



1 Einleitung

1.1 Lanthanoide

Die fünfzehn Elemente von Lanthan bis Lutetium stellen im Periodensystem die Untergruppe der Lanthanoide (Ln) dar. Der Begriff Lanthanoid bedeutet "Lanthan ähnlich", weshalb Lanthan nicht zu den Lanthanoiden gezählt werden sollte. Im allgemeinen Gebrauch ist es jedoch üblich Lanthan in die Lanthanoide einzubeziehen.^[1] Weiterhin ist für diese Elemente die Bezeichnung Seltenerdmetalle oder Metalle der Seltenen Erden gebräuchlich. Neben den Lanthanoiden werden auch Yttrium (Y) und Scandium (Sc) zu den Metallen der Seltenen Erden gezählt. Die Bezeichnung "Seltene Erden" bezieht sich auf die Elementoxide und stammt aus der Zeit ihrer Entdeckung im 18. Jahrhundert in seltenen Mineralien. Der Begriff ist aus heutiger Sicht irreführend, denn insgesamt beträgt der Gehalt der Lanthanoide an der festen Erdrinde 0,01 Gew.-%. Das häufigste Lanthanoid Cer ist weitaus häufiger anzufinden als z.B. Blei und Arsen und selbst das seltenste stabile Lanthanoid Thulium ist immer noch häufiger als Gold oder Platin.^[2-3]

Für die Gewinnung der leichteren Lanthanoide (Ordnungszahl 57-64), auch Ceriterden genannt, sind vor allem die Mineralien Monazit und Bastnäsit von Bedeutung. Lagerstätten von Bastnäsit finden sich im Kongo und New Mexico. Neben den Elementen der Ceriterden findet sich im Monazit auch das Actinoid Thorium, wobei die Elemente mit gerader Ordnungszahl (OZ), in Übereinstimmung mit der Harkinschen Regel, den Hauptteil der enthaltenen Lanthanoide darstellen.^[3] Für die schwereren Lanthanoide (Ordnungszahl 65-71), auch Yttererden genannt, sind die wichtigsten Mineralien Thalenit, Thortveitit, Gadolinit und Xenotim.^[4]

Die ähnlichen chemischen Eigenschaften der Lanthanoide lassen sich durch ihre Elektronenkonfiguration erklären. Bei den Lanthanoiden wird mit steigender Ordnungszahl die drittäußerste Elektronenschale ($4f$ -Orbitale) von Cer ($[\text{Xe}]4f^1 5d^1 6s^2$) bis hin zu Lutetium ($[\text{Xe}]4f^{14} 5d^1 6s^2$) aufgefüllt. Die $4f$ -Orbitale liegen im Vergleich zu den $5d$ und $6s$ Orbitalen energetisch niedriger und haben außerdem eine kleinere radiale Ausdehnung. Dadurch besitzen die $5d$ und $6s$ Elektronen eine niedrigere Ionisierungsenergie und werden bei der Bildung von Ionen zuerst



entfernt, was zu der stabilsten Oxidationsstufe +III und der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^n$ führt.^[4] Es sind jedoch auch die Oxidationsstufen +II (Nd, Sm, Eu, Dy, Tm, Yb) sowie +IV (Ce, Pr, Nd, Tb, Dy) zugänglich.^[5]

Die unzureichende Abschirmung der Kernladung durch die $4f$ -Elektronen führt bei steigender Ordnungszahl zu einem Anstieg der effektiven Kernladung, welche auf alle Valenzelektronen wirkt, und somit die Elektronenhülle des Ions bzw. des Atoms kontrahiert. Dadurch nehmen bei steigender Ordnungszahl sowohl die Atom- als auch die Ionenradien ab (Lanthanoidenkontraktion). Deshalb bilden die Lanthanoide eine Reihe von 15 Elementen mit ähnlichen chemischen Eigenschaften, jedoch stark unterschiedlichen Ionenradien (Tabelle 1.1).^[3-4]

