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 Enneacarbonyldieisen[3] $Fe_2(CO)_9$ 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 Übergangsmetallclustern[8] 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*-Abzählregeln[10] 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]

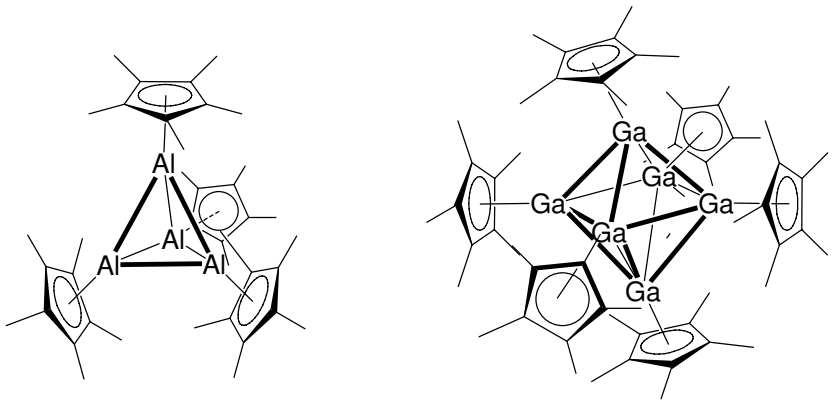
Sehr polare Metall-Metall-Bindungen wiederum, z.B. zwischen frühen Übergangsmetallen in hohen und späten Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen,[13, 14] werden häufig besser durch zusätzliche, ionische Grenzstrukturen beschrieben.[15] Solche polaren Bindungen liegen auch in Verbindungen von 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 $C_5Me_5^-$ (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 $[(C_5Me_5)E]_n$ (E = Al, Ga, In) liegen im Festkörper als Oligomere mit vier (Al) bzw. sechs (Ga, In) $(C_5Me_5)E$-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.



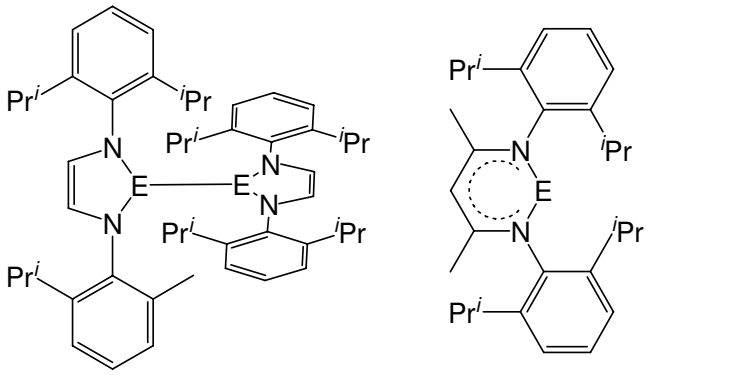
1 **2**

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 pm[21] 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}Pr$_2$Ph) **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. Noltememeyer, 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.



E = Ga **3** E = Al(**4a**), Ga(**4b**), In(**4c**)

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] P[30] oder As[31] 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]

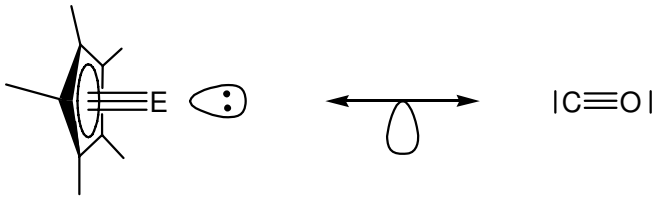
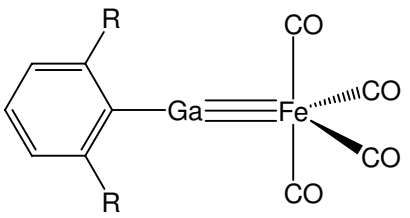


Abbildung 3: Isolobalbeziehung zwischen $(C_5Me_5)E^I$ und CO.

[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 Haenisch, 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→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-Dreifachbindung[43] 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.



5

R = 2,4,6-^{i}Pr$_3$Ph

Abbildung 4: „Ferrogallin". Die Dreifachbindung erklärt die Linearität und geringe Bindungslänge von 223 pm, dem hohen Beitrag elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen Fe(δ-) und Ga(δ+) 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) +3 [47] mit einer Elektronenkonfiguration von [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-* ($[(Ln^{2+})\cdot(2I^-)]$) und *metallische-* ($[(Ln^{3+})\cdot(e^-)(2I^-)]$) 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 Ln^{3+}/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, Additive[52] 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}-Verbindungen[60] hat die Arbeitsgruppe um *Nief* mit den KX-Addukten $[(Cp^{ttt})_2Dy(\mu\text{-}X)K([18]Krone\text{-}6)]$ (Cp^{ttt} = 1,3,5-^{t}Bu$_3$Cp, 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. Oraganomet. 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 Erdalkalielementen 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]

