Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1

2. Theoretische Grundlagen 3

2.1 Die Lanthanoide 3

2.2 Sandwichkomplexe der Lanthanoide 9

2.3 Das Cyclononatetraenidanion 14

2.4 Magnetismus der dreiwertigen Lanthanoide 18

2.5 Lanthanoidbasierte Einzelmolekülmagnete 19

2.6 Lumineszenz der Lanthanoide 24

3. Themenstellung 27

4. Ergebnisse und Diskussion 28

4.1 Heteroleptische [Ln^{III}(η^n-Cnt)(η^8-Cot)]-Sandwichkomplexe 28

4.1.1 Einleitung 29

4.1.2 Ergänzung der Reihe der [Ln^{III}(η^8-Cot)I$(thf)_n$]-Halbsandwichkomplexe 30

4.1.3 Die Molekülstruktur im Festkörper des [K(η^9-Cnt)$(dme)_2$] 35

4.1.4 Synthese der [Ln^{III}(η^n-Cnt)(η^8-Cot)]-Sandwichkomplexe 37

4.1.5 Raman-spektroskopische Untersuchungen der heteroleptischen Sandwichkomplexe 47

4.1.6 Magnetische Eigenschaften der heteroleptischen Sandwichkomplexe 50

4.1.7 Zusammenfassung 57

4.2 Schaltbare funktionelle Materialien durch reversible Solvatisierung der [Ln^{III}(η^n-Cnt)(η^8-Cot)]-Sandwichkomplexe 58

4.2.1 Einleitung 58

4.2.2 Solvatisierung der [Ln^{III}(η^n-Cnt)(η^8-Cot)]-Komplexe 60

4.2.3 Raman-spektroskopische Untersuchungen der Solvatisierung 66

4.2.4 Lumineszenz der solvatisierten Spezies 71

4.2.5 Magnetische Eigenschaften der solvatisierten Spezies 74

4.2.6 Zusammenfassung 77

4.3 Einführung eines silylierten Cot-Liganden hin zu Komplexen des Typs [$Ln^{III}(\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})(\eta^9\text{-}Cnt)$] 78
4.3.1 Einleitung 78
4.3.2 Modifizierte Synthese und Molekülstruktur im Festkörper des [$K_2(Cot^{TIPS})$] .. 79
4.3.3 Silylsubstituierte [$Ln^{III}(\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})(\eta^3\text{-}BH_4)(thf)_n$]-Halbsandwichkomplexe .. 81
4.3.4 Silylsubstituierte [$Ln^{III}(\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})(\eta^9\text{-}Cnt)$]-Sandwichkomplexe 84
4.3.5 Zusammenfassung 89
4.4 Mono- und Bis-Cnt-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoide 90
4.4.1 Einleitung 90
4.4.2 Umsetzung von Lanthanoidiodiden mit [K(Cnt)] 91
4.4.3 Die strukturelle Vielfalt von Mono-Cnt-[$Ln^{III}(\eta^9\text{-}Cnt)(\eta^3\text{-}BH_4)_2(thf)$]-Komplexen . 93
4.4.4 Versuche zur Synthese von Bis-Cnt-Komplexen der dreiwertigen Lanthanoide. 101
4.4.5 Zusammenfassung 103
4.5 Lanthanoid-Sandwichkomplexe auf Basis des Cot^{TIPS}-Liganden 105
4.5.1 Einleitung 105
4.5.2 Lewis-basenfreie $K[Ln^{III}(\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})_2]_n$-Koordinationspolymere 107
4.5.3 Molekulare Hexadecker des Typs [(tol)$K(Cot^{TIPS})Ln^{II}(Cot^{TIPS})K]_2$ 115
4.5.4 Anti-bimetallische [$Ln^{II}X(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})_2Ln^{II}X$]-Komplexe 120
4.5.5 Zusammenfassung 127
4.6 Multidecker-Sandwichkomplexe auf Basis des Cot^{TIPS}-Liganden 129
4.6.1 Einleitung 129
4.6.2 Cyclo-*octadeca*-lanthanoidocene 132
4.6.3 Der archetypische homoleptische Lanthanoid-Quadrupeldecker 142
4.6.4 Cnt-Tripeldecker der zweiwertigen Lanthanoide 150
4.6.5 Zusammenfassung 158
4.7 Plumboldiylligierte Lanthanoid-Sandwichkomplexe 160
4.7.1 Einleitung 160
4.7.2 Synthese der Plumboldiyl-Sandwichkomplexe 163
4.7.3 Magnetische Eigenschaften der Er^{III}-Komplexe 170

