



1. Einleitung

1.1 Lanthanoide

Scandium (Sc), Yttrium (Y) und die fünfzehn Lanthanoide werden zur Gruppe der Seltenerdmetalle zusammengefasst. Die Lanthanoide selbst beginnen mit Lanthan (La) und gehen über die 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) und Ytterbium (Yb) bis zum Lutetium (Lu). Im Periodensystem stehen sie zusammen mit den Actinoiden (Actinium bis Lawrencium) in zwei Reihen getrennt von den restlichen Elementen.^[1] Der Begriff der Seltenen Erden ist insofern irreführend, da die Lanthanoide nicht gerade selten vorkommen. Vielmehr entstand der Begriff aufgrund der recht späten Entdeckung dieser Elemente in seltenen Mineralien. In der Reihe der Lanthanoide kommen die Elemente mit gerader Ordnungszahl häufiger vor als Elemente mit ungerader Ordnungszahl. Dies entspricht den allgemeinen Regeln der Elementhäufigkeiten, da Kerne mit gerader Ordnungszahl bei ihrer Entstehung stabiler sind (Harkinsche Regel). Außerdem kommen die leichteren Lanthanoide häufiger vor als ihre schwereren Homologen. Somit ist Cer das häufigste Lanthanoid, es kommt in etwa genauso oft vor wie Nickel bzw. Kupfer und steht an 26. Stelle der häufigsten Elemente. Thulium und Lutetium sind die seltensten Lanthanoide, wobei sie immer noch häufiger vorkommen als z.B. Bismuth, Silber oder sogar Iod. Promethium ist eine Ausnahme, da es aufgrund seines instabilen Isotopes nur als Spaltprodukt von Uran vorkommt.^[2]

Die Lanthanoide haben eine große Anwendungsbreite, z.B. werden sie als Leuchtfarbstoffe in Bildröhren von Farbfernsehern verwendet. Die rote Farbe entsteht durch Eu^{3+} dotiertes Yttriumoxid, grün durch Tb^{3+} dotiertes Lanthanoxid. Eine grüne Lumineszenz wird durch Ce^{3+} und Tb^{3+} dotiertes $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$ hervorgerufen, blaue Lumineszenz durch Eu^{2+} dotiertes $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ erreicht. Neodym wird in Lasern wie dem Nd-YAG-Laser, Samarium in Permanentmagneten verwendet. Europium und Praseodym kommen in NMR-Shift-Reagenzien zum Einsatz und Cer wird in Zündsteinen für Feuerzeuge angewandt. In Energiesparlampen werden die oben bereits genannten lanthanoiddotierten Verbindungen als Gemisch, das ein weißes Licht ergibt, verwendet.^[3] In Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren, welche in vielen elektrischen Geräten und bei einigen Hybridkraftfahrzeugen Anwendung finden, wird u.a. Lanthan verwendet.^[4]

Die Seltenerdelemente verfügen über eine große Bandbreite an Koordinationszahlen (6-12), die Geometrie um die Zentralatome wird meist durch den sterischen Anspruch der gebunde-



nen Liganden bestimmt. Die Bindung zwischen Zentralatom und Ligand ist zum Großteil eine elektrostatische Wechselwirkung, wodurch ein Ligandenaustausch relativ einfach möglich ist. Anionische Liganden mit Donoratomen, die eine hohe Elektronegativität beinhalten (wie z.B. Sauerstoff oder Fluor) bzw. harte Lewis-Basen sind, werden bevorzugt gebunden. Die hohe Oxophilie der Lanthanoide führt dazu, dass in der Organolanthanoidchemie unter striktem Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft gearbeitet werden muss.^[1]

Mit steigender Ordnungszahl der Seltenerdmetalle wird die 4f-Schale nach und nach mit Elektronen gefüllt. Diese Elektronen sind allerdings nicht an Bindungen beteiligt, da sie durch die 5s²- sowie 5p⁶-Orbitale abgeschirmt werden. Daher werden die spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften kaum von den Liganden beeinflusst. Die 5d- und die 6s-Orbitale liegen, mit der Ausnahme bei Lanthan, energetisch höher als die 4f-Orbitale, deren radiale Ausdehnung kleiner ist, und schirmen die entsprechenden Elektronen nach außen hin relativ stark ab (Abbildung 1).^[2] Bei der Bildung der Ionen werden daher zuerst die Elektronen aus den 6s- und 5d-Schalen entfernt, was zur stabilsten Oxidationsstufe +3 und einer Elektronenkonfiguration von [Xe]4fⁿ führt.

