

Universität  
Rostock



Traditio et Innovatio

# Azide der Lanthanide

## Masterarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

*Master of Science (M.Sc.)*

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Kati Rosenstengel, geb. am 28.06.1989 in Jena

Rostock, 01.09.2014



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2014 bis August 2014 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz
2. Gutachter: Dr. Alexander Villinger

## **ERKLÄRUNG**

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, 01.09.2014

.....

Kati Rosenstengel

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Axel Schulz für die spannenden Vorlesungen im Bereich der Anorganischen Chemie bedanken, die mein Interesse für dieses Fachgebiet geweckt haben. Des Weiteren bin ich dankbar, dass er es mir ermöglicht hat, diese Arbeit unter den gegebenen, sehr guten Voraussetzungen zu schreiben und dass er die Tätigkeit als Gutachter übernommen hat.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Alexander Villinger für die Bereitstellung des Themas, für die umfangreiche Betreuung im Labor, für die vielen Dinge, die er mir erklärt und gezeigt hat, für die interessanten Diskussionen und nicht zuletzt die große Geduld mit einem recht verzwickten Thema und beim Lösen riesiger Strukturen. Ohne ihn wäre diese Arbeit so nicht möglich gewesen.

Weiterhin möchte ich mich bei den Herren Christian Hering, Fabian Reiß, Rene Labbow, Jonas Bresien und Alexander Hinz für die Betreuung, Hilfe und stets gute Arbeitsatmosphäre im Labor bedanken.

Auch bei meinen Kommilitonen Julia Rothe, Max Thomas und gegen Ende Kiril Faust, sowie unserer CTA Frau Kerstin Bohn möchte ich mich für die schöne, gemeinsame Zeit im Labor bedanken. Auch bei Frau Jana Pittner möchte ich mich bedanken.

Weiterer Dank gebührt Frau Isabel Schicht für die Betreuung an den Röntgengeräten, Herrn Dr. Dirk Michalik und Frau Brigitte Goronzi für die Anfertigung der NMR-Spektren, und Frau Petra Duncker für die Durchführung der Elementaranalysen.

Mein persönlicher Dank gilt meiner Familie und meinem Freund für die moralische Unterstützung in dieser Zeit.

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit präsentiert die Synthese und Charakterisierung verschiedener Azidspezies des Gadoliniums und des Cers. Beginnend mit der Darstellung von wasserfreiem Cer(III)-iodid ( $\text{CeI}_3$ ) bzw. Gadolinium(III)-chlorid ( $\text{GdCl}_3$ ) als Ausgangsstoff wird die Reaktion dieser Verbindungen mit dem entsprechenden Phosphoniumiodid oder -azid ( $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{I}$ ,  $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{N}_3$ ,  $[\text{EtPh}_3\text{P}]\text{I}$ ,  $[\text{EtPh}_3]\text{N}_3$ ) dargelegt. Die dabei gebildeten Tetraphenyl- und Ethyltriphenylphosphonium-hexaazidometallat-Salze ( $[\text{Gd}(\text{N}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Ce}(\text{N}_3)_6]^{3+}$ ) wurden mittels spektroskopischer Methoden (IR, Raman, NMR) charakterisiert. Die zugehörigen Strukturen wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalytik bestimmt. Weiterhin wird eine Reihe von Versuchen beschrieben, deren Ziel es war, binäre Azide ausgehend von den Fluoriden, Iodiden und Triflaten der Lanthanide durch Umsetzung mit  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  oder Silberazid zu synthetisieren. In diesem Zusammenhang wird auch die Umsetzung von Gadolinium(III)-triflat mit  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  bzw. Natriumazid in der ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}]\text{OTf}$  dargelegt. Als Letztes wird ein azid- und hydroxidverbrückter Gadoliniumvierring beschrieben, welcher vermutlich über interessante magnetische Eigenschaften verfügt.

## Summary

Centering on gadolinium and cerium this work presents the Synthesis and characterization of various metal azide species. Starting off with the preparation of anhydrous cerium iodide ( $\text{CeI}_3$ ) and gadolinium chloride ( $\text{GdCl}_3$ ) as starting materials, the formation of tetraphenylphosphonium and ethyltriphenylphosphonium compounds through reaction of afore mentioned starting materials with silver azide and a phosphine iodide or azide salts are shown. The resulting hexaazido salts ( $[\text{Gd}(\text{N}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Ce}(\text{N}_3)_6]^{3+}$ ) were investigated via spectroscopic methods like IR, Raman and NMR, while structures were determined using single X-ray diffraction. Furthermore, the attempted synthesis of binary lanthanid azides starting from fluorides, iodides or triflates of the lanthanids is discussed. In this context the reaction of gadolinium triflate with  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  or sodium azide in  $[\text{BMIm}]\text{OTf}$  as an ionic liquid is presented. Lastly the formation of an azide and hydroxide bridged four membered gadolinium cluster is reported, which may exhibit interesting magnetic behavior.

# Inhalt

1	Zielsetzung .....	1
2	Einleitung .....	2
2.1	Allgemeines zu den Aziden.....	2
2.2	Allgemeines zu den Lanthaniden .....	4
2.3	Einige bekannte Lanthanid(III)-azide .....	5
3	Ergebnisse und Diskussion.....	7
3.1	Lanthanid(III)-iodid und -chlorid.....	7
3.1.1	Darstellung von Gadolinium(III)-chlorid aus dem Hydrat.....	8
3.1.2	Darstellung von Cer(III)-iodid in absoluten Lösungsmitteln .....	11
3.2	Binäres Lanthanid(III)-azid .....	14
3.2.1	Umsetzung von Lanthanid(III)-fluoriden mit $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$ .....	15
3.2.2	Umsetzung von Gadolinium(III)-triflat ( $\text{Gd}(\text{OTf})_3$ ) mit $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$ .....	16
3.2.3	Umsetzung von Gadolinium(III)-iodid mit Silberazid .....	18
3.3	Darstellung und Eigenschaften verschiedener Hexaazidogadolinat- und -cerat-Salze .....	22
3.4	Reaktion in Ionischer Flüssigkeit .....	30
4	Zusammenfassung und Ausblick .....	34
5	Anhang .....	38
5.1	Arbeitstechnik .....	38
5.2	Analysenmethoden .....	40
5.2.1	Schmelzpunkte/DSC.....	40
5.2.2	Elementaranalyse.....	40
5.2.3	NMR-Spektroskopie .....	40
5.2.4	IR-Spektroskopie .....	40
5.2.5	Raman-Spektroskopie.....	41
5.2.6	Einkristallröntgenstrukturanalyse .....	41
5.3	Darstellung der Verbindungen .....	42

5.3.1	Silberazid .....	42
5.3.2	Tetraphenylphosphoniumazid .....	42
5.3.3	Gadolinium(III)-chlorid-Diacetonitriladdukt .....	43
5.3.4	Cer(III)-iodid-Tetra(THF)addukt .....	44
5.3.5	Cer(III)-iodid-Nonaacetonitriladdukt .....	45
5.3.6	Cer(III)-iodid .....	45
5.3.7	Gadolinium(III)-triflat-Triacetonitriladdukt .....	46
5.3.8	Tetragadolinium(III)-dekaazidodihydroxo-Deka(DMSO)addukt .....	47
5.3.9	Tetrakis(tetraphenylphosphonium)-hexaazidogadolinat-diazidoargentat .....	47
5.3.10	Tetrakis(tetraphenylphosphonium)-tetraazidodichlorogadolinat-dichloroargentat .....	48
5.3.11	Tris(tetraphenylphosphonium)-hexaazidogadolinat-Lösungsmitteladdukte .....	49
5.3.12	Tris(tetraphenylphosphonium)-hexaazidocerat-Diacetonitriladdukt.....	50
5.3.13	Tris(ethyltriphenylphosphonium)-hexaazidogadolinat .....	51
5.3.14	Tris(ethyltriphenylphosphonium)-hexaazidocerat.....	52
5.4	Weitere Experimente .....	53
5.4.1	Reaktion des Cer(III)-iodid-Tetra(THF)adduktes mit Tetraphenylphosphoniumiodid.....	53
5.4.2	Reaktion des Cer(III)-iodid-Tetra(THF)adduktes mit Silberazid.....	54
5.4.3	Reaktion des Cer(III)-iodid-Tetra(THF)adduktes mit Tetraphenylphosphonium- azid und Silberazid .....	54
5.4.4	Umsetzung von Cermetall mit $\text{HN}_3$ .....	55
5.4.5	Umsetzung von Seltenerdfluoriden mit $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$ .....	56
5.4.6	Umsetzung von Gadolinium(III)-triflat mit $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$ .....	58
5.4.7	Versuch der Darstellung des Tetraphenylphosphonium-tetraazidogadolinats ...	59
5.4.8	Umsetzung von Gadolinium(III)-triflat mit $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$ in [BMIm]OTF .....	59
5.4.9	Umsetzung von Gadolinium(III)-triflat mit Natriumazid in [BMIm]OTf.....	60
5.4.10	Umsetzung von Gadolinium(III)-triflat mit [BMIm]OTf.....	60
5.5	Daten zu den Röntgenstrukturanalysen .....	62

5.6	Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen .....	66
6	Literaturverzeichnis.....	88

## Verzeichnis der synthetisierten Verbindungen

Nummer	Verbindung
1	GdCl <sub>3</sub> · 2 CH <sub>3</sub> CN
2	CeI <sub>3</sub> · 4 THF
3	CeI <sub>3</sub> · 9 CH <sub>3</sub> CN
4	Gd(OTf) <sub>3</sub> · 3 CH <sub>3</sub> CN
5	Gd <sub>4</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> · 10 DMSO
6	[Ph <sub>4</sub> P] <sub>4</sub> [Gd(N <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ][Ag(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
7	[Ph <sub>4</sub> P] <sub>4</sub> [Gd(N <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ][AgCl <sub>2</sub> ]
8	[Ph <sub>4</sub> P] <sub>4</sub> [Gd(N <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]N <sub>3</sub> · Aceton · Diacetonalkohol
9	[Ph <sub>4</sub> P] <sub>3</sub> [Gd(N <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] · 2 CH <sub>3</sub> CN
10a	[Ph <sub>4</sub> P] <sub>3</sub> [Ce(N <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] · 2 CH <sub>3</sub> CN (β-Modifikation)
10b	[Ph <sub>4</sub> P] <sub>3</sub> [Ce(N <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] · 2 CH <sub>3</sub> CN (α-Modifikation)
11	[EtPh <sub>3</sub> P] <sub>3</sub> [Gd(N <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]
12	[EtPh <sub>3</sub> P] <sub>3</sub> [Ce(N <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]

## Vom SI-System abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Frequenz	MHz	Megahertz	1 MHz = 10 <sup>6</sup> s <sup>-1</sup>
	Hz	Hertz	1 Hz = 1 s <sup>-1</sup>
Länge	Å	Ångström	1 Å = 10 <sup>-10</sup> m
Leistung	mW	Milliwatt	1 mW = 10 <sup>-3</sup> kg·m <sup>2</sup> ·s <sup>-3</sup>
Temperatur	°C	Grad Celsius	x°C = (x + 273.15) K
Volumen	ml	Milliliter	1 ml = 1 cm <sup>3</sup> = 10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup>
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	1 kJ = 10 <sup>3</sup> m <sup>2</sup> ·kg·s <sup>-2</sup>
Wellenzahl	cm <sup>-1</sup>	reziproke Zentimeter	1 cm <sup>-1</sup> = 100 m <sup>-1</sup>
Zeit	h	Stunde	1 h = 3600 s
	min	Minute	1 min = 60 s
	d	Tag	1 d = 86400 s

## Abkürzungsverzeichnis

---

<b>Acc.</b>	Akkumulationen
<b>ATR</b>	<i>Attenuated Total Reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)
<b>ber.</b>	berechnet
<b>BMI</b>	1-Butyl-3-methyl-imidazolium
<b>Bu</b>	Butyl-
<b><math>\delta</math></b>	Chemische Verschiebung (NMR)
<b><i>d</i></b>	Abstand
<b>d</b>	Duplett (NMR)
<b>DMSO</b>	Dimethylsulfoxid
<b>DSC</b>	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Dynamische Differenzkalorimetrie)
<b>DTA</b>	<i>Differential Thermal Analysis</i> (Differenzkalorimetrie)
<b>E</b>	Element
<b>EA</b>	Elementaranalyse
<b>Et</b>	Ethyl-
<b>gef.</b>	gefunden
<b>IR</b>	Infrarot
<b><i>J</i></b>	Kopplungskonstante
<b>KZ</b>	Koordinationszahl
<b>LM</b>	Lösungsmittel
<b>Ln</b>	Lanthanide
<b>m</b>	<i>medium</i> (IR), Multiplett (NMR)
<b>M</b>	Metall
<b>Me</b>	Methyl-
<b>MP</b>	<i>Melting Point</i> (Schmelzpunkt)
<b>NMR</b>	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
<b>OTf</b>	Triflat (Trifluormethansulfonat)
<b>Ph</b>	Phenyl-
<b>ppm</b>	<i>parts per million</i>
<b>s</b>	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)
<b>SE</b>	Seltene Erden; Seltenerdmetalle
<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>VSEPR</b>	<i>Valence-Shell Electron Pair Repulsion</i> (Valenzelektronenpaar-Abstoßung)
<b>w</b>	<i>weak</i> (IR)
<b>WCA</b>	<i>Weakly Coordinating Anion</i> (schwach koordinierendes Anion)

---

# 1 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die Erweiterung der Azidchemie der Lanthanide. Diese ist somit zugleich als Vorarbeit für eine intensive Untersuchung der Actinoidazide zu betrachten.

Im ersten Teil der Arbeit waren einfache, im Labormaßstab durchführbare Synthesen für die Darstellung wasserfreier Seltenerdiodide zu erkunden. Hierbei sollte von einfach zugänglichen oder relativ preiswerten Verbindungen, wie den Reinelementen oder Metalloxiden und -carbonaten ausgegangen werden. Zu bevorzugen waren Reaktionen, welche im Lösungsmittel stattfinden.

Im zweiten Teil der Arbeit sollte die Möglichkeit untersucht werden, wasserfreie, binäre Azide einschließlich der Lösungsmitteladdukte der Lanthanide zu synthetisieren. Des Weiteren waren binäre Azidanionen zu synthetisieren. Hierbei war von Interesse, ob die Möglichkeit besteht, die Anzahl der Azidogruppen am Zentralatom zu variieren. Das sollte über den Einsatz der Edukte in unterschiedlichen Stöchiometrien sowie die Verwendung verschiedener Lösungsmittel und Gegenionen geschehen. Bei diesen Arbeiten sollte auf die Verwendung chlorierter Lösungsmittel (insbesondere Dichlormethan und Chloroform) verzichtet werden, um Problemen mit einem denkbaren Chloro-Azido-Austausch aus dem Weg zu gehen.

Alle im Zuge dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen sollten zudem möglichst vollständig charakterisiert werden. Dazu gehören unter anderem schwingungsspektroskopische Untersuchungen (IR, Raman), die Kernspinresonanzspektroskopie, sowie die Strukturaufklärung mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse.

## 2 Einleitung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in eine Einleitung (Kapitel 2), in welcher der bisherige Kenntnisstand bezüglich der Azide und Lanthanide allgemein, sowie der binären neutralen und anionischen Seltenerdazidverbindungen im speziellen dargelegt wird. Der erste Teil der dargelegten Ergebnisse (Kapitel 3.1) befasst sich mit der Darstellung von Gadolinium(III)-chlorid ( $\text{GdCl}_3$ ) und Cer(III)-iodid ( $\text{CeI}_3$ ) als Ausgangsverbindung für die folgenden Umsetzungen. Kapitel 3.2 präsentiert die Versuche, neutrale, binäre Seltenerdazide darzustellen. Hierbei wird sowohl auf die Umsetzung mit  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  als auch auf Versuche mit Silberazid eingegangen. Der dritte Teil der Ergebnisse beschäftigt sich mit der Darstellung und den Strukturen von Hexaazidogadolinat- und -cerat-Salzen ( $[\text{Gd}(\text{N}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Ce}(\text{N}_3)_6]^{3+}$ , Kapitel 3.3). Danach werden in Kapitel 3.4 die durchgeführten Reaktionen in der ionischen Flüssigkeit [BMIm]OTf beschrieben, bevor in Kapitel 4 die bisher diskutierten Ergebnisse noch einmal kurz zusammengefasst werden und Möglichkeiten für das weitere Vorgehen dargelegt werden. Einzelheiten zu den Experimenten und der Analytik finden sich in Kapitel 5.

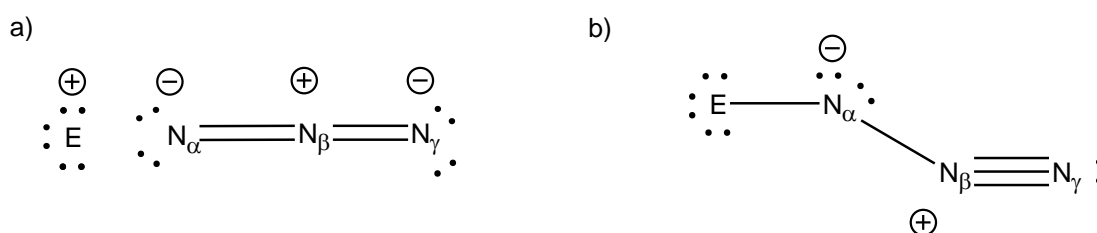
### 2.1 Allgemeines zu den Aziden

Bei Aziden handelt es sich formal um die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure ( $\text{HN}_3$ ). Diese wurde erstmals im Jahre 1890 von Curtius in wässriger Lösung synthetisiert, was in der Literatur häufig als Beginn der Chemie kovalenter, anorganischer Azide gewertet wird.<sup>[1,2]</sup> Im Laufe der folgenden 120 Jahre wurden azidhaltige Verbindungen vieler Elemente dargestellt. Angefangen mit dem Iodazid ( $\text{IN}_3$ ) sind bis heute alle Halogenazide synthetisiert worden. Auch andere kovalente Azide der Nichtmetalle der dritten bis siebenten Hauptgruppe sind bekannt.<sup>[1]</sup> Von den Metallen sind sowohl eher kovalente als auch ionische Spezies bekannt, wobei seit Mitte der 1960er Jahre wachsendes Interesse an der Koordinations- und Organometallchemie der Azide zu verzeichnen ist. In diese Kategorie fallen viele der Übergangsmetallazide.<sup>[3]</sup>

Zur Differenzierung zwischen den Stickstoffatomen in der Azidgruppe bezeichnet man das innere, an das Element (E) gebundene Stickstoffatom als  $\text{N}_\alpha$ , das mittlere als  $\text{N}_\beta$  und das äußerste als  $\text{N}_\gamma$ . Diese Bezeichnungen wurden auch in Abbildung 1 verwendet, in welcher die

kovalente und die ionische Bindungssituation im Lewisbild veranschaulicht werden. Das freie, ionische Azid ( $\text{N}_3^-$ ) ist linear mit  $D_{\infty h}$ -Symmetrie und somit müssen die beiden Stickstoff-Stickstoff-Bindungen gleich lang und die Atome  $\text{N}_\alpha$  und  $\text{N}_\gamma$  chemisch äquivalent sein. Ionische Azide sind zum Beispiel Natrium- und Silberazid. In kovalent gebundenen Aziden, wie beispielsweise dem Iodazid oder der Stickstoffwasserstoffsäure, liegt die  $\text{N}_3$ -Gruppe in der abgewinkelten *trans*- $\text{C}_s$ -Konfiguration vor, wobei der  $\text{N}_\alpha$ - $\text{N}_\beta$ - $\text{N}_\gamma$ -Winkel  $172 \pm 3^\circ$  beträgt und die beiden N-N-Bindungen signifikant unterschiedlich lang sind. Der  $\text{N}_\alpha$ - $\text{N}_\beta$ -Abstand liegt dabei im Bereich einer kovalenten Einfachbindung von  $1.42 \text{ \AA}$ ,<sup>[4]</sup> während der  $\text{N}_\beta$ - $\text{N}_\gamma$ -Abstand einer Stickstoff-Dreifachbindung  $1.08 \text{ \AA}$ <sup>[4]</sup> zugeordnet werden kann. Häufig ist jedoch die innere  $\text{N}_\alpha$ - $\text{N}_\beta$ -Bindung etwas verkürzt, während die äußere etwas länger als für eine Dreifachbindung erwartet ist. Das kann über intramolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen erklärt werden.<sup>[1-3]</sup>

Bei Aziden handelt es sich um hochenergetische Verbindungen, wobei vor allem die kovalenten Azide temperatur-, schlag- und druckempfindlich sind. Zum Teil geringste Provokation kann zu heftigen Explosionen führen, weshalb sie als Primärsprengstoffe bezeichnet werden. Das etwas moderatere Bleiazid wird beispielsweise als Initialzündler für Sprengstoffe verwendet.



**Abbildung 1.** a) Lewis-Formel für ein ionisches Azid. b) Lewis-Formel für ein kovalentes Azid.

Aus den in Abbildung 1 dargestellten Lewis-Formeln wird auch ersichtlich, warum kovalente Azide stärker zu explosivem Verhalten neigen als ionische. In der ionischen Verbindung liegen zwei Stickstoff-Doppelbindungen vor und die Ladung ist über das Molekül verteilt. Eine Bindungsspaltung wird so behindert. Im kovalenten Fall ist der molekulare Stickstoff quasi vorgebildet. Tatsächlich erfolgt im  $\text{HN}_3$  die thermisch induzierte Bindungsspaltung zwischen  $\text{N}_\alpha$  und  $\text{N}_\beta$ .<sup>[2]</sup> Eine weitere Möglichkeit Azide zu stabilisieren ist die Bildung von Azidoanionen (z.B.:  $[\text{Gd}(\text{N}_3)_6]^{3+}$ ), was zu einem ionischeren Charakter der Azidgruppen und einer stärkeren Ladungsverteilung führt. Gleichzeitig sorgen die zum Ladungsausgleich eingeführten, sterisch anspruchsvollen Kationen, wie zum Beispiel

Tetraphenylpniktoniumionen ( $[\text{Ph}_4\text{P}]$ ,  $[\text{Ph}_4\text{As}]$ ) für eine größere Stabilität der Azidosalze im Festkörper.

Chemisch gesehen verhalten sich Azide wie Halogenide, weswegen sie als Pseudohalogene bezeichnet werden. Entsprechend der absoluten Elektronegativität nach Mulliken ordnet sich das Azid (7.7 eV) zwischen Chlorid (8.3 eV) und Bromid (7.5 eV) in der homologen Reihe der Halogene ein. Azide bilden analog den Halogenen eine saure Wasserstoffverbindung und die Halogenazid-Verbindungen  $\text{XN}_3$  (mit  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  und  $\text{I}$ ).<sup>[1]</sup> Auch im wässrigen schwerlösliche Metallazide (z.B.:  $\text{AgN}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{N}_3)_2$ ) und Azidometallat-Komplexe (z.B.:  $[\text{Ag}(\text{N}_3)_2]^-$ ) analog zu den Halogenverbindungen sind bekannt.

Die Synthese der Azide erfolgt meist über einen Halogen-Azid-Austausch.

## 2.2 Allgemeines zu den Lanthaniden

Als Lanthanide (Ln) werden die 15 Elemente Lanthan bis Lutetium (Ordnungszahl 57 bis 71) bezeichnet. „Seltenerdmetalle“ (SE) oder seltene Erden sind gebräuchliche Begriffe für die Lanthanide einschließlich Scandium und Yttrium. Sie werden im Zuge dieser Arbeit jedoch synonym zum Begriff der Lanthanide verwendet. Weiterhin gebräuchlich ist die Bezeichnung f-Block-Elemente, welche sich jedoch auch auf die Actinoide beziehen kann.

Die Lanthanide sind die ersten Elemente, bei denen eine f-Unterschale (4f) aufgefüllt wird. Weil die Energien der 6s-, 5d- und 4f-Niveaus sehr nah beieinander liegen, ist die Auffüllung dieser Niveaus unregelmäßig. Zu beobachten ist jedoch der Trend zu einem möglichst halb oder ganz besetzten 4f-Niveau. Da die 4f-Schale keine Valenzschale ist, sind die chemischen Eigenschaften der Lanthanide einander sehr ähnlich. Alle Lanthanide sind silberglänzende, unedle und reaktionsfreudige Metalle mit einer möglichen Oxidationszahl von +3. Die Elemente Samarium, Europium, Thulium und Ytterbium können auch in der Oxidationsstufe +2 vorliegen, während +4 für die Elemente Cer, Praseodym, Neodym, Terbium und Dysprosium möglich ist. Bekanntes Beispiel für einen Wechsel der Oxidationsstufe ist das für Redox titrationen verwendete Cer (Cerimetrie).

Die Änderung der Eigenschaften in der Reihe der Lanthanide ist nicht so stark, wie es aufgrund der Eigenschaftsänderungen in den Hauptgruppen entlang einer Periode zu erwarten ist. Grund ist die so genannte Lanthanidenkontraktion. Mit steigender Ordnungszahl steigt zugleich die Kernladungszahl, was wiederum zu einer stärkeren Anziehung von Protonen im Kern und Elektronen in der Hülle führt. Dadurch nimmt der Atomradius entlang einer Periode

ab. Da bei den Lanthaniden die inneren f-Orbitale aufgefüllt werden, welche gleichzeitig die äußeren Schalen abschirmen, ist die Verringerung des Atomradius mit steigender Ordnungszahl entlang der Lanthanide kleiner als aufgrund von Beobachtungen aus der Hauptgruppe zu erwarten. Dies führt weiterhin dazu, dass sich die Eigenschaften der Lanthanide nur geringfügig ändern und sie zueinander ein sehr ähnliches chemisches Verhalten aufweisen. Für homologe Übergangselemente, zwischen denen der Einschub der f-Block-Elemente erfolgt, führt die Lanthanidenkontraktion zu nahezu identischen Atom- und Ionenradien.

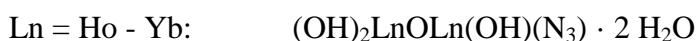
Auf die Farbigkeit der Verbindungen wirkt sich das Auffüllen des f-Niveaus insofern aus, dass nur das Metallion, nicht jedoch die umgebenden Ionen und Liganden die Farbe bestimmt. Das liegt daran, dass die f-Schale als drittäußerste, weitestgehend von außen abgeschirmte Schale kaum durch die Ionen in der Umgebung beeinflusst wird.<sup>[5]</sup>

Von Interesse ist die Elektronenkonfiguration des 4f-Niveaus vor allem für die magnetischen Eigenschaften. Da dieses Niveau, wie bereits erwähnt, energetisch unterhalb der Valenzschale liegt und die 4f-Elektronen somit nicht an der chemischen Bindung beteiligt sind, können die Lanthanide bis zu 7 ungepaarte Elektronen besitzen, was in jedem Fall zu paramagnetischem Verhalten und in einigen Fällen auch zu ausgeprägtem Ferromagnetismus führt. So enthalten beispielsweise einige der stärksten Festkörpermagnete Neodym.

## 2.3 Einige bekannte Lanthanid(III)-azide

Auch wenn schon einige Seltenerdazidverbindungen dargestellt wurden, ist bis heute keine Struktur einer binären Neutralverbindung bekannt. Einziges Beispiel für die wasserfreie Synthese von Praseodym(III)-azid ( $[\text{Pr}(\text{N}_3)_3]_{\text{Solvat}}$ ,  $[\text{Pr}(\text{N}_3)_4]_{\text{Solvat}}$ ) und Neodym(III)-azid ( $[\text{Nd}(\text{N}_3)_3]_{\text{Solvat}}$ ,  $[\text{Nd}(\text{N}_3)_4]_{\text{Solvat}}$ ) in Trimethylphosphat liefert ein Artikel von Gutman aus dem Jahr 1966.<sup>[6]</sup>

Weiterhin sind alle basischen Seltenerdazide der Zusammensetzungen:



in wässriger Lösung aus den Seltenerdoxidien mit  $\text{HN}_3$  dargestellt und mittels Elementaranalyse, IR-Spektroskopie und DTA (*Differential Thermal Analysis*) charakterisiert worden.<sup>[7]</sup>

Im Bereich der binären Komplexanionen wurden hauptsächlich Cäsiumsalze dargestellt und sofern möglich ihre Struktur aus Einkristallröntgenbeugungsexperimenten bestimmt. Zusätzlich liegen Untersuchungen mittels spektroskopischer Methoden vor und einige Verbindungen wurden zusätzlich auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht. Dargestellt wurden:  $\text{Cs}_3[\text{La}(\text{N}_3)_6]$ ,  $\text{Cs}_2[\text{Nd}(\text{N}_3)_5]$ ,  $\text{Cs}_4[\text{Nd}(\text{N}_3)_7]$  und  $\text{Cs}_5[\text{Eu}(\text{N}_3)_8]$ .<sup>[8,9-12]</sup>

Die meisten bisher bekannten Seltenerdazide lassen sich den Organometallkomplexen zuordnen, welche im Folgenden nicht näher beschrieben werden sollen.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

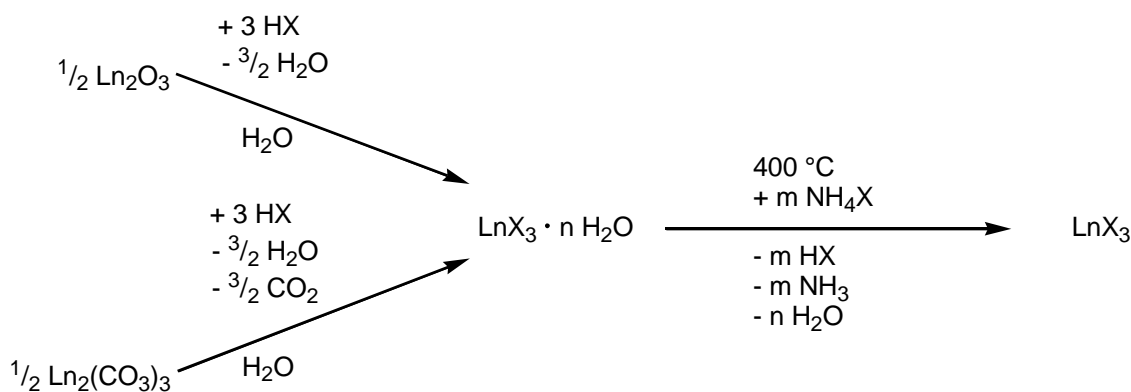
#### 3.1 Lanthanid(III)-iodid und -chlorid

Bis 1968 waren alle Lanthanidhalogenide mit der Summenformel  $\text{LnX}_3$  (Ln: La - Lu, X: F, Cl, Br, I) bekannt. Einzige Ausnahme ist das  $\text{PmI}_3$ . Weiterhin bekannt sind in manchen Fällen die di- oder tetravalenten Lanthanidverbindungen.<sup>[13]</sup>

Einen guten Überblick über die Möglichkeiten zur Synthese von Seltenerdhalogeniden bietet das *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie* von G. Brauer.<sup>[14]</sup> Einige zusätzliche Anregungen und Literaturverweise sind zudem im Buch *Halides of the lanthanides and actinides* von D. Brown nachzuschlagen.<sup>[13]</sup>

Die Synthese der Fluoride erfolgt unter Einsatz von Flusssäure, weshalb auf die Synthese von Lanthanidfluoriden im Rahmen dieser Arbeit verzichtet wurde.

Wasserhaltige Verbindungen der übrigen Halogenide (Cl, Br, I) erhält man aus der Reaktion der Oxide oder Carbonate mit der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure. Die Entfernung des Kristallwassers geschieht bei ca. 100 - 250 °C im dynamischen Vakuum. Um zu verhindern, dass sich das Halogenid unter diesen Bedingungen hydrolytisch zum Oxid oder Oxidhalogenid zersetzt, werden 4 - 14 Äquivalente Ammoniumhalogenid mit dem Seltenerdhalogenid gemischt. Das Ammoniumsalz wird direkt im Anschluss an das Trocknen durch Sublimation bei 400 °C im Vakuum vom Seltenerdhalogenid getrennt (Schema 1).



**Schema 1.** Darstellung der Lanthanid(III)-halogenide ausgehend vom Oxid oder Carbonat (Ln = La - Lu, X = Cl, Br, I).

Für die Chloride der stärker basischen SE-Metalle kann zudem Thionylchlorid (SOCl<sub>2</sub>) als Trockenmittel eingesetzt werden. Auf diese Weise wurde im Zuge dieser Arbeit Gadolinium(III)-chlorid (GdCl<sub>3</sub>) getrocknet (siehe Kapitel 3.1.1). Bei jeder Synthese wird eine anschließende Reinigung des Halogenids durch Sublimation empfohlen.

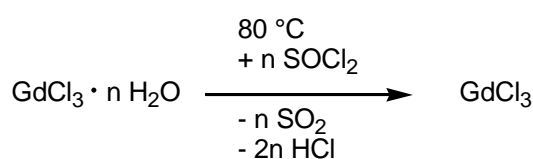
Lohnenswerter ist meist die wasserfreie Synthese direkt aus dem Metall. Zur Darstellung der Chloride kommt hierbei HCl-Gas zum Einsatz, während man für die Bromide Br<sub>2</sub> und für die Iodide meist I<sub>2</sub> verwendet. Die Reaktionstemperaturen liegen dabei zwischen 600 °C und 800 °C.

Alle Reaktionen sind in ausgefeilten Quarzglasapparaturen durchzuführen, welche teilweise durch Tantal- oder Molybdänschiffchen und -rohre ergänzt werden. Weiterhin braucht man spezielle Öfen, um die zum Teil recht hohen Temperaturen (800 °C) zu erreichen.

Um diesen apparativen Aufwand zu umgehen, wurde der Versuch unternommen, Cer(III)-iodid (CeI<sub>3</sub>) aus dem Metall bei Raumtemperatur in absoluten Lösungsmitteln zu synthetisieren und dieses dann in Folgereaktionen einzusetzen.

### 3.1.1 Darstellung von Gadolinium(III)-chlorid aus dem Hydrat

Der Literatur<sup>[14]</sup> folgend, wurde GdCl<sub>3</sub> · n H<sub>2</sub>O mit frisch destilliertem Thionylchlorid (SOCl<sub>2</sub>) gemäß der in Schema 2 angegebenen Reaktionsgleichung getrocknet.



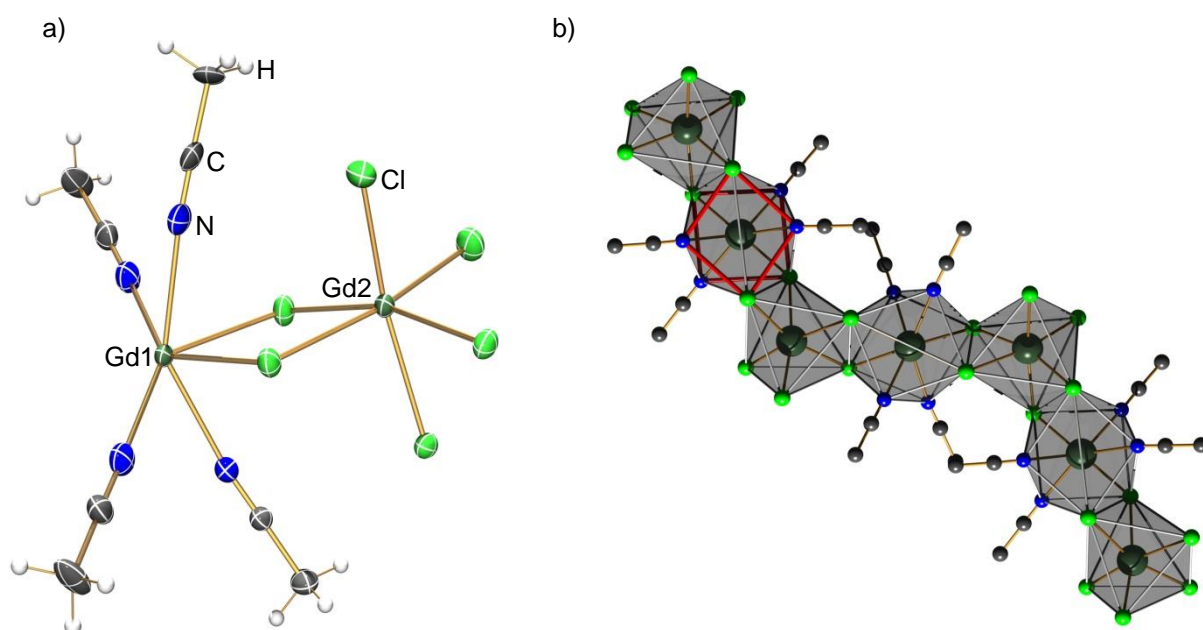
**Schema 2.** Trocknung von Gadoliniumchlorid-Hydrat mittels Thionylchlorid.

Bei der Zugabe des Thionylchlorids war augenblicklich die Entwicklung eines Gases zu beobachten, welches über eine Gaswaschflasche gefüllt mit Natriumhydroxidlösung aus dem Reaktionsgefäß entweichen konnte. Da sich die pinkfarbene Lösung (Phenolphthalein) innerhalb kürzester Zeit entfärbte, handelte es sich bei dem Gas eindeutig um eine saure Verbindung, also um HCl und SO<sub>2</sub>. Das GdCl<sub>3</sub> · n H<sub>2</sub>O wurde solange bei 80 °C mit SOCl<sub>2</sub>

refluxiert, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Nach dem Abtrennen des überschüssigen Thionylchlorids und anschließender Trocknung des  $\text{GdCl}_3$  im Hochvakuum wurde zur Überprüfung der Reinheit ein IR-Spektrum aufgenommen. Auffällig war dabei eine Bande bei  $1139\text{ cm}^{-1}$ . Ein Vergleich mit dem Spektrum von reinem Thionylchlorid legte die Vermutung nahe, dass es sich um eine S-O-Valenzschwingung ( $\nu_{\text{SO}}$ ) des noch enthaltenen  $\text{SOCl}_2$  handelte.

