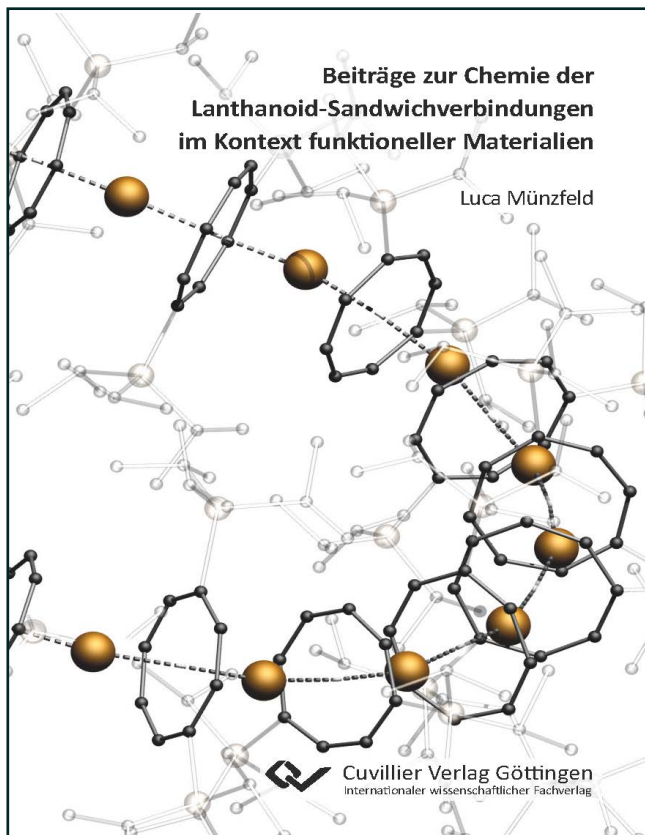




Luca Münzfeld (Autor)

# Beiträge zur Chemie der Lanthanoid-Sandwichverbindungen im Kontext funktioneller Materialien



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/8607>

Copyright:

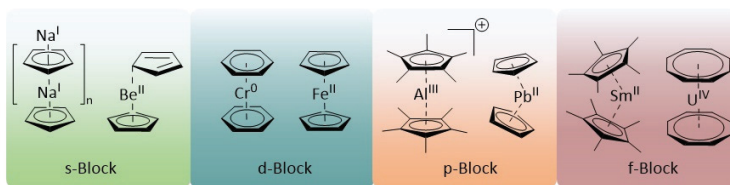
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

## 1. Einleitung

“... This is the most essential part of Fischer’s and Wilkinson’s work: the establishment of the new sandwich compound. They did not prepare the first sandwich, but they were the first to grasp the odd nature of the compound and its conceptual importance. ...”

Mit dieser Pressemitteilung kommentierte die königlich schwedische Akademie der Wissenschaften die Vergabe des Chemie-Nobelpreises 1973 an Ernst Otto Fischer und Geoffrey Wilkinson für ihre unabhängigen Arbeiten zur Struktur und Bindungssituation der ersten Sandwichkomplexe, der sogenannten Metallocene.<sup>[1-3]</sup> Hierbei handelt es sich im klassischen Sinne um Verbindungen, die ein Metallion enthalten, welches von zwei planaren, aromatischen Cyclopentadienidliganden umgeben wird (Analogie zu einem „Sandwich“, Cyclopentadienid =  $C_5H_5^-$ ; kurz Cp).<sup>[4]</sup> Wie obiges Zitat bereits vorwegnimmt, waren Fischer und Wilkinson nicht die Ersten denen die Synthese einer solchen Verbindung gelang. Dies bewerkstelligten Tom Kealy und Peter Pauson bereits 1951 mit der zufälligen Darstellung des archetypischen Ferrocens ( $[Fe^{II}(Cp)_2]$ ).<sup>[5]</sup> Allerdings waren sie nicht in der Lage die tatsächliche Struktur der neuartigen Verbindung aufzuklären. Infolge dieser drei Arbeiten entwickelten sich die Metallocene zu einer der zentralen Entdeckungen der Chemie des zwanzigsten Jahrhunderts, welche die Suche nach immer neuen metallorganischen Sandwichverbindungen bis heute antreibt. In Abbildung 1.1 sind einige grundlegende Beispiele mit verschiedenen zyklischen Liganden dargestellt.