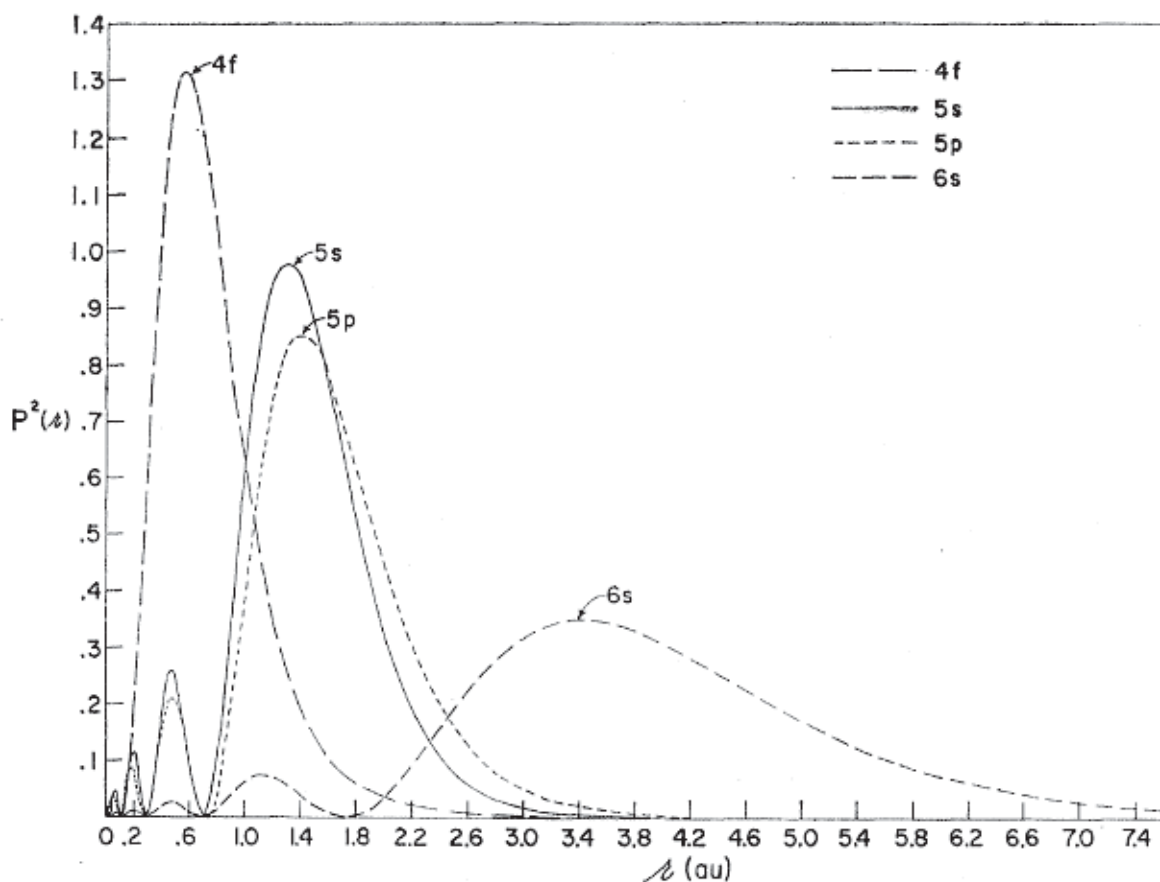


Abbildung 1: $P^2(r)$ für die 4f-, 5s-, 5p- und 6s-Elektronen von Gd^+ .^[5]



Die Atomradien, sowie die Ionenradien der dreiwertigen Lanthanoide, nehmen mit steigender Ordnungszahl ab (Lanthanoidenkontraktion), da die steigende effektive Kernladung zunimmt (Tabelle 1). Bei den Atomradien sind zwei Ausnahmen bekannt: Bei Europium und Ytterbium sind nur zwei Elektronen an der metallischen Bindung beteiligt, weswegen die Atomradien größer als die der benachbarten Elementen sind. Die Abgabe von zwei statt drei Elektronen ist begünstigt, da dadurch eine halb- bzw. vollbesetzte 4f-Schale entsteht, welche stabiler ist.

Tabelle 1: Ionenradien der dreiwertigen Lanthanoide.^[6]

Lanthanoid	Ordnungszahl	Ionenradius [pm]	Lanthanoid	Ordnungszahl	Ionenradius [pm]
La³⁺	57	103.2	Tb³⁺	65	92.3
Ce³⁺	58	101.0	Dy³⁺	66	91.2
Pr³⁺	59	99.0	Ho³⁺	67	90.1
Nd³⁺	60	98.3	Er³⁺	68	89.0
Pm³⁺	61	97.0	Tm³⁺	69	88.0
Sm³⁺	62	95.8	Yb³⁺	70	86.8
Eu³⁺	63	94.7	Lu³⁺	71	86.1
Gd³⁺	64	93.8			

Die Lanthanoidenkontraktion kommt durch die schlechte Abschirmung der Valenzelektronen von der Kernladung durch die 4f-Elektronen zustande. Die schlechte Abschirmung der Kernladung durch die zusätzlichen f-Elektronen führt dazu, dass die effektive Kernladung, die auf alle Valenzelektronen wirkt, leicht steigt und somit das Ion bzw. das Atom kontrahiert. Durch die Nichtbeteiligung der f-Elektronen an der Bindung entsteht eine Reihe an Elementen, die über gleiche Reaktivität verfügen, jedoch sehr unterschiedliche Ionenradien haben.^[1-2]

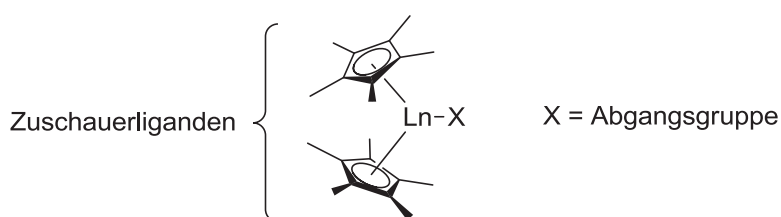
Zusätzlich zu der schon genannten, stabilsten Oxidationsstufe von +3 sind auch die Oxidationsstufen +4, hauptsächlich bei Cer, und +2, vor allem bei Samarium, Europium, Ytterbium und Thulium, bekannt. Die zweiwertigen Lanthanoide weisen sehr ähnliche Eigenschaften zu den Erdalkalimetallen auf, wie z. B. die Ionenradien mit 100 pm (Ca²⁺) und 102 pm (Yb²⁺) sowie 118 pm (Sr²⁺), 117 pm (Eu²⁺) und 117 pm (Sm²⁺). In beiden Fällen basieren die Bindungen und Strukturen der Komplexe auf elektrostatischen Wechselwirkungen und sterischen Effekten.^[7]



Anfangs spielten die Lanthanoide, vor allem Ce^{4+} und Sm^{2+} , nur eine Rolle als Ein-Elektronen-Übertragungsreagenz in organischen Synthesen. Seltenerdmetallverbindungen, die eine σ - oder π -Bindung zu Kohlenstoff enthalten, sind wesentlich reaktiver gegenüber Luftsauerstoff bzw. Luftfeuchtigkeit als die entsprechenden Verbindungen der Übergangsmetalle. So gibt es kein Analogon zu Ferrocen, welches sowohl luft- als auch temperaturstabil ist. Kann man bei den Übergangsmetallen die Stabilität eines Komplexes mit Hilfe der 18-Elektronen-Regel und die Geometrie durch die Kristallfeld- bzw. die Molekülorbital-Theorie recht gut vorhersagen, gelingt dies bei den Lanthanoiden nicht mehr. Aufgrund der hohen Anzahl an Elektronen sowie der relativistischen Effekte, steigt die Komplexität theoretischer Modelle und es ist kaum möglich, die elektronischen und geometrischen Strukturen vorherzusagen. Des Weiteren werden die Koordinationszahlen auch durch sterische Effekte entweder der Metallkationen selbst oder der Liganden bestimmt.

