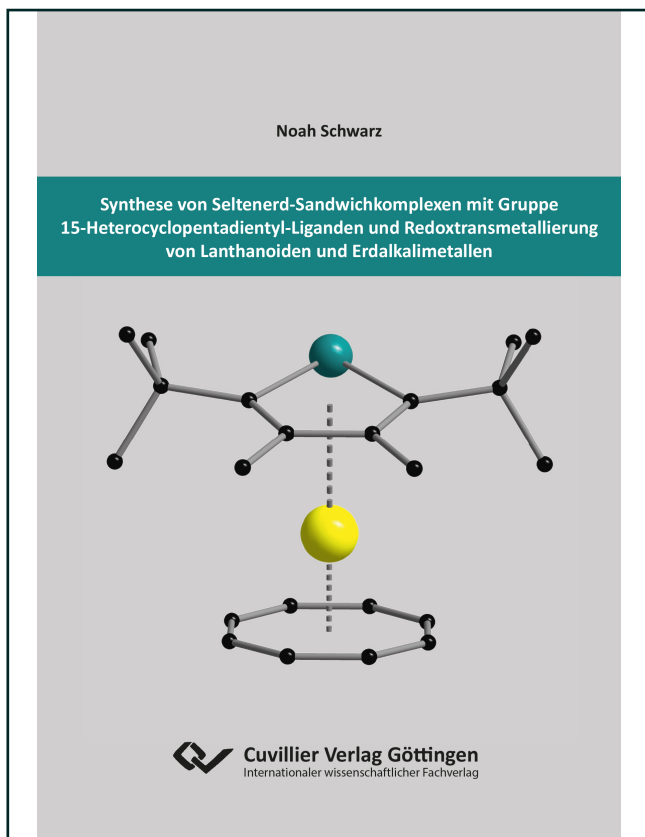




Noah Schwarz (Autor)

Synthese von Seltenerd-Sandwichkomplexen mit Gruppe 15-Heterocyclopentadienyl-Liganden und Redoxtransmetallierung von Lanthanoiden und Erdalkalimetallen



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/9072>

Copyright:

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

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

1. Grundlagen

1.1 Lanthanoide

1.1.1 Allgemeine Eigenschaften der Lanthanoide

Als Lanthanoide (Ln) werden das Lanthan (La) und die diesem folgenden Elemente 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) bezeichnet. Obwohl der Begriff Lanthanoide ursprünglich die dem Lanthan ähnlichen Elemente beschreibt, wird das Lanthan nach heutiger Definition ebenfalls zu den Lanthanoiden gezählt.¹ Aufgrund ihres gemeinsamen Vorkommens in Lagerstätten und des ähnlichen chemischen Verhaltens werden die Elemente der 3. Gruppe, Scandium (Sc) und Yttrium (Y), häufig zusammen mit den Lanthanoiden als Seltenerdmetalle bezeichnet. Der Name ‚Seltene Erden‘ bezieht sich hierbei allerdings nicht auf das Vorkommen dieser Elemente auf der Erde (Tabelle 1.1), sondern darauf, dass ihre Vorkommen großflächig verteilt vorliegen.

Tabelle 1.1: Vorkommen der Lanthanoide in der Erdkruste.²

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Vorkommen [ppm]	35	66	9.1	40	0.0	7	2.1	6.1	1.2	4.5	1.3	3.5	0.5	3.1	0.8

Beim genauen Betrachten der Lanthanoidvorkommen in der Erdkruste fällt auf, dass die leichteren Lanthanoide häufiger vorkommen als die schwereren, da die Synthese schwererer Kerne durch die hohen benötigten Temperaturen und Drücke zunehmend schwieriger wird. Das am häufigsten vorkommende Lanthanoid Cer kommt in einer ähnlichen Konzentration vor wie die Übergangsmetalle Nickel und Kupfer.^{2,3} Selbst Thulium, eines der seltensten Lanthanoide, kommt in größerer Konzentration vor als beispielsweise Silber oder Platin.² Außerdem sind Lanthanoide mit ungerader Ordnungszahl seltener als solche mit gerader Ordnungszahl (Tabelle 1.1), was sich auf die Harkinsche Regel zurückführen lässt.³