Ln^{3+}	OZ	Ionenradius [Å]	Ln^{3+}	OZ	Ionenradius [Å]
La	57	1.032	Tb	65	0.923
Ce	58	1.010	Dy	66	0.912
Pr	59	0.990	Ho	67	0.901
Nd	60	0.983	Er	68	0.890
Pm	61	0.970	Tm	69	0.880
Sm	62	0.958	Yb	70	0.868
Eu	63	0.947	Lu	71	0.861
Gd	64	0.938			

Tabelle 1.1. Ionenradien der dreiwertigen Lanthanide (KZ = 6).^[6]

Durch die elektronischen Eigenschaften der Lanthanoide, sind für Bindungen vor allem elektrostatische Wechselwirkungen von Bedeutung. Lediglich ein sehr kleiner Anteil ist auf kovalente Bindungskräfte zurückzuführen. So spielen klassische Liganden, wie $\text{C}\equiv\text{O}$, im Gegensatz zur Übergangsmetallchemie, so gut wie keine Rolle.^[4] Vorteilhafter sind sterisch anspruchsvolle anionische Liganden, die das Lanthanoidkation gut abschirmen können. Solche Liganden sind z.B. das Cyclopentadienyl-Anion und seine Derivate. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit dieser Verbindungen gegenüber Wasser und Luftsauerstoff entwickelte sich die Organolanthanoidchemie nach der Darstellung der ersten Tris(cyclopentadienyl)lanthanoidkomplexe durch Birmingham und Wilkinson zunächst sehr langsam.^[7] Erst als man in den späten 1980er Jahren das Potenzial dieser Verbindungen entdeckte, wurde dieses Forschungsgebiet stärker bearbeitet.^[8]



1.2 Lanthanoid-Cluster

Aufgrund ihres elektronischen Aufbaus sind keine Lanthanoidverbindungen, die über eine Ln-Ln-Bindung verfügen oder in denen das Lanthanoid Elektronen zu einer kovalenten Bindung beisteuert, bekannt. Aus diesem Grund werden Cluster, im Sinne der Definition von Cotton aus dem Jahr 1966, von Lanthanoiden in der Regel nicht gebildet.^[9]

"Metal cluster compounds can be defined as those containing a finite group of metal atoms which are held together, mainly or at least to a significant extent, by bonds directly between the metal atoms."^[9]

Daher bilden sich Lanthanoid-"Cluster" nur in Anwesenheit von kleinen Lewis-basischen Liganden, die eine oder mehrere Lanthanoid-Einheiten zusammenfügen oder verbrücken. Trotzdem hat sich die Bezeichnung Cluster, um solche Lanthanoid-Verbindungen zu beschreiben, international durchgesetzt.

Solch ein Lewis-basischer Ligand ist z.B. das Chloridion, welches in der Lage ist CpSm-Einheiten zu verbrücken. Teuben *et al.* gelang so die Darstellung von $[\text{Cp}_{12}\text{Sm}_{12}\text{Cl}_{24}]$ (Abbildung 1.1).^[10] Der Cluster besteht aus zwölf CpSmCl_2 -Einheiten, die zu einem Molekül vereinigt sind, wobei die Sm-Atome ikosaedrisch angeordnet sind. Jedes Sm-Atom weist eine stark verzerrte pentagonal-bipyramidale Koordinationssphäre bestehend aus sechs Cl-Atomen und einem Cp-Liganden auf. Jedes Cl-Atom überspannt eine Sm-Dreiecksfläche, wobei 20 Cl-Atome eine "äußere" pentagonal-dodekaedrische Hülle bilden, während vier weitere Cl-Atome ein "inneres" Tetraeder ergeben, welches sich innerhalb des Sm-Ikosaeders befindet. Die 60 C-Atome der zwölf Cp-Liganden bilden eine Anordnung die einem abgestumpften Ikosaeder entspricht und damit eine Analogie zum C_{60} -Fulleren aufweist.