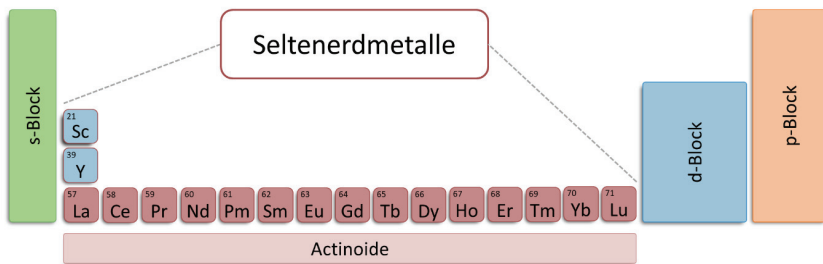
**Abbildung 1.1:** Ausgewählte Sandwichkomplexe. s-Block: Cyclopentadienidnatrium, ein Koordinationspolymer<sup>[6]</sup> und Beryllocen, ein *slipped*-Sandwichkomplex.<sup>[7]</sup> d-Block: Dibenzolchrom, ein Sandwichkomplex mit sechsgliedrigen Benzolliganden<sup>[8]</sup> und Ferrocen, das klassische lineare d-Metalocen.<sup>[2-3, 5]</sup> p-Block: Das kationische Decamethylaluminocenium,<sup>[9]</sup> sowie das Plumbocen, ein Beispiel für ein *bent*-Metalocen der schweren Gruppe 14 Metalle.<sup>[10]</sup> f-Block: Samarocen, das erste solvensfreie *bent*-Metalocen der zweiwertigen 4f-Elemente<sup>[11]</sup> und Uranocen, das erste beschriebene Metalocen der 5f-Elemente mit Cyclooctatetraendiidliganden.<sup>[12]</sup>

Hieran wird deutlich, dass sich das Gebiet der Sandwichverbindungen heutzutage nicht mehr nur auf Cp-Liganden beschränkt. Inzwischen ist eine Mannigfaltigkeit verschiedener Sandwichkomplexe basierend auf unterschiedlichen aromatischen Ligandensystemen mit Ringgrößen von drei bis neun Atomen, bezogen auf monozyklische Systeme, bekannt.<sup>[2-3, 5, 8, 12-20]</sup> Diese können sowohl peripher als auch durch Einführung von Heteroatomen in das Ringgerüst funktionalisiert werden, um sterische und elektronische Eigenschaften auf den jeweiligen Einsatzzweck hin maßzuschneidern.<sup>[4, 21-23]</sup> Hieraus resultiert ein breites Spektrum möglicher Struktur motive und Reaktivitäten für Sandwichkomplexe aus allen Bereichen des Periodensystems.<sup>[4, 24-25]</sup> Dabei stoßen Sandwichkomplexe nicht nur in der Grundlagenforschung auf ungebrochenes Interesse, sondern spielen auch anwendungsbezogen eine große Rolle. So finden vor allem das Ferrocen und seine Derivate in einer Vielzahl verschiedener Gebiete, wie zum Beispiel der Synthese, Katalyse, Elektrochemie, Medizin und auch als Kraftstoffzusatz Anwendung.<sup>[25]</sup>

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1 Die Lanthanoide

Die Lanthanoide, also die dem Lanthan ähnlichen Elemente (kurz Ln), sind der Namensherkunft zufolge die 14 auf das Lanthan folgenden Elemente der Ordnungszahlen 58 bis 71: Cer (Ce), Praseodym (Pr), Neodym (Nd), Promethium (Pm), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm), Ytterbium (Yb) und Lutetium (Lu) (Abbildung 2.1, rot markierte Elemente). Somit würde das Lanthan (La) selbst nicht zu den Lanthanoiden gehören. Üblicherweise wird es dennoch der Zweckmäßigkeit halber, wie auch in den IUPAC-Empfehlungen, dieser Gruppe zugezählt.<sup>[26-28]</sup> Dieser Konvention soll auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit Folge geleistet werden. Bedingt durch das chemisch ähnliche Verhalten (*vide infra*) und das häufig vergesellschaftete Auftreten in natürlichen Lagerstätten werden die Lanthanoide und die Elemente der dritten Gruppe des Periodensystems, also das Lanthan und die beiden leichteren Homologen, Scandium (Sc) und Yttrium (Y), üblicherweise unter der Bezeichnung Seltenerdmetalle zusammengefasst (Abbildung 2.1).<sup>[26-28]</sup>



