The background of the cover is a complex 3D ball-and-stick model of a molecular structure. It features a network of interconnected rings and chains. Large, semi-transparent orange spheres are interspersed within the structure, connected to other atoms by dashed lines, representing coordination sites or specific functional groups. The overall appearance is that of a crystalline or layered material.

Beiträge zur Chemie der Lanthanoid-Sandwichverbindungen im Kontext funktioneller Materialien

Luca Münzfeld



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Beiträge zur Chemie
der Lanthanoid-Sandwichverbindungen
im Kontext funktioneller Materialien





Beiträge zur Chemie der Lanthanoid-Sandwichverbindungen im Kontext funktioneller Materialien

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Luca Münzfeld

aus

Rheinfelden, Deutschland

Dekan: Prof. Dr. Hans-Achim Wagenknecht

Referent: Prof. Dr. Peter W. Roesky

Korreferentin: Prof. Dr. Annie K. Powell

Tag der mündlichen Prüfung: 10.02.2022



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 15. Juni 2018 bis zum 31. Oktober 2021 am Institut für Anorganische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) unter der Leitung von Prof. Dr. Peter W. Roesky durchgeführt.

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet sowie Zitate kenntlich gemacht zu haben. Die Dissertation wurde bisher an keiner anderen Hochschule oder Universität eingereicht.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2022

Zugl.: Karlsruhe (KIT), Diss., 2022

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2022

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2022

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-7580-4

eISBN 978-3-7369-6580-5



“Lanthanum has only one important oxidation state in aqueous solution, the +3 state. With few exceptions, this tells the whole boring story about the other 14 elements”

George Pimentel und Richard Spratley, *Understanding Chemistry*, 1971.





Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1 Die Lanthanoide	3
2.2 Sandwichkomplexe der Lanthanoide	9
2.3 Das Cyclononatetraenanion	14
2.4 Magnetismus der dreiwertigen Lanthanoide	18
2.5 Lanthanoidbasierte Einzelmolekülmagnete	19
2.6 Lumineszenz der Lanthanoide	24
3. Themenstellung	27
4. Ergebnisse und Diskussion	28
4.1 Heteroleptische $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^n\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})]$ -Sandwichkomplexe	28
4.1.1 Einleitung	29
4.1.2 Ergänzung der Reihe der $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot})\text{I}(\text{thf})_n]$ -Halbsandwichkomplexe	30
4.1.3 Die Molekülstruktur im Festkörper des $[\text{K}(\eta^9\text{-Cnt})(\text{dme})_2]$	35
4.1.4 Synthese der $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^n\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})]$ -Sandwichkomplexe	37
4.1.5 Raman-spektroskopische Untersuchungen der heteroleptischen Sandwichkomplexe	47
4.1.6 Magnetische Eigenschaften der heteroleptischen Sandwichkomplexe	50
4.1.7 Zusammenfassung	57
4.2 Schaltbare funktionelle Materialien durch reversible Solvatisierung der $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^n\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})]$ -Sandwichkomplexe	58
4.2.1 Einleitung	58
4.2.2 Solvatisierung der $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^n\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})]$ -Komplexe	60
4.2.3 Raman-spektroskopische Untersuchungen der Solvatisierung	66
4.2.4 Lumineszenz der solvatisierten Spezies	71
4.2.5 Magnetische Eigenschaften der solvatisierten Spezies	74
4.2.6 Zusammenfassung	77



4.3	Einführung eines silylierten Cot-Liganden hin zu Komplexen des Typs $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\eta^9\text{-Cnt})]$	78
4.3.1	Einleitung.....	78
4.3.2	Modifizierte Synthese und Molekülstruktur im Festkörper des $[\text{K}_2(\text{Cot}^{\text{TIPS}})]$..	79
4.3.3	Silylsubstituierte $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\eta^3\text{-BH}_4)(\text{thf})_n]$ -Halbsandwichkomplexe..	81
4.3.4	Silylsubstituierte $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\eta^9\text{-Cnt})]$ -Sandwichkomplexe.....	84
4.3.5	Zusammenfassung.....	89
4.4	Mono- und Bis-Cnt-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoide	90
4.4.1	Einleitung.....	90
4.4.2	Umsetzung von Lanthanoidiodiden mit $[\text{K}(\text{Cnt})]$	91
4.4.3	Die strukturelle Vielfalt von Mono-Cnt- $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^9\text{-Cnt})(\eta^3\text{-BH}_4)_2(\text{thf})]$ -Komplexen .	93
4.4.4	Versuche zur Synthese von Bis-Cnt-Komplexen der dreiwertigen Lanthanoide.	101
4.4.5	Zusammenfassung.....	103
4.5	Lanthanoid-Sandwichkomplexe auf Basis des Cot^{TIPS} -Liganden	105
4.5.1	Einleitung.....	105
4.5.2	Lewis-basenfremde $\text{K}[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})_2]_n$ -Koordinationspolymere	107
4.5.3	Molekulare Hexadecker des Typs $[(\text{tol})\text{K}(\text{Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{II}}(\text{Cot}^{\text{TIPS}})\text{K}]_2$	115
4.5.4	Anti-bimetallische $[\text{Ln}^{\text{II}}\text{X}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})_2\text{Ln}^{\text{II}}\text{X}]$ -Komplexe	120
4.5.5	Zusammenfassung.....	127
4.6	Multidecker-Sandwichkomplexe auf Basis des Cot^{TIPS} -Liganden.....	129
4.6.1	Einleitung.....	129
4.6.2	Cyclo-octadeca-lanthanoidocene	132
4.6.3	Der archetypische homoleptische Lanthanoid-Quadrupeldecker	142
4.6.4	Cnt-Tripeldecker der zweiwertigen Lanthanoide	150
4.6.5	Zusammenfassung.....	158
4.7	Plumboldiyligierte Lanthanoid-Sandwichkomplexe	160
4.7.1	Einleitung.....	160
4.7.2	Synthese der Plumboldiyl-Sandwichkomplexe	163
4.7.3	Magnetische Eigenschaften der Er^{III} -Komplexe	170



4.7.4 Zusammenfassung.....	174
5. Experimentalteil	175
5.1 Allgemeine Bemerkungen.....	175
5.1.1 Arbeitstechnik	175
5.1.2 Lösungsmittel	175
5.1.3 NMR-Spektroskopie.....	176
5.1.4 Raman- und IR-Spektroskopie	176
5.1.5 Massenspektrometrie	177
5.1.6 Elementaranalyse	177
5.1.7 Fluoreszenzspektroskopie	177
5.1.8 SQUID-Magnetometrie.....	178
5.2 Synthesevorschriften und Analytik	179
5.2.1 Synthese literaturbekannter Verbindungen	179
5.2.2 $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot})\text{I}(\text{thf})_2]$ (1-Tb, 1-Y, 1-Ho, 1-Lu)	179
5.2.3 $[\text{K}(\text{Cnt})]$ (2)	181
5.2.4 $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^n\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})]$ (3-La, 3-Ce, 3-Nd, 3-Sm, 3-Tb, 3-Dy, 3-Ho, 3-Er) ...	182
5.2.5 Präparative Solvatisierung und Desolvatisierung der Komplexe 3 zur Komplexklasse 4 (4-La, 4-Ce, 4-Nd, 4-Tb, 4-Er).....	184
5.2.6 Modifizierte Synthese von $[\text{K}_2(\text{Cot}^{\text{TIPS}})]$ (5).....	186
5.2.7 $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\eta^3\text{-BH}_4)(\text{thf})_n]$ (6-La, 6-Ce, 6-Sm, 6-Er).....	186
5.2.8 $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^9\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ (7-La, 7-Ce, 7-Sm).....	189
5.2.9 Umsetzung von zwei Äquivalenten $[\text{K}(\text{Cnt})]$ (2) mit $\text{La}^{\text{III}}\text{I}_3$ und $\text{Dy}^{\text{III}}\text{I}_3$	191
5.2.10 $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^9\text{-Cnt})(\eta^3\text{-BH}_4)_2(\text{thf})]$ (9-La, 9-Ce).....	192
5.2.11 Umsetzung von zwei Äquivalenten $[\text{K}(\text{Cnt})]$ (2) mit $[\text{La}^{\text{III}}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_3]$ und $[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_3]$	193
5.2.12 $\text{K}[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})_2]_n$ (11-La, 11-Sm, 11-Er)	194
5.2.13 $[(\text{tol})\text{K}(\text{Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{II}}(\text{Cot}^{\text{TIPS}})\text{K}]_2$ (12-Eu, 12-Sm).....	195
5.2.14 $[\text{Ln}^{\text{II}}(\text{X})(\text{thf})_2(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{II}}(\text{X})(\text{thf})_2]$ (13-Sm, 13-Eu, 13-Yb)	197
5.2.15 $[\text{M}^{\text{II}}(\text{Cot}^{\text{TIPS}})]_{18}$ (14-Sr, 14-Sm, 14-Eu) und $[\text{Yb}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\text{thf})_4]$ (14-Yb)	198