In der Organometallchemie der Lanthanoide spielten der monoanionische Cyclopentadienyl-Ligand (Cp) und seine Derivate eine große Rolle. Mit dem Cp-Liganden sind prinzipiell kovalent- und anionisch-gebundene Komplexe möglich, aufgrund ihrer Elektronenkonfiguration bilden die Lanthanoide jedoch hauptsächlich ionische Bindungen zum Cp-Liganden aus. Hierbei besetzt ein η^5 -gebundener Cp-Ring drei Koordinationsplätze am Lanthanoid. Somit sind Komplexe möglich, bei denen ein bis drei Cp-Ringe an ein Lanthanoid koordiniert sind. Bei Übergangsmetallkomplexen koordinieren maximal zwei Cp-Liganden an das Metallatom. Der Komplex $[\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_3(\text{thf})]$ ist für alle Lanthanoide bekannt, jedoch sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff oder Feuchtigkeit. Da der Cp*-Ligand sterisch anspruchsvoller und auch elektronenreicher als sein unsubstituiertes Analogon ist, gibt es nur wenige Lanthanoide (La bis Sm, Gd), die einen $[\text{LnCp}^*_3]$ -Komplex bilden können.^[2]

Der Schwerpunkt der Forschung an Organolanthanoidverbindungen liegt auf der Entwicklung neuer Katalysatoren für organische Synthesen. Dabei seien vor allem Hydroaminierungs-,^[8] Hydrosilylierungs-^[9] und Polymerisationsreaktionen^[10] erwähnt.



Schema 1: Idealer Aufbau eines Lanthanoid-Katalysators.



Ein effektiver Lanthanoid-Katalysator (Schema 1) besteht aus einem reaktiven Metallzentrum, einer Abgangsgruppe, die eine freie Koordinationsstelle am Metallzentrum schafft, sofern keine vorhanden ist, und einem Zuschauerliganden, der den Komplex stabilisiert, aber nicht am Reaktionsgeschehen teilnimmt. Als Abgangsgruppen eignen sich Alkyle wie z.B. Trimethylsilylmethanid (TMS) und Amide wie das Bistrimethylsilylamid (BTSA). Neben dem Cyclopentadienyl-Liganden werden als Zuschauerliganden hauptsächlich monoanionische Liganden wie Amidinate,^[11] β -Diketimate,^[12] Aminotroponimate^[13] und Bis(phosphinimino)methanide^[9b, 14] sowie dianionische Liganden wie z.B. Diamide,^[15] Biphenolate^[16] und Binaphtholate^[17] verwendet.

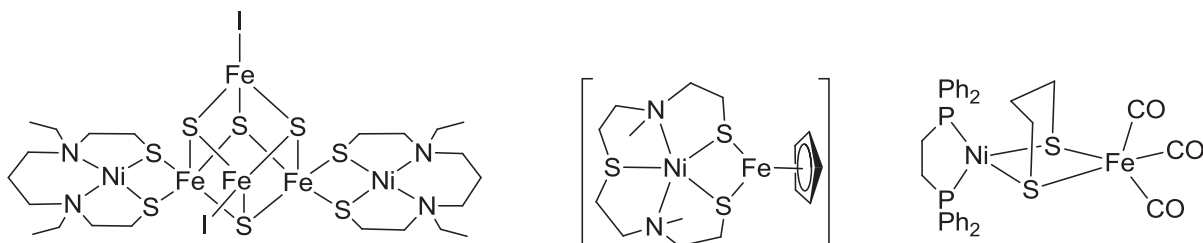
Im Gegensatz zu den Übergangsmetallen sind keine stabilen Carbonyle mit den Lanthanoiden realisierbar.^[2] Übergangsmetallcarbonylkomplexe sind aufgrund der σ -Hinbindung vom Ligand zum Metall und der π -Rückbindung vom Metall zum Ligand stabil. Eine solche Bindungssituation ist mit den Lanthanoiden nicht möglich, da die gefüllten Metallorbitale energetisch zu tief liegen, um mit den Liganden wechselwirken zu können.^[1] Mit Hilfe von IR-Spektren konnten die Verbindungen $[\text{Ln}(\text{CO})_x]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Yb}; x = 1-6$) identifiziert werden. Diese entstehen durch Kokondensation der Metalle mit Kohlenstoffmonoxid in einer Argon-Matrix bei 4 K, oberhalb von 40 K kommt es zur Zersetzung. Lanthanoidverbindungen, die unter anderem Carbonylgruppen als Liganden enthalten, sind im Zusammenhang mit Übergangsmetallen schon länger bekannt. Bei der Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $[\text{Cp}^*_2\text{Yb}]$ bildet sich in THF der Komplex $[\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{thf})\text{-O-C-Co}(\text{CO})_3]$.^[18] Außerdem wurde die Reaktion von CO mit den zweiwertigen Metallocenen $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$) in einer Toluol- bzw. Methylcyclohexanlösung in einer Hochdruckinfrarotzelle untersucht.^[19] Bei erhöhtem Kohlenstoffmonoxidruck konnten die Monocarbonylkomplexe für Samarium und Europium beobachtet werden. Die Frequenzen der CO-Streckschwingungen sind mit $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2153 \text{ cm}^{-1}$ für $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{CO})]$ und $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2150 \text{ cm}^{-1}$ für $[\text{Cp}^*_2\text{Eu}(\text{CO})]$ größer als die für freies CO ($\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2134 \text{ cm}^{-1}$).^[19] Im Gegensatz dazu ist die Frequenz $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2114 \text{ cm}^{-1}$ für $[\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{CO})]$ bei einem Druck unter zwei bar kleiner als die von freiem CO. Mit CO-Drücken größer zwei bar bildet sich das Addukt $[\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{CO})_2]$ mit einer noch geringeren Frequenz $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2072 \text{ cm}^{-1}$.^[19] DFT-Rechnungen der Verbindungen $[\text{Cp}_2\text{Yb}(\text{CO})]$ und $[\text{Cp}_2\text{Yb}(\text{CO})_2]$ zeigen, dass die zweiwertigen Lanthanoidmetallocene ihre 4f-Elektronen nicht für einen Charge Transfer auf die CO-Liganden nutzen können.^[20] Das bedeutet, dass eine Rückbindung nicht der Grund für die Verschiebung der Frequenzen der CO-Streckschwingungen bei den CO-Addukten von $[\text{Cp}^*_2\text{Yb}]$ zu kleineren Werten hin ist. Außerdem zeigen die Rechnungen, dass die experimentellen Werte von $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ durch theoretische Berechnungen nur bestätigt werden können, wenn das Carbonyl über das Sauerstoffatom und nicht über das Kohlenstoffatom an das Ytterbiumatom gebunden ist.^[20]