4.7.4 Zusammenfassung 174
5. Experimentalteil 175
5.1 Allgemeine Bemerkungen 175
5.1.1 Arbeitstechnik 175
5.1.2 Lösungsmittel 175
5.1.3 NMR-Spektroskopie 176
5.1.4 Raman- und IR-Spektroskopie 176
5.1.5 Massenspektrometrie 177
5.1.6 Elementaranalyse 177
5.1.7 Fluoreszenzspektroskopie 177
5.1.8 SQUID-Magnetometrie 178
5.2 Synthesevorschriften und Analytik 179
5.2.1 Synthese literaturbekannter Verbindungen 179
5.2.2 $[Ln^{III}(\eta^8\text{-Cot})I(thf)_2]$ (**1-Tb, 1-Y, 1-Ho, 1-Lu**) 179
5.2.3 [K(Cnt)] (**2**) 181
5.2.4 $[Ln^{III}(\eta^n\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})]$ (**3-La, 3-Ce, 3-Nd, 3-Sm, 3-Tb, 3-Dy, 3-Ho, 3-Er**) ... 182
5.2.5 Präparative Solvatisierung und Desolvatisierung der Komplexe **3** zur Komplexklasse **4** (**4-La, 4-Ce, 4-Nd, 4-Tb, 4-Er**) 184
5.2.6 Modifizierte Synthese von $[K_2(Cot^{TIPS})]$ (**5**) 186
5.2.7 $[Ln^{III}(\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})(\eta^3\text{-}BH_4)(thf)_n]$ (**6-La, 6-Ce, 6-Sm, 6-Er**) 186
5.2.8 $[Ln^{III}(\eta^9\text{-Cnt})(\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})]$ (**7-La, 7-Ce, 7-Sm**) 189
5.2.9 Umsetzung von zwei Äquivalenten [K(Cnt)] (**2**) mit $La^{III}I_3$ und $Dy^{III}I_3$ 191
5.2.10 $[Ln^{III}(\eta^9\text{-Cnt})(\eta^3\text{-}BH_4)_2(thf)]$ (**9-La, 9-Ce**) 192
5.2.11 Umsetzung von zwei Äquivalenten [K(Cnt)] (**2**) mit $[La^{III}(BH_4)_3(thf)_3]$ und $[Ce^{III}(BH_4)_3(thf)_3]$ 193
5.2.12 $K[Ln^{III}(\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})_2]_n$ (**11-La, 11-Sm, 11-Er**) 194
5.2.13 $[(tol)K(Cot^{TIPS})Ln^{II}(Cot^{TIPS})K]_2$ (**12-Eu, 12-Sm**) 195
5.2.14 $[Ln^{II}(X)(thf)_2(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})Ln^{II}(X)(thf)_2]$ (**13-Sm, 13-Eu, 13-Yb**) 197
5.2.15 $[M^{II}(Cot^{TIPS})]_{18}$ (**14-Sr, 14-Sm, 14-Eu**) und $[Yb^{II}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})(thf)]_4$ (**14-Yb**) 198

