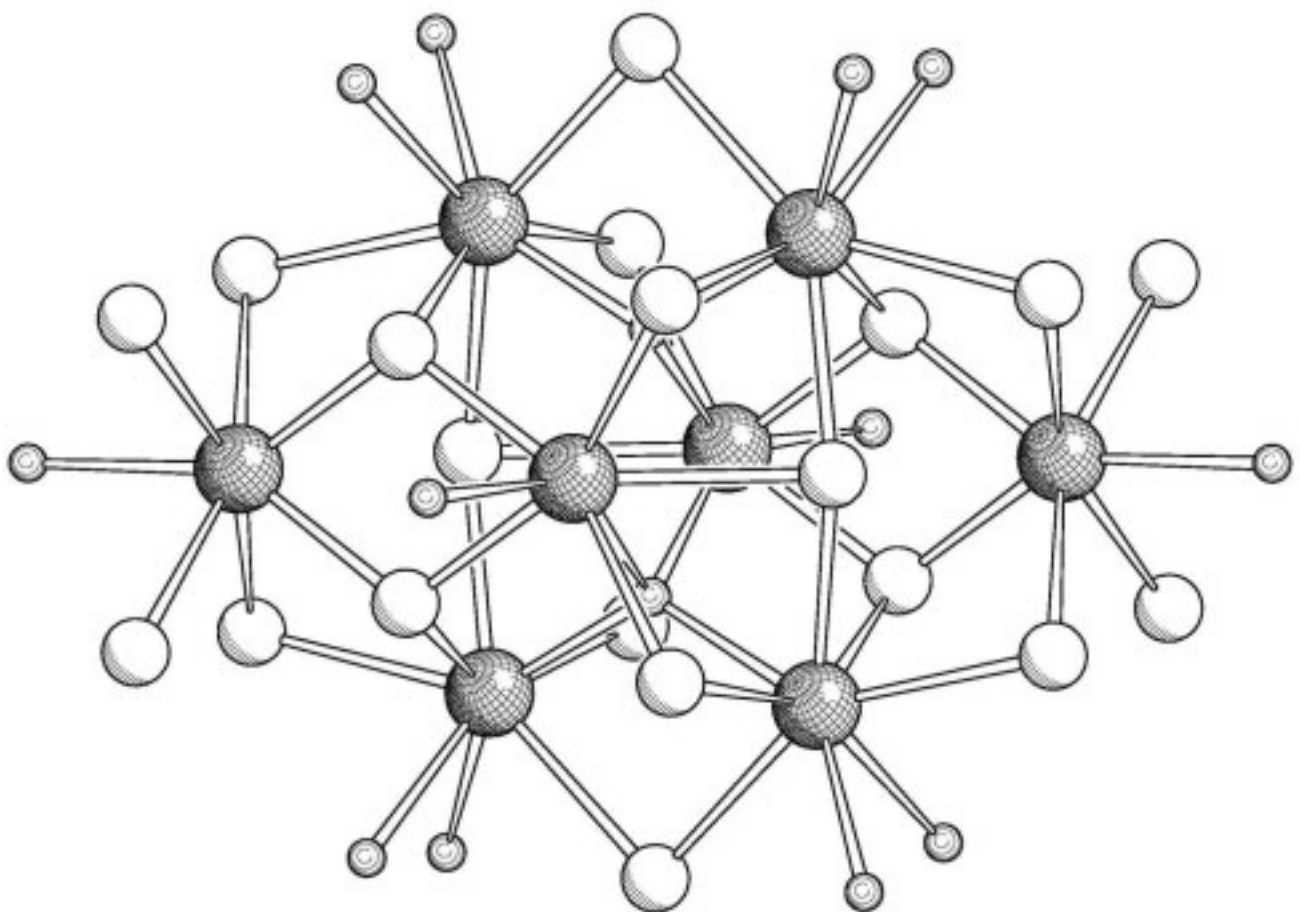


Benjamin Reiser

---

**Synthese und Charakterisierung  
schwefel- und phosphorverbrückter  
Komplexe der Elemente Erbium,  
Gadolinium und Samarium**

---



**Cuvillier Verlag Göttingen**  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

# Synthese und Charakterisierung schwefel- und phosphorverbrückter Komplexe der Elemente Erbium, Gadolinium und Samarium

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der  
Universität Karlsruhe (TH)  
vorgelegte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Benjamin Reiser

aus Heidelberg

Dekan: Prof. Dr. S. Bräse

Referent: Prof. Dr. D. Fenske

Korreferent: Prof. Dr. A. Powell

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 08.07.2009

### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2009  
Zugl.: Karlsruhe, Univ., Diss., 2009  
978-3-86955-073-2

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2006 bis Juli 2009 am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Karlsruhe (TH) unter Anleitung von Prof. Dr. D. Fenske angefertigt.

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2009  
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen  
Telefon: 0551-54724-0  
Telefax: 0551-54724-21  
[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2009  
Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-073-2

Meinen Eltern und Sarah Müller gewidmet

„Wie beglückt würde ich sein, wenn es gegenwärtigem Versuche gelingen möchte, den Bemühungen, womit der niedrigste und ehrfurchtsvollste Unterthan unausgesetzt bestrebt ist, sich dem Nutzen seines Vaterlandes einigermaßen brauchbar zu machen, das allerhöchste Wohlgefallen seines Monarchen zu erwerben. — Ich ersterbe in tiefster Devotion.“

*Allgemeine Naturgeschichte und Theorie des Himmels,*  
Immanuel Kant an Friedrich den Großen, 1755



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Die Geschichte der Seltenerdmetalle . . . . .	1
1.2. Die Chemie der Seltenerdmetalle . . . . .	8
<b>2. Aufgabenstellung</b>	<b>11</b>
<b>3. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>12</b>
3.1. Vorbemerkungen zu den Abbildungen . . . . .	12
3.2. Synthesekonzepte zur Darstellung der Komplexverbindungen mit Samarium, Erbium und Gadolinium . . . . .	13
3.3. Umsetzungen mit $[\text{CpSmCl}_2]$ . . . . .	14
3.3.1. Molekülstruktur von $[(\text{CpSm})_3(\text{PPh})(\text{HPPh})_3\text{Cl}(\text{thf})_3]$ ( <b>1</b> ) . . . . .	14
3.3.2. Molekülstruktur von $[(\text{CpSm})_4(\text{PPh})(\text{P}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_4(\text{thf})_4]$ ( <b>2</b> ) . . . . .	19
3.3.3. Molekülstruktur von $[(\text{CpSm})_4\text{Cl}_2(\text{SPh})_6]$ ( <b>3</b> ) . . . . .	23
3.3.4. Molekülstruktur von $[(\text{CpSm}(\text{thf}))_4\text{Cl}_4(\text{PhPO}_3)_2]$ ( <b>4</b> ) . . . . .	27
3.4. Umsetzungen mit $[\text{Cp}_2\text{SmCl}]$ . . . . .	31
3.4.1. Molekülstruktur von $[(\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{thf})\text{SPh})_2]$ ( <b>5</b> ) . . . . .	31
3.4.2. Molekülstruktur von $[(\text{Cp}_2\text{SmCl}(\text{thf}))_2]$ ( <b>6</b> ) . . . . .	33
3.5. Umsetzungen mit $[\text{CpErCl}_2]$ . . . . .	35
3.5.1. Molekülstruktur von $[(\text{CpEr})_3(\text{PPh})(\text{HPPh})_3\text{Cl}(\text{thf})_3]$ ( <b>7</b> ) . . . . .	35
3.5.2. Molekülstruktur von $[(\text{CpEr})_4(\mu_4\text{-O})\text{Cl}_3(\text{PPh})(\text{P}_2\text{Ph}_2)(\text{P}_4\text{Ph}_4)]$ ( <b>8</b> ) . . . . .	37
3.6. Umsetzungen mit $[\text{CpGdCl}_2]$ . . . . .	41
3.6.1. Molekülstruktur von $[(\text{CpGd})_3(\text{PPh})(\text{HPPh})_3\text{Cl}(\text{thf})_3]$ ( <b>9</b> ) . . . . .	41
3.6.2. Molekülstruktur von $[(\text{CpGd})_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-O})_2(\text{SPh})_6]$ ( <b>10</b> ) . . . . .	43
3.7. Umsetzung mit $\text{GdCl}_3$ . . . . .	46
3.7.1. Molekülstruktur von $[\text{Gd}_8\text{Cl}_{20}\text{O}_2(\text{thf})_{10}]$ ( <b>11</b> ) . . . . .	46
3.8. Synthesekonzept zur Darstellung heterodimetallischer Komplexe von Eisen, Kobalt und Kupfer . . . . .	50

3.9. Umsetzungen mit FeCl <sub>2</sub> . . . . .	50
3.9.1. Molekülstruktur von [(CuPPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> FeCl(SPh) <sub>3</sub> ] ( <b>12</b> ) . . . . .	50
3.9.2. Molekülstruktur von [Fe <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> (dme) <sub>5</sub> ][(FeCl) <sub>4</sub> (SPh) <sub>6</sub> ] ( <b>13</b> ) . . . . .	54
3.9.3. Molekülstruktur von [(CuPPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> (SPh) <sub>9</sub> Cl][(CuPPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> (SPh) <sub>10</sub> ] ( <b>14</b> ) . . . . .	59
3.10. Umsetzungen mit CoCl <sub>2</sub> . . . . .	66
3.10.1. Molekülstruktur von [CoCuCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> )(dppm)] ( <b>15</b> ) . . . . .	66
3.10.2. Molekülstruktur von [Co <sub>6</sub> (μ <sub>3</sub> -S) <sub>8</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] ( <b>16</b> ) . . . . .	69
3.11. Umsetzung mit CuCl . . . . .	73
3.11.1. Molekülstruktur von [Cu <sub>3</sub> (Ph <sub>2</sub> P <sup>n</sup> PrS) <sub>3</sub> ] ( <b>17</b> ) . . . . .	73
<b>4. Experimenteller Teil</b> . . . . .	<b>76</b>
4.1. Allgemeines . . . . .	76
4.1.1. Arbeitstechnik . . . . .	76
4.1.2. Lösungsmittel . . . . .	76
4.1.3. Spektroskopische Untersuchungen und Elementaranalyse . . . . .	76
4.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen . . . . .	77
4.2.1. Reinigung von SmCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O . . . . .	77
4.2.2. Cracken von Dicyclopentadien . . . . .	78
4.2.3. Darstellung von NaCp . . . . .	78
4.2.4. Darstellung von [CpSmCl <sub>2</sub> ·3THF] . . . . .	78
4.2.5. Darstellung von Ph <sub>2</sub> P <sup>n</sup> PrSH . . . . .	79
4.2.6. Darstellung von S(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	79
4.2.7. Darstellung von PhSSiMe <sub>3</sub> . . . . .	80
4.2.8. Darstellung von NaSPh . . . . .	81
4.2.9. Reinigung von CuCl . . . . .	81
4.2.10. Darstellung von [CuOAc] . . . . .	81
4.2.11. Trocknen von FeCl <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O . . . . .	82
4.3. Darstellung der Komplexverbindungen . . . . .	82
4.3.1. Darstellung von [(CpSm) <sub>3</sub> (PPh)(HPPh) <sub>3</sub> Cl(thf) <sub>3</sub> ] ( <b>1</b> )·3THF . . . . .	82

4.3.2.	Darstellung von $[(\text{CpSm})_4(\text{PPh})(\text{P}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_4(\text{thf})_4]$ ( <b>2</b> )·2THF . . . . .	83
4.3.3.	Darstellung von $[(\text{CpSm})_4\text{Cl}_2(\text{SPh})_6]$ ( <b>3</b> )·2THF . . . . .	83
4.3.4.	Darstellung von $[(\text{CpSm}(\text{thf}))_4\text{Cl}_4(\text{PhPO}_3)_2]$ ( <b>4</b> )·THF . . . . .	84
4.3.5.	Darstellung von $[(\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{thf})\text{SPh})_2]$ ( <b>5</b> )·2THF . . . . .	84
4.3.6.	Darstellung von $[(\text{Cp}_2\text{SmCl}(\text{thf}))_2]$ ( <b>6</b> )·2THF . . . . .	85
4.3.7.	Darstellung von $[(\text{CpEr})_3(\text{PPh})(\text{HPPh})_3\text{Cl}(\text{thf})_3]$ ( <b>7</b> )·Toluol . . . . .	85
4.3.8.	Darstellung von $[(\text{CpEr})_4(\mu_4\text{-O})\text{Cl}_3(\text{PPh})(\text{P}_2\text{Ph}_2)(\text{P}_4\text{Ph}_4)]$ ( <b>8</b> )·6THF . . . . .	86
4.3.9.	Darstellung von $[(\text{CpGd})_3(\text{PPh})(\text{HPPh})_3\text{Cl}(\text{thf})_3]$ ( <b>9</b> )·3THF . . . . .	86
4.3.10.	Darstellung von $[(\text{CpGd})_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-O})_2(\text{SPh})_6]$ ( <b>10</b> ) . . . . .	87
4.3.11.	Darstellung von $[\text{Gd}_8\text{Cl}_{20}\text{O}_2(\text{thf})_{10}]$ ( <b>11</b> ) . . . . .	88
4.3.12.	Darstellung von $[(\text{CuPPh}_3)_2\text{FeCl}(\text{SPh})_3]$ ( <b>12</b> )·4DME . . . . .	88
4.3.13.	Darstellung von $[\text{Fe}_3\text{Cl}_4(\text{dme})_5][(\text{FeCl})_4(\text{SPh})_6]$ ( <b>13</b> ) . . . . .	88
4.3.14.	Darstellung von $[(\text{CuPPh}_3)_4\text{Fe}_3(\text{SPh})_9\text{Cl}][(\text{CuPPh}_3)_4\text{Fe}_3(\text{SPh})_{10}]$ ( <b>14</b> )·4DME . . . . .	89
4.3.15.	Darstellung von $[\text{CoCuCl}_3(\text{PPh}_3)(\text{dppm})]$ ( <b>15</b> ) . . . . .	89
4.3.16.	Darstellung von $[\text{Co}_6(\mu_3\text{-S}_8(\text{PPh}_3)_6)]$ ( <b>16</b> ) . . . . .	90
4.3.17.	Darstellung von $[\text{Cu}_3(\text{Ph}_2\text{P}^n\text{PrS})_3]$ ( <b>17</b> ) . . . . .	90
<b>5.</b>	<b>Kristallstrukturuntersuchungen</b> . . . . .	<b>91</b>
5.1.	Allgemeines . . . . .	91
5.2.	Kristallographische Daten . . . . .	94
5.2.1.	$[(\text{CpSm})_3(\text{PPh})(\text{HPPh})_3\text{Cl}(\text{thf})_3]$ ( <b>1</b> )·3THF . . . . .	94
5.2.2.	$[(\text{CpSm})_4(\text{PPh})(\text{P}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_4(\text{thf})_4]$ ( <b>2</b> )·2THF . . . . .	97
5.2.3.	$[(\text{CpSm})_4\text{Cl}_2(\text{SPh})_6]$ ( <b>3</b> )·2THF . . . . .	100
5.2.4.	$[(\text{CpSm}(\text{thf}))_4\text{Cl}_4(\text{PhPO}_3)_2]$ ( <b>4</b> )·THF . . . . .	103
5.2.5.	$[(\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{thf})\text{SPh})_2]$ ( <b>5</b> )·2THF . . . . .	105
5.2.6.	$[(\text{Cp}_2\text{SmCl}(\text{thf}))_2]$ ( <b>6</b> )·2THF . . . . .	107
5.2.7.	$[(\text{CpEr})_3(\text{PPh})(\text{HPPh})_3\text{Cl}(\text{thf})_3]$ ( <b>7</b> )·2Toluol . . . . .	109
5.2.8.	$[(\text{CpEr})_4(\mu_4\text{-O})\text{Cl}_3(\text{PPh})(\text{P}_2\text{Ph}_2)(\text{P}_4\text{Ph}_4)]$ ( <b>8</b> )·6THF . . . . .	112
5.2.9.	$[(\text{CpGd})_3(\text{PPh})(\text{HPPh})_3\text{Cl}(\text{thf})_3]$ ( <b>9</b> )·3THF . . . . .	116



---

5.2.10. [(CpGd) <sub>6</sub> (μ <sub>6</sub> -O)(μ <sub>3</sub> -O) <sub>2</sub> (SPh) <sub>6</sub> ] ( <b>10</b> ) . . . . .	119
5.2.11. [Gd <sub>8</sub> Cl <sub>20</sub> O <sub>2</sub> (thf) <sub>10</sub> ] ( <b>11</b> ) . . . . .	121
5.2.12. [(CuPPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> FeCl(SPh) <sub>3</sub> ] ( <b>12</b> )·4DME . . . . .	123
5.2.13. [Fe <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> (dme) <sub>5</sub> ][(FeCl) <sub>4</sub> (SPh) <sub>6</sub> ] ( <b>13</b> ) . . . . .	127
5.2.14. [(CuPPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> (SPh) <sub>9</sub> Cl][(CuPPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> (SPh) <sub>10</sub> ] ( <b>14</b> )·4DME . . . . .	131
5.2.15. [CoCuCl <sub>3</sub> PPh <sub>3</sub> (dppm)] ( <b>15</b> ) . . . . .	140
5.2.16. [(CoPPh <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> S <sub>8</sub> ] ( <b>16</b> ) . . . . .	143
5.2.17. [Cu <sub>3</sub> (Ph <sub>2</sub> P <sup>n</sup> PrS) <sub>3</sub> ] ( <b>17</b> ) . . . . .	148
<b>6. Zusammenfassung</b>	<b>150</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>152</b>
A.1. Verwendete Abkürzungen . . . . .	152
A.2. Verzeichnis der Verbindungen . . . . .	153
A.3. Literaturverzeichnis . . . . .	154
A.4. Danksagung . . . . .	161
A.5. Publikationen . . . . .	162
A.6. Lebenslauf . . . . .	163

# 1. Einleitung

## 1.1. Die Geschichte der Seltenerdmetalle

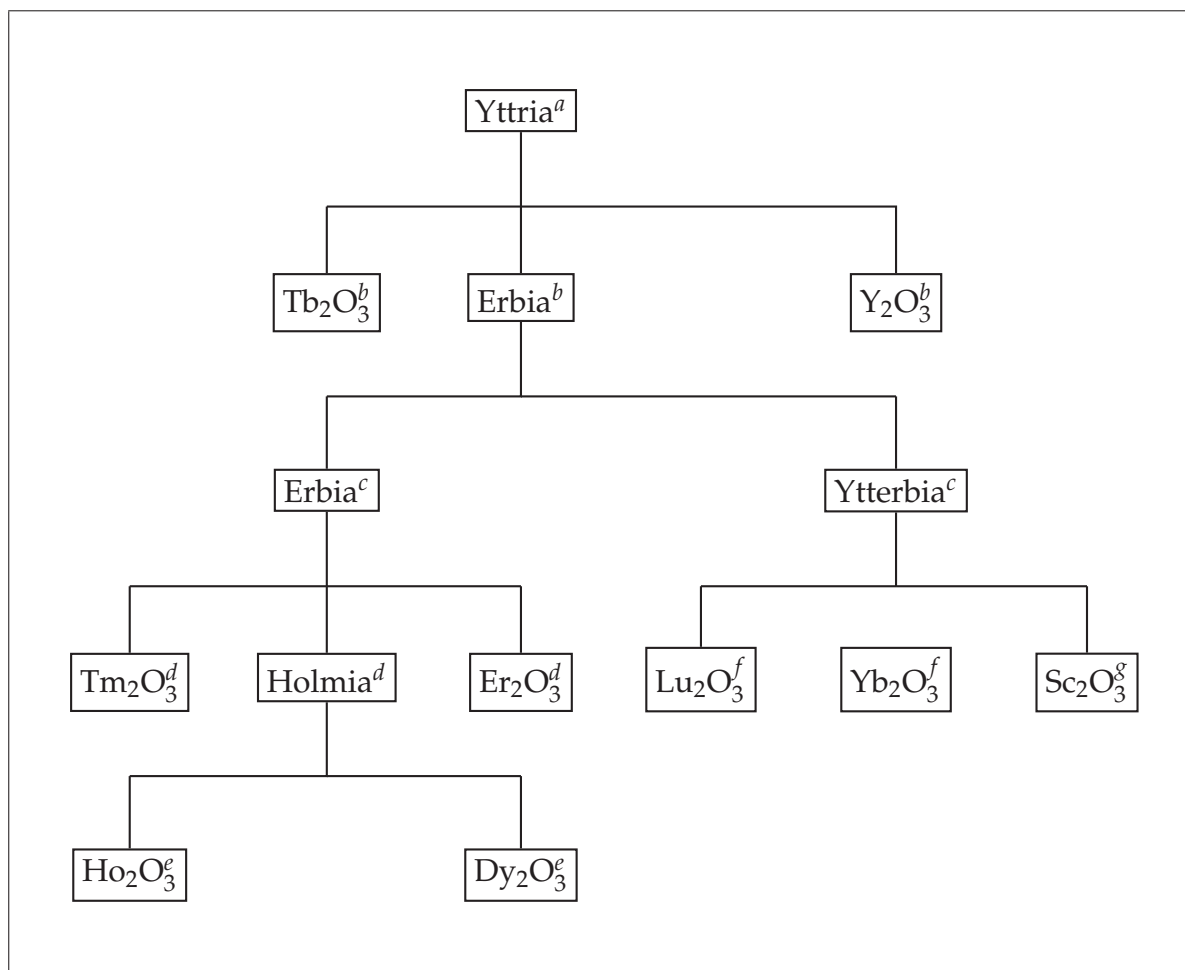
Die Seltenerdmetalle waren bis vor circa dreißig Jahren eine Gruppe von Elementen, die für den Chemiker nur geringe Bedeutung hatte. Dies lag an ihrer relativ späten Entdeckung, denn erst 1794 stieß der finnische Forscher *Johann Gadolin* in einer Feldspatgrube bei Ytterby (*Ytterby Gruva*) auf einer schwedischen Insel nahe Stockholm auf ein bisher nicht bekanntes Mineral,<sup>[1]</sup> welches als Beimengung eine neue Erde<sup>1</sup> enthielt, die später den Namen „Yttererde“ erhielt. Zehn Jahre später isolierten die schwedischen Chemiker *Joens Jacob Berzelius* und *Wilhelm Hisinger* aus einem von dem schwedischen Mineralogen Baron *Axel Frederick von Cronstedt* entdeckten schwedischen Mineral (*schwerer Stein*, später „Cerit“ genannt) und — unabhängig von *Berzelius* und *Hisinger* — der deutsche Chemiker *Martin Heinrich Klaproth* in einem schwedischen „Schwerspat“ eine weitere unbekannte Erde, welche später „Ceriterde“ benannt wurde. Sowohl „Yttererde“ als auch „Ceriterde“ wurden zunächst für *einheitliche* Stoffe gehalten, bis es 35 Jahre später gelang, durch fraktionierende Fällung beziehungsweise Kristallisation<sup>2</sup> zunächst Elementgruppen und später einzelne Lanthanoxidoxide zu isolieren.<sup>[2]</sup> Auf Grund des ähnlichen Verhaltens der Lanthanoide untereinander waren zuvor des Öfteren fälschlicherweise neue Elemente entdeckt worden. Einen Überblick über den zeitlichen Ablauf der Entdeckung der verschiedenen Seltenerdoxide geben Schema 1-1 und Schema 1-2.<sup>[3]</sup> Wie aus den beiden Schemata hervorgeht, kommen Seltenerdmetalle, welche im Periodischen System der Elemente nahe beieinander stehen, häufig im gleichen Mineral vor; so sind beispielsweise im Mineral „Yttererde“ die Oxide der *schweren* Seltenerdmetalle oder im Mineral „Ceriterde“ die Oxide der *leichten* Seltenerdmetalle miteinander vergesellschaftet. Auf Grund dieser Tatsache werden häufig die Elemente Lanthan bis Europium zu den *leichten*, die Elemente Gadolinium bis Lutetium hingegen

---

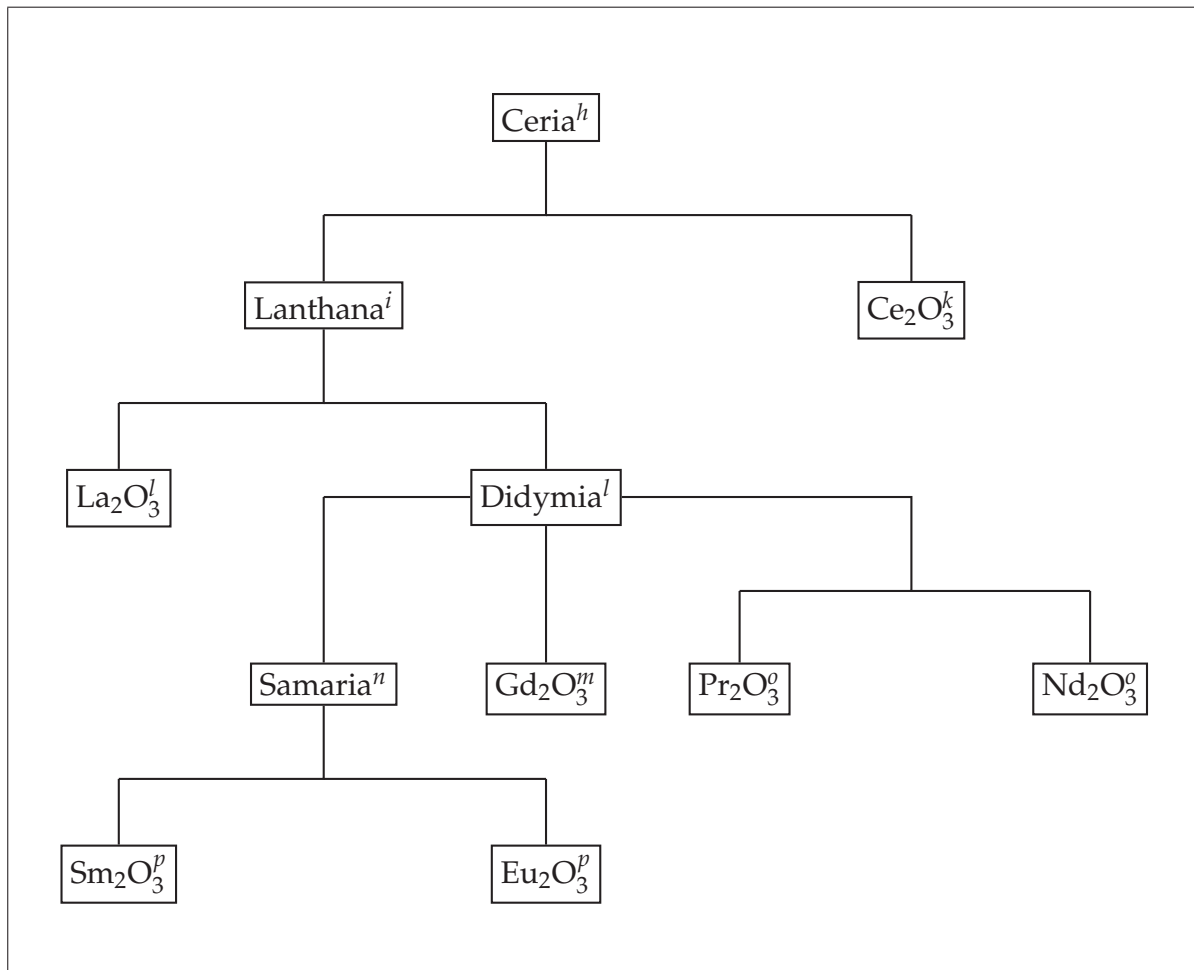
<sup>1</sup> Frühere Bezeichnung für Oxide. Während das betroffene Element die Endung -ium erhielt, wurde für das zugehörige Oxid die Endung -ia verwendet. So wurde das dem Element Yttrium zugehörige Oxid „Yttria“ genannt, zu deutsch „Yttererde“.

<sup>2</sup> Zur Isolierung der seltensten Lanthanoide sind bis zu 40.000 Kristallisations- bzw. Lösungsschritte erforderlich.

zu den *schweren* Lanthanoiden gezählt. Des Weiteren werden gelegentlich die Elemente Samarium bis Holmium zu den *mittleren* Lanthanoiden zusammengefasst.



**Schema 1-1:** <sup>a</sup>1794 von *Gadolin* entdecktes Mineral, <sup>b</sup>1843 von *Mosander* isoliert, <sup>c</sup>1878 von *de Marignac* isoliert, <sup>d</sup>1879 von *Cleve* isoliert, <sup>e</sup>1886 von *Boisbaudran* isoliert, <sup>f</sup>1907 von *Urbain* und *von Welsbach* isoliert, <sup>g</sup>1886 von *Boisbaudron* isoliert.



**Schema 1-2:** <sup>h</sup>1803 von *Berzelius* und *Hisinger* entdecktes Mineral, <sup>i</sup>1838 von *Mosander* isoliert, <sup>k</sup>1838 von *Mosander* isoliert, <sup>l</sup>1841 von *Mosander* isoliert, <sup>m</sup>1880 von *Marignac* isoliert, <sup>n</sup>1879 von *Boisbaudron* isoliert, <sup>o</sup>1885 von *von Welsbach* isoliert, <sup>p</sup>1901 von *Demarçay* isoliert.

Auf Grund der schwierigen Einordnung in das Periodische System der Elemente blieb zunächst jedoch die Frage nach der Anzahl der noch zu entdeckenden Seltenerdmetalle offen; sowohl der russische Chemiker *Dimitri Iwanowitsch Mendelejew* als auch zeitgleich der deutsche Arzt und Chemiker *Julius Lothar Meyer* hatten die Seltenerdmetalle der Bor- bzw. der Kohlenstoffgruppe zugeordnet.<sup>[4,5]</sup>

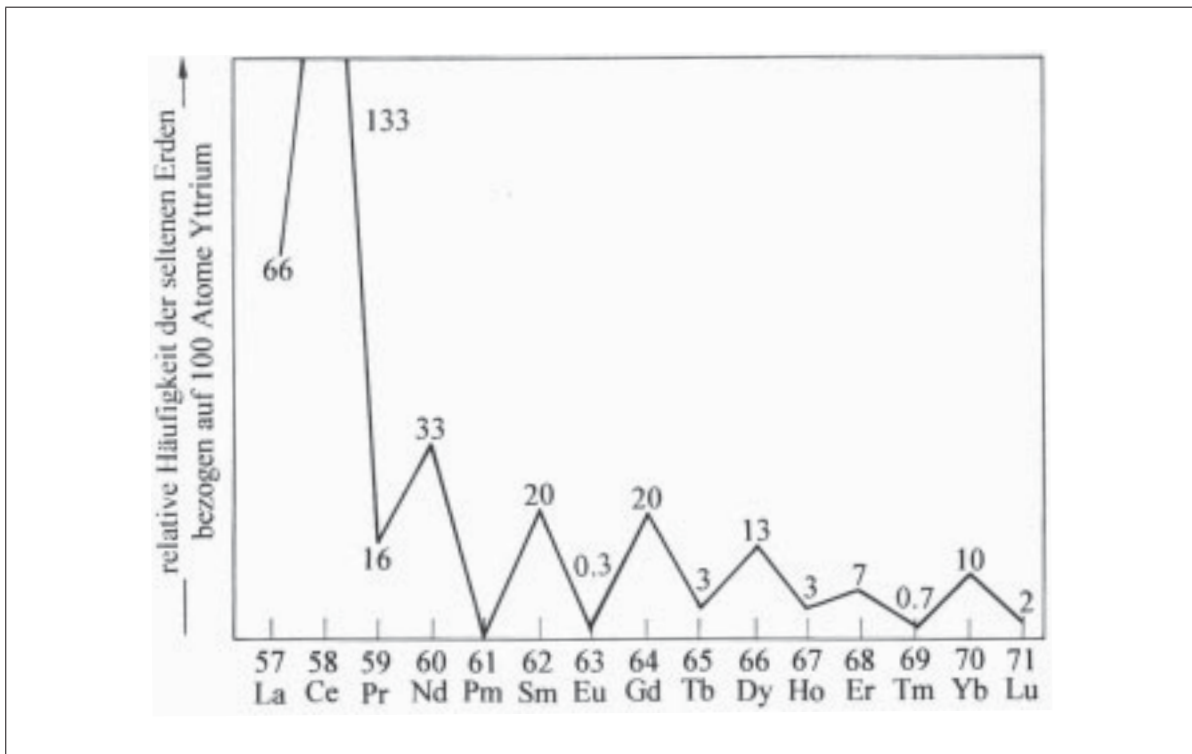
Erst mit Ermittlung der Kernladungszahlen durch den britischen Physiker *Henry Moseley* im Jahre 1913 konnte hier endgültige Klarheit geschaffen werden, indem *Moseley* bewies, dass sich zwischen Lanthan und Hafnium 14 Elemente befinden müssen.<sup>[6]</sup> Die Identifizierung und Charakterisierung des Elements Promethium, welches in der Natur außerordentlich selten vorkommt (das Vorkommen des Isotops  $^{147}\text{Pm}$  in der Erdkruste ist kleiner als  $10^{-19}$  %), war lange Zeit nicht möglich, da von diesem Element in der Natur ausschließlich radioaktive Isotope vorkommen.<sup>3</sup> Erst 1947 gelang es den US-amerikanischen Forschern *Jacob Akiba Marinsky* und *Charles DuBois Coryell*, wägbare Mengen der Isotope  $^{147}\text{Pm}$  und  $^{149}\text{Pm}$  als indirekte Spaltprodukte des Urans durch Ionenaustauschchromatographie zu isolieren.<sup>[7]</sup>

Den Begriff „selten“ trägt diese Gruppe im Übrigen zu unrecht, denn die Häufigkeit des nach Promethium seltensten Lanthanoids Europium ( $1,2 \cdot 10^{-6}$  mg/kg Erdkruste) übertrifft die der Edelmetalle Gold ( $4 \cdot 10^{-9}$  mg/kg Erdkruste) und Platin ( $10^{-8}$  mg/kg Erdkruste) bei Weitem und es ist somit etwa so häufig wie Silber ( $1,4 \cdot 10^{-6}$  mg/kg Erdkruste). Die Bezeichnung liegt eher in der Tatsache begründet, dass zur Zeit der Entdeckung der Lanthanoide nur die Mineralien Cerit, Gadolinit und Samarskit bekannt waren, aus denen die Lanthanoide in oxidischer Form isoliert werden konnten. Außerdem war zur damaligen Zeit nur eine geringe Zahl an Lagerstätten der Lanthanoide bekannt.

Zudem macht man bei den Lanthanoiden die interessante Beobachtung, dass die Elemente mit *geraden* Ordnungszahlen häufiger vorkommen, als diejenigen Elemente mit *ungeraden* Ordnungszahlen (Harkinsche Regel).<sup>[8]</sup> In Abbildung 1-1 sind die relativen Häufigkeiten der Seltenerdmetalle in der Erdkruste aufgeführt. Insgesamt beträgt der Anteil der Lanthanoide in der festen Erdkruste etwa 0,01 Gewichtsprozent.

---

<sup>3</sup> Die Isotope  $^{147}\text{Pm}$  und  $^{149}\text{Pm}$  haben Halbwertszeiten von 2,62 Jahren bzw. von 2,21 Tagen.



**Abbildung 1-1:** Relative Häufigkeit der Seltenerdmetalle in der festen Erdkruste.

Zu den Seltenerdmetallen zählen im heutigen Periodischen System der Elemente neben den als Lanthanoide oder auch innere Übergangsmetalle bekannten Elementen Cer bis Lutetium auch die Elemente Scandium, Yttrium und Lanthan der III. Nebengruppe. Die Lanthanoide bilden somit eine Gruppe von Elementen, bei denen nach und nach das  $f$ -Niveau mit Elektronen aufgefüllt wird beziehungsweise — im Falle der Elemente Ytterbium und Lutetium — gerade aufgefüllt ist. Auf Grund des elektropositiven Charakters der Lanthanoide, kommen diese zumeist in der Oxidationsstufe +III vor. Dies lässt sich durch die weitgehende Abschirmung der  $4f$ -Orbitale durch die  $5s^2$ - und  $5p^6$ -Orbitale erklären, wodurch in der Lanthanoidchemie Bindungen mit überwiegend ionischem Charakter diskutiert werden.<sup>[9]</sup> Diese Abschirmung hat auch zur Folge, dass bei den dreiwertigen Kationen der Lanthanoide die anziehende Wirkung der Kernladung auf ein einzelnes  $f$ -Elektron nur unvollständig durch die restlichen Atomelektronen abgeschirmt wird, so

dass das  $f$ -Elektron durch die in Richtung  $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Lu}^{3+}$  steigende Kernladung zunehmend fester und damit kernnäher gebunden wird. Dies und die zunehmende Bedeutung relativistischer Effekte führen zu einer Abnahme des Ionenradius innerhalb der dreiwertigen Lanthanoidionen ( $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Lu}^{3+}$ ). Dieser Effekt wird *Lanthanoiden-Kontraktion*<sup>[10]</sup> genannt (vgl. Tabelle 1-1).

**Tabelle 1-1: Effektive Ionenradien [pm] nach Shannon für Seltenerdmetalle bei unterschiedlichen Koordinationszahlen.**<sup>[11,12]</sup>

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

R aus  $r^3$ -V-Diagramm ( $r$  = Kationenradius in pm,  $V$  = Volumen der Elementarzelle in  $\text{pm}^3$ );

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

In der Natur findet man die Seltenerdmetalle zum Beispiel in den Mineralien *Bastnäsit*  $(\text{La, Ln})[\text{CO}_3\text{F}]$ , *Monazit*  $(\text{La, Th, Ln})[(\text{P, Si})\text{O}_4]$  oder *Gadolinit*  $(\text{Be}^{2+}, \text{Fe}^{3+})(\text{Ln}^{3+}, \text{Y}^{3+})_2[\text{Si}_2\text{O}_{10}]$ . Die dreiwertigen Kationen der Elemente Lanthan, Gadolinium und Lutetium nehmen eine besonders stabile Elektronen-

konfiguration ein, da dort die  $f$ -Schale leer (La), halbgefüllt (Gd) bzw. gefüllt (Lu) ist. Diejenigen Elemente, welche zu La, Gd bzw. Lu im Periodensystem benachbart sind, können deshalb auch in der Oxidationsstufe +II ( $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$ ) bzw. +IV ( $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Tb}^{4+}$ ) vorliegen.<sup>4</sup> In Koordinationsverbindungen konnte bislang nur Cer in seiner höchsten Oxidationsstufe beobachtet werden, wohingegen zweiwertige Verbindungen von Samarium, Europium, Thulium, Ytterbium und seit Kurzem auch von Neodym und Dysprosium bekannt sind; dies sind beispielsweise  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$ ,  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Sm}(\mu\text{-I})(\text{THF})_2]_2$ ,<sup>[13]</sup>  $[(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Sm})_6\text{O}_9\text{H}_6]$ ,<sup>[14]</sup>  $[\text{((Me}_3\text{Si)}_2\text{N)}_2(\text{THF})\text{Tm}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)$ ,  $[\text{((Me}_3\text{Si)}_2\text{N)}_2(\text{THF})\text{Dy}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)$ , und  $[(2,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})_2(\text{THF})_2\text{Nd}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)$ .<sup>[15]</sup>

Auf Grund der Ähnlichkeit der Energien der Orbitale  $nd$  und  $(n-1)f$  weisen die Elektronenkonfigurationen der neutralen Atome (zum Beispiel Praseodym ( $4f^36s^2$ ), Europium ( $4f^76s^2$ ), Terbium ( $4f^96s^2$ ) und Ytterbium ( $4f^{14}6s^2$ )) einige Unregelmäßigkeiten auf. Bei den dreiwertigen Lanthanoidionen  $\text{Ln}^{3+}$  sind derartige Unregelmäßigkeiten nicht zu entdecken, hier wird beim Gang von  $\text{Ce}^{3+}$  ( $[\text{Xe}] 4f^15d^06s^0$ ) bis  $\text{Lu}^{3+}$  ( $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^06s^0$ ) stetig das  $4f$ -Niveau aufgefüllt. Neben den dreiwertigen Lanthanoidionen  $\text{Ln}^{3+}$  können auf Grund der erhöhten Stabilität leerer bzw. halb gefüllter Schalen auch zweiwertige (hauptsächlich Europium ( $\text{Eu}^{2+}$ :  $[\text{Xe}] 4f^75d^06s^0$ ) und Ytterbium ( $\text{Yb}^{2+}$ :  $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^06s^0$ )) und vierwertige (hauptsächlich Cer ( $\text{Ce}^{4+}$ :  $[\text{Xe}] 4f^05d^06s^0$ ) und Terbium ( $\text{Tb}^{4+}$ :  $[\text{Xe}] 4f^75d^06s^0$ )) Lanthanoidionen nachgewiesen werden. Die Existenz der zwei- bzw. vierwertigen Lanthanoidionen spielt bei der Trennung der einzelnen Lanthanoide voneinander eine große Rolle, da diese leicht von den dreiwertigen abgetrennt werden können.

---

<sup>4</sup> Der leicht erfolgende Übergang zwischen drei- und vierwertigem Cer ermöglicht die Verwendung von Cer(IV)-sulfat-Lösungen als Oxidationsmittel in der oxidimetrischen Maßanalyse (*Cerimetrie*).



## 1.2. Die Chemie der Seltenerdmetalle

Beim Gang durch die Lanthanoide ändert sich im Wesentlichen nur die Anzahl der eingebauten Elektronen in die chemisch wenig bedeutende  $4f$ -Schale, wodurch sich die chemischen Eigenschaften der als *innere Übergangsmetalle* bezeichneten Lanthanoide stark ähneln.

Wie bereits erwähnt, nehmen die Elemente Europium und Ytterbium auf Grund der  $4f^76s^2$ - bzw.  $4f^{14}6s^2$ -Konfiguration eine Sonderstellung ein. Bei diesen beiden Elementen ist die  $4f$ -Schale halb bzw. komplett gefüllt. Durch Abgabe der beiden  $6s$ -Elektronen entstehen somit besonders stabile Elektronenkonfigurationen (leere bzw. halbgefüllte Schalen<sup>[16]</sup>). Analog zu den Erdalkali- und Alkalimetallen lösen sich Europium und Ytterbium unter Blaufärbung in flüssigem Ammoniak unter Bildung von  $\text{Eu}^{2+}$  bzw.  $\text{Yb}^{2+}$  und solvatisierten Elektronen. Eu und Yb besitzen von allen  $4f$ -Elementen die niedrigsten Sublimationsenergien und die größten Atomradien. Wie man Tabelle 1-2 entnehmen kann, entsprechen Eu und Yb damit viel eher dem Barium als den typischen Seltenerdmetallen.<sup>[17]</sup> Außerdem stellen sie den bindenden Orbitalen im Metallgitter nur zwei Elektronen zur Verfügung und können daher, im Gegensatz zu ihren Homologen, im Metall als *zweiwertig* angesehen werden. In ihren Eigenschaften ähneln sie also eher den Alkali- und Erdalkalimetallen: so beobachtet man zum Beispiel Wasserstoffentwicklung bei Kontakt mit Wasser oder Säuren oder das Anlaufen bei Luftkontakt oder Verbrennen bei erhöhter Temperatur.

**Tabelle 1-2: Atomradien [ $\text{\AA}$ ] von Ba, La, Ce, Sm, Eu, Gd, Tm, Yb und Lu.**<sup>[18]</sup>

	Ba	La	Ce	Sm	Eu	Gd	Tm	Yb	Lu
Atomradius	224,0	187,0	182,5	180,2	199,5	178,7	172,4	194,0	171,8

Trotz der Neigung zur Bildung stabiler dreiwertiger Kationen zeigen die Lanthanoide keine große Ähnlichkeit zu Übergangsmetallen wie Chrom oder Kobalt. Während bei den *d*-Übergangsmetallen und auch bei den Hauptgruppenelementen Koordinationszahlen von 2 bis 6 typisch sind, beobachtet man bei den Seltenerdmetallen überwiegend höhere Koordinationszahlen von 8 bis 16.<sup>[19]</sup> In Tabelle 1-3 sind Beispiele für unterschiedliche Koordinationszahlen der Seltenerdmetallionen aufgeführt.

**Tabelle 1-3: Beispiele für Ln<sup>3+</sup>-Komplexe mit unterschiedlichen Koordinationszahlen des Zentralmetalls.<sup>[20]</sup>**

Komplex	KZ	Koordinationspolyeder
[Ln{N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> ] <sup>[21]</sup>	3	pyramidal
[La{CH(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> ] <sup>[22-24]</sup>	3	pyramidal, agostische β <sub>SiC</sub> ··· La-Wechselwirkung
[Lu(CMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>- [25]</sup>	4	tetraedrisch
[{Y(P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>[26]</sup>	4	tetraedrisch
[Ln(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub> ] <sup>[27,28]</sup> (Ln = Sc, Y, Er, Tm, Yb, Lu)	5	trigonal-bipyramidal, THF in den axialen Positionen
[HoMe <sub>6</sub> ] <sup>3- [29,30]</sup>	6	oktaedrisch
[Gd <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> (μ-NHPh) <sub>2</sub> (THF) <sub>5</sub> ] <sup>[31]</sup>	6 und 7	oktaedrisch und pentagonal-bipyramidal; Br-Atome jeweils in apicalen Positionen
LaI <sub>3</sub> <sup>[32]</sup>	8	PuBr <sub>3</sub> -Typ; Schichtstruktur
LaCl <sub>3</sub> , LaBr <sub>3</sub> <sup>[33]</sup>	9	VCl <sub>3</sub> -Typ; dreifach-überdachtes trigonales Prisma
[La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (bipy) <sub>2</sub> ] <sup>[34]</sup>	10	unregelmäßiges Polyeder
LaF <sub>3</sub> <sup>[35]</sup>	11 (7+2+2)	trigonal-prismatisch, alle Flächen überdacht
[(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> NH] <sub>3</sub> [La(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>[36]</sup>	12	ikosaedrisch mit zueinander gekippten O <sub>2</sub> N-Ebenen
[{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> Sc(μ-Cl)] <sub>2</sub> <sup>[37-39]</sup>	12	pseudo-tetraedrisch bei zentroider Ln-Cp-Bindung
[Li(THF) <sub>4</sub> ][Ce(η <sup>8</sup> -C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>[40,41]</sup>	16	D <sub>8h</sub> -Symmetrie des Anions

In den letzten beiden Jahrzehnten richtete sich das Interesse vieler Arbeitsgruppen auf das Gebiet der Organometallchemie der Lanthanoide und Actinoide. Diese plötzlich aufkommende Aktivität in diesem Bereich der Chemie lässt irrtümlich vermuten, es handle sich um eine neue Substanzklasse. Triscyclopentadienylverbindungen der Lanthanoide [Cp<sub>3</sub>Ln] (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd)<sup>[42]</sup> und Cyclopentadienylverbindungen der Actinoide, beginnend mit [Cp<sub>3</sub>UCl],<sup>[43]</sup> wurden jedoch schon in den Jahren 1954 und 1956 dargestellt und sind somit fast ebenso alt wie der Urtyp der Organometallverbindun-

gen, das Ferrocen, welches 1951 dargestellt und charakterisiert wurde.<sup>[44]</sup> Die extreme Wasser- und teilweise auch starke Luftempfindlichkeit der Cyclopentadienyllanthanoide und Cyclopentadienylactinoide führte in den folgenden Jahren zum weitgehenden Erliegen der Forschung auf diesem Gebiet. Erst in den letzten Jahrzehnten wurden gerade diese Nachteile ausgenutzt, um neue Forschungsbereiche auf dem Gebiet der organischen Synthese wie auch in der homogenen Katalyse zu erschließen.

In den vergangenen Jahren hat das Interesse an der Chemie von Verbindungen der Lanthanoide mit schweren Elementen der Gruppe 16 stark zugenommen. Es wurde von zahlreichen Clustern mit einer großen Anzahl an Metallatomen, wie zum Beispiel  $[\text{Ce}_5\text{Te}_3(\text{TeSi}(\text{SiMe}_3)_3)_9]$ ,<sup>[45]</sup>  $[\text{Cp}^*_6\text{Sm}_6\text{Se}_{11}]$ ,<sup>[14]</sup>  $[\text{Cp}^t\text{Bu}_6\text{Nd}_6\text{Se}_{13}]$ ,<sup>[46]</sup>  $[\text{Ln}_8\text{Se}_6(\text{SePh})_{12}]$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}$ ,<sup>[47]</sup>  $\text{Sm}$ <sup>[48]</sup>) berichtet. In jüngerer Zeit besteht auch ein vermehrtes Interesse an Komplexen der Lanthanoide mit Elementen der Gruppe 15, so berichteten *Roesky et al.* über einkernige Komplexe der Lanthanoide  $([\text{LnN}(\text{PPh}_2)_{23}])$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ )<sup>[49]</sup> und über mehrkernige Lanthanoid-Komplexe  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5]\text{Ln}(\text{NPh}_2)_2\text{-N}(\text{PPh}_2)_{22}\text{K}_2(\text{THF})_4]_2$  ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}$ ).<sup>[50]</sup> Von einer Vielzahl an Lanthanoid-Phosphido-Komplexen, welche sich in elektrostatischer Hinsicht von denen der Amido-Spezies unterscheiden, wie *Rabe et al.* berichteten. Hierdurch konnte eine Vielzahl ein- bis dreikerniger Komplexe dargestellt werden, in welchen die Phosphoratome der Phosphido-Liganden an ein oder zwei Lanthanoidatome binden. Dies sind zum Beispiel  $[\text{Yb}(\text{PPh}_2)_2(\text{THF})_4]$ ,  $[\text{Sm}((\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2\text{Li}(\text{THF})_2)]$  und  $[((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P})\text{Sm}(\mu\text{-P}(\text{SiMe}_3)_2)_3\text{Sm}(\text{THF})_3\cdot\text{C}_7\text{H}_8]$ <sup>[51-57]</sup> Im Gegensatz hierzu wechselwirken Phosphiniden-Liganden für gewöhnlich mit zwei oder mehr Metallatomen, wodurch die Bildung von Komplexen bzw. Clustern mit einer großen Zahl an Metallatomen wie zum Beispiel  $[\text{Ni}_8(\text{CO})_8(\mu_4\text{-PPh})_6]$ <sup>[58]</sup>,  $[\text{Co}_4(\mu_4\text{-PPh})_4(\text{PPh}_3)_4]$  und  $[\text{Ni}_8\text{Cl}_4(\mu_4\text{-PPh})_6(\text{PPh}_3)_4]$ <sup>[59]</sup> ermöglicht wurde. Im Bestreben, die Koordinationschemie der Lanthanoide mit phosphorhaltigen Liganden zu untersuchen und des Weiteren vielkernige Komplexe darzustellen, waren jüngst vermehrt Phosphiniden-Liganden in den Blickpunkt des Interesses gerückt.

## 2. Aufgabenstellung

In der Komplexchemie der Seltenerdmetalle sind polynukleare Verbindungen bisher nur wenig untersucht worden. Auf dem Gebiet der organischen Synthese sowie der homogenen Katalyse könnten jedoch noch weite Anwendungsbereiche dieser Substanzklasse liegen.

Zum Aufbau mehrkerniger Lanthanoid-Komplexe sind phosphinidenhaltige Liganden auf Grund ihrer Eigenschaft, mehrere Metallzentren zu verbrücken, schon seit längerer Zeit etabliert. Des Weiteren erweisen sich  $\eta^5$ -gebundene Cyclopentadienyl-Liganden zur Stabilisierung, elektronischen Absättigung und sterischen Abschirmung der Metallatome als sehr nützlich.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ausgehend von  $[\text{CpLnCl}_2]$ -Verbindungen ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Gd}, \text{Sm}$ ) und phosphinidenhaltigen Liganden, mehrkernige Lanthanoid-Komplexe darzustellen und zu charakterisieren. Außerdem soll die schrittweise Hydrolyse von  $\text{LnCl}_3$ - bzw. Lanthanoid-Phosphiniden-Komplexen untersucht werden. Das Hauptaugenmerk liegt hierbei auf dem Übergang der eingesetzten Verbindungen zum Oxid.







Im weiteren Verlauf dieser Arbeit ergab sich die Zielsetzung, Übergangsmetalle wie Eisen, Kobalt oder Kupfer in Lanthanoid-Komplexe einzuführen. Um dies zu erreichen, sollte zunächst das Reaktionsverhalten der Übergangsmetall-Ionen mit phosphor- bzw. schwefelhaltigen Liganden untersucht werden.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1. Vorbemerkungen zu den Abbildungen

Alle in dieser Arbeit dargestellten Strukturen im Kugel-Stab-Modell sowie Polyederdarstellungen wurden mit dem Programm DIAMOND Version 3.1f erstellt.<sup>[60]</sup> Die Schweratome wurden hierbei durch Kugeln entsprechend Tabelle 3-1 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome und teilweise der Kohlenstoffatome verzichtet.