5.2.16	[Sm ^{III/II/III} ₃ (Cot ^{TIPS}) ₄ ·Et ₂ O (15).....	201
5.2.17	[(η ⁹ -Cnt)Ln ^{II} (μ-η ⁸ :η ⁸ -Cot ^{TIPS})Ln ^{II} (η ⁹ -Cnt)]·(Tol) _{0.5} (16-Sm, 16-Eu, 16-Yb) ...	202
5.2.18	[Li(Sol)(η ⁵ -L ^{Pb})Ln ^{III} (η ⁸ -Cot ^{TIPS})] (17-La, 17-Ce, 17-Sm, 17-Er, 17-Er _{Et2O} , 17-Er _{12c4}) .	204
5.3	Kristallographischer Anhang	208
5.3.1	Datensammlung und Verfeinerung	208
5.3.2	[Tb ^{III} (η ⁸ -Cot)I(thf) ₂] (1-Tb)	209
5.3.3	[Y ^{III} (η ⁸ -Cot)I(thf) ₂] (1-Y)	210
5.3.4	[Ho ^{III} (η ⁸ -Cot)I(thf) ₂] (1-Ho)	211
5.3.5	[Lu ^{III} (η ⁸ -Cot)I(thf) ₂] (1-Lu).....	212
5.3.6	[K(η ⁹ -Cnt)(dme) ₂] (2-dme).....	213
5.3.7	[La ^{III} (η ⁹ -Cnt)(η ⁸ -Cot)] (3-La).....	214
5.3.8	[Ce ^{III} (η ⁹ -Cnt)(η ⁸ -Cot)] (3-Ce).....	215
5.3.9	[Nd ^{III} (η ⁹ -Cnt)(η ⁸ -Cot)] (3-Nd).....	216
5.3.10	[Sm ^{III} (η ⁹ -Cnt)(η ⁸ -Cot)] (3-Sm).....	217
5.3.11	[Tb ^{III} (η ^{8/9} -Cnt)(η ⁸ -Cot)] (3-Tb)	218
5.3.12	[Dy ^{III} (η ⁸ -Cnt)(η ⁸ -Cot)] (3-Dy)	219
5.3.13	[Ho ^{III} (η ⁶ -Cnt)(η ⁸ -Cot)] (3-Ho).....	220
5.3.14	[Er ^{III} (η ⁶ -Cnt)(η ⁸ -Cot)] (3-Er)	221
5.3.15	[La ^{III} (η ⁴ -Cnt)(η ⁸ -Cot)(thf) ₂] (4-La)	222
5.3.16	[Ce ^{III} (η ⁴ -Cnt)(η ⁸ -Cot)(thf) ₂] (4-Ce _{rt}).....	223
5.3.17	[Ce ^{III} (η ⁸ -Cot)(thf) ₄][Cnt] (4-Ce _{it})	224
5.3.18	[Nd ^{III} (η ⁸ -Cot)(thf) ₄][Cnt] (4-Nd).....	225
5.3.19	[Tb ^{III} (η ⁸ -Cot)(thf) ₄][Cnt] (4-Tb)	226
5.3.20	[Er ^{III} (η ⁸ -Cot)(thf) ₃][Cnt] (4-Er)	227
5.3.21	[K ₂ (μ-η ² :η ⁸ :η ⁸ -Cot ^{TIPS})(thf) _n (5-thf)	228
5.3.22	[La ^{III} (η ⁸ -Cot ^{TIPS})(η ³ -BH ₄)(thf) ₂]·(THF) (6-La)	229
5.3.23	[Ce ^{III} (η ⁸ -Cot ^{TIPS})(η ³ -BH ₄)(thf) ₂] (6-Ce).....	230
5.3.24	[Sm ^{III} (η ⁸ -Cot ^{TIPS})(η ³ -BH ₄)(thf) ₂] (6-Sm).....	231
5.3.25	[Er ^{III} (η ⁸ -Cot ^{TIPS})(η ³ -BH ₄)(thf)] (6-Er)	232



5.3.26 [La ^{III} (η^8 -Cot ^{TIPS})(η^9 -Cnt)] (7-La)	233
5.3.27 [Ce ^{III} (η^8 -Cot ^{TIPS})(η^9 -Cnt)] (7-Ce)	234
5.3.28 [Sm ^{III} (η^8 -Cot ^{TIPS})(η^9 -Cnt)] (7-Sm)	235
5.3.29 [La ^{III} (η^5 -Ind)(η^9 -Cnt)(μ -I)] ₂ (8-La)	236
5.3.30 [Dy ^{III} ₂ (η^6 -Cnt) ₂ (μ - η^8 : η^8 -endo-Cnt ₂)] (8-Dy)	237
5.3.31 [La ^{III} (η^9 -Cnt)(η^3 -BH ₄) ₂ (thf)] (9-La)	238
5.3.32 [Ce ^{III} (η^9 -Cnt)(η^3 -BH ₄) ₂ (thf)] (9-Ce)	239
5.3.33 [La ^{III} (η^3 -BH ₄) ₂ (thf) ₅][Cnt] (9-La_{thf})	240
5.3.34 [Ce ^{III} (η^3 -BH ₄) ₂ (thf) ₅][Cnt] (9-Ce_{thf})	241
5.3.35 [La ^{III} (μ - η^2 : η^2 -BH ₄) ₂ (η^3 -BH ₄)(η^9 -Cnt)] _n (9-La_{poly})	242
5.3.36 [La ^{III} (η^9 -Cnt)(η^3 -Cnt)(η^3 -BH ₄)(thf)] (10-La)	243
5.3.37 K[La ^{III} (η^8 -Cot ^{TIPS}) ₂] _n (11-La_{tol})	244
5.3.38 K[La ^{III} (η^8 -Cot ^{TIPS}) ₂] _n (11-La_{Et2o})	245
5.3.39 K[Sm ^{III} (η^8 -Cot ^{TIPS}) ₂] _n (11-Sm_{tol})	246
5.3.40 Zellbestimmung K[Sm ^{III} (η^8 -Cot ^{TIPS}) ₂] _n (11-Sm_{Et2o})	247
5.3.41 K[Er ^{III} (η^8 -Cot ^{TIPS}) ₂] _n (11-Er_{tol})	248
5.3.42 [(tol)K(Cot ^{TIPS})Sm ^{II} (Cot ^{TIPS})K] ₂ (12-Sm)	249
5.3.43 [(tol)K(Cot ^{TIPS})Eu ^{II} (Cot ^{TIPS})K] ₂ (12-Eu)	250
5.3.44 [Sm ^{II} (thf) ₂ (μ - η^8 : η^8 -Cot ^{TIPS})Sm ^{II} (thf) ₂] (13-Sm)	251
5.3.45 [Eu ^{II} (thf) ₂ (μ - η^8 : η^8 -Cot ^{TIPS})Eu ^{II} (thf) ₂] (13-Eu)	252
5.3.46 [Yb ^{II} (BH ₄)(thf) ₂ (μ - η^8 : η^8 -Cot ^{TIPS})Yb ^{II} (BH ₄)(thf) ₂] (13-Yb)	253
5.3.47 [Sr ^{II} (η^8 -Cot ^{TIPS})(thf) ₃] (14-Sr_{thf})	254
5.3.48 [Eu ^{II} (η^8 -Cot ^{TIPS})(thf) ₃] (14-Eu_{thf})	255
5.3.49 [Yb ^{II} (η^8 -Cot ^{TIPS})(thf) ₃] (14-Yb_{thf})	256
5.3.50 [Eu ^{II} (μ - η^8 : η^8 -Cot ^{TIPS}) ₁₈] (14-Eu)	257
5.3.51 Zellbestimmung [Sr ^{II} (Cot ^{TIPS}) ₁₈] (14-Sr)	258
5.3.52 Zellbestimmung [Sm ^{II} (Cot ^{TIPS}) ₁₈] (14-Sm)	258
5.3.53 [Yb ^{II} (μ - η^2 : η^8 -Cot ^{TIPS})(thf)] ₄ (14-Yb)	259
5.3.54 [Sm ^{III/II/III} ₃ (Cot ^{TIPS}) ₄]·Et ₂ O (15)	260



5.3.55	$[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Sm}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Sm}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]\cdot(\text{Tol})_{0.5}$	(16-Sm)	261
5.3.56	$[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Eu}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Eu}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]\cdot(\text{Tol})_{0.5}$	(16-Eu)	262
5.3.57	$[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Yb}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Yb}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]\cdot(\text{Tol})_{0.5}$	(16-Yb)	263
5.3.58	$[\text{Li}(\text{thf})(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-L}^{\text{Pb}})\text{La}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$	(17-La)	264
5.3.59	$[\text{Li}(\text{thf})(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-L}^{\text{Pb}})\text{Ce}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$	(17-Ce)	265
5.3.60	$[\text{Li}(\text{thf})(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-L}^{\text{Pb}})\text{Sm}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]\cdot(\text{Tol})$	(17-Sm)	266
5.3.61	$[\text{Li}(\text{thf})(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-L}^{\text{Pb}})\text{Er}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$	(17-Er)	267
5.3.62	$[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_{3.4}(\text{thf})_{0.6}][(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-L}^{\text{Pb}})\text{Er}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$	(17-ErEt₂O)	268
5.3.63	$[\text{Li}(12\text{-c-4})_2][(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-L}^{\text{Pb}})\text{Er}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]\cdot(\text{Tol})_{0.5}$	(17-Er_{12c4})	269
6.	Zusammenfassung (Summary)		270
6.1	Zusammenfassung		270
6.2	Summary		275
7.	Literaturverzeichnis		281
8.	Anhang		292
9.	Abkürzungsverzeichnis		300
10.	Persönliche Angaben		305
10.1	Lebenslauf		305
10.2	Konferenzbesuche		305
10.3	Publikationsliste		306



1. Einleitung

“... This is the most essential part of Fischer’s and Wilkinson’s work: the establishment of the new sandwich compound. They did not prepare the first sandwich, but they were the first to grasp the odd nature of the compound and its conceptual importance. ...”