1.2 Eisen-Schwefel-Cluster

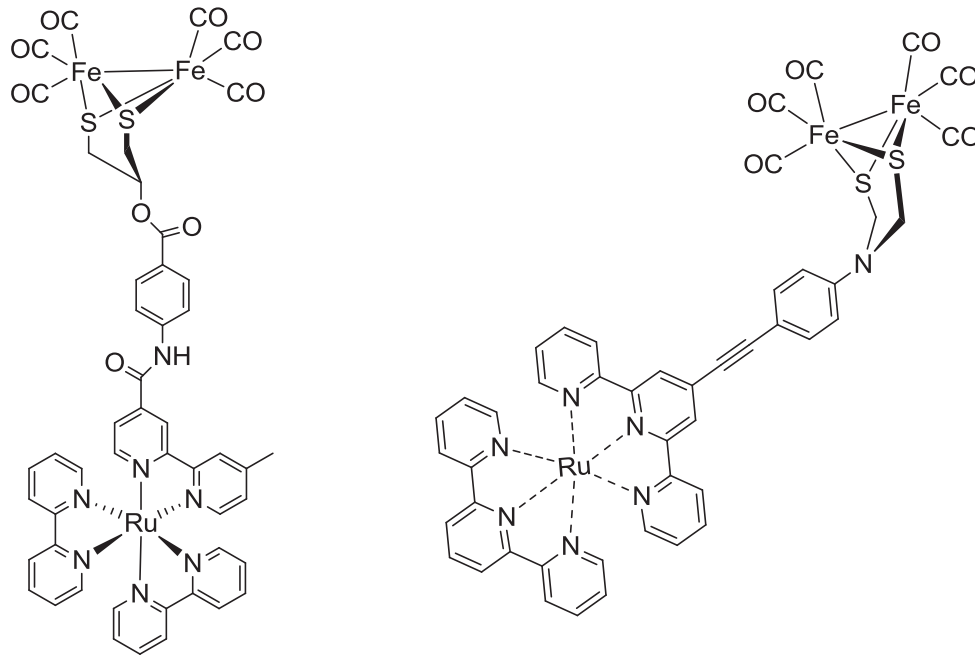
Schwefelverbrückte Eisensulfid-Cluster findet man in den Aktivitätszentren einiger nicht-hämgebundener Eisen-Ferredoxine und Enzyme, wie z.B. Hydrogenasen. Diese kommen in Mikroorganismen vor, die dafür bekannt sind, im Laufe ihres natürlichen Metabolismus molekularen Wasserstoff zu produzieren. Seit mehreren Jahrzehnten interessieren sich Chemiker für die Darstellung von Modellverbindungen, in denen solche Eisensulfidzentren vorhanden sind.^[21] Mit diesen Modellverbindungen soll versucht werden, das katalytische Verhalten der Hydrogenasen zu verstehen und anschließend in der Anwendung zu etablieren.

Als aktive Zentren in einigen Hydrogenasen bzw. Nitrogenasen wurden kürzlich bimetallische Eisencarbonyl-Schwefelkerne, wie z.B. [MoFe] und [NiFe], gefunden.^[22] Diese Komplexe können dazu dienen, kostengünstige Brennstoffzellen und Wasserstoffkatalysatoren für die Elektrolyse von Wasser zu entwickeln, die den Enzymen nachempfunden sind. Es konnten einige synthetische Modellkomplexe mit geringem Molekulargewicht dargestellt werden, die den Aktivitätszentren der [NiFe]-Hydrogenase entsprechen (Schema 2).^[23]



Schema 2: Beispiele für synthetische Modellkomplexe der Hydrogenasen.^[23]

Besondere Aufmerksamkeit gilt den anorganischen Fe_4S_4 -Clustern, die halogen- oder schwefelhaltige Liganden enthalten (Schema 2). Solche Komplexe können helfen, Struktur und Reaktivität beispielsweise der [NiFe]-Hydrogenase zu verstehen. Zusätzliches Interesse besteht aktuell an nichtbiologischen, metallorganischen Eisenchalkogenidclustern mit Carbonyl- bzw. Cyclopentadienyl-Liganden.^[24] Diese Komplexe zeigen oftmals eine sehr interessante Redoxchemie mit faszinierender katalytischer Aktivität. Während der katalysierten Bildung von molekularem Wasserstoff, vermutlich als Zwei-Elektronentransfer, durchläuft der Eisencarbonyl-Schwefelkern einen oder mehrere Reduktionsschritte, die mittels elektrochemischer sowie theoretischer Methoden untersucht wurden.