**Abbildung 2.1:** Stilisiertes Periodensystem mit hervorgehobenen Seltenerdmetallen.

Vor allem aufgrund der modernen Halbleiter- und Elektrotechnik kommt einigen Seltenerdmetallen nicht nur wissenschaftlich, sondern auch industriell eine große Bedeutung zu. Sie sind essenzielle Bestandteile verschiedenster hoch technologischer optischer, elektronischer und magnetischer Bauteile, dienen darüber hinaus als Katalysatoren, als Trägermaterial in der Abgasreinigung und zum Cracken von Erdöl, werden Legierungen als Additive beigemischt und finden vermehrt auch im medizinischen Sektor Anwendung.<sup>[27-32]</sup> Trotz der umfangreichen Nutzung 17 Elemente in verschiedenen Branchen, suggeriert die Bezeichnung Seltenerdmetalle eine geringe

Häufigkeit dieser Metalle in der Erdkruste. Hierbei handelt es sich jedoch um einen Trugschluss, da die Namensgebung der Gruppe auf die ursprüngliche Entdeckung in recht seltenen Mineralen zurückgeht.<sup>[27-28]</sup> Tatsächlich sind die Seltenerdmetalle keineswegs nur in kleinen Mengen in der Erdkruste vertreten. So besitzt selbst das zweitseltenste Lanthanoid, das Thulium (nur das radioaktive Promethium ist seltener), noch einen ähnlichen Massenanteil an der Erdkruste wie die Edelmetalle Silber und Gold sowie das industriell relevante Platin. Die weniger selten vorkommenden Seltenerdmetalle wie Cer sind ähnlich häufig in der Erdkruste anzutreffen wie beispielsweise Lithium.<sup>[33]</sup> Jedoch führt die weitläufige Verteilung der seltenen Erden über die Erdkruste ohne größere, lokalisierte Lagerstätten zu einem hohen finanziellen Aufwand bei industriellen Förderprozessen. Infolgedessen finden sich bedeutende Abbaustätten aktuell nur noch in China und Australien.<sup>[31]</sup> Zu den für die Gewinnung relevantesten Lanthanoidmineralien zählen Bastnäsit  $[\text{Ln}(\text{CO}_3\text{F})]$  und Monazit  $[(\text{Ln,Th})(\text{P,Si})\text{O}_4]$ . Historisch wurden diese, oft vergesellschaftet vorliegenden, Mineralien sauren oder basischen Aufschlussverfahren zugeführt, um unerwünschte Begleitelemente wie etwa das radioaktive Thorium zu separieren. Die isolierten Lanthanoidgemische wurden anschließend durch fraktionierte Kristallisation getrennt. Diese aufwendigen Verfahren waren nötig, da sich die seltenen Erden insbesondere in ihrem dreiwertigen Oxidationszustand chemisch stark ähneln, was chemische Trennprozesse erwartungsgemäß erschwert. Modernere Methoden basieren häufig auf Ionenaustauschchromatographie oder Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren.<sup>[27, 31]</sup>

Grund für das ähnliche chemische Verhalten der Lanthanoidionen ist der Aufbau ihrer Elektronenhülle. Entlang der Reihe werden mit steigender Ordnungszahl sukzessive die 4f-Orbitale mit Elektronen befüllt. Trotz ihrer höheren Nebenquantenzahl sind die 4f-Orbitale radial weniger ausgedehnt als die 5d- und 6s-Orbitale.<sup>[34-35]</sup> Da die 4f-Orbitale die ersten Orbitale mit der Nebenquantenzahl  $l = 3$  darstellen, kann die geringere Ausdehnung durch das Fehlen einer radialen Knotenebene erklärt werden. Dies ergibt sich aus:<sup>[36]</sup>