Aufgrund ihrer chemischen Ähnlichkeit treten die Seltenerdmetalle häufig vergesellschaftet in Erzen der Zusammensetzung $[\text{Ln}^{\text{III}}\text{CO}_3\text{F}]$ (Bastnäsit), $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{P,Si})\text{O}_4]$ (Monazit) und $[\text{Ln}^{\text{III}}\text{PO}_4]$ (Xenotim) auf. Monazit enthält hauptsächlich die frühen Lanthanoide (Ceriterden), während Xenotim die schwereren Lanthanoide (Yttererden) enthält. Historisch wurden die Lanthanoide durch saure oder basische Aufschlüsse von Bastnäsit oder Monazit gewonnen, bei denen diese

in lösliche Sulfate überführt wurden. Aufgrund von Löslichkeitsunterschieden wurden so die Cerit- von den Yttererden getrennt, welche anschließend in Oxidgemische überführt wurden. Die weitere Auftrennung dieser erfolgte über aufwendige fraktionierende Kristallisationen, bzw. Fällungen. Heutzutage ist die Gewinnung einfacher und die Trennung kann über Ionenaustauscher oder durch Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren erfolgen. Bei einigen Elementen ist zusätzlich eine Trennung durch Reduktion oder Oxidation des entsprechenden Lanthanoids möglich.²

Die Lanthanoide finden heutzutage Anwendung in vielen Bereichen. Beispiele hierfür sind Nd:YAG-Laser und NdFeB-Magnete.² Außerdem werden chelatisierte Gadoliniumverbindungen bei MRT-Untersuchungen als Kontrastmittel genutzt.² Auf Euro-Banknoten sind als Sicherheitsmaßnahme Europiumverbindungen aufgetragen, die unter UV-Licht charakteristische Lumineszenz zeigen,² und somit eine bessere Fälschungssicherheit gewährleisten.

Wie bereits erwähnt weisen die Lanthanoide untereinander sowie die beiden Metalle Scandium und Yttrium ähnliche chemische Eigenschaften auf. Diese Ähnlichkeiten sind auf den Aufbau der entsprechenden Atomorbitale zurückzuführen. Bei den Lanthanoiden werden sukzessive die 4f-Orbitale mit Elektronen besetzt. Im Vergleich zu den 5d- und 6s-Orbitalen haben diese eine geringere radiale Ausdehnung und eine diffusere Form, die zu einer geringeren Abschirmung des Atomkerns führt. Dies wiederum erhöht die effektive Kernladung und führt zu einer Kontraktion der 5d- und 6s-Orbitale, wodurch die Ionenradien entlang der Reihe der dreiwertigen Lanthanoide (Tabelle 1.2) abnehmen. Dieser Effekt wird häufig als Lanthanoidenkontraktion bezeichnet und tritt auch bei den 5f-Orbitalen in Form der sogenannten Actinoidenkontraktion auf. Die Stabilität der Oxidationsstufe +III, die allen Lanthanoiden gemein ist, kann ebenfalls durch die energetische Lage der 4f-Orbitale erklärt werden, da bei einer Oxidation der Metalle zuerst die weiter außen liegenden 5s- und 6d-Elektronen entfernt werden. Aufgrund der Kernnähe der f-Elektronen stehen diese häufig nicht für Bindungen zur Verfügung, was die Neigung der Lanthanoide zur Koordination harter ionischer Liganden erklärt. Im Gegensatz zu den Übergangsmetallen sind aus diesem Grund auch nur wenige Komplexe mit neutralen Liganden wie Carbonylen, Phosphanen oder NHCs bekannt, da diese auf Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen angewiesen sind.^{4,5} Ein weiterer großer Unterschied zu den Übergangsmetallen liegt in den bevorzugten Koordinationszahlen. Während die Lanthanoide aufgrund ihrer Ionengröße häufig Koordinationszahlen zwischen

acht und zehn bevorzugen, sind diese bei den Übergangsmetallen seltener. Die Stabilisierung niedriger Koordinationszahlen kann bei den Lanthanoiden oft nur durch sterisch anspruchsvolle Liganden erreicht werden.⁶

