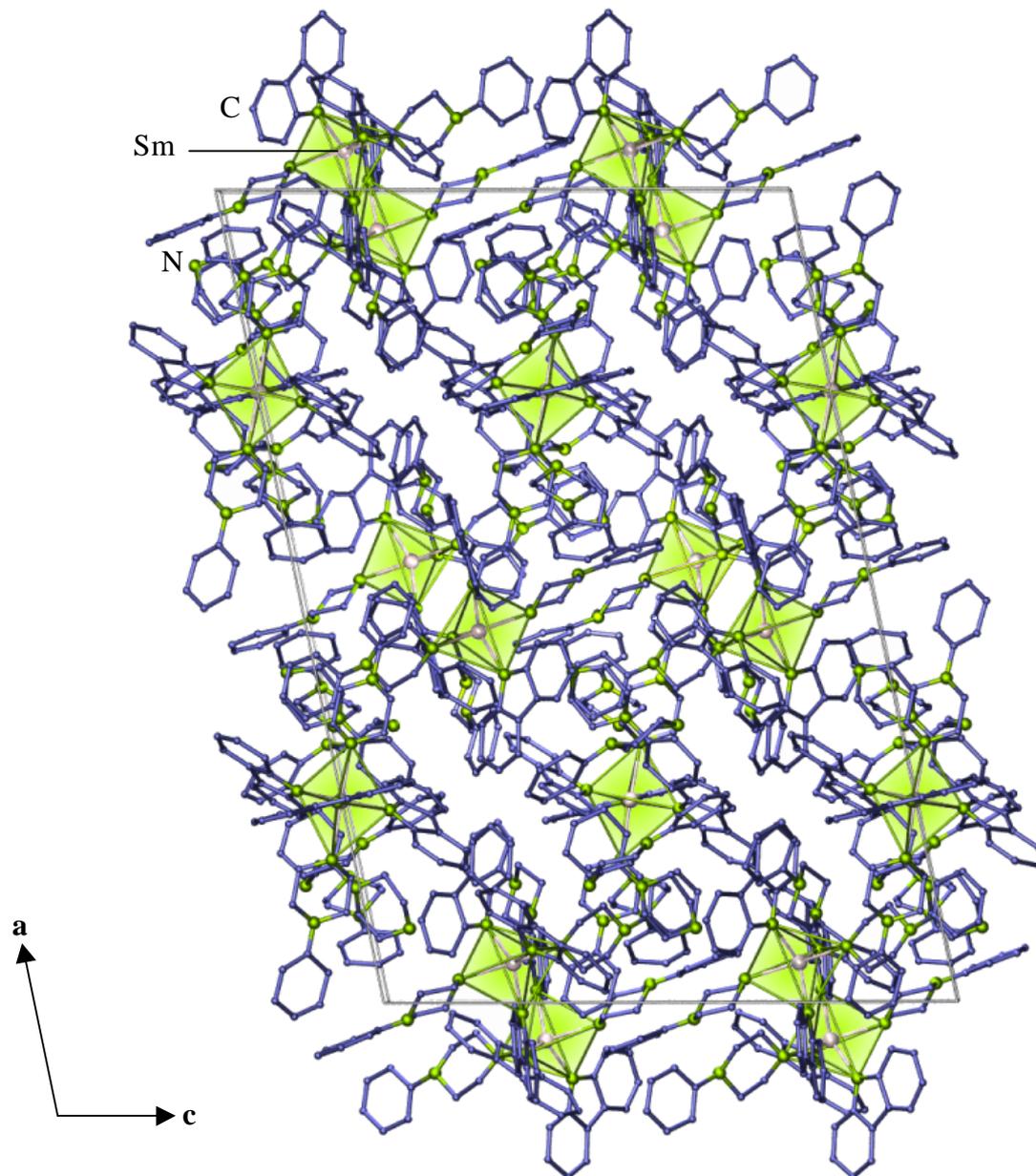


Abbildung 82: Kristallstruktur von $[\text{Sm}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2] \cdot 8/3\text{Phpip}$ (**18**) mit Blick entlang $[0-10]$. Die nicht koordinierenden N,N-Phenylpiperazin-Moleküle liegen zwischen den Monomeren.

Tabelle 18 Kristallographische Daten und Angaben zu der Strukturbestimmung von [Sm(Cbz)₃(Phpip)₂]₈/3Phpip (**18**). Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	C _{82,7} H _{89,3} N _{12,3} Sm (18)
Gitterkonstanten, (a,b,c) / pm	a= 3558,8(4); b= 2531,3(2); c= 2433,9(2);
Winkel / °	β = 101,458(8)
Zellvolumen / 10 ⁶ pm ³	21488(3)
Z	12
Molmasse / gmol ⁻¹	1406,02
Meßtemperatur / K	170(2)
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K _α , λ = 71,07 pm
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P ₂ ₁ /c
Dichte, berechnet	1,304
Absorptionskoeffizient, μ / cm ⁻¹	8,7
F(000)	8804
Scan-Modus	0 ≤ ω ≤ 180°, φ = 0° 0 ≤ ω ≤ 162°, φ = 90°
Meßbereich / °	2,34 ≤ 2 θ ≤ 50,00
Indexbereich	-42 ≤ h ≤ 42 -30 ≤ k ≤ 30 -28 ≤ l ≤ 28
Anzahl der Bilder	171
Detektorabstand / mm; Belichtungszeit / min	140; 20
Zahl der gemessenen Reflexe	98143
Zahl der unabhängigen Reflexe; R _M	32939; 0,315
Zahl der verfeinerten Parameter;	2593;
Verhältnis Reflexe / Parameter	13
Gütefaktoren	
für n Reflexe mit F _o > 4σ(F _o); n	R ₁ ^a = 0,090; 6285
für alle Reflexe	R ₁ = 0,313 wR ₂ ^b = 0,172
Max./min. Restelektronendichte	+1,46/-0,66 e/pm * 10 ⁶

$$^a R_1 = \frac{\sum [|F_o| - |F_c|]}{\sum [|F_o|]}; \quad ^b wR_2 = \left(\frac{\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w (F_o^4)} \right)^{1/2} [85].$$

Tabelle 19 Ausgewählte interatomare Abstände/pm und Winkel/° in [Sm(Cbz)₃(Phpip)₂]·8/3Phpip (**18**). Standardabweichungen in Klammern.

Abstände /pm		Winkel /°	
Sm1-N1	228(2)	N1-Sm1-N4	93,2(6)
Sm1-N2	232(2)	N1-Sm1-N6	87,9(6)
Sm1-N3	234(2)	N2-Sm1-N6	91,3(7)
Sm1-N4	253(2)	N4-Sm1-N6	178,9(6)
Sm1-N6	251(2)	N8-Sm2-N9	114,6(7)
Sm2-N8	232(2)	N8-Sm2-N10	116,4(7)
Sm2-N9	228(2)	N9-Sm2-N10	129,0(7)
Sm2-N10	227(2)	N8-Sm2-N11	98,0(5)
Sm2-N11	251(2)	N10-Sm2-N11	83,2(6)
Sm2-N13	256(2)	N8-Sm2-N13	98,0(5)
Sm3-N15	230(2)	N10-Sm2-N13	86,0(6)
Sm3-N16	229(2)	N11-Sm2-N13	163,4(5)
Sm3-N17	233(2)	N15-Sm3-N16	117,2(7)
Sm3-N18	257(2)	N15-Sm3-N17	123,7(7)
Sm3-N20	251(2)	N16-Sm3-N17	118,8(7)
Winkel /°		N15-Sm3-N18	90,4(6)
N1-Sm1-N2	121,9(6)	N16-Sm3-N18	94,7(6)
N1-Sm1-N3	120,1(7)	N15-Sm3-N20	85,5(7)
N2-Sm1-N3	118,0(6)	N16-Sm3-N20	93,8(6)
N2-Sm1-N4	88,0(6)	N18-Sm3-N20	171,6(5)

5.2.3.4 Thermischer Abbau von $[Yb_2(Cbz)_4(Phpip)_4] \cdot 2Phpip$ (**16**), $[Yb(Cbz)_2(Phpip)_3][Yb(Cbz)_3(Phpip)_2]$ (**17**) und $[Sm(Cbz)_3(Phpip)_2] \cdot 8/3Phpip$ (**18**)

Der thermische Abbau von $[Yb(Cbz)_2(Phpip)_3][Yb(Cbz)_3(Phpip)_2]$ (**17**), $[Yb_2(Cbz)_4(Phpip)_4] \cdot 2Phpip$ (**16**) sowie von $[Sm(Cbz)_3(Phpip)_2] \cdot 8/3Phpip$ (**18**) wurde mittels simultaner DTA/TG-Analyse mit einer konstanten Heizrate von $10^{\circ}C/min$ und in einem Ar-Strom von 60 ml/min untersucht (siehe Abbildung 83).

Der thermische Abbau von **18** zeigt zwei endotherme Signale. Das erste scharfe Signal wird bei $113^{\circ}C$ beobachtet. Dieses Signal geht ohne einen Massenverlust einher und wird als Schmelzpunkt identifiziert, d.h. **18** schmilzt, bevor sich die Verbindung bei $264^{\circ}C$ in einem Schritt mit einem Massenverlust von 80% zersetzt. Der Sm-Gehalt der Probe entspricht nur 10,67%, d.h. in diesem Zersetzungsschritt werden vermutlich Sm-Carbide und Carbid-Nitride gebildet. Allerdings konnte dies nicht durch weitergehende Analytik bestätigt werden, da die zurückgebliebene Substanz röntgenamorph ist.

Da die Kristalle der Verbindungen **16** und **17** nur mittels Einkristallstrukturanalyse voneinander zu unterscheiden sind, kann nur ein Gemenge der beiden Substanzen untersucht werden. Der thermische Abbau von **16** + **17** zeigt im Gegensatz zum thermischen Abbau von **18** fünf endotherme Signale. Doch der Vergleich des thermischen Abbaus von **18** mit dem thermischen Abbau von **16** + **17** zeigt, daß es sich um eine Überlagerung der Signale der beiden Verbindungen **16** und **17** handelt, da je zwei der fünf Signale mit denen des thermischen Abbaus von **18** korrespondieren. Es ist anzunehmen, daß die monomere Verbindung **17** analog zu der monomeren Verbindung **18** bei $113^{\circ}C$ schmilzt, bevor auch sie sich in einem Schritt bei $278^{\circ}C$ zersetzt. Demzufolge repräsentieren das zweite und das vierte endotherme Signal, als Schulter des dritten Signals wahrnehmbar, die Zersetzung von **16**. Die aus dimeren Struktureinheiten aufgebaute Verbindung **16** schmilzt ohne Massenverlust bei $174^{\circ}C$ und zersetzt sich ebenfalls in einem Schritt bei $330^{\circ}C$ mit einem Massenverlust von 70%. Da die Zusammensetzung des Gemenges nicht bekannt ist, ist es nicht möglich, den beobachteten Massenverlust zu deuten. Darüberhinaus ist auch hier die zurückgebliebene Substanz röntgenamorph. Eine Zuordnung zu den monomeren und dimeren Komponenten steht damit im Einklang, daß die thermische Stabilität von Monomeren zu Dimeren (und weiter zu Polymeren: siehe Abschnitt 3.1) zunimmt. Das letzte, fünfte endotherme Signal bei $366^{\circ}C$ korrespondiert mit dem Schmelzpunkt von $^1_{\infty}[Yb_2(Cbz)_4]$ [34, 39], d.h. das Produktgemenge enthält noch geringe Mengen des Eduktes (siehe Abbildung 83).

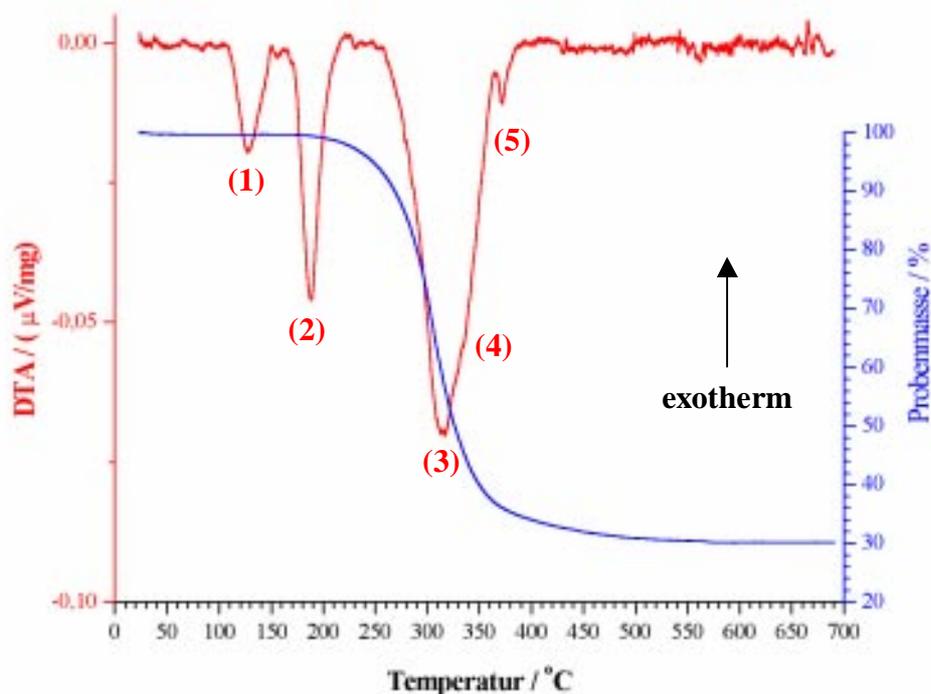
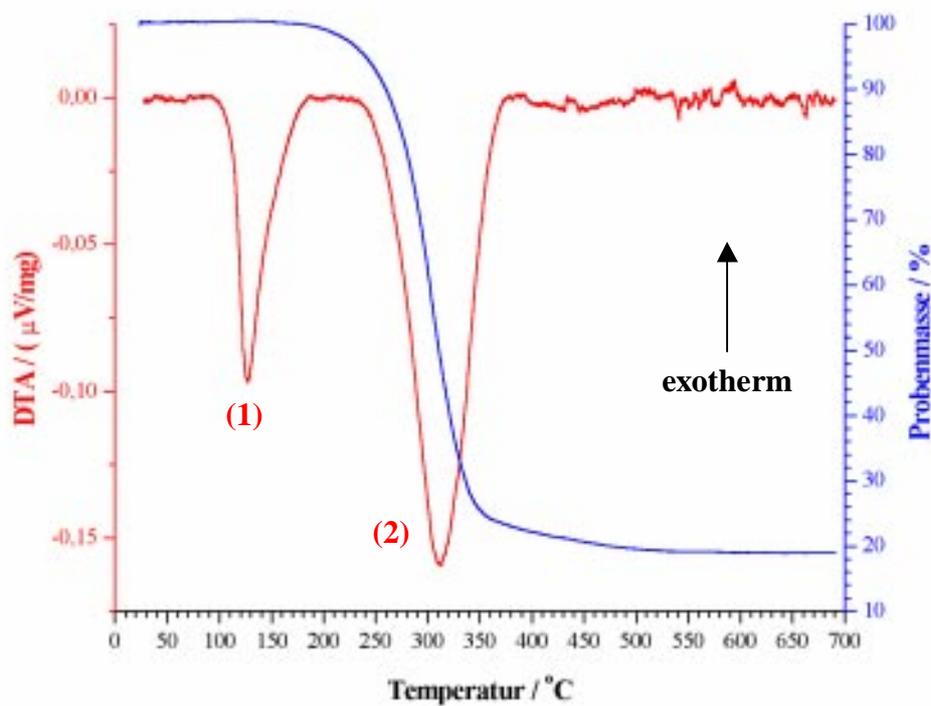


Abbildung 83: Simultane DTA/TG Untersuchung von 26,0 mg $[\text{Sm}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2] \cdot 8/3\text{Phpip}$ (**18**) (oben) im Bereich von 20 bis 700°C und von 37,1 mg des Produktgemenges aus $[\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4(\text{Phpip})_4] \cdot 2\text{Phpip}$ (**16**) und $[\text{Yb}(\text{Cbz})_2(\text{Phpip})_3][\text{Yb}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2]$ (**17**) (unten) mit einer konstanten Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ und in einem Ar-Strom von 60 ml/min.