$$n_r = (n - 1) - l = 0$$

$$\text{mit } n = 4$$

$$\text{und } l = 3$$

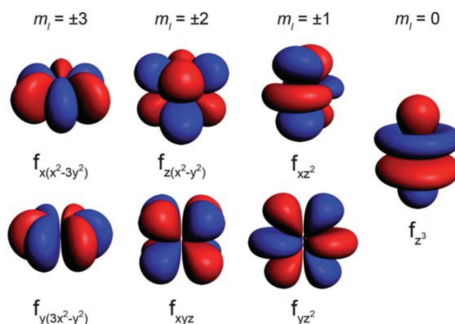
*n*: Hauptquantenzahl

*l*: Nebenquantenzahl

*n<sub>r</sub>*: Anzahl der Knoten im Radialteil der Wellenfunktion

Als Konsequenz liegt die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit der 4f-Orbitale näher am Atomkern als die der 5d- und 6s-Orbitale. Entsprechend weisen die kernnahen 4f-Orbitale keine ausgeprägte Tendenz zur Beteiligung an kovalenten Bindungen auf und interagieren nur wenig mit dem umliegenden Ligandenfeld.<sup>[24, 28, 34-35]</sup> Ferner folgt aus der hohen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der 4f-Elektronen in Kernnähe eine vergleichsweise hohe Ionisierungsenergie ebendieser. Bei Oxidationsprozessen werden somit zunächst Elektronen aus den 6s- und, falls besetzt, 5d-Valenzorbitalen entfernt. Aufgrund der energetischen Stabilisierung und der zunehmenden Kontraktion der 4f-Orbitale durch die steigende positive Ladung bei Oxidation, übersteigt die vierte Ionisierungsenergie die Summe der ersten drei. Entsprechend ist der dreiwertige Oxidationszustand entlang der Serie der stabilste.<sup>[27, 37]</sup> Hieraus folgt die allgemeine Elektronenkonfiguration der dreiwertigen Kationen  $[\text{Xe}]4f^n$  ( $n = 1-14$ ). Mit  $n = 0$  ergibt sich zudem zwanglos die Verbindung zu den Kationen der dritten Gruppe des Periodensystems  $\text{Sc}^{\text{III}}$  ( $[\text{Ar}]$ ),  $\text{Y}^{\text{III}}$  ( $[\text{Kr}]$ ) und  $\text{La}^{\text{III}}$  ( $[\text{Xe}]$ ) (Tabelle 2.1). Somit unterscheiden sich die dreiwertigen seltenen Erden, von einem chemischen Standpunkt aus, ausschließlich durch die sukzessive Besetzung von Orbitalen, welche keinen großen Einfluss auf die Wechselwirkung mit der chemischen Umgebung haben.<sup>[27, 34]</sup>

Ein weiterer Aspekt, der aus den Eigenschaften der 4f-Orbitale resultiert, ist die sogenannte Lanthanoidenkontraktion. Sie beschreibt die monotone Abnahme der Ionenradien der dreiwertigen Kationen mit steigender Ordnungszahl (Tabelle 2.1). Ursächlich für diesen Effekt ist die räumlich diffuse Gestalt der 4f-Orbitale (siehe Abbildung 2.2 für die räumliche Gestalt der sieben 4f-Orbitale).



**Abbildung 2.2:** Darstellung der 4f-Orbitale sortiert nach ihrer magnetischen Quantenzahl  $m_l$ . Abgebildet mit Erlaubnis der RSC (Lizenznummer: 1173358-1).<sup>[38]</sup>

Diese Charakteristik bedingt eine schwache Abschirmung der entlang der Reihe steigenden Kernladung durch die hinzukommenden 4f-Elektronen. Folglich steigt die effektive Kernladung sukzessive und die Valenzorbitale kontrahieren.<sup>[34]</sup> Ferner wird dieser Effekt, welcher auf der diffusen Gestalt der 4f-Orbitale beruht, durch die relativistische Kontraktion der 6s- und 5p-Orbitale bei steigender Ordnungszahl synergistisch verstärkt.<sup>[39]</sup> Die Lanthanoidenkontraktion beeinflusst nicht nur die Ionenradien entlang der 4f-Reihe, sondern bedingt auch weitere interessante Anomalien im Periodensystem, wie etwa die ähnlichen Atom- und Ionenradien von 4d- und 5d-Metallen. Neben den Ionenradien verursacht die Lanthanoidenkontraktion auch eine Abnahme der Atomradien der Lanthanoide. Allerdings ist dieser Trend weniger ausgeprägt und verläuft nicht vollständig monoton.<sup>[27, 34]</sup> Auch in Bezug auf die Elektronenkonfiguration der Elemente im Grundzustand erfolgt die Befüllung der 4f-Orbitale entlang der Reihe. Daraus resultiert die allgemeine Konfiguration der Lanthanoidmetalle im Grundzustand  $[\text{Xe}]4f^n6s^2$  mit  $n = 1-14$ . Bei halb- und vollständig gefüllten Zuständen der 4f-Unterschale, also  $4f^7$  und  $4f^{14}$  sowie La und Ce treten Unregelmäßigkeiten auf (Tabelle 2.1).

