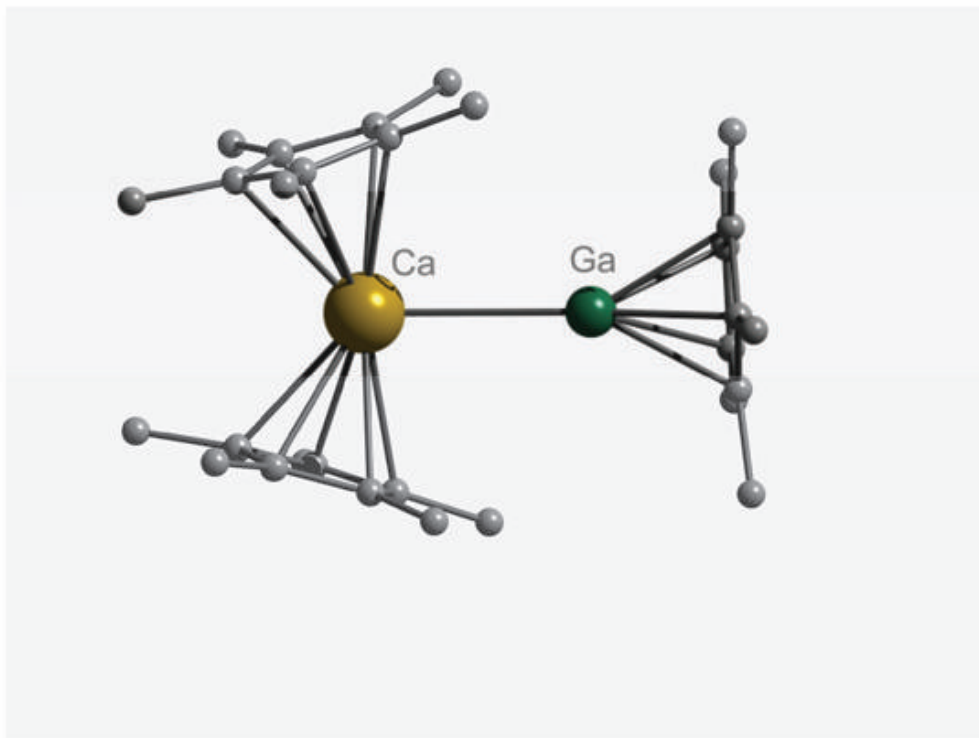
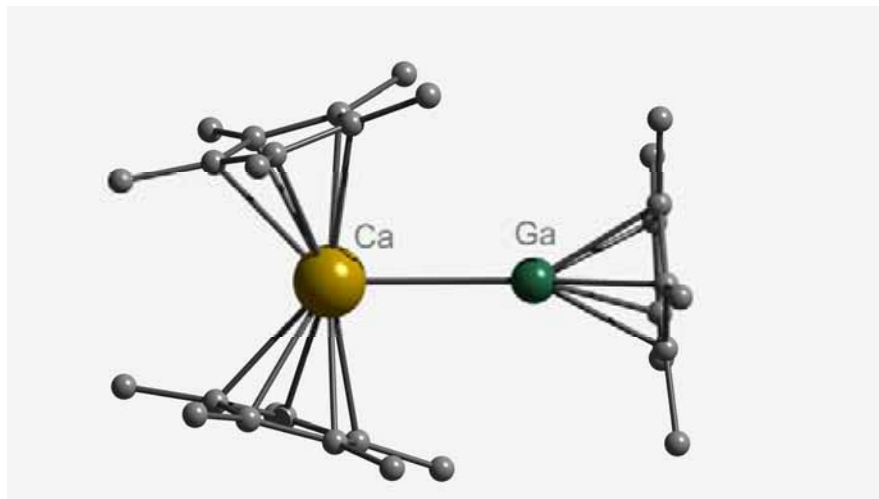


Michal Wiecko

**Komplexe zweiwertiger Lanthanoide und
Erdalkalimetalle
und neue Bindungen mit Metallen der Gruppe 13**



Komplexe zweiwertiger Lanthanoide und Erdalkalimetalle und neue Bindungen mit Metallen der Gruppe 13



Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich
Biologie, Chemie, Pharmazie der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Michal Wiecko

April 2008

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2008

Zugl.: Berlin, FU, Diss., 2008

978-3-86727-689-4

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von Prof. Dr. Peter W. Roesky zwischen April 2005 und April 2008 am Institut für Chemie und Biochemie an der Freien Universität Berlin angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Peter W. Roesky

2. Gutachter: Prof. Dr. Jens Beckmann

Disputationstermin: 30.05.2008

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2008

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

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

1. Auflage, 2008

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-689-4

Unmündigkeit ist das Unvermögen, sich seines Verstandes ohne Leitung eines anderen zu bedienen. Selbstverschuldet ist diese Unmündigkeit, wenn die Ursache derselben nicht am Mangel des Verstandes, sondern der EntschlieÙung und des Mutes liegt...

Immanuel Kant

Inhalt

1	Einleitung	1
1.1	Chemische Bindung – Metall-Metall-Bindungen	1
1.2	Niedervalente Verbindungen von Metallen der Gruppe 13 – Metall-Metall-Bindungen	3
1.3	Die höheren Erdalkalielemente und zweiwertige Lanthanoide	7
2	Aufgabenstellung	11
3	Allgemeiner Teil – Ergebnisse und Diskussion	15
3.1	Verbindungen zweiwertiger Lanthanoide mit dem Bis(phosphinimino)-methanidliganden	15
3.1.1	Samarium(II)	15
3.1.2	Ytterbium(II)	23
3.1.3	Europium(II)	26
3.2	Donor-Akzeptor-Bindungen mit dem (C ₅ Me ₅)Ga-Fragment	31
3.2.1	Eduktsynthese	31
3.2.2	Gallium(I)-Lanthanoid(II)-Bindungen	33
3.2.3	Donor-Akzeptor-Bindungen mit dem (C ₅ Me ₅)Ga-Fragment und Erdalkalimetallen	36
3.3	Reaktionen mit [(C ₅ Me ₅)In]	42
4	Experimenteller Teil	48
4.1	Allgemeines	48
4.2	Literaturbekannte Verbindungen und Ausgangsreagenzien	49
4.3	Darstellung neuer Verbindungen	50
4.3.1	[CH(PPh ₂ NSiMe ₃) ₂ Sm(μ-I)(THF)] ₂ (10)	50
4.3.2	[CH(PPh ₂ NSiMe ₃) ₂ Sm] (11)	50
4.3.3	[CH(PPh ₂ NSiMe ₃) ₂ Sm] ₂ (μ-I)(μ-NPh ₂) (12)	51
4.3.4	[CH(PPh ₂ NSiMe ₃) ₂ Yb] (13)	51
4.3.5	[CH(PPh ₂ NSiMe ₃) ₂ Eu] (15)	52
4.3.6	[CH(PPh ₂ NSiMe ₃) ₂ Eu(THF) ₃]BPh ₄ (14)	52
4.3.7	Erdalkalimetall- und Lanthanoid(II)-(C ₅ Me ₅)Ga-Addukte	53
4.3.8	[(C ₅ Me ₄ CH ₂ C ₅ Me ₅)(C ₅ Me ₅)Ba] (21)	55
5	Zusammenfassung (Summary)	56
6	Anhang	62
6.1	Kristallographische Untersuchungen	62
6.1.1	Datensammlung und Verfeinerung	62
6.1.2	Daten zu den Kristallstrukturanalysen	64
6.2	Verwendete Abkürzungen	77
6.3	Persönliche Angaben	78

1 Einleitung

1.1 Chemische Bindung – Metall-Metall-Bindungen

In den meisten Lehrbüchern findet man unter dem Kapitel „die chemische Bindung“ die nachfolgende Einteilung verschiedener Bindungsarten.¹

Tabelle 1: Bindungsarten im Vergleich.

	Bindungskräfte
Ionenbindung	elektrostatisch zwischen Ionen
kovalente Bindung	gemeinsame Elektronen(paare)
Dipol-Dipol- Wechselwirkung	elektrostatisch (auch intermolekulare Kräfte)
Metallbindung	elektrostatisch zwischen „Elektronengas“ und Atomrümpfen

Die grundlegende Erkenntnis der Komplexchemie ist, dass auch Metallatome und -ionen kovalente Bindungen zu anderen Elementen ausbilden. Historisch wurden Bindungen **zwischen** Metallzentren postuliert, lange vor der Entdeckung von Ferrocen und dem Beginn dessen, was man heute als die *Metallorganik* versteht. Erste Ergebnisse, die auf die Existenz intermetallischer Bindungen hindeuteten, stammen schon aus der Untersuchung von Quecksilber(I)-halogeniden in den 1920er Jahren und führten zur Formulierung des Hg_2^{2+} -Kations.² Die röntgenographisch gelöste Struktur von Enneacarbonyldieisen³ $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ inspirierte Pauling zu „The Nature of the Chemical Bond“ und die von ihm postulierte, kovalente Bindung zwischen den

¹ a) E. Riedel *Anorganische Chemie*, 2. Aufl., Berlin, De Gruyter 1990. b) A. F. Hollemann, E. Wiberg *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Berlin, De Gruyter 1995.

² R. J. Harvinghurst, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, *48*, 2113.

³ H. M. Powell, R. V. G. Ewens, *J. Chem. Soc.* **1939**, 286.

Eisenatomen war zur Einführung der 18-Elektronen-Regel ein maßgebliches Element.⁴ Durch die Weiterentwicklung kristallographischer Methoden beschleunigt, setzte eine rasche Entwicklung ein und inzwischen ist eine kaum überschaubare Anzahl von Beispielen bekannt, in denen Paulings Ansatz funktioniert.^{5,6}

Durch ihr Reaktionspotential stellt die Bindung zwischen Metallzentren ein besonders charakteristisches Strukturmotiv der jeweiligen Verbindung dar. Solche Verbindungen sind nicht nur für die Grundlagenforschung interessant, sondern finden vielfach Anwendung in der Synthese, Katalyse und Materialforschung.⁷ In Übergangsmetallclustern⁸ sind Metall-Metall-Bindungen mit Sicherheit am intensivsten erforscht. Die in diesem Bereich erfolgreiche Darstellung großer, metallreicher Systeme zeigte früh, dass das Bindungsmodell erweitert werden muss. Für Cluster, in denen mehr als sechs Metallatome an direkten Bindungen teilnehmen, ist meist die Annahme delokalisierter Elektronen und Mehrzentrenbindungen notwendig. Auch die Chemie des Nichtmetalls Bor hat Anstöße zu neuen Ideen und Konzepten geliefert,⁹ so dass Verbindungsgeometrien mit den *Wade*-Abzählregeln¹⁰ oft treffend vorhergesagt werden können. Für sehr metallreiche Systeme von Hauptgruppenmetallen sind auch andere Ansätze, wie z.B. das *Jellium*-Modell, zur Beschreibung der Bindungssituation geeignet.¹¹ Insgesamt stellen Metallcluster mit

⁴ a) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 2. ed., Oxford University Press, London **1940**. b) L. Pauling, *Chem. Eng. News* **1947**, 2970.

⁵ Lehrbücher: a) C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Aufl., Teubner **2007**. b) E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, 2. Aufl., Berlin, De Gruyter **2003**. c) *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, VCH, Weinheim **1990**.

⁶ Übersichtsartikel: a) J. Lewis, R. S. Nyholm, *Science Progress* **1964**, 52, 557. b) F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, 20, 389. c) P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, 14, 285. d) D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, 95, 41. e) M. Herberhold, G.-X. Jin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 964.

⁷ a) E. A. Mutterties, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 200, 177. b) F. A. Cotton, *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, 713. b) F.A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5710.

⁸ „Metal cluster compounds can be defined as those containing a finite group of metal atoms which are held together entirely, mainly or at least to a significant extent, by bonds directly between the metal atoms...“: F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, 20, 389.

⁹ W. N. Lipscomb, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 685.

¹⁰ a) K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 792. b) K. Wade, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1976**, 18, 1.

¹¹ Das *Jellium*-Modell geht von einem durch Atome erzeugten sphärischen, positiven Potentialfeld aus (*jelly*) in dem sich die Valenzelektronen „frei“ bewegen. Die genaue Lage der Metallzentren ist im Rahmen der Näherung nicht von Bedeutung: W. A. de Heer, W. D. Knight, M. Y. Chou, M. L. Cohen, *Solid State Phys.* **1987**, 40, 93.

zunehmender Größe den Übergang zwischen molekularer und metallischer Phase dar.¹²

Sehr polare Metall-Metall-Bindungen wiederum, z.B. zwischen frühen Übergangsmetallen in hohen und späten Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen,^{13, 14} werden häufig besser durch zusätzliche, ionische Grenzstrukturen beschrieben.¹⁵ Solche polaren Bindungen liegen auch in Verbindungen von niedervalenten Elementen der Gruppe 13 mit Übergangsmetallen vor.

1.2 Niedervalente Verbindungen von Metallen der Gruppe 13 – Metall-Metall-Bindungen

Während metallorganische Verbindungen von In^I und Tl^I schon länger bekannt sind,¹⁶ wurde erstmals 1989 von *Schnöckel* und Mitarbeitern gezeigt, dass die Elemente Al und Ga in der niedrigen Oxidationsstufe 1 durch den Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden C₅Me₅⁻ (Cp*) stabilisiert und isoliert werden können.¹⁷ Seitdem hat eine rasche Entwicklung stattgefunden und inzwischen ist eine Vielzahl stabiler Al^I- und Ga^I-Verbindungen bekannt.^{18, 19} Die Verbindungen [(C₅Me₅)E]_n (E = Al, Ga, In) liegen im Festkörper als Oligomere mit vier (Al) bzw. sechs (Ga, In) (C₅Me₅)E-Einheiten vor (Abbildung 1). Das entsprechende Tl-Derivat hingegen hat eine polymere Ketten-Struktur mit alternierenden Tl-Atomen und Cp*-Liganden und mit Tl-Tl-Abständen > 5 Å.²⁰

¹² H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2005**, 3131.

¹³ L. H. Gade, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2658.

¹⁴ N. Wheatley, P. Kalck, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3379.

¹⁵ z. B. eine Zr-Ru- und eine Th-Ru-Bindung a) B. E. Bursten, R. J. Schrittmatter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 103, 1085. b) B. E. Bursten, K. J. Novo-Gradac, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 904.

¹⁶ a) E. O. Fischer, H. P. Hofmann, *Angew. Chem.* **1957**, 69, 630. b) H. Meister, *Angew. Chem.* **1957**, 69, 533.

¹⁷ a) C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 594. b) D. Loos, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 463, 37. c) C. Dohmeier, D. Loos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 129.

¹⁸ a) H. W. Roesky, S. S. Kumar, *Chem. Commun.* **2005**, 32, 4027. b) M. C. Kuchta, J. B. Bonanno, G. J. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10914. c) O. T. Beachley, J. Patzik, M. J. Noble, *Organometallics* **1995**, 13, 2885. d) R. J. Baker, R. D. Farley, C. Jones, M. Kloth, D. M. Murphy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3844. e) E. S. Schmidt, A. Jockisch, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9358.

¹⁹ Älteres Bsp. für Al^I: W. Uhl, *Z. Naturforsch. B.* **1988**, 43, 1113.

²⁰ H. Werner, H. Otto, H. J. Kraus, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315, C57.

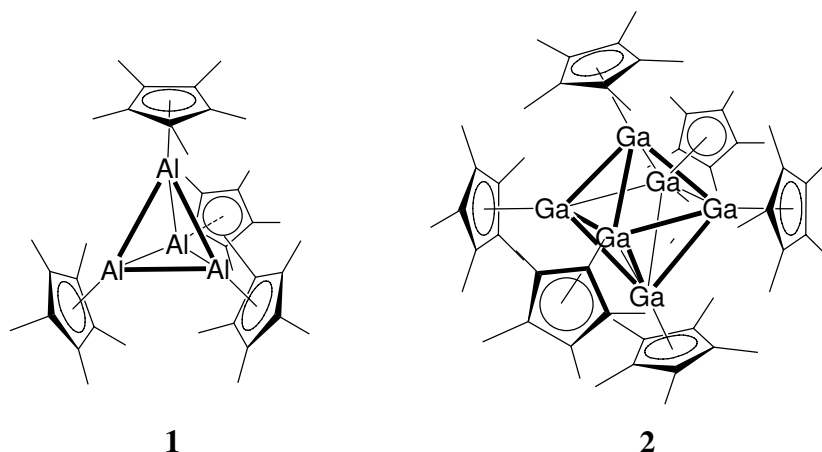


Abbildung 1: Die Oligomere $[(C_5Me_5)Al]_4$ (1) und $[(C_5Me_5)Ga]_6$ (2).

Im $[(C_5Me_5)Al]_4$ (1) wird aufgrund des kurzen mittleren Al-Al-Abstands von 277 pm (Al-Al in metallischem Aluminium: 286 pm) von starken Wechselwirkungen zwischen den Al-Atomen ausgegangen. Dies ist in den höheren Homologen nicht der Fall. So ist der mittlere Ga-Ga-Abstand in $[(C_5Me_5)Ga]_6$ (2) mit über 400 pm²¹ deutlich größer als in metallischem Gallium (245-307 pm).²²

Mit anderen Ligandensystemen konnten auch dimere Gallium(II)-Komplexe^{23, 24} wie $[Ga\{N(Ar)C(H)\}_2]_2$ (Ar = 2,6-*i*Pr₂Ph) 3 und mit einem sterisch anspruchsvollen β -Diketiminatliganden die Monomere 4a-c dargestellt werden (Abbildung 2).^{25, 26, 27}

²¹ D. Loos, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, A. J. Downs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 860.

²² A. J. Downs, *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*, Blackie, Glasgow, **1993**.

²³ Y. Xie, R. S. Grev, J. Gu, H. F. S. Schaefer III, P. von R. Schleyer, J. Su, X.-W. Li, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3773.

²⁴ R. J. Baker, R. D. Farley, C. Jones, D. P. Mills, M. Kloth, D. M. Murphy, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 2972.

²⁵ C. Cui, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoescu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4274.

²⁶ N. J. Hardmann, B. E. Eichler, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, 1991.

²⁷ M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* **2004**, 1818.

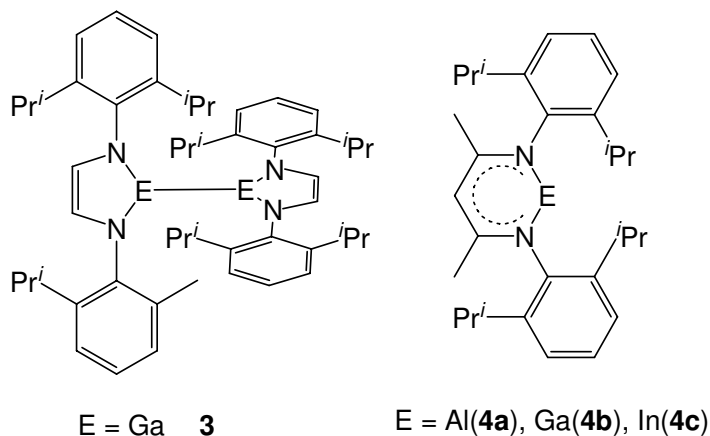


Abbildung 2: Beispiele für niedervalente Verbindungen der Gruppe 13.

Die Reaktivität solcher Verbindungen ist in den letzten Jahren von vielen Forschungsgruppen intensiv untersucht worden. So insertiert z. B. **4a** in zwei der P-P-Bindungen des P_4 -Moleküls.²⁸ $[(C_5Me_5)Al]$ bildet Käfigstrukturen nach Umsetzung mit Se,²⁹ Te,²⁹ P³⁰ oder As³¹ unter Oxidation des Aluminiums. Neben Redoxreaktionen ist die Addition von RE^I -Fragmenten an Übergangsmetallzentren am meisten studiert worden, wobei R überwiegend Cp^* ist.³² Durch das freie Elektronenpaar am Metallzentrum kann das RE^I -Fragment als Donor fungieren.³³ Im Allgemeinen wird es als isolobal zu CO und PR_3 angesehen, zeigt somit sowohl σ -Donor als auch π -Akzeptoreigenschaften (Abbildung 3).³⁴

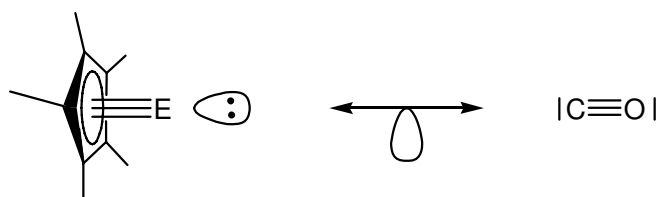


Abbildung 3: Isolobalbeziehung zwischen $(C_5Me_5)E^I$ und CO.

²⁸ Y. Peng, H. Fan, H. Zhu, H. W. Roesky, J. Magull, C. E. Hughes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3443.

²⁹ S. Schulz, H. W. Roesky, H.-J. Koch, G. M. Scheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1729.

³⁰ C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 199.

³¹ C. K. F. von Haensch, C. Üffing, M. A. Junker, A. Ecker, B. O. Kneisel, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2875.

³² C. Gemel, T. Steinke, M. Cokoja, A. Kempter, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4161.

³³ Das "freie Elektronenpaar" befindet sich im HOMO des $(C_5Me_5)Al$ -Fragments, das vorwiegend Al-Atomorbitalcharakter hat: A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2004**, 2369; siehe auch Lit. 34 und 43c.

³⁴ J. Uddin, C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **2000**, *19*, 571.

Inzwischen sind Verbindungen von $(C_5Me_5)E$ als Ligand mit den späten Übergangsmetallen Cr, Mo, W,^{35,36} Mn, Fe,^{37,38} Ru, Co,^{38,39} Rh, Ni,^{38,40} Pd und Pt^{41,42} bekannt, in denen $(C_5Me_5)E$ sowohl terminal, als auch verbrückend (nur für E = Ga, In) vorliegen kann. Theoretische Untersuchungen zeigen, dass das RE^I -Fragment ein starker σ -Donor ist, die Fähigkeit als π -Akzeptor zu fungieren jedoch stark vom Liganden am Gruppe-13-Element abhängt.³² Im Falle von Cp^* schwächt die $Cp \rightarrow E$ Donorwirkung in die zwei formal leeren p-Orbitale von E^I die π -Rückbindung. Trotz der Vielzahl bekannter Übergangsmetallkomplexe zeigt der Disput zwischen etablierten Wissenschaftlern, ob die Formulierung einer Fe-Ga-Dreifachbindung⁴³ in **5** (Abbildung 4) gültig ist, eindrucksvoll, dass vieles in der Chemie niedervalenter Gruppe-13-Metalle noch ungeklärt ist. So verlieren oftmals gewohnte Sicht- (und Schreib-)weisen ihre Gültigkeit und Aussagekraft.

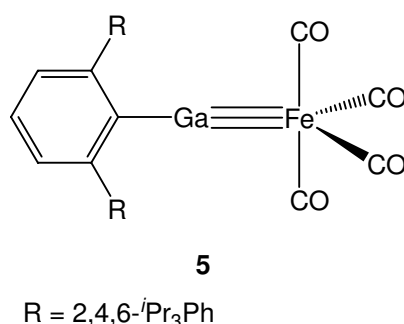


Abbildung 4: „Ferrogallin“. Die Dreifachbindung erklärt die Linearität und geringe Bindungslänge von 223 pm, dem hohen Beitrag elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen $Fe(\delta^-)$ und $Ga(\delta^+)$ zur Bindungsenergie wird sie nicht gerecht.

-
- ³⁵ M. Cokoja, C. Gemel, T. Steinke, T. Welzl, M. Winter, R. A. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 277.
³⁶ P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, L. O. Schebaum, H.-G. Stammler, *Organometallics*, **1999**, 18, 2550.
³⁷ J. Weiss, D. Stetzkamp, B. Nuber, R. A. Fischer, C. Boehme, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 70.
³⁸ P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1998**, 17, 1305.
³⁹ C. Üffing, A. Ecker, R. Köppe, H. Schnöckel, *Organometallics* **1998**, 17, 2373.
⁴⁰ P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, L. O. Schebaum, H.-G. Stammler, *Organometallics*, **1999**, 18, 4462.
⁴¹ W. Uhl, M. Benter, S. Melle, W. Saak, G. Frenking, J. Uddin, *Organometallics*, **1999**, 18, 3778.
⁴² W. Uhl, M. Pohlmann, R. Wartchow, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 961.
⁴³ Das „Ferrogallin“ wurde erstmals 1997 von G. H. Robinson beschrieben, daraufhin argumentierten F. A. Cotton und X. Feng strikt gegen die Dreifachbindung. Schließlich erklärte ein von G. Frenking veröffentlichter Aufsatz den Streit und das Denkmodell in dem dieser begründet lag schlicht für ungültig:
a) J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, C. F. Campana, G. H. Robinson, *Organometallics* **1997**, 16, 4511. b) F. A. Cotton, X. Feng, *Organometallics* **1998**, 17, 128. c) C. Boehme, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2184.