Schema 3: Modellverbindungen der Eisen-Hydrogenaseaktivitätszentren in supramolekularen Systemen zur lichtgesteuerten Wasserstoffproduktion.^[24b]

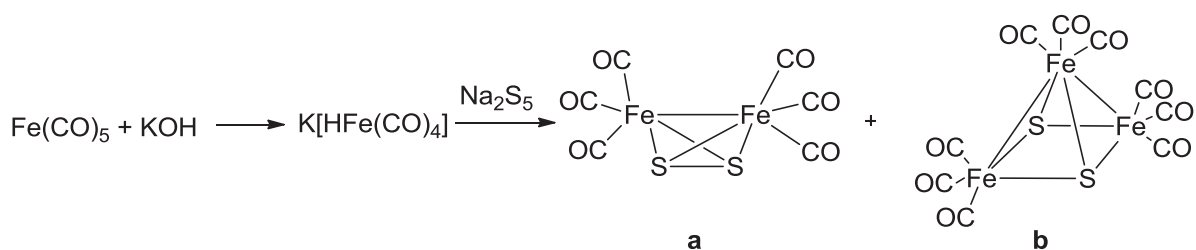
Im Fall der in Schema 3 gezeigten Rutheniumkomplexe soll das rutheniumhaltige Fragment durch Photonen in den angeregten Zustand versetzt werden. Durch eine Elektronenübertragung vom Rutheniumfragment auf den dinuklearen Eisenteil des Komplexes relaxiert das Rutheniumfragment wieder in den Ausgangszustand und eine reduzierte Eisenspezies entsteht. Nach der Regenerierung des Photosensibilisators durch einen externen Elektronendonator kann der gesamte Prozess wiederholt werden. Nach insgesamt zwei Durchgängen sollten sich zwei Elektronen bei der Eiseneinheit sammeln. Diese sollte nun eine ausreichende Reduktionskraft haben, um zwei Protonen zu elementarem Wasserstoff reduzieren zu können.^[24b]

Der Gruppe von *Reek* gelang es 2008, einen ähnlichen Komplex mit Zink(II)-Porphyrinen als Chromophore zu synthetisieren.^[25] In verschiedenen Versuchen konnten sie zeigen, dass mit diesen Komplexen Licht als primäre Energiequelle zur Produktion von molekularem Wasserstoff genutzt werden kann. Auch hier werden die Licht absorbierenden Chromophore über eine Seitenkette an den biomimetischen [2Fe2S]-Hydrogenasegrundbaustein in dichte Nachbarschaft gebracht, um den photoinduzierten Elektronentransfer zum aktiven Dieisenzentrum zu vereinfachen. Interessant ist hierbei, dass trotz der nahen Verwandtschaft zu diesen Komplexen andere [2Fe2S]-Komplexe mit sehr ähnlichen elektrokatalytischen Eigenschaften ein komplett unterschiedliches Verhalten bezüglich der Photoreduktion zeigen. Bemerkenswerterweise erfordert das wasserstoffproduzierende System von *Reek et al.* zwei unterschiedliche Chromophore. In Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die [2Fe2S]-Einheit im Grundzustand den Singulett-Anregungszustand der Zn(II)-Chromophore



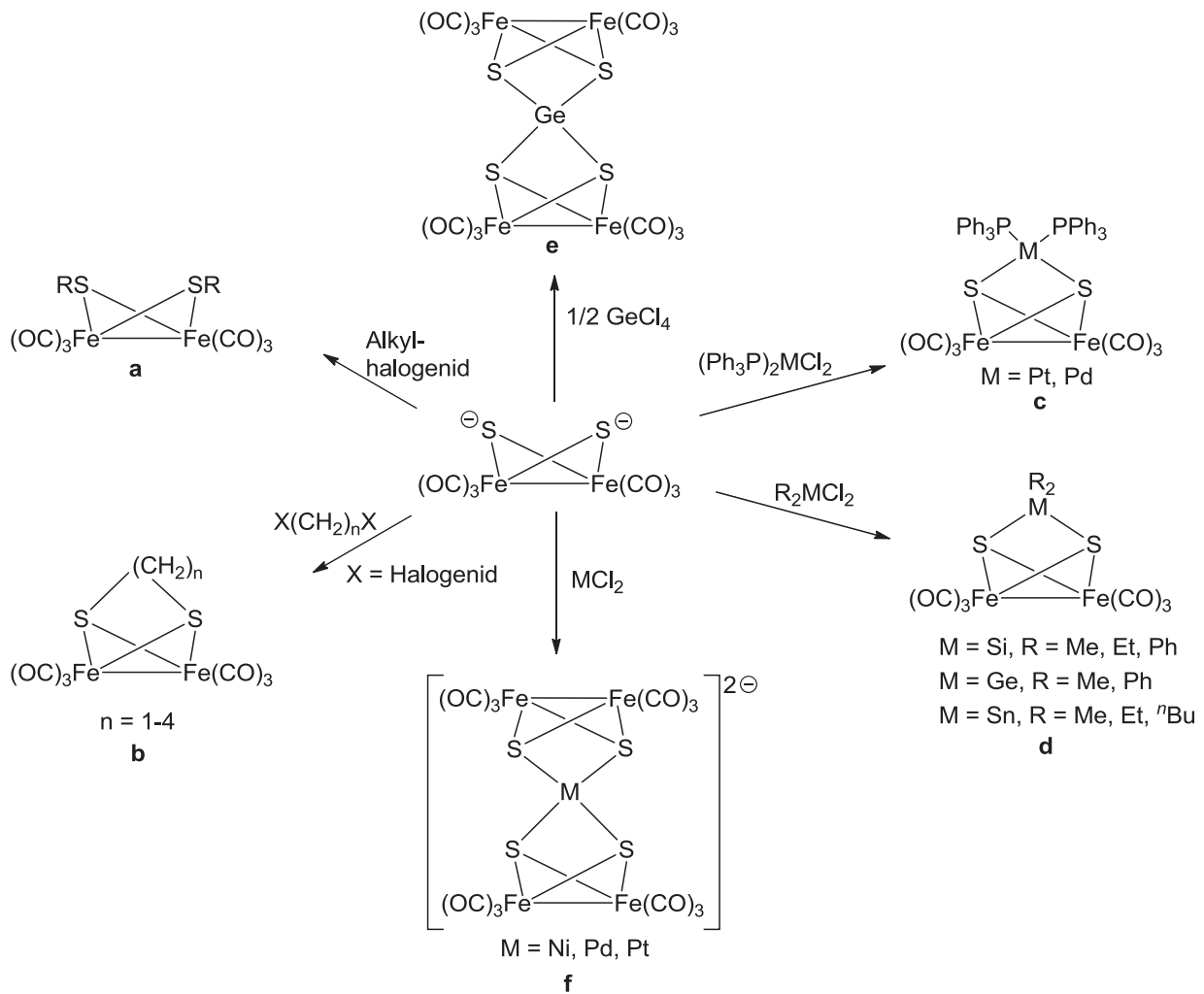
durch einen strahlungslosen Übergang effizient beenden kann. Dieser Übergang findet durch einen Elektronentransfer vom angeregten Makrozyklus-Sensibilisator auf den [2Fe2S]-Kern statt.^[25]

