



1 Einleitung

1.1 Lanthanoide

Die im Periodensystem auf das Lanthan folgenden 14 Elemente werden in die Gruppe der Lanthanoide zusammengefasst. Sie beinhaltet die Elemente von Cer bis Lutetium, wobei auch häufig Lanthan mit in die Gruppe einbezogen wird.^[1] Werden nun noch die restlichen Elemente der dritten Gruppe, Scandium und Yttrium, mitberücksichtigt, spricht man von den Seltenerdelementen.^[1] Die Häufigkeit der Seltenerdmetalle ist, wie der Name zunächst vermuten lassen würde, allerdings keinesfalls selten. Der Massenanteil der Lanthanoide in der Erdkruste insgesamt beträgt 0.01%. Das häufigste Lanthanoid ist Cer, welches mit 66 ppm häufiger in der Erdkruste vorkommt als Blei, Quecksilber oder Cadmium.^{[2]-[3]} Lutetium, eines der seltensten Lanthanoide, kommt mit 0.8 ppm immer noch häufiger in der Erdkruste vor als Silber oder die Platinmetalle.^[2] Die relative Häufigkeit der Seltenerdmetalle lässt sich allgemein mit der Harkins'schen Regel erklären, die besagt, dass die Elemente mit gerader Ordnungszahl häufiger vorkommen als solche mit ungerader. Darüber hinaus sind die leichteren Seltenerdmetalle häufiger zu finden als die schweren.^[4] Als relevante Lanthanoidquellen sind Bastnäsit (LnFCO_3), Monazit ($(\text{Ln,Th})\text{PO}_4$), welches hauptsächlich die leichteren Lanthanoide beinhaltet, und Xenotim ($(\text{Y,Ln})\text{PO}_4$), in welchem vorwiegend die späteren Lanthanoide zu finden sind, zu nennen.^[2]

Das Zusammenfassen der Seltenerdelemente in eine Gruppe lässt sich mit ihren ähnlichen chemischen Eigenschaften begründen. Dies hat wiederum zur Folge, dass sie in der Natur hauptsächlich gemeinsam vorkommen und so die Abtrennung der Seltenerdelemente voneinander sehr schwierig und aufwendig ist.^[4] So wundert es außerdem nicht, dass Gadolin, der 1794 erstmals „Ytterbit“ aus einem in Schweden entdeckten Mineral isolierte, zuerst dachte, dass es sich dabei um das Oxid nur eines neuen Elements handelt. Erst einige Jahre später stellte sich heraus, dass es vielmehr aus den Oxiden der Elemente Yttrium, Terbium, Erbium, Ytterbium, Scandium, Holmium, Thulium, Gadolinium, Dysprosium und Lutetium besteht.^[5]

Die Anwendung der Seltenerdmetalle ist vielfältig, als Leuchtstoff sind zum Beispiel Europium- oder Terbiumverbindungen in Flachbildschirmen zu finden, Neodym ist



Bestandteil von Lasern (Nd:YAG (YAG = $Y_3Al_5O_{12}$). Einer der stärksten Permanentmagneten ($Nd_2Fe_{14}B$) beinhaltet ebenfalls Neodym.^[5]

In der Reihe der Lanthanoide werden sukzessive die 4f-Orbitale mit Elektronen aufgefüllt. Die 4f-Orbitale stellen aufgrund ihrer energetischen Lage die drittäußerste Schale dar. Daher haben die f-Elektronen nur wenig Einfluss auf die Eigenschaften der Lanthanoide und demzufolge sind sich die Lanthanoide untereinander chemisch sehr ähnlich. Die häufigste Oxidationsstufe der Lanthanoide ist +3. Dies lässt sich mit der sehr hohen vierten Ionisierungsenergie erklären, die häufig größer ist als die Summe der drei ersten Ionisierungsenergien.^[5] Betrachtet man die Ionenradien der Lanthanoide in der Oxidationsstufe +3 ist neben deren Ähnlichkeit untereinander, auch ein Abfall der Radien in der Reihe von Cer zu Lutetium zu erkennen (Tabelle 1.1).