1.3 Die höheren Erdalkalielemente und zweiwertige Lanthanoide

Bekanntermaßen folgt die klassische Einteilung in Nebengruppen- und Hauptgruppenelemente aus der graduellen Besetzung der d-Unterschale in den Übergangsmetallen.^{1,5,6} Dass diese Einteilung keine feste Grenze für chemische Eigenschaften darstellt, zeigen unter anderem die Ähnlichkeiten in der Koordinationschemie von Metallionen mit d^0 -Konfiguration. In guter Näherung nehmen hier unbesetzte d-Orbitale an der Chemie des Metallkations nicht teil. Sie haben keinen Einfluss auf die Molekülgeometrie und Kristallfeldeffekte können vernachlässigt werden. Durch eine zusätzliche, relative Inertheit der jeweiligen Oxidationsstufe sind Ionenladung und -radius für chemische Eigenschaften bestimmend.^{44,45} Das trifft, neben den Alkali- und Erdalkalimetallen auch auf die Gruppe 3 (Sc, Y, La) und die Lanthanoide (Ce-Lu) zu.⁴⁵ Zwar wird in der Reihe der Lanthanoide die 4f-Unterschale nach und nach mit 14 Elektronen besetzt, die 4f-Orbitale werden jedoch aufgrund ihrer geringen radialen Ausdehnung von den 5s- und 5p-Elektronen nach außen hin relativ stark abgeschirmt.⁴⁶ Die stabilste Oxidationsstufe ist unter aeroben Bedingungen für alle Lanthanoide (Ln) +3⁴⁷ mit einer Elektronenkonfiguration von $[\text{Xe}] 4f^m$. Im festen Zustand sind jedoch auch Diiodide von allen Elementen der Reihe Sc, Y, La und Ce-Lu bekannt^{5b} und lassen sich in *salzartige-* ($[(\text{Ln}^{2+}) \cdot (2\text{I}^-)]$) und *metallische-* ($[(\text{Ln}^{3+}) \cdot (\text{e}^-)(2\text{I}^-)]$) einteilen.⁴⁸ Die Verbindungen sind in Lösung aufgrund ihres stark negativen Redoxpotentials nicht stabil und disproportionieren meist in Ln^0 und LnI_3 . Ausnahmen stellen EuI_2 , YbI_2 , SmI_2 und TmI_2 dar.^{49,50} Sie sind in THF löslich und können über Komproportionierungsreaktionen oder Umsetzung des Metalls mit Iod oder

⁴⁴ R. Demuth, F. Kober, *Grundlagen der Komplexchemie*, 2. Aufl., Sauerländer, 1992.

⁴⁵ Einführungen in die Lanthanoidchemie und historische Hintergründe sind in den Dissertationen aus der AG Roesky ausführlich gegeben: a) M. T. Gamer, *Dissertation* 2003, Freie Universität Berlin. b) M. Rastätter, *Dissertation* 2006, Freie Universität Berlin. c) N. Meyer, *Dissertation* 2007, Freie Universität Berlin; siehe auch enthaltene Literaturverweise. Weitere Übersicht liefern insbesondere: d) H. B. Kagan, *Chem. Rev.* 2002, 102, 1805. e) M. F. Lappert, W. J. Evans, *J. Organomet. Chem.* 2002, 647, 1.

⁴⁶ A. J. Freeman, R. E. Watson, *Phys. Rev.* 1962, 127, 2058.

⁴⁷ Seltener: Ce^{4+} und Eu^{2+} .

⁴⁸ J. D. Corbett, *Rev. Chim. minér.* 1973, 10, 239.

⁴⁹ a) J.-L. Namy, P. Girard, H. B. Kagan, *Nouv. J. Chim.* 1977, 1, 5. b) P. Girard, J.-L. Namy, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 2693.

⁵⁰ Normalpotentiale E^0 von $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$ in H_2O : Eu -0.305 V, Yb -1.05 V, Sm -1.55 V, Tm -2.30 V; Lit. 1b); Dy -2.56 V, Nd -2.62 V: A. A. Fagin et al., *Polyhedron* 2006, 25, 1105.

Iodquellen, wie z. B. $C_2H_4I_2$, dargestellt werden. Insbesondere SmI_2 hat breite Anwendung in der organischen Synthese als mildes und selektives Ein-Elektronen-Übertragungsreagenz gefunden. Zahlreiche Übersichtsartikel sind hierzu veröffentlicht.⁵¹ Da der Einsatz, häufig giftiger, Additive⁵² zur Erhöhung des Redoxpotentials von SmI_2 für viele Reaktionen notwendig ist, wurden auch andere Sm^{II} -Verbindungen wie $[Sm\{N(SiMe_3)_2\}_2(THF)_2]^{53}$ und die Samarocene $[(C_5H_5)_2Sm(THF)_2]^{54a}$ und $[(C_5Me_5)_2Sm(THF)]^{54b, c}$ mit Erfolg in ähnlichen Reaktionen eingesetzt. Auch TmI_2 , dessen Reduktionsvermögen schon im Bereich elementaren Natriums ($E^0 = -2.7$ V) liegt, stellt in einigen Fällen eine Alternative dar.⁵⁵ Da die Existenz von Komplexen zweiwertiger Lanthanoide an sich schon einen Bruch mit ehemals festen Vorstellungen darstellt,⁵⁶ sind solche Verbindungen auch jenseits jeder Anwendung für viele Forschungsgruppen interessant. Die sehr starken Reduktionsmittel DyI_2 und NdI_2 sind seit den Arbeiten von *Bochkarev* und *Evans* auch verhältnismäßig leicht zugänglich^{57, 58} und erfolgreich bei der Kupplung von Alkylhalogeniden mit Ketonen eingesetzt worden.⁵⁹ Neben neuen Tm^{II} -Verbindungen⁶⁰ hat die Arbeitsgruppe um *Nief* mit den KX-Addukten $[(Cp^{ttt})_2Dy(\mu-X)K([18]Krone-6)]$ ($Cp^{ttt} = 1,3,5\text{-}t\text{-Bu}_3Cp$, $X = BH_4, Br, I$) kürzlich die ersten metallorganischen Dy^{II} -Verbindungen dargestellt.⁶¹

Da, wie oben erwähnt, die 4f-Orbitale an der Koordinationschemie der Elemente näherungsweise nicht teilnehmen, sind viele Parallelen zwischen zweiwertigen

⁵¹ a) D. J. Edmonds, D. Johnston, D. J. Procter, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3371. b) H. B. Kagan, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 10351. c) D. Bradley, G. Williams, J. Caddy, K. Blann, *Organic Preparations and Procedures Int.* **2003**, *35*, 309. d) H. B. Kagan, *J. Alloys Compd.* **2006**, 421; siehe auch enthaltene Literaturverweise.

⁵² Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA, „liquid cancer“) als Additiv erhöht das negative Redoxpotential von SmI_2 bis zu einem Maximum von -2.05 V: M. Shabanagi, R. A. Flowers II, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1137.

⁵³ E. Prasad, B. W. Knettle, R. A. Flowers II, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14663.

⁵⁴ a) J. L. Namy, J. Collin, J. Zhang, H. B. Kagan, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, 81. b) M. Takeno, S. Kikuchi, K.-I. Morita, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4974. c) W. J. Evans, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *207*, 263.

⁵⁵ W. J. Evans, N. T. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2118.

⁵⁶ W. J. Evans, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3435.

⁵⁷ a) M. N. Bochkarev, A. A. Fagin, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2990. b) W. J. Evans, N. T. Allen, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 11749.

⁵⁸ M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, S. Dechert, A. A. Fagin, H. Schumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3176.

⁵⁹ W. J. Evans, P. S. Workman, N. T. Allen, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2041.

⁶⁰ a) D. Turcitu, F. Nief, L. Ricard, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4916. b) F. Nief, B. T. de Borms, L. Ricard, D. Carmichael, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 637.

⁶¹ F. Jaroschik, F. Nief, X.-F. Le Goff, L. Ricard, *Organometallics*, **2007**, *26*, 1123.

Lanthanoiden und den Erdalkalielelementen bekannt.⁶² Diese resultieren nicht nur aus der gemeinsamen Oxidationsstufe +2 sondern auch aus ähnlichen Ionenradien (Tabelle 2).

Tabelle 2: Ionenradien im Vergleich.

Ionenradien (KZ 6)⁶³	
Erdalkalielemente	Lanthanoide
Ca ²⁺ : 100 pm	Yb ²⁺ : 102 pm
Sr ²⁺ : 118 pm	Eu ²⁺ : 117 pm / Sm ²⁺ : 117 pm
Ba ²⁺ : 135 pm	

Metallorganische Verbindungen der obigen Elemente sind von ionischen Wechselwirkungen zwischen Metallatom und Ligand geprägt. Der kovalente Anteil ist aufgrund der geringen Elektronegativität der Metalle meist sehr gering und die Oxidationsstufe +1 bislang in Lösung nicht stabilisierbar. Daraus ergibt sich auch das fast vollständige Fehlen bekannter direkter Metall-Metall-Bindungen in molekularen Verbindungen.⁶⁴ Erst in den letzten ein bis zwei Jahren sind unter anderem durch Arbeiten in der AG Roesky einige Strukturen dieser Art bekannt geworden.⁶⁵ Für Lanthanoide war bislang nur die von Beletskaya et al. beschriebene Verbindung mit Lu-Ru-Bindung bekannt (Schema 1).⁶⁶

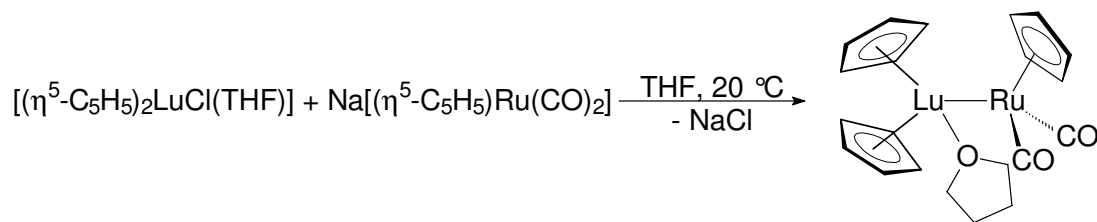
⁶² a) S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2714. b) K. Izod, W. Clegg, S. T. Liddle, *Organometallics* **2000**, *19*, 3640. c) G. Meyer, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 93.

⁶³ N. N. Greenwood, E. A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, **1984**.

⁶⁴ Kürzlich gelang die Darstellung von Mg^I-Verbindungen: S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science*, **2007**, *318*, 1754.

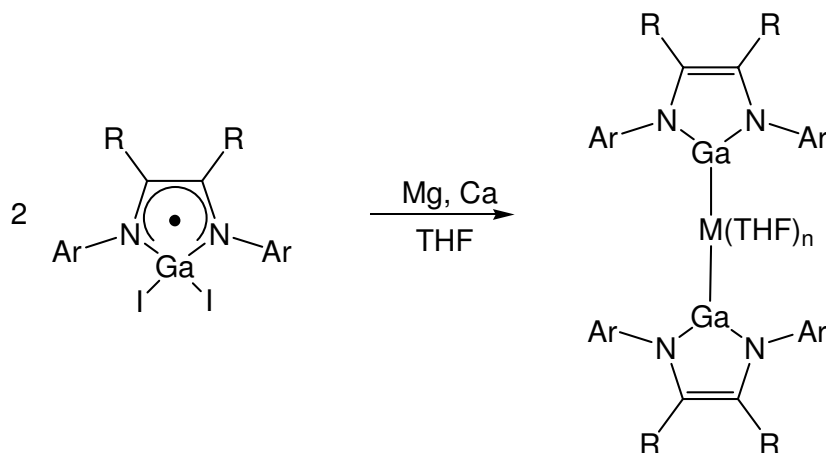
⁶⁵ M. T. Gamer, P. W. Roesky, S. N. Konchenko, P. Nava, R. Ahlrichs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4447.

⁶⁶ I. P. Beletskaya, A. Z. Voskoboynikov, E. B. Chuklanova, N. I. Kirillova, A. K. Shestakova, I. P. Parshina, A. I. Gusev, G. K.-I. Magomedov, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3156.



Schema 1

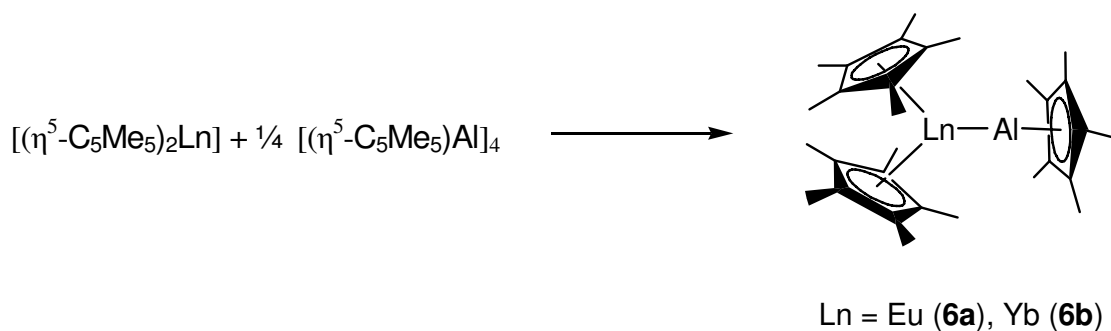
Parallel zu den im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Arbeiten veröffentlichten Jones et al. Komplexe des ionischen Systems $[\text{Ga}\{\text{N}(\text{Ar})\text{C}(\text{R})_2\}_2]^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) mit Mg^{2+} und Ca^{2+} .⁶⁷ Gemeinsam ist diesen Verbindungen die Einführung der intermetallischen Bindung über ein Metallat, welches dann als anionischer Ligand fungiert (Schema 2).



Schema 2

Im Gegensatz dazu enthalten die in der AG Roesky kürzlich über Cokristallisation aus der Gasphase dargestellten Eu-Al- und Yb-Al-Verbindungen nur intermetallische Bindungen, die weitgehend auf elektrostatische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zurückzuführen sind (Schema 3).⁶⁵

⁶⁷ Der Ligand ist das einfach reduzierte Monomer von **3** und isovalenzelektronisch zur Klasse der N-heterocyclischen Carbene: C. Jones, D. P. Mills, J. A. Platts, R. P. Rose, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3146.



Schema 3

Die Dissoziationsenergie von **6a,b** wurde von *Nava* und *Ahlrichs* mit DFT-Methoden zu nur ca. 30 kJ/mol bestimmt. Daraus resultiert die leichte Dissoziation der Addukte in Lösung unter Rückbildung von $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Al}]_4$. Auch war es nicht möglich analoge Erdalkalimetallverbindungen zu isolieren. Trotz chemischer Ähnlichkeit haben $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{M}]$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) und $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}$) deutlich unterschiedliche Sublimationspunkte,^{68, 98} die Addition von $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Al}$ an Ca, Sr und Ba durch Transportreaktion war bislang nicht erfolgreich.

2 Aufgabenstellung

I. Synthese neuer Ln^{II} -Verbindungen mit Bis(phosphinimino)methanid-Liganden

Der einfach negativ geladene Bis(phosphinimino)methanid-Ligand^{69,70} $\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}^-$ ist bereits in der Chemie von Hauptgruppen- und Übergangsmetallen erfolgreich eingesetzt worden.⁷¹ Vor einigen Jahren konnte das Ligandensystem von der AG *Roesky* in die Koordinationschemie der Lanthanoide

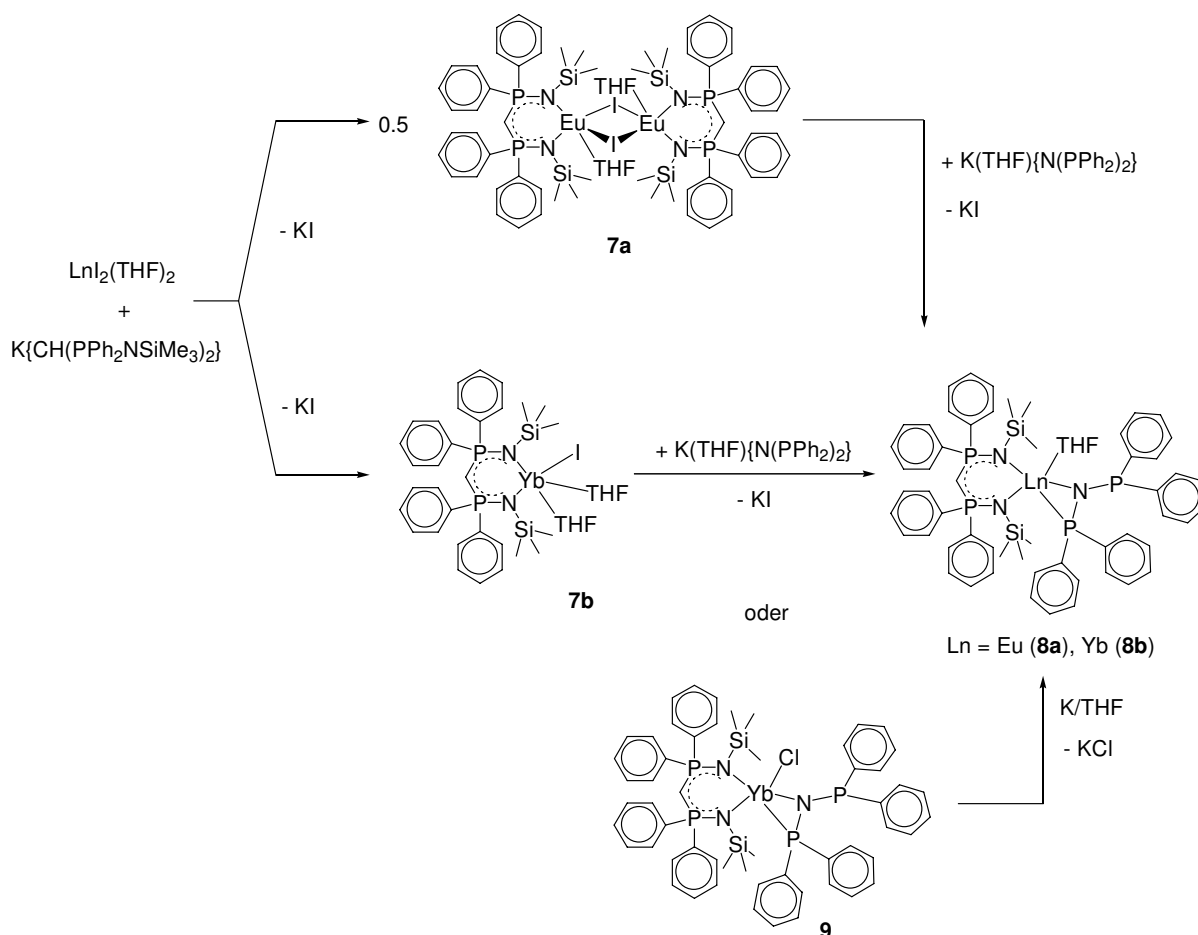
⁶⁸ a) R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman *Organometallics* **1990**, *9*, 1128. b) W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1986**, *5*, 1285.

⁶⁹ R. Appel, I. Ruppert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *406*, 131.

⁷⁰ „Carben“-komplexe in denen der Ligand zweifach deprotoniert ist sind ebenfalls bekannt: a) C. M. Ong, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2939. b) L. Orzechowski, G. Jansen, S. Harder, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14676. c) K. Aparna, M. Ferguson, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 726.

⁷¹ a) C. M. Ong, P. McKarns, D. W. Stephan, *Organometallics* **1999**, *18*, 4197. b) P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2002**, *21*, 1308. c) A. Kasani, R. P. Kamalesh Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organometallics* **1999**, *18*, 3775. d) M. J. Sasfield, M. Helliwell, D. Collinson, *Chem. Commun.* **2002**, 2264. e) W.-P. Leung, C.-W. So, J.-Z. Wang, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **2003**, 248.

und des Yttriums eingeführt werden.⁷² Neben Verbindungen mit Ln in der Oxidationsstufe +3 wurden in der Arbeitsgruppe inzwischen auch Verbindungen von Eu^{II} und Yb^{II}, entweder über Salzmetathesereaktionen mit LnI₂ oder Reduktion entsprechender Komplexe des dreiwertigen Metalls mit elementarem Kalium, dargestellt (Schema 4).⁷³



Schema 4

Einige dieser Verbindungen zeigten gute Aktivitäten bei der Katalyse der homogenen, organischen Hydroaminierungsreaktion.⁷⁴

⁷² a) M. T. Gamer, S. Dehnen, P. W. Roesky, *Organometallics* **2001**, *20*, 4230. b) M. T. Gamer, M. Rastätter, P. W. Roesky, A. Steffens, M. Glanz, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3165. c) M. T. Gamer, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 123. d) A. Zulys, T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2004**, 2584.

⁷³ T. K. Panda, A. Zulys, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5078.

⁷⁴ Zur Ln-katalysierten Hydroaminierung siehe: S. Hong, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673; siehe auch enthaltene Literaturverweise.

Ziel dieser Arbeit war es zunächst, analoge Verbindungen des reaktiveren Sm^{II} darzustellen und diese, z. T. im Rahmen von Kooperationen, auf ihre Katalyseaktivität bei organischen Transformationsreaktionen bzw. Polymerisationsprozessen zu untersuchen. Zusätzlich sollten mit der Derivatisierung der bekannten Verbindungen **7a,b** durch Einführung anderer Amidfunktionen neue aktive Katalysatoren für die Hydroaminierung von Olefinen und Alkinen synthetisiert werden.

II. Synthese neuer Donor-Akzeptor-Addukte von (C₅Me₅)E^I-Fragmenten der höheren Homologen von Al an Erdalkalimetall- und Lanthanoidmetallocene

Die überraschende Darstellung der Zn^I-Verbindung „Decamethyldizinkocen“ [(C₅Me₅)Zn]₂⁷⁵ durch Reduktion von [(C₅Me₅)ZnEt] mit milden Reduktionsmitteln wie *n*-BuLi oder von [(C₅Me₅)₂Zn]/ZnCl₂ mit KH⁷⁶ hat das Forschungsinteresse an mehr oder weniger „exotischen“ Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen neu belebt. Neben solchen Beispielen mit klassisch-kovalenten Bindungen⁷⁷ sind auch erfolgreich Verbindungen dargestellt worden, die als Kontaktionenpaar mit direkter Metall-Metall-Wechselwirkung beschrieben werden können.⁷⁸ Im Rahmen dieser Dissertation sollte ein weiterer Beitrag zu „reinen“ Donor-Akzeptor-Addukten geliefert werden.

In der AG *Roesky* sind die Verbindungen [(C₅Me₅)₂Ln-Al(C₅Me₅)] (Ln = Eu, Yb) charakterisiert worden. Eine Untersuchung zu den höheren Homologen des Aluminiums (Ga und In) stand noch aus. Trotz ähnlicher Struktur motive in Übergangsmetallverbindungen kann nicht grundsätzlich von einer ähnlichen Reaktivität ausgegangen werden. Den größten Beitrag zur Bindungsenergie in den Ln-Al-Verbindungen **6a** und **6b** liefern, wie theoretische Betrachtungen zeigen,

⁷⁵ a) I. Resa, E. Carmona, E. Guitierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, *305*, 1136. b) D. del Rio, A. Galindo, I. Resa, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1244.

⁷⁶ A. Gurrane, I. Resa, A. Rodriguez, E. Carmona, E. Alvarez, E. Guitierrez-Puebla, A. Monge, A. Galindo, D. del Rio, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 693.

⁷⁷ a) Y. Wang, B. Quillian, P. Wie, H. Wang, X.-J. Yang, Y. Xie, R. B. King, P. von Schleyer, H. F. Schaefer III, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11944. b) I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, S. Y. Ketkov, O. V. Eremenko, A. V. Piskunov, G. K. Fukin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4302.

⁷⁸ C. Jones, R. P. Rose, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2007**, 2997; siehe auch Lit. 66 und 67.

Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Da die Bindungsverhältnisse schon in den Oligomeren $[(C_5Me_5)Al]_4$, $[(C_5Me_5)Ga]_6$ und $[(C_5Me_5)In]_6$ deutliche Unterschiede aufweisen und die Dipolmomente der einzelnen $(C_5Me_5)E^I$ -Fragmente vermutlich eine große Rolle spielen,⁷⁹ war bislang unklar ob zu **6a** und **6b** analoge Addukte des Galliums und Indiums isolierbar sind. Da bis zum Beginn dieser Arbeit direkte Bindungen zwischen den Erdalkalimetallen und Metallen der Gruppe 13 unbekannt waren, sollte die Untersuchung auf Erdalkalimetallolefinen ausgeweitet werden. Ein Vergleich sollte weitere Einblicke in die Parallelen und Unterschiede in der Koordinationschemie von Erdalkalielementen und Lanthanoiden liefern.

⁷⁹ Dipolmomente (DFT-BP86): Cp^*Al 1.7 D, Cp^*Ga 0.8 D: M. Wiecko, P. W. Roesky, P. Nava, R. Ahlrichs, S. N. Konchenko, *Chem. Commun.* **2007**, 927.

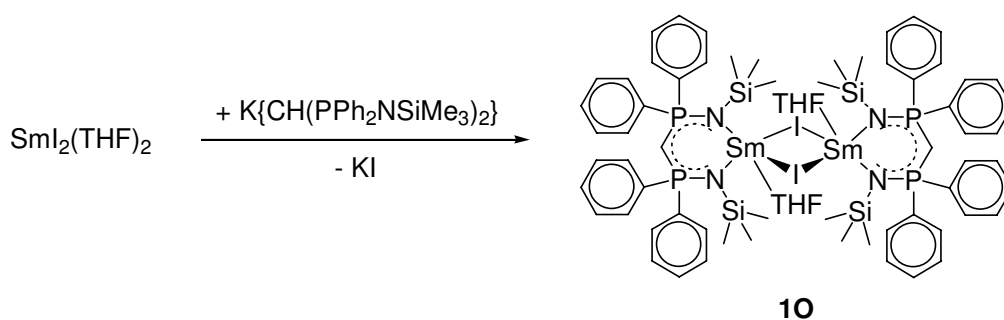
3 Allgemeiner Teil – Ergebnisse und Diskussion

3.1 Verbindungen zweiwertiger Lanthanoide mit dem Bis(phosphinimino)-methanidliganden

3.1.1 Samarium(II)

Da für das Koordinationsverhalten der Lanthanoide das Verhältnis Ionenradius/Ladung maßgeblich ist (siehe Einleitung), war für die ähnlichen Metallzentren Eu^{II} (117 pm) und Sm^{II} (117 pm, jeweils KZ 6) die Bildung strukturanaloger Komplexe mit dem Bis(phosphinimino)methanid-Liganden $\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}^-$ zu erwarten. Unklar war ob der Ligand, der zwei P-N-Funktionen mit dem Phosphoratom in der formalen Oxidationsstufe +5 enthält, gegenüber dem stark negativen Redoxpotential von Sm^{II} inert ist. Dafür sprach, dass in einer früheren Arbeit von Hill und Mitarbeitern der homoleptische Sm^{II} -Komplex $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NMe}_3)_2\}_2\text{Sm}]$ mit einem ähnlichen Ligandensystem vorgestellt worden ist.⁸⁰

Umsetzung von SmI_2 mit einem Äquivalent des leicht zugänglichen Kaliumsalzes $\text{K}\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}$ in THF lieferte den heteroleptischen, dimeren Komplex $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}\text{Sm}(\mu\text{-I})(\text{THF})_2]_2$ (**10**) in Ausbeuten von mehr als 95% (Schema 5).