**Tabelle 3-1: Darstellung der Schweratome**

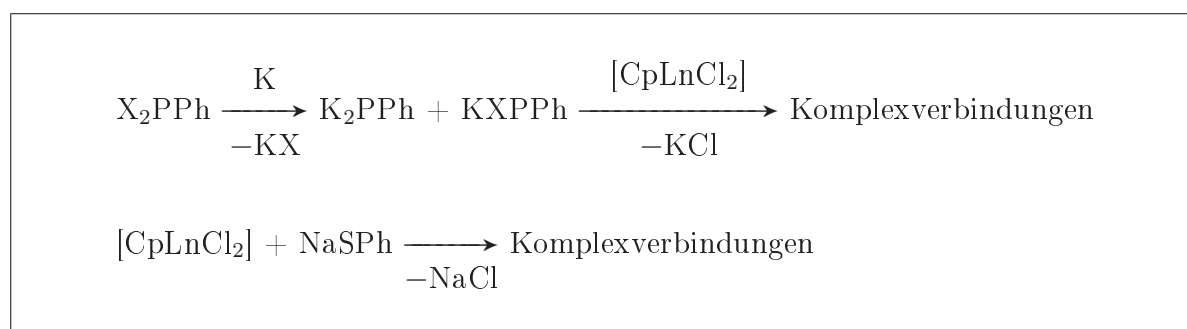
Erbium	
Gadolinium	
Samarium	
Kupfer	
Eisen	
Kobalt	
Phosphor	
Schwefel	
Chlor	
Sauerstoff	

In den Abbildungen der Molekülstrukturen bzw. Teilstrukturen sind Verbindungslinien zwischen den Metallatomen und den Ligandatomen eingezeichnet, welche zur Verdeutlichung der geometrischen Verhältnisse zwischen den Metall- und Ligandatomen dienen sollen.

Die in der vorliegenden Arbeit angegebenen Reaktionsgleichungen sind nicht im Sinne von stöchiometrischen Gleichungen zu verstehen, sondern als Formalismus, durch welchen die stöchiometrischen Verhältnisse der eingesetzten Edukte und die bei der Reaktion entstandenen und charakterisierten Produkte wiedergegeben sind.

### 3.2. Synthesekonzepte zur Darstellung der Komplexverbindungen mit Samarium, Erbium und Gadolinium

Wie eingangs erwähnt, lassen sich mehrkernige Komplexverbindungen der Seltenerdmetalle durch Umsetzung von Cyclopentadienyl-Seltenerdmetall-Halogeniden  $[\text{CpLnCl}_2]$  mit phosphinidenhaltigen Liganden  $\text{PhPM}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Gd}, \text{Sm}$ ;  $\text{M} = \text{H}, \text{K}$ ) darstellen. Hierbei hat sich die Reduktion der Phosphiniden-Liganden mit Kalium als erfolgreiches Synthesekonzept herausgestellt (vgl. Schema 3-1). Die Triebkraft der Reaktion bildet die Abspaltung von Kaliumchlorid, welches in den jeweils eingesetzten Lösungsmitteln schwerlöslich ist.

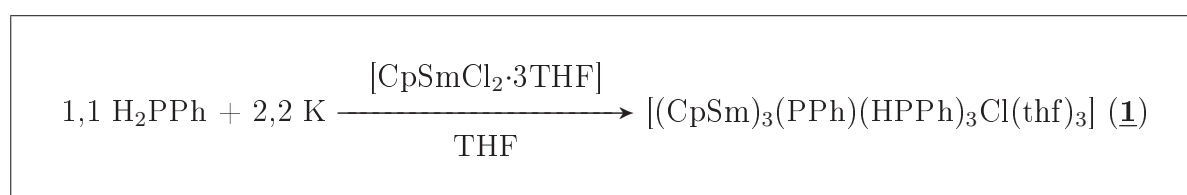


**Schema 3-1:** Synthesekonzepte zur Darstellung der Komplexverbindungen ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Er}, \text{Gd}$ ;  $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$ )

Zum Aufbau derartiger Komplexverbindungen werden einerseits Cyclopentadienyl-Liganden zur elektronischen Absättigung und sterischen Abschirmung der Metallatome eingesetzt; Phosphiniden- bzw. Thiolato-Liganden dienen andererseits zur Stabilisierung und Verknüpfung der Metallatome untereinander.

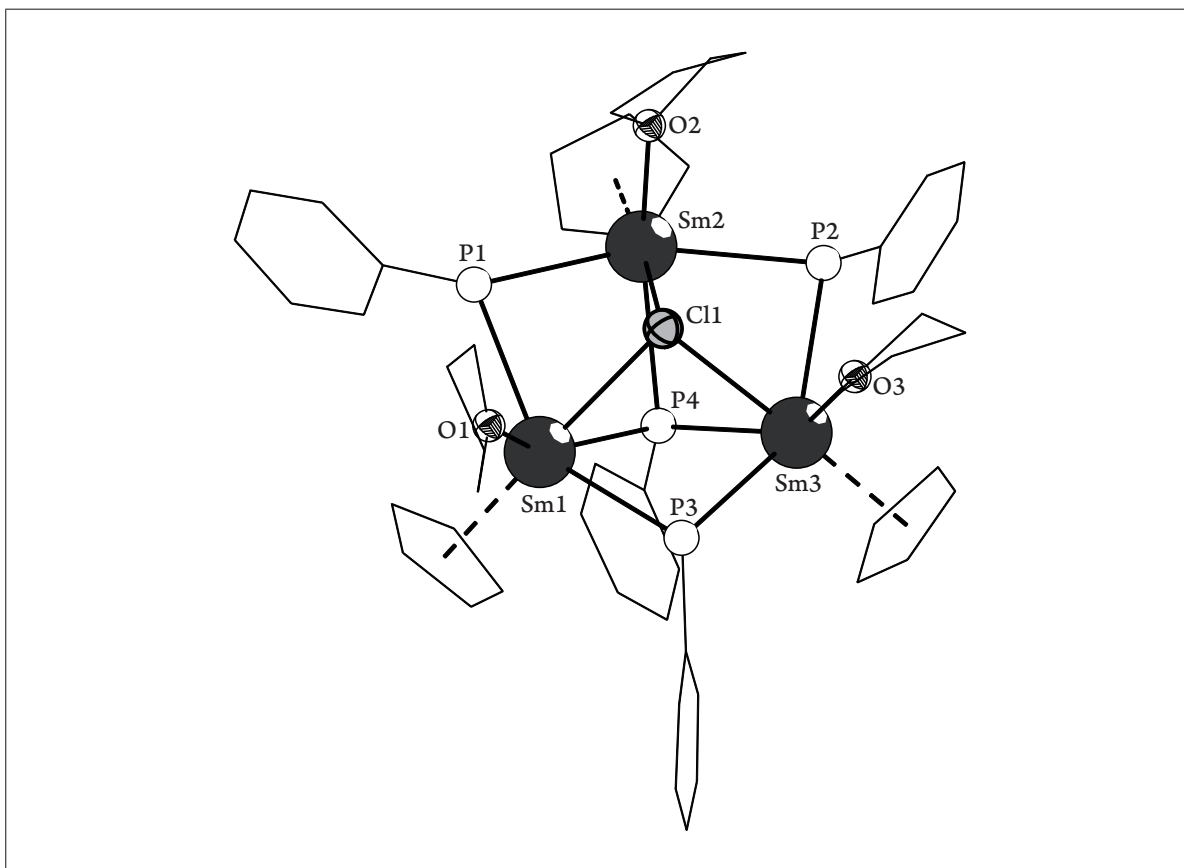
### 3.3. Umsetzungen mit $[\text{CpSmCl}_2]$

#### 3.3.1. Molekülstruktur von $[(\text{CpSm})_3(\text{PPh})(\text{HPPh})_3\text{Cl}(\text{thf})_3]$ (1)



**Schema 3-2:** Darstellung von 1

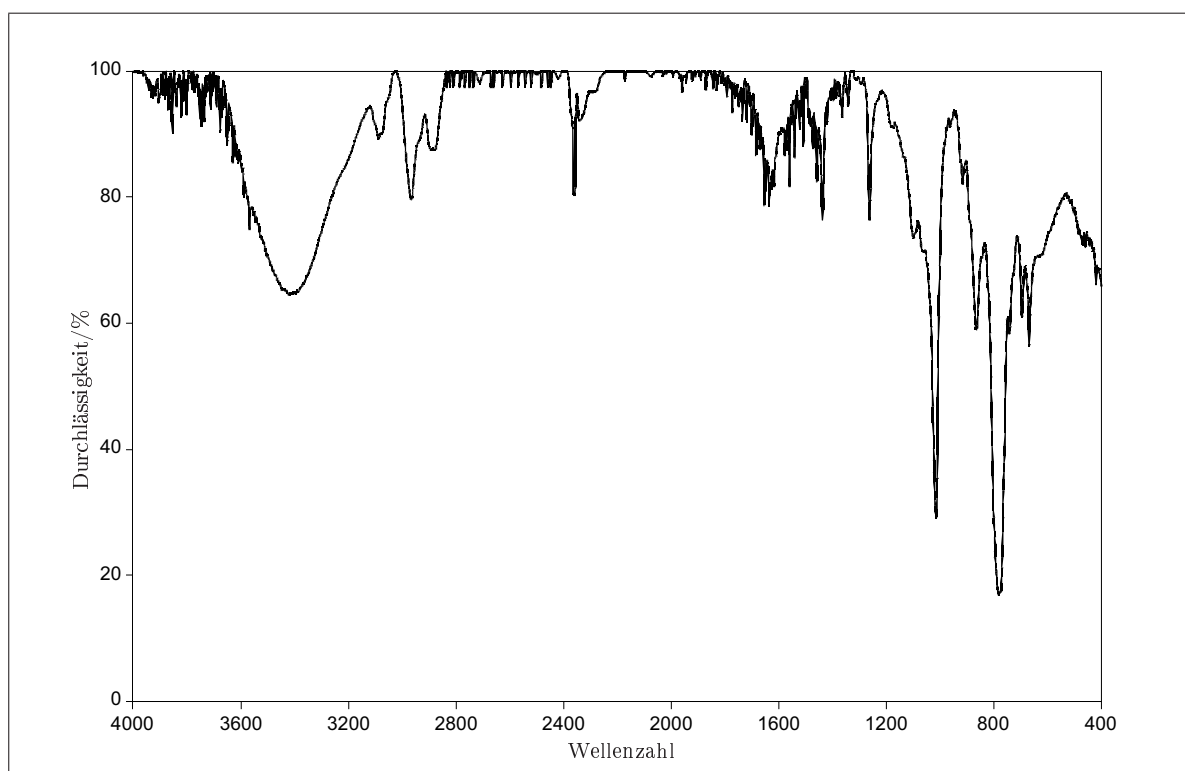
Bei der Umsetzung von  $[\text{CpSmCl}_2 \cdot 3\text{THF}]$  mit K und  $\text{H}_2\text{PPh}$  im stöchiometrischen Verhältnis von 1:2,2:1,1 in THF entstehen bei  $-40^\circ\text{C}$  dunkelrote Kristalle der Zusammensetzung  $[(\text{CpSm})_3(\text{PPh})(\text{HPPh})_3\text{Cl}(\text{thf})_3]$  (1). Verbindung 1 kristallisiert in Form von dunkelroten Kristallen in der chiralen orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit vier Formeleinheiten und drei THF-Molekülen pro Elementarzelle. Abbildung 3-1 zeigt die Molekülstruktur von 1, in Abbildung 3-3 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit die Kohlenstoffatome in Verbindung 1 nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in 1 sind in Tabelle 3-2 bzw. Tabelle 3-3 aufgeführt.



**Abbildung 3-1:** Molekülstruktur von 1 im Kristall.

Die Struktur von 1 ist aus einem Samariumdreieck aufgebaut, dessen Kanten jeweils durch das Phosphoratom eines  $\mu_2$ -PPh-Liganden verbrückt sind. Die an die Phosphor- atome gebundenen Wasserstoffatome konnten in der Differenz-Fourier-Synthese nicht zugeordnet werden. Im IR-Spektrum von 1 erkennt man aber bei  $\nu = 2360 \text{ cm}^{-1}$  deutlich eine für die (P–H)-Valenzschwingung charakteristische Bande. In Abbildung 3-2 ist das IR-Spektrum von 1 dargestellt.

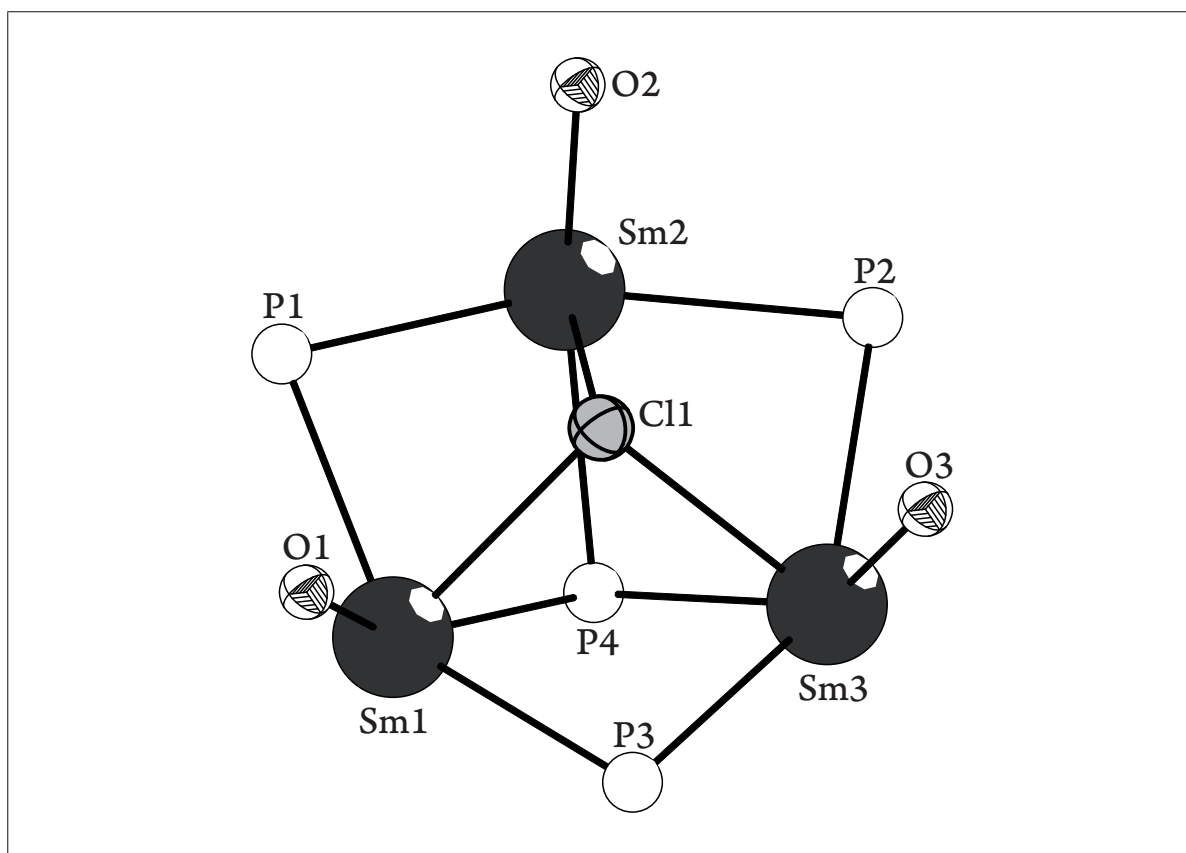


Abbildung 3-2: IR-Spektrum von 1.

Die Flächen des  $\text{Sm}_3$ -Dreiecks sind auf der einen Seite von einem  $\mu_3$ -Chloroliganden, auf der anderen Seite von dem Phosphoratom P4 einer  $\mu_3$ -PPh-Gruppe überdacht. Die Samariumatome nehmen in dieser Struktur die für die Oxidationsstufe +III typische oktaedrische Koordination ein, welche auf Grund der voluminösen THF- und Cp-Liganden verzerrt ist. Die Samarium- $\mu_2$ -Phosphor-Abstände von 2,931(2) Å bis 2,955(3) Å liegen im erwarteten Bereich für vergleichbare Abstände wie zum Beispiel in  $[\text{Sm}(\eta^3\text{-Ph}_2\text{PC(H)PPh}_2)_3]$  (2,845(3) bis 2,903(3) Å).<sup>[61]</sup> Auffällig sind dagegen die deutlich kürzeren Abstände von  $\mu_3$ -P4-Sm. Sie betragen 2,852(2) bis 2,872(2) Å. Dies spricht dafür, dass die  $\mu_2$ -Phosphoratome zu den PhPH-Gruppen gehören. Außerdem sind alle Phosphoratome tetraedrisch umgeben. Der  $\mu_3$ -Cl-Sm-Abstand von 2,885(2) bis 2,922(2) Å liegt im Bereich des  $\mu_2$ -Cl-Sm-Abstandes von  $[\text{Cp}_{12}\text{Sm}_{12}(\mu_3\text{-Cl})_{24}]$ .<sup>[62]</sup> In dieser Ver-

bindung beträgt der Sm–Cl-Abstand 2,67 bis 3,09 Å. Nimmt man an, dass in **1** Cl<sup>-</sup>, Cp<sup>-</sup>, μ<sub>2</sub>-PPhH<sup>-</sup>, und μ<sub>3</sub>-PPh<sup>2-</sup>-Liganden vorliegen, kann man den Samariumatomen die formale Oxidationsstufe +III zuordnen.

Die Komplexverbindung **1** kann allgemein als [M<sub>3</sub>X<sub>11</sub>]-Struktur aufgefasst werden. Dieses Strukturmotiv wird in der Chemie der Lanthanoide und Actinoide recht häufig beschrieben wie zum Beispiel in [Y<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-OCMe<sub>3</sub>)(μ<sub>3</sub>-Cl)(μ-OCMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OMe<sub>3</sub>)(THF)<sub>2</sub>]<sup>[63]</sup> bzw. in [(Cp\*)<sub>3</sub>U<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-I)(μ<sub>3</sub>-S)(μ<sub>2</sub>-I)<sub>3</sub>I<sub>3</sub>].<sup>[64]</sup>



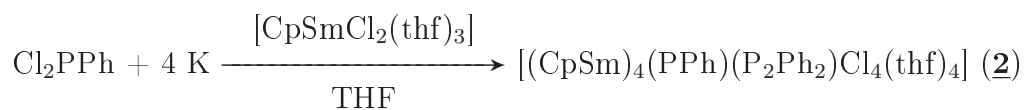
**Abbildung 3-3:** Molekülstruktur von **1** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

**Tabelle 3-2: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in 1.**

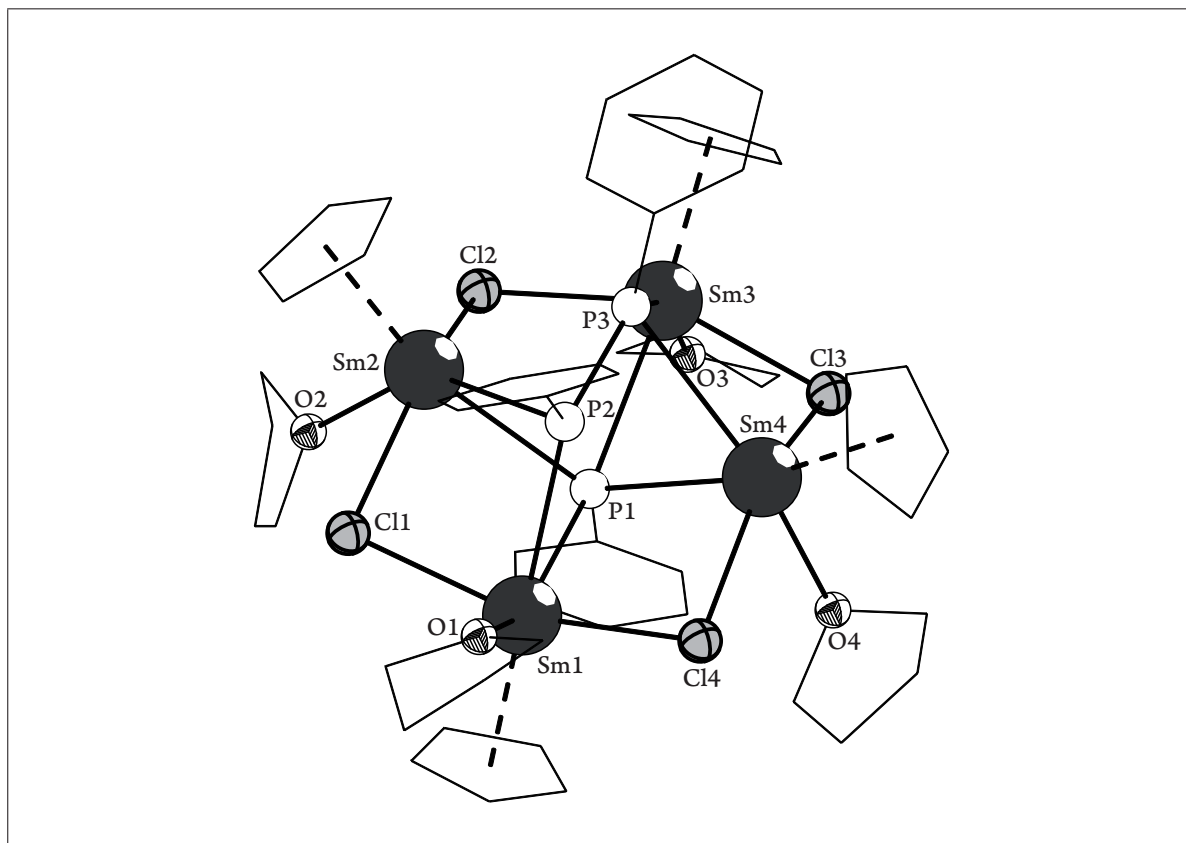
Cl1–Sm2	2,921(2)	Cl1–Sm3	2,897(2)
Cl1–Sm1	2,884(2)	Sm1–Sm3	4,099(8)
Sm1–P3	2,951(2)	Sm1–Sm2	4,062(7)
Sm1–P1	2,948(2)	Sm1–O1	2,477(6)
Sm2–P4	2,872(2)	Sm2–P1	2,931(2)
Sm2–P2	2,936(2)	Sm2–O2	2,470(6)
Sm3–O3	2,457(6)	Sm3–P4	2,864(2)
Sm3–P2	2,955(2)	Sm3–P3	2,945(2)
Sm1–P4	2,852(2)		

**Tabelle 3-3: Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in 1.**

P1–Sm1–Sm3	105,61(4)	P1–Sm1–P3	142,95(6)
P1–Sm2–P2	145,53(6)	P3–Sm3–P2	144,61(7)
P3–Sm1–Sm2	105,60(5)	P3–Sm1–Sm3	45,89(4)
P4–Sm2–P2	80,40(6)	P4–Sm1–P1	85,47(6)
P4–Sm3–P2	80,20(6)	P4–Sm2–P1	85,43(6)
P4–Sm1–P3	84,02(6)	P4–Sm3–P3	83,92(6)
P4–Sm1–Sm3	44,30(4)	Sm–Cl1–Sm3	90,32(5)
Sm2–Sm1–Sm3	61,08(2)		

3.3.2. Molekülstruktur von  $[(\text{CpSm})_4(\text{PPh})(\text{P}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_4(\text{thf})_4]$  (**2**)Schema 3-3: Darstellung von **2**

$[(\text{CpSm})_4(\text{PPh})(\text{P}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_4(\text{thf})_4]$  (**2**) wird bei der Reaktion von  $[\text{CpSmCl}_2(\text{thf})_3]$  mit  $\text{Cl}_2\text{PPh}$  und Kalium im Verhältnis 1:4 in THF gebildet. Verbindung **2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  in Form von dunkelroten Kristallen mit zwei Formeleinheiten und drei THF-Molekülen pro Elementarzelle.

Abbildung 3-4: Molekülstruktur von **2** im Kristall.

Die Molekülstruktur von **2** ist in Abbildung 3-4 wiedergegeben, ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3-4 bzw. Tabelle 3-5 zusammengefasst. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde in Abbildung 3-5 die Molekülstruktur von **2** ohne Kohlenstoffatome dargestellt.

**Tabelle 3-4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **2**.**

P2–P3	2,175(4)	Sm1–P1	2,874(3)
Sm1–Cl4	2,752(3)	Sm1–P2	2,972(3)
Sm1–O1	2,449(7)	Sm1–Sm4	3,967(1)
Sm1–Cl1	2,760(3)	Sm1–Sm2	3,968(1)
Sm2–Cl1	2,811(2)	Sm2–O2	2,551(7)
Sm2–Cl2	2,801(3)	Sm2–Sm3	3,962(1)
Sm2–P2	2,998(3)	Sm2–P3	3,265(3)
Sm2–P1	3,029(3)	Sm3–P1	3,037(3)
Sm3–P3	2,827(3)	Sm3–Sm4	3,950(1)
Sm3–O3	2,486(7)	Sm3–Cl2	2,724(3)
Sm3–Cl3	2,730(3)	Sm4–Cl4	2,802(2)
Sm4–P2	3,150(3)	Sm4–P1	3,018(3)
Sm4–P3	3,072(3)	Sm4–Cl3	2,797(3)

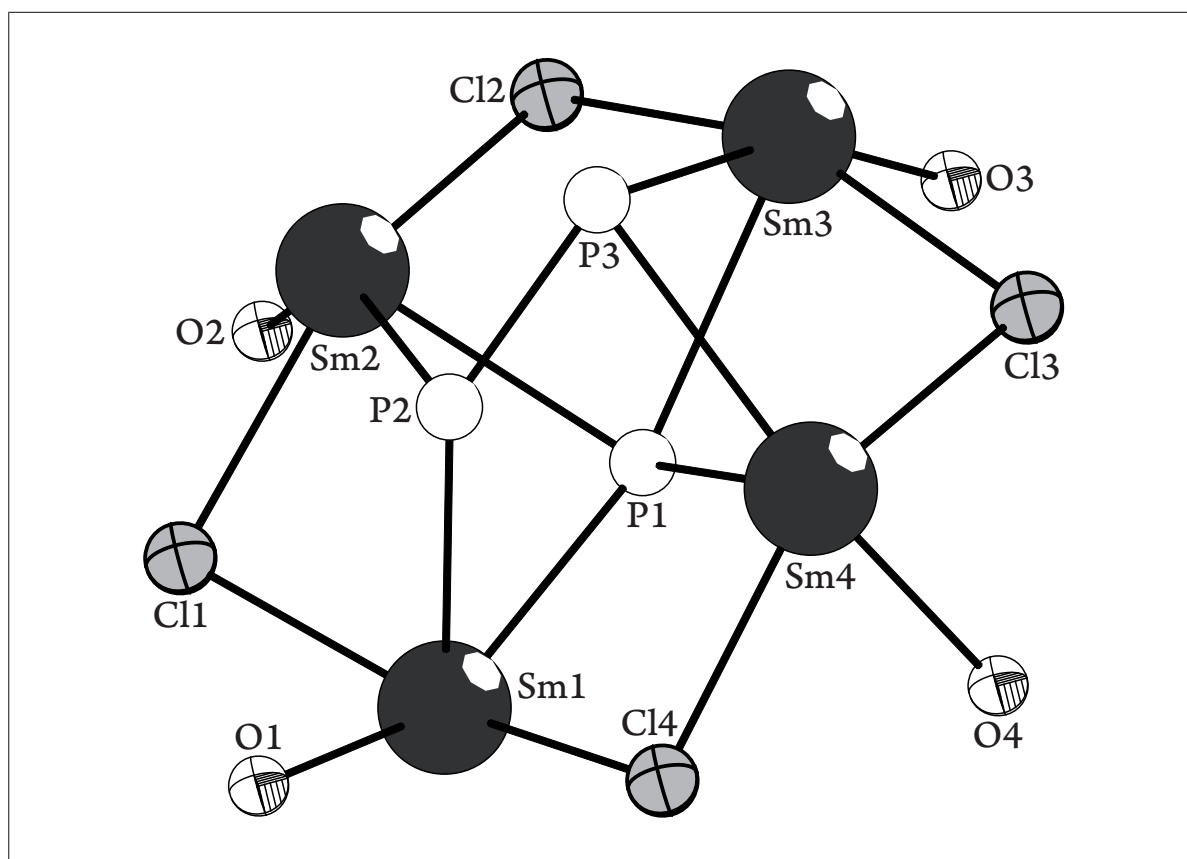
**Tabelle 3-5: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **2**.**

Cl3–Sm4–Cl4	147,78(8)	Cl1–Sm1–Sm4	124,47(6)
Cl2–Sm2–Cl1	142,48(8)	Cl4–Sm1–Cl1	153,99(8)
Sm4–Sm1–Sm2	81,01(3)	Sm4–Sm3–Sm2	81,29(3)
Cl4–Sm1–Sm2	123,42(6)	Cl2–Sm3–Cl3	153,47(8)
Cl1–Sm2–Sm3	135,99(6)	Cl3–Sm3–Sm2	124,70(6)
Cl4–Sm4–Sm3	136,61(6)		

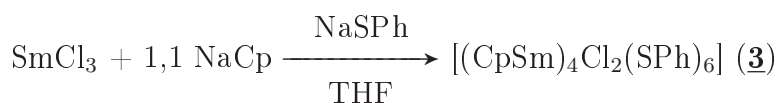
Das auffällige Strukturmotiv von **2** (siehe Abbildung 3-4 bzw. Abbildung 3-5) ist ein an einer Seite geöffnetes  $\text{Sm}_4$ -Tetraeder, welches von Sm1, Sm2, Sm3, und Sm4 gebildet wird. Die Samariumatome werden jeweils verzerrt oktaedrisch von dem Sauerstoffatom eines THF-Moleküls, zwei  $\mu_2$ -Chloroliganden, zwei Phosphoratomen der PPh-Liganden und einem  $\eta^5$ -Cp-Liganden koordiniert. Die Flächen des  $\text{Sm}_4$ -Gerüsts sind einerseits von dem Phosphoratom eines  $\mu_4$ -PPh-Liganden, andererseits von einem Diphosphido-Liganden ( $\eta^2:\eta^2$ - $\text{P}_2\text{Ph}_2$ ) überdacht, wobei einerseits das Phosphoratom P2 die beiden Samariumatome Sm1 und Sm2 und andererseits das Phosphoratom P3 die Samariumatome Sm3 und Sm4 verbrückt. Auf der Seite des  $\mu_4$ -PPh-Liganden koordinieren drei THF-Moleküle und ein Cp-Ligand, auf der Seite des Diphosphido-Liganden hingegen drei Cp-Liganden und nur ein THF-Molekül. Durch den hohen sterischen Anspruch des  $\text{P}_2\text{Ph}_2$ -Liganden ist die Sm1–Sm2–Sm4-Ebene um  $34,46(2)^\circ$  gegen die Sm2–Sm3–Sm4-Ebene gekippt.

Die Samarium–Chlorabstände liegen mit  $2,760(3)$  bis  $2,802(2)$  Å im typischen Bereich einer geweiteten Sm–Cl-Bindung, wie zum Beispiel in  $[\text{Cp}_{12}\text{Sm}_{12}\text{Cl}_{24}]^{[62]}$  ( $2,67$  bis  $3,09$  Å). Die langen Sm–P-Abstände von  $2,874(3)$  Å (Sm1–P1) bis  $3,150(3)$  Å (Sm4–P2) lassen auf koordinative Wechselwirkungen schließen. Ebenso weisen die P3–Sm-Abstände von  $2,827(3)$  Å bis  $3,037(3)$  Å auf eine koordinative Wechselwirkung hin. Über die Bildung von Diphosphido-Liganden in Übergangsmetall-Komplexen bzw. -clustern oder Seltenerdmetall-Komplexen wird in der Literatur des Öfteren berichtet,<sup>[51,65]</sup> der P2–P3-Abstand in **2** liegt mit  $2,175(4)$  Å im erwarteten Bereich einer koordinativen Bindung. In  $[\text{Ni}_{12}\text{Cl}_2(\mu_4\text{-PPh})_2(\eta^1:\eta^2\text{-P}_2\text{Ph}_2)_4(\text{HPPH})_8]^{[66]}$  ist der P–P-Abstand mit  $2,42$  Å wesentlich länger als in Verbindung **2**, was durch den höheren Verbrückungsgrad erklärt werden kann. Des Weiteren lässt sich Verbindung **2** gut mit der Komplexverbindung  $[(\text{DME})_4\text{Sm}_4\text{Se}(\text{SePh})_8]^{[67]}$  vergleichen. Auch diese Struktur ist aus vier Samariumatomen aufgebaut, welche in einem Quadrat angeordnet sind. Auf Grund der voluminöseren SePh-Liganden wird hier bei den Samariumatomen allerdings eine Koordinationszahl von sieben erreicht.

Geht man davon aus, dass in Verbindung **2** Cp<sup>1-</sup>-, Cl<sup>1-</sup>-, PPh<sup>2-</sup>- und P<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Liganden vorliegen, kann den Samariumatomen die Oxidationsstufe +III zugeordnet werden, was darauf hindeutet, dass Cp-Liganden bei der Stabilisierung der Metallatome eine wichtige Rolle spielen.<sup>[51]</sup> In **2** sind drei Samariumatome (Sm1, Sm2 und Sm3) jeweils von einem Cp-Liganden, zwei Phosphoratomen, zwei Chloratomen und einem Sauerstoffatom koordiniert. Das vierte Samariumatom (Sm4) ist zusätzlich von einem weiteren Phosphoratom koordiniert, wobei der Abstand mit 3,150(3) Å etwas länger ist als die restlichen Samarium–Phosphorabstände.



**Abbildung 3-5:** Molekülstruktur von **2** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

3.3.3. Molekülstruktur von  $[(\text{CpSm})_4\text{Cl}_2(\text{SPh})_6]$  (**3**)Schema 3-4: Darstellung von **3**

Die Komplexverbindung  $[(\text{CpSm})_4\text{Cl}_2(\text{SPh})_6]$  (**3**) wird bei der Umsetzung von  $\text{SmCl}_3$  mit  $\text{NaCp}$  im Verhältnis 1:1,1 und späterer Zugabe von einem Äquivalent  $\text{NaSPh}$  (bezogen auf  $\text{SmCl}_3$ ) mit THF als Lösungsmittel gebildet. Verbindung **3** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  in Form von hellgelben Kristallen mit zwei Formeleinheiten und zwei THF-Molekülen pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **3** im Kristall ist in Abbildung 3-6 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3-6 bzw. Tabelle 3-7 aufgeführt.

Tabelle 3-6: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in **3**.

Cl1–Sm2	2,332(2)	Cl1–Sm3	2,272(2)
Cl1–Sm4	2,450(3)	Cl1–Sm1	2,401(2)
Cl2–Sm1	2,892(7)	Cl2–Sm4	2,894(6)
Cl3–Sm4	2,897(6)	Cl3–Sm1	2,901(7)
Sm1–S3	2,984(6)	Sm1–Sm2	3,874(2)
Sm1–S1	2,987(6)	Sm2–S2	2,863(6)
Sm2–S6	2,848(6)	Sm2–S1	2,854(5)
Sm2–Sm3	3,844(2)	Sm2–S4	2,852(6)
Sm3–S5	2,852(6)	Sm3–S2	2,858(5)
Sm3–S3	2,854(5)	Sm3–S4	2,849(6)
Sm4–S5	2,985(6)	Sm4–S6	2,984(6)



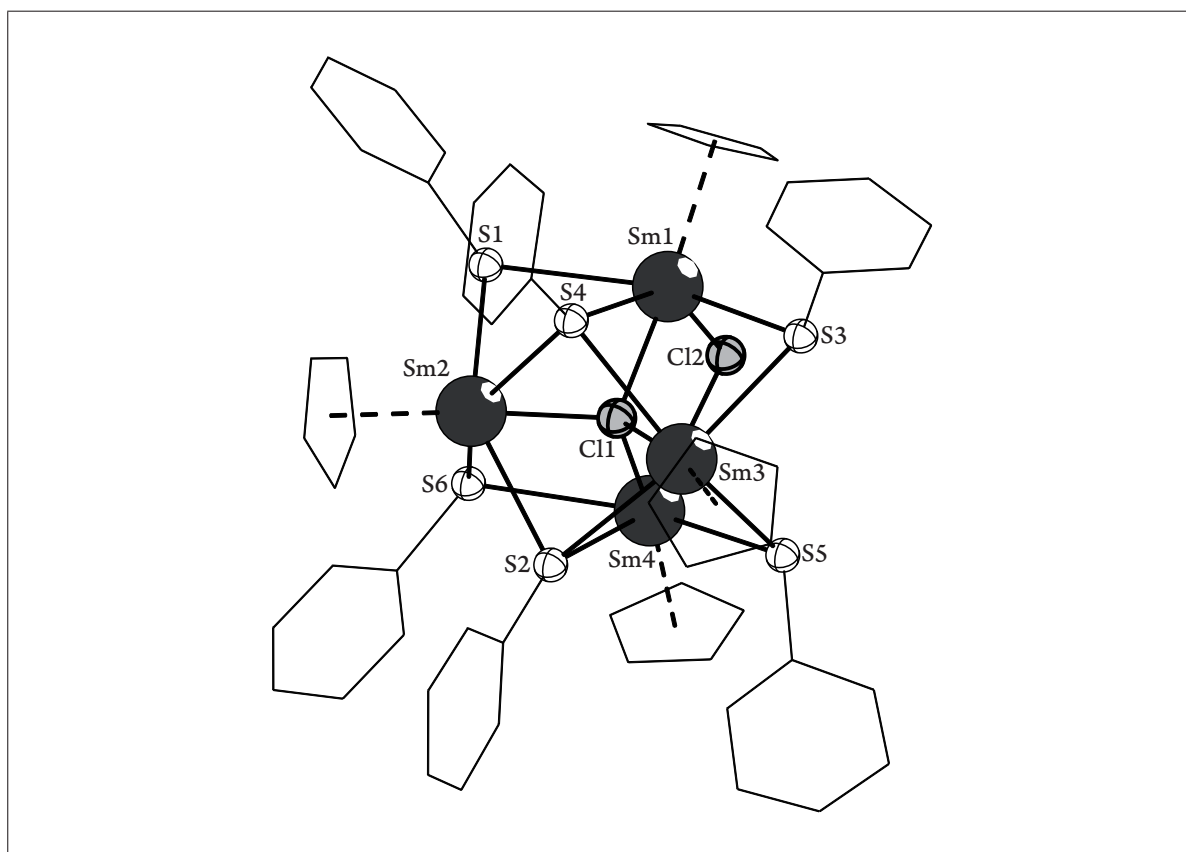
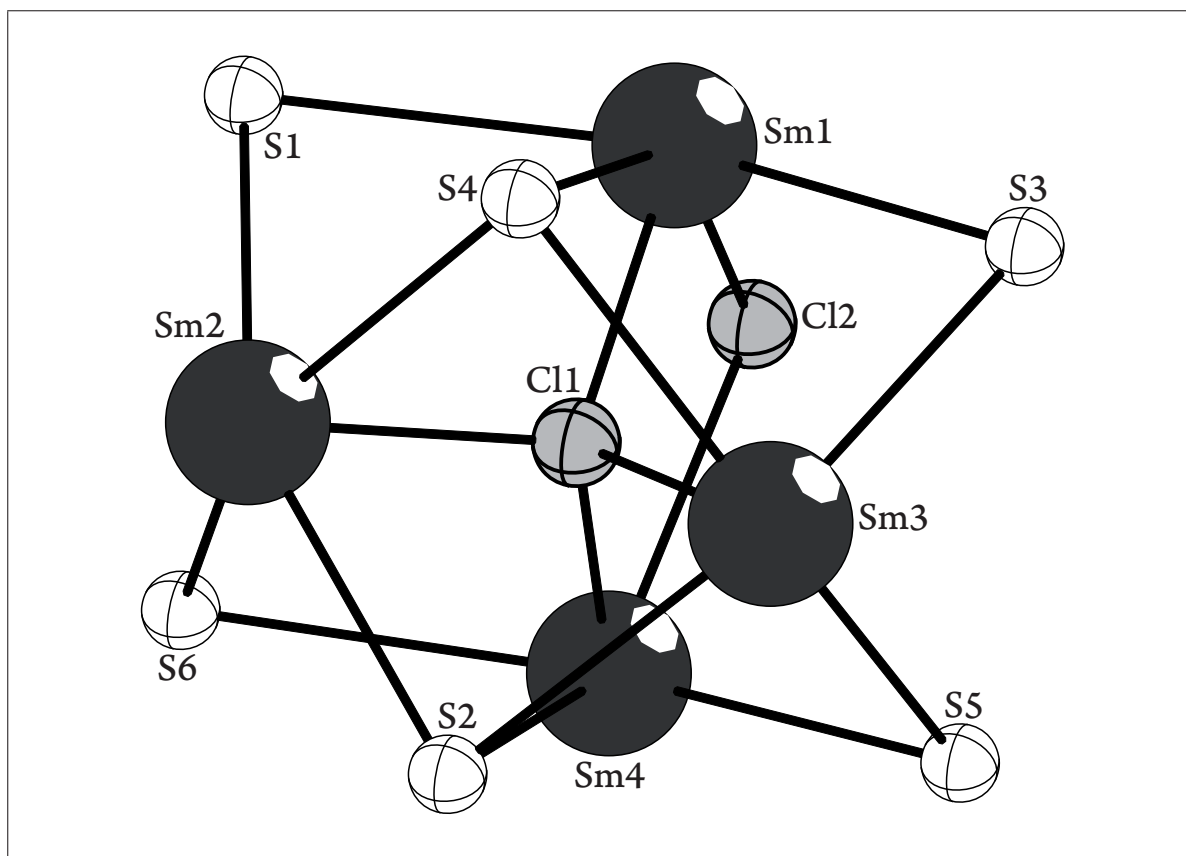


Abbildung 3-6: Molekülstruktur von **3** im Kristall.

Das Grundgerüst der Komplexverbindung bildet ein verzerrtes  $\text{Sm}_4$ -Tetraeder (vgl. Abbildung 3-6 bzw. Abbildung 3-7), wobei sich im Zentrum des Tetraeders ein Chloratom befindet. Die Samariumatome werden nach außen hin von jeweils einem Cyclopentadienyl-Liganden abgeschirmt. Vier der sechs Tetraederkanten werden von den Schwefelatomen S1, S2, S5 und S6  $\mu_2$ -überbrückt. Die Samariumatome Sm1 und Sm4 werden derartig von einem  $\mu_2$ -Chloratom verbrückt, dass das Chloratom über der Tetraederkante zu liegen kommt, welche von Sm1 und Sm4 gebildet wird. Die Tetraederflächen, welche von Sm1, Sm2, Sm3 bzw. Sm2, Sm3, Sm4 gebildet werden, werden schließlich von den Schwefelatomen S4 und S2 überdacht. Durch das freie Elektronenpaar an den Schwefelatomen sind die Phenylreste jeweils aus der Sm–S–Sm-Ebene heraus gekippt.

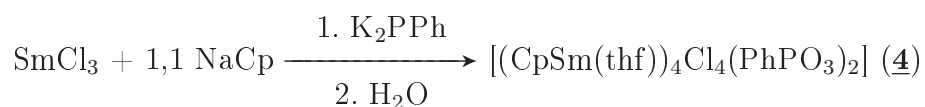
Die Abstände der Samariumatome zum  $\mu_4$ -Chloratom liegen mit 2,272(2) bis 2,45(3) Å im erwarteten Bereich, wohingegen die Abstände des  $\mu_2$ -verbrückenden Chloratom zu den Samariumatomen sind mit 2,794(6) bis 2,812(7) Å nur minimal länger als in Verbindung **1**. Das Chloratom Cl1, welches sich im Zentrum des  $\text{Sm}_4$ -Tetraeders befindet, bildet mit den Samariumatomen Winkel von 108,51(8) bis 113,18(7)° und ist somit nahezu ideal tetraedrisch koordiniert. Der Winkel, den Cl2 mit Sm1 und Sm4 einschließt, liegt bei 80,69(2)°. Die Abstände der Schwefelatome zu den Samariumatomen lassen sich mit denen in  $[(\text{thf})_8\text{Sm}_8\text{S}_6(\text{SPh})_{12}]$  vergleichen, dort liegen die Abstände bei 2,83 bis 2,89 Å.<sup>[68]</sup>



**Abbildung 3-7:** Molekülstruktur von **3** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

**Tabelle 3-7: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in 3.**

Cl1–Sm1–Cl2	81,72(6)	Cl1–Sm1–S1	80,20(4)
Cl2–Sm1–S1	67,66(2)	Cl3–Sm1–S3	67,49(2)
S3–Sm1–S1	147,57(2)	Sm4–Sm1–Sm2	61,17(3)
Cl1–Sm2–S1	84,30(5)	Cl1–Sm2–S2	63,34(5)
Cl1–Sm2–S4	61,90(6)	Cl1–Sm2–S6	85,01(6)
S1–Sm2–S4	84,36(2)	S2–Sm2–Sm3	47,73(1)
S4–Sm2–Sm1	57,46(1)	S6–Sm2–S1	79,84(2)
S6–Sm2–S4	144,52(2)	Cl1–Sm3–S2	64,02(5)
Cl1–Sm3–S3	82,80(5)	Cl1–Sm3–S4	62,50(6)
Cl1–Sm3–S5	84,01(6)	S3–Sm3–S2	144,40(2)
S3–Sm3–Sm2	108,99(1)	S4–Sm3–S2	91,21(2)
S4–Sm3–S3	83,90(2)	S5–Sm3–S2	83,94(2)
S5–Sm3–S3	80,06(2)	S5–Sm3–S4	144,43(2)
Sm2–Sm3–Sm4	60,24(5)	Cl1–Sm4–Cl2	80,91(5)
Sm1–Sm4–Sm2	61,05(3)	Sm2–Cl1–Sm1	109,99(8)
Sm2–Cl1–Sm4	108,51(8)	Sm3–Cl1–Sm2	113,18(7)
Sm3–Cl1–Sm1	112,72(8)	Sm3–Cl1–Sm4	110,72(9)
Sm1–Cl1–Sm4	101,20(6)	Sm1–Cl2–Sm4	80,69(2)

3.3.4. Molekülstruktur von  $[(\text{CpSm}(\text{thf}))_4\text{Cl}_4(\text{PhPO}_3)_2]$  (4)**Schema 3-5:** Darstellung von 4

Die Komplexverbindung  $[(\text{CpSm}(\text{thf}))_4\text{Cl}_4(\text{PhPO}_3)_2]$  (4) wird bei der Umsetzung von  $\text{SmCl}_3$  mit  $\text{NaCp}$  im Verhältnis 1:1,1 und späterer Zugabe von einem Äquivalent  $\text{K}_2\text{PPh}$  (bezogen auf  $\text{SmCl}_3$ ) mit Spuren von Wasser und THF als Lösungsmittel gebildet. Verbindung 4 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  in Form von hellgelben Kristallen mit zwei Formeleinheiten und einem THF-Molekül pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von 4 im Kristall ist in Abbildung 3-8 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3-8 bzw. Tabelle 3-9 aufgeführt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde in Abbildung 3-9 die Molekülstruktur von 4 ohne Kohlenstoffatome dargestellt.

**Tabelle 3-8:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in 4.

P1–Sm1	3,179(2)	P1–Sm2	3,225(2)
Sm1–Cl1	2,860(2)	Sm1–Cl2	2,804(2)
Sm1–C10	2,759(7)	Sm1–P1	3,179(2)
Sm2–Cl1	2,841(2)	Sm2–Cl2	2,808(2)
Sm2–C1	2,736(8)		

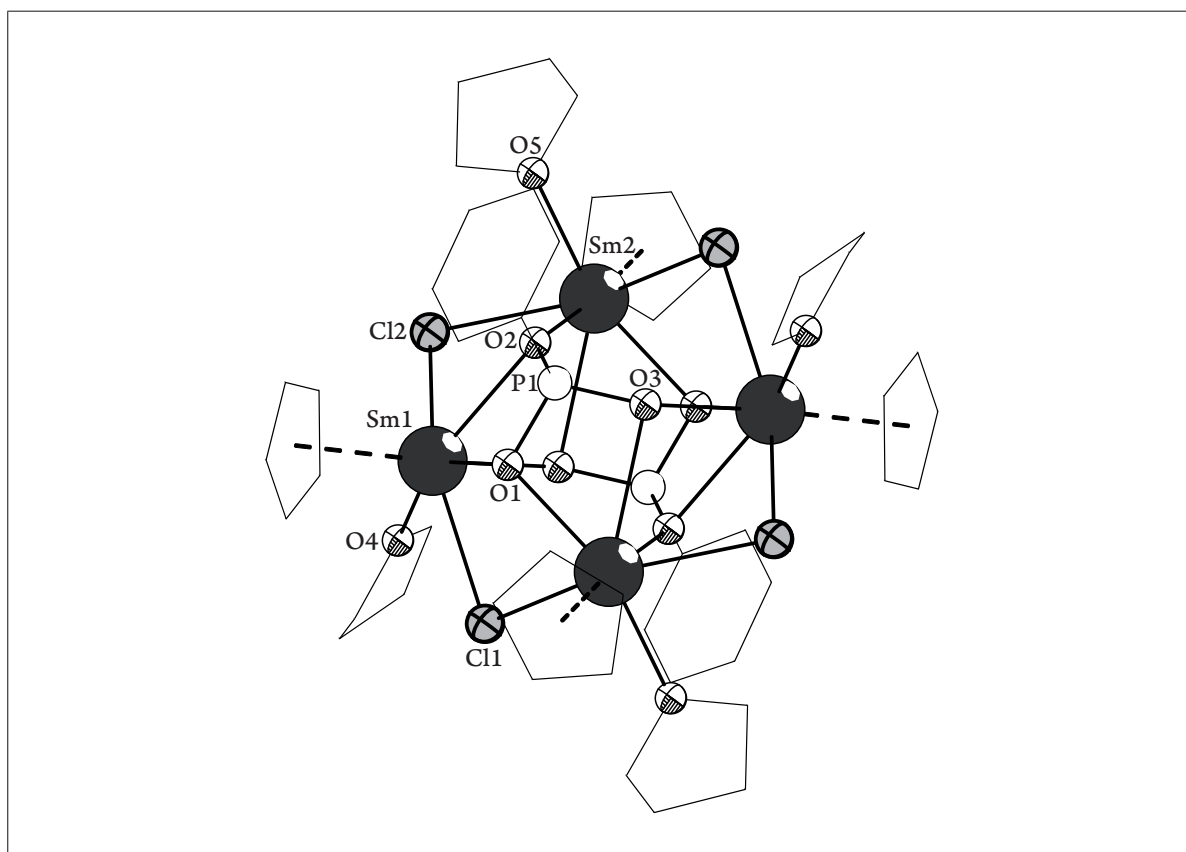
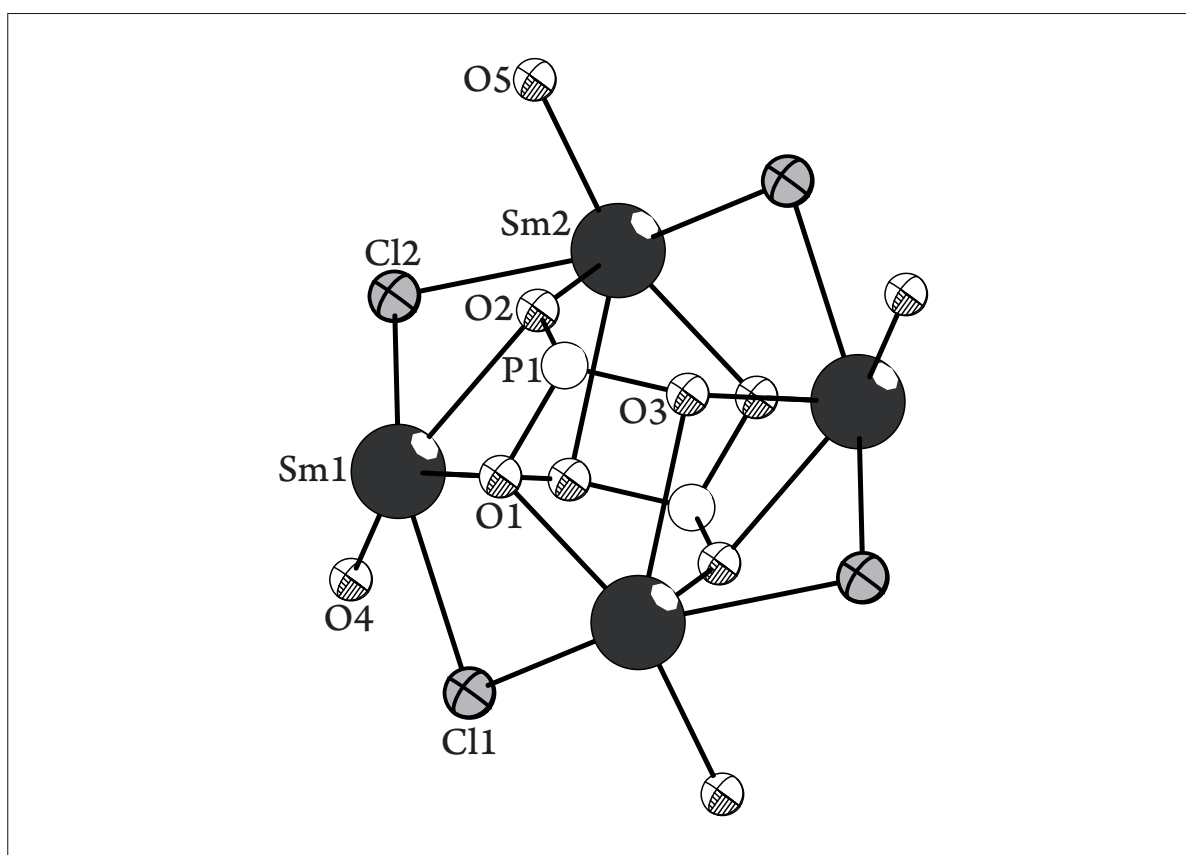


Abbildung 3-8: Molekülstruktur von 4 im Kristall.