Tabelle 1.2: Mittlere effektive Ionenradien der dreiwertigen Seltenerdionen sowie deren Elektronenkonfigurationen.³

Element	Ionenradius [Å]	Elektronenkonfiguration Ln ^{III}
Sc	0.75	[Ar]
Y	0.90	[Kr]
La	1.03	[Xe]
Ce	1.01	[Xe]4f ¹
Pr	0.99	[Xe]4f ²
Nd	0.98	[Xe]4f ³
Pm	0.97	[Xe]4f ⁴
Sm	0.96	[Xe]4f ⁵
Eu	0.95	[Xe]4f ⁶
Gd	0.94	[Xe]4f ⁷
Tb	0.92	[Xe]4f ⁸
Dy	0.91	[Xe]4f ⁹
Ho	0.90	[Xe]4f ¹⁰
Er	0.89	[Xe]4f ¹¹
Tm	0.88	[Xe]4f ¹²
Yb	0.87	[Xe]4f ¹³
Lu	0.86	[Xe]4f ¹⁴

Neben der Oxidationsstufe +III, konnten bereits früh zweiwertige Verbindungen für bestimmte Lanthanoide hergestellt werden. Besonders zu erwähnen ist hierbei das in wässriger Lösung stabile Eu^{II} mit der Elektronenkonfiguration [Xe]f⁷ und das Yb^{II} mit der Elektronenkonfiguration [Xe]f¹⁴. Die einfache Zugänglichkeit der zweiwertigen Oxidationsstufe dieser beiden Lanthanoide liegt in der besonderen Stabilität von halb- und vollbesetzten Schalen begründet. Auch für Samarium sind seit langer Zeit zweiwertige Verbindungen bekannt. Mit einem Standardpotential Sm^{II}/Sm^{III} von -1.55 V sind diese allerdings deutlich oxidationsempfindlicher als analoge Ytterbium- und Europiumverbindungen (Yb^{II}/Yb^{III}: -1.05 V, Eu^{II}/Eu^{III}: -0.35 V).³ Aufgrund dessen findet vor allem [Sm^{III}]₂(thf)₂ häufig Anwendung in der organischen Chemie als sogenanntes

Einelektronentransfer-Reagenz (SET, *single electron transfer*).^{7,8} Da Sm^{II} zur halbbesetzten Schale ein Elektron fehlt, sollte außerdem Tm^{II} ($\text{Tm}^{\text{II}}/\text{Tm}^{\text{III}}$: -2.3 V), das zu einer f^{14} -Konfiguration ebenfalls ein Elektron benötigt, zugänglich sein.⁹ So konnte 1997 durch Evans der erste molekulare Tm^{II} -Komplex $[\text{Tm}^{\text{II}}_2(\text{dme})_3]$ durch Reduktion von TmI_3 mit metallischem Thulium in DME synthetisiert werden.¹⁰ Kurz darauf konnten auch die zweiwertigen Neodym- und Dysprosiumverbindungen $[\text{Nd}^{\text{II}}_2(\text{thf})_5]$ und $[\text{Dy}^{\text{II}}_2(\text{dme})_3]$ dargestellt werden.^{11,12} Inzwischen konnten von allen anderen Lanthanoiden, das radioaktive Promethium ausgenommen, sowie von Yttrium Komplexe in der Oxidationsstufe +II isoliert werden. Zur Synthese dieser werden häufig dreiwertige Ausgangsverbindungen im Beisein von [2.2.2]-Kryptand mit Kaliumgraphit reduziert und es werden die anionischen Fragmente $[\text{Ln}^{\text{II}}(\text{L})_3]^-$ (L = monoanionischer Ligand) erhalten, die räumlich getrennt vom Kaliumkation, das durch den Kryptanden koordiniert wird, vorliegen.¹³⁻¹⁶ Beispielhaft ist dies in Abbildung 1.1 mit dem Cp'-Ligand ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$) für Yttrium und die Lanthanoide dargestellt.