Mit dieser Pressemitteilung kommentierte die königlich schwedische Akademie der Wissenschaften die Vergabe des Chemie-Nobelpreises 1973 an Ernst Otto Fischer und Geoffrey Wilkinson für ihre unabhängigen Arbeiten zur Struktur und Bindungssituation der ersten Sandwichkomplexe, der sogenannten Metallocene.^[1-3] Hierbei handelt es sich im klassischen Sinne um Verbindungen, die ein Metallion enthalten, welches von zwei planaren, aromatischen Cyclopentadienidliganden umgeben wird (Analogie zu einem „Sandwich“, Cyclopentadienid = $C_5H_5^-$; kurz Cp).^[4] Wie obiges Zitat bereits vorwegnimmt, waren Fischer und Wilkinson nicht die Ersten denen die Synthese einer solchen Verbindung gelang. Dies bewerkstelligten Tom Kealy und Peter Pauson bereits 1951 mit der zufälligen Darstellung des archetypischen Ferrocens ($[Fe^{II}(Cp)_2]$).^[5] Allerdings waren sie nicht in der Lage die tatsächliche Struktur der neuartigen Verbindung aufzuklären. Infolge dieser drei Arbeiten entwickelten sich die Metallocene zu einer der zentralen Entdeckungen der Chemie des zwanzigsten Jahrhunderts, welche die Suche nach immer neuen metallorganischen Sandwichverbindungen bis heute antreibt. In Abbildung 1.1 sind einige grundlegende Beispiele mit verschiedenen zyklischen Liganden dargestellt.

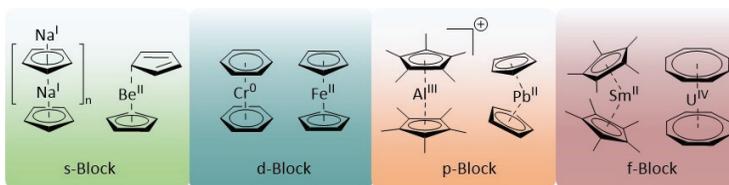


Abbildung 1.1: Ausgewählte Sandwichkomplexe. s-Block: Cyclopentadienidnatrium, ein Koordinationspolymer^[6] und Beryllocen, ein *slipped*-Sandwichkomplex.^[7] d-Block: Dibenzolchrom, ein Sandwichkomplex mit sechsgliedrigen Benzolliganden^[8] und Ferrocen, das klassische lineare d-Metalocen.^[2-3, 5] p-Block: Das kationische Decamethylaluminocenium,^[9] sowie das Plumbocen, ein Beispiel für ein *bent*-Metalocen der schweren Gruppe 14 Metalle.^[10] f-Block: Samarocen, das erste solvensfreie *bent*-Metalocen der zweiwertigen 4f-Elemente^[11] und Uranocen, das erste beschriebene Metalocen der 5f-Elemente mit Cyclooctatetraenidliganden.^[12]



Hieran wird deutlich, dass sich das Gebiet der Sandwichverbindungen heutzutage nicht mehr nur auf Cp-Liganden beschränkt. Inzwischen ist eine Mannigfaltigkeit verschiedener Sandwichkomplexe basierend auf unterschiedlichen aromatischen Ligandensystemen mit Ringgrößen von drei bis neun Atomen, bezogen auf monozyklische Systeme, bekannt.^[2-3, 5, 8, 12-20] Diese können sowohl peripher als auch durch Einführung von Heteroatomen in das Ringgerüst funktionalisiert werden, um sterische und elektronische Eigenschaften auf den jeweiligen Einsatzzweck hin maßzuschneidern.^[4, 21-23] Hieraus resultiert ein breites Spektrum möglicher Struktur motive und Reaktivitäten für Sandwichkomplexe aus allen Bereichen des Periodensystems.^[4, 24-25] Dabei stoßen Sandwichkomplexe nicht nur in der Grundlagenforschung auf ungebrochenes Interesse, sondern spielen auch anwendungsbezogen eine große Rolle. So finden vor allem das Ferrocen und seine Derivate in einer Vielzahl verschiedener Gebiete, wie zum Beispiel der Synthese, Katalyse, Elektrochemie, Medizin und auch als Kraftstoffzusatz Anwendung.^[25]



2. Theoretische Grundlagen

2.1 Die Lanthanoide

Die Lanthanoide, also die dem Lanthan ähnlichen Elemente (kurz Ln), sind der Namensherkunft zufolge die 14 auf das Lanthan folgenden Elemente der Ordnungszahlen 58 bis 71: Cer (Ce), Praseodym (Pr), Neodym (Nd), Promethium (Pm), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm), Ytterbium (Yb) und Lutetium (Lu) (Abbildung 2.1, rot markierte Elemente). Somit würde das Lanthan (La) selbst nicht zu den Lanthanoiden gehören. Üblicherweise wird es dennoch der Zweckmäßigkeit halber, wie auch in den IUPAC-Empfehlungen, dieser Gruppe zugezählt.^[26-28] Dieser Konvention soll auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit Folge geleistet werden. Bedingt durch das chemisch ähnliche Verhalten (*vide infra*) und das häufig vergesellschaftete Auftreten in natürlichen Lagerstätten werden die Lanthanoide und die Elemente der dritten Gruppe des Periodensystems, also das Lanthan und die beiden leichteren Homologen, Scandium (Sc) und Yttrium (Y), üblicherweise unter der Bezeichnung Seltenerdmetalle zusammengefasst (Abbildung 2.1).^[26-28]

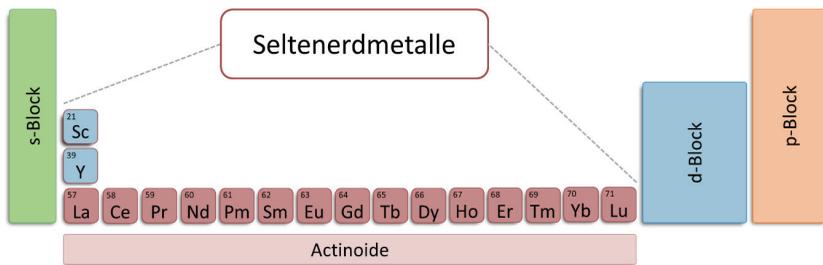


Abbildung 2.1: Stilisiertes Periodensystem mit hervorgehobenen Seltenerdmetallen.

Vor allem aufgrund der modernen Halbleiter- und Elektrotechnik kommt einigen Seltenerdmetallen nicht nur wissenschaftlich, sondern auch industriell eine große Bedeutung zu. Sie sind essenzielle Bestandteile verschiedenster hoch technologischer optischer, elektronischer und magnetischer Bauteile, dienen darüber hinaus als Katalysatoren, als Trägermaterial in der Abgasreinigung und zum Cracken von Erdöl, werden Legierungen als Additive beigemischt und finden vermehrt auch im medizinischen Sektor Anwendung.^[27-32] Trotz der umfangreichen Nutzung 17 Elemente in verschiedenen Branchen, suggeriert die Bezeichnung Seltenerdmetalle eine geringe

Häufigkeit dieser Metalle in der Erdkruste. Hierbei handelt es sich jedoch um einen Trugschluss, da die Namensgebung der Gruppe auf die ursprüngliche Entdeckung in recht seltenen Mineralen zurückgeht.^[27-28] Tatsächlich sind die Seltenerdmetalle keineswegs nur in kleinen Mengen in der Erdkruste vertreten. So besitzt selbst das zweit seltenste Lanthanoid, das Thulium (nur das radioaktive Promethium ist seltener), noch einen ähnlichen Massenanteil an der Erdkruste wie die Edelmetalle Silber und Gold sowie das industriell relevante Platin. Die weniger selten vorkommenden Seltenerdmetalle wie Cer sind ähnlich häufig in der Erdkruste anzutreffen wie beispielsweise Lithium.^[33] Jedoch führt die weitläufige Verteilung der seltenen Erden über die Erdkruste ohne größere, lokalisierte Lagerstätten zu einem hohen finanziellen Aufwand bei industriellen Förderprozessen. Infolgedessen finden sich bedeutende Abbaustätten aktuell nur noch in China und Australien.^[31] Zu den für die Gewinnung relevantesten Lanthanoidmineralien zählen Bastnäsit $[\text{Ln}(\text{CO}_3\text{F})]$ und Monazit $[(\text{Ln,Th})(\text{P,Si})\text{O}_4]$. Historisch wurden diese, oft vergesellschaftet vorliegenden, Mineralien sauren oder basischen Aufschlussverfahren zugeführt, um unerwünschte Begleitelemente wie etwa das radioaktive Thorium zu separieren. Die isolierten Lanthanoidgemische wurden anschließend durch fraktionierte Kristallisation getrennt. Diese aufwendigen Verfahren waren nötig, da sich die seltenen Erden insbesondere in ihrem dreiwertigen Oxidationszustand chemisch stark ähneln, was chemische Trennprozesse erwartungsgemäß erschwert. Modernere Methoden basieren häufig auf Ionenaustauschchromatographie oder Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren.^[27, 31]

Grund für das ähnliche chemische Verhalten der Lanthanoidionen ist der Aufbau ihrer Elektronenhülle. Entlang der Reihe werden mit steigender Ordnungszahl sukzessive die 4f-Orbitale mit Elektronen befüllt. Trotz ihrer höheren Nebenquantenzahl sind die 4f-Orbitale radial weniger ausgedehnt als die 5d- und 6s-Orbitale.^[34-35] Da die 4f-Orbitale die ersten Orbitale mit der Nebenquantenzahl $l = 3$ darstellen, kann die geringere Ausdehnung durch das Fehlen einer radialen Knotenebene erklärt werden. Dies ergibt sich aus:^[36]

$$n_r = (n - 1) - l = 0$$

$$\text{mit } n = 4$$

$$\text{und } l = 3$$

n: Hauptquantenzahl

l: Nebenquantenzahl

n_r: Anzahl der Knoten im Radialteil der Wellenfunktion



Als Konsequenz liegt die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit der 4f-Orbitale näher am Atomkern als die der 5d- und 6s-Orbitale. Entsprechend weisen die kernnahen 4f-Orbitale keine ausgeprägte Tendenz zur Beteiligung an kovalenten Bindungen auf und interagieren nur wenig mit dem umliegenden Ligandenfeld.^[24, 28, 34-35] Ferner folgt aus der hohen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der 4f-Elektronen in Kernnähe eine vergleichsweise hohe Ionisierungsenergie ebendieser. Bei Oxidationsprozessen werden somit zunächst Elektronen aus den 6s- und, falls besetzt, 5d-Valenzorbitalen entfernt. Aufgrund der energetischen Stabilisierung und der zunehmenden Kontraktion der 4f-Orbitale durch die steigende positive Ladung bei Oxidation, übersteigt die vierte Ionisierungsenergie die Summe der ersten drei. Entsprechend ist der dreiwertige Oxidationszustand entlang der Serie der stabilste.^[27, 37] Hieraus folgt die allgemeine Elektronenkonfiguration der dreiwertigen Kationen $[\text{Xe}]4f^n$ ($n = 1-14$). Mit $n = 0$ ergibt sich zudem zwanglos die Verbindung zu den Kationen der dritten Gruppe des Periodensystems Sc^{III} ($[\text{Ar}]$), Y^{III} ($[\text{Kr}]$) und La^{III} ($[\text{Xe}]$) (Tabelle 2.1). Somit unterscheiden sich die dreiwertigen seltenen Erden, von einem chemischen Standpunkt aus, ausschließlich durch die sukzessive Besetzung von Orbitalen, welche keinen großen Einfluss auf die Wechselwirkung mit der chemischen Umgebung haben.^[27, 34]