Schema 5

Die Struktur von **10** im Festkörper unter Vernachlässigung der Wasserstoffatome ist in Abbildung 5 dargestellt.

⁸⁰ M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2003**, 4570.

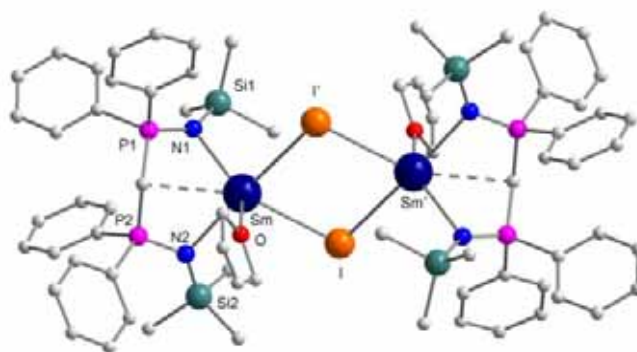


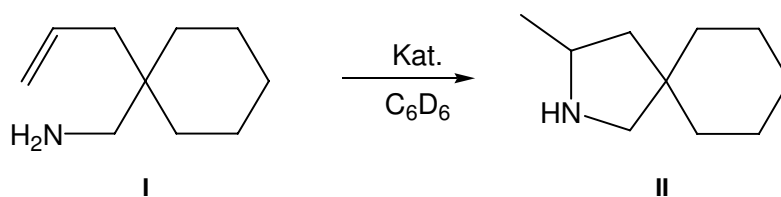
Abbildung 5: Struktur von **10** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel ($^{\circ}$) : Sm-N1 259.2(3), Sm-N2 256.3(3), Sm-C1 297.7(4), Sm-I 332.14(4), Sm-I' 335.74(4), Sm-O1 250.4(3); N1-Sm-N2 90.66(10), N1-Sm-C1 57.90(10), N2-Sm-C1 59.66(10), N1-Sm-I 133.19(8), N2-Sm-I 99.33(7), N1-Sm-I' 95.02(7), N2-Sm-I' 171.95, I-Sm-I' 80.89(10), Sm-I-Sm' 99.10(10).

Die Verbindung ist isostrukturell zum Eu^{II} -Komplex **7a** und kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Hierbei sind jeweils zwei $\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}\text{Sm}(\text{THF})(\text{I})$ -Einheiten über die Iodatome asymmetrisch verbrückt (Sm-I 332.14(4) und Sm-I' 335.74(4) pm). Wie vielfach für andere Metallzentren beschrieben, koordiniert der Bis(phosphinimino)methanid-Ligand chelatisierend über die beiden Stickstoffatome an das Metallzentrum.⁸¹ Die Anordnung des Liganden ist mit Sm-N-Abständen von 259.2(3) und 256.3(3) pm dabei nahezu symmetrisch. Der sechsgliedrige Metallzyklus liegt durch die zusätzliche Koordination des Methin-Kohlenstoffatoms an das Metallzentrum (Abstand Sm-C1 : 297.7(4) pm) in *Boot*-Konformation vor: ein für den Liganden typisches Strukturmotiv.

Im Rahmen seiner Dissertation untersuchte *Zulys* die katalytische Aktivität von **10** in der intramolekularen Hydroaminierungsreaktion des Aminoolefins **I** (Schema 6).⁸² Die Verbindung zeigt eine hohe Aktivität und die Bildung des zyklischen Produktes **II** erfolgt etwa 25-mal schneller als mit der entsprechenden Yb^{II} -Verbindung **7b** (Tabelle 3).

⁸¹ M. T. Gamer, S. Dehnen, P. W. Roesky, *Organometallics* **2001**, *20*, 4230.

⁸² A. Zulys, *Dissertation* **2007**, Freie Universität Berlin.



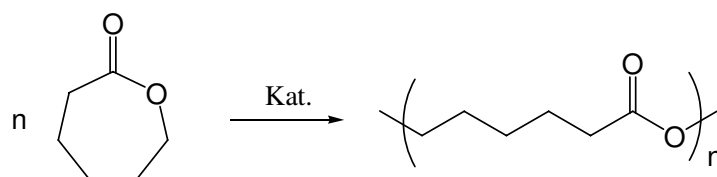
Schema 6

Tabelle 3: Von **10** und **7b** katalysierte Hydroaminierung von I.

Kat. ^{a)}	Mol-%	T [°C]	Ausbeute ^{b)}	t [h]	TOF ^{c)} [h ⁻¹]
7b	5.1	120	92	96	0.19
10	2.0	120	99	10	4.95

a) 10 mg Kat., C₆D₆. b) berechnet aus ¹H-NMR-Spektren. c) TOF – Turnover Frequency.

Da Metallkomplexe zweiwertiger Lanthanoide bereits erfolgreich als Katalysatoren für die Polymerisation polarer Monomere eingesetzt worden sind,⁸³ wurde im Rahmen einer Kooperation mit *Burlakov* und *Spannenberg* die durch **10** initiierte Polymerisation von ϵ -Caprolacton untersucht (Schema 7).



Schema 7

Komplex **10** zeigt auch hier eine hohe Katalyseaktivität. Die entsprechenden Polymere konnten bei kurzen Reaktionszeiten und Raumtemperatur in hohen Ausbeuten (92-95 %) erhalten werden. Die erhaltenen Molekulargewichte hängen hierbei stark von der Katalysatorbeladung und der Temperatur ab (Tabelle 4).

⁸³ H. Yasuda, H. Yamamoto, M. Yamashita, K. Yokota, A. Nakamura, S. Miyake, Y. Kai, N. Kanehisa, *Macromolecules* **1993**, *26*, 7134.

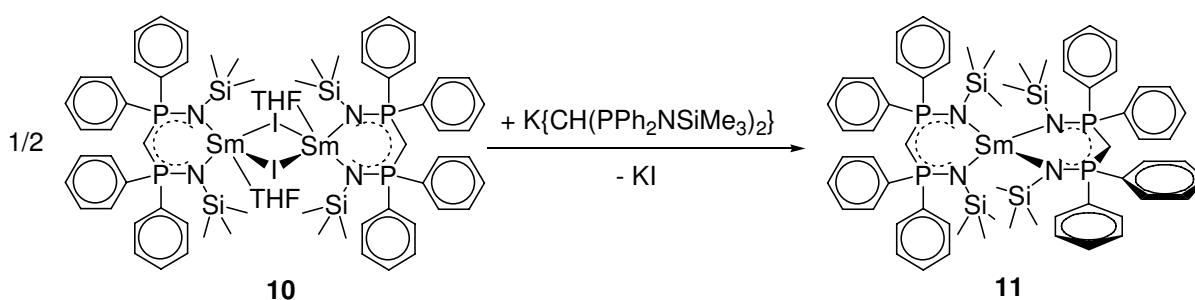
Tabelle 4: Von **10** initiierte Polymerisation von ϵ -Caprolacton.

ϵ -Caprolacton : [10] ^{a)}	T [°C]	Ausbeute (%) ^{b)}	Molekulargewicht		
			$\overline{Mn}_{(theor.)}$ (g/mol)	$\overline{Mn}_{(beob.)}$ (g/mol)	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$
2000:1	RT	93	$2.12 \cdot 10^5$	$1.07 \cdot 10^5$	2.47
10000:1	RT	95	$10.8 \cdot 10^5$	$7.23 \cdot 10^5$	2.52
2000:1	75	94	$2.15 \cdot 10^5$	$2.58 \cdot 10^4$	1.81
10000:1	75	92	$10.5 \cdot 10^5$	$3.85 \cdot 10^4$	2.75

a) Verhältnis ϵ -CL zu **10**; in Toluol. b) gravimetrisch bestimmt.

Aufgrund der Reaktivität von Sm^{II} kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Katalyse über *in situ* erzeugte Sm^{III} -Spezies bzw. initiiierende Redoxprozesse verläuft. Genauere Untersuchungen dazu wurden bislang nicht durchgeführt.

Da **10** den Iodoliganden als potentielle Abgangsgruppe enthält, ist eine weitere Derivatisierung möglich. Zum Vergleich mit der bekannten Sm^{II} -Verbindung $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NMe}_3)_2\}_2\text{Sm}]$ und zur Untersuchung des Koordinationsverhaltens des hier verwendeten Liganden wurde **10** mit einem weiteren Äquivalent $\text{K}\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}$ zum homoleptischen Komplex **11** umgesetzt (Schema 8).



Schema 8

Während für größere Metallzentren, wie z.B. Ba^{2+} ein anderes Koordinationsmuster von zwei Bis(phosphinimino)methanid-Liganden um das Metallzentrum beobachtet

werden kann (ausschließlich über N-Atome),⁸⁴ liegt auch in **11** das Sm-Atom in sechsfacher Koordination vor (Abbildung 6).

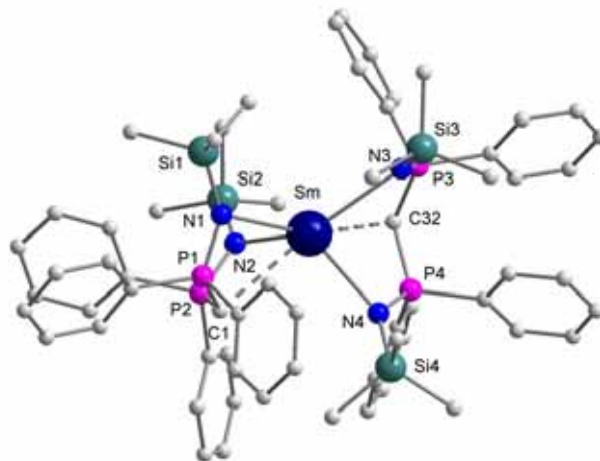


Abbildung 6: Struktur von **11** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (°) : Sm-N1 278.51(12), Sm-N2 260.70(10), Sm-N3 277.41(12), Sm-N4 261.25(11), Sm-C1 289.92(15), Sm-C32 289.84(14); N1-Sm-N2 85.34(3), N1-Sm-N3 116.48(4), N1-Sm-N4 136.31(4), N2-Sm-N3 135.46(4), N2-Sm-N4 105.16 (4), N3-Sm-N4 85.69(4), N1-Sm-C32 163.78(4), N2-Sm-C32 90.27(4), N3-Sm-C32 57.63(4), N4-Sm-C32 59.90(4), C1-Sm-C32 132.66(4).

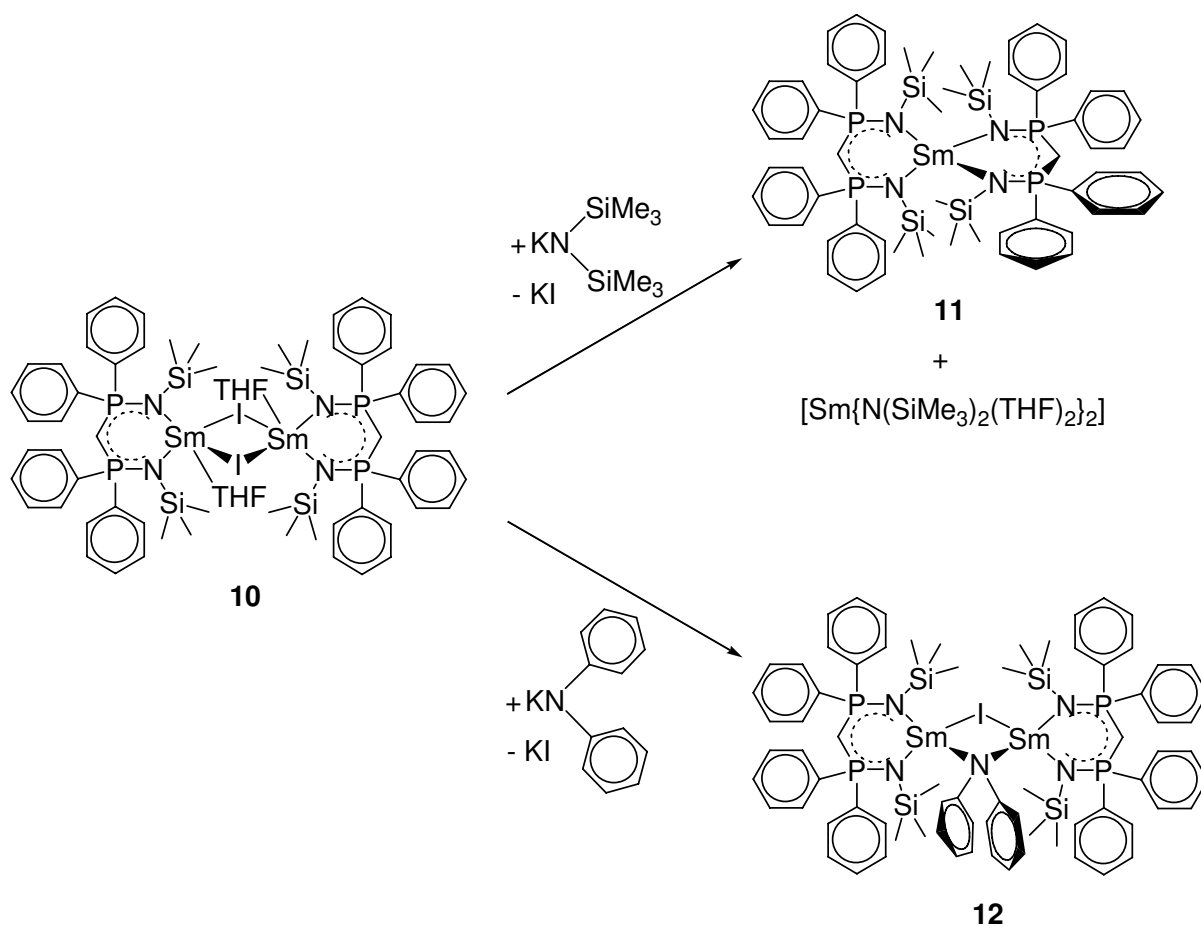
Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der Elementarzelle. Auffällig ist die unsymmetrische Anordnung der Stickstoffatome. Vermutlich ist aufgrund sterischer Wechselwirkungen der Liganden jeweils ein Metall-Stickstoff-Abstand mit 278.51(12) bzw. 277.41(12) pm deutlich länger als in **10**. Die sechsfache Koordination wird erneut durch eine zusätzliche Bindung der Methin-Kohlenstoffatome (Abstände Sm-C 289.92(15) und 289.84(14) pm) erreicht. Die dadurch aufgebaute trigonal antiprismatische Anordnung um das Metallzentrum ist insgesamt deutlich stärker verzerrt als in $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NMes})_2\}_2\text{Sm}]$. Die Sm-Kohlenstoffabstände beider Verbindungen sind jedoch vergleichbar und ähnlich wie in bekannten Sm^{II}-alkylen (Sm-C in $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NMes})_2\}_2\text{Sm}]$: 290.00(5) bzw. 287.77(5) pm;⁸⁰ im Alkyl $[\text{Sm}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2\text{OMe})\}_2]$ ⁸⁵ : 284.5(5) und 278.7(5) pm).

⁸⁴ M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* **2003**, 4247.

⁸⁵ W. Clegg, K. Izod, P. O. Shaughnessy, C. Eaborn, J. D. Smith, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2815.

Um das Spektrum verfügbarer Modellverbindungen zu verbreitern, wurde im Weiteren versucht, ausgehend von **10**, weitere Sm^{II}-Komplexe durch Substitution des Iodatoms durch Amidliganden darzustellen. Das Bisamid [Sm{N(SiMe₃)₂}(THF)₂] ist bereits erfolgreich als Alternative zu SmI₂ eingesetzt worden.⁵² Der in Toluol oder Benzol nur schlecht lösliche Komplex **10** wurde mit K{N(SiMe₃)₂} umgesetzt, mit dem Ziel eine Verbindung mit besserer Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen zu erhalten. Dabei konnte, zunächst überraschend, nur der bereits bekannte homoleptische Komplex **11** isoliert werden. Dies wurde im Verlauf der Arbeit auch für die analogen, monomeren Ca- und Yb-Verbindungen [{CH(PPh₂NSiMe₃)₂}M(I)(THF)₂] (M = Ca, Yb) beobachtet (siehe Abschnitt 3.1.2).⁸⁶ Auch die Salzmetathesereaktion von **10** mit K{NPh₂} führte nicht zum erwarteten Produkt. Auch bei heftigeren Reaktionsbedingungen und langen Reaktionszeiten konnte das Iodid nicht vollständig substituiert werden. Die Reaktion in Toluol bei 70-90 °C mit K{NPh₂} im Überschuss führte schließlich zum zweikernigen Sm^{II}-Komplex **12** (Schema 9).

⁸⁶ siehe auch: T. K. Panda, *Dissertation 2005*, Freie Universität Berlin.



Schema 9

Die Verbindung **12** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit einem Molekül Toluol je Formeleinheit und die beobachtete Anordnung im Festkörper entspricht einem Dimer aus einer $\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\text{Sm}(\text{I})-$ und einer $\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\text{Sm}(\text{NPh}_2)-$ Einheit (Abbildung 7).

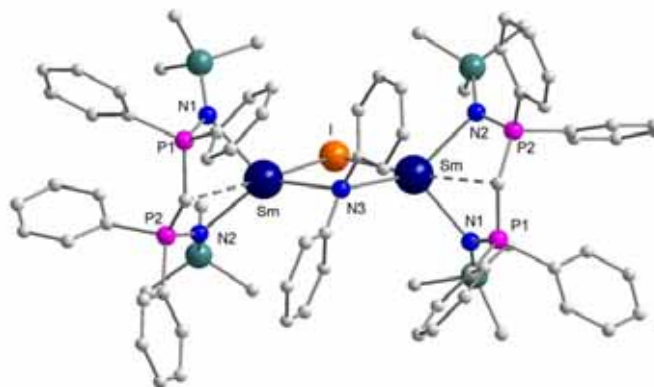


Abbildung 7: Struktur von **12** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel ($^{\circ}$): Sm-N1 255.0(3), Sm-N2 253.8(3), Sm-N3 259.4(3), Sm-C1 292.2(4), Sm-I 328.33(4), Sm-C_{ipso} 290.0(6), N1-P1 159.1(3), N2-P2 158.4(3); N1-Sm-N2 94.24(10), N1-Sm-N3 118.45(8), N2-Sm-N3 135.65(8), N1-Sm-C1 59.33(9), N2-Sm-C1 60.46(10), N3-Sm-C1 109.64(11), N1-Sm-I 117.43(7), N2-Sm-I 109.95(7), N3-Sm-I 82.14(8), C1-Sm-I 168.06(7), Sm-N3-Sm 113.19(17), Sm-I-Sm 82.52(14).

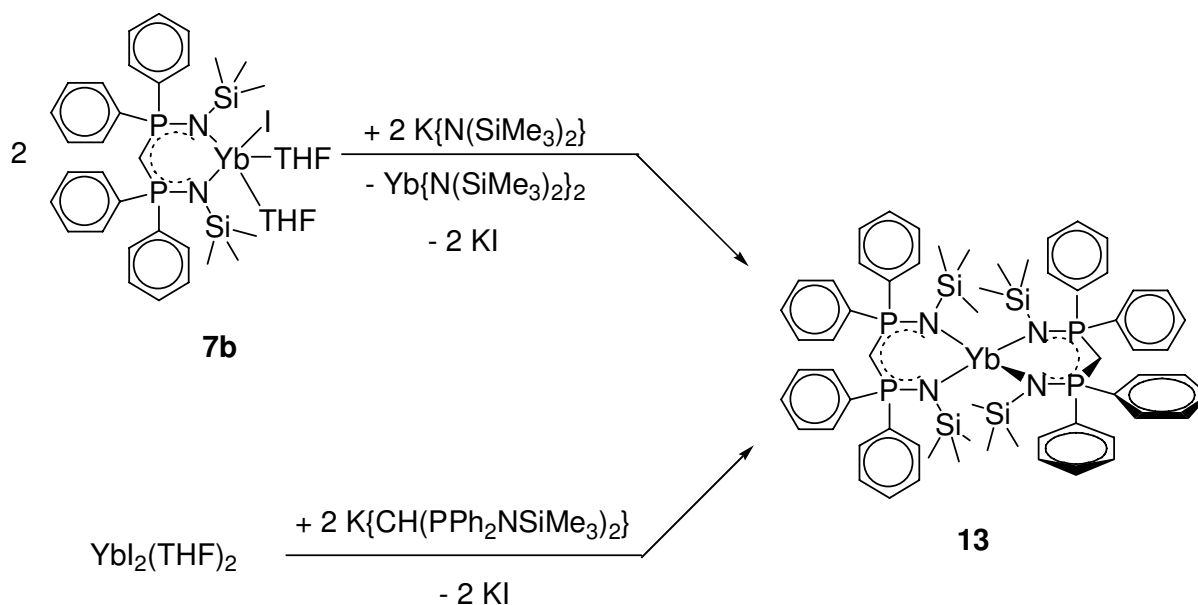
Komplex **12** kristallisiert auch aus THF-haltigen Lösungen ohne koordinierendes Solvensmolekül. Dafür ist vermutlich der sterische Einfluss des Diphenylamid-Liganden verantwortlich. Die im Vergleich zu **10** und **11** etwas kürzeren Abstände vom Metallzentrum zu den Iod- und Stickstoffatomen (Sm-I 328.33(4) pm; Sm-N \cap N 253.8(3) und 255.0(3) pm) können durch den Übergang des Sm-Zentrums von sechs- in fünffache Koordination erklärt werden. Im Molekül verläuft entlang der Verbindungslinie N3-I eine kristallographische C_2 -Achse und erneut liegt der vom {CH(PPh₂NSiMe₃)₂}-Liganden und dem Samariumatom aufgespannte Zyklus in *Boat*-Konformation vor. Der Ligand koordiniert hierbei nahezu symmetrisch an das Metallzentrum (N1-Sm 255.0(3) und N2-Sm 253.8(3) pm). Durch den verbrückenden Charakter des {NPh₂}-Liganden ist der Sm-N3-Abstand mit 259.4(3) pm kürzer als in Verbindungen mit terminal gebundenen Amidfunktionen wie [Sm{N(SiMe₃)₂}₂(THF)₂] (244.2(9) bzw. 242.4(9) pm).⁸⁷ Zusätzlich ist der Abstand zwischen den *ipso*-Kohlenstoffatomen des {NPh₂}-Liganden und jeweils einem Metallzentrum mit 290.0(6) pm auffallend kurz. Da keine auffällige Verzerrung der Phenylreste bzgl. der Bindungslängen und -winkel vorliegt, hat dieser Abstand für die vorliegende Struktur vermutlich keine oder nur geringe Bedeutung. Durch die Paramagnetizität des elektronischen f⁶-Systems von Samarium(II) lieferten

⁸⁷ W. J. Evans, D. K. Drummond, H. Zhang, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 575.

aufgenommene NMR-Spektren eher breite, uncharakteristische Signale und keinen Hinweis auf das Verhalten von **12** in Lösung. Zur Erklärung der geringen Reaktivität von **12** gegenüber einem weiteren Äquivalent $K\{NPh_2\}$ kann daher nur spekuliert werden, dass durch hohe Basizität des Diphenylamid-Liganden die im Festkörper vorliegende, dimere Anordnung auch in Lösung bevorzugt ist. Die Umgebung des Iodids mit zwei Metallzentren könnte, analog einem Chelateffekt, die für die Salzmetathesereaktion erforderliche Dissoziation verhindern.

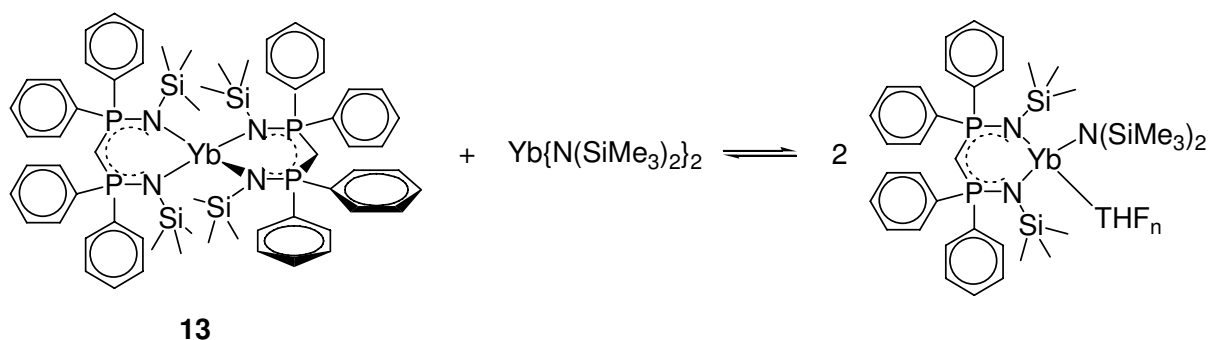
3.1.2 Ytterbium(II)

Die Verbindung $\{CH(PPh_2NSiMe_3)_2\}Yb(I)(THF)_2$ (**7b**) ist in der Arbeitsgruppe *Roesky* von *Panda* beschrieben worden und wurde bereits auf ihre katalytische Aktivität in Hydroaminierungsreaktionen untersucht (Abschnitte 2 und 3.1.1). Parallel zu den Arbeiten an Komplexen mit Samarium(II) als Metallzentrum wurde versucht, weitere Derivate von **7b** mit dem $\{N(SiMe_3)_2\}$ -Liganden darzustellen. Bei der Umsetzung von **7b** mit $K\{N(SiMe_3)_2\}$ konnte jedoch nur die noch unbekannte Verbindung $[\{CH(PPh_2NSiMe_3)_2\}_2Yb]$ (**13**) isoliert werden (Schema 10).