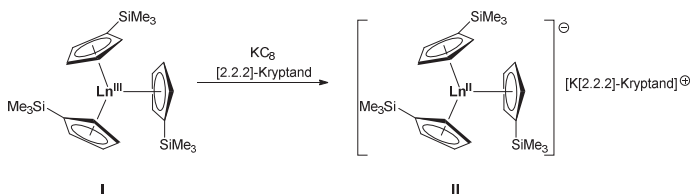


Abbildung 1.1: Synthese von zweiwertigen Lanthanoidverbindungen (Ln = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) durch Reduktion mit Kaliumgraphit in Anwesenheit von [2.2.2]-Kryptand.¹³⁻¹⁶

Neben der zweiwertigen Oxidationsstufe ist außerdem die Oxidationsstufe +IV zugänglich. Diese ist besonders bei Cer zu beobachten, da das vierwertige Ion Ce^{IV} die besonders stabile Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]$ aufweist und auch in wässrigen Lösungen beständig ist. Eine besondere Bedeutung in der organischen Chemie hat, ähnlich wie $[\text{Sm}^{\text{II}}_2(\text{thf})_2]$, das Cerammoniumnitrat $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6]$, mit dem als Einelektronen-Oxidationsmittel verschiedenste Transformationen durchgeführt werden können.^{17,18} CeO_2 findet außerdem Anwendung in Abgaskatalysatoren zur Speicherung von Sauerstoff.¹⁹ Im Jahr 2019 konnte von Mazzanti durch Oxidation mit $[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{SbCl}_6]$ der erste molekulare Tb^{IV} -Komplex ($[\text{Xe}]4f^7$) aus einem dreiwertigen Terbiumkomplex mit sterisch anspruchsvollen Siloxidliganden synthetisiert werden.²⁰ In einer folgenden Publikation wurden mit dieser Syntheseroute weitere tetravalente Terbiumkomplexe synthetisiert.²¹ Ebenfalls durch Mazzanti gelang 2020

die Synthese des ersten vierwertigen Praseodymkomplexes $[\text{Pr}^{\text{IV}}(\text{OSiPh}_3)_4(\text{MeCN})_2]$ (Abbildung 1.2, IV).²²

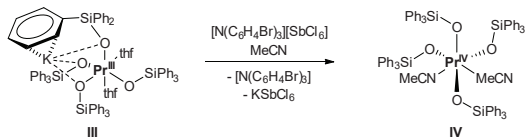


Abbildung 1.2: Synthese des ersten vierwertigen Praseodymkomplexes durch Mazzanti.²²

Lanthanoidionen werden zunehmend in der Forschung zu sogenannten Einzelmolekülmagneten (SMM, *single molecule magnet*) eingesetzt. SMMs sind Moleküle, deren magnetisches Moment nach der Magnetisierung für eine bestimmte Zeit erhalten bleibt, vorausgesetzt die Temperatur liegt unterhalb der sogenannten *blocking temperature*. Da diese Temperatur oft sehr niedrig ist und Systeme daher mit flüssigem Helium gekühlt werden müssen, fokussiert sich die Forschung auf die Entdeckung von SMMs mit höheren *blocking temperatures*. Tatsächlich wurden bereits Systeme identifiziert, bei denen diese höher ist als der Siedepunkt von flüssigem Stickstoff.²³ Zur Synthese von lanthanoidbasierten SMMs konnte von Rinehart und Long ein Modell entwickelt werden, das die Stabilisierung von sogenannten m_J -Zuständen der Lanthanoidionen durch die Verwendung von axialen oder äquatorialen Liganden als Grundlage nimmt.²⁴ Durch Betrachtung des Quadrupolmoments der Elektronenhülle lässt sich so die Form der Orbitale in den verschiedenen m_J -Zuständen beschreiben. Beim Dy^{III} wird hierbei ein oblates Sphäroid erhalten, während beim Er^{III} ein prolates Sphäroid erhalten wird (Abbildung 1.3).