Bei Löslichkeitsversuchen mit Acetonitril waren bei Zugabe des absoluten Lösungsmittels die Entstehung großer Mengen eines weißen Aerosols und Wärmeentwicklung zu beobachten. Auch am Siedepunkt des Lösungsmittels ( $81\text{ °C}$ ) ging das Chlorid nicht vollständig in Lösung, welche eine rosafarbene Tönung annahm. Beim Refluxieren war jedoch die Bildung eines farblosen, nadelig kristallinen Feststoffes zu erkennen.

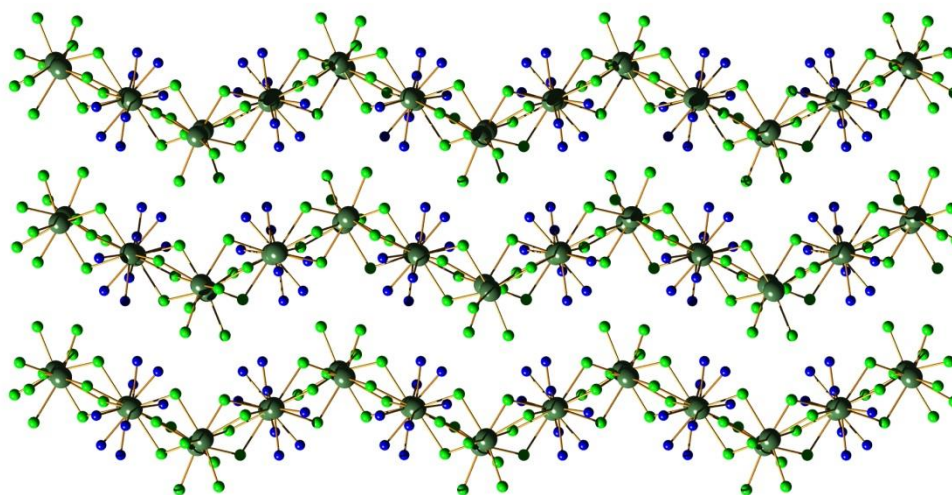
Mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse konnte ermittelt werden, dass es sich um das Diacetonitriladdukt des Gadolinium(III)-chlorides ( $\text{GdCl}_3 \cdot 2\text{ CH}_3\text{CN}$ , **1**) handelte.



**Abbildung 2.** a) ORTEP-Darstellung der Hälfte der asymmetrischen Einheit von **1**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K.  
b) Ausschnitt der Kettenstruktur mit Koordinationspolyedern um die Gadoliniumzentren. Rot markiert: die quadratischen Flächen um Gd2. H-Atome nicht dargestellt.

Ein Teil der asymmetrischen Einheit ist in Abbildung 2a dargestellt. Der zweite Teil der asymmetrischen Einheit weist eine analoge Koordination auf und wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit hier nicht dargestellt.

Ein  $\text{Gd}^{3+}$ -Ion (Gd2) ist von 6 Chloridionen in einer verzerrt oktaedrischen Anordnung umgeben. Das zweite  $\text{Gd}^{3+}$ -Ion (Gd1) ist von vier Acetonitrilmolekülen umgeben und teilt sich zudem zwei Chloridionen mit Gd2. Betrachtet man die Gesamtstruktur, welche sich durch Anwendung von Symmetrieelementen auf die kristallografische asymmetrische Einheit ergibt, so ist zu erkennen, dass zwei Chloridionen zur Koordinationssphäre des Gd1-Zentrum hinzukommen. Die Koordinationszahl für Gd1 beträgt somit 8, was genau wie 6 eine für Lanthanide bekannte Koordinationszahl ist. Der durch die Liganden gebildete Polyeder lässt sich als verzerrt quadratisches Antiprisma beschreiben. Die Struktur mit den Koordinationpolyedern ist in Abbildung 2b dargestellt, wobei für ein Gadoliniumzentrum die quadratischen Grundflächen rot hervorgehoben sind. Weiterhin ist aus dieser Darstellung ersichtlich, dass sich durch die geteilten Chloridionen Ketten bilden, welche alternierend aus kantenverknüpften quadratischen und trigonalen Antiprismen bestehen. Die resultierenden, entlang der b-Achse verlaufenden Zick-Zack-Ketten sind zu einer schichtartigen Struktur assoziiert (Abbildung 3).



**Abbildung 3.** Schichtstruktur in 1. Ansicht entlang der c-Achse. H- und C-Atome nicht dargestellt.

Der durchschnittliche Gd-Cl-Abstand beträgt bei 2.73 Å und liegt somit zwischen der Summe der Kovalenzradien für eine Einfachbindung (2.68 Å)<sup>[4]</sup> und der Summe der Ionenradien (2.82 Å für KZ 6 am  $\text{Gd}^{3+}$ , bzw. 2.95 Å für KZ 8).<sup>[15]</sup> Bei genauer Betrachtung fällt auf, dass die verbrückenden Chloride einen Abstand von 2.75 Å und die terminalen Chloride einen

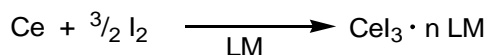
Abstand von 2.58 Å aufweisen. Grund hierfür ist, dass die verbrückenden Chloride ihre Elektronendichte zwischen zwei Gd-Zentren teilen, was zu den beobachteten, längeren Gd-Cl-Abständen für die zweifach koordinierten Chloride führt.

Die Gd-N-Abstände betragen im Durchschnitt 2.50 Å, was etwas länger als die Summe der Kovalenzradien in einer Einfachbindung (2.40 Å)<sup>[4]</sup> ist.

Insgesamt handelt es sich um eine relativ stabile Verbindung bezüglich der Desolvatation, die auch im Hochvakuum kein Lösungsmittel verliert und somit über eine bekannte Stöchiometrie verfügt. Außerdem weist sie eine mäßige Löslichkeit in Acetonitril auf, was **1** zu einer geeigneten Verbindung für weitere Experimente macht.

### 3.1.2 Darstellung von Cer(III)-iodid in absoluten Lösungsmitteln

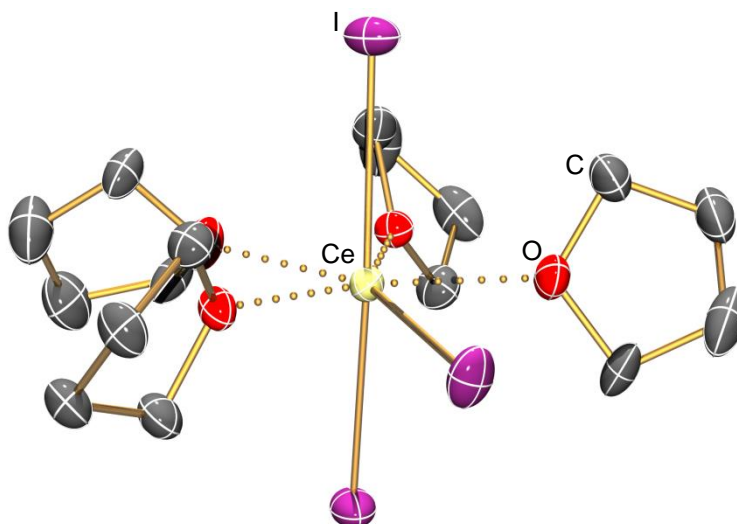
Literaturangaben zufolge ist es möglich, Cer(III)-iodid (CeI<sub>3</sub>) aus den Reinstoffen Cermetall und Iod im Vakuum bei 800 °C darzustellen. Es stellte sich die Frage, ob diese Reaktion in einem geeigneten Lösungsmittel auch bei Raumtemperatur abläuft (Schema 3). Laut Okaue et al. ist genau das in Tetrahydrofuran (THF) möglich.<sup>[16]</sup>



**Schema 3.** Umsetzung von Cermetall und Iod in absoluten Lösungsmitteln. LM = THF, CH<sub>3</sub>CN.

Vor Gebrauch frisch von einem Block ab geraspelte Späne Cermetall und Iod im Verhältnis 2:3 wurden in THF suspendiert und die Bildung eines hellen Feststoffes war zu beobachten. Weiterhin entstand ein flockiger, schwarzer Feststoff, von dem angenommen wurde, dass es sich um Ceroxid oder ähnliches handelt. Bei der Reinigung des farblosen Niederschlages, bei dem es sich um das Cer(III)-iodid-Tetrakis(THF)addukt (CeI<sub>3</sub> · 4 THF, **2**) handelte, fiel die schlechte Löslichkeit von **2** auf. Das Lösungsmittel musste vielfach zurück kondensiert werden, um beim Filtrieren alles zu überführen. Weiterhin auffällig war eine Verunreinigung mit einem rötlich braunen, amorphen Feststoff, welcher nur durch mehrmaliges Umkristallisieren aus THF abgetrennt werden konnte.

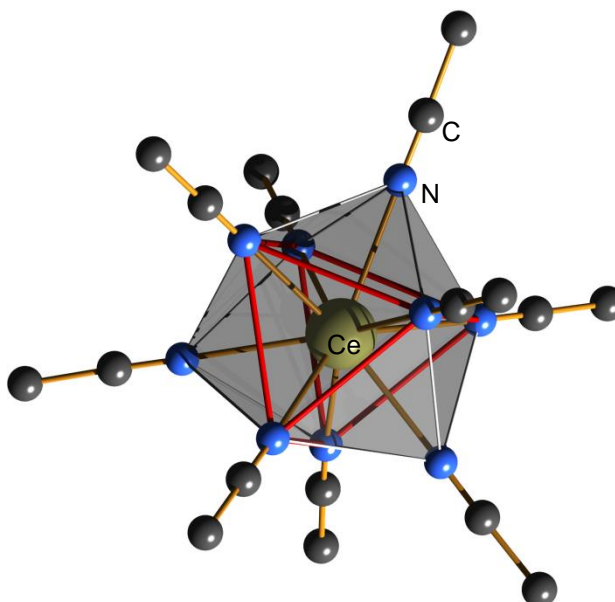
Die Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigte, dass das  $\text{Ce}^{3+}$  von drei Anionen und vier THF-Molekülen umgeben ist (Abbildung 4). Es ergibt sich somit die für Lanthanide nicht unübliche Koordinationszahl von 7 in Form einer pentagonalen Bipyramide, was den Überlegungen des VSEPR-Modells entspricht. Zwei der Iodide sind axial angeordnet mit Abständen von 3.11 Å und 3.13 Å, das dritte Iodatome liegt in der äquatorialen Ebene mit einem Abstand von 3.18 Å. Die Abstände liegen zwischen der Summe der Ionenradien (3.27 Å)<sup>[15]</sup> und der Summe der Kovalenzradien (2.96 Å).<sup>[4]</sup> Es lassen sich also ionische Bindungen mit kovalentem Anteil diskutieren. Die Anordnung der Iodide in zweimal axialer und einmal äquatorialer Lage sollte zu einem Winkel von 90° führen. In der realen Struktur führt eine leichte Verzerrung des Koordinationspolyeders zu einem I-Ce-I-Winkel von 94°. Die vier THF-Moleküle koordinieren über den Sauerstoff an das Cerion und nehmen die restlichen Plätze der pentagonalen Äquatorebene ein. Hierbei liegen die THF-Moleküle nicht in der Äquatorebene selbst, sondern sind gegen diese um ca. 80° geneigt, was es möglich macht, dass die O-Ce-O-Winkel im Durchschnitt 70° betragen, während die  $\text{I}_{\text{Äquator}}\text{-Ce-O}$ -Winkel bei etwa 75° liegen. Der O-Ce-Abstand beträgt im Schnitt 2.53 Å, was etwas größer ist als die Summe der Kovalenzradien (2.26 Å).<sup>[4]</sup> Für eine starke Wechselwirkung zwischen Cer und Sauerstoff spricht, dass aus der DSC-Kurve kein Verlust des Lösungsmittels beim Erwärmen ersichtlich wird.



**Abbildung 4.** ORTEP-Darstellung von **2**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. H-Atome nicht dargestellt.

Als Ausgangsstoff für die Darstellung von Ceraziden erwies sich **2** als ungeeignet. Aus einem Ansatz mit  $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{N}_3$  und Silberazid konnte nur das  $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{N}_3$  gewonnen werden. Bei der Reaktion mit Tetraphenylphosphoniumiodid wurden das Phosphoniumiodid ( $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{I}$ ) und das Phosphoniumtriiodid ( $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{I}_3$ , Strukturdetails siehe Kapitel 5.5) isoliert. Bei der Umsetzung mit Silberazid konnte nur ein dunkles Öl, sowie ein grau-schwarzer Niederschlag isoliert werden. Bei dem in allen Reaktionen anfallenden, flockigen, schwarzen oder rötlich braunen Niederschlag handelt es sich vermutlich um Zersetzungsprodukte der Cer Verbindung in Form von Oxiden. Er wurde immer während der Filtration abgetrennt und verworfen.

In der Hoffnung, ein anderes Lösungsmittel würde das Reaktionsverhalten zu unseren Gunsten verändern, wurde die Umsetzung von Cermetall und Iod in Acetonitril wiederholt. Bei dieser Reaktion entstand zunächst ein schwarzer, amorpher Feststoff, welcher durch Filtration abgetrennt werden konnte, jedoch immer wieder aus der Lösung ausfiel. Aus der Lösung konnten weiterhin farblose Kristalle gewonnen werden, welche mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse als Cer(III)-iodid-Nonaacetonitriladdukt ( $\text{CeI}_3 \cdot 9 \text{CH}_3\text{CN}$ , **3**, Abbildung 5) identifiziert wurden.



**Abbildung 5.** Ball-and-Stick-Darstellung von **3**. Koordinationspolyeder in grau. Trigonaies Prisma in Rot hervorgehoben. H- und I-Atome nicht dargestellt.

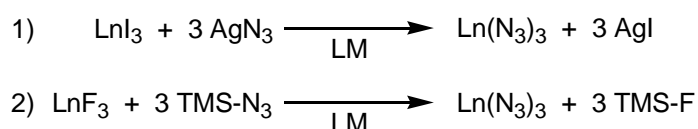
In dieser Verbindung ist das Cerion von neun Acetonitril-Molekülen in Form eines dreifach überkappten, trigonalen Prismas umgeben. In Abbildung 5 ist das trigonale Prisma in Rot hervorgehoben. Der Ce-N-Abstand beträgt 2.62 Å. Um einen Vergleichswert zu haben, wurde zur Bildung von  $\Sigma d_{\text{ionisch}} = 2.66 \text{ Å}^{[15]}$  anstelle des Ionenradius des Azidanions der Radius des  $\text{N}^{3-}$ -Ions verwendet. Interessant ist, dass das Iod isoliert zwischen den von Acetonitril umgebenen Cerionen vorliegt. Der kleinste Ce-I-Abstand liegt bei 5.8 Å, was bereits außerhalb des Bereiches ist, in dem noch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zu erwarten sind (3.92 - 5.62 Å).<sup>[17]</sup> Somit sollte das Iod in dieser Verbindung sehr leicht gegen andere Anionen ausgetauscht werden können, was **3** zu einem idealen Ausgangsstoff macht.

Versuche der Aufreinigung führten immer zu der Bildung von schwarzen Zersetzungsprodukten. Trocknen im Hochvakuum führte zudem zu einem Verlust des Acetonitrils, welcher jedoch nicht quantifiziert werden konnte. Insgesamt ist die Verbindung somit als Ausgangsstoff für weitere Reaktionen eher ungeeignet. Trotzdem wurde **3** mit  $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{N}_3$  und Silberazid umgesetzt, was neben schwarzem Zersetzungsprodukt auch zur Bildung geringer Mengen Tris(tetraphenylphosphonium)-hexaazidocerat-Diacetonitriladdukt ( $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Ce}(\text{N}_3)_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ ) führte, welches ausführlich in Kapitel 3.3 behandelt wird.

Insgesamt ist es nicht gelungen, ein als Ausgangsverbindung geeignetes Cer(III)-iodid in Lösung darzustellen. Deswegen wurde lösungsmittelfreies  $\text{CeI}_3$  aus Cer und Quecksilber(II)-iodid ( $\text{HgI}_2$ ) hergestellt (siehe Kapitel 5.3.6).

## 3.2 Binäres Lanthanid(III)-azid

Zur Darstellung von binären Aziden werden in der Regel Azidaustauschreaktionen verwendet. Besonders bewährt haben sich dabei die in Schema 4 angegebenen Reaktionen von Silberazid mit Elementiodiden und Trimethylsilylaziden ( $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$ ) mit Elementfluoriden. Bei ersterer ist die Triebkraft die Bildung von Silberiodid, welches als Feststoff anfällt und aus den meisten Lösungsmitteln quantitativ mittels Filtration entfernt werden kann. Das bei der zweiten Reaktion entstehende  $\text{Me}_3\text{Si-F}$  ist gasförmig und somit ebenfalls leicht aus der Reaktionslösung zu entfernen. Die Ergebnisse der Versuche, denen dieser Ansatz zugrunde liegt, werden in den zwei Kapiteln 3.2.1 und 3.2.3 diskutiert.



**Schema 4.** Allgemein mögliche Darstellung von binären Seltenerdaziden aus dem Iodid (1) oder Fluorid (2). Ln = La – Lu. LM = Fluorbenzol, Acetonitril, DMSO

Eine weitere Möglichkeit der Metallazid-Darstellung ist die Umsetzung des entsprechenden Metalls mit  $\text{HN}_3$  in absoluten Lösungsmitteln, um die Bildung von  $\text{OH}^-$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigen Verbindungen zu verhindern. Diese Methode wurde anhand der Umsetzung von Cermetall mit  $\text{HN}_3$  für die Lanthanide getestet. Es war keine Umsetzung zu beobachten (Experiment in Kapitel 5.4.4).

### 3.2.1 Umsetzung von Lanthanid(III)-fluoriden mit $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$

Entsprechend der in Schema 4 angegebenen Reaktionsgleichung 2 wurde der Versuch unternommen, aus verschiedenen Lanthanid(III)-fluoriden ( $\text{LnF}_3$ ) das binäre Azid zu synthetisieren. Dabei wurden verschieden Reaktionsbedingungen und Lösungsmittel untersucht.

Die ersten Versuche erfolgten mit Praseodym(III)-fluorid ( $\text{PrF}_3$ ). Hierzu wurde das leicht grüne  $\text{PrF}_3$  in Acetonitril suspendiert und mit etwa 10 Äquivalenten  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Obwohl eine Farbänderung der flüssigen Phase von farblos zu gelb-braun erfolgte, fand keine Reaktion statt. IR-Spektren zeigten, dass das eingesetzte Praseodymfluorid auch nach 16 Stunden Reaktionszeit noch unverändert vorlag. Als Ursache für die schlechte Reaktivität wurde die schlechte Löslichkeit vermutet, weswegen das Experiment in DMSO wiederholt wurde.  $\text{PrF}_3$  ist auch in DMSO nicht löslich und nach 18-stündiger Reaktion war keine Umsetzung zu beobachten. Als nächstes wurde die Reaktion mit Acetonitril in einer Quarzampulle wiederholt, da hierbei höhere Temperaturen verwendet werden konnten und dadurch gleichzeitig ein höherer Eigendruck in der Ampulle herrschte. Vor dem Abschmelzen muss jedoch Wasser in die Ampulle gelangt sein, denn es konnten nach der Umsetzung Ammoniumazid ( $\text{NH}_4\text{N}_3$ ) und das 5-Methyl-1-*H*-Tetrazol isoliert

werden. Beide bilden sich, wenn durch Hydrolyse aus dem  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$   $\text{HN}_3$  freigesetzt wird. Das Tetrazol ist das Produkt einer [2+3]-Cycloaddition der  $\text{HN}_3$  an Acetonitril und ist bereits in der Literatur bekannt.<sup>[18]</sup> Details zu den Strukturen finden sich im Anhang (Kapitel 5.5).

Als nächstes wurde untersucht, ob sich Lanthan(III)-fluorid ( $\text{LaF}_3$ ) ähnlich verhält.  $\text{LaF}_3$  ist im Gegensatz zum  $\text{PrF}_3$  in Acetonitril löslich. Bei der Zugabe von  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  bildete sich sofort ein weißer Niederschlag. Deswegen wurde die Reaktion nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur beendet. Bei dem Niederschlag, sowie bei den aus der Lösung gewonnenen Kristallen handelte es sich um den Ausgangsstoff.

Als letztes Fluorid wurde das Gadolinium(III)-fluorid untersucht. Die Reaktion in Acetonitril erfolgte bei 120 °C in einer Ampulle. Nach 13-stündigem Sieden konnten der Ausgangsstoff  $\text{GdF}_3$ , sowie  $\text{NH}_4\text{N}_3$  isoliert werden. Zweiteres spricht erneut für Wasser in der Apparatur. Im letzten Versuch wurde  $\text{GdF}_3$  mit 10 Äquivalenten  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  für zweieinhalb Monate bei Raumtemperatur in DMSO gerührt. Auch die lange Reaktionszeit führte nicht zur gewünschten Reaktion und es konnte nur das Edukt isoliert werden.

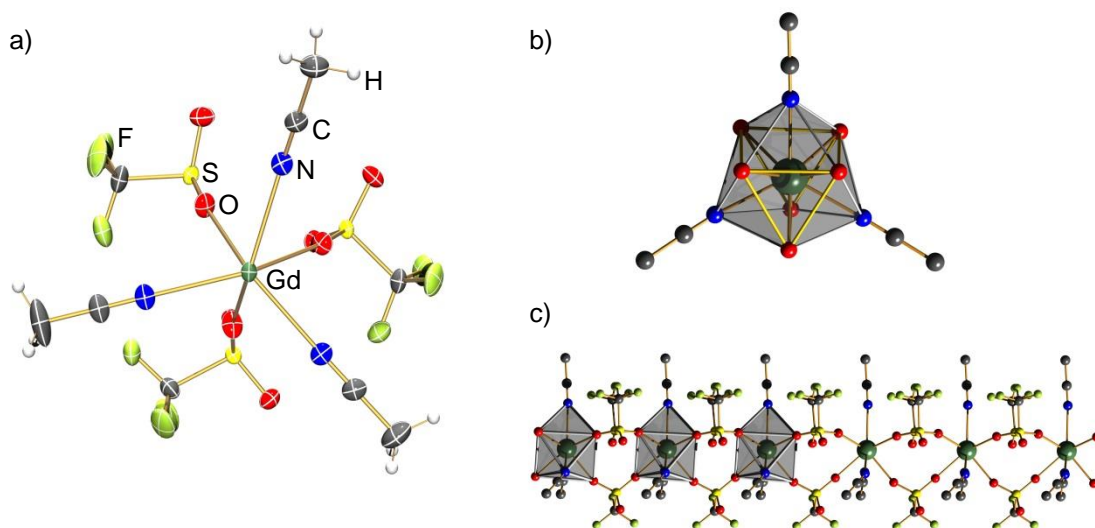
Zusammenfassend sind die Seltenerd(II)I-fluoride so unreaktiv bezüglich eines Fluor-Azid-Austausches, dass die Darstellung von binären Aziden ausgehend von Fluoriden nicht möglich erscheint.

### 3.2.2 Umsetzung von Gadolinium(III)-triflat ( $\text{Gd}(\text{OTf})_3$ ) mit $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$

Der Hypothese folgend, dass eine größere Abgangsgruppe als das  $\text{F}^-$  leichter durch das relativ kleine Azidanion ersetzt werden müsste, wurde beschlossen, die Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  mit einem Triflat-Salz (Trifluormethansulfonat, OTf) der Seltenen Erden zu versuchen. Das Triflatanion ist relativ groß und bildet mit dem  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Kation den Trimethylsilyl-trifluormethansulfonsäureether, welcher bei Raumtemperatur eine farblose Flüssigkeit ist. Der Siedepunkt des  $\text{Me}_3\text{Si-OTf}$  liegt bei 77 °C (Normaldruck) und sollte sich somit noch recht gut im Hochvakuum aus der Reaktionslösung entfernen lassen.

Das Gadolinium(III)-triflat-Nonahydrat wurde aus Gadolinium(III)-oxid ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) und wässriger Trifluormethansulfonsäure hergestellt und anschließend für 48 h im Hochvakuum getrocknet, um das Wasser zu entfernen.<sup>[19,20]</sup> Das erhaltene Produkt war bräunlich und bei der Zugabe von Acetonitril war die Entwicklung eines weißen Aerosols zu beobachten. Gleichzeitig bildeten sich in der Wärme farblose Kristalle, weswegen das Triflat aus

Acetonitril umkristallisiert wurde. Man erhielt das in Lösung stabile Gadolinium(III)-triflat-Triacetonitriladdukt ( $\text{Gd}(\text{OTf})_3 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$ , **4**, Abbildung 6)



**Abbildung 6.** a) ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von **4**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K.  
 b) Koordinationspolyeder um das Gadolinium. Gelb hervorgehoben die Grundflächen des trigonalen Prismas. S-, H- sowie einige C- und O-Atome der Triflatgruppen fehlen.  
 c) Ausschnitt der Kettenstruktur mit Koordinationspolyedern um einige Gadoliniumzentren. H-Atome nicht dargestellt.

Das Gadoliniumion ist von drei Acetonitril-Molekülen umgeben. Der Stickstoff-Gadolinium-Abstand liegt dabei bei  $2.57 \text{ \AA}$ , was etwas länger als der kovalente Bindungsabstand ( $2.40 \text{ \AA}$ )<sup>[4]</sup> ist. Weiterhin sind sechs Triflatgruppen über den Sauerstoff an das Gadoliniumzentrum koordiniert. Die Gesamtkoordinationszahl liegt also bei 9. Das entstehende Koordinationspolyeder kann als dreifach überkappedes, trigonales Prisma beschrieben werden, wobei das Prisma von den O-Atomen der Triflatgruppen gebildet wird, während die N-Atome der Acetonitril-Moleküle dieses überkappen (Abbildung 6b). Der mittlere Gd-O-Abstand liegt mit  $2.39 \text{ \AA}$  zwischen der Summe der Kovalenzradien  $\Sigma d_{\text{kov}} = 2.32 \text{ \AA}$ <sup>[4]</sup> und der Summe der Ionenradien von  $\text{Gd}^{3+}$  (KZ 9) und zweifach koordiniertem  $\text{O}^{2-}$ :  $2.457 \text{ \AA}$ <sup>[15]</sup>. Wie aus Abbildung 6c ersichtlich verbrückt eine Triflatgruppe jeweils zwei Gadoliniumzentren, so dass sich Ketten entlang der a-Achse bilden.

Beim Trocknen im Hochvakuum konnte das Lösungsmittel aus **4** vollständig entfernt werden, wobei sich die Kristalle in ein amorphes Pulver umwandelten.

Das  $\text{Gd}(\text{OTf})_3$  wurde im Folgenden mit einem etwa zehnfachen Überschuss  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  umgesetzt. Das erste Experiment erfolgte in Fluorbenzol, welches mit dem Triflat eine gelbe Lösung bildete. Nach dreitägigem Rühren in der Siedehitze ( $90\text{ }^\circ\text{C}$ ) wurde die Lösung mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Es wurde kein Signal gefunden, das zum  $\text{Me}_3\text{Si-OTf}$  passte. Folglich hatte keine Umsetzung des  $\text{Gd}(\text{OTf})_3$  zum Azid stattgefunden. Auch im Acetonitril fand in der Siedehitze bei  $90\text{ }^\circ\text{C}$  keine Umsetzung statt. Es wurde lediglich **4** und das Hydrolyseprodukt 5-Methyl-1-*H*-tetrazol isoliert.

Um auszuschließen, dass zu wenig  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  in der Reaktionslösung war, wurde der dritte Versuch mit  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  als Lösungsmittel durchgeführt. Nach 18 h im Ölbad bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  wurde die Lösung langsam abgekühlt, wobei sich winzige Kristalle bildeten. Eine Bestimmung der Struktur war jedoch nicht möglich, da die Kristalle trüb wurden, sobald man sie aus dem  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  entfernte. Wir vermuteten, dass es sich um das Gadolinium(III)-triflat- $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$ -Addukt, analog **4** handelte. Da  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  leichter flüchtig ist als Acetonitril, zersetzten sich die Kristalle schneller und eine Röntgenmessung war nicht möglich.

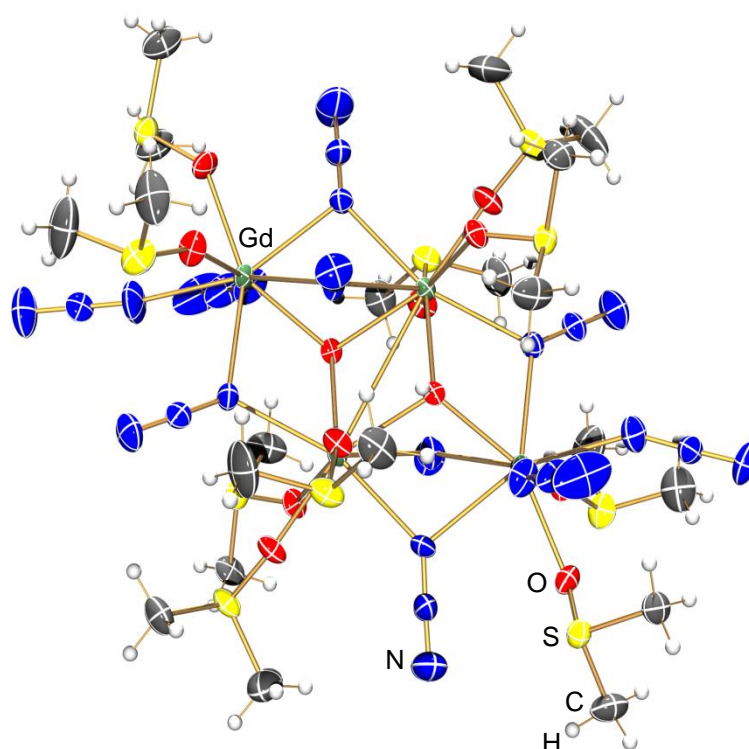
Zusammenfassend ist es unter den gegebenen Bedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Zeit) nicht möglich, das Triflat zum Azid umzusetzen. Eine mögliche Erklärung liefert die hohe Oxophilie der Lanthanide. Die Gadolinium-Sauerstoff-Bindung ist so stark, dass keine Reaktion stattfindet.

In der Hoffnung, dass es ein Lösungsmittel gibt, in dem die Reaktion doch stattfindet, wurden noch weitere Versuche mit der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methyl-imidazolium-triflat ( $[\text{BMIm}]\text{OTf}$ ) durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Kapitel 3.4 präsentiert.

### 3.2.3 Umsetzung von Gadolinium(III)-iodid mit Silberazid

Entsprechend der in Schema 4 angegebenen Reaktionsgleichung kann auch die Umsetzung eines Lanthanid(III)-iodids mit Silberazid zur Darstellung binärer Azide verwendet werden.

Zu diesem Zweck wurde  $\text{GdI}_3$  mit drei Äquivalenten Silberazid in Acetonitril umgesetzt und der entstehende Niederschlag abfiltriert. Aus dem klaren Filtrat konnte kein Feststoff gewonnen werden. In der Annahme, dass das Produkt in Acetonitril nicht löslich ist und somit mit dem Silberiodid abfiltriert wurde, wurde der Niederschlag in DMSO aufgenommen und erneut filtriert. Aus dem Filtrat wurden diesmal Kristalle gewonnen und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Es handelte sich um das Tetragadolinium(III)-dekaazidodihydroxo-Deka(DMSO)addukt ( $\text{Gd}_4(\text{N}_3)_{10}(\text{OH})_2 \cdot 10\text{ DMSO}$ , **5**, Abbildung 7).

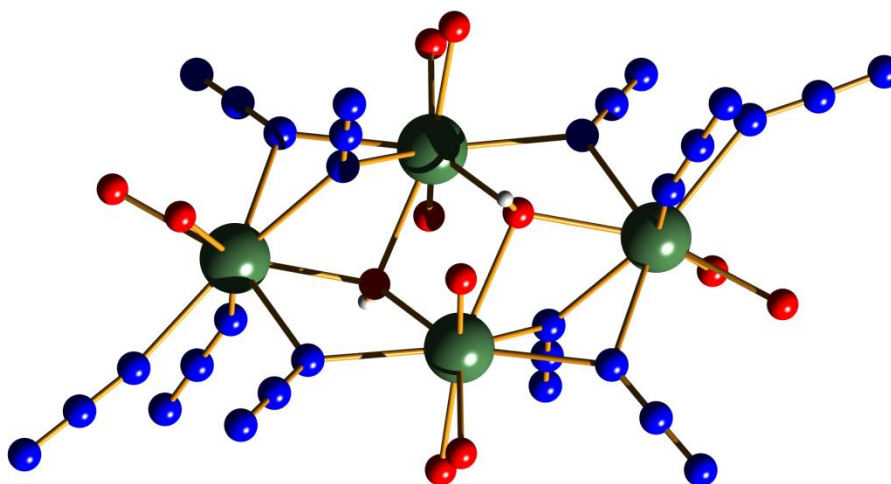


**Abbildung 7.** ORTEP-Darstellung von **5**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K.

Die Umsetzung von Gadolinium(III)-iodid mit Silberazid wurde in DMSO wiederholt, da hier die Löslichkeit des gebildeten Produktes besser ist. Zur Kristallisation wurde über ein Krümmrohr langsam Acetonitril in die nach der Filtration klare Lösung einkondensiert. Zunächst erhielt man große Silberiodid-Kristalle. Die Löslichkeit des Silberiodids war in DMSO so gut, dass es nicht vollständig ausfiel und nach der Filtration noch in Lösung verblieb. In Acetonitril hingegen war die Löslichkeit des AgI geringer und es kristallisierte aus. Nach längerem Stehen bildeten sich an den großen AgI-Kristallen kleinere, farblose Kristalle, die mittels Einkristallröntgenstruktur als **5** identifiziert wurden. AgI diente hier wahrscheinlich als Kristallisationskeim für **5**.

Eine übersichtliche Darstellung von Verbindung **5** zeigt Abbildung 8. Grundgerüst der Struktur von **5** bilden vier Gadoliniumionen, die in Form eines Vierecks angeordnet sind. Der durchschnittliche Gd-Gd-Abstand entlang der gedachten Kanten dieses Vierecks beträgt 3.88 Å und ist damit nur geringfügig länger als die Gadoliniumabstände im reinen Metall (3.57 Å).<sup>[15]</sup> Je drei Gadoliniumionen werden zudem vom Sauerstoff einer Hydroxideinheit

dergestalt verbrückt, dass ein Tetraeder entsteht. Die zwei gebildeten Tetraeder sind über eine Gd-Gd-Kante miteinander verknüpft, so dass eine Hydroxidgruppe nach oben und die andere nach unten weist. Dabei kommen sich die zwei Gadoliniumionen an der verbrückenden Kante näher (3.75 Å, im Folgenden als innere Gd-Ionen bezeichnet), während die anderen zwei Gadoliniumionen weiter voneinander entfernt sind (6.79 Å, im Folgenden als äußere Gd-Ionen bezeichnet). Die Sauerstoff-Gadolinium-Abstände liegen bei 2.38 Å, was in guter Übereinstimmung mit der Summe der Ionenradien von 2.39 Å<sup>[15]</sup> (KZ 8 für das Gd<sup>3+</sup>, KZ 3 für das OH<sup>-</sup>) ist.



**Abbildung 8.** Ball-and-Stick-Darstellung von **5**. Nur der Sauerstoff der DMSO-Moleküle dargestellt.

Die Gadoliniumionen werden weiterhin über Azidgruppen verbrückt, welche end-on ( $\mu_{1,1}$ -N<sub>3</sub>) koordiniert sind. Jedes Gadoliniumion ist mit einem der benachbarten Gd-Ionen über eine Azidgruppe und mit dem anderen über zwei Azidgruppen verbrückt. Die Gd-N-Abstände liegen dabei zwischen 2.48 Å und 2.60 Å. Zusätzlich koordinieren noch je zwei Azidgruppen terminal an die beiden äußeren Gadoliniumionen, wobei der Abstand im Schnitt 2.44 Å beträgt und somit wie zu erwarten kleiner ist als der der verbrückenden Liganden. Die N<sub>α</sub>-N<sub>β</sub>-Abstände liegen bei 1.19 Å für die verbrückenden und 1.17 Å für die terminalen Azidgruppen. Sie liegen damit zwischen der Summe der Kovalenzradien für eine Zweifach- (1.20 Å)<sup>[4]</sup> und eine Dreifachbindung (1.08 Å).<sup>[4]</sup> Mit 1.15 Å (Brücke) und 1.16 Å (Terminal) liegen auch die N<sub>β</sub>-N<sub>γ</sub>-Abstände zwischen den theoretischen Werten für eine Zwei- und Dreifachbindung. Sie sind jedoch kürzer als die N<sub>α</sub>-N<sub>β</sub>-Abstände. Der N<sub>α</sub>-N<sub>β</sub>-N<sub>γ</sub>-Winkel liegt für die verbrückenden Azidgruppen zwischen 176° und 179°. Bei den terminalen

Azidgruppen liegt der  $N_\alpha$ - $N_\beta$ - $N_\gamma$ -Winkel zwischen  $177^\circ$  und  $179^\circ$ . Im Vergleich mit anderen Verbindungen lässt sich aus der Geometrie der Azidgruppen schließen, dass die Wechselwirkung zwischen den Gadoliniumzentren und den Azideinheiten größtenteils ionisch ist.

Um für alle Gadoliniumionen eine Koordinationszahl von 8 zu erreichen, koordinieren an die äußeren Gd-Zentren zwei und an die inneren drei DMSO-Moleküle über den Sauerstoff. Die gebildeten Koordinationspolyeder um jedes Gadoliniumzentrum können als verzerrte, quadratische Antiprismen beschrieben werden. Der durchschnittliche Gd-O-Abstand beträgt  $2.37 \text{ \AA}$ , was vergleichbar zu den Gd-O-Abständen der Hydroxidgruppen ( $2.38 \text{ \AA}$ ) ist.

Damit sich die beschriebene Verbindung **5** bilden konnte, musste Wasser im Reaktionsgefäß vorhanden gewesen sein, welches formal mit Azidanionen reagierte, um  $\text{HN}_3$  und Hydroxidationen zu bilden. Es wird vermutet, dass sich im ersten Schritt Gadolinium(III)-azid bildete, welches jedoch nicht auskristallisieren konnte. Das in Spuren in Lösung vorhandene Wasser bildete Hydroxidionen, welche an das oxophile Gadolinium koordinierten und die Struktur so weit verzerrten, dass die Kristallisation möglich wurde.