Neben dem dreiwertigen Oxidationszustand sind auch der zwei-, vier- und, in einzelnen Fällen, der fünfwertige Zustand relevant in der Chemie der seltenen Erden. In Bezug auf den niedervalenten Oxidationszustand +II sind historisch in inerten, organischen Lösungsmitteln  $\text{Sm}^{\text{II}}$ ,  $\text{Eu}^{\text{II}}$  und  $\text{Yb}^{\text{II}}$  zugänglich.<sup>[27-28]</sup> Diese werden zusammen mit  $\text{Nd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Dy}^{\text{II}}$  und  $\text{Tm}^{\text{II}}$  zu den klassischen zweiwertigen Lanthanoiden gezählt. Ursächlich für diese Gruppierung ist die allgemeine Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}]4f^n$  dieser divalenten Ionen im Grundzustand. Besonders  $\text{Eu}^{\text{II}}$  ( $[\text{Xe}]4f^7$ ) und  $\text{Yb}^{\text{II}}$  ( $[\text{Xe}]4f^{14}$ ), mit ihrer halb beziehungsweise voll besetzten 4f-Unterschale, zeichnen sich durch eine relativ hohe Stabilität aus.<sup>[40]</sup> Der prominenteste Vertreter klassischer zweiwertiger Lanthanoidverbindungen ist wahrscheinlich das Samariumdiodid, auch bekannt als Kagan-Reagenz. Diese einfache anorganische Verbindung findet bis heute weitläufige Anwendung als flexibles SET-Reagenz (*single-electron-transfer*) in der organischen Synthese.<sup>[41-43]</sup> Insbesondere durch Arbeiten von Evans *et al.* sind mittlerweile, abgesehen vom radioaktiven Pm, auch alle nicht-klassischen Seltenerdmetalle in metallorganischen Verbindungen der Oxidationsstufe +II zugänglich.<sup>[44-46]</sup> Nicht-klassisch bezeichnet dabei die Lokalisierung des zusätzlichen Elektrons in einem d-Orbital, statt einem f-Orbital. Hieraus folgt die allgemeine Elektronenkonfiguration im Grundzustand zu  $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^1$ , beziehungsweise  $[\text{Ar}]3d^1$  für Sc<sup>II</sup> und  $[\text{Kr}]4d^1$  für Y<sup>II</sup>.<sup>[40, 47]</sup>

**Tabelle 2.1:** Elektronenkonfiguration der Lanthanoide und ihrer drei-, beziehungsweise zweiwertigen Ionen,<sup>[37]</sup> sowie deren mittlerer effektiver Ionenradius [Å] bei KZ = 6.<sup>[48]</sup> Die Elektronenkonfiguration in zweiwertigen metallorganischen Komplexen  $[\text{Ln}(\text{Cp}')_3]^-$  ( $\text{Cp}' = \text{Trimethylsilylcyclopentadienid}$ ) ist abweichend:  $[\text{Xe}]4f^n$  bei  $\text{Nd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Sm}^{\text{II}}$ ,  $\text{Eu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Dy}^{\text{II}}$ ,  $\text{Tm}^{\text{II}}$ ,  $\text{Yb}^{\text{II}}$ ;  $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^1$  bei  $\text{La}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ce}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pr}^{\text{II}}$ ,  $\text{Gd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Tb}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ho}^{\text{II}}$ ,  $\text{Er}^{\text{II}}$ ,  $\text{Lu}^{\text{II}}$ . Bei  $\text{Ce}^{\text{II}}$  und  $\text{Tb}^{\text{II}}$  ist diese Zuordnung nicht eindeutig möglich.<sup>[46]</sup>  $\text{Nd}^{\text{II}}$  und  $\text{Dy}^{\text{II}}$  können in Abhängigkeit des Ligandenfelds auch  $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^1$ -konfiguriert vorliegen.<sup>[49]</sup>