5.2.16 $[Sm^{III/II/III}{}_3(Cot^{TIPS})_4]\cdot Et_2O$ (**15**) ... 201
5.2.17 $[(\eta^9\text{-Cnt})Ln^{II}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})Ln^{II}(\eta^9\text{-Cnt})]\cdot(Tol)_{0.5}$ (**16-Sm, 16-Eu, 16-Yb**) ... 202
5.2.18 $[Li(Sol)(\eta^5\text{-}L^{Pb})Ln^{III}(\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})]$ (**17-La, 17-Ce, 17-Sm, 17-Er, 17-Er$_{Et2O}$, 17-Er$_{12c4}$**) ... 204
5.3 Kristallographischer Anhang ... 208
5.3.1 Datensammlung und Verfeinerung ... 208
5.3.2 $[Tb^{III}(\eta^8\text{-Cot})I(thf)_2]$ (**1-Tb**) ... 209
5.3.3 $[Y^{III}(\eta^8\text{-Cot})I(thf)_2]$ (**1-Y**) ... 210
5.3.4 $[Ho^{III}(\eta^8\text{-Cot})I(thf)_2]$ (**1-Ho**) ... 211
5.3.5 $[Lu^{III}(\eta^8\text{-Cot})I(thf)_2]$ (**1-Lu**) ... 212
5.3.6 $[K(\eta^9\text{-Cnt})(dme)_2]$ (**2$_{dme}$**) ... 213
5.3.7 $[La^{III}(\eta^9\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})]$ (**3-La**) ... 214
5.3.8 $[Ce^{III}(\eta^9\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})]$ (**3-Ce**) ... 215
5.3.9 $[Nd^{III}(\eta^9\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})]$ (**3-Nd**) ... 216
5.3.10 $[Sm^{III}(\eta^9\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})]$ (**3-Sm**) ... 217
5.3.11 $[Tb^{III}(\eta^{8/9}\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})]$ (**3-Tb**) ... 218
5.3.12 $[Dy^{III}(\eta^8\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})]$ (**3-Dy**) ... 219
5.3.13 $[Ho^{III}(\eta^6\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})]$ (**3-Ho**) ... 220
5.3.14 $[Er^{III}(\eta^6\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})]$ (**3-Er**) ... 221
5.3.15 $[La^{III}(\eta^4\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})(thf)_2]$ (**4-La**) ... 222
5.3.16 $[Ce^{III}(\eta^4\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})(thf)_2]$ (**4-Ce$_{rt}$**) ... 223
5.3.17 $[Ce^{III}(\eta^8\text{-Cot})(thf)_4][Cnt]$ (**4-Ce$_{lt}$**) ... 224
5.3.18 $[Nd^{III}(\eta^8\text{-Cot})(thf)_4][Cnt]$ (**4-Nd**) ... 225
5.3.19 $[Tb^{III}(\eta^8\text{-Cot})(thf)_4][Cnt]$ (**4-Tb**) ... 226
5.3.20 $[Er^{III}(\eta^8\text{-Cot})(thf)_3][Cnt]$ (**4-Er**) ... 227
5.3.21 $[K_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})(thf)]_n$ (**5$_{thf}$**) ... 228
5.3.22 $[La^{III}(\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})(\eta^3\text{-}BH_4)(thf)_2]\cdot(THF)$ (**6-La**) ... 229
5.3.23 $[Ce^{III}(\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})(\eta^3\text{-}BH_4)(thf)_2]$ (**6-Ce**) ... 230
5.3.24 $[Sm^{III}(\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})(\eta^3\text{-}BH_4)(thf)_2]$ (**6-Sm**) ... 231
5.3.25 $[Er^{III}(\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})(\eta^3\text{-}BH_4)(thf)]$ (**6-Er**) ... 232