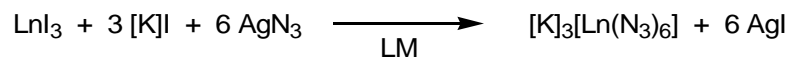
Demnach sollte es möglich sein, das Gadolinium(III)-azid zu kristallisieren, wenn der Versuchsaufbau absolut wasserfrei ist. Aus diesem Grund wurden die verwendeten Lösungsmittel zusätzlich zur üblichen Trocknung über  $\text{CaH}_2$  und anschließender Destillation über Molsieb gelagert, um auch geringste Wasserspuren auszuschließen. Der mit diesen Lösungsmitteln durchgeführte Versuch führte wieder zu **5**. Auffällig war, dass die Kristallisation, welche durch das Einkondensieren von Acetonitril in die DMSO-Lösung erreicht wurde, noch länger als in den vorangegangenen Experimenten dauerte und die Ausbeute deutlich geringer war. Daraus lässt sich ableiten, dass immer genau so viel **5** auskristallisiert, wie Hydroxidionen zur Verfügung stehen, während das vermutete Zwischenprodukt  $\text{Gd}(\text{N}_3)_3$  in Lösung bleibt und auch durch wochenlanges Warten nicht auskristallisiert.

Insgesamt betrachtet ist es vermutlich möglich, aus Gadolinium(III)-iodid und Silberazid das  $\text{Gd}(\text{N}_3)_3$  herzustellen, wobei noch kein Weg gefunden wurde, es zu kristallisieren und weiter zu charakterisieren. Durch in der Reaktionslösung vorhandene Hydroxidionen kristallisierte immer **5** aus. Eine Verbindung die sich durch 4 Gadoliniumzentren auszeichnet, welche über Hydroxid- und Azidgruppen verbrückt sind. Aufgrund der 7 ungepaarten Elektronen jedes  $\text{Gd}^{3+}$ -Ions sind interessante magnetische Eigenschaften zu erwarten. Untersuchungen diesbezüglich stehen noch aus. Weiterhin gilt es, diese Versuche mit Cer(III)-iodid zu wiederholen.

### 3.3 Darstellung und Eigenschaften verschiedener Hexaazidogadolinat- und -cerat-Salze

In der Literatur sind bereits Penta-, Hexa-, Hepta- und Oktaazido-Anionen einiger Seltenerdelemente bekannt. Als Gegenion wird hier in jedem Fall das Cäsium gewählt.<sup>[9–12]</sup>

In der vorliegenden Arbeit wurden als Kationen das Tetraphenylphosphonium- und das Ethyltriphenylphosphonium-Ion gewählt. Auch das Benzyltriphenylphosphonium-Kation wurde diskutiert, hätte jedoch den Rahmen dieser Arbeit gesprengt, weswegen Versuche mit diesem Kation noch ausstehen.



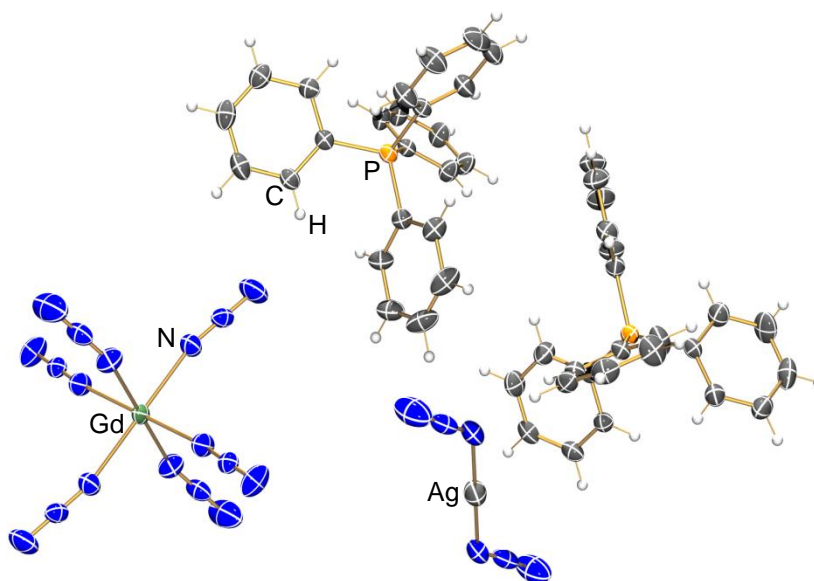
**Schema 5.** Darstellung der Hexaazidometallat-Salze. Ln = Gd, Ce. [K] = [Ph<sub>4</sub>P], [EtPh<sub>3</sub>P]. LM = CH<sub>3</sub>CN.

Die in Schema 5 angegebene Reaktionsgleichung soll als Beispiel für die Darstellung von Phosphonium-Salzen dienen. Es ist meist möglich, von den Iodiden und Silberazid auszugehen. Auch die Umsetzung von Metallaziden ist denkbar. Dieser Ansatz konnte jedoch auf Grund der bisher nicht isoliert vorliegenden, binären Seltenerdazide nicht weiter verfolgt werden. Auch Phosphoniumazide können anstelle der Iodverbindung zur Darstellung von [Ln(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-Anionen eingesetzt werden. Es ist weiterhin denkbar, zuerst das Phosphoniumiodometallat-Salz (z.B.: [Ph<sub>4</sub>P]<sub>3</sub>[GdI<sub>6</sub>]) herzustellen und dieses dann mit Silberazid zum Azidometallat-Salz ([Ph<sub>4</sub>P]<sub>3</sub>[Gd(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]) umzusetzen. In dieser Arbeit wurden die Metalliodide bzw. -chloride mit Tetraphenylphosphoniumiodid oder -azid ([Ph<sub>4</sub>P]I, [Ph<sub>4</sub>P]N<sub>3</sub>), Ethyltriphenylphosphoniumiodid ([EtPh<sub>3</sub>P]I) und Silberazid umgesetzt.

Eine unterschiedliche Anzahl Azidliganden am Metall kann man eventuell durch eine Änderung der Stöchiometrie erreichen, wobei zugleich die Anzahl der eingesetzten Kationen verändert werden muss, um die unterschiedliche Ladung des Anions zu kompensieren. Weiterhin ist es zumeist nötig, auch die Reaktionsbedingungen, wie zum Beispiel das Lösungsmittel, zu ändern.

Alle im Folgenden diskutierten gadoliniumhaltigen Tetraphenylphosphoniumsalze wurden ausgehend von **1** in Acetonitril dargestellt.

In den ersten Experimenten wurde **1** mit vier Äquivalenten Tetraphenylphosphoniumazid und weiteren drei Äquivalenten Silberazid umgesetzt, in der Hoffnung, das Heptaazidogadolinat ( $[\text{Ph}_4\text{P}]_4[\text{Gd}(\text{N}_3)_7]$ ) zu erhalten. Dies war nicht der Fall. Man erhielt ein Doppelsalz bestehend aus Tris(tetraphenylphosphonium)-hexaazidogadolinat  $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Gd}(\text{N}_3)_6]$  und Tetraphenylphosphonium-Diazidoargentat  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ag}(\text{N}_3)_2]$  im Verhältnis 1:1 (**6**, Abbildung 9). Bei der Umsetzung von **1** mit je vier Äquivalenten Phosphoniumazid und Silberazid erhält man **6** in fast quantitativer Ausbeute.



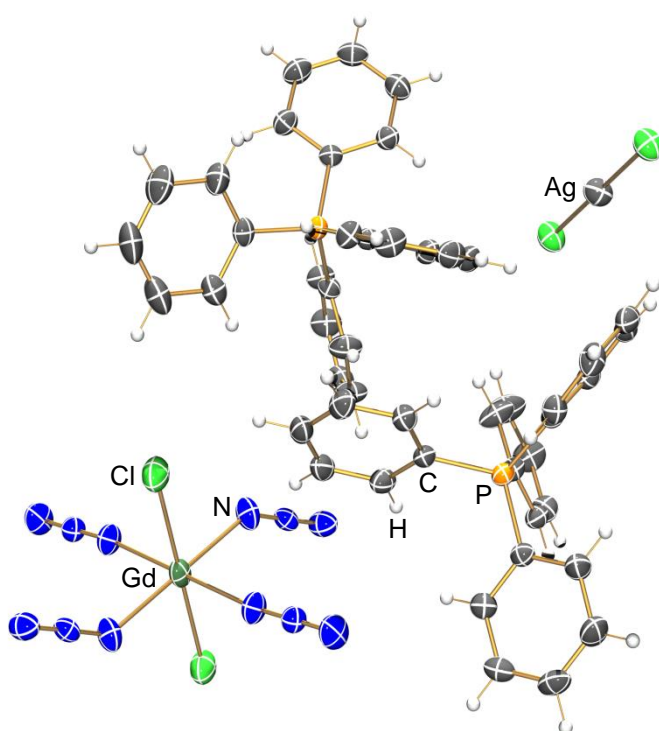
**Abbildung 9.** ORTEP-Darstellung von **6**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K.

Neben dem Hexaazidogadolinat, welches an späterer Stelle diskutiert werden soll, ist das Diazidoargentat bemerkenswert. Das Silberatom liegt auf einem kristallografischen Inversionszentrum. Die dazugehörigen Azidliganden sind identisch, weil sie durch die Inversion aufeinander abgebildet werden können. Der Silber-Stickstoff-Abstand beträgt 2.09 Å. Die Summe der Kovalenzradien liegt bei 1.99 Å,<sup>[4]</sup> während die Summe der Ionenradien  $\Sigma d_{\text{ion}}(\text{Ag-N}) = 2.13 \text{ Å}$ <sup>[15]</sup> ist. Einen interessanten Vergleichswert für die Ag-N-Abstände liefert zudem die Publikation von Klapötke und Krumm, welche das Diazidoargentat in der Gasphase berechnet haben.<sup>[21]</sup> Sie errechneten einen Ag-N-Abstand von 2.05 Å, während ihre experimentellen Werte im Bereich von 2.2 Å bis 2.3 Å lagen. Das  $[\text{Ag}(\text{N}_3)_2]^-$  in der von uns dargestellten Verbindung kommt mit einem Ag-N-Abstand von 2.09 Å dem Wert der errechneten Gasphasenstruktur sehr nahe. Das bedeutet, dass das

Argentation in Verbindung **6** nahezu isoliert vorliegt und kaum mit der Umgebung wechselwirkt, wie es auch in der Gasphase der Fall ist. In den von Klapötke und Krumm synthetisierten Verbindungen bilden die Diazidoargentate kettenartige Strukturen, was zu den größeren Ag-N-Abständen im Festkörper führt.

**6** bildete sich immer, wenn ein Überschuss des  $[\text{Ph}_4\text{P}]$ -Salzes in der Reaktion eingesetzt wurde. Auch ein Überschuss Silberazid führte zur Bildung des Doppelsalzes.

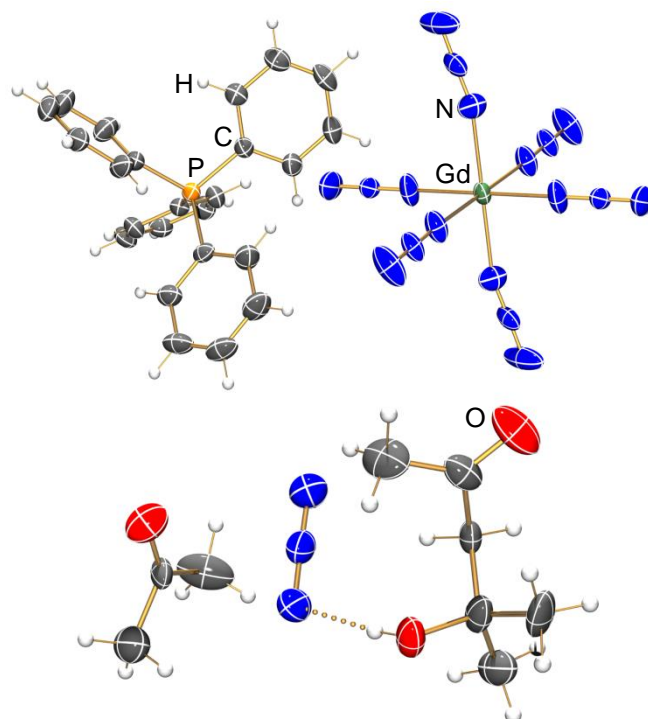
Verwendete man hingegen zu wenig Silberazid, war der Chlor-Azid-Austausch nicht vollständig und man erhielt ein 1:1-Doppelsalz aus  $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Gd}(\text{N}_3)_4\text{Cl}_2]$  und  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{AgCl}_2]$  (**7**, Abbildung 10).



**Abbildung 10.** ORTEP-Darstellung von **7**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K.

Das Gadolinium ist in dieser Struktur von vier Azidgruppen und zwei Chloriden umgeben, wobei die Hälfte der Gruppen durch Inversion auf der anderen Hälfte abgebildet werden kann. Auf die Azidgruppen des Gadoliniums wird an späterer Stelle genauer eingegangen. Wichtig ist jedoch, dass eine der Azidgruppen der asymmetrischen Einheit mit einem nicht

dargestellten Chlorid fehlgeordnet ist. Der Gd-Cl-Abstand passt mit 2.73 Å gut zur Summe der Kovalenzradien (2.75 Å).<sup>[15]</sup>



**Abbildung 11.** ORTEP-Darstellung von **8** in der A-Lage. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K.

Schließlich wurde **1** mit drei Äquivalenten Tetraphenylphosphoniumazid und drei Äquivalenten Silberazid umgesetzt. Um die Verbindung zu kristallisieren, wurde absolutes Aceton verwendet. Bei den erhaltenen Kristallen handelte es sich erneut um ein Doppelsalz. Zusätzlich zum  $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Gd}(\text{N}_3)_6]$  im Verhältnis 1:1 mit dem  $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{N}_3$  war noch ein Molekül Aceton und ein Molekül Diacetonalkohol pro Formeleinheit zu finden (**8**, Abbildung 11). Bei Diacetonalkohol handelt es sich um das Aldol-Additions-Produkt des Acetons.

Interessant ist, dass eine Wasserstoffbrücke zwischen dem Wasserstoff der Alkoholgruppe des fehlgeordneten Lösungsmittels und dem freien Azid gebildet wird. Für die A-Lage liegt der H-N-Abstand mit 1.94 Å. Für die B-Lage sind Wasserstoff des Alkohols und der Stickstoff der Azidgruppe 3.16 Å voneinander entfernt. In diesem Fall zeigt das Proton zudem vom nächstliegenden Azid weg, weswegen hier nicht von der Ausbildung einer H-Brücke ausgegangen wird.

Die vorangegangenen Verbindungen haben gezeigt, dass es möglich war, das Hexaazidogadolinat darzustellen. Ziel war es nun, dieses als Tetraphenylphosphoniumsalz zu kristallisieren, ohne dass im Kristall ein Doppelsalz vorliegt. Dies gelang aus Acetonitril. Man erhält das Tris(tetraphenyl)phosphonium-hexaazidogadolinat-Diacetonitriladdukt ( $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Gd}(\text{N}_3)_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ , **9**).

In Verbindung **9** gehören neun Tetraphenylphosphoniumkationen, von denen eines fehlgeordnet ist, zwei vollständige und zwei halbe Hexaazidogadolinat-Ionen sowie sechs Acetonitril-Moleküle zur asymmetrischen Einheit. Die ORTEP-Darstellung der einzelnen Ionen gleicht der der vorangegangenen Verbindungen, weswegen auf eine Darstellung verzichtet wird.

Weiterhin wurde unter Beachtung der bisher erzielten Ergebnisse  $\text{CeI}_3$  mit je drei Äquivalenten Tetraphenylphosphoniumazid und Silberazid umgesetzt und aus Acetonitril kristallisiert. Es wurden zwei Kristallsorten mit unterschiedlichen Zellen gewonnen. Die größere Zelle lieferte eine Struktur (**10a**) für das  $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Ce}(\text{N}_3)_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ , welche analog zu der der Gadoliniumverbindung ist. Die Bindungslängen und -winkel weichen etwas voneinander ab, was aufgrund der unterschiedlichen Metalle im Anion zu erwarten war.

Eine Strukturbestimmung der Kristalle mit der kleineren Zelle zeigte, dass es sich um eine zweite Modifikation des  $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Ce}(\text{N}_3)_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$  handelt (**10b**). Für das  $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Gd}(\text{N}_3)_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$  wurde bisher keine zweite Modifikation gefunden.

Da es sich bei **10b** um die Modifikation mit der höheren Dichte handelt, wird sie als  $\alpha$ -Modifikation bezeichnet, während **10a** die  $\beta$ -Modifikation darstellt.

Die asymmetrische Einheit der  $\beta$ -Modifikation besteht aus genau zwei Formeleinheiten, also sechs Kationen, zwei Anionen und vier Lösungsmittelmolekülen.

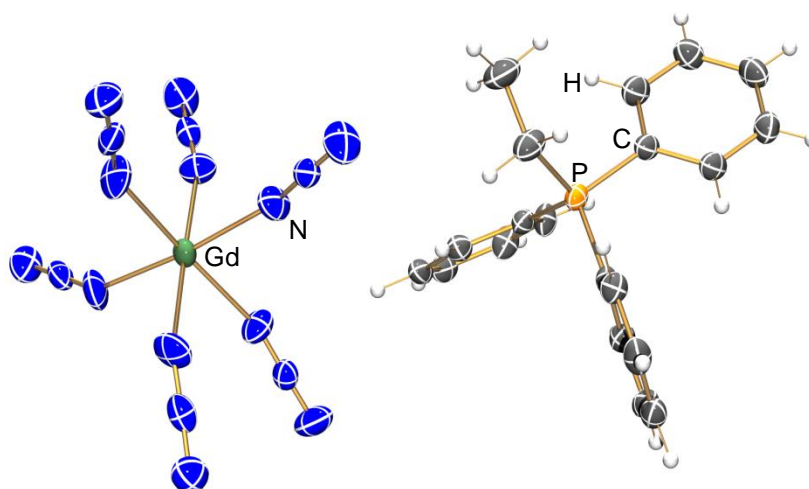
Wie die vorangegangenen Versuche illustrierten, war es nicht möglich, lösungsmittelfreie Strukturen mit dem Tetraphenylphosphoniumion zu erhalten. Zumeist kristallisierten sogar Doppelsalze aus. Das legte die Vermutung nahe, dass das gewählte Kation  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$  zu groß war und dadurch entstehende Hohlräume ausgefüllt werden mussten, sei es durch Lösungsmittelmoleküle oder andere Ionen.

Aus diesem Grund wurde der Versuch unternommen, die Hexaazido-Salze mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Ethyltriphenylphosphoniumion  $[\text{EtPh}_3\text{P}]^+$  darzustellen.

Zu diesem Zweck wurde **1** in Acetonitril mit drei Äquivalenten Ethyltriphenylphosphoniumiodid und sechs Äquivalenten Silberazid umgesetzt. Das erhaltene Tris(ethyltriphenylphosphonium)-hexaazidogadolinat ( $[\text{EtPh}_3\text{P}]_3[\text{Gd}(\text{N}_3)_6]$ , **11**, Abbildung 12)

kristallisierte lösungsmittelfrei in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}$  aus. Eine Wiederholung des Versuchs mit Gadolinium(III)-iodid anstelle des Chlorids führte zum gleichen Resultat.

Wie die Verbindungen **9** und **10a** schon vermuten ließen, kristallisierte auch das Tris(ethyltriphenylphosphonium)-hexaazidocerat ( $[\text{EtPh}_3\text{P}]_3[\text{Ce}(\text{N}_3)_6]$ , **12**) ganz analog zum Gadolinium-Salz. **12** erhält man aus der Umsetzung von  $\text{CeI}_3$  mit drei Äquivalenten Ethyltriphenylphosphoniumiodid und sechs Äquivalenten Silberazid. Es hatte sich hierbei als notwendig erwiesen, zunächst das  $[\text{EtPh}_3\text{P}]\text{N}_3$  und das vermutete  $\text{Ce}(\text{N}_3)_3$  darzustellen, indem die entsprechenden Iodide mit je drei Äquivalenten Silberazid umgesetzt wurden. Nach anschließender Vereinigung der erhaltenen Suspensionen erfolgte die Reaktion zum Endprodukt. Bei der direkten Umsetzung von  $[\text{EtPh}_3\text{P}]\text{I}$  und  $\text{CeI}_3$  mit  $\text{AgN}_3$  konnte kein Produkt isoliert werden. Weiterhin auffällig bei den Versuchen mit Cer war das Entstehen großer Mengen eines braunen, amorphen Niederschlages, welcher nur schwer vom Produkt zu trennen war und sich in Lösung nachbildete. Es handelte sich vermutlich um ein Zersetzungsprodukt des Cers, welches durch Redox-Prozesse gebildet wurde.



**Abbildung 12.** ORTEP-Darstellung von **11**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K.

Der größte Unterschied zwischen den beschriebenen Tetraphenylphosphonium-Salzen und den Ethyltriphenylphosphonium-Salzen lag in der Tatsache, dass letztere ohne Lösungsmittel oder zusätzliche Ionen kristallisierten.

Somit hatte sich die These bestätigt, dass das Tetraphenylphosphoniumion zu groß ist und ein kleineres Kation zu lösungsmittelfreien Strukturen führen würde.

Im Folgenden sollen nun die Hexaazidoanionen vergleichend diskutiert werden.

In den Gadolinationen befindet sich das Zentralatom immer in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsumgebung, wobei die Gadoliniumatome zum Teil auf kristallografischen Inversionszentren liegen und in diesen Fällen die eine Hälfte der Azidliganden auf der anderen abgebildet wird. Die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

**Tabelle 1.** Abstände und Winkel in den Hexaazidogadolinat-Anionen

	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>11</b>
d(Gd-N) in Å	2.33 - 2.37	2.33 - 2.34	2.33 - 2.35	2.33 - 2.37	2.34 - 2.36
$\sphericalangle$ (Gd-N-N) in °	158 - 168	140 - 173	164 - 176	150 - 175	146 - 163
d(N <sub>α</sub> -N <sub>β</sub> ) in Å	1.16 - 1.17	1.18 - 1.18	1.16 - 1.17	1.15 - 1.19	1.18 - 1.15
d(N <sub>β</sub> -N <sub>γ</sub> ) in Å	1.15 - 1.16	1.16 - 1.15	1.14 - 1.15	1.14 - 1.18	1.17 - 1.16
$\sphericalangle$ (N <sub>α</sub> -N <sub>β</sub> -N <sub>γ</sub> ) in °	178 - 180	179 - 179	179 - 179	177 - 180	177 - 178

Aus Tabelle 1 geht hervor, dass der Gadolinium-Stickstoff-Abstand bei allen Verbindungen zwischen 2.33 Å und 2.37 Å liegt. Das ist deutlich kleiner als die Summe der Kovalenz- bzw. Ionenradien, welche beide einen Wert von 2.40 Å<sup>[4,15]</sup> haben. Der Gd-N<sub>α</sub>-N<sub>β</sub>-Winkel liegt zwischen 140° im Dichloroargentat-Doppelsalz und 176° im Aceton-Diacetonalkohol-Addukt. In allen Strukturen findet man eine stärker abgewinkelte Azidgruppe und eine weniger abgewinkelte Gruppe, deren Winkel sich um etwa 10° bis 20° voneinander unterscheiden. Ausnahme ist Verbindung **7** mit einer Differenz von über 30°. Die Ursache hierfür könnte die Chlorid-Azid-Fehlordnung im Anion sein. Die inneren Stickstoff-Stickstoff-Abstände liegen zwischen 1.15 Å und 1.19 Å, während sich die äußeren N-N-Abstände zwischen 1.14 Å und 1.18 Å bewegen. Die inneren Stickstoffe haben jedoch in jedem Fall den etwas größeren Abstand, was in guter Übereinstimmung mit anderen Strukturen ist, in denen das Azid nicht rein ionisch vorliegt (Vgl. Klapötke).<sup>[21]</sup> Damit liegt der Abstand aller Stickstoffe zwischen dem Wert für eine kovalente Zweifach- (1.20 Å) und Dreifachbindung (1.08 Å),<sup>[4]</sup> wobei die meisten Abstände eher als Zweifachbindung gewertet werden können. Weiterhin sind die N-N-N-Winkel in allen Aziden beinahe 180° (177° - 180°), was dafür spricht, dass die Gd-N-Bindung stark ionischen Charakter aufweist.

**Tabelle 2.** Abstände und Winkel in den Hexaazidocerat-Anionen.

	<b>10a</b>	<b>10b</b>	<b>12</b>
d(E-N) in Å	2.40 - 2.46	2.42 - 2.46	2.41 - 2.46
$\sphericalangle$ (E-N-N) in °	148-176	144 - 174	147 - 164
d(N <sub><math>\alpha</math></sub> -N <sub><math>\beta</math></sub> ) in Å	1.15 - 1.21	1.16 - 1.19	1.18 - 1.20
d(N <sub><math>\beta</math></sub> -N <sub><math>\gamma</math></sub> ) in Å	1.14 - 1.17	1.15 - 1.17	1.15 - 1.16
$\sphericalangle$ (N <sub><math>\alpha</math></sub> -N <sub><math>\beta</math></sub> -N <sub><math>\gamma</math></sub> ) in °	176 - 180	178 - 180	178

Die Struktur der Cerverbindungen gleicht der Struktur der analogen Gadoliniumverbindung. Auch hier ist das Zentralatom verzerrt oktaedrisch koordiniert und die Anionen liegen teilweise auf kristallografischen Inversionszentren. Die wichtigsten Winkel und Abstände der Cerverbindungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Aus Tabelle 2 wird deutlich, dass es kaum Unterschiede zwischen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation (**10a** und **10b**) gibt, weshalb auch die weitere Analytik für beide Modifikationen im Gemisch durchgeführt wurde.

Die Cer-Stickstoff-Abstände betragen zwischen 2.40 Å und 2.46 Å, was in etwa der Summe der Ionenradien (2.47 Å)<sup>[15]</sup> entspricht. Die Summe der Kovalenzradien ist mit 2.34 Å bedeutend kleiner. Die inneren Stickstoffabstände liegen zwischen 1.15 Å und 1.21 Å, wobei diese Spanne allein in Verbindung **10a** zu finden ist. Sowohl in der zweiten Modifikation als auch im [EtPh<sub>3</sub>P]<sub>3</sub>[Ce(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] ist die Differenz zwischen größtem und kleinstem Abstand geringer. Die N <sub>$\beta$</sub> -N <sub>$\gamma$</sub> -Abstände liegen zwischen 1.14 Å und 1.17 Å, womit sie immer kleiner sind, als die zugehörigen N <sub>$\alpha$</sub> -N <sub>$\beta$</sub> -Abstände. Alle Stickstoff-Stickstoff-Abstände liegen zwischen  $\Sigma d_{\text{kov}}(\text{N}=\text{N}) = 1.20 \text{ \AA}$  und  $\Sigma d_{\text{kov}}(\text{N}\equiv\text{N}) = 1.08 \text{ \AA}$ <sup>[4]</sup> mit einer leichten Tendenz Richtung Dreifachbindung. Zusammen mit den N-N-N-Winkeln von nahezu 180° bestätigen diese Beobachtungen das Vorliegen einer eher ionischen Cer-Stickstoff-Bindung.

**Tabelle 3.** Chemische Verschiebungen der Verbindungen **6**, **9**, **10**, **11** und **12** im  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum. LM =  $d_6$ -DMSO.

	$[\text{Ph}_4\text{P}]\text{N}_3$	<b>6</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
$\delta(\text{N}_{\alpha/\gamma})$ in ppm ( $\Delta\nu_{1/2}$ in Hz)	-276 (53)	-214 (557)	-240 (700)	-228 (434)	-243 (634)	-232 (394)
$\delta(\text{N}_\beta)$ in ppm ( $\Delta\nu_{1/2}$ in Hz)	-131 (18)	--	--	-126 (101)	--	-126 (100)

Für einige der Salze wurden  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen im  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindungen sowie des  $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{N}_3$  als Referenz sind in Tabelle 3 gegeben.

Auffällig an den gegebenen chemischen Verschiebungen ist vor allem das Fehlen des Signals für den  $\beta$ -Stickstoff im  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum der Gadoliniumverbindungen. Normalerweise ist das Signal für den  $\beta$ -Stickstoff am weitesten tieffeldverschoben und besitzt gleichzeitig die kleinste Halbwertsbreite, wie es beim  $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{N}_3$  der Fall ist. Weiter hochfeld-verschoben erwartet man für kovalente Azide erst das Signal des  $\alpha$ -Stickstoffes gefolgt vom Signal des  $\gamma$ -Stickstoffes, wobei letzteres bei einigen Verbindungen eine so große Halbwertsbreite aufweist, dass es im Untergrundrauschen verschwindet. Bei ionischen Aziden, wie dem  $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{N}_3$ , sind  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Stickstoff chemisch äquivalent, weshalb das Signal zu einer Resonanz zusammenfällt. Da in Lösung davon auszugehen ist, dass die Azide der Hexaazidoverbindungen auch ionisch vorliegen, wurden die gefundenen Signale unter -200 ppm beiden Stickstoffen zugeordnet. In den Cerverbindungen findet man ein relativ scharfes Signal bei -126 ppm, welches zum  $\text{N}_\beta$  gehört. Wie eingangs erwähnt, fehlt dieses Signal bei allen Gadoliniumverbindungen. Gleichzeitig ist in den NMR-Spektren der anderen Kerne eine starke Signalverbreiterung zu beobachten. Es wird vermutet, dass dieser Effekte im Zusammenhang mit den 7 ungepaarten Elektronen des  $\text{Gd}^{3+}$ -Ions und den damit einhergehenden magnetischen Eigenschaften steht.

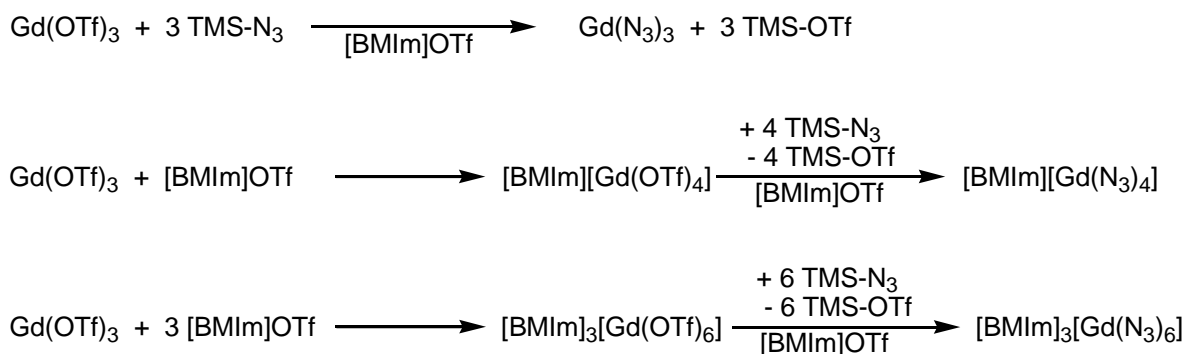
### 3.4 Reaktion in Ionischer Flüssigkeit

Bei ionischen Flüssigkeiten (IL) handelt es sich, wie der Name besagt, um Flüssigkeiten, die aus Ionen bestehen, also im Prinzip um Salzschnmelzen. Eingebürgert hat sich dieser Begriff jedoch für Salze mit einem Schmelzpunkt unter  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Für Salze mit einem Schmelzpunkt unter  $25\text{ }^\circ\text{C}$  wurde der Begriff der RTIL (*Room Temperature Ionic Liquids*) geprägt. Um

diese niedrigen Schmelzpunkte zu erreichen, werden sogenannte WCA (*Weakly Coordinating Anions*) verwendet. Es handelt sich dabei zumeist um einfach geladene Komplexanionen mit geringer Basizität. Dies wird unter anderem durch den Einsatz hochfluorierter, sterisch anspruchsvoller Reste realisiert. Beispiele sind  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ,  $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$  oder auch das Triflat ( $[\text{SO}_3\text{CF}_3]^-$ ). Als Gegenion kommen schwach koordinierende Kationen zum Einsatz, wie zum Beispiel organische Ammoniumionen ( $[\text{NMe}_3\text{Bu}]^+$ ) oder verschieden alkylierte Imidazoliumionen.<sup>[15]</sup>

Einhergehend mit der Abschirmung des Zentralatoms durch die sterisch anspruchsvollen Reste und den häufig hohen Fluorierungsgrad sind die meisten ILs chemischen recht stabil. Außerdem können einige Eigenschaften, wie zum Beispiel die Löslichkeit in polaren oder unpolaren Lösungsmitteln oder der Siedepunkt, in einem breiten Spektrum verändert werden. Dies macht ILs zu interessanten Kandidaten als Lösungsmittel in der chemischen Synthese. Ein großes Problem der ionischen Flüssigkeiten in diesem Zusammenhang ist ihr geringer Dampfdruck, der es sehr schwierig macht, das Produkt mittels Destillation vom Lösungsmittel zu trennen.

Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, ist es nicht gelungen, binäre Azide aus der Umsetzung von Gadolinium(III)-triflat mit  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  zu erhalten. Es ist tatsächlich nicht einmal möglich gewesen, das Triflat überhaupt zur Reaktion zu bringen. Es entstand die Idee, das Gadolinium(III)-triflat in einer triflathaltigen ionischen Flüssigkeit umzusetzen, in der Hoffnung, dass sich Tetra-, Penta-, Hexa- oder eventuell auch Heptakis(triflat)gadolinat-Spezies bilden, welche eine bessere Reaktivität als die neutrale Triflatverbindung aufweisen. Aufgrund der Verfügbarkeit fiel unsere Wahl auf das 1-Butyl-3-methyl-imidazolium-triflat. Dabei handelt es sich um eine gelbe, leicht zähe Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von  $-17\text{ }^\circ\text{C}$  und einem Siedepunkt über  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Schema 6.** Postulierte Reaktionen von Gadolinium(III)-triflat und  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  in  $[\text{BMIm}]\text{OTf}$ .

In Schema 6 sind einige Reaktionen des Gadolinium(III)-triflates mit  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  dargestellt, die uns möglich und wünschenswert erschienen. Selbst wenn keine direkte Umsetzung zum binären Azid stattfinden würde, hofften wir darauf, Zwischenprodukte oder Salze mit Azidoanionen zu isolieren.

Zu diesem Zweck wurde Gadolinium(III)-triflat in [BMIm]OTf gelöst, wobei zunächst die Bildung farbloser Kristalle zu beobachten war. Eine klare Lösung des Salzes erhielt man nach Rühren über Nacht. Zur Lösung wurde ein großer Überschuss  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  gegeben, wobei festgestellt wurde, dass sich  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  nicht in der ionischen Flüssigkeit löste, sondern als farblose Phase auf derselben schwamm. Durch langes Rühren war es möglich das  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  in der IL zu dispergieren. Wobei sich das Rühren als schwierig gestaltete, weil auf Grund der großen Viskosität des [BMIm]OTf auch bei der höchsten Drehzahl des Rührwerks keine vollständige Durchmischung stattfand. Aus diesem Grund wurde das Reaktionsgefäß (ein Reagenzglas mit Schlenk-Aufsatz) stark geneigt, womit die Säule des zu durchmischenden Lösungsmittels verringert und eine Durchmischung möglich wurde. Nach 16 Stunden lag immer noch ein Zwei-Phasen-System vor. Um die farblose Phase mittels NMR-Spektroskopie untersuchen zu können, wurde sie im Hochvakuum über ein Krümmrohr abkondensiert. Die ionische Flüssigkeit sollte wegen ihres hohen Dampfdruckes unter diesen Bedingungen nicht mit überkondensiert werden. Es stellte sich heraus, dass keine Umsetzung stattgefunden hatte. In der Annahme, dass sich ein Salz besser in der IL lösen würde, wurden sechs Äquivalente Natriumazid hinzugegeben. Dieses war jedoch entgegen der Annahme überhaupt nicht in [BMIm]OTf löslich und bildete nach 16-stündigem Rühren eine fein disperse Suspension. Um den Feststoff wieder abzutrennen, wurde das Reaktionsgemisch zentrifugiert, doch erneut behinderte die hohe Viskosität der ionischen Flüssigkeit das Vorgehen. Aus diesem Grund wurde Acetonitril, mit welchem [BMIm]OTf im Verhältnis 1:1 mischbar ist, hinzugegeben. Die nun dünnflüssige Suspension ließ sich gut zentrifugieren und der flüssige Überstand konnte mittels Spritze in ein neues Reagenzglas überführt werden. Raman-Spektren des abgetrennten, kristallinen Feststoffes bestätigten, dass keine Umsetzung stattgefunden hatte. Die Lösung wurde im Hochvakuum eingeeengt, wobei nur das Acetonitril entfernt wurde. Die ionische Flüssigkeit verblieb wegen ihres geringen Dampfdruckes im Kolben. Aus der Lösung konnte kein Feststoff, weder kristallin noch amorph, gewonnen werden. Bei der Lagerung im Tiefkühlschrank bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  erstarrte das [BMIm]OTf vollständig zu einer eisartigen Masse. Eingedenk des darauf folgend durchgeführten Experimentes ist zu vermuten, dass zusätzlich zum Natriumazid auch  $\text{Gd}(\text{OTf})_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$  während des Zentrifugierens abgetrennt wurde.