Schema 10

Wie erwartet ist die gezielte Darstellung von **13** auch direkt durch Umsetzung von YbI_2 mit zwei Äquivalenten $\text{K}\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}$ in THF möglich. Es wird somit die selbe Situation, wie für analoge Reaktionen mit Sm^{II} gefunden. Im Gegensatz dazu können diamagnetische Yb^{II} -Verbindungen ($\text{Yb}^{2+} : [\text{Xe}] 4f^{14}$) bequem NMR-spektroskopisch untersucht werden. Die vier äquivalenten Phosphoratome in **13** können im $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in C_6D_6 als einzelnes Singulett bei 17.6 ppm beobachtet werden. Wird ein 1:1-Gemisch von $\{[\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Yb}\}$ und $[\text{Yb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})_2]$ untersucht, so erscheint bereits nach ein bis zwei Stunden ein weiteres, kleineres Singulett bei 17.2 ppm. Das Signalverhältnis bleibt dabei mit ca. 10:1 konstant. Eine mögliche Interpretation ist, dass **13** und $[\text{Yb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})_2]$ mit dem heteroleptischen Komplex im Gleichgewicht liegen (Schema 11).



Schema 11

Als Feststoff konnte dabei nur **13** sauber isoliert werden. Einengen warmer Lösungen von **13** in *n*-Pentan lieferte zur kristallographischen Untersuchung geeignete Einkristalle.

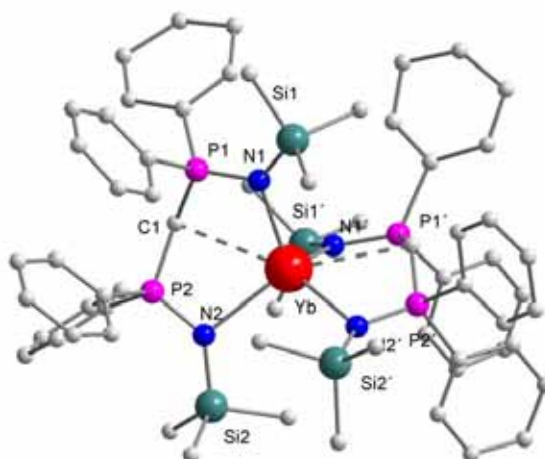


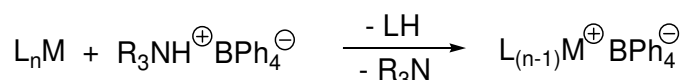
Abbildung 8: Struktur von **13** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel ($^{\circ}$) : Yb-N1 244.88(4), Yb-N2 254.65(5), Yb-C1 293.50(8), N1-P1 160.99(7), N2-P2 159.08(5); N1-Yb-N2 110.2(2), N1-Yb-N1' 109.4(2), N2-Yb-N2' 103.0(2), N1-Yb-N2' 112.0(2), N1-Yb-C1 61.6(2), N2-Yb-C1 59.5(2), C1-Yb-C1' 145.2(3).

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit einem halben Molekül *n*-Pentan je Formeleinheit. Insgesamt entspricht die Anordnung der Liganden in der Koordinationssphäre des Yb^{II}-Zentrums weitgehend den bekannten Verbindungen mit Bis(phosphinimino)methanid-Liganden. Entsprechend dem kleineren Ionenradius von Yb²⁺ sind die Abstände zu den koordinierenden Stickstoffatomen mit 244.88(4) und 254.65(5) pm kürzer als in den oben diskutierten Sm^{II}-Verbindungen. Der Abstand zum Methin-Kohlenstoffatom (C1) nimmt im Vergleich zum Edukt deutlich zu (Yb-C1 von 270.0(4) in **7b** auf 293.50(8) pm in **13**). Die Anordnung der Stickstoffatome um das Metallzentrum ist nur leicht verzerrt tetraedrisch. Trotz der Ligandgeometrie ist Yb^{II} somit eher als vierfach koordiniert anzusehen.

3.1.3 Europium(II)

Aufgrund der vielversprechenden Katalyseaktivität von $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}\text{Sm}(\mu\text{-I})(\text{THF})_2]_2$ (10) bei den untersuchten organischen Reaktionen, war es von Interesse, weitere Verbindungen von Sm^{II} und anderer zweiwertiger Lanthanoide mit dem Bis(phosphinimino)methanid-Liganden zu synthetisieren und auf ihre Reaktivität hin zu untersuchen. Die Modifikation der Ligandensphäre macht u.U. die Darstellung von besser handhabbaren oder aktiveren Katalysatorsystemen möglich, bzw. lässt eine Abstimmung der Reaktivität für die jeweilige Reaktion zu. Wie in den Abschnitten 3.1.1 und 3.1.2 beschrieben war in den untersuchten Reaktionen die vollständige Substitution des Iodatoms durch gewünschte Liganden nicht möglich, teilweise durch die bevorzugte Bildung der homoleptischen Komplexe.⁸⁸ Zur Synthese neuer Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}\text{Ln}^{\text{II}}(\text{X})]$ kann das entsprechende Iodid daher in vielen Fällen als Ausgangsverbindung ungeeignet sein.

Eine mögliche Lösung ist die für andere Systeme erfolgreiche Syntheseroute über Verbindungen mit schwach koordinierenden Anionen.⁸⁹ Neben anderen Beispielen sind in der Lanthanoidchemie solche Verbindungen mit den Tetraphenylboratderivaten BPh_4^- und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ am besten untersucht.⁹⁰ Üblicherweise werden zur Einführung des schwach koordinierenden Anions basische Liganden (L) mittels einer Protonenquelle aus dem Metallkomplex entfernt (Schema 12).



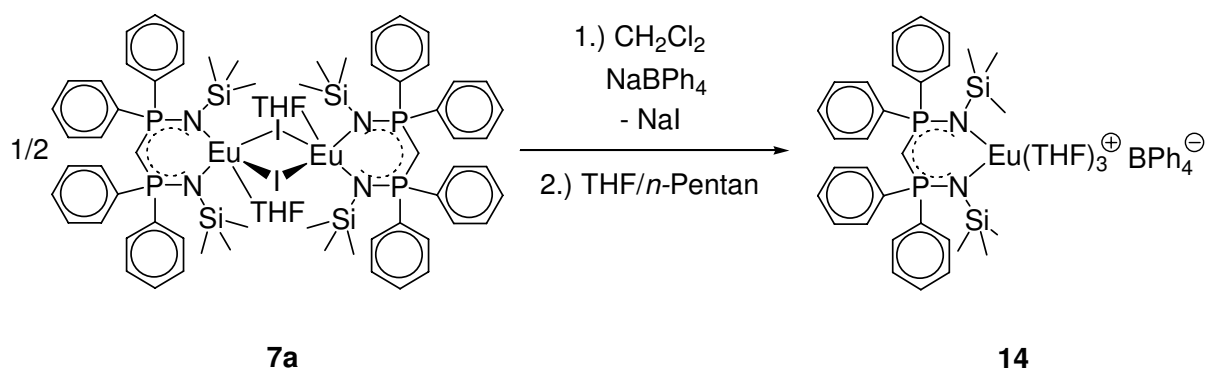
Schema 12

⁸⁸ Ähnlich schwierig gestaltet sich auch die Darstellung von mono-cyclopentadienyl-substituierten Verbindungen zweiwertiger Lanthanoide und höherer Erdalkalimetalle: a) S. Arndt, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1953. b) W. J. Evans, T. M. Champagne, J. W. Ziller, *Organometallics* **2007**, 26, 1204.

⁸⁹ a) W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1405. b) T. J. Marks, E. X.-Y. Chen, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1391. c) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2066. d) M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 9180.

⁹⁰ a) G. B. Deacon, C. M. Forsyth, *Chem. Commun.* **2002**, 21, 2252. b) G. B. Deacon, C. M. Forsyth, P. C. Junk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 817. c) H. Schumann, J. Winterfield, M. R. Keitsch, K. Herrmann, J. Demtschuk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1457. d) W. J. Evans, J. M. Perotti, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1068. e) W. J. Evans, J. M. Perotti, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3894.

Für Hauptgruppenelemente ist jedoch auch eine Darstellung „kationischer“ Metallspezies L_nM^+ über Salzmetathesereaktionen beschrieben worden. In einem analogen Ansatz führt die Reaktion von $[\{CH(PPh_2NSiMe_3)_2\}Eu(\mu-I)(THF)]_2$ (**7a**) mit $NaBPh_4$ zur ionischen Eu^{II} -Verbindung **14** (Schema 13).



Schema 13

Da die Dichte von $NaBPh_4$ unterhalb der von CH_2Cl_2 liegt, kann der Reaktionsverlauf der Salzmetathese gut über dessen Verbrauch und die Bildung von NaI verfolgt werden. Während in Dichlormethan die Umsetzung zu **14** bei Raumtemperatur binnen weniger Stunden erfolgt, wurde in THF, Et_2O oder Toluol und Mischungen dieser Lösemittel keine Reaktion beobachtet. Da erneut die Paramagnetizität des Metallzentrums ($Eu^{2+} : [Xe] 4f^7$) eine eindeutige Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie schwierig macht und in EI- und ESI-MS-Aufnahmen nur die uncharakteristischen Einzelfragmente $\{CH(PPh_2NSiMe_3)_2\}Eu^+$ und BPh_4^- zugeordnet werden können, wurde die Struktur schließlich mittels Einkristallstrukturuntersuchung bestätigt (Abbildung 9).

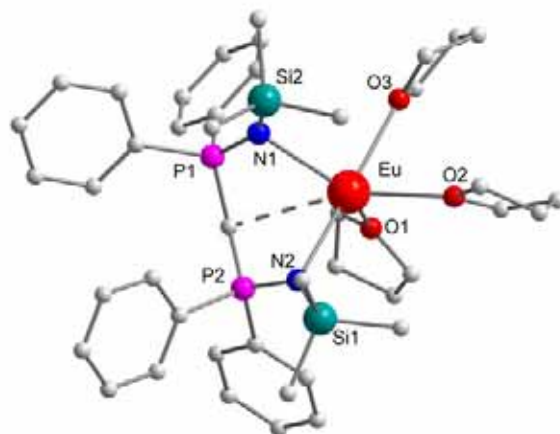
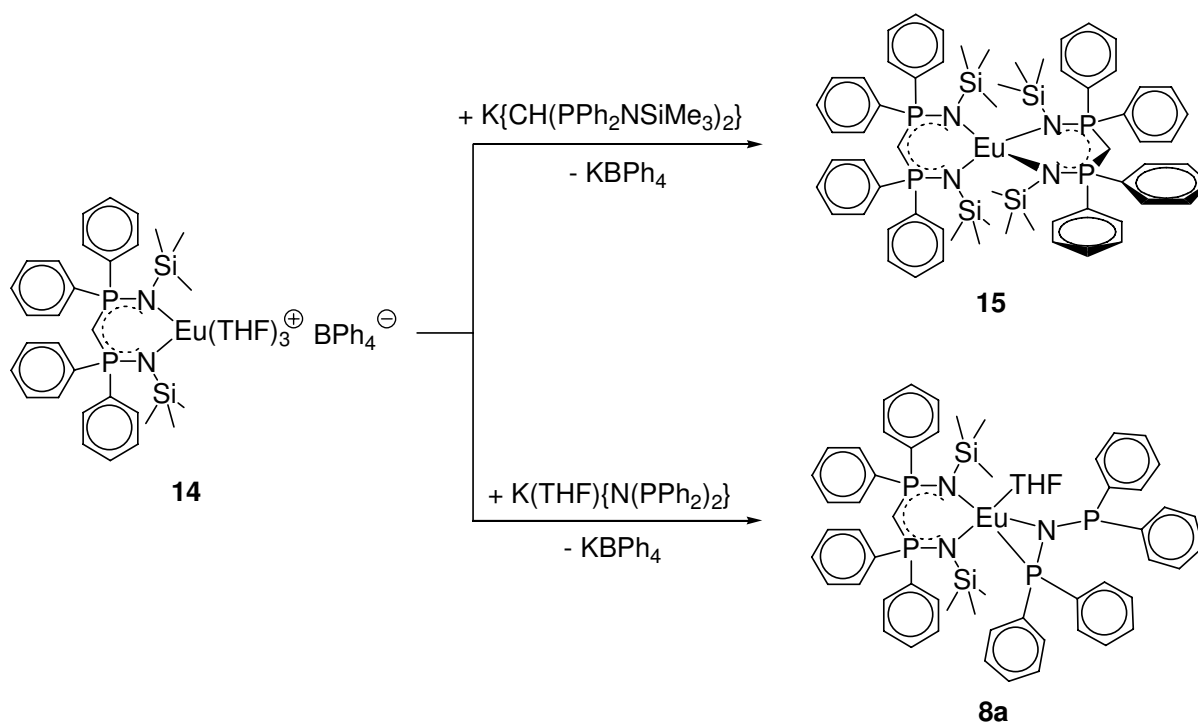


Abbildung 9: Struktur von **14** im Festkörper (ohne Darstellung von BPh_4^-). Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel ($^\circ$) : Eu-N1 259.3(3), Eu-N2 257.7(3), Eu-O1 252.2(3), Eu-O2 256.9(2), Eu-O3 260.3(3), Eu-C1 294.3(3); O1-Eu-O2 97.39(9), O1-Eu-C1 81.64(9), O2-Eu-C1 161.27(9), O3-Eu-C1 121.84(9), N1-Eu-N2 85.43(9), N1-Eu-C1 58.95(9), N2-Eu-C1 59.55(8).

Die Festkörperstruktur von **14** zeigt das Ionenpaar als zwei isolierte Einheiten. Der kürzeste Abstand zwischen Kation und Anion ($\text{C}_{\text{Phenyl}} \cdots \text{Eu}$) beträgt ca. 670 pm und die vier Phenylsubstituenten sind nahezu ideal tetraedrisch um das Boratom angeordnet. Die Ladung der $\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\text{Eu}(\text{THF})_3\}^+$ -Einheit hat keinen besonderen Einfluss auf die Koordinationsgeometrie des Liganden. Eu-C- und Eu-N-Abstände liegen in einem sehr ähnlichen Bereich wie im Edukt **7a** und in den Sm^{II} -Verbindungen **10** und **12**.

Das Synthesepotential von **14** wurde in zwei Folgereaktionen untersucht. Die Verbindung wurde mit einem Äquivalent $\text{K}\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}$ erfolgreich zur Darstellung von $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\text{Eu}]$ (**15**) in moderater Ausbeute (40 %) eingesetzt. Die Reaktion mit $\text{K}(\text{THF})\{\text{N}(\text{PPh}_2)\}$ lieferte die bereits bekannte Verbindung **8a**⁷³ (Schema 14).



Schema 14

Verbindung **8a** wurde massenspektroskopisch und durch Bestimmung des Kristallsystems und der Zellkonstanten charakterisiert. Der homoleptische Komplex **15** war in höheren Ausbeuten von 86 % auch aus $\text{EuI}_2(\text{THF})_2$ und zwei Äquivalenten $\text{K}\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}$ zugänglich. Der zur Strukturlösung erhaltene Datensatz ließ aufgrund der Kristallqualität eine zufriedenstellende Verfeinerung nicht zu ($wR2 = 0.26$). Die erwartete Ähnlichkeit zur entsprechenden Sm^{II} -Verbindung und analytische Daten bestätigen jedoch die Struktur von **15** (Abbildung 10). Das im Bereich des Molpeaks aufgenommene, hochaufgelöste Massenspektrum stimmt ebenfalls sehr gut mit berechneten Werten überein.

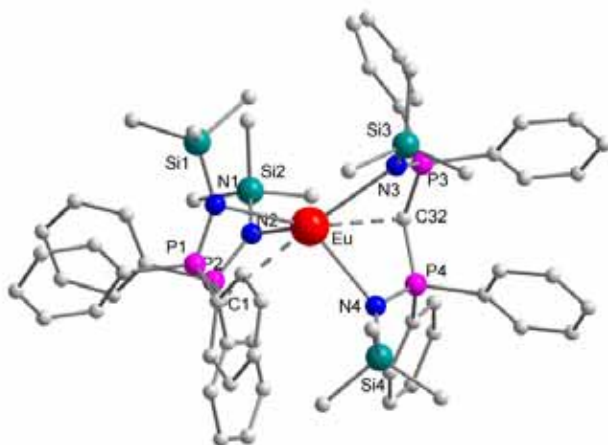


Abbildung 10: : Struktur von **15** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (°) : Eu-N1 278.2(8), Eu-N2 259.9(8), Eu-N3 277.1(9), Eu-N4 259.7(8), Eu-C1 285.2(10), Eu-C32 287.6(9); N1-Eu-N2 85.3(2), N1-Eu-N3 116.1(3), N1-Eu-N4 136.0(3), N2-Eu-N3 135.2(3), N2-Eu-N4 105.16 (4), N3-Eu-N4 85.9(3), N1-Eu-C1 57.4(3), N2-Eu-C1 60.7(3), N1-Eu-C32 163.8(3), N2-Eu-C32 90.4(3), N3-Eu-C32 57.8(3), N4-Eu-C32 60.2(3), C1-Eu-C32 132.7(3).

Wie die Dimere $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}\text{Ln}(\mu\text{-I})(\text{THF})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (**7a**), Sm (**10**)) sind auch die Eu^{II} - und Sm^{II} -Verbindungen **11** und **15** isostrukturell. Bindungswinkel und -längen im Festkörper sind innerhalb der Fehlertoleranz identisch.

Ob die in Schema 13 dargestellte Reaktion zur Synthese ionischer Lanthanoidkomplexe auch auf andere Verbindungen übertragen werden kann, konnte noch nicht geklärt werden. Einleitende Studien mit nicht reduzierenden Metallzentren wie La^{3+} oder Y^{3+} sind vielversprechend. Die Ytterbium(II)- und Samarium(II)-Verbindungen **10** und **7b** hingegen reagieren mit dem, bislang nicht ersetzbaren, Lösemittel Dichlormethan zu nicht weiter charakterisierten Gemischen.

3.2 Donor-Akzeptor-Bindungen mit dem (C₅Me₅)Ga-Fragment

3.2.1 Eduktsynthese

Neben der meist anwendungsbezogenen Darstellung neuer metallorganischer Verbindungen mit diversen Metallen, wie Lanthanoiden, Erdalkalimetallen,⁹¹ Zink,⁹² Zirkonium⁹³ und Münzmetallen,⁹⁴ hat sich in den letzten Jahren die Synthese von Verbindungen mit neuartigen Metall-Metall-Bindungen in der AG *Roesky* zu einem der wichtigsten Forschungsgebiete entwickelt. Die in diesem Rahmen dargestellten (C₅Me₅)Al-Addukte waren, mit einer einzigen Ausnahme, zu dem Zeitpunkt die einzigen bekannten Lanthanoidverbindungen mit Metall-Metall-Bindungen. Der Versuch, analoge Systeme mit den höheren Homologen des Aluminiums zu synthetisieren, war nahe liegend. Aufgrund umfangreicher Vorarbeiten anderer Arbeitsgruppen an niedervalenten Verbindungen der Gruppe 13 stehen zur Eduktsynthese inzwischen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Da in THF oder Et₂O Disproportionierung auftritt, muss dabei auf koordinierende Lösemittel weitgehend verzichtet werden. Die von der Arbeitsgruppe *Jutzi* eingeführte Darstellung von [(C₅Me₅)Ga] über „GaI“,⁹⁵ dessen genaue Zusammensetzung noch unklar ist,^{96, 97} hat sich inzwischen durchgesetzt und wurde im Rahmen dieser Arbeit übernommen (Schema 15).



Schema 15

⁹¹ S. Datta, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2008**, 27, 1207.

⁹² a) N. Meyer, P. W. Roesky, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2007**, 633, 2292. b) A. Zulys, M. Dochnahl, D. Hollmann, K. Löhnwitz, J.-S. Herrmann, P. W. Roesky, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7794.

⁹³ M. Wiecko, D. Girnt, M. Rastätter, T. K. Panda, P. W. Roesky, *Dalton. Trans.* **2005**, 2147.

⁹⁴ T. K. Panda, P. W. Roesky, P. Larsen, S. Zhang, C. Wickleder, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 7503.

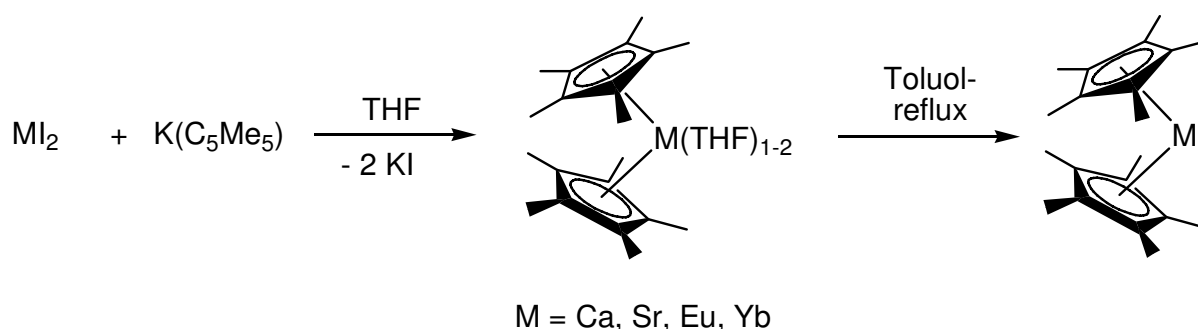
⁹⁵ M. L. H. Green, P. Mountford, G. J. Smout, S. R. Speel, *Polyhedron* **1990**, 9, 2763.

⁹⁶ P. Jutzi, L. O. Schebaum, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 654, 176.

⁹⁷ Die Zusammensetzung von „GaI“ ist komplex. Die Hauptkomponente ist Ga₄I₆ [(Ga⁺)₂(Ga₂I₆)²⁻]: G. Linti, L. Guangming, H. Pritzkow, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 626, 82.

Im Gegensatz zu $[(C_5Me_5)Al]_4$, welches in Kohlenwasserstoffen kaum löslich ist, liegt $[(C_5Me_5)Ga]$ vorwiegend monomer vor. Es ist bei Raumtemperatur flüssig, kann im Hochvakuum destilliert werden und ist mit Toluol in jedem Verhältnis mischbar.

Zur Synthese der Erdalkalimetall- und Lanthanoid(II)-Metallocene werden Ether wie THF, DME oder Et_2O benötigt und die Produkte werden mit ein oder zwei koordinierten Molekülen des Lösemittels erhalten. Die Bindungsenergien M-Ga und M-Al sind in reinen Donor-Akzeptor-Addukten vermutlich sehr gering, und die koordinierten Lösemittel können als Lewis-Basen nicht von $(C_5Me_5)Ga$ verdrängt werden. Die Synthese solvensfreier Edukte $[(C_5Me_5)_2M]$ war notwendig. $[(C_5Me_5)_2Ba]$ kann durch einfache Sublimation aus dem THF-Addukt erhalten werden. Zur Darstellung der anderen Verbindungen hat sich die aufwendige aber etablierte Toluol-reflux-Methode⁹⁸ bewährt (Schema 16).



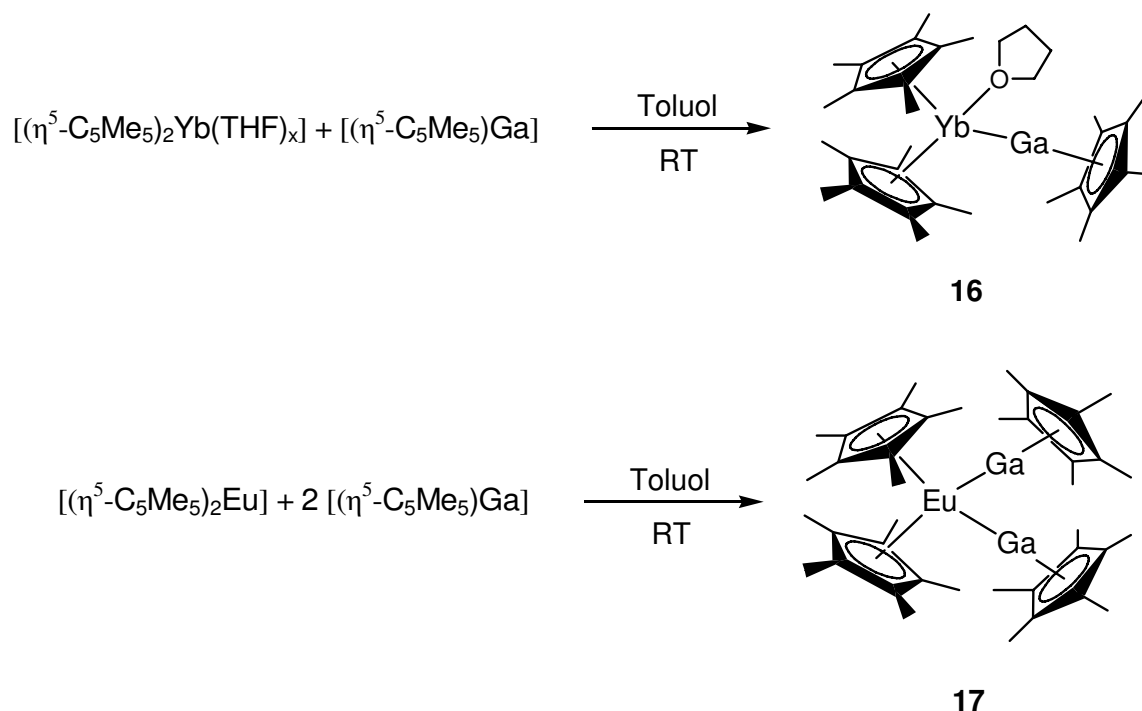
Schema 16

Die sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Metallocene konnten in Ausbeuten von 20-50 % erhalten werden, wobei sich die vollständige Abtrennung von THF aus den Sr- und Yb-Verbindungen in Übereinstimmung mit der Literatur als problematisch erwiesen hat.