Verbindung 4 hat einen ähnlichen strukturellen Aufbau wie Verbindung 1. Das Schweratomgerüst von 4 ist aus einem verzerrten  $\text{Sm}_4$ -Quadrat aufgebaut, dessen Kanten jeweils von einem Chloroliganden überdacht sind. Zwei der Chloroliganden liegen in der  $\text{Sm}_4$ -Ebene, die anderen beiden Chloroliganden (Cl1 bzw. Cl1') sind um  $1,3523 \text{ \AA}$  aus der Ebene heraus gekippt. Jeweils oberhalb und unterhalb der Ebene koordinieren die drei Sauerstoffatome eines  $\mu_4$ - $(\eta^1:\eta^1:\eta^2:\eta^2)$ - $\text{O}_3\text{PPh}$ -Liganden an die Samariumatome. So verbrückt zum Beispiel das Sauerstoffatom O3 die Samariumatome Sm1 und Sm2, O4 verbrückt Sm1' und Sm2' und O5 verbrückt Sm2 und Sm1. Schließlich werden die Samariumatome noch von je einem Cyclopentadienyl-Liganden und einem THF-Molekül koordiniert. Alle THF-Moleküle sind dabei derart angeordnet, dass sie

auf der gleichen Seite wie Cl1 zu liegen kommen. Die beiden Cyclopentadienyl-Liganden sind *anti* zu den THF-Molekülen angeordnet. Auf diese Weise sind die Samariumatome jeweils siebenfach koordiniert. Jedes Sauerstoffatom der beiden Phosphonat-Liganden ist jeweils an zwei Samariumatome gebunden. Dieser Bindungsmodus wurde beispielsweise auch in der Verbindung  $[(VO)_6(tBuPO_3)_8Cl^-]$ <sup>[69]</sup> und jüngst in Verbindung  $[V_5O_7(OCH_3)_2(PhPO_3)_5]^{1-}$ <sup>[70]</sup> beschrieben. So wirkt in der Komplexverbindung **4** beispielsweise das Sauerstoffatom O5 als Brücke zwischen Sm1 und Sm2.



**Abbildung 3-9:** Molekülstruktur von **4** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

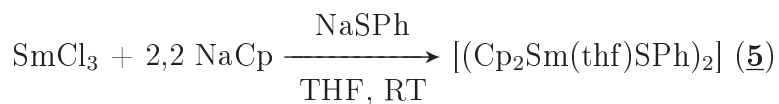
Die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen der Phosphonat-Liganden und den Samarium- bzw. den Vanadiumatomen lassen sich auf Grund der unterschiedlichen Radien der Metallatome nicht vergleichen, dennoch kann bei einem mittleren Abstand von 2,53 Å zwischen Samarium und den Sauerstoffatomen der Phosphonat-Liganden von einer koordinativen Wechselwirkung gesprochen werden. Die Samarium–Chlor–Abstände sind mit 2,841(2) bis 2,860(2) Å insgesamt etwas kürzer als in Verbindung 1. Dies lässt sich vermutlich durch den elektronegativeren Charakter der Phosphonat-Liganden verglichen mit den Phosphiniden-Liganden erklären. Nimmt man für die Phosphonat-Liganden eine Ladung von  $-2$ , für die Cyclopentadienyl- und für die Chloroliganden jeweils eine Ladung von  $-1$  an, so erhält man – da es sich um einen neutralen Komplex handelt – für die Samariumatome die zu erwartende Oxidationsstufe von +III.

**Tabelle 3-9: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in 4.**

Cl2–Sm1–Cl1	148,30(5)	Cl1–Sm2–P1	91,43(4)
Cl1–Sm1–P1	92,03(5)	Cl2–Sm1–P1	98,65(5)
Cl2–Sm2–P1	95,60(4)	O1–Sm2–P1	151,21(1)
O4–Sm1–P1	28,74(1)	O4–Sm2–P1	74,87(1)

### 3.4. Umsetzungen mit [Cp<sub>2</sub>SmCl]

#### 3.4.1. Molekülstruktur von [(Cp<sub>2</sub>Sm(thf)SPh)<sub>2</sub>] (5)



#### Schema 3-6: Darstellung von 5

Bei der Umsetzung von SmCl<sub>3</sub>, NaCp und NaSPh im Verhältnis 1:2,2:1 mit THF als Lösungsmittel bilden sich gelbe, quaderförmige Kristalle der Zusammensetzung [(Cp<sub>2</sub>Sm(thf)SPh)<sub>2</sub>] (5). Verbindung 5 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n mit zwei Formeleinheiten und zwei THF-Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von 5 ist in Abbildung 3-10 wiedergegeben, ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3-10 bzw. Tabelle 3-11 aufgeführt.

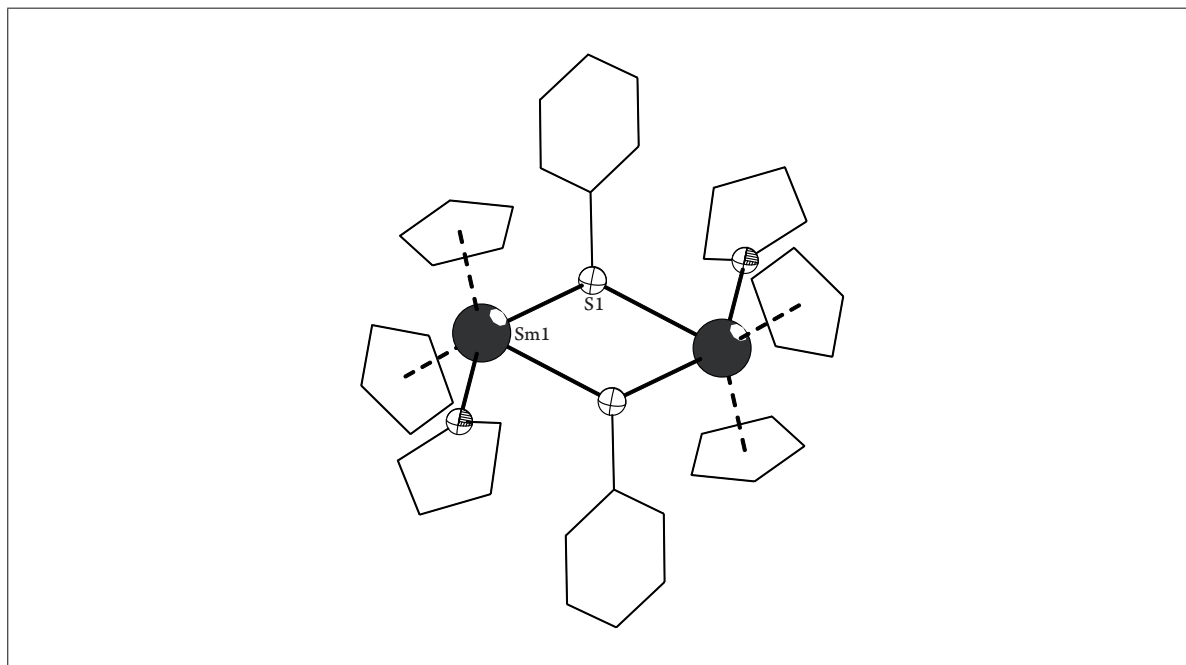


Abbildung 3-10: Molekülstruktur von 5 im Kristall.



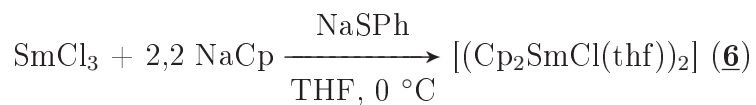
In der Komplexverbindung  $[(\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{thf})\text{SPh})_2]$  (**5**) sind zwei  $\text{Cp}_2\text{Sm}$ -Einheiten über die Schwefelatome von zwei SPh-Einheiten miteinander verbrückt. Zusätzlich koordiniert noch je ein THF-Molekül an ein Samariumatom. Die Samariumatome spannen mit den beiden Schwefelatomen eine Ebene auf. Auf Grund des freien Elektronenpaares sind die Phenylgruppen an den Schwefelatomen aus der  $\text{Sm}_2\text{S}_2$ -Ebene heraus gekippt. Ähnlich wie in Verbindung  $[(\text{Cp}_2\text{LnCl})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Lu}$ ) oder in  $[\text{Cp}^*_2\text{LnAlCp}^*]$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}$ )<sup>[71]</sup> sind die Cyclopentadienyl-Liganden nach außen gekippt. Dies lässt sich hier durch den hohen sterischen Anspruch der SPh-Einheiten erklären. Schließlich koordiniert an jeweils ein Samariumatom ein Lösungsmittelmolekül, welches zwischen den Cyclopentadienyl-Liganden und den Phenylresten der SPh-Einheiten angeordnet ist. Die Abstände zwischen Samarium und den Kohlenstoffatomen der Cyclopentadienyl-Liganden und zwischen Samarium und dem Sauerstoffatom des THF-Moleküls lassen sich gut mit den Abständen in Verbindung **1** vergleichen. Der Samarium–Schwefel-Abstand liegt mit  $2,861(9) \text{ \AA}$  genau im erwarteten Bereich. In der Komplexverbindung  $[(\text{thf})_8\text{Sm}_8\text{S}_6(\text{SPh})_{12}]$  konnte beispielsweise ein Sm–SPh-Abstand von  $2,83$  bis  $2,89 \text{ \AA}$  nachgewiesen werden.<sup>[68]</sup>

**Tabelle 3-10: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in **5**.**

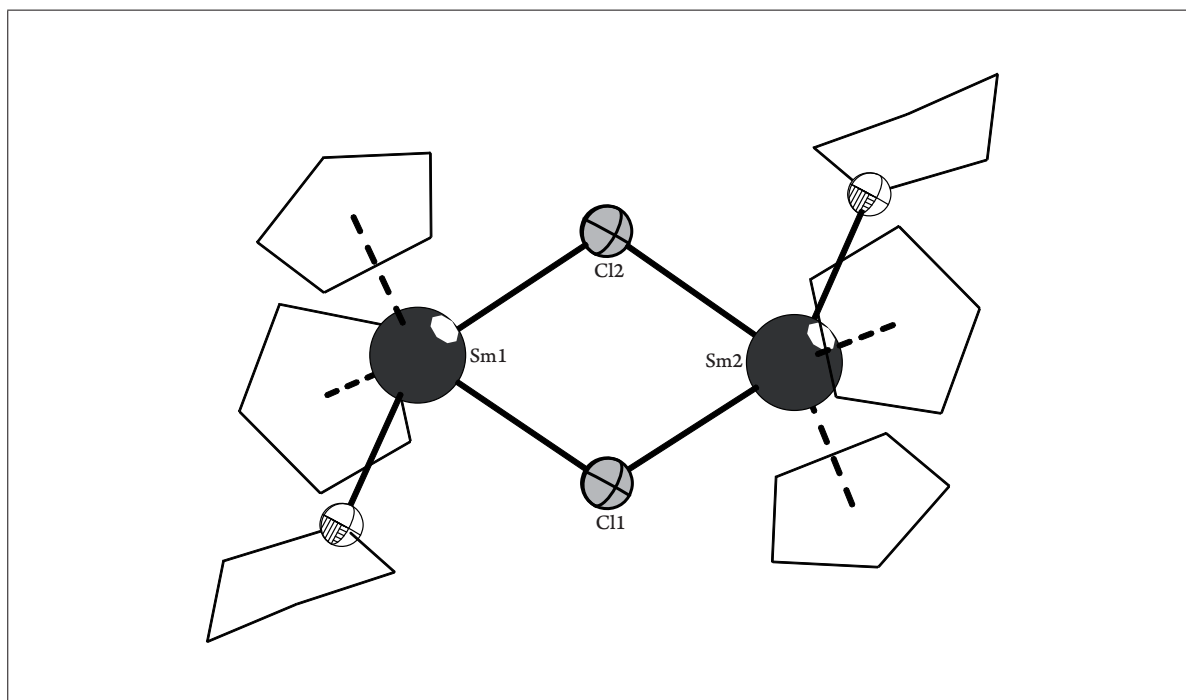
Sm–S	2,861(9)	Sm–O <sub>THF</sub>	2,510(2)
Sm–C	2,678(4)	S–C	1,772(3)

**Tabelle 3-11: Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in **5**.**

O1–Sm1–C4	83,21(9)	O1–Sm1–C3	72,41(8)
O1–Sm1–C6	76,64(9)	O1–Sm1–C5	113,12(9)
O1–Sm1–C7	103,05(9)	O1–Sm1–S1	77,07(5)
O2–C24–C23	113,90(5)	O2–C21–C22	104,72(4)
Sm1–S1–Sm1	116,04(3)		

3.4.2. Molekülstruktur von  $[(Cp_2SmCl(thf))_2]$  (**6**)Schema 3-7: Darstellung von **6**

Bei der Umsetzung von  $SmCl_3$ ,  $NaCp$  und  $NaSPh$  im Verhältnis 1:2,2:1 mit THF als Lösungsmittel bei  $0\text{ }^\circ C$  bilden sich gelbe, quaderförmige Kristalle der Zusammensetzung  $[(Cp_2SmCl(thf))_2]$  (**6**). Verbindung **6** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei Formeleinheiten und zwei THF-Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **6** ist in Abbildung 3-11 wiedergegeben, ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3-12 bzw. Tabelle 3-13 aufgeführt.

Abbildung 3-11: Molekülstruktur von **6** im Kristall.

Das zentrale Strukturmotiv von Verbindung **6** ist ein verzerrtes  $(\text{SmCl})_2$ -Quadrat. Die Samariumatome sind hierbei jeweils von zwei Cyclopentadienyl-Liganden und einem THF-Molekül koordiniert und nehmen so eine fünffache Koordination ein. Die Samarium–Chlor-Abstände von 2,758(2) bis 2,761(2) Å sind um etwa 0,1 Å verkürzt im Vergleich zu  $[\text{SmCl}_3(\text{THF})_3]$  (2,640(2) bis 2,661(2) Å).

**Tabelle 3-12: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **6**.**

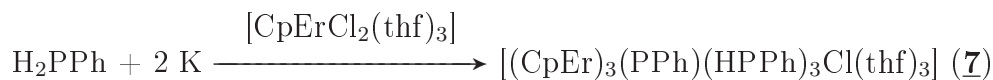
Sm1–O1	2,523(6)	Sm1–Cl1	2,761(2)
Sm2–O2	2,516(6)	Sm2–Cl2	2,758(2)

**Tabelle 3-13: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **6**.**

O2–Sm2–Cl2	75,39(1)	Sm1–Cl1–Sm2	105,97(7)
Sm2–Cl2–Sm1	105,90(7)		

### 3.5. Umsetzungen mit [CpErCl<sub>2</sub>]

#### 3.5.1. Molekülstruktur von [(CpEr)<sub>3</sub>(PPh)(HPPh)<sub>3</sub>Cl(thf)<sub>3</sub>] (**7**)



**Schema 3-8:** Darstellung von **7**

Setzt man einen Teil [CpErCl<sub>2</sub>(thf)<sub>3</sub>] mit zwei Teilen Kalium und einem Teil H<sub>2</sub>PPh um, so entstehen gelbe, nadelförmige Kristalle der Zusammensetzung [(CpEr)<sub>3</sub>(PPh)(HPPh)<sub>3</sub>Cl(thf)<sub>3</sub>] (**7**). Verbindung **7** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten und zwei Toluol-Molekülen pro Elementarzelle und ist isostrukturell zu **1** (vgl. Abbildung 3-1 und Abbildung 3-3). Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3-14 bzw Tabelle 3-15 aufgeführt.

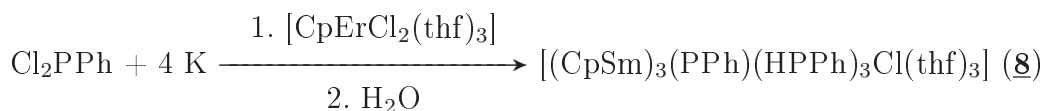
Die Erbium–Chlor-Abstände sind mit 2,835(1) bis 2,876(1) Å kürzer als in Verbindung **1** (der Sm–Cl-Abstand beträgt hier 2,884(2) bis 2,921(2) Å), was im Einklang mit den unterschiedlichen effektiven Ionenradien ( $r_{eff}(\text{Sm}^{3+}) = 0,958 \text{ Å}$  bzw.  $r_{eff}(\text{Er}^{3+}) = 0,890 \text{ Å}$ ) bei Koordinationszahl sechs steht.<sup>[11]</sup> Die gleiche Situation ergibt sich bei den Erbium–Phosphor-Abständen, welche in **7** mit 2,856(1) bis 2,889(1) Å (Er–μ<sub>2</sub>-P) bzw. 2,792(1) bis 2,795(1) Å (Er–μ<sub>4</sub>-P) kürzer sind, als die analogen Sm–P-Abstände in **1** (2,931(2) bis 2,955(2) Å bzw. 2,864(2) bis 2,872(2) Å).

**Tabelle 3-14: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in 7.**

Cl1–Er1	2,876(1)	Cl1–Er2	2,866(1)
Cl1–Er3	2,835(1)	Er1–O1	2,388(3)
Er2–O2	2,395(4)	Er3–O3	2,393(3)
Er1–P1	2,871(1)	Er2–P1	2,856(1)
Er2–P2	2,869(1)	Er3–P2	2,889(1)
Er3–P3	2,887(1)	Er1–P3	2,876(1)
Er1–P4	2,794(1)	Er3–P4	2,795(1)
Er2–P4	2,792(1)		

**Tabelle 3-15: Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in 7.**

O1–Er1–P1	80,89(9)	P4–Er1–P1	85,34(4)
O1–Er1–P3	86,83(8)	P1–Er1–P3	136,15(4)
P4–Er1–P3	85,17(4)	O1–Er1–P4	150,41(9)
O2–Er2–P1	88,66(1)	P4–Er2–P1	85,67(4)
Cl1–Er2–P2	74,05(4)	O2–Er2–P2	86,36(9)
P1–Er2–P2	142,09(4)	P4–Er2–P2	78,31(4)
O2–Er2–P4	146,53(9)	Cl1–Er3–P2	74,21(4)
O3–Er3–P2	86,44(9)	P3–Er3–P2	143,36(3)
P4–Er3–P2	77,93(4)	Cl1–Er3–P3	69,39(4)
O3–Er3–P3	88,99(9)	P4–Er3–P3	84,93(4)
O3–Er3–P4	144,08(7)		

3.5.2. Molekülstruktur von  $[(\text{CpEr})_4(\mu_4\text{-O})\text{Cl}_3(\text{PPh})(\text{P}_2\text{Ph}_2)(\text{P}_4\text{Ph}_4)]$  (**8**)**Schema 3-9:** Darstellung von **8**

Bei der Umsetzung von  $\text{Cl}_2\text{PPh}$  und Kalium mit  $[\text{CpErCl}_2(\text{thf})_3]$  im Verhältnis 1:4:1 und anschließendem Übersichten mit THF und wenig Wasser bilden sich nach etwa zwei Wochen gelbe Plättchen der Zusammensetzung  $[(\text{CpEr})_4(\mu_4\text{-O})\text{Cl}_3(\text{PPh})(\text{P}_2\text{Ph}_2)(\text{P}_4\text{Ph}_4)]$  (**8**). Verbindung **8** kristallisiert in der chiralen, monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  mit zwei Formeleinheiten und sechs THF-Molekülen in der Elementarzelle. Abbildung 3-12 zeigt die Molekülstruktur von **8**, in Abbildung 3-13 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit die Kohlenstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3-16 bzw. Tabelle 3-17 aufgeführt.

Die Struktur ist aus einem Erbiumtetraeder aufgebaut, in dessen Zentrum sich ein Sauerstoffatom befindet und dessen Ecken von  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-Liganden koordiniert sind. Die Grundfläche des Tetraeders wird von den drei Erbiumatomen Er1, Er2 und Er3 gebildet, wobei die drei Chloratome Cl1, Cl2 und Cl3 je zwei der Erbiumatome verbrücken. Die Tetraederfläche, welche von Er1, Er3 und Er4 aufgespannt wird, wird von einem  $\mu_3$ -PPh-Liganden koordiniert. Die Dreiecksfläche Er1–Er2–Er4 wird von einem  $\text{P}_2\text{Ph}_2$ -Liganden koordiniert, wobei das erste  $\mu_2$ -Phosphoratom P2 an Er1 und Er4 koordiniert, wohingegen das zweite Phosphoratom P3 einzig an Er2 bindet. Die letzte Tetraederfläche wird von einer  $\mu_3$ -( $\eta^2$ : $\eta^2$ -( $\text{P}_4\text{Ph}_4$ ))-Kette überdacht, bestehend aus den Phosphoratomen P4, P5, P6 und P7. Hierbei koordiniert das  $\mu_2$ -Phosphoratom die Erbiumatome Er2 und Er4 und am anderen Ende der  $\text{P}_4$ -Kette das  $\mu_2$ -Phosphoratom die Erbiumatome

Er3 und Er4. Die  $P_2Ph_2$ - bzw.  $P_4Ph_4$ -Ketten werden bei der Umsetzung von  $Cl_2PPh$  mit vier Äquivalenten Kalium, wie sie auch in den von *Grützmaier et al.* dargestellten Verbindungen  $[Na_6(P_2Ph_2)_3(tmeda)_n]$  bzw.  $[Na_2(P_4Ph_4)(tmeda)_2]$  vorkommen.<sup>[72]</sup>

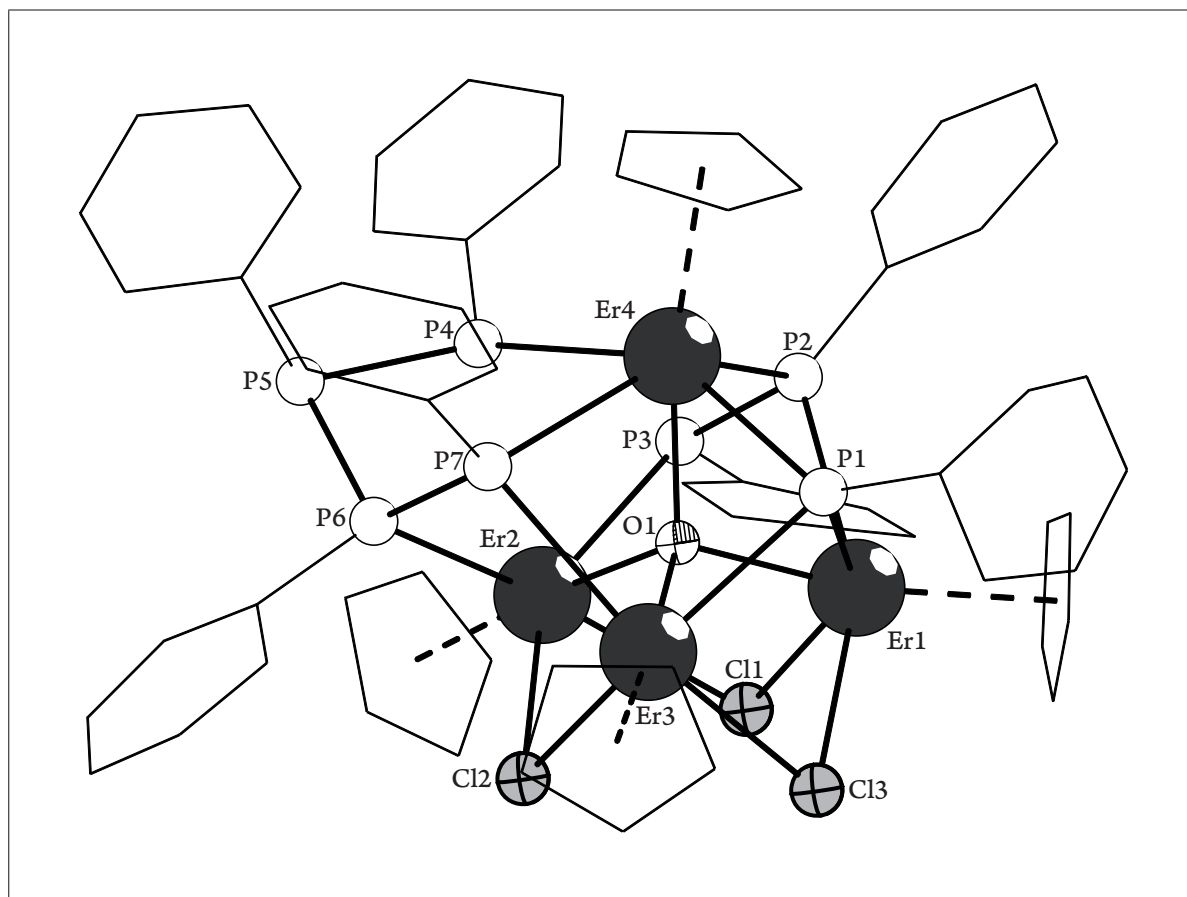
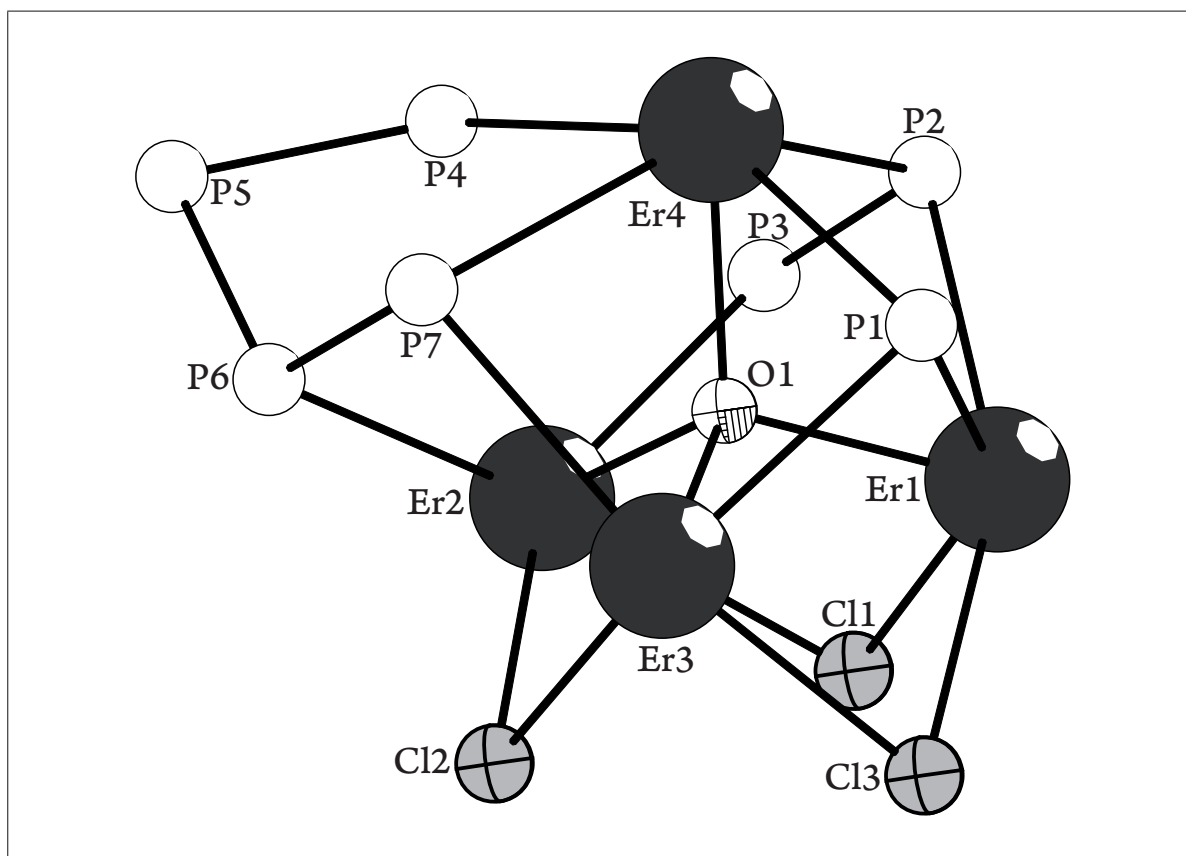


Abbildung 3-12: Molekülstruktur von **8** im Kristall.

Unter der Annahme, dass die Komplexverbindung **8**  $Cp^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $(PPh)^{2-}$ ,  $(P_2Ph_2)^{2-}$ ,  $(P_4Ph_4)^{2-}$ -Liganden enthält, kann für die Erbiumatome in dieser Struktur jeweils die Oxidationsstufe +III angenommen werden. Die Erbiumatome nehmen die für diese Oxidationsstufe typische oktaedrische Koordination ein, welche auf Grund der sterisch anspruchsvollen Cyclopentadienyl- bzw. PhosphinidenLiganden teilweise stark verzerrt ist. Die Erbium- $\mu$ -Phosphor-Abstände von 2,861(9) bis 3,002(8) Å sind etwas

länger als die vergleichbaren Er–P-Abstände in Verbindung **7**. In Verbindung **8** findet man Erbium– $\mu_3$ -Phosphor-Abstände von 2,735(8) bis 2,778(9) Å, welche um etwa 0,04 Å kürzer sind als die analogen Abstände in **7**. Die  $\mu_2$ -Cl–Er-Abstände betragen in **8** 2,734(8) bis 2,831(8) Å, wohingegen in Verbindung **7**  $\mu_2$ -Cl–Er-Abstände von 2,835(1) bis 2,388(3) Å gefunden werden. Diese Bindungsverkürzung kommt einerseits durch die hohe Elektronegativität des Sauerstoffatoms im Innern des Er<sub>4</sub>-Tetraeders zustande, kann andererseits aber auch durch den hohen Raumbedarf der sperrigen Phosphiniden-Liganden auf der gegenüberliegenden Seite der Er1-Er2-Er3-Ebene erklärt werden. Auch diese Komplexverbindung kann als [M<sub>3</sub>X<sub>11</sub>]-Verbindung angesehen werden.



**Abbildung 3-13:** Molekülstruktur von **8** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Kohlenstoffatome nicht dargestellt.



**Tabelle 3-16: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in 8.**

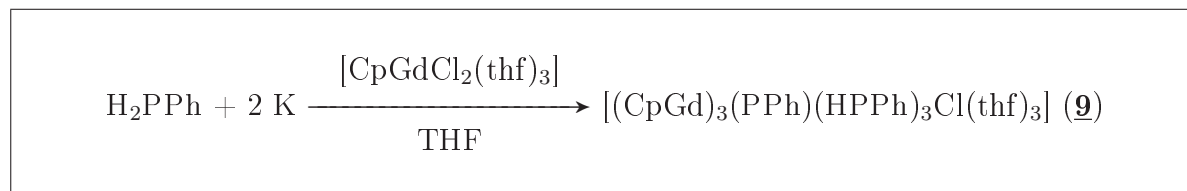
Er1–Cl1	2,734(8)	Er3–Cl3	2,753(7)
Er1–P2	2,886(8)	Er1–Er3	3,490(2)
Er1–P1	2,735(8)	Er1–Cl3	2,758(7)
Er1–Er4	3,626(2)	Er2–O1	2,363(8)
Er2–Er3	3,834(2)	Er2–Cl2	2,815(8)
Er2–P3	2,936(8)	Er2–P3	3,002(8)
Er2–Cl1	2,831(8)	Er2–P4	3,061(9)
Er3–P7	2,861(9)	Er3–P1	2,778(9)
Er3–Er4	3,706(2)	Er3–Cl2	2,735(7)
Er4–P7	2,880(8)	Er4–P4	2,926(8)
Er4–P2	2,866(8)	Er4–P1	2,745(8)
P6–P7	2,130(1)	P6–P5	2,194(1)
P3–P2	2,149(1)	P4–P5	2,179(1)

**Tabelle 3-17: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in 8.**

Er1–Er3–Er4	60,43(4)	Er1–Er4–Er3	56,84(4)
Er3–Er1–Er4	62,74(4)	P2–Er4–Er3	104,76(2)
P2–Er4–P4	82,22(2)	P2–Er4–P7	139,02(2)
P2–Er4–Er1	51,17(2)	P7–Er4–P4	75,10(2)
P7–Er4–Er3	49,57(2)	P7–Er4–Er1	104,55(2)
P7–Er3–Er4	50,01(2)	P7–Er3–Er1	108,44(2)
P4–Er2–Er3	96,78(2)	P4–Er4–Er1	108,04(2)
P6–Er2–Er3	67,26(2)	P1–Er4–P7	88,92(2)
P1–Er4–P4	147,63(3)	P1–Er3–P7	88,65(2)
P1–Er3–Er4	47,47(2)	P1–Er3–Er1	50,17(2)
P1–Er4–Er1	48,44(2)	P1–Er4–P2	92,70(2)

### 3.6. Umsetzungen mit [CpGdCl<sub>2</sub>]

#### 3.6.1. Molekülstruktur von [(CpGd)<sub>3</sub>(PPh)(HPPh)<sub>3</sub>Cl(thf)<sub>3</sub>] (**9**)



Schema 3-10: Darstellung von **9**

[(CpGd)<sub>3</sub>(PPh)(HPPh)<sub>3</sub>Cl(thf)<sub>3</sub>] (**9**) wird bei der Reaktion von [CpGdCl<sub>2</sub>(thf)<sub>3</sub>] mit Kalium und H<sub>2</sub>PPh im Verhältnis 1:2:1 gebildet. Verbindung **9** kristallisiert in der chiralen orthorhombischen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> mit vier Formeleinheiten und drei THF-Molekülen pro Elementarzelle und ist isostrukturell zu den Verbindungen **1** und **7** (vgl. Abbildung 3-1 und Abbildung 3-3). Die Gd–E-Abstände (E = C, O, P, Cl) liegen zwischen den analogen Ln–E-Abständen der Verbindungen **1** und **7** (Ln = Sm, Er). Dies lässt sich durch die unterschiedlichen effektiven Ionenradien erklären, so findet man für die Koordinationszahl sechs für Sm<sup>3+</sup> einen effektiven Ionenradius von 0,958 Å, für Gd<sup>3+</sup> 0,938 Å und für Er<sup>3+</sup> 0,890 Å. In Tabelle 3-18 sind analoge Bindungslängen der Verbindungen **1**, **9** und **7** aufgeführt. In Tabelle 3-19 und Tabelle 3-20 sind ausgewählte Bindungslängen bzw. Bindungswinkel zusammengefasst.

Tabelle 3-18: Vergleich analoger Bindungslängen [Å] der isostrukturellen Verbindungen [(CpLn)<sub>3</sub>(PPh)(HPPh)<sub>3</sub>Cl(THF)<sub>3</sub>] (**1**), (**9**), (**7**).

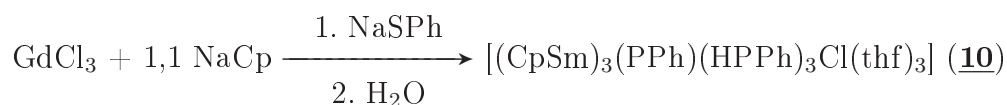
	<b>1</b> (Ln = Sm)	<b>9</b> (Ln = Gd)	<b>7</b> (Ln = Er)
Ln–Cl	2,884(2)–2,921(2)	2,882(5)–2,902(5)	2,835(1)–2,876(1)
Ln–μ <sub>2</sub> -P	2,931(2)–2,955(2)	2,905(6)–2,937(5)	2,856(1)–2,889(1)
Ln–μ <sub>3</sub> -P	2,864(2)–2,872(2)	2,840(6)–2,848(4)	2,792(1)–2,795(1)
Ln–O <sub>THF</sub>	2,470(6)–2,457(6)	2,412(1)–2,456(1)	2,388(3)–2,395(4)

**Tabelle 3-19: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in 9.**

Gd1–P3	2,905(6)	Gd1–Cl1	2,902(5)
Gd1–Gd3	4,063(1)	Gd1–P4	2,847(4)
Gd1–P1	2,906(5)	Gd1–C1	2,691(2)
Gd1–O1	2,412(1)	Gd2–P2	2,933(6)
Gd2–P1	2,933(5)	Gd2–Cl1	2,882(5)
Gd2–P4	2,848(4)	Gd2–O2	2,456(1)
Gd3–O3	2,438(1)	Gd3–P3	2,937(5)
Gd3–P2	2,937(5)	Gd3–P4	2,840(6)
Gd3–Cl1	2,894(4)		

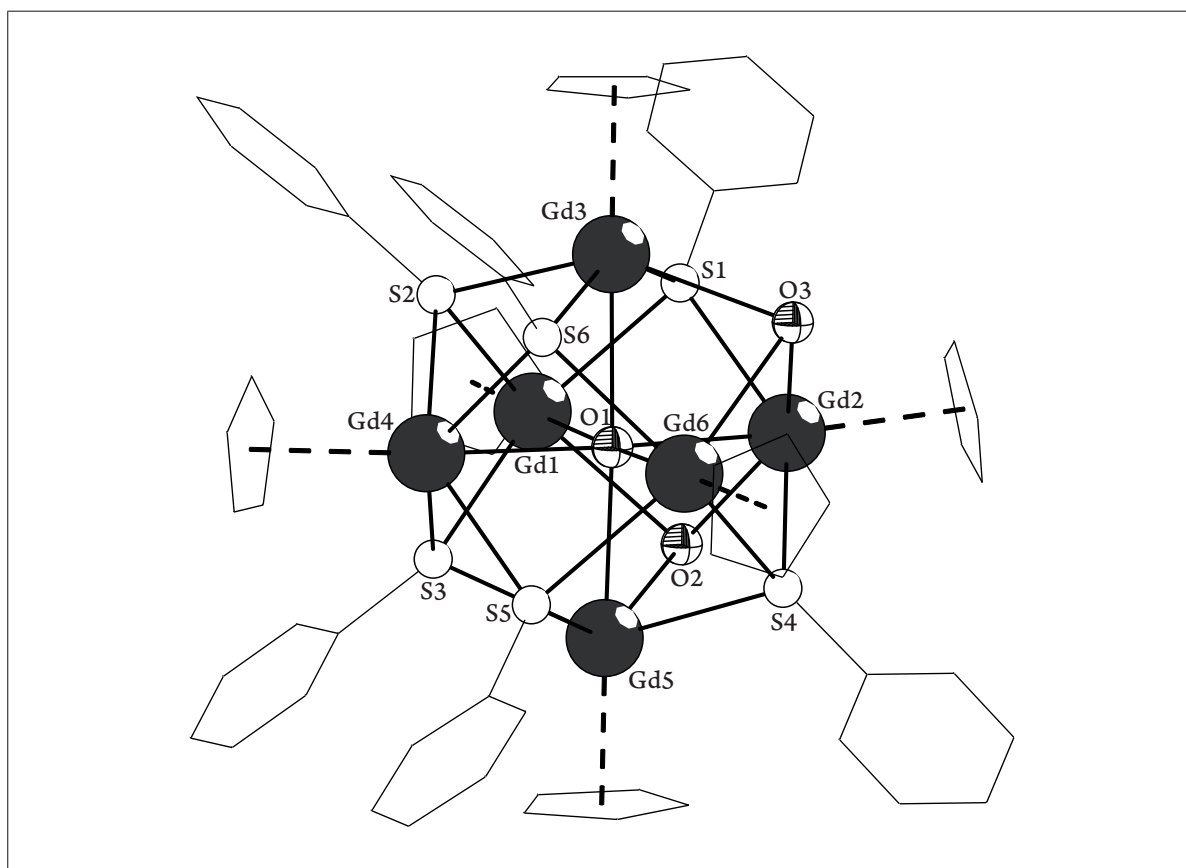
**Tabelle 3-20: Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in 9.**

Cl1–Gd1–Gd3	45,41(8)	P1–Gd1–Gd3	105,01(1)
P3–Gd1–Gd3	46,26(9)	P4–Gd1–P3	85,24(1)
P4–Gd1–Gd3	44,34(1)	O1–Gd1–Gd3	111,21(4)
P4–Gd2–P2	84,10(1)	P1–Gd2–P2	144,12(1)
P4–Gd3–Gd1	44,46(8)	P4–Gd3–P2	84,17(1)
P4–Gd3–P3	84,75(1)	P3–Gd3–Gd1	45,61(1)
O3–Gd3–Gd1	113,93(3)	Cl1–Gd3–Gd1	45,58(9)
P2–Gd3–P3	141,33(1)	P2–Gd3–Gd1	104,94(1)

3.6.2. Molekülstruktur von  $[(\text{CpGd})_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-O})_2(\text{SPh})_6]$  (**10**)**Schema 3-11:** Darstellung von **10**

Bei der Reaktion von  $\text{GdCl}_3$  mit  $\text{NaCp}$  und  $\text{NaSPh}$  im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1,1:1 in THF und späterer Zugabe von Spuren von Wasser erhält man farblose Nadeln der Zusammensetzung  $[(\text{CpGd})_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-O})_2(\text{SPh})_6]$  (**10**). **10** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  mit zwei Formeleinheiten und einem THF-Molekül in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **10** ist in Abbildung 3-14 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3-21 bzw. Tabelle 3-22 zusammengefasst.

Das auffällige Strukturmotiv in Komplexverbindung **10** ist ein nahezu reguläres  $\text{Gd}_6$ -Oktaeder, in dessen Zentrum sich ein Sauerstoffatom befindet. Sechs der acht Oktaederflächen werden jeweils von einem  $\mu_3$ -Schwefelatom eines SPh-Liganden koordiniert. Die beiden verbleibenden Oktaederflächen werden von jeweils einem  $\mu_3$ -Sauerstoffatom überdacht. Verbindungen mit oktaedrischem Lanthanoidgerüst wie in **10** sind in der Literatur bereits mehrfach beschrieben: zum Beispiel wurde über  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Sm}]_6\text{O}_9\text{H}_6$  [73] und die anionischen Spezies  $[\text{Cp}_6\text{Yb}_6\text{Cl}_{13}]^-$  [62] und  $[(\eta^5\text{-}^t\text{BuC}_5\text{H}_4)_6\text{Nd}_6\text{Se}_{13}]^-$  [46] berichtet. Komplexverbindung **10** kann als  $[\text{M}_6\text{X}_8]$ -Typ angesehen werden, wie er zum Beispiel auch in  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_5^i\text{Cl}_6^e]$  beschrieben wird. [74–76] Die Gd–Gd-Abstände sind mit 4,028(5) bis 4,043(6) Å deutlich zu lang, um als Metall–Metall-Wechselwirkung angesehen zu werden.

Abbildung 3-14: Molekülstruktur von **10** im Kristall.Tabelle 3-21: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in **10**.

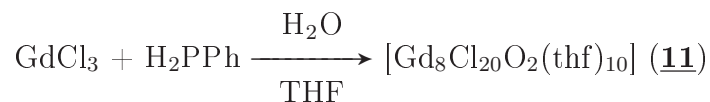
Gd1–Gd2	4,043(6)	Gd1–Gd3	4,028(5)
Gd1–O1	2,860(3)	Gd1–O2	2,922(3)
Gd1–S1	2,899(1)	Gd1–S2	2,995(2)
Gd1–S3	2,884(1)	Gd2–Gd3	3,978(4)
Gd2–O1	2,762(3)	Gd2–O2	2,901(3)
Gd2–O3	2,991(2)	Gd2–S1	2,919(2)
Gd3–O1	2,853(3)	Gd3–S1	2,921(1)
Gd3–S2	2,842(2)		

**Tabelle 3-22: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in 10.**

Gd3–Gd1–Gd2	59,06(8)	O1–Gd1–S2	72,40(7)
O1–Gd1–Gd2	43,02(6)	O1–Gd1–S1	71,74(7)
O1–Gd1–O2	71,45(8)	O1–Gd1–S3	70,83(7)
O1–Gd1–Gd3	45,12(6)	O2–Gd1–S2	143,74(8)
O2–Gd1–Gd2	45,77(6)	O2–Gd1–Gd3	104,17(6)
S1–Gd1–Gd2	46,25(3)	S1–Gd1–S3	142,53(4)
S1–Gd1–O2	82,73(7)	S1–Gd1–Gd3	46,42(2)
S1–Gd1–S2	83,43(5)	S2–Gd1–Gd2	102,93(5)
S2–Gd1–Gd3	44,82(4)	S3–Gd1–Gd3	103,14(3)
S3–Gd1–Gd2	103,15(3)	S3–Gd1–O2	86,15(7)
S3–Gd1–S2	84,97(5)	Gd3–Gd2–Gd1	60,28(9)
O1–Gd2–O3	77,44(8)	O1–Gd2–O2	73,34(8)
O1–Gd2–S1	72,92(7)	O1–Gd2–Gd3	45,85(7)
O1–Gd2–Gd1	45,14(7)	O2–Gd2–Gd1	46,33(6)
O2–Gd2–Gd3	105,97(6)	O2–Gd2–O3	150,62(7)
O2–Gd2–S1	82,95(7)	O3–Gd2–S1	86,83(6)
O3–Gd2–Gd1	109,03(5)	O3–Gd2–Gd3	49,33(5)
S1–Gd2–Gd1	45,83(2)	S1–Gd2–Gd3	47,14(2)
Gd2–Gd3–Gd1	60,67(9)	O1–Gd3–Gd2	43,95(6)
O1–Gd3–S1	71,63(6)	O1–Gd3–Gd1	45,35(7)
S1–Gd3–Gd1	46,05(2)	S1–Gd3–Gd2	47,06(3)
S2–Gd3–S1	85,73(5)	S2–Gd3–Gd2	107,56(4)
S2–Gd3–Gd1	48,04(4)	S2–Gd3–O1	74,95(8)
Gd1–O1–Gd3	89,63(10)	Gd2–O1–Gd1	91,93(8)
Gd2–O1–Gd3	90,32(9)	Gd2–O2–Gd1	88,04(9)
Gd1–S1–Gd2	88,11(4)	Gd1–S1–Gd3	87,65(3)
Gd3–S1–Gd2	85,93(4)	Gd3–S2–Gd1	87,26(6)
Gd1–S3–Gd4	90,34(4)		

### 3.7. Umsetzung mit $\text{GdCl}_3$

#### 3.7.1. Molekülstruktur von $[\text{Gd}_8\text{Cl}_{20}\text{O}_2(\text{thf})_{10}]$ (**11**)



#### Schema 3-12: Darstellung von **11**

Bei der Reaktion von  $\text{GdCl}_3$  und  $\text{H}_2\text{PPh}$  im Verhältnis 1:1 in THF mit Spuren von Wasser bilden sich nach wenigen Tagen farblose Nadeln der Zusammensetzung  $[\text{Gd}_8\text{Cl}_{20}\text{O}_2(\text{thf})_{10}]$  (**11**). Verbindung **11** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  mit zwei Formeleinheiten und zwei THF-Molekülen in der Elementarzelle. Abbildung 3-15 zeigt die Molekülstruktur von **11**, in Abbildung 3-17 ist die Molekülstruktur von **11** ohne Kohlenstoffatome wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3-23 bzw. Tabelle 3-24 zusammengefasst.

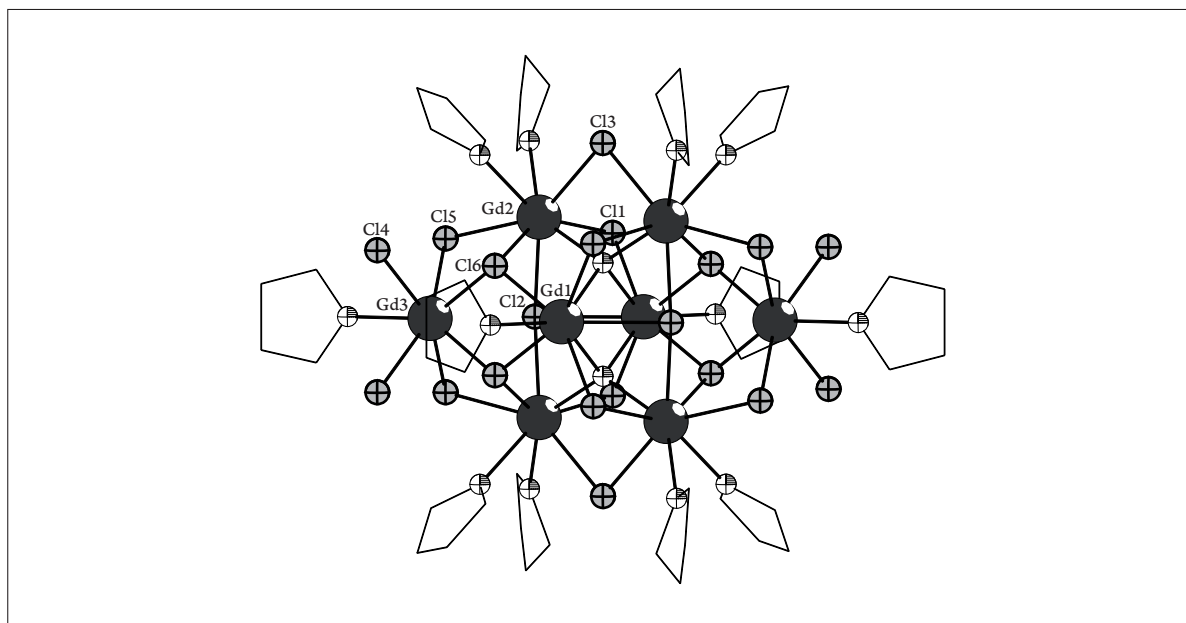
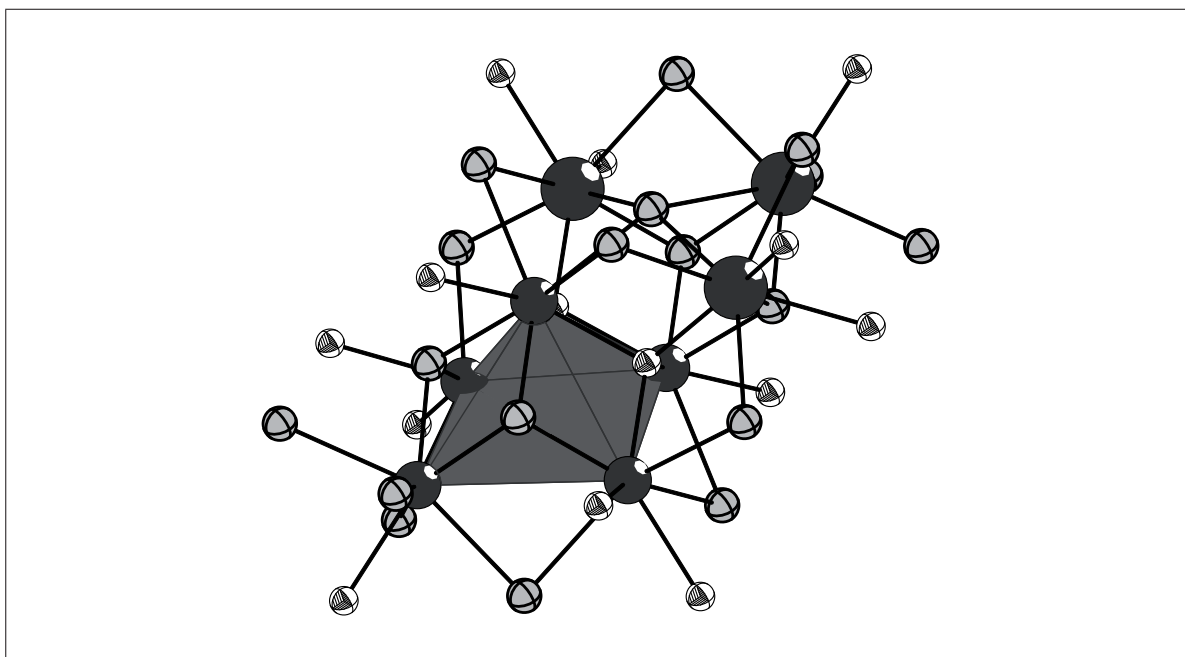


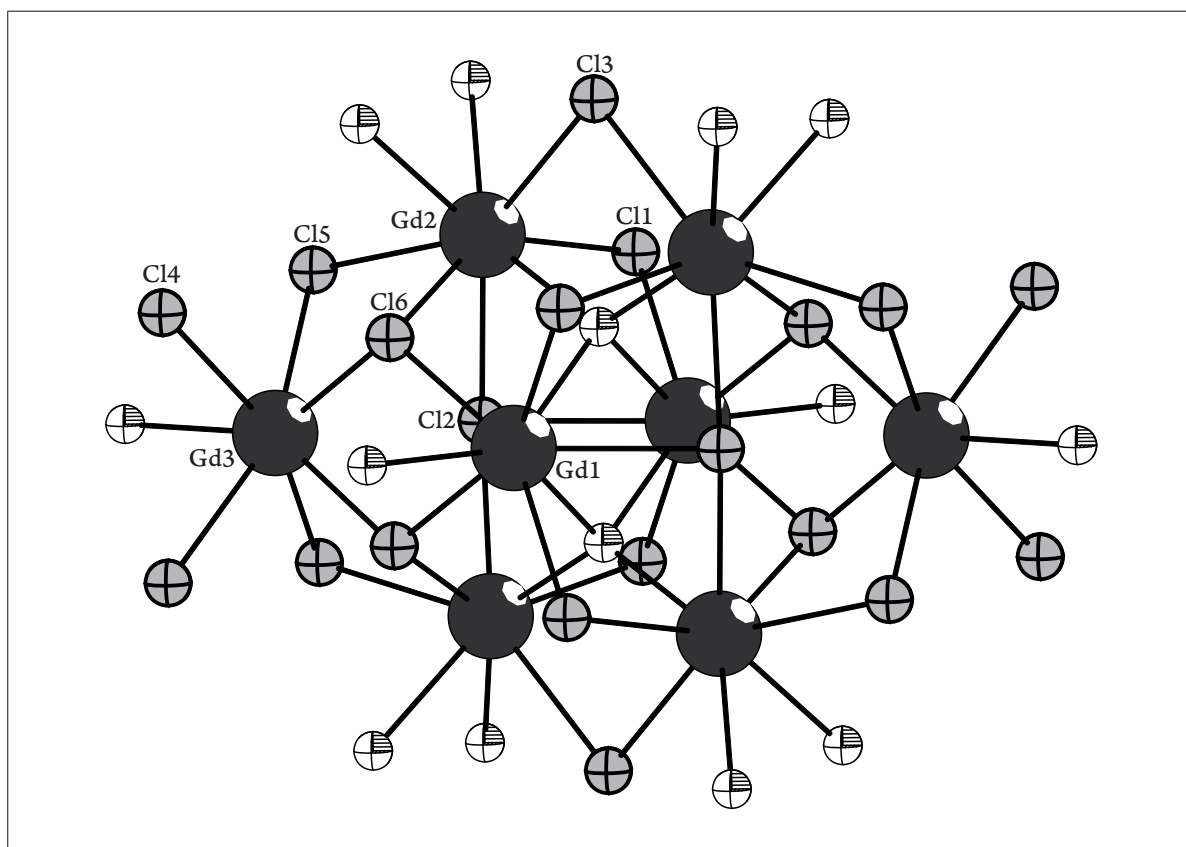
Abbildung 3-15: Molekülstruktur von **11** im Kristall.