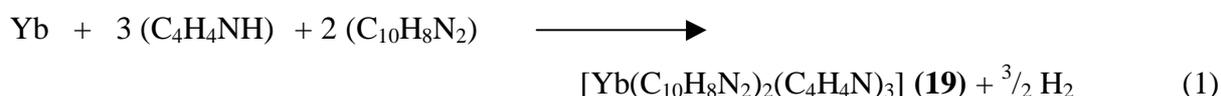
7.3.5 Spektroskopische Untersuchungen

Von **16** + **17** und **18** wurden MIR-, FIR-Spektren sowie von **18** ein Raman-Spektrum aufgenommen. Ein Vergleich der FIR-Spektren mit den Banden des freien Liganden zeigt Banden, die den SE-N-Schwingungsbanden der Komplexverbindungen (**16** + **17**, FIR: 235, 182, 167 cm^{-1} ; **18**, FIR: 242, 227 und 157 cm^{-1} , Raman: 242 cm^{-1}) zugeordnet werden können. Die Spektren stimmen gut mit jenen anderer SE-N-Komplexe wie Porphyrin-Komplexen [82], Dipyridyl-Amiden [40], Pyridylbenzimidazolaten [36, 38] und Carbazolaten [34, 39, 48] unter Berücksichtigung der Ionenradien, Koordinationssphären und Wertigkeiten überein. Die MIR-Spektren der Komplexverbindungen sind nahezu identisch und zeigen im Vergleich mit den Spektren der Liganden eine hypsochrome Verschiebung einiger Banden von bis zu zehn Wellenzahlen, die auch in diesen Verbindungen auf die Koordination an die Selten-Erd-Zentren zurückzuführen ist. Im Bereich 1500-1200 cm^{-1} liegen intensive Banden, die für vergleichbare Heteroaromaten dokumentiert sind [78, 79]. Der Bereich zwischen 3000 und 3100 cm^{-1} ist charakteristisch für C-H-Streckschwingungen. Die N-H-Schwingung von N,N-Phenylpiperazin kann der Bande bei 3416 cm^{-1} in **16** + **17** und 3417 cm^{-1} in **18** zugeordnet werden und befindet sich in dem erwarteten Bereich [78, 79].

5.3 Konkurrenzreaktionen von Pyrrol und 2,2'-Bipyridyl

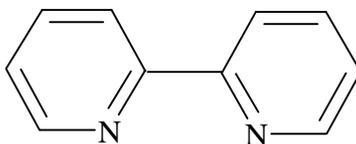
5.3.1 Einleitung

Das Interesse an Synthesen, in denen verschiedene Stickstoff-Liganden miteinander konkurrieren, liegt darin begründet, zu untersuchen, welcher Bindungscharakter zur Koordination von den Selten-Erd-Elementen bevorzugt wird. Wie schon die Synthesen der Verbindungen $[\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4(\text{Phpip})_4] \cdot 2\text{Phpip}$, $[\text{Yb}(\text{Cbz})_2(\text{Phpip})_3][\text{Yb}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2]$ und $[\text{Sm}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2] \cdot 8/3\text{Phpip}$ gezeigt haben, ist es möglich, 1-N-Stickstoff-Liganden zu substituieren (siehe Abschnitt 5.2). In diesen Synthesen ging die Substitution von Carbazolat-Anionen (1-N-Ligand) durch N-Phenylpiperazin (1-N-Ligand) mit dem Verlust der koordinierenden π -Wechselwirkungen in den Ausgangssubstanzen $^1. [\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4]$ [34, 39] und $^1_\infty[\text{Sm}_2(\text{Cbz})_5](\text{CbzH})$ [48] einher, die, wie auch in $^1_\infty[\text{Yb}_5(\text{Pyr})_{12}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)] \cdot 2\text{PyrH}$ und $^1. [\text{Eu}_2(\text{Pyr})_4(\text{PyrH})_2(\text{NH}_3)] \cdot \text{PyrH}$ (siehe Abschnitt 4.1), den Aufbau von Kettenstrukturen ermöglichen. Darüberhinaus zeigt die Synthese von $[\text{Sm}(\text{NH}_3)_9][\text{Sm}(\text{Pyr})_6]$ (**19**), daß, wenn die Konzentration eines Amins in einer Reaktion nur hinreichend groß ist, Ammoniak als Donor-Molekül geeignet ist, mit amidischen Pyrrolat-Gruppen zu konkurrieren. Als Konsequenz dieser Ergebnisse wurde nun die Konkurrenz eines einfach-koordinierenden 1-N-Liganden und eines 2-N-Liganden als Chelatbildner untersucht. Entsprechend der Regel von Schwarzenbach [150] sollte in Abhängigkeit der Konzentration ein chelatisierender Ligand bevorzugt zur Koordination eines Zentralteilchens herangezogen werden. Die Reaktion von Ytterbium-Metall und Pyrrol ($\text{PyrH} = \text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$, $\text{Pyr} = \text{Pyrrolat}, \text{C}_4\text{H}_4\text{N}^-$) in Anwesenheit von 2,2'-Bipyridyl ($\text{Bipy} = \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$), dem einfachsten oligo-Pyridin, führte zu $[\text{Yb}(\text{Bipy})_2(\text{Pyr})_3]$ (**19**):



Bei der Synthese von $[\text{Ml}_3(\text{Bipy})_2(\text{Py})]$, $\text{M} = \text{U}, \text{Ce}$ und Nd [151] (Pyridin, $\text{Py} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) wurde beobachtet, daß bevorzugt ein ML_2 -Komplex ($\text{L} = \text{Bipy}$) entsteht. In dieser Arbeit [151] zum Komplexierungsverhalten von Selten-Erd-Ionen stellte sich heraus, daß Bipyridine nicht dazu geeignet sind, das verwendete Lösungsmittel Pyridin aus der Koordinationssphäre zu verdrängen, so daß unabhängig von der Konzentration des Chelatbildners die Bildung von ML_2 -Komplexen überwog. In der hier vorgestellten Synthese fungiert Pyrrol als Redoxpartner

und Lösungsmittel, man beobachtet ebenfalls die Bildung eines $SE(\text{Bipy})_2$ -Komplexes. Es ist allerdings nicht auszuschließen, daß bei erhöhter Konzentration des Chelatbildners die Zahl der koordinierenden Bipyridyl-Moleküle gesteigert werden kann.



Schema 8: 2,2'-Bipyridyl ($\text{Bipy} = \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$)

5.3.2 Experimentelles

$[\text{Yb}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})_3]$:

Yb (1 mmol = 173 mg), 2,2'-Bipyridyl ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$, Bipy, 4 mmol = 625 mg) und Pyrrol ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, PyrH, 6mmol = 402 mg) sowie etwas Hg (0,2 mmol = 40 mg) wurden in eine evakuierte Duranglasampulle eingeschmolzen. Dabei konnte beobachtet werden, daß 2,2'-Bipyridyl sich bei Raumtemperatur in Pyrrol löst. Das Reaktionsgemisch wurde in 15 h auf 100°C und in weiteren 20 h auf 140°C aufgeheizt. Das Reaktionsgemenge wurde 96 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde in 80 h auf 100°C , in 40 h auf 60°C und in weiteren 6 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach der Reaktion war das Reaktionsgemisch grün gefärbt und enthielt neben gelben, transparenten Kristallen von $[\text{Yb}(\text{Bipy})_2(\text{Pyr})_3]$ noch geringe Mengen der Edukte. Die gelben Kristalle von $[\text{Yb}(\text{Bipy})_2(\text{Pyr})_3]$ sind stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Analyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_7\text{Yb}$, $M = 683,66 \text{ g mol}^{-1}$ (C 56,5 (berechnet 56,22), H 4,4 (4,13), N 14,5 (14,34)) %.

MIR (KBr): (3306 m, 3053 s, 2935 m, 2856 w, 1595m, 1580 s, 1558 s, 1491 w, 1476 w, 1455 vs, 1437 s, 1417 s, 1147 w, 1084 m, 1040 w, 1023 s, 993 w, 758 vs, 731 s, 656 w, 620 w) cm^{-1} .

FIR (PE): (553 s, 545 s, 488 w, 426 m, 400 s, 350 w, 276 w, 228 msh, 216 s, 210 ssh, 193 m, 160 s, 135 w, 122 w, 111w, 102 w, 71 w, 53 w) cm^{-1} .

2, 2-Bipyridyl:

MIR (KBr): (3084 s, 3053 vs, 3007 s, 2290 m, 1988 m, 1870 w, 1880 w, 1713 w, 1666 w, 1579 vs, 1557 s, 1453 vs, 1415 s, 1269 w, 1084 m, 1040 m, 993 w, 893 w, 757 vs, 653 w, 619 m) cm^{-1} .

FIR (PE): (553 w, 495 vw, 427 w, 401 vs, 350 vw, 282 w, 177 s, 94 m, 72 m) cm^{-1} .

Pyrrol:

MIR (KBr): (3410 vs, 3135 sh, 2940m, 1700 m, 1570 m, 1530 s, 1468 m, 1418 m, 1385m, 1143 m, 1074 s, 1048 s, 1014 s, 894 m, 733 vs, 560 s) cm^{-1} [78].

Vor der Datensammlung wurden zwei Kristalle auf einem IPDS-II-Diffraktometer zur Bestimmung der Kristallgüte untersucht. Es wurde ein Kristall der Abmessungen (0,4 x 0,3 x 0,2) mm^3 für die Einkristallstrukturanalyse ausgewählt und die Datensammlung bei 150 K durchgeführt. Das Strukturmodell wurde mittels Direkter Methoden erhalten [84] und sämtliche Nicht-H-Atome der Verbindung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert [85]. Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden in geometrisch vorgegebenen Positionen so verfeinert, daß ihre thermischen Auslenkungsparameter dem 1,2-fachen der jeweiligen Kohlenstoffatome entsprechen. Nach einer Kristallgestaltoptimierung [86] wurde anhand von 10 Flächen eine numerische Absorptionskorrektur des Datensatzes durchgeführt [87]. $[\text{Yb}(\text{Bipy})_2(\text{Pyr})_3]$ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die kristallographischen Daten von $[\text{Yb}(\text{Bipy})_2(\text{Pyr})_3]$ sind in Tabelle 20 wiedergegeben. Tabelle 21 enthält ausgewählte Abstände und Winkel zwischen Atomen der Verbindung.

5.3.3 Ergebnisse und Diskussion

5.3.3.1 Kristallstruktur von $[\text{Yb}(\text{Bipy})_2(\text{Pyr})_3]$ (19)

In den Monomeren $[\text{Yb}(\text{Bipy})_2(\text{Pyr})_3]$ ist Ytterbium von zwei zweizählig-koordinierenden Molekülen 2,2'-Bipyridyl und drei einfach koordinierenden Pyrrolat-Gruppen umgeben. Es ergibt sich eine C.N. von sieben. Die Yb-N-Abstände für die zweizählig-koordinierenden Bipyridyl-Moleküle reichen von 242,2(5) bis 250,0(5) pm, die der Pyrrolat-Anionen von 230,8(5) bis 234,6(5) pm, d.h. Yb(III) ist von vier aminischen und drei amidischen

Stickstoffatomen koordiniert. Die Koordination läßt sich nicht mit einem einfachen Polyeder beschreiben. Die Yb(III)-N-Abstände entsprechen den Abständen in anderen dreiwertigen Ytterbium-Verbindungen wie $(\text{NC}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2)[\text{Yb}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ mit 240(2)-252(1) pm und $[\text{Yb}_2(\text{Pyr})_2(\text{NH}_3)_8][\text{Yb}(\text{Pyr})_5(\text{NH}_3)]$ mit 230,4(9) und 247,9(9) pm. Die N-Yb-N-Winkel zwischen den Stickstoffatomen der 1,4-Chelate betragen 64,2(2) und 66,1(2)° und sind mit den Winkeln in $[\text{CeI}_3(\text{Bipy})_2(\text{Py})]$ [151] mit 61,57(2) und 66,51(2)°, (2,6-Bis(Benzimidazol-2-yl)Pyridin-Komplexen mit 66,4(5)-67,3(4)° [119] und $(\text{NC}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2)[\text{Yb}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$ [38] mit 65,8(5)° bis 69,9(4)° vergleichbar. Für Bipyridin-Komplexe der schweren Übergangsmetalle konnte beobachtet werden, wie anstelle eines einfachen 1,4-Chelats unter Drehung eines protonierten Pyridylrings ein Carbanion an das Zentralteilchen koordiniert [152]. Aufgrund der geringen chemischen Affinität von Selten-Erd-Elementen zu Kohlenstoff erscheint diese Koordination als unwahrscheinlich, kann aber nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Spektroskopische Untersuchungen, die die Abwesenheit von N-H-Schwingungen, insbesondere der Deformationsschwingung, und die Anwesenheit einer R_3NH^+ -Schwingung belegen, könnten Aufschluß über die Koordination in diesem Komplex geben, allerdings ist das Produktgemenge nur schlecht von anhaftendem Pyrrol zu befreien, so daß unweigerlich N-H-Schwingungen detektiert wurden.

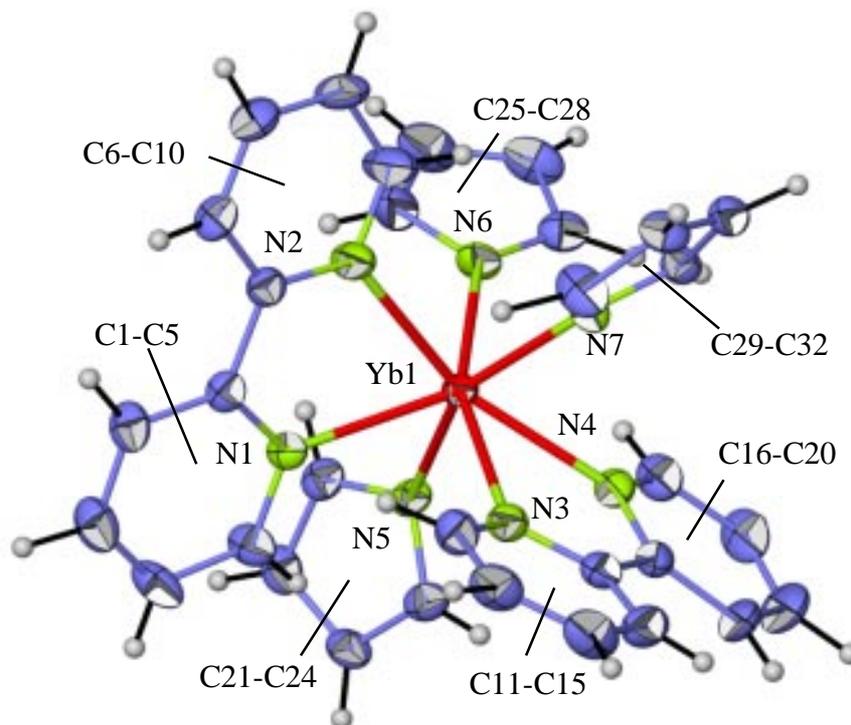


Abbildung 84: Die monomere Einheit $[\text{Yb}(\text{Bipy})_2(\text{Pyr})_3]$. Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%.

Abbildung 84 zeigt die monomeren Einheiten $[\text{Yb}(\text{Bipy})_2(\text{Pyr})_3]$, Abbildung 85 gibt die Kristallstruktur mit Blick entlang $[010]$ wieder.