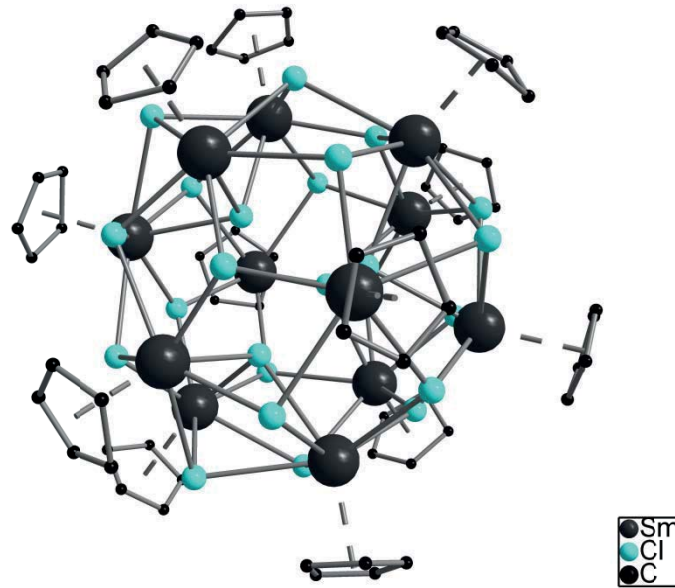


Abbildung 1.1. Struktur von $[\text{Cp}_{12}\text{Sm}_{12}\text{Cl}_{24}]$.^[10]

Mit dem Cluster $[\text{Yb}_4\text{S}_9\text{I}_2(\text{thf})_6]$ konnte durch Brennan *et al.* gezeigt werden, dass Sulfid- und auch Disulfidbrücken die Bildung von Lanthanoid-Clustern ermöglichen (Abbildung 1.2). Ebenso konnte das Selen-Homologe dargestellt werden. In diesen Clusterverbindungen sind die Lanthanoide quadratisch-planar von μ_4 -verbrückenden Chalkogenid-Einheiten umgeben. Die vier Kanten des Quadrats sind jeweils von einer μ_2 -verbrückenden Dichalkogenid-Einheit überkappt.^[11]

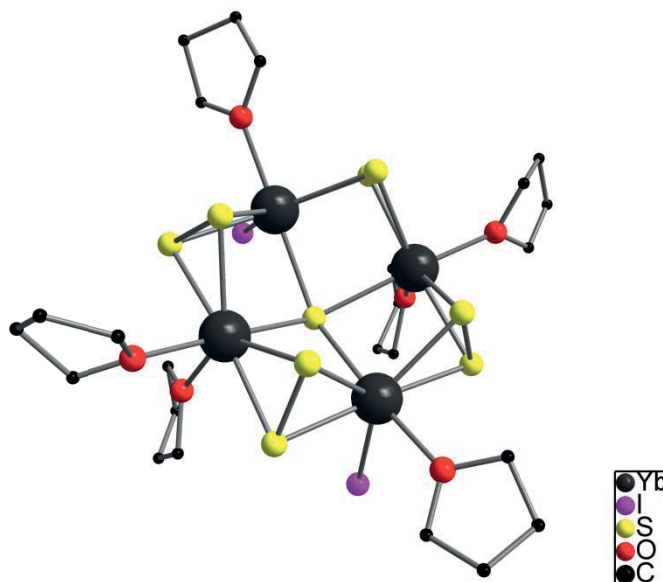


Abbildung 1.2. Struktur von $[\text{Yb}_4\text{S}_9\text{I}_2(\text{thf})_6]$.^[11]



1.3 Lanthanoid-Phosphor-Verbindungen

Phosphor ist ein biologisch essentielles Element und besitzt auch ein breites Anwendungsfeld in der Industrie. Es ist in der Verbindung Adenosintriphosphat vorhanden und somit ein zentraler Bestandteil des Energiestoffwechsels von Zellen und ebenso in der DNS ein unverzichtbarer Bestandteil des Lebens. Des Weiteren ist er Bestandteil der Zähne und der Knochen. In der Industrie werden Phosphorverbindungen in Nahrungszusätzen, Düngern und in der Medizin als Bestandteil von Medikamenten eingesetzt.^[12] Viele phosphorhaltige Übergangsmetallkomplexe finden zudem als Katalysatoren in der chemischen Industrie Verwendung.^[13]