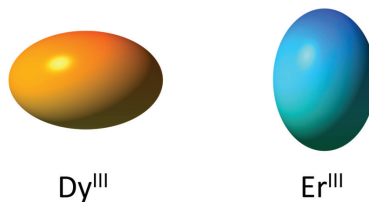


Abbildung 1.3: Quadrupolnäherung der 4f-Elektronenverteilung im Grundzustand für Dy^{III} und Er^{III} . Rein qualitative Darstellung zur Verdeutlichung der Unterschiede zwischen den beiden Ionen.

Dies erklärt, warum bei Dysprosium axiale Liganden die m_J -Zustände stabilisieren, was eindrucksvoll durch die Synthese von sogenannten Dysprosocenium-Verbindungen mit

Cyclopentadienylliganden gezeigt wurde.^{23,25-27} Im Fall von Erbium hingegen stabilisieren axiale Liganden wie das Cyclooctatetraenyl-Dianion die m_J -Zustände.^{28,29}

1.1.2 Sandwichkomplexe der Lanthanoide

Sandwichkomplexe stellen eine Verbindungsklasse dar, bei denen ein Zentralatom auf beiden Seiten von jeweils einem planaren, zyklischen Liganden koordiniert wird. Das erste Beispiel einer solchen Verbindung stellt das Ferrocen dar, bei dem zwei Cyclopentadienylliganden (Cp , $C_5H_5^-$) an ein Eisenatom koordinieren.^{30,31} Die Entdeckung dieser Verbindung führte zur Synthese weiterer Sandwichverbindungen mit nahezu allen Elementen des Periodensystems. Für die Lanthanoide konnten 1956 kurz nach der Entdeckung des Ferrocens die Komplexe $[Ln^{III}(Cp)_3]$ von Birmingham und Wilkinson synthetisiert werden, die aufgrund der dreiwertigen Lanthanoidionen und dementsprechender Koordination von drei Liganden keine klassische Sandwichstruktur aufweisen.³² Zur Synthese klassischer Metallocene mit Cyclopentadienylliganden wurden aus diesem Grund divalente Lanthanoide genutzt. Die Synthese solcher Verbindungen gelang Fischer im Jahr 1965 durch die Umsetzung von metallischem Europium und Ytterbium mit Cyclopentadien in flüssigem Ammoniak. Auf diesem Weg wurden die Komplexe $[Eu^{II}(Cp)_2]$ und $[Yb^{II}(Cp)_2]$ erhalten.³³ Im Jahr 1981 konnte der Cp^* -Ligand ($Cp^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$, $C_5Me_5^-$) zur Synthese der Verbindung $[Sm^{II}(Cp^*)_2(thf)_2]$ genutzt werden.³⁴ Die unsolvatisierte Verbindung $[Sm^{II}(Cp^*)_2]$ konnte wenige Jahre später ebenfalls erhalten werden und zeigt trotz des Fehlens äquatorialer THF-Liganden eine abgewinkelte Metallocenstruktur,³⁵ die auch bei den vom Koordinationsverhalten ähnlichen Calcium-, Strontium- und Bariumverbindungen auftritt.³⁶ Durch die Nutzung sterisch anspruchsvollerer Cyclopentadienylliganden mit mehreren iPr - oder tBu -Gruppen kann diese Abwinkelung deutlich verringert werden.^{37,38} Von Long und Harvey konnten 2022 lineare Metallocene nahezu aller Lanthanoide in der Oxidationsstufe +II mit dem Cp^{iPr5} -Liganden ($Cp^{iPr5} = \text{Pentaisopropylcyclopentadienyl}$) erhalten werden. Hierzu wurden die Verbindungen $[Ln^{III}(Cp^{iPr5})_2]$ (Abbildung 1.4, **V**) mit Kaliumgraphit reduziert und es gelang so die Synthese der Verbindungen $[Ln^{II}(Cp^{iPr5})_2]$ (Abbildung 1.4, **VI**).³⁹