Ein weiterer Aspekt, der aus den Eigenschaften der 4f-Orbitale resultiert, ist die sogenannte Lanthanoidenkontraktion. Sie beschreibt die monotone Abnahme der Ionenradien der dreiwertigen Kationen mit steigender Ordnungszahl (Tabelle 2.1). Ursächlich für diesen Effekt ist die räumlich diffuse Gestalt der 4f-Orbitale (siehe Abbildung 2.2 für die räumliche Gestalt der sieben 4f-Orbitale).

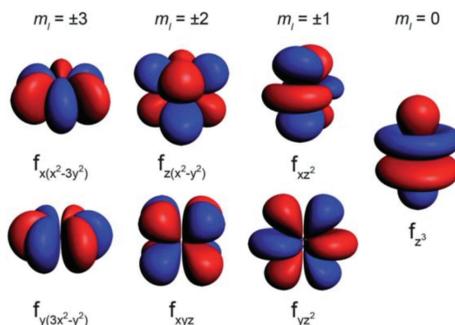


Abbildung 2.2: Darstellung der 4f-Orbitale sortiert nach ihrer magnetischen Quantenzahl m_l . Abgebildet mit Erlaubnis der RSC (Lizenznummer: 1173358-1).^[38]

Diese Charakteristik bedingt eine schwache Abschirmung der entlang der Reihe steigenden Kernladung durch die hinzukommenden 4f-Elektronen. Folglich steigt die effektive Kernladung sukzessive und die Valenzorbitale kontrahieren.^[34] Ferner wird dieser Effekt, welcher auf der diffusen Gestalt der 4f-Orbitale beruht, durch die relativistische Kontraktion der 6s- und 5p-Orbitale bei steigender Ordnungszahl synergistisch verstärkt.^[39] Die Lanthanoidenkontraktion beeinflusst nicht nur die Ionenradien entlang der 4f-Reihe, sondern bedingt auch weitere interessante Anomalien im Periodensystem, wie etwa die ähnlichen Atom- und Ionenradien von 4d- und 5d-Metallen. Neben den Ionenradien verursacht die Lanthanoidenkontraktion auch eine Abnahme der Atomradien der Lanthanoide. Allerdings ist dieser Trend weniger ausgeprägt und verläuft nicht vollständig monoton.^[27, 34] Auch in Bezug auf die Elektronenkonfiguration der Elemente im Grundzustand erfolgt die Befüllung der 4f-Orbitale entlang der Reihe. Daraus resultiert die allgemeine Konfiguration der Lanthanoidmetalle im Grundzustand $[\text{Xe}]4f^n6s^2$ mit $n = 1-14$. Bei halb- und vollständig gefüllten Zuständen der 4f-Unterschale, also $4f^7$ und $4f^{14}$ sowie La und Ce treten Unregelmäßigkeiten auf (Tabelle 2.1).

Neben dem dreiwertigen Oxidationszustand sind auch der zwei-, vier- und, in einzelnen Fällen, der fünfwertige Zustand relevant in der Chemie der seltenen Erden. In Bezug auf den niedervalenten Oxidationszustand +II sind historisch in inerten, organischen Lösungsmitteln Sm^{II} , Eu^{II} und Yb^{II} zugänglich.^[27-28] Diese werden zusammen mit Nd^{II} , Dy^{II} und Tm^{II} zu den klassischen zweiwertigen Lanthanoiden gezählt. Ursächlich für diese Gruppierung ist die allgemeine Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^n$ dieser divalenten Ionen im Grundzustand. Besonders Eu^{II} ($[\text{Xe}]4f^7$) und Yb^{II} ($[\text{Xe}]4f^{14}$), mit ihrer halb beziehungsweise voll besetzten 4f-Unterschale, zeichnen sich durch eine relativ hohe Stabilität aus.^[40] Der prominenteste Vertreter klassischer zweiwertiger Lanthanoidverbindungen ist wahrscheinlich das Samariumdiodid, auch bekannt als Kagan-Reagenz. Diese einfache anorganische Verbindung findet bis heute weitläufige Anwendung als flexibles SET-Reagenz (*single-electron-transfer*) in der organischen Synthese.^[41-43] Insbesondere durch Arbeiten von Evans *et al.* sind mittlerweile, abgesehen vom radioaktiven Pm, auch alle nicht-klassischen Seltenerdmetalle in metallorganischen Verbindungen der Oxidationsstufe +II zugänglich.^[44-46] Nicht-klassisch bezeichnet dabei die Lokalisierung des zusätzlichen Elektrons in einem d-Orbital, statt einem f-Orbital. Hieraus folgt die allgemeine Elektronenkonfiguration im Grundzustand zu $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^1$, beziehungsweise $[\text{Ar}]3d^1$ für Sc^{II} und $[\text{Kr}]4d^1$ für Y^{II}.^[40, 47]



Tabelle 2.1: Elektronenkonfiguration der Lanthanoide und ihrer drei-, beziehungsweise zweiwertigen Ionen,^[37] sowie deren mittlerer effektiver Ionenradius [Å] bei KZ = 6.^[48] Die Elektronenkonfiguration in zweiwertigen metallorganischen Komplexen $[\text{Ln}(\text{Cp}')_3]^-$ ($\text{Cp}' = \text{Trimethylsilylcyclopentadienid}$) ist abweichend: $[\text{Xe}]4f^n$ bei Nd^{II} , Sm^{II} , Eu^{II} , Dy^{II} , Tm^{II} , Yb^{II} ; $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^1$ bei La^{II} , Ce^{II} , Pr^{II} , Gd^{II} , Tb^{II} , Ho^{II} , Er^{II} , Lu^{II} . Bei Ce^{II} und Tb^{II} ist diese Zuordnung nicht eindeutig möglich.^[46] Nd^{II} und Dy^{II} können in Abhängigkeit des Ligandenfelds auch $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^1$ -konfiguriert vorliegen.^[49]

Element	Elektronenkonfiguration Ln^0	Elektronenkonfiguration Ln^{II}	Elektronenkonfiguration Ln^{III}	Ionenradius [Å] KZ=6
Sc	$[\text{Ar}]3d^14s^2$	$[\text{Ar}]3d^1$	$[\text{Ar}]$	0.75
Y	$[\text{Kr}]4d^15s^2$	$[\text{Kr}]4d^1$	$[\text{Kr}]$	0.90
La	$[\text{Xe}]5d^16s^2$	$[\text{Xe}]5d^1$	$[\text{Xe}]$	1.03
Ce	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^2/4f^15d^1$	$[\text{Xe}]4f^1$	1.01
Pr	$[\text{Xe}]4f^36s^2$	$[\text{Xe}]4f^25d^1$	$[\text{Xe}]4f^2$	0.99
Nd	$[\text{Xe}]4f^46s^2$	$[\text{Xe}]4f^4$	$[\text{Xe}]4f^3$	0.98
Pm	$[\text{Xe}]4f^56s^2$	-	$[\text{Xe}]4f^4$	0.97
Sm	$[\text{Xe}]4f^66s^2$	$[\text{Xe}]4f^6$	$[\text{Xe}]4f^5$	0.96
Eu	$[\text{Xe}]4f^76s^2$	$[\text{Xe}]4f^7$	$[\text{Xe}]4f^6$	0.95
Gd	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^75d^1$	$[\text{Xe}]4f^7$	0.94
Tb	$[\text{Xe}]4f^96s^2$	$[\text{Xe}]4f^9/4f^85d^1$	$[\text{Xe}]4f^8$	0.92
Dy	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{10}$	$[\text{Xe}]4f^9$	0.91
Ho	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{10}5d^1$	$[\text{Xe}]4f^{10}$	0.90
Er	$[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{11}5d^1$	$[\text{Xe}]4f^{11}$	0.89
Tm	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{13}$	$[\text{Xe}]4f^{12}$	0.88
Yb	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}$	$[\text{Xe}]4f^{13}$	0.87
Lu	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^1$	$[\text{Xe}]4f^{14}$	0.86

Der synthetische Zugang zu diesen Verbindungen basiert auf einfachen, dreiwertigen Lanthanoidvorstufen, welche durch drei silylsubstituierte Cp-Liganden koordinativ abgesättigt werden. Anschließend ist es möglich diese Spezies mit starken Reduktionsmitteln, wie etwa KC_8 , zu den zweiwertigen Komplexen zu reduzieren. Hierbei werden anionische Fragmente des Typs $[\text{Ln}^{\text{II}}(\text{Cp}'')_3]^-$ ($\text{Cp}'' = 1,3\text{-Bis-trimethylsilylcyclopentadienid}$) gebildet. Das Kaliumkation wird durch Kronenether oder Kryptanden stabilisiert und räumlich vom Anion separiert.^[40, 46] An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Elektronenkonfiguration von Nd^{II} und Dy^{II} in Abhängigkeit des Ligandenfelds zwischen klassischem und nicht-klassischem Zustand variieren kann.^[49]