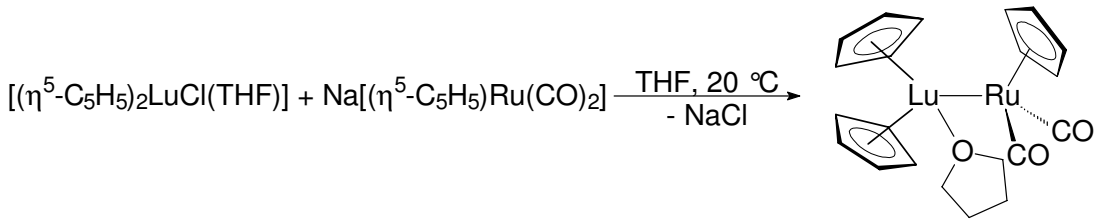
[62] a) S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, ***43***, 2714. b) K. Izod, W. Clegg, S. T. Liddle, *Organometallics* **2000**, *19*, 3640. c) G. Meyer, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 93.

[63] N. N. Greewood, 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.

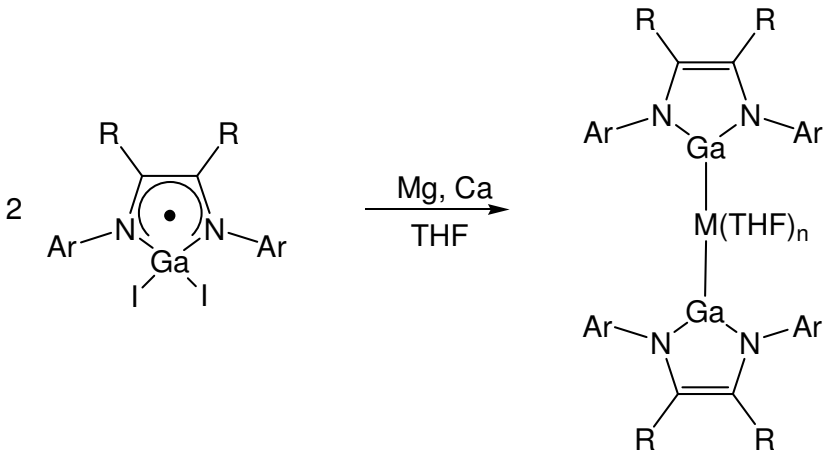
[65] M. T. Gamer, P. W. Roesky, S. N. Konchenko, P. Nava, R. Ahlrichs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4447.

[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

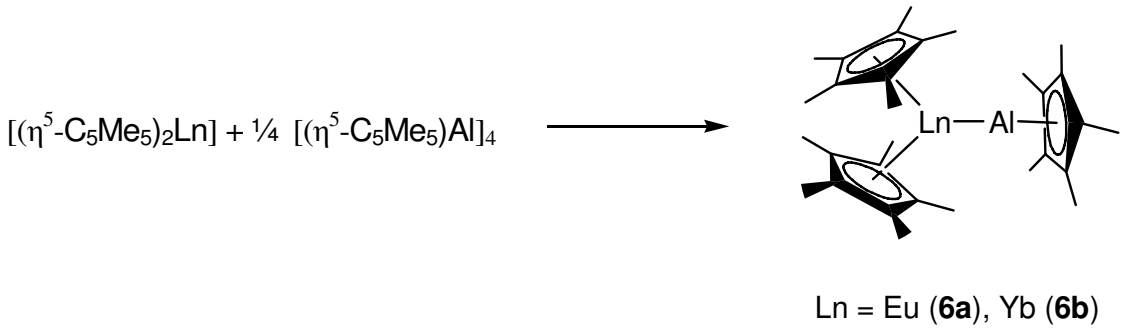
Parallel zu den im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Arbeiten veröffentlichten *Jones* et al. Komplexe des ionischen Systems $[Ga\{N(Ar)C(R)\}_2]^-$ (R = H, CH_3) mit Mg^{2+} und Ca^{2+}.[67] Gemeinsam ist diesen Verbindungen die Einführung der intermetallischen Bindung über ein Metallat, welches 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 $[(C_5Me_5)Al]_4$. Auch war es nicht möglich analoge Erdalkalimetallverbindungen zu isolieren. Trotz chemischer Ähnlichkeit haben $[(C_5Me_5)_2M]$ (M = Ca, Sr, Ba) und $[(C_5Me_5)_2Ln]$ (Ln = Eu, Yb) deutlich unterschiedliche Sublimationspunkte,[68, 98] die Addition von $(C_5Me_5)Al$ 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] $\{CH(PPh_2NSiMe_3)_2\}^-$ 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.