Das Grundgerüst von Komplexverbindung **11** besteht aus zwei kantenverknüpften tetragonalen Gd<sub>5</sub>-Pyramiden (vgl. Abbildung 3-16). Die Grundfläche beider Pyramiden werden von jeweils einem  $\mu_4$ -Chloroliganden überdacht, welcher 2,615(5) Å bis 2,906(2) Å von den Gadoliniumatomen entfernt ist. Des Weiteren werden die Kanten der Pyramidenbasis jeweils von einem  $\mu_2$ -Chloroliganden verbrückt. Über den nach außen gewandten Dreiecksflächen der Pyramiden ist jeweils ein  $\mu_3$ -Chloroligand gebunden, wohingegen die nach innen gewandten Dreiecksflächen von zwei  $\mu_4$ -Sauerstoffatomen koordiniert werden. Die beiden tetragonalen Pyramiden werden zusätzlich noch durch zwei  $\mu_2$ -Chloroliganden verbrückt, welche jeweils eine Pyramidenecke mit einer anderen Pyramidenecke verbinden. Diese vier Pyramidenecken werden zusätzlich noch von jeweils zwei THF-Molekülen koordiniert, die beiden Ecken, welche zu beiden Pyramiden gehören, tragen jeweils nur ein THF-Molekül. Die beiden am weitesten entfernten Ecken werden schließlich noch von jeweils einem THF-Molekül und jeweils von zwei terminalen Chloroliganden koordiniert.



**Abbildung 3-16:** Polyederdarstellung von **11**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Kohlenstoffatome nicht dargestellt.





**Abbildung 3-17:** Molekülstruktur von **11** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Kohlenstoffatome der THF-Moleküle nicht dargestellt.

Alternativ lässt sich die Komplexverbindung auch als zwei kantenverknüpfte  $\text{Gd}_4$ -Tetraeder beschreiben, welche noch von zwei weiteren Gadoliniumatomen überdacht werden. Alle Gadoliniumatome in der Komplexverbindung sind achtfach koordiniert und durch Chloroliganden bzw. THF-Moleküle nach außen hin abgeschirmt. Das Grundgerüst der Verbindung wird hauptsächlich durch  $\mu_4$ -Sauerstoffatome und  $\mu_2$ -,  $\mu_3$ - bzw.  $\mu_4$ -Chloroliganden zusammengehalten. Die Abstände der  $\mu_4$ -Sauerstoffatome zu den Gadoliniumatomen liegen mit 2,260(5) bis 2,285(6) Å im erwarteten Bereich und lassen sich gut mit den  $\mu_4$ -O–Er-Abständen in Verbindung **10** vergleichen. Die Gd–O1–Gd-Winkel von 107,47(6) bis 108,41(6)° weichen auch nur wenig vom idealen Tetraederwinkel

ab. Die Abstände der Gadoliniumatome zu den  $\mu_2$ -Chloroliganden sind nur geringfügig kürzer als in der vergleichbaren Verbindung **8**. Den Gadoliniumatomen kann die Oxidationsstufe +III zugeordnet werden, wenn man davon ausgeht, dass in **11**  $\text{Cl}^-$ - und  $\text{O}^{2-}$ -Liganden vorliegen.

**Tabelle 3-23: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in **11**.**

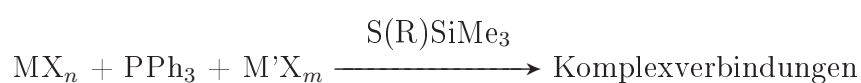
Cl1–Gd2	2,763(4)	Cl2–Gd2	2,615(5)
O1–Gd2	2,260(5)	Cl2–Gd3	2,906(2)
Cl3–Gd2	2,765(3)	Cl6–Gd2	2,315(8)
Gd1–Cl1	2,777(4)	Gd1–Cl2	2,770(2)
Gd1–Cl6	2,380(9)	Gd1–Gd2	3,665(2)
Gd1–O1	2,285(6)	Gd2–Cl1	2,763(4)
Gd2–Cl2	2,615(5)	Gd2–Cl3	2,765(3)
Gd2–Cl6	2,315(8)	Gd2–Gd1	3,686(1)
Gd2–Gd2	3,942(2)	Gd2–Gd3	3,800(1)
Gd2–O1	2,260(5)	Gd3–Cl2	2,906(2)
Gd3–Cl4	2,700(5)	Gd3–Cl5	2,748(5)
Gd3–Cl6	2,409(9)	Gd3–Gd2	3,800(2)
Gd3–O5	2,442(2)	O1–Gd1	2,285(6)

**Tabelle 3-24: Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in **11**.**

Cl6–Gd3–Cl2	63,92(4)	Cl2–Gd1–Cl1	69,62(3)
Cl6–Gd3–O5	144,62(2)	Cl6–Gd1–Cl1	90,24(2)
Cl1–Gd1–Gd2	87,46(1)	Cl6–Gd1–Gd2	91,42(2)
Cl2–Gd1–Gd2	103,33(3)	O1–Gd1–Gd2	93,74(2)
Cl1–Gd1–Gd2	170,35(9)	Cl3–Gd2–Gd1	96,17(6)
Cl2–Gd2–Gd1	48,60(3)	Cl6–Gd2–Gd1	93,81(2)

### 3.8. Synthesekonzept zur Darstellung heterodimetallischer Komplexe von Eisen, Kobalt und Kupfer

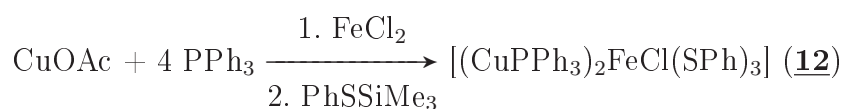
Zur Darstellung heterodimetallischer Komplexe werden Metallchloride bzw. Acetate mit silylierten Schwefelverbindungen  $S(R)SiMe_3$  ( $R = Ph, SiMe_3$ ) (vgl. Schema 3-13). Dabei werden Phosphane eingesetzt, um eine Weiterreaktion zu Übergangsmetallsulfiden zu verhindern und um die bei der bei der Komplexbildung auftretenden Übergangszustände zu stabilisieren. Triebkraft der Bildungen der Metallkomplexe ist hierbei die Bildung von  $SiMe_3Cl$ .



**Schema 3-13:** Synthesekonzept zur Darstellung heterodimetallischer Komplexe ( $M, M' = Fe, Co, Cu$ ;  $X = Cl, OAc$ ;  $R = Ph, SiMe_3$ ;  $n, m = 1, 2, 3$ ).

### 3.9. Umsetzungen mit $FeCl_2$

#### 3.9.1. Molekülstruktur von $[(CuPPh_3)_2FeCl(SPh)_3]$ (**12**)



**Schema 3-14:** Darstellung von **12**

$[(CuPPh_3)_2FeCl(SPh)_3]$  (**12**) wird bei der Reaktion von  $CuOAc$ ,  $FeCl_2$  und  $PPh_3$  im Verhältnis 1:1:4 und anschließender Zugabe von vier Äquivalenten  $PhSSiMe_3$  gebildet. Verbindung **12** kristallisiert nach überschichten der Reaktionslösung mit  $n$ -Hexan in der

monoklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  in Form von hellgelben Kristallen mit vier Formeleinheiten und vier DME-Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **12** ist in Abbildung 3-18 wiedergegeben, ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3-25 bzw. Tabelle 3-26 zusammengefasst.

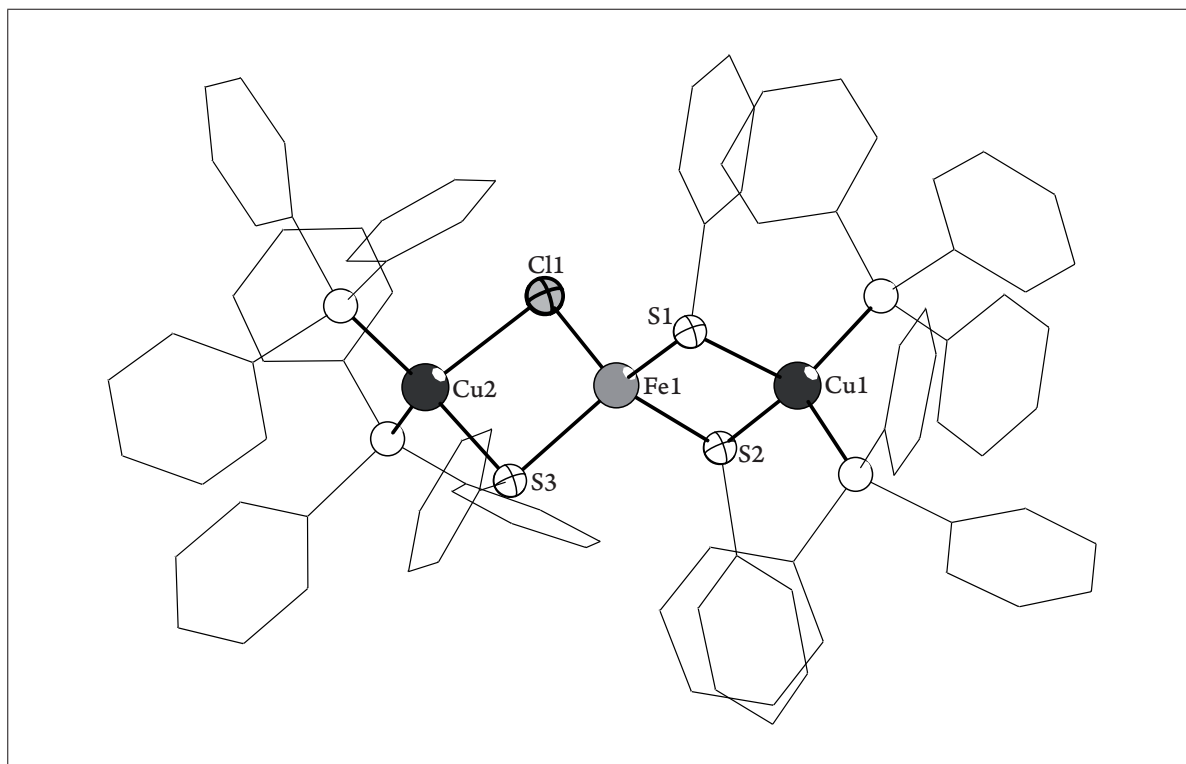


Abbildung 3-18: Molekülstruktur von **12** im Kristall.

Die Komplexverbindung **12** besteht aus einem Eisenatom, welches einerseits über zwei SPh-Liganden mit einem Kupferatom und andererseits über einen weiteren SPh-Liganden und einen Chloroliganden mit einem zweiten Kupferatom verbrückt ist. Die Kupferatome werden weiterhin von jeweils zwei PPh<sub>3</sub>-Molekülen nach außen hin abgeschirmt. Auf Grund der freien Elektronenpaare am Schwefelatom sind die Phenylreste der SPh-Liganden um 57,10° (S1), 57,14° (S2) bzw. 52,87° aus der Fe–S–Cu-Ebene

heraus gekippt. Das Eisenatom liegt mit zwei Schwefelatomen und einem Kupferatom in einer Ebene, wobei die vier Atome ein gestauchtes Quadrat bilden. Das Eisenatom bildet mit einem Chloratom, einem Schwefelatom und einem Kupferatom eine weitere Ebene, welche mit  $88,95^\circ$  nahezu senkrecht zur ersten Ebene ausgerichtet ist. Blickt man entlang der Cu1–Fe1–Cu2-Achse, kann man erkennen, dass die Phosphoratome P1 und P2 in der Ebene, welche von den Atomen Fe1, Cu2, Cl1 und S3 aufgespannt wird, zu liegen kommen. Dementsprechend liegen die Phosphoratome P2 und P3 in der dazu orthogonalen Ebene, welche von den Atomen Fe1, Cu1, S1 und S2 gebildet wird. Auf diese Weise nehmen alle drei Metallatome eine tetraedrisch verzerrte Koordination ein und die  $ML_4$ -Tetraeder sind jeweils kantenverknüpft (vgl. Polyederdarstellung in Abb. 3-19). Das Schweratomgerüst von Verbindung **12** ist isostrukturell zu den Anionen  $[VFe_2Cl_4]^{3-}$ ,  $[VFe_2(SPh)_4]^{3-}$ ,<sup>[77]</sup>  $[NbFe_2Cl_4]^{3-}$ <sup>[78]</sup> und  $[NbFe_2S_4(SPh)_4]^{-}$ <sup>[79]</sup>.

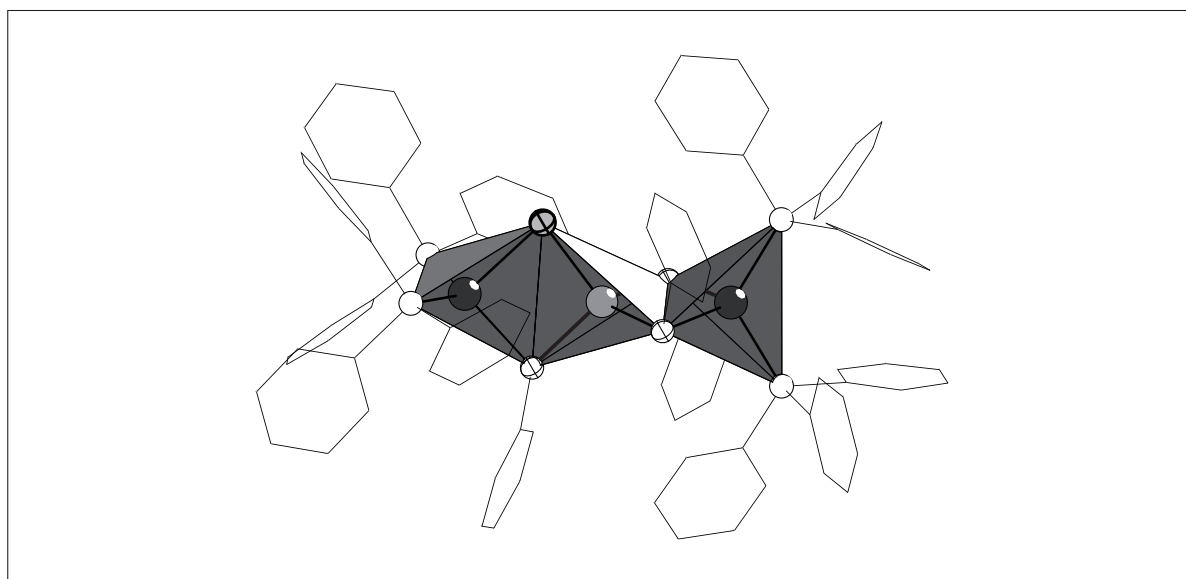


Abbildung 3-19: Polyederdarstellung von **12**.

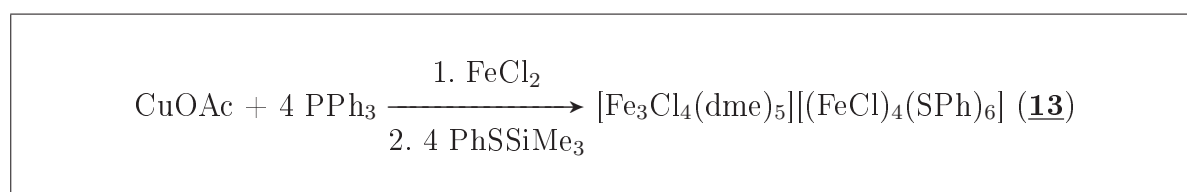
Die Abstände der Metallatome zu den Ligandatomen lassen sich beispielsweise mit der von *Kanatzidis et al.* dargestellten adamantanartigen Verbindung  $[\text{Fe}_3\text{Cu}(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]^{2-}$  vergleichen, in welcher die Kupfer–Schwefel-Abstände 2,334(5) bis 2,356(5) Å betragen. Die Eisen–Schwefel-Abstände in Verbindung **12** sind mit 2,361(4) bis 2,392(4) Å nur geringfügig länger als in  $[\text{Fe}_3\text{Cu}(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]^{2-}$ , was mit den unterschiedlichen organischen Resten an den Schwefelatomen erklärt werden kann. Die tetraedrisch verzerrte Koordination der Metallatome (98,20(5) bis 118,68(6)° an Fe1, 99,95(6) bis 121,11(5)° an Cu1 und 93,22(5) bis 121,86(6)° an Cu2) ist auf den hohen sterischen Anspruch der Phenylreste der SPh- bzw. PPh<sub>3</sub>-Liganden zurückzuführen. Unter der Voraussetzung, dass in Komplexverbindung **12** Cl<sup>-</sup>- und (SPh)<sup>-</sup>-Liganden vorliegen, erhält das Cu<sub>2</sub>Fe-Fragment eine formale Ladung von +4. Dies stimmt mit der Annahme überein, dass Cu<sup>+</sup>- und Fe<sup>2+</sup>-Ionen vorliegen. Der Kupfer–Chlor-Abstand von 2,331(2) Å stimmt mit den Abständen in  $[\text{Nb}_2\text{Cu}_6(\text{S}^n\text{Pr})_{12}\text{Cl}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^{[79]}$  (2,354(5) bis 2,396(3) Å) überein. Die in  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]^{[80]}$  beschriebenen Kupfer–Schwefel-Abstände von 2,214(1) bis 2,337(8) Å liegen im gleichen Bereich wie in Komplexverbindung **12**. Die Eisen–Schwefel-Abstände von 2,3527(2) bis 2,3733(1) Å lassen sich mit den entsprechenden Abständen in  $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SPh})_4]^{2- [78]}$  (2,310(3) bis 2,390(4) Å) vergleichen.

**Tabelle 3-25: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **12**.**

Fe1–S1	2,369(2)	Fe1–S2	2,353(2)
Fe1–S3	2,373(1)	Fe1–Cu1	3,000(2)
Fe1–Cl1	2,331(2)	Cu1–S1	2,400(2)
Cu1–S2	2,406(2)	Cu2–S3	2,361(2)
Cu1–P1	2,278(1)	Cu1–P2	2,279(2)
Cu2–P3	2,284(2)	Cu2–P4	2,274(1)
Cu2–Cl1	2,530(1)		

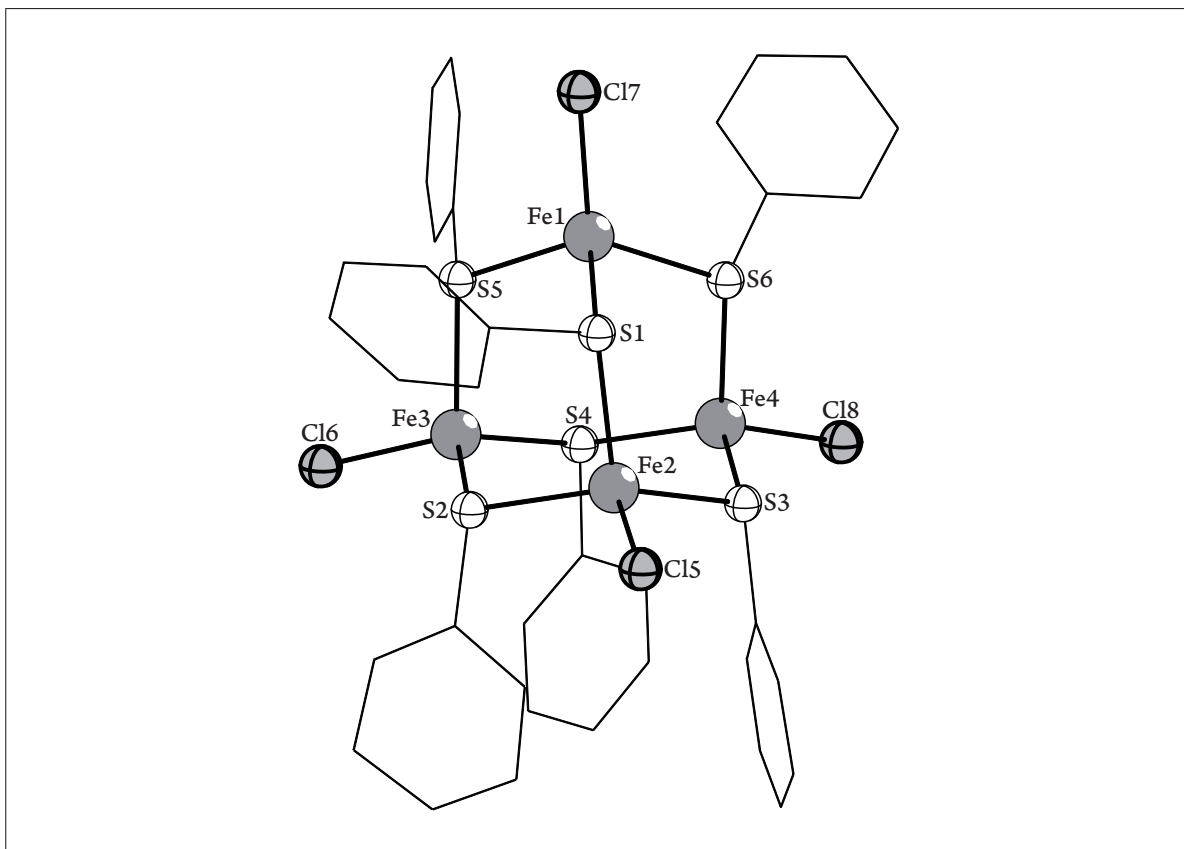
**Tabelle 3-26: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in 12.**

Cl1–Fe1–S1	118,68(6)	Cl1–Fe1–S2	108,08(6)
S1–Fe1–S3	118,65(6)	S1–Fe1–Cu1	51,47(4)
S2–Fe1–S1	103,04(6)	S2–Fe1–Cu1	51,70(4)
S2–Fe1–S3	109,95(5)	Cl1–Fe1–S3	98,20(5)
P1–Cu1–P3	117,98(5)	P1–Cu1–S2	103,73(6)
P1–Cu1–Fe1	120,91(5)	P1–Cu1–S1	118,21(5)
P3–Cu1–S1	99,95(6)	P3–Cu1–S2	115,63(6)
P3–Cu1–Fe1	121,11(5)	S1–Cu1–S2	100,56(6)
S3–Cu2–Cl2	93,22(5)	P3–Cu2–Cl1	102,07(5)
P3–Cu2–S3	111,09(6)	P4–Cu2–Cl1	104,67(5)
P4–Cu2–P3	121,86(6)	P4–Cu2–S3	117,72(6)

**3.9.2. Molekülstruktur von  $[\text{Fe}_3\text{Cl}_4(\text{dme})_5][(\text{FeCl})_4(\text{SPh})_6]$  (13)****Schema 3-15: Darstellung von 13**

Bei der Umsetzung von CuOAc mit PPh<sub>3</sub> und FeCl<sub>2</sub> und darauf folgender Zugabe von PhSSiMe<sub>3</sub> im stöchiometrischen Verhältnis von 1:4:1:4 in einer Mischung aus DME und Toluol bilden sich bei Raumtemperatur nach wenigen Tagen bernsteinfarbene quaderförmige Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Fe}_3\text{Cl}_4(\text{dme})_5][(\text{FeCl})_4(\text{SPh})_6]$  (13).

Verbindung **13** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. In Abbildung 3-20 ist das Anion von Verbindung **13**, in Abbildung 3-21 das Kation von Verbindung **13** dargestellt; in Tabelle 3-27 bzw. 3-28 sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel aufgelistet. Auf Grund starker Fehlorderungen konnten zwei DME-Moleküle nur teilweise verfeinert werden.

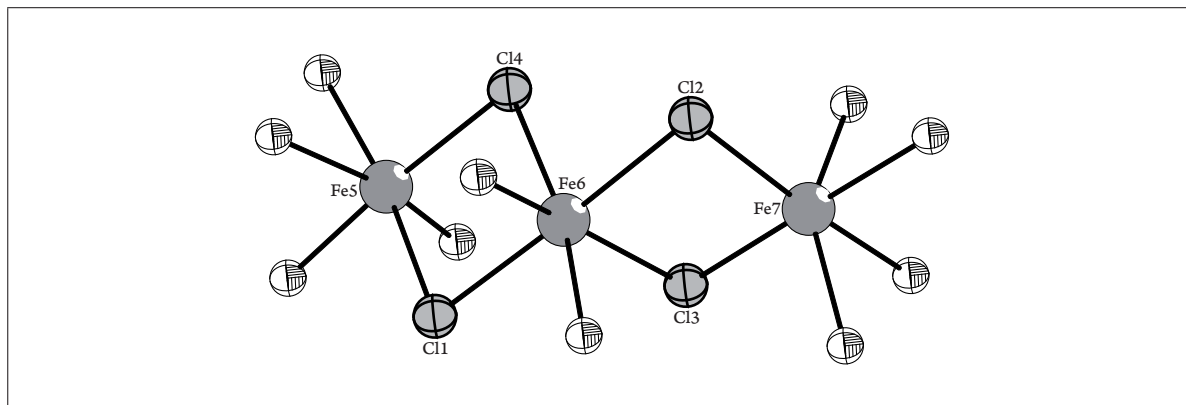


**Abbildung 3-20:** Molekülstruktur des  $[(\text{FeCl})_4(\text{SPh})_6]^{2-}$ -Anions von Verbindung **13** im Kristall.

Geht man davon aus, dass im  $[\text{Fe}_3\text{Cl}_4 \cdot 5\text{DME}]$ -Ion in Verbindung **13**  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen vorliegen, erhält man für das Kation eine Gesamtladung von +2. Es besteht aus drei Eisenatomen, welche untereinander jeweils über zwei Chloratome verbrückt sind. Die terminalen Ei-



senatome sind zusätzlich jeweils von zwei DME-Molekülen koordiniert, das mittlere Eisenatom von einem DME-Molekül. Die Eisenatome nehmen somit allesamt eine verzerrt oktaedrische Koordination ein, wobei die Oktaeder jeweils kantenverknüpft sind.



**Abbildung 3-21:** Molekülstruktur des  $[\text{Fe}_3\text{Cl}_4 \cdot 5\text{DME}]^{2+}$ -Kations von Verbindung **13** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Kohlenstoffatome der DME-Moleküle nicht dargestellt.

Das  $[(\text{FeCl})_4(\text{SPh})_6]^{2-}$ -Anion von Verbindung **13** hat eine adamantanartige Struktur, worin die Eisenatome jeweils tetraedrisch verzerrt angeordnet sind und eine formale Ladung von +2 haben. Die Schwefelatome der SPh-Liganden verbrücken dabei jeweils zwei Eisenatome  $\mu_2$ -artig. An jedes Eisenatom koordiniert schließlich ein terminales Chloratom, wodurch die verzerrt tetraedrische Koordination der Eisenatome vollendet wird. Alle vier  $\text{FeL}_4$ -Tetraeder ( $L = \text{Cl}, \text{S}$ ) sind jeweils untereinander eckenverknüpft (vgl. Polyederdarstellung des Anions in **13** in Abb. 3-22). Mit 2,256(4) bis 2,267(5) Å sind die Abstände von den Eisenatomen zu den terminalen Chloratomen nur wenig kürzer als in  $[\text{Fe}_3\text{Cu}(\text{S}^i\text{Pr})_6\text{Cl}_3]^{2-}$  <sup>[81]</sup> (2,307(5) bis 2,321(4) Å). Die Eisen–Schwefel-Abstände im Anion von Verbindung **13** liegen im gleichen Bereich wie in Verbindung  $[\text{Fe}_4(\text{SPh})_{10}]^{2-}$  <sup>[82]</sup> (2,310(3) bis 2,390(4) Å) und Verbindung **12**. Das Anion von **13** ist auch strukturell ähnlich aufgebaut wie die von *Holm et al.* dargestellte Komplexverbindung  $[\text{Fe}_4(\text{SPh})_{10}]^{2-}$ .

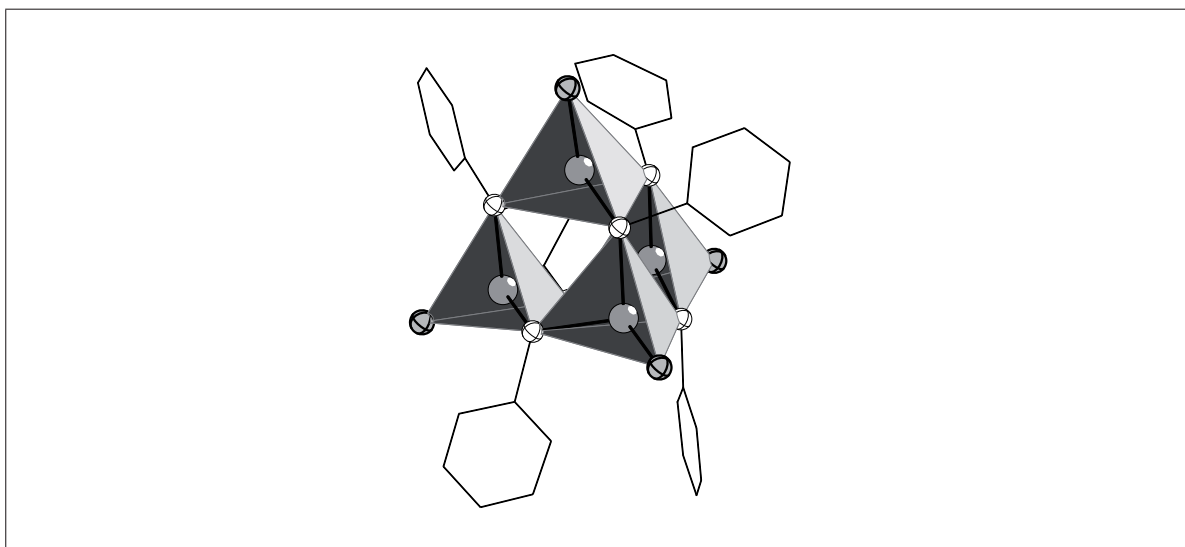


Abbildung 3-22: Polyederdarstellung des Anions in **13** im Kristall.

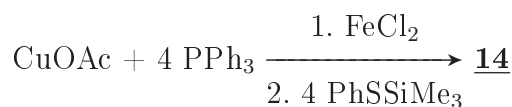
Tabelle 3-27: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in **13**.

Fe1–Cl7	2,267(5)	Fe1–S1	2,366(5)
Fe1–S5	2,345(5)	Fe1–S6	2,344(4)
Fe2–Cl8	2,256(4)	Fe2–S3	2,356(5)
Fe2–S4	2,390(5)	Fe2–S6	2,370(5)
Fe3–Cl6	2,259(5)	Fe3–S2	2,365(5)
Fe3–S4	2,361(4)	Fe3–S5	2,360(5)
Fe4–Cl5	2,259(5)	Fe4–S1	2,371(5)
Fe4–S2	2,362(5)	Fe4–S3	2,362(4)
Fe5–Cl2	2,406(6)	Fe5–Cl4	2,367(7)
Fe6–Cl1	2,451(5)	Fe6–Cl2	2,416(5)
Fe6–Cl3	2,504(5)	Fe6–Cl4	2,473(6)
Fe7–Cl1	2,427(4)	Fe7–Cl3	2,377(6)

**Tabelle 3-28: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in 13.**

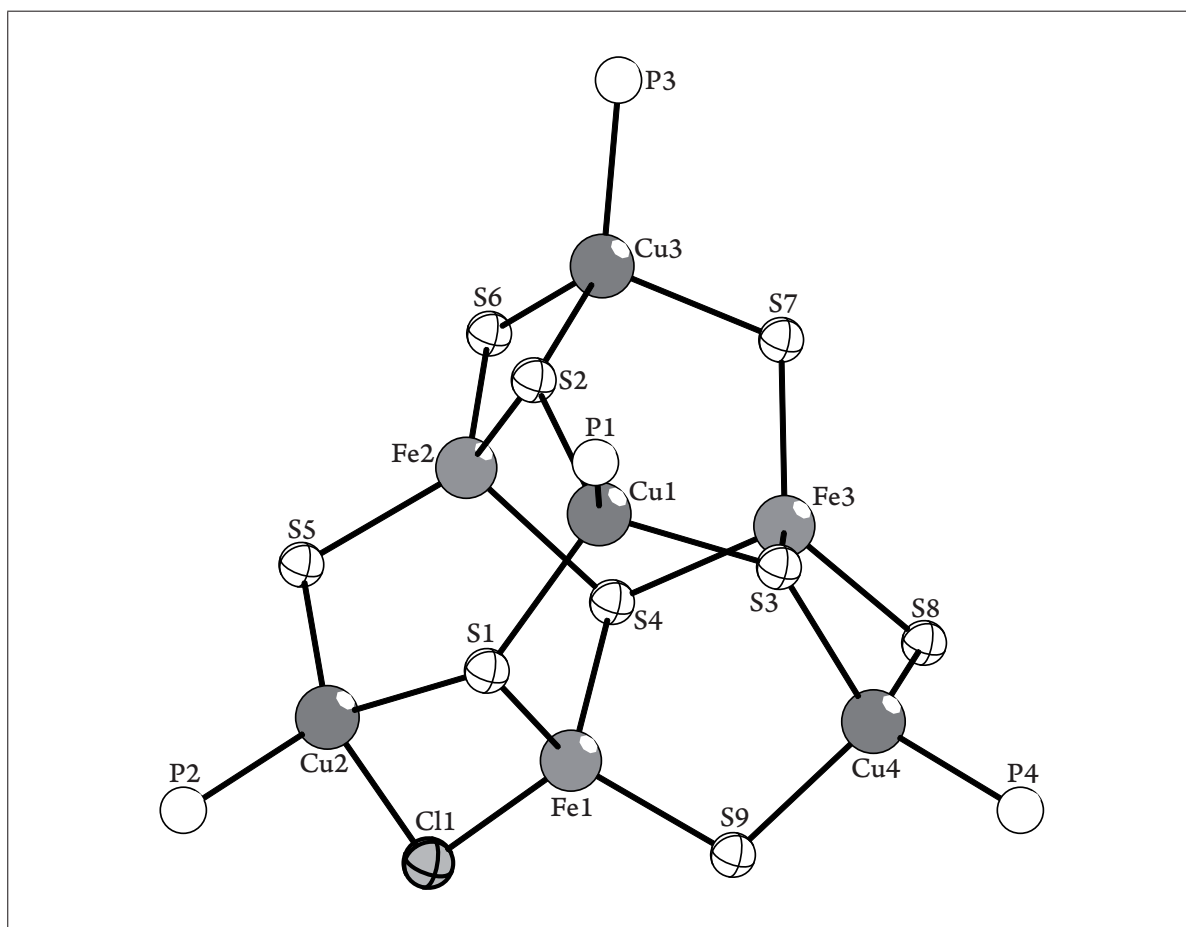
Cl7–Fe1–S1	107,68(2)	Cl7–Fe1–S6	117,18(2)
Cl7–Fe1–S5	110,98(2)	S5–Fe1–S1	105,91(2)
S6–Fe1–S5	114,82(2)	S6–Fe1–S1	98,63(2)
Cl8–Fe2–S6	110,92(2)	Cl8–Fe2–S3	110,73(2)
Cl8–Fe2–S4	112,25(2)	S3–Fe2–S6	93,02(2)
S3–Fe2–S4	117,74(2)	S6–Fe2–S4	110,64(2)
Cl6–Fe3–S2	110,31(2)	Cl6–Fe3–S5	107,85(2)
Cl6–Fe3–S4	113,68(2)	S4–Fe3–S2	118,06(2)
S5–Fe3–S4	101,83(2)	S5–Fe3–S2	103,74(2)
Cl5–Fe4–S2	115,01(2)	Cl5–Fe4–S1	108,86(2)
Cl5–Fe4–S3	107,93(2)	S2–Fe4–S1	97,46(2)
S3–Fe4–S1	108,80(2)	S3–Fe4–S2	117,93(2)
Cl4–Fe5–Cl2	89,10(2)	Cl1–Fe6–Cl4	178,01(2)
Cl1–Fe6–Cl3	86,63(2)	Cl2–Fe6–Cl1	94,70(2)
Cl2–Fe6–Cl4	86,45(2)	Cl2–Fe6–Cl3	97,43(2)
Cl4–Fe6–Cl3	91,62(3)	Cl3–Fe7–Cl1	90,10(2)

## 3.9.3. Molekülstruktur von

Schema 3-16: Darstellung von **14**

Bei der Umsetzung von CuOAc mit PPh<sub>3</sub> und FeCl<sub>2</sub> und darauf folgender Zugabe von PhSSiMe<sub>3</sub> im stöchiometrischen Verhältnis von 1:4:1:4 in DME bilden sich nach Überschichten mit n-Hexan nach etwa zwei Wochen bei Raumtemperatur dunkelrote längliche Kristalle der Zusammensetzung [(CuPPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(SPh)<sub>10</sub>][(CuPPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(SPh)<sub>9</sub>Cl] (**14**). Verbindung **14** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit vier DME-Molekülen und zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Komplexverbindung **14** besteht aus zwei nahezu identischen Molekülen der Zusammensetzung [(CuPPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(SPh)<sub>9</sub>Cl] (**14a**) und [(CuPPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(SPh)<sub>10</sub>] (**14b**). In Abbildung 3-23 bzw. 3-24 ist die Molekülstruktur von Verbindung **14a** bzw. **14b** jeweils ohne Kohlenstoffatome dargestellt, in Tabelle 3-29 bzw. Tabelle 3-30 sind ausgewählte Bindungsabstände bzw. Bindungswinkel zusammengestellt. Auf Grund starker Fehlorderungen konnten zwei der vier DME-Moleküle nur teilweise verfeinert werden.

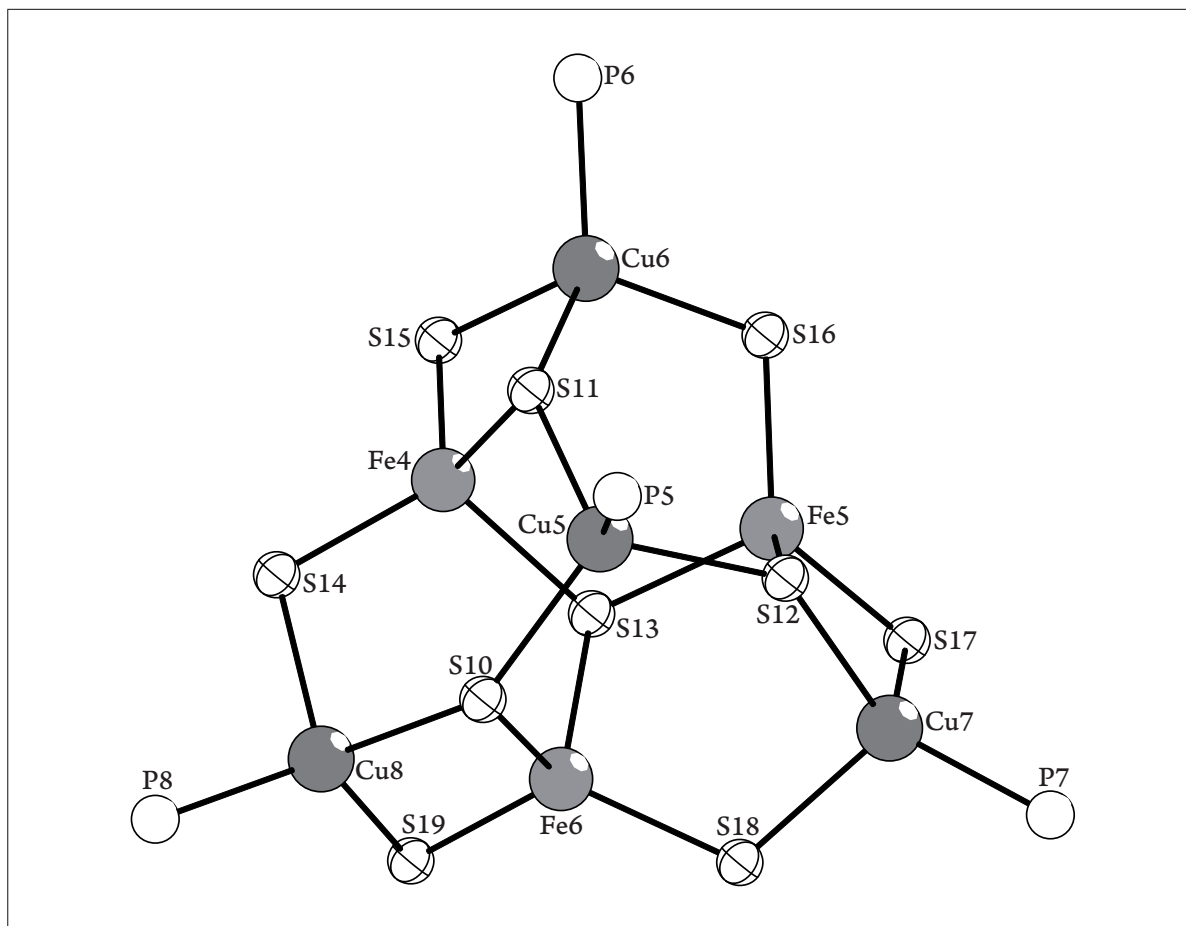
Wenn man in **14** dem Chloro- und den Thiophenyl-Liganden jeweils die Ladung -1 zuordnet, kann den Kupferatomen die Oxidationsstufe +1 und den Eisenatomen +2 zugeordnet werden. Dies steht im Einklang mit den Oxidationsstufen der eingesetzten Metallsalze. Weiter geht aus der Annahme hervor, dass es sich bei **14a** und **14b** jeweils um neutrale Moleküle handelt.



**Abbildung 3-23:** Molekülstruktur von **14a** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

Teilstruktur **14a** ist aus einem fast gleichseitigen  $\text{Fe}_3$ -Dreieck aufgebaut, über dessen Mitte das Schwefelatom eines  $\mu_3$ -SPh-Liganden koordiniert. Das Eisenatom Fe1 ist über ein  $\mu_2$ -Schwefelatom eines SPh-Liganden und über ein Chloratom mit zwei Kupferatomen (Cu2, Cu4) verbunden. Die Eisenatome Fe2 und Fe3 sind jeweils über zwei  $\mu_2$ -Schwefelatome der SPh-Liganden mit den Kupferatomen Cu2, Cu3 und Cu4 verbunden. Somit bilden die Metallatome mit den Schwefelatomen drei kondensierte Sechsringe in Sesselform, die sich jeweils paarweise eine Fe–S-Kante teilen. Über dem zentralen Schwefelatom S4 befindet sich noch ein Kupferatom, welches über drei

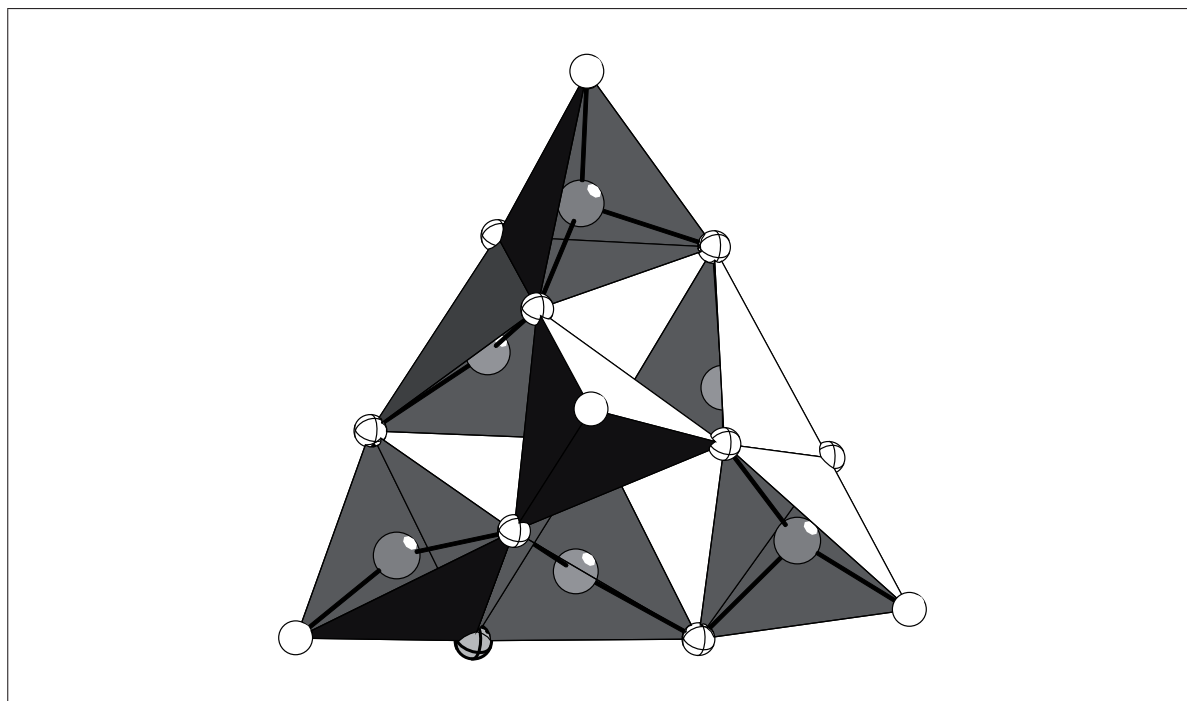
$\mu_3$ -Schwefelatome S1, S2 und S3 mit jeweils einem Kupferatom und einem Eisenatom verbrückt ist. Um die Kupferatome nach außen hin abzuschirmen, koordiniert schließlich an jedes Kupferatom jeweils ein Phosphoratom eines Triphenylphosphan-Liganden.



**Abbildung 3-24:** Molekülstruktur von **14b** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

Wie bereits erwähnt, ist die Teilstruktur **14b** nahezu identisch mit **14a**. In **14b** ist lediglich das in **14a** enthaltene Chloratom Cl1 durch einen SPh-Liganden ausgetauscht. Somit erhält man drei kondensierte Cu-Fe<sub>2</sub>-S<sub>3</sub>-Sechsringe, welche über das gemeinsame

Schwefelatom S13 kantenverknüpft vorliegen. Auch hier koordiniert ein Kupferatom über dem Ringsystem über drei  $\mu_3$ -Schwefelatome S10, S11 und S12 an jeweils ein Eisen- und Kupferatom.



**Abbildung 3-25:** Polyederdarstellung von Verbindung **14a** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Kohlenstoffatome und DME-Moleküle nicht dargestellt.

In **14** sind alle Kupfer- bzw. Eisenatome verzerrt tetraedrisch koordiniert (vgl. Polyederdarstellung von **14a** in Abbildung 3-25). In **14a** werden die Kupferatome Cu1, Cu3 und Cu4 jeweils von drei Schwefelatomen und einem Phosphoratom koordiniert, wohingegen Cu2 von zwei Schwefelatomen, einem Chloratom und einem Phosphoratom koordiniert wird. Das Eisenatom Fe1 ist von drei Schwefelatomen und einem Chloratom umgeben. Im Gegensatz dazu sind die Eisenatome Fe2 und Fe3 jeweils von vier Schwefelatomen umgeben.

In Teilstruktur **14b** ist die Situation durch den Austausch eines Chloroliganden durch eine SPh-Einheit einfacher. Alle Kupferatome sind von jeweils drei Schwefelatomen und einem Phosphoratom umgeben, wohingegen alle Eisenatome von vier Schwefelatomen koordiniert sind. Der Abstand von Cu2 zu Cl1 ist mit 2,545(3) Å nur minimal länger als in **12** (2,530(1) Å), im Gegensatz hierzu ist der Eisen–Chlor-Abstand in **14a** mit 2,277(3) Å deutlich kürzer als in Verbindung **12** (2,331(2) Å). Die Abstände der Kupferatome zu den Schwefelatomen liegen bei 2,307(3) bis 2,473(3) Å. Mit Ausnahme des deutlich längeren Abstandes von 2,555(3) Å zwischen Cu6 und S15 liegen die Kupfer–Schwefel-Abstände im gleichen Bereich wie in Verbindung **12** (2,361(2) bis 2,406(2) Å). Die Eisen–Schwefel-Abstände von 2,298(2) bis 2,414(2) Å lassen sich mit den entsprechenden Abständen in  $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SPh})_4]^{2-}$ <sup>[82]</sup> (2,310(3) bis 2,390(4) Å) Verbindung **12** (2,353(2) bis 2,369(2) Å) vergleichen. Teilstruktur **14b** ist isostrukturell zu  $[(\text{CuPPh}_3)_4\text{Fe}_3(\text{SPh})_{10}]$ <sup>[83]</sup>. Dort sind die Abstände von den Eisen- bzw. Kupferatomen zu den Selenatoatomen mit 2,431(2) bis 2,512(2) Å bzw. 2,456(2) bis 2,569(2) Å erwartungsgemäß länger als in **14**. Jedoch die Kupfer–Phosphor-Abstände sind in  $[(\text{CuPPh}_3)_4\text{Fe}_3(\text{SPh})_{10}]$  mit 2,237(3) bis 2,261(3) Å ebenso lang wie in **14**.



**Tabelle 3-29: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in 14.**

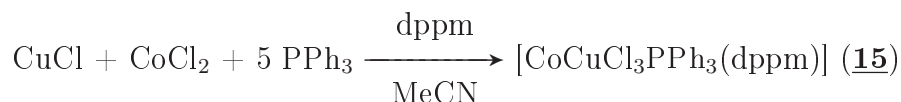
Cu1–P1	2,265(3)	Cu1–S2	2,380(2)
Cu1–S1	2,405(2)	Cu1–S3	2,377(2)
Cu2–P2	2,252(2)	Cu2–S1	2,377(3)
Cu2–Cl1	2,545(3)	Cu2–S5	2,319(2)
Cu3–S2	2,438(2)	Cu3–Fe2	2,940(2)
Cu3–S6	2,369(3)	Cu3–S7	2,345(3)
Cu3–P3	2,263(3)	Cu4–Fe3	2,921(2)
Cu4–S9	2,349(2)	Cu4–S3	2,401(2)
Cu4–P4	2,256(3)	Cu4–S8	2,396(2)
Cu5–S11	2,391(2)	Cu5–S10	2,389(2)
Cu5–S12	2,446(2)	Cu6–Fe4	2,985(2)
Cu6–S11	2,364(3)	Cu6–S16	2,307(3)
Cu6–S15	2,555(3)	Cu7–S18	2,354(3)
Cu7–S17	2,390(3)	Cu7–Fe5	2,923(2)
Cu7–S12	2,455(2)	Cu8–Fe6	2,862(2)
Cu8–S19	2,320(3)	Cu8–S14	2,358(3)
Cu8–S10	2,473(3)	Fe1–S9	2,311(3)
Fe1–S4	2,414(2)	Fe1–Cl1	2,277(3)
Fe1–S1	2,375(3)	Fe2–S6	2,331(2)
Fe2–S5	2,326(3)	Fe2–S4	2,407(3)
Fe2–S2	2,356(3)	Fe3–S8	2,323(2)
Fe3–S4	2,402(3)	Fe3–S7	2,328(2)
Fe3–S3	2,364(2)	Fe4–S15	2,278(3)
Fe4–S11	2,381(3)	Fe4–S14	2,302(3)
Fe4–S13	2,396(2)	Fe5–S12	2,363(3)
Fe5–S13	2,391(3)	Fe5–S16	2,314(3)
Fe5–S17	2,298(2)	Fe6–S18	2,321(3)
Fe6–S10	2,353(3)	Fe6–S13	2,387(3)

**Tabelle 3-30: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in 14.**

S2–Cu1–S1	100,61(9)	S3–Cu1–S2	106,45(9)
S3–Cu1–S1	103,22(8)	S5–Cu2–S1	103,76(9)
S6–Cu3–S2	99,57(9)	S7–Cu3–S6	108,83(1)
S7–Cu3–S2	100,63(9)	S8–Cu4–S3	99,58(8)
S9–Cu4–S3	102,92(8)	S9–Cu4–S8	111,90(1)
S10–Cu5–S11	103,61(9)	S10–Cu5–S12	105,28(9)
S11–Cu5–S12	100,38(8)	S11–Cu6–S15	96,42(9)
S16–Cu6–S15	109,51(1)	S16–Cu6–S11	103,99(9)
S17–Cu7–S12	99,64(8)	S18–Cu7–S12	95,19(9)
S18–Cu7–S17	111,85(1)	S19–Cu8–S10	103,32(1)
S14–Cu8–S10	95,96(9)	S19–Cu8–S14	108,88(1)
S9–Fe1–S1	114,84(1)	S1–Fe1–S4	99,49(8)
S9–Fe1–S4	110,01(9)	S5–Fe2–S6	121,56(1)
S5–Fe2–S2	115,68(1)	S6–Fe2–S4	106,69(1)
S5–Fe2–S4	107,75(1)	S2–Fe2–S4	99,61(1)
S6–Fe2–S2	103,11(1)	S3–Fe3–S4	101,73(8)
S7–Fe3–S4	105,86(9)	S7–Fe3–S3	116,32(9)
S8–Fe3–S4	107,10(9)	S8–Fe3–S7	121,13(9)
S8–Fe3–S3	102,80(8)	S15–Fe4–S11	103,93(1)
S14–Fe4–S13	110,69(1)	S15–Fe4–S14	118,46(1)
S11–Fe4–S13	99,43(9)	S14–Fe4–S11	113,51(1)
S15–Fe4–S13	108,98(1)	S17–Fe5–S12	105,16(9)
S16–Fe5–S13	109,40(1)	S17–Fe5–S16	119,29(1)
S12–Fe5–S13	99,63(9)	S17–Fe5–S13	105,77(1)
S16–Fe5–S12	115,43(1)	S18–Fe6–S13	106,65(1)
S10–Fe6–S13	101,71(9)	S18–Fe6–S19	125,55(1)
S18–Fe6–S10	113,67(1)	S19–Fe6–S10	106,81(1)
S19–Fe6–S13	98,82(1)		

### 3.10. Umsetzungen mit $\text{CoCl}_2$

#### 3.10.1. Molekülstruktur von $[\text{CoCuCl}_3(\text{PPh}_3)(\text{dppm})]$ (**15**)



**Schema 3-17:** Darstellung von **15**

Setzt man  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{PPh}_3$  und  $\text{dppm}$  im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1:5:1 in Acetonitril um, bilden sich bei Raumtemperatur dunkelgrüne Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{CoCuCl}_3\text{PPh}_3(\text{dppm})]$  (**15**), deren Molekülstruktur durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden konnte. Verbindung **15** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abbildung 3-26 zeigt die Molekülstruktur von Verbindung **15**. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3-31 und 3-32 aufgeführt.