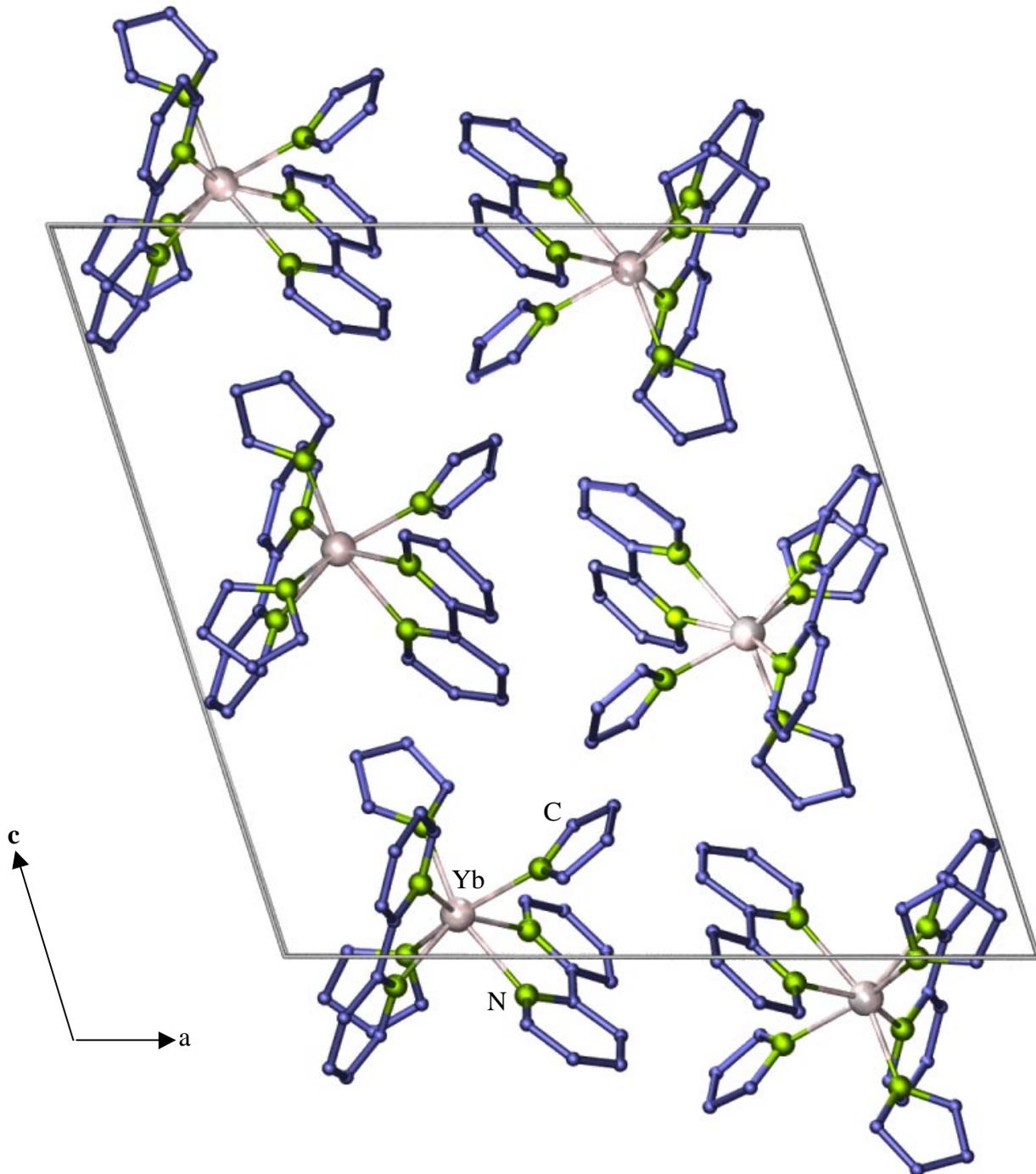


Abbildung 85: Die Struktur von $[\text{Yb}(\text{Bipy})_2(\text{Pyr})_3]$ (19) anhand der Elementarzelle mit Blick entlang $[010]$. In dieser Abbildung sind die Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tabelle 20 Kristallographische Daten und Angaben zu der Strukturbestimmung von [Yb(Bipy)₂(Pyr)₃] (**19**). Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	C ₃₂ H ₂₈ N ₇ Yb
Gitterkonstanten, (a,b,c) / pm	a = 1732,4(2); b = 957,45(7); c = 1783,6(2); β = 107,89(1)
Winkel / °	
Zellvolumen / 10 ⁶ pm ³	2815,3(5)
Z	4
Molmasse / gmol ⁻¹	683,66
Meßtemperatur / K	150(2)
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-Kα, λ = 71,07 pm
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c
Dichte, berechnet / gcm ⁻³	1,613
Absorptionskoeffizient, μ / cm ⁻¹	33,6
F(000)	1356
Scan-Modus	0 ≤ ω ≤ 180°, φ = 0° 0 ≤ ω ≤ 104°, φ = 90°
Meßbereich / °	4,68 ≤ 2θ ≤ 54,56
Indexbereich	-22 ≤ h ≤ 21 -11 ≤ k ≤ 12 0 ≤ l ≤ 22
Anzahl der Bilder	142
Detektorabstand / mm; Belichtungszeit / min	120; 15
Zahl der gemessenen Reflexe	11820
Zahl der unabhängigen Reflexe; R _M	6217; 0,040
Zahl der verfeinerten Parameter;	473;
Verhältnis Reflexe / Parameter	13
Gütefaktoren für n Reflexe mit F _o > 4σ(F _o); n	R ₁ ^a = 0,035; 4523
für alle Reflexe	R ₁ = 0,053 wR ₂ ^b = 0,088
Max./min. Restelektronendichte / (e/pm * 10 ⁶)	+1,2, -2,15

$$^a R_1 = \frac{\sum [|F_o| - |F_c|]}{\sum [|F_o|]}; \quad ^b wR_2 = \left(\frac{\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w (F_o^4)} \right)^{1/2} \quad [85].$$

Tabelle 21 Ausgewählte Abstände/pm und Winkel/° zwischen Atomen von [Yb(Bipy)₂(Pyr)₃] (**19**). Standardabweichungen in Klammern.

	Abstände/ pm			Winkel/°	
Yb-N1	249,5(5)	N3-C15	135,5(8)	N1-Yb-N2	64,2(2)
Yb-N2	248,6(5)	N4-C16	136,1(8)	N3-Yb-N4	66,1(2)
Yb-N3	250,0(5)	N5-C21	137,6(7)	N5-Yb-N6	87,5(2)
Yb-N4	242,2(5)	N5-C24	136,7(8)	N5-Yb-N7	150,8(2)
Yb-N5	233,0(5)	N6-C25	137,7(8)	N6-Yb-N7	89,1(2)
Yb-N6	230,8(5)	N6-C28	137,3(8)	N1-Yb-N3	77,0(2)
Yb-N7	234,6(5)	N7-C29	136,9(7)	N2-Yb-N4	156,9(2)
N1-C5	136,2(7)	C5-C6	148,2(8)	Cent1-Yb-Cent2	65,3(2)
N2-C6	134,3(7)	C15-C16	147,4(9)	Cent3-Yb-Cent4	65,9(2)

5.3.3.2 Spektroskopische Untersuchungen

Die heteroleptische Verbindung [Yb(Bipy)₂(Pyr)₃] (**19**) wurde mittels IR-Spektroskopie untersucht. Die MIR-Spektren der zwei N-Heterozyklen 2,2'-Dipyridyl und Pyrrol weisen beide eine Vielzahl von Banden auf, so daß aus dem Vergleich des MIR-Spektrums von [Yb(Bipy)₂(Pyr)₃] mit den Spektren der Liganden keine eindeutigen Schlüsse bezüglich Bandenverschiebungen oder -aufspaltungen gezogen werden können. Allerdings werden im FIR-Spektrum von [Yb(Bipy)₂(Pyr)₃] Banden detektiert (FIR: 276, 228, 216, 210, 193, 160 cm⁻¹), die nicht den Liganden (Bipy, FIR: 177, 94 cm⁻¹; PyrH [78]) zuzuordnen sind. Diese repräsentieren die SE-N-Streckschwingungen und liegen im Bereich der für [Yb₂(Pyr)₂(NH₃)₈][Yb(Pyr)₅(NH₃)] und ¹_∞[Yb₅(Pyr)₁₂(NH₃)₄(NH₂)]·2PyrH beobachteten SE-N-Schwingungen (FIR: 280, 175 cm⁻¹) (siehe Abschnitt 4.1).

5.4 Redoxfreie Reaktionen

5.4.1 Einleitung

Im Zuge dieser Arbeit entstanden zwei Benzonitril-Addukte des Holmiumtrichlorids $[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{PhCN})_6]$ (**20**) und ${}^2_\infty[\text{HoCl}_3(\text{PhCN})]$ (**21**). Diese Produkte zeigen, daß Nitrile geeignete N-Donorliganden sind, um N-Koordinationsstellen an Selten-Erd-Halogeniden wie in **21** zu addieren oder, wie in **20**, zu substituieren. Im Vergleich zu Acetonitril [69-71] verhält sich Benzonitril ($\text{PhCN} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$) von der Reaktionsführung anders und führt zu anderen Produkten. Zum einen hat Benzonitril einen deutlich höheren Siedepunkt von 190°C , zum anderen hat es einen erheblich niedrigeren Dampfdruck. Ein Abziehen im Vakuum ist demnach erheblich erschwert. Dafür kann Benzonitril mit Selten-Erd-Halogeniden auch ohne Druckautoklaven bei deutlich höheren Temperaturen umgesetzt werden. Wie im Folgenden gezeigt wird, nimmt aber unter solvothermalen Bedingungen der Anteil PhCN , der pro Holmium angelagert wird, wieder von 3:1 bei $140\text{-}150^\circ\text{C}$ in **20** auf 1:1 bei $>190^\circ\text{C}$ in **21** ab. Obwohl beide Produkte nur in Anwesenheit von AlCl_3 zu gewinnen waren, konnte im untersuchten Temperaturbereich keine Abstraktion von Chloridionen durch AlCl_3 beobachtet werden, wie dies mit MeCN der Fall sein kann [69, 153], sondern nur ein Verdrängen von Cl-Positionen unter weitgehendem Auflösen der Cl-Verbrückungen des AlCl_3 -Typs in **20**. Außerdem konnten keine Reaktionsprodukte von PhCN mit AlCl_3 beobachtet werden. Dafür ist $[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{PhCN})_6]$ (**20**) stabil gegen andere starke N-Donorliganden, wie das aromatische System Triazolopyrimidin, mit dem bis zur Zersetzung des Triazolopyrimidins bei 200°C keine Reaktion stattfindet. ${}^2_\infty[\text{HoCl}_3(\text{PhCN})]$ (**21**) wurde in einer Ampullenreaktion synthetisiert, um ein Absieden des Benzonitrils bei höheren Temperaturen zu verhindern. Eine Trimerisierung von Benzonitril zu Triphenyltriazin ($\text{C}_{21}\text{N}_3\text{H}_{15}$) wie bei Reaktionen mit Selten-Erd-Metallen [41] (siehe Abschnitt 3.3) konnte auch oberhalb des Siedepunktes von PhCN nicht beobachtet werden. Inwieweit PhCN tauglich ist, bei höheren Temperaturen als 200°C zusammen mit Aluminiumhalogeniden Abstraktionsreaktionen einzugehen und homoleptische Selten-Erd-N-Koordinationen zu ermöglichen, kann aus diesen Reaktionen nicht abgeleitet werden. Im Folgenden werden die Synthese und die Kristallstrukturen von $[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{PhCN})_6]$ (**20**) und ${}^2_\infty[\text{HoCl}_3(\text{PhCN})]$ (**21**) vorgestellt.

5.4.2 Experimentelles

HoCl₃ wurde entsprechend der Ammoniumhalogenid-Route [154] synthetisiert und wie AlCl₃ durch Vakuumsublimation gereinigt. Benzotrifluorid wurde über CaH₂/Molsieb getrocknet.

[Ho₂Cl₆(PhCN)₆] (20):

HoCl₃ (1 mmol = 272 mg) und AlCl₃ (3 mmol = 400 mg) wurden in einer H-Schlenkapparatur mit 40 ml Benzotrifluorid (PhCN, 0,4 mol) überschichtet. Die Suspension wurde 1¹/₂ h auf 150⁰C erhitzt und über 14 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion ergab eine orangefarbene Lösung, die über Filterkanülen vom unlöslichen Rückstand abgetrennt wurde. Die Lösung wurde gegen den mit flüssigem Stickstoff ausgefrorenen zweiten Schenkel der H-Apparatur im Vakuum über dreimal 8 h auf ein Viertel eingeeengt bis ein kristallines, transparentes, schwach rosafarbenes, nadelförmiges Produkt anfiel, welches luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist und sich als **20** erwies.

Analyse: Cl₆C₄₂H₃₀N₆Ho, M = 1161,28 g mol⁻¹ (C 43,8 (berechnet 43,4), H 2,6 (2,6), N 7,1 (7,2)) %.

MIR (KBr): (3359 m, 3097 m, 3066 m, 3035 w, 2261 vs, 1644 m, 1627s, 1595 s, 1572 w, 1547 m, 1524 m, 1487 s, 1447 s, 1406 m, 1311 w, 1293 m, 1251 w, 1178 m, 1050 w, 1025 w, 1000 w, 940 w, 763 vs, 686 vs) cm⁻¹.

FIR (PE): (554 vs, 544 s, 486 s, 422 w, 270 ssh, 261 s, 214 s, 190 m, 183 m, 146 w) cm⁻¹.

²_∞[HoCl₃(PhCN)] (**21**):

HoCl₃ (0,25 mmol = 68 mg), AlCl₃ (0,75 mmol = 100 mg) und Benzotrifluorid (1,5 mmol = 155 mg) wurden in eine evakuierte Duranglasampulle nach mehrmaligem Ausfrieren und Entgasen eingeschmolzen. Die Ampulle wurde in 9 h auf 190⁰C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde sieben Tage gehalten und in 285 h auf 95⁰C sowie in weiteren 7 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion zeigte bereits einen schlecht kristallisierten, rosafarbenen Feststoff. Daraufhin wurde erneut in 7 h auf 200⁰C aufgeheizt und danach 10 Tage bei dieser Temperatur gehalten. Abkühlen von 200⁰C in 240 h auf 120⁰C und in 10 h auf Raumtemperatur ergab neben geringen Mengen überschüssiger Edukte ein kristallines, rosafarbenes Produkt von **21**, welches luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist.

Analyse: $\text{Cl}_3\text{C}_7\text{H}_5\text{NHo}$, $M = 748,82 \text{ g mol}^{-1}$ (C 22,3 (berechnet 22,7), H 1,3 (1,4), N 3,6 (3,8)) %.

MIR (KBr): (3361 s, 3109 m, 3035 m, 2739 w, 2266 vs, 1630 s, 1620 ssh, 1594 s, 1487 m, 1446 s, 1398 w, 1334 w, 1293 w, 1298 w, 1201 w, 1176 m, 1094 w, 1068 w, 1028 w, 999 w, 971 w, 760 vs, 683 vs, 598 w) cm^{-1} .

FIR (PE): (551 s, 491 s, 388 w, 264 w, 214 s, 202 s, 178 w, 145 m, 121 w, 89 w) cm^{-1} .

Vor der Datensammlung wurden je drei Kristalle von $[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{PhCN})_6]$ (**20**) und von ${}^2_\infty[\text{HoCl}_3(\text{PhCN})]$ (**21**) auf einem IPDS-II-Diffraktometer zur Bestimmung der Kristallgüte untersucht. Von **20** wurde ein Kristall der Abmessungen (0,55 x 0,25 x 0,2) mm^3 , von **21** ein Kristall der Abmessungen (0,35 x 0,3 x 0,2) mm^3 , für die Einkristallstrukturanalyse ausgewählt und die Datensammlung ebenfalls bei 170 K durchgeführt.

Beide Strukturmodelle wurden mittels Direkter Methoden erhalten [84] und sämtliche Nicht-H-Atome beider Verbindungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert [85]. Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden für **20** komplett der Differenzfourierkarte entnommen und die H-Atome isotrop verfeinert, für **21** in geometrisch vorgegebenen Positionen so verfeinert, daß ihre thermischen Auslenkungsparameter dem 1,2-fachen der jeweiligen Kohlenstoffatome entsprechen. Für **21** wurde aufgrund des im Vergleich zu **20** höheren Absorptionskoeffizienten von $\mu = 87,6 \text{ cm}^{-1}$ eine numerische Absorptionskorrektur anhand einer Kristallgestalt von neun ausgemessenen Flächen vorgenommen [86]. $[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{PhCN})_6]$ (**20**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$, ${}^2_\infty[\text{HoCl}_3(\text{PhCN})]$ (**21**) im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die kristallographischen Daten von **20** und **21** sind in Tabelle 22 wiedergegeben. Tabelle 23 enthält ausgewählte Abstände und Winkel zwischen Atomen beider Verbindungen.

5.4.3 Ergebnisse und Diskussion

5.4.3.1 Kristallstrukturen von $[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{PhCN})_6]$ (**20**) und ${}^2_\infty[\text{HoCl}_3(\text{PhCN})]$ (**21**)

Obwohl $[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{PhCN})_6]$ (**20**) und ${}^2_\infty[\text{HoCl}_3(\text{PhCN})]$ (**21**) beides Benzonitril-Addukte von HoCl_3 sind, unterscheiden sich ihre Kristallstrukturen erheblich. $[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{PhCN})_6]$ (**20**) zeigt

einen dimeren Aufbau. Jedes Ho(III)-Atom ist von vier Cl-Atomen und drei N-Atomen der Nitrilgruppen von PhCN in Form einer pentagonalen Bipyramide umgeben. Zwei Bipyramiden sind an einer gemeinsamen Cl-Cl-Kante aneinander kondensiert (siehe Abbildung 86). Dies entspricht nicht den Acetonitril-Addukten anderer SE(III)-Halogenide, die oktaedrische Koordinationen bevorzugen [70, 71, 155]. Lediglich monomere Einheiten in $[\text{YbCl}_2(\text{MeCN})_5][\text{Yb}_2\text{Cl}_8(\text{MeCN})_2]$ [155] und der Aqua-Komplex $[\text{ErCl}_3(\text{MeCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [156] zeigen auch pentagonale Bipyramiden als Koordinationspolyeder, dies aber nicht kondensiert. Die PhCN-Moleküle fungieren in **20** als N-Donorliganden und haben im Vergleich zum HoCl_3 [157] zwei Chlorpositionen in der Koordinationssphäre um Holmium verdrängt, was zu einer Koordinationszahlerhöhung von sechs auf sieben führt. Die Ho-Cl-Abstände betragen 256,4(1) und 257,2(1) pm für endständige Cl-Atome und 269,4(1) und 271,5(1) pm für verbrückende Cl-Atome und entsprechen damit HoCl_3 [157]. Die Ho-N-Abstände liegen zwischen 244,6(3) und 248,5(3) pm, vergleichbar den SE-Abständen in Dysprosium-Acetonitril-Addukten [70, 71]. Die PhCN-Moleküle sind nur geringfügig zueinander verdreht und zeigen von den Ho-Atomen weg, so daß das gesamte Dimer über 1800 pm ausgedehnt ist. Aufgrund ihres planaren Charakters können die Ph-Ringe verschiedener Dimere übereinander liegen. Ein mögliches „ π -Stacking“ kann bei Ph-Ph-Abständen von 370 pm zwischen Dimeren und 374 pm innerhalb der Dimere kaum ausgeprägt sein. Abbildung 87 zeigt die Kristallstruktur von $[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{PhCN})_6]$ (**20**) anhand der Elementarzelle mit Blick entlang [001]. ${}^2_\infty[\text{HoCl}_3(\text{PhCN})]$ (**21**) unterscheidet sich von allen bisher bekannten Nitril-Addukten der Selten-Erd-Elemente erheblich. Ohne zusätzliche Übergangsmetalle in den Strukturen [158, 159] zeigt lediglich *catena*- $[\text{SmI}_2(\text{}^t\text{ButCN})_2]$ [160] einen eindimensionalen Aufbau in Form einer Kettenstruktur. Acetonitril hingegen neigt dazu, monomere und dimere Einheiten zu stabilisieren [69-71, 155, 156]. Metallorganische CN-Komplexe zeigen auch trimere Sm_3 -Ringe [161]. ${}^2_\infty[\text{HoCl}_3(\text{PhCN})]$ (**21**) bildet eine Schichtstruktur, in der Ho(III) von Cl-Atomen und den N-Atomen der PhCN-Moleküle koordiniert wird. Die C.N. von Ho beträgt wie in **20** sieben, jedoch bestehend aus sechs Cl- und nur einem N-Atom (siehe Abbildung 88). Die Cl-Atome sind in Form eines trigonalen Prismas um Holmium angeordnet. Dies entspricht nicht der Struktur von HoCl_3 , in der Holmium oktaedrisch von Cl-Atomen umgeben ist (AlCl_3 -Typ).