Ln	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
r[Å]	1.15	1.13	1.12	1.10	1.09	1.08	1.06	1.05	1.04	1.03	1.02	1.01	1.00

Tabelle 1.1: Ionenradien (r) der Ln^{3+} -Ionen mit Koordinationszahl 6.^[4]

Die Abnahme der Radien mit steigender Atommasse wird als Lanthanoidenkontraktion bezeichnet. Deren Ursache ist die Geometrie der f-Orbitale und die daraus folgende geringe Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in Kernnähe. Die somit schlechte Abschirmung der Kernladung durch die 4f-Elektronen hat eine stärkere Anziehung der Elektronen zur Folge und führt so zur Kontraktion der Orbitale.^[2]

Des Weiteren haben die 4f-Orbitale verglichen mit den 5d- und 6s-Orbitalen eine geringere radiale Ausdehnung (Abbildung 1.1). Sogar die 5s- und 5p-Orbitale, die keine Valenzorbitale der Lanthanoide darstellen, erstrecken sich fast so weit wie die 5d-Orbitale über die 4f-Orbitale hinaus. Somit können die 4f-Elektronen aufgrund ihrer räumlichen Lage nur in sehr geringem Ausmaß an Bindungen zu Liganden beteiligt werden. Die Abschirmung der 4f-Orbitale nach Außen führt dazu, dass sie kaum vom Ligandenfeld beeinflusst werden.^[2, 6] Außerdem sind die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Lanthanoide deswegen kaum von deren Umgebung beeinflusst.^[2]

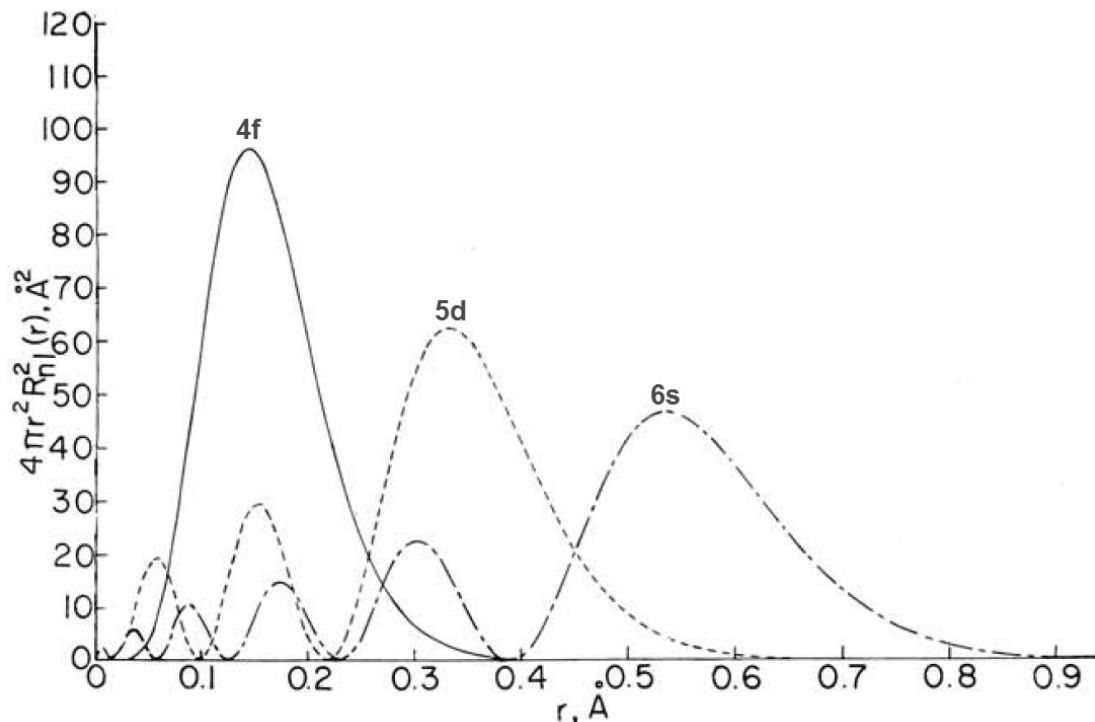


Abbildung 1.1: Der radiale Anteil der wasserstoffähnlichen 4f-, 5d- und 6s-Orbitale des Cers, aufgetragen als die Wahrscheinlichkeit $4\pi r^2 R_{n,l}^2$, ein Elektron im Abstand r vom Kern zu finden (Übernommen von: H. G. Friedman, G. R. Choppin, D. G. Feuerbacher, *J. Chem. Educ.* **1964**, *41*, 354).^[6]