⁹⁸ R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman *Organometallics* **1990**, *9*, 1128.

3.2.2 Gallium(I)-Lanthanoid(II)-Bindungen

Aufgrund der Löslichkeit von $[(C_5Me_5)Ga]$ und der Permethylmetallocene von Eu^{II} und Yb^{II} in Kohlenwasserstoffen konnten die Addukte aus einer Lösung in Toluol erhalten werden (Schema 17).



Schema 17

Zugabe von reinem $[(C_5Me_5)Ga]$ zu den intensiv rot gefärbten Lanthanoidverbindungen resultierte in einem sofortigen Farbumschlag zu rotviolett (Eu) bzw. rotbraun (Yb). Einengen der Lösungen lieferte die Komplexe $[(C_5Me_5)_2(THF)Yb-Ga(C_5Me_5)]$ (**16**) und $[(C_5Me_5)_2Eu-\{Ga(C_5Me_5)\}_2]$ (**17**).

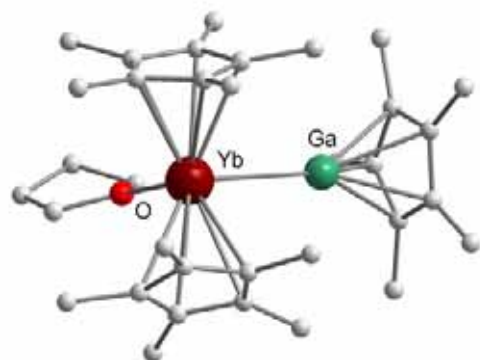


Abbildung 11: Struktur von **16** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel ($^{\circ}$): Yb-Ga 328.72(4), Yb-O 241.8(2), Cg_{Ga}-Ga 201.2(10), Cg₁-Yb 243.4(10), Cg₂-Yb 244.0(10); Ga-Yb-O 89.69(6), Cg_{Ga}-Ga-Yb 176.10(10), Cg₁-Yb-Cg₂ 140.37(10), Cg₁-Yb-Ga 99.02(10), Cg₂-Yb-Ga 103.09(10); Cg : Ringmittelpunkt.

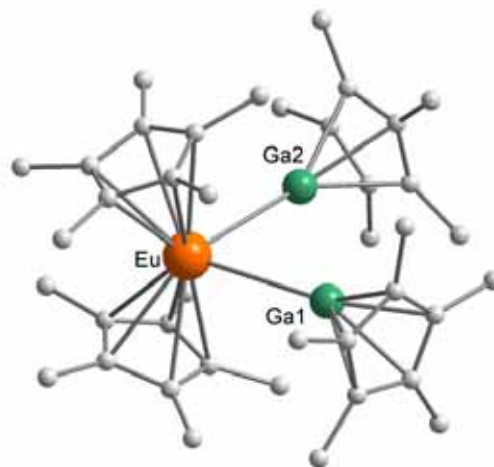


Abbildung 12: Struktur von **17** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel ($^{\circ}$): Eu-Ga1 324.99(6), Eu-Ga2 339.07(6), Cg_{Ga1}-Ga1 199.7(1), Cg_{Ga2}-Ga2 200.0(1), Cg₁-Eu 251.6(1), Cg₂-Eu 252.9(3); Ga1-Eu-Ga2 79.42(2), Cg_{Ga1}-Ga1-Eu 176.89(10), Cg_{Ga2}-Ga2-Eu 167.77(10), Cg₁-Eu-Cg₂ 142.29(10), Cg₁-Eu-Ga1 101.5(10), Cg₂-Eu-Ga1 103.24(10), Cg₁-Eu-Ga2 107.87(10), Cg₁-Eu-Ga2 104.34(10).

Offensichtlich konnte zuvor aus [(C₅Me₅)₂Yb(THF)] das koordinierende THF nicht vollständig entfernt werden. Die Reaktion wurde daher mehrmals wiederholt. ¹H-NMR-Spektren des erhaltenen Rohproduktes zeigen dabei variierende THF-Mengen und stets weniger als ein Molekül THF je (C₅Me₅)₂Yb- und (C₅Me₅)Ga-Einheit. Zur Strukturuntersuchung geeignete Einkristalle konnten daraus nur von **16** in Ausbeuten < 5% erhalten werden. Sowohl die Kristallstrukturuntersuchung als auch die NMR-spektroskopischen Daten bestätigen hierbei die Oxidationsstufe +2 und liefern keine Hinweise auf eine Hydridverbrückung. Der Bindungsabstand Yb-Ga ist mit 328.72(4) pm, vermutlich aufgrund des zusätzlich koordinierenden THF-Moleküls, größer als in der analogen Al-Verbindung (Yb-Al = 319.8 pm).⁹⁹ Alle C₅Me₅-Liganden liegen in η⁵-Koordination vor. Während die gewinkelte Struktur des Metallocen-Fragmentes der Erwartung entspricht (Cg₁-Yb-Cg₂ : 140.37(10) $^{\circ}$; 144 $^{\circ}$ in [(C₅Me₅)₂Yb(THF)], Cg : Ringmittelpunkt), ist der Winkel Ringmittelpunkt-Ga-Yb mit

⁹⁹ In Übergangsmetallverbindungen sind die Abstände deutlich kürzer, z.B. Ga-Fe 225-240 pm (Lit. 38).

176.10(10)° ebenfalls leicht gestaucht. Diese nicht-lineare Koordination von (C₅Me₅)Ga kann zwar auf Packungseffekte zurückgeführt werden, tritt aber auch in den Hexameren [(C₅Me₅)Ga]₆ und [(C₅Me₅)In]₆ auf, in denen nur schwache intermetallische Wechselwirkungen existieren.¹⁰⁰ Der Ligand-Metall-Abstand C_GGa-Ga ist mit 201.2(10) pm ca. 10-15 pm länger als in Übergangsmetallcarbonylen wie [(CO)₄Fe-Ga(C₅Me₅)] oder [(CO)₅Cr-Ga(C₅Me₅)] und kürzer als in [(C₅Me₅)Ga]₆ (208.1 pm). Die Bindungslänge zwischen Yb- und dem Sauerstoffatom ist mit 241.8(2) pm nahezu identisch zu der im Edukt [(C₅Me₅)₂Yb(THF)] (Yb-O : 241.2(5) pm).¹⁰¹

Alle Versuche die THF-freie Verbindung zu erhalten und strukturell zu charakterisieren scheiterten. Auch die direkte Darstellung von **16** in höheren Ausbeuten aus [(C₅Me₅)₂Yb(THF)] und [(C₅Me₅)Ga] gelang nicht. Die erhaltenen Lösungen und Feststoffe zeigten schnelle Zersetzung oft unter Metallabscheidung. Die Menge koordinierenden Solvens in [(C₅Me₅)₂Yb(THF)] muss somit, vermutlich aufgrund von Nebenreaktionen von [(C₅Me₅)Ga] mit THF, reduziert werden.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **16** in C₆D₆ zeigt, neben dem Lösemittelsignal, ein Singulett für das (C₅Me₅)Ga-Fragment bei 1.92 ppm (reines [(C₅Me₅)Ga] : 1.93 ppm)^{17b, c} und ein Singulett für (C₅Me₅)₂Yb bei 2.04 ppm ([(C₅Me₅)₂Yb(THF)] : 1.98 ppm (80 °C), 2.12 ppm (-50 °C)).

Im Gegensatz zu **16** konnte die entsprechende Eu^{II}-Verbindung **17** einheitlich und ohne koordinierendes THF erhalten werden. In Abbildung 12 ist die Festkörperstruktur dargestellt. Aufgrund des größeren Ionenradius von Eu²⁺ koordinieren hier zwei (C₅Me₅)Ga-Einheiten an das Metallzentrum. Mit 324.99(6) bzw. 339.07(6) pm liegen zwei deutlich unterschiedliche Eu-Ga-Abstände im Festkörper vor. Die Winkel Ringmittelpunkt-Ga-Eu (176.89(10)° und 167.77(10)°) weichen erneut leicht von einer linearen Anordnung ab. Die analoge Eu-Al-Verbindung [(C₅Me₅)₂Eu-Al(C₅Me₅)] ist zweikernig, es koordiniert nur ein (C₅Me₅)Al-Fragment mit vergleichbarem Metall-Metall-Abstand (Eu-Al : 336.52(10)

¹⁰⁰ Die Liganden liegen nicht senkrecht auf den Ecken des M₆-Oktaeders. Für [(C₅Me₅)Ga]₆ wird dies von den Autoren durch einen *Jahn-Teller*-Effekt zweiter Ordnung erklärt; siehe Lit. 17b, c.

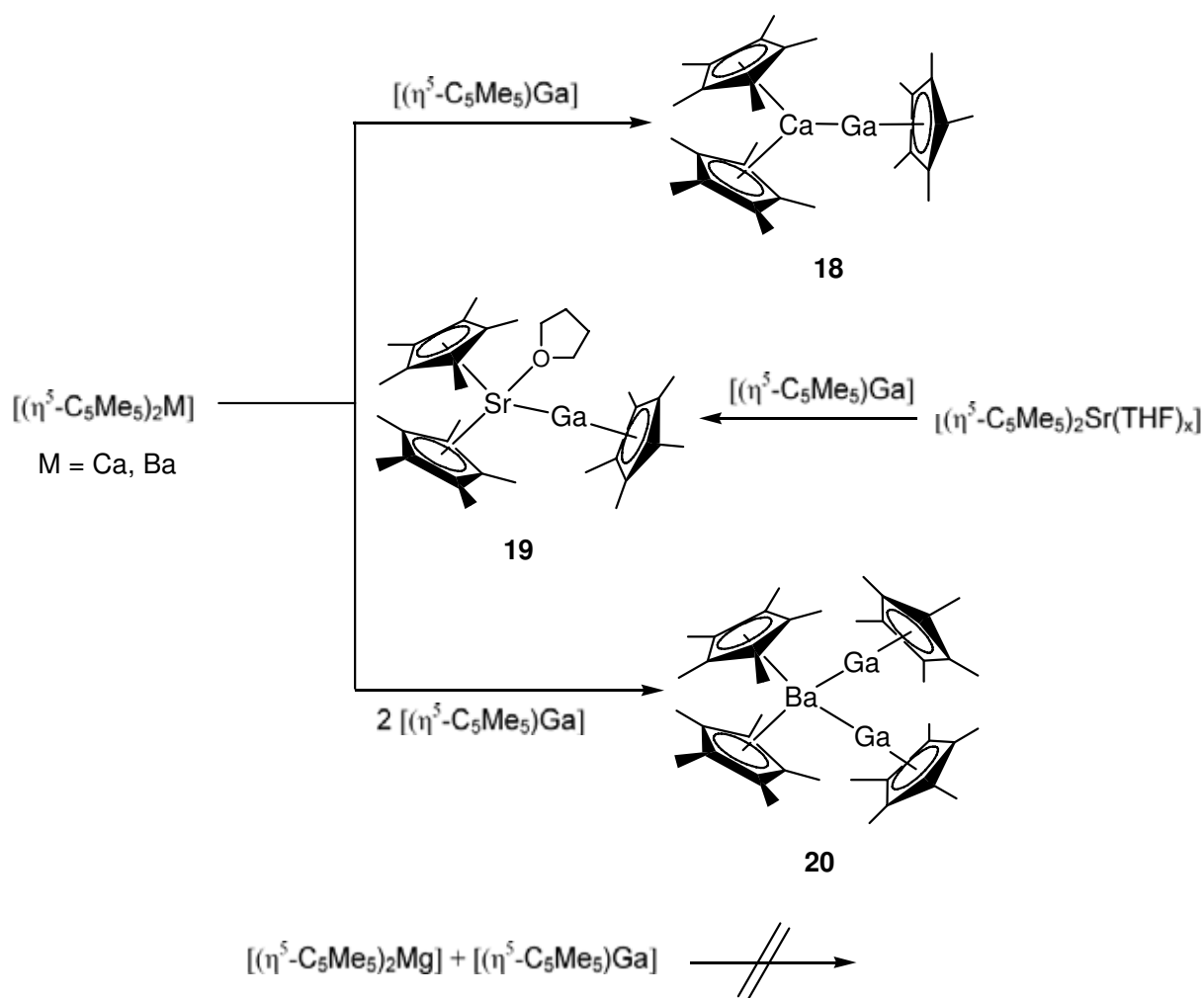
¹⁰¹ T. D. Tilley, R. A. Andersen, B. Spencer, H. Ruben, A. Zalkin, D. H. Templeton *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2999.

pm) an das Metallzentrum. Da die Kovalenzradien von Al und Ga vergleichbar sind,¹⁰² kann dies eher mit sterischen Effekten aufgrund des größeren Metall-Ligand-Abstandes im $(C_5Me_5)Ga$ (C_g-Ga1 : 199.7(1) pm und C_g-Ga2 : 200.0(1) pm in **17** gegen 189.8(1) pm in $[(C_5Me_5)_2Eu-Al(C_5Me_5)]$) erklärt werden. Da zur Darstellung beider Verbindungen deutlich unterschiedliche Reaktionsbedingungen gewählt werden müssen, sind jedoch auch andere Erklärungen wie Konzentrationseffekte denkbar. In den NMR-Spektren von **17** können die Signale der einzelnen Fragmente nicht aufgelöst werden, das 1H -NMR-Spektrum zeigt lediglich ein breites Singulett bei 1.97 ppm.

3.2.3 Donor-Akzeptor-Bindungen mit dem $(C_5Me_5)Ga$ -Fragment und Erdalkalimetallen

Wie in der Einleitung diskutiert, sind in der Koordinationschemie zweiwertiger Lanthanoide und Erdalkalimetalle viele Parallelen bekannt. Trotzdem war es bislang nicht möglich zu den $(C_5Me_5)Al-Ln$ -Verbindungen analoge Erdalkalimetallkomplexe zu synthetisieren. Die Darstellung aus Lösung scheitert an der geringen Löslichkeit von $[(C_5Me_5)Al]_4$ in Kohlenwasserstoffen, die in Transportreaktionen vermutlich an Konzentrationseffekten aufgrund der unterschiedlichen Sublimationspunkte von Ln^{II} - und Erdalkalimetalloenen. Der einfache präparative Ansatz für die Synthese von Ga^I -Addukten an $[(C_5Me_5)_2Yb(THF)]$ und $[(C_5Me_5)_2Eu]$ in Lösung konnte hingegen auch auf entsprechende Erdalkaliverbindungen übertragen werden. So wurden unter weitgehend identischen Reaktionsbedingungen die Addukte von $[(C_5Me_5)Ga]$ an die schwereren Erdalkalimetallzentren erhalten (Schema 18).

¹⁰² R. T. Sanderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2259.



Schema 18

Nach der Umsetzung mit $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mg}]$ wurden nur die Ausgangsverbindungen reisoliert. $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mg}]$ weist als einziges der hier eingesetzten Permethylmetallocene eine lineare Struktur im Festkörper und in der Gasphase auf¹⁰³ und wird auch nach Darstellung aus THF ohne koordinierendes Solvens erhalten.¹⁰⁴ Vermutlich ist aufgrund des geringen Radius von Mg^{2+} und der Anordnung der C_5Me_5 -Liganden die vorhandene Koordinationslücke für ein $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ga}$ -Fragment zu klein.

Alle erhaltenen Addukte **18-20** konnten aus Toluol kristallisiert werden und wurden mittels Röntgenbeugung strukturell untersucht. Sie zeigen ein ähnliches Substitutionsmuster wie die erhaltenen Ln^{II} -Verbindungen. So liegen die Metallocen-

¹⁰³ J. Vollet, E. Baum, H. Schnöckel, *Organometallics* **2003**, *22*, 2525.

¹⁰⁴ M. Wiecko, P. W. Roesky, unveröffentlichte Ergebnisse.

Fragmente stets mit 141-147° gewinkelt vor und der Ring-Ga-Abstand der (C₅Me₅)Ga-Einheit beträgt ca. 200 pm. Erneut wurde für keine der Verbindungen ein Hinweis auf eine Hydridverbrückung zwischen den Metallzentren gefunden.

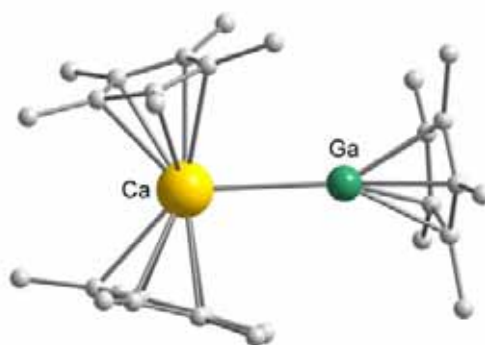


Abbildung 13: Festkörperstruktur von **18**. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (°): Ca-Ga 318.3(2), Ca-C1 264.1(8), Ca-C2 266.7(9), Ca-C3 264.8(9), Ca-C4 262.7(9), Ca-C5 260.3(9), Cg_{Ga}-Ga 199.0(2), Cg₁-Ca 234.7(5), Cg₂-Ca 235.5(9); Cg_{Ga}-Ga-Ca 173.31(1), Cg₁-Ca-Cg₂ 147.44(1), Cg₁-Ca-Ga 106.38(1), Cg₂-Ca-Ga 105.66(1).

Die Ca-Verbindung [(C₅Me₅)₂Ca-Ga(C₅Me₅)] **18** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der Elementarzelle. Nur ein (C₅Me₅)Ga-Fragment koordiniert an das Calcium-Metallzentrum mit einer Ca-Ga Bindungslänge von 318.3(2) pm (315.9 pm in [Ca{Ga(N(Ar)C(H))₂}(THF)₄]).⁶⁷ Diese ist kürzer als in der vergleichbaren Yb^{II}-Al-Verbindung [(C₅Me₅)Yb-Al(C₅Me₅)], vermutlich aufgrund des geringfügig kleineren Radius von Ca²⁺. Erneut liegen alle C₅Me₅-Liganden in η⁵-Koordination vor und der Abstand zwischen Ringmittelpunkt und Ga-Zentrum ist auch in dieser Verbindung mit 199.0(2) pm etwa 10 pm größer als für (C₅Me₅)Al in **6a** und **6b**. Die nicht-lineare Anordnung von (C₅Me₅)Ga (hier: Cg_{Ga}-Ga-Ca : 173.31(1)°) wird auch für alle Addukte an Ca, Sr und Ba beobachtet (siehe unten).

Obwohl in der Literatur im Allgemeinen eine Querverbindung zwischen den Paaren mit ähnlichen Ionenradien Ca²⁺/Yb²⁺ und Sr²⁺/Eu²⁺ hergestellt wird, wurde hier eine ähnliche Situation in den analogen Sr- und Yb-Addukten gefunden.

Die Sr-Verbindung [(C₅Me₅)₂(THF)Sr-Ga(C₅Me₅)] (**19**) konnte ebenso wie **16** reproduzierbar nur mit einem koordinierenden THF-Molekül in geringen Ausbeuten kristallisiert werden (Raumgruppe *Pbca* mit zwei Formeleinheiten je Elementarzelle, Abbildung 14).

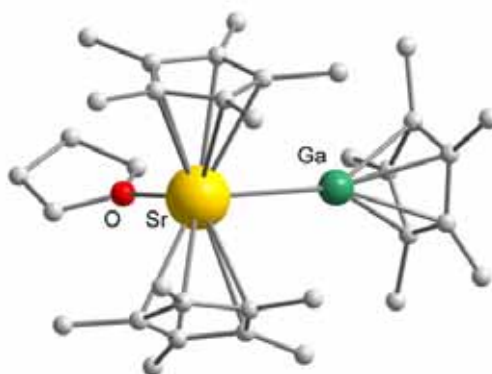


Abbildung 14: Struktur von **19** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel ($^{\circ}$): Sr-Ga 343.48(7), Sr-O 253.2(3), Cg_{Ga}-Ga 200.3(10), Cg₁-Sr 256.8(10), Cg₂-Sr 257.5(10); Ga-Sr-O 88.64(8), Cg_{Ga}-Ga-Sr 175.15(10), Cg₁-Sr-Cg₂ 140.49(10), Cg₁-Sr-Ga 98.07(10), Cg₂-Sr-Ga 103.51(10).

Erneut waren alle Versuche, das THF- oder Et₂O-freie Produkt $[(C_5Me_5)_2Sr-Ga(C_5Me_5)]_n$ ($n = 1-2$) einkristallin und für eine Strukturuntersuchung geeignet zu erhalten, erfolglos.¹⁰⁵ Verbindung **19** ist empfindlicher als die anderen (C₅Me₅)Ga-Addukte. Farblose bis hellgelbe Lösungen von $[(C_5Me_5)_2Sr(THF)_x]$ ($x \approx 0.1 - 0.5$) und $[(C_5Me_5)Ga]$ in Toluol zeigen bei Raumtemperatur Zersetzung bereits nach wenigen Stunden, dadurch war die Aufreinigung über fraktionierte Kristallisation nicht erfolgreich. ¹H-NMR-Spektren des erhaltenen grobkristallinen Gemisches zeigen jedoch nur Signale im erwarteten Bereich und erneut den verwendeten Edukten ähnliche chemische Verschiebungen (siehe Abschnitt 3.2.2). Eine Betrachtung der Signalintensität zeigt, dass, neben dem einkristallinen $[(C_5Me_5)_2(THF)Sr-Ga(C_5Me_5)]$, das Produkt stets mehr als ein (C₅Me₅)Ga-Fragment je Sr-Atom enthält. Dies wurde für die Yb-Verbindung **16** nicht beobachtet. Es ist möglich, dass aufgrund des größeren Ionenradius von Sr²⁺ auch zwei (C₅Me₅)Ga-Einheiten an das Metallzentrum koordinieren können und die genaue Zusammensetzung des erhaltenen Rohproduktes stark vom THF-Gehalt von $[(C_5Me_5)_2Sr(THF)_x]$ und den Kristallisationsbedingungen abhängt. Da $[(C_5Me_5)Ga]$ einen ähnlichen Siedepunkt wie das verwendete Lösemittel Toluol hat, ist es denkbar, dass in diesem Fall schon durch gründliches Trocknen im Hochvakuum gebundenes (C₅Me₅)Ga teilweise aus

¹⁰⁵ Obwohl kommerziell erhältlich, ist die Festkörperstruktur von Donor-freiem $[(C_5Me_5)_2Sr]$ bislang nicht bekannt.

dem Produktgemisch entfernt werden kann. Erwartungsgemäß findet man für **19** mit 343.5 pm einen deutlich größeren M-Ga Abstand als der in Ca-Verbindung **18** oder den Ln^{II}-Analoge. Aufgrund der zwei koordinierenden Liganden ist zusätzlich die Metalloceneinheit mit 140.49(10)° stärker gewinkelt als in **18**, jedoch nahezu gleich, wie in der Yb-Verbindung **16**.

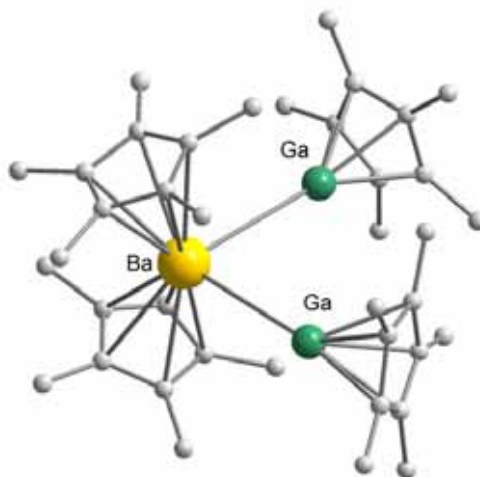


Abbildung 15: Struktur von **20** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (°): Ba-Ga1 360.24(6), Ba-Ga2 357.98(7), Cg_{Ga1}-Ga1 200.2(1), Cg_{Ga2}-Ga2 198.6(1), Cg₁-Ba 275.0(2), Cg₂-Ba 269.0(5), Ga1-Ba-Ga2 84.53(2), Cg_{Ga1}-Ga1-Ba 168.34(1), Cg_{Ga2}-Ga2-Ba 154.95(10), Cg₁-Ba-Cg₂ 141.59(10), Cg₁-Ba-Ga1 103.2(1), Cg₂-Ba-Ga1 98.75(1), Cg₁-Ba-Ga2 108.22(10).

Umsetzung von [(C₅Me₅)₂Ba] mit [(C₅Me₅)Ga] liefert bei Kristallisation aus warmem Toluol die trimetallische Verbindung [(C₅Me₅)₂Ba-{Ga(C₅Me₅)}₂] (**20**). Sowohl die Elementaranalyse als auch NMR-Spektren zeigen hier eine einheitliche Zusammensetzung. Barium hat mit 135 pm (für KZ 6) den mit Abstand größten Ionenradius der hier untersuchten Metalle. Somit sind auch die Ba-Ga-Bindungslängen mit 360.24(6) bzw. 357.98(7) pm erwartungsgemäß am größten und mehr als 1 Å länger als in vielen Übergangsmetallverbindungen. Die (C₅Me₅)Ga-Fragmente koordinieren im Gegensatz zur Eu^{II}-Verbindung **17** nahezu symmetrisch, jedoch erneut nicht linear. Die Winkel Ringmittelpunkt-Ga-Ba sind mit 168.34° und 154.95° deutlich stärker gestaucht als in anderen hier untersuchten Verbindungen, vermutlich aufgrund von Packungseffekten.