Da eine Umsetzung des Gadolinium(III)-triflates mit einer Azidquelle zum  $\text{Gd}(\text{N}_3)_3$  nicht möglich war, wurde der Versuch unternommen, zumindest das in Schema 6 postulierte Zwischenprodukt zu isolieren und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse zu charakterisieren. Zu diesem Zweck wurde Gadolinium(III)-triflat mit drei Äquivalenten [BMIm]OTf versetzt. Wie zuvor war die Bildung farbloser Kristalle zu beobachten, welche auch unter dem Mikroskop durch den Polfilter einen kristallinen Eindruck machten. Die Beugungsbilder zeigten jedoch deutlich, dass das Material nicht aus Einkristallen bestand, sondern wie ein Pulver aus vielen Domänen zusammengesetzt war, welche ein ringförmiges Beugungsbild lieferten. In dem Versuch, größere Einkristalle zu züchten, wurde Acetonitril hinzugegeben. Eine Zellbestimmung der bei  $-40\text{ °C}$  gewachsenen Einkristalle zeigte, dass es sich um  $\text{Gd}(\text{OTf})_3 \cdot 3\text{ CH}_3\text{CN}$  handelte. Nachdem das Acetonitril vollständig aus der Reaktionslösung entfernt worden war, wurde das Gemisch bei Raumtemperatur gelagert. Nach etwa sieben Tagen war alles zu einer gallertartigen Masse erstarrt.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass [BMIm]OTf als Lösungsmittel für die Umsetzung von Gadolinium(III)-triflat mit  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  oder Natriumazid ungeeignet ist. Weiterhin ist festzuhalten, dass es nicht gelungen ist, eventuelle Imidazolium-Triflatogadolinat-Salze zu isolieren und strukturell zu charakterisieren.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde eine einfache Synthese für das  $\text{GdCl}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$  ausgehend von der Hydratspezies  $\text{GdCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  beschrieben. Diese Verbindung eignete sich hervorragend als Ausgangsstoff für die Synthese verschiedener Gadoliniumazid-Verbindungen durch Umsetzung mit Silberazid.

Weiterhin konnten das  $\text{CeI}_3 \cdot 4 \text{THF}$  und  $\text{CeI}_3 \cdot 9 \text{CH}_3\text{CN}$  durch die Umsetzung der Reinelemente (Cer und Iod) in Lösung dargestellt werden. Keine dieser Verbindungen eignete sich als Ausgangsverbindung für groß angelegte Experimente zur Darstellung von Cerazidverbindungen.  $\text{CeI}_3 \cdot 4 \text{THF}$  eignete sich nicht, weil es zu unreaktiv war, was vermutlich an den starken Cer-Sauerstoff-Bindungen lag.  $\text{CeI}_3 \cdot 9 \text{CH}_3\text{CN}$  war zwar reaktiv, konnte aber nicht sauber hergestellt werden, weil sich in Lösung immer Zersetzungsprodukte bildeten. Des Weiteren verlor es beim Trocknen im Hochvakuum eine nicht exakt quantifizierbare Menge Lösungsmittel, was einen stöchiometrischen Einsatz dieser Verbindung unmöglich machte.

Im zweiten Teil der Arbeit konnte gezeigt werden, dass es nicht möglich ist, binäre Seltenerdazide durch die Umsetzung der  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Gd}$ ) mit  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  darzustellen. Eine der Ursachen hierfür ist vermutlich die geringe Löslichkeit der Fluoride in den gängigen Lösungsmitteln wie Acetonitril oder DMSO.

Durch den Einsatz des sterisch anspruchsvolleren Triflats sollte doch noch eine Reaktion mit  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  zum binären Seltenerdazid ermöglicht werden. Zu diesem Zweck wurde das Gadolinium(III)-triflat synthetisiert und das beim Umkristallisieren aus Acetonitril entstehende Triaddukt  $\text{Gd}(\text{OTf})_3 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$  röntgenografisch charakterisiert. Im Folgenden war jedoch keine Reaktion dieser Verbindung mit  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  zu beobachten. Auch die Verwendung der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methyl-imidazolium-triflat ( $[\text{BMIm}]\text{OTf}$ ), führte nicht zum Ziel. Zudem war es nicht möglich, vermutete Zwischenprodukte der Umsetzung von  $\text{Gd}(\text{OTf})_3 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$  mit  $[\text{BMIm}]\text{OTf}$  zu isolieren und strukturell zu charakterisieren.

Eine Umsetzung von Gadolinium(III)-iodid mit Silberazid führte zur Verbindung **5**, die aus vier über Azid- und Hydroxidgruppen verbrückten Gadoliniumionen besteht. Freie Koordinationsstellen werden von terminal gebundenen Azidgruppen oder sauerstoffverbrücktem DMSO belegt. Die Verbindung sollte aufgrund der 7 ungepaarten

Elektronen pro Gadoliniumzentrum und der anisotropen Verteilung der Ionen über interessante magnetische Eigenschaften verfügen. Obwohl mit größter Sorgfalt gearbeitet wurde, war es bisher nicht möglich, eine Gd-N<sub>3</sub>-Verbindung ohne das Hydroxid zu kristallisieren.

Im dritten Teil der Arbeit wurden eine ganze Reihe von Tetraphenylphosphonium-hexaazidogadolinat-Verbindungen in Form von Doppelsalzen oder Lösungsmitteladdukten dargestellt und charakterisiert. Auch eine lösungsmittelfreie Verbindung konnte durch den Austausch des Tetraphenyl- gegen das etwas kleinere Ethyltriphenylphosphoniumion synthetisiert werden. Die analogen Cerverbindungen wurden dargestellt, wobei das [Ph<sub>4</sub>P]<sub>3</sub>[Ce(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] · 2 CH<sub>3</sub>CN über zwei Modifikationen verfügte. Um das zum [EtPh<sub>3</sub>P]<sub>3</sub>[Gd(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] analoge [EtPh<sub>3</sub>P]<sub>3</sub>[Ce(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] zu synthetisieren, mussten im Gegensatz zu allen anderen Reaktionen zunächst das CeI<sub>3</sub> und das [EtPh<sub>3</sub>P]I separat mit Silberazid umgesetzt werden, bevor eine Umsetzung zum Endprodukt möglich war.

In Tabelle 4 sind einige Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Gadolinium- und Cerazidverbindungen dargestellt.

**Tabelle 4.** Übersicht über einige Eigenschaften der synthetisierten Gadolinium- und Cerazidverbindungen.

Verbindung	Raumgruppe	$d(\text{E-N})$ in Å	IR	$\delta$ [ $^{14}\text{N-NMR}$ ] in ppm ( $\Delta\nu_{1/2}$ in Hz) <sup>a</sup>	
			$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ in $\text{cm}^{-1}$	$N_{\alpha/\gamma}$	$N_{\beta}$
$[\text{Ph}_4\text{P}]\text{N}_3$	--	--	1994	-276 (53)	-131 (18)
$\text{Gd}_4(\text{N}_3)_{10}(\text{OH})_2 \cdot 10 \text{ DMSO}$	$P 2_1/c$	2.52 (Brücke) 2.44 (Terminal)	2046 2063	--	--
$[\text{Ph}_4\text{P}]_4[\text{Gd}(\text{N}_3)_6]$ $[\text{Ag}(\text{N}_3)_2]$	$P -1$	2.34	2055 2030 <sup>b</sup>	-214 (557)	--
$[\text{Ph}_4\text{P}]_4[\text{Gd}(\text{N}_3)_4\text{Cl}_2]$ $[\text{AgCl}_2]$	$P -1$	2.34	2051	--	--
$[\text{Ph}_4\text{P}]_4[\text{Gd}(\text{N}_3)_6\text{N}_3)_2 \cdot \text{Aceton} \cdot \text{Diacetonalkohl}$	$P -1$	2.34	2057 2005 <sup>c</sup>	--	--
$[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Gd}(\text{N}_3)_6] \cdot 2 \text{ CH}_3\text{CN}$	$P -1$	2.33	2053	-240 (700)	--
$[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Ce}(\text{N}_3)_6] \cdot 2 \text{ CH}_3\text{CN}$ ( $\beta$ -Modifikation)	$P -1$	2.43	2040	-228 (434)	-126 (101)
$[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Ce}(\text{N}_3)_6] \cdot 2 \text{ CH}_3\text{CN}$ ( $\alpha$ -Modifikation)	$P -1$	2.44			
$[\text{EtPh}_3\text{P}]_3[\text{Gd}(\text{N}_3)_6]$	$R 3$	2.35	2051	-243 (634)	--
$[\text{EtPh}_3\text{P}]_3[\text{Ce}(\text{N}_3)_6]$	$R 3$	2.43	2044	-232 (394)	-126 (100)

<sup>a</sup> Lösungsmittel  $d_6$ -DMSO

<sup>b</sup> Absorption des Azids im  $[\text{Ag}(\text{N}_3)_2]^-$

<sup>c</sup> Absorption des freien Azids

Ein Vergleich der Lage der Absorptionsbanden für die asymmetrische Streckschwingung des Azids ( $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ ) in den Hexaazidogadolinaten bestätigt, dass die Stärke der Wechselwirkung zwischen Gadolinium und Azid in allen Fällen ähnlich ist. Gleiches gilt für die Cerate, die jedoch im Vergleich zu den Gd-Verbindung zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind.

Die Ergebnisse der  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie wurden in Kapitel 3.3 dargelegt mit dem Hinweis, dass einige der Eigenarten der Gadoliniumverbindungen mit den magnetischen dieses Elementes zusammenhängen.

Aus diesem Grund sollen in naher Zukunft SQUID-Messungen zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften der gadoliniumhaltigen Verbindungen durchgeführt werden. Auch ESR-Messungen sollen durchgeführt werden, um die Verbindungen weiter zu charakterisieren und ihre Eigenschaften besser zu verstehen.

In präparativer Hinsicht wird überlegt, weitere Azidometallat-Salze mit dem Benzyltriphenylphosphoniumion darzustellen. Interessant wäre zu sehen, ob damit lösungsmittelfreie Strukturen wie die Ethyltriphenylphosphonium-Salze entstehen, oder ob ein Hohlraum bleibt, welcher analog zu den Tetraphenylphosphonium-Salzen mit Lösungsmittelmolekülen oder zusätzlichen Ionen gefüllt wird. Außerdem ist es denkbar, dass eine Variation des Kations dazu führt, dass sich Anionen mit einer Azidgruppenanzahl ungleich 6 bilden.

Um die Analogien im Reaktionsverhalten, den Strukturen und Eigenschaften der Verbindungen auf alle Lanthanide ausdehnen zu können, wäre es wünschenswert die Experimente mit einem späten Lanthanid wie Ytterbium oder Lutetium zu wiederholen.

Schlussendlich wird überlegt, auf welche Art und Weise es möglich ist, binäre Seltenerdazide darzustellen. Eine Möglichkeit wäre die Umsetzung der Metalle oder Metallhydride ( $\text{LnH}_3$ ) mit  $\text{HN}_3$ . Wie das Beispiel der basischen Seltenerdazide zeigt, ist es im wässrigen durchaus möglich, Azid-Metall-Bindungen zu knüpfen. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass die Verbindungen dehydratisiert werden können. Wie  $\text{CeI}_3 \cdot 4 \text{ THF}$  zeigt, sind Sauerstoff-Lanthanid-Wechselwirkungen sehr stark.

Der Literatur zufolge ist es möglich, Metalle mit Silberazid in einer Redoxreaktion zu den entsprechenden Metallaziden umzusetzen. Als Lösungsmittel wird flüssiger Ammoniak verwendet.<sup>[22]</sup> Diesem Ansatz folgend könnte es durchaus möglich sein, binäre Seltenerdazide zu synthetisieren. Auch die Verwendung anderer Lösungsmittel in diesem Zusammenhang sollte untersucht werden. Problematisch an der Verwendung von Silberazid ist das entstehende Silber, welches vermutlich schwer aus der Reaktionslösung zu entfernen ist. Aus diesem Grund stand der Einsatz von Quecksilber(II)-azid ( $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ ) zur Diskussion. Das gebildete Quecksilber könnte einfach durch Sublimation entfernt werden.

## 5 Anhang

### 5.1 Arbeitstechnik

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente, bei denen absolute Lösungsmittel verwendet wurden, unter Argonatmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden dafür dreimal mit einem Heißluftgebläse im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argonatmosphäre abgekühlt. Das Ab- und Umfüllen hydrolyseempfindlicher Substanzen wurde in einer Drybox unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden unter Argonatmosphäre destilliert und für die Versuche mit Einwegspritzen umgefüllt. Die Einwegspritzen wurden zuvor dreimal mit Argon gespült.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den Chemikalienhandel erhalten und wenn nötig nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet (Tabelle 5).<sup>[23]</sup> Wasser wurde nach der Reinigung über einen Ionentauscher thermisch destilliert. Acetonitril und Dimethylsulfoxid (DMSO) wurden über  $\text{CaH}_2$  getrocknet und frisch destilliert. Aceton wurde über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet, destilliert, über Molsieb  $4 \text{ \AA}$  gelagert und zur Verwendung abkondensiert. Tetrahydrofuran (THF) und Benzol ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) wurden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt.

**Tabelle 5:** Herkunft und Reinigung der Verwendeten Substanzen und Lösungsmittel

<b>Substanz</b>	<b>Herkunft</b>	<b>Reinigung</b>
AgNO <sub>3</sub>	Altbestände	
Cermetall	Alfa Aesar	
[EtPh <sub>3</sub> P]I	Präparat	
GdCl <sub>3</sub> · x H <sub>2</sub> O	Ventron	
GdF <sub>3</sub>	Sigma Aldrich	
GdI <sub>3</sub>	Sigma Aldrich	
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Altbestände	
Hg	Merck	
HgI <sub>2</sub>	Merck	
HOTf	fluorochem	Destillation
I <sub>2</sub>	Altbestände	Sublimation
KI	Kallies	
LaF <sub>3</sub>	Altbestände	
NaN <sub>3</sub>	Acros	
[Ph <sub>4</sub> P]I	ABCR	
PrF <sub>3</sub>	Präparat	
SOCl <sub>2</sub>	Acros	Destillation über Schwefel
Stearinsäure	Apolda	
Me <sub>3</sub> Si-N <sub>3</sub>	Acros	Destillation
Aceton	FA Walter	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Destillation, Molsieb 4 Å
Acetonitril	Th.Geyer	Destillation über CaH <sub>2</sub>
Benzol-d <sub>6</sub>	euriso-top	Destillation über Na/Benzophenon
[BMIm]OTf	io-li-tec	
Diethylether	Sigma Aldrich	
DMSO	Fluka	Destillation über CaH <sub>2</sub>
DMSO-d <sub>6</sub>	euriso-top	Destillation über CaH <sub>2</sub>
Ethanol	FA Walter	
Fluorbenzol	Schuchardt	Destillation über CaH <sub>2</sub>
THF	Sigma Aldrich	Destillation über Na/Benzophenon
Wasser		Ionenaustausch, Destillation

## 5.2 Analysenmethoden

### 5.2.1 Schmelzpunkte/DSC

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Ein EZ-Melt (Stanford Research Systems) mit einer Heizrate von 20 °C / min wurde verwendet. Die Klärpunkte werden angegeben. Für die DSC wurde ein DSC 823e von Mettler-Toledo mit einer Heizrate von 5 °C / min verwendet. Hier wird der Wert des Peaks angegeben.

### 5.2.2 Elementaranalyse

Verwendet wurde ein Flash EA 1112 Analysator von Thermo Quest oder C/H/N/SMikroanalysator TruSpec-932 von Leco.

### 5.2.3 NMR-Spektroskopie

$^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer oder auf einem Bruker AVANCE 500 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden entweder intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel bzw. protischen Verunreinigungen ( $^1\text{H}$ -NMR:  $\text{C}_6\text{D}_6$ : 7.16 ppm,  $\text{d}_6$ -DMSO: 2.50 ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\text{C}_6\text{D}_6$ : 128.1 ppm,  $\text{d}_6$ -DMSO: 39.5 ppm) oder extern ( $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\text{CFCl}_3$ ;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 85%  $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}$ ;  $^{14}\text{N}$ -NMR: 33%  $\text{MeNO}_2$  in DMSO) kalibriert.

### 5.2.4 IR-Spektroskopie

Für die Aufnahmen der Spektren wurde ein Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR-Einheit verwendet.

### 5.2.5 Raman-Spektroskopie

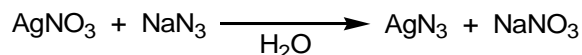
Für die Aufnahme der Spektren wurde ein LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON, ausgestattet mit einem BX40 Mikroskop (Fokus 1  $\mu\text{m}$ ) oder einer Olympus Mplan 50xNA 0.70 Linse. Zur Anregung wurde ein Infrarotlaser (ir, 785 nm, 100 mW, luftgekühlter Diodenlaser), ein roter Laser (rot, 633 nm, 17 mW, HeNe-Laser), ein grüner Laser (grün, 532 nm, 50 mW, luftgekühlter, frequenzverdoppelter Nd: YAG-Festkörperlaser) oder ein blauer Laser (blau, 473 nm, 20 mW, luftgekühlter Solid State Laser) verwendet. Die angegebenen Leistungen entsprechen der Leistung am Probenort und berücksichtigen eine Verringerung derselben aufgrund des Strahlengangs und der verwendeten Blenden und Objektive. Weiterhin angegeben sind Belichtungszeit und Anzahl der akkumulierten Messungen.

### 5.2.6 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in Fomblin-Öl YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur oder in Fomblin-Öl Y LVAC 06/6 bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 173(2) K gekühlt, sofern nicht anders angegeben. Die Daten wurden auf einem Bruker-Nonius Apex X8 CCD Diffraktometer oder einem Bruker Apex Kappa-II Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$ ) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-2013*)<sup>[24,25]</sup> gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL-2013*)<sup>[25,26]</sup> verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen (SADABS)<sup>[27]</sup> wurden angewendet. Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt.

## 5.3 Darstellung der Verbindungen

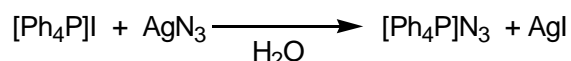
### 5.3.1 Silberazid



2.390 g Silbernitrat (14.07 mmol) wurden in 28 ml destilliertem, mit 3 Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesäuertem Wasser gelöst und durch einen Filter zu 42 ml einer wässrigen Natriumazidlösung (0.979 g, 15.05 mmol) gegeben. Das sofort ausfallende, weiße Silberazid wird sukzessiv zweimal mit destilliertem Wasser, zweimal mit Ethanol und zweimal mit Diethylether gewaschen, über einen Filter abgetrennt und dann bei Raumtemperatur getrocknet.

**IR** (ATR, 25 °C, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3297 (m), 3205 (w), 1947 (s), 1384 (w), 1282 (w), 630 (m), 317 (m), 599 (w). **Raman** (ir, 21 mW, 25 °C, 40 s, 5 Acc.,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1336 (7), 1317 (1), 1269 (1), 1208 (1), 968 (1), 793 (1), 702 (1), 646 (1), 612 (1), 129 (10).

### 5.3.2 Tetraphenylphosphoniumazid

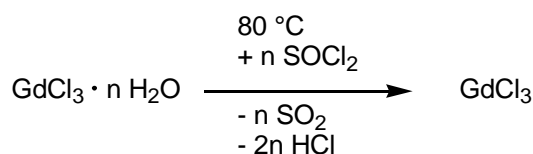


Zu 55 ml einer wässrigen Tetraphenylphosphoniumiodid-Lösung (3.709 g, 7.95 mmol) werden 1.072 g Silberazid (7.15 mmol) gegeben und für 2 h gerührt. Im Anschluss wird die klare, farblose Lösung durch Filtration vom gelben Niederschlag getrennt und im Vakuum das Wasser abkondensiert. Nach siebenstündigem Trocknen im Hochvakuum bei 70 °C erhält man das farblose Tetraphenylphosphoniumazid. (Ausbeute: 2.217 g, 81.27 %)

**MP**: 258.5 °C. **EA** in % gef. (ber.): C 75.29 (75.58), H 5.35 (5.29), N 11.03 (11.02). **IR** (ATR, 25 °C, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3282 (w), 3209 (w), 3079 (w), 3049 (w), 2989 (w), 1994 (s), 1585 (m), 1481 (m), 1438 (m), 1432 (m), 1340 (w), 13130 (m), 1184 (w), 1159 (w), 1105 (s), 1024 (w), 997 (m), 939 (w), 858 (w), 846 (w), 763 (m), 750 (m), 719 (s), 688 (s), 665 (m), 632 (m), 626 (m), 615 (m). **Raman** (ir, 0.13 mW, 25 °C, 60 s, 6 Acc.,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3314 (1), 3260

(1), 3071 (1), 3060 (1), 2466 (1), 2402 (1), 1950 (1), 1585 (3), 1573 (1), 1432 (1), 1378 (1), 1323 (1), 1314 (3), 1262 (1), 1241 (1), 1184 (1), 1157 (1), 1105 (1), 1096 (3), 1070 (1), 1026 (5), 1000 (10), 937 (1), 930 (1), 858 (1), 737 (1), 724 (1), 678 (4), 612 (3), 527 (1), 457 (1), 435 (1), 389 (1), 281 (3), 255 (6), 205 (3), 194 (4).

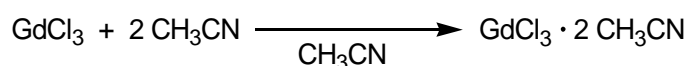
### 5.3.3 Gadolinium(III)-chlorid-Diacetonitriladdukt



Literatur von Freeman und Smith folgend, wird die Entwässerung des Gadolinium(III)-chlorid-Hydrates mit Thionylchlorid durchgeführt.<sup>[28]</sup>

Zu diesem Zweck werden 4.2 g Gadolinium(III)-chlorid-Hydrat in ca. 15 ml Thionylchlorid suspendiert und für 5 h im Ölbad bei 80 °C refluxiert. Anschließend wird das überschüssige Thionylchlorid abdekantiert und das Chlorid für 4 h bei 90 °C im Hochvakuum getrocknet.

**IR** (ATR, 25 °C, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): 1319 (w), 1234 (w), 1139 (s), 989 (w), 646 (w).



Zur weiteren Reinigung wird das gewonnene Gadolinium(III)-chlorid (1.504 g, 5.7 mmol) in 30 ml Acetonitril suspendiert, wobei Wärmeentwicklung und die Entstehung eines weißen Aerosols zu beobachten sind. In der Siedehitze und beim anschließenden Abkühlen wachsen farblose Kristallnadeln, bei welchen es sich um das Diacetonitriladdukt handelt. Im Folgenden wird in der Siedehitze die Lösung abfiltriert (F4-Fritte), das Acetonitril zurück kondensiert und erneut zum Sieden gebracht. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt bis das gesamte Gadolinium(III)-chlorid extrahiert ist. Anschließend wird die Suspension eingengt, der Überstand abdekantiert und der kristalline Feststoff mit Acetonitril gewaschen und im Hochvakuum bei 40 °C getrocknet.

**EA** in % gef. (ber.): C 12.82 (13.9), H 1.80 (1.75), N 7.45 (8.10). **IR** (ATR, 25 °C, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2991 m, 2929 m, 2300 m, 2279 m, 1403 m, 1363 m, 1031 m, 943 m, 931 m, 790 m, 588 m. **Raman** (blau, 1 mW, 25 °C, 40 s, 10 Acc.,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2993 (1), 2924 (10), 2830 (1), 2709 (1), 2312 (2), 2296 (2), 22801 (8), 2231 (1), 1437 (1), 1402 (1), 1367 (2), 1030 (1), 938 (1), 926 (1), 789 (1), 394 (3), 269 (1), 218 (1), 183 (1), 1570(2).

### 5.3.4 Cer(III)-iodid-Tetra(THF)addukt

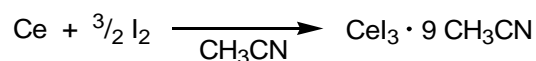


Die Synthese erfolgte in Anlehnung an Literaturangaben.<sup>[16]</sup>

Zu einer Suspension von 0.280 g Cer (2.00 mmol) in 17 ml THF werden 0.761 g Iod (3 mmol) gegeben, wobei sich die flüssige Phase dunkelrot färbt und heller Niederschlag entsteht. Nach 15 h Rühren wird die nun braungelbe Lösung über eine F4-Fritte gefiltert und das Cer(III)-iodid durch wiederholtes Rückkondensieren und filtrieren von braunem, amorphem Feststoff getrennt. Durch Abkondensieren im Hochvakuum erhält man einen Feststoff bestehend aus feinen, farblosen Kristallen und einem rötlich orangen Pulver. Mittels mehrmaligen Umkristallisierens aus THF kann die kristalline Fraktion weiter gereinigt werden. Zudem können aus THF farblose, für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden.

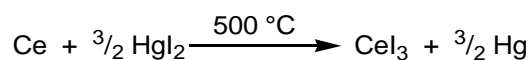
**MP:** 155.79 °C. **EA** in % gef. (ber.): C 22.21 (23.75), H 4.29 (3.99). **IR** (ATR, 25 °C, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3332 (m), 3187 (w), 2973 (m), 2946 (w), 2887 (m), 2873 (m), 2694 (w), 2659 (w), 2383 (w), 2283 (w), 2165 (w), 2044 (w), 1976 (w), 1650 (w), 1608 (w), 1481 (w), 1442 (m), 1363 (w), 1346 (w), 1311 (w), 1294 (w), 1245 (w), 1245 (w), 1174 (w), 1139 (w), 1035 (w), 1006 (s), 954 (w), 912 (m), 850 (s), 833 (s), 665 (m), 570 (m). **Raman** (blau, 2 mW, 25 °C, 30 s, 10 Acc.,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2986 (10), 2921 (7), 2885 (8), 2713 (1), 2676 (1), 2572 (1), 2366 (1), 1526 (1), 1477 (2), 1441 (2), 1359 (2), 1337 (1), 1304 (1), 1232 (2), 1169 (1), 1131 (1), 1029 (2), 1008 (1), 949 (1), 916 (3), 867 (2), 829 (1), 806 (1), 665 (1), 623 (1), 568 (1), 313 (2), 223 (1), 154 (2).

### 5.3.5 Cer(III)-iodid-Nonaacetonitriladdukt



0.043 g frisch von einem Block ab geraspelt Cermetall (0.31 mmol) und 0.116 g Iod (0.46 mmol) werden mit 3 ml Acetonitril versetzt. Dabei geht das Iod unter Wärmeentwicklung in Lösung, während das Cer unverändert vorliegt. Die Suspension wird dreimal entgast und unter Vakuum im Ölbad auf 80 °C erwärmt. Nach einstündigem Rühren ist das Cer abreagiert und es haben sich geringe Mengen eines feinen, schwarzen Niederschlages gebildet, welcher mittels Filtration (F4-Fritte) abgetrennt wird. Aus dem klaren Filtrat können farblose Kristalle gewonnen werden, welche mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden können. Zur Reinigung werden die Kristalle mehrfach mit Acetonitril gewaschen, wobei der Überstand immer wieder schwarz wird, und anschließend im Hochvakuum getrocknet, wobei das Eintrüben der Kristallite zu beobachten ist.

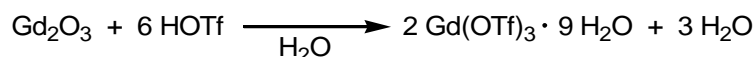
### 5.3.6 Cer(III)-iodid



Der Versuch erfolgte nach einer Synthese aus dem Buch von G. Brauer.<sup>[14]</sup>

Ein quaderförmiges Stück Cermetall (0.668 g, 4.77 mmol) und knapp 1.5 Äquivalente Quecksilber(II)-iodid (3.249 g, 7.15 mmol) werden in einer Quarzampulle mit einer Verjüngung unter Vakuum abgeschmolzen und in einem Röhrenofen über 10 h hinweg auf 500 °C erhitzt. Nach 2 h Reaktionszeit kühlt das Rohr langsam auf Raumtemperatur ab (8 h). Aufgrund der Unvollständigkeit der Reaktion (zu erkennen am noch vorhandenen HgI<sub>2</sub>) wird das Temperaturprogramm nach vorangegangener Sublimation des HgI<sub>2</sub> zum Cermetall bei 350 °C wiederholt. Jedoch ist weiterhin keine vollständige Umsetzung der Edukte zu beobachten. Anschließend wird bei 350 °C übrig gebliebenes Quecksilber(II)-iodid, sowie gebildetes Quecksilber über die Verjüngung hinaus sublimiert und dieses Ende der Ampulle abgeschmolzen. Das leuchtend gelbe Cer(III)-iodid wird vom unverbrauchten Cermetall getrennt und ein letztes Mal in einer neuen Quarzampulle unter Hochvakuum einer Reinigungssublimation bei 350 °C unterzogen.

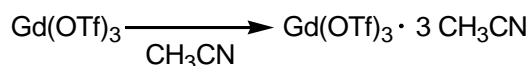
### 5.3.7 Gadolinium(III)-triflat-Triacetonitriladdukt



Die Darstellung des Nonahydrates erfolgte ähnlich der Literatur.<sup>[19,20]</sup>

Zu 1.304 g Gadolinium(III)-oxid (3.6 mmol) suspendiert in 6.5 ml destilliertem Wasser werden 6.5 ml Trifluormethansulfonsäure gegeben und bei 120 °C für eineinhalb Stunden refluxiert. Im Anschluss wird die farblose, klare Lösung im Hochvakuum eingengt und für 48 h bei 190 °C getrocknet. Das erhaltene amorphe Pulver hat einen Schmelzpunkt über 400 °C und wurde mittels IR-Spektroskopie auf noch vorhandenes Wasser überprüft.

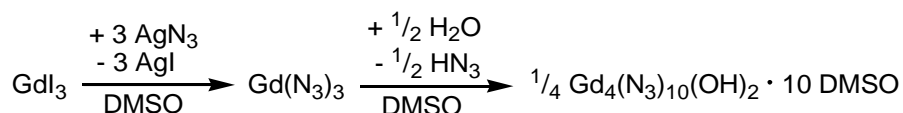
**IR** (ATR, 25 °C, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 13490 (m), 1228 (s), 1203 (s), 1162 (m), 1041 (s), 1033 (s), 775 (w), 630 (s), 580 (m), 543 (w).



Zur weiteren Reinigung wird das erhaltene Triflat in 30 ml Acetonitril suspendiert, wobei die Entstehung eines weißen Aerosols zu beobachten ist. Nach vierstündigem Refluxieren der Lösung bei 90 °C wachsen beim Abkühlen farblose, nadelförmige Kristalle, welche für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. Der Überstand wird abdekantiert und die Kristalle mehrfach mit Acetonitril gewaschen und im Hochvakuum für 6 h bei 200 °C getrocknet. Dabei verliert die Substanz das einkristallisierte Lösungsmittel vollständig und wird amorph.

**MP**: >400 °C. **EA** in % gef. (ber.): C 6.16 (5.96), H 0.10 (0.0), N 0.0 (0.0). **IR** (ATR, 25 °C, 64 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3010 (w), 2946 (w), 2316 (w), 2289 (w), 1645 (w), 1633 (w), 1311 (m), 1214 (s), 1187 (s), 1035 (s), 937 (m), 788 (w), 771 (w), 624 (s), 590 (m), 574 (m). **Raman** (blau, 3 mW, 25 °C, 25 s, 10 Acc.,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3003 (1), 2940 (3), 2727 (1), 2311 (1), 2283 (1), 1363 (1), 1337 (1), 1230 (3), 1196 (1), 1165 (3), 1065 (10), 933 (1), 767 (5), 645 (1), 580 (2), 512 (1), 394 (1), 349 (2), 319 (1), 223 (1).

### 5.3.8 Tetragadolinium(III)-dekaazidodihydroxo-Deka(DMSO)addukt

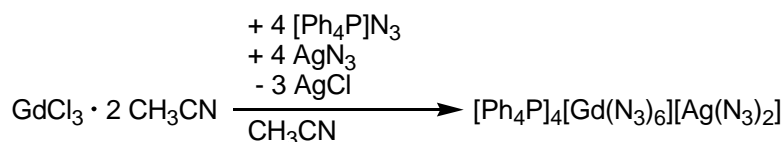


Hinweis: Die verwendeten Lösungsmittel wurden zusätzlich zur beschriebenen Trocknung über Molsieb 4 Å gelagert.

Bei der Zugabe von Silberazid (0.112 g, 0.75 mmol) zu 3 ml einer Lösung von 0.133 g Gadoliniumiodid (0.25 mmol) in DMSO ist dieses zunächst als weißer Feststoff zu beobachten, welcher während des Rührens über eine halbe Stunde hinweg durch gelbes Silberiodid ersetzt wird. Nach der Filtration (Fritte F4) erhält man eine klare, orangegelbe Lösung, aus welcher mittels Einkondensieren von Acetonitril zuerst kristallines Silberiodid isoliert werden kann. Nach mehreren Tagen sind dann kleine, farblose Kristalle des Produktes zu beobachten.

**MP:** 173.43 °C (Zers.). **EA** in % gef. (ber.): C 13.21 (12.88), H 2.80 (3.35), N 19.28 (22.54), S 15.45 (17.20). **IR** (ATR, 25 °C, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): 3581 (w), 3390 (w), 3344 (w), 2996 (w), 2914 (w), 2852 (w), 2655 (w), 2063 (s), 2046 (s), 1411 (m), 1349 (m), 1315 (m), 1290 (m), 1234 (m), 1155 (w), 1000 (s), 960 (s), 943 (m), 910 (m), 711 (m), 678 (m), 649 (m), 613 (m). **Raman** (blau, 2 mW, 25 °C, 30 s, 10 Acc., cm<sup>-1</sup>): 2998 (4), 2910 (10), 2816 (1), 2582 (1), 2242 (1), 2102 (1), 2065 (1), 1406 (2), 1347 (5), 1310 (1), 1282 (1), 1225 (1), 1021 (1), 997 (1), 958 (1), 936 (1), 797 (1), 706 (3), 673 (6), 606 (1), 396 (1), 333 (1), 307 (1), 283 (1), 213 (1), 162 (2), 130 (1).

### 5.3.9 Tetrakis(tetraphenylphosphonium)-hexaazidogadolinat-diazidoargentat

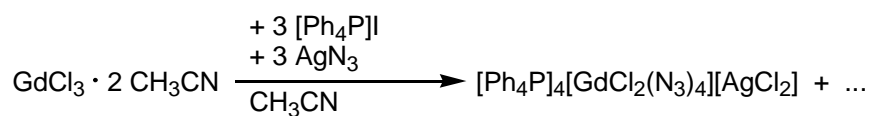


0.086 g Gadolinium(III)-chlorid-Diacetonitriladdukt (0.25 mmol) und 0.381 g Tetraphenylphosphoniumazid (1.00 mmol) werden in 5 ml Acetonitril gelöst. Bei der Zugabe von Silberazid (0.156 g, 1.04 mmol) bildet sich weißer Niederschlag, welcher nach

halbstündigem Rühren möglichst kalt abfiltriert wird (Fritte F4). Aus dem champagnerfarbenen Filtrat können Einkristalle gewonnen werden. Nach dreimaligem Waschen mit Acetonitril und Trocknen im Hochvakuum kann das Produkt in guter Ausbeute isoliert werden.

**MP:** 222.38 °C. **EA** in % gef. (ber.): C 59.60 (58.86), H 4.78 (4.12), N 17.64 (17.16). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 K, 500.13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 7.80 (s, 20 H; *Aryl*, Δv<sub>1/2</sub> = 294 Hz). **<sup>13</sup>C-NMR** (300 K, 125.8 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 135.74 (s, *para*), 134.92 (s, *ortho*), 130.84 (s, *meta*), 118.05 (d, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C - <sup>31</sup>P) = 86 Hz, PC). **<sup>31</sup>P-NMR** (300 K, 202.5 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 22.36 (s). **<sup>14</sup>N-NMR** (300 K, 36.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = -214 (N<sub>α/γ</sub>, Δv<sub>1/2</sub> = 557 Hz). **IR** (ATR, 25 °C, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): 3467 (w), 3411 (w), 33902 (w), 3166 (w), 3083 (w), 3058 (w), 3020 (w), 2993 (w), 2690 (w), 2582 (w), 2055 (s), 2030 (s), 1828 (w), 1783 (w), 1687 (w), 1614 (w), 1583 (m), 1481 (m), 1432 (m), 1365 (m), 1355 (m), 1311 (m), 1234 (m), 1182 (m), 1160 (m), 1105 (s), 1072 (m), 1025 (w), 995 (m), 983 (m), 933 (w), 850 (w), 752 (m), 719 (s), 686 (s), 613 (m). **Raman** (ir, 1 mW, 25 °C, 20 s, 8 Acc., cm<sup>-1</sup>): 3067 (1), 2111 (1), 1585 (3), 1574 (1), 1482 (1), 1438 (1), 1370 (4), 139 (1), 1314 (1), 1276 (1), 1188 (1), 1166 (1), 1110 (1), 1098 (4), 1074 (1), 1026 (5), 1000 (10), 986 (1), 966 (1), 937 (1), 850 (1), 762 (1), 753 (1), 724 (1), 679 (4), 615 (2), 353 (1), 526 (1), 447 (1), 400 (1), 395 (1), 310 (1), 286 (2), 271 (2), 253 (5), 198 (5), 159 (6).

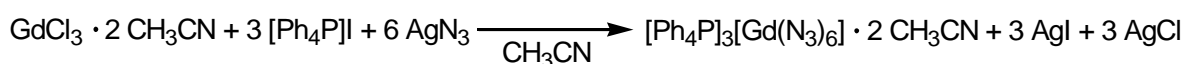
### 5.3.10 Tetrakis(tetraphenylphosphonium)-tetraazidodichlorogadolinat-dichloroargentat



Zu einer champagnerfarbenen Lösung von Gadolinium(III)-chlorid-Diacetonitriladdukt (0.086 g, 0.25 mmol) und Tetraphenylphosphoniumiodid (0.354 g, 0.76 mmol) in 10 ml Acetonitril werden 0.116 g Silberazid (0.77 mmol) gegeben. Der sofort ausfallende, hellgelbe Feststoff wird nach zweistündigem Rühren abfiltriert (Fritte F4). Aus der klaren, hellgelben Lösung können farblose Kristalle gewonnen werden, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind und durch mehrmaliges Waschen mit Acetonitril von der gelben Lösung befreit werden können.

**MP:** 223.97 °C. **EA** in % gef. (ber.): C 57.65 (59.77), H 4.09 (4.18), N 7.52 (7.54). **IR** (ATR, 25 °C, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): 3430 (w), 3413 (w), 3386 (w), 3164 (w), 3089 (w), 3056 (w), 3020 (w), 2686 (w), 2580 (w), 2098 (w), 2088 (w), 2067 (m), 2051 (s), 1915 (w), 1830 (w), 1783 (w), 1685 (w), 1614 (w), 1583 (w), 1481 (m), 1432 (m), 1369 (m), 1349 (m), 1338 (w), 1315 (m), 1232 (w), 1184 (w), 1157 (w), 1103 (s), 1072 (m), 1025 (w), 995 (m), 937 (w), 852 (w), 759 (m), 752 (m), 719 (s), 686 (s), 615 (m). **Raman** (blau, 0.48 mW, 25 °C, 20 s, 8 Acc., cm<sup>-1</sup>): 3172 (1), 3148 (1), 1591 (6), 1377 (3), 1359 (2), 1190 (2), 1165 (2), 1114 (2), 1102 (3), 1031 (4), 1006 (10), 729 (1), 684 (2), 621 (2), 290 (1), 258 (3), 209 (1), 170 (1).