Neben der Oxidationsstufe +3, die von allen Lanthanoiden in wässrigen Lösungen bevorzugt wird, ist auch die Oxidationsstufe +4, hauptsächlich für Cer, und +2, vor allem für Europium, Samarium und Ytterbium relativ leicht zu erreichen. Die Stabilität von Eu^{2+} und Yb^{2+} lässt sich anhand der Elektronenkonfiguration erklären, so entspricht sie im Falle vom Eu^{2+} einer halbbesetzten f-Schale ($[\text{Xe}]4f^7$) und bei Yb^{2+} einer vollbesetzten f-Schale ($[\text{Xe}]4f^{14}$).^[4] Lange war die Chemie der zwei- und vierwertigen Lanthanoide nur von den oben genannten Elementen geprägt. Die Darstellung stabiler Verbindungen mit Lanthanoiden in diesen ungewöhnlichen Oxidationsstufen in Lösung stellte lange eine Herausforderung dar. Inzwischen ist die Oxidationsstufe +4 auch für Neodym, Dysprosium, Praseodym und Terbium in Lösung zugänglich. 1997 gelang Evans *et al.* erstmals die Darstellung eines diskreten Tm^{2+} -Komplexes, der mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte.^[7-8] 2013 vervollständigten sie die Reihe der molekularen, zweiwertigen Lanthanoid-Komplexe durch Pr^{2+} , Gd^{2+} , Tb^{2+} und Lu^{2+} , sodass mittlerweile von allen zweiwertigen Lanthanoiden, mit Ausnahme von Promethium, Verbindungen zugänglich sind.^[8-9]



Aufgrund der harten Lewis-Acidität der Lanthanoide ist ihre Affinität zu harten Lewis-Basen wie zum Beispiel Fluorid, Sauerstoff oder auch Wasser sehr groß. Als Folge dessen sind Organolanthanoidverbindungen sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich, was zu einer erschwerten Darstellung und Handhabung solcher Verbindungen führt. Die Organometallchemie der Lanthanoide unterscheidet sich sehr stark von der der Übergangsmetalle.^[2] Aufgrund der schlechten Überlappung der f-Orbitale mit den Ligandorbitalen sind sie für eine $L_n \rightarrow L$ -Rückbindung ungeeignet. Typische π -Akzeptorliganden wie CO sind für die Organolanthanoidchemie somit nicht geeignet. Vielmehr beherrschen der anionische Cyclopentadienylligand (Cp , $C_5H_5^-$) und seine Derivate die Organometallchemie der Lanthanoide. Vor allem der Cp^* -Ligand ($C_5Me_5^-$) kann aufgrund seiner Größe und Ladung die großen, positiv geladenen Lanthanoidionen gut abschirmen.^[10] Ein Interessensschwerpunkt der Organolanthanoidchemie liegt in der Entwicklung neuer Verbindungen für den Einsatz in der homogenen Katalyse. Hier sind vor allem Hydroaminierungen^[11-14], Hydrosilylierungen^[15-16] und Polymerisationen^[17-18] von Bedeutung. Ein effektives Katalysatorsystem sollte ein Zentralatom beinhalten, das von Zuschauerliganden umgeben ist, die das Reaktionszentrum formen. Außerdem sollte es eine geeignete Abgangsgruppe besitzen, die eine freie Koordinationsstelle schaffen kann. Als Zuschauerliganden eignen sich neben den allgegenwärtigen Cp-Liganden zum Beispiel Amidinate,^[19-20] Aminotroponimate^[21-22] oder Bis(phosphanimino)-methanide.^[16, 23-24]

1.1.1 Magnetische Eigenschaften der Lanthanoide

Alle dreiwertigen Lanthanoidionen, mit Ausnahme von Lanthan und Lutetium, sind aufgrund ihrer ungepaarten 4f-Elektronen paramagnetisch.^[2]

Das magnetische Moment wird von der kreisförmigen Bewegung der Elektronen induziert, wobei für jedes Elektron ein Spin- und ein Bahnmoment resultiert. Die einzelnen Momente koppeln jeweils zu einem Gesamtspinmoment S und einem Gesamtbahnmoment L und diese wiederum zu einem Gesamtmoment J . Dieses kann für 3d- und 4f-Metalle in guter Näherung mit der Russel-Saunders-Kopplung beschrieben werden.^[25] Die magnetischen Eigenschaften der Lanthanoidionen sind hauptsächlich vom Grundzustand beeinflusst, da die angeregten Zustände, hervorgerufen durch die große Spin-Bahn-Kopplung, energetisch zu hoch liegen und



so thermisch nicht erreichbar sind. Aufgrund der Abschirmung der 4f-Elektronen durch die 5s- und 5p-Orbitale ist weiterhin der Grundzustand der Lanthanoidionen kaum von den umgebenden Liganden beeinflusst. Das effektive magnetische Moment lässt sich somit wie folgt (Gleichung 1) beschreiben.