Eisen-Schwefelcluster mit Butterflystruktur, die schwefelzentrierte Anionen wie $[(\mu\text{-S})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ und $[(\mu\text{-S})(\mu\text{-RS})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ enthalten, wurden 1979 in der Arbeitsgruppe um *Seyferth* entdeckt.^[26] Mittels der Hieberschen Basenreaktion wird aus Eisencarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und einer Base das Anion $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ generiert, welches dann mit dem Polysulfid Na_2S_5 zu $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$ (Schema 4a) und $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$ (Schema 4b) reagiert. Die beiden Verbindungen können durch Sublimation getrennt werden.^[26] In $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$ (Schema 4a) bilden zwei $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheiten eine Eisen-Eisen-Bindung, die über einen S_2 -Liganden verbrückt sind. Daraus ergeben sich mehrere Möglichkeiten zur Reaktion für diese Verbindung. Zum einen enthält sie potentiell reaktive S-S- sowie Fe-Fe-Bindungen und die Möglichkeit die CO-Liganden durch andere Lewisbasen auszutauschen. Außerdem enthält sie den elektronenreichen S_2 -Liganden, bei dem die Schwefelatome potentielle Elektronendonoren sind.



Schema 4: Darstellung von $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$ (a) und $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$ (b).^[26]

Das Dianion von $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6$ (Schema 4a) wurde erstmals durch Reduktion mit Na bzw. KH synthetisiert, es kann aber auch mit dem Superhydrid Lithiumtriethylborhydrid dargestellt werden.^[27] Durch die große Reaktionsbereitschaft des Dianions ist es ein verbreitetes Reagens zur Darstellung von Komplexen, die Eisen-Schwefelcluster beinhalten. So reagiert $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6]^{2-}$ mit diversen Alkylmono- und -dihalogeniden zu offenen (Schema 5a) und geschlossenen (Schema 5b) Eisen-Schwefelclustern.^[27] Bei Reaktionen mit Übergangsmetallphosphanen (Schema 5c) sowie mit Hauptgruppenmetallen mit organischen Resten (Methyl-, Ethyl-, Phenyl- und n-Butylreste) (Schema 5d) bindet nur ein Dianion, mit Hauptgruppen- und Übergangsmetallhalogeniden binden zwei Dianionen (Schema 5e und f).^[26]



Schema 5: Verschiedene Reaktionsmöglichkeiten von $[Fe_2S_2(CO)_6]^{2-}$.^[26-27]

Schwefelhaltige Eisencarbonylderivate können nicht nur di-, sondern auch trinuklear vorliegen ($[Fe_3S_2(CO)_9]$) (Schema 4b). Diese trinukleare Verbindung wurde hauptsächlich in Ligandenaustauschreaktionen untersucht. Mit Phosphan- bzw. Arsanliganden kommt es zum Austausch von einer bzw. bei höheren Temperaturen und höherer Ligandkonzentration von zwei Carbonylgruppen.

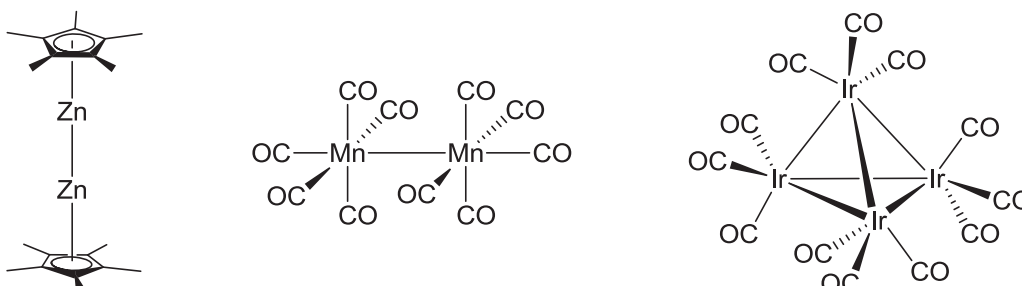
Größere Eisen-Schwefelcluster als di- und trinukleare entstehen je nach Verhältnis von Eisencarbonyl zum Polysulfid bzw. bei Reaktionen von Eisencarbonyl mit längeren Polysulfidketten.^[24a] So bildet sich das Anion $[Fe_6S_6(CO)_{12}]^{2-}$ aus Pentacarbonyleisen mit K_2S_4 und S_8 -Schwefel in DMF. Unterschiede in der Redoxchemie von anorganischen Clustern mit Fe_6S_6 -Kern und organometallischen Eisen-Schwefelclustern können in Cyclovoltamogrammen beobachtet werden. So kommen bei den organometallischen Eisen-Schwefelclustern im Cyclovoltamogramm mehr Redoxwellen vor als bei anorganischen Clustern mit dem Fe_6S_6 -Kern.^[24a]