Die Frage, ob die erhaltenen Addukte in Lösung in die Einzelfragmente dissoziieren ist noch nicht geklärt, jedoch deuten die erhaltenen Ergebnisse stark darauf hin. Wie

oben beschrieben wird eine schnellere Zersetzung der THF-haltigen Verbindungen **16** und **19** beobachtet. Die chemischen Verschiebungen liegen nahe denen der reinen Edukte ohne auffallende Signalverbreiterung. EI-MS-Spektren zeigen nur für die einzelnen Fragmente charakteristische Zerfallsmuster. Die Verbindungen **18** und **20** wurden auch bei tieferen Temperaturen NMR-spektroskopisch untersucht. ^1H -NMR-Messungen in d_8 -Toluol bei Temperaturen zwischen $-60\text{ }^\circ\text{C}$ und $+20\text{ }^\circ\text{C}$ lassen ebenfalls keine eindeutige Aussage zum Verhalten der erhaltenen Verbindungen in Lösung zu. Die Signalbreiten bleiben weitgehend unverändert, es wird mit steigender Temperatur lediglich eine Hochfeldverschiebung des Metallocen-Fragmentes beobachtet (von 2.05 ppm nach 1.94 ppm für Ca und von 2.06 ppm nach 2.02 ppm für Ba).¹⁰⁶ Dagegen ist für das $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ga}$ -Fragment eine Verschiebung des Peakmaximums bei beiden Verbindungen um ca. 0.07 ppm zu tiefem Feld sichtbar. Aufgrund der Überlagerung der Signale untereinander und dem Lösemittelsignal ist der Erkenntnisgewinn durch die aufgenommenen Spektren jedoch gering. Aufschlussreicher sind die von *Nava* und *Ahlrichs* an der Universität Karlsruhe durchgeführten theoretischen Arbeiten.^{65,79} Sie untersuchten sowohl die $\text{Ln}^{\text{II}}\text{-Al}$ Addukte als auch die Ca-Ga-Verbindung **18** (Abbildung 16).

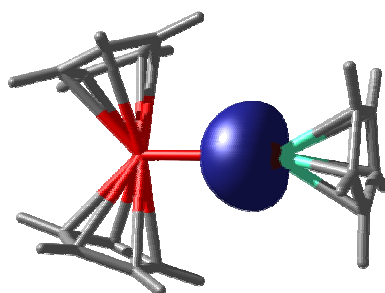


Abbildung 16: Darstellung des freien Elektronenpaares in $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Yb-Al}(\text{C}_5\text{H}_5)]$
(Ausschnitt aus der Veröffentlichung).

Während Berechnungen (DFT-BP86) für die Al-Addukte Bindungslängen und Winkel korrekt voraussagen und die gefundenen Dissoziationsenergien von ca. 30 kJ/mol die Zersetzung in Lösung gut erklären, konnten für die Ga-Verbindungen

¹⁰⁶ Soweit Daten vorhanden, trifft das auch für die reinen Metallocene $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{M}]$ und $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{M}(\text{THF})_{1-2}]$ zu; Lit. 68, 98.

keine schlüssigen theoretischen Daten erhalten werden. Bindungswinkel und -längen werden in der Tendenz nur mittels MP2 vorhergesagt, während die erhaltene MP2-Bildungsenergie $[(C_5Me_5)_2Ca] + [(C_5Me_5)Ga]$ von -61 kJ/mol zu groß erscheint. Anhand dieser Ergebnisse deuten *Nava* und *Ahlrichs* die Bindungen zwischen Ln^{II} und Al als vorwiegend elektrostatische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, während aufgrund des deutlich geringeren Dipolmomentes von $[(C_5Me_5)Ga]$ ⁷⁹ und des Scheiterns von DFT-Methoden in $[(C_5Me_5)_2Ca-Ga(C_5Me_5)]$ vorwiegend van-der-Waals-Kräfte für die Bindung verantwortlich zu sein scheinen. Die sehr niedrigen M-E-Bindungsenergien deuten an, dass die Bildung von Al^I - und Ga^I -Addukten an Lanthanoid- bzw. Erdalkalimetallzentren in Konkurrenz zu intermolekularen Wechselwirkungen in den Eduktverbindungen steht. So reagieren z. B. $[(C_5Me_5)K]$, $[(C_5H_5)Na]$ und $[(C_5H_5)_3La]$, die im Festkörper polymere Strukturen der Art $Cp-M \cdots Cp$ ausbilden können, auch mit reinem $[(C_5Me_5)Ga]$ nicht.

3.3 Reaktionen mit $[(C_5Me_5)In]$

Die Erfolge bei der Synthese neuer molekularer Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen zwischen Erdalkalimetallen bzw. Lanthanoiden und Aluminium/Gallium machten weitere Versuche mit dem nächsthöheren Element der Gruppe 13, dem Indium nahe liegend. Durch den *inert-pair*-Effekt ist In in der Oxidationsstufe +1 verhältnismäßig stabil und In^I -Verbindungen weniger „exotisch“ als solche des Al oder Ga. Während $AlCl^{107}$ und $GaCl^{108}$ nur apparativ aufwendig als metastabile Verbindungen in Lösung dargestellt und gehalten werden können, ist $InCl$ nur gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff empfindlich und kommerziell erhältlich. Trotzdem ist das $[(C_5Me_5)In]_6$, wie in der Erstpublikation von *Beachley* et al. beschrieben,¹⁰⁹ überraschend labil. Die Verbindung kann zwar anders als $[(C_5Me_5)Al]_4$ und $[(C_5Me_5)Ga]$ in koordinierenden Lösemitteln gehandhabt werden, zersetzt sich jedoch über radikalische Prozesse bei RT und Tageslicht.¹¹⁰ Umsetzungen von

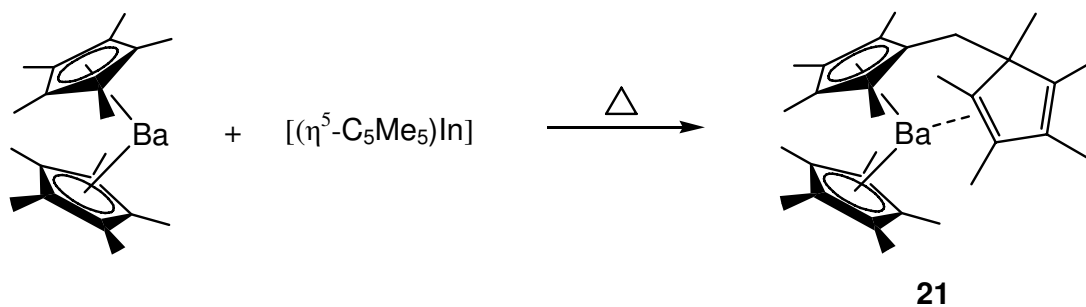
¹⁰⁷ a) H. Schnöckel, *Z. Naturforsch., B* **1976**, *31*, 1291. b) M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2896.

¹⁰⁸ M. Tacke, H. Kreienkamp, L. Plaggenborg, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *604*, 35.

¹⁰⁹ O. T. Beachley, Jr., M. R. Churchill, J. C. Fettingner, J. C. Pazik, L. Victoriano, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4666.

¹¹⁰ Dies wird auch für andere In^I -Verbindungen beobachtet, z. B. : M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* **2004**, 1818.

$[(C_5Me_5)_2Ba]$ mit $[(C_5Me_5)In]_6$ in Lösung lieferte demnach nur ein nicht weiter charakterisiertes Produktgemisch. Die versuchte Transportreaktion in einer auf 10^{-2} mbar evakuierten Ampulle bei $140\text{ }^\circ\text{C}$ bei weitgehendem Lichtausschluss hingegen lieferte überraschend **21** in geringen Ausbeuten (Schema 19).



Schema 19

Das Ergebnis der Reaktion konnte mehrmals reproduziert werden. Es wird hierbei stets die Ausbildung einer flüssigen Phase¹¹¹ und die Bildung von metallischem Niederschlag beobachtet. Kleine Einkristalle von **21** können nach einigen Tagen aus der hochviskosen Flüssigkeit durch langsames Abkühlen auf RT erhalten werden. Die kurzen intramolekularen Ba-Olefin-Abstände in **21** wurden in zwei Strukturmodifikationen im Festkörper bestätigt (Abbildungen 18 und 19).

Die Tatsache, dass die Koordination von $(C_5Me_5)In$ an Barium in diesem Fall misslungen ist, ist nur auf den ersten Blick enttäuschend. Mit Metallen der Gruppen 2, 3 und 4 sind bislang nur wenige Verbindungen mit Alken-Metall-Kontakten isoliert worden.¹¹²

In der Ziegler-Natta-Katalyse ist die Olefinkoordination an kationische Metallocen-Alkyl-Komplexe von Ti^{IV} oder Zr^{IV} der initiiierende Reaktionsschritt.¹¹³ Metallocene von Elementen der Gruppe 3 und Ln^{III} sind isovalenzelektronisch zu $[(C_5H_5)_2ZrR]^+$. Casey und Mitarbeiter untersuchten daher die Wechselwirkung von Alkenen mit

¹¹¹ Schmelzpunkte: $[(C_5Me_5)_2Ba]$: $265-268\text{ }^\circ\text{C}$, Lit. 68a; $[(C_5Me_5)In]_6$: $92-93\text{ }^\circ\text{C}$, Lit. 109.

¹¹² a) Z. Wu, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5867. b) C. P. Casey, D. W. Carpenetti II, *Organometallics* **2000**, *19*, 3970. c) M. G. Galakhov, G. Heinz, P. Royo, *Chem. Commun.* **1998**, 17.

¹¹³ Zur Bedeutung und Mechanismus der Olefin-Metall-Koordination in homogen katalysierten Polymerisationsreaktionen siehe z. B. : a) A. K. Rappe, W. M. Skiff, C. J. Casewitt, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1435. b) G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223.

dem Metallzentrum in Verbindungen des Typs $[(C_5H_5)_2YR]$.¹¹⁴ Die Ergebnisse der spektroskopischen Studie deuten auf eine vergleichbare Olefin-Metall-Struktur wie in Zr-Verbindungen und geringe Bindungsenergien von ca. 10.4 kcal/mol.

Auch für die Lanthanoide sind wenige Beispiele strukturell charakterisierter Verbindungen bekannt. *Andersen* et al. beschrieben die Addition von $(CH_2=CH_2)Pt^0(PPh_3)_2$ an $[(C_5Me_5)_2Yb]$.¹¹⁵ Erst kurz vor Beginn dieser Arbeit veröffentlichte die Arbeitsgruppe um *Evans* die Darstellung von Ln^{II} -Verbindungen mit dem substituierten Cyclopentadienylliganden $[(C_5Me_4)SiMe_2CH_2CH=CH_2]$ und darin enthaltener, intramolekularer Metall-Olefin-Kontakte.¹¹⁶ Zeitnah berichteten *Schumann* und *Lentz* über die Ausbildung analoger Strukturen in Verbindungen von Ca, Sr, Ba und Yb mit dem ähnlichen Liganden $[(C_5Me_4)CH_2CH_2CH=CH_2]$ - (Abbildung 17).¹¹⁷

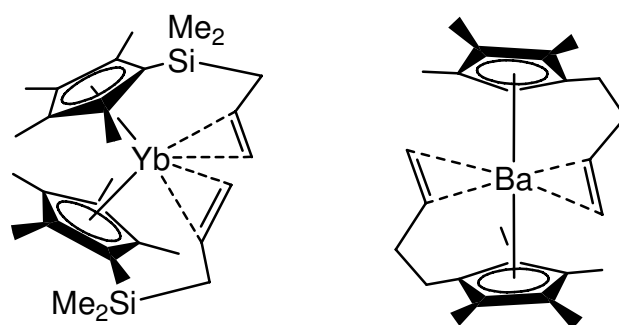


Abbildung 17: $[(C_5Me_4)SiMe_2CH_2CH=CH_2]_2Yb$ und $[(C_5Me_4)CH_2CH_2CH=CH_2]_2Ba$.

Während diese Metallkomplexe gezielt durch Salzmetathesereaktionen dargestellt wurden, muss zur Bildung von $[(C_5Me_4CH_2C_5Me_5)(C_5Me_5)Ba]$ (**21**) offensichtlich zuvor eine Ligandentransformation stattgefunden haben. Zwei Mechanismen scheinen dafür plausibel: In einer konzertierten Reaktion könnte zunächst ein Molekül $[(C_5Me_5)In]$ in die C-H-Bindung einer Methylgruppe insertieren. Eine formale Eliminierung von InH führt zu **21**. Nach der Zersetzung von $[(C_5Me_5)In]_6$

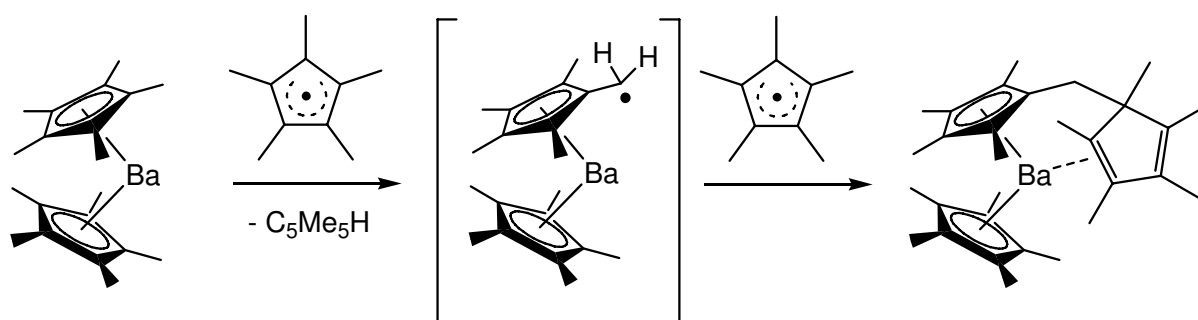
¹¹⁴ C. P. Casey, S. L. Hallenbeck, D. W. Pollock, C. R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9770.

¹¹⁵ C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 915.

¹¹⁶ W. J. Evans, J. M. Perotti, J. C. Brady, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5204.

¹¹⁷ a) H. Schumann, S. Schutte, H.-J. Kroth, D. Lentz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6208. b) H. Schumann, A. Heim, S. Schutte, D. Lentz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1939.

wurden von *Beachley* metallisches Indium und das Dimer $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2$ als Zersetzungsprodukte identifiziert. Da von den Autoren die intermediäre Bildung von Me_5C_5 -Radikalen angenommen wird, scheint ein radikalischer Mechanismus zur Bildung von **21** wahrscheinlich (Schema 20).



Schema 20

Das erhaltene Rohprodukt ist nicht einheitlich und es wird ein komplexes Gemisch erhalten. ^1H -NMR-Spektren zeigen neben $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ und **21** breite Signale im Bereich zwischen 1.0 und 2.5 ppm. Zusätzlich ist Verbindung **21** besonders empfindlich gegenüber Spuren von Luft oder Feuchtigkeit und konnte zunächst aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch nicht erfolgreich aufgearbeitet werden. Kleine (< 5 mg), zur Aufnahme von NMR-Spektren und für die Elementaranalytik geeignete Substanzmengen wurden nur nach kurzen Reaktionszeiten (6 h, 140 °C) und anschließendem Entfernen flüchtiger Anteile im Hochvakuum bei ca. 150 °C erhalten. In d_8 -THF wird im ^1H -NMR-Spektrum von **21** ein breites Signal um 1.90 ppm beobachtet ($[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ba}(\text{THF})_2]$: 2.12 ppm in C_6D_6 und 1.77 ppm in d_6 -DMSO), weitere Signale werden durch das Lösemittel überlagert. In C_6D_6 zeigt das Spektrum sieben einzelne Singulets im erwarteten Bereich, mit einer signifikanten Hochfeldverschiebung ($\delta = 0.74$ ppm) für die Methylgruppe am quartären Kohlenstoffatom. Aufgrund des unterschiedlichen Substitutionsmusters der Olefineinheit kann das Spektrum mit dem von $[(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]_2\text{Ba}$) nicht direkt verglichen werden. Abbildungen 18 und 19 zeigen die beiden erhaltenen Strukturen. Beide Kristallsysteme gehören zur monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und enthalten vier Moleküle **21** in der Elementarzelle. In den Strukturen **A** und **B** liegt

der Bariumkomplex mit einem leichten Unterschied in der Ligandenanordnung vor, wobei jeweils ein Dimethylalkenfragment $\text{H}_3\text{CC}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{CH}_3$ der Seitenkette zum Metallzentrum hin gerichtet ist.

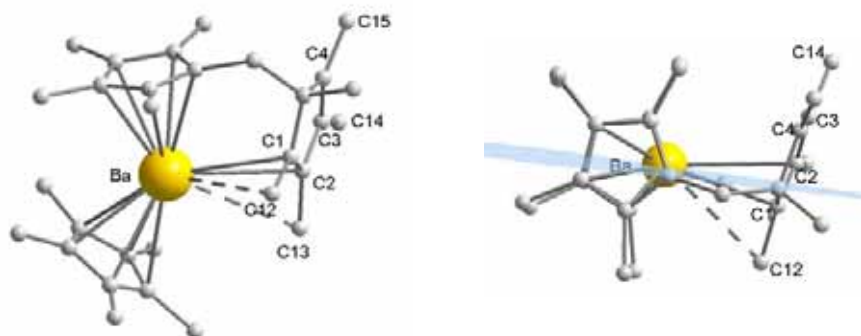


Abbildung 18: Struktur A von 21 im Festkörper mit Aufsicht entlang der von Ringmittelpunkten und Olefineinheit aufgespannten Ebene (rechts). Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel ($^\circ$): $\text{Cg}_1\text{-Ba}$ 270.37(3), $\text{Cg}_2\text{-Ba}$ 270.45(4), Ba-C1 322.6(3), Ba-C2 324.5(3), C3-Ba 399.11(5), C4-Ba 439.48(5), C12-Ba 344.68(5), C13-Ba 349.78(5), C1-C2 135.5(5), C1-C12 148.4(5), C2-C13 150.2(5), C3-C4 133.6(5); $\text{Cg}_1\text{-Ba-Cg}_2$ 138.58(4), $\text{Cg}_1\text{-Ba-(C1-C2)}$ 91.452(3), $\text{Cg}_2\text{-Ba-(C1-C2)}$ 129.798(4).

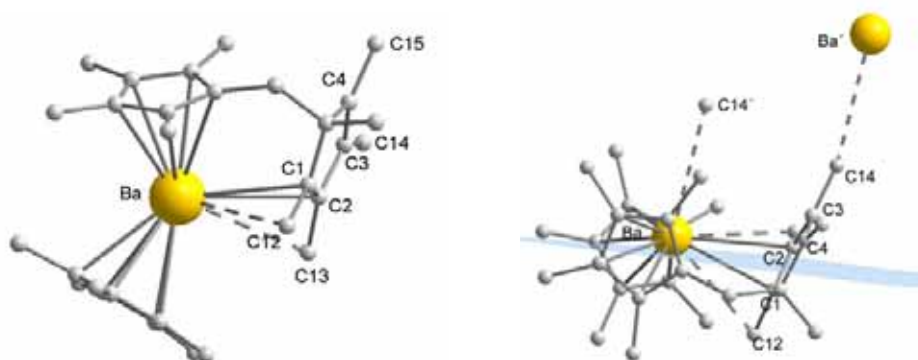


Abbildung 19: Struktur B von 21 im Festkörper mit Aufsicht entlang der von Ringmittelpunkten und Olefineinheit aufgespannten Ebene (rechts). Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel ($^\circ$): $\text{Cg}_1\text{-Ba}$ 270.39(2), $\text{Cg}_2\text{-Ba}$ 272.34(1), C1-Ba 323.81(2), C2-Ba 325.28(2), C3-Ba 409.91(2), C4-Ba 451.21(2), C12-Ba 341.27(1), C13-Ba 337.22(1); $\text{Cg}_1\text{-Ba-Cg}_2$ 138.47(2), $\text{Cg}_1\text{-Ba-(C1-C2)}$ 90.216(1), $\text{Cg}_2\text{-Ba-(C1-C2)}$ 120.903(2).

Das prinzipielle Strukturmotiv entspricht insgesamt Biscyclopentadienylverbindungen von $d^0\text{-M}^{2+}$ -Ionen, im Folgenden wird Struktur **A** diskutiert: Das Metallocenfragment ist mit $138.58(4)^\circ$ gewinkelt (131° in festem $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ba}]$, 148° in der Gasphase) und der mittlere Ba-C_{ring}-Abstand beträgt für beide Liganden ca. 295 pm. Der Winkel zwischen den C₅Me₄R-Liganden in $[(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]_2\text{Ba}$) ist, trotz der Koordination von zwei Olefineinheiten, mit $139.1(1)^\circ$ ähnlich. Die Liganden liegen in ekliptischer Konformation vor und die freie Koordinationsstelle am Ba-Atom wird durch eine Alkenyleinheit der Seitenkette besetzt. Die Olefinkohlenstoff-Bariumabstände sind mit 322.6(3) und 324.5(3) pm im ähnlichen Bereich wie in $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{Ba}]$, wo die Doppelbindungen jedoch mit je einem kürzeren (317.9(3) und 321.2(3) pm) und einem längeren C-Ba-Abstand (343.5(3) und 337.5(3) pm) unsymmetrisch an das Metallzentrum koordinieren. Die zweite Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung in der Seitenkette ist deutlich weiter vom Metallzentrum entfernt (kleinster C-Ba-Abstand 399.1(5) pm). Die C=C-Bindungslängen wiederum sind sehr ähnlich und die Bindung in Nähe zum Ba-Atom ist mit 135 pm nur ca. 2 pm länger. Auf einen signifikanten Ladungsdichtetransfer aus dem bindenden π -Orbital in Richtung des Ba-Atoms kann daraus nicht geschlossen werden. Struktur **B** von **21** bietet insgesamt ein ähnliches Bild. Bindungswinkel und -längen sind im ähnlichen Bereich. Ein auffallender Unterschied ist die gestaffelte Konformation der Cyclopentadienylliganden und die deutliche Verschiebung des Bariumatoms aus dem Molekülschwerpunkt (0.499 Å im Gegensatz zu 0.051 Å in Struktur **A**). Dadurch kann ein langer intermolekularer Kontakt (C14'-Ba : 361.24(2) pm) zu einem benachbarten Molekül ausgebildet werden. Durch einen Vergleich beider Strukturmodifikationen mit dem Edukt fallen auch kurze Ba-CH₃-Abstände auf. Für die zur Doppelbindung α -ständigen Methylgruppen betragen diese 337-349 pm. In einem ähnlichen Bereich liegen intermolekulare Ba-CH₃-Kontakte im Festkörper von $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ba}]$ (kleinster Abstand ist 335 pm). Ein Beitrag agostischer Wechselwirkungen zur resultierenden Struktur von **21** kann daher nicht ausgeschlossen werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

Arbeitstechnik

Handhabung sämtlicher luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen erfolgte nach üblichen *Schlenck*-Methoden in ausgeheizten Reaktionsgefäßen unter Stickstoff oder Argon als Schutzgas. Feststoffe wurden im Allgemeinen in einer *Glove-Box* der Firma *M. Braun* um- und abgefüllt. Flüssigkeiten, Lösungen und Lösemittel wurden unter einer Argon-Schutzatmosphäre aufbewahrt. Vorrats- und Reaktionsgefäße wurden über Schlauch-Verbindungen an Hochvakuumapparaturen angeschlossen, auf Maximalvakuum (ca. 0.1 Pa) gebracht und mit Argon gefüllt. Wenn nicht anders vermerkt, erfolgte die Synthese aller neuen Verbindungen an einer *Kondensationsapparatur*. Manipulationen an der *Kondensationsapparatur* erfolgten durch direkte Schliffverbindungen und Einkondensieren der Lösemittel in auf ca. -78 °C gekühlte Gefäße bei 0.1 bis 1 Pa Ausgangsdruck. Stickstoff (Reinheitsgrad 5.0) und Argon (Reinheitsgrad 4.8) wurden über eine zentrale Gasversorgung entnommen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Lösemittel

Etherische Lösemittel (THF und Diethylether) wurden über Natriumdraht vorgetrocknet und von Kalium/Benzophenon abdestilliert. Kohlenwasserstoffe (Toluol, *n*-Pentan, *n*-Heptan) wurden ebenfalls über Natriumdraht vorgetrocknet und von LiAlH_4 abdestilliert. Dichlormethan wurde über P_2O_{10} unter Schutzgasatmosphäre getrocknet, abdestilliert und anschließend mit Argon gesättigt. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden alle Lösemittel (mit Ausnahme von *n*-Heptan) mittels einer Lösemittelabsolutieranlage SPS-800 der Firma *M. Braun* absolutiert, unter Stickstoff entnommen und anschließend mit Argon gesättigt. Aufbewahrung erfolgte jeweils in wiederverschließbaren Gefäßen. Lösemittel für die *Kondensationsapparatur* wurden über LiAlH_4 unter vermindertem Druck

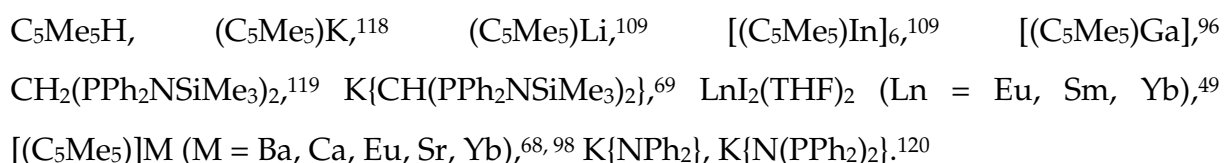
aufbewahrt. Deuterierte Lösemittel (d_8 -Toluol, d_8 -THF, C_6D_6) wurden von der *Chemotrade Chemiehandels-GmbH* bezogen, entgast und über Na/K-Legierung und vermindertem Druck aufbewahrt.

Spektroskopie/Analytik

Die NMR-Messungen wurden an einem JL400 FT-NMR-Spektrometer der Firma *JEOL* durchgeführt. Chemische Verschiebungen δ sind in ppm angegeben und auf das Lösemittelsignal bzw. auf Tetramethylsilan (1H - und ^{13}C -NMR) oder 85%-ige Phosphorsäure (^{31}P -NMR) als externen Standard bezogen. ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden unter 1H -Breitbandentkopplung gemessen. Elementaranalysen wurden mit einem Vario EL von *Elementar Analysensysteme GmbH* durchgeführt. Die Aufnahme von Raman-Spektren erfolgte mit einem FT-Raman-Spektrometer RFS 100 von *Bruker* (Nd-YAG-Laser, $\lambda = 1064$ nm). Massenspektren wurden am Gerät MAT 711 (EI, 80 eV, 8 kV) der Firma *Finnigan* gemessen. Die Aufnahmebedingungen, Masse/Ladungsverhältnisse (m/z) und soweit möglich die Zuordnung der Fragmentkationen sind im jeweiligen Experiment aufgeführt.