$$\mu_{eff} = g_J \sqrt{J(J+1)} \quad \text{mit: } g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1)$$

Die magnetischen Momente, die sich mit Gleichung 1 für die Ln³⁺-Ionen berechnen lassen und die experimentell bestimmten Werte sind in Tabelle 1.2 aufgeführt. Es ist auffällig, dass für Eu³⁺ und Sm³⁺ die experimentell bestimmten Werte nicht mit den berechneten übereinstimmen. Der Abstand zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand ist bei Eu³⁺ und Sm³⁺ geringer als bei den restlichen Lanthanoiden. So ist auch der angeregte Zustand thermisch erreichbar und dies wird in einem höheren als dem erwarteten magnetischen Moment deutlich. Für Eu³⁺ ist so nicht nur der diamagnetische Grundterm ⁷F₀ sondern auch die paramagnetischen Terme ⁷F₁ und ⁷F₂ bei Raumtemperatur erreichbar und es ergibt sich experimentell ein magnetisches Moment von $\mu_{eff} = 3.3 - 3.5 \mu_B$ ^[5]

Ln ³⁺	μ_{eff} (berechnet)	μ_{eff} (exp. bestimmt)
Ce ³⁺	2.54	2.3 - 2.5
Pr ³⁺	3.58	3.4 - 3.6
Nd ³⁺	3.62	3.5 - 3.6
Pm ³⁺	3.68	-
Sm ³⁺	0.85	1.4 - 1.7
Eu ³⁺	0	3.3 - 3.5
Gd ³⁺	7.94	7.9 - 8.0
Tb ³⁺	9.72	9.5 - 9.8
Dy ³⁺	10.65	10.4 - 10.6
Ho ³⁺	10.60	10.4 - 10.7
Er ³⁺	9.58	9.4 - 9.6
Tm ³⁺	7.56	7.1 - 7.5
Yb ³⁺	4.54	4.3 - 4.9
Lu ³⁺	0	0

Tabelle 1.2: Experimentell bestimmte und berechnete Werte für das magnetische Moment der Ln³⁺-Ionen.^[5]



1.1.2 Einzelmolekülmagnete

Im Fokus der aktuellen Forschung stehen Einzelmolekülmagnete, sogenannte SMMs (**S**ingle-**M**olecule-**M**agnets), in denen großes Potential für magnetische Anwendungen, zum Beispiel als Speichermedium, gesehen wird.^[26]

Eine grundlegende Eigenschaft von SMMs ist ihre magnetische Anisotropie. Diese hat zur Folge, dass das magnetische Moment eines einzelnen Moleküls eine bevorzugte Orientierung aufweist, die unabhängig von einem externen Magnetfeld ist. Ist diese bevorzugte Orientierung aufgehoben, findet also eine Reorientierung der Spins statt, gehen die SMM-Eigenschaften verloren. Für diese Reorientierung muss eine thermische Energiebarriere (U_{eff}), die auch Anisotropiebarriere genannt werden kann, überwunden werden. Die Energiebarriere kann als eine Möglichkeit gesehen werden, die Güte eines SMMs zu beurteilen: Umso höher U_{eff} ist, desto herausragender sind die SMM-Eigenschaften bei höheren Temperaturen.^[27]

Erstmalig entdeckt wurde das Einzelmolekülmagnetverhalten in dem Mangan (III) / Mangan (IV)-Komplex $[(\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4)]$. In den darauffolgenden Jahren wurde dieser Forschungsbereich hauptsächlich von Komplexen mit 3d-Metallionen, die einen high-spin Zustand aufweisen, geprägt.^[27] Mit der Entdeckung im Jahr 2003, dass Lanthanoid-Phthalocyanin(Pc)-Sandwich-Komplexe $[\text{LnPc}_2]^n$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}; n = -1, 0, +1$) unerwartetes Relaxationsverhalten aufweisen, rückten Lanthanoide für den Einsatz in SMMs ins Zentrum des Interesses. Vor allem der Terbium-Komplex ($[\text{TbPc}_2]^n$) zeigt erstaunliches magnetisches Verhalten mit einer Energiebarriere von $U_{\text{eff}} = 230 \text{ cm}^{-1}$.^[28-29]