Nach dem HSAB-Prinzip ist die Kombination der harten Lanthanoidionen mit weichen Phosphorliganden nicht bevorzugt. Tatsächlich ermittelte die Arbeitsgruppe Marks für die Verbindungen Cp^*_2Sm-X eine Reihe von Bildungsenthalpien. Diese zeigt, dass die Ln-P-Bindung die thermodynamisch schwächste darstellt (Tabelle 1.2).^[14]

X	ΔE [kcal mol ⁻¹]	X	ΔE [kcal mol ⁻¹]
Cl	-97.1	I	-69.4
C≡CPh	-93.2	H	-54.2
Br	-83.6	NMe ₂	-48.2
<i>Ot</i> -Bu	-82.4	PEt ₂	-32.6
S(<i>n</i> -Pr)	-73.4		

Tabelle 1.2. Bildungsenthalpien der Reihe Cp^*_2Sm-X .^[14]

1.3.1 Lanthanoid-Phosphide

Der Schwierigkeiten in der Synthese von Lanthanoid-Phosphor-Komplexen zum Trotz, ist die Chemie von Lanthanoid-Metallen mit Phosphor als Donorligand von großem Interesse.^[15] So konnte 1993 durch Aspinell *et al.* der erste chelatisierende Phosphid-Komplex $[(i-Pr)_2N]_2La\{m-P(C_6H_4OMe-o)_2\}_2Li(thf)$ durch die Protonierung von $Li[La\{N(i-Pr)_2\}_4]$ mit zwei Äquivalenten $[HP(C_6H_4OMe-o)_2]$ dargestellt werden. Dieser Komplex enthält sowohl harte Sauerstoff- als auch weiche Phosphordonoren.^[16-17] Die Salzmetathese zwischen $K[P\{(Me_3Si)_2CH\}(C_6H_3-2-OMe-3-Me)]$ und YbI_2 ergab den Komplex $[Yb\{P\{(Me_3Si)_2CH\}(C_6H_3-2-OMe-3-Me)\}_2(thf)_2]$,

welcher zwei zweizählige P-O-Liganden enthält.^[18] Durch die Reaktion mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Phosphid $K[P\{(Me_3Si)_2CH\}(C_6H_4-2-OMe)]$ erhielten Izod *et al.* den Komplex $[Yb\{P\{(Me_3Si)_2CH\}(C_6H_4-2-OMe)\}(thf)_4]$.^[18] Darin bilden die Ytterbiumatome mit vier Sauerstoffatomen eine verzerrte Heterocubanstruktur. Jedes Metall ist von drei μ_3 -Alkoxidgruppen, zwei μ_2 -Phosphidgruppen und einem THF-Molekül koordiniert (Abbildung 1.3).