4.2 Literaturbekannte Verbindungen und Ausgangsreagenzien

Folgende Verbindungen wurden nach literaturbekannten Methoden synthetisiert oder entstammen Arbeitskreisbeständen:



¹¹⁸ H. Schumann, I. Albrecht, J. Loebel, E. Hahn, *Organometallics* **1986**, *5*, 1296.

¹¹⁹ M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 877.

¹²⁰ P. W. Roesky, M. T. Gamer, M. Puchner, A. Greiner, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5265.

4.3 Darstellung neuer Verbindungen

4.3.1 $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}\text{Sm}(\mu\text{-I})(\text{THF})_2]$ (10)

$\text{SmI}_2(\text{THF})_2$ (1.20 g, 2.2 mmol) und $\text{K}\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}$ (1.20 g, 2.0 mmol) werden in 15 mL THF gelöst und ca. 16 h bei RT gerührt. Die dunkle Lösung wird filtriert und das THF im HV entfernt. Der erhaltene Feststoff wird mit 10 mL kaltem (ca. 0 °C) Toluol gewaschen und anschließend getrocknet. Es werden 1.72 g (95 %) **10** erhalten. Für die Kristallstrukturuntersuchung geeignete dunkelviolette Einkristalle werden durch Einengen einer heißen THF/Toluol-Lösung (2:1) erhalten.

$^1\text{H-NMR}(\text{d}_8\text{-THF}, 400 \text{ MHz})$: $\delta = -0.16$ (s, 36 H, SiMe_3), 4.97 (br), 6.75 (br), 7.05-7.70 (m, 40 H, Ph).¹²¹

$^{13}\text{C-NMR}(\text{d}_8\text{-THF}, 100.4 \text{ MHz})$: $\delta = 4.0$ (SiMe_3), 128.5, 129.6, 130.4, 131.9 (Ph).

Raman (Feststoff) : $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 604 (s), 618 (m), 1000 (s), 1027 (m), 1104 (w), 1157 (w), 1573 (w), 1588 (m), 2889 (br), 3049 (s), 3059 (m).

EA : $\text{C}_{70}\text{H}_{92}\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_4\text{Si}_4\text{Sm}_2$ ($M = 1812.3 \text{ g/mol}$) :

ber. : C 46.39, H 5.12, N 3.09

gef. : C 46.77, H 4.47, N 2.67 %.

4.3.2 $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}_2\text{Sm}]$ (11)

$\text{SmI}_2(\text{THF})_2$ (273 mg, 0.5 mmol) und $\text{K}\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}$ (597 mg, 1.0 mmol) werden in 15 mL THF gelöst und ca. 16 h bei RT gerührt. Das Lösemittel wird im HV entfernt, der erhaltene Feststoff mit 15 mL *n*-Pentan aufgenommen und die dunkle Suspension filtriert. Nach schnellem Einengen bei ca. 35 °C werden sehr dunkle, violette Kristalle erhalten. Weiteres Einengen der Mutterlauge ergibt 560 mg (89 %) **11**.

Raman (Feststoff) : $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 609 (m), 617 (w), 999 (s), 1027 (m), 1103 (w), 1156 (w), 1182 (w), 1572 (w), 1587 (m), 2897 (br), 2952 (br), 3055 (m).

¹²¹ Das Proton der Methingruppe konnte im Spektrum nicht aufgelöst/zugeordnet werden.

EA : C₆₂H₇₈N₄P₄Si₄Sm•½ C₅H₁₂ (M = 1265.91 + 36.08 g/mol) :

ber. : C 59.50, H 6.50, N 4.30

gef. : C 59.90, H 6.59, N 4.09 %.

4.3.3 [(CH(PPh₂NSiMe₃)₂)₂Sm]₂(μ-I)(μ-NPh₂) (12)

Frisch hergestelltes **10** (453 mg, 0.25 mmol) und KNPh₂ (104 mg, 0.50 mmol) werden in 15 mL Toluol suspendiert und ca. 6 h bei etwa 70 °C und weitere 10 h bei RT gerührt. Die dunkle Mischung wird filtriert und die erhaltene Lösung in der Wärme auf ca. 5 mL eingeeengt. Es werden 679 mg (79 %) **12** als schwarz-violette Kristalle erhalten.

³¹P-NMR (C₆D₆, 161.7 MHz) : δ = 341.

Raman (Feststoff) : $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 607 (s), 617 (m), 987 (m), 999 (s), 1026 (m), 1102 (w), 1157 (w), 1572 (w), 1588 (m), 2891 (br), 2944 (br), 3056 (m).

EA : C₇₄H₈₈IN₅P₄Si₄Sm₂ (M = 1711.4 g/mol) :

ber. : C 51.93, H 5.18, N 4.09

gef. : C 52.10, H 5.14, N 3.73 %.

4.3.4 [(CH(PPh₂NSiMe₃)₂)₂Yb] (13)

Darstellung erfolgt analog 4.3.2.

Rote Kristalle, 490 mg (76 %).

¹H-NMR(C₆D₆, 400 MHz) : δ = 0.28 (s, 36 H, SiMe₃), 2.10 (br, 2 H, CH), 6.96-7.10, 7.60-7.68 (2 m, 40 H, Ph).

³¹P-NMR (C₆D₆, 161.7 MHz) : δ = 17.6.

Raman (Feststoff) : $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 609 (m), 617 (w), 784 (w), 999 (s), 1026 (m), 1105 (w), 1156 (w), 1572 (w), 1588 (m), 2895 (br), 2948 (br), 3055 (s), 3077 (m).

EA : C₆₂H₇₈N₄P₄Si₄Yb•½ C₅H₁₂ (M = 1288.59 + 36.08 g/mol) :

ber. : C 58.48, H 6.39, N 4.23

gef. : C 58.76, H 6.81, N 4.39 %.

4.3.5 $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}_2\text{Eu}]$ (15)

Darstellung erfolgt analog 4.3.2.

Orange-gelbe Kristalle, 445 mg (86 %).

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6, 400 \text{ MHz})$: $\delta = 0.26$ (s, 36 H, SiMe₃), 2.11 (br, 2 H, CH), 6.90-7.15, 7.65-7.75 (2 m, 40 H, Ph).

Raman (Feststoff) : $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 613 (m), 784 (w), 999 (s), 1028 (m), 1103 (w), 1157 (w), 1572 (w), 1588 (m), 2895 (br), 2951 (br), 3057 (s).

EA : C₆₂H₇₈N₄P₄Si₄Eu (M = 1267.51 g/mol) :

ber. : C 58.75, H 6.20, N 4.42

gef. : C 58.75, H 5.76, N 4.07 %.

MS (EI, 240 °C): 1267 (M⁺, 4), 709 (M⁺ - CH(PPh₂NSiMe₃)₂, 13), 543 (CH₂(PPh₂NSiMe₃)₂⁺ - CH₃, 100), 454 (14).

HRMS(EI, 240 °C): C₆₂H₇₈N₄P₄Si₄Eu ber. Masse [M⁺] : 1267.34716

gef. Masse [M⁺] : 1267.34070.

4.3.6 $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}\text{Eu}(\text{THF})_3]\text{BPh}_4$ (14)

$[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}\text{Eu}(\mu\text{-I})(\text{THF})_2]$ (227 mg, 0.12 mmol) und NaBPh₄ (83 mg, 0.26 mmol) werden in 10 mL CH₂Cl₂ suspendiert, ca. 16 h bei RT gerührt und das entstandene NaI abfiltriert. Das CH₂Cl₂ wird im HV entfernt. Der orangefarbene Feststoff wird mit 3-5 mL THF aufgenommen und mit *n*-Pentan überschichtet. Es werden 87 mg (28 %) 14 als hellorangene Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}(\text{d}_8\text{-THF}, 400 \text{ MHz})$: $\delta = 0.08$ (s, 18 H, SiMe₃), 6.50-8.00 (m, 40 H, Ph).¹²¹

Raman (Feststoff) : $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 609 (m), 667 (w), 923 (w), 998 (s), 1029 (m), 1103 (w), 1581 (w), 2893 (br), 2950 (br), 3047 (s).

EA : C₆₇H₈₃BEuN₂O₃P₂Si₂ (M = 1245.28 g/mol) :

ber. : C 64.62, H 6.72, N 2.25

gef. : C 63.84, H 6.51, N 2.02 %.

4.3.7 Erdalkalimetall- und Lanthanoid(II)-(C₅Me₅)Ga-Addukte

Das Erdalkali- oder Lanthanoid-Metalloccen [(C₅Me₅)₂Ca], [(C₅Me₅)₂Ba], [(C₅Me₅)₂Eu], 0.15 mmol, bzw. [(C₅Me₅)₂Sr(THF)_x] oder [(C₅Me₅)₂Yb(THF)_x] (x ≈ 0.1), ca. 0.15 mmol) wird in 15 mL Toluol vorgelegt und bei RT mit [(C₅Me₅)Ga] (72 mg, 0.35 mmol) versetzt. Die erhaltene klare Lösung wird über Nacht bei RT gerührt und anschließend eingeeengt. Für die Strukturuntersuchung geeignete Kristalle werden entweder direkt oder durch Umkristallisation aus Toluol in der Wärme erhalten. Ausbeuten und Farbeigenschaften sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Die Verbindungen 16 – 20.

Verbindung	Kristallfarbe	isol. Ausbeute
[(C ₅ Me ₅) ₂ Ca-Ga(C ₅ Me ₅)] (18)	farblos	62 %
[(C ₅ Me ₅) ₂ (THF)Sr-Ga(C ₅ Me ₅)] (19)	farblos	wenige Kristalle
[(C ₅ Me ₅) ₂ Ba-{Ga(C ₅ Me ₅) ₂ }] (20)	farblos	16 %
[(C ₅ Me ₅) ₂ Eu-{Ga(C ₅ Me ₅) ₂ }] (17)	rotviolett	71 %
[(C ₅ Me ₅) ₂ (THF)Yb-Ga(C ₅ Me ₅)] (16)	dunkelrot	~ 40 %

4.3.7.1 [(C₅Me₅)₂Ca-Ga(C₅Me₅)] (**18**)

¹H-NMR(C₆D₆, 400 MHz) : δ = 1.90 (s, 15 H, C₅Me₅Ga), 1.96 (s, 30 H, C₅Me₅Ca).

¹³C-NMR(C₆D₆, 100.4 MHz) : δ = 9.8 (C₅Me₅Ga), 10.8 (C₅Me₅Ca), 113.8 (C₅Me₅Ga), 114.0 (C₅Me₅Ca).¹²²

Raman (Feststoff) : $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 552 (s), 590 (s), 1163 (w), 1366 (m), 1384 (m), 1419 (s), 1450 (m), 2850 (m), 2906 (m).

EA : C₃₀H₄₅CaGa (M = 515.48 g/mol) :

ber. : C 69.90, H 8.80

gef. : C 69.40, H 8.80 %.

¹²² Zuordnung erfolgt nach Lit. 17b,c für [(C₅Me₅)Ga] und Lit. 68a,b für [(C₅Me₅)₂M] (M = Ca, Sr, Ba, Yb).

4.3.7.2 [(C₅Me₅)₂(THF)Sr-Ga(C₅Me₅)] (19)

¹H-NMR(C₆D₆, 400 MHz) : δ = 1.24 (m, 4 H, THF), 1.92 (s, 15 H, C₅Me₅Ga), 2.04 (s, 30 H, C₅Me₅Sr), 3.18 (m, 4 H, THF).

¹³C-NMR(C₆D₆, 100.4 MHz) : δ = 9.9 (C₅Me₅Ga), 11.2 (C₅Me₅Sr), 112.4 (C₅Me₅Ga), 113.5 (C₅Me₅Sr).¹²²

4.3.7.3 [(C₅Me₅)₂Ba-{Ga(C₅Me₅)}₂] (20)

¹H-NMR(C₆D₆, 400 MHz) : δ = 1.92 (s, 30 H, C₅Me₅Ga), 1.97 (s, 30 H, C₅Me₅Ba).

¹³C-NMR(C₆D₆, 100.4 MHz) : δ = 9.8 (C₅Me₅Ga), 11.2 (C₅Me₅Ba), 113.5 (C₅Me₅Ga), 114.2 (C₅Me₅Ba).¹²²

Raman (Feststoff) : $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 551 (s), 590 (s), 1162 (w), 1369 (m), 1385 (m), 1422 (s), 1446 (m), 2852 (m), 2905 (m).

EA : C₄₀H₆₀BaGa₂ (M = 817.68 g/mol) :

ber. : C 58.76, H 7.40

gef. : C 58.28, H 7.38 %.

4.3.7.4 [(C₅Me₅)₂Eu-{Ga(C₅Me₅)}₂] (17)

¹H-NMR(C₆D₆, 400 MHz) : δ = 1.97 (br, 60 H, C₅Me₅).

Raman (Feststoff) : $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 552 (m), 590 (s), 1161 (w), 1365 (m), 1385 (m), 1421 (s), 1448 (m), 2850 (m), 2901 (s).

EA : C₄₀H₆₀EuGa₂ (M = 830.31 g/mol) :

ber. : C 57.72, H 7.27

gef. : C 57.39, H 7.66 %.

4.3.7.5 [(C₅Me₅)₂(THF)Yb-Ga(C₅Me₅)] (16)

¹H-NMR(C₆D₆, 400 MHz) : δ = 1.23 (m, 4 H, THF), 1.92 (s, 15 H, C₅Me₅Ga), 2.04 (s, 30 H, C₅Me₅Yb), 3.16 (m, 4 H, THF).

¹³C-NMR(C₆D₆, 100.4 MHz) : δ = 9.9 (C₅Me₅Ga), 10.8 (C₅Me₅Yb), 112.3 (C₅Me₅Ga), 113.8 (C₅Me₅Yb).¹²²

4.3.8 [(C₅Me₄CH₂C₅Me₅)(C₅Me₅)Ba] (21)

[(C₅Me₅)₂Ba] (143 mg, 0.35 mmol) und [(C₅Me₅)In]₆ (150 mg, 0.10 mmol) werden in einer Glasampulle (12 x 80 mm) vermischt, diese evakuiert (10⁻² mbar) und abgeschmolzen. Die Mischung wird auf 140 °C erhitzt. Nach 1-2 Stunden wird die Ausbildung einer flüssigen Phase und eines metallischen Niederschlages beobachtet. Nach weiteren sieben Tagen bei 140 °C wird die Flüssigkeit abdekantiert und durch langsames Abkühlen auf RT daraus für die Strukturuntersuchung geeignete Einkristalle erhalten. Kleine Proben von **21** (<5 mg) für Spektral- und Elementaranalytik können durch Abbruch der Reaktion nach 6 h und Entfernen flüchtiger Anteile im HV bei ca. 150 °C erhalten werden.

¹H-NMR(C₆D₆, 400 MHz) : δ = 0.74 (s, 3 H, Me), 1.46, (s, 6 H, C=C-Me), 1.65 (s, 6 H, C=C-Me), 1.86 (s, 6 H, C₅Me₄), 2.11 (s, 6 H, C₅Me₄), 2.05 (s, 15 H, C₅Me₅), 2.74 (s, 2 H, CH₂).

MS (EI, 180 °C): *m/z* (%) = 542 (M⁺, 1), 407 (M⁺ - C₅(CH₃)₅, 3), 273 (M⁺ - C₅(CH₃)₄CH₂C₅(CH₃)₅, 32), 135 (C₅(CH₃)₅⁺), 119 (C₅(CH₃)₄⁺ - H, 100).

EA : C₃₀H₄₄Ba (*M* = 542.00 g/mol):

ber. : C 66.48, H 8.18

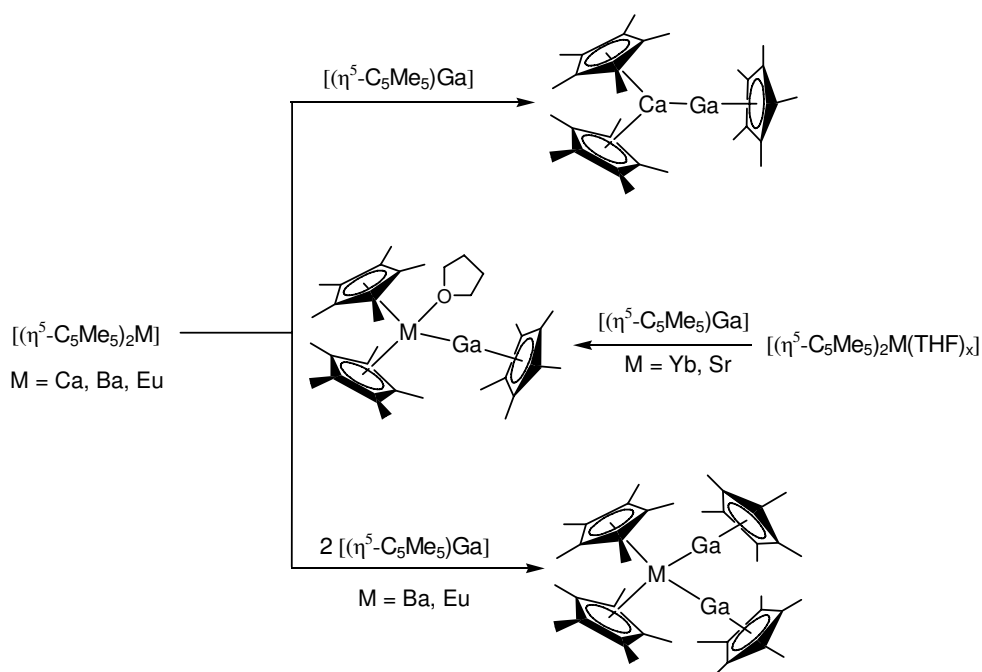
gef. : C 65.80, H 7.51 %.

5 Zusammenfassung (Summary)

Zusammenfassung

Die Entdeckung ungewöhnlicher, niedervalenter Verbindungen der Gruppe 13, wie $[(C_5Me_5)Al]_4$ oder $[(C_5Me_5)Ga]_6$ in den 1990er Jahren hat viele Forschungsgruppen inspiriert. Theoretische Untersuchungen zeigen, dass das $(C_5Me_5)E$ -Monomer ($E = Al, Ga, In$) als isolobal zu CO und PR_3 angesehen werden kann. In der Übergangsmetallchemie ist eine Anzahl von Verbindungen mit $(C_5Me_5)E$ -Fragmenten als Liganden bekannt. Da das HOMO von $(C_5Me_5)Al$ einem freien Elektronenpaar entspricht kann es als Lewis-Base fungieren. Als reine Lewis-Säure-Base-Addukte ohne Rückbindungsanteile waren bis vor kurzem nur $E-E'$ -Moleküle wie $[(C_5Me_5)Al \rightarrow B(C_6F_5)_3]$ oder $[(C_5Me_5)Ga \rightarrow GaR_3]$ bekannt. Addukte von schwach gebundenem $(C_5Me_5)Al$ an $[(C_5Me_5)_2Yb]$ und $[(C_5Me_5)_2Eu]$ konnten in der AG *Roesky* erst kürzlich dargestellt werden. Die Metall-Metall-Bindungen sind weitgehend elektrostatisch und ohne kovalente Anteile.

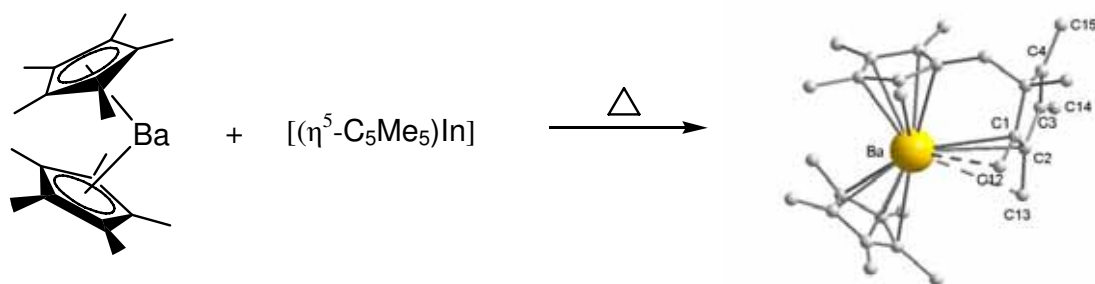
In dieser Arbeit wurden die Reaktionen von $[(C_5Me_5)E]$ ($E = Al, Ga, In$) mit den donorfreien Metallocenen $[(C_5Me_5)_2M]$ ($M = Ca, Sr, Ba, Eu, Yb$) untersucht. Es konnten die ersten bekannten Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen der Elemente Sr, Ba, Eu und Yb zu Gallium charakterisiert werden. Durch langsame Kristallisation aus der Lösung wurden bis zu zwei $(C_5Me_5)Ga$ -Fragmente an das entsprechende Metallzentrum koordiniert, in einigen Fällen verbleibt ein THF-Molekül im Komplex (Schema I).



Schema I

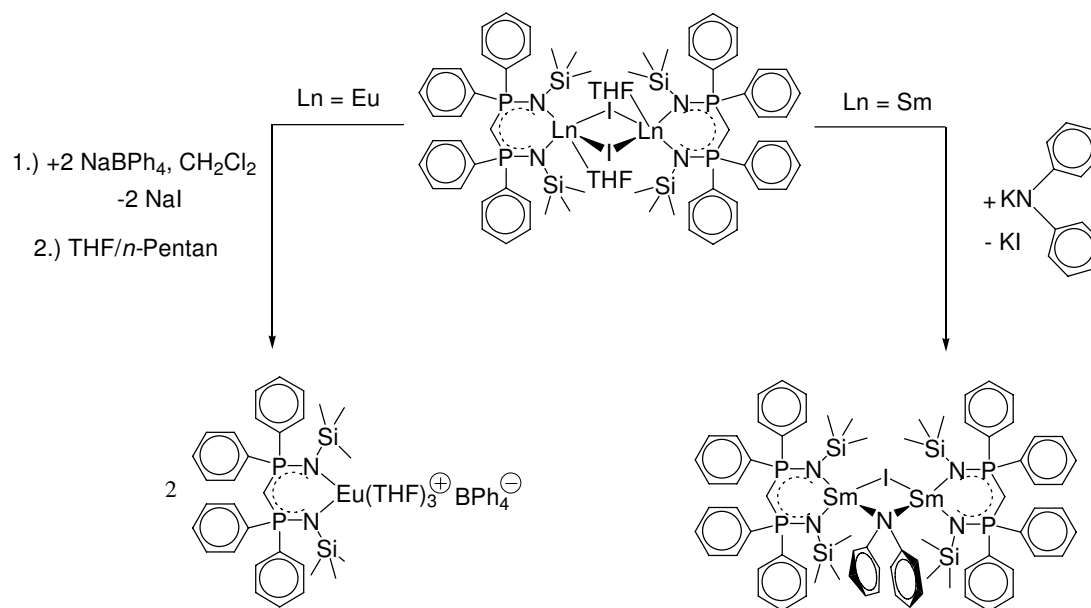
Die M-Ga-Bindungen sind hierbei nur schwach. In NMR- und MS-Spektren werden nur für die Einzelfragmente charakteristische Signale gefunden.

Hingegen führte die Reaktion von $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{In}]$ mit $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ba}]$, vermutlich über einen radikalischen Mechanismus, zu einer Verbindung mit intramolekularen Ba-Olefin-Kontakten (Schema II).



Schema II

Als zweites Thema wurden neue Verbindungen zweiwertiger Lanthanoide mit einem Bis(phosphinimino)methanid-Liganden dargestellt und dabei erstmals das Anion BPh_4^- in solche Systeme eingeführt (Schema III).



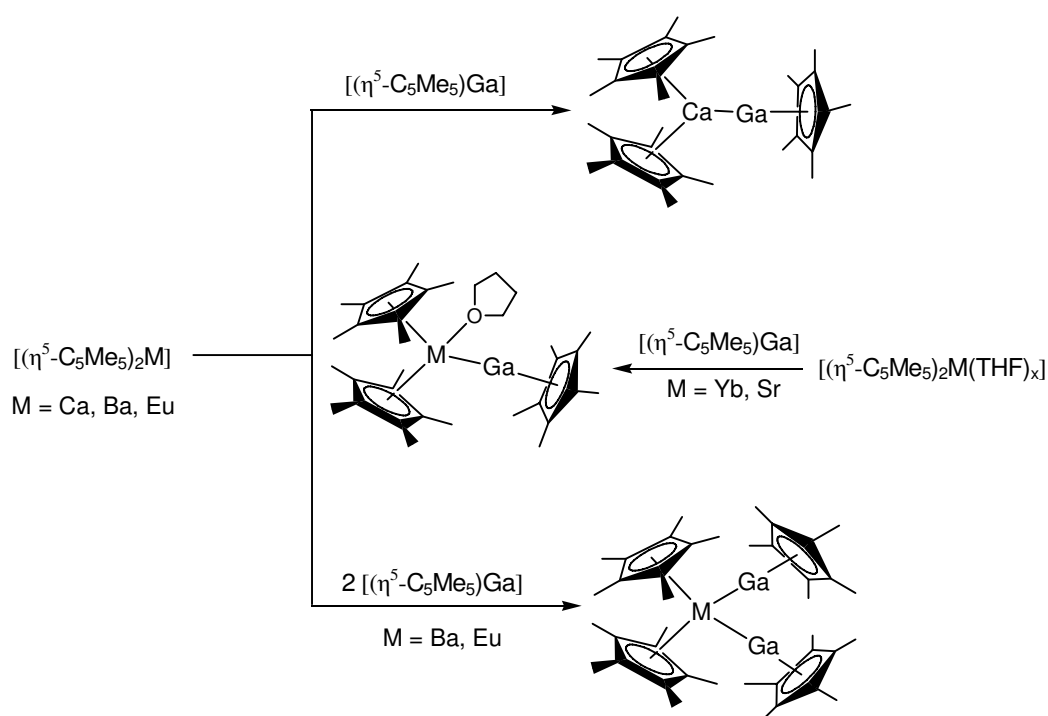
Schema III

Einleitende Studien zur Katalyseaktivität in Hydroaminierungsreaktionen und der Polymerisation von ϵ -Caprolacton wurden mit Sm^{II}-Verbindungen durchgeführt. Die ionische Verbindung $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}\text{Eu}(\text{THF})_3]\text{BPh}_4$ wurde erfolgreich in Folgereaktionen eingesetzt und kann eine neue Möglichkeit zur Synthese ansonsten schwer zugänglicher Komplexe bieten.