### 5.3.11 Tris(tetraphenylphosphonium)-hexaazidogadolinat-Lösungsmitteladdukte



0.086 g Gadolinium(III)-chlorid-Diacetonitriladdukt (0.25 mmol) und 0.351 g Tetraphenylphosphoniumiodid (0.75 mmol) werden in 10 ml Acetonitril in der Wärme gelöst. Bei der Zugabe von Silberazid (0.229 g, 1.53 mmol) entsteht sofort hellgelber Niederschlag, welcher nach einstündigem Rühren durch Filtration (F4-Fritte) abgetrennt wird. Aus der klaren, blassgelben Lösung erhält man einen farblosen, kristallinen Feststoff. Dieser muss aus 3 ml Acetonitril umkristallisiert werden, um feinen, grauen Niederschlag abzutrennen. Die dabei gewonnenen Einkristalle können röntgenografisch untersucht werden. Außerhalb des Kolbens tritt recht schnell eine Trübung der Kristalle ein, welche auf den Verlust von Lösungsmittel zurückgeführt wird. Nach zweimaligem Waschen mit Acetonitril wird die Substanz im Hochvakuum getrocknet, wobei das Lösungsmittel nur unvollständig entfernt werden kann.

**MP:** 215.69 °C. **EA** in % gef. (ber.): C 58.81 (60.58), H 4.65 (4.24), N 17.54 (17.66). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 K, 500.13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 8.03 (s, 20 H; *Aryl*, Δv<sub>1/2</sub> = 339 Hz). **<sup>13</sup>C-NMR** (300 K, 125.8 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 135.79 (s, *para*), 134.97 (s, *ortho*), 130.89 (s, *meta*), 118.10 (d, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C - <sup>31</sup>P) = 87 Hz, PC). **<sup>31</sup>P-NMR** (300 K, 202.5 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 22.34 (s). **<sup>14</sup>N-NMR** (300 K, 36.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = -134 (CH<sub>3</sub>CN, Δv<sub>1/2</sub> = 300 Hz), -240 (N<sub>α/γ</sub>, Δv<sub>1/2</sub> = 700 Hz). **IR** (ATR, 25 °C, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): 3469 (w), 3394 (w), 3257 (w), 3166 (w), 3143 (w), 3079 (w), 3058 (w), 3020 (w), 2993 (w), 2931 (w), 2690 (w), 2109 (w), 2053 (s), 1585 (m), 1483 (m), 1434 (m), 1355 (m), 1315 (m), 1222 (w), 1186 (w), 1105 (s), 1025 (w),

995 (m), 933 (w), 850 (w), 754 (m), 719 (s), 686 (s), 615 (m). **Raman** (blau, 0.36 mW, 25 °C, 40 s, 12 Acc., cm<sup>-1</sup>): 3168 (1), 3143 (1), 3061 (10), 3025 (1), 3010 (1), 2992 (1), 2931 (2), 2247 (1), 2108 (1), 1585 (8), 1481 (1), 1438 (1), 1364 (6), 1274 (1), 1223 (1), 1187 (1), 1164 (1), 1095 (4), 1076 (1), 1025 (6), 999 (10), 935 (1), 852 (1), 748 (1), 723 (1), 676 (2), 613 (2), 523 (1), 453 (1), 394 (1), 376 (1), 282 (1), 253 (2), 196 (1), 153 (2).

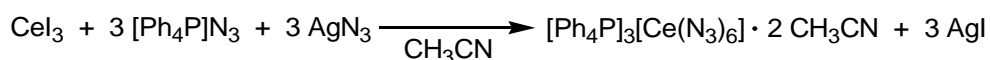
Um Kristalle zu züchten, wurden auch andere Lösungsmittel ausprobiert. Aus DMSO kann kein Feststoff isoliert werden.



Aus Aceton konnte das Tetrakis(tetraphenylphosphonium)-hexaazidogadolinat-azid-Aceton-Diacetonalkohol-Addukt isoliert werden.

**IR** (ATR, 25 °C, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): 3473 (w), 3398 (w), 3303 (w), 3273 (w), 3062 (w), 3022 (w), 2968 (w), 2923 (w), 2686 (w), 2580 (w), 2293 (w), 2057 (m), 2005 (m), 1828 (w), 1785 (w), 1753 (w), 1708 (m), 1689 (m), 1614 (w), 1585 (m), 1575 (w), 1483 (m), 1434 (m), 1514 (m), 1357 (m), 1311 (m), 1236 (m), 1220 (m), 1186 (m), 1160 (m), 1105 (s), 1058 (m), 1024 (m), 997 (m), 983 (m), 946 (m), 902 (w), 854 (w), 808 (w), 754 (m), 719 (s), 686 (s), 615 (m).

### 5.3.12 Tris(tetraphenylphosphonium)-hexaazidocerat-Diacetonitriladdukt

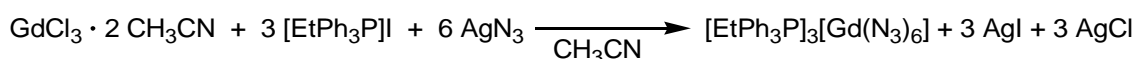


0.130 g Cer(III)-iodid (0.25 mmol) und 0.286 g Tetraphenylphosphoniumazid (0.75 mmol) werden in 7 ml Acetonitril suspendiert. Bei der Zugabe von Silberazid (0.113 g, 0.75 mmol) ist ein Zusammenballen des Niederschlages zu beobachten. Nach 45-minütigem Rühren wird die nun dunkelbraune, fast schwarze Lösung abfiltriert (F4-Fritte). Die aus der klaren Lösung gewonnenen, farblosen Kristalle eignen sich für die Einkristallröntgenstrukturanalyse und

werden zur Reinigung mehrmals mit Acetonitril gewaschen. Beim Trocknen im Hochvakuum ist ein nicht stöchiometrischer Verlust des Lösungsmittels zu beobachten.

**MP:** 228.96 °C. **EA** in % gef. (ber.): C 55.80 (56.15), H 4.43 (4.71), N 19.30 (19.64). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 K, 500.13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 7.9 (m, 4 H, *para*), 7.81 (m, 8 H, *meta*), 7.75 (m, 8 H, *ortho*), 2.04 (s, CH<sub>3</sub>CN). **<sup>13</sup>C-NMR** (300 K, 125.8 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 135.39 (d, <sup>4</sup>J(<sup>13</sup>C - <sup>31</sup>P) = 2.75 Hz, *para*), 134.58 (d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C - <sup>31</sup>P) = 10.08 Hz, *ortho*), 130.50 (d, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C - <sup>31</sup>P) = 12.83 Hz, *meta*), 117.73 (d, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C - <sup>31</sup>P) = 88.89 Hz, PC). **<sup>31</sup>P-NMR** (300 K; 202.5 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 22.29 (s, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C - <sup>31</sup>P) = 88.89 Hz). **<sup>14</sup>N-NMR** (300 K, 36.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = -126 (N<sub>β</sub>; Δv<sub>1/2</sub> = 101 Hz); -228 (N<sub>α/γ</sub>; Δv<sub>1/2</sub> = 434 Hz). **IR** (ATR, 25 °C, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): 3529 (w), 3452 (w), 3374 (w), 3162 (w), 3079 (w), 3056 (w), 3022 (w), 2993 (w), 2931 (w), 2692 (w), 2584 (w), 2246 (w), 2100 (w), 2040 (s), 1826 (w), 1783 (w), 1585 (m), 483 (m), 1434 (s), 1349 (m), 1317 (m), 1226 (w), 1186 (m), 1162 (w), 1105 (s), 1025 (m), 995 (m), 939 (w), 848 (w), 754 (m), 719 (s), 686 (s), 615 (m). **Raman** (blau, 2 mW, 25 °C, 15 s, 10 Acc., cm<sup>-1</sup>): 3170 (1), 3146 (1), 3063 (10), 3012 (1), 2938 (1), (2249 (1), 2152 (2), 2097 (1), 1586 (6), 1484 (1), 1442 (1), 1362 (4), 1186 (1), 1168 (1), 1098 (5), 1028 (5), 1001 (10), 726 (1), 679 (3), 614 (2), 548 (1), 382 (1), 287 (1), 259 (2), 248 (2), 197 (2), 156 (2).

### 5.3.13 Tris(ethyltriphenylphosphonium)-hexaazidogadolinat

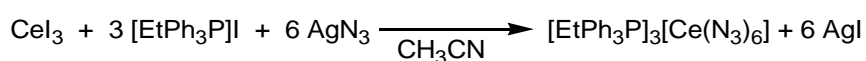


Zu 10 ml einer gerührten Lösung von 0.086 g (0.25 mmol) Gadolinium(III)-chlorid-Diacetonitriladdukt in Acetonitril werden 0.318 g (0.76 mmol) Ethyltriphenylphosphoniumiodid gegeben. Bei der Zugabe von Silberazid (0.225 g, 1.50 mmol) bildet sich sofort ein hellgelber Niederschlag. Nach eineinhalbstündigem Rühren wird der Niederschlag durch Filtration (Fritte F4) abgetrennt. Aus der klaren Lösung lassen sich farblose, nadelförmige Kristalle gewinnen, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Es kann in der Reaktion auch Gadolinium(III)-iodid (0.134 g, 0.25 mmol) werden. Die Durchführung ist analog der mit dem Gadolinium(III)-chlorid.

**MP:** 228.96 °C. **EA** in % gef. (ber.): C 55.80 (56.15), H 4.43 (4.71), N 19.30 (19.64). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 K, 500.13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 7.86 (s; 15 H; *Aryl*, Δv<sub>1/2</sub> = 341 Hz), 3.67 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, Δv<sub>1/2</sub> = 302 Hz), 1.26 (s; 3 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, Δv<sub>1/2</sub> = 322 Hz). **<sup>13</sup>C-NMR** (300 K, 125.8 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 135.36 (s, *para*), 134.03 (s, *ortho*), 130.70 (s, *meta*), 118.75 (d; <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C - <sup>31</sup>P) = 84 Hz, PC), 14.80 (s, CH<sub>2</sub>), 6.68 (s, CH<sub>3</sub>). **<sup>31</sup>P-NMR** (300 K, 202.5 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 26.3 (s), **<sup>14</sup>N-NMR** (300 K, 36.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = -243 (N<sub>ω</sub>; Δv<sub>1/2</sub> = 634 Hz). **IR** (ATR, 25 °C, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): 3463 (w), 3386 (w), 3081 (w), 3062 (w), 3050 (w), 2993 (w), 2981 (w), 2935 (w), 2900 (w), 2877 (w), 2109 (w), 2051 (s), 1826 (w), 1778 (w), 1585 (m), 1571 (w), 1483 (m), 1452 (w), 1434 (m), 1402 (m), 1369 (w), 1351 (m), 1315 (m), 1278 (w), 1240 (w), 1186 (w), 1159 (m), 1110 (s), 1072 (m), 1037 (m), 1012 (m), 997 (m), 979 (m), 927 (w), 846 (w), 746 (s), 736 (s), 721 (s), 690 (s), 665 (m), 617 (m), 528 (m). **Raman** (blau, 3 mW, 25 °C, 20 s, 6 Acc., cm<sup>-1</sup>): 3054 (3), 1573 (10), 1349 (5), 1092 (5), 1016 (5), 986 (9), 653 (3), 604 (2).

### 5.3.14 Tris(ethyltriphenylphosphonium)-hexaazidocerat



0.130 g Cer(III)-iodid (0.25 mmol) und 0.313 g Ethyltriphenylphosphoniumiodid (0.75mmol) werden in separaten Kolben in je 4 ml Acetonitril gelöst, mit je 0.114 g Silberazid (0.76 mmol) versetzt und für 5 Minuten gerührt. Anschließend wird die Suspension des Phosphonium-Salzes inklusive des gebildeten Niederschlages in den Kolben mit dem Cer(III)-iodid überführt und mit insgesamt 2 ml nachgespült. Nach dreißigminütigem Rühren wird die dunkelbraune, fast schwarze Lösung durch Filtration (F4-Fritte) vom gelben Niederschlag getrennt und eingeeengt. Die sich bildenden, farblosen Kristalle eignen sich für die Einkristallröntgenstrukturanalyse. Die Kristalle werden mit geringen Mengen Acetonitril gewaschen, um die amorphen, dunkelbraunen Verunreinigungen abzutrennen, bei denen es sich wahrscheinlich um ein Zersetzungsprodukt handelt, da es bei längerem Stehen in Lösung nachgebildet wird.

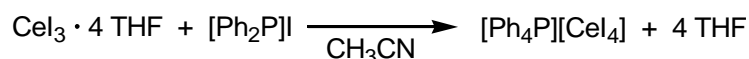
**MP:** 213.29 °C. **EA** in % gef. (ber.): C 54.72 (56.91), H 5.00 (4.78), N 19.46 (19.91). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 K, 500.13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 7.73 - 7.90 (m, 15 H, *Aryl*), 3.61 (d<sub>quartett</sub>, 2 H, J(<sup>1</sup>H - <sup>1</sup>H) = 7.4 Hz, J(<sup>1</sup>H - <sup>31</sup>P) = 13.6 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.22 (d<sub>triplett</sub>, 3 H, J(<sup>1</sup>H - <sup>1</sup>H) = 7.4 Hz,

$J(^1\text{H} - ^{31}\text{P}) = 20.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (300 K, 125.8 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 134.91$  (d,  $^4J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 2.8 \text{ Hz}$ , *para*), 133.52 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 10.1 \text{ Hz}$ , *ortho*), 130.28 (d,  $^3J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 12.8 \text{ Hz}$ , *meta*), 118.33 (d,  $^1J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 85.2 \text{ Hz}$ , PC), 14.41 (d,  $^1J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 51.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 6.27 (d,  $^2J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 5.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  (300 K, 202.5 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 26.01$  (s,  $^1J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}) = 85.2 \text{ Hz}$ ).  $^{14}\text{N-NMR}$  (300 K, 36.1 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = -126$  ( $\text{N}_\beta$ ,  $\Delta\nu_{1/2} = 100 \text{ Hz}$ ), -232 ( $\text{N}_{\omega\gamma}$ ,  $\Delta\nu_{1/2} = 394 \text{ Hz}$ ). **IR** (ATR, 25 °C, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3446 (w), 3374 (w), 3081 (w), 3064 (w), 3052 (w), 2993 (w), 2983 (w), 2935 (w), 2902 (w), 2877 (w), 2647 (w), 2102 (w), 2144 (s), 1824 (w), 1778 (w), 1585 (m), 1577 (w), 1483 (m), 1450 (w), 1434 (m), 1402 (m), 1348 (m), 1315 (m), 1224 (w), 1186 (w), 1159 (m), 1110 (s), 1072 (m), 1037 (m), 1027 (m), 1012 (w), 997 (m), 977 (w), 929 (w), 848 (w), 746 (m), 736 (s), 721 (s), 690 (s), 665 (m), 617 (m), 528 (s). **Raman** (rot, 6 mW, 25 °C, 30 s, 12 Acc.,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3165 (1), 3138 (1), 3062 (2), 3050 (2), 3003 (1), 2979 (1), 2932 (1), 2899 (1), 2873 (1), 2245 (1), 2148 (1), 2140 (1), 2095 (1), 2037 (1), 1580 (3), 1569 (1), 1479 (1), 1446 (1), 1433 (1), 1399 (1), 1379 (1), 1351 (2), 1312 (1), 1185 (1), 1158 (1), 1098 (2), 1069 (1), 1022 (3), 994 (6), 922 (1), 848 (1), 764 (1), 733 (1), 716 (1), 704 (1), 686 (1), 660 (2), 317 (1), 610 (1), 524 (1), 481 (1), 460 (1), 449 (1), 429 (1), 389 (1), 373 (1), 303 (1), 293 (1), 275 (1), 247 (2), 211 (1), 195 (1), 81 (10).

## 5.4 Weitere Experimente

Alle in diesem Kapitel angegebenen Reaktionsgleichungen stellen die gewünschte Reaktion und die damit verbundenen verwendeten Stöchiometrien und erwarteten Produkte dar. Sie spiegeln nicht den tatsächlichen Verlauf der Reaktion wieder.

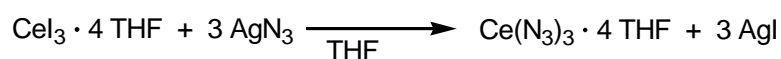
### 5.4.1 Reaktion des Cer(III)-iodid-Tetra(THF)adduktes mit Tetraphenylphosphoniumiodid



Das Cer(III)-iodid-Tetra(THF)addukt (0.203 g, 0.25 mmol) und Tetraphenylphosphoniumiodid (0.117 g, 0.25 mmol) bilden in der Wärme in 3 ml Acetonitril eine klare,

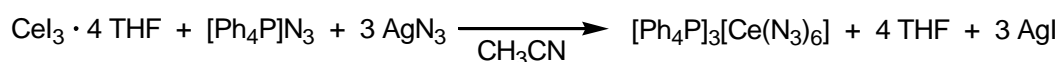
bernsteinfarbene Lösung. Nach einstündigem Rühren in der Wärme (50 °C) bilden sich beim Abkühlen ein amorpher, schwarzer Niederschlag und ein farbloser, kristalliner Feststoff, welcher sich in der Wärme löst. Die Reaktionslösung wird heiß filtriert (F4-Fritte), wobei der schwarze Niederschlag zurück bleibt. Aus der klaren Lösung können farblose und orange-rote Kristalle gewonnen werden, welche sich für die Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen. Es handelt sich um das Tetraphenylphosphoniumiodid ([Ph<sub>4</sub>P]I, farblos) und das Tetraphenylphosphoniumtriiodid ([Ph<sub>4</sub>P]I<sub>3</sub>, orange-rot). Es können keine anderen Verbindungen isoliert werden.

#### 5.4.2 Reaktion des Cer(III)-iodid-Tetra(THF)adduktes mit Silberazid



Bei der Zugabe von Silberazid (0.120 g, 0.80 mmol) zu 5 ml einer gelben Suspension von Cer(III)-iodid-Tetra(THF)addukt in THF bildet sich ein hellbeiger Niederschlag. Nach einstündigem Rühren ist die flüssige Phase fast farblos, während der Niederschlag einen braunen Farbton aufweist und mit schwarzen Flocken einer amorphen Substanz durchsetzt ist. Nach der Filtration (F4-Fritte) erhält man eine klare hellgelbe Lösung, welche beim Abkondensieren des Lösungsmittels im Vakuum einen dunklen Film an der Kolbenwand bildet. Auch mehrmalige Suspension des braunen Niederschlages mit THF und anschließendes Einengen des Überstandes führt zu diesem Ergebnis. An Licht wird der Niederschlag langsam grau und verbrennt unter Bildung von gelbem Rauch.

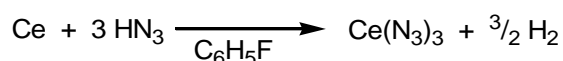
#### 5.4.3 Reaktion des Cer(III)-iodid-Tetra(THF)adduktes mit Tetraphenylphosphoniumazid und Silberazid



Bei der Zugabe von 0.114 g Silberazid (0.76 mmol) zu 7 ml einer gelben Suspension, bestehend aus Cer(III)-iodid-Tetra(THF)addukt (0.202 g, 0.25 mmol) und Tetraphenylphosphoniumazid (0.286 g, 0.75 mmol) in Acetonitril, ist das Entstehen großer

Mengen eines farblosen Niederschlages zu beobachten. Nach der Zugabe von weiteren 3 ml Acetonitril, um die Rührbarkeit der Suspension zu gewährleisten, wird für eine Stunde gerührt. Der mittlerweile graue Niederschlag wird durch Filtration (F4-Fritte) abgetrennt. Beim Einengen des gelblich braunen Filtrates im Hochvakuum erhält man zunächst ein dunkles Öl, in dem farblose Kristalle wachsen, welche sich nicht für eine Einkristallstrukturanalyse eignen. Bei dem Versuch, den Feststoff im Vakuum zu trocknen, bildet sich ein gelber Schaum. Dieser fällt bei der Zugabe von 4 ml absolutem Aceton zu einem klebrigen, roten Feststoff zusammen, der im Ultraschallbad fein dispergiert wird. Nach Zugabe von weiteren 11 ml Aceton wird die Suspension heiß filtriert und damit der rote Feststoff abgetrennt. Man erhält eine dunkelgelbe Lösung, in welcher beim Einengen im Vakuum zunächst ein gelber, flockiger Feststoff und später farblose Kristalle entstehen. Beim Zusammenballen des gelben Niederschlages wird die kristalline Substanz eingeschlossen, was eine Isolierung unmöglich macht. Deswegen wird nach dem Trocknen alles erneut in 2 ml Acetonitril gelöst und filtriert. Aus dieser Lösung können farblose Kristalle gewonnen werden, die mittels Zellbestimmung als Tetraphenylphosphoniumazid identifiziert werden können.

#### 5.4.4 Umsetzung von Cermetall mit $\text{HN}_3$

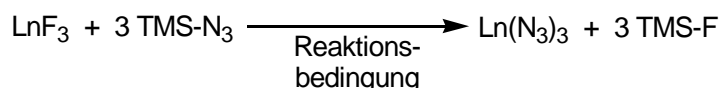


Die Darstellung der  $\text{HN}_3$  erfolgte aus Stearinsäure und Natriumazid.<sup>[1,29]</sup>

0.194 g Natriumazid (3 mmol) und 0.578 g Stearinsäure (2 mmol), werden in einen Kolben eingewogen und über ein Krümmrohr mit einem Kolben verbunden, in welchem sich 0.047 g frisch von einem Block ab geraspelt Cermetall (0.33 mmol) suspendiert in 1.5 ml Fluorbenzol befinden. Nach dreimaligem entgasen, wird im Hochvakuum der Kolben mit dem Stearinsäure-Natriumazid-Gemisch im Ölbad auf 70 °C erhitzt, bis die Stearinsäure geschmolzen ist. Anschließend wird langsam bis 130 °C erhitzt. Die entstehende gasförmige  $\text{HN}_3$  wird im anderen Kolben, welcher die ganze Zeit mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird, auf das gefrorene Lösungsmittel aufkondensiert. Sobald sich ein fester Schaum gebildet hat, ist die Reaktion beendet und das Fluorbenzol wird im Vakuum aufgetaut, wobei die  $\text{HN}_3$  in Lösung geht.

Beim Begasen der Kolben ist eine starke Gasentwicklung zu beobachten. Während des 20-stündigen Rührens bei Raumtemperatur sind keine Veränderungen zu beobachten. Auch die Zugabe eines kleinen Tropfens Quecksilber hat keine Reaktion zur Folge. Nach weiterem Rühren für 48 h wird der Ansatz entsorgt.

#### 5.4.5 Umsetzung von Seltenerdfluoriden mit $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$



##### *Versuch 1)*

Ln = Pr; Reaktionsbedingung: in Acetonitril, 80 °C, 16 h.

0.050 g leicht grünes Praseodymfluorid (0.25 mmol) werden in 3 ml Acetonitril suspendiert und mit 0.380 g  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  (3.30 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur für eine Stunde gerührt. Zu beobachten ist eine leichte Gelbfärbung des Lösungsmittels. Nach dreimaligem Entgasen wird die Reaktionslösung im Ölbad auf 80 °C erhitzt und über Nacht (16 h) bei dieser Temperatur gerührt. Der nun braune Überstand wird abfiltriert und bis zur Trockene eingengt, ohne dass ein Feststoff zurück bleibt. Eine IR-spektroskopische Untersuchung zeigt, dass es sich bei dem abfiltrierten leicht grünen Pulver um den Ausgangsstoff handelt.

##### *Versuch 2)*

Ln = Pr; Reaktionsbedingung: in DMSO, 120 °C, 18 h.

0.04 g Praseodymfluorid (0.20 mmol) werden in 3 ml DMSO suspendiert und mit 0.340 g  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  (2.95 mmol) versetzt. Nach dreimaligem Entgasen wird die Suspension im Ölbad auf 120 °C erhitzt und für 18 h gerührt. Nach dem Abkühlen erkennt man einen hellgrünen Feststoff ( $\text{PrF}_3$ ), eine braune Phase (DMSO) und eine farblose Phase. Letztere besteht laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie aus  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  und einigen Zersetzungsprodukten (z. B. dem Siloxan).

##### *Versuch 3)*

Ln = Pr; Reaktionsbedingungen: in Acetonitril, 120 °C, 13 h, Eigendruck in Ampulle.

0.098 g Praseodymfluorid (0.5 mmol) werden mit 2 ml Acetonitril gewaschen, anschließend in 6 ml Acetonitril suspendiert und mit 0.76 g  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  (6.60 mmol) versetzt. Nach dreimaligem Entgasen wird die Quarzampulle im Hochvakuum abgeschmolzen und die Reaktionslösung im Ölbad auf 120 °C erhitzt. Während der folgenden 13 h ist kein richtiges

Sieden zu beobachten. Nur thermische Konvektion durchmischt die Suspension. Während dieser Zeit bilden sich an der Ampullenwand kleine, farblose Kristalle, welche nach dem Öffnen der Ampulle mittels Zellbestimmung am Röntgengerät als Ammoniumazid identifiziert werden können. Nach dem Abtrennen des braunen, amorphen Feststoffes kann aus dem Überstand eine farblose, kristalline Substanz gewonnen werden, bei der es sich laut Einkristallröntgenstrukturanalytik um das 5-Methyl-1-*H*-Tetrazol handelt. Sowohl das Ammoniumazid als auch das Tetrazol bilden sich, wenn Wasser (vermutlich beim Abschmelzen) in das Reaktionsgefäß gelangt ist.

#### *Versuch 4)*

Ln = La; Reaktionsbedingung: in Acetonitril, RT, 2 h.

0.052 g Lanthanfluorid (0.27 mmol) werden in 3 ml Acetonitril gelöst. Bei der Zugabe von 0.370 g Me<sub>3</sub>Si-N<sub>3</sub> (3.21 mmol) ist sofort eine Trübung der zuvor klaren Lösung zu beobachten. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird die Suspension zentrifugiert und der Überstand abgenommen und eingengt. Sowohl bei dem abzentrifugierten Niederschlag, als auch bei den aus dem Überstand gewachsenen Mikrokristallen, handelt es sich um den Ausgangsstoff, wie ein Vergleich der IR-Spektren zeigt.

#### *Versuch 5)*

Ln = Gd; Reaktionsbedingungen: in Acetonitril, 120 °C, 13 h, Eigendruck in Ampulle.

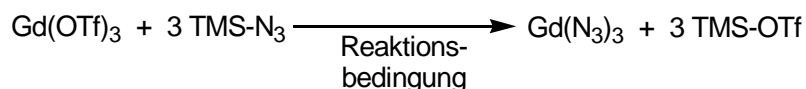
0.06 g Gadoliniumfluorid (0.28 mmol) werden in 2 ml Acetonitril suspendiert und mit 0.497 g Me<sub>3</sub>Si-N<sub>3</sub> (4.31 mmol) versetzt. Nach dreimaligem Entgasen wird die Ampulle im Hochvakuum abgeschmolzen und im Ölbad auf 120 °C erhitzt. Nach 13 h ist die flüssige Phase gelblich und in der Ampulle befinden sich ein farbloser Niederschlag (GdF<sub>3</sub>), sowie farblose Kristalle aus Ammoniumazid.

#### *Versuch 6)*

Ln = Gd; Reaktionsbedingungen: in DMSO, RT, 41 d.

0.054 g Gadoliniumfluorid (0.25 mmol) werden in 3 ml DMSO suspendiert. Nach Zugabe von 0.330 g Me<sub>3</sub>Si-N<sub>3</sub> (2.86 mmol) wird die Suspension für 41 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach 5 Tagen ist eine zweite, farblose, ölige Phase im Kolben zu beobachten. <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren zeigen, dass kein Me<sub>3</sub>Si-F gebildet wurde und ein IR des farblosen Feststoffes bestätigt, dass keine Umsetzung stattgefunden hat.

#### 5.4.6 Umsetzung von Gadolinium(III)-triflat mit Me<sub>3</sub>Si-N<sub>3</sub>



##### *Versuch 1)*

Reaktionsbedingungen: in Fluorbenzol, 24 h bei 80 °C, 3 d bei 90 °C.

0.151 g Gadoliniumtriflat (0.25 mmol) werden in 2 ml Fluorbenzol gelöst. Es entsteht eine trübe, gelbliche Lösung. Nach Zugabe von 0.280 g Me<sub>3</sub>Si-N<sub>3</sub> (2.43 mmol) wird die Lösung dreimal entgast und im Ölbad auf 80 °C erwärmt. Nach einem Tag sind immer noch gelbe Flocken in der Lösung zu finden. Bei 90 °C siedet das Reaktionsgemisch deutlich und nach etwa einem Tag sieht man gallertartige, farblose Ablagerungen an der Wand des Reaktionsgefäßes. Nach zwei weiteren Tagen bei 90 °C wird die Lösung mittels <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie untersucht, wobei kein Me<sub>3</sub>Si-OTf zu sehen ist.

##### *Versuch 2)*

Reaktionsbedingungen: in Acetonitril, 90 °C, 23 h.

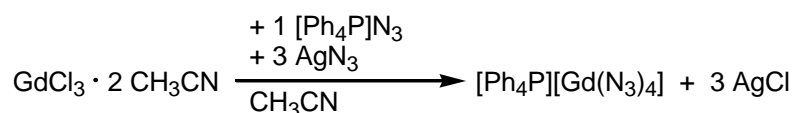
Der in *Versuch 1* erhaltene Feststoff (Gd(OTf)<sub>3</sub>) wird im Hochvakuum für 4 h getrocknet und anschließend mit 3 ml Acetonitril und 0.296 g Me<sub>3</sub>Si-N<sub>3</sub> (2.57 mmol) versetzt. Nach dreimaligem Entgasen wird die Suspension im Ölbad auf 90 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur ist alles gelöst. Nach 23-stündigem Sieden bilden sich beim Abkühlen der Lösung farblose, nadelförmige Kristalle, bei denen es sich um das Gd(OTf)<sub>3</sub> · 3 CH<sub>3</sub>CN handelt. Aus dem Überstand konnte zudem noch das 5-Methyl-1-*H*-Tetrazol gewonnen werden.

##### *Versuch 3)*

Reaktionsbedingungen: in Me<sub>3</sub>Si-N<sub>3</sub>, 120 °C, 18 h.

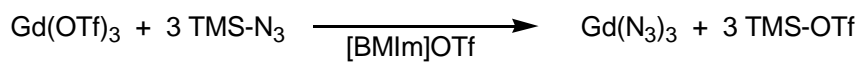
0.150 g Gadolinium(III)-triflat (0.25 mmol) und 2.065 g Me<sub>3</sub>Si-N<sub>3</sub> (17.92 mmol, 2 ml) werden nach viermaligem Entgasen im Hochvakuum in einer Ampulle eingeschmolzen. Nach dem Sieden im Ölbad bei 120 °C für 18 Stunden entstehen beim Abkühlen winzige Kristalle, welche nicht röntgenografisch untersucht werden können, da sie bei der Auswahl unter dem Mikroskop trüb werden. Wahrscheinlich handelt es sich um das Me<sub>3</sub>Si-N<sub>3</sub>-Addukt des Triflates, welches sehr schnell das Lösungsmittel verliert, wodurch sich die Kristalle zersetzen.

#### 5.4.7 Versuch der Darstellung des Tetraphenylphosphonium-tetraazidogadolinats



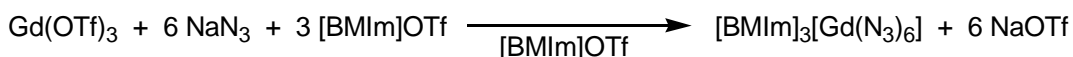
0.085 g Gadolinium(III)-chlorid-Diacetonitriladdukt (0.25 mmol) und 0.095 g Tetraphenylphosphoniumazid (0.25 mmol) bilden in 10 ml Acetonitril eine kolloidal trübe, leicht gelbe Lösung. Bei der Zugabe von 0.112 g Silberazid (0.75 mmol) ist die Bildung eines beigefarbenen Niederschlages zu beobachten, welcher nach 40-minütigem Rühren bei Raumtemperatur durch Filtration abgetrennt wird. Aus dem champagnerfarbenen Überstand können farblose Kristalle gewonnen werden, bei denen es sich laut Zellbestimmung am Röntgengerät um das  $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Gd}(\text{N}_3)_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$  handelt.

#### 5.4.8 Umsetzung von Gadolinium(III)-triflat mit $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$ in $[\text{BMIm}]\text{OTf}$



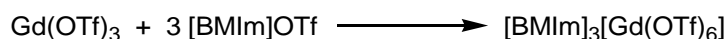
Nach der Zugabe von 2 ml  $[\text{BMIm}]\text{OTf}$  zu 0.151 g Gadolinium(III)-triflat (0.25 mmol) erhält man eine gelbe Lösung, in welcher farblose Kristallnadeln suspendiert sind. Zugegebenes  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  (0.368 g, 3.19 mmol) schwimmt als farblose Phase auf der ionischen Flüssigkeit. Eine Durchmischung beider Phasen durch Rühren ist aufgrund der großen Viskosität des  $[\text{BMIm}]\text{OTf}$  schwierig. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur ist die farblose Phase in Form feiner Tröpfchen in der ionischen Flüssigkeit verteilt, während sich der Feststoff vollständig gelöst hat. Alle flüchtigen Bestandteile werden über ein Krümmrohr im Hochvakuum bei 50 °C abkondensiert. Ein  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der abkondensierten Flüssigkeit zeigt keine Fluorresonanzen. Es hat folglich keine Umsetzung zum  $\text{Me}_3\text{Si-OTf}$  stattgefunden.

#### 5.4.9 Umsetzung von Gadolinium(III)-triflat mit Natriumazid in [BMIm]OTf



Nach 16-stündigem Rühren einer Suspension von 0.151 g Gadolinium(III)-triflat (0.25 mmol) in 2 ml [BMIm]OTf erhält man eine klare, gelbe Lösung. Zugegebenes Natriumazid (0.099 g, 1.52 mmol) schwimmt zunächst auf und wird durch 16 h Rühren in der ionischen Flüssigkeit fein dispergiert. Auch längeres Stehen führt nicht zu einem Absetzen des Feststoffes. Das Zentrifugieren der Suspension ist möglich, dauert aufgrund der hohen Viskosität jedoch sehr lange. Durch die Zugabe von 2 ml Acetonitril und fünfminütiges Rühren erhält man eine gut fließfähige, hellgelbe Suspension. Durch Zentrifugieren und Abdekantieren lassen sich der weiße Feststoff und die flüssige Phase trennen. Bei dem Feststoff handelt es sich um Natriumazid, wie Raman-Spektren belegen. Beim Einengen der Lösung im Hochvakuum bilden sich zunächst farblose Kristalle, welche nicht für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. Nach der vollständigen Entfernung des Acetonitrils geht der Feststoff wieder in Lösung und es ist nicht möglich erneut Kristalle zu erhalten.

#### 5.4.10 Umsetzung von Gadolinium(III)-triflat mit [BMIm]OTf



Bei der Zugabe von 0.222 g [BMIm]OTf (0.77 mmol, 0.17 ml) zu 0.151 g Gadolinium(III)-triflat (0.25 mmol) bei 30 °C ist neben der Entstehung einer weißen Suspension die Bildung farbloser Kristallnadeln zu beobachten. Diese sind nicht für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet, da ihr Beugungsbild dem eines Pulvers gleicht. Um die Substanz besser zu Kristallisieren soll alles im Vakuum in der Wärme gelöst werden. Beim Evakuieren des Reaktionsgefäßes ist ein starkes und lang anhaltendes Ausgasen der ionischen Flüssigkeit zu beobachten. Nach dreimaligem Entgasen wird das Reaktionsgemisch im Ölbad auf 110 °C erwärmt, wobei der Feststoff nicht gelöst wird, während das Reaktionsgemisch immer gallertartiger wird. Nach dem Abkühlen werden 0.2 ml Acetonitril hinzugefügt, welches die Gallerte wieder löst. Gleichzeitig ist die Bildung vieler, winziger, farbloser Kristalle zu beobachten. Nach der Zugabe eines weiteren Milliliters Lösungsmittel erhält man in der Wärme eine klare, gelbe Lösung. Um Verunreinigungen abzutrennen wird

diese über eine F4-Fritte filtriert und im Anschluss etwas eingeeengt. Bei  $-40\text{ °C}$  im Tiefkühlschrank entstehen farblose Nadeln, welche mittels Tieftemperatur-einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden. Es handelt sich um das Gadolinium(III)-triflat-Triacetonitriladdukt. Nach der Entfernung des Acetonitrils im Hochvakuum wird das Reaktionsgemisch im Ölbad für eine Stunde auf  $150\text{ °C}$  erhitzt und anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei bildet sich eine farblose, amorphe Substanz, die mit bloßem Auge kristallin erscheint.