Wichtige Voraussetzungen für das Auftreten von SMM-Verhalten sind ein bistabiler magnetischer Grundzustand und eine große magnetische Anisotropie.^[28] In der Reihe der Lanthanoiden sind aufgrund dessen vor allem Terbium, Dysprosium, Holmium und Erbium für die Entwicklung neuer SMMs von Interesse, wobei der bisher größte Anteil an Lanthanoid-SMMs Dysprosium als Metallion enthalten. Dies liegt daran, dass aufgrund der ungeraden Anzahl an Elektronen der Grundzustand des Dysprosiumatoms immer bistabil ist, unabhängig von der Symmetrie des Ligandenfeldes. Bei Terbium liegt keine ungerade Anzahl an Elektronen vor, wodurch der Grundzustand nur dann bistabil ist, wenn durch die Liganden eine axiale Symmetrie aufgebaut wird. Allerdings besitzt Terbium eine größere magnetische

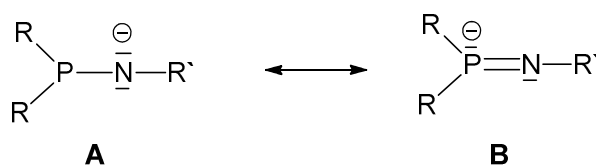


Anisotropie und eine größere Aufspaltung der magnetischen Grundzustände und kann dadurch höhere Energiebarrieren erreichen.^[26]

Die Anzahl an Dysprosiumverbindungen im Bereich der Einzelmolekülmagnete ist besonders hoch. Als Beispiele sind die Komplexe $[\text{Dy}_3(\mu_3\text{-OH})_2\text{L}_3\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Dy}_3(\mu_3\text{-OH})_2\text{L}_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_5$ und $[\text{Dy}_3(\mu_3\text{-OH})_2\text{L}_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$ (HL = *o*-Vanillin) zu nennen, in denen die $\{\text{Dy}_3\}$ -Einheit als Dreieck angeordnet ist.^[30] Ein Beispiel für einen zweikernigen Dysprosium-Komplex ist $[\text{Cp}'_2\text{Dy}(\text{m-SSiPh}_3)]_2$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$).^[31] Verbindungen, die eine langsame Spin-Relaxation aufweisen und nur ein Metallatom beinhalten, werden als SIMs (**S**ingle-**I**on-**M**agnets) bezeichnet. Hier werden vor allem Komplexe mit dem Cyclopentadienyl-Liganden (Cp^-) und mit dem Cyclooctatetraen-Dianion (COT^{2-}) erforscht. Die ersten monometallischen Lanthanoid-COT-Komplexe sind $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ln}(\eta^8\text{-COT})]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$),^[32-33] wobei der Erbium-Komplex sogar zwei thermisch aktivierte Relaxationsprozesse mit sehr hohen Energiebarrieren von $U_{\text{eff}} = 137 \text{ cm}^{-1}$ und 224 cm^{-1} zeigt.^[27] Im Laufe der letzten Jahre wurden aber auch Komplexe mit anderen Ligandensystemen untersucht. Roesky *et al.* stellten einen fünfkernigen Dysprosium-Hydroxocluster mit Dibenzoylmethanid-Liganden vor, der ebenfalls SMM-Verhalten aufzeigt.^[34]

1.2 P-N-Liganden und deren Komplexe

Phosphanamide, Phosphanimide und die cyclischen Analoga sind aufgrund ihrer relativ kurzen P-N-Bindung sowohl bei theoretischen als auch bei Synthesechemikern von großem Interesse.^[35] Phosphanamide können durch Deprotonierung des Neutralliganden R_2PNHR mit zum Beispiel Lithiumorganylen synthetisiert werden, wobei das so erhaltene Anion in den in Schema 1.1 gezeigten Grenzformeln beschrieben werden kann.^[36]