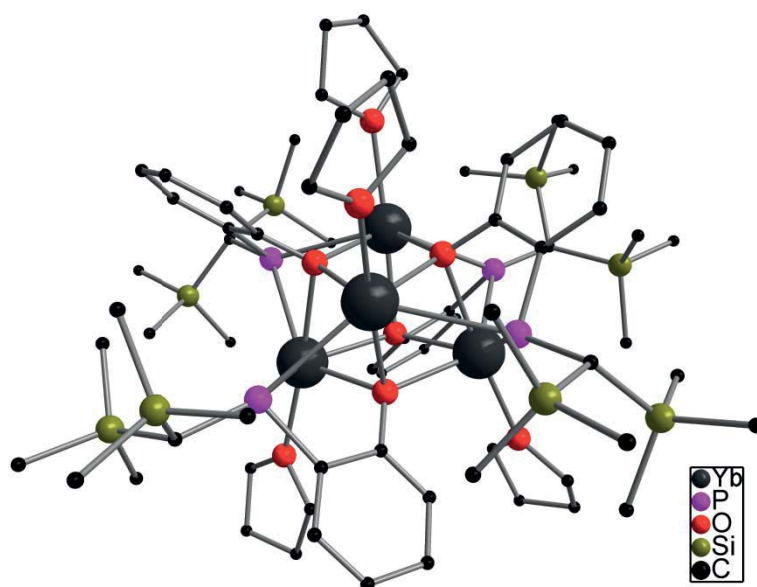


Abbildung 1.3. Struktur von $[Yb\{P\{(Me_3Si)_2CH\}(C_6H_4-2-OMe)\}(thf)_4]$.^[18]

Durch Protonierung von $[Ln(CH_2SiMe_3)_3(thf)_2]$ mit $[Me_2Si(C_5Me_4)RPH]$ ($R = Ph, Cy$) in Hexan konnte eine Vielzahl an zweikernigen Komplexen dargestellt werden. Die Verbindungen $[(Me_2Si(C_5Me_4)PR)_2Ln(CH_2SiMe_3)(thf)_n]_2$ ($Ln = Y, R = Ph, Cy, n = 1$; $Ln = Yb, Lu, R = Ph, Cy, n = 0$) zeigen alle eine ähnliche Struktur, in welcher die zwei Metallzentren asymmetrisch über zwei Phosphide verbrückt sind.^[19] Diese Komplexe können als Katalysatoren in der Hydrosilylierung von Olefinen und der Polymerisation von Ethen eingesetzt werden. Die cyclohexylsubstituierten Yttrium- und Lutetium-Komplexe zeigen zusätzlich eine sehr hohe Regio- und Stereoselektivität in der katalysierten Polymerisation von Isopren.^[20]

1.3.2 Lanthanoid-Phosphinide

Im Gegensatz zur Chemie der Lanthanoid-Phosphide ist die Chemie der Lanthanoid-Phosphinide noch wenig untersucht. Phosphinide stellen die Phosphoranaloga der Carbene dar und liegen in den wenigen bislang bekannten Lanthanoid-

Phosphiniden-Komplexen stets verbrückend vor. Erst 2008 wurde durch Kiplinger *et al.* der erste Lanthanoid-Phosphiniden-Komplex $[(\text{PNP}i\text{-Pr})\text{Lu}(m\text{-PMes})]_2$ ($\text{PNP}i\text{-Pr} = \{2-(i\text{-Pr}_2\text{P})-4\text{-Me-C}_6\text{H}_3\}_2\text{N}$) dargestellt.^[21] 2011 gelang Chen *et al.* die Darstellung eines pentanuklearen Yttrium-Komplexes mit einer P^{3-} -Einheit (Abbildung 1.4).^[22] Die fünf Y-Atome besetzen die Ecken einer quadratischen Pyramide. Die Seitenflächen sind jeweils von $\mu_3\text{-}(\text{PR})^{2-}$ Liganden und die Grundfläche der Pyramide von der $\mu_6\text{-P}^{3-}$ -Einheit überkappt. An die basalen Y-Atome koordinieren zusätzlich noch je ein $\mu\text{-I}$ -Atom und ein THF-Molekül. Das apikale Yttriumatom ist durch ein terminales Iodatom koordiniert. Neben den vier verbrückenden I-Atomen kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen dem Kaliumatom und der $\mu_6\text{-P}^{3-}$ -Einheit.