Aufgrund der hohen vierten Ionisierungsenergie der Lanthanoide (*vide supra*), ist der vierwertige Oxidationszustand nur bei geringer Kernladung oder durch das Erreichen stabiler Elektronenkonfigurationen chemisch zugänglich. Ursprünglich spielte hierbei in der metallorganischen Chemie wässriger und organischer Lösungen nur Ce^{IV} ($[\text{Xe}]4f^0$) eine Rolle, welches in Form des Cerdioxids als Träger in der Abgaskatalyse oder als Cerammoniumnitrat in der organischen Synthese weitläufige Anwendung findet.^[27-28, 50] Darüber hinaus gelang es den Arbeitsgruppen von Lapierre und Mazzanti vor Kurzem erste molekulare Verbindungen des Pr^{IV} und des Tb^{IV} in Lösung zu stabilisieren.^[51-53]

Die Chemie fünfwertiger Lanthanoide ist auf wenige oxidische Pr^{V} -Verbindungen aus Gasphasen- sowie Matrixisolationstechniken beschränkt.^[54-55]

Aufgrund der zuvor beschriebenen Eigenschaften der 4f-Orbitale, also ihrer diffusen Gestalt, sowie ihrer geringen radialen Ausdehnung und der daraus resultierenden mangelnden Befähigung zur Ausbildung kovalenter Bindungen, gelten in Bezug auf die metallorganische Chemie der Lanthanoide oft andere Konzepte als beispielsweise für die Übergangsmetalle. Insbesondere auf Orbitalinteraktionen beruhende Wechselwirkungen wie etwa das, in der Übergangsmetallchemie allgegenwärtige Konzept des σ -Donor/ π -Akzeptor-Synergismus sind in der lanthanoidorganischen Chemie nur eingeschränkt oder gar nicht nutzbar. Stattdessen rücken elektrostatische Effekte in den Vordergrund.^[4, 28, 34, 37, 56] Durch das hohe Ladungs- zu Radius-Verhältnis der dreiwertigen Lanthanoidionen weisen diese ein stark polarisierendes und ausgeprägt Lewis-azides Verhalten auf. Nach Pearsons HSAB-Konzept (*Hard and Soft Acids and Bases*) handelt es sich bei den Ln^{III} - und auch Ln^{II} -Kationen um harte Lewis-Säuren.^[28, 57-59] Geeignete Partner zur Bildung stabiler Lewis-Säure-Base-Addukte sind dementsprechend harte Lewis-Basen, wie etwa Halogenide, Alkoholate, Carboxylate und Amide. Im Gegensatz dazu sind Komplexe mit weicheren Lewis-Basen, beispielsweise ungeladenen Systemen, wie Phosphanen, vergleichsweise instabil.^[60-61] Entsprechend sind viele Lanthanoidkomplexe oft sehr empfindlich gegenüber Reaktion mit Lewis-Säuren, welche eine harte konjugierte Lewis-Base aufweisen. In Anbetracht dessen lässt sich die Bindungssituation in Koordinationsverbindungen der Lanthanoide üblicherweise als größtenteils ionische und ungerichtete $\text{Ln}^{\delta+}\text{-L}^{\delta-}$ -Wechselwirkung (L = Ligand) beschreiben.^[28, 34] Folglich sind die klassischen monodentaten Neutralliganden der d-Metallchemie, wie etwa Phosphane, Arene, Carbonyle oder N-Heterocyclische Carbene nur leidlich zur Synthese lanthanoidorganischer Komplexe geeignet.^[4, 27-28, 34, 37]



Neben elektrostatischen Effekten sind auch sterische Aspekte essenziell in der Koordinationschemie der Lanthanoide. Dies wird bedingt durch den großen Ionenradius der Ln^{III} -Kationen, welcher zu einer Bevorzugung hoher Koordinationszahlen (oft $\text{KZ} = 6-9$ oder höher) und einer guten Eignung chelatisierender Ligandensysteme führt.^[27-28, 34] Gleichzeitig ist die Nutzung sehr kleiner, monodentater Ligandensysteme für die Synthese homoleptischer und neutraler Lanthanoidkomplexe (keine at-Komplexe) oft nicht möglich, da die Zielverbindungen anfällig gegenüber nukleophilen Angriffen oder anderen Zersetzungswegen sind.^[62] Entsprechend gilt es, bei der Synthese von Lanthanoidverbindungen, die Notwendigkeit elektrostatischer Stabilisierung mit simultaner sterischer Abschirmung zu verbinden.

2.2 Sandwichkomplexe der Lanthanoide

Organometallische Sandwichkomplexe der Lanthanoide konnten bisher mit Ringgrößen von fünf,^[60, 63-65] sechs,^[66-73] acht^[74-76] und neun Gerüstatomen^[17-19] in Hinblick auf rein kohlenstoffbasierte aromatische Monozyklen isoliert werden (Abbildung 2.3).^[77] Die Ringgrößen sechs und neun sind dabei auf einzelne Systeme beschränkt. Im Falle neutraler oder geladener, sechsgliedriger Arenliganden bedingt die intrinsische Instabilität nieder- oder nullwertiger Lanthanoidkomplexe mit diesen Liganden die schwierige Zugänglichkeit der entsprechenden Systeme.^[66, 68, 77] Ursächlich für die Seltenheit von Sandwichverbindungen der Lanthanoide mit Cyclononatetraenidliganden dürfte die oftmals geringe Stabilität und komplizierte Zugänglichkeit der Zielverbindungen sein (*vide infra*).^[20, 78] Die Synthese homoleptischer Sandwichkomplexe im klassischen Sinne konnte mit viergliedrigen Cyclobutadiendiidliganden bisher nicht bewerkstelligt werden, da die verwendeten Tetratrimethylsilylcyclobutadiendiidsysteme in der Koordinationssphäre dreiwertiger Lanthanoidionen nicht stabil sind. Stattdessen werden, in der Regel, über eine Trimethylsilylgruppe cyclometallierte Spezies erhalten, welche vermutlich aus intra- oder intermolekularen Protonentransferprozessen resultieren.^[79-80]

Auch für das Cycloheptatrientriid konnten bisher im engeren Wortsinn keine klassischen Sandwichkomplexe isoliert werden. Hier sind bisher ausschließlich Berichte über anti-bimetallische Systeme publiziert worden.^[81-82]

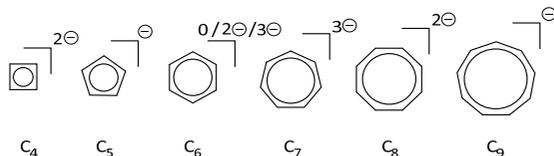


Abbildung 2.3: Grundkörper aromatischer Carboxyklen, welche in der Lanthanoidchemie zur Synthese sandwichartiger Komplexe nutzbar sind. Der Cyclobutadiendiidligand (C_4) und der neutrale Benzolligand (C_6) sind in Lanthanoidkomplexen nicht in ihrer unsubstituierten Form zugänglich. Es ist nicht vollständig geklärt, ob der Arenligand in Ln- C_6 -Systemen des Typs $[Ln(1,3,5\text{-}^t\text{Bu}_3\text{-}C_6H_3)_2]$ neutral oder reduziert vorliegt.^[66, 68] In Systemen des Typs $[K(2.2.2\text{-crypt})]_2[[(K(OSi(O\text{-}^t\text{Bu})_3)Ce)(\mu\text{-}\eta^6\text{-}C_7H_8))_2]Ce]$ (C_7H_8 = Toluol)^[71] deuten quantentheoretische Rechnungen und experimentelle Befunde auf zweifach reduzierte Toluolliganden hin. In $[K(18\text{-Krone-}6)(\eta^2\text{-}C_6H_6)_2][[(LaCp^{tt})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{-}\eta^6\text{-}C_6H_6)]]$ (Cp^{tt} = Di- ^tBu -cyclopentadienid) liegt der Benzolligand dreifach reduziert vor.^[69]

Dominierend in der Chemie der Lanthanoidocene sind fünf- und achtgliedrige Ringsysteme.^[60, 63, 75-76] So eignen sich, wie bereits in Kapitel 2.1 angesprochen, das Cyclopentadienid und seine Derivate nicht nur zur Synthese von Sandwichkomplexen der d-Metalle, sondern auch zur Darstellung von f-Elementverbindungen. Bereits kurz nach der Synthese des Ferrocens konnten Wilkinson und Birmingham die ersten homoleptischen Cp-Komplexe der Lanthanoide isolieren.^[3] Diese $[Ln(Cp)_3]$ -Spezies neigen zur Ausbildung polymerer Strukturen, um eine wechselseitige sterische Absättigung benachbarter Monomereinheiten zu gewährleisten.^[56] Aufgrund der hieraus resultierenden kinetischen Inertheit und geringen Löslichkeit dieser Komplexe in organischen Lösungsmitteln, sowie dem Mangel an Abgangsgruppen für katalytische Prozesse (*vide infra*) sind $[Ln(Cp)_3]$ -Spezies in Hinsicht auf Anwendung und weiterführende Reaktivitäten uninteressant.^[83] Umgehen lässt sich dieses Problem interessanterweise durch die Einführung des sterisch anspruchsvolleren Pentamethylcyclopentadienids ($C_5Me_5^-$, im Folgenden Cp^*). Zunächst verhindert dieses Ligandensystem durch den erhöhten sterischen Anspruch die Ausbildung polymerer Strukturen, eröffnet aber gleichzeitig auch den Zugang zu einer unerwarteten Vielfalt an Folgereaktionen. So kann beispielsweise der erhöhte sterische Druck durch die Bindung dreier Cp^* -Liganden in $[Sm(Cp^*)_3]$ unter spezifischen Bedingungen die Abspaltung eines Cp^* -Liganden induzieren. Dieser dimerisiert unter Freisetzung eines Elektrons zu einer halben Formeleinheit Pentamethyldicyclopentadienid, wobei das formal freigesetzte Elektron nun für verschiedenste Redoxtransformationen in der Koordinationssphäre des verbleibenden Samaroceniumkations genutzt werden kann.^[84]