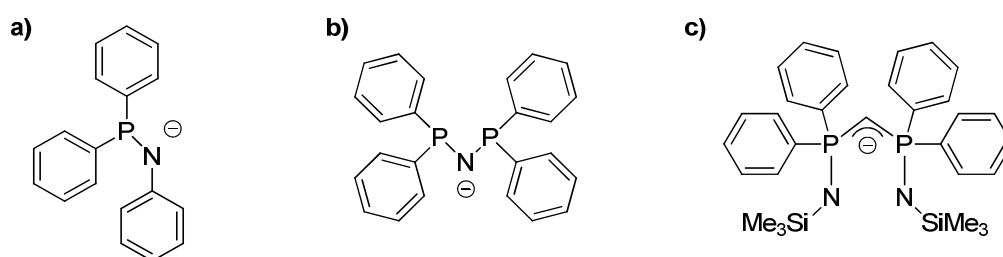


Schema 1.1: Schematischer Aufbau des Phosphanamid-Liganden; **A:** Phosphanamid, **B:** Iminophosphid.



Die P-N-Bindungslänge beträgt im $[\text{Li}(\text{PPh}_2\text{NPh})(\text{OEt}_2)_2]_2$ 1.672(2) Å und suggeriert so einen partiellen Mehrfachbindungscharakter.^[37] Theoretische Studien haben gezeigt, dass trotz der kurzen P-N-Bindung die negative Ladung hauptsächlich am Stickstoffatom lokalisiert ist und das Anion somit besser als Phosphanamid (**A**) beschrieben werden kann.^[35, 38]

Besonders interessant ist der Phosphanamid-Ligand (Schema 1.2 a) zudem, da sich darin zwei unterschiedliche Donoratome in räumlicher Nähe zueinander befinden. Mit dem harten, Lewis-basischen Stickstoffatom und dem weichen, Lewis-basischen Phosphoratom vereint der Ligand zwei unterschiedliche Koordinationsstellen in einem Ligandensystem. So kann nach dem HSAB-Prinzip sowohl ein hartes als auch ein weiches Lewis-saures Metall an den Ligand koordiniert werden, was eine gute Voraussetzung für den Einsatz in heterobimetallischen Komplexen darstellt. Ebenfalls interessant sind Bis(phosphan)amide (Schema 1.2 b), die schon in zahlreichen Komplexen als Liganden eingesetzt wurden.^[38] Ein weiterer Vertreter der P-N-Liganden ist der Bis(phosphanimino)methanid-Ligand (Schema 1.2 c). Die Delokalisierung der negativen Ladung der in Schema 1.2 gezeigten P-N-Liganden steigt von links nach rechts an. Ebenso ist ein Anstieg im sterischen Anspruch der Liganden zu erkennen. Diese Eigenschaften lassen sich in der Darstellung neuer Lanthanoid-Komplexe nutzen.^[38]



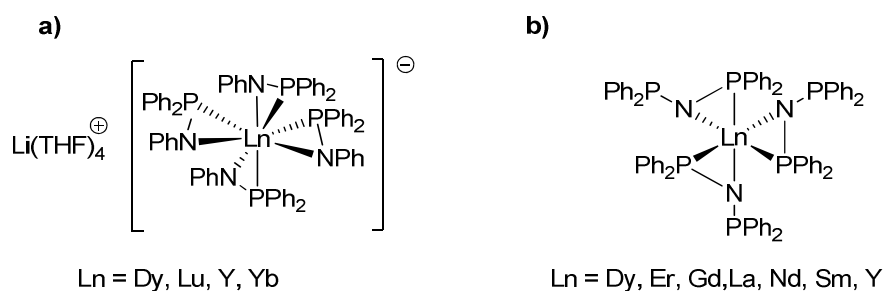
Schema 1.2: a) Phosphanamid, b) Bis(phosphan)amid, c) Bis(phosphanimino)methanid.

Es ist bereits eine Vielzahl an Komplexen mit Phosphanamid-Liganden bekannt, wobei die Koordination an das Zentralmetall sowohl terminal, chelatisierend wie auch verbrückend erfolgen kann.^[38-40] Es sind neben monometallischen^[36, 38, 41] und bimetallichen^[40, 42] auch heterobimetallische^[43-44] Komplexe bekannt.