5.3.26 [$La^{III}(\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})(\eta^9\text{-}Cnt)$] (**7-La**) 233
5.3.27 [$Ce^{III}(\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})(\eta^9\text{-}Cnt)$] (**7-Ce**) 234
5.3.28 [$Sm^{III}(\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})(\eta^9\text{-}Cnt)$] (**7-Sm**) 235
5.3.29 [$La^{III}(\eta^5\text{-}Ind)(\eta^9\text{-}Cnt)(\mu\text{-}I)]_2$ (**8-La**) 236
5.3.30 [$Dy^{III}_2(\eta^6\text{-}Cnt)_2(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-}endo\text{-}Cnt_2)$] (**8-Dy**) 237
5.3.31 [$La^{III}(\eta^9\text{-}Cnt)(\eta^3\text{-}BH_4)_2(thf)$] (**9-La**) 238
5.3.32 [$Ce^{III}(\eta^9\text{-}Cnt)(\eta^3\text{-}BH_4)_2(thf)$] (**9-Ce**) 239
5.3.33 [$La^{III}(\eta^3\text{-}BH_4)_2(thf)_5$][Cnt] (**9-La$_{thf}$**) 240
5.3.34 [$Ce^{III}(\eta^3\text{-}BH_4)_2(thf)_5$][Cnt] (**9-Ce$_{thf}$**) 241
5.3.35 [$La^{III}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}BH_4)_2(\eta^3\text{-}BH_4)(\eta^9\text{-}Cnt)]_n$ (**9-La$_{poly}$**) 242
5.3.36 [$La^{III}(\eta^9\text{-}Cnt)(\eta^3\text{-}Cnt)(\eta^3\text{-}BH_4)(thf)$] (**10-La**) 243
5.3.37 $K[La^{III}(\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})_2]_n$ (**11-La$_{tol}$**) 244
5.3.38 $K[La^{III}(\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})_2]_n$ (**11-La$_{Et2O}$**) 245
5.3.39 $K[Sm^{III}(\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})_2]_n$ (**11-Sm$_{tol}$**) 246
5.3.40 Zellbestimmung $K[Sm^{III}(\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})_2]_n$ (**11-Sm$_{Et2O}$**) 247
5.3.41 $K[Er^{III}(\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})_2]_n$ (**11-Er$_{tol}$**) 248
5.3.42 $[(tol)K(Cot^{TIPS})Sm^{II}(Cot^{TIPS})K]_2$ (**12-Sm**) 249
5.3.43 $[(tol)K(Cot^{TIPS})Eu^{II}(Cot^{TIPS})K]_2$ (**12-Eu**) 250
5.3.44 $[Sm^{II}I(thf)_2(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})Sm^{II}I(thf)_2]$ (**13-Sm**) 251
5.3.45 $[Eu^{II}I(thf)_2(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})Eu^{II}I(thf)_2]$ (**13-Eu**) 252
5.3.46 $[Yb^{II}(BH_4)(thf)_2(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})Yb^{II}(BH_4)(thf)_2]$ (**13-Yb**) 253
5.3.47 $[Sr^{II}(\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})(thf)_3]$ (**14-Sr$_{thf}$**) 254
5.3.48 $[Eu^{II}(\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})(thf)_3]$ (**14-Eu$_{thf}$**) 255
5.3.49 $[Yb^{II}(\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})(thf)_3]$ (**14-Yb$_{thf}$**) 256
5.3.50 $[Eu^{II}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})]_{18}$ (**14-Eu**) 257
5.3.51 Zellbestimmung $[Sr^{II}(Cot^{TIPS})]_{18}$ (**14-Sr**) 258
5.3.52 Zellbestimmung $[Sm^{II}(Cot^{TIPS})]_{18}$ (**14-Sm**) 258
5.3.53 $[Yb^{II}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^8\text{-}Cot^{TIPS})(thf)]_4$ (**14-Yb**) 259
5.3.54 $[Sm^{III/II/III}_3(Cot^{TIPS})_4]\cdot Et_2O$ (**15**) 260

5.3.55 [(η^9-Cnt)Sm^{II}(μ-η^8:η^8-Cot^{TIPS})Sm^{II}(η^9-Cnt)]·$(Tol)_{0.5}$ (**16-Sm**) 261
5.3.56 [(η^9-Cnt)Eu^{II}(μ-η^8:η^8-Cot^{TIPS})Eu^{II}(η^9-Cnt)]·$(Tol)_{0.5}$ (**16-Eu**) 262
5.3.57 [(η^9-Cnt)Yb^{II}(μ-η^8:η^8-Cot^{TIPS})Yb^{II}(η^9-Cnt)]·$(Tol)_{0.5}$ (**16-Yb**) 263
5.3.58 [Li(thf)(μ-η^5:η^5-L^{Pb})La^{III}(η^8-Cot^{TIPS})] (**17-La**) 264
5.3.59 [Li(thf)(μ-η^5:η^5-L^{Pb})Ce^{III}(η^8-Cot^{TIPS})] (**17-Ce**) 265
5.3.60 [Li(thf)(μ-η^5:η^5-L^{Pb})Sm^{III}(η^8-Cot^{TIPS})]·(Tol) (**17-Sm**) 266
5.3.61 [Li(thf)(μ-η^5:η^5-L^{Pb})Er^{III}(η^8-Cot^{TIPS})] (**17-Er**) 267
5.3.62 [Li(Et_2O)$_{3.4}$(thf)$_{0.6}$][(μ-η^5:η^5-L^{Pb})Er^{III}(η^8-Cot^{TIPS})] (**17-Er$_{Et2O}$**) 268
5.3.63 [Li(12-c-4)$_2$][(μ-η^5:η^5-L^{Pb})Er^{III}(η^8-Cot^{TIPS})]·$(Tol)_{0.5}$ (**17-Er$_{12c4}$**) 269
6. Zusammenfassung (Summary) 270
6.1 Zusammenfassung 270
6.2 Summary 275
7. Literaturverzeichnis 281
8. Anhang 292
9. Abkürzungsverzeichnis 300
10. Persönliche Angaben 305
10.1 Lebenslauf 305
10.2 Konferenzbesuche 305
10.3 Publikationsliste 306