**Tabelle 3-31:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in **15**.

Co1–P3	2,247(1)	Co1–P1	2,234(2)
Co1–Cl1	2,457(1)	Co1–Cl2	2,433(2)
Co1–Cu1	2,897(1)	Cu1–P4	2,375(1)
Cu1–Cl2	2,341(1)	Cu1–Cl3	2,263(2)
Cu1–Cl1	2,324(1)	P1–C13	1,826(6)

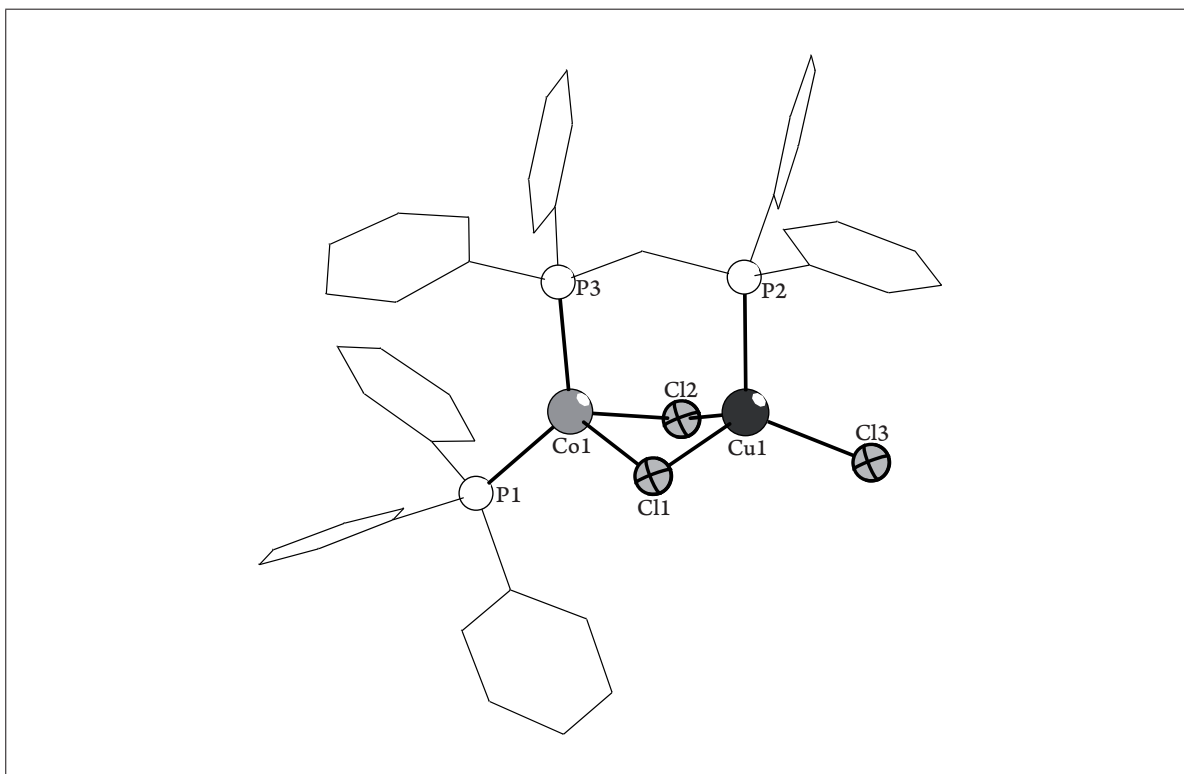


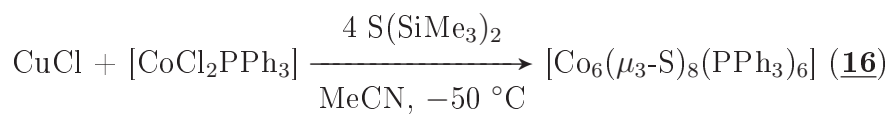
Abbildung 3-26: Molekülstruktur von **15** im Kristall.

Tabelle 3-32: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **15**.

Cl1–Cu1–P4	110,75(6)	Cl1–Cu1–Cl2	101,44(6)
Cl1–Cu1–Co1	55,17(4)	Cl1–Co1–Cu1	49,42(3)
Cl2–Cu1–P4	101,77(5)	Cl2–Cu1–Co1	54,44(4)
Cl2–Co1–Cl1	92,52(5)	Cl2–Co1–Cu1	49,99(3)
Cl3–Cu1–Cl1	111,61(6)	Cl3–Cu1–Cl2	118,69(6)
Cl3–Cu1–P4	111,78(6)	Cl3–Cu1–Co1	156,36(5)
P1–Co1–P3	129,24(5)	P1–Co1–Cl2	114,32(5)
P1–Co1–Cl1	102,30(5)	P1–Co1–Cu1	137,19(4)
P3–Co1–Cu1	93,01(4)	P3–Co1–Cl1	108,72(5)
P3–Co1–Cl2	103,53(5)	P4–Cu1–Co1	91,81(4)

In Verbindung **15** sind ein Kupferatom und ein Kobaltatom über zwei Chloratome und die Phosphoratome eines dppm-Liganden miteinander verknüpft. Mit der Differenz-Fourier-Synthese können das Kupferatom und das Kobaltatom nicht eindeutig zugeordnet werden; auch anhand der Bindungslängen und Bindungswinkel war keine Zuordnung der Metallatome möglich. Da CuCl eingesetzt wurde, wurde das Metallatom, welches das terminale Cl3 trägt, als ein Kupferatom verfeinert. An das Kupferatom koordiniert noch ein Triphenylphosphan-Molekül, an das Kobaltatom ein weiteres Chloratom. Das Kupferatom und das Kobaltatom sind jeweils tetraedrisch koordiniert, die beiden Tetraeder sind hierbei kantenverknüpft. Hierbei liegen die Phosphoratome, das Kupferatom, das Kobaltatom und das Chloratom Cl3 in einer Ebene, die Chloratome Cl1 und Cl2 bilden mit den Metallatomen einen Winkel von 69,25° bzw. 78,23° zu der Ebene.

Die Kupfer–Chlor-Abstände ( $\text{Cu1}-\text{Cl}_{\text{term.}}$  2,263(2) Å;  $\text{Cu1}-\text{Cl}_{\text{verbr.}}$  2,324(1) bis 2,341(1) Å) lassen sich mit den analogen Abständen in  $[\text{NbCu}_5\text{S}_4\text{Cl}_2(\text{dppm})_4]$ <sup>[84]</sup> ( $\text{Cu}-\text{Cl}_{\text{term.}}$  2,276(2) bis 2,301(2) Å) bzw.  $[\text{Nb}_2\text{Cu}_6(\text{S}^n\text{Pr})_{12}\text{Cl}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ <sup>[79]</sup> ( $\text{Cu}-\text{Cl}_{\text{verbr.}}$  2,354(5) bis 2,396(3) Å) vergleichen. Die Abstände der Kobaltatome zu den verbrückenden Chloratomen liegen mit 2,457(1) bis 2,433(2) Å im erwarteten Bereich und sind ebenso lang wie in  $[\text{NbCo}_2\text{Se}_4\text{Cl}_2(\text{dppr})_2]$ <sup>[79]</sup>.

3.10.2. Molekülstruktur von  $[\text{Co}_6(\mu_3\text{-S})_8(\text{PPh}_3)_6]$  (**16**)Schema 3-18: Darstellung von **16**

Löst man CuCl und  $[\text{CoCl}_2\text{PPh}_3]$  zu gleichen Teilen in Acetonitril und gibt bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  (Isopropanol/Trockeneismischung) vier Äquivalente  $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$  hinzu, bilden sich bei Raumtemperatur tief dunkelblaue Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Co}_6(\mu_3\text{-S})_8(\text{PPh}_3)_6]$  (**16**).

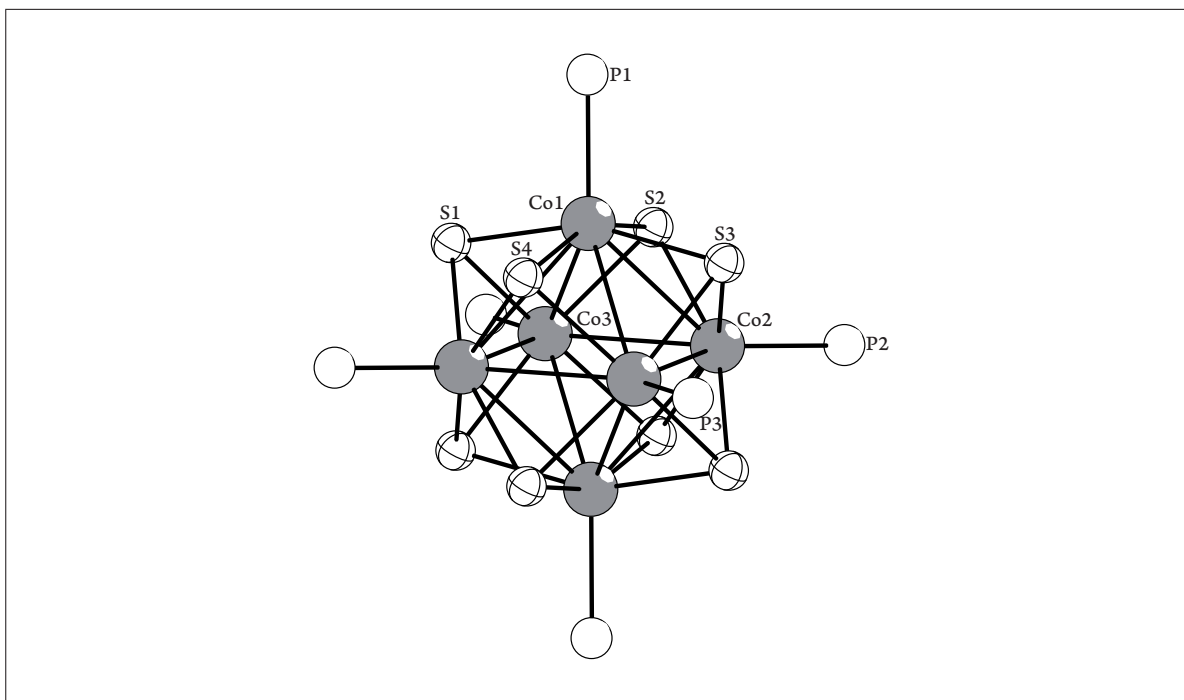


Abbildung 3-27: Molekülstruktur von **16** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

Die Komplexverbindung **16** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. zur besseren Übersichtlichkeit ist in Abbildung 3-27 die Molekülstruktur ohne Kohlenstoffatome dargestellt, Tabelle 3-33 bzw. 3-34 zeigen ausgewählte Bindungslängen bzw. Bindungswinkel.

Das Strukturmotiv von Verbindung **16** besteht aus einem nahezu regulären  $\text{Co}_6$ -Oktaeder, an dessen Ecken jeweils ein Triphenylphosphan-Ligand koordiniert und dessen acht  $\text{Co}_3$ -Flächen würfelförmig von acht  $\mu_3$ -Schwefelatomen überdacht werden. Das Schweratomgerüst von **16** ist in der Literatur mehrfach beschrieben, einzig die organischen Reste an den Phosphan-Liganden bzw. der Syntheseweg bei der Darstellung von **16** variieren.<sup>[85,86]</sup>

**Tabelle 3-33: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **16**.**

Co1–S2	2,076(3)	Co1–P1	2,038(3)
Co1–S3	2,075(3)	Co1–S4	2,083(3)
Co1–S1	2,094(5)	Co2–S2	2,094(3)
Co2–P2	2,026(4)	Co2–S1	2,150(5)
Co2–S3	2,066(3)	Co2–S4	2,082(3)
Co3–P3	2,026(3)	Co3–S1	2,129(5)
Co3–S3	2,072(3)	Co3–S2	2,092(3)
Co3–S4	2,090(3)	Co4–S7	2,072(3)
Co4–S8	2,088(3)	Co4–S6	2,066(3)
Co4–S5	2,128(5)	Co4–P4	2,037(3)
Co5–P5	2,030(4)	Co5–S6	2,063(3)
Co5–S8	2,098(3)	Co5–S7	2,096(3)
Co5–S5	2,087(5)	Co6–S5	2,116(5)
Co6–P6	2,040(3)	Co6–S7	2,091(3)
Co6–S8	2,088(3)	Co6–S6	2,085(3)
Co1–Co3	2,616(2)		

**Tabelle 3-34: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in 16.**

S2-Co2-S1	158,77(2)	S2-Co1-S3	156,90(1)
S2-Co1-S1	87,51(2)	S2-Co3-S1	86,16(2)
S2-Co1-S4	87,85(1)	S3-Co2-S2	88,76(1)
S3-Co3-S4	87,93(1)	S3-Co1-S4	88,02(1)
S3-Co1-S1	88,12(2)	S3-Co2-S4	158,46(1)
S3-Co3-S1	158,86(2)	S3-Co3-S2	88,65(1)
S4-Co3-S2	158,44(1)	S4-Co3-S1	89,40(2)
S4-Co1-S1	158,66(2)	S4-Co2-S2	87,42(1)
S4-Co2-S1	89,06(2)	S5-Co5-S8	87,47(2)
S5-Co5-S7	87,54(2)	S6-Co4-S8	87,80(1)
S6-Co6-S5	88,02(2)	S6-Co5-S7	88,86(1)
S6-Co5-S8	87,63(1)	S6-Co5-S5	157,88(2)
S6-Co4-S7	157,92(1)	S6-Co4-S5	88,19(2)
S6-Co6-S7	88,37(1)	S6-Co6-S8	157,34(1)
S7-Co5-S8	157,66(1)	S7-Co6-S5	157,87(2)
S8-Co6-S7	88,00(1)	S8-Co6-S5	86,98(2)
S8-Co4-S5	157,84(2)		



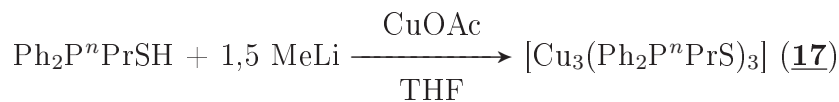
Wie aus Tabelle 3-35 hervorgeht, sind die Bindungsabstände in **16** insgesamt um 0,1 bis 0,2 Å kürzer als in  $[\text{Co}_6(\mu_3\text{-S})_8(\text{PEt}_3)_6]$ .<sup>[86]</sup> Dies ist auf den Einfluss der organischen Reste an den Phosphan-Liganden zurückzuführen. Der  $\text{Co}_6$ -Cluster enthält 98 Valenzelektronen und damit 14 Elektronen mehr, als man nach der 18-Elektronenregel erwarten sollte.<sup>[87,88]</sup> Durch den Einsatz von Phenyl-Gruppen an den Phosphan-Liganden kann ein Teil der Elektronendichte auf das aromatische System verteilt werden, wodurch eine Bindungsverkürzung innerhalb des Clusters resultiert. Die Kobalt–Kobalt-Abstände in **16** sind aber deutlich länger als in  $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$  und  $[\text{Co}_6(\text{CO})_{14}]^{4-}$  (2,46 bis 2,54 Å).<sup>[89,90]</sup> Im Kation von Verbindung  $[\text{Co}_6\text{S}_8(\text{PPhEt}_2)_6][\text{Co}(\text{PPhEt}_2)\text{Cl}_3]$ <sup>[91]</sup> finden sich Kobalt–Kobalt-Abstände, welche mit 2,750(2) bis 2,7889(2) Å nur wenig länger sind als die analogen Abstände in Verbindung **16**.

**Tabelle 3-35: Vergleich analoger Bindungslängen [Å] in **16** und  $[\text{Co}_6(\mu_3\text{-S})_8(\text{PEt}_3)_6]$ .**

	<b>16</b>	$[\text{Co}_6(\mu_3\text{-S})_8(\text{PEt}_3)_6]$
Co–Co	2,616(2)–2,642(3)	2,814(2)–2,818(2)
Co–S	2,063(3)–2,150(5)	2,222(2)–2,243(3)
Co–P	2,026(3)–2,040(3)	2,135(3)–2,139(2)

### 3.11. Umsetzung mit CuCl

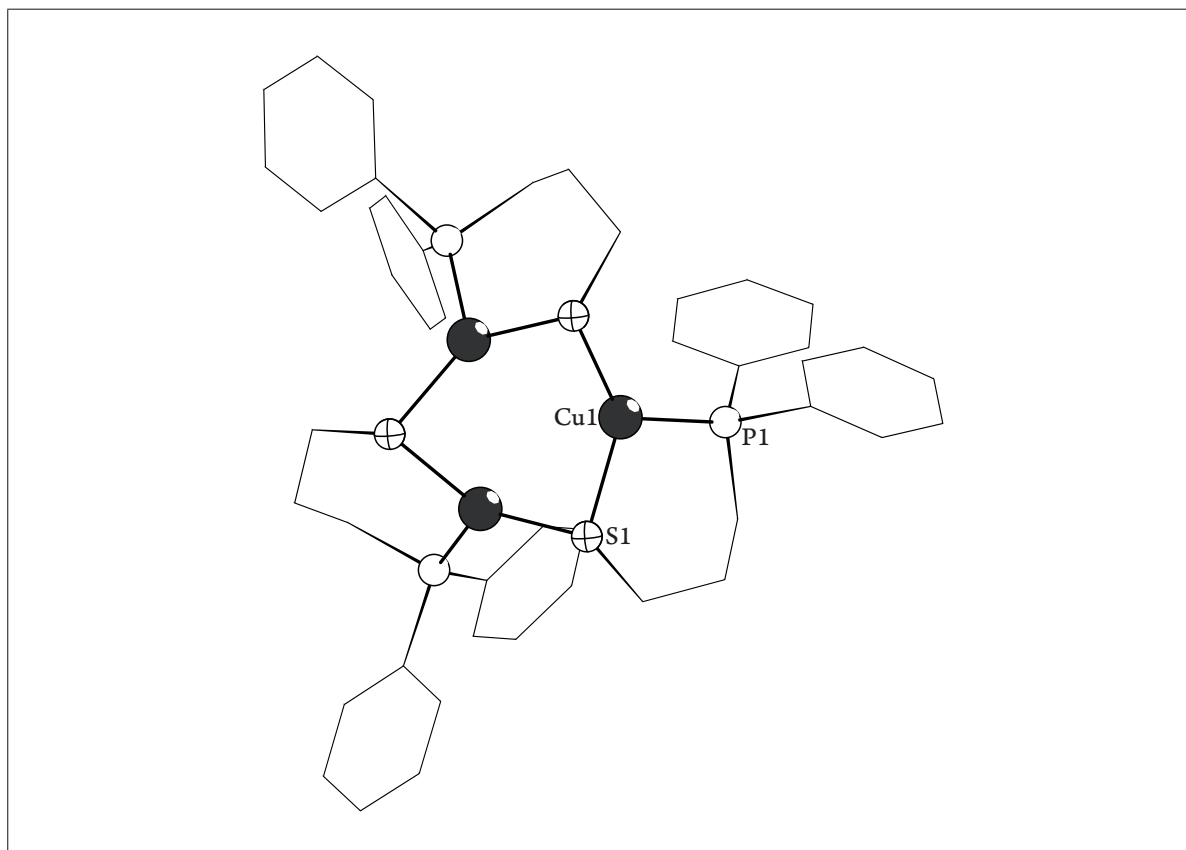
#### 3.11.1. Molekülstruktur von $[\text{Cu}_3(\text{Ph}_2\text{P}^n\text{PrS})_3]$ (**17**)



Schema 3-18: Darstellung von **17**

Verbindung  $[\text{Cu}_3\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{P}^n\text{PrS})_3]$  (**17**) wird bei der Umsetzung von CuOAc,  $\text{Ph}_2\text{P}^n\text{PrSH}$  und MeLi im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1:1,5 in THF gebildet. Verbindung **17** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}$  mit sechs Formeleinheiten in der Elementarzelle. In Abbildung 3-28 ist die Molekülstruktur von Verbindung **17** dargestellt, in Tabelle 3-36 bzw. Tabelle 3-37 sind ausgewählte Bindungslängen bzw. Bindungswinkel zusammengestellt.

Verbindung **17** ist aus einem sechsgliedrigen  $\text{Cu}_3\text{S}_3$ -Ring aufgebaut. Dabei sind die drei Kupferatome in einem gleichseitigen Dreieck angeordnet. Die Seiten des  $\text{Cu}_3$ -Dreiecks werden von drei  $\mu_2$ -Schwefelatomen verbrückt und die Kupferatome zusätzlich noch von einem Phosphoratom koordiniert. Schließlich ist das Schwefelatom noch über eine Propylen-Brücke mit dem Phosphoratom verbrückt. Unter der Annahme, dass in **17** drei  $\text{Ph}_2\text{P}^n\text{PrS}^-$ -Einheiten vorliegen, kann man den Kupferatomen jeweils die Oxidationsstufe +I zuordnen.

Abbildung 3-28: Molekülstruktur von **17** im Kristall.Tabelle 3-36: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **17**.

Cu1–S1	2,239(7)	Cu1–P1	2,230(7)
P1–C7	1,825(3)	P1–C1	1,831(3)
P1–C13	1,834(3)	S1–C15	1,847(3)

Tabelle 3-37: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **17**.

S1–Cu1–P1	126,38(3)	S1–Cu1–S1	124,16(3)
C7–P1–C13	104,44(1)	C1–P1–C13	101,52(1)
Cu1–S1–Cu1	85,29(3)	C7–P1–C1	105,20(1)

Der Kupfer–Schwefel-Abstand von 2,239(7) Å ist deutlich kürzer als in **12** (2,361(2) bis 2,406(2) Å) und **14** (2,307(3) bis 2,555(4) Å). Der Abstand der Kupferatome zum Phosphoratom beträgt in **17** 2,230(7) Å und ist somit nur wenig kürzer als in Verbindung **12** (2,274(1) bis 2,284(2) Å). In Verbindung [Cu<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>P<sup>n</sup>PrS)<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>P<sup>n</sup>PrSH)<sub>2</sub>] findet man Cu–S-Abstände von 2,366(2) bis 2,371(1) Å, Cu–P-Abstände von 2,258(1) bis 2,254(3) Å,<sup>[92]</sup> welche nur wenig länger sind als in Verbindung **17**. Die Kupferatome sind verzerrt trigonal planar koordiniert, sie ragen um 0,154 Å aus der S–P–S-Ebene heraus. Die Winkel, die das Kupferatom mit jeweils zwei Liganden bildet, liegen mit 124,16(3) bis 126,38(3)° über dem erwarteten Idealwert von 120° für trigonal planare Koordination.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1. Allgemeines

#### 4.1.1. Arbeitstechnik

Alle Arbeitsvorgänge wurden mittels Schlenktechnik an einer Hochvakuumapparatur ( $p = 10^{-3}$  torr) in heiß zusammengesetzten Glasapparaturen durchgeführt. Der verwendete Stickstoff wurde durch Überleiten über Diphosphorpentoxid auf Bimsstein sowie durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Die Lagerung und Einwaage eines Teiles der oxidations- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen sowie die Probenvorbereitung für spektroskopische Untersuchungen erfolgte unter Argonatmosphäre in einem Handschuhkasten der Firma BRAUN (Typ MB-150B-G-I).

#### 4.1.2. Lösungsmittel

Zur Absolutierung wurden die Lösungsmittel von Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren befreit und unter Stickstoff gelagert. THF, 1,2-Dimethoxyethan und Toluol wurden über Natriumdraht und Benzophenon bis zur Violettfärbung getrocknet (Ketyltrocknung) und anschließend destilliert.  $n$ Pentan und  $n$ Hexan wurden über  $\text{LiAlH}_4$  getrocknet und darauf folgend destilliert. Acetonitril wurde über  $\text{CaH}_2$  bzw. Diphosphorpentoxid getrocknet und anschließend destilliert.

#### 4.1.3. Spektroskopische Untersuchungen und Elementaranalyse

Die Infrarotspektren wurden mit einem Gitterspektrometer des Typs IFS 28 der Firma BRUKER als KBr-Pressling aufgenommen. Bei den Angaben werden folgende Zuordnungen getroffen:

sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w), breit (br).

Die Elementaranalysen (C, H, N) wurden durch Verbrennungsanalyse mit dem Gerät ELEMENTAR VARIO EL der Firma PERKIN ELMER bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

Die Kernresonanzspektren (NMR-Spektren) wurden auf Geräten AMX 300, AV 400 und AV 600 der Firma BRUKER aufgenommen. Die angegebenen chemischen Verschiebungen in ppm beziehen sich auf die  $\delta$ -Skala und werden auf Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) kalibriert angegeben. Alle aufgeführten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind  $^1\text{H}$ -Breitband entkoppelt.

## 4.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Es standen folgende Elemente und Ausgangssubstanzen zur Verfügung:  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $[\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ , Cyclopentadien (Dimer), dppm,  $\text{ErCl}_3$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{GdCl}_3$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{MeLi}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{PhPCl}_2$ ,  $\text{PhPH}_2$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PhSH}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SOCl}_2$ .

### 4.2.1. Reinigung von $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>[93]</sup>

Zur Entfernung des Kristallwassers in  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  werden 22,0 g (58,33 mmol) des Salzes in einen 250mL-Zweihalsrundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und Tropftrichter eingewogen. Anschließend werden unter Schutzgasatmosphäre langsam 40 mL (450 mmol)  $\text{SOCl}_2$  unter starkem Rühren zugetropft und 20 Stunden bei 80 °C gekocht. Als Druckausgleich dient ein mit Silikonöl gefülltes Rückschlagventil. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird das überschüssige  $\text{SOCl}_2$  im Vakuum entfernt und das Salz sechs Stunden bei 150 °C im Hochvakuum von letzten  $\text{SOCl}_2$ -Rückständen befreit.

Ausbeute 14,7 g (57,2 mmol; 98,1 %)

#### 4.2.2. Cracken von Dicyclopentadien<sup>[94]</sup>

In einem 1L-Dreihalsrundkolben mit Vigreuxkolonne und Rückflusskühler werden 250 mL (245 g; 1,85 mol) Dicyclopentadien und eine katalytische Menge Eisenpulver mehrere Stunden bei 140 °C unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Monocyclopentadien (Sdp. 42 °C) in eine auf –30 °C gekühlte Vorlage (Ethanol/Trockeneis-Kältebad) destilliert und das farblose Destillat im Kühlschrank bei –20 °C gelagert oder *in situ* weiterverarbeitet.

Ausbeute: 238 g (298 mL; 3,61 mol; 97,3 %)

#### 4.2.3. Darstellung von NaCp<sup>[94]</sup>

Zu einer Suspension von 48 g (2,00 mol) NaH in 1 L THF unter Schutzgasatmosphäre werden unter starkem Rühren und Ethanol/Trockeneis-Kühlung über einen Zeitraum von 80 Minuten 172 mL (139 g; 2,11 mol) frisch gecracktes Cyclopentadien zugetropft. Unter starker Wasserstoffentwicklung fällt das Produkt als weißes Pulver aus. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das weiße Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 184 g (2,08 mol; 98,9 %)

<sup>1</sup>H-NMR (400,1 MHz, 25 °C, *d*<sub>8</sub>-THF):  $\delta = 5,60$  (s, 5H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100,6 MHz, 25 °C, *d*<sub>8</sub>-THF):  $\delta = 103,3$  ppm.

**Elementaranalyse**(%) ber. (gef.) für C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Na (88,08 g/mol):

C 68,18 (67,92), H 5,72 (5,66).

#### 4.2.4. Darstellung von [CpSmCl<sub>2</sub>·3THF]<sup>[95]</sup>

2,18 g (24,8 mmol) Natriumcyclopentadien in 50 mL THF werden unter Schutzgasatmosphäre über einen Tropftrichter langsam zu einer Suspension von 5,82 g (22,7 mmol) Samariumtrichlorid in 200 mL THF gegeben. Die entstandene gelbe Suspension wird

über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dreimal mit THF extrahiert. Das Rohprodukt wird aus einer 1:1 Mischung THF/<sup>n</sup>Pentan kristallisiert und nachfolgend im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 7,66 g (15,42 mmol; 68,2 %)

#### 4.2.5. Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}^n\text{PrSH}$ [96,97]

In einen 250mL-Rundkolben werden 32 mL einer 1,67 molaren MeLi-Lösung zu einer Lösung von 10 g (53,7 mmol)  $\text{PPh}_2\text{H}$  in 50 mL THF langsam zugetropft. Über einen Tropftrichter werden innerhalb einer halben Stunde 5,68 g (5 mL; 51,3 mmol)  $\text{Cl}^n\text{PrSH}$  zugetropft. Dabei entfärbt sich die orangefarbene Lösung. Das Reaktionsgemisch wird für zwölf Stunden unter Rückfluss gekocht und anschließend zweimal mit 15 mL entgastem, entmineralisiertem Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und das Lösungsmittel mit Hilfe einer Kühlfalle unter vermindertem Druck abkondensiert. Das Produkt wird als farblose Flüssigkeit durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck gereinigt (Sdp. 165–170 °C/0,1 Torr).

Ausbeute: 6,56 g (25,0 mmol; 48%)

$^1\text{H-NMR}$  (400,1 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1,1$  (t, 1H von SH), 1,5 (m), 1,9 (m, 2H von  $\text{CH}_2$ ), 2,2 (m, 2H von  $\text{CH}_2$ ), 7,0 (m, 2H von  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,4 (m, 3H von  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (400,1 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -15,9$  ppm.

#### 4.2.6. Darstellung von $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ [98]

In einem 2L-Rundkolben mit aufgesetztem KPG-Rührer werden 12,0 g (0,5 mol) frisch geschnittenes Natrium vorgelegt. Anschließend werden etwa 800 mL Ammoniak einkondensiert und zu der violetten Lösung bei -45 °C portionsweise 7,7 g (0,2 mol) Schwefel zugegeben. Nach beendeter Zugabe lässt man den Ammoniak abdampfen,



suspendiert den Feststoff in 80 mL THF und tropft langsam 60,0 g (67 mL; 0,5 mol)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  zu. Nach vier Stunden kochen wird der Niederschlag über ein G3-Glasfilter abfiltriert und zweimal mit je 50 mL THF extrahiert. Schließlich werden die vereinigten etherischen Phasen im Vakuum destilliert (Sdp. 67–69 °C/15 Torr).

Ausbeute: 43,1 g (0,152 mol; 64,0%)

$^1\text{H-NMR}$  (400,1 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0,29$  (s, 5H) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$  (49,7 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -15,64$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ) ppm.

#### 4.2.7. Darstellung von $\text{PhSSiMe}_3$

14,8 mL (16,02 g; 0,145 mol) Thiophenol werden in einem 250mL-Rundkolben auf 0 °C abgekühlt. Unter Rühren tropft man 100 mL einer 1,6-molaren Lösung von  $n$ -Butyllithium in  $n$ -Hexan innerhalb von zwei Stunden zu. Unter Gasentwicklung bildet sich ein weißer Niederschlag. Nach beendeter Reaktion gibt man 25 mL Diethylether hinzu und tropft bei Raumtemperatur innerhalb von zehn Minuten 12,7 mL (10,86 g; 0,1 mol)  $\text{SiMe}_3\text{Cl}$  in 35 mL Diethylether hinzu. Anschließend erhitzt man vier Stunden unter Rückfluss, trennt den entstandenen Niederschlag ab und wäscht ihn dreimal mit jeweils 15 mL Diethylether. Das Rohprodukt wird durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt (Sdp. 80–83 °C/10 Torr).

Ausbeute: 14,0 g (14,0 mL; 0,08 mol; 76%)

$^1\text{H-NMR}$  (400,1 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0,18$  (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 6,95–7,03 (m, 3H von  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,43–7,44 (d, 2H von  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$  (49,7 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -15,64$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ) ppm.

#### 4.2.8. Darstellung von NaSPh

In einem 250mL-Rundkolben werden 60 mL (55,1 g; 0,5 mol) Thiophenol in 50 mL Diethylether vorgelegt, 11 g (0,48 mol) frisch geschnittenes Natrium zugegeben und mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Gasentwicklung beendet und das Natrium vollständig abreagiert ist, wird der weiße Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit 30 mL Diethylether gewaschen und mehrere Stunden bei 80 °C im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 66,2 g (0,48 mol; 96%)

#### 4.2.9. Reinigung von CuCl

Das durch CuCl(OH) verunreinigte CuCl wird in verdünnter Salzsäure gelöst und mit entmineralisiertem Wasser verdünnt, bis das CuCl vollständig ausgefallen ist. Der weiße, feinkristalline Niederschlag wird über ein G4-Glasfilter abfiltriert, dreimal mit Methanol und Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

#### 4.2.10. Darstellung von [CuOAc]<sup>[99]</sup>

In einem 250mL-Rundkolben werden unter Stickstoffatmosphäre 8 g (0,04 mol) [Cu(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O], 4 g (0,06 mol) Kupferspäne, 8 mL Essigsäureanhydrid, 32 mL Eisessig und 40 mL Acetonitril drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dabei entfärbt sich die Reaktionsmischung. Danach wird die Lösung über ein G3-Glasfilter abfiltriert und zu 250 mL Diethylether gegeben. Der hellgelbe Niederschlag wird abermals über ein G3-Glasfilter filtriert, dreimal mit 50 mL Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 8,3 g (52,7 mmol; 87%)

#### 4.2.11. Trocknen von $\text{FeCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Das als Pentahydrat erhältliche  $\text{FeCl}_2$  wird in einem Überschuss Acetylchlorid suspendiert und eine Stunde unter Rückfluss erhitzt, als Druckausgleich dient ein mit Silikonöl gefülltes Rückschlagventil. Nach dem Abkühlen wird das verbleibende Acetylchlorid entfernt und das wasserfreie  $\text{FeCl}_2$  im Hochvakuum getrocknet.

### 4.3. Darstellung der Komplexverbindungen

#### 4.3.1. Darstellung von $[(\text{CpSm})_3(\text{PPh})(\text{HPPh})_3\text{Cl}(\text{thf})_3]$ (**1**)·3THF

94 mg (2,40 mmol) K werden in ein Schlenkgefäß zu 4 mL Toluol gegeben und langsam 0,13 mL (130 mg; 1,18 mmol)  $\text{H}_2\text{PPh}$  in 2 mL Toluol zugetropft. Die Reaktionsmischung wird unter starkem Rühren langsam auf 110 °C erhitzt. Dabei verfärbt sich die Suspension zunächst hellgelb, dann goldgelb. Nach einer Stunde Rühren wird die Mischung langsam abgekühlt, das Lösungsmittel abkondensiert, der orangefarbene Rückstand, welcher sich aus  $\text{PhPK}_2$ ,  $\text{PhPKH}$  und  $\text{KCl}$  zusammensetzt, im Vakuum bis zur Trockene eingengt und anschließend in 10 mL THF suspendiert. Die Suspension wird zu einer Lösung aus 553 mg (1,10 mmol)  $[\text{CpSmCl}_2 \cdot 3\text{THF}]$  in 10 mL THF getropft. Es bildet sich rasch eine dunkelrote Suspension, welche eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt wird. Nach Zugabe von 1,5 mL  $n$ -Hexan wird die Reaktionsmischung über ein G4-Glasfilter filtriert und die Lösung bei  $-40$  °C gelagert. Nach etwa zwei Wochen bilden sich große dunkelrote Kristalle bestehend aus  $[(\text{CpSm})_3(\text{PPh})(\text{HPPh})_3\text{Cl}(\text{thf})_3]$  (**1**)·3THF.

**Elementaranalyse** (%) ber. (gef.) für  $\text{C}_{63}\text{H}_{86}\text{ClO}_6\text{P}_4\text{Sm}_3$  (1549,80 g/mol):

C 48,83 (48,77), H 5,59 (5,51).

**IR** (KBr)[ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3432(br), 3094(w), 2969(m), 2893(vs), 2363(m), 1654(m), 1635(m), 1559(m), 1458(m), 1436(m), 1263(m), 1018(s), 866(s), 786(vs), 697(m), 668(s).

#### 4.3.2. Darstellung von $[(\text{CpSm})_4(\text{PPh})(\text{P}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_4(\text{thf})_4]$ (**2**)·2THF

In ein Schlenkgefäß werden 249 mg (6,37 mmol) K zu 4 mL Toluol gegeben und auf 95 °C erhitzt. Nach langsamer Zugabe von 0,22 mL (285 mg; 1,59 mmol)  $\text{Cl}_2\text{PPh}$  in 2 mL Toluol verfärbt sich die Reaktionsmischung orangefarben bis rotbraun. Nach einer Stunde Rühren bei 95 °C und Abkühlen wird das Lösungsmittel abkondensiert und im Vakuum zur Trockene eingeeengt; man erhält einen orangefarbenen Rückstand bestehend aus  $\text{K}_2\text{PPh}$  und  $\text{KCl}$ . Der Rückstand wird in 10 mL THF suspendiert und in ein Schlenkgefäß mit 801 mg (1,59 mmol)  $[\text{CpSmCl}_2 \cdot 3\text{THF}]$  gegeben. Es bildet sich rasch eine dunkelrotbraune Suspension, welche eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt wird. Nach Zugabe von 4 mL  $n$ Hexan wird die Reaktionsmischung über ein G4-Glasfilter filtriert und die Lösung bei Raumtemperatur belassen. Über Nacht bilden sich dunkelrotbraune Kristalle von **2**·2THF.

**Elementaranalyse** (%) ber. (gef.) für  $\text{C}_{62}\text{H}_{83}\text{Cl}_4\text{O}_6\text{P}_3\text{Sm}_4$  (1760,50 g/mol):

C 42,30 (42,27), H 4,75 (4,74).

**IR** (KBr)[ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3066(m), 3053(w), 1923(w), 1887(w), 1797(w), 1737(w), 1631(w), 1601(m), 1491(m), 1486(w), 1434(w), 1076(m), 1069(w), 1021(m), 965(w), 919(m), 843(w), 808(w), 738(w), 691(m), 685(m), 661(w), 472(m), 454(w).

#### 4.3.3. Darstellung von $[(\text{CpSm})_4\text{Cl}_2(\text{SPh})_6]$ (**3**)·2THF

310 mg  $\text{SmCl}_3$  (1,20 mmol) und 107 mg  $\text{NaCp}$  (1,21 mmol) werden in 8 mL THF in einem Schlenkgefäß suspendiert und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei verfärbt sich die überstehende Lösung von rosa nach gelb. Die Lösung wird in ein weiteres Schlenkgefäß mit 300 mg  $\text{NaSPh}$  (1,2 mmol) pipettiert und mehrere Stunden bei 45 °C gerührt, wobei sich ein heller Niederschlag bildet und sich die Farbe der Lösung nach dunkelgelb ändert. Nach dem Abkühlen wird die Suspension über ein G4-Glasfilter filtriert. Das dunkelgelbe Filtrat wird bei  $-40$  °C gelagert, nach vier Wochen bilden sich gelbe Kristalle von **3**·2THF.

**Elementaranalyse** (%) ber. (gef.) für  $C_{64}H_{66}Cl_2O_2S_6Sm_4$  (1731,97 g/mol):

C 44,38 (44,31), H 3,84 (3,72).

**IR** (KBr)[ $cm^{-1}$ ]: 3063(w), 2363(m), 2338(m), 1944(w), 1878(w), 1711(w), 1655(w), 1579(m), 1473(s), 1421(s), 1084(m), 1052(m), 1042(w), 1025(m), 990(m), 908(m), 901(w), 892(w), 872(w), 754(s), 739(m), 691(s), 488(m) 469(s), 451(m).

#### 4.3.4. Darstellung von $[(CpSm(thf))_4Cl_4(PhPO_3)_2]$ (**4**)·THF

In einem 25 mL-Rundkolben werden 188 mg K (4,80 mmol) und  $PPhCl_2$  (2,40 mmol) in 8 mL Toluol suspendiert und zwei Stunden bei 110 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 10 mL THF aufgenommen und auf 512 mg  $SmCl_3$  (2,00 mmol) und 198 mg NaCp (2,10 mmol) in 10 mL THF gegeben. Die gelbbraune Suspension wird für mehrere Stunden bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Suspension über ein G4-Glasfilter filtriert. Das orangefarbene Filtrat wird zunächst mit 5 mL THF und schließlich mit 5 mL einer THF-Wasser-Mischung (4,9 mL THF/0,1 mL Wasser) überschichtet. Nach zwei Wochen bilden sich dunkelgelbe Kristalle der Verbindung **4**·THF.

**Elementaranalyse** (%) ber. (gef.) für  $C_{36}H_{38}O_7P_2Sm_4$  (1246,08 g/mol):

C 34,70 (34,61), H 3,07 (3,00).

#### 4.3.5. Darstellung von $[(Cp_2Sm(thf)SPh)_2]$ (**5**)·2THF

Eine Lösung von 214 mg (2,42 mmol) NaCp in 10 mL THF wird auf 282 mg (1,10 mmol)  $SmCl_3$  gegeben und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die braungelbe Lösung wird auf 145 mg (1,1 mmol) NaSPh in 8 mL THF gegeben und 15 Stunden bei 80 °C gerührt. Danach wird die goldgelbe Lösung über ein G3-Glasfilter in ein Schlenkgefäß filtriert und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Über Nacht bilden sich längliche gelbe Kristalle der Zusammensetzung  $[(Cp_2SmSPh(thf))_2]$  (**5**)·2THF.

**Elementaranalyse** (%) ber. (gef.) für  $C_{40}H_{46}O_2S_2Sm_2$  (923,66 g/mol):

C 52,02 (51,98), H 5,02 (4,99).

**IR** (KBr)[ $cm^{-1}$ ]: 3055(w), 2972(s), 2937(m), 2862(m), 1901(m), 1671(w), 1611(m), 1551(w), 1519(m), 1458(m), 1443(m), 1420(w), 1384(m), 1297(m), 1241(m), 1049(m), 1022(w), 1005(w), 940(m), 709(m), 744(w), 639(m), 591(m), 479(m), 462(m).

#### 4.3.6. Darstellung von $[(Cp_2SmCl(thf))_2]$ (**6**)·2THF

In einem Schlenkgefäß werden 282 mg (1,10 mmol)  $SmCl_3$  und 214 mg (2,42 mmol) NaCp in 8 mL THF suspendiert und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden bei 0 °C 145 mg (1,10 mmol) NaSPh in 5 mL THF zugegeben und die Suspension zwölf Stunden bei 0 °C gerührt. Nach Zugabe von 2 ml  $n$ -Hexan wird die Suspension über ein G4-Glasfilter filtriert und das hellgelbe Filtrat bei -40 °C aufbewahrt. Nach wenigen Tagen bilden sich farblose Kristalle von **6**·2THF.

**Elementaranalyse** (%) ber. (gef.) für  $C_{36}H_{52}Cl_2O_2Sm_2$  (888,43 g/mol):

C 48,67 (48,61), H 5,90 (5,87).

**IR** (KBr)[ $cm^{-1}$ ]: 1722(m), 1643(w), 1570(m), 1373(m), 1331(m), 1295(w), 1251(m), 1112(m), 1079(m), 1031(m).

#### 4.3.7. Darstellung von $[(CpEr)_3(PPh)(HPPh)_3Cl(thf)_3]$ (**7**)·Toluol

In ein Schlenkgefäß werden 86 mg (2,20 mmol) K zu 4 mL Toluol gegeben und langsam 0,22 mL (285 mg; 1,59 mmol) PhPH<sub>2</sub> in 2 mL Toluol zugetropft. Die Reaktionsmischung wird unter starkem Rühren langsam auf 100 °C erhitzt. Hierbei verfärbt sich die Suspension über hellgelb nach gelbbraun. Nach einer Stunde Rühren wird die Mischung langsam abgekühlt, das Lösungsmittel abkondensiert, der orangefarbene Rückstand bestehend aus PhPK<sub>2</sub>, PhPKH und KCl im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt und schließlich in 10 mL THF suspendiert. Die Suspension wird zu einer Lösung aus 572 mg (1,10 mmol)  $[CpErCl_2(thf)_3]$  in 10 mL THF getropft. Schnell bildet sich eine trübe, beige Suspension, welche eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt wird. Nach

Zugabe von 1,5 mL <sup>n</sup>Hexan wird die Reaktionsmischung über ein G4-Glasfilter filtriert und die Lösung bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Innerhalb weniger Tage bilden sich gelbe Kristalle, welche sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur in eine amorphe Form umwandeln. Der amorphe Rückstand wird in Toluol gelöst und bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Nach zwei Wochen bilden sich gelbe nadelförmige Kristalle der Verbindung **7**·Toluol.

#### 4.3.8. Darstellung von $[(\text{CpEr})_4(\mu_4\text{-O})\text{Cl}_3(\text{PPh})(\text{P}_2\text{Ph}_2)(\text{P}_4\text{Ph}_4)]$ (**8**)·6THF

217 mg (1,21 mmol; 0,16 mL)  $\text{Cl}_2\text{PPh}$  werden in ein Schlenkgefäß mit 10 mL Toluol gegeben und nach Zugabe von 189 mg (4,840 mmol) frisch geschnittenem Kalium wird die Suspension unter Rühren bei  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekocht. Nach 30 Minuten fällt ein gelbbrauner Feststoff aus. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 15 mL THF suspendiert und auf 628,7 mg (1,21 mmol)  $[\text{CpErCl}_2(\text{thf})_3]$  gegeben. Hierbei verfärbt sich die Reaktionsmischung rasch gelborange. Nach einer Stunde Rühren wird die Mischung filtriert und das Filtrat bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  belassen. Nach zwei Tagen fällt aus dem Filtrat ein gelbes Pulver aus, welches abfiltriert wird. Zu dem Filtrat werden 0,01 mL Wasser in 5 mL THF gegeben. Nach einer Woche bei Raumtemperatur bilden sich gelbe Plättchen der Zusammensetzung  $[(\text{CpEr})_4(\mu_4\text{-O})\text{Cl}_3(\text{PPh})(\text{P}_2\text{Ph}_2)(\text{P}_4\text{Ph}_4)]$  (**8**)·6THF.

#### 4.3.9. Darstellung von $[(\text{CpGd})_3(\text{PPh})(\text{HPPh})_3\text{Cl}(\text{thf})_3]$ (**9**)·3THF

0,12 mL (121 mg; 1,10 mmol)  $\text{PhPH}_2$  werden in ein Schlenkgefäß mit 6 mL Toluol gegeben und nach Zugabe von 87 mg (2,20 mmol) K wird die Reaktionsmischung unter starkem Rühren langsam auf  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Hierbei verfärbt sich die Suspension von gelbbraun nach goldgelb. Nach einer Stunde Rühren wird die Mischung langsam abgekühlt, das Lösungsmittel abkondensiert, der Rückstand bestehend aus  $\text{K}_2\text{PPh}$ ,  $\text{HKPPh}$  und  $\text{KCl}$  im Vakuum bis zur Trockene eingeengt und anschließend in 10 mL THF aufgenommen. In einem zweiten Schlenkgefäß werden 290 mg (1,10 mmol)  $\text{GdCl}_3$  in 5 mL THF suspendiert und unter Eiskühlung langsam 107 mg (1,21 mmol)  $\text{NaCp}$

in 10 mL THF zugetropft. Nach 30 Minuten Rühren wird die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt; man erhält eine weiße Suspension. Nach einer Stunde Rühren wird die Reaktionsmischung langsam in das erste Schlenkgefäß mit PhPK<sub>2</sub>, PhPKH und KCl gegeben. Es bildet sich rasch eine gelbbraune Suspension, welche über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wird. Nachfolgend wird die Reaktionsmischung über ein G4-Glasfilter filtriert und die Lösung bei -20 °C gelagert. Nach drei Wochen bilden sich gelbe bis orangefarbene Kristalle der Zusammensetzung [(CpGd)<sub>3</sub>(PPh)(HPPh)<sub>3</sub>Cl(thf)<sub>3</sub>] (**9**)·3THF.

**Elementaranalyse** (%) ber. (gef.) für C<sub>63</sub>H<sub>86</sub>ClGd<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P<sub>4</sub> (1522,47 g/mol):

C 49,70 (49,63), H 5,69 (5,63).

#### 4.3.10. Darstellung von [(CpGd)<sub>6</sub>(μ<sub>6</sub>-O)(μ<sub>3</sub>-O)<sub>23</sub>(SPh)<sub>6</sub>] (**10**)

In ein Schlenkgefäß werden 305 mg (1,160 mmol) GdCl<sub>3</sub> in 5 mL THF suspendiert und unter Eiskühlung langsam 130 mg (1,47 mmol) NaCp in 10 mL THF zugetropft. Die Suspension wird eine Stunde gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Zu der weißen Suspension werden 159 mg (1,20 mmol) NaSPh gegeben und die Mischung zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die Suspension über ein G3-Glasfilter filtriert. Das farblose Filtrat wird zunächst mit 5 mL THF und schließlich mit 5 mL einer THF/Wasser-Mischung (4,9 mL THF und 0,1 mL entmineralisiertes Wasser) überschichtet. Nach einer Woche bilden sich bei Raumtemperatur farblose Kristalle der Zusammensetzung [(CpGd)<sub>6</sub>(μ<sub>6</sub>-O)(μ<sub>3</sub>-O)<sub>2</sub>(SPh)<sub>6</sub>] (**10**).

**Elementaranalyse** (%) ber. (gef.) für C<sub>66</sub>H<sub>60</sub>Gd<sub>6</sub>O<sub>3</sub>S<sub>6</sub> (2037,10 g/mol):

C 38,91 (38,94), H 2,97 (2,99).

**IR** (KBr)[cm<sup>-1</sup>]: 1701(m), 1678(m), 1641(m), 1628(w), 1532(m), 1487(m), 1333(w), 1285(w), 1279(m), 1231(m), 1166(m), 1146(w), 1138(w), 1039(m), 1001(m), 974(w), 938(w).



**4.3.11. Darstellung von  $[\text{Gd}_8\text{Cl}_{20}\text{O}_2(\text{thf})_{10}]$  (**11**)**

In einem Schlenkgefäß werden 290 mg (1,10 mmol)  $\text{GdCl}_3$  in 10 mL THF suspendiert. Nach Zugabe von 0,12 mL (121 mg; 1,10 mmol)  $\text{H}_2\text{PPh}$  wird die Mischung sechs Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen werden 2,5 mL  $n$ -Hexan zugegeben und die Suspension über ein G3-Glasfilter filtriert. Das farblose Filtrat wird zunächst mit 5 mL THF und schließlich mit 5 mL einer THF/Wasser-Mischung (4,9 mL THF und 0,1 mL entmineralisiertes Wasser) überschichtet. Nach wenigen Tagen bilden sich farblose Nadeln der Zusammensetzung  $[\text{Gd}_8\text{Cl}_{20}\text{O}_2(\text{thf})_{10}]$  (**11**).

**4.3.12. Darstellung von  $[(\text{CuPPh}_3)_2\text{FeCl}(\text{SPh})_3]$  (**12**)·4DME**

100 mg (0,82 mmol)  $\text{CuOAc}$ , 86 mg (0,86 mmol)  $\text{FeCl}_2$  und 860 mg (3,30 mmol)  $\text{PPh}_3$  werden in ein Schlenkgefäß eingewogen und in 25 mL DME suspendiert. Die weiße Suspension wird auf –60 °C abgekühlt (Isopropanol/Trockeneis Kältemischung) und es werden langsam 0,52 mL (510 mg; 2,80 mmol)  $\text{PhSSiMe}_3$  zugetropft. Die dunkelbraune Suspension wird über ein G4-Glasfilter filtriert und das Filtrat mit 5 mL  $n$ -Hexan überschichtet. Nach einer Woche bilden sich bei Raumtemperatur gelbe quaderförmige Kristalle der Zusammensetzung  $[(\text{CuPPh}_3)_2\text{FeCl}(\text{SPh})_3]$  (**12**)·4DME.