Phosphanamid-Komplexe mit Seltenerdmetallen konnten erstmals 1999 von Roesky *et al.* dargestellt werden. Die Umsetzung von LiPPh_2NPh mit LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Y, Yb, Lu, Dy}$) führt zu einem "at-Komplex" ($[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Ln}(\text{PPh}_2\text{NPh})_4]$) (Schema 1.3 a), in dem



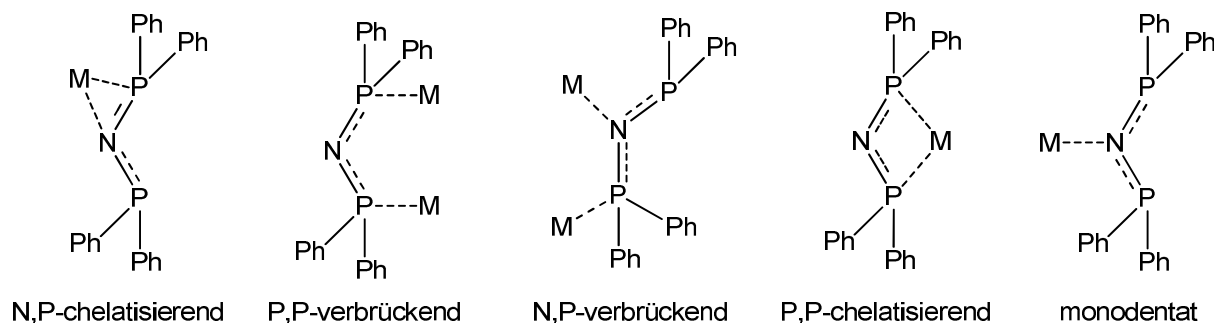
vier Liganden im η^2 -Modus an das Zentralatom gebunden sind und so vier dreigliedrige Ringe (Azaphosphametallazyclopropane) ausbilden.^[36, 45]



Schema 1.3: a) $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Ln}(\text{Ph}_2\text{PNPh})_4]$ ^[36, 45]; b) $[\text{Ln}(\text{N}(\text{PPh}_2)_2)_3]$ ^[46-47]

Die Salzmetathese von $[\text{K}(\text{THF})_n][\text{N}(\text{PPh}_2)_2]$ ($n = 1.25, 1.5$) mit LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Y, La, Nd, Er, Sm, Gd, Dy}$) führt ebenfalls zur Bildung von homoleptischen Komplexen ($[\text{Ln}(\text{N}(\text{PPh}_2)_2)_3]$) (Schema 1.3 b), in denen dreigliedrige Ringe ausgebildet werden.^[46-47] Allerdings sind in diesen neutralen Komplexen nur drei Liganden an das Zentralmetall gebunden, was dem größeren sterischen Anspruch des Liganden zuzuschreiben ist. In beiden Komplexen (Schema 1.3) ist die Koordination des Phosphoratoms, das in Oxidationsstufe +3 vorliegt, zum Metall nur sehr schwach und die meisten erhaltenen Komplexe zeigen ein dynamisches Verhalten in Lösung.^[38] Die Tris(diphosphanamid)-Komplexe mit Yttrium, Lanthan, Neodym und Erbium wurden darüber hinaus auf ihre katalytischen Eigenschaften getestet und zeigen eine hohe Aktivität in der Polymerisation von ϵ -Caprolacton.^[47]

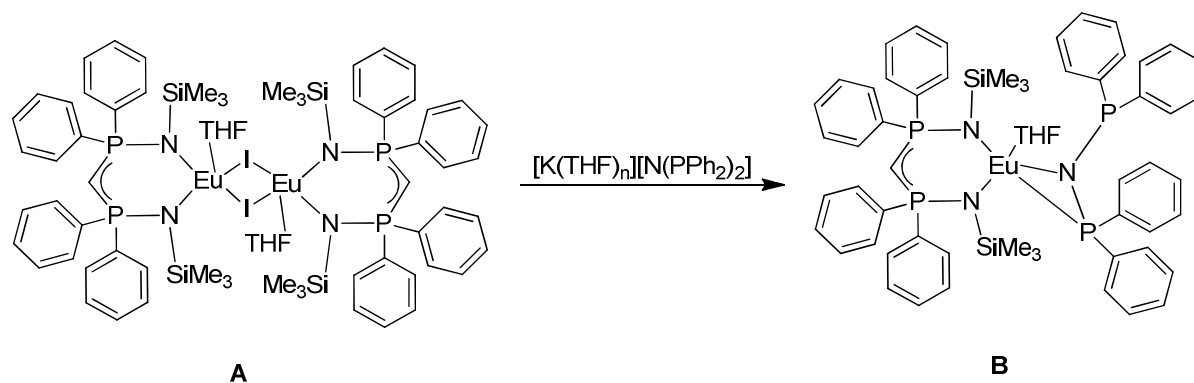
Die Koordination des Bis(phosphan)amid-Liganden ist vielfältig (Schema 1.4).^[48] Dabei ist eine Vielzahl an Übergangsmetallen im Einsatz für monometallische oder bimetallische Komplexe denkbar.^[47-52]