Neben solchen „Laborkuriositäten“, welche hauptsächlich in Sachen Grundlagenforschung von Interesse sind, konnten heteroleptische Cp-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoide in verschiedensten katalytischen Prozessen etabliert werden. Hierbei dienen die Cp-Liganden üblicherweise als Zuschauerliganden. Sie nehmen selbst keinen direkten Einfluss auf den katalytischen Prozess. Neben den Cp-Zuschauerliganden besitzen typische Lanthanoidkatalysatoren für homogene Reaktionsführungen eine labile Abgangsgruppe, welche im ersten Schritt des Katalysezyklus abgespalten wird, um eine freie Koordinationsstelle am Metallzentrum zu schaffen.^[4, 85-86] Ein frühes Beispiel hierfür ist die Cp^{*}-Lutetium-Hydrid (I) oder -Alkyl (II) initiierte Ethylenpolymerisation von Watson, welche ähnlich der Ziegler-Natta-Katalyse verläuft (Abbildung 2.4).^[87]

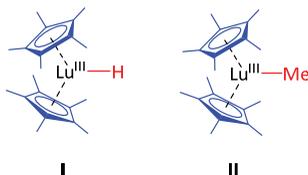


Abbildung 2.4: Cp^{*}-Lu basierte Komplexe zur Ethylenpolymerisation von Watson. Der Zuschauerligand Cp^{*} ist blau dargestellt, die jeweilige Abgangsgruppe rot.^[87]

Darüber hinaus wurde im Laufe der Zeit von etlichen Beispielen für Polymerisations-,^[88-89] Hydrierungs-,^[86, 90] Hydroaminierungs-^[91-93] und Hydrosilylierungsreaktionen^[94-96] berichtet. Grund für die ausgiebige Nutzung lanthanoidbasierter Katalysatoren sind die geringen Kosten der nötigen Metallvorstufen, die geringe Toxizität der Lanthanoide, sowie die ausgeprägte Lewis-Azidität der dreiwertigen Ionen.^[31, 37, 85-86, 90-92, 97-101] Cp-basierte Ligandensysteme ermöglichen zudem das einfache sterische und elektronische Design homogener Katalysatoren sowie die Möglichkeit zur Einführung von *ansa*-Cp-Derivaten zur regio- und enantioselektiven Katalyse.^[102-103] Ein relativ junges Forschungsgebiet ist die Photoredoxkatalyse mit Lanthanoiden, insbesondere mit den Redoxpaaren Ce^{III/IV} und Eu^{II/III}. Bislang spielen Sandwichverbindungen der Lanthanoide in diesem Bereich jedoch keine Rolle.^[104-108]

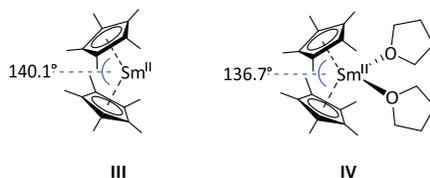


Abbildung 2.5: $[\text{Sm}^{\text{II}}(\eta^5\text{-Cp}^*)_2]$ (III) und $[\text{Sm}^{\text{II}}(\eta^5\text{-Cp}^*)_2(\text{thf})_2]$ (IV) mit Ct-Sm-Ct-Winkeln.^[11], 65]

Neben der Synthese dreiwertiger Spezies mit interessanten Reaktivitätsmustern (*vide supra*) eignet sich der Cp*-Ligand hervorragend zur Ligation homoleptischer zweiwertiger Lanthanoidocene. Dies gelang Evans *et al.* erstmals 1981 mit der Synthese des THF-solvatisierten Samarocens ($[\text{Sm}^{\text{II}}(\eta^5\text{-Cp}^*)_2(\text{thf})_2]$, IV, Abbildung 2.5, rechts) und des solvensfreien Analogons 1984 ($[\text{Sm}^{\text{II}}(\eta^5\text{-Cp}^*)_2]$, III, Abbildung 2.5, links).^[11], 65] Interessant ist hierbei insbesondere die *bent*-Metalloccen Struktur der basenfreien Verbindung im Festkörper. Der Zentroid-Metall-Zentroid-Winkel (Zentroid im Folgenden Ct) beträgt 140.1° .^[11] Dies ist eine signifikante Abweichung von der zunächst erwarteten linearen Geometrie unter Annahme rein elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen Lanthanoidion und Ligand. Zudem ist die Abwinkelung nur marginal schwächer ausgeprägt als bei der entsprechenden zweifach THF-solvatisierten Verbindung; hier beträgt der Ct-Sm-Ct-Winkel 136.7° .^[65] Entgegen den *bent*-Metalloccenen des p-Blocks wird diese Abwinkelung nicht durch Anwesenheit eines freien Elektronenpaares hervorgerufen. Vielmehr überwiegen dipolare Interaktionen zu benachbarten Molekülen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Liganden eines Moleküls den erhöhten sterischen Druck durch das abgewinkelte Strukturmotiv. Dieser Effekt wird aufgrund der ähnlichen Bindungssituation auch bei den analogen Metalloccenen der Erdalkalimetalle ($[\text{M}^{\text{II}}(\eta^5\text{-Cp}^*)_2]$, M = Ca, Sr, Ba) beobachtet.^[4] Das Samarocen und seine Derivate finden vielfach Einsatz als SET-Reagenzien in der metallorganischen Synthese.^[109] Durch das hohe Redoxpotential der Verbindungen ($E_{1/2} = -2.12$ V vs. Fc (Ferrocen) für IV)^[110] bei gleichzeitig gegebener Stabilität in üblichen organischen Lösungsmitteln, konnte ein breites Spektrum an Substraten erfolgreich bedient werden.^[109, 111] Hierbei tritt insbesondere die Reduktion geeigneter elementarer Gruppe 15 Substrate hervor, welche die Synthese einer Reihe molekularer Zintl-Phasen des Typs $\{[\text{Sm}^{\text{III}}(\eta^5\text{-Cp}^*)_2]_4\text{E}_8\}$ (E = P, As, Sb) erlaubt.^[112-114]

Abgesehen von Cp-Derivaten dürften Systeme auf Basis des Cyclooctatetraendiids ($\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$, im Folgenden Cot) die bedeutendsten Liganden in der Chemie der f-Element Sandwichkomplexe sein.^[75-76] Hierbei handelt es sich um das zweifach reduzierte



10- π -aromatische Derivat des nicht aromatischen Cyclooctatetraens.^[115] Das erste f-Metalocen mit solchen Liganden ist das 1968 von Streitwieser dargestellte Uranocen ($[U^{IV}(\eta^8-Cot)_2]$) (**V**).^[12] Entgegen den klassischen Cp-basierten Metallocenen der Übergangsmetalle wird die vierfach positive Ladung des zentralen Urankations hier durch zwei Cyclooctatetraendiidliganden ausgeglichen.^[116-117] Kurz nach der Synthese des Uranocens begannen erste Versuche den Cot-Liganden auf dreiwertige Lanthanoide zu übertragen. Zunächst konnten im Zuge dieser Arbeiten die anionischen homoleptischen $K[Ln^{III}(\eta^8-Cot)_2]$ (**VIII**, Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Tb) Sandwichkomplexe,^[16] sowie Halbsandwichkomplexe des Typs $[Ln^{III}(\eta^8-Cot)Cl(thf)_2]_2$ (**VII**, Ln = Ce, Pr, Nd, Sm) von Streitwieser *et al.* erhalten werden.^[118] Hierauf folgten 1974 die neutralen heteroleptischen Spezies $[(\eta^5-Cp^*)Ln^{III}(\eta^8-Cot)]$ (**IX**, Ln = Y, Nd, Sm, Ho, Er) von Takats *et al.*^[119] Im Jahre 1976 konnten Greco *et al.* darüber hinaus das, dem Uranocen formal analoge, Cerocen $[Ce^{IV}(\eta^8-Cot)_2]$ (**VI**) isolieren.^[120] Tatsächlich liegt das Lanthanoidion in diesem Komplex jedoch nicht zwangsläufig in der Oxidationsstufe +IV vor.

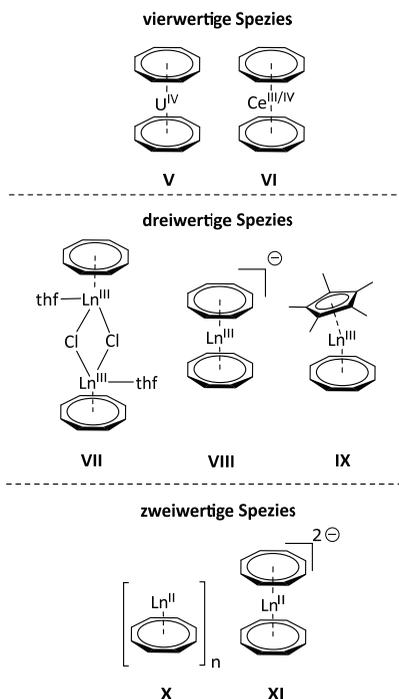


Abbildung 2.6: Einige prototypische Cot-Komplexe der f-Elemente. Mögliche Gegenionen von **VIII** und **XI** sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.^[16, 116-123]

Vielmehr gibt es Studien, welche ein Ce^{III} -Ion mit formalen $(\text{Cot})^{1.5-}$ -Liganden, ein Ce^{IV} -Ion mit formalen $(\text{Cot})^{2-}$ -Liganden oder multikonfigurative, intervalente Zustände vorschlagen.^[124-126]