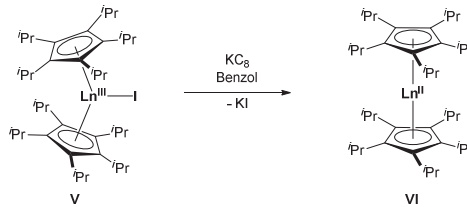


Abbildung 1.4: Von Long und Harvey publizierte Synthese von zweiwertigen Lanthanoidocenen durch Reduktion mit Kaliumgraphit in Benzol (Ln = Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Ho, Er).³⁹

Eine Möglichkeit zur Synthese von Metallocenen der dreiwertigen Lanthanoide mit einer Sandwichstruktur besteht darin, Verbindungen der Form $[(Cp^R)_2Ln^{III}X]$ ($X = Cl, Br, I, BH_4$) herzustellen, und das zusätzlich koordinierte Halogenid bzw. Borhydrid mit geeigneten Reagenzien zu abstrahieren und durch ein schwach koordinierendes Anion (WCA, *weakly coordinating anion*) zu ersetzen. Auf diesem Weg können kationische Komplexfragmente der Zusammensetzung $[Ln^{III}(Cp^R)_2]^+$ erhalten werden. So wurde von Mills und Layfield zur gleichen Zeit die erfolgreiche Synthese des Komplexes $[Dy^{III}(Cp^{ttt})_2][B(C_6F_5)_4]$ (**VIII**, $Cp^{ttt} = 1,2,4$ -Tris(*tert*-butyl)cyclopentadienyl) durch die Abstraktion des Borhydrids von **VII** mit der Silyliumverbindung $[(Et_3Si)_2(\mu-H)][B(C_6F_5)_4]$ durchgeführt (Abbildung 1.5).^{26,27}

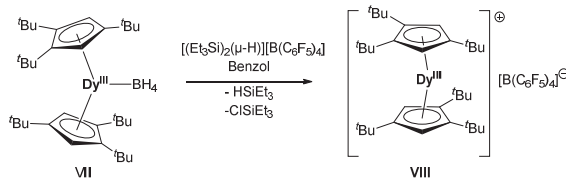


Abbildung 1.5: Von Mills und Layfield durchgeführte Synthese eines Dysprosoceniumkations mit einem schwach koordinierenden Anion.^{26,27}

Auf diesen Arbeiten aufbauend wurden weitere Verbindungen dieser Art mit anderen Cyclopentadienylliganden oder auch Phosphollyliganden dargestellt.^{23,25,40-42}

Neben den Cyclopentadienylliganden wurden auch weitere kohlenstoffbasierte Ringe zur Koordination von Lanthanoiden genutzt. So konnte von Layfield das aromatische, mit vier $SiMe_3$ -Gruppen substituierte, Cyclobutadienyl-Dianion zur Synthese homoleptischer Yttrium- und Dysprosiumkomplexe genutzt werden, bei denen es allerdings durch Deprotonierung zur Koordination eines Alkylrestes an das zentrale Metallatom kommt.^{43,44} Weiterhin wurden auch gemischte polymere Komplexe mit Alkalimetallen und Lanthanoiden synthetisiert.⁴⁵ Der

erste klassische Lanthanoid-Sandwichkomplex mit einem Cyclobutadienylliganden konnte 2022 ebenfalls von Layfield synthetisiert werden. Hierbei wurde ein zuvor synthetisierter Cyclobutadienyl-Halbsandwichkomplex (**IX**) mit dem Kaliumsalz eines dianionischen Pentalenliganden umgesetzt und so die Verbindung $[\eta^4\text{-Cb}^{\text{''''}}]\text{Dy}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Pn})\text{K}(\text{thf})$ (**X**) ($\text{Cb}^{\text{''''}} = \text{Tetra}(\text{trimethylsilyl})\text{cyclobutadienyl}$, $\text{Pn} = 1,4\text{-Di}(\text{triisopropyl})\text{pentalenyl}$) dargestellt.⁴⁶ Durch Zugabe von [18]-Krone-6 gelang es außerdem das Kaliumatom räumlich zu separieren, und das anionische Komplexfragment $[\eta^4\text{-Cb}^{\text{''''}}]\text{Dy}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Pn})^-$ (**XI**) zu erhalten (Abbildung 1.6).