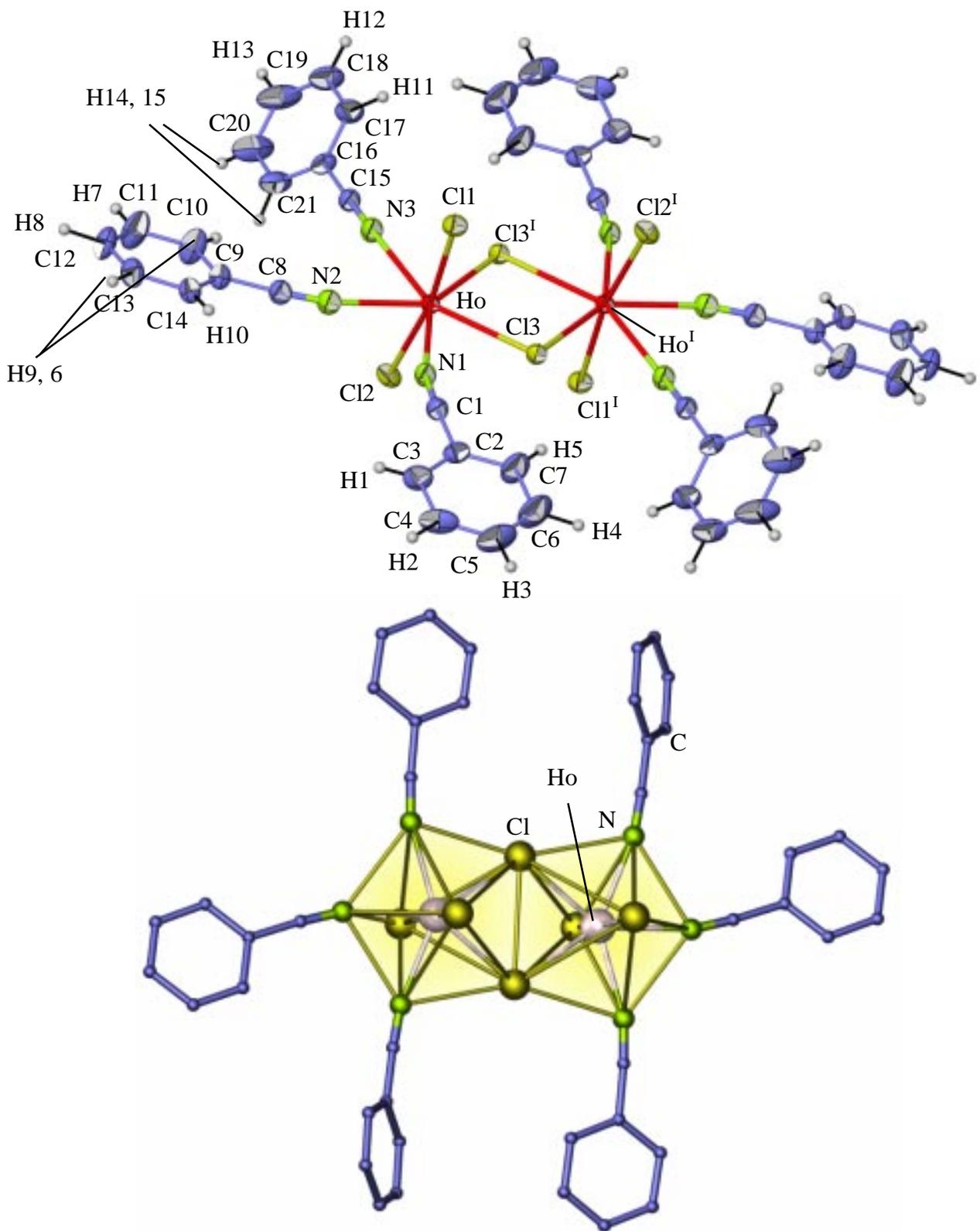


Abbildung 86: Molekulare Dimere von [Ho₂Cl₆(PhCN)₆] (**20**). Die Darstellung oben entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%. Unten sind die kantenverknüpften, pentagonalen Bipyramiden durch eingefärbte Polyeder angedeutet. Symmetrieoperation: I: 1-x, -y, -z.

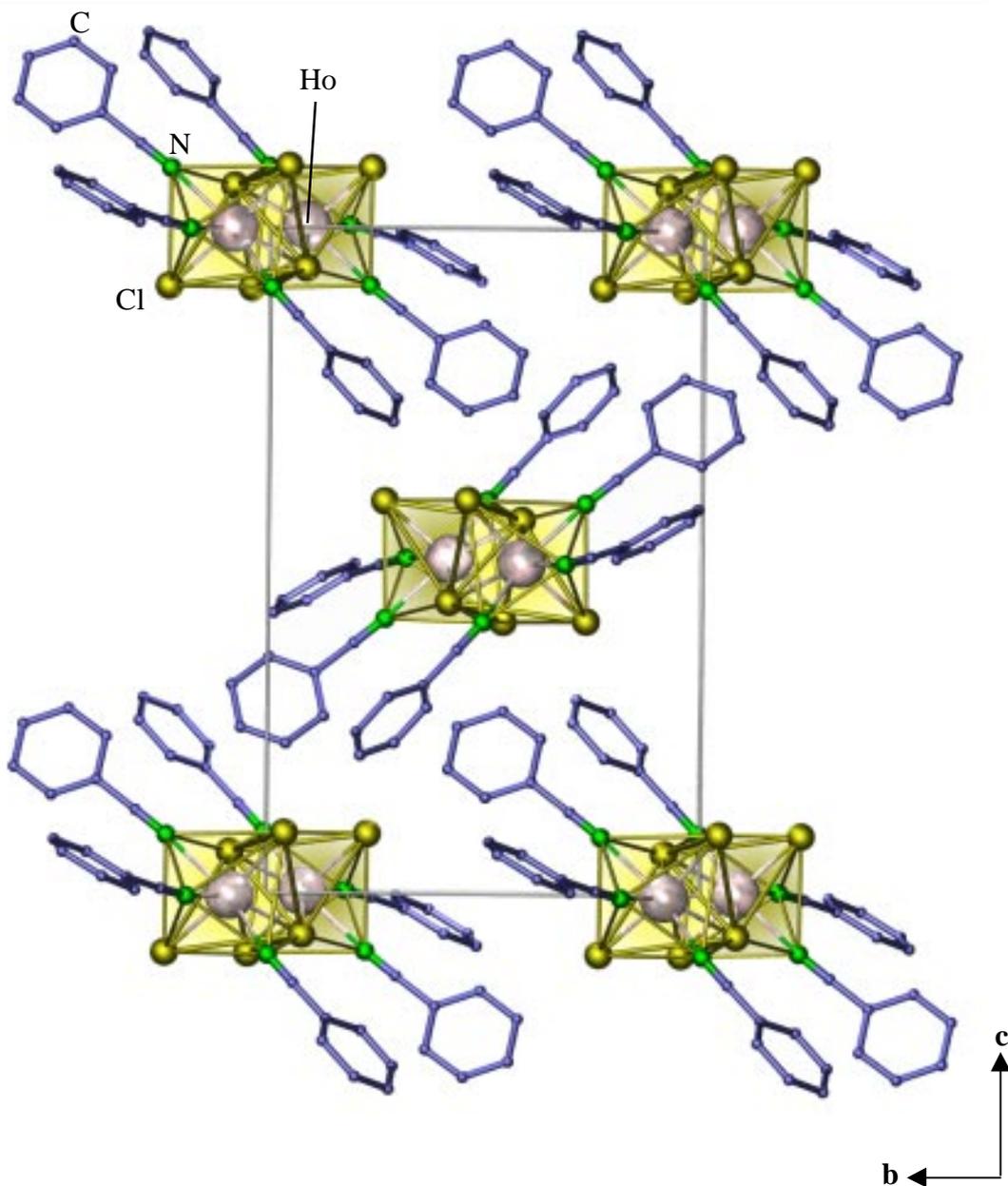


Abbildung 87: Die Struktur von $[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{PhCN})_6]$ (**1**) anhand der Elementarzelle mit Blick entlang $[100]$. Um Überdeckungen zu vermeiden, ist nicht der Blick entlang der monoklinen a -Achse gezeigt. Vorne liegende, pentagonale Bipyramiden sind hell, hinten liegende dunkel schattiert gezeichnet. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Drei Cl-Cl-Kanten verbrücken zu weiteren trigonalen Prismen, so daß sich sechsgliedrige Ringe aus Prismen ergeben, die ihrerseits wieder an andere Prismen-Ringe kondensiert sind (siehe Abbildung 89). In der Ausbildung derartiger Polyeder-Ringe entspricht **21** aber wieder

dem AlCl_3 -Typ, der ebenfalls kondensierte, sechsgliedrige Ringe, wenn auch aus Oktaedern aufbaut. Die PhCN-Moleküle koordinieren über eine Rechteck-Fläche der trigonalen Prismen (siehe Abbildung 88). Derartige Koordinationen, die bei Selten-Erd-Halogeniden über die C.N. von sechs hinausgehen, können vom UCl_3 -Typ abgeleitet werden. PhCN-Moleküle benachbarter Prismen stehen einander in ${}^2_{\infty}[\text{HoCl}_3(\text{PhCN})]$ (**21**) gegenüber und bilden gewissermaßen Abstandhalter zwischen den ${}^2_{\infty}[\text{HoCl}_3]$ -Schichten, wie Abbildung 90 (oben) zeigt. Die Ho-Cl-Abstände in **21** entsprechen jenen zu überbrückenden Cl-Atomen in **20** mit 267,9(4) – 271,5(4) pm. Ebenso entsprechen die Ho-N-Abstände zu den Nitrilgruppen der Erwartung mit 244(2) pm. Bezüglich möglichen „ π -stackings“ kommen sich Ph-Ringe in **21** bis zu einem Ph-Ph-Abstand von 347 pm nahe, also deutlich näher als in **20**. In keiner der Verbindungen, **20** und **21**, ist zusätzliches, unkoordiniertes PhCN in die Strukturen eingelagert, obgleich stets ein Überschuss zur Verfügung stand.

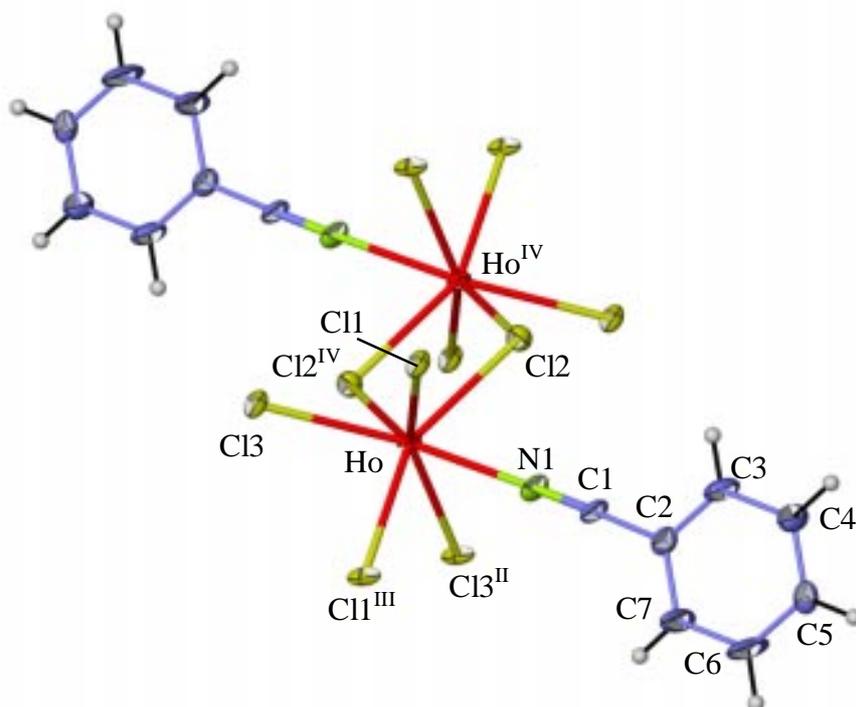


Abbildung 88: Dimere Baueinheiten von ${}^2_{\infty}[\text{HoCl}_3(\text{PhCN})]$ (**21**). Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%. Die PhCN-Moleküle bilden eine einfache Überkappung der Prismen. Symmetrieoperationen: II: $-x, 1-y, 1-z$; III: $1-x, -y, 1-z$; IV: $1-x, 1-y, 1-z$.

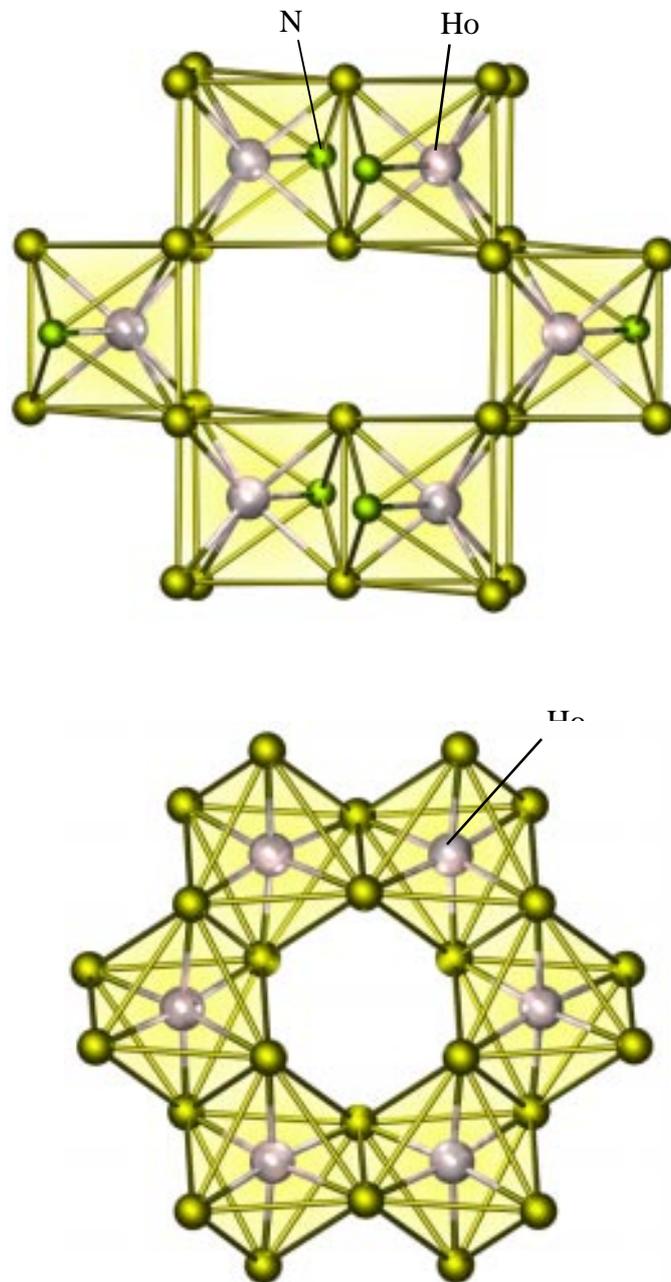


Abbildung 89: Die Verknüpfung der überkappten trigonalen Prismen in **21** (oben). Drei Cl-Cl-Kanten verbrücken zu weiteren trigonalen Prismen, so daß sich sechs-gliedrige Ringe aus Prismen ergeben, die ihrerseits wieder an andere Prismen-Ringe kondensiert sind. Die Kantenverknüpfung der Oktaeder in HoCl_3 (AlCl_3 -Typ) zu sechsgliedrigen Ringen (unten).