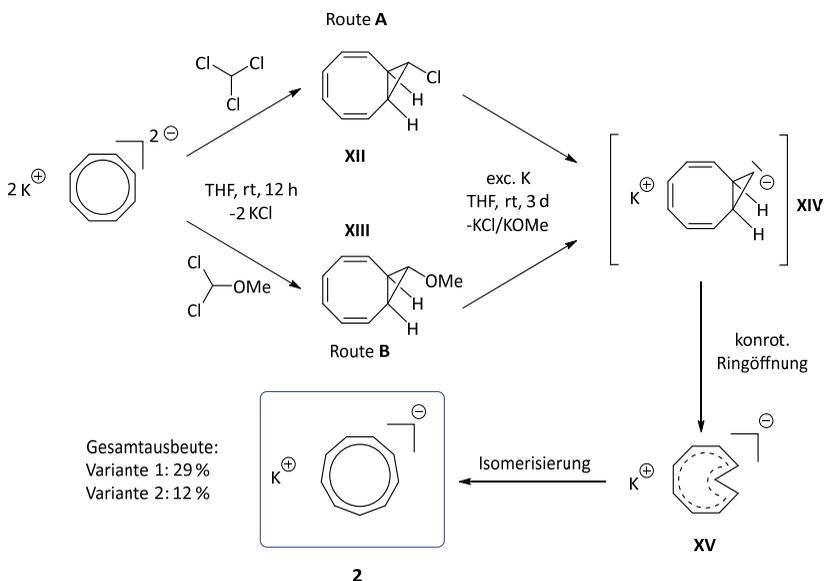
Neben der Synthese vorwiegend dreiwertiger Cot-Sandwichkomplexe erfolgten bereits zuvor Versuche zur Isolation neutraler 1:1- $[\text{Ln}^{\text{II}}(\text{Cot})]$ -Komplexe (**X**, Ln = Eu, Yb) der zweiwertigen Lanthanoide mit Cot-Liganden, welche allerdings aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln nicht strukturell charakterisiert werden konnten.^[127] Einzig die Struktur des Pyridin-solvatisierten $[\text{Yb}^{\text{II}}(\text{pyr})_3(\eta^8\text{-Cot})]$ (pyr = Pyridin) wurde publiziert.^[123] Entsprechend ist die lösungsmittelfreie Struktur bis heute nicht bekannt und es wurden keinerlei Untersuchungen zur Reaktivität dieser fundamentalen Spezies unternommen. Darüber hinaus existieren die dianionischen 2:1- $[\text{M}(\text{L})_n]_2[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot})]_2$ -Komplexe (**XI**, Ln = Eu: M = Li, K; L = dme ($n = 2$), thf ($n = 3$); Ln = Tm: M = K; L = thf ($n = 3$), 18-c-6 ($n = 1$)) der zweiwertigen Lanthanoide. Ähnlich den 1:1-Komplexen sind die Verbindungen **XI** schlecht in üblichen organischen Lösungsmitteln löslich, weshalb sich Untersuchungen zu Reaktivität und Eigenschaften bisher auf wenige Beispiele beschränken.^[122-123, 128] Die bis hierher erwähnten prototypischen $\text{Ln}^{\text{II/III/IV}}$ -Cot-Komplexe sowie das Uranocen sind in Abbildung 2.6 dargestellt. Ausgehend von diesen Beispielen entwickelte sich das Ln-Cot-System zu einer wichtigen Plattform, welche die Stabilisierung verschiedenster ungewöhnlicher Struktur motive mit interessanten Eigenschaften ermöglichte. Eine genaue Aufführung aller wichtigen Ln-Cot-Spezies würde den Umfang dieser Einleitung deutlich überschreiten. Daher soll an dieser Stelle für weitere fallbezogene Beispiele auf die späteren Kapitel verwiesen werden.

2.3 Das Cyclononatetraenidanion

Das Cyclononatetraenid (C_9H_5^- , im Folgenden Cnt) wurde erstmal 1963 von Katz *et al.* beziehungsweise Lalancette *et al.* beschrieben und kann gewissermaßen als das 10- π -Elektronen Homologe des 6- π -Elektronen Cp-Anions interpretiert werden.^[78, 129-130] In Anbetracht der reichhaltigen Chemie des Cp-Anions (*vide supra*) eröffnet diese Analogie theoretisch eine entsprechend breite Palette an möglichen Anwendungsgebieten dieses Liganden. Zur Synthese des Cyclononatetraenids stehen prinzipiell zwei Varianten zur Verfügung (Schema 2.1). Beide verlaufen zunächst über die Cyclopropanierung von $[\text{K}_2(\text{Cot})]$ mit Chloroform (Route **A**) oder Dichlormethoxy-methan (Route **B**) zu Anti-9-chloro/methoxy-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**XII**) und



XIII).^[78, 129] Im anschließenden Schritt wird durch Reduktion mit Kalium intermediär ein Cyclopropylcarbanion (**XIV**) erzeugt. Dieses durchläuft nach Woodward und Hoffmann eine thermisch konrotatorische Ringöffnung, wobei der Abbau von Ringspannung in diesem 4- π -Elektronensystem die pericyclische Reaktion begünstigt. Entsprechend entsteht wie von Boche *et al.* gezeigt zunächst das *cis-cis-cis-trans*-Cnt-Anion (**XV**), welches im Laufe einiger Tage thermisch vollständig zu seinem *all-cis*-konfigurierten Analogon (**2**) isomerisiert.^[131] Aufgrund der schlechteren Abtrennbarkeit des Kaliummethanolats verglichen mit Kaliumchlorid und der hohen Affinität dreiwertiger Lanthanoidkationen zu Methanolatanionen ist Route **A** zu präferieren. Initiale Experimente im Rahmen dieser Arbeit mit [K(Cnt)] aus Route **B** führten zur regelmäßigen Kristallisation methanolhaltiger Lanthanoidspezies. Zudem ist die erzielte Ausbeute nach Route **A** bei Ansätzen im Multigrammaßstab höher.^[19-20] Trotz der Zugänglichkeit dieser zwei Syntheserouten existieren bisher kaum Organometallverbindungen des Cnt-Liganden.^[17-18, 20, 132-133]



Schema 2.1: Synthese des Kaliumcyclononatetraenids (**2**, blau umkreist) nach Katz *et al.*, beziehungsweise Lalancette *et al.*^[19-20, 78, 129]



Ursächlich hierfür dürfte neben der Komplexität der Synthese und empfindlichen Natur von **2** insbesondere die Neigung des Cnt-Anions zu Valenzisomerisierungen sein. So lagert das Cnt-System insbesondere bei Koordination an kleine Metallionen bereitwillig, unter Freisetzung von Wasserstoff, zu einem Indenidliganden um.^[134] Ferner wurde über die Isomerisierung des Cnt-Anions ohne Freisetzung von Wasserstoff zum Dihydroindenanion in der Koordinationssphäre von Gruppe 14 und 15 Elementen berichtet.^[135] Somit scheinen, aufgrund des großen Ringdurchmessers von etwa 4.1 Å, zur Stabilisierung des Cnt-Systems Metallzentren mit großen Ionenradien nötig zu sein. Nur so kann eine vollständige η^9 -Koordination und Stabilisierung des Ligandensystems gewährleistet werden (im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt werden, dass eine η^9 -Koordination nicht zwingend zur Stabilisierung des Cnt-Systems nötig ist). Entsprechend sind vor allem die schweren und im zweiwertigen Oxidationszustand stabilen Hauptgruppenelemente Barium und Blei und darüber hinaus auch die zwei- sowie dreiwertigen Ionen der Lanthanoide und Actinoide mögliche Kandidaten zur Synthese homoleptischer Cnt-Komplexe. Nach einigen erfolglosen Versuchen zur Synthese eines η^9 -Cnt-Sandwichkomplexes,^[134-136] konnten Sitzmann *et al.* 2005 schließlich in Form des $[\text{Ba}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})_2]$ (**XVI-Ba**) den ersten Nachweis eines vermutlich η^9 -koordinierten Cnt-Komplexes erbringen. Die strukturelle Charakterisierung gelang jedoch nicht, weshalb die Annahme zweier η^9 -koordinierter Ringe hauptsächlich auf NMR-spektroskopischen Untersuchungen beruht. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt eine scharfe Resonanz bei $\delta = 6.96$ ppm, was das Vorhandensein 18 magnetisch äquivalenter Protonen impliziert.^[132] Im Jahre 2017 konnten Nakajima *et al.* schließlich analog zu **XVI-Ba** die Verbindung $[\text{Eu}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})_2]$ (**XVI-Eu**) isolieren und strukturell charakterisieren.