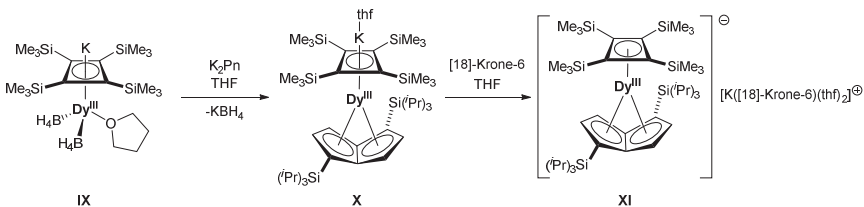


Abbildung 1.6: Von Layfield veröffentlichte Synthese eines Dysprosium-Sandwichkomplexes mit einem Cyclobutadienyl- und einem Pentalenliganden.⁴⁶

Sandwichkomplexe der Lanthanoide mit sechsgliedrigen neutralen Ringen konnten von Cloke in Form der Komplexe $[\text{Ln}^0(\eta^6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_3)_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}$) durch Kokondensation der verdampften Metalle mit einem Überschuss 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol erhalten werden.^{47,48} Diese Komplexe stellen eines der wenigen Beispiele für Lanthanoidkomplexe in der Oxidationsstufe 0 dar. Für Systeme mit dem siebengliedrigen, dreifach anionischen Cycloheptatrienylliganden sind bislang nur antimetallische Lanthanoidkomplexe bekannt.^{49,50} Auch der Cyclononatetraenylligand (Cnt , C_9H_9^-) wurde bereits erfolgreich zur Synthese von Lanthanoid-Sandwichverbindungen genutzt. Nocton gelang 2018 die Synthese der ersten divalenten Lanthanoid-Sandwichkomplexe $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)_2]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}$) (Abbildung 1.7, **XII**).⁵¹ Diese sind isomorph zu einem bereits 2005 veröffentlichten Bariumkomplex $[\text{Ba}^{\text{II}}(\eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)_2]$.⁵² Durch eine Salzeliminierungsreaktion von $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)(\text{thf})_n]$ mit $[\text{KCnt}]$ wurden 2019 von Roesky außerdem sogenannte Supersandwichkomplexe der Zusammensetzung $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)]$ (**XIII**) synthetisiert.⁵³ Außerdem gelang die Synthese weiterer Lanthanoidkomplexe mit dem Cyclononatetraenylliganden, die allerdings keine Sandwichstruktur zeigen.⁵⁴⁻⁵⁶

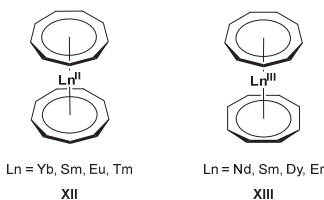


Abbildung 1.7: Beispiele von homoleptischen und heteroleptischen Lanthanoid-Sandwichkomplexen von Nocton und Roesky mit dem Cyclononatetraenylliganden.^{51,53}