1.3 Metall-Metall-Bindungen und Metallcluster

Mit mehrkernigen Metallkomplexen, bei denen keine direkte Metall-Metall-Bindung vorliegt, die aber durch Brückenliganden erhalten werden können, beschäftigte sich bereits *A. Werner* um das Jahr 1900.^[28] Seit den Pionierarbeiten von *F. A. Cotton* in der Mitte der 60er Jahre des 20. Jahrhunderts über Metall-Metall-Mehrfachbindungen, sind Metallcluster in der Übergangsmetallchemie gut bekannt.^[29] Bei Clustern handelt es sich um Moleküle, die eine endliche Gruppe von Metallatomen enthalten, die ausschließlich oder zumindest in beträchtlichem Maße von Metall-Metall-Bindungen zusammengehalten werden.^[28] In den meisten Fällen werden die Cluster durch eine Ligandenhülle stabilisiert, es sind jedoch auch nackte Metallcluster bekannt, bei denen die Ligandenhülle fehlt. Clusterverbindungen sind für fast jedes Metall bekannt, wobei die Bindungsordnung je nach Metall zwischen eins und vier liegen kann.^[30] Im letzten Jahrzehnt wurde verstärkt an neuen und ungewöhnlichen Metall-Metall-Bindungen geforscht.^[31] Zusätzlich zu den Bemühungen, neue Kombinationsmöglichkeiten an Metall-Metall-Bindungen zu finden, wurden auch die Eigenschaften der Bindungen und ihre Reaktivität untersucht. So postulierte *Pauling* bereits in „The Nature of the Chemical Bond“ eine kovalente Bindung zwischen den Eisenatomen im Nonacarbonyldieisen^[32] $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Dieses Postulat war ein wichtiger Beitrag zur Einführung der 18-Elektronen-Regel.^[33] Bei großen, metallreichen Systemen reichten diese Erklärungen allerdings nicht mehr aus, da bei Clustern mit mehr als sechs direkt verbundenen Metallatomen angenommen wird, dass sie Mehrzentrenbindungen und delokalisierte Elektronen enthalten. In diesen Clustern können bereits charakteristische Eigenschaften elementarer Metalle, wie z.B. Lichtabsorption und -reflexion, Redoxaktivitäten und Verformbarkeit in rudimentärer Form auftreten.

Metall-Metall-Einfachbindungen in der bimetallicen Sandwichverbindung Dizinkocen ($[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Zn-Zn}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$)^[34] oder in einigen Metallcarbonylen wie z.B. $[(\text{CO})_5\text{Mn-Mn}(\text{CO})_5]$ und $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ können als 2-Zentren/2-Elektronen- σ -Bindung beschrieben werden (Schema 6).^[35]



Schema 6: Beispiele für Metall-Metall-Einfachbindungen.^[34-35]



Durch π - bzw. δ - Überlappung der d-Orbitale kann eine Einfachbindung zur Mehrfachbindung erweitert werden (Abbildung 2). So kann es zu Dreifach-, Vierfach- oder sogar zur formalen Fünffachbindung wie z.B. im dimeren Chromterphenylkomplex^[36] kommen. Zusätzlich können diese Mehrfachbindungen durch Brückenliganden gebildet werden, bei der ein verbrückender Ligand die Metall-Metall-Bindung unterstützt. Hierbei kann von der Bindungslänge nicht auf die Bindungsordnung geschlossen werden, da diese unter anderem auch durch sterische Zwänge des Liganden verkürzt sein kann und die Bindungslänge zwischen den Atomen bei steigender Bindungsordnung abnimmt.