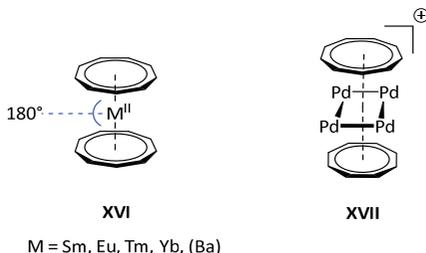


Abbildung 2.7: Allgemeine Struktur der $[\text{M}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})_2]$ -Komplexe (**XVI**) und Struktur eines Palladium-Schicht-Tetramers mit Cnt- und Cot-Liganden $[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Pd}_4(\eta^8\text{-Cot})][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ (**XVII**). Das Gegenion ist der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.^[17-18, 20, 132-133]



Interessanterweise scheinen bei diesem Komplex zwei Cnt-Liganden durch ihre schiere Größe das sonst übliche *bending* der zweiwertigen Lanthanoidocene vollständig zu unterdrücken – der aus kristallographischen Daten bestimmte Ct-Eu-Ct-Winkel beträgt 180° .^[17] Aufgrund der intrinsischen Stabilität des zweiwertigen Europiums erscheinen reduktive Folgereaktionen mit dieser Verbindung nur wenig sinnvoll. Um Zugang zu einer reaktiveren $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})_2]$ -Verbindung zu erlangen, stellte unsere Arbeitsgruppe zum ersten Mal die analoge Sm-Spezies $[\text{Sm}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})_2]$ (**XVI-Sm**) dar. Erstaunlicherweise, und in starkem Gegensatz zu üblichen Sm^{II} -Komplexen, ist **XVI-Sm** in Redoxtransformationen vollkommen inert gegenüber verschiedensten Substraten. Einzig die Bildung eines gemischten Sm^{III} -oxo-hydroxy-Clusters konnte nach partieller Hydrolyse des Edukts beobachtet werden.^[20] Im Folgenden konnten Nocton *et al.* darüber hinaus $[\text{Tm}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})_2]$ (**XVI-Tm**) und $[\text{Yb}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})_2]$ (**XVI-Yb**) isolieren und somit die Serie homoleptischer Cnt-Sandwichkomplexe der klassischen zweiwertigen Lanthanoide vervollständigen (Abbildung 2.7, links). Des Weiteren beobachteten sie einige interessante Phänomene, wie etwa die Labilität des Cnt-Liganden gegenüber koordinierenden Lösungsmitteln.^[18] Ein weiteres Beispiel für die vielfältigen Möglichkeiten, die der Cnt-Ligand abgesehen von klassischen Metallocenen bietet, ist ein von Ogoshi *et al.* synthetisierter Palladium-Schicht-Sandwichkomplex. Bei diesem wird ein anionisches und nahezu quadratisches Palladiumtetramer durch eine Cnt- und eine Cot-Einheit ligiert (Abbildung 2.7, rechts).^[133]



2.4 Magnetismus der dreiwertigen Lanthanoide

Durch ungepaarte Elektronen in der 4f-Schale weisen alle dreiwertigen Lanthanoidionen, abgesehen von La^{III} ($4f^0$) und Lu^{III} ($4f^{14}$), bei Raumtemperatur paramagnetisches Verhalten auf.^[27-28, 37] Aufgrund der oben besprochenen Eigenschaften der 4f-Elektronen, ist dieses größtenteils unabhängig von der chemischen Umgebung der Metallionen. Die magnetischen Eigenschaften, beziehungsweise das magnetische Moment der Ionen wird hierbei durch den elektronischen Grundzustand geprägt, da dieser energetisch stark von den angeregten Zuständen separiert ist.^[28] Ausnahmen hiervon stellen Eu^{III} und Sm^{III} dar, bei welchen gewisse angeregte Niveaus thermisch erreichbar sind.^[137] Zur Bestimmung des magnetischen Moments dreiwertiger Lanthanoidionen muss die Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl J herangezogen werden, da im Gegensatz zu den 3d-Metallen der Beitrag des Bahndrehimpulses nicht durch Interaktion mit Ligandenorbitalen ausgelöscht wird. Es gilt folgender Zusammenhang für das magnetische Moment μ_{eff} nach der Hund'schen Regel:^[28, 37]

$$\mu_{\text{eff}} = g_J \sqrt{J(J+1)}$$

$$g = \frac{3}{2} + \frac{[S(S+1) - L(L+1)]}{[J(J+1)]}$$

J : Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl

S : Gesamtspin-Quantenzahl

L : Gesamtbahndrehimpuls-Quantenzahl

g : Landé-Faktor

Für die Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl gilt bei den ersten sieben Lanthanoiden und somit einer weniger als halb gefüllten 4f-Schale:

$$J = L - S$$

Bei einer mehr als halb gefüllten 4f-Schale, also in der zweiten Hälfte der Reihe gilt hingegen:

$$J = L + S$$

Die aus dieser Formel erhaltenen Werte stimmen für alle dreiwertigen Lanthanoidionen außer Eu^{III} und Sm^{III} gut mit den experimentellen Werten überein. Der Grund für diese Ausnahmen liegt in der zuvor erwähnten thermischen Zugänglichkeit angeregter Zustände. Folglich ergeben sich für die späten dreiwertigen Lanthanoidionen im Vergleich zu den frühen Vertretern der Reihe tendenziell größere magnetische Momente (Tabelle 2.2).^[28, 37]



Tabelle 2.2: Russell-Saunders Grundterme der Ln^{III}-Ionen, sowie berechnete und experimentell bestimmte Werte für $\mu_{\text{eff.}}^{[28]}$ phen = Phenanthrolin

Ln ^{III} -Ion	4f-Elektronen	Grundterm	Calc. μ_{eff}	Exp. μ_{eff} ([Ln ^{III} (phen) ₂ (NO ₃) ₃])
La	0	¹ S ₀	0.00	0.00
Ce	1	² F _{5/2}	2.54	2.46
Pr	2	³ H ₄	3.58	3.48
Nd	3	⁴ I _{9/2}	3.68	3.44
Pm	4	⁵ I ₄	2.83	-
Sm	5	⁶ H _{5/2}	0.85	1.64
Eu	6	⁷ F ₀	0.00	3.36
Gd	7	⁸ S _{7/2}	7.94	7.97
Tb	8	⁷ F ₆	9.72	9.81
Dy	9	⁶ H _{15/2}	10.63	10.6
Ho	10	⁵ I ₈	10.60	10.7
Er	11	⁴ I _{15/2}	9.59	9.46
Tm	12	³ H ₆	7.57	7.51
Yb	13	² F _{7/2}	4.53	4.47
Lu	14	¹ S ₀	0.00	0

2.5 Lanthanoidbasierte Einzelmolekülmagnete

Im Kontext sogenannter Einzelmolekülmagnete (engl.: *single molecule magnets*, im Folgenden: SMMs), haben lanthanoidbasierte Systeme seit der Entdeckung des [N(*n*-Bu)₄][Tb^{III}(Pc)₂] (Pc = Phthalocyanin) durch Ishikawa *et al.* eine herausragende Rolle eingenommen.^[138-143] SMMs sind Verbindungen, deren einzelne Moleküle in der Lage sind, ein zuvor erzeugtes magnetisches Moment ohne externes Feld für eine gewisse Zeit beizubehalten. SMMs können somit als molekulares, nanoskaliges Analogon eines üblichen makroskopischen Stabmagneten interpretiert werden.^[140, 143-145] Voraussetzung für SMM-Verhalten ist das Vorhandensein magnetischer Anisotropie, also einer Vorzugsrichtung der Magnetisierung, sowie ein bistabiler elektronischer Grundzustand. Vorteilhaft, aber nicht zwingend notwendig, sind darüber hinaus hohe m_J -Werte (m_J = magnetische Drehimpulsquantenzahl) im Grundzustand und ein daraus resultierendes hohes magnetisches Moment.^[140, 146] Der grundlegende Antrieb hinter der Entwicklung neuer, leistungsfähiger SMMs ist die theoretische Integration in fortschrittliche elektrische Bauteile. Besonders die mögliche Nutzung in Datenspeichern, welche mit molekularen Speichereinheiten ungeahnte Datendichten erreichen könnten,^[140, 144-148] sowie die Anwendung als

Qubits in Quantencomputern und in Spintronikbauteilen sind die großen Ziele dieses intensiv bearbeiteten interdisziplinären Forschungsgebiets.^[149-155] Allerdings steht ein Umstand all diesen Möglichkeiten bisher noch im Weg. Dies ist die *blocking temperature* T_b , also die Temperatur bis zu welcher ein SMM seine Magnetisierung beibehalten kann. Bis auf ein einziges Beispiel^[156] bewegen sich jedoch alle bekannte SMMs in einem Temperaturregime, welches die Kühlung mit flüssigem Helium erfordert. Dies ist sowohl finanziell als auch technisch sehr aufwendig und beschneidet mögliche Anwendungsfelder für SMMs bisher stark.^[140] Ein einfacher, eng mit der *blocking temperature* verknüpfter Gradmesser für die Leistungsfähigkeit eines SMMs ist die thermische Anisotropiebarriere U_{eff} die zur Relaxation der Magnetisierung nötig ist.^[146, 157]

$$U_{\text{eff}} = S^2 |D|$$

S : Gesamtspin-Quantenzahl

D : Axialer Nullfeldaufspaltungsparameter

Die Nullfeldaufspaltung D ist ein materialspezifischer Wert, der experimentell bestimmt werden kann und von der magnetischen Anisotropie sowie dem Kristallfeld der betrachteten Spezies abhängt.^[146, 158]

Nach der Entdeckung des Mn_{12}Ac ($[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$), des ersten synthetisierten Moleküls mit nachgewiesenen SMM-Eigenschaften,^[145, 159] zielten viele der folgenden synthetischen Unternehmungen auf die Erhöhung des Gesamtspins S der Systeme durch Verknüpfung möglichst vieler 3d-Metall-Spinzentren in großen multimetalischen Komplexen ab.^[160-165] Jedoch konnte in nachfolgenden Arbeiten gezeigt werden, dass D in vielen Fällen invers proportional zu S^2 ist,^[157] wodurch eine Erhöhung des Spins oftmals zum Einbrechen von U_{eff} führt. Als Alternative bleibt die Erhöhung des axialen Nullfeldaufspaltungsparameters mittels Verstärkung der anisotropen Eigenschaften einzelner Metallionen oder kleiner Verbände derselben.^[157] Infolgedessen richtete sich das Forschungsinteresse hin zu den dreiwertigen Lanthanoiden, wobei das oben genannte $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\text{Tb}^{\text{III}}(\text{Pc})_2]$ gewissermaßen den Startpunkt dieses Forschungsgebiets darstellt.^[138] Ursächlich für die herausragende Eignung dreiwertiger Lanthanoidionen zum Design neuer SMMs sind das intrinsisch hohe magnetische Moment der späten Vertreter der Reihe (Tabelle 2.2) sowie ihre ausgeprägten magnetisch anisotropen Eigenschaften. Diese werden durch starke Spin-Bahn-Kopplungen und die daraus resultierenden besonderen elektronischen Eigenschaften der Lanthanoidionen hervorgerufen. Infolgedessen können Lanthanoidspezies im