Element	Elektronenkonfiguration $\text{Ln}^0$	Elektronenkonfiguration $\text{Ln}^{\text{II}}$	Elektronenkonfiguration $\text{Ln}^{\text{III}}$	Ionenradius [Å] KZ=6
Sc	$[\text{Ar}]3d^14s^2$	$[\text{Ar}]3d^1$	$[\text{Ar}]$	0.75
Y	$[\text{Kr}]4d^15s^2$	$[\text{Kr}]4d^1$	$[\text{Kr}]$	0.90
La	$[\text{Xe}]5d^16s^2$	$[\text{Xe}]5d^1$	$[\text{Xe}]$	1.03
Ce	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^2/4f^15d^1$	$[\text{Xe}]4f^1$	1.01
Pr	$[\text{Xe}]4f^36s^2$	$[\text{Xe}]4f^25d^1$	$[\text{Xe}]4f^2$	0.99
Nd	$[\text{Xe}]4f^46s^2$	$[\text{Xe}]4f^4$	$[\text{Xe}]4f^3$	0.98
Pm	$[\text{Xe}]4f^56s^2$	-	$[\text{Xe}]4f^4$	0.97
Sm	$[\text{Xe}]4f^66s^2$	$[\text{Xe}]4f^6$	$[\text{Xe}]4f^5$	0.96
Eu	$[\text{Xe}]4f^76s^2$	$[\text{Xe}]4f^7$	$[\text{Xe}]4f^6$	0.95
Gd	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^75d^1$	$[\text{Xe}]4f^7$	0.94
Tb	$[\text{Xe}]4f^96s^2$	$[\text{Xe}]4f^9/4f^85d^1$	$[\text{Xe}]4f^8$	0.92
Dy	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{10}$	$[\text{Xe}]4f^9$	0.91
Ho	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{10}5d^1$	$[\text{Xe}]4f^{10}$	0.90
Er	$[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{11}5d^1$	$[\text{Xe}]4f^{11}$	0.89
Tm	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{13}$	$[\text{Xe}]4f^{12}$	0.88
Yb	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}$	$[\text{Xe}]4f^{13}$	0.87
Lu	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^1$	$[\text{Xe}]4f^{14}$	0.86

Der synthetische Zugang zu diesen Verbindungen basiert auf einfachen, dreiwertigen Lanthanoidvorstufen, welche durch drei silylsubstituierte Cp-Liganden koordinativ abgesättigt werden. Anschließend ist es möglich diese Spezies mit starken Reduktionsmitteln, wie etwa  $\text{KC}_8$ , zu den zweiwertigen Komplexen zu reduzieren. Hierbei werden anionische Fragmente des Typs  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\text{Cp}'')_3]^-$  ( $\text{Cp}'' = 1,3\text{-Bis-trimethylsilylcyclopentadienid}$ ) gebildet. Das Kaliumkation wird durch Kronenether oder Kryptanden stabilisiert und räumlich vom Anion separiert.<sup>[40, 46]</sup> An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Elektronenkonfiguration von  $\text{Nd}^{\text{II}}$  und  $\text{Dy}^{\text{II}}$  in Abhängigkeit des Ligandenfelds zwischen klassischem und nicht-klassischem Zustand variieren kann.<sup>[49]</sup>



Aufgrund der hohen vierten Ionisierungsenergie der Lanthanoide (*vide supra*), ist der vierwertige Oxidationszustand nur bei geringer Kernladung oder durch das Erreichen stabiler Elektronenkonfigurationen chemisch zugänglich. Ursprünglich spielte hierbei in der metallorganischen Chemie wässriger und organischer Lösungen nur  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  ( $[\text{Xe}]4f^0$ ) eine Rolle, welches in Form des Cerdioxids als Träger in der Abgaskatalyse oder als Cerammoniumnitrat in der organischen Synthese weitläufige Anwendung findet.<sup>[27-28, 50]</sup> Darüber hinaus gelang es den Arbeitsgruppen von Lapiere und Mazzanti vor Kurzem erste molekulare Verbindungen des  $\text{Pr}^{\text{IV}}$  und des  $\text{Tb}^{\text{IV}}$  in Lösung zu stabilisieren.<sup>[51-53]</sup>

Die Chemie fünfwertiger Lanthanoide ist auf wenige oxidische  $\text{Pr}^{\text{V}}$ -Verbindungen aus Gasphasen- sowie Matrixisolationstechniken beschränkt.<sup>[54-55]</sup>