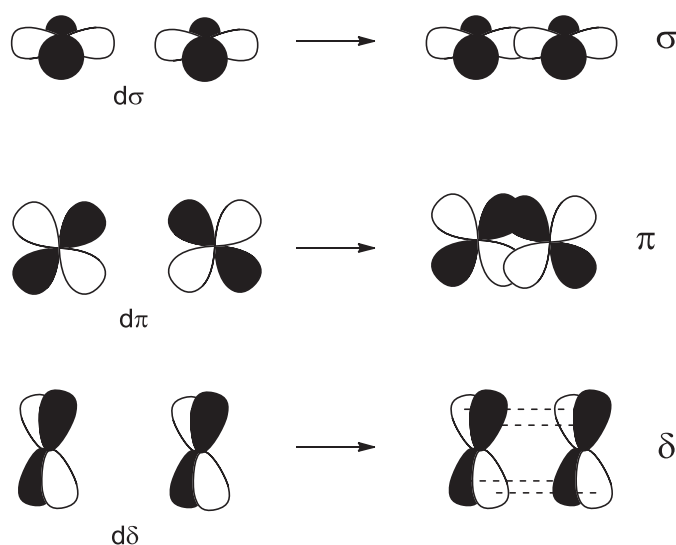
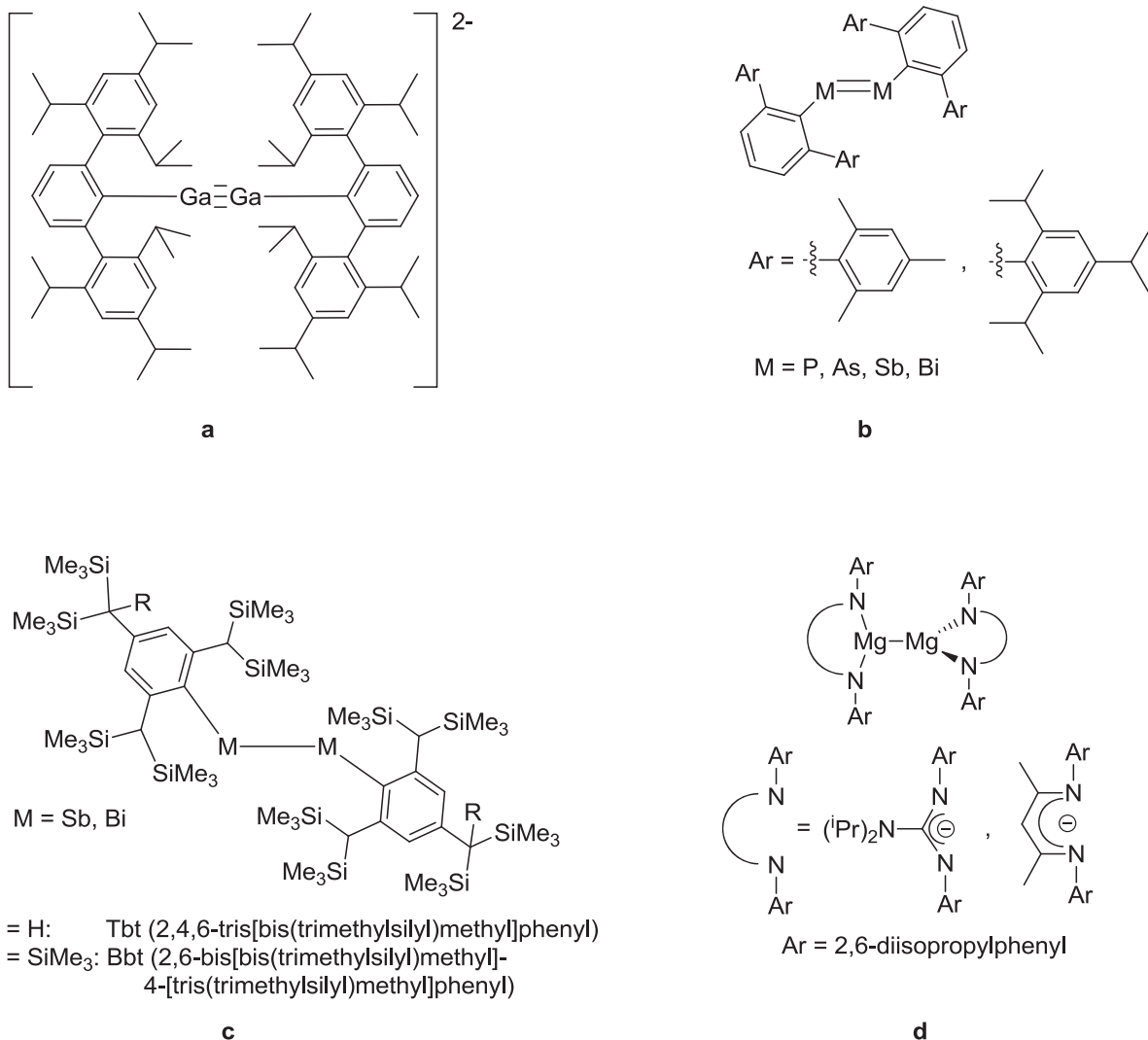


Abbildung 2: Überlappung der d-Grenzorbitale mit σ -, π - und δ -Symmetrie bezüglich der Kernverbindungsachse.^[37]

Um die Bindungsordnung zu bestimmen, werden nicht nur die Bindungslängen in Kristallstrukturen untersucht, sondern auch theoretische Rechnungen durchgeführt. Vor allem die formale Fünffachbindung zwischen zwei Chromatomen in diversen Verbindungen ist intensiv erforscht worden. Das größte Problem stellt allerdings die nicht einheitliche Definition der Mehrfachbindungen in der Quantenchemie dar, da die Bindungsordnung ein chemisches Konzept, jedoch keine experimentell bestimmbare Größe ist.^[38] Neben weiteren stabilen Chromverbindungen mit einer formalen Fünffachbindung zwischen den Chromzentren^[39] konnten auch Gallium-Gallium-Dreifachbindungen^[40] (Schema 7a) realisiert werden. Mit Hilfe von sterisch anspruchsvollen Liganden wie unterschiedlich substituierten Terphenyl-Liganden (Schema 7b) oder Tbt (2,4,6-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl) bzw. Bbt (2,6-bis[bis(trimethylsilyl)-methyl]-4-[tris(trimethylsilyl)methyl]phenyl) (Schema 7c) konnten auch Metall-Metall-Bindungen mit den schweren Elementen der Gruppen 14^[41] und 15^[42] synthetisiert werden. Besondere Aufmerksamkeit wurde auf diverse Zink-Zink-gebundene Spezies^[43] wie z.B. das Dizinkocen und die vor kurzem veröffentlichte Magnesium-Magnesium-



Bindung^[44] (Schema 7d) gelegt, die neue Möglichkeiten zur Erforschung der Metall-Metall-Bindungen eröffnet haben.



Schema 7: Ausgewählte niedervalente Verbindungen der Gruppen 2 (d), 13 (a) und 15 (b-c).^[40-42, 44]

1.4 Lanthanoid-Metall-Bindungen

Metall-Metall-Bindungen in Seltenerdelementkomplexen wurden wenig erforscht, da keine Orbitale zur Ausbildung einer kovalenten Bindung zur Verfügung stehen.^[5] In metallorganischen Verbindungen der Lanthanoide liegen hauptsächlich ionische Wechselwirkungen zwischen dem Seltenerdelement und den Liganden vor. Wechselwirkungen zwischen Seltenerdelementen und Metallen können zum Beispiel über ein Metallat, welches als anionischer Ligand funktioniert, ausgebildet werden.^[45] Desweiteren können solche intermetall-