Summary

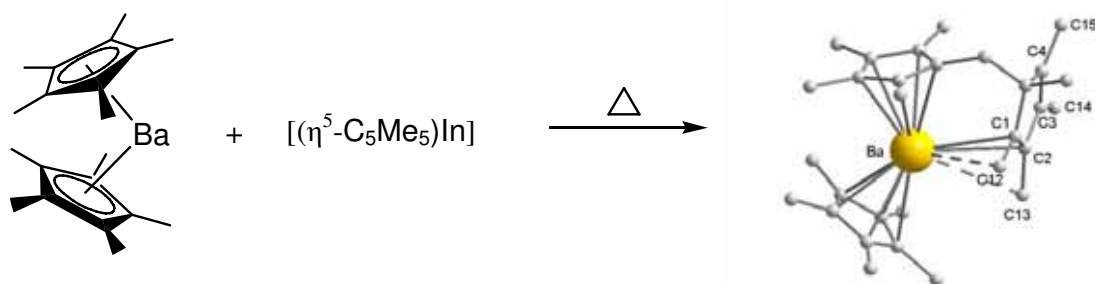
The discovery of unusual low valent group 13 compounds such as $[(C_5Me_5)Al]_4$ and $[(C_5Me_5)Ga]_6$ in the 1990's has inspired a number of research groups to use the monomers $(C_5Me_5)E$ ($E = Al, Ga, In$) as ligands in organometallic chemistry. In late transition metal chemistry the $(C_5Me_5)E$ -fragment is considered to be isolobal with CO and PR_3 and a number of compounds has been reported. Theoretical studies have shown that the HOMO of $(C_5Me_5)Al$ exhibits distinctly lone pair character allowing the complex to act as a Lewis base. Until recently the only compounds with $(C_5Me_5)E$ as a pure donor ligand without back-bonding were $E-E'$ -molecules like $[(C_5Me_5)Al \rightarrow B(C_6F_5)_3]$ or $[(C_5Me_5)Ga \rightarrow GaR_3]$. Recently our group reported on the coordination of $(C_5Me_5)Al$ to the permethylmetallocenes of the divalent lanthanides Eu and Yb. The resulting metal-to-metal bonds are predominantly electrostatic without significant covalent contributions.

In the presented work, reactions of $(C_5Me_5)E$ ($E = Al, Ga, In$) with the alkaline-earth metal and lanthanide metallocenes $[(\eta^5-C_5Me_5)_2M]$ ($M = Ca, Sr, Ba, Eu, Yb$) were studied. In this context, complexes containing the first bonds of Sr, Ba, Eu and Yb to gallium were prepared and structurally characterized. In some cases the coordinating THF-molecule could not be removed (Scheme I).



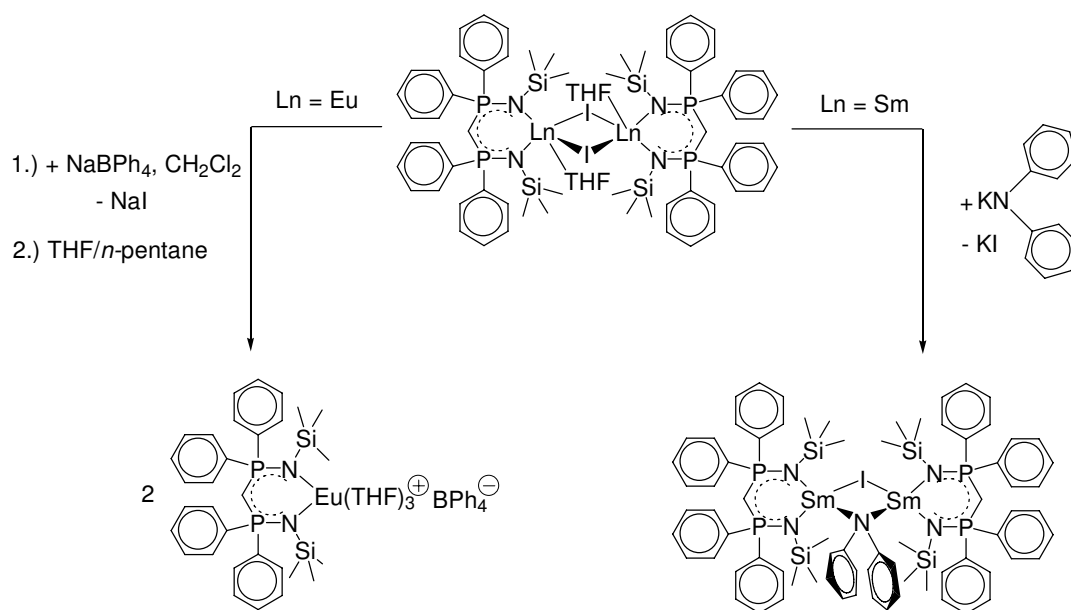
Theoretical studies indicate rather low M-Ga bonding energies. NMR- and mass spectra of the compounds show only signals characteristic for the single fragments.

In contrast the reaction of $[(C_5Me_5)In]$ with $[(C_5Me_5)_2Ba]$ resulted in an unusual Barium olefin complex (Scheme II). Presumably the reaction proceeds *via* a radical mechanism resulting in a formal replacement of a methylene hydrogen atom by a C_5Me_5 -radical.



Scheme II

In a second project new complexes of the divalent lanthanides Sm, Eu and Yb with the bis(phosphinimino)methanide ligand $\{CH(PPh_2NSiMe_3)_2\}^-$ were prepared. The BPh_4^- anion was for the first time introduced into the chemistry of complexes with this ligand (Scheme III).



Scheme III

For the Sm^{II}-complexes, preliminary studies of the catalytic activity in hydroamination reactions and the polymerization of ϵ -caprolactone were conducted. The ionic compound $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}\text{Eu}(\text{THF})_3]^+\text{BPh}_4^-$ was successfully used in subsequent reactions. It may present a new possibility to access complexes which could not be synthesized by a direct approach in salt metathesis reactions.

6 Anhang

6.1 Kristallographische Untersuchungen

6.1.1 Datensammlung und Verfeinerung

Die Bestimmung der Zellparameter und die Sammlung der Datensätze neuer Verbindungen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin auf einem STOE IPDS 2T und einem BRUKER SMART 1000 CCD Diffraktometer durchgeführt.

Die Kristalle wurden vor der Messung unter Mineralöl ausgesucht und mit einer Glaskapillare auf dem Goniometerkopf montiert.

Die Strukturanalyse erfolgte in folgenden Arbeitsschritten:

- a. Bestimmung der Orientierungsmatrix und der Gitterkonstanten mit Hilfe der Orientierungsparameter von 500-1500 Reflexen im gesamten Messbereich aus mehreren Aufnahmen.
- b. Bestimmung der Reflexintensitäten durch Anpassen der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil und anschließendes Auslesen aller Aufnahmen.
- c. Datenreduktion und Korrekturen
 - I.) Skalierung der Rohdaten durch drei Standardreflexe und empirische/numerische Absorptionskorrektur
 - II.) Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur.
- d. Die Lösung erfolgte mit den Programmsystemen SHELXS,¹²³ SHELXL,¹²⁴ X-STEP32¹²⁵ und WinGX¹²⁶ auf verschiedenen Rechnersystemen (Windows XP, 2000;

¹²³ G. M. Sheldrick *SHELXS-97*, Programm for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, 1997.

PENTIUM II und IV PCs) mit Hilfe von direkten Methoden und anschließenden Differenzfouriersynthesen, Optimierung der Atomparameter durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_0^2 für die gesamte Matrix. Dabei wurde folgende Gewichtung verwendet:

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

Als Koeffizienten a und b wurden die von SHELXL vorgeschlagenen Werte genommen, so dass für die ermittelten Gütewerte gilt:

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

e. Im Folgenden sind die Einzelheiten zu den Kristalluntersuchungen wiedergegeben. Die Molekülbilder wurden mit dem Zeichenprogramm Diamond erstellt.

¹²⁴ G. M. Sheldrick *SHELXL-97*, Programm for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, 1997.

¹²⁵ *X-STEP32* Version 1.07b, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt 2000.

¹²⁶ *WinGX* Version 1.70.01, L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 837.

6.1.2 Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Die kristallographischen Daten der bereits publizierten Strukturen wurden an das Cambridge Crystallographic Data Centre als Zusatzpublikationen übermittelt. Kopien können auf Anfrage bei CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK (fax: + (44)1223-336-033; Email: deposit@ccdc.cam.ac.uk) unter Angabe der jeweiligen CCDC-Nummer kostenfrei angefordert werden.

6.1.2.1 Struktur $[(\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2)_2\text{Sm}(\mu\text{-I})(\text{THF})_2]_2$ (10)

Summenformel (Einheit)	C₇₄ H₁₀₂ I₂ N₄ O₃ P₄ Si₄ Sm₂
Molare Masse (g/mol)	1886.34
Raumgruppe	<i>P</i>2₁/<i>c</i>
Gitterkonstanten a, b, c (pm)	1970.31(13), 996.34(6), 2366.4(2)
Winkel α, β, γ (°)	90.0, 113.216(6), 90.0
Zellvolumen (10⁶·pm³)	4269.3(5)
Z	2
Röntgenographische Dichte (g/cm³)	1.467
Messgerät	STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle	Mo-Kα
Messtemperatur (K)	173(2)
Absorptionskoeffizient (mm⁻¹)	2.259
Gemessene -/unabhängige Reflexe	22292/11260
Parameter	405
Goof	0.774
R1, wR2	0.0350, 0.0750

6.1.2.2 Struktur von $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}_2\text{Sm}]$ (11)

Summenformel (Einheit)	C₁₂₉ H₁₅₆ N₈ P₈ Si₈ Sm₂
Molare Masse (g/mol)	2591.83
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten a, b, c (pm)	11.8245(6), 15.5564(7), 19.9455(10)
Winkel α, β, γ (°)	75.270(4), 81.858(4), 77.736(4)
Zellvolumen (10⁶·pm³)	3452.4(3)
Z	1
Röntgenographische Dichte (g/cm³)	1.252
Messgerät	STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle	Mo-Kα
Messtemperatur (K)	200(2)
Absorptionskoeffizient (mm⁻¹)	1.051
Gemessene -/unabhängige Reflexe	48089/18523
Parameter	705
GooF	0.960
R1, wR2	0.0491, 0.1091

6.1.2.3 Struktur von $[(\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\text{Sm})_2(\mu\text{-I})(\mu\text{-NPh}_2)]$ (12)

Summenformel (Einheit)	C₇₄ H₈₈ I N₅ P₄ Si₄ Sm₂, C₇ H₈
Molare Masse (g/mol)	1803.49
Raumgruppe	C2/c
Gitterkonstanten a, b, c (pm)	21.449(3), 7.3074(13), 24.451(3)
Winkel α, β, γ (°)	90.0, 112.308(11), 90.0
Zellvolumen (10⁶·pm³)	8397(2)
Z	4
Röntgenographische Dichte (g/cm³)	1.427
Messgerät	STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle	Mo-Kα
Messtemperatur (K)	200(2)
Absorptionskoeffizient (mm⁻¹)	1.929
Gemessene -/unabhängige Reflexe	21081/7408
Parameter	428
GooF	1.006
R1, wR2	0.0339, 0.0779

6.1.2.4 Struktur von $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}_2\text{Yb}]$ (13)

Summenformel (Einheit)	C₆₂ H₇₈ N₄ P₄ Si₄ Yb
Molare Masse (g/mol)	1288.57
Raumgruppe	C2/c
Gitterkonstanten a, b, c (pm)	14.2824(9), 19.9757(11), 25.393(2)
Winkel α, β, γ (°)	90.0, 95.076(6), 90
Zellvolumen (10⁶·pm³)	7216.2(8)
Z	4
Röntgenographische Dichte (g/cm³)	1.186
Messgerät	STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle	Mo-Kα
Messtemperatur (K)	200(2)
Absorptionskoeffizient (mm⁻¹)	1.487
Gemessene -/unabhängige Reflexe	20291/6367
Parameter	354
GooF	1.009
R1, wR2	0.0428,0.1395

6.1.2.5 Struktur von $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}_2\text{Eu}]$ (15)

Summenformel (Einheit)	$\text{C}_{130} \text{H}_{156} \text{Eu}_2 \text{N}_8 \text{P}_8 \text{Si}_8$
Molare Masse (g/mol)	2607.03
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten a, b, c (pm)	11.8245(6), 15.5564(7), 19.9455(10)
Winkel α, β, γ (°)	75.766(6), 82.403(7), 78.994(7)
Zellvolumen ($10^6 \cdot \text{pm}^3$)	3430.9(5)
Z	1
Röntgenographische Dichte (g/cm^3)	1.262
Messgerät	STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle	Mo-K α
Messtemperatur (K)	200(2)
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	1.117
Gemessene -/ unabhängige Reflexe	24736/ 12048
Parameter	695
GooF	0.992
$R1, wR2$	0.1060, 0.2611

6.1.2.6 Struktur von $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}\text{Eu}(\text{THF})_3]\text{BPh}_4$ (**14**)

Summenformel (Einheit)	C₆₃ H₇₃ B Eu N₂ O₂ P₂ Si₂
Molare Masse (g/mol)	1171.12
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten a, b, c (Å)	11.5552(7), 16.4704(11), 17.8916(11)
Winkel α, β, γ (°)	89.858(5), 94.073(5), 95.634(5)
Zellvolumen (10⁶·pm³)	3380.1(4)
Z	1
Röntgenographische Dichte (g/cm³)	0.575
Messgerät	STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle	Mo-Kα
Messtemperatur (K)	200(2)
Absorptionskoeffizient (mm⁻¹)	0.524
Gemessene -/unabhängige Reflexe	39362/ 18097
Parameter	752
GooF	0.944
R1, wR2	0.0476, 0.0955

6.1.2.7 Struktur von $[(C_5Me_5)_2Ca-Ga(C_5Me_5)]$ (18)

Summenformel (Einheit)	$C_{30} H_{45} Ca Ga$
Molare Masse (g/mol)	515.46
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten a, b, c (pm)	9.8754(18), 10.6943(16), 15.134(3)
Winkel α, β, γ (°)	76.100(12), 74.713(13), 70.802(12)
Zellvolumen ($10^6 \cdot pm^3$)	1435.2(5)
Z	2
Röntgenographische Dichte (g/cm^3)	1.193
Messgerät	STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle	Mo-K α
Messtemperatur (K)	293(2)
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	1.152
Gemessene -/unabhängige Reflexe	9438/4965
Parameter	304
GooF	1.120
$R1, wR2$	0.0907, 0.2924

6.1.2.8 $[(C_5Me_5)_2(THF)Sr-Ga(C_5Me_5)]$ (19)

Summenformel (Einheit)	$C_{34} H_{53} Ga O Sr$
Molare Masse (g/mol)	635.10
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Gitterkonstanten a, b, c (pm)	16.0817(16), 22.922(3), 18.5487(15)
Winkel α, β, γ (°)	90.0, 90.0, 90.0
Zellvolumen ($10^6 \cdot pm^3$)	6837.4(12)
Z	8
Röntgenographische Dichte (g/cm^3)	1.234
Messgerät	STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle	Mo-K α
Messtemperatur (K)	200(2)
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	2.370
Gemessene -/unabhängige Reflexe	19266/6017
Parameter	349
GooF	1.006
$R1, wR2$	0.0474, 0.1051

6.1.2.9 Struktur von $[(C_5Me_5)_2Ba-\{Ga(C_5Me_5)\}_2]$ (20)

Summenformel (Einheit)	$C_{40} H_{60} Ba Ga_2$
Molare Masse (g/mol)	817.66
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten a, b, c (pm)	15.6734(7), 15.8658(10), 16.4646(7)
Winkel α, β, γ (°)	90.0, 99.145(4), 90.0
Zellvolumen ($10^6 \cdot pm^3$)	4042.2(4)
Z	4
Röntgenographische Dichte (g/cm^3)	1.344
Messgerät	STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle	Mo-K α
Messtemperatur (K)	200(2)
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	2.310
Gemessene -/unabhängige Reflexe	25290/9229
Parameter	398
GooF	0.969
$R1, wR2$	0.0431, 0.0992

6.1.2.10 Struktur von [(C₅Me₅)₂Eu-{Ga(C₅Me₅)}₂] (17)

Summenformel(asym. Einheit)	C₄₀ H₆₀ Eu Ga₂
Molare Masse (g/mol)	832.28
Raumgruppe	C2/c
Gitterkonstanten a, b, c (pm)	20.0374(14), 12.3041(16), 32.450(2)
Winkel α, β, γ (°)	90.0, 93.294(6), 90.0
Zellvolumen (10⁶·pm³)	7987.1(13)
Z	8
Röntgenographische Dichte (g/cm³)	1.384
Messgerät	STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle	Mo-Kα
Messtemperatur (K)	200(2)
Absorptionskoeffizient (mm⁻¹)	2.914
Gemessene -/unabhängige Reflexe	28190/7035
Daten/Parameter	413
GooF	1.034
R1, wR2	0.0385, 0.1014

6.1.2.11 Struktur von $[(C_5Me_5)_2(THF)Yb-Ga(C_5Me_5)]$ (16)

Summenformel (Einheit)	$C_{34} H_{53} Ga O Yb$
Molare Masse (g/mol)	720.52
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Gitterkonstanten a, b, c (pm)	15.9742(7), 15.9742(7), 18.2842(13)
Winkel α, β, γ (°)	90.0, 90.0, 90.0
Zellvolumen ($10^6 \cdot pm^3$)	6643.6(6)
Z	8
Röntgenographische Dichte (g/cm^3)	1.441
Messgerät	STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle	Mo-K α
Messtemperatur (K)	200(2)
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	3.631
Gemessene -/unabhängige Reflexe	16462/5848
Parameter	349
Goof	1.004
R1, wR2	0.0259, 0.0496

6.1.2.12 Struktur A von [(C₅Me₄CH₂C₅Me₅)(C₅Me₅)Ba] (21)

Summenformel (Einheit)	C₃₀ H₄₄ Ba
Molare Masse (g/mol)	541.99
Raumgruppe	<i>P</i>2₁/<i>c</i>
Gitterkonstanten a, b, c (pm)	8.4363(11), 31.183(5), 11.531(2)
Winkel α, β, γ (°)	90.0, 116.408(10), 90.0
Zellvolumen (10⁶·pm³)	2716.9(7)
Z	4
Röntgenographische Dichte (g/cm³)	1.325
Messgerät	STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle	Mo-Kα
Messtemperatur (K)	200(2)
Absorptionskoeffizient (mm⁻¹)	1.476
Gemessene -/unabhängige Reflexe	13330/4777
Parameter	294
GooF	1.020
R1, wR2	0.0327, 0.0840

6.1.2.13 Struktur B von [(C₅Me₄CH₂C₅Me₅)(C₅Me₅)Ba] (21)

Summenformel (Einheit)	C₃₀ H₄₄ Ba
Molare Masse (g/mol)	541.99
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>
Gitterkonstanten a, b, c (pm)	11.3355(7), 11.6260(6), 20.3511(14)
Winkel α, β, γ (°)	90.0, 93.535(5), 90.0
Zellvolumen (10⁶·pm³)	2676.9(3)
Z	4
Röntgenographische Dichte (g/cm³)	1.345
Messgerät	STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle	Mo-Kα
Messtemperatur (K)	200(2)
Absorptionskoeffizient (mm⁻¹)	1.498
Gemessene -/unabhängige Reflexe	13396/ 4718
Parameter	294
Goof	1.013
R1, wR2	0.0354, 0.0929

6.2 Verwendete Abkürzungen

Cg	Ringmittelpunkt		
Cp	Cyclopentadienyl		
Cp*	Pentamethyl- cyclopentadienyl		
DME	1,2-Dimethoxyethan		
E	Gruppe-13-Element		
Et	Ethyl		
h	Stunden (hours)		
Ln	Lanthanoid		
M	Metall		
Me	Methyl		
ⁱ Pr	2-Propyl		
Ph	Phenyl		
R	organischer Rest		
RT	Raumtemperatur		
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl		
THF	Tetrahydrofuran		
		Spektroskopie	
		NMR	magnetische Kernresonanzspektro- skopie
		d	Dublett
		m	Multipllett
		s	Singulett
		br	breit
		MS	Massenspektroskopie
		EI	Elektronenionisation
		ESI	electrospray ionisation
		HRMS	hochaufgelöste MS
		IR	Infrarot
		m	mittel
		s	stark
		w	schwach
		br	breit

6.3 Persönliche Angaben

6.3.1 Lebenslauf

Name	Michal Wiecko
Geburtsdatum/-ort	08.09.1978 in Bydgoszcz (Polen)
Staatsangehörigkeit	deutsch
Eltern	Elzbieta und Dariusz Wiecko
Schulbildung	
1991-1998	Adolf Menzel Gymnasium, Berlin, Tiergarten mit Abschluss Abitur, mehrjährige Tätigkeit als Klassensprecher/ Schülervertreter
Grundwehrdienst	
11/1998 - 09/1999	Panzerlehrbatalion 334, Celle, Kompanievertrauensperson
Hochschulbildung	
10/1999 - 03/2005	Freie Universität Berlin Chemiestudium mit Abschluss Diplom Diplomarbeit bei Prof. Dr. H.-U. Reißig: „Intermolekulare Samariumketyl-Allen- Kupplungen“
04/2005 - 04/2008	Freie Universität Berlin Promotion unter Betreuung von Prof. Dr. Peter W. Roesky
10/2003 - 03/2005	Tutor für Allg. u. Anorgan. Chemie an der FU Berlin
Seit 04/2005	Betreuung des Praktikums für Allg. u. Anorgan. Chemie an der FU Berlin
Seit 02/2006	Leitung des Doktorandenseminars für Allg. u. Anorgan. Chemie an der FU Berlin
Weiteres	
1994 – 10/2003	Mehrere Tätigkeiten als Schüler- /Studentenaushilfe an Tankstellen und Bekleidungsgechäften

6.3.2 Publikationen

1. Zirconium Complexes having a Chiral Phosphanylamine in the Co-ordination Sphere

Michal Wiecko, Denise Girnt, Marcus Rastätter, Tarun K. Panda, Peter W. Roesky, *Dalton Trans.* **2005**, 2147.

2. Bis(phosphinimino)methanides as Ligands in Divalent Samarium Chemistry

Michal Wiecko, Peter W. Roesky, Vladimir V. Burlakov, Anke Spannenberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 876.

3. * Gallium(I)-Alkaline Earth Metal Donor-Acceptor Bonds

Michal Wiecko, Peter W. Roesky, Paola Nava, Reinhart Ahlrichs, Sergey N. Konchenko, *Chem. Commun.* **2007**, 927.

* „Hot Article“ in *Chem. Commun.* and Highlight in: *Chem. Sci.* **2007**, 4, C12.

4. Gallium(I)-Lanthanide(II) Donor Acceptor Bonds

Michal Wiecko, Peter W. Roesky, *Organometallics* **2007**, 4846.

5. An Unusual Barium Olefin Complex

Michal Wiecko, Christian Eidamshaus, Ralf Köppe, Peter W. Roesky, *Dalton Trans.* **2008**, eingereicht.

6.3.3 Posterpräsentationen

Bis(phosphinimino)methanides as Ligands in Divalent Samarium Chemistry

Michal Wiecko, Peter W. Roesky, Vladimir V. Burlakov , Anke Spannenberg

Tage der Seltenen Erden 2006.

Gallium(I) Donor-Acceptor Bonds

Michal Wiecko, Michael T. Gamer, Sergey N. Konchenko, Peter W. Roesky

Tage der Seltenen Erden 2007.

6.3.4 Vorträge

Neue Metall-Metall-Bindungen

Koordinationschemikertreffen 2007.

Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei Prof. Dr. Peter W. Roesky für die Anregung des Themas und die großartige Betreuung während der ganzen Zeit bedanken.

Herrn Prof. Jens Beckmann danke ich für die Anfertigung des zweiten Gutachtens.

Den Mitarbeitern der Einrichtungen und Serviceabteilungen der FU Berlin danke ich für ihr Engagement beim Aufgeben von Bestellungen, der Aufnahme von Spektren, Durchführung der Elementaranalysen, Anfertigung von Glasgeräten, der technischen Unterstützung und vielem mehr.

Dr. Michael Gamer danke ich für die sehr gründliche Durchführung der Kristallstrukturanalysen, und dafür dass er immer ein paar Tipps parat hatte.

Meinem in der Zeit einzigen Forschungspraktikanten Christian Eidamshaus danke ich für seine sehr engagierte und ergebnisreiche Arbeit.

Dank gebührt auch den netten Menschen, die bei der Korrektur dieser Arbeit geholfen haben: Jelena Jenter, Paul Benndorf, Dr. Michael Gamer und Dr. Karolin Löhnwitz.

Von besonderer Bedeutung war die in der ganzen Zeit sehr angenehme Arbeitsatmosphäre, für die ich mich bei allen ehemaligen und aktuellen Arbeitsgruppenmitgliedern bedanken will. Das regelmäßige, abendliche Zusammensitzen mit Kaltgetränken hat sehr viel zum freundschaftlichen Klima und erfolgreicher Zusammenarbeit beigetragen.

Grundsätzlich gebührt meinen Eltern der größte Dank für alles, was sie in den schon fast 30 Jahren für mich getan haben.