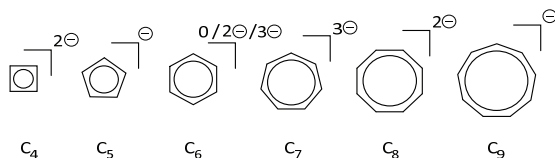
Aufgrund der zuvor beschriebenen Eigenschaften der 4f-Orbitale, also ihrer diffusen Gestalt, sowie ihrer geringen radialen Ausdehnung und der daraus resultierenden mangelnden Befähigung zur Ausbildung kovalenter Bindungen, gelten in Bezug auf die metallorganische Chemie der Lanthanoide oft andere Konzepte als beispielsweise für die Übergangsmetalle. Insbesondere auf Orbitalinteraktionen beruhende Wechselwirkungen wie etwa das, in der Übergangsmetallchemie allgegenwärtige Konzept des  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Synergismus sind in der lanthanoidorganischen Chemie nur eingeschränkt oder gar nicht nutzbar. Stattdessen rücken elektrostatische Effekte in den Vordergrund.<sup>[4, 28, 34, 37, 56]</sup> Durch das hohe Ladungs- zu Radius-Verhältnis der dreiwertigen Lanthanoidionen weisen diese ein stark polarisierendes und ausgeprägt Lewis-azides Verhalten auf. Nach Pearsons HSAB-Konzept (*Hard and Soft Acids and Bases*) handelt es sich bei den  $\text{Ln}^{\text{III}}$ - und auch  $\text{Ln}^{\text{II}}$ -Kationen um harte Lewis-Säuren.<sup>[28, 57-59]</sup> Geeignete Partner zur Bildung stabiler Lewis-Säure-Base-Addukte sind dementsprechend harte Lewis-Basen, wie etwa Halogenide, Alkoholate, Carboxylate und Amide. Im Gegensatz dazu sind Komplexe mit weicheren Lewis-Basen, beispielsweise ungeladenen Systemen, wie Phosphanen, vergleichsweise instabil.<sup>[60-61]</sup> Entsprechend sind viele Lanthanoidkomplexe oft sehr empfindlich gegenüber Reaktion mit Lewis-Säuren, welche eine harte konjugierte Lewis-Base aufweisen. In Anbetracht dessen lässt sich die Bindungssituation in Koordinationsverbindungen der Lanthanoide üblicherweise als größtenteils ionische und ungerichtete  $\text{Ln}^{\delta+}\text{-L}^{\delta-}$ -Wechselwirkung ( $\text{L}$  = Ligand) beschreiben.<sup>[28, 34]</sup> Folglich sind die klassischen monodentaten Neutralliganden der d-Metallchemie, wie etwa Phosphane, Arene, Carbonyle oder N-Heterocyclische Carbene nur leidlich zur Synthese lanthanoidorganischer Komplexe geeignet.<sup>[4, 27-28, 34, 37]</sup>

Neben elektrostatischen Effekten sind auch sterische Aspekte essenziell in der Koordinationschemie der Lanthanoide. Dies wird bedingt durch den großen Ionenradius der  $\text{Ln}^{\text{III}}$ -Kationen, welcher zu einer Bevorzugung hoher Koordinationszahlen (oft  $\text{KZ} = 6-9$  oder höher) und einer guten Eignung chelatisierender Ligandensysteme führt.<sup>[27-28, 34]</sup> Gleichzeitig ist die Nutzung sehr kleiner, monodentater Ligandensysteme für die Synthese homoleptischer und neutraler Lanthanoidkomplexe (keine at-Komplexe) oft nicht möglich, da die Zielverbindungen anfällig gegenüber nukleophilen Angriffen oder anderen Zersetzungswegen sind.<sup>[62]</sup> Entsprechend gilt es, bei der Synthese von Lanthanoidverbindungen, die Notwendigkeit elektrostatischer Stabilisierung mit simultaner sterischer Abschirmung zu verbinden.

## 2.2 Sandwichkomplexe der Lanthanoide

Organometallische Sandwichkomplexe der Lanthanoide konnten bisher mit Ringgrößen von fünf,<sup>[60, 63-65]</sup> sechs,<sup>[66-73]</sup> acht<sup>[74-76]</sup> und neun Gerüstatomen<sup>[17-19]</sup> in Hinblick auf rein kohlenstoffbasierte aromatische Monozyklen isoliert werden (Abbildung 2.3).<sup>[77]</sup> Die Ringgrößen sechs und neun sind dabei auf einzelne Systeme beschränkt. Im Falle neutraler oder geladener, sechsgliedriger Arenliganden bedingt die intrinsische Instabilität nieder- oder nullwertiger Lanthanoidkomplexe mit diesen Liganden die schwierige Zugänglichkeit der entsprechenden Systeme.<sup>[66, 68, 77]</sup> Ursächlich für die Seltenheit von Sandwichverbindungen der Lanthanoide mit Cyclononatetraenidliganden dürfte die oftmals geringe Stabilität und komplizierte Zugänglichkeit der Zielverbindungen sein (*vide infra*).<sup>[20, 78]</sup> Die Synthese homoleptischer Sandwichkomplexe im klassischen Sinne konnte mit viergliedrigen Cyclobutadiendiidliganden bisher nicht bewerkstelligt werden, da die verwendeten Tetratrimethylsilylcyclobutadiendiidsysteme in der Koordinationssphäre dreiwertiger Lanthanoidionen nicht stabil sind. Stattdessen werden, in der Regel, über eine Trimethylsilylgruppe cyclometallierte Spezies erhalten, welche vermutlich aus intra- oder intermolekularen Protonentransferprozessen resultieren.<sup>[79-80]</sup>

