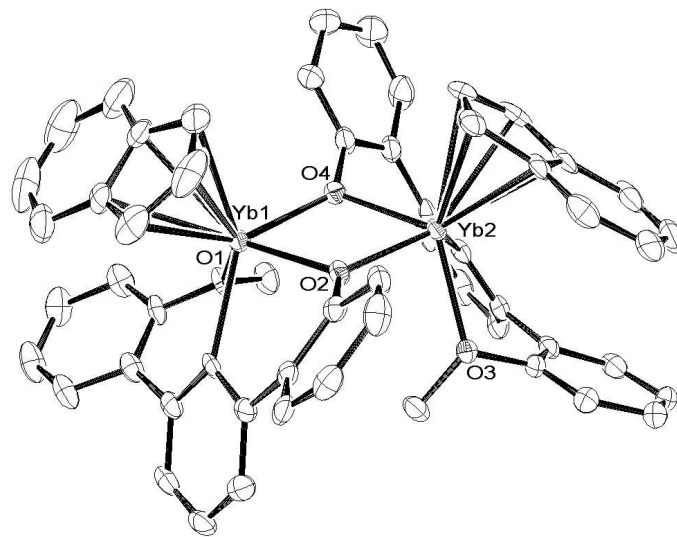


Florian A. Riederer

**Donor-funktionalisierte
Terphenyl-Lanthanoidkomplexe: Erschließung
neuer Substanzklassen**



Technische
Universität
München

Technische Universität München

Lehrstuhl für Anorganische Chemie

**Donor-funktionalisierte
Terphenyl-Lanthanoidkomplexe: Erschließung neuer
Substanzklassen**

Florian A. Riederer

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. K. Köhler
Prüfer der Dissertation: 1. Priv.-Doz. Dr. G. W. Rabe
2. Univ.-Prof. Dr. O. Nuyken, i. R.
3. Univ.-Prof. Komm. L. Dr. F. E. Kühn

Die Dissertation wurde am 15.11.2005 bei der Technischen Universität
München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 13.12.2005
angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit
von März 2003 bis Oktober 2005
unter Anleitung von Herrn PD Dr. Gerd W. Rabe
am Department Chemie
der Technischen Universität München.

Besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer

PD Dr. Gerd W. Rabe

für die vertrauensvolle Aufnahme in den Arbeitskreis,
sein Interesse und den Freiraum bei der Durchführung dieser Arbeit
sowie die uneingeschränkte Unterstützung, die er mir sowohl
in wissenschaftlicher als auch in persönlicher Hinsicht entgegenbrachte.
Auch über die akademischen Herausforderungen hinaus immer als
geschätzter Diskussionspartner, oft als Freund.

Für Petra und Nadja,
die ich über Alles liebe

Ein 85-jähriger Mann der wusste,
dass er bald sterben
würde, sagte:

„Wenn ich noch einmal zu leben hätte,
dann würde ich mehr Fehler machen,
ich würde versuchen,
nicht so schrecklich perfekt sein zu wollen.
Dann würde ich mich mehr entspannen
und vieles nicht mehr so ernst nehmen;
dann würde ich ausgelassener und verrückter sein,
ich würde mir nicht mehr so viele Sorgen
machen um mein Ansehen,
dann würde ich mehr reisen
und mehr Berge besteigen,
mehr Flüsse durchschwimmen
und mehr Sonnenuntergänge beobachten.
Dann würde ich mehr Eiscreme essen;
dann hätte ich mehr wirkliche Schwierigkeiten
als nur eingebildete;
dann würde ich früher im Frühjahr
und später im Herbst barfuß gehen;
dann würde ich mehr Blumen riechen,
mehr Kinder umarmen
und mehr Menschen sagen,
dass ich sie liebe.
Wenn ich noch einmal zu leben hätte
- aber ich habe es nicht!“

Mein Dank gilt

Meiner lieben Frau Petra, die stets ein Ohr für Schwierigkeiten, stets ein Lächeln und Trost in schweren Stunden für mich gehabt hat – und die vielleicht als Einzige auch meine weniger sonnigen Seiten kennt und damit immer gut umzugehen wusste. Ihr verdanke ich auch viele unvergleichliche Momente auf See, unter Wasser, auf mehrere tausend Höhenmeter hohen Gipfeln und in vielen Urlauben mit dem Fahrrad oder zu Fuss – jenseits gebuchter Massentrails oft kleine, moderne Abenteuer.

Außerdem gebahr Sie mir das erste Kind, meine geliebte Tochter Nadja, deren Lächeln Bäume zu versetzen in der Lage ist und deren freudiger Aufschrei :“Papaaaa...“ auch den anstrengendsten Arbeitstag vergessen machen kann. Auch Sie ist schon jetzt beim Marathontraining genauso begeistert mit dabei wie beim Gipfelsturm auf über 2000 hm.