**Elementaranalyse** (%) ber. (gef.) für  $\text{C}_{58}\text{H}_{55}\text{ClCu}_2\text{FeO}_2\text{S}_3$  (1098,66 g/mol):

C 63,41 (63,38), H 5,05 (5,01).

**IR** (KBr)[ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3053(m), 2997(w), 2851(w), 1629(w), 1571(m), 1531(m), 1477(m), 1469(w), 1203(w), 1157(m), 1098(s), 1032(s), 994(m), 942(m), 688(s), 659(m), 611(w), 507(s).

**4.3.13. Darstellung von  $[\text{Fe}_3\text{Cl}_4(\text{dme})_5][(\text{FeCl})_4(\text{SPh})_6]$  (**13**)**

In einem Schlenkgefäß werden 100 mg (0,82 mmol)  $\text{CuOAc}$ , 86 mg (0,86 mmol)  $\text{FeCl}_2$  und 860 mg (3,30 mmol)  $\text{PPh}_3$  in 25 mL DME suspendiert und die Suspension eine Stunde gerührt. Nach Zugabe von 0,52 mL (510 mg; 2,80 mmol)  $\text{PhSSiMe}_3$  verfärbt sich

die Lösung von farblos nach braun. Die Suspension wird über ein G3-Glasfilter filtriert und das Filtrat bei Raumtemperatur gelagert. Nach zwei Tagen bilden sich dunkelgelbe quaderförmige Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Fe}_3\text{Cl}_5(\text{dme})_5][(\text{FeCl})_4(\text{SPh})_6]$  (**13**).

**Elementaranalyse** (%) ber. (gef.) für  $\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{Cl}_8\text{Fe}_5\text{O}_{20}\text{S}_6$  (1828,49 g/mol):

C 36,79 (36,85), H 4,41 (4,45).

**IR** (KBr)[ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3053(s), 2969(m), 2932(w), 2872(w), 1944(w), 1875(w), 1806(w), 1576(s), 1452(m), 1263(m), 1157(m), 1126(m), 1098(m), 1024(s), 998(m), 888(s), 693(s), 670(m), 561(m), 544(m), 510(s), 475(m), 451(w).

#### 4.3.14. Darstellung von

##### $[(\text{CuPPh}_3)_4\text{Fe}_3(\text{SPh})_9\text{Cl}][(\text{CuPPh}_3)_4\text{Fe}_3(\text{SPh})_{10}]$ (**14**)·4DME

In einem Schlenkgefäß werden 100 mg (0,82 mmol)  $\text{CuOAc}$ , 86 mg (0,86 mmol)  $\text{FeCl}_2$  und 860 mg (3,30 mmol)  $\text{PPh}_3$  in 25 mL DME suspendiert und die Suspension eine Stunde gerührt. Nach dem Absitzen des Bodensatzes wird die überstehende Lösung zunächst mit 10 mL Toluol und dann mit 0,52 mL (510 mg; 2,80 mmol)  $\text{PhSSiMe}_3$  in 5 mL THF überschichtet. Nach einigen Minuten verfärbt sich die Lösung von farblos nach gelb. Innerhalb weniger Tage löst sich der Bodensatz fast komplett auf und die Lösung färbt sich braun. Die Suspension wird über ein G3-Glasfilter filtriert und das Filtrat mit 5 mL  $n$ -Hexan überschichtet und bei Raumtemperatur gelagert. Nach zwei Wochen bilden sich dunkelrote nadelförmige Kristalle der Zusammensetzung  $[(\text{CuPPh}_3)_4\text{Fe}_3(\text{SPh})_9\text{Cl}][(\text{CuPPh}_3)_4\text{Fe}_3(\text{SPh})_{10}]$  (**14**)·4DME.

#### 4.3.15. Darstellung von $[\text{CoCuCl}_3(\text{PPh}_3)(\text{dppm})]$ (**15**)

100 mg (1,00 mmol)  $\text{CuCl}$ , 130 mg (1,00 mmol)  $\text{CoCl}_2$  und 1,31 g (5 mmol)  $\text{PPh}_3$  werden in ein Schlenkgefäß eingewogen und nach Zugabe von 25 mL DME 30 Minuten gerührt. Zu der dunkelblauen Lösung werden bei Raumtemperatur 384 mg (1,00 mmol)

dppm gegeben, wobei sich die Lösung dunkelgrün verfärbt. Die Lösung wird bei Raumtemperatur aufbewahrt, nach wenigen Tagen bilden sich dunkelgrüne Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{CoCuCl}_3\text{PPh}_3(\text{dppm})]$  (**15**).

**Elementaranalyse** (%) ber. (gef.) für  $\text{C}_{43}\text{H}_{37}\text{Cl}_3\text{CoCuP}$  (813,58 g/mol):

C 63,48 (63,42), H 4,58 (4,53).

#### 4.3.16. Darstellung von $[\text{Co}_6(\mu_3\text{-S}_8(\text{PPh}_3)_6)]$ (**16**)

100 mg (1,00 mmol)  $\text{CuCl}$  und 708 mg (1,00 mmol)  $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  werden in 20 mL Acetonitril gelöst. Rasch bildet sich eine tiefdunkelblaue Lösung. Nach Zugabe von 0,84 mL (7,16 mg; 4,00 mmol)  $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$  bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  wird die Lösung innerhalb von drei Stunden unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Die nunmehr blauschwarze Lösung wird bei Raumtemperatur gelagert. Nach wenigen Wochen bilden sich dunkelblaue Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Co}_6(\mu_3\text{-S}_8(\text{PPh}_3)_6)]$  (**16**).

#### 4.3.17. Darstellung von $[\text{Cu}_3(\text{Ph}_2\text{P}^n\text{PrS})_3]$ (**17**)

0,26 mL (288 mg; 1,10 mmol)  $\text{Ph}_2\text{P}^n\text{PrSH}$  werden in 5 mL Ethanol gelöst und 26,6 mg (1,21 mmol)  $\text{MeLi}$  zugegeben. Die Lösung wird solange gerührt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Danach wird die Lösung auf 135 mg (1,10 mmol)  $\text{CuOAc}$  in 10 mL THF gegeben und eine Stunde gerührt. Rasch bildet sich eine rote Lösung mit dunkelbraunem Niederschlag. Die Suspension wird über eine G4-Glasfilter filtriert und das Filtrat bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Nach einer Woche bilden sich gelbe quaderförmige Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Cu}_3(\text{Ph}_2\text{P}^n\text{PrS})_3]$  (**17**).

**Elementaranalyse** (%) ber. (gef.) für  $\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{Cu}_3\text{P}_3\text{S}_3$  (968,63 g/mol):

C 55,80 (55,78), H 4,99 (4,98).

## 5. Kristallstrukturuntersuchungen

### 5.1. Allgemeines

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten röntgenographischen Kristallstrukturanalysen wurden auf Flächendetektordiffraktometern der Firma STOE vom Typ IPDS und auf einem Diffraktometer der Firma STOE vom Typ CCD durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente eine Röntgenröhre bzw. eine Drehanode mit Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ,  $2\theta$ -Bereich:  $2,2 - 64,0^{\circ}$ ) und nachgeschaltetem Graphitmonochromator. Die Kristalle wurden mit wenig Perfluoretheröl an einem Glasfaden auf dem Goniometerkopf befestigt.

Die Kristallstrukturanalysen lassen sich in folgende Punkte unterteilen:

1. Bestimmung der Orientierungsmatrix und der Gitterkonstanten anhand der Orientierungsparameter
  - a) von 25–30 Reflexen mit  $10^{\circ} < 2\theta < 25^{\circ}$
  - b) von 500–1500 Reflexen im gesamten Messbereich aus mehreren Aufnahmen bei verschiedenen Drehwinkeln  $\phi$ .
2. Bestimmung der Reflexintensitäten durch Anpassen der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil und anschließendes Auslesen aller Aufnahmen.
3. Datenreduktion: Umrechnung der Reflexintensitäten durch Anwendung einer Lorentz- bzw. Polarisationskorrektur.<sup>[100]</sup>
4. Strukturlösung bzw. Strukturverfeinerung erfolgte mit Hilfe der Programmpakete SHELXS-97<sup>[101]</sup> und SHELXL-97<sup>[102]</sup> sowie SHELXP 5.05.<sup>[103]</sup>

Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte mittels direkter Methoden und anschließender Differenz-Fourier-Synthese, sowie einer Optimierung der Atomparameter durch die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F_0^2$  für die gesamte Matrix. Dabei wurde folgende Gewichtung verwendet:

$$w = \frac{1}{\sigma^2 + F_0^2 + (aP)^2 + bP} \quad \text{mit } P = \frac{\max(0, F_0^2) + 2F_c^2}{3}$$

Die Parameter  $a$  und  $b$  werden dabei von SHELXL-99 so angepasst, dass eine Gleichverteilung der Varianzen über die verschiedenen Beugungswinkel und Intensitätsbereiche erreicht wird.

Die angegebenen Gütewerte  $R_1$  (für die beobachteten Daten) und  $wR_2$  (für alle Daten) lassen sich nach folgenden Gleichungen berechnen:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_0| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_0|}; \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_0^2)^2}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{(m - n)}} \quad \text{mit } m = \text{Zahl der Reflexe, } n = \text{Zahl der Parameter}$$

Debye<sup>[104]</sup> und Waller<sup>[105]</sup> führten zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Atomformfaktors  $f_0$  einen temperaturabhängigen Faktor  $B$  ein, der zu folgender Gleichung führt:

$$f = f_0 \cdot \exp\left(-B \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right) \quad \text{mit } B = 8\pi^2\bar{u}^2 = 8\pi^2U$$

$\bar{u}$  ist die mittlere quadratische Auslenkung des Atoms senkrecht zur Netzebene.

Das anisotrope Schwingungsverhalten eines Atoms im Kristall wird mit Hilfe eines Schwingungsellipsoids beschrieben, dessen räumliche Lage durch die sechs Koeffizienten  $U_{ij}$  des Schwingungstensors angegeben wird. Der äquivalente Temperaturfaktor  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

mit:  $a_{ij}$  = Gitterkonstanten;  $a_{ij}^*$  = reziproke Gitterkonstanten

In den folgenden Tabellen sind die Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  in  $10^4 \text{ pm}^2$  angegeben. Die  $R_1$ - und  $wR_2$ -Werte beziehen sich jeweils auf beobachtete Reflexe ( $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ).

## 5.2. Kristallographische Daten

5.2.1.  $[(\text{CpSm})_3(\text{PPh})(\text{HPPh})_3\text{Cl}(\text{thf})_3] (\underline{1}) \cdot 3\text{THF}$ 

Summenformel	$\text{C}_{51}\text{H}_{62}\text{ClO}_3\text{P}_4\text{Sm}_3 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3$
Molekulargewicht [g/mol]	1333,48
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Gitterkonstanten [Å]	a = 11,583(2) b = 22,902(5) c = 24,012(5)
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	6370(2)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1,526
Messtemperatur [K]	153(2)
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	2,916
Messbereich $2\theta$ [°]	7,64–63,92
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$	44578
Zahl der unabhängigen Reflexe	14938 ( $R_{int} = 0,0865$ )
Anzahl der verfeinerten Parameter	695
Max./min. Restelektronendichte [ $\text{e}^-/\text{Å}^3$ ]	2,581; -1,902
Goof	1,082
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,0514
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,1514
$ E^2-1 $	0,785
Flack-Parameter	0,0374

Lageparameter und Schwingungstensoren  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  in  $\underline{1}$ 

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
Sm1	0,23167(3)	1,063775(2)	0,341589(1)	0,03354(1)
Sm2	0,40588(3)	1,165205(2)	0,231130(1)	0,03534(1)
Sm3	0,43049(3)	0,984777(2)	0,22216(2)	0,03797(1)
P1	0,29625(2)	1,18828(1)	0,33884(1)	0,0374(4)
P2	0,54798(2)	1,08342(1)	0,16664(1)	0,0420(5)
P3	0,3246(2)	0,94476(1)	0,32686(1)	0,0408(5)
P4	0,24773(1)	1,06899(9)	0,22318(8)	0,0325(4)
Cl1	0,47014(1)	1,07161(9)	0,30777(9)	0,0390(4)
O1	0,3230(6)	1,0588(3)	0,4346(3)	0,0494(2)
O2	0,5898(5)	1,2014(3)	0,2706(3)	0,0464(2)
O3	0,6202(5)	0,9593(3)	0,2608(3)	0,0518(2)
O4	0,4281(1)	1,3056(8)	-0,0043(8)	0,156(7)
O5	0,2367(1)	0,4447(8)	0,5861(1)	0,182(9)
O6	0,117(2)	0,2691(7)	0,5383(1)	0,261(2)
C1	0,0271(8)	1,1080(4)	0,3755(4)	0,043(2)
C2	0,0488(8)	1,0581(5)	0,4117(4)	0,049(2)
C3	0,0409(8)	1,0083(5)	0,3771(4)	0,048(2)
C4	0,0171(8)	1,0258(5)	0,3203(5)	0,052(2)
C5	0,0082(8)	1,0887(5)	0,3201(4)	0,049(2)
C6	0,4359(1)	1,2675(5)	0,1783(5)	0,066(3)
C7	0,3409(9)	1,2762(4)	0,2107(5)	0,053(2)
C8	0,2521(8)	1,2422(4)	0,1905(5)	0,053(2)
C9	0,2936(1)	1,2123(5)	0,1443(5)	0,059(3)
C10	0,4099(1)	1,2276(5)	0,1365(5)	0,066(3)
C11	0,3231(1)	0,9400(5)	0,1344(5)	0,054(2)
C12	0,3042(1)	0,8972(5)	0,1774(5)	0,060(3)
C13	0,4131(1)	0,8734(5)	0,1876(6)	0,068(3)
C14	0,4956(1)	0,8975(5)	0,1560(6)	0,072(4)
C15	0,4404(1)	0,9389(6)	0,1179(5)	0,066(3)
C16	0,1986(7)	1,2484(3)	0,3463(3)	0,0274(2)
C17	0,2214(1)	1,2984(5)	0,3784(5)	0,056(2)
C18	0,1438(1)	1,3434(5)	0,3859(5)	0,057(3)
C19	0,0380(1)	1,3416(5)	0,3598(5)	0,060(3)
C20	0,0077(9)	1,2930(5)	0,3281(5)	0,054(2)
C21	0,0877(8)	1,2473(4)	0,3215(4)	0,0440(2)
C22	0,5324(1)	1,0985(4)	0,0914(4)	0,051(2)
C23	0,4289(1)	1,0874(5)	0,0662(6)	0,075(4)
C24	0,4148(2)	1,0995(7)	0,0075(7)	0,088(5)
C25	0,5009(2)	1,1251(6)	-0,0216(5)	0,076(4)
C26	0,599(2)	1,1360(7)	0,0050(6)	0,100(7)
C27	0,6198(1)	1,1235(5)	0,0606(5)	0,063(3)



Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
C28	0,2347(7)	0,8814(3)	0,3353(3)	0,0301(2)
C29	0,1284(7)	0,8757(4)	0,3039(4)	0,045(2)
C30	0,0580(9)	0,8290(4)	0,3138(5)	0,051(2)
C31	0,0859(1)	0,7830(4)	0,3495(4)	0,053(2)
C32	0,1907(1)	0,7861(4)	0,3792(4)	0,053(2)
C33	0,2624(8)	0,8341(4)	0,3706(4)	0,0422(2)
C34	0,1125(7)	1,0647(4)	0,1862(3)	0,0323(2)
C35	0,0643(7)	1,0122(4)	0,1710(4)	0,0389(2)
C36	-0,0432(8)	1,0081(4)	0,1435(4)	0,044(2)
C37	-0,1029(7)	1,0572(4)	0,1308(4)	0,0436(2)
C38	-0,0582(9)	1,1117(5)	0,1449(4)	0,053(2)
C39	0,0482(8)	1,1143(4)	0,1719(4)	0,0424(2)
C40	0,4127(9)	1,0966(5)	0,4573(4)	0,057(3)
C41	0,4354(1)	1,0725(6)	0,5139(4)	0,060(3)
C42	0,4015(1)	1,0100(6)	0,5099(4)	0,059(3)
C43	0,3009(1)	1,0113(5)	0,4731(4)	0,065(3)
C44	0,6299(9)	1,2024(5)	0,3255(4)	0,052(2)
C45	0,7524(1)	1,1869(1)	0,3259(5)	0,110(7)
C46	0,7855(1)	1,1831(6)	0,2645(5)	0,067(3)
C47	0,6883(9)	1,2161(5)	0,2366(5)	0,058(3)
C48	0,7314(9)	0,9669(5)	0,2318(6)	0,066(3)
C49	0,8067(8)	0,9198(4)	0,2540(4)	0,049(2)
C50	0,7716(8)	0,9187(4)	0,3161(4)	0,047(2)
C51	0,6451(7)	0,9339(4)	0,3146(4)	0,0421(2)
C52	0,540(2)	1,2907(1)	-0,0083(1)	0,158(1)
C53	0,583(2)	1,3571(1)	0,0018(1)	0,144(1)
C54	0,539(2)	1,3759(1)	0,0349(7)	0,100(7)
C55	0,431(2)	1,3562(8)	0,0402(1)	0,118(7)
C56	0,2583(1)	0,3980(7)	0,5329(8)	0,098(5)
C57	0,270(3)	0,4205(8)	0,4805(6)	0,135(9)
C58	0,313(3)	0,4694(1)	0,4828(8)	0,156(1)
C59	0,234(3)	0,5002(1)	0,515(2)	0,26(2)
C60	0,020(2)	0,2512(1)	0,5208(1)	0,155(1)
C61	0,028(2)	0,1950(1)	0,5059(1)	0,224(1)
C62	0,159(2)	0,1733(1)	0,4993(1)	0,134(1)
C63	0,188(4)	0,199(2)	0,5369(1)	0,28(3)

5.2.2.  $[(\text{CpSm})_4(\text{PPh})(\text{P}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_4(\text{thf})_4] (\mathbf{2}) \cdot 2\text{THF}$ 

Summenformel	$\text{C}_{54}\text{H}_{67}\text{Cl}_4\text{O}_4\text{P}_3\text{Sm}_4 \cdot \text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$
Molekulargewicht [g/mol]	1616,30
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten [Å]	a = 11,4112(2)
	b = 13,246(2)
	c = 22,376(2)
[°]	$\alpha = 97,38(3)$
	$\beta = 101,69(3)$
	$\gamma = 94,04(3)$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	3268,3(11)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1,789
Messtemperatur [K]	153(2)
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	3,825
Messbereich $2\theta$ [°]	6,58–63,68
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$	27062
Zahl der unabhängigen Reflexe	14350 ( $R_{int} = 0,0612$ )
Anzahl der verfeinerten Parameter	662
Max./min. Restelektronendichte [ $\text{e}^-/\text{Å}^3$ ]	2,519; -3,240
Goof	0,984
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,0517
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,1800
$ E^2-1 $	0,956

Lageparameter und Schwingungstensoren  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  in **2**

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
Sm1	0,53688(4)	0,88021(4)	0,65423(2)	0,01530(1)
Sm2	0,60108(4)	0,92928(4)	0,83689(2)	0,01513(1)
Sm3	0,91088(4)	0,82990(4)	0,81634(2)	0,01618(1)
Sm4	0,88367(4)	0,91588(4)	0,65109(2)	0,01414(1)
Cl1	0,4426(2)	0,9940(2)	0,74464(1)	0,0227(6)
Cl2	0,8221(2)	0,9327(2)	0,91239(1)	0,0210(5)
Cl3	1,0593(2)	0,8389(2)	0,73122(1)	0,0204(5)
Cl4	0,6719(2)	0,9006(2)	0,56372(1)	0,0192(5)
P1	0,7603(2)	0,9746(2)	0,74812(1)	0,0155(5)
P2	0,6455(2)	0,7510(2)	0,76419(1)	0,0183(6)
P3	0,7374(2)	0,7495(2)	0,68787(1)	0,0169(5)
O1	0,4776(7)	1,0424(6)	0,6108(3)	0,0232(2)
O2	0,6216(7)	1,1097(6)	0,8878(3)	0,0248(2)
O3	1,0662(6)	0,9813(5)	0,8637(3)	0,0201(2)
O4	0,9245(6)	0,7759(6)	0,5776(3)	0,0218( )
O5	0,8012(8)	0,6206(7)	0,3602(4)	0,041(2)
O6	0,734(3)	0,558(2)	-0,0184(1)	0,207(1)
C1	0,4197(9)	0,6960(8)	0,5984(5)	0,021(2)
C2	0,3986(1)	0,7592(9)	0,5521(5)	0,026(2)
C3	0,3227(1)	0,8302(1)	0,5673(6)	0,031(3)
C4	0,2981(1)	0,8152(9)	0,6259(5)	0,029(3)
C5	0,3580(1)	0,7331(9)	0,6432(5)	0,025(2)
C6	0,4247(1)	0,9382(9)	0,9035(5)	0,024(2)
C7	0,5280(1)	0,9005(9)	0,9430(6)	0,027(2)
C8	0,5390(1)	0,8016(9)	0,9145(5)	0,026(2)
C9	0,4456(1)	0,7778(9)	0,8588(5)	0,027(2)
C10	0,3778(1)	0,8638(9)	0,8531(5)	0,026(2)
C11	1,0313(1)	0,7532(1)	0,9171(6)	0,034(3)
C12	0,9203(1)	0,6965(9)	0,9009(6)	0,030(3)
C13	0,9092(1)	0,6350(1)	0,8435(5)	0,031(3)
C14	1,0174(1)	0,6530(1)	0,8208(6)	0,037(3)
C15	1,0949(1)	0,7255(1)	0,8664(6)	0,041(3)
C16	1,0764(9)	1,0538(8)	0,6651(5)	0,019(2)
C17	1,0487(9)	1,0161(8)	0,6033(5)	0,021(2)
C18	0,9362(1)	1,0496(9)	0,5772(6)	0,028(3)
C19	0,8998(1)	1,1107(9)	0,6250(5)	0,025(2)
C20	0,9862(1)	1,1125(9)	0,6799(5)	0,024(2)
C21	0,7816(9)	1,1119(8)	0,7763(5)	0,016(2)
C22	0,7156(1)	1,1813(8)	0,7425(5)	0,023(2)
C23	0,7345(1)	1,2854(1)	0,7596(6)	0,034(3)
C24	0,8195(1)	1,3248(1)	0,8162(6)	0,044(3)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
C25	0,8815(1)	1,2569(1)	0,8516(6)	0,033(3)
C26	0,8627(1)	1,1504(9)	0,8306(5)	0,025(2)
C27	0,5926(9)	0,6203(8)	0,7687(5)	0,021(2)
C28	0,5272(9)	0,5516(8)	0,7177(5)	0,022(2)
C29	0,4791(1)	0,4541(1)	0,7259(6)	0,034(3)
C30	0,4956(1)	0,4242(1)	0,7845(6)	0,033(3)
C31	0,5633(1)	0,4914(1)	0,8355(6)	0,034(3)
C32	0,6120(1)	0,5864(9)	0,8272(5)	0,027(3)
C33	0,7356(9)	0,6215(8)	0,6470(5)	0,018(2)
C34	0,7839(1)	0,5417(9)	0,6753(5)	0,025(2)
C35	0,7913(1)	0,4477(1)	0,6395(6)	0,032(3)
C36	0,7522(1)	0,4332(1)	0,5757(6)	0,037(3)
C37	0,7042(1)	0,5115(1)	0,5472(6)	0,033(3)
C38	0,6972(10)	0,6056(9)	0,5836(5)	0,026(2)
C39	0,5439(9)	1,1142(8)	0,5825(5)	0,021(2)
C40	0,4960(1)	1,2182(9)	0,5996(5)	0,028(3)
C41	0,3957(1)	1,1955(9)	0,6347(6)	0,029(3)
C42	0,3609(1)	1,0845(9)	0,6116(5)	0,026(2)
C43	0,5455(1)	1,1898(1)	0,8681(6)	0,033(3)
C44	0,5375(1)	1,2560(1)	0,9262(6)	0,039(3)
C45	0,6624(1)	1,2557(1)	0,9663(7)	0,041(3)
C46	0,6957(1)	1,1497(1)	0,9503(6)	0,038(3)
C47	1,1268(1)	1,0468(8)	0,8309(5)	0,022(2)
C48	1,1769(1)	1,1428(1)	0,8756(5)	0,031(3)
C49	1,1510(1)	1,1266(1)	0,9390(6)	0,033(3)
C50	1,1249(1)	1,0101(9)	0,9291(5)	0,027(2)
C51	0,9991(1)	0,6927(9)	0,5916(5)	0,023(2)
C52	1,0230(1)	0,6437(1)	0,5288(6)	0,035(3)
C53	1,0000(1)	0,7283(9)	0,4894(5)	0,028(3)
C54	0,8960(1)	0,7778(9)	0,5113(5)	0,028(3)
C55	0,8314(1)	0,5187(1)	0,3656(7)	0,052(4)
C56	0,8404(2)	0,4712(1)	0,2981(8)	0,064(5)
C57	0,8657(1)	0,5602(1)	0,2649(8)	0,061(4)
C58	0,8542(1)	0,6517(1)	0,3103(8)	0,059(4)
C59	0,855(3)	0,530(3)	0,0085(1)	0,166(1)
C60	0,8357(2)	0,5250(1)	0,0804(9)	0,086(6)
C61	0,703(4)	0,518(3)	0,1016(2)	0,210(2)
C62	0,660(3)	0,543(3)	0,0344(2)	0,181(1)

5.2.3.  $[(\text{CpSm})_4\text{Cl}_2(\text{SPh})_6] (\underline{3}) \cdot 2\text{THF}$ 

Summenformel	$\text{C}_{56}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{S}_6\text{Sm}_4 \cdot \text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$
Molekulargewicht [g/mol]	1587,76
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$
Gitterkonstanten [Å]	$a = 15,236(3)$
	$b = 15,246(3)$
	$c = 15,578(3)$
[°]	$\alpha = 107,22(3)$
	$\beta = 107,49(3)$
	$\gamma = 112,74(3)$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	2811,7(10)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1,659
Messtemperatur [K]	123(2)
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	2,258
Messbereich $2\theta$ [°]	3,10–54,18
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$	19361
Zahl der unabhängigen Reflexe	12701 ( $R_{int} = 0,0980$ )
Anzahl der verfeinerten Parameter	309
Max./min. Restelektronendichte [ $\text{e}^-/\text{Å}^3$ ]	2,03; -1,82
Goof	1,502
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,0850
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,2717
$ E^2-1 $	0,906

Lageparameter und Schwingungstensoren  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  in **3**

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
Sm1	-0,00949(9)	-0,08335(8)	0,07323(8)	0,0415(3)
Sm2	0,00957(8)	0,08336(7)	-0,07321(7)	0,0371(3)
Sm3	0,15610(8)	0,22978(7)	0,21966(7)	0,0374(3)
Sm4	-0,15719(9)	0,06410(8)	0,07317(8)	0,0414(3)
Cl1	0,0105(2)	0,0819(1)	0,0763(1)	0,173(8)
Cl2	-0,2347(5)	-0,1606(4)	-0,0463(5)	0,0515(1)
S1	-0,0708(5)	-0,1413(4)	-0,1454(4)	0,0426(1)
S2	0,0350(5)	0,2698(4)	0,0729(4)	0,0452(1)
S3	0,1471(5)	0,0762(5)	0,2914(4)	0,0423(1)
S4	0,1956(5)	0,1091(5)	0,0737(4)	0,0442(1)
S5	0,0028(5)	0,2211(4)	0,2912(4)	0,0435(1)
S6	-0,2152(5)	0,0027(4)	-0,1453(4)	0,0447(1)
C1	-0,085(2)	-0,297(2)	0,028(5)	0,17(3)
C2	-0,015(4)	-0,269(3)	-0,007(2)	0,16(3)
C3	0,082(3)	-0,200(3)	0,072(4)	0,098(1)
C4	0,072(4)	-0,184(3)	0,156(2)	0,14(2)
C5	-0,031(5)	-0,244(4)	0,129(5)	0,14(3)
C6	0,020(2)	0,041(2)	-0,250(2)	0,055(6)
C7	0,126(2)	0,1125(2)	-0,1709(2)	0,058(7)
C8	0,1355(2)	0,2080(2)	-0,1303(2)	0,040(5)
C9	0,036(3)	0,1988(2)	-0,1727(2)	0,060(7)
C10	-0,037(2)	0,091(2)	-0,2536(2)	0,055(7)
C11	0,369(3)	0,357(2)	0,3169(2)	0,063(7)
C12	0,3394(2)	0,4131(2)	0,2786(2)	0,043(5)
C13	0,285(3)	0,445(2)	0,3188(2)	0,065(8)
C14	0,288(2)	0,4160(2)	0,3965(2)	0,049(6)
C15	0,341(2)	0,3651(2)	0,3971(2)	0,057(7)
C16	-0,2802(2)	0,1451(2)	0,0533(2)	0,13(2)
C17	-0,3514(1)	0,0406(2)	-0,0111(2)	0,19(3)
C18	-0,3664(2)	-0,0109(2)	0,0441(2)	0,14(2)
C19	-0,3045(2)	0,0619(2)	0,1425(2)	0,112(2)
C20	-0,2513(2)	0,1583(2)	0,1482(2)	0,14(2)
C21	0,0020(1)	-0,1784(8)	-0,2027(1)	0,053(6)
C22	0,1129(1)	-0,1316(1)	-0,1502(1)	0,053(6)
C23	0,1670(1)	-0,1593(1)	-0,2004(1)	0,075(9)
C24	0,1101(1)	-0,2338(1)	-0,3030(1)	0,092(1)
C25	-0,0009(1)	-0,2805(2)	-0,3555(1)	0,14(2)
C26	-0,0550(1)	-0,2529(1)	-0,3053(1)	0,084(1)
C27	0,081(2)	0,3947(2)	0,0736(2)	0,050(6)
C28	0,014(3)	0,437(2)	0,069(2)	0,062(8)
C29	0,058(3)	0,545(3)	0,073(3)	0,080(1)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
C30	0,141(4)	0,594(3)	0,071(3)	0,094(1)
C31	0,216(3)	0,550(3)	0,071(3)	0,084(1)
C32	0,174(2)	0,445(2)	0,069(2)	0,058(7)
C33	0,280(2)	0,0995(2)	0,3482(2)	0,047(5)
C34	0,336(2)	0,091(2)	0,296(2)	0,054(6)
C35	0,440(3)	0,116(3)	0,348(3)	0,081(1)
C36	0,486(3)	0,142(4)	0,449(3)	0,097(1)
C37	0,425(4)	0,144(4)	0,499(3)	0,121(2)
C38	0,327(3)	0,122(3)	0,450(3)	0,088(1)
C39	0,319(2)	0,153(2)	0,071(2)	0,055(6)
C40	0,368(3)	0,092(3)	0,074(2)	0,070(8)
C41	0,470(3)	0,133(3)	0,073(3)	0,080(9)
C42	0,520(3)	0,215(4)	0,072(3)	0,105(1)
C43	0,476(3)	0,289(3)	0,074(3)	0,079(1)
C44	0,372(2)	0,249(3)	0,070(3)	0,072(9)
C45	0,020(2)	0,352(2)	0,347(2)	0,053(6)
C46	0,015(2)	0,407(2)	0,293(2)	0,059(7)
C47	0,044(3)	0,516(2)	0,347(3)	0,077(9)
C48	0,074(4)	0,559(3)	0,453(3)	0,101(1)
C49	0,079(4)	0,502(3)	0,505(2)	0,109(2)
C50	0,047(3)	0,398(2)	0,449(3)	0,078(1)
C51	-0,2524(2)	0,079(2)	-0,203(2)	0,050(6)
C52	-0,204(2)	0,186(2)	-0,150(2)	0,059(7)
C53	-0,233(3)	0,241(3)	-0,202(2)	0,067(8)
C54	-0,305(3)	0,185(3)	-0,305(3)	0,095(1)
C55	-0,353(4)	0,077(4)	-0,350(3)	0,125(2)
C56	-0,327(3)	0,023(2)	-0,299(3)	0,078(1)

5.2.4.  $[(\text{CpSm}(\text{thf}))_4\text{Cl}_4(\text{PhPO}_3)_2] \cdot 4\text{THF}$ 

Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{P}_2\text{Sm}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Molekulargewicht [g/mol]	1173,97
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten [Å]	a = 11,489(2)
	b = 11,699(2)
	c = 13,088(2)
[°]	$\alpha = 82,76(3)$
	$\beta = 89,22(3)$
	$\gamma = 73,75(3)$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	1674,9(6)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1,757
Messtemperatur [K]	203(2)
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	3,716
Messbereich $2\theta$ [°]	3,14–54,16
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$	12252
Zahl der unabhängigen Reflexe	6832 ( $R_{int} = 0,0393$ )
Anzahl der verfeinerten Parameter	357
Max./min. Restelektronendichte [ $\text{e}^-/\text{Å}^3$ ]	2,00; -1,83
Goof	0,931
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,0466
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,1303
$ E^2-1 $	0,931



Lageparameter und Schwingungstensoren  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  in  $\underline{4}$ 

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
Sm1	0,23255(3)	0,32840(2)	0,00582(2)	0,02646(1)
Sm2	0,11974(3)	0,67646(2)	-0,08807(2)	0,02689(1)
Cl1	-0,07567(1)	0,81892(1)	0,01606(1)	0,0312(3)
Cl2	0,34337(1)	0,49989(1)	-0,08571(1)	0,0329(3)
P1	-0,04205(1)	0,50579(1)	-0,14176(1)	0,0255(3)
O1	0,2310(4)	0,7504(4)	0,0357(4)	0,0348(1)
O2	0,3028(5)	0,2378(4)	-0,1526(4)	0,0360(1)
O3	0,0937(4)	0,4518(4)	-0,1203(4)	0,0301(9)
O4	-0,1240(4)	0,4573(4)	-0,0649(3)	0,0283(9)
O5	-0,0709(4)	0,6408(4)	-0,1330(4)	0,0277(9)
O6	-0,2217(6)	0,8718(5)	-0,4488(6)	0,0651(2)
C1	0,2271(7)	0,8222(7)	-0,2119(7)	0,0455(2)
C2	0,1098(8)	0,8928(6)	-0,2034(7)	0,0444(2)
C3	0,0300(7)	0,8440(7)	-0,2537(6)	0,0414(2)
C4	0,1014(9)	0,7435(7)	-0,2947(7)	0,0486(2)
C5	0,2234(8)	0,7297(7)	-0,2685(7)	0,054(2)
C6	0,3155(7)	0,6780(6)	0,1183(6)	0,0384(2)
C7	0,3301(8)	0,7654(7)	0,1909(7)	0,0487(2)
C8	0,2187(9)	0,8740(7)	0,1656(7)	0,0483(2)
C9	0,2018(7)	0,8766(6)	0,0516(6)	0,0381(2)
C10	0,4536(7)	0,2800(6)	0,1066(7)	0,0426(2)
C11	0,3699(7)	0,2813(6)	0,1843(6)	0,0404(2)
C12	0,3225(7)	0,1806(6)	0,1830(6)	0,0390(2)
C13	0,3806(6)	0,1183(6)	0,1004(6)	0,0379(2)
C14	0,4600(6)	0,1815(6)	0,0542(6)	0,0399(2)
C15	0,3283(8)	0,1106(6)	-0,1636(6)	0,0445(2)
C16	0,3793(1)	0,0961(7)	-0,2677(7)	0,058(2)
C17	0,3333(1)	0,2156(8)	-0,3290(7)	0,065(3)
C18	0,3010(8)	0,3041(6)	-0,2551(6)	0,0455(2)
C19	-0,0785(6)	0,4820(6)	-0,2692(6)	0,0328(1)
C20	-0,0555(8)	0,3634(7)	-0,2911(7)	0,0455(2)
C21	-0,0854(1)	0,3427(9)	-0,3879(8)	0,060(2)
C22	-0,1388(1)	0,4359(1)	-0,4620(8)	0,069(3)
C23	-0,1577(9)	0,5568(9)	-0,4419(7)	0,060(2)
C24	-0,1281(7)	0,5782(7)	-0,3458(6)	0,0415(2)
C25	-0,3414(8)	0,9517(8)	-0,4501(7)	0,051(2)
C26	-0,3288(1)	1,0738(1)	-0,4561(2)	0,123(7)
C27	-0,1970(1)	1,0643(9)	-0,4688(9)	0,068(3)
C28	-0,1482(9)	0,9419(1)	-0,4980(8)	0,063(3)

5.2.5. [(Cp<sub>2</sub>Sm(thf)SPh)<sub>2</sub>] (5)·2THF

Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> S <sub>2</sub> Sm <sub>2</sub> ·C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	779,44
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Gitterkonstanten [Å]	a = 9,747(2)
	b = 15,769(3)
	c = 14,782(3)
	β = 101,99(3)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	2222,3(8)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,596
Messtemperatur [K]	203(2)
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2,75
Messbereich 2θ [°]	3,82–54,36
Zahl der gemessenen Reflexe mit F <sub>0</sub> 4σ(F <sub>0</sub> )	9967
Zahl der unabhängigen Reflexe	4807 (R <sub>int</sub> = 0,0754)
Anzahl der verfeinerten Parameter	253
Max./min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	1,14; -2,20
GooF	1,294
R <sub>1</sub> (I > 2σ(I))	0,0447
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1332
E <sup>2</sup> -1	0,995

Lageparameter und Schwingungstensoren  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  in **5**

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
Sm1	0,639845(2)	-0,000266(7)	0,157476(1)	0,01745(1)
S1	0,38388(7)	0,04944(5)	0,03142(5)	0,02333(2)
O1	0,8705(2)	-0,07145(1)	0,15868(1)	0,0234(4)
O2	0,1089(5)	0,0508(3)	0,4262(6)	0,139(3)
C1	0,7463(4)	0,1183(2)	0,2848(2)	0,0368(8)
C2	0,6253(4)	0,1541(3)	0,2306(3)	0,0396(9)
C3	0,8477(3)	0,11214(2)	0,2301(2)	0,0287(6)
C4	0,7895(3)	0,1445(2)	0,1420(2)	0,0301(7)
C5	0,6519(3)	0,1715(2)	0,1431(3)	0,0352(7)
C6	0,6092(4)	-0,1563(2)	0,2331(3)	0,0311(7)
C7	0,4727(4)	-0,1312(2)	0,1886(2)	0,0331(7)
C8	0,4341(3)	-0,0621(2)	0,2375(2)	0,0322(7)
C9	0,5461(4)	-0,0440(2)	0,3114(2)	0,0346(7)
C10	0,6552(4)	-0,1015(2)	0,3080(2)	0,0315(7)
C11	0,2961(3)	0,14193(2)	0,0573(2)	0,0226(6)
C12	0,2306(3)	0,1431(2)	0,1325(2)	0,0271(6)
C13	0,1572(3)	0,2139(2)	0,1517(2)	0,0316(7)
C14	0,1481(4)	0,2846(2)	0,0971(2)	0,0376(8)
C15	0,2141(5)	0,2846(2)	0,0228(3)	0,0467(1)
C16	0,2878(4)	0,2136(2)	0,0028(2)	0,0351(7)
C17	0,9593(4)	-0,1221(2)	0,2292(3)	0,0394(8)
C18	1,0683(4)	-0,1611(3)	0,1832(3)	0,0546(1)
C19	1,0592(3)	-0,1143(2)	0,0924(3)	0,0346(7)
C20	0,9616(3)	-0,0415(2)	0,0988(2)	0,0260(6)
C22	0,2460(5)	0,1749(3)	0,4471(3)	0,0524(1)
C21	0,1034(5)	0,1403(3)	0,4516(3)	0,0553(1)
C23	0,3201(6)	0,1021(4)	0,4148(5)	0,0749(2)
C24	0,2208(8)	0,0358(4)	0,3975(8)	0,138(4)

5.2.6.  $[(Cp_2SmCl(thf))_2] (\underline{6}) \cdot 2THF$ 

Summenformel	$C_{28}H_{36}Cl_2Sm_2 \cdot C_8H_{16}O_2$
Molekulargewicht [g/mol]	744,22
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten [Å]	a = 8,129(2)
	b = 21,257(4)
	c = 8,466(2)
	$\beta = 110,63(3)$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	1375,54
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1,874
Messtemperatur [K]	180(2)
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	4,444
Messbereich $2\theta$ [°]	3,82–54,10
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$	4787
Zahl der unabhängigen Reflexe	4743 ( $R_{int} = 0,0568$ )
Anzahl der verfeinerten Parameter	168
Max./min. Restelektronendichte [ $e^-/\text{Å}^3$ ]	2,01; -2,45
GooF	1,294
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,0447
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,1330
$ E^2-1 $	0,914

Lageparameter und Schwingungstensoren  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  in **6**

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
Sm1	0,94353(4)	0,356518(2)	0,35761(4)	0,02426(2)
Sm2	0,98250(4)	0,535171(1)	0,09843(5)	0,02465(2)
Cl1	1,1402(3)	0,46465(1)	0,3975(3)	0,0329(4)
Cl2	0,7777(3)	0,42950(1)	0,0640(3)	0,0318(4)
O1	1,1940(8)	0,3426(3)	0,6345(8)	0,0326(1)
O2	0,7370(7)	0,5491(3)	-0,1806(8)	0,0291(1)
C1	0,7659(1)	0,3136(5)	0,5564(1)	0,0306(2)
C2	0,6404(1)	0,3137(5)	0,3904(1)	0,0347(2)
C3	0,6029(1)	0,3762(4)	0,3354(1)	0,0313(2)
C4	0,7058(1)	0,4148(4)	0,4713(1)	0,0319(2)
C5	0,8069(1)	0,3758(4)	0,6055(1)	0,0311(2)
C6	0,5503(1)	0,5349(5)	-0,2078(1)	0,0304(2)
C7	0,4450(1)	0,5869(5)	-0,3220(1)	0,0351(2)
C8	0,5512(1)	0,6004(5)	-0,4319(1)	0,041(2)
C9	0,7400(1)	0,5927(5)	-0,3117(1)	0,0389(2)
C10	1,1962(1)	0,2976(5)	0,7634(1)	0,0352(2)
C11	1,3816(1)	0,2950(5)	0,8857(1)	0,0354(2)
C12	1,4848(1)	0,3086(4)	0,7718(1)	0,0329(2)
C13	1,3757(1)	0,3584(6)	0,6592(1)	0,0416(2)
C14	0,9679(1)	0,2927(5)	0,0851(1)	0,0336(2)
C15	1,1427(1)	0,2946(5)	0,2015(1)	0,0360(2)
C16	1,1450(1)	0,2566(5)	0,3367(1)	0,0371(2)
C17	0,9795(1)	0,2324(5)	0,3100(1)	0,038(2)
C18	0,8654(1)	0,2552(5)	0,1518(1)	0,0345(2)
C19	1,2890(1)	0,5738(5)	0,0726(1)	0,0327(2)
C20	1,3200(1)	0,5106(4)	0,1217(1)	0,0301(2)
C21	1,2156(1)	0,4728(4)	-0,0127(1)	0,0285(2)
C22	1,1253(1)	0,5114(5)	-0,1462(1)	0,0321(2)
C23	1,1669(1)	0,5736(5)	-0,0975(1)	0,0343(2)
C24	1,0605(1)	0,6396(5)	0,2882(1)	0,0336(2)
C25	0,9654(1)	0,6041(5)	0,3686(1)	0,0344(2)
C26	0,7899(1)	0,6004(4)	0,2561(1)	0,0303(2)
C27	0,7754(1)	0,6345(5)	0,1077(1)	0,0328(2)
C28	0,9443(1)	0,6591(5)	0,1290(1)	0,039(2)

5.2.7.  $[(\text{CpEr})_3(\text{PPh})(\text{HPPh})_3\text{Cl}(\text{thf})_3] (\underline{\mathbf{7}}) \cdot 2\text{Toluol}$ 

Summenformel	$\text{C}_{51}\text{H}_{62}\text{ClEr}_3\text{O}_3\text{P}_4 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{16}$
Molekulargewicht [g/mol]	1384,18
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten [Å]	a = 11,011(2)
	b = 15,385(3)
	c = 18,741(4)
[°]	$\alpha = 100,43(3)$
	$\beta = 92,36(3)$
	$\gamma = 93,07(3)$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	3113,7(1)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1,671
Messtemperatur [K]	153(2)
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	4,195
Messbereich $2\theta$ [°]	3,16–56,50
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$	17348
Zahl der unabhängigen Reflexe	12619 ( $R_{int} = 0,0480$ )
Anzahl der verfeinerten Parameter	685
Max./min. Restelektronendichte [ $\text{e}^-/\text{Å}^3$ ]	1,231; –2,012
Goof	1,047
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,0339
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,0926
$ E^2-1 $	0,934

Lageparameter und Schwingungstensoren  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  in  $\underline{7}$ 

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
Er1	0,543545(2)	0,342648(1)	0,339083(1)	0,01767(5)
Er2	0,520003(2)	0,169541(1)	0,149109(1)	0,02006(6)
Er3	0,551539(2)	0,081665(1)	0,342445(1)	0,01712(5)
Cl1	0,38959(9)	0,18736(6)	0,27966(5)	0,01896(2)
P1	0,44926(1)	0,34608(7)	0,19458(6)	0,0237(2)
P2	0,51546(1)	-0,00078(7)	0,19128(6)	0,0210(2)
P3	0,49926(1)	0,23540(7)	0,44718(6)	0,0201(2)
P4	0,67662(9)	0,20307(6)	0,27328(6)	0,01788(2)
O1	0,3531(3)	0,4042(2)	0,3676(2)	0,0268(7)
O2	0,3164(3)	0,1288(3)	0,1001(2)	0,0339(8)
O3	0,3544(3)	0,01669(2)	0,35827(2)	0,0245(6)
C1	0,6350(4)	0,5066(3)	0,3488(3)	0,0264(9)
C2	0,7284(5)	0,4517(3)	0,3244(3)	0,0304(1)
C3	0,7653(5)	0,4090(3)	0,3822(3)	0,0329(1)
C4	0,6933(5)	0,4367(3)	0,4407(3)	0,0312(1)
C5	0,6120(5)	0,4982(3)	0,4209(3)	0,0268(9)
C6	0,7248(5)	0,1638(4)	0,0820(3)	0,0326(1)
C7	0,6494(5)	0,0920(3)	0,0430(3)	0,0339(1)
C8	0,5512(6)	0,1267(4)	0,0085(3)	0,0368(1)
C9	0,5673(6)	0,2203(4)	0,0260(3)	0,0373(1)
C10	0,6725(6)	0,2435(3)	0,0719(3)	0,0376(1)
C11	0,5997(4)	-0,0354(3)	0,4247(2)	0,0245(9)
C12	0,6684(4)	0,0444(3)	0,4570(2)	0,0247(9)
C13	0,7587(4)	0,0606(3)	0,4097(2)	0,0231(8)
C14	0,7468(4)	-0,0085(3)	0,3476(2)	0,0232(8)
C15	0,6482(4)	-0,0673(3)	0,3577(3)	0,0260(9)
C16	0,4626(6)	0,4396(4)	0,1493(3)	0,0443(1)
C17	0,5793(8)	0,4736(5)	0,1381(5)	0,066(2)
C18	0,5944(1)	0,5455(7)	0,1036(8)	0,110(5)
C19	0,4967(2)	0,5879(8)	0,0832(9)	0,132(6)
C20	0,3780(1)	0,5555(7)	0,0958(7)	0,106(4)
C21	0,3647(1)	0,4824(5)	0,1271(5)	0,072(3)
C22	0,6412(5)	-0,0709(3)	0,1675(2)	0,0318(1)
C23	0,6278(7)	-0,1632(4)	0,1541(3)	0,0449(1)
C24	0,7268(9)	-0,2149(5)	0,1410(4)	0,060(2)
C25	0,8413(9)	-0,1769(6)	0,1412(4)	0,063(2)
C26	0,8590(7)	-0,0845(5)	0,1541(3)	0,0499(1)
C27	0,7600(5)	-0,0328(4)	0,1656(3)	0,0359(11)
C28	0,5629(4)	0,2614(3)	0,5415(3)	0,0246(9)
C29	0,4900(5)	0,2745(3)	0,6006(3)	0,0256(9)
C30	0,5414(5)	0,2953(3)	0,6714(3)	0,0326(1)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
C31	0,6666(5)	0,3004(3)	0,6833(3)	0,0339(1)
C32	0,7411(5)	0,2866(3)	0,6255(3)	0,0290(1)
C33	0,6892(5)	0,2668(3)	0,5546(3)	0,0264(9)
C34	0,8391(4)	0,2194(3)	0,2604(2)	0,0196(8)
C35	0,8824(4)	0,2865(3)	0,2241(3)	0,0233(8)
C36	1,0034(4)	0,2980(3)	0,2106(3)	0,0257(9)
C37	1,0892(4)	0,2430(3)	0,2330(3)	0,0282(9)
C38	1,0483(4)	0,1769(3)	0,2684(3)	0,0282(1)
C39	0,9262(4)	0,1645(3)	0,2821(3)	0,0244(9)
C40	0,3251(4)	0,4876(3)	0,3452(3)	0,0266(9)
C41	0,1892(4)	0,4759(3)	0,3266(3)	0,0279(9)
C42	0,1420(4)	0,4274(3)	0,3862(3)	0,0281(9)
C43	0,2461(4)	0,3688(3)	0,3988(3)	0,0256(9)
C44	0,2358(5)	0,0565(4)	0,1138(3)	0,0337(1)
C45	0,1239(6)	0,0529(5)	0,0622(4)	0,0545(2)
C46	0,1236(6)	0,1445(5)	0,0466(3)	0,0496(2)
C47	0,2550(6)	0,1724(4)	0,0469(4)	0,0463(2)
C48	0,2518(4)	0,0578(3)	0,3949(3)	0,0245(9)
C49	0,1442(5)	-0,0109(3)	0,3777(3)	0,0333(1)
C50	0,1834(5)	-0,0769(3)	0,3124(3)	0,0351(1)
C51	0,3193(4)	-0,0757(3)	0,3294(3)	0,0266(9)
C52	0,8820(5)	0,7199(4)	0,3780(3)	0,0371(1)
C53	0,9231(5)	0,6471(3)	0,4043(3)	0,0329(1)
C54	0,9811(5)	0,6559(3)	0,4713(3)	0,0369(1)
C55	0,9984(5)	0,7386(4)	0,5160(3)	0,0389(1)
C56	0,9578(5)	0,8116(4)	0,4924(4)	0,0435(1)
C57	0,9002(5)	0,8031(4)	0,4234(4)	0,0390(1)
C58	0,8192(6)	0,7105(6)	0,3041(4)	0,0539(2)
C59	-0,0013(1)	0,6029(8)	0,1193(6)	0,095(4)
C60	-0,022(2)	0,6123(1)	0,0464(7)	0,177(1)
C61	0,0615(1)	0,6867(6)	0,0243(5)	0,070(2)
C62	0,1467(1)	0,7433(9)	0,0757(6)	0,093(4)
C63	0,1562(1)	0,7332(8)	0,1433(7)	0,092(3)
C64	0,0873(8)	0,6666(7)	0,1665(6)	0,070(2)
C65	-0,0648(1)	0,5349(9)	0,1493(8)	0,123(5)



5.2.8.  $[(\text{CpEr})_4(\mu_4\text{-O})\text{Cl}_3(\text{PPh})(\text{P}_2\text{Ph}_2)(\text{P}_4\text{Ph}_4)] (\underline{8}) \cdot 6\text{THF}$ 

Summenformel	$\text{C}_{62}\text{H}_{55}\text{Cl}_3\text{Er}_4\text{OP}_7 \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_6$
Molekulargewicht [g/mol]	1808,33
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
Gitterkonstanten [Å]	a = 15,095(3)
	b = 19,124(4)
	c = 16,662(3)
	$\beta = 102,20(3)$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	4701,0(2)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1,510
Messtemperatur [K]	180(2)
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	3,783
Messbereich $2\theta$ [°]	3,28–54,06
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$	23919
Zahl der unabhängigen Reflexe	17910 ( $R_{int} = 0,0815$ )
Anzahl der verfeinerten Parameter	959
Max./min. Restelektronendichte [ $\text{e}^-/\text{Å}^3$ ]	2,78; -1,76
GooF	0,938
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,6236
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,1972
$ E^2-1 $	0,0735
Flack-Parameter	0,0847

Lageparameter und Schwingungstensoren  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  in **8**