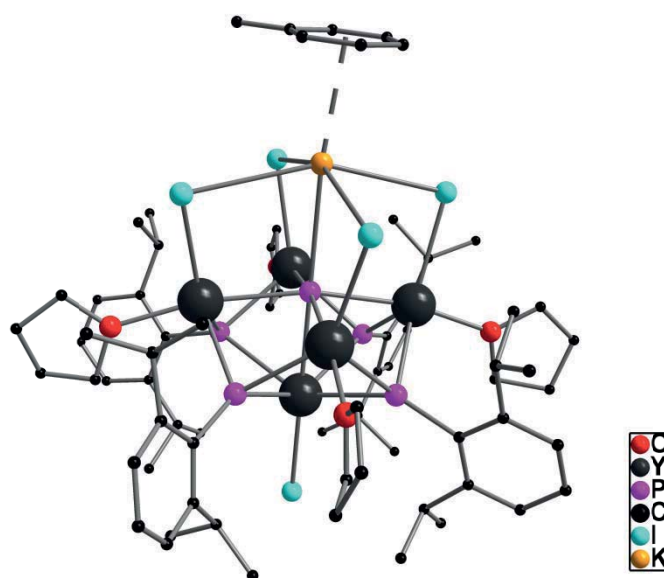


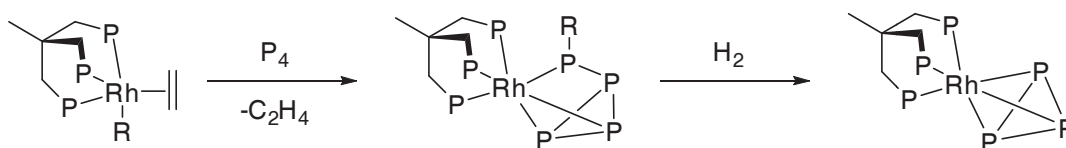
Abbildung 1.4. Struktur von $[\text{Y}_5\{\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{C}_6\text{H}_3\text{-}(2,6\text{-}i\text{-Pr})\}_4\text{I}_5\text{PK}(\text{C}_8\text{H}_7)(\text{thf})_4]$.^[22]

1.3.3 Lanthanoid-Komplexe über Aktivierung von Phosphorverbindungen

Die Bildung neuer Phosphor-Phosphor-Bindungen durch die Verwendung von Metallverbindungen ist durch die Wahl geeigneter Ausgangsverbindungen ebenfalls möglich. So gelang Roesky *et al.* die reduktive Dimerisierung des Phosphaalkins $t\text{-BuC}\equiv\text{P}$ durch Umsetzung mit $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{thf})_2]$ unter Bildung eines 2,3-Diphosphabutadiens. Daneben publizierten Nixon *et al.* den niedervalenten Scandiumkomplex $[\{(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2t\text{-Bu}_2)\text{Sc}\}_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-P}_3\text{C}_3t\text{-Bu}_3)]$, welcher über eine Kokondensation von Scandiumdampf mit $t\text{-BuC}\equiv\text{P}$ erhalten wurde.^[23]



Neben der Darstellung von Metallphosphorverbindungen aus phosphorhaltigen Molekülen, besteht in der Phosphorchemie ein großes Interesse an der direkten Aktivierung und Funktionalisierung von weißem Phosphor (P_4) durch Metallkomplexe. Peruzzini *et al.* berichteten 1999 über die erste P-C-Bindung, welche durch die Funktionalisierung von P_4 mit Hilfe eines Übergangsmetallkomplexes erfolgte.^[24] Durch die Reaktion von P_4 mit dem Komplex $[(\text{triphos})\text{Rh}(\eta^{2:1}\text{-C}_2\text{H}_4)]$ konnten die Rhodiumkomplexe $[(\text{triphos})\text{Rh}(\eta^{2:1}\text{-P}_4\text{R})]$ ($R = \text{Me, Et, Ph}$; triphos = 1,1,1-(diphenylphosphinomethyl)₃ethan) erhalten werden. Durch weitere Umsetzung mit Wasserstoff kann der Komplex $[(\text{triphos})\text{Rh}(\text{P}_3)]$ erhalten werden (Schema 1.1).^[25]



Schema 1.1. Darstellung eines RhP_3 -Komplexes.^[25]

Erst 2009 gelang es in unserem Arbeitskreis durch Einleiten von gasförmigem P_4 in eine donorfremie Samarocenlösung $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})]$ den Komplex $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_4\text{P}_8]$ zu erhalten (Abbildung 1.5).^[26] Der Komplex besteht aus einer zentralen P_8^{4-} -Einheit, welche das größere Analogon zu dem gut untersuchten Zintl-Anion P_7^{3-} darstellt. Jede $(\text{Cp}^*_2\text{Sm})^+$ -Einheit ist hierbei an zwei verbrückend koordinierende Phosphoratome gebunden.