Aufgrund der Ionengröße der Lanthanoide und der damit verbundenen Tendenz zur Ausbildung hoher Koordinationszahlen stellen neben den Cp-Liganden die größeren Cot-Liganden (Cyclooctatetraenyl, $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$) die wichtigste Ligandenklasse für Sandwichkomplexe dar. So konnte bereits 1968 das Uranocen $[\text{U}^{\text{IV}}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$ synthetisiert werden.⁵⁷ Im Jahr 1976 wurde eine ähnliche Cerverbindung dargestellt,⁵⁸ bei der allerdings inzwischen nicht mehr von Cer in der Oxidationsstufe +IV ausgegangen wird, sondern von einem gemischtvalenten Komplex.⁵⁹ Weiterhin wurden homoleptische Lanthanoidkomplexe synthetisiert, die das Komplexfragment $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$ enthalten, dessen negative Ladung durch ein entsprechendes Kation ausgeglichen wird (Abbildung 1.8, **XIV**).⁶⁰⁻⁶² Die zweifach negative Ladung des Cot-Liganden ermöglicht außerdem die Synthese von Multideckerkomplexen, bei denen der Cot-Ring als verbrückendes Element fungiert. Der klassische Tripledeckerkomplex $[\text{Ce}^{\text{III}}_2(\text{Cot})_3]$ wurde erstmalig 1976 synthetisiert,⁵⁸ allerdings konnte sowohl dessen Struktur als auch die weiterer Komplexe der Form $[\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{Cot})_3]$ nicht durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Der Durchbruch in der Synthese von Lanthanoid-Tripeldeckerkomplexen erfolgte nach der Einführung von silylsubstituierten Cyclooctatetraenylliganden durch Cloke *et al.* im Jahr 1993.⁶³ Im Jahr 2010 konnte von Edelmann *et al.* der homoleptische lineare Sandwichkomplex $[\text{Nd}^{\text{III}}_2(\text{Cot}'')_3]$ ($\text{Cot}'' = 1,4\text{-}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_8\text{H}_6^{2-}$) (Abbildung 1.8, **XV**) als unerwartetes Produkt der Reaktion von $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Nd}(\text{Cot}'')_2]$ mit CoCl_2 erhalten werden, und auch durch Röntgenstrukturanalyse authentifiziert werden.⁶⁴ Dies führte zur Synthese analoger Komplexe mit anderen Lanthanoiden⁶⁵ und auch zur Entdeckung von weiteren Tripledeckerkomplexen.^{66,67} Weiterhin wurde von Roesky *et al.* die Synthese eines gemischtvalenten Tetradeckerkomplexes durch Reduktion von $[\text{Sm}^{\text{III}}(\text{Cot}^{\text{TIPS}})(\text{BH}_4)(\text{thf})]$ ($\text{Cot}^{\text{TIPS}} = 1,4\text{-}(\text{iPr}_3\text{Si})_2\text{C}_8\text{H}_6^{2-}$) mit Kaliumgraphit beschrieben. Die so entstandene Verbindung $[\text{Sm}^{\text{III/II/III}}_3(\text{Cot}^{\text{TIPS}})_4]$ (Abbildung 1.8, **XVI**) ist bislang das erste Beispiel eines homoleptischen Lanthanoidtetradeckerkomplexes.⁶⁸ Kürzlich synthetisierte die Gruppe von Roesky zyklische

Sandwichkomplexe (Cyclocene) mit der Struktur $[\text{cyclo-M}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]_{18}$ ($M = \text{Sr}, \text{Sm}, \text{Eu}$), die eine neue organometallische Verbindungsklasse bilden.⁶⁹

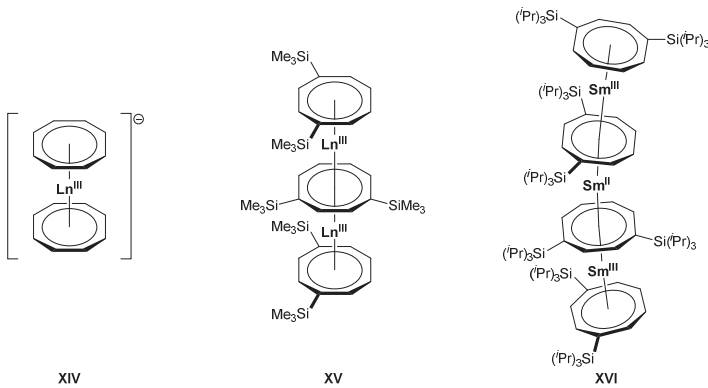


Abbildung 1.8: Beispiele von klassischen Sandwichkomplexen,⁶⁰⁻⁶² Tripledeckerkomplexen^{64,66,67} und einem Tetradeckerkomplex⁶⁸ mit Cyclooctatetraenylliganden.

Neben den hier besprochenen dreiwertigen Multideckerkomplexen der Lanthanoide existiert für die zweiwertigen Lanthanoide eine Vielzahl an Tripledeckerkomplexen.⁷⁰ Hier sei an dieser Stelle auf das Kapitel 3.4.1 verwiesen, in dem ausführlicher auf diese eingegangen wird.