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
Er1	0,37492(9)	0,71067(6)	0,43827(8)	0,0252(3)
Er2	0,29565(1)	0,74324(7)	0,20552(8)	0,0279(3)
Er3	0,36433(9)	0,56638(7)	0,30829(8)	0,0267(3)
Er4	0,15162(9)	0,64744(6)	0,34070(8)	0,0252(3)
Cl1	0,4361(6)	0,7967(4)	0,3306(5)	0,0364(2)
Cl2	0,4258(5)	0,6412(4)	0,1912(4)	0,0328(2)
Cl3	0,5138(5)	0,6305(4)	0,4031(4)	0,0285(2)
O1	0,2914(4)	0,6718(7)	0,3204(4)	0,253(5)
O2	0,605(3)	0,342(2)	0,177(3)	0,097(1)
O3	0,237(5)	0,306(3)	0,112(5)	0,19(4)
O4	0,286(2)	0,2875(2)	0,600(2)	0,070(9)
O5	0,721(2)	0,6258(2)	0,322(2)	0,058(7)
O6	0,701(6)	0,700(5)	0,096(1)	0,43(1)
O7	0,494(3)	0,177(2)	0,184(3)	0,099(1)
P1	0,0909(6)	0,7257(4)	0,1881(5)	0,0326(2)
P2	0,1928(6)	0,6231(4)	0,1141(5)	0,0309(2)
P3	0,2925(5)	0,5844(4)	0,4473(5)	0,0285(2)
P4	0,0701(6)	0,6837(5)	0,0639(5)	0,0347(2)
P5	0,2193(6)	0,8474(4)	0,3013(5)	0,0287(2)
P6	0,2040(5)	0,7841(4)	0,4040(5)	0,0274(2)
P7	0,1834(6)	0,5551(4)	0,2132(5)	0,0295(2)
C1	0,470(2)	0,7962(2)	0,549(2)	0,032(7)
C2	0,5123(2)	0,7330(2)	0,5638(2)	0,029(7)
C3	0,4576(2)	0,6865(1)	0,591(2)	0,028(6)
C4	0,376(2)	0,7209(2)	0,598(2)	0,049(1)
C5	0,378(3)	0,7918(2)	0,568(2)	0,044(9)
C6	0,067(2)	0,623(2)	0,453(2)	0,044(9)
C7	0,0552(2)	0,5625(2)	0,4115(2)	0,028(6)
C8	0,001(3)	0,5759(2)	0,332(2)	0,041(8)
C9	-0,027(2)	0,6464(2)	0,330(2)	0,030(7)
C10	0,007(3)	0,6785(2)	0,403(2)	0,045(8)
C11	0,380(2)	0,4331(2)	0,348(2)	0,037(7)
C12	0,345(2)	0,4306(2)	0,263(2)	0,039(8)
C13	0,417(2)	0,4606(2)	0,224(2)	0,039(8)
C14	0,490(2)	0,4746(2)	0,288(2)	0,035(7)
C15	0,469(3)	0,462(2)	0,363(2)	0,044(9)
C16	0,335(2)	0,768(2)	0,062(2)	0,042(9)
C17	0,241(2)	0,790(2)	0,058(2)	0,048(1)
C18	0,247(2)	0,849(2)	0,102(2)	0,040(8)
C19	0,332(3)	0,864(2)	0,140(2)	0,054(1)
C20	0,393(3)	0,813(2)	0,116(2)	0,055(1)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
C21	0,012(2)	0,7989(2)	0,176(2)	0,033(7)
C22	-0,019(2)	0,8214(2)	0,247(2)	0,038(9)
C23	-0,068(3)	0,8828(2)	0,244(3)	0,050(1)
C24	-0,105(4)	0,915(3)	0,172(3)	0,079(2)
C25	-0,074(3)	0,894(2)	0,102(2)	0,055(1)
C26	-0,018(3)	0,8357(2)	0,104(2)	0,039(8)
C27	0,2226(2)	0,5772(2)	0,0292(2)	0,033(7)
C28	0,225(3)	0,610(2)	-0,047(2)	0,051(1)
C29	0,258(3)	0,580(3)	-0,103(2)	0,059(1)
C30	0,304(3)	0,514(3)	-0,097(3)	0,060(1)
C31	0,298(3)	0,482(2)	-0,023(3)	0,063(1)
C32	0,268(2)	0,511(2)	0,042(2)	0,036(8)
C33	0,3100(2)	0,5348(2)	0,5412(2)	0,028(7)
C34	0,401(2)	0,5010(2)	0,568(2)	0,038(7)
C35	0,416(3)	0,465(3)	0,643(2)	0,059(1)
C36	0,356(3)	0,4563(2)	0,6910(2)	0,045(9)
C37	0,276(2)	0,487(2)	0,666(2)	0,046(9)
C38	0,269(4)	0,538(2)	0,612(4)	0,14(3)
C39	0,1474(2)	0,8303(1)	0,4694(2)	0,021(6)
C40	0,143(3)	0,8020(2)	0,547(2)	0,050(1)
C41	0,099(3)	0,8343(2)	0,604(2)	0,040(8)
C42	0,051(3)	0,898(2)	0,583(2)	0,049(1)
C43	0,053(3)	0,931(2)	0,505(2)	0,055(1)
C44	0,102(2)	0,8979(2)	0,452(2)	0,033(7)
C45	-0,0274(2)	0,6218(2)	0,0451(2)	0,036(8)
C46	-0,074(2)	0,6026(2)	0,098(2)	0,042(9)
C47	-0,151(2)	0,553(2)	0,080(3)	0,063(1)
C48	-0,175(5)	0,525(3)	0,004(3)	0,09(2)
C49	-0,117(3)	0,546(3)	-0,052(3)	0,066(1)
C50	-0,046(2)	0,593(2)	-0,036(3)	0,051(1)
C51	0,117(2)	0,4793(2)	0,1904(2)	0,033(7)
C52	0,110(2)	0,4339(2)	0,253(2)	0,035(7)
C53	0,056(3)	0,370(2)	0,245(3)	0,063(1)
C54	0,004(3)	0,3552(2)	0,163(3)	0,051(1)
C55	0,002(3)	0,402(2)	0,100(3)	0,054(1)
C56	0,059(2)	0,4626(2)	0,110(2)	0,033(7)
C57	0,2685(2)	0,9277(2)	0,326(3)	0,054(1)
C58	0,254(3)	0,987(2)	0,272(3)	0,056(1)
C59	0,294(4)	1,0532(2)	0,293(3)	0,063(1)
C60	0,338(2)	1,0731(2)	0,379(2)	0,053(1)
C61	0,357(3)	1,0119(2)	0,430(3)	0,045(9)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
C62	0,325(3)	0,9489(2)	0,409(2)	0,048(1)
C63	0,704(5)	0,315(6)	0,204(6)	0,16(4)
C64	0,718(9)	0,376(7)	0,144(4)	0,24(9)
C65	0,669(6)	0,414(3)	0,093(4)	0,10(3)
C66	0,575(6)	0,377(5)	0,092(5)	0,15(4)
C67	0,309(3)	0,279(2)	0,161(4)	0,075(2)
C68	0,265(1)	0,242(4)	0,233(8)	0,35(1)
C69	0,169(5)	0,218(3)	0,177(4)	0,10(2)
C70	0,169(3)	0,251(2)	0,092(3)	0,069(1)
C71	0,310(6)	0,315(3)	0,529(3)	0,12(3)
C72	0,206(6)	0,346(6)	0,481(5)	0,18(6)
C73	0,141(6)	0,321(9)	0,534(8)	0,33(1)
C74	0,200(6)	0,295(1)	0,608(1)	0,5(2)
C75	0,722(4)	0,576(3)	0,276(5)	0,09(2)
C76	0,758(6)	0,501(3)	0,300(7)	0,17(6)
C77	0,742(4)	0,518(4)	0,387(3)	0,10(2)
C78	0,755(3)	0,609(3)	0,406(3)	0,075(2)
C79	0,622(3)	0,780(5)	0,166(6)	0,18(6)
C80	0,765(3)	0,745(3)	0,145(4)	0,089(2)
C81	0,597(6)	0,736(5)	0,087(4)	0,15(4)
C82	0,681(1)	0,787(8)	0,176(3)	0,25(9)

5.2.9.  $[(\text{CpGd})_3(\text{PPh})(\text{HPPh})_3\text{Cl}(\text{thf})_3] (\underline{9}) \cdot 3\text{THF}$ 

Summenformel	$\text{C}_{51}\text{H}_{62}\text{ClGd}_3\text{P}_4 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3$
Molekulargewicht [g/mol]	1354,15
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Gitterkonstanten [Å]	a = 11,572(2) b = 23,025(5) c = 23,776(5)
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	6335(2)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1,643
Messtemperatur [K]	153(2)
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	3,295
Messbereich $2\theta$ [°]	3,54–54,34
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$	24879
Zahl der unabhängigen Reflexe	12017 ( $R_{int} = 0,0942$ )
Anzahl der verfeinerten Parameter	695
Max./min. Restelektronendichte [ $\text{e}^-/\text{Å}^3$ ]	1,817; –1,873
Goof	1,433
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,1480
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,3731
$ E^2-1 $	0,885
Flack-Parameter	0,0491

Lageparameter und Schwingungstensoren  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  in **9**

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
Gd1	-0,09701(5)	-0,16816(4)	0,26576(5)	0,0563(3)
Gd2	-0,07362(5)	0,01014(3)	0,27168(5)	0,0545(3)
Gd3	-0,27478(6)	-0,06976(4)	0,15333(4)	0,0530(2)
Cl1	-0,0348(3)	-0,07715(2)	0,1869(2)	0,0566(1)
P1	0,0454(3)	-0,0862(2)	0,3278(3)	0,0620(1)
P2	-0,1795(3)	0,0478(2)	0,1657(3)	0,0580(1)
P3	-0,2061(3)	-0,1925(2)	0,1583(3)	0,0573(1)
P4	-0,2548(3)	-0,07356(2)	0,2723(2)	0,0554(1)
O1	0,0845(8)	-0,2006(6)	0,2270(7)	0,071(4)
O2	0,1174(7)	0,0352(5)	0,2337(7)	0,064(3)
O3	-0,1857(9)	-0,0654(6)	0,0605(7)	0,067(4)
O4	0,2412(2)	0,0000(1)	0,0319(1)	0,154(1)
O5	0,1531(2)	0,6764(1)	0,0290(2)	0,192(2)
O6	0,976(2)	0,1222(1)	0,0324(1)	0,145(1)
C1	-0,0575(1)	-0,2663(9)	0,3239(1)	0,078(8)
C2	-0,1564(2)	-0,2790(7)	0,2893(1)	0,089(1)
C3	-0,249(2)	-0,2468(8)	0,3068(1)	0,089(8)
C4	-0,2086(2)	-0,2136(1)	0,3515(1)	0,095(9)
C5	-0,0910(2)	-0,2246(1)	0,3640(1)	0,078(6)
C6	-0,0094(1)	0,0988(8)	0,3408(1)	0,072(6)
C7	-0,0618(1)	0,0578(9)	0,3743(1)	0,066(5)
C8	-0,1806(2)	0,0566(8)	0,3629(9)	0,060(5)
C9	-0,1991(1)	0,0949(7)	0,3189(1)	0,064(5)
C10	-0,0913(1)	0,1229(8)	0,3034(1)	0,067(5)
C11	-0,4647(1)	-0,0145(9)	0,1207(1)	0,064(5)
C12	-0,4577(1)	-0,0633(8)	0,0855(9)	0,062(5)
C13	-0,4752(2)	-0,1114(1)	0,1200(1)	0,076(6)
C14	-0,4940(1)	-0,0935(7)	0,1743(9)	0,054(5)
C15	-0,4834(1)	-0,0343(9)	0,1743(1)	0,071(6)
C16	0,0305(2)	-0,0985(1)	0,4048(1)	0,108(1)
C17	-0,0754(2)	-0,0871(1)	0,4344(1)	0,095(9)
C18	-0,090(2)	-0,0997(1)	0,4892(1)	0,087(7)
C19	-0,010(3)	-0,1256(1)	0,5186(2)	0,122(1)
C20	0,105(2)	-0,1424(1)	0,4948(2)	0,120(1)
C21	0,1159(1)	-0,1257(1)	0,4368(1)	0,076(6)
C22	-0,2646(1)	0,1123(7)	0,1598(8)	0,052(4)
C23	-0,3710(1)	0,1182(9)	0,1866(1)	0,075(6)
C24	-0,4445(2)	0,1660(8)	0,1842(1)	0,069(5)
C25	-0,4075(2)	0,2117(9)	0,1502(1)	0,076(6)
C26	-0,3005(2)	0,2095(8)	0,1248(1)	0,066(5)
C27	-0,2334(2)	0,1624(9)	0,1285(9)	0,068(5)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
C28	-0,3073(1)	-0,2544(6)	0,1524(9)	0,049(4)
C29	-0,2768(2)	-0,3063(8)	0,1231(1)	0,070(5)
C30	-0,3562(2)	-0,3515(8)	0,1205(1)	0,064(5)
C31	-0,4649(2)	-0,3468(9)	0,1484(2)	0,088(8)
C32	-0,4935(2)	-0,3001(1)	0,1768(1)	0,079(7)
C33	-0,4158(1)	-0,2503(8)	0,1805(1)	0,065(5)
C34	-0,3917(1)	-0,0705(7)	0,3097(9)	0,061(4)
C35	-0,4398(1)	-0,0150(8)	0,3259(9)	0,060(5)
C36	-0,5470(1)	-0,0119(8)	0,3531(1)	0,065(5)
C37	-0,6079(1)	-0,0621(8)	0,3677(8)	0,062(5)
C38	-0,5589(1)	-0,1161(9)	0,3527(1)	0,069(5)
C39	-0,4591(1)	-0,1191(7)	0,3261(9)	0,057(5)
C40	0,1236(1)	-0,2101(1)	0,1691(1)	0,074(7)
C41	0,250(2)	-0,188(2)	0,1678(1)	0,158(2)
C42	0,2828(1)	-0,1866(1)	0,2307(1)	0,111(1)
C43	0,1832(1)	-0,2169(2)	0,2616(1)	0,110(1)
C44	0,1370(1)	0,0648(9)	0,1799(9)	0,058(5)
C45	0,2643(1)	0,0782(8)	0,1791(9)	0,062(5)
C46	0,3009(1)	0,0769(7)	0,2407(9)	0,054(4)
C47	0,2232(1)	0,0273(7)	0,2615(1)	0,063(5)
C48	-0,0888(2)	-0,1007(1)	0,0378(1)	0,077(6)
C49	-0,0637(1)	-0,0732(1)	-0,0191(9)	0,068(5)
C50	-0,1007(2)	-0,0121(9)	-0,0128(1)	0,072(5)
C51	-0,2092(2)	-0,0192(9)	0,0214(1)	0,070(5)
C52	0,2316(2)	-0,0542(1)	0,0707(1)	0,088(7)
C53	0,2563(2)	-0,1042(1)	0,0256(2)	0,100(1)
C54	0,282(3)	-0,0779(1)	-0,0217(1)	0,102(8)
C55	0,317(2)	-0,0218(2)	-0,0181(2)	0,124(1)
C56	0,191(3)	0,7355(2)	0,006(3)	0,19(3)
C57	0,075(5)	0,7642(2)	0,003(3)	0,31(6)
C58	0,001(3)	0,7410(2)	0,023(3)	0,19(3)
C59	0,022(2)	0,6877(2)	0,040(3)	0,17(2)
C60	1,080(2)	0,1484(1)	0,0349(2)	0,114(1)
C61	1,084(2)	0,1991(1)	-0,0017(1)	0,095(8)
C62	0,959(2)	0,2067(1)	-0,0133(2)	0,097(8)
C63	0,908(3)	0,1450(2)	-0,0141(2)	0,141(1)

5.2.10. [(CpGd)<sub>6</sub>(μ<sub>6</sub>-O)(μ<sub>3</sub>-O)<sub>23</sub>(SPh)<sub>6</sub>] (**10**)

Summenformel	C <sub>66</sub> H <sub>60</sub> Gd <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S <sub>6</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	2037,10
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/m
Gitterkonstanten [Å]	a = 16,603(3)
	b = 31,413(4)
	c = 17,733(4)
	β = 117,728
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	8186,5(1)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	0,824
Messtemperatur [K]	203(2)
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2,471
Messbereich 2θ [°]	2,60–52,14
Zahl der gemessenen Reflexe mit F <sub>0</sub> 4σ(F <sub>0</sub> )	24269
Zahl der unabhängigen Reflexe	22754 (R <sub>int</sub> = 0,0730)
Anzahl der verfeinerten Parameter	281
Max./min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	1,24; -1,81
GooF	1,753
R <sub>1</sub> (I > 2σ(I))	0,1000
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,2728
E <sup>2</sup> -1	0,892



Lageparameter und Schwingungstensoren  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  in **10**

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
Gd1	0,9900(2)	-0,34053(2)	0,7384(2)	0,0304(8)
Gd2	0,9877(2)	-0,52000(2)	0,9229(2)	0,0331(8)
Gd3	1,0669(2)	-0,33982(2)	0,92227(2)	0,0304(8)
O1	0,898(2)	-0,3443(2)	0,921(2)	0,000(3)
O2	0,913(2)	-0,4712(2)	0,793(2)	0,007(6)
O3	1,023(2)	-0,4740(2)	1,0535(2)	-0,002(5)
S1	1,1405(9)	-0,4646(6)	0,7955(8)	0,018(3)
S2	1,0190(2)	-0,2150(1)	0,8007(2)	0,045(5)
S3	0,7825(1)	-0,2186(8)	0,7995(9)	0,013(3)
C1	1,016(2)	-0,2939(2)	0,5579(2)	0,021(7)
C2	1,098(2)	-0,2950(1)	0,5568(2)	0,019(6)
C3	1,160(3)	-0,377(2)	0,563(3)	0,041(1)
C4	1,116(3)	-0,426(2)	0,568(4)	2,0(2)
C5	1,027(3)	-0,375(2)	0,565(3)	0,044(1)
C6	1,130(4)	-0,678(5)	0,952(2)	0,14(4)
C7	1,150(3)	-0,6992(2)	0,878(2)	0,018(7)
C8	1,077(3)	-0,713(4)	0,885(2)	2,0(2)
C9	1,011(2)	-0,7006(2)	0,9638(2)	0,015(6)
C10	1,044(4)	-0,679(5)	1,005(3)	0,16(5)
C11	1,266(3)	-0,393(2)	0,875(2)	0,049(1)
C12	1,236(3)	-0,311(2)	0,857(2)	0,051(1)
C13	1,180(3)	-0,2691(2)	0,929(2)	0,042(9)
C14	1,176(3)	-0,325(2)	0,991(2)	0,051(1)
C15	1,229(3)	-0,401(2)	0,958(2)	0,051(1)
C16	0,7435(2)	0,0188(1)	0,9654(1)	0,002(4)
C17	0,6665(2)	0,025(2)	0,9610(1)	0,11(3)
C18	0,6868(2)	0,0223(1)	0,8829(2)	0,005(5)
C19	0,776(2)	0,015(3)	0,8391(2)	0,25(8)
C20	0,811(2)	0,013(3)	0,8900(2)	0,079(2)
C21	0,527(3)	-0,256(2)	0,931(3)	0,071(2)
C22	0,595(3)	-0,306(2)	0,846(2)	0,057(1)
C23	0,636(3)	-0,401(2)	0,867(2)	0,044(1)
C24	0,592(3)	-0,411(2)	0,965(2)	0,051(1)
C25	0,525(3)	-0,321(3)	1,004(2)	0,054(1)
C26	0,732(2)	-0,2933(2)	1,2846(2)	0,016(6)
C27	0,651(2)	-0,2914(2)	1,286(2)	0,038(9)
C28	0,670(3)	-0,369(2)	1,273(2)	0,044(1)
C29	0,761(3)	-0,419(2)	1,265(3)	0,09(2)
C30	0,799(2)	-0,372(2)	1,272(3)	0,049(1)
C31	1,274(3)	-0,524(2)	0,729(2)	0,041(1)
C32	1,320(3)	-0,609(2)	0,725(3)	0,067(1)

5.2.11.  $[\text{Gd}_8\text{Cl}_{20}\text{O}_2(\text{thf})_{10}]$  (11)

Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{80}\text{Cl}_{20}\text{Gd}_8\text{O}_{12}$
Molekulargewicht [g/mol]	2720,13
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$
Gitterkonstanten [Å]	a = 19,896(4)
	b = 19,980(4)
	c = 15,356(3)
	$\beta = 110,22(3)$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	5274,9(2)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1,742
Messtemperatur [K]	203(2)
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	5,496
Messbereich $2\theta$ [°]	3,06–54,44
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$	20895
Zahl der unabhängigen Reflexe	5945 ( $R_{int} = 0,0461$ )
Anzahl der verfeinerten Parameter	213
Max./min. Restelektronendichte [ $\text{e}^-/\text{Å}^3$ ]	2,81; -2,37
GooF	1,143
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,0759
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,2645
$ E^2-1 $	0,992

Lageparameter und Schwingungstensoren  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  in **11**

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
Gd1	0,39708(5)	0,0000(5)	0,92349(7)	0,0488(3)
Gd2	0,50800(4)	-0,12733(3)	0,87717(5)	0,0584(3)
Gd3	0,39646(7)	0,0000(5)	0,66950(8)	0,0681(3)
Cl1	0,3371(2)	0,1031(2)	0,9854(4)	0,0831(1)
Cl2	0,4654(1)	0,0000(1)	1,1314(1)	0,190(6)
Cl3	0,5000(1)	-0,2244(2)	01,01, 2000	0,0796(2)
Cl4	0,2818(3)	0,0903(2)	0,5700(3)	0,1018(2)
Cl5	0,5023(3)	-0,0978(3)	0,6961(4)	0,0953(1)
Cl6	0,3914(5)	0,0696(4)	0,7942(6)	0,150(3)
O1	0,5000(1)	0,0720(5)	01,01, 2000	0,042(2)
O2	0,2558(8)	0,0000(4)	0,7896(1)	0,080(4)
O3	0,4066(8)	-0,2097(5)	0,7649(9)	0,091(4)
O4	0,5813(8)	-0,2214(6)	0,8550(1)	0,102(4)
O5	0,3941(2)	0,0000(3)	0,5090(1)	0,113(7)
C1	0,2077(1)	0,0581(1)	0,7419(2)	0,103(7)
C2	0,1325(1)	0,0368(1)	0,670(2)	0,154(1)
C3	0,3383(1)	-0,2294(1)	0,775(2)	0,127(9)
C4	0,292(3)	-0,284(2)	0,703(4)	0,22(2)
C5	0,3992(1)	-0,2414(9)	0,6706(2)	0,107(7)
C6	0,334(2)	-0,2935(2)	0,641(4)	0,21(2)
C7	0,5881(2)	-0,2914(1)	0,895(2)	0,136(1)
C8	0,636(3)	-0,317(3)	0,836(4)	0,29(3)
C9	0,674(4)	-0,291(5)	0,918(1)	1,5(3)
C10	0,6444(2)	-0,2059(2)	0,827(2)	0,146(1)
C11	0,3845(2)	0,0601(1)	0,4497(2)	0,131(9)
C12	0,320(2)	0,0417(1)	0,3444(2)	0,149(1)

5.2.12.  $[(\text{CuPPh}_3)_2\text{FeCl}(\text{SPh})_3] (\underline{12}) \cdot 4\text{DME}$ 

Summenformel	$\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{ClCu}_2\text{FeS}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$
Molekulargewicht [g/mol]	1008,54
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten [Å]	a = 12,633(3) b = 18,154(4) c = 21,190(4)
[°]	$\alpha = 106,43(3)$ $\beta = 99,75(3)$ $\gamma = 108,94(3)$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	4222,3(1)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1,325
Messtemperatur [K]	203(3)
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0,898
Messbereich $2\theta$ [°]	3,58–54,14
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$	17205
Zahl der unabhängigen Reflexe	11545 ( $R_{int} = 0,0471$ )
Anzahl der verfeinerten Parameter	904
Max./min. Restelektronendichte [ $\text{e}^-/\text{Å}^3$ ]	1,69; -0,67
Goof	1,002
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,0616
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,1661
$ E^2-1 $	0,933

Lageparameter und Schwingungstensoren  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  in **12**

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
Fe1	0,11677(6)	-0,04469(4)	0,24632(3)	0,03155(2)
Cl2	-0,02656(1)	-0,10660(6)	0,14070(5)	0,0307(2)
Cu1	0,29092(5)	0,13316(3)	0,30845(3)	0,03164(2)
Cu2	-0,08523(5)	-0,22962(3)	0,17979(3)	0,02877(1)
S1	0,31550(1)	0,00912(6)	0,24823(5)	0,0303(2)
S2	0,09266(1)	0,07399(7)	0,31171(6)	0,0375(3)
S3	0,05182(1)	-0,15351(7)	0,28942(6)	0,0343(3)
P1	0,28815(1)	0,22520(7)	0,25470(6)	0,0305(3)
P3	-0,27012(1)	-0,24600(6)	0,18515(6)	0,0285(2)
P4	-0,04945(1)	-0,32971(6)	0,10483(6)	0,0280(2)
P13	0,43144(1)	0,17989(7)	0,40996(6)	0,0370(3)
O1	0,7858(3)	0,0670(2)	0,12734(2)	0,0422(8)
O2	0,8063(4)	0,2376(2)	0,1585(2)	0,0512(9)
C1	0,2366(5)	0,3056(3)	0,2947(2)	0,0396(1)
C2	0,2367(6)	0,3690(4)	0,2701(3)	0,0486(1)
C3	0,1895(7)	0,4250(4)	0,2977(3)	0,0608(2)
C4	0,1416(7)	0,4188(4)	0,3511(4)	0,069(2)
C5	0,1462(9)	0,3582(5)	0,3780(4)	0,088(3)
C6	0,1931(8)	0,3017(4)	0,3494(4)	0,066(2)
C7	0,1977(5)	0,1859(3)	0,1662(2)	0,0331(1)
C8	0,2202(5)	0,2276(3)	0,1200(2)	0,0379(1)
C9	0,1420(5)	0,1972(3)	0,0557(3)	0,0412(1)
C10	0,0428(5)	0,1238(3)	0,0352(2)	0,0390(1)
C11	0,0209(5)	0,0815(3)	0,0803(2)	0,0367(1)
C12	0,0999(5)	0,1125(3)	0,1453(2)	0,0342(1)
C13	0,4337(5)	0,2855(3)	0,2541(2)	0,0339(1)
C14	0,4823(5)	0,2553(3)	0,2026(3)	0,0384(1)
C15	0,5989(6)	0,2952(4)	0,2084(3)	0,0491(1)
C16	0,6713(6)	0,3647(4)	0,2666(3)	0,0530(2)
C17	0,6239(6)	0,3942(3)	0,3178(3)	0,0515(2)
C18	0,5085(5)	0,3555(3)	0,3127(3)	0,0454(1)
C19	0,4084(6)	0,1146(3)	0,4619(3)	0,0495(2)
C20	0,4296(7)	0,1460(3)	0,5331(3)	0,065(2)
C21	0,4084(8)	0,0941(4)	0,5696(3)	0,077(3)
C22	0,3657(9)	0,0084(4)	0,5362(3)	0,093(3)
C23	0,3480(8)	-0,0251(4)	0,4646(3)	0,081(3)
C24	0,3687(7)	0,0275(4)	0,4281(3)	0,062(2)
C25	0,4576(6)	0,2830(3)	0,4700(2)	0,0475(2)
C26	0,3654(8)	0,2912(5)	0,4943(3)	0,076(2)
C27	0,3807(1)	0,3698(6)	0,5378(5)	0,107(4)
C28	0,4802(1)	0,4362(5)	0,5552(4)	0,101(4)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
C29	0,5718(1)	0,4285(4)	0,5325(4)	0,100(4)
C30	0,5618(8)	0,3512(3)	0,4893(3)	0,070(2)
C31	0,5762(5)	0,1916(3)	0,4016(3)	0,0412(1)
C32	0,6634(6)	0,1910(4)	0,4523(3)	0,0556(2)
C33	0,7745(7)	0,2040(4)	0,4452(4)	0,070(2)
C34	0,8016(7)	0,2176(4)	0,3870(4)	0,0619(2)
C35	0,7162(6)	0,2168(4)	0,3364(3)	0,0523(2)
C36	0,6047(6)	0,2032(3)	0,3434(3)	0,0432(1)
C37	-0,2968(4)	-0,1556(3)	0,2313(2)	0,0293(1)
C38	-0,2053(5)	-0,0849(3)	0,2800(2)	0,0349(1)
C39	-0,2260(5)	-0,0152(3)	0,3134(3)	0,0400(1)
C40	-0,3369(5)	-0,0156(3)	0,2990(2)	0,0382(1)
C41	-0,4297(5)	-0,0861(3)	0,2517(2)	0,0325(1)
C42	-0,4096(4)	-0,1553(3)	0,2179(2)	0,0306(1)
C43	-0,3384(4)	-0,3253(3)	0,2191(2)	0,0323(1)
C44	-0,3263(5)	-0,4016(3)	0,1964(3)	0,0395(1)
C45	-0,3796(6)	-0,4658(3)	0,2183(3)	0,0493(1)
C46	-0,4440(6)	-0,4535(4)	0,2645(3)	0,0522(2)
C47	-0,4540(6)	-0,3791(4)	0,2884(3)	0,0548(2)
C48	-0,4034(5)	-0,3152(3)	0,2657(3)	0,0426(1)
C49	-0,3732(4)	-0,2827(3)	0,0997(2)	0,0308(1)
C50	-0,3466(5)	-0,2325(3)	0,0601(2)	0,0352(1)
C51	-0,4173(5)	-0,2576(3)	-0,0064(3)	0,0374(1)
C52	-0,5127(5)	-0,3328(3)	-0,0349(3)	0,0411(1)
C53	-0,5383(5)	-0,3839(3)	0,0029(3)	0,0374(1)
C54	-0,4700(4)	-0,3584(3)	0,0700(2)	0,0335(1)
C55	0,1011(4)	-0,3004(3)	0,1010(2)	0,0292(9)
C56	0,1559(4)	-0,2239(3)	0,0932(2)	0,0339(1)
C57	0,2658(5)	-0,2023(3)	0,0844(2)	0,0386(1)
C58	0,3243(5)	-0,2552(3)	0,0843(2)	0,0362(1)
C59	0,2737(4)	-0,3292(3)	0,0941(2)	0,0348(1)
C60	0,1616(5)	-0,3525(3)	0,1018(2)	0,0343(1)
C61	-0,1303(4)	-0,3740(3)	0,0135(2)	0,0286(9)
C62	-0,0763(5)	-0,3910(3)	-0,0380(2)	0,0348(1)
C63	-0,1437(5)	-0,4314(3)	-0,1072(3)	0,0409(1)
C64	-0,2635(5)	-0,4547(3)	-0,1249(3)	0,0380(1)
C65	-0,3184(5)	-0,4381(3)	-0,0739(3)	0,0370(1)
C66	-0,2515(5)	-0,3980(3)	-0,0049(2)	0,0369(1)
C67	-0,0767(4)	-0,4234(3)	0,1270(2)	0,0286(9)
C68	-0,0338(5)	-0,4128(3)	0,1957(3)	0,0414(1)
C69	-0,0512(5)	-0,4813(3)	0,2158(3)	0,0442(1)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
C70	-0,1160(5)	-0,5620(3)	0,1678(3)	0,0398(1)
C71	-0,1587(5)	-0,5728(3)	0,0999(3)	0,0357(1)
C72	-0,1392(4)	-0,5042(3)	0,0791(2)	0,0321(1)
C73	0,3471(4)	0,0198(3)	0,1719(2)	0,0309(1)
C74	0,4633(5)	0,0446(3)	0,1711(2)	0,0344(1)
C75	0,4953(5)	0,0536(3)	0,1130(3)	0,0387(1)
C76	0,4073(5)	0,0370(3)	0,0539(2)	0,0392(1)
C77	0,2934(5)	0,0118(3)	0,0544(2)	0,0360(1)
C78	0,2612(4)	0,0024(3)	0,1123(2)	0,0323(1)
C79	0,0917(7)	0,0941(4)	0,3988(4)	0,0621(2)
C80	0,1209(8)	0,0480(5)	0,4364(4)	0,075(2)
C81	0,1219(9)	0,0680(6)	0,5035(4)	0,090(3)
C82	0,0922(9)	0,1363(7)	0,5376(5)	0,094(3)
C83	0,0656(9)	0,1777(6)	0,5010(4)	0,093(3)
C84	0,0622(8)	0,1603(5)	0,4321(4)	0,077(2)
C85	0,1373(5)	-0,2434(3)	0,3513(3)	0,0394(1)
C86	0,1515(5)	-0,2007(3)	0,3057(2)	0,0356(1)
C87	0,2401(5)	-0,2000(3)	0,2735(3)	0,0419(1)
C88	0,2075(5)	-0,2862(3)	0,3631(3)	0,0452(1)
C89	0,2931(6)	-0,2860(4)	0,3308(3)	0,0519(1)
C90	0,3095(6)	-0,2421(4)	0,2868(3)	0,0508(1)
C91	0,7421(6)	-0,0138(3)	0,1306(3)	0,0491(1)
C92	0,8436(6)	0,1293(4)	0,1936(3)	0,0526(1)
C93	0,8947(6)	0,2130(4)	0,1872(3)	0,0576(2)
C94	0,7805(6)	0,2118(4)	0,0859(3)	0,0552(2)

5.2.13.  $[\text{Fe}_3\text{Cl}_4(\text{dme})_5][(\text{FeCl})_4(\text{SPh})_6]$  (**13**)

Summenformel	$\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{Cl}_8\text{Fe}_5\text{O}_{20}\text{S}_6$
Molekulargewicht [g/mol]	1828,49
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten [Å]	$a = 15,261(3)$
	$b = 26,541(5)$
	$c = 19,545(4)$
	$\beta = 96,75(3)$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	7862(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1,440
Messtemperatur [K]	203(2)
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1,730
Messbereich $2\theta$ [°]	2,60–54,16
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$	28909
Zahl der unabhängigen Reflexe	14963 ( $R_{int} = 0,1844$ )
Anzahl der verfeinerten Parameter	745
Max./min. Restelektronendichte [ $\text{e}^-/\text{Å}^3$ ]	2,42; -0,84
GooF	1,084
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,1370
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,3089
$ E^2-1 $	0,889



Lageparameter und Schwingungstensoren  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  in **13**

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
Fe1	0,24122(2)	0,22116(9)	0,87714(1)	0,0246(6)
Fe2	0,15724(2)	0,34026(9)	0,76576(1)	0,0247(5)
Fe3	0,37806(2)	0,34627(9)	0,88977(1)	0,0245(5)
Fe4	0,15035(2)	0,34175(9)	0,96337(1)	0,0232(5)
Fe5	0,3125(2)	0,54187(1)	0,34135(1)	0,0424(8)
Fe6	0,33872(2)	0,41298(1)	0,33582(1)	0,0295(6)
Fe7	0,28821(2)	0,31646(1)	0,44672(1)	0,0322(6)
S1	0,1711(3)	0,25327(1)	0,96970(2)	0,0226(8)
S2	0,3005(3)	0,36508(2)	0,98448(2)	0,0261(9)
S3	0,0731(3)	0,36206(2)	0,85500(2)	0,0251(9)
S4	0,3090(3)	0,36463(2)	0,77803(2)	0,0278(9)
S5	0,3823(3)	0,25740(2)	0,88831(2)	0,0248(8)
S6	0,1435(3)	0,25268(2)	0,78567(2)	0,0274(9)
Cl1	0,2454(3)	0,33757(2)	0,32665(2)	0,0359(1)
Cl2	0,2201(3)	0,46986(2)	0,3543(3)	0,0488(1)
Cl3	0,3808(5)	0,3887(2)	0,4591(3)	0,073(2)
Cl4	0,4363(4)	0,4876(2)	0,3483(5)	0,080(2)
Cl5	0,0663(3)	0,36555(2)	1,04547(2)	0,0298(9)
Cl6	0,5184(3)	0,37449(2)	0,9097(2)	0,0349(1)
Cl7	0,2496(3)	0,13627(2)	0,8892(2)	0,0354(1)
Cl8	0,0862(3)	0,36214(2)	0,6623(2)	0,0370(1)
O1	0,3112(1)	0,4199(5)	0,2222(6)	0,045(3)
O2	0,4477(9)	0,3749(5)	0,2943(9)	0,059(4)
O3	0,3874(9)	0,2630(5)	0,4280(6)	0,045(3)
O4	0,3326(9)	0,2868(6)	0,5492(6)	0,052(4)
O5	0,1933(1)	0,2569(8)	0,4404(8)	0,083(7)
O6	0,1670(2)	0,3464(1)	0,4847(7)	0,118(1)
O9	0,3308(1)	0,5659(5)	0,4444(6)	0,046(3)
O10	0,3918(1)	0,6119(5)	0,3382(7)	0,061(4)
O11	0,193(2)	0,5867(8)	0,327(3)	0,33(4)
O12	0,225(3)	0,5669(2)	0,2341(1)	0,26(3)
C1	0,2432(1)	0,2436(5)	1,0476(7)	0,022(3)
C2	0,3160(1)	0,2145(7)	1,0501(8)	0,031(4)
C3	0,3690(1)	0,2066(7)	1,1129(1)	0,043(5)
C4	0,3450(1)	0,2251(7)	1,1735(9)	0,040(5)
C5	0,2667(1)	0,2537(7)	1,1711(9)	0,044(5)
C6	0,2150(1)	0,2644(6)	1,1090(7)	0,029(4)
C7	0,3077(1)	0,4309(6)	0,9940(7)	0,024(4)
C8	0,3850(1)	0,4540(8)	1,0157(9)	0,043(5)
C9	0,3973(2)	0,5051(8)	1,0283(1)	0,052(5)
C10	0,3167(1)	0,5346(6)	1,0108(9)	0,041(5)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
C11	0,2358(1)	0,5132(7)	0,9893(8)	0,039(5)
C12	0,2339(1)	0,4610(7)	0,9821(8)	0,037(5)
C13	0,0539(1)	0,4290(6)	0,8553(8)	0,025(4)
C14	-0,0020(1)	0,4488(7)	0,9019(8)	0,036(4)
C15	-0,0219(1)	0,5003(7)	0,9018(8)	0,034(4)
C16	0,0189(1)	0,5306(7)	0,8593(9)	0,038(4)
C17	0,0734(2)	0,5120(8)	0,8127(1)	0,053(6)
C18	0,0907(1)	0,4610(6)	0,8128(7)	0,029(4)
C19	0,3106(1)	0,4309(6)	0,7652(9)	0,031(4)
C20	0,2785(1)	0,4508(7)	0,7008(8)	0,033(4)
C21	0,2793(2)	0,5021(8)	0,6925(1)	0,049(5)
C22	0,3072(2)	0,5351(7)	0,7449(9)	0,050(6)
C23	0,3393(2)	0,5156(8)	0,8082(1)	0,049(5)
C24	0,3398(1)	0,4635(7)	0,8201(8)	0,038(5)
C25	0,4348(1)	0,2339(8)	0,8175(8)	0,037(5)
C26	0,4371(1)	0,1811(9)	0,8068(1)	0,058(6)
C27	0,4816(2)	0,1630(1)	0,7543(1)	0,073(8)
C28	0,5270(2)	0,1918(1)	0,7148(1)	0,060(7)
C29	0,5243(2)	0,2429(1)	0,7253(1)	0,079(9)
C30	0,4800(1)	0,2652(9)	0,7766(8)	0,045(5)
C31	0,1488(1)	0,2170(6)	0,7073(8)	0,028(4)
C32	0,2130(2)	0,1831(7)	0,7006(9)	0,045(5)
C33	0,207(2)	0,1554(9)	0,6395(1)	0,079(9)
C34	0,139(2)	0,1579(9)	0,5892(1)	0,093(1)
C35	0,071(2)	0,1911(1)	0,5986(1)	0,081(9)
C36	0,0763(1)	0,2211(9)	0,6563(9)	0,049(5)
C37	0,2245(2)	0,4233(1)	0,1871(1)	0,074(8)
C38	0,367(3)	0,3867(9)	0,1902(1)	0,084(1)
C39	0,457(3)	0,3886(1)	0,224(2)	0,103(1)
C40	0,5362(2)	0,3757(1)	0,3327(2)	0,114(1)
C41	0,4294(2)	0,2537(1)	0,3686(1)	0,065(7)
C42	0,4258(2)	0,2350(1)	0,4881(1)	0,067(7)
C43	0,393(3)	0,2480(1)	0,5492(9)	0,132(2)
C44	0,301(2)	0,3016(1)	0,6105(9)	0,073(8)
C45	0,352(3)	0,5318(9)	0,5027(1)	0,109(1)
C46	0,3797(2)	0,6121(8)	0,4581(9)	0,052(5)
C47	0,3692(1)	0,6417(7)	0,3926(9)	0,041(4)
C48	0,486(3)	0,6104(1)	0,330(3)	0,150(2)
C49	0,130(5)	0,573(3)	0,420(2)	0,28(4)
C50	0,1245(2)	0,5853(1)	0,2934(2)	0,107(1)
C51	0,312(3)	0,5555(2)	0,207(2)	0,18(2)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
C52	0,185(3)	0,2233(2)	0,391(2)	0,17(3)
C53	0,1013(2)	0,2958(2)	0,458(3)	0,19(3)
C54	0,157(4)	0,396(2)	0,494(3)	0,23(4)

5.2.14.  $[(\text{CuPPh}_3)_4\text{Fe}_3(\text{SPh})_9\text{Cl}][(\text{CuPPh}_3)_4\text{Fe}_3(\text{SPh})_{10}] (\underline{14}) \cdot 4\text{DME}$ 

Summenformel	$\text{C}_{258}\text{H}_{215}\text{ClCu}_8\text{Fe}_6\text{P}_8\text{S}_{19} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{O}_8$
Molekulargewicht [g/mol]	5051,49
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten [Å]	a = 15,116(3) b = 28,161(6) c = 29,667(6)
[°]	$\alpha = 75,80(3)$ $\beta = 81,76(3)$ $\gamma = 79,29(3)$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	11965(4)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1,383
Messtemperatur [K]	203(2)
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1,331
Messbereich $2\theta$ [°]	2,90–51,98
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$	61978
Zahl der unabhängigen Reflexe	41615 ( $R_{int} = 0,0573$ )
Anzahl der verfeinerten Parameter	2740
Max./min. Restelektronendichte [ $\text{e}^-/\text{Å}^3$ ]	2,59; -6,44
Goof	1,447
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,0914
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,2345
$ E^2-1 $	0,917

Lageparameter und Schwingungstensoren  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  in **14**

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
Cu1	0,36811(7)	0,26054(4)	0,27888(4)	0,0346(2)
Cu2	0,62727(9)	0,20527(4)	0,34727(4)	0,0437(3)
Cu3	0,35640(9)	0,11117(5)	0,25122(4)	0,0516(3)
Cu4	0,50888(7)	0,31796(4)	0,13708(4)	0,0367(2)
Cu5	0,87562(7)	-0,24318(4)	1,25913(4)	0,0324(2)
Cu6	1,12840(1)	-0,28734(4)	1,33296(5)	0,0564(4)
Cu7	0,85635(8)	-0,40779(5)	1,26996(4)	0,0451(3)
Cu8	1,03394(1)	-0,22829(5)	1,11282(4)	0,0523(3)
Fe1	0,62605(8)	0,24847(4)	0,24279(4)	0,0328(3)
Fe2	0,51247(9)	0,12985(5)	0,28939(4)	0,0383(3)
Fe3	0,46365(6)	0,21779(3)	0,16754(3)	0,01677(2)
Fe4	1,13298(8)	-0,26795(5)	1,22917(5)	0,0366(3)
Fe5	1,00844(8)	-0,37630(4)	1,29936(4)	0,0344(3)
Fe6	0,97421(9)	-0,31743(5)	1,16782(5)	0,0405(3)
P1	0,24709(2)	0,30588(1)	0,31130(8)	0,0400(5)
P2	0,67745(2)	0,22291(9)	0,40826(8)	0,0359(5)
P3	0,2313(3)	0,07520(2)	0,25958(1)	0,0723(1)
P4	0,49535(2)	0,39194(8)	0,08549(8)	0,0347(5)
P5	0,75476(2)	-0,19100(8)	1,28207(8)	0,0342(5)
P6	1,18123(2)	-0,26611(9)	1,39040(8)	0,0356(5)
P7	0,73908(2)	-0,45008(9)	1,28621(9)	0,0422(6)
P8	1,0276(3)	-0,16195(1)	1,05274(1)	0,0822(1)
Cl1	0,75256(2)	0,22250(1)	0,28119(9)	0,0558(6)
S1	0,51205(1)	0,25969(7)	0,30491(7)	0,0300(4)
S2	0,36406(2)	0,17393(9)	0,29378(8)	0,0409(5)
S3	0,39376(2)	0,28831(8)	0,19642(7)	0,0347(4)
S4	0,57750(2)	0,18152(8)	0,22008(7)	0,0365(5)
S5	0,59574(2)	0,12694(9)	0,35040(9)	0,0466(6)
S6	0,4939(2)	0,05786(9)	0,26873(9)	0,0518(6)
S7	0,37440(2)	0,15693(9)	0,17388(8)	0,0445(5)
S8	0,53766(2)	0,25226(8)	0,09614(7)	0,0375(5)
S9	0,62864(2)	0,31608(8)	0,18029(7)	0,0383(5)
S10	0,90992(2)	-0,23714(9)	1,17697(8)	0,0388(5)
S11	1,01721(1)	-0,24003(7)	1,28446(7)	0,0314(4)
S12	0,86151(1)	-0,33025(7)	1,29267(7)	0,0329(4)
S13	1,08087(2)	-0,34174(8)	1,22451(8)	0,0375(5)
S14	1,13934(2)	-0,21358(1)	1,15725(9)	0,0500(6)
S15	1,25899(2)	-0,28962(9)	1,26811(9)	0,0441(5)
S16	1,08374(2)	-0,36440(9)	1,35734(1)	0,0520(7)
S17	0,99429(2)	-0,45551(8)	1,29711(8)	0,0395(5)
S18	0,87311(2)	-0,37378(1)	1,18897(9)	0,0496(6)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
S19	1,07525(2)	-0,30794(9)	1,10027(8)	0,0441(5)
O1	0,6183(2)	0,0459(1)	0,9505(1)	0,216(9)
O2	0,707(2)	-0,0077(1)	1,0354(1)	0,296(1)
O3	0,287(4)	0,0122(2)	0,5373(2)	0,38(2)
O4	0,129(5)	0,054(3)	0,560(2)	0,46(3)
C1	1,286(5)	-0,196(3)	1,265(3)	0,33(3)
C2	0,2884(7)	0,3145(4)	0,1734(3)	0,047(2)
C3	0,7973(7)	-0,3383(3)	1,3491(3)	0,042(2)
C4	0,7961(7)	-0,2216(4)	1,3737(3)	0,047(2)
C5	0,2886(7)	0,2618(4)	0,4013(4)	0,051(2)
C6	1,0175(6)	-0,1768(3)	1,2843(3)	0,041(2)
C7	0,4590(7)	0,2702(4)	0,0535(3)	0,049(2)
C8	0,5338(7)	0,3587(3)	0,2863(4)	0,044(2)
C9	0,5925(6)	0,2234(4)	0,4581(3)	0,042(2)
C10	0,7255(7)	0,2801(4)	0,3994(4)	0,045(2)
C11	0,7544(6)	-0,1824(3)	1,3415(3)	0,0354(2)
C12	0,7314(7)	-0,1270(4)	1,2494(3)	0,046(2)
C13	0,5054(5)	0,3186(3)	0,3196(3)	0,0298(2)
C14	0,5344(6)	0,4401(3)	0,1052(3)	0,038(2)
C15	0,5030(7)	0,4469(4)	0,1500(4)	0,048(2)
C16	1,2728(6)	-0,3126(3)	1,4147(3)	0,038(2)
C17	0,4740(6)	0,3217(4)	0,3653(3)	0,042(2)
C18	0,7815(8)	0,2856(4)	0,4311(4)	0,055(3)
C19	0,6494(6)	-0,2145(4)	1,2839(4)	0,047(2)
C20	1,2794(8)	-0,3296(4)	1,4624(4)	0,053(3)
C21	0,6716(8)	0,1445(4)	0,1948(4)	0,053(3)
C22	0,3070(8)	0,1587(4)	0,3513(4)	0,060(3)
C23	1,0975(7)	-0,2619(4)	1,4400(3)	0,049(2)
C24	0,5685(6)	0,3869(3)	0,0313(3)	0,039(2)
C25	1,1647(7)	-0,3866(4)	1,1999(3)	0,044(2)
C26	0,8371(8)	-0,3518(4)	1,3898(4)	0,053(3)
C27	0,3580(7)	0,4740(4)	0,0597(3)	0,044(2)
C28	0,2598(7)	0,3654(4)	0,1695(4)	0,053(2)
C29	1,0548(9)	-0,1453(4)	1,2472(4)	0,064(3)
C30	0,5749(7)	0,2593(4)	0,4850(4)	0,050(2)
C31	0,7201(7)	-0,1379(4)	1,3539(4)	0,049(2)
C32	0,7702(7)	0,1772(4)	0,4328(4)	0,051(3)
C33	0,3868(6)	0,4241(3)	0,0645(3)	0,0369(2)
C34	0,4851(8)	0,2939(4)	0,0086(4)	0,054(3)
C35	0,2520(6)	0,3060(4)	0,3731(3)	0,040(2)
C36	0,4653(8)	0,3685(4)	0,3773(4)	0,057(3)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
C37	0,7670(7)	-0,5060(4)	1,2623(4)	0,048(2)
C38	0,8111(7)	-0,2146(4)	1,1467(4)	0,049(2)
C39	0,9823(9)	-0,4937(4)	1,3554(4)	0,063(3)
C40	0,2227(8)	0,3484(5)	0,3905(4)	0,056(3)
C41	0,1232(8)	0,3590(5)	0,1401(4)	0,063(3)
C42	0,7671(8)	-0,1716(5)	1,4314(4)	0,058(3)
C43	0,3682(9)	0,2608(5)	0,0661(5)	0,068(3)
C44	0,7002(8)	-0,4759(4)	1,3469(4)	0,052(3)
C45	0,5389(6)	0,4088(3)	-0,0127(3)	0,041(2)
C46	0,2943(8)	0,2600(5)	0,4486(4)	0,057(3)
C47	0,5780(7)	-0,2091(5)	1,3177(4)	0,063(3)
C48	1,2924(7)	-0,2031(4)	1,4064(4)	0,055(3)
C49	0,5397(7)	0,1848(4)	0,4708(3)	0,049(2)
C50	0,7337(7)	0,3003(4)	0,1477(3)	0,050(3)
C51	1,1978(7)	-0,4501(4)	1,1559(4)	0,056(3)
C52	0,8025(8)	-0,2167(4)	1,4187(4)	0,053(3)
C53	0,6479(8)	-0,1055(5)	1,2326(5)	0,065(3)
C54	0,1366(7)	0,2912(5)	0,3099(4)	0,058(3)
C55	0,6363(7)	-0,4162(4)	1,2606(4)	0,049(2)
C56	0,2217(8)	0,4685(4)	0,0298(4)	0,057(3)
C57	0,9796(9)	-0,1600(5)	1,3242(5)	0,077(4)
C58	0,6531(7)	0,3577(4)	0,0351(4)	0,047(2)
C59	1,3191(9)	-0,4215(5)	1,1832(4)	0,065(3)
C60	1,3259(8)	-0,1570(5)	1,3944(5)	0,071(4)
C61	0,6726(1)	0,1364(5)	0,1505(5)	0,087(5)
C62	1,2529(7)	-0,3868(4)	1,2012(4)	0,053(2)
C63	0,3304(6)	0,3953(4)	0,0521(4)	0,046(2)
C64	0,1198(1)	0,2803(8)	0,2696(5)	0,108(7)
C65	0,7743(8)	-0,1651(5)	1,1421(4)	0,060(3)
C66	0,5971(8)	0,4009(4)	-0,0528(3)	0,053(3)
C67	1,3532(9)	-0,3649(4)	1,4789(4)	0,059(3)
C68	0,1488(9)	0,3995(5)	0,2696(5)	0,068(3)
C69	0,2509(8)	0,4177(5)	0,0339(4)	0,063(3)
C70	0,8139(9)	0,3311(5)	0,4225(4)	0,068(4)
C71	0,4613(8)	0,2176(5)	0,5359(4)	0,063(3)
C72	0,7537(8)	0,2558(5)	0,1323(4)	0,061(3)
C73	1,3407(9)	-0,3322(6)	1,3841(4)	0,073(4)
C74	0,5851(1)	0,5163(4)	0,1366(5)	0,070(4)
C75	0,6192(9)	0,5082(4)	0,0929(4)	0,063(3)
C76	1,2675(1)	-0,2101(5)	0,9842(4)	0,069(3)
C77	0,7105(8)	-0,5200(4)	1,2361(4)	0,058(3)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
C78	1,1353(8)	-0,4170(4)	1,1765(4)	0,055(3)
C79	0,6166(1)	-0,5294(6)	1,4063(5)	0,089(5)
C80	0,7257(9)	-0,1332(5)	1,3999(4)	0,061(3)
C81	0,3526(1)	0,1378(5)	0,3898(4)	0,072(4)
C82	1,1803(9)	-0,2041(4)	1,0055(4)	0,063(3)
C83	0,4730(1)	0,0130(4)	0,3215(5)	0,068(3)
C84	0,9902(1)	-0,0998(6)	1,1147(6)	0,090(4)
C85	0,7938(1)	0,3350(7)	0,1338(5)	0,096(6)
C86	0,2350(8)	0,2852(5)	0,1610(4)	0,064(3)
C87	0,3325(9)	0,3022(6)	-0,0125(5)	0,073(4)
C88	0,7649(1)	0,1503(5)	0,4792(5)	0,073(4)
C89	0,0678(9)	0,2916(7)	0,3459(4)	0,083(5)
C90	0,7236(2)	-0,4578(6)	1,3818(5)	0,134(9)
C91	0,4926(8)	0,4084(4)	0,3440(4)	0,058(3)
C92	0,2303(8)	0,3724(4)	0,2848(4)	0,058(3)
C93	0,6955(9)	-0,1464(5)	1,1187(5)	0,071(3)
C94	1,0166(9)	-0,0784(4)	1,2868(6)	0,076(4)
C95	0,7453(1)	0,1234(5)	0,2208(5)	0,079(4)
C96	0,5115(8)	0,2562(6)	0,5228(4)	0,068(3)
C97	0,5249(7)	0,4044(4)	0,2994(4)	0,053(3)
C98	0,5958(7)	0,4700(4)	0,0763(4)	0,051(3)
C99	0,7992(8)	-0,0979(4)	1,2415(5)	0,061(3)
C100	0,7087(8)	0,3167(5)	0,3607(5)	0,071(4)
C101	0,5265(8)	0,4857(4)	0,1654(4)	0,060(3)
C102	0,6960(9)	0,0844(4)	0,3432(5)	0,065(3)
C103	0,7782(9)	0,0961(5)	0,3509(7)	0,084(4)
C104	0,6444(9)	-0,2378(6)	1,2477(5)	0,078(4)
C105	0,4194(9)	0,3106(5)	-0,0241(4)	0,066(3)
C106	0,8494(8)	-0,5359(4)	1,2715(5)	0,068(4)
C107	1,2304(8)	-0,2092(4)	1,3790(5)	0,063(3)
C108	0,5518(9)	-0,4092(6)	1,2874(5)	0,073(4)
C109	0,8902(1)	-0,4185(6)	1,1550(4)	0,086(5)
C110	1,2867(8)	-0,4524(4)	1,1589(4)	0,060(3)
C111	0,2319(9)	0,3456(5)	0,4379(4)	0,066(3)
C112	0,7434(1)	0,3615(6)	0,3513(6)	0,088(5)
C113	0,2673(9)	0,3023(5)	0,4662(4)	0,064(3)
C114	0,7096(7)	0,3515(4)	-0,0045(4)	0,052(2)
C115	0,7847(1)	-0,3585(5)	1,4329(4)	0,069(4)
C116	0,4756(8)	0,1816(5)	0,5098(4)	0,062(3)
C117	0,6984(1)	-0,0256(5)	1,2053(5)	0,079(4)
C118	1,4148(9)	-0,3674(6)	1,4005(5)	0,083(4)



Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
C119	0,7015(8)	-0,3294(5)	1,3501(5)	0,070(4)
C120	1,3197(2)	-0,1737(9)	0,9804(7)	0,137(1)
C121	1,0015(1)	-0,5442(5)	1,3623(5)	0,079(4)
C122	0,7959(9)	0,3677(5)	0,3843(5)	0,072(4)
C123	0,4499(2)	-0,0598(6)	0,4007(9)	0,135(1)
C124	0,9905(9)	-0,5743(5)	1,4070(4)	0,069(3)
C125	1,4188(8)	-0,3832(5)	1,4487(4)	0,062(3)
C126	0,6382(2)	-0,5113(6)	1,4412(5)	0,112(7)
C127	0,1502(9)	0,3082(6)	0,1443(5)	0,075(4)
C128	0,2761(7)	0,4965(4)	0,0421(4)	0,056(3)
C129	0,8496(8)	0,1712(6)	0,4032(5)	0,071(3)
C130	0,6431(8)	-0,3950(5)	1,2129(4)	0,058(3)
C131	0,5668(7)	-0,3665(5)	1,1914(5)	0,064(3)
C132	0,3037(9)	0,3959(5)	0,2810(6)	0,084(4)
C133	0,5100(1)	-0,0348(4)	0,3243(9)	0,128(9)
C134	0,6461(9)	-0,5124(5)	1,3607(4)	0,071(4)
C135	0,6322(1)	-0,0546(5)	1,2106(5)	0,080(4)
C136	0,6888(1)	-0,3485(6)	1,4340(5)	0,080(4)
C137	0,8352(9)	0,2442(6)	0,1059(5)	0,074(4)
C138	0,6811(8)	0,3729(4)	-0,0485(4)	0,056(3)
C139	1,0533(1)	-0,0951(5)	1,2482(5)	0,073(4)
C140	0,7768(1)	0,0066(6)	0,3258(8)	0,112(7)
C141	0,7742(9)	-0,2455(6)	1,1273(5)	0,074(4)
C142	0,4856(9)	-0,3606(6)	1,2186(5)	0,077(4)
C143	0,7473(2)	0,1065(6)	0,1319(6)	0,108(6)
C144	0,4776(9)	-0,3810(7)	1,2654(6)	0,091(5)
C145	0,6961(1)	0,0400(5)	0,3312(6)	0,087(5)
C146	0,9291(1)	-0,4655(6)	1,1721(6)	0,088(4)
C147	0,4916(1)	-0,0706(7)	0,3662(1)	0,154(1)
C148	0,7823(1)	-0,0469(5)	1,2207(6)	0,078(4)
C149	0,2103(9)	0,1747(6)	0,3553(6)	0,091(5)
C150	1,2551(9)	-0,2260(5)	1,1358(6)	0,076(4)
C151	0,1757(8)	0,3882(5)	0,1526(4)	0,066(3)
C152	0,8464(1)	-0,4053(9)	1,1117(6)	0,113(7)
C153	0,7373(9)	-0,5642(5)	1,2200(5)	0,069(4)
C154	1,0041(2)	-0,3771(1)	1,0084(8)	0,139(1)
C155	0,1624(1)	0,1664(9)	0,4007(8)	0,119(7)
C156	0,8429(1)	0,1148(6)	0,4947(6)	0,094(5)
C157	0,8182(1)	-0,5935(6)	1,2294(6)	0,082(4)
C158	0,8759(1)	-0,5797(5)	1,2559(6)	0,081(4)
C159	1,194(2)	-0,1276(9)	1,0200(1)	0,221(2)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
C160	1,3016(2)	-0,1216(6)	1,3592(1)	0,25(2)
C161	0,1463(1)	0,4509(5)	0,2530(6)	0,088(4)
C162	0,6932(1)	-0,2259(7)	1,1051(6)	0,094(5)
C163	0,9962(2)	-0,1020(5)	1,0682(6)	0,153(1)
C164	0,9758(1)	-0,1086(5)	1,3240(7)	0,093(5)
C165	0,6581(1)	-0,1771(6)	1,0999(6)	0,088(5)
C166	0,4968(9)	-0,2270(8)	1,3159(6)	0,104(6)
C167	1,0528(1)	-0,3699(7)	1,0467(5)	0,095(6)
C168	0,9187(1)	0,1073(7)	0,4639(7)	0,104(6)
C169	0,5664(1)	-0,2570(1)	1,2474(7)	0,141(1)
C170	0,4044(2)	0,0274(6)	0,3587(6)	0,107(6)
C171	0,3045(1)	0,2782(6)	0,0328(5)	0,084(4)
C172	0,4940(1)	-0,2513(1)	1,2801(8)	0,158(1)
C173	0,949(2)	-0,4739(7)	1,3924(7)	0,202(2)
C174	1,1410(1)	-0,1637(5)	1,0239(4)	0,086(5)
C175	1,209(2)	-0,1743(7)	1,3422(2)	0,29(3)
C176	0,2965(1)	0,4478(6)	0,2667(9)	0,125(8)
C177	0,694(3)	-0,4757(8)	1,4278(6)	0,195(2)
C178	1,1736(9)	-0,4137(4)	1,3719(5)	0,065(3)
C179	0,4293(8)	0,1218(4)	0,1322(4)	0,060(3)
C180	0,1891(8)	0,0413(4)	0,3171(4)	0,057(3)
C181	0,9808(1)	-0,2994(8)	1,4933(5)	0,101(5)
C182	1,0456(9)	-0,3011(5)	1,4559(4)	0,069(3)
C183	1,2908(9)	-0,2654(6)	1,1163(5)	0,071(4)
C184	0,1120(1)	-0,0021(5)	0,4055(5)	0,089(4)
C185	0,9625(8)	-0,2590(8)	1,5155(4)	0,102(7)
C186	1,0831(9)	-0,2224(7)	1,4616(6)	0,094(6)
C187	0,9246(1)	0,1355(6)	0,4192(6)	0,087(4)
C188	-0,0342(1)	0,2725(8)	0,3001(6)	0,098(6)
C189	1,3816(9)	-0,2732(6)	1,0992(5)	0,077(4)
C190	0,5135(1)	0,0703(8)	0,0651(7)	0,105(6)
C191	-0,0171(9)	0,2817(8)	0,3411(6)	0,097(6)
C192	0,1315(1)	0,1497(6)	0,1967(6)	0,088(5)
C193	0,1264(1)	0,1188(8)	0,2398(6)	0,108(6)
C195	0,3054(2)	0,1275(6)	0,4355(5)	0,096(5)
C196	0,9117(2)	-0,2922(1)	1,0001(8)	0,148(1)
C197	0,0539(1)	0,1819(8)	0,1801(7)	0,114(7)
C198	0,6515(1)	-0,3351(7)	1,3941(6)	0,092(5)
C199	0,189(2)	0,0581(8)	0,3541(7)	0,162(1)
C200	0,9296(2)	-0,4971(8)	1,1323(2)	0,22(2)
C201	0,2097(2)	0,1419(8)	0,4388(7)	0,118(8)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
C202	1,0153(1)	-0,2215(1)	1,5004(7)	0,124(8)
C203	0,395(2)	-0,0095(7)	0,4009(6)	0,172(1)
C204	0,2460(2)	0,0304(8)	0,2236(5)	0,109(7)
C205	0,8206(2)	0,0870(6)	0,1562(7)	0,111(6)
C206	0,1505(2)	0,0009(1)	0,3252(6)	0,195(2)
C207	0,2133(1)	0,4749(6)	0,2561(6)	0,090(5)
C208	0,4131(2)	0,1375(7)	0,0859(6)	0,112(6)
C209	0,867(2)	-0,4557(2)	1,0914(7)	0,26(3)
C210	1,1903(2)	-0,4320(9)	1,4156(7)	0,139(9)
C211	0,8197(1)	0,0931(7)	0,2017(7)	0,107(6)
C212	0,8565(2)	0,0190(7)	0,3336(9)	0,121(7)
C213	0,9649(2)	-0,5553(6)	1,4450(6)	0,106(6)
C214	0,8781(1)	0,3226(8)	0,1082(7)	0,111(6)
C215	0,148(2)	0,0369(8)	0,3995(7)	0,153(1)
C216	0,8587(1)	0,0633(6)	0,3481(9)	0,113(7)
C217	0,3285(1)	-0,0054(7)	0,2309(9)	0,119(7)
C218	0,4539(2)	0,1124(8)	0,0518(7)	0,129(8)
C219	1,0211(8)	-0,3219(6)	1,0569(4)	0,070(4)
C220	-0,0333(1)	0,1493(1)	0,2525(9)	0,171(1)
C221	0,287(3)	-0,0474(2)	0,1747(1)	0,202(2)
C222	0,540(2)	0,0573(8)	0,1082(7)	0,140(9)
C223	-0,0274(1)	0,1803(1)	0,2073(9)	0,142(9)
C224	0,202(3)	-0,0086(2)	0,1667(1)	0,188(2)
C225	0,493(2)	0,0823(8)	0,1423(6)	0,162(1)
C226	0,1740(2)	0,0315(1)	0,1959(7)	0,153(1)
C227	0,0309(1)	0,2729(9)	0,2648(6)	0,125(8)
C228	0,1166(2)	-0,0233(1)	0,3688(8)	0,160(1)
C229	0,0433(1)	0,1194(1)	0,2686(8)	0,158(1)
C230	1,020(3)	-0,0117(1)	1,0541(1)	0,26(2)
C231	1,011(5)	-0,0589(9)	1,0370(1)	0,37(4)
C232	1,284(2)	-0,1330(1)	1,0003(1)	0,26(2)
C233	0,8082(2)	-0,1547(1)	0,9824(7)	0,191(2)
C234	0,954(3)	-0,5039(9)	1,4398(9)	0,215(2)
C235	0,940(2)	-0,1308(1)	0,9223(7)	0,171(1)
C236	0,848(2)	-0,1400(2)	0,9339(7)	0,219(2)
C237	0,8668(2)	-0,1597(9)	1,0166(6)	0,137(9)
C238	1,3085(2)	-0,4702(1)	1,3493(1)	0,214(2)
C239	1,314(2)	-0,4919(1)	1,3977(1)	0,193(2)
C242	1,265(2)	-0,1333(9)	1,3143(1)	0,181(1)
C243	0,972(4)	-0,0149(9)	1,0989(1)	0,29(3)
C244	1,2372(2)	-0,4299(9)	1,3360(7)	0,133(8)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
C245	0,9546(1)	-0,2866(1)	1,0362(6)	0,121(8)
C246	0,9584(2)	-0,1527(7)	1,0047(5)	0,123(8)
C247	0,9978(2)	-0,1390(9)	0,9575(5)	0,145(1)
C248	0,9741(1)	-0,0545(6)	1,1289(8)	0,112(6)
C249	0,353(2)	-0,0443(1)	0,2022(1)	0,178(1)
C250	1,2568(2)	-0,4740(1)	1,4292(9)	0,185(2)
C251	0,8949(1)	0,2774(7)	0,0935(7)	0,100(5)
C252	0,9342(1)	-0,3337(9)	0,9891(7)	0,100(5)
C253	1,307(4)	-0,195(2)	1,143(2)	0,33(3)
C255	1,4440(2)	-0,2469(9)	1,1103(9)	0,128(7)
C256	1,323(7)	-0,236(3)	1,230(4)	0,43(5)
C257	1,408(2)	-0,2138(1)	1,1435(1)	0,138(9)
C258	1,434(4)	-0,191(3)	1,188(3)	0,32(3)
C259	1,463(2)	-0,123(1)	1,221(1)	1,14(2)
C260	1,366(1)	-0,148(7)	1,247(7)	0,55(1)
C261	0,537(2)	0,0597(1)	0,9310(1)	0,177(1)
C262	0,660(3)	-0,0050(2)	0,9608(2)	0,216(2)
C263	0,814(5)	-0,016(3)	1,061(2)	0,37(3)
C264	0,730(3)	-0,0150(2)	0,9859(2)	0,222(2)
C265	0,057(5)	0,100(3)	0,553(3)	0,34(3)
C266	0,120(4)	0,046(2)	0,5221(2)	0,244(2)
C267	0,209(7)	-0,005(4)	0,534(3)	0,44(5)
C268	0,406(7)	-0,008(4)	0,521(4)	0,48(6)

5.2.15. [CoCuCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)(dppm)] (15)

Summenformel	C <sub>43</sub> H <sub>37</sub> Cl <sub>3</sub> CoCuP
Molekulargewicht [g/mol]	813,58
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Gitterkonstanten [Å]	a = 18,262(4)
	b = 16,405(3)
	c = 16,906(3)
	β = 116,25(3)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	4542,5(2)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,368
Messtemperatur [K]	183(2)
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1,147
Messbereich 2θ [°]	3,52–54,18
Zahl der gemessenen Reflexe mit F <sub>0</sub> 4σ(F <sub>0</sub> )	35966
Zahl der unabhängigen Reflexe	9968 (R <sub>int</sub> = 0,0443)
Anzahl der verfeinerten Parameter	265
Max./min. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	1,67; -1,37
GooF	1,297
R <sub>1</sub> (I > 2σ(I))	0,0806
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,2494
E <sup>2</sup> -1	1,297

Lageparameter und Schwingungstensoren  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  in **15**

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
Co1	0,21712(4)	0,01612(4)	0,40489(4)	0,03112(2)
Cu1	0,19964(4)	0,17995(4)	0,33489(4)	0,0416(2)
Cl1	0,31004(7)	0,09847(8)	0,36784(8)	0,0429(3)
Cl2	0,09699(7)	0,08570(8)	0,29639(8)	0,0443(3)
Cl3	0,19009(1)	0,27534(1)	0,23820(1)	0,0565(4)
P1	0,23594(7)	-0,10905(8)	0,36512(8)	0,0371(3)
P2	0,22498(7)	0,05950(7)	0,53448(7)	0,0346(3)
P3	0,20177(7)	0,23674(7)	0,46512(8)	0,0352(3)
C1	0,3358(3)	-0,1455(3)	0,4452(3)	0,0418(1)
C2	0,4048(4)	-0,1178(4)	0,4380(5)	0,0584(1)
C3	0,4824(5)	-0,1350(5)	0,5020(5)	0,0656(2)
C4	0,4928(5)	-0,1800(5)	0,5739(5)	0,0664(2)
C5	0,4255(4)	-0,2070(5)	0,5835(5)	0,0635(2)
C6	0,3471(4)	-0,1891(4)	0,5185(4)	0,0527(1)
C7	0,2417(4)	-0,1203(4)	0,2607(4)	0,0520(1)
C8	0,2174(4)	-0,0585(4)	0,2009(4)	0,0600(2)
C9	0,2214(5)	-0,0676(6)	0,1211(6)	0,079(2)
C10	0,2541(6)	-0,1360(6)	0,1039(7)	0,091(3)
C11	0,2860(6)	-0,1958(7)	0,1681(7)	0,093(3)
C12	0,2792(5)	-0,1892(6)	0,2451(6)	0,078(2)
C13	0,1605(3)	-0,1836(3)	0,3622(4)	0,0479(1)
C14	0,1723(6)	-0,2665(6)	0,3644(6)	0,080(2)
C15	0,1070(7)	-0,3162(7)	0,3634(7)	0,099(3)
C16	0,0416(6)	-0,2854(6)	0,3637(6)	0,088(2)
C17	0,0313(8)	-0,2064(8)	0,3607(9)	0,115(4)
C18	0,0903(6)	-0,1563(7)	0,3598(7)	0,092(3)
C19	0,3286(3)	0,0705(3)	0,6217(3)	0,0397(1)
C20	0,3483(4)	0,1185(4)	0,6966(4)	0,0514(1)
C21	0,4300(4)	0,1222(4)	0,7608(5)	0,0634(2)
C22	0,4895(5)	0,0812(5)	0,7504(5)	0,0639(2)
C23	0,4706(4)	0,0328(4)	0,6763(4)	0,0574(1)
C24	0,3914(3)	0,0285(3)	0,6128(4)	0,0454(1)
C25	0,1713(3)	-0,0040(3)	0,5817(4)	0,0448(1)
C26	0,1227(6)	0,0232(6)	0,6180(6)	0,086(2)
C27	0,0751(7)	-0,0309(7)	0,6424(7)	0,096(3)
C28	0,0838(5)	-0,1093(6)	0,6400(6)	0,079(2)
C29	0,1286(6)	-0,1418(7)	0,5997(7)	0,091(3)
C30	0,1720(6)	-0,0890(6)	0,5708(6)	0,084(2)
C31	0,1746(3)	0,1590(3)	0,5259(3)	0,0369(9)
C32	0,2967(3)	0,2823(3)	0,5453(3)	0,0433(1)
C33	0,2996(4)	0,3305(4)	0,6143(4)	0,0553(1)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
C34	0,3717(4)	0,3635(5)	0,6741(5)	0,0656(2)
C35	0,4424(5)	0,3480(5)	0,6673(5)	0,0704(2)
C36	0,4414(5)	0,3001(5)	0,6015(5)	0,0692(2)
C37	0,3690(4)	0,2676(4)	0,5395(4)	0,0545(1)
C38	0,1243(3)	0,3155(3)	0,4423(4)	0,0442(1)
C39	0,1193(4)	0,3769(4)	0,3850(4)	0,0557(1)
C40	0,0633(4)	0,4390(5)	0,3646(5)	0,0631(2)
C41	0,0083(5)	0,4393(5)	0,4001(5)	0,0728(2)
C42	0,0139(6)	0,3795(6)	0,4589(7)	0,092(3)
C43	0,0688(5)	0,3169(6)	0,4787(6)	0,080(2)
C44	0,3636(7)	-0,3745(7)	0,3856(8)	0,098(3)
C45	0,3848(1)	-0,4062(1)	0,4597(1)	0,159(6)
C46	0,3272(1)	-0,4863(1)	0,4588(2)	0,179(7)
C47	0,3264(1)	-0,4358(1)	0,3215(2)	0,176(7)
C48	0,3321(2)	-0,5193(2)	0,3917(2)	0,212(1)

5.2.16.  $[\text{Co}_6(\mu_3\text{-S}_8(\text{PPh}_3)_6)]$  (**16**)

Summenformel	$\text{C}_{108}\text{H}_{90}\text{Co}_6\text{P}_6\text{S}_8$
Molekulargewicht [g/mol]	2183,87
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten [Å]	a = 14,838(3)
	b = 23,323(5)
	c = 24,188(5)
[°]	$\alpha = 104,70(3)$
	$\beta = 93,83(3)$
	$\gamma = 96,49(3)$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	8005(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1,811
Messtemperatur [K]	203(2)
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1,603
Messbereich $2\theta$ [°]	2,16–50,72
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$	26928
Zahl der unabhängigen Reflexe	22124 ( $R_{int} = 0,1082$ )
Anzahl der verfeinerten Parameter	2305
Max./min. Restelektronendichte [ $\text{e}^-/\text{Å}^3$ ]	2,89; –1,93
Goof	1,332
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,1189
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,3004
$ E^2-1 $	1,932



Lageparameter und Schwingungstensoren  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  in **16**

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
Co1	0,91811(1)	0,04186(6)	0,46927(6)	0,0215(3)
Co2	0,97065(1)	-0,06424(6)	0,43708(6)	0,0222(3)
Co3	1,09083(1)	0,03032(6)	0,46342(6)	0,0224(3)
Co4	0,46331(1)	0,56324(6)	0,47499(6)	0,0214(3)
Co5	0,45714(1)	0,44775(6)	0,42911(6)	0,0218(3)
Co6	0,61211(1)	0,51387(6)	0,47317(6)	0,0211(3)
P1	0,8202(2)	0,08132(1)	0,43538(1)	0,0262(6)
P2	0,9387(2)	-0,12907(1)	0,36250(1)	0,0264(6)
P3	1,18207(2)	0,07781(1)	0,42777(1)	0,0223(6)
P4	0,40800(2)	0,63296(1)	0,45629(1)	0,0219(6)
P5	0,43188(2)	0,40249(1)	0,34490(1)	0,0241(6)
P6	0,73740(2)	0,53584(1)	0,44852(1)	0,0224(6)
S1	0,8373(3)	-0,0412(2)	0,4546(2)	0,0593(1)
S2	0,88715(2)	0,05928(1)	0,55386(1)	0,0237(6)
S3	0,98453(2)	0,00535(1)	0,39845(1)	0,0256(6)
S4	1,03128(2)	0,10710(1)	0,49721(1)	0,0237(6)
S5	0,3479(3)	0,49672(2)	0,44477(2)	0,0548(1)
S6	0,58219(2)	0,42101(1)	0,44432(1)	0,0226(5)
S7	0,52404(2)	0,51990(1)	0,40429(1)	0,0227(5)
S8	0,40684(2)	0,39898(1)	0,48499(1)	0,0227(5)
C1	0,7768(9)	0,0540(5)	0,3649(5)	0,028(2)
C2	0,8321(9)	0,0472(6)	0,3252(5)	0,036(3)
C3	0,8021(1)	0,0261(7)	0,2710(7)	0,047(4)
C4	0,7140(9)	0,0133(6)	0,2541(6)	0,036(3)
C5	0,6586(1)	0,0222(6)	0,2937(6)	0,039(3)
C6	0,6891(8)	0,0422(5)	0,3482(5)	0,029(3)
C7	0,7228(9)	0,0853(7)	0,4682(6)	0,043(3)
C8	0,6896(9)	0,0405(9)	0,4885(7)	0,056(5)
C9	0,6088(1)	0,0459(1)	0,5141(8)	0,087(8)
C10	0,5687(1)	0,0923(1)	0,5138(7)	0,081(8)
C11	0,5979(1)	0,1370(1)	0,4941(7)	0,065(5)
C12	0,6747(9)	0,1322(7)	0,4720(7)	0,052(4)
C13	0,8520(8)	0,1564(5)	0,4413(6)	0,032(3)
C14	0,8801(8)	0,1904(6)	0,4927(6)	0,034(3)
C15	0,8990(9)	0,2493(6)	0,5032(6)	0,040(3)
C16	0,8928(8)	0,2721(6)	0,4574(6)	0,035(3)
C17	0,8683(8)	0,2371(6)	0,4071(7)	0,041(3)
C18	0,8498(8)	0,1798(5)	0,3982(6)	0,030(3)
C19	0,8256(8)	-0,1462(6)	0,3340(6)	0,036(3)
C20	0,7737(9)	-0,1017(7)	0,3392(9)	0,063(5)
C21	0,6898(1)	-0,1122(7)	0,3219(1)	0,074(6)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
C22	0,6528(1)	-0,1681(8)	0,2960(6)	0,054(4)
C23	0,7019(1)	-0,2114(7)	0,2900(6)	0,047(4)
C24	0,7886(9)	-0,1983(6)	0,3089(6)	0,038(3)
C25	0,9608(8)	-0,1992(5)	0,3627(5)	0,031(3)
C26	0,9187(1)	-0,2228(6)	0,4008(5)	0,040(3)
C27	0,9222(1)	-0,2798(6)	0,3980(6)	0,056(5)
C28	0,9645(1)	-0,3119(7)	0,3591(7)	0,055(4)
C29	1,0043(1)	-0,2892(6)	0,3238(7)	0,047(4)
C30	1,0010(8)	-0,2323(6)	0,3237(6)	0,040(3)
C31	0,9937(9)	-0,1133(5)	0,3064(5)	0,033(3)
C32	0,9501(1)	-0,0982(6)	0,2646(6)	0,037(3)
C33	0,9978(1)	-0,0835(6)	0,2235(7)	0,053(4)
C34	1,0843(1)	-0,0842(7)	0,2256(6)	0,051(4)
C35	1,1264(1)	-0,0984(7)	0,2678(6)	0,047(4)
C36	1,0822(9)	-0,1138(6)	0,3080(6)	0,041(3)
C37	1,2305(7)	0,1470(5)	0,4712(6)	0,030(3)
C38	1,2613(1)	0,1474(9)	0,5243(7)	0,074(6)
C39	1,3020(1)	0,1997(1)	0,5564(1)	0,087(8)
C40	1,3146(1)	0,2480(9)	0,5339(1)	0,102(1)
C41	1,2841(1)	0,2427(8)	0,4889(1)	0,097(1)
C42	1,2435(9)	0,1926(5)	0,4522(9)	0,055(5)
C43	1,2780(7)	0,0486(5)	0,4041(5)	0,023(2)
C44	1,2724(9)	-0,0083(5)	0,3775(5)	0,030(3)
C45	1,3439(9)	-0,0323(6)	0,3572(6)	0,037(3)
C46	1,4225(8)	0,0009(6)	0,3667(5)	0,032(3)
C47	1,4300(8)	0,0569(6)	0,3926(6)	0,036(3)
C48	1,3574(8)	0,0805(6)	0,4118(6)	0,033(3)
C49	1,1316(8)	0,0943(6)	0,3685(5)	0,028(3)
C50	1,1402(8)	0,0637(6)	0,3159(6)	0,034(3)
C51	1,0986(9)	0,0744(6)	0,2720(6)	0,038(3)
C52	1,0457(9)	0,1162(7)	0,2780(6)	0,045(4)
C53	1,0369(8)	0,1470(6)	0,3294(5)	0,031(3)
C54	1,0765(7)	0,1358(5)	0,3757(5)	0,025(2)
C55	0,4439(7)	0,6589(5)	0,4004(5)	0,022(2)
C56	0,4438(9)	0,6185(6)	0,3517(6)	0,041(3)
C57	0,4650(9)	0,6366(7)	0,3058(5)	0,038(3)
C58	0,4869(8)	0,6914(6)	0,3071(6)	0,035(3)
C59	0,4875(9)	0,7311(7)	0,3588(7)	0,047(4)
C60	0,4677(9)	0,7143(6)	0,4027(6)	0,037(3)
C61	0,2915(7)	0,6198(5)	0,4393(5)	0,022(2)
C62	0,2405(9)	0,5919(8)	0,4671(7)	0,050(4)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
C63	0,1541(8)	0,5829(7)	0,4562(7)	0,045(4)
C64	0,1122(9)	0,5984(6)	0,4142(6)	0,038(3)
C65	0,1621(9)	0,6296(8)	0,3873(6)	0,049(4)
C66	0,2508(8)	0,6394(7)	0,3993(6)	0,036(3)
C67	0,4201(7)	0,6953(5)	0,5129(5)	0,025(2)
C68	0,5035(8)	0,7211(5)	0,5360(5)	0,025(2)
C69	0,5175(1)	0,7638(6)	0,5830(6)	0,042(3)
C70	0,4489(1)	0,7845(6)	0,6078(6)	0,043(3)
C71	0,3683(1)	0,7599(8)	0,5884(9)	0,065(5)
C72	0,3532(1)	0,7144(6)	0,5398(6)	0,042(3)
C73	0,3576(7)	0,3361(5)	0,3217(5)	0,022(2)
C74	0,3063(9)	0,3175(6)	0,3571(6)	0,037(3)
C75	0,2482(9)	0,2687(6)	0,3372(6)	0,037(3)
C76	0,2395(8)	0,2401(5)	0,2842(6)	0,036(3)
C77	0,2913(9)	0,2587(5)	0,2500(5)	0,033(3)
C78	0,3484(8)	0,3062(6)	0,2690(6)	0,031(3)
C79	0,3871(8)	0,4416(6)	0,2999(6)	0,037(3)
C80	0,4118(1)	0,4435(8)	0,2513(8)	0,060(5)
C81	0,3724(2)	0,4746(1)	0,2204(1)	0,090(8)
C82	0,305(2)	0,5024(1)	0,2391(2)	0,118(1)
C83	0,2794(1)	0,4996(9)	0,2843(1)	0,079(7)
C84	0,3181(9)	0,4691(7)	0,3174(8)	0,054(4)
C85	0,5284(7)	0,3811(6)	0,3153(5)	0,025(2)
C86	0,5878(7)	0,4197(6)	0,2989(5)	0,030(3)
C87	0,6644(9)	0,4019(7)	0,2797(5)	0,041(3)
C88	0,6809(8)	0,3490(7)	0,2765(6)	0,041(3)
C89	0,6277(9)	0,3114(7)	0,2959(6)	0,040(3)
C90	0,5497(9)	0,3294(6)	0,3155(6)	0,037(3)
C91	0,8116(8)	0,4842(5)	0,4312(5)	0,025(2)
C92	0,8997(8)	0,4981(6)	0,4431(5)	0,032(3)
C93	0,9555(8)	0,4595(6)	0,4265(5)	0,034(3)
C94	0,9220(9)	0,4038(6)	0,4014(6)	0,039(3)
C95	0,8345(8)	0,3885(6)	0,3884(6)	0,033(3)
C96	0,7793(8)	0,4285(5)	0,4035(5)	0,027(2)
C97	0,7346(7)	0,5643(5)	0,3890(5)	0,026(2)
C98	0,6838(7)	0,6076(5)	0,3890(5)	0,026(2)
C99	0,6802(8)	0,6303(6)	0,3457(6)	0,035(3)
C100	0,7207(1)	0,6081(7)	0,3016(6)	0,041(3)
C101	0,7670(1)	0,5643(8)	0,2991(7)	0,053(4)
C102	0,7750(8)	0,5431(6)	0,3442(5)	0,032(3)
C103	0,8038(8)	0,5912(5)	0,5001(6)	0,031(3)

---

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
C104	0,8381(1)	0,6403(7)	0,4908(6)	0,046(4)
C105	0,8884(9)	0,6830(7)	0,5341(7)	0,050(4)
C106	0,9005(1)	0,6743(8)	0,5848(8)	0,062(6)
C107	0,8695(1)	0,6233(9)	0,5934(1)	0,075(6)
C108	0,8179(1)	0,5841(6)	0,5512(8)	0,052(4)

5.2.17.  $[\text{Cu}_3(\text{Ph}_2\text{P}^n\text{PrS})_3]$  (17)

Summenformel	$\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{Cu}_3\text{P}_3\text{S}_3$
Molekulargewicht [g/mol]	968,63
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$\text{R}\bar{3}$
Gitterkonstanten [Å]	$a = 17,052(2)$
	$b = 17,052(2)$
	$c = 25,340(5)$
	$\gamma = 120$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	6381,21
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	6
Röntgenographische Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1,508
Messtemperatur [K]	203(2)
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1,778
Messbereich $2\theta$ [°]	3,20–54,16
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$	12715
Zahl der unabhängigen Reflexe	3116 ( $R_{int} = 0,0464$ )
Anzahl der verfeinerten Parameter	163
Max./min. Restelektronendichte [ $\text{e}^-/\text{Å}^3$ ]	0,74; -0,67
GooF	0,895
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,0368
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,1070
$ E^2-1 $	0,895

Lageparameter und Schwingungstensoren  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  in **17**

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_{iso}$
Cu1	0,60887(2)	0,39355(2)	0,087969(1)	0,03117(1)
P1	0,57617(4)	0,47117(4)	0,14611(2)	0,02956(2)
S1	0,51277(4)	0,25889(4)	0,05446(2)	0,03058(2)
C1	0,52824(2)	0,42684(2)	0,21130(9)	0,0329(5)
C2	0,48034(2)	0,4566(2)	0,24145(1)	0,0407(6)
C3	0,4462(2)	0,4188(2)	0,29046(1)	0,0502(7)
C4	0,4616(2)	0,3513(2)	0,30986(1)	0,0559(9)
C5	0,5104(2)	0,3225(2)	0,28068(1)	0,0524(8)
C6	0,54340(2)	0,35899(2)	0,23133(1)	0,0411(6)
C7	0,50317(2)	0,50992(2)	0,11759(9)	0,0313(5)
C8	0,4454(2)	0,4577(2)	0,07685(1)	0,0412(6)
C9	0,3892(2)	0,4837(2)	0,05216(1)	0,0477(7)
C10	0,3908(2)	0,5625(2)	0,06750(1)	0,0444(6)
C11	0,4472(2)	0,6144(2)	0,10787(1)	0,0445(6)
C12	0,50362(2)	0,58913(2)	0,13282(1)	0,0375(5)
C13	0,68049(2)	0,57566(2)	0,16354(1)	0,0327(5)
C14	0,37507(2)	0,11289(2)	0,11496(1)	0,0338(5)
C15	0,40889(2)	0,20893(2)	0,09505(1)	0,0354(5)



$\mu^4$ -Sauerstoffatome miteinander verbunden sind. Außerdem werden die Metallatome durch  $\mu^2$ -,  $\mu^3$ - und  $\mu^4$ -Chloroliganden verbrückt und durch THF-Moleküle nach außen hin abgeschirmt.

Im letzten Teil der Arbeit wurden  $\text{Cu}^+$ - und  $\text{Fe}^{2+}$ -Salze mit NaSPh umgesetzt. Mit Verbindung  $[\text{Fe}_3\text{Cl}_4(\text{dme})_5][(\text{FeCl})_4(\text{SPh})_6]$  (**13**) konnte ein ionischer Komplex dargestellt werden, worin das Anion eine adamantanartige Struktur aufweist. Im Kation sind die Eisenatome jeweils verzerrt oktaedrisch koordiniert, wohingegen sie im Anion verzerrt tetraedrisch umgeben sind. Formal kann allen Eisenatomen die Oxidationsstufe +II zugeordnet werden.

Mit Verbindung  $[(\text{CuPPh}_3)_4\text{Fe}_3(\text{SPh})_9\text{Cl}][(\text{CuPPh}_3)_4\text{Fe}_3(\text{SPh})_{10}]$  (**14**) konnte ein heterodimetallischer Komplex dargestellt werden, welcher aus zwei neutralen, nahezu identischen Molekülen (**14a** und **14b**) besteht. In **14** sind alle Metallatome tetraedrisch von den Schwefelatomen der  $\mu^2$ - und der  $\mu^3$ -SPh-Gruppen bzw. von den Phosphoratomen der terminalen  $\text{PPh}_3$ -Liganden und dem Chloroliganden umgeben. **14a** und **14b** unterscheiden sich lediglich durch den Austausch eines SPh- durch einen Chloroliganden. In beiden Molekülen kann den Eisenatomen die Oxidationsstufe +II und den Kupferatomen die Oxidationsstufe +I zugeordnet werden. Durch den Einsatz eines ambidenten Liganden war es schließlich möglich, Komplexverbindung  $[\text{Cu}_3(\text{Ph}_2\text{P}^n\text{PrS})_3]$  (**17**) darzustellen. **17** ist aus einem gleichseitigen  $\text{Cu}_3$ -Dreieck aufgebaut, dessen Kanten von  $\mu^2$ -Schwefelatomen verbrückt sind. Die Phosphoratome der  $\text{Ph}_2\text{P}^n\text{PrS}$ -Liganden koordinieren an die Kupferatome, so dass diese verzerrt trigonal planar umgeben sind.



## A. Anhang

### A.1. Verwendete Abkürzungen

bipy	2,2'-Bipyridin	$2-(2'-\text{NC}_5\text{H}_4)-\text{NC}_5\text{H}_4$
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
Cp	Cyclopentadienyl	$\eta^5-(\text{C}_5\text{H}_5)^-$
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	$\eta^5-(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)^-$
dppm	1,1-Bis(diphenylphosphino)methan	$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{P}_2$
Et	Ethyl	$-\text{C}_2\text{H}_5$
KZ	Koordinationszahl	
Me	Methyl	$-\text{CH}_3$
OAc	Acetat $-\text{O}_2\text{CCH}_3$	
Ph	Phenyl	$-\text{C}_6\text{H}_5$
<sup>n</sup> Pr	n-Propyl	$\text{C}_3\text{H}_7$
RT	Raumtemperatur	
THF	Tetrahydrofuan	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
TMEDA	Tetramethylethylendiamin	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$

## A.2. Verzeichnis der Verbindungen

- [(CpSm)<sub>3</sub>(PPh)(HPPh)<sub>3</sub>Cl(thf)<sub>3</sub>] (**1**)
- [(CpSm)<sub>4</sub>(PPh)(P<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>)Cl<sub>4</sub>(thf)<sub>4</sub>] (**2**)
- [(CpSm)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>(SPh)<sub>6</sub>] (**3**)
- [(CpSm(thf))<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>(PhPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**)
- [(Cp<sub>2</sub>Sm(thf)SPh)<sub>2</sub>] (**5**)
- [(Cp<sub>2</sub>SmCl(thf))<sub>2</sub>] (**6**)
- [(CpEr)<sub>3</sub>(PPh)(HPPh)<sub>3</sub>Cl(thf)<sub>3</sub>] (**7**)
- [(CpEr)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)Cl<sub>3</sub>(PPh)(P<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>)(P<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>)] (**8**)
- [(CpGd)<sub>3</sub>(PPh)(HPPh)<sub>3</sub>Cl(thf)<sub>3</sub>] (**9**)
- [(CpGd)<sub>6</sub>(μ<sub>6</sub>-O)(μ<sub>3</sub>-O)<sub>2</sub>(SPh)<sub>6</sub>] (**10**)
- [Gd<sub>8</sub>Cl<sub>20</sub>O<sub>2</sub>(thf)<sub>10</sub>] (**11**)
- [(CuPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>FeCl(SPh)<sub>3</sub>] (**12**)
- [Fe<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>(dme)<sub>5</sub>][(FeCl)<sub>4</sub>(SPh)<sub>6</sub>] (**13**)
- [(CuPPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(SPh)<sub>9</sub>Cl][(CuPPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>(SPh)<sub>10</sub>] (**14**)
- [CoCuCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)(dppm)] (**15**)
- [Co<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>8</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (**16**)
- [Cu<sub>3</sub>(Ph<sub>2</sub>P<sup>n</sup>PrS)<sub>3</sub>] (**17**)

### A.3. Literaturverzeichnis

- [1] L. F. F. Crell, *Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arzneygelartheit, Haushaltungskunst und Manufacturen*, 1. Auflage, Müller, Helmstädt, Leipzig, **1787**, 1, 574.
- [2] A. F. Holleman, E. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1995**, 1775-1776.
- [3] N. E. Topp, *The Chemistry of the Rare-Earth Elements*, 1. Auflage, Elsevier publishing Company, Amsterdam, London, New York, **1965**, 4, 3-5.
- [4] D. Mendelejew, *J. Russ. Ges.* **1869**, 1, 76.
- [5] L. Meyer, *Lieb. Ann. Suppl.* **1870**, 7, 356.
- [6] H. G. J. Moseley, *Phil. Mag.* **1913**, 1024.
- [7] J. A. Marinsky, L. E. Glendenin, C. D. Coryell, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 2781-2785.
- [8] A. F. Holleman, E. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1995**, 1778.
- [9] A. J. Freeman, R. E. Watson, *Phys. Rev.* **1962**, 179, 2058-2120.
- [10] M. Seth, M. Dolg, P. Fulde, P. Schwerdtfeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6597-6598.
- [11] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst.* **1969**, B25, 925-946.
- [12] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **1976**, A32, 751-767.
- [13] W. J. Evans, J. W. Grate, H. W. Choi, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 941-946.
- [14] W. J. Evans, G. W. Rabe, M. A. Ansari, J. W. Ziller, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2200.

- [15] W. J. Evans, G. Zucchi, J. W. Ziller *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10-11.
- [16] D. A. Johnson, *J. Chem. Educ.* **1980**, *57*, 475.
- [17] F. H. Spedding, A. H. Daane, *The Rare Earths*, Wiley, New York, **1963**.
- [18] A. F. Holleman, E. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1995**, XXXVII-XXXIX.
- [19] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, 3. Auflage, de Gruyter, Berlin, **2003**, 718.
- [20] M. T. Gamer, *Dissertation*, Freie Universität Berlin, **2003**.
- [21] Übersicht: M. Westerhausen, M. Hartmann, A. Pfitzner, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 837-850.
- [22] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1007-1009.
- [23] M. Niemeyer, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2001**, *57*, m553-m555.
- [24] H. Schumann, D. M. M. Freckmann, S. Dechert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2442-2426.
- [25] H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, J. Pickardt, H. Schwarz, K. Eckart, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 215-225.
- [26] M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, M. Hartmann, M. Warchhold, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 330-332.
- [27] H. Schumann, J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *169*, C1-C4.
- [28] M. F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 126-127.
- [29] H. Schumann, J. Müller, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 307-308.

- [30] H. Schumann, J. Müller, N. Bruncks, H. Lauke, J. Pickardt, H. Schwarz, K. Eckart, *Organometallics* **1984**, *3*, 69-74.
- [31] S. Kraut, J. Magull, V. Schaller, M. Karl, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1193-1201.
- [32] L. B. Asprey, T. K. Keenan, F. H. Kruse, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1137-1140.
- [33] J. D. Forrester, A. Zalkin, D. H. Templeton, J. C. Wallmana, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 185-188.
- [34] A. R. Al-Karaghoul, J. S. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6548-6549.
- [35] R. E. Thoma, G. D. Brunton, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1937-1939.
- [36] C. Yan, Y. Zhang, S. Gao, B. Li, C. Huang, G. Xu, *J. Alloys Compd.* **1995**, *225*, 385-289.
- [37] H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865-886.
- [38] K. D. Smith, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 593-594.
- [39] J. L. Atwood, K. D. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2487-2490.
- [40] H. W. Görlitzer, M. Spiegler, R. Anwander, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4287-4288.
- [41] R. Anwander, O. Runte, J. Eppinger, G. Gerstberger, E. Herdtwech, M. Spiegler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 847-858.
- [42] G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6210.
- [43] L. T. Reynolds, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *2*, 246-253.
- [44] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168* 1039-1040.
- [45] D. Cary, G. Ball, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3492.

- [46] G. X. Jin, Y. X. Cheng, Y. H. Lin, *Organometallics* **1999**, *18*, 947.
- [47] D. Freedman, T. J. Emge, J. G. Brennan, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4400.
- [48] D. Freedman, T. J. Emge, J. G. Brennan, *J. Am. Soc.* **1997**, *119*, 11112.
- [49] M. T. Gamer, Marcus Rastätter, Peter W. Roesky, *Inorg. Chim. Acta* **358**, 2005, 4172-4176.
- [50] M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 5963-5965.
- [51] G. W. Rabe, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4914.
- [52] G. W. Rabe, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3212.
- [53] G. W. Rabe, J. Riede, A. Schier, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2680.
- [54] G. W. Rabe, J. Riede, A. Schier, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 40.
- [55] G. W. Rabe, J. Riede, A. Schier, *Organometallics* **1996**, *15*, 439.
- [56] G. W. Rabe, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5378.
- [57] G. W. Rabe, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4521.
- [58] L. D. Lower, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5046.
- [59] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1300.
- [60] K. Brandenburg, DIAMOND 3.1f, Visual Crystal Impact GbR, Bonn **2008**.
- [61] S. Hao, J.I. Song, H. Aghabozorg, S. Gambarotta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 157-158.
- [62] W. P. Kretschmer, J. H. Teuben, S. I. Troyanov *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 92-94.
- [63] W. J. Evans, M. S. Sollberger, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1841-1850.

- [64] D. L. Clark, J. C. Gordon, J. C. Huffman, J. G. Watkin, B. D. Zwick, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 495-502.
- [65] C. von Hänisch, D. Fenske, M. Kattaneck, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2900.
- [66] J. Magull, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, **1989**.
- [67] D. Freedman, S. Sayan, T. J. Emge, M. Croft, J. G. Brennan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11713-11719.
- [68] D. Freedman, T. J. Emge, J. G. Brennan, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 4400-4404.
- [69] D. Wulff-Molder, M. Meisel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2966-2972.
- [70] J. Salta, J. Zubieta, *J. Cluster Sci.* **1997**, *8*, 361-380.
- [71] M. T. Gamer, P. W. Roesky, S. N. Konchenko, P. Nava, R. Alrichs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4447-4451.
- [72] J. Geier, Heinz Rügger, Michael Wörle, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2003**, *42*, 3951-3954.
- [73] W. J. Evans, N. T. Allen, M. A. Greci, J. W. Ziller, *Organometallics* **2001**, *20*, 2936-2937.
- [74] H. Schäfer, H.-G. v. Schnering, J. Tillack, F. Kuhnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *353*, 281-310.
- [75] J. Beck, M. Hengstmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 433-437.
- [76] A. Simon, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 163-188.
- [77] Y. Do, E. D. Simhon, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4635-4642.
- [78] S. C. Lee, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9655-9657.
- [79] B. Bechlars, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, **2007**.

- 
- [80] R. Ahlrichs, A. Eichhöfer, D. Fenske, K. May, H. Sommer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8402-8405.
- [81] H.-O. Stephan, G. Henkel, M. G. Kanatzidis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 67-68.
- [82] K. S. Hagen, J. G. Reynolds, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4054-4063.
- [83] A. Eichhöfer, D. Fenske, J. Olkowska-Oetzel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 74-79.
- [84] R. Feuerhake, B. K. H. Reiser, H. Sommer und D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1207-1212.
- [85] S. Koenig, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, **2006**.
- [86] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *76*, L183-L184.
- [87] F. A. Cotton, E. Haas, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 10.
- [88] J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5305.
- [89] V. Alhano, P. Chini, V. Scatturin, *J. Organomer. Chem.* **1968**, *15*, 423.
- [90] P. L. Bellon, P. Chini, V. Scatturin, *J. Organomer. Chem.* **1969**, *16*, 461.
- [91] A. Fluck, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, **1993**.
- [92] C. Nitschke, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, **2006**.
- [93] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Band 3, 3. Auflage, Enke, Stuttgart, **1995**, 141.
- [94] W. A. Hermann, G. Brauer *Synthetic methods of organometallic and inorganic chemistry*, 3. Auflage, G. Thieme, Stuttgart, New York **1996**, 50.
- [95] M. T. Gamer, persönliche Mitteilung.



- [96] K. Issleib, K.-D. Franze, *J. Prakt. Chem.* **1973**, 315, 471-482.
- [97] G. S. White, D. W. Stephan, *Organometallics* **1987**, 6, 2169-2175.
- [98] J. W. Hachgenei, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, **1986**.
- [99] D. A. Edwards, R. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2463-2468.
- [100] S. C. GmbH, STOE IPDS Steuersoftware V 2.73, Darmstadt, **1996**.
- [101] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, *Program for Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1997**.
- [102] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.
- [103] G.M. Sheldrick, SHELXP 5.05 *Program for Molecular Graphics*, Universität Göttingen, **1994**.
- [104] P. Debye, *Ann. Phys.* **1913**, 43, 49.
- [105] I. Waller, *Ann. Phys.* **1927**, 81, 154.

## A.4. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit in irgendeiner Weise beigetragen haben.

Zuvorderst bedanke ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. D. Fenske für die interessante Themenstellung, das angenehme Arbeitsklima und für die gewährte Unterstützung.

Dr. Heino Sommer, Dr. Claudia Persau und Sarah Müller danke ich herzlich für das gewissenhafte und sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit. Dr. Simon „Ali“ Dürr danke ich für viele Tipps zur Veröffentlichung.

Meinem Leidensgenossen im Endspurt der Arbeit Dr. Robert Langer danke ich für diverse Gespräche über  $\text{\LaTeX}$  und das gemeinsame Durchstehen der Schreib- und Lernphase. Meinen ehemaligen Labornachbarn an der Frontreihe Dr. Christian Nitschke und Dr. Heino Sommer danke ich für die schöne Zeit im, vor und nach dem Labor.

Meiner ehemaligen Laborkollegin Dr. Bettina „Glasbruch“ Bechlars danke ich für viele sehr lustige Stunden im Labor, auf Partys und natürlich in Wildhaus und für das Importieren von Jeffrey Wilcox „Löwenbräu“ Christle.

Besonderer Dank für interessante, lustige und informative Gespräche gebührt den Mitgliedern der Kaffeerrunde: Alex, Ali, Badi, Betti, Bommel, Carsten, Christian, Claudia, Eichi, Elvis, Gottfried, Heino, Ibrahim, Jürgen, Lukasz, Olaf, Partner, Peter, Robert, Schaub, Udo.

Meinen Mitstreitern beim Betreuen der *Kinder* im CIW- und Physiker-Praktikum Betti, Flo (blülülülülü), Jens, Lianne, Lukasz und Peter sei an dieser Stelle nochmals herzlich gedankt. Den Praktikumsleitern Dr. M. Gamer, Dr. E. Sattler und PD Dr. A. Schnepf danke ich für die zumeist perfekte Organisation der Praktika. S. Maurer danke ich für die reibungslose Zusammenarbeit bei der Analysenausgabe.

Bei Frau A. Baust und Herrn K. Maisch möchte ich mich sehr für das freundliche und rasche Erledigen von Verwaltungsangelegenheiten bedanken.

Dem großen Eichi und dem ebenso großen Olaf (Ulaf) für die großartige Organisation von Wildhaus.

Den Mitgliedern des AK Roesky danke ich für die *parasitäre* Aufnahme in den Arbeitskreis.

Der Kickerrunde um Paul Benndorf, Peter Fischer, Michael „das Tier“ Gamer, Leon K., Jochen „die Klatsche“ Kratsch, Magdalena Kuzdrowska, Sebastian „Basti“ Marks, Peter Roesky, Tanja Sanden, Matthias „Haremswächter“ Schmid, Dominique Thielemann danke ich für die (nach)mittägliche sportliche Ertüchtigung.

Denise Girnt, Flo „Rolf“ Henke und Anja Lühl danke ich für viele spannende Skatrunden/-abende.

Schließlich möchte ich meinen Eltern und Sarah herzlich für Alles danken.

## A.5. Publikationen

- J. Zeller, S. Büschel, B. K. H. Reiser, F. Begum, U. Radius  
Synthesis, molecular structure and reactivity of a calix[4]arene monomethyl ether supported nitridomolybdenum complex  
*Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 11, 2037-2043.
  
- R. Feuerhake, B. K. H. Reiser, H. Sommer, D. Fenske  
Solvothermalsynthese: Synthese und Strukturaufklärung der Nb-Cu-S-Komplexe  $[\text{NbCu}_5\text{S}_4\text{Cl}_2(\text{dppm})_4] \cdot 5\text{CH}_3\text{CN}$  und  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Nb}_{10}\text{Cu}_{12}\text{Cl}_4\text{S}_{30}(\text{dpppr})_6] \cdot 6\text{MeCN}$   
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1207-1212.

---

## A.6. Lebenslauf

---

### Persönliche Daten

Name	Benjamin Karl Helmut Reiser
Familienstand	ledig
Geburtstag	09.09.1974
Geburtsort	Heidelberg (Baden)

---

### Schulbildung

1981 – 1985	Neuberg-Grundschule Dossenheim
1985 – 1994	Bunsen-Gymnasium Heidelberg
06.1994	Abitur

---

### Zivildienst

1995 – 1996	Kardiologisches Labor an der Ludolph-Krehl-Universitäts-Klinik Heidelberg
-------------	---

---

### Berufsausbildung

09.1996 – 07.1998	Ausbildung zum Chemisch-Technischen Assistenten an der Heinrich-Lanz-Schule II Mannheim
-------------------	---

---

### Hochschulausbildung

10.1998	Beginn des Studiums Chemie (Diplom) an der Universität Karlsruhe (TH)
04.2001	Diplom-Vorprüfung
05.2005	Diplom-Hauptprüfung
07.2005 – 12.2005	Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) unter Anleitung von Prof. Dr. Fenske
01.2006 – 07.2009	Anfertigung der Dissertation am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) unter Anleitung von Prof. Dr. Fenske
seit 08.2009	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH)