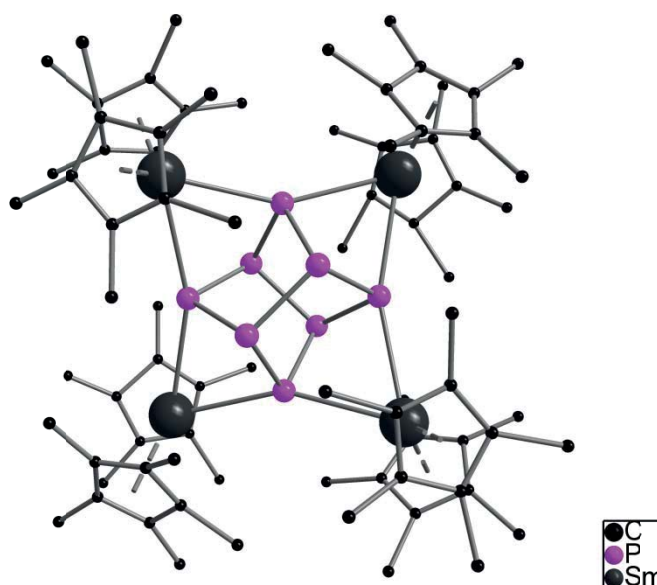


Abbildung 1.5. Struktur von $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_4\text{P}_8]$.^[26]



Das Phosphorgerüst besitzt eine realgarähnliche Struktur und wird von vier $(\text{Cp}^*_2\text{Sm})^+$ -Einheiten umgeben. Während der Reaktion werden die Samariumatome oxidiert und es findet ein Elektronentransfer zwischen dem Metall und dem Phosphorgerüst statt. Durch Einsatz eines Zwei-Elektronen-Reduktionsmittels gelang es Diaconescu *et al.* ebenfalls ein P_8^{4-} -Gerüst aufzubauen. Dazu wurde weißer Phosphor mit dem Scandium-Naphthalin-Komplex $[(\text{NN}^{\text{fc}})\text{Sc}]_2(\mu\text{-C}_{10}\text{H}_8)$ ($\text{NN}^{\text{fc}} = 1,1'\text{-fc}(\text{NSit-BuMe}_2)_2$, fc = Ferrocenylen) in Toluol umgesetzt.^[27] Daneben konnte u.a. noch ein ScP_7 -Komplex isoliert werden, was für die direkte Aktivierung von P_4 nicht ungewöhnlich ist. Der Komplex $[(\text{NN}^{\text{fc}})\text{Sc}]_3\text{P}_7$ stellt das erste Beispiel dar, bei dem ein Lanthanoidkomplex mit dem Zintl-Anion P_7^{3-} direkt durch die Aktivierung von weißem Phosphor erhalten werden konnte (Abbildung 1.6).