## 5.5 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

**Tabelle 6.** Strukturdaten für die Verbindungen **1**, **2**, **3** und **4**.

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Chem. Formel	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> Gd	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> Ce I <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> N <sub>9</sub> Ce I <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> F <sub>9</sub> Gd O <sub>9</sub> S <sub>3</sub>
M [g mol <sup>-1</sup> ]	345.71	809.24	890.3	727.62
Farbe	farblos	farblos	gelb	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	trigonal	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /n	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c	<i>R</i> -3	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	16.9422(9)	8.7038(3)	10.9647(7)	5.7063(5)
<i>b</i> [Å]	14.7283(8)	17.3978(6)	10.9647(7)	10.5283(9)
<i>c</i> [Å]	17.0756(10)	16.6325(5)	24.435(2)	19.2004(17)
$\alpha$ [°]	90	90	90	98.819(4)
$\beta$ [°]	109.276(3)	92.875(2)	90	93.587(5)
$\gamma$ [°]	90	90	120	91.478(5)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4022.0(4)	2515.44(14)	2544.1(4)	1136.91(17)
<i>Z</i>	16	4	3	2
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	2.284	2.137	1.743	2.125
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	7.329	5.506	4.091	3.311
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Gesammelte Reflexe	55409	49397	13815	55174
Unabhängige Reflexe	10475	10080	1788	11921
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5578	6625	1165	9662
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.1192	0.0583	0.0526	0.0529
<i>F</i> (000)	2544	1508	1245	698
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>R</i> [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ])	0.0496	0.0356	0.0298	0.0349
w <i>R</i> <sub>2</sub> ( $F^2$ )	0.0926	0.0651	0.0683	0.0631
GooF	0.989	1.014	1.044	1.058
Parameter	369	265	94	310

**Tabelle 7.** Strukturdaten für die Verbindung **6**, **7**, **8** und **9**.

	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
Chem. Formel	C <sub>96</sub> H <sub>80</sub> N <sub>24</sub> Ag Gd P <sub>4</sub>	C <sub>96</sub> H <sub>80</sub> N <sub>10.39</sub> Ag Cl <sub>4.54</sub> Gd P <sub>4</sub>	C <sub>108</sub> H <sub>104</sub> N <sub>21</sub> Gd O <sub>4</sub> P <sub>4</sub>	C <sub>76</sub> H <sub>66</sub> N <sub>20</sub> Gd P <sub>3</sub>
M [g mol <sup>-1</sup> ]	1958.84	1929.1	2041.25	1509.64
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	11.1041(3)	12.8035(5)	13.4073(16)	16.9830(6)
<i>b</i> [Å]	13.4236(4)	12.8692(5)	13.9139(18)	25.2098(8)
<i>c</i> [Å]	15.5805(5)	13.8327(5)	15.131(2)	27.1333(9)
$\alpha$ [°]	80.042(2)	103.283(2)	72.724(8)	96.146(2)
$\beta$ [°]	79.112(2)	100.797(2)	79.532(7)	92.345(2)
$\gamma$ [°]	89.061(2)	96.516(2)	70.391(6)	108.109(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2245.90(12)	2149.58(14)	2528.5(6)	10944.0(6)
<i>Z</i>	1	1	1	6
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.448	1.49	1.341	1.374
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.083	1.262	0.783	1.033
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Gesammelte Reflexe	56267	70051	89127	246338
Unabhängige Reflexe	12087	15394	17478	52709
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7923	10330	12664	26280
$R_{\text{int.}}$	0.074	0.0451	0.0473	0.089
<i>F</i> (000)	995	977	1055	4626
$R_1$ ( $R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$ )	0.0438	0.0402	0.0403	0.0512
w $R_2$ ( $F^2$ )	0.0909	0.0983	0.0809	0.1073
GooF	1.01	1.033	1.022	0.919
Parameter	572	545	737	2830

**Tabelle 8.** Strukturdaten für die Verbindungen **10a**, **10b**, **11** und **12**.

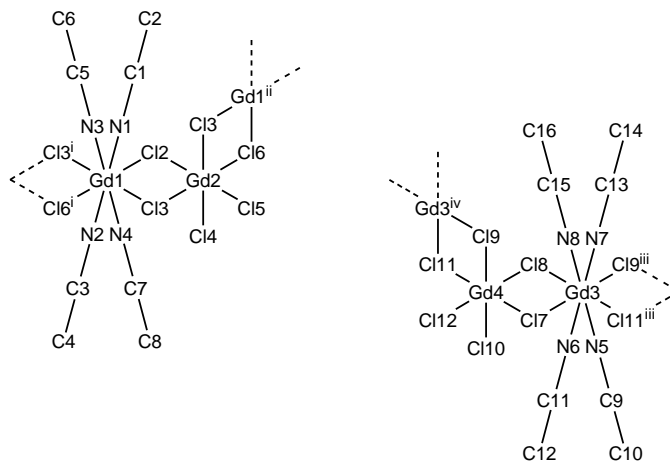
	<b>10a</b>	<b>10b</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
Chem. Formel	C <sub>76</sub> H <sub>66</sub> N <sub>20</sub> Ce P <sub>3</sub>	C <sub>76</sub> H <sub>66</sub> N <sub>20</sub> Ce P <sub>3</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>60</sub> N <sub>18</sub> Gd P <sub>3</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>60</sub> N <sub>18</sub> Ce P <sub>3</sub>
M [g mol <sup>-1</sup> ]	1492.51	1492.51	1283.42	1266.29
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	triklin	trigonal	trigonal
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>R</i> 3	<i>R</i> 3
<i>a</i> [Å]	16.9606(6)	13.3279(3)	21.4779(6)	21.5117(16)
<i>b</i> [Å]	25.2523(9)	16.6819(4)	21.4779(6)	21.5117(16)
<i>c</i> [Å]	27.2311(9)	32.5986(9)	11.1351(3)	11.1280(10)
$\alpha$ [°]	96.4390(10)	92.2190(10)	90	90
$\beta$ [°]	92.201(2)	97.3280(10)	90	90
$\gamma$ [°]	107.9100(10)	91.6910(10)	120	120
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	10994.9(7)	7178.9(3)	4448.4(3)	4459.6(8)
<i>Z</i>	6	4	3	3
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.352	1.381	1.437	1.415
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.744	0.76	1.255	0.902
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Gesammelte Reflexe	287786	159019	20532	11649
Unabhängige Reflexe	58191	34509	5204	3792
Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	27657	19897	4541	2788
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.0871	0.0863	0.0576	0.0814
<i>F</i> (000)	4590	3060	1965	1947
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> )])	0.0528	0.0517	0.0356	0.0549
w <i>R</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.1164	0.1176	0.0541	0.1008
GooF	0.907	1.024	0.937	0.982
Parameter	2836	1805	248	248

**Table 9.** Strukturdaten für die Verbindung **5**, sowie die Nebenprodukte [Ph<sub>4</sub>P]I<sub>3</sub> und 5-Methyl-1-*H*-tetrazol.

	<b>5</b>	<b>[Ph<sub>4</sub>P]I<sub>3</sub></b>	<b>Tetrazol</b>
Chem. Formel	C <sub>20</sub> H <sub>62</sub> N <sub>30</sub> Gd <sub>4</sub> O <sub>12</sub> S <sub>10</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> I <sub>3</sub> P	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub>
M [g mol <sup>-1</sup> ]	1864.59	720.07	84.09
Farbe	farblos	orange	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c	<i>P</i> 2/n	<i>C</i> c
<i>a</i> [Å]	16.9406(8)	10.2488(3)	4.5856(3)
<i>b</i> [Å]	14.9456(6)	7.5956(2)	12.7776(9)
<i>c</i> [Å]	24.7008(11)	15.3498(5)	7.2325(6)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	98.149(2)	92.976(2)	108.040(4)
$\gamma$ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	6190.8(5)	1193.31(6)	402.94(5)
<i>Z</i>	4	2	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	2.001	2.004	1.386
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	4.637	4.004	0.103
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gesammelte Reflexe	90643	24585	3936
Unabhängige Reflexe	18058	4857	1287
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	10571	3329	1119
$R_{\text{int.}}$	0.0774	0.0655	0.0401
<i>F</i> (000)	3616	676	176
$R_1$ ( $R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$ )	0.0512	0.0338	0.042
w $R_2$ ( $F^2$ )	0.1167	0.0734	0.1105
GooF	0.998	1.004	1.098
Parameter	777	128	60

## 5.6 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen

**Schema 7.** Nummerierungsschema von **1**.



**Tabelle 10.** Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von **1**.

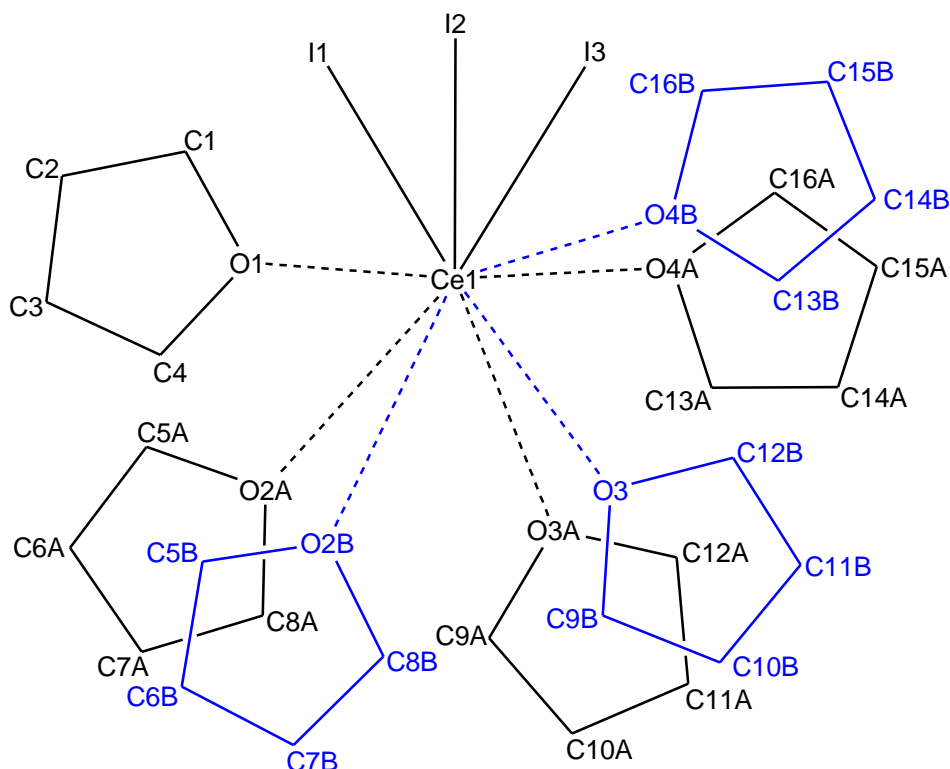
Gd1-N1	2.476(7)	Gd3-N5	2.475(7)	N1-C1	1.134(9)
Gd1-N2	2.470(8)	Gd3-N6	2.506(8)	C1-C2	1.46(1)
Gd1-N3	2.536(9)	Gd3-N7	2.529(8)	N2-C3	1.13(2)
Gd1-N4	2.521(8)	Gd3-N8	2.481(7)	C3-C4	1.45(2)
Gd1-Cl1	2.802(2)	Gd3-Cl7	2.778(2)	N3-C5	1.13(2)
Gd1-Cl2	2.745(2)	Gd3-Cl8	2.757(2)	C5-C6	1.46(2)
Gd1-Cl3 <sup>i</sup>	2.771(2)	Gd3-Cl9 <sup>iii</sup>	2.748(2)	N4-C7	1.12(2)
Gd1-Cl6 <sup>i</sup>	2.796(2)	Gd3-Cl11 <sup>iii</sup>	2.805(2)	C7-C8	1.45(2)
Cl3-Gd1 <sup>ii</sup>	2.771(2)	Cl9-Gd3 <sup>iv</sup>	2.748(2)	N5-C9	1.12(1)
Cl6-Gd1 <sup>ii</sup>	2.796(2)	Cl11-Gd3 <sup>iv</sup>	2.805(2)	C9-C10	1.46(2)
Gd2-Cl1	2.712(2)	Gd4-Cl7	2.692(2)	N6-C11	1.14(2)
Gd2-Cl2	2.733(2)	Gd4-Cl8	2.758(2)	C11-C12	1.46(2)
Gd2-Cl3	2.755(2)	Gd4-Cl9	2.743(2)	N7-C13	1.13(2)
Gd2-Cl4	2.558(2)	Gd4-Cl10	2.597(2)	C13-C14	1.45(2)
Gd2-Cl5	2.600(3)	Gd4-Cl11	2.709(2)	N8-C15	1.15(1)
Gd2-Cl6	2.703(2)	Gd4-Cl12	2.559(3)	C15-C16	1.44(2)
N1-Gd1-N2	115.4(3)	N5-Gd3-N6	73.6(3)	N1-C1-C2	179.1(9)
N1-Gd1-N3	74.7(3)	N5-Gd3-N7	144.2(2)	N2-C3-C4	177(2)
N1-Gd1-N4	144.4(2)	N5-Gd3-N8	117.6(3)	N3-C5-C6	179(2)
N1-Gd1-Cl1	73.4(2)	N5-Gd3-Cl7	73.1(2)	N4-C7-C8	177(2)
N1-Gd1-Cl2	79.3(2)	N5-Gd3-Cl8	139.9(2)	N5-C9-C10	177(2)
N1-Gd1-Cl3 <sup>i</sup>	140.2(2)	N5-Gd3-Cl9 <sup>iii</sup>	78.4(2)	N6-C11-C12	178(1)
N1-Gd1-Cl6 <sup>i</sup>	73.0(2)	N5-Gd3-Cl11 <sup>iii</sup>	74.1(2)	N7-C13-C14	179(2)
N2-Gd1-N3	144.5(2)	N6-Gd3-N7	120.3(3)	N8-C15-C16	178(2)

N2-Gd1-N4	72.8(3)	N6-Gd3-N8	144.6(2)	C1-N1-Gd1	170.8(7)
N2-Gd1-C11	73.4(2)	N6-Gd3-C17	78.2(2)	C3-N2-Gd1	166.2(8)
N2-Gd1-C12	140.3(2)	N6-Gd3-C18	74.4(2)	C5-N3-Gd1	176.2(8)
N2-Gd1-C13 <sup>i</sup>	79.3(2)	N6-Gd3-C19 <sup>iii</sup>	73.4(2)	C7-N4-Gd1	169.5(9)
N2-Gd1-C16 <sup>i</sup>	74.2(2)	N6-Gd3-C111 <sup>iii</sup>	139.6(2)	C9-N5-Gd3	175.4(7)
N3-Gd1-N4	120.1(3)	N7-Gd3-N8	71.9(3)	C11-N6-Gd3	175.9(8)
N3-Gd1-C11	139.4(2)	N7-Gd3-C17	139.1(2)	C13-N7-Gd3	168.9(8)
N3-Gd1-C12	73.3(2)	N7-Gd3-C18	74.2(2)	C15-N8-Gd3	171.6(7)
N3-Gd1-C13 <sup>i</sup>	74.0(2)	N7-Gd3-C19 <sup>iii</sup>	75.3(2)		
N3-Gd1-C16 <sup>i</sup>	77.1(2)	N7-Gd3-C111 <sup>iii</sup>	76.6(2)		
N4-Gd1-C11	76.6(2)	N8-Gd3-C17	74.0(2)		
N4-Gd1-C12	75.4(2)	N8-Gd3-C18	78.2(2)		
N4-Gd1-C13 <sup>i</sup>	74.0(2)	N8-Gd3-C19 <sup>iii</sup>	139.8(2)		
N4-Gd1-C16 <sup>i</sup>	139.0(2)	N8-Gd3-C111 <sup>iii</sup>	73.4(2)		
C11-Gd1-C12	76.56(6)	C17-Gd3-C18	77.29(6)		
C11-Gd1-C13 <sup>i</sup>	144.60(7)	C17-Gd3-C19 <sup>iii</sup>	144.34(7)		
C11-Gd1-C16 <sup>i</sup>	115.93(7)	C17-Gd3-C111 <sup>iii</sup>	114.26(7)		
C12-Gd1-C13 <sup>i</sup>	113.95(6)	C18-Gd3-C19 <sup>iii</sup>	114.37(6)		
C12-Gd1-C16 <sup>i</sup>	143.80(7)	C18-Gd3-C111 <sup>iii</sup>	144.23(7)		
C13i-Gd1-C16i	76.52(6)	C19 <sup>iii</sup> -Gd3-C111 <sup>iii</sup>	76.86(6)		
C11-Gd2-C12	78.26(6)	C17-Gd4-C18	78.73(6)		
C11-Gd2-C13	88.55(6)	C17-Gd4-C19	92.52(7)		
C11-Gd2-C14	102.03(7)	C17-Gd4-C110	99.26(7)		
C11-Gd2-C15	92.26(7)	C17-Gd4-C111	163.95(8)		
C11-Gd2-C16	163.93(7)	C17-Gd4-C112	90.94(8)		
C12-Gd2-C13	93.00(7)	C18-Gd4-C19	93.89(7)		
C12-Gd2-C14	87.43(8)	C18-Gd4-C110	92.25(8)		
C12-Gd2-C15	169.57(7)	C18-Gd4-C111	88.51(7)		
C12-Gd2-C16	93.02(7)	C18-Gd4-C112	169.66(8)		
C13-Gd2-C14	169.27(7)	C19-Gd4-C110	167.59(7)		
C13-Gd2-C15	91.08(7)	C19-Gd4-C111	78.55(6)		
C13-Gd2-C16	78.35(6)	C19-Gd4-C112	86.07(8)		
C14-Gd2-C15	90.35(8)	C110-Gd4-C111	90.85(7)		
C14-Gd2-C16	90.91(7)	C110-Gd4-C112	89.81(9)		
C15-Gd2-C16	97.21(7)	C111-Gd4-C112	101.60(8)		
Gd2-C11-Gd1	101.93(7)	Gd4-C17-Gd3	102.51(7)		
Gd2-C12-Gd1	102.90(7)	Gd4-C18-Gd3	101.34(7)		
Gd2-C13-Gd1 <sup>ii</sup>	102.22(7)	Gd4-C19-Gd3 <sup>iv</sup>	102.50(7)		
Gd2-C16-Gd1 <sup>ii</sup>	102.90(7)	Gd4-C111-Gd3 <sup>iv</sup>	101.91(7)		

---

Symmetriecode: (i)  $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$ ; (ii)  $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ ;  
 (iii)  $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$ ; (iv)  $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$

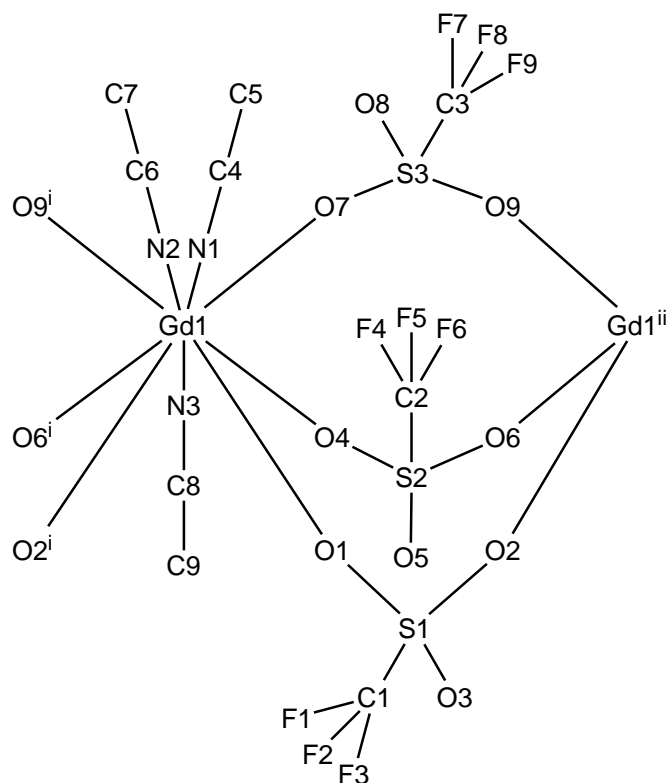
**Schema 8.** Nummerierungsschema von **2**. Fehlordnung in blau.



**Tabelle 11.** Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von **2**. Fehlordnung in blau.

Ce1-I1	3.1091(3)	O2A-C5A	1.46(2)	O3B-C9B	1.47(2)
Ce1-I2	3.1280(3)	C5A-C6A	1.49(2)	C9B-C10B	1.50(2)
Ce1-I3	3.1778(3)	C6A-C7A	1.50(2)	C10B-C11B	1.52(2)
Ce1-O1	2.477(2)	C7A-C8A	1.52(2)	C11B-C12B	1.50(2)
Ce1-O2A	2.54(2)	O2A-C8A	1.47(2)	O3B-C12B	1.46(2)
Ce1-O3A	2.51(2)	O2B-C5B	1.45(2)	O4A-C13A	1.47(2)
Ce1-O4A	2.49(2)	C5B-C6B	1.15(2)	C13A-C14A	1.519(8)
Ce1-O2B	2.57(2)	C6B-C7B	1.49(2)	C14A-C15A	1.510(9)
Ce1-O3B	2.55(3)	C7B-C8B	1.50(2)	C15A-C16A	1.514(7)
Ce1-O4B	2.55(4)	O2B-C8B	1.46(2)	O4A-C16A	1.47(2)
O1-C1	1.468(4)	O3A-C9A	1.460(8)	O4B-C13B	1.47(2)
C1-C2	1.501(4)	C9A-C10A	1.513(8)	C13B-C14B	1.52(2)
C2-C3	1.521(4)	C10A-C11A	1.51(2)	C14B-C15B	1.50(2)
C3-C4	1.506(5)	C11A-C12A	1.52(2)	C15B-C16B	1.49(2)
O1-C4	1.460(4)	O3A-C12A	1.46(2)	O4B-C16B	1.47(2)
I3-Ce1-O1	73.60(5)	I1-Ce1-O1	87.29(5)	I2-Ce1-O1	96.15(5)
O1-Ce1-O2A	69.2(9)	I1-Ce1-O2A	87.1(9)	I2-Ce1-O2A	87.0(8)
O2A-Ce1-O3A	70(2)	I1-Ce1-O3A	89.0(3)	I2-Ce1-O3A	83.3(3)
O3A-Ce1-O4A	71.6(9)	I1-Ce1-O4A	89.6(6)	I2-Ce1-O4A	91.3(7)
O4A-Ce1-I3	76.2(7)	I1-Ce1-O2B	90.6(10)	I2-Ce1-O2B	83.3(9)
O1-Ce1-O2B	71(2)	I1-Ce1-O3B	85.2(7)	I2-Ce1-O3B	87.5(7)
O2B-Ce1-O3B	73(2)	I1-Ce1-O4B	92(2)	I2-Ce1-O4B	89(2)
O3B-Ce1-O4B	68(2)	I1-Ce1-I2	171.603(8)	I2-Ce1-I3	93.904(8)
O4B-Ce1-I3	75(2)	I1-Ce1-I3	94.416(8)		

**Schema 9.** Nummerierungsschema von **4**.



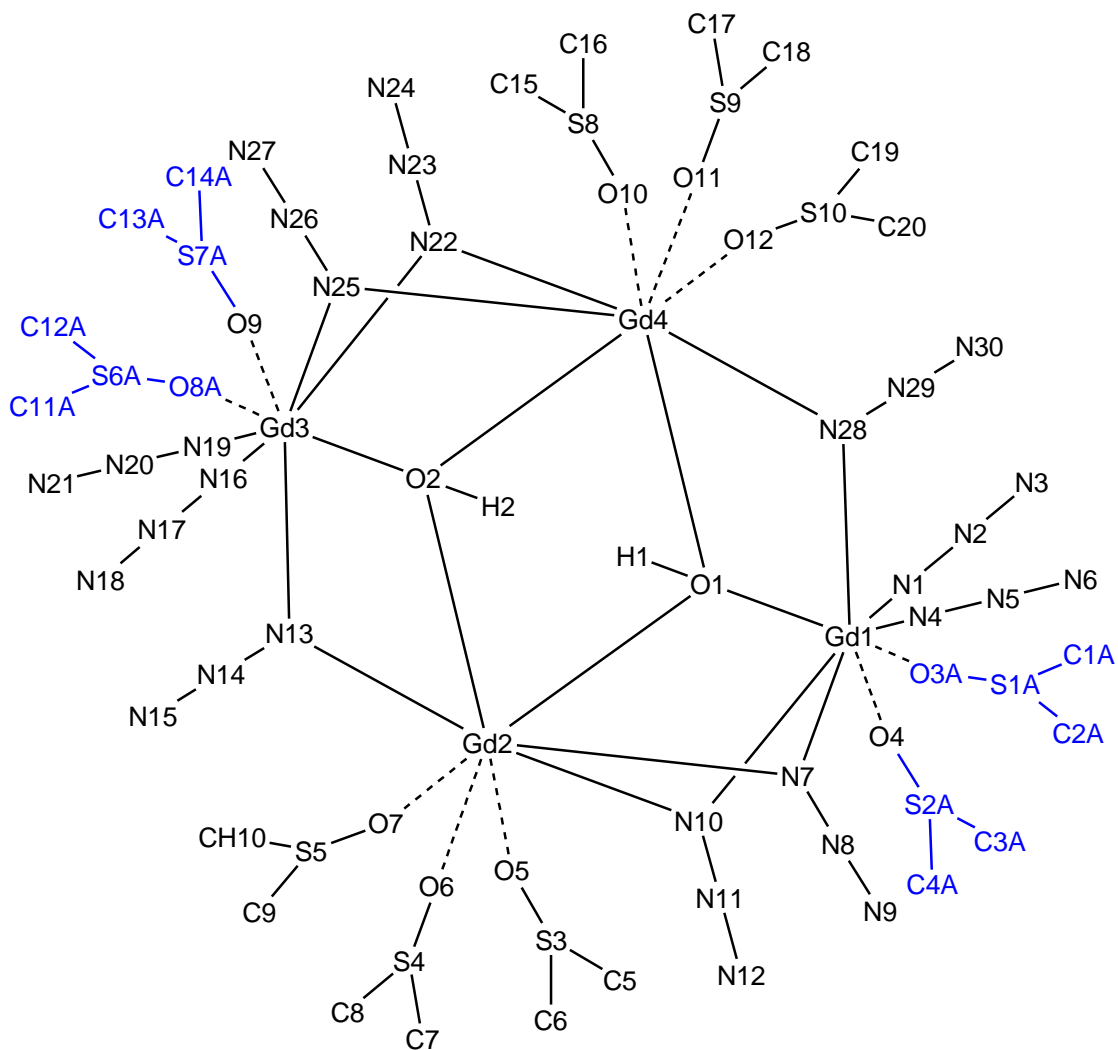
**Tabelle 12.** Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von **4**.

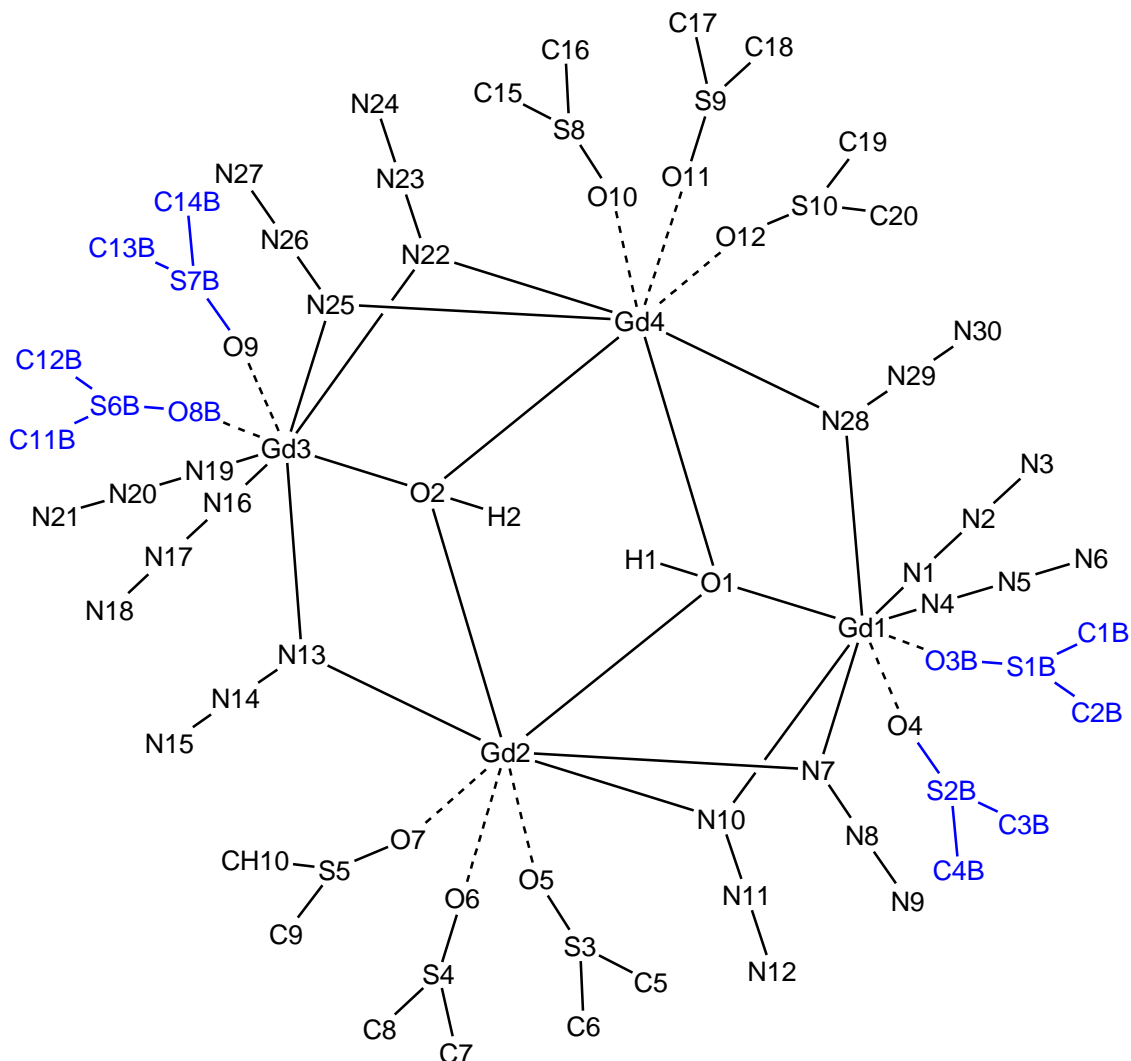
Gd1-O1	2.3894(15)	Gd1-N1	2.5557(18)	S1-O3	1.4203(16)
Gd1-O4	2.4054(14)	Gd1-N2	2.5771(18)	S1-O2	1.4390(14)
Gd1-O7	2.3756(13)	Gd1-N3	2.5874(18)	S1-O1	1.4392(15)
Gd1-O2 <sup>i</sup>	2.3990(13)	N1-C4	1.131(3)	S1-C1	1.819(2)
Gd1-O6 <sup>i</sup>	2.3923(13)	C4-C5	1.453(3)	S2-O5	1.4254(15)
Gd1-O9 <sup>i</sup>	2.4006(14)	N2-C6	1.136(3)	S2-O6	1.4411(14)
O2-Gd1 <sup>ii</sup>	2.3989(13)	C6-C7	1.443(3)	S2-O4	1.4418(15)
O6-Gd1 <sup>ii</sup>	2.3923(13)	N3-C8	1.132(3)	S2-C2	1.825(2)
O9-Gd1 <sup>ii</sup>	2.4005(14)	C8-C9	1.455(3)	S3-O8	1.4205(16)
O7-Gd1-N1	70.59(5)	O7-Gd1-O1	76.07(5)	S3-O7	1.4389(14)
O1-Gd1-N1	137.30(5)	O7-Gd1-O6 <sup>i</sup>	138.84(5)	S3-O9	1.4419(15)
O6 <sup>i</sup> -Gd1-N1	68.26(5)	O1-Gd1-O6 <sup>i</sup>	139.15(5)	S3-C3	1.824(2)
O2 <sup>i</sup> -Gd1-N1	134.99(5)	O7-Gd1-O2 <sup>i</sup>	137.11(5)	S1-O1-Gd1	161.85(10)
O9 <sup>i</sup> -Gd1-N1	68.47(5)	O1-Gd1-O2 <sup>i</sup>	87.71(5)	S1-O2-Gd1 <sup>ii</sup>	161.27(9)
O4-Gd1-N1	68.31(5)	O6 <sup>i</sup> -Gd1-O2 <sup>i</sup>	76.37(5)	S2-O4-Gd1	156.95(9)
O7-Gd1-N2	69.57(5)	O7-Gd1-O9 <sup>i</sup>	88.42(5)	S2-O6-Gd1 <sup>ii</sup>	168.08(9)
O1-Gd1-N2	69.51(5)	O1-Gd1-O9 <sup>i</sup>	136.90(5)	S3-O7-Gd1	168.94(10)
O6 <sup>i</sup> -Gd1-N2	132.97(5)	O6 <sup>i</sup> -Gd1-O9 <sup>i</sup>	75.93(5)	S3-O9-Gd1 <sup>ii</sup>	152.47(9)
O2 <sup>i</sup> -Gd1-N2	67.57(5)	O2 <sup>i</sup> -Gd1-O9 <sup>i</sup>	76.77(5)		
O9 <sup>i</sup> -Gd1-N2	67.39(5)	O7-Gd1-O4	77.73(5)	C4-N1-Gd1	177.49(16)
O4-Gd1-N2	138.98(5)	O1-Gd1-O4	79.28(5)	N1-C4-C5	179.9(3)
N1-Gd1-N2	119.95(6)	O6 <sup>i</sup> -Gd1-O4	88.03(5)	C6-N2-Gd1	175.45(16)
O7-Gd1-N3	136.47(6)	O2 <sup>i</sup> -Gd1-O4	138.31(5)	N2-C6-C7	179.6(3)
O1-Gd1-N3	70.63(5)	O9 <sup>i</sup> -Gd1-O4	136.78(5)	C8-N3-Gd1	159.47(17)
O6 <sup>i</sup> -Gd1-N3	68.57(5)			N3-C8-C9	177.0(2)
O2 <sup>i</sup> -Gd1-N3	69.02(5)				
O9 <sup>i</sup> -Gd1-N3	135.11(5)				

O4-Gd1-N3	69.30(5)
N1-Gd1-N3	119.04(6)
N2-Gd1-N3	120.88(6)

Symmetriecode: (i)  $x-1, y, z$ ; (ii)  $x+1, y, z$ .

**Schema 10.** Nummerierungsschema von **5**. Fehlordnung in blau.





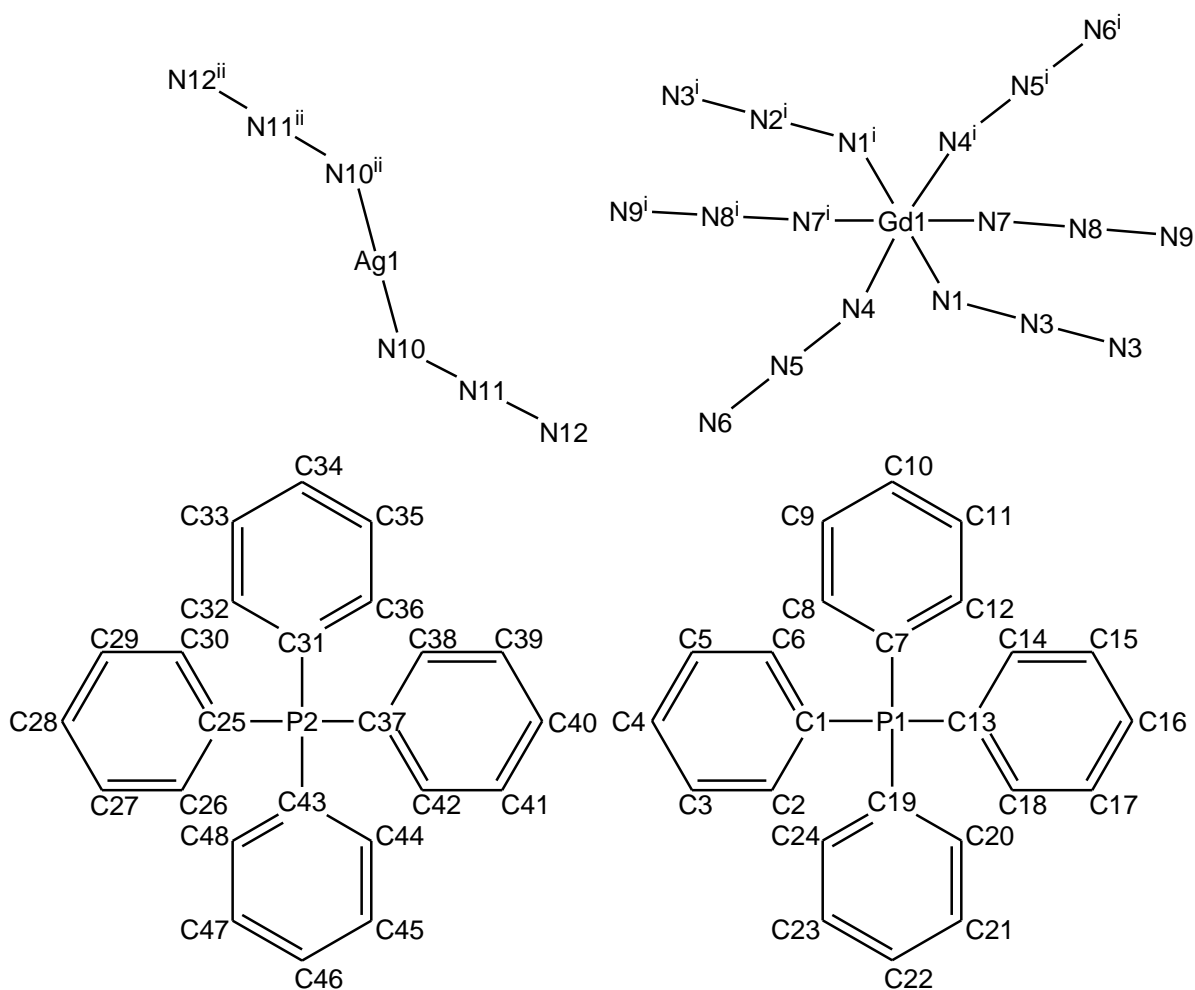
**Tabelle 13.** Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von **5.** Fehlordnung in blau.