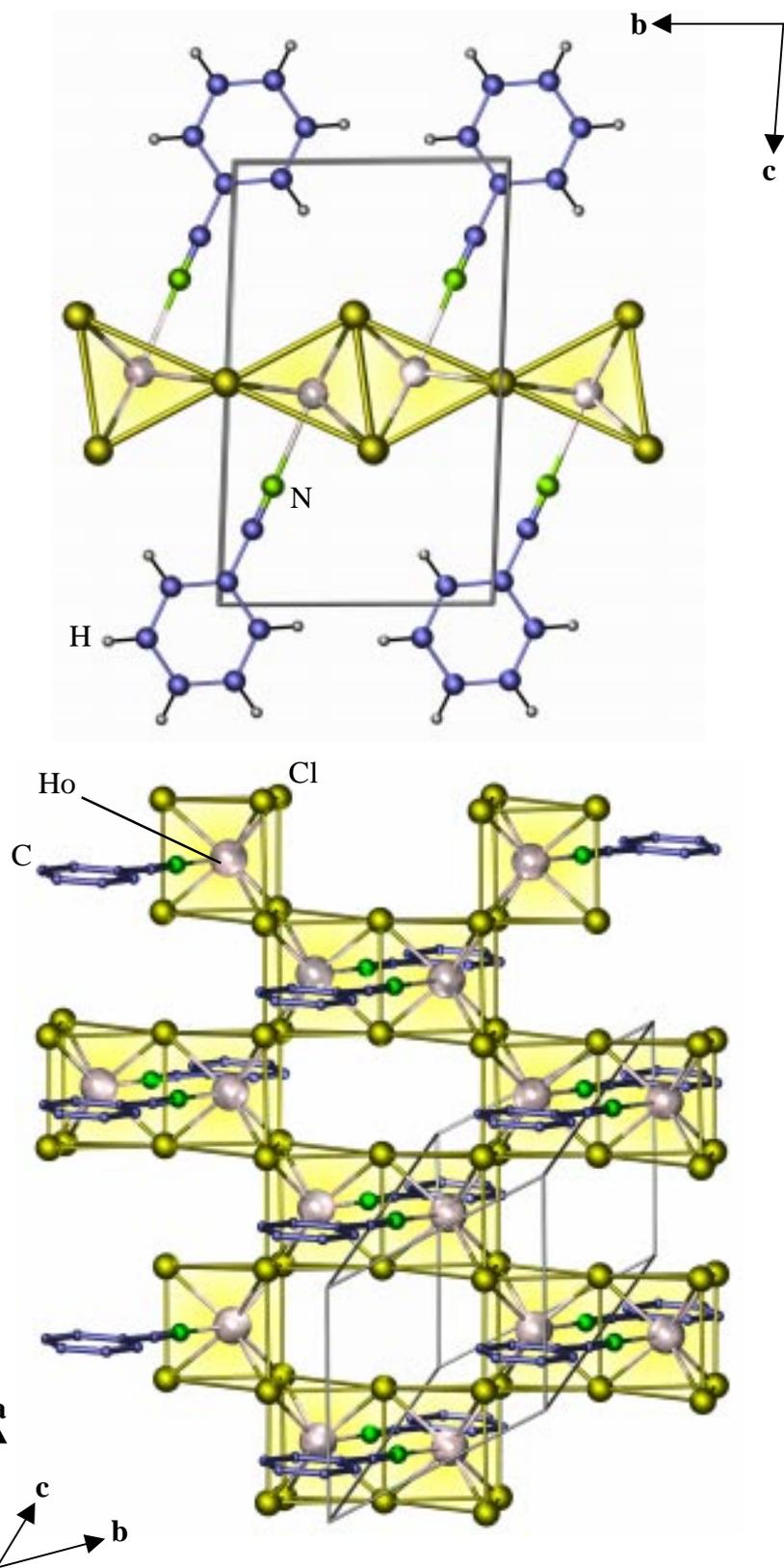


Abbildung 90: Die Kristallstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{HoCl}_3(\text{PhCN})]$ (21) mit Blick entlang einer Schicht [100] (oben) und auf eine Schicht (unten).

Tabelle 22 Kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{PhCN})_6]$ (**20**) und ${}^2_\infty[\text{HoCl}_3(\text{PhCN})]$ (**21**). Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$\text{Cl}_6\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Ho}_2$ (20)	$\text{Cl}_3\text{C}_7\text{H}_5\text{NHo}$ (21)
Gitterkonstanten, (a,b,c) / pm	a = 974,6(2); b = 1227,8(3); c = 1906,6(4);	a = 697,6(2); b = 745,9(2); c = 1130,0(3);
Winkel / °	$\beta = 92,25(3)$	$\alpha = 79,70(2)$; $\beta = 72,04(2)$; $\gamma = 62,16(2)$
Zellvolumen / 10^6 pm^3	2280,1(8)	494,3(2)
Z	2	2
Molmasse / g mol^{-1}	1161,28	748,82
Meßtemperatur / K		170
Verwendete Röntgenstrahlung		Mo-K α , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer		STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$	triklin, P1
Dichte, berechnet / g cm^{-3}	1,691	2,516
Absorptionskoeffizient, μ / cm^{-1}	38,3	87,6
F(000)	1120	344
Scan-Modus	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ $0 \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 90^\circ$ $0 \leq \omega \leq 110^\circ$, $\varphi = 135^\circ$	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ $0 \leq \omega \leq 142^\circ$, $\varphi = 90^\circ$
Meßbereich / °	$3,94 \leq 2\theta \leq 54,60$	$3,80 \leq 2\theta \leq 59,26$
Indexbereich	$-22 \leq h \leq 21$ $-11 \leq k \leq 12$ $0 \leq l \leq 22$	$-9 \leq h \leq 9$ $-10 \leq k \leq 10$ $15 \leq l \leq 15$
Anzahl der Bilder	235	161
Detektorabstand / mm;	120;	100;
Belichtungszeit / min	5	3
Zahl der gemessenen Reflexe	9844	8540
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_M	5067; 0,021	2745; 0,142
Zahl der verfeinerten Parameter;	313;	109;
Verhältnis Reflexe / Parameter	16	25
Gütefaktoren		
für n Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$; n	$R_1^a = 0,020$; 3733	$R_1^a = 0,073$; 2582
für alle Reflexe	$R_1 = 0,032$ $wR_2^b = 0,041$	$R_1 = 0,079$ $wR_2^b = 0,111$
Max./min. Restelektronendichte	+0,7/-1,0 e/pm * 10^6	+0,6/-0,8 e/pm * 10^6

$${}^aR_1 = \frac{\sum [|F_o| - |F_c|]}{\sum [|F_o|]}; \quad {}^b wR_2 = \left(\frac{\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w (F_o^4)} \right)^{1/2} \quad [85].$$

Tabelle 23 Ausgewählte Abstände/pm und Winkel/° zwischen Atomen von [Ho₂Cl₆(PhCN)₆] (20) und ²_∞[HoCl₃(PhCN)] (21). Standardabweichungen in Klammern.

Abstände / pm				Winkel /°			
(20)		(21)		(20)		(21)	
Ho-N1	244,6(3)	Ho-N1	244(2)	N1-Ho-Cl1	89,79(7)	N1-Ho-Cl1	77,7(4)
Ho-N2	247,5(3)	Ho-Cl3 ^{II}	267,9(4)	N1-Ho-Cl2	92,13(7)	N1-Ho-Cl2	75,4(4)
Ho-N3	248,5(3)	Ho-Cl1	268,7(4)	N1-Ho-N2	73,54(9)	N1-Ho-Cl3	141,8(4)
Ho-Cl1	256,4(1)	Ho-Cl1 ^{III}	269,1(4)	N1-Ho-N3	142,38(9)	N1-Ho-Cl1 ^{III}	75,9(4)
Ho-Cl2	257,2(1)	Ho-Cl2	270,3(4)	Cl3-Ho-Cl3 ^I	74,76(3)	N1-Ho-Cl2 ^{IV}	141,2(4)
Ho-Cl3	269,4(1)	Ho-Cl2 ^{IV}	271,4(4)	N2-Ho-Cl2	83,58(7)	Cl1-Ho-Cl3 ^{II}	153,3(1)
Ho-Cl3 ^I	271,5(1)	Ho-Cl3	271,5(4)	N2-Ho-N3	68,90(9)	Cl2-Ho-Cl2 ^{IV}	74,8(1)
N1-C1	115,1(4)	N1-C1	115(2)	N1-C1-C2	175,2(4)	N1-C1-C2	176(2)
N2-C8	115,1(5)			N2-C8-C9	176,1(4)		
N3-C15	114,6(4)			N3-C15-C16	177,0(4)		

Symmetrieoperation I: 1-x, -y, -z.

Symmetrieoperation II : -x, 1-y, 1-z.

Symmetrieoperation III: 1-x, -y, 1-z.

Symmetrieoperation IV: 1-x, 1-y, 1-z.

5.4.3.2 Spektroskopische Untersuchungen

Von **20** und **21** wurden MIR- und FIR-Spektren aufgenommen. Beide Verbindungen ergaben, obwohl nicht stark farbig, kein Raman-Spektrum. In den FIR-Spektren können Banden detektiert werden, die nicht dem Liganden zuzuordnen sind. Diese repräsentieren erneut die SE-N-Streckschwingungen und liegen für Ho in **20** bei 261 (Schulter bei 270), 214, 190 und 183 cm^{-1} . Dies entspricht, ausgehend vom Schwerpunkt der Bande bei 270/261 cm^{-1} , den Bandenlagen der SE-N-Streckschwingungen in **21** bei 264, 214, 202 und 180 cm^{-1} . Damit liegen sie wiederum allgemein im Bereich bekannter SE-N-Schwingungen [28, 36-40] und ordnen sich gemäß des Ionenradius von Ho(III) [83] in die Reihe bekannter SE(III)-N-Schwingungen ein. Dies gilt auch einschließlich vergleichbarer Radien der Ionen der 3. Nebengruppe, z.B. Y(III) in $\text{NC}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2[\text{Y}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$, mit 243, 232 und 194 cm^{-1} [38]. Ein direkter Vergleich mit Nitril-Koordinationen von Selten-Erd-Ionen ist leider nicht möglich, da für die prominenten Beispiele keine FIR-Spektren aufgenommen wurden [69-71, 153, 155, 156]. Die unterschiedlichen Koordinationsmuster in $[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{PhCN})_6]$ (**20**) und ${}^2_{\infty}[\text{HoCl}_3(\text{PhCN})]$ (**21**) finden sich neben einer Bandenaufspaltung von **1** gegenüber **2** auch in einer Verschiebung einer Ho-N-Schwingung von 202 auf 190 cm^{-1} wieder. Die starken Banden zwischen 480 und 560 cm^{-1} (**20**: 554, 544, 486 cm^{-1} , **21**: 551, 491 cm^{-1}) können als asymmetrische Ho-Cl-Schwingungen identifiziert werden [79]. **20** und **21** zeigen zusätzlich die charakteristischen Banden der C-N-Valenzschwingung der Nitrilgruppe von PhCN (**20**: 2261; **21**: 2266 cm^{-1}) sowie der C-H-Deformationsschwingung fünf benachbarter H-Atome des monosubstituierten aromatischen Rings im PhCN (**20**: 686; **21**: 683 cm^{-1}). Auch für die C-N-Valenzschwingung ist in **20** gegenüber **21** ebenso eine schwache Aufspaltung im Sinne einer Bandenverbreiterung zu erkennen, schwächer jedoch als für die Ho-N- und Ho-Cl-Schwingungen. In beiden Fällen ist die C-N-Valenzschwingung durch die Koordination an Holmium geringfügig zu höheren Frequenzen verschoben und entspricht unter Einbeziehung des M-Effektes des Ph-Ringes der Erwartung, entsprechend einem Vergleich von 2250 cm^{-1} für unkoordiniertes MeCN [80] gegenüber koordinierendem (2270, 2300 cm^{-1} [162] bis 2281, 2309 cm^{-1} [155]).

6 Spektroskopische Untersuchungen

Die Interpretation der Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen ist aufgrund der Vielzahl von Banden der eingesetzten Liganden kompliziert. Da bisher vergleichbare Untersuchungen für die Selten-Erd-Elemente in Komplexen mit einer Stickstoff-Koordination und damit der SE-N-Bindung, SE-N-Wechselwirkung etc. weitgehend fehlten, war es häufig nur möglich, die Ergebnisse der in dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen mit wenigen anderen Beispielen zu vergleichen. Im Gegensatz dazu findet man einige gut dokumentierte Beispiele von SE-Sauerstoff-Koordinationen in der Literatur [79]. Zur Untersuchung der Wechselwirkung des Metalls mit seinen Koordinationspartnern ist insbesondere der Wellenzahlbereich $< 300 \text{ cm}^{-1}$ von Interesse. Bei Verbindungen der Selten-Erd-Elemente mit einer reinen Sauerstoff-Koordination läßt sich in diesem Bereich beobachten, daß sich bei gleicher Koordinationszahl entsprechend der abnehmenden Radien [83] von Ce-Gd die SE-O-Schwingungsbanden hypsochrom verschieben. Darüberhinaus verschieben sich die SE-O-Schwingungsbanden mit nahezu linearer Abhängigkeit bathochrom mit steigender Koordinationszahl [79]. Zur Überprüfung, ob ähnliche Zusammenhänge bei den in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen zu beobachten sind, sind in den Tabellen 24-27 einige von ihnen sowie vergleichbare Verbindungen entsprechend ihrer Koordinationszahl aufgeführt. Dabei ist zu beachten, daß, mit Ausnahme der aufgeführten Beispiele mit einer C.N. von fünf, nur Verbindungen ausgewählt sind, in denen alle Selten-Erd-Atome die gleiche Koordinationssphäre und Oxidationsstufe aufweisen. Polymere Verbindungen wie $^1_{\infty}[\text{Yb}_5(\text{Pyr})_{12}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)] \cdot 2\text{PyrH}$ (siehe Abschnitt 4.1), in denen die drei kristallographisch unterschiedlichen Yb-Atome verschiedene Koordinationszahlen von sechs bis zehn und verschiedene Wertigkeiten aufweisen, sind nicht berücksichtigt. Zwar sind auch für diese Verbindungen Banden detektierbar, welche SE-N-Schwingungen zuzuordnen sind, doch ist die Interpretation dieser Banden, d.h. die Zuordnung der Banden zu einer bestimmten Koordination, kaum möglich und verhindert so den direkten Vergleich. Desweiteren ist zu beachten, daß die Selten-Erd-Elemente in den aufgeführten Verbindungen nicht nur unterschiedliche Koordinationszahlen, sondern auch völlig unterschiedliche Koordinationspartner aufweisen. So gibt es zwar einige Komplexe, in denen das jeweilige Selten-Erd-Element eine C.N. von sechs aufweist, doch besteht diese wie im Fall von $^1_{\infty}[\text{Yb}(\text{Cbz})_2]$ [39] aus einem koordinierenden π -System und drei Stickstoffatomen, und in $[\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)_4] \cdot 3\text{CbzH}$ [49] aus sechs Stickstoffatomen.

Wie für die Pyridylbenzimidazolate der Selten-Erd-Elemente vereinfacht der Vergleich von Komplexen verschiedener Selten-Erd-Elemente mit dem gleichen Liganden untereinander die Identifikation der Schwingungsbanden. Aber auch in ihrem Fall wird deutlich, daß es sinnvoller ist, Verbindungen gleichen Typs, wie z.B. die Verbindungen einer der Typen I-IV der Pyridylbenzimidazolate (siehe Abschnitt 3.3), miteinander zu vergleichen, denn auch bei gleicher Anzahl koordinierender Stickstoffatome ist zwischen aminischen und amidischen N-Liganden zu unterscheiden, von denen die Typen I-IV unterschiedliche Mengen enthalten. Aufgrund der bislang geringen Zahl an Beispielen ist es nicht möglich, allgemein gültige Aussagen zu treffen. Doch unter Berücksichtigung der genannten Aspekte ist es möglich, einige Trends zu beobachten:

- Mit steigendem Ionenradius in Komplexen gleicher Koordinationssphäre beobachtet man eine bathochrome Verschiebung der SE-N-Schwingungsbanden:
 - Pyridylbenzimidazolate und Carbazolate, Tabelle 26 und 24.
- Für Komplexe gleicher Koordinationszahl mit gleichen Koordinationspartnern sind vergleichbare Bandenlagen zu beobachten:
 - Pyridylbenzimidazolate (siehe Abschnitt 3.3) und Dipyridylamide (siehe Abschnitt 3.2), Tabelle 26 und 24.
- Bei steigender Koordinationszahl beobachtet man bei gleichem Selten-Erd-Element für Komplexe mit reiner Stickstoff-Koordination eine bathochrome Verschiebung der SE-N-Schwingungsbanden:
 - $[\text{Sm}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2] \cdot \frac{8}{3} \text{Phpip}$ (C.N. 5) und $[\text{Sm}(\text{Dpa})_3]_2$ (C.N. 8)
 - $[\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)_4] \cdot 3\text{CbzH}$ (C.N. 6) [49] und $[\text{Yb}(\text{Dpa})_3]_2$ (C.N. 8)
 - $[\text{Nd}(\text{Pz})_3(\text{PzH})_4]$ (C.N. 7) und $\text{NH}_4[\text{Nd}(\text{Pybiz})_4]$ (C.N. 8) [36]
- Bei steigender Koordinationszahl für Komplexe, in denen π -Systeme an der Koordination beteiligt sind, zeigen die SE-N-Schwingungsbanden eine hypsochrome Verschiebung:
 - $^1_\infty [\text{Eu}(\text{Cbz})_2]$ (C.N. 6) [39], $[\text{Eu}_2(\text{Ind})_4(\text{NH}_3)_6]$ (C.N. 8) [43], $^1. [\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$ (C.N. 10) und $^1. [\text{Eu}_2(\text{Pyr})_4(\text{PyrH})_2(\text{NH}_3)] \cdot \text{PyrH}$ (C.N. 11)

- In Komplexen gleicher Koordinationszahl beobachtet man durch Substitution von Stickstoffatomen durch π -Systeme in der Koordination von Selten-Erd-Atomen eine bathochrome Verschiebung der SE-N-Schwingungsbanden:

- $[\text{Yb}_2(\text{Cbz})_4(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)_4] \cdot 3\text{CbzH}$ [49] und $^1_\infty [\text{Yb}(\text{Cbz})_2]$ (C.N. 6) [39]
- $[\text{Sm}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2] \cdot \frac{8}{3} \text{Phpip}$ und $^1_\infty [\text{Sm}_2(\text{Cbz})_5](\text{CbzH})$ (C.N. 5) [48]

Die Beobachtung der bathochromen Verschiebungen von SE-N-Schwingungsbanden mit steigendem Ionenradius in Komplexen gleicher Koordinationssphäre sowie bei steigender Koordinationszahl, entspricht den Beobachtungen für SE-Komplexe mit einer Sauerstoff-Koordination und deckt sich im Bereich der N-Koordinationsverbindungen mit den Beobachtungen für Phtalocyanate [81, 82]. Im Gegensatz dazu zeigen die Komplexe, die π -Wechselwirkungen aufweisen, mit steigender Koordinationszahl einen hypsochromen Shift der SE-N-Schwingungsbanden.