Herrn PD Dr. Gerd W. Rabe, der nicht nur Lehrer war, sondern auch Hilfestellung in vielen Lebenssituationen bot. Er hat durch seine Erfahrung manche Hürde sichtbar gemacht und manche Lösung ermöglicht, die mir verborgen geblieben wäre.

Meinen zahlreichen Fortgeschrittenen-Praktikanten, von denen ich keinen hervorheben möchte, da alle mit vollem Einsatz bei Teilen der vorliegenden Arbeit mitgeholfen haben: Julia Braunagel, Oliver Demmer, Marcus Dorner, Andreas Feigl, Massama Kambia, Christoph Kaufmann, Sebastian Marx, Barbara Müller, Julia Müller, Chayanin Namyuang, Katharina Nikolaides, Gerhard Richter, Tobias Roßteuscher, Tobias Scherg, Andrea Scherbaum, und Jessie (Zheng Zhang).

Frau Dr. M. Zhang-Preße für die freundschaftliche Zusammenarbeit und umfangreiche Vorarbeiten.

Herrn Dr. Stefan Hoffmann für die Hilfe bei der Auswertung zahlreicher Kristallstrukturdaten und der Erstellung entsprechender Tabellen. Darüber hinaus für die abwechslungsreiche Zeit bei der Betreuung des AC-Anfängerpraktikums im SS 2005. Besonders die fachlichen sowie politischen Diskussionen waren eine echte Bereicherung und halfen, etwas mehr als nur das eigene Forschungsgebiet zu verstehen.

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur und Herrn Prof. Dr. T. Fässler für die Bereitstellung einer Laborfläche sowie der nötigen Infrastruktur.

Frau R. Dumitrescu und Frau I. Werner für die Durchführung der massenspektroskopischen Untersuchungen.

Frau S. Mühl für die Aufnahme der GC/MS-Spektren und für viele erheiternde Unterhaltungen zu den verschiedensten Themen sowie für einige kulinarische Köstlichkeiten vor allem in Form ausgezeichneter Backwaren.

Frau M. Donaubauer und Frau I. Grötsch für ihre herzliche Art sowie für ihre stete Hilfsbereitschaft in administrativen Angelegenheiten. Frau M. Donaubauer außerdem für ihre Anteilnahme an mancher kniffligen Situation.

Den Mitarbeitern der Materialverwaltung, der Werkstätten und der Glasbläserei die durch Ihre tatkräftige Mithilfe viele technische Probleme unkompliziert zu lösen halfen.

Besonderer Dank gebührt all denen, die in Kooperation zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben: Herrn Dr. Jörg Eppinger (Bereitstellung von Liganden, Hilfe bei der Anfertigung der Dissertation), Herrn Dipl.-Chem. Andreas Kunst (Bereitstellung von Liganden), Herrn Dipl.-Chem. Martin Mayershofer (GPC), Frau Dipl.-Chem. Julia Müller (GPC), Frau Dipl.-Chem. Katharina Nikolaides (Bereitstellung von Liganden) sowie Herrn Prof. Dr. Matthias Tamm (Planung).

Viel verdanke ich meinen lieben Kommilitonen. Einige will und muss ich hier nennen – andere sollte ich aufzählen, habe es aber vergessen: Peter Kaden (Technikexperte und geschätzter Diskussionspartner), Christoph Kaden (Horizontenerweiterer, gern gesehener Gast aus dem Studiengang Elektrotechnik), Andreas Enthart (...der mit mir auf das Diplom gelernt hat - und dank welchem „Theoretische Chemie“ im Sommer bei 40 °C plötzlich logisch erschien), Elke Mayer (eine differenzierte Persönlichkeit, die glücklicherweise die TC-Exkursion verstärkt hat), Linda Valis (...mit der ich das Biochemie-Praktikum bestreiten durfte), Clemens Wagner (einer der Klardenker unseres Jahrgangs, den seine gleichzeitige Bescheidenheit auszeichnet – er war außerdem (unter anderem) an der Marathonstrecke gestanden und hat Mut gemacht wo die Beine längst aufzugeben drohten), Andreas Bentele (Extrem-Sportler und schon deshalb ein Vorbild – aber auch mit dem Herzen am richtigen

Fleck), Sandra Pröckl (...die die stundenlangen U-Bahn-Fahrten aufhellte), Wolfgang Kleist (man muss ihn lieben – er hat immer eine spitzfindige, ironische Beleidigung auf den Lippen, gibt einem aber das Gefühl, das wäre gut so), Martin Bortenschlager (er richtete einige tolle Feste aus, auch LAN-Partys – daneben auch einer derjenigen, die Logik, Hilfsbereitschaft, Bescheidenheit und Freude am Leben aufeinander vereinen), Josef Mayer (mein Laborkollege, der eigentlich einen eigenen Abschnitt verdient hätte), Melanie Zimmermann (...noch eine Lanthanoidchemikerin – schon deshalb erwähnenswert, aber darüber hinaus eine Bereicherung für jeden geselligen Abend, beispielsweise im Irish Pub), Malaika Schnitzelbaumer (...die mit mir den Französisch-Kurs besucht hat, vielen Dank für die Bücher „Die Königin vom Nil“ und „Pettersson und Findus“), Clemens Zapilko (...ein Klardenker, dabei sehr ruhig und geduldig - immer für einen da wenn man ihn brauchte), sowie Stefan Mitschke (... der einem auch mal konstruktiv die Meinung sagte, auch wenn er wusste, dass man das jetzt wahrscheinlich nicht hören will, aber wollen sollte)

Meiner lieben Großmutter, Frau Irmtrudis Aloisia Apelt sowie meinem leider verstorbenen Großvater Herrmann Apelt für die viele Zeit, die Sie mit mir verbrachten und dafür, dass sie jederzeit alle Möglichkeiten zur Förderung nutzten.