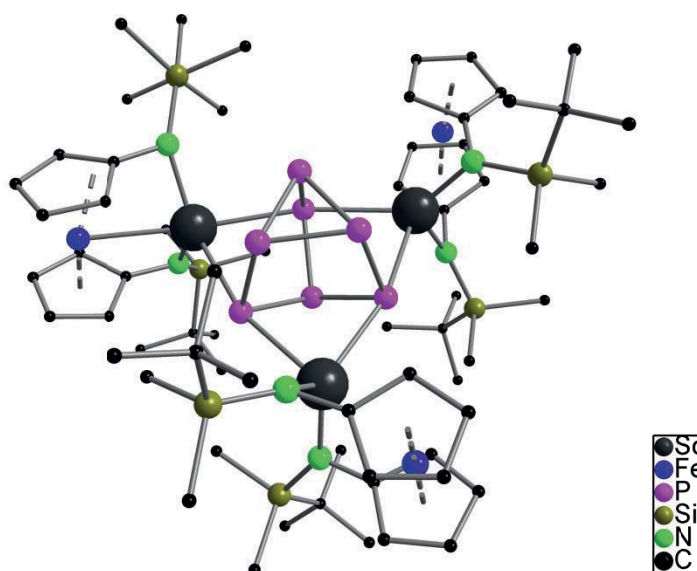


Abbildung 1.6. Struktur des ScP_7 -Komplex $[(\text{NN}^{\text{fc}})\text{Sc}]_3\text{P}_7$.^[27]

1.3.4 Lanthanoid-Komplexe über Übergangsmetall-Polyphosphide

Neben der direkten Aktivierung von elementarem Phosphor zum Aufbau von Lanthanoid-Polyphosphid-Komplexen können solche Verbindungen auch durch die Umsetzung von geeigneten Lanthanoidverbindungen mit Übergangsmetall-Polyphosphiden dargestellt werden. In unserem Arbeitskreis wurde hierfür bereits mit dem bekannten Pentaphosphaferrocen ($[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]$) gearbeitet. So führt die Reaktion von $[(\text{DIP}_2\text{pyr})\text{Sm}](\text{thf})_3$ ($\text{DIP}_2\text{pyr} = 2,5\text{-}\{N\text{-}(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{-iminomethyl}\}_2\text{pyrrolyl}$) mit $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]$ und Kalium-Naphthalid zu dem ersten 3d/4f-

cyclo-P₅-Sandwichkomplex (Abbildung 1.7). In der Festkörperstruktur bildet die cyclo-P₅-Einheit die mittlere Ebene einer Tripeldeckerverbindung.

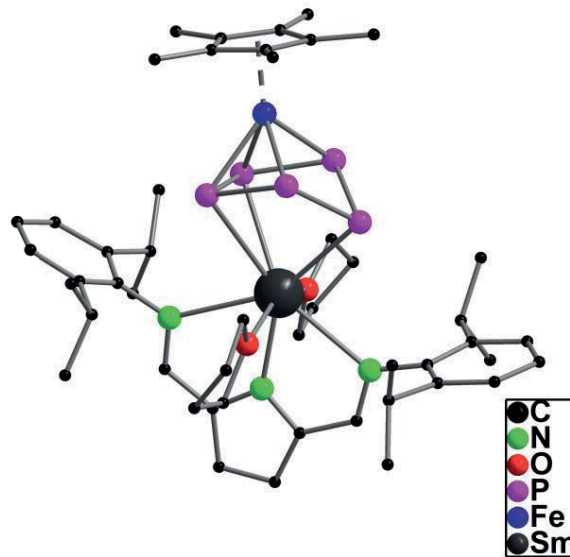


Abbildung 1.7. Struktur der Tripeldeckerverbindung [Cp*FeP₅Sm(DIP₂pyr)(thf)₂].^[28]

Aufgrund der Reduktion des Phosphorgerüsts, ist die cyclo-P₅-Einheit nicht mehr planar, sondern nimmt eine gewinkelte Struktur an und koordiniert in einem η^4 -Modus an die Eisenatome und in einem η^3 -Modus an das Samariumatom.^[28] Im Gegensatz zu der Zwei-Elektronen Reduktion führt die Ein-Elektronen Reduktion von [Cp*FeP₅] mit [Cp*₂Sm(thf)₂] zu einer reduktiven Dimerisierung (Abbildung 1.8).^[29] Aufgrund der Reduktion winkelt sich ein P-Atom ab und bildet mit einer zweiten abgewinkelten P₅-Einheit eine neue 2-Zentren-2-Elektronen P-P-Einfach-Bindung. Die so gebildete P₁₀⁴⁻-Einheit koordiniert im η^4 -Modus an zwei Fe-Atome und im η^2 -Modus an zwei Sm-Atome.