Tabelle 24

C.N. = 5		Sm	Yb		
Carbazol (CbzH = C₁₂H₉N, Cbz = C₁₂H₈N⁻):		¹_∞[Sm₂(Cbz)₅](CbzH):			
FIR: 440 s, 419 s, 221 m, 145 m, 123 m; Raman: 431 m, 300 w, 222 w cm ⁻¹ .		FIR: 430 m, 424 m, 305 w, 231 m, 171 m, 146 w, 123 w cm ⁻¹ [48].			
N,N-Phenylpiperazin (Phpip = C₁₀H₁₄N₂):		[Sm(Cbz)₃(Phpip)₂]⁸/₃ Phpip	[Yb₂(Cbz)₄(Phpip)₄]·2Phpip:		
FIR : 410 w, 394 m, 301 vs, 241 m; Raman: 431 w 314 w, 242 w cm ⁻¹ .		FIR: 429 m, 422 m, 334 w, 300 s, 242 s, 227 m, 157 m, 140 w cm ⁻¹ , Raman: 431 w 314 w, 242 w cm ⁻¹ .	FIR: 422 m, 355 m, 302 s, 235 s, 182m, 167 m, 143 w cm ⁻¹ .		
C.N. = 6		Eu	Gd	Tm	Yb
Carbazol (CbzH):		¹_∞ [Eu(Cbz)₂]:	[Gd₂(Cbz)₆]	[Tm₂(Cbz)₆]:	¹_∞ [Yb(Cbz)₂]:
FIR: 440 s, 419 s, 221 m, 145 m, 130 m; Raman: 431 m, 300 w, 222 w cm ⁻¹ .		FIR: 431 m, 424 m, 343 m, 306 w, 231 m, 170 m, 157 wsh, 144 w; Raman: 432 m, 309 w, 229 m, 203 w, 178 w, 152 w cm ⁻¹ [39].	FIR: 430 m, 420 m, 363 w, 243 m, 231 wsh, 159 m, 148 wsh; Raman: 429 m, 297 m, 258 m, 240 w cm ⁻¹ [48].	FIR: 432 m, 420 m, 343 w, 309 w, 251 m, 188 vw, 158 w, 143 w; Raman: 310 w, 251 s, 200 w, 170 w, 157 w cm ⁻¹ [48].	FIR: 431 m, 425 m, 420 m, 345 m, 305 w, 281 m, 230 m, 172 m, 155 m, 144 m; Raman: 433 m, 309 w, 234 w, 193 w, 176 w, 151 m, 136 msh cm ⁻¹ [39].
					[Yb₂(Cbz)₄(NH₂)₂(NH₃)₄]·3CbzH:
					FIR: 429 m, 420 wsh, 237 m, 205 w, 155 w; Raman: 430 m, 272 m, 190 m cm ⁻¹ [49].

Tabelle 25

C.N. = 7	Nd		Yb				
Pyrazol (PzH = C ₃ H ₃ NNH, Pz = C ₃ H ₃ NN ⁻):	[Nd(Pz)₃(PzH)₄]:		[Yb(Bipy)₂(Pyr)₃]:				
FIR: 353 vw, 136 m, 123 m cm ⁻¹ . Raman : 136 s, 107 m, 70 m cm ⁻¹ [78].	FIR: 344 w, 235 msh, 218 s, 197 s, 155 w, 133 w; Raman: 176 m cm ⁻¹ .		FIR: 400 s, 350 w, 276 w, 228 msh, 216 s, 210 ssh, 193 m, 160 s, 135 w cm ⁻¹ .				
2,2'-Dipyridyl (Bipy = C₁₀H₈N₂):							
FIR: 401 vs, 350 vw, 282 w, 177 s cm ⁻¹ .							
C.N. = 8	Sc	Ce	Nd	Sm	Gd	Ho	Yb
[SE(Dpa)₃]₂							
2,2'-Dipyridylamin (DpaH =(C ₅ H ₄ N) ₂ NH, Dpa = (C ₅ H ₄ N) ₂ N ⁻):	FIR: 217 m, 185 w, 203 w cm ⁻¹ [100].	FIR: 207 m, 194 m, 180 m, 166 s, 155 m; Raman: 111 s cm ⁻¹ .	FIR: 208 w, 194 w, 174 s cm ⁻¹ [100].	FIR: 205 vs, 195 vs, 178 s; Raman: 193 w cm ⁻¹ .	FIR: 205 m, 195 m, 180 w, 174 w cm ⁻¹ [40].	FIR: 205 s, 195 m, 184 w, 175 w cm ⁻¹ [100].	FIR: 205 vw, 191 m, 182 m, 158 w cm ⁻¹ .
FIR: 415 m, 402 w, 336 w, 325 w, 311 w, 241 w, 218 vw, 143 w cm ⁻¹ .							

Tabelle 26

C.N. = 8	Y	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb
2-(2-(Pyridyl)-Benzimidazol (PybizH = C ₁₂ H ₉ N ₃ , Pybiz = C ₁₂ H ₈ N ₃ ⁻):								
FIR: 430 m, 404 w, 347 w, 284 w, 273 w; Raman: 188 m, 149 m cm ⁻¹								
NH₄[SE(Pybiz)₄], SE = Nd, Yb (Typ-I)				FIR: 198 s, 187 vs; Raman: 225 m cm ⁻¹ [36].			FIR: 202 ssh, 193 vs, 185 ssh cm ⁻¹ [36].	
(PybizH₂)⁺[SE(Pybiz)₄]⁻, SE = Gd-Yb (Typ-II)	FIR: 243 s, 232 s, 194 m cm ⁻¹ [38].						FIR: 207 s, 200 vs, 182 m; Raman: 207 m cm ⁻¹ [41].	FIR: 207 ssh, 202 vs, 188 m cm ⁻¹ [38].
[SE(Pybiz)₂(PybizH)₂]⁺ [SE(Pybiz)₄]⁻(PybizH)₂, SE = La-Eu (Typ-III)		FIR: 205 s, 196 vs, 176 vs cm ⁻¹ [38].	FIR: 207 ssh, 197 vs, 177 m; Raman: 202 w cm ⁻¹ .		FIR: 208 s, 198 vs, 179 m; Raman: 207 w cm ⁻¹ [38].	FIR: 209 wsh, 200 w, 182 w cm ⁻¹ [38].		
[Gd(Pybiz)₃(PybizH)]·PhCN (Typ-IV) (PhCN = Benzonitril, C ₆ H ₅ CN)							FIR: 191 vs, 182 s cm ⁻¹ .	

Tabelle 27

C.N. = 8	Eu
Indol (IndH = C ₈ H ₇ N, Ind = C ₈ H ₆ N ⁻):	[Eu ₂ (Ind) ₄ (NH ₃) ₆]:
FIR: 422 m, 414 msh, 397 m, 281 w, 221 m; Raman: 544 s, 108 vs cm ⁻¹ .	FIR: 410 m, 397 msh, 280 w, 227 m, 219 msh, 166 m; Raman: 545 m, 130 vssh cm ⁻¹ [43]

C.N. = 10	La	Eu
2,2'-Dipyridylamin (DpaH):	[La(N(C ₅ H ₄ N) ₂) ₃] ₂ :	
FIR: 415 m, 402 w, 336 w, 325 w, 311 w, 241 w, 218 vw, 143 w cm ⁻¹ .	FIR: 191 m, 180 msh, 158 w cm ⁻¹ [40].	
Pyrazol (PzH):		¹ . [Eu(Pz) ₂ (PzH) ₂]:
FIR: 353 vw, 136 m, 123 m; Raman: 136 s, 107 m, 70 m cm ⁻¹ .		FIR: 220 m, 195 wsh, 168 w, 163 w, 150 w; Raman: 196 m, 165 s, 135 vssh cm ⁻¹ .

C.N. = 11	Eu
Pyrrrol (PyrH = C ₄ H ₅ N, Pyr = C ₄ H ₄ N ⁻) [78]	¹ . [Eu ₂ (Pyr) ₄ (PyrH) ₂ (NH ₃)]·PyrH:
	FIR: 420 w, 352 w, 284 w, 215 w; Raman: 215 m, 186 ssh, 182 s cm ⁻¹ .

C.N. = 12	Ho
Pyrazol (PzH)	¹ . [Ho(Pz) ₃ (PzH) ₃]:
FIR: 353 vw, 136 m, 123 m; Raman: 136 s, 107 m, 70 m cm ⁻¹ .	FIR: 234 vs, 157 s cm ⁻¹ .

7 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung und Untersuchung von Koordinationsverbindungen der Selten-Erd-Elemente mit einer weitgehend vollständigen Stickstoff-Koordination. Der Einsatz festkörperchemischer Methoden, d.h. fremdlösungsmittelfreier Hochtemperatur-Synthesemethoden wie Schmelz- und Solvothermalreaktionen, sollte dabei zu neuartigen Amiden führen, die mit den hergebrachten Verfahren nicht darstellbar sind. Von besonderem Interesse waren homoleptische Verbindungen, d.h. Verbindungen, in denen die Koordinationssphären der Selten-Erd-Atome nur aus einer Ligandensorte besteht, die alle über gleichartige Atome koordinieren, bzw. in denen das jeweilige Selten-Erd-Element durch Stickstoffatome und π -Systeme eines Liganden koordiniert ist. Bei den Arbeiten fungierten als Amine Stickstoff-Heterozyklen, deren Vielfalt bzgl. ihrer Struktur und den in ihnen enthaltenen Stickstoffatomen das Erlangen einer Vielzahl unterschiedlicher und ungewöhnlicher Koordinationsgeometrien und -zahlen ermöglichen sollte (siehe Abbildung 91). Es konnte gezeigt werden, daß als Folge der erheblichen thermischen Stabilität einiger der eingesetzten Amine einerseits und der Reaktivität der Selten-Erd-Metalle andererseits, die direkte Reaktion der Selten-Erd-Metalle mit der Schmelze des Liganden oder mit dem Liganden unter solvothermalen Bedingungen möglich ist. Bedingt durch die unterschiedlichen Redox-Potentiale $E_{SE(III)}/E_{SE(II)}$ der Selten-Erd-Elemente ergab sich zudem die Möglichkeit, auch einige zweiwertige Selten-Erd-Ionen mittels festkörperchemischer Synthesewege in Form homoleptischer Verbindungen zu erhalten. Tabelle 28 bietet eine Übersicht über die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen.

Die Hochtemperatur-Oxidation der Selten-Erd-Elemente mit den Aminen Pyrazol, 2,2'-Dipyridylamin und 2,2'-Pyridylbenzimidazol konnte so weit entwickelt werden, daß auch die Kristallisation aus der Schmelze gelang. Auf diesem Wege konnten die ersten homoleptischen, unsubstituierten Pyrazolate ¹. $[\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$ (**1**), $[\text{Nd}(\text{Pz})_3(\text{PzH})_4]$ (**2**) und ¹. $[\text{Ho}(\text{Pz})_3(\text{PzH})_3]$ (**3**) erhalten und charakterisiert werden (siehe Tabelle 28). Ferner wurden die Klasse der Dipyridylamide $[\text{SE}(\text{Dpa})_2]_3$, SE = Yb (**4**), mit $[\text{SE}(\text{Dpa})_2]_3$, SE = Sm (**5**) und Ce (**6**) um einen weiteren Strukturtypen erweitert. Darüberhinaus konnte auch die Typenvielfalt der Pyridylbenzimidazolate $(\text{PybizH}_2)[\text{Yb}(\text{Pybiz})_4]$ (**7**) (Typ II), $[\text{Pr}(\text{Pybiz})_2(\text{PybizH})_2]$ $[\text{Pr}(\text{Pybiz})_4](\text{PybizH})_2$ (**8**) (Typ III) durch den Erhalt von $[\text{Gd}(\text{Pybiz})_3(\text{PybizH})]\cdot\text{PhCN}$ (**9**) (Typ IV) erweitert werden.

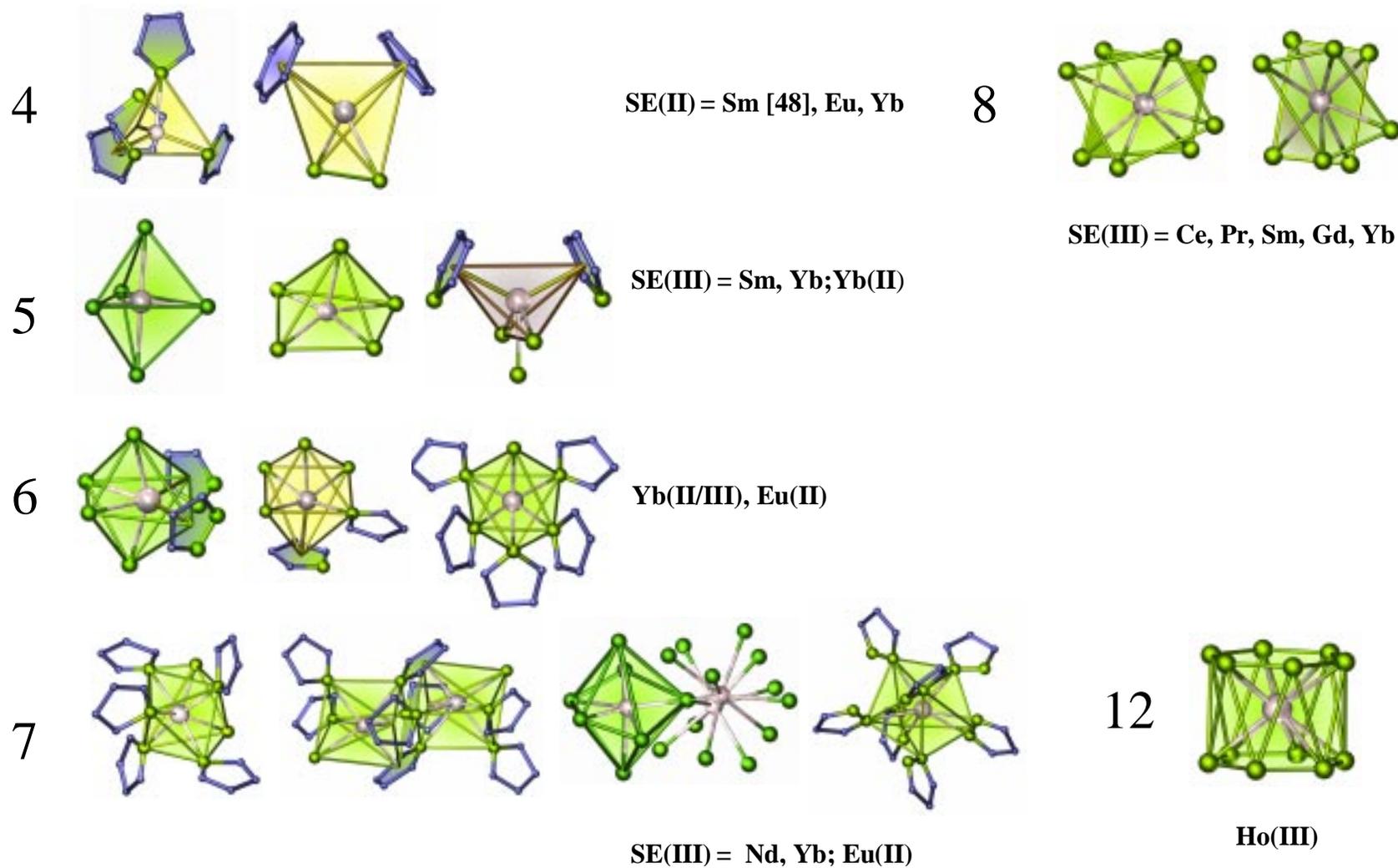


Abbildung 91: Die Zähligkeiten der Koordinationspolyeder um SE-Ionen in den in dieser Arbeit vorgestellten SE-Amiden.