Schema 1.4: Koordinationsmodi des Bis(phosphanamid)-Liganden.^[48]

Auch die Bildung von heterobimetallischen Komplexen mit Bis(phosphanamid)-Liganden ist möglich. Hier sind zum Beispiel Mo/Rh-Komplexe^[53] sowie Verbindungen mit Palladium oder Platin in Kombination mit Silber^[54] bekannt. Bachert *et al.* konnten ausgehend von mono- oder bimetallicen Palladium- bzw. Platin-Verbindungen, mit Bis(diphenylphosphan)amid-Liganden, verschiedene Heterometall-Cluster mit Palladium bzw. Platin und Cobalt erhalten.^[55]

Im Bis(phosphanimino)methanid-Liganden liegt das Phosphoratom in Oxidationsstufe +5 vor, wodurch keine Koordination durch dieses mehr möglich ist. Stattdessen ist eine schwache Koordination der Methanideinheit an das Metallzentrum zu beobachten. In der Komplexbildung kann nicht nur die monoanionische Spezies $((\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2)^-)$ sondern auch die dianionische Spezies $((\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2)^{2-})$ eingesetzt werden. Mit Seltenerdmetallen sind sowohl monometallische als auch bimetalliche Komplexe bekannt.^[38, 56-60] Bei den bimetallicen Komplexen erfolgt die Verbrückung allerdings nicht über den P-N-Liganden, sondern über weitere Liganden wie zum Beispiel Halogenatome.^[61] Auch in der Umsetzung mit zweiwertigen Lanthanoiden konnten erfolgreich Komplexe mit dem Bis(phosphanimino)methanid-Liganden gebildet werden (Schema 1.5, **A**).^[41, 60] Diese konnten unter anderem mit dem Bis(diphenylphosphan)amid-Liganden zu heteroleptischen Verbindungen umgesetzt werden (Schema 1.5, **B**).^[62]



Schema 1.5: Beispiel für zweiwertige Lanthanoid-Komplexe mit Bis(phosphanimino)methanid (**A**)- und Bis(phosphan)amid-Liganden (**B**).^[62]

1.3 Heterobimetallische Komplexe mit frühen und späten Übergangsmetallen

Sowohl homo- als auch heterobimetallische Komplexe sind in der aktuellen Forschung aufgrund ihres großen Potentials in der Katalyse von außerordentlichem Interesse. Die größere Anzahl an reaktiven Metallzentren verspricht eine erhöhte katalytische Reaktivität im Vergleich zu monometallischen Komplexen. Heterobimetallischen Komplexen ist zudem vor allem in den letzten Jahren ein erhöhtes Interesse entgegengebracht worden, da diese zwei unterschiedliche Reaktionszentren beinhalten. So sind vor allem sogenannte „**Early-Late Heterobimetallic complexes**“ (ELHB-Komplexe), in denen sowohl ein frühes als auch ein spätes Übergangsmetall vorhanden ist, im Fokus der aktuellen Forschung.^[63-64]

Für die Verbrückung der beiden unterschiedlichen Metalle ist eine Vielzahl von Liganden bekannt. So wurden Carbonyl-, Hydrid-, Halogen-, Selen-, Thiolat- oder auch Chalkogen-Liganden erfolgreich in heterobimetallischen Komplexen eingesetzt. Des Weiteren sind sowohl Amin- als auch Phosphan-Liganden bekannt, die zur Verknüpfung der Metallzentren geeignet sind.^[63] Phosphanamid-Liganden stellen aufgrund ihrer unterschiedlichen Donoratome eine weitere vielversprechende Ligandenklasse dar, die sich zur Darstellung von ELHB-Komplexen eignet. Nagashima *et al.* konnten 2006 erfolgreich Komplexe mit Titan und Platin, in denen die Metalle über Phosphanamid-Liganden verbrückt sind, darstellen. Wie es nach dem HSAB-Prinzip zu erwarten ist, koordiniert darin das frühe Übergangsmetall an