Gd1-Gd2	3.7614(4)	Gd3-Gd2	3.9997(4)	O1-H1	0.76(6)
Gd1-Gd4	3.9883(4)	Gd3-Gd4	3.7632(4)	O2-H2	0.75(7)
Gd1-O1	2.364(4)	Gd3-O2	2.388(4)	N1-N2	1.183(7)
Gd1-N1	2.435(6)	Gd3-N13	2.489(5)	N2-N3	1.147(7)
Gd1-N4	2.450(5)	Gd3-N16	2.444(6)	N4-N5	1.170(7)
Gd1-N7	2.545(5)	Gd3-N19	2.421(6)	N5-N6	1.154(8)
Gd1-N10	2.522(5)	Gd3-N22	2.545(5)	N7-N8	1.164(7)
Gd1-N28	2.510(5)	Gd3-N25	2.549(5)	N8-N9	1.136(8)
<b>Gd1-O3A</b>	2.261(9)	<b>Gd3-O8A</b>	2.379(6)	N10-N11	1.198(7)
<b>Gd1-O3B</b>	2.458(13)	<b>Gd3-O8B</b>	2.285(12)	N11-N12	1.168(7)
Gd1-O4	2.377(4)	Gd3-O9	2.374(4)	N13-N14	1.210(7)
Gd2-O1	2.389(4)	Gd4-O1	2.388(4)	N14-N15	1.156(7)
Gd2-O2	2.351(4)	Gd4-O2	2.380(4)	N16-N17	1.170(7)
Gd2-N7	2.500(5)	Gd4-N22	2.495(5)	N17-N18	1.162(8)
Gd2-N10	2.597(5)	Gd4-N25	2.569(5)	N19-N20	1.146(7)
Gd2-N13	2.508(5)	Gd4-N28	2.484(5)	N20-N21	1.160(7)
Gd2-O5	2.346(4)	Gd4-O10	2.360(4)	N22-N23	1.177(7)
Gd2-O6	2.384(4)	Gd4-O11	2.387(4)	N23-N24	1.147(8)
Gd2-O7	2.362(4)	Gd4-O12	2.349(4)	N25-N26	1.196(7)
Gd1-O1-Gd2	104.62(15)	Gd3-O2-Gd4	104.23(15)		

Gd1-O1-Gd4	114.13(16)	Gd3-O2-Gd2	115.10(16)	N26-N27	1.147(7)
Gd2-O1-Gd4	103.40(15)	Gd2-O2-Gd4	104.80(15)	N28-N29	1.196(7)
O1-Gd1-O3A	133.2(4)	O2-Gd3-O8A	130.8(3)	N29-N30	1.153(7)
O1-Gd1-O3B	134.1(4)	O2-Gd3-O8B	136.5(5)	N1-N2-N3	177.7(7)
O1-Gd1-O4	144.07(14)	O2-Gd3-O9	140.94(14)	N4-N5-N6	177.4(9)
O1-Gd1-N1	118.67(17)	O2-Gd3-N13	67.21(15)	N7-N8-N9	175.9(8)
O1-Gd1-N4	74.89(16)	O2-Gd3-N16	72.04(16)	N10-N11-N12	179.3(7)
O1-Gd1-N7	73.47(15)	O2-Gd3-N19	122.7(2)	N13-N14-N15	178.3(7)
O1-Gd1-N10	65.80(15)	O2-Gd3-N22	73.20(15)	N16-N17-N18	177.8(10)
O1-Gd1-N28	67.79(15)	O2-Gd3-N25	65.56(15)	N19-N20-N21	179.1(8)
N1-Gd1-O3A	81.9(4)	N13-Gd3-O8A	80.8(3)	N22-N23-N24	178.5(9)
N1-Gd1-O3B	85.8(4)	N13-Gd3-O8B	90.6(6)	N25-N26-N27	179.1(7)
N1-Gd1-O4	80.83(17)	N13-Gd3-O9	151.17(15)	N28-N29-N30	179.3(7)
N1-Gd1-N4	77.9(2)	N13-Gd3-N16	106.62(19)	Gd1-N1-N2	147.0(5)
N1-Gd1-N7	147.90(18)	N13-Gd3-N19	76.9(2)	Gd1-N4-N5	150.2(5)
N1-Gd1-N10	145.40(18)	N13-Gd3-N22	134.64(16)	Gd1-N7-N8	125.1(4)
N1-Gd1-N28	74.62(18)	N13-Gd3-N25	78.50(17)	Gd2-N7-N8	136.4(4)
N4-Gd1-O3A	151.4(3)	N16-Gd3-O8A	156.0(3)	Gd2-N7-Gd1	96.41(18)
N4-Gd1-O3B	151.0(4)	N16-Gd3-O8B	151.4(5)	Gd1-N10-N11	131.8(4)
N4-Gd1-O4	81.06(17)	N16-Gd3-O9	83.74(17)	Gd2-N10-N11	132.9(4)
N4-Gd1-N7	77.28(18)	N16-Gd3-N19	77.7(2)	Gd1-N10-Gd2	94.57(16)
N4-Gd1-N10	131.98(17)	N16-Gd3-N22	80.40(19)	Gd3-N13-N14	122.6(4)
N4-Gd1-N28	113.15(18)	N16-Gd3-N25	131.17(18)	Gd2-N13-N14	129.4(4)
N7-Gd1-O3A	112.3(4)	N19-Gd3-O8A	82.0(3)	Gd3-N13-Gd2	106.33(18)
N7-Gd1-O3B	107.0(4)	N19-Gd3-O8B	84.4(5)	Gd3-N16-N17	146.9(6)
N7-Gd1-O4	75.48(15)	N19-Gd3-O9	79.30(19)	Gd3-N19-N20	168.4(6)
N7-Gd1-N10	66.18(17)	N19-Gd3-N22	146.1(2)	Gd3-N22-N23	122.8(4)
N7-Gd1-N28	134.54(16)	N19-Gd3-N25	146.8(2)	Gd4-N22-N23	136.3(4)
N10-Gd1-O3A	74.5(3)	N22-Gd3-O8A	111.1(3)	Gd4-N22-Gd3	96.59(18)
N10-Gd1-O3B	72.7(4)	N22-Gd3-O8B	103.9(6)	Gd3-N25-N26	132.3(4)
N10-Gd1-O4	116.34(16)	N22-Gd3-O9	72.86(15)	Gd4-N25-N26	132.5(4)
N10-Gd1-N28	76.68(17)	N22-Gd3-N25	65.34(16)	Gd3-N25-Gd4	94.66(16)
N28-Gd1-O3A	80.1(4)	N25-Gd3-O8A	72.3(3)	Gd1-N28-N29	124.4(4)
N28-Gd1-O3B	84.7(5)	N25-Gd3-O8B	73.9(5)	Gd4-N28-N29	127.1(4)
N28-Gd1-O4	147.71(15)	N25-Gd3-O9	115.31(16)	Gd4-N28-Gd1	105.99(18)
O4-Gd1-O3A	75.9(4)	O9-Gd3-O8A	80.0(3)		
O4-Gd1-O3B	72.7(5)	O9-Gd3-O8B	71.0(6)	Gd1-O1-H1	126(5)
O1-Gd2-O2	76.15(13)	O1-Gd4-O2	75.65(13)	Gd2-O1-H1	94(5)
O1-Gd2-O5	139.22(14)	O1-Gd4-O10	115.72(14)	Gd4-O1-H1	110(5)
O1-Gd2-O6	135.75(14)	O1-Gd4-O11	142.90(15)	Gd2-O2-H2	125(6)
O1-Gd2-O7	70.04(14)	O1-Gd4-O12	84.85(14)	Gd3-O2-H2	99(6)
O1-Gd2-N7	73.90(15)	O1-Gd4-N22	136.33(15)	Gd4-O2-H2	108(6)
O1-Gd2-N10	64.27(15)	O1-Gd4-N25	73.21(15)		
O1-Gd2-N13	118.74(15)	O1-Gd4-N28	67.89(15)		
O2-Gd2-O5	85.74(14)	O2-Gd4-O10	71.60(14)		
O2-Gd2-O6	143.23(14)	O2-Gd4-O11	136.80(14)		
O2-Gd2-O7	114.00(14)	O2-Gd4-O12	139.59(14)		
O2-Gd2-N7	135.99(15)	O2-Gd4-N22	74.28(15)		
O2-Gd2-N10	72.50(15)	O2-Gd4-N25	65.36(15)		
O2-Gd2-N13	67.44(15)	O2-Gd4-N28	119.23(15)		
N7-Gd2-O5	96.50(16)	N22-Gd4-O10	83.41(16)		
N7-Gd2-O6	78.90(15)	N22-Gd4-O11	78.84(16)		
N7-Gd2-O7	84.82(16)	N22-Gd4-O12	98.30(15)		
N7-Gd2-N10	65.72(16)	N22-Gd4-N25	65.77(16)		
N7-Gd2-N13	156.51(16)	N22-Gd4-N28	155.73(16)		
N10-Gd2-O5	75.56(15)	N25-Gd4-O10	132.04(15)		
N10-Gd2-O6	131.95(16)	N25-Gd4-O11	130.49(16)		

N10-Gd2-O7	130.60(15)	N25-Gd4-O12	75.29(15)
N10-Gd2-N13	136.75(16)	N25-Gd4-N28	137.07(16)
N13-Gd2-O5	85.73(15)	N28-Gd4-O10	82.51(16)
N13-Gd2-O6	78.79(15)	N28-Gd4-O11	78.08(16)
N13-Gd2-O7	81.85(16)	N28-Gd4-O12	83.72(15)
O5-Gd2-O6	77.42(14)	O10-Gd4-O11	72.26(15)
O5-Gd2-O7	149.93(14)	O10-Gd4-O12	148.23(14)
O6-Gd2-O7	73.37(14)	O11-Gd4-O12	76.95(14)

**Schema 11.** Nummerierungsschema von **6**.



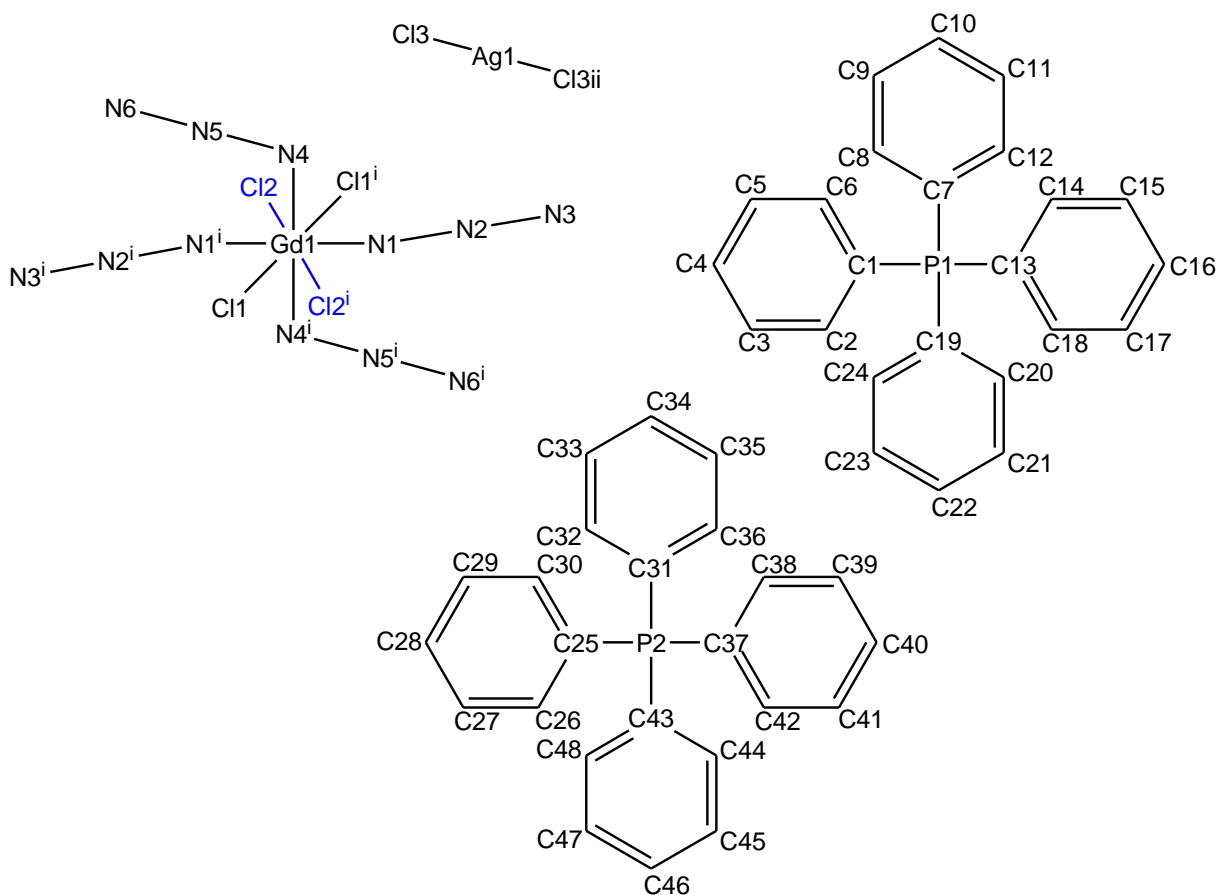
**Tabelle 14.** Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von **6**.

Gd1-N1	2.329(3)	N1-Gd1-N1 <sup>i</sup>	180	N1 <sup>i</sup> -Gd1-N4	90.01(10)
Gd1-N1 <sup>i</sup>	2.329(3)	N1-Gd1-N4	89.99(10)	N1 <sup>i</sup> -Gd1-N4 <sup>i</sup>	89.99(10)
Gd1-N4	2.366(3)	N1-Gd1-N4 <sup>i</sup>	90.01(10)	N1 <sup>i</sup> -Gd1-N7	90.58(10)
Gd1-N4 <sup>i</sup>	2.366(3)	N1-Gd1-N7	89.42(10)	N1 <sup>i</sup> -Gd1-N7 <sup>i</sup>	89.42(10)
Gd1-N7	2.327(3)	N1-Gd1-N7 <sup>i</sup>	90.58(10)	N4-Gd1-N4 <sup>i</sup>	180
Gd1-N7 <sup>i</sup>	2.327(3)			N4-Gd1-N7	88.56(10)
N1-N2	1.167(4)	Gd1-N1-N2	157.9(3)	N4-Gd1-N7 <sup>i</sup>	91.44(10)
N2-N3	1.152(4)	N1-N2-N3	179.9(4)	N4 <sup>i</sup> -Gd1-N7	91.44(10)

N4-N5	1.174(4)	Gd1-N4-N5	167.6(2)	N4 <sup>i</sup> -Gd1-N7 <sup>i</sup>	88.56(10)
N5-N6	1.160(4)	N4-N5-N6	179.2(4)	N7-Gd1-N7 <sup>i</sup>	180
N7-N8	1.172(3)	Gd1-N7-N8	168.3(2)		
N8-N9	1.158(3)	N7-N8-N9	178.1(3)		
Ag1-N10	2.094(3)	N10-Ag1-N10 <sup>ii</sup>	180		
Ag1-N10 <sup>ii</sup>	2.093(3)	Ag1-N10-N11	130.3(3)		
N10-N11	1.109(4)	N10-N11-N12	177.1(4)		
N11-N12	1.197(5)				
P1-C1	1.798(3)	C1-P1-C7	110.86(14)	C25-P2-C31	107.74(14)
P1-C7	1.794(3)	C1-P1-C13	108.21(14)	C25-P2-C37	109.86(13)
P1-C13	1.785(3)	C1-P1-C19	111.21(13)	C25-P2-C43	110.29(13)
P1-C19	1.792(3)	C7-P1-C13	110.30(14)	C31-P2-C37	111.36(14)
P2-C25	1.796(3)	C7-P1-C19	107.00(13)	C31-P2-C43	109.61(13)
P2-C31	1.793(3)	C13-P1-C19	109.25(14)	C37-P2-C43	107.98(13)
P2-C37	1.795(3)				
P2-C43	1.789(3)				

Symmetrie-code: (i)  $-x+1, -y+1, -z$ ; (ii)  $-x+1, -y, -z+1$ .

**Schema 12.** Nummerierungsschema von **7**. Chloridfehlordnung in blau.

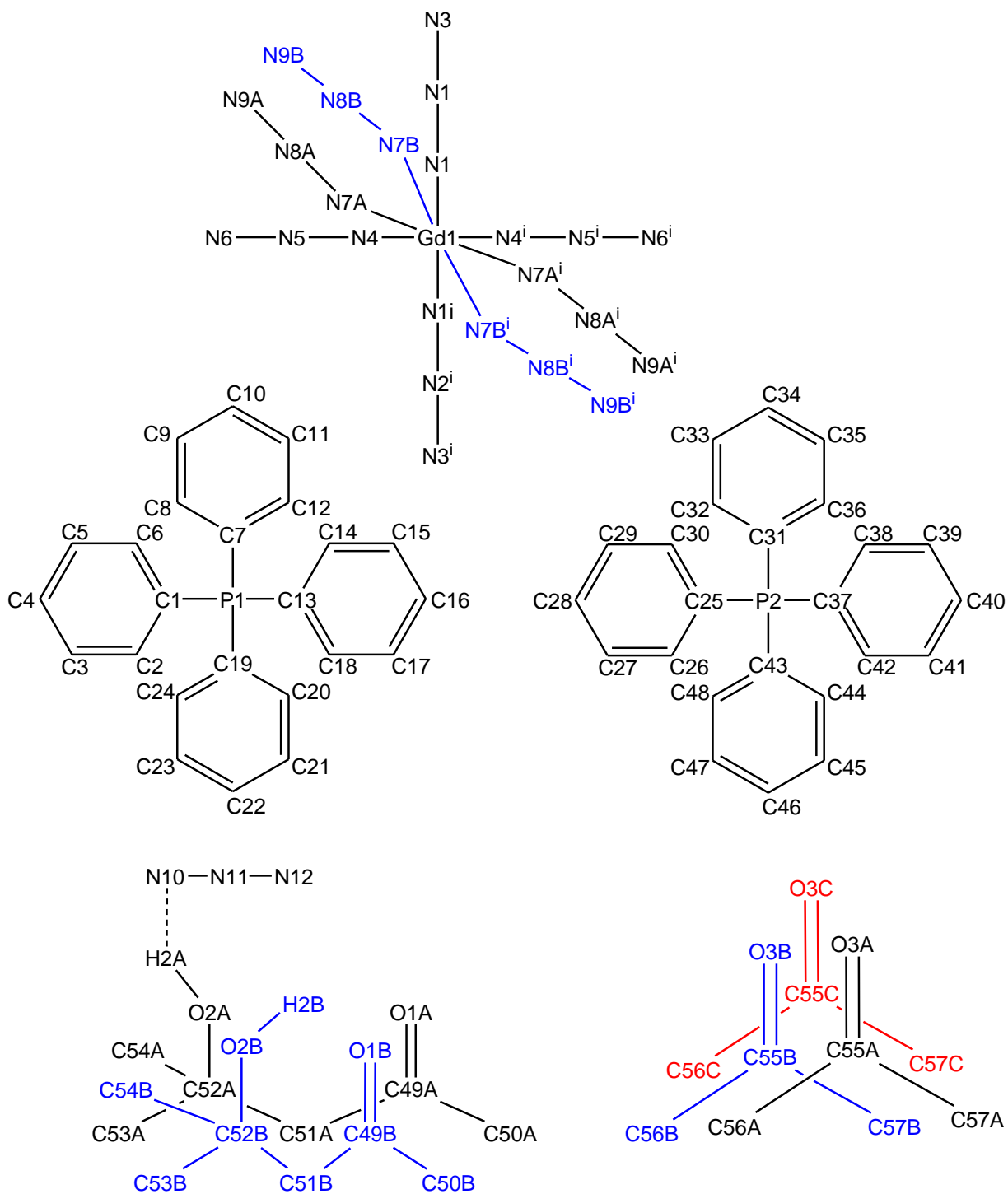


**Tabelle 15.** Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von **7**. Chloridfehlordnung in blau.

Ag1-Cl3	2.3441(6)	Cl3 <sup>ii</sup> -Ag1-Cl3	180	N1 <sup>i</sup> -Gd1-N4	90.0(2)
Ag1-Cl3 <sup>ii</sup>	2.3441(6)	N1-Gd1-N1 <sup>i</sup>	180.00(10)	N1 <sup>i</sup> -Gd1-N4 <sup>i</sup>	90.0(2)
Gd1-N1	2.3448(19)	N1-Gd1-N4	90.0(2)	N1i-Gd1-Cl1	90.14(6)
Gd1-N1 <sup>i</sup>	2.345(2)	N1-Gd1-N4 <sup>i</sup>	90.0(2)	N1i-Gd1-Cl1 <sup>i</sup>	89.86(6)
Gd1-N4	2.329(7)	N1-Gd1-Cl1	89.86(6)	N1 <sup>i</sup> -Gd1-Cl2	88.86(12)
Gd1-N4 <sup>i</sup>	2.329(7)	N1-Gd1-Cl1 <sup>i</sup>	90.14(6)	N1 <sup>i</sup> -Gd1-Cl2 <sup>i</sup>	91.14(12)
Gd1-Cl1	2.7129(8)	N1-Gd1-Cl2	91.14(12)	N4-Gd1-N4 <sup>i</sup>	180
Gd1-Cl1 <sup>i</sup>	2.7129(8)	N1-Gd1-Cl2 <sup>i</sup>	88.86(12)	N4-Gd1-Cl1	89.9(2)
Gd1-Cl2	2.754(5)	Cl1 <sup>i</sup> -Gd1-Cl2	96.24(13)	N4-Gd1-Cl1 <sup>i</sup>	90.1(2)
Gd1-Cl2 <sup>i</sup>	2.754(5)	Cl1 <sup>i</sup> -Gd1-Cl2 <sup>i</sup>	83.76(13)	N4 <sup>i</sup> -Gd1-Cl1	90.1(2)
N1-N2	1.178(3)	Gd1-N1-N2	173.2(2)	N4 <sup>i</sup> -Gd1-Cl1 <sup>i</sup>	89.9(2)
N2-N3	1.159(3)	N1-N2-N3	179.2(3)	Cl1-Gd1-Cl1 <sup>i</sup>	180
N4-N5	1.184(8)	Gd1-N4-N5	140.4(8)	Cl1-Gd1-Cl2	83.76(13)
N5-N6	1.152(6)	N4-N5-N6	179.0(9)	Cl1-Gd1-Cl2 <sup>i</sup>	96.24(13)
P1-C1	1.802(2)			Cl2-Gd1-Cl2 <sup>i</sup>	180
P1-C7	1.798(2)	C1-P1-C7	109.36(10)	C25-P2-C31	111.38(11)
P1-C13	1.793(2)	C1-P1-C13	109.75(10)	C25-P2-C37	110.97(10)
P1-C19	1.799(2)	C1-P1-C19	111.29(10)	C25-P2-C43	108.14(10)
P2-C25	1.796(2)	C7-P1-C13	108.65(10)	C31-P2-C37	108.11(10)
P2-C31	1.790(2)	C7-P1-C19	111.08(10)	C31-P2-C43	110.06(11)
P2-C37	1.798(2)	C13-P1-C19	106.64(10)	C37-P2-C43	108.13(10)
P2-C43	1.788(2)				

Symmetriecode: (i)  $-x, -y, -z+1$ ; (ii)  $-x+1, -y+1, -z$ .

**Schema 13.** Nummerierungsschema von **8**. Fehlordnung in blau (B-Lage) bzw. rot (C-Lage).

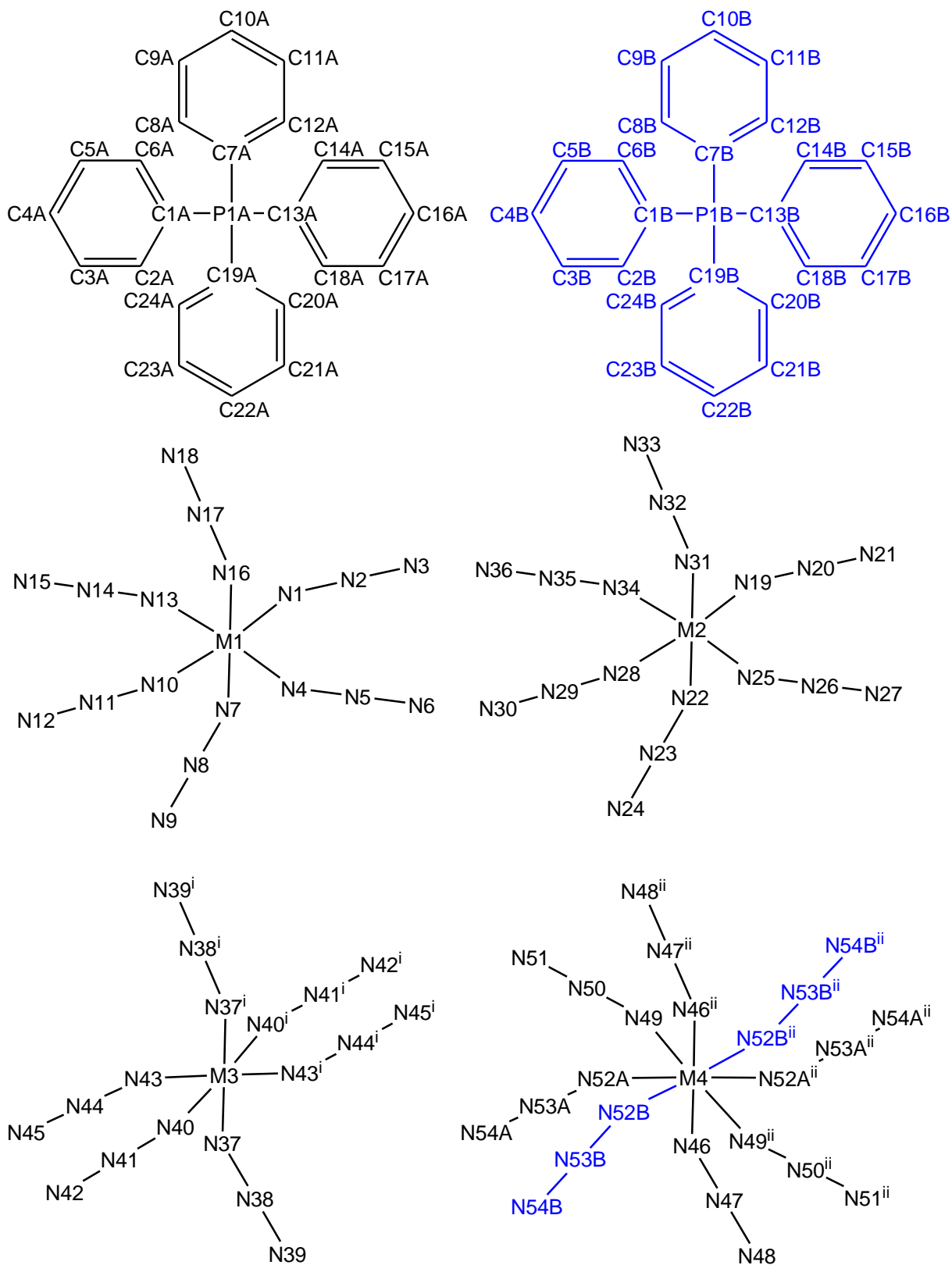


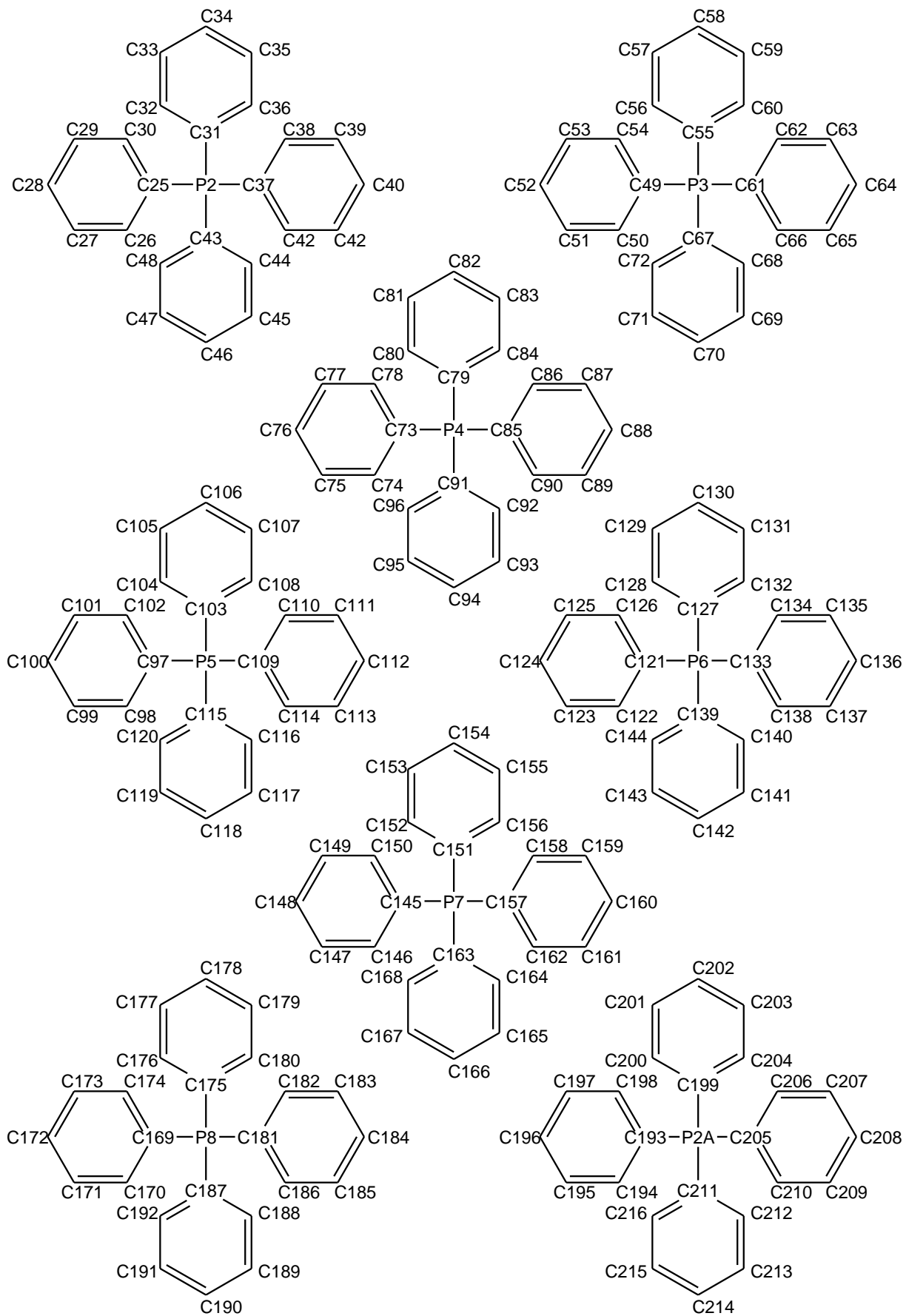
**Tabella 16.** Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von **8**. Fehlordnung in blau (B-Lage) bzw. rot (C-Lage).

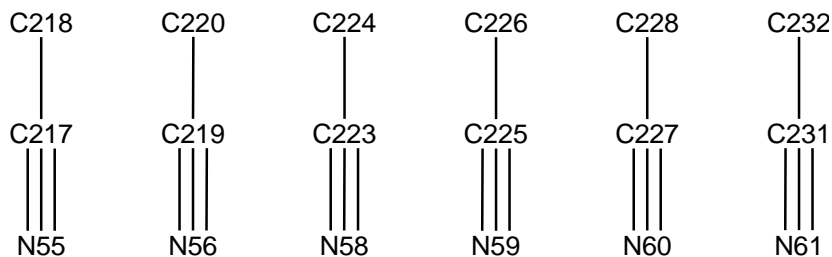
Gd1-N1	2.3245(18)	N10-N11	1.195(5)	N10-N11-N12	178.7(5)
Gd1-N1i	2.3245(18)	N11-N12	1.174(5)		
Gd1-N4	2.3516(16)				
Gd1-N4 <sup>i</sup>	2.3516(16)	P1-C1	1.7928(18)	C1-P1-C7	109.21(8)
Gd1-N7A	2.347(4)	P1-C7	1.8024(17)	C1-P1-C13	108.84(8)
Gd1-N7A <sup>i</sup>	2.347(4)	P1-C13	1.7904(18)	C1-P1-C19	109.41(8)
Gd1-N7B	2.35(3)	P1-C19	1.7929(19)	C7-P1-C13	109.11(8)
Gd1-N7B <sup>i</sup>	2.35(3)	P2-C25	1.7999(19)	C7-P1-C19	110.68(8)
N1-N2	1.160(2)	P2-C31	1.8023(17)	C13-P1-C19	109.56(9)
N2-N3	1.143(2)	P2-C37	1.7940(18)	C25-P2-C31	111.96(9)
N4-N5	1.172(2)	P2-C43	1.796(2)	C25-P2-C37	110.22(8)
N5-N6	1.152(2)			C25-P2-C43	107.40(9)
N7A-N8A	1.158(5)			C31-P2-C37	109.03(9)
N8A-N9A	1.145(3)			C31-P2-C43	108.31(8)
N7B-N8B	1.161(10)			C37-P2-C43	109.89(9)
N8B-N9B	1.141(9)				
		O2A-H2A	0.84	C52A-O2A-H2A	109.5
N1-Gd1-N1 <sup>i</sup>	180	O1A-C49A	1.212(8)	O1A-C49A-C51A	120.5(8)
N1-Gd1-N4	92.14(6)	O2A-C52A	1.431(7)	O1A-C49A-C50A	121.6(8)
N1-Gd1-N4 <sup>i</sup>	87.87(6)	C49A-C51A	1.495(8)	C51A-C49A-C50A	117.9(7)
N1-Gd1-N7A	87.97(15)	C49A-C50A	1.502(11)	C49A-C51A-C52A	115.3(6)
N1-Gd1-N7A <sup>i</sup>	92.03(15)	C51A-C52A	1.551(7)	O2A-C52A-C53A	109.5(7)
N1-Gd1-N7B	95.2(10)	C52A-C53A	1.523(9)	O2A-C52A-C54A	105.7(6)
N1-Gd1-N7B <sup>i</sup>	84.8(10)	C52A-C54A	1.524(8)	C53A-C52A-C54A	111.0(7)
N1 <sup>i</sup> -Gd1-N4	87.86(6)			O2A-C52A-C51A	111.3(6)
N1 <sup>i</sup> -Gd1-N4 <sup>i</sup>	92.14(6)			C53A-C52A-C51A	108.8(6)
N1 <sup>i</sup> -Gd1-N7A	92.03(15)			C54A-C52A-C51A	110.6(6)
N1 <sup>i</sup> -Gd1-N7A <sup>i</sup>	87.97(15)	O2B-H2B	0.84	C52B-O2B-H2B	109.5
N1 <sup>i</sup> -Gd1-N7B	84.8(10)	O1B-C49B	1.211(9)	O1B-C49B-C51B	120.0(11)
N1 <sup>i</sup> -Gd1-N7B <sup>i</sup>	95.2(10)	O2B-C52B	1.432(8)	O1B-C49B-C50B	122.0(12)
N4-Gd1-N4 <sup>i</sup>	180	C49B-C51B	1.496(10)	C51B-C49B-C50B	118.0(10)
N4-Gd1-N7A	90.35(19)	C49B-C50B	1.502(12)	C49B-C51B-C52B	114.8(10)
N4-Gd1-N7A <sup>i</sup>	89.65(19)	C51B-C52B	1.551(9)	O2B-C52B-C53B	109.9(10)
N4-Gd1-N7B	85.7(14)	C52B-C53B	1.522(10)	O2B-C52B-C54B	105.5(9)
N4-Gd1-N7Bi	94.3(13)	C52B-C54B	1.524(9)	C53B-C52B-C54B	111.2(10)
N4 <sup>i</sup> -Gd1-N7A	89.65(19)			O2B-C52B-C51B	111.1(10)
N4 <sup>i</sup> -Gd1-N7A <sup>i</sup>	90.35(19)			C53B-C52B-C51B	108.8(9)
N4 <sup>i</sup> -Gd1-N7B	94.3(14)			C54B-C52B-C51B	110.4(9)
N4 <sup>i</sup> -Gd1-N7B <sup>i</sup>	85.7(13)				
N7A-Gd1-N7A <sup>i</sup>	180	O3A-C55A	1.229(7)	O3A-C55A-C57A	125.8(10)
N7B-Gd1-N7B <sup>i</sup>	180.0(7)	C55A-C57A	1.431(8)	O3A-C55A-C56A	117.3(9)
Gd1-N1-N2	166.30(17)	C55A-C56A	1.531(7)	C57A-C55A-C56A	116.8(9)
N1-N2-N3	179.3(2)	O3B-C55B	1.228(5)	O3B-C55B-C57B	125.4(7)
Gd1-N4-N5	176.28(18)	C55B-C57B	1.441(6)	O3B-C55B-C56B	118.2(7)
N4-N5-N6	178.6(2)	C55B-C56B	1.531(6)	C57B-C55B-C56B	116.2(6)
Gd1-N7A-N8A	163.9(4)	O3C-C55C	1.225(6)	O3C-C55C-C57C	123.2(8)
N7A-N8A-N9A	178.7(5)	C55C-C57C	1.444(7)	O3C-C55C-C56C	118.5(8)
Gd1-N7B-N8B	143(3)	C55C-C56C	1.530(7)	C57C-C55C-C56C	118.3(8)
N7B-N8B-N9B	169(3)				

Symmetrie-code: (i)  $-x, -y, -z+1$ ; (ii)  $-x+1, -y+1, -z$ .

**Schema 14.** Nummerierungsschema von **9** (M = Gd) und **10a** (M = Ce). Fehlordnung in blau.







**Tabelle 17.** Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von **9** (M = Gd) und **10a** (M = Ce). Fehlordnung in blau.