Verschiedene Ligandeigenschaften erzwangen darüberhinaus neben den Hochtemperatursynthesen die Entwicklung anderer Syntheseverfahren. So wurde zum Beispiel ein Tieftemperatur-Oxidationsverfahren, die Ammonolyse, verfolgt. Sie wurde als Aktivierungsmethode der Selten-Erd-Elemente Ytterbium und Europium, z.B. für die Darstellung von 1 . [Eu(Pz)₂(PzH)₂], aber auch unter Einsatz flüssigen Ammoniaks als Reaktionsmedium und -partner genutzt. Auf diesem Wege konnten unter Beteiligung von NH₃ und den Ammonolyse-Produkten NH₂⁻ und N³⁻ die neuen Verbindungen [Yb₂(Pyr)₂(NH₃)₈][Yb(Pyr)₅(NH₃)] **(10)**, [Yb(Pyr)₃(PyrH)₂(NH₃)₂] **(11)**, $^1_{\infty}$ [Yb₅(Pyr)₁₂(NH₃)₄(NH₂)₂] \cdot 2PyrH **(12)**, $^1_{\infty}$ [Eu₂(Pyr)₄(PyrH)₂(NH₃)₂] \cdot PyrH **(13)** und [Yb₃N(Dpa)₆][Yb(Dpa)₃] **(14)** dargestellt und charakterisiert werden. Außerdem konnte bei der Synthese von [Sm(NH₃)₉][Sm(Pyr)₆] **(15)** Ammoniak erfolgreich als Konkurrenzligand und Reaktionsmedium in der Folgereaktion eines SE-N-Precursors verwendet werden.

Desweiteren wurden unterschiedliche Untersuchungen zur Reaktivität und Stabilität homoleptischer SE-N-Verbindungen unternommen. Die Verbindungen [Yb(Bipy)₂(Pyr)₃] **(19)**, [Yb₂(Cbz)₄(Phpip)₄] \cdot 2Phpip **(16)**, [Yb(Cbz)₂(Phpip)₃][Yb(Cbz)₃(Phpip)₂] **(17)** und [Sm(Cbz)₃(Phpip)₂] \cdot 8/3Phpip **(18)**, sowie die Untersuchung der thermischen Eigenschaften ausgewählter Verbindungen erweitern das Verständnis der Reaktionsabläufe bzw. über die Triebkräfte der Bildung der umgesetzten Amide. Diese Beobachtungen bestätigen, daß die Schmelz- oder Solvothormal-Reaktionen unter Ausschluss eines Lösungsmittels zu homoleptischen Produkten führen. In diesen ist die Koordinationssphäre der Selten-Erd-Ionen ausschließlich vom Liganden, wenn nötig unter Hinzunahme von π -Wechselwirkungen, abgesättigt. Ein konkurrierender Ligand verdrängt diese koordinierenden π -Wechselwirkungen sehr leicht, so daß im Umkehrschluß bestätigt wird, daß aus den fremdlösungsmittelfreien Synthesen Verbindungen erhalten werden können, die über gängige Lösungsmittelsynthesen nicht zugänglich sind.

Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften einiger ausgewählter Verbindungen zeigt, daß ionische und insbesondere polymere SE-N-Koordinationsverbindungen eine erstaunlich hohe thermische Stabilität aufweisen. Darüberhinaus konnten die aus dem thermischen Abbau gewonnenen Erkenntnisse gezielt zur Darstellung neuer Verbindungen genutzt werden. Die Gesamtheit der schwingungsspektroskopischen Daten für die vorgestellten Verbindungen soll die Einordnung zukünftiger Beobachtungen erleichtern, bzw. als Grundlage weiterer Arbeiten zur Interpretation der SE-N-Bindungsstärke bzw. der Stärke von π -Wechselwirkungen dienen. Die Abstraktionsreaktionen mit Holmium(III)-chlorid, die zu den heteroleptischen Benzonitril-Addukten [Ho₂Cl₆(PhCN)₆] **(20)** und $^2_{\infty}$ [HoCl₃(PhCN)]

(21) führten, können eine mögliche Ergänzung zu den anderen Arbeiten, die sämtlich von den Selten-Erd-Metallen ausgehen, darstellen, und den Weg zu SE-Amiden redoxungeeigneter Amine erschließen.

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen sind neu (siehe Tabelle 28), und obwohl nur etwa die Hälfte das Kriterium einer homoleptischen Koordination erfüllen, weisen viele ungewöhnliche, zum Teil zuvor gänzlich unbeobachtete Koordinationen der Selten-Erd-Elemente auf und tragen erheblich zur Erweiterung des Kenntnisstandes über SE-N-Koordinationsverbindungen bei. Die Produkte, die aus den Hochtemperatur- und Tieftemperatur-Oxidationen erhalten werden konnten, weisen neben reiner Stickstoff-Koordination auch Koordinationen der Selten-Erd-Elemente unter Beteiligung von π -Systemen auf; es ergeben sich verschiedene Dimensionalitäten, von Dimeren über polynukleare bis hin zu polymeren Baueinheiten. Abbildung 91 zeigt eine Übersicht der beobachteten Koordinationspolyeder. Insgesamt lassen sich für die Bildung von Selten-Erd-Amiden in Hochtemperatur-Oxidationen mit den in dieser Arbeit vorgestellten einfachen Heterozyklen folgende Trends zusammenfassen:

- In SE-Amiden mit 1-N-Liganden tritt im Gegensatz zu Amiden von „Multi“-N-Liganden gehäuft die Beteiligung von π -Systemen an der Koordination der Selten-Erd-Elemente auf.
- In SE-Amiden mit „Multi“-N-Liganden ist eine reine Stickstoff-Koordination der Selten-Erd-Elemente vorherrschend.
- Die Beteiligung von π -Systemen in den Verbindungen mit 1-N-Liganden stabilisiert nieder-valente Zustände der Selten-Erd-Elemente, wohingegen die Selten-Erd-Elemente in den Verbindungen von „Multi“-N-Liganden ausschließlich dreiwertig vorliegen.
- Die Beteiligung von π -Systemen führt vermehrt zu einer Vergrößerung der Struktureinheiten über Dimere bis hin zu polynuklearen, eindimensionalen Festkörpern.
- In SE-Amiden mit „Multi“-N-Liganden steigt die Größe der Koordinationspolyeder im Vergleich zu SE-Amiden mit 1-N-Liganden, die unter Beteiligung von π -Systemen an der Koordination der Selten-Erd-Elemente auch verzerrte Tetraeder als Koordinationspolyeder aufweisen.

Eine Gegenüberstellung der Produkte aus den Hoch- und Tieftemperatur-Oxidationen mit verschiedenen N-Heterozyklen ist komplizierter. Es ist zu berücksichtigen, daß Ammoniak und seine Ammonolyse-Produkte 1-N-Liganden sind, die, sofern sie in einem heteroleptischen SE-Amid an der Koordination eines Selten-Erd-Ions beteiligt sind, koordinierende π -Systeme verdrängen können. Somit treten in den so erhaltenen Produkten gehäuft reine Stickstoff-Koordinationen und größere Koordinationspolyeder auf. Allerdings zeigt auch hier der Vergleich der heteroleptischen Produkte mit 1-N- und „Multi“-N-Heterozyklen die abnehmende Tendenz der Beteiligung von π -Systemen in Selten-Erd-Amiden mit „Multi“-N-Heterozyklen. Analog zu den aus Hochtemperatur-Oxidationen erhaltenen Produkten wird durch die Beteiligung von π -Systemen an der Koordination eines jeweiligen Selten-Erd-Ions der zweiwertige Zustand, wie z.B. in den gemischtvalenten Verbindungen $[\text{Yb}_2(\text{Pyr})_2(\text{NH}_3)_8][\text{Yb}(\text{Pyr})_5(\text{NH}_3)]$ und ${}^1_\infty[\text{Yb}_5(\text{Pyr})_{12}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)] \cdot 2\text{PyrH}$, stabilisiert.

Für die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Produkte war es möglich, so geringe N-Koordinationszahlen wie fünf, in $[\text{Sm}(\text{Cbz})_3(\text{Phpip})_2] \cdot 8/3\text{Phpip}$ (**18**), oder so große wie zwölf, in ${}^1. [\text{Ho}(\text{Pz})_3(\text{PzH})_3]$ (**2**), zu verwirklichen. Die Beteiligung von π -Systemen an einer Koordinationssphäre führt dabei in der Regel zu einer höheren Koordinationszahl wie in ${}^1_\infty[\text{Eu}_2(\text{Pyr})_4(\text{PyrH})_2(\text{NH}_3)] \cdot \text{PyrH}$ (**13**) (C.N. = 11), jedoch zu kleineren Koordinationspolyedern (siehe Abbildung 91).

Somit läßt sich der Schluß ziehen, daß die Koordinationssphäre um verschiedene Selten-Erd-Atome in SE-Amiden durch Auswahl geeigneter Amine und Reaktionsbedingungen gezielt beeinflussbar ist.

Tabelle 28

Kristallographische Daten

Hochtemperatur-Oxidationen

Gitterkonstanten, (a,b,c) / pm;

Winkel / °; Raumgruppe

SE-Pyrazolate:Pyrazol (PzH = C₃H₃NNH, Pz = C₃H₃NN⁻)¹. [Eu(Pz)₂(PzH)₂] (1)

a = 471,0(2); b = 797,8(4); c = 992,1(5);

α = 97,23(4); β = 103,79(4); γ = 90,21(4);

triklin, *P1*¹. [Ho(Pz)₃(PzH)₃] (2)a_{1,2} = 901,6(2); c = 835,8(2);

γ = 120;

hexagonal, *P6₃*[Nd(Pz)₃(PzH)₄] (3)

a = 873,0(2); b = 894,8(2); c = 1737,3(3);

α = 102,51(2); β = 104,23(2); γ = 92,90(2);

triklin, *P1***SE-Dipyridylamide:**

2,2'-Dipyridylamin

(DpaH = (C₅H₄N)₂NH, Dpa = (C₅H₄N)₂N⁻)[Yb(Dpa)₃]₂ (4)

a = 1070,7(2); b = 1529,9(2); c = 1645,1(2);

β = 103,80(1);

monoklin, *P2₁/c* (CCDC-215861)[Sm(Dpa)₃]₂ (5)

a = 1070,3(2); b = 1527,4(2); c = 1635,7(2);

β = 101,23(1);

monoklin, *P2₁/n*[Ce(Dpa)₃]₂ (6)

a = 1063,0(1); b = 1536,0(1); c = 1652,0(2);

β = 101,60(1);

monoklin, *P2₁/n***SE-Pyridylbenzimidazolate:**

2-(2-(Pyridyl)-Benzimidazol

(PybizH = C₁₂H₉N₃, Pybiz = C₁₂H₈N₃⁻)PybizH₂[Yb(Pybiz)₄] (7)a_{1,2} = 1683,03(7); c = 3724,3(2);tetragonal, *I4₁*[Pr(Pybiz)₂(PybizH)₂][Pr(Pybiz)₄](PybiH)₂ (8)a_{1,2} = 1693,68(7); c = 3789,0(2);tetragonal, *I4₁*[Gd(Pybiz)₃(PybizH)]·PhCN (9)

a = 1190,6(2); b = 1609,3(2); c = 2489,0(3);

monoklin, *P2₁/n*

Tieftemperatur-Oxidationen

SE-Pyrrolate

Pyrrol

(PyrH = C₄H₅N, Pyr = C₄H₄N⁻)

[Yb₂(Pyr)₂(NH₃)₈][Yb(Pyr)₅(NH₃)] (10)

a = 1287,45(8); b = 1802,2(2); c = 1688,8(1);

β = 93,84(1);

monoklin, C2/c

[Yb(Pyr)₃(PyrH)₂(NH₃)₂] (11)

a = 999,96(9); b = 1000,33(9); c = 1839,0(2);

α = 91,94(1); β = 104,72(1); γ = 118,09(1);

triklin, P1

¹_∞[Yb₅(Pyr)₁₂(NH₃)₄(NH₂)]·2PyrH (12)

a = 1934,0(4); b = 1028,8(2); c = 3596,6(7);

β = 97,01(3);

monoklin, C2/c

¹. [Eu₂(Pyr)₄(PyrH)₂(NH₃)]·PyrH (13)

a = 1156,3(3); b = 1278,9(3); c = 1585,5(4);

β = 92,41(3);

monoklin, C2/c

Yb-Dipyridylamid:

2,2'-Dipyridylamin

(DpaH = (C₅H₄N)₂NH, Dpa = (C₅H₄N)₂N⁻)

[Yb₃N(Dpa)₆][Yb(Dpa)₃] (14)

a = 1858,0(3); b = 1860,7(3); c = 1877,9(3);

α = 90,04(1); β = 119,65(2); γ = 119,91(1);

triklin, P1

Konkurrenz/Weiterreaktionen

Substitutionsreaktionen mit Ammoniak

[Sm(NH₃)₉][Sm(Pyr)₆] (15)

a = 1108,8(2); b = 1108,8(2); c = 1767,6(3);

γ = 120;

hexagonal, P6₃

Substitutionsreaktionen mit N-Phenylpiperazin

Carbazol (CbzH = C₁₂H₉N, Cbz = C₁₂H₈N⁻)

N,N-Phenylpiperazin (Phpip = C₁₀H₁₄N₂)

[Yb₂(Cbz)₄(Phpip)₄]·2Phpip (16)

a = 1411,5(1); b = 1662,1(1); c = 1908,8(1);

α = 90,75(1); β = 92,3(5); γ = 111,74(1);

triklin, P1

[Yb(Cbz)₂(Phpip)₃][Yb(Cbz)₃(Phpip)₂] (**17**)

a = 1446,3(3); b = 1439,7(3); c = 1552,6(3);
 $\alpha = 103,00(1)$; $\beta = 104,28(3)$; $\gamma = 112,12(3)$;
triklin, *P*1

[Sm(Cbz)₃(Phpip)₂]·8/3Phpip (**18**)

a = 3558,8(4); b = 2531,3(2); c = 2433,9(2);
 $\beta = 101,458(8)$;
monoklin, *P*2₁/c

Konkurrenzreaktionen von Pyrrol mit 2,2'-Bipyridyl

2,2'-Dipyridyl (Bipy = C₁₀H₈N₂)

[Yb(Bipy)₂(Pyr)₃] (**19**)

a = 1732,4(2); b = 957,45(7); c = 1783,6(2);
 $\beta = 107,89(1)$;
monoklin, *P*2₁/c

Redoxfreie Reaktionen

Benzonitril (PhCN = NCC₆H₅)

[Ho₂Cl₆(PhCN)₆] (**20**)

a = 974,6(2); b = 1227,8(3); c = 1906,6(4);
 $\beta = 92,25(3)$;
monoklin, *P*2₁/c

²_∞[HoCl₃(PhCN)] (**21**)

a = 697,6(2); b = 745,9(2); c = 1130,0(3);
 $\alpha = 79,70(2)$; $\beta = 72,04(2)$; $\gamma = 62,16(2)$;
triklin, *P*1

8 Literatur

- [1] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, “*Metal and Metalloid Amides*”, S. 209, Ellis Norwood **1980**.
- [2] F. Hulliger, Eds.: K. A. Gschneider, L. Eyring, „*Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*“, Vol. 4, North Holland Publishing Company **1979**.
- [3] R. Kieffer, P. Ettmayer, S. Pajakoff, *Monatsh. Chem.* **1972**, 103, 1285.
- [4] C. Hadenfeldt, H. Jacobs, R. Juza, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 379, 144.
- [5] H.-J. Meyer, N. L. Jones, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2635.
- [6] A. Simon, T. Koehler, *J. Less-Common Met.* **1986**, 116, 279.
- [7] U. Schwanitz-Schueller, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 705.
- [8] R. Juza, C. Hadenfeldt, *Naturwissenschaften* **1968**, 55, 229.
- [9] C. Hadenfeldt, R. Juza, *Naturwissenschaften* **1969**, 56, 282.
- [10] C. Hadenfeldt, H. Jacobs, R. Juza, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 379, 144.
- [11] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 6th Edition, **1998**.
- [12] H. R. Christen, G. Meyer, *Allgemeine und Anorganische Chemie Band II*, Salle, Frankfurt am Main, **1995**.
- [13] C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne und Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [14] R. Kempe, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 478; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 468.
- [15] H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 865.
- [16] R. Kempe, H. Noss, T. Irrgang, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 647, 12.
- [17] F. G. N. Cloke, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 17.
- [18] G. B. Deacon, C. M. Forsyth, S. Nickel, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 647, 50.
- [19] S. Arndt, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1953.
- [20] A. A. Trifonov, M. N. Bochkarev, H. Schumann, J. Löbel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1149.
- [21] T. Dube, M. Ganesan, S. Conoci, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Organometallics* **2000**, 19, 3716.
- [22] D. Pfeiffer, B. J. Ximba, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, M. J. Heeg, D. M. Coleman, H. B. Schlegel, T. F. Kuech, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4539.
- [23] H. Berberich, P.W. Roesky, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1618; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1569.
- [24] M.R. Bürgstein, H. Berberich, P.W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2001**, 3078.