Auch für das Cycloheptatrientriid konnten bisher im engeren Wortsinn keine klassischen Sandwichkomplexe isoliert werden. Hier sind bisher ausschließlich Berichte über anti-bimetallische Systeme publiziert worden.<sup>[81-82]</sup>



**Abbildung 2.3:** Grundkörper aromatischer Carbozyklen, welche in der Lanthanoidchemie zur Synthese sandwichartiger Komplexe nutzbar sind. Der Cyclobutadiendiidligand ( $C_4$ ) und der neutrale Benzolligand ( $C_6$ ) sind in Lanthanoidkomplexen nicht in ihrer unsubstituierten Form zugänglich. Es ist nicht vollständig geklärt, ob der Arenligand in Ln- $C_6$ -Systemen des Typs  $[\text{Ln}(\text{1},3,5\text{-}^t\text{Bu}_3\text{-C}_6\text{H}_3)_2]$  neutral oder reduziert vorliegt.<sup>[66, 68]</sup> In Systemen des Typs  $[\text{K}(\text{2.2.2-crypt})]_2[\text{K}(\text{OSi}(\text{O-}^t\text{Bu})_3\text{Ce})(\mu\text{-}\eta^6\text{-}\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)_2\text{Ce}]$  ( $C_7H_8 = \text{Toluol}$ )<sup>[71]</sup> deuten quantentheoretische Rechnungen und experimentelle Befunde auf zweifach reduzierte Toluolliganden hin. In  $[\text{K}(\text{18-Krone-6})(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)_2][\text{LaCp}^{tt}_2(\mu\text{-}\eta^6\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  ( $\text{Cp}^{tt} = \text{Di-}^t\text{Bu-cyclopentadienid}$ ) liegt der Benzolligand dreifach reduziert vor.<sup>[69]</sup>

Dominierend in der Chemie der Lanthanoidcene sind fünf- und achtgliedrige Ringsysteme.<sup>[60, 63, 75-76]</sup> So eignen sich, wie bereits in Kapitel 2.1 angesprochen, das Cyclopentadienid und seine Derivate nicht nur zur Synthese von Sandwichkomplexen der d-Metalle, sondern auch zur Darstellung von f-Elementverbindungen. Bereits kurz nach der Synthese des Ferrocens konnten Wilkinson und Birmingham die ersten homoleptischen Cp-Komplexe der Lanthanoide isolieren.<sup>[3]</sup> Diese  $[\text{Ln}(\text{Cp})_3]$ -Spezies neigen zur Ausbildung polymerer Strukturen, um eine wechselseitige sterische Absättigung benachbarter Monomereinheiten zu gewährleisten.<sup>[56]</sup> Aufgrund der hieraus resultierenden kinetischen Inertheit und geringen Löslichkeit dieser Komplexe in organischen Lösungsmitteln, sowie dem Mangel an Abgangsgruppen für katalytische Prozesse (*vide infra*) sind  $[\text{Ln}(\text{Cp})_3]$ -Spezies in Hinsicht auf Anwendung und weiterführende Reaktivitäten uninteressant.<sup>[83]</sup> Umgehen lässt sich dieses Problem interessanterweise durch die Einführung des sterisch anspruchsvolleren Pentamethylcyclopentadienids ( $C_5Me_5^-$ , im Folgenden  $\text{Cp}^*$ ). Zunächst verhindert dieses Ligandensystem durch den erhöhten sterischen Anspruch die Ausbildung polymerer Strukturen, eröffnet aber gleichzeitig auch den Zugang zu einer unerwarteten Vielfalt an Folgereaktionen. So kann beispielsweise der erhöhte sterische Druck durch die Bindung dreier  $\text{Cp}^*$ -Liganden in  $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_3]$  unter spezifischen Bedingungen die Abspaltung eines  $\text{Cp}^*$ -Liganden induzieren. Dieser dimerisiert unter Freisetzung eines Elektrons zu einer halben Formeleinheit Pentamethyldicyclopentadienid, wobei das formal freigesetzte Elektron nun für verschiedenste Redoxtransformationen in der Koordinationssphäre des verbleibenden Samaroceniumkations genutzt werden kann.<sup>[84]</sup>