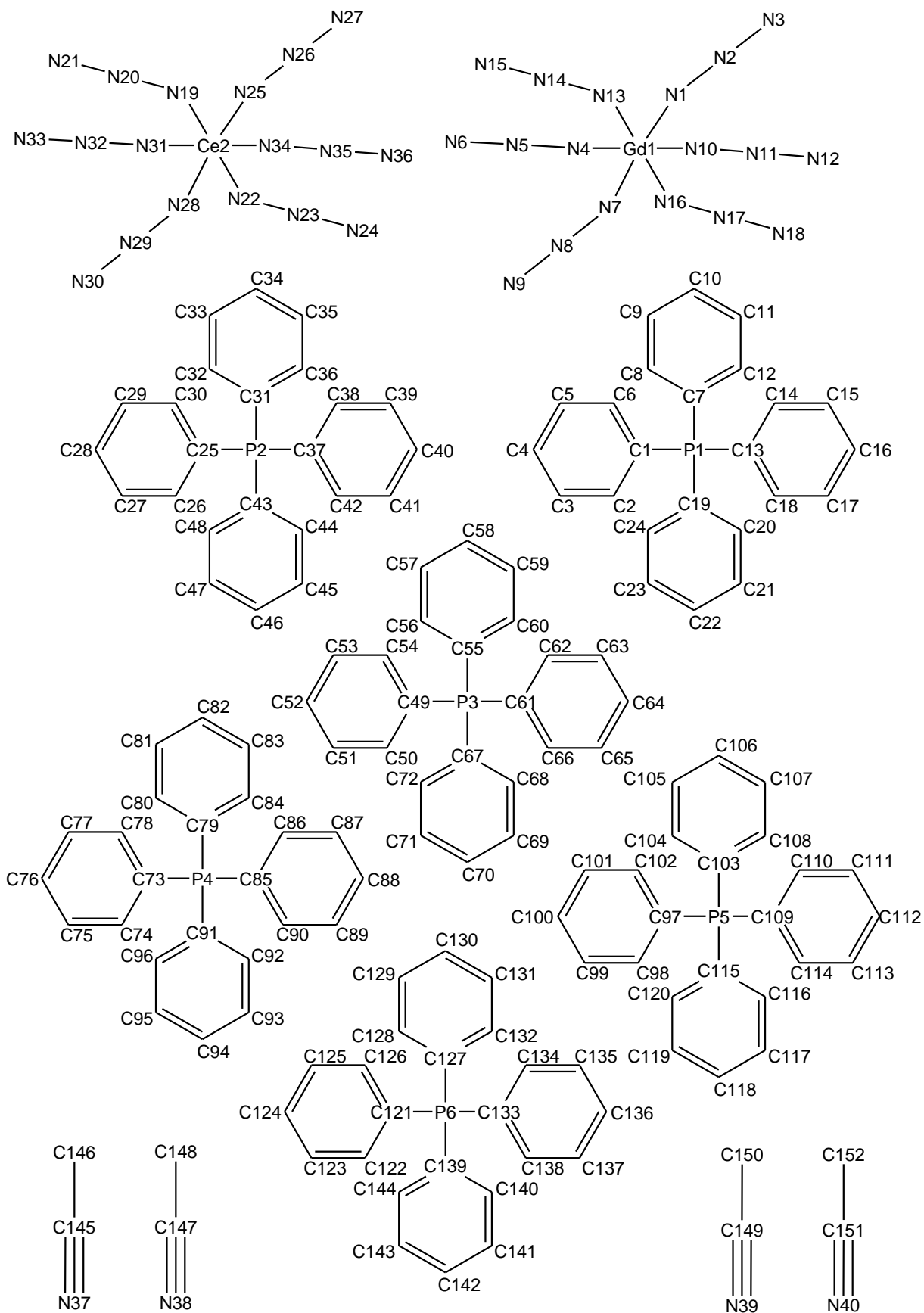
	M = Gd	M = Ce		M = Gd	M = Ce
M1-N1	2.356(4)	2.457(4)	P1A-C1A	1.902(9)	1.884(7)
M1-N4	2.337(4)	2.429(3)	P1A-C7A	1.856(15)	1.802(11)
M1-N7	2.326(3)	2.425(3)	P1A-C13A	1.678(14)	1.753(10)
M1-N10	2.361(4)	2.437(4)	P1A-C19A	1.733(15)	1.744(13)
M1-N13	2.366(3)	2.456(3)	P1B-C1B	1.652(14)	1.614(11)
M1-N16	2.337(4)	2.441(3)	P1B-C7B	1.745(16)	1.812(13)
N1-N2	1.151(5)	1.160(4)	P1B-C13B	1.956(15)	1.897(12)
N2-N3	1.164(5)	1.152(4)	P1B-C19B	1.828(16)	1.806(15)
N4-N5	1.151(4)	1.149(4)	P2-C25	1.804(4)	1.796(3)
N5-N6	1.141(4)	1.144(4)	P2-C31	1.796(3)	1.788(3)
N7-N8	1.187(4)	1.181(4)	P2-C37	1.808(3)	1.799(3)
N8-N9	1.155(4)	1.151(4)	P2-C43	1.784(4)	1.784(4)
N10-N11	1.167(4)	1.176(4)	P3-C49	1.794(4)	1.799(3)
N11-N12	1.157(4)	1.154(4)	P3-C55	1.792(4)	1.799(3)
N13-N14	1.156(4)	1.159(3)	P3-C61	1.784(4)	1.777(3)
N14-N15	1.151(4)	1.157(3)	P3-C67	1.798(4)	1.789(3)
N16-N17	1.161(5)	1.164(4)	P4-C73	1.784(3)	1.784(3)
N17-N18	1.162(5)	1.148(5)	P4-C79	1.786(3)	1.794(3)
M2-N19	2.342(4)	2.435(3)	P4-C85	1.796(3)	1.792(3)
M2-N22	2.331(3)	2.416(3)	P4-C91	1.786(3)	1.782(3)
M2-N25	2.354(3)	2.446(3)	P5-C97	1.796(4)	1.789(3)
M2-N28	2.345(4)	2.438(3)	P5-C103	1.789(3)	1.800(3)
M2-N31	2.338(3)	2.435(3)	P5-C109	1.798(3)	1.792(3)
M2-N34	2.371(3)	2.463(3)	P5-C115	1.792(4)	1.781(3)
N19-N20	1.183(4)	1.181(4)	P6-C121	1.790(4)	1.789(4)
N20-N21	1.160(4)	1.159(4)	P6-C127	1.784(4)	1.783(3)
N22-N23	1.181(4)	1.180(3)	P6-C133	1.791(4)	1.795(4)
N23-N24	1.165(4)	1.167(3)	P6-C139	1.792(4)	1.787(3)
N25-N26	1.180(4)	1.176(4)	P7-C145	1.797(3)	1.799(3)
N26-N27	1.160(4)	1.160(4)	P7-C151	1.794(3)	1.794(3)
N28-N29	1.178(4)	1.197(4)	P7-C157	1.799(3)	1.801(3)
N29-N30	1.165(4)	1.157(4)	P7-C163	1.791(3)	1.789(3)
N31-N32	1.179(4)	1.183(4)	P8-C169	1.794(3)	1.790(3)
N32-N33	1.154(4)	1.162(4)	P8-C175	1.788(4)	1.790(3)
N34-N35	1.164(4)	1.174(3)	P8-C181	1.784(4)	1.790(3)
N35-N36	1.157(4)	1.153(3)	P8-C187	1.795(3)	1.802(3)
M3-N37	2.342(4)	2.435(4)	P9-C193	1.792(3)	1.788(3)
M3-N37 <sup>i</sup>	2.342(4)	2.435(4)	P9-C199	1.793(3)	1.796(3)
M3-N40	2.341(4)	2.427(3)	P9-C205	1.793(3)	1.789(3)
M3-N40 <sup>i</sup>	2.341(4)	2.427(3)	P9-C211	1.798(3)	1.790(3)
M3-N43	2.354(3)	2.439(3)			
M3-N43 <sup>i</sup>	2.353(3)	2.439(3)	C1A-P1A-C7A	103.1(6)	105.5(5)

N37-N38	1.159(5)	1.178(4)	C1A-P1A-C13A	107.7(7)	104.8(5)
N38-N39	1.178(5)	1.168(4)	C1A-P1A-C19A	105.8(8)	108.5(6)
N40-N41	1.171(4)	1.175(4)	C7A-P1A-C13A	115.4(6)	115.6(5)
N41-N42	1.139(4)	1.150(3)	C7A-P1A-C19A	104.8(10)	108.7(7)
N43-N44	1.173(4)	1.181(4)	C13A-P1A-C19A	118.6(9)	113.1(6)
N44-N45	1.160(4)	1.156(4)	C1B-P1B-C7B	120.9(7)	121.5(7)
M4-N46	2.339(4)	2.434(3)	C1B-P1B-C13B	104.3(9)	108.9(7)
M4-N46 <sup>ii</sup>	2.339(4)	2.434(3)	C1B-P1B-C19B	112.4(9)	110.9(8)
M4-N49	2.342(4)	2.426(3)	C7B-P1B-C13B	102.0(6)	101.4(6)
M4-N49 <sup>ii</sup>	2.342(4)	2.426(3)	C7B-P1B-C19B	113.8(11)	108.2(8)
M4-N52A	2.349(14)	2.399(12)	C13B-P1B-C19B	99.7(8)	104.2(7)
M4-N52A <sup>ii</sup>	2.349(13)	2.399(12)	C25-P2-C31	107.86(17)	107.86(15)
M4-N52B	2.44(5)	2.62(5)	C25-P2-C37	115.87(17)	115.86(15)
M4-N52B <sup>ii</sup>	2.44(5)	2.62(5)	C25-P2-C43	107.84(17)	107.91(17)
N46-N47	1.194(4)	1.183(4)	C31-P2-C37	105.73(16)	105.64(15)
N47-N48	1.160(4)	1.157(4)	C31-P2-C43	111.47(17)	112.15(16)
N49-N50	1.153(4)	1.170(4)	C37-P2-C43	108.12(17)	107.52(16)
N50-N51	1.146(5)	1.149(4)	C49-P3-C55	107.23(16)	106.96(15)
N52A-N53A	1.18(4)	1.21(2)	C49-P3-C61	111.62(18)	111.88(16)
N53A-N54A	1.165(6)	1.155(6)	C49-P3-C67	108.97(16)	108.94(14)
N52B-N53B	1.18(4)	1.21(2)	C55-P3-C61	107.59(16)	107.76(14)
N53B-N54B	1.167(11)	1.155(10)	C55-P3-C67	112.27(17)	112.31(16)
			C61-P3-C67	109.16(18)	109.02(16)
N1-M1-N4	90.55(13)	91.17(12)	C73-P4-C79	108.38(16)	108.70(15)
N1-M1-N7	89.83(14)	89.28(12)	C73-P4-C85	108.07(15)	108.19(14)
N1-M1-N10	178.53(14)	177.54(12)	C73-P4-C91	110.90(15)	111.10(14)
N1-M1-N13	88.81(12)	88.58(11)	C79-P4-C85	115.52(15)	115.49(14)
N1-M1-N16	92.66(15)	94.42(13)	C79-P4-C91	107.38(16)	107.07(15)
N4-M1-N7	90.20(12)	90.18(11)	C85-P4-C91	106.60(15)	106.29(14)
N4-M1-N10	89.69(13)	89.21(12)	C97-P5-C103	111.80(16)	111.41(15)
N4-M1-N13	179.37(13)	179.63(13)	C97-P5-C109	110.10(16)	110.06(14)
N4-M1-N16	91.75(13)	92.16(12)	C97-P5-C115	109.86(17)	109.68(16)
N7-M1-N10	88.72(13)	88.29(12)	C103-P5-C109	107.24(16)	107.51(15)
N7-M1-N13	89.81(13)	90.09(11)	C103-P5-C115	107.98(16)	108.21(15)
N7-M1-N16	176.82(14)	175.57(13)	C109-P5-C115	109.79(16)	109.92(15)
N10-M1-N13	90.94(12)	91.05(11)	C121-P6-C127	107.22(19)	107.09(17)
N10-M1-N16	88.78(14)	87.99(13)	C121-P6-C133	109.69(19)	109.20(17)
N13-M1-N16	88.26(13)	87.59(12)	C121-P6-C139	109.91(18)	109.74(17)
M1-N1-N2	149.8(4)	152.3(3)	C127-P6-C133	109.45(19)	109.84(17)
N1-N2-N3	177.1(5)	177.1(5)	C127-P6-C139	109.05(18)	109.03(17)
M1-N4-N5	172.2(3)	172.1(3)	C133-P6-C139	111.42(19)	111.82(16)
N4-N5-N6	178.0(5)	177.3(4)	C145-P7-C151	108.17(15)	108.44(14)
M1-N7-N8	170.5(3)	173.4(3)	C145-P7-C157	111.70(15)	111.86(14)
N7-N8-N9	178.6(4)	178.9(4)	C145-P7-C163	111.72(15)	111.56(14)
M1-N10-N11	155.0(3)	158.0(3)	C151-P7-C157	107.90(15)	107.89(13)
N10-N11-N12	179.3(5)	179.4(5)	C151-P7-C163	110.73(15)	110.60(14)
M1-N13-N14	174.2(3)	175.9(3)	C157-P7-C163	106.58(15)	106.44(14)
N13-N14-N15	178.7(5)	179.3(4)	C169-P8-C175	106.89(17)	106.92(15)
M1-N16-N17	168.1(4)	167.1(4)	C169-P8-C181	111.55(16)	111.35(16)
N16-N17-N18	179.2(7)	179.1(7)	C169-P8-C187	107.73(16)	107.64(14)
N19-M2-N22	88.70(12)	88.25(10)	C175-P8-C181	110.27(17)	110.56(15)
N19-M2-N25	91.76(11)	92.08(10)	C175-P8-C187	111.32(16)	111.17(15)
N19-M2-N28	176.26(12)	174.71(10)	C181-P8-C187	109.06(17)	109.16(16)
N19-M2-N31	93.83(12)	95.21(11)	C193-P9-C199	108.05(15)	108.35(13)
N19-M2-N34	89.52(11)	89.48(10)	C193-P9-C205	110.07(15)	110.12(15)
N22-M2-N25	90.48(11)	91.13(10)	C193-P9-C211	108.56(16)	108.19(14)
N22-M2-N28	87.87(12)	86.94(10)	C199-P9-C205	106.95(16)	107.15(15)

N22-M2-N31	177.28(12)	176.48(10)	C199-P9-C211	111.35(15)	111.15(14)
N22-M2-N34	93.08(11)	93.00(9)	C205-P9-C211	111.80(15)	111.85(14)
N25-M2-N28	89.76(11)	90.22(10)			
N25-M2-N31	88.45(11)	88.14(10)	N55-C217	1.139(5)	1.138(5)
N25-M2-N34	176.24(11)	175.63(9)	C217-C218	1.447(6)	1.430(5)
N28-M2-N31	89.62(12)	89.62(10)	N56-C219	1.220(9)	1.194(8)
N28-M2-N34	89.17(11)	88.56(10)	C219-C220	1.466(8)	1.458(7)
N31-M2-N34	87.94(11)	87.66(9)	N58-C223	1.171(7)	1.151(6)
M2-N19-N20	166.4(3)	166.9(3)	C223-C224	1.391(7)	1.385(6)
N19-N20-N21	179.5(5)	179.5(4)	N59-C225	1.128(5)	1.141(5)
M2-N22-N23	167.9(3)	168.4(3)	C225-C226	1.453(6)	1.454(5)
N22-N23-N24	179.3(4)	179.3(4)	N60-C227	1.133(5)	1.134(5)
M2-N25-N26	157.1(3)	158.5(3)	C227-C228	1.447(5)	1.440(5)
N25-N26-N27	179.9(5)	179.6(4)	N61-C231	1.142(7)	1.141(7)
M2-N28-N29	162.5(3)	164.0(3)	C231-C232	1.452(8)	1.449(7)
N28-N29-N30	178.7(4)	177.9(4)			
M2-N31-N32	165.0(3)	162.5(3)	N55-C217-C218	179.2(5)	178.8(5)
N31-N32-N33	178.0(4)	179.0(4)	N56-C219-C220	174.2(13)	178.9(11)
M2-N34-N35	173.6(3)	172.6(2)	N58-C223-C224	172.0(12)	179.3(11)
N34-N35-N36	178.9(4)	179.3(4)	N59-C225-C226	179.6(6)	179.3(4)
N37-M3-N37 <sup>i</sup>	180.00(14)	180	N60-C227-C228	178.5(5)	178.7(5)
N37-M3-N40	88.62(13)	87.91(11)	N61-C231-C232	163(5)	163(5)
N37-M3-N40 <sup>i</sup>	91.38(13)	92.09(11)			
N37-M3-N43	90.38(14)	90.23(12)	N46 <sup>ii</sup> -M4-N49	90.76(13)	91.81(11)
N37-M3-N43 <sup>i</sup>	89.62(14)	89.77(12)	N46 <sup>ii</sup> -M4-N49 <sup>ii</sup>	89.24(13)	88.19(11)
N40-M3-N37 <sup>i</sup>	91.38(13)	92.09(11)	N46 <sup>ii</sup> -M4-N52A	88.2(11)	88.1(11)
N40-M3-N40 <sup>i</sup>	180	180	N46 <sup>ii</sup> -M4-N52A <sup>ii</sup>	91.8(11)	91.9(11)
N40-M3-N43	90.25(13)	90.44(11)	N46 <sup>ii</sup> -M4-N52B	93(5)	90(4)
N40-M3-N43 <sup>i</sup>	89.75(13)	89.56(11)	N46 <sup>ii</sup> -M4-N52B <sup>ii</sup>	87(5)	90(4)
N43-M3-N37 <sup>i</sup>	89.62(14)	89.78(12)	N49-M4-N49 <sup>ii</sup>	180.00(13)	180.00(17)
N43-M3-N40 <sup>i</sup>	89.75(13)	89.56(11)	N49-M4-N52A	89.8(15)	89.7(7)
N43-M3-N43 <sup>i</sup>	180	180	N49-M4-N52A <sup>ii</sup>	90.2(15)	90.3(7)
N37 <sup>i</sup> -M3-N40 <sup>i</sup>	88.62(13)	87.91(11)	N49-M4-N52B	91(7)	93(3)
N37 <sup>i</sup> -M3-N43 <sup>i</sup>	90.38(14)	90.23(12)	N49-M4-N52B <sup>ii</sup>	89(7)	87(2)
N40 <sup>i</sup> -M3-N43 <sup>i</sup>	90.25(13)	90.44(11)	N49 <sup>ii</sup> -M4-N52A	90.2(15)	90.3(7)
M3-N37-N38	160.9(4)	162.9(3)	N49 <sup>ii</sup> -M4-N52A <sup>ii</sup>	89.8(15)	89.7(7)
N37-N38-N39	177.4(5)	178.9(5)	N49 <sup>ii</sup> -M4-N52B	89(7)	87(2)
M3-N40-N41	174.8(3)	176.0(3)	N49 <sup>ii</sup> -M4-N52B <sup>ii</sup>	91(7)	93(3)
N40-N41-N42	179.9(5)	179.1(4)	N52A <sup>ii</sup> -M4-N52A	180	180.0(11)
M3-N43-N44	154.7(3)	158.4(3)	N52B <sup>ii</sup> -M4-N52B	180.00(4)	179.998(18)
N43-N44-N45	178.2(5)	178.6(4)	M4-N46-N47	159.3(3)	162.4(3)
N46-M4-N46 <sup>ii</sup>	180	180.00(15)	N46-N47-N48	178.9(4)	179.5(5)
N46-M4-N49	89.24(13)	88.19(11)	M4-N49-N50	166.9(4)	172.4(3)
N46-M4-N49 <sup>ii</sup>	90.76(13)	91.81(11)	N49-N50-N51	179.3(6)	178.6(5)
N46-M4-N52A	91.8(11)	91.9(11)	M4-N52A-N53A	145(4)	151.0(19)
N46-M4-N52A <sup>ii</sup>	88.2(11)	88.1(11)	N52A-N53A-N54A	174(2)	176.1(16)
N46-M4-N52B	87(5)	90(4)	M4-N52B-N53B	162(10)	148(9)
N46-M4-N52B <sup>ii</sup>	93(5)	90(4)	N52B-N53B-N54B	170(10)	169(6)

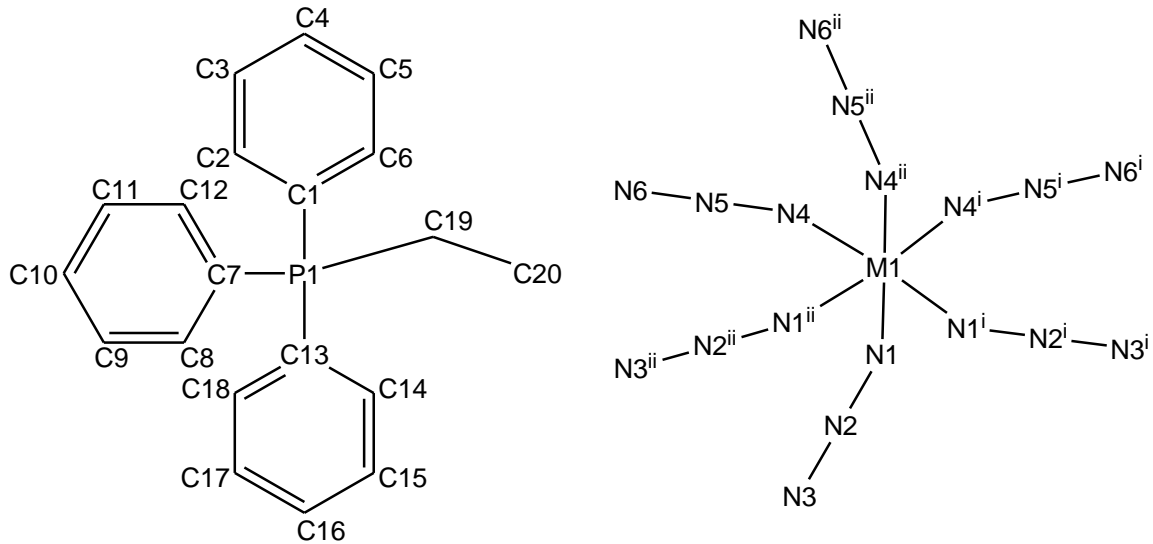
Symmetriccode: (i)  $-x, -y+1, -z$ ; (ii)  $-x, -y+1, -z+1$ .

**Schema 15.** Nummerierungsschema von **10b**.



**Tabelle 18.** Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von **10b**.

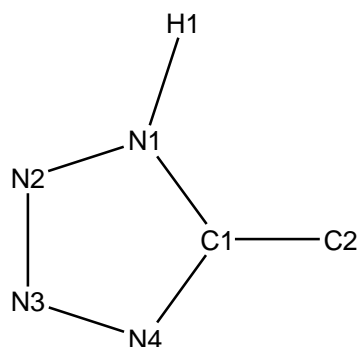
Ce1-N1	2.452(3)	N19-N20	1.168(4)	N1-N2	1.189(4)
Ce1-N4	2.436(4)	N20-N21	1.157(4)	N2-N3	1.160(4)
Ce1-N7	2.445(3)	N22-N23	1.173(4)	N4-N5	1.189(4)
Ce1-N10	2.435(4)	N23-N24	1.157(4)	N5-N6	1.162(4)
Ce1-N13	2.446(3)	N25-N26	1.178(4)	N7-N8	1.167(4)
Ce1-N16	2.457(3)	N26-N27	1.158(4)	N8-N9	1.156(4)
Ce2-N19	2.456(3)	N28-N29	1.183(4)	N10-N11	1.159(4)
Ce2-N22	2.449(4)	N29-N30	1.151(4)	N11-N12	1.158(5)
Ce2-N25	2.420(3)	N31-N32	1.183(4)	N13-N14	1.182(4)
Ce2-N28	2.423(3)	N32-N33	1.151(5)	N14-N15	1.160(4)
Ce2-N31	2.447(4)	N34-N35	1.181(5)	N16-N17	1.175(4)
Ce2-N34	2.448(4)	N35-N36	1.167(5)	N17-N18	1.161(4)
P1-C1	1.790(4)	P3-C49	1.790(4)	P5-C97	1.793(3)
P1-C7	1.788(3)	P3-C55	1.790(3)	P5-C103	1.793(3)
P1-C13	1.795(3)	P3-C61	1.789(4)	P5-C109	1.789(4)
P1-C19	1.783(4)	P3-C67	1.785(4)	P5-C115	1.799(3)
P2-C25	1.790(4)	P4-C73	1.795(4)	P6-C121	1.796(3)
P2-C31	1.782(4)	P4-C79	1.789(4)	P6-C127	1.789(3)
P2-C37	1.804(3)	P4-C85	1.788(4)	P6-C133	1.803(4)
P2-C43	1.784(4)	P4-C91	1.794(3)	P6-C139	1.794(3)
N1-Ce1-N4	97.55(11)	N19-Ce2-N22	175.77(11)	C1-P1-C7	109.37(16)
N1-Ce1-N7	171.84(11)	N19-Ce2-N25	86.39(12)	C1-P1-C13	112.27(16)
N1-Ce1-N10	88.88(11)	N19-Ce2-N28	90.26(12)	C1-P1-C19	109.98(17)
N1-Ce1-N13	86.36(11)	N19-Ce2-N31	88.49(12)	C7-P1-C13	106.28(15)
N1-Ce1-N16	89.90(11)	N19-Ce2-N34	91.47(12)	C7-P1-C19	111.16(17)
N4-Ce1-N7	87.83(11)	N22-Ce2-N25	90.17(12)	C13-P1-C19	107.74(15)
N4-Ce1-N10	173.07(12)	N22-Ce2-N28	92.88(12)	C25-P2-C31	107.52(17)
N4-Ce1-N13	88.38(10)	N22-Ce2-N31	88.88(12)	C25-P2-C37	116.57(17)
N4-Ce1-N16	91.13(11)	N22-Ce2-N34	91.41(12)	C25-P2-C43	106.58(18)
N7-Ce1-N10	86.05(12)	N25-Ce2-N28	172.88(12)	C31-P2-C37	108.21(16)
N7-Ce1-N13	87.68(11)	N25-Ce2-N31	87.27(12)	C31-P2-C43	111.63(16)
N7-Ce1-N16	96.14(11)	N25-Ce2-N34	97.32(12)	C37-P2-C43	106.40(17)
N10-Ce1-N13	94.61(11)	N28-Ce2-N31	86.36(12)	C49-P3-C55	110.15(17)
N10-Ce1-N16	86.30(11)	N28-Ce2-N34	89.04(12)	C49-P3-C61	110.71(18)
N13-Ce1-N16	176.13(11)	N31-Ce2-N34	175.40(12)	C49-P3-C67	109.17(18)
Ce1-N1-N2	170.1(3)	Ce2-N19-N20	171.6(3)	C55-P3-C61	107.03(18)
N1-N2-N3	179.3(4)	N19-N20-N21	179.2(4)	C55-P3-C67	109.97(16)
Ce1-N4-N5	172.7(3)	Ce2-N22-N23	155.4(3)	C61-P3-C67	109.78(17)
N4-N5-N6	179.3(4)	N22-N23-N24	178.3(4)	C73-P4-C79	109.58(17)
Ce1-N7-N8	166.8(3)	Ce2-N25-N26	160.6(3)	C73-P4-C85	110.59(16)
N7-N8-N9	179.1(5)	N25-N26-N27	178.1(4)	C73-P4-C91	107.36(17)
Ce1-N10-N11	154.2(3)	Ce2-N28-N29	169.3(3)	C79-P4-C85	108.50(17)
N10-N11-N12	178.1(5)	N28-N29-N30	178.8(4)	C79-P4-C91	110.53(16)
Ce1-N13-N14	173.8(3)	Ce2-N31-N32	165.6(3)	C85-P4-C91	110.28(17)
N13-N14-N15	179.7(4)	N31-N32-N33	179.3(4)	C97-P5-C103	109.10(15)
Ce1-N16-N17	143.6(3)	Ce2-N34-N35	167.6(3)	C97-P5-C109	110.52(15)
N16-N17-N18	179.6(5)	N34-N35-N36	178.6(5)	C97-P5-C115	107.84(15)
				C103-P5-C109	105.65(16)
N37-C145	1.137(7)	N37-C145-C146	178.7(8)	C103-P5-C115	111.75(15)
C145-C146	1.438(7)	N38-C147-C148	178.4(8)	C109-P5-C115	111.97(15)
N38-C147	1.115(6)	N39-C149-C150	177.7(6)	C121-P6-C127	111.78(16)
C147-C148	1.456(8)	N40-C151-C152	178.9(7)	C121-P6-C133	112.29(15)
N39-C149	1.129(6)			C121-P6-C139	106.68(16)
C149-C150	1.449(7)			C127-P6-C133	105.91(16)
N40-C151	1.170(7)			C127-P6-C139	111.70(15)

**Schema 16.** Nummerierungsschema von **11** (M = Gd) und **12** (M = Ce).**Tabelle 19.** Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von **11** (M = Gd) und **12** (M = Ce).

	M = Gd	M = Ce		M = Gd	M = Ce
M1-N1	2.357(5)	2.458(8)	N1-N2	1.184(7)	1.181(10)
M1-N1 <sup>i</sup>	2.357(5)	2.458(8)	N2-N3	1.154(5)	1.154(9)
M1-N1 <sup>ii</sup>	2.357(5)	2.458(8)	N4-N5	1.174(6)	1.196(10)
M1-N4	2.344(5)	2.411(8)	N5-N6	1.162(5)	1.162(9)
M1-N4 <sup>i</sup>	2.344(5)	2.411(8)	M1-N1-N2	146.3(5)	147.0(7)
M1-N4 <sup>ii</sup>	2.344(5)	2.411(8)	N1-N2-N3	177.2(6)	177.8(9)
N1-M1-N1 <sup>i</sup>	92.6(2)	93.6(3)	M1-N4-N5	163.2(5)	164.1(8)
N1-M1-N1 <sup>ii</sup>	92.6(2)	93.6(3)	N4-N5-N6	178.4(6)	178.2(9)
N1-M1-N4	84.5(2)	83.2(3)	P1-C1	1.794(4)	1.800(7)
N1-M1-N4 <sup>i</sup>	92.5(2)	92.3(3)	P1-C7	1.797(4)	1.797(6)
N1-M1-N4 <sup>ii</sup>	174.3(3)	173.5(4)	P1-C13	1.798(4)	1.780(8)
N1 <sup>i</sup> -M1-N1 <sup>ii</sup>	92.6(2)	93.6(3)	P1-C19	1.798(4)	1.786(7)
N1 <sup>i</sup> -M1-N4	174.3(3)	173.5(4)			
N1 <sup>i</sup> -M1-N4 <sup>i</sup>	84.5(2)	83.2(3)			
N1 <sup>i</sup> -M1-N4 <sup>ii</sup>	92.5(2)	92.3(3)	C1-P1-C7	107.72(18)	107.9(3)
N1 <sup>ii</sup> -M1-N4	92.5(2)	92.3(3)	C1-P1-C13	108.68(19)	108.9(3)
N1 <sup>ii</sup> -M1-N4 <sup>i</sup>	174.3(3)	173.5(4)	C1-P1-C19	110.8(2)	110.4(3)
N1 <sup>ii</sup> -M1-N4 <sup>ii</sup>	84.5(2)	83.2(3)	C7-P1-C13	109.88(18)	109.7(3)
N4-M1-N4 <sup>i</sup>	90.59(19)	91.2(3)	C7-P1-C19	108.0(2)	108.0(3)
N4-M1-N4 <sup>ii</sup>	90.59(19)	91.3(3)	C13-P1-C19	111.7(2)	111.8(4)
N4 <sup>i</sup> -M1-N4 <sup>ii</sup>	90.59(19)	91.2(3)			

Symmetriecode: (i)  $-x+y+1, -x+1, z$ ; (ii)  $-y+1, x-y, z$ .

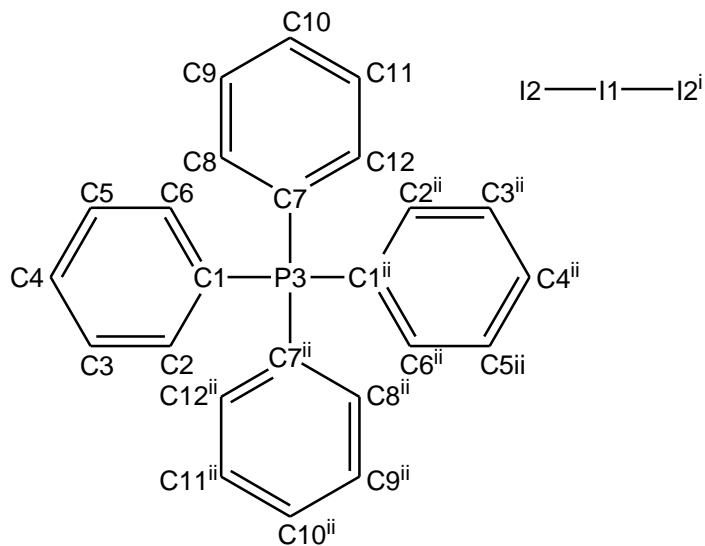
**Schema 17.** Nummerierungsschema des 5-Methyl-1-*H*-tetrazols.



**Tabelle 20.** Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) des 5-Methyl-1-*H*-tetrazols.

C1-N1	1.3306(18)	N1-N2-N3	106.37(12)	C1-N1-N2-N3	0.22(15)
N1-N2	1.3499(17)	N2-N3-N4	110.13(12)	N1-N2-N3-N4	0.05(16)
N2-N3	1.295(2)	N3-N4-C1	106.77(12)	N2-N3-N4-C1	-0.31(18)
N3-N4	1.3565(19)	N4-C1-N1	107.45(14)	N3-N4-C1-N1	0.43(16)
N4-C1	1.3273(19)	C1-N1-N2	109.28(13)	N2-N1-C1-N4	-0.41(15)
C1-C2	1.4778(19)	N1-C1-C2	125.92(15)	N2-N1-C1-C2	-179.79(16)
N1-H1	0.90(3)	N4-C1-C2	126.62(14)	N3-N4-C1-C2	179.81(15)
		C1-N1-H1	128.5(15)		
		N2-N1-H1	122.2(14)		

**Schema 18.** Nummerierungsschema des Tetraphenylphosphonium-triiodids.



**Tabelle 21.** Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) des Tetraphenylphosphonium-triodids.

I1-I2 <sup>i</sup>	2.9195(2)	I1-I2	2.9195(2)	I2 <sup>i</sup> -I1-I2	174.539(12)
P3-C1	1.793(3)	C1-P3-C1 <sup>ii</sup>	105.43(17)	C7-P3-C1 <sup>ii</sup>	111.23(12)
P3-C1 <sup>ii</sup>	1.793(3)	C1-P3-C7	111.42(11)	C7-P3-C7 <sup>ii</sup>	106.20(17)
P3-C7	1.794(2)	C1-P3-C7 <sup>ii</sup>	111.24(12)	C1 <sup>ii</sup> -P3-C7 <sup>ii</sup>	111.42(11)
P3-C7 <sup>ii</sup>	1.794(2)				

Symmetriecode: (i)  $-x+1/2, y, -z+1/2$ ; (ii)  $-x+1/2, y, -z+3/2$ .

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 511–20.
- [2] W. K. Seok, T. M. Klapötke, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, *31*, 781–788.
- [3] W. P. Fehlhammer, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1053–1082.
- [4] P. Pykkö, M. Atsumi, *Europ. J. Chem.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [5] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie. Mit DVD*, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [6] V. Gutmann, O. Leitmann, R. Schuetz, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1966**, *2*, 133–5.
- [7] a) H. Rosenwasser, J. I. Bryant, *Proc. Conf. Rare Earth Res., 3rd, Clearwater, Florida* **1964**, *1963*, 75–86; b) H. Rosenwasser, O. F. Kezer, *Proc. Conf. Rare Earth Res., 4th, Phoenix, Ariz.* **1965**, 545–60;
- [8] a) K. Gatterer, P. Day, H. P. Fritzer, G. Sperka, *J. Mol. Struct.* **1988**, *174*, 429–34; b) K. Gatterer, H. P. Fritzer, *J. Phys.: Condens. Matter* **1992**, *4*, 4667–73; c) K. Gatterer, C. D. Flint, H. P. Fritzer, F. A. Mautner, *J. Phys.: Condens. Matter* **1992**, *4*, 2087–96;
- [9] F. A. Mautner, H. Krischner, *Monatsh. Chem.* **1990**, *121*, 781–6.
- [10] F. A. Mautner, H. Krischner, H. P. Fritzer, C. Kratky, *Z. Kristallogr.* **1989**, *188*, 279–86.
- [11] F. A. Mautner, H. Krischner, H. P. Fritzer, C. Kratky, *J. Mol. Struct.* **1989**, *213*, 169–74.
- [12] A. Popitsch, F. A. Mautner, H. P. Fritzer, *J. Mol. Struct.* **1982**, *79*, 313–18.
- [13] D. Brown, *Halides of the lanthanides and actinides*, Wiley, London, **1968**.
- [14] G. Brauer (Ed.) *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. In drei Bänden*, Enke, Stuttgart, **1975**.
- [15] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg (Eds.) *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [16] Y. Okaue, T. Isobe, *Inorg. Chim. Act.* **1988**, *144*, 143–146.
- [17] S. Alvarez, *Dalton Trans* **2013**, *42*, 8617–8636.
- [18] Y. Ohno, Y. Akutsu, M. Arai, M. Tamura, T. Matsunaga, *Act. Cryst. C* **1999**, *55*, 1014–1016.
- [19] J. H. Forsberg, V. T. Spaziano, T. M. Balasubramanian, G. K. Liu, S. A. Kinsley, C. A. Duckworth, J. J. Poteruca, P. S. Brown, J. L. Miller, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1017–21.
- [20] S. Kobayashi, I. Hachiya, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3590–6.
- [21] T. M. Klapötke, B. Krumm, M. Scherr, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 72–74.

- [22] T. G. Mueller, F. Karau, W. Schnick, F. Kraus, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, Ahead of Print.
- [23] H. G. O. Becker, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum; mit 220 Tabellen und einem Faltblatt*, Barth, Heidelberg, **1996**.
- [24] G. M. Sheldrick, *SHELXS-2013. Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **2013**.
- [25] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*, 112–122.
- [26] G. M. Sheldrick, *SHELXL-2013. Crystal Structure Refinement - Multi-CPU Version*, University of Göttingen, Germany, **2013**.
- [27] G. M. Sheldrick, *SADABS. Version 2*, University of Göttingen, Germany, **2004**.
- [28] J. H. Freeman, M. L. Smith, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *7*, 224–7.
- [29] B. Krakow, R. C. Lord, G. O. Neely, *J. Mol. Spec.* **1968**, *27*, 148–176.