- [25] P. Voth, S. Arndt, T. P. Spaniol, J. Okuda, L. J. Ackerman, M. L. H. Green, *Organometallics* **2003**, *22*, 65.
- [26] H. Schumann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 474.
- [27] A. Darovsky, L. Y. Wu, P. Lee, H. S. Sheu, *Acta Crystallogr.* **1991**, *C47*, 1836.
- [28] M. S. Haghghi, C. L. Teske, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *608*, 73.
- [29] C.-Y. Su, B.-S. Kang, H.-Q. Liu, Q.-G. Wang, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **1998**, 1551.
- [30] R. Wietzke, M. Mazzanti, J.-M. Latour, J. Pecaut, *Chem. Commun.* **1999**, 209.
- [31] Z. Wang, N. Hu, K. Sakata, M. Hashimoto, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1695.
- [32] G. B. Deacon, A. Gitlits, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Commun.* **1999**, 1213.
- [33] W. J. Evans, G. W. Rabe, J. W. Ziller, *Organometallics* **1994**, *13*, 1641.
- [34] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Z. Kristallogr., Suppl.* **2002**, *19*, 47.
- [35] C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2201.
- [36] K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2731.
- [37] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Z. Kristallogr., Suppl.* **2003**, *20*, 56.
- [38] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2742.
- [39] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1610.
- [40] K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2127.
- [41] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 131.
- [42] C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 562.
- [43] K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 895.
- [44] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Z. Kristallogr., Suppl.* **2004**, *21*, 174.
- [45] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Z. Kristallogr., Suppl.* **2004**, *21*, 174.
- [46] C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.*, angenommen.
- [47] C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, angenommen.
- [48] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, angenommen.
- [49] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Z. Kristallogr.*, angenommen.
- [50] C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Chem.*, angenommen.
- [51] C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Chem.*, angenommen.
- [52] W. Weyl, *Pogg. Ann.* **1864**, *121*, 601.
- [53] M. C. R. Symons, *Chem. Soc. Rev.* **1976**, *5*, 337-358.
- [54] R. Navaneethakrishnan, J. C. Warf, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2849.
- [55] H. Oesterreicher, M. Mammano, M. J. Sienko, *J. Solid State Chem.* **1969**, *1*, 10.

- [56] D. S. Thompson, M. J. Stone, J. S. Waugh, *J. Phys. Chem.* **1965**, 70, 934.
- [57] N. Korber, M. Reil, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2002**, 84.
- [58] M. Grothe, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 399.
- [59] N. Korber, F. Richter, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1512.
- [60] A.-V. Mudring, J. Nuss, U. Wedig, J. P. Ramalho, A. H. Romero, M. Parinello, F. E. Wagner, S. Krämer, M. Mehring, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 120.
- [61] S. Krämer, M. Mehring, A.-V. Mudring, M. Jansen, *J. Phys. Chem.* **2003**, 107, 4922.
- [62] E. O. Fischer, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 132.
- [63] R. G. Hayes, J. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 6876.
- [64] W. J. Evans, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 263.
- [65] C. Hadenfeldt, B. Gieger, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 410, 104.
- [66] N. Korber, persönliche Mitteilung.
- [67] F. A. Cotton, W. Schwotzer, *Organometallics* **1987**, 6, 1275.
- [68] B. C. Fan, Q. Shen, J. H. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 376, 61.
- [69] G. B. Deacon, B. Görtler, P. C. Junk, E. Lork, R. Mews, J. Petersen, B. Zemva, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3887.
- [70] G. Crisci, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1023.
- [71] G. Crisci, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 927.
- [72] Cambridge Crystallographic Data Centre, *CCDC*, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, Großbritannien.
- [73] C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 573.
- [74] C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, *Z. Kristallogr., Suppl.* **2004**, 21, 180.
- [75] STOE & CIE GmbH: Stoe Automatic X-Ray Powder Diffractometer Systems, Darmstadt.
- [76] Edmund Bühler GmbH & Co.: High Temperature X-Ray Diffraction, Bodelshausen.
- [77] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 2nd Edition, Academic Press, **1975**.
- [78] B. Schrader, *Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds*, 2nd Edition, Wiley VCH, **1989**.
- [79] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II, Nebengruppenelemente*, Georg Thieme Verlag, **1986**.

- [80] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Edition, Wiley VCH, **1978**.
- [81] M. Safarpour Haghighi, M. Rath, H. W. Rotter, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1887.
- [82] G. Ostendorp, H. W. Rotter, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 235.
- [83] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.
- [84] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, Universität Göttingen, **1997**.
- [85] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen*, Universität Göttingen, **1997**.
- [86] Stoe & Cie, X-RED 1.07, *Programm zur numerischen Absorptionskorrektur von Einkristalldaten*, Darmstadt **1996**.
- [87] Stoe & Cie, X-SHAPE 1.01, *Kristallgestaltoptimierung zur numerischen Absorptionskorrektur*, Darmstadt **1996**.
- [88] A. L. Spek, PLATON-99, *A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht, **1999**.
- [89] Stoe & Cie, VISUAL X-POW 3.01, *Software-Paket für STOE Pulverdiffraktometer*, Darmstadt **1998**.
- [90] C. Cason, POVRAY 3.1, *Programm zur Visualisierung von Kristallstrukturen*, **1999**.
- [91] MICROCAL, ORIGIN 6.0, *Graphisches Auswerteprogramm*, Northhampton **1999**.
- [92] M. V. R. Stainer, J. Takats, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 4050.
- [93] C. Apostolidis, J. Rebizant, B. Kanellakopulos, R. von Ammon, H. Dornberger, J. Muller, B. Powietzka, B. Nuber, *Polyhedron* **1997**, 16, 1057.
- [94] C. Apostolidis, J. Rebizant, O. Walter, B. Kanellakopulos, H. Reddmann, H.-D. Amberger, *Z. Anorg. Allg. Chem* **2002**, 628, 2013.
- [95] J. R. Perera, M. J. Heeg, H. B. Schlegel, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4536.
- [96] G. B. Deacon, C. M. Forsyth, A. Gitlits, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Trans.* **2004**, 1239.
- [97] H. D. Flack, *Acta Cryst.* **1983**, A39, 876.
- [98] G. B. Deacon, A. Gitlits, P. W. Roesky, M. R. Bürgstein, K. C. Lim, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 127.
- [99] X. Zhou, Z. Huang, R. Cai, L. Zhang, L. Zhang, X. Huang, *Organomet.* **1999**, 18, 4128.
- [100] A. Clearfield, R. Gopal, R. W. Olsen, *Inorg. Chem.* **1977**, 4, 911.

- [101] R. Schwesinger, K. Piontek, W. Littke, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 318.
- [102] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Inorg. Chem.*, in Vorbereitung.
- [103] G. Blasse, B. C. Grabmeier, *Luminescent Materials*, p. 26, Springer, Berlin **1984**.
- [104] P. Dorenbos, *J. Phys., Condens Mat.* **2003**, 15, 575.
- [105] H. C. Freeman, M. R. Snow, *Acta Crystallogr.* **1965**, 18, 843.
- [106] N. Ray, B. Hathaway, R. A. Jacobson, *J. Chem Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1105.
- [107] S. Youngme, K. Poopasit, K. Chinnakali, S. Chantrapromma, H.-K. Fun, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 292, 57.
- [108] F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, H.-C. Zhou, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 305, 69.
- [109] A. Spangenberg, P. Arndt, R. Kempe, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 824; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 832.
- [110] L. Bohatý, persönliche Mitteilung.
- [111] G. J. Pyrka, R. J. Seeney, A. A. Pinkerton, *Acta Crystallogr.* **1991**, C47, 510.
- [112] K.-Y. Ho, W.-Y. Yu, K.-K. Cheung, C.-M. Che, *J. Chem Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1581.
- [113] R. A. Howie, G. Izquierdio, G. P. McQuillan, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 72, 165.
- [114] W. J. Evans, G. W. Rabe, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3072.
- [115] A. De Cian, M. Moussavi, J. Fischer, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3162.
- [116] A. Darovsky, V. Keserashvili, R. Harlow, I. Mutikainen, *Acta Crystallogr.* **1994**, B50, 582.
- [117] J. Janczak, R. Kubiak, A. Jezierski, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2043.
- [118] M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1556.
- [119] C. Piguet, A. F. Williams, G. Bernardinelli, J.-C. G. Bünzli, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4139.
- [120] C. Piguet, A. F. Williams, G. Bernardinelli, E. Moret, J.-C. G. Bünzli, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 1697.
- [121] S. Wang, Y. Zhu, Y. Cui, L. Wang, Q. Luo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2523.
- [122] C.-Y. Su, B.-S. Kang, H.-Q. Liu, Q.-G. Wang, Z.-N. Chen, Z.-L. Lu, Y.-X. Tong, T.C.W. Mak, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1374.
- [123] J. L. Hoard, J. V. Silverton, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 235.
- [124] M. S. Haghghi, A. Franken, H. Homborg, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49b, 812.
- [125] M. Ganesan, C. D. Berube, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Organometallics* **2002**,

21, 1707.

- [126] D. M. M. Freckmann, T. Dube, C. D. Berube, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Organometallics* **2002**, *21*, 1240.
- [127] T. Dube, D. Freckmann, S. Conoci, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Organometallics* **2000**, *19*, 209.
- [128] Hou, T. Koizumi, M. Nishiura, Y. Wakatsuki, *Organometallics* **2001**, *20*, 3323.
- [129] C. T. Abrahams, G. B. Deacon, B. M. Gatehouse, G. N. Ward, *Acta Crystallogr.* **1994**, *C50*, 504.
- [130] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247.
- [131] J. P. White III, H. Deng, E. P. Boyd, J. Gallucci, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1685.
- [132] T. D. Tilley, R. A. Andersen, B. Spencer, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2647.
- [133] G. B. Deacon, G. D. Fallon, C. M. Forsyth, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 183.
- [134] A. Zalkin, T. J. Henly, R. A. Andersen, *Acta Crystallogr.* **1987**, *C43*, 233.
- [135] A. L. Wayda, J. L. Dye, R. D. Rogers, *Organometallics* **1984**, *11*, 1605.
- [136] A. Simon, Hj. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer, Eds.: K. A. Gschneider, L. Eyring, “*Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*”, Vol. 15, Elsevier Science Publications **1991**.
- [137] Hj. Mattausch, R. K. Kremer, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 649.
- [138] T. Araki, *Z. Kristallogr.* **1991**, *194*, 161.
- [139] M.-W. Suen, Y.-Y. Wu, J.-D. Chen, T.-C. Keng, J.-C. Wang, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *288*, 82.
- [140] G. Meyer, M. S. Wickleder, Eds.: K. A. Gschneider, L. Eyring, „*Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*“, Vol. 28, Ch. 177, “*Simple and Complex Halides*”, Elsevier Science Publications **2000**.
- [141] K. A. Gschneider, L. Eyring (Eds.), “*Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*”, Vol. 1, “*Metals*”, North Holland Publishing Company **1978**.
- [142] D. M. Young, G. L. Schimek, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7620.
- [143] T. Dube, S. Conoci, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, G. Vasapollo, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3890.
- [144] M. Ganesan, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 788.
- [145] T. Dube, J. Guan, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 374.
- [146] F. A. Cotton, W. Schwotzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4657.
- [147] J. Magull, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *615*, 81.

- [148] G. B. Deacon, C. M. Forsyth, B. M. Gatehouse, P. A. White, *Aust. J. Chem.* **1990**, *43*, 795.
- [149] D. Drees, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 948.
- [150] E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, New York, **1999**.
- [151] C. Riviere, M. Nierlich, M. Ephritikhine, C. Madic, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4428.
- [152] J. Breu, persönliche Mitteilung.
- [153] G. R. Willey, D. R. Aris, W. Errington, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *318*, 97.
- [154] G. Meyer, *Inorg. Synth.* **1989**, *25*, 146.
- [155] G. B. Deacon, T. Feng, P. C. Junk, G. Meyer, N. M. Scott, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **2000**, *53*, 853.
- [156] W. Errington, M. P. Spry, G. R. Willey, *Acta Crystallogr.* **1998**, *C54*, 290.
- [157] J. M. Haschke in K. A. Gschneider, Le R. Eyring (Ed.), *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 4*, North-Holland, **1979**.
- [158] J. Liu, E. A. Meyers, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5410.
- [159] A. Dommann, H. Ventsch, F. Hulliger, W. Petter, *Acta Crystallogr.* **1990**, *C46*, 1994.
- [160] W. J. Evans, K. J. Forrestal, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9273.
- [161] V. Chebulo, R. R. Whittle, A. Sen, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3082.
- [162] M. N. Bochkarev, G. V. Khoroshenkov, H. Schumann, S. Dechert, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2894.

Erklärung

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben habe und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden sind sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Gerd Meyer betreut worden.

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeits bereits publiziert:

- 1) C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, „Selten-Erd-Amide: Auf dem festkörperchemischen Weg zu unerwarteten Produkten“, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, (2002), 2201.
- 2) K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, „Thermische Untersuchungen an homoleptischen Selten-Erd-Amiden“, *Z. Kristallogr., Suppl.*, **20**, (2003), 56.
- 3) K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, „Two New Groups of Homoleptic Rare Earth Pyridylbenzimidazoles: $(NC_{12}H_8(NH)_2)[Ln(N_3C_{12}H_8)_4]$ with $Ln = Y, Tb, Yb$, and $[Ln(N_3C_{12}H_8)_2(N_3C_{12}H_9)_2][Ln(N_3C_{12}H_8)_4](N_3C_{12}H_9)_2$ with $Ln = La, Sm, Eu$ “, *Inorg. Chem.*, **42**, (2003), 2742.

- 4) K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, „ $NC_{12}H_8(NH)_2[Gd(N_3C_{12}H_8)_4]$ und $[Gd(N_3C_{12}H_8)_3(N_3C_{12}H_9)] \cdot PhCN$: Ein Beitrag zur Reaktivität und Kristallchemie homoleptischer Selten-Erd-Pyridylbenzimidazolate.“, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **630**, (2004), 131.
- 5) C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, „Die Benzonitril-Addukte $[Ho_2Cl_6(PhCN)_6]$ und $^2_{\infty}[HoCl_3(PhCN)]$: Synthese, Kristallstrukturen, FIR- und MIR-Spektroskopische Untersuchungen.“, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **630**, (2004), 573.
- 6) C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, „Divalent Europium in $^1_{\infty}[Eu(Pz)_2(Pz-H)_2]$: The First Unsubstituted Pyrazolate and the First Cp analogue Pyrazole Complex of the Rare Earth Elements in One“, *Z. Naturforsch.*, **59b**, (2004), 562.
- 7) K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, „Kristallographische Feinheiten in vier Typen Selten-Erd-Pyridylbenzimidazolate“, *Z. Kristallogr., Suppl.*, **21**, (2004), 174.
- 8) C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, „Synthese und Kristallstrukturen von $[Ho_2Cl_6(PhCN)_6]$ und $^2_{\infty}[HoCl_3(PhCN)]$ “, *Z. Kristallogr., Suppl.*, **21**, (2004), 180.
- 9) K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, „Salzartige Selten-Erd-Amide und die Ableitung ihrer Strukturen von Kugelpackungen“, *Z. Kristallogr., Suppl.*, **21**, (2004), 174.
- 10) C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, „ $[Yb_3N(Dpa)_6][Yb(Dpa)_3]$, das erste molekulare Nitrid eines Selten-Erd-Elementes mit einer Yb_3N -Einheit“, *Angew. Chem.*, (2004), angenommen.
- 11) C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, „Low Temperature Oxidation of Ytterbium with Pyrrole in Liquid Ammonia. Formation of the First Unsubstituted Pyrrolates of a Rare Earth Element“, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (2004), angenommen.
- 12) K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, „The 1-N amides $^1_{\infty}[Eu_2(Pyr)_4(PyrH)_2(NH_3)]PyrH$ and $[Yb_2(Cbz)_4(NH_2)_2(NH_3)_4]3CbzH$: Distinctions in the Crystal Structures, Thermal Properties and Ammonolysis Tendency“, *Z. Kristallogr.*, (2004), angenommen.
- 13) C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, „ $[Sm(NH_3)_9][Sm(Pyr)_6]$, ein komplexes Salz mit zwei homoleptischen Ionen aus der Synthese in flüssigem Ammoniak“, *Z. Anorg. Chem.*, (2004), angenommen.