Meinen lieben Schwiegereltern Christa und Klaus Nimmermann, die mich als Schwiegersohn herzlich in ihre Familie aufgenommen haben.

Meiner Schwägerin Karin Daake, die mich und meine Frau mit ihren Erfahrungen auf dem Weg zum ersten Marathon begleitet hat.

Meinen engen Freunden Manuel Stölzle, Tobias Schütz und Oliver Potrê.

Meinen Eltern.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	<i>Lanthanoide – eine Potentialeinschätzung</i>	1
1.1.1	Historische Einordnung	4
1.1.2	Eigenschaften	6
1.1.3	Verwendung	7
1.2	<i>Metalloocene der „Seltenen Erden“ – eine Stoffklasse mit bemerkenswerten Eigenschaften</i>	17
1.2.1	Historische Einordnung	17
1.2.2	Eigenschaften	17
1.2.3	Verwendung	19
1.3	<i>Postmetallocen-Chemie der Lanthanoide – ausgewählte moderne Ligandsysteme</i>	21
1.3.1	Terphenylliganden – Inspiration aus der Hauptgruppenchemie	22
1.3.1.1	Eigenschaften	22
1.3.1.2	Darstellung	22
1.3.1.3	Verwendung	24
1.3.2	Donor-funktionalisierte Terphenylliganden	28
1.3.2.1	Eigenschaften	28
1.3.2.2	Darstellung	29
1.3.2.3	Verwendung	29
1.3.3	Tris-pyrazolylborate	30
1.3.3.1	Eigenschaften	31
1.3.3.2	Darstellung	32
1.3.3.3	Verwendung	33
1.3.4	Cyclooctatetraen	34
1.3.4.1	Eigenschaften	35
1.3.4.2	Darstellung	35

1.3.4.3	Verwendung	36
2	Zielsetzung – Synergie durch Kombination	38
3	Ergebnisse und Diskussion	40
3.1	<i>Darstellung neuartiger Ligandsysteme</i>	40
3.1.1	Route I: Synthese ausgehend von 2,6-Dichlor-1-iodbenzol	40
3.1.1.1	Darstellung von 2,6-Di(<i>o</i> -anisyl)-1-iodbenzol (DanipI)	41
3.1.1.2	Darstellung von 2,6-Di[<i>o</i> -(1-methoxynaphthalin)]-1-iodbenzol.....	43
3.1.2	Route II: Synthese ausgehend von 1-Lithium-2,6-dichlorbenzol bei -78°C....	45
3.1.2.1	Darstellung von 2,6-Di(<i>o</i> -anisyl)-1-iodbenzol (DanipI)	46
3.1.3	Route III: Synthese ausgehend von 1,3-Dichlorbenzol.....	48
3.1.3.1	Darstellung von 2,6-Di(<i>o</i> -anisyl)-1-iodbenzol (DanipI)	49
3.2	<i>Erschließung neuartiger Substanzklassen</i>	51
3.2.1	Funktionalisierung von Verbindungen vom Typ DanipLnCl ₂	51
3.2.1.1	DanipLn[N(SiMe ₃) ₂] (Ln = Yb, Sm).....	52
3.2.1.2	DanipLn[N(SiHMe ₂) ₂] (Ln = Yb, Sm).....	56
3.2.1.3	DanipLn[O(2,6-diisopropylphenyl)] ₂ (Ln = Yb, Y).....	59
3.2.1.4	Zwischenzusammenfassung I.....	63
3.2.2	Einfluss des COT ²⁻ -Ligandsystems auf die Eigenschaften von Terphenyl-Lanthanoidkomplexen	64
3.2.2.1	DppSmCOT(μ -Cl)Li(THF) ₃	65
3.2.2.2	DmpSm(THF)COT	67
3.2.2.3	DanipSm(THF)COT.....	68
3.2.2.4	Zwischenzusammenfassung II	71
3.2.3	Einfluss des Tp-Ligandsystems auf die Eigenschaften von Terphenyl-Lanthanoidkomplexen	71
3.2.3.1	(LiTp ^{Me,Me}) ₂	74
3.2.3.2	DanipYbTp ^{Me,Me} Cl	77

3.2.3.3	DanipYTp ^{Me,Me} Cl	78
3.2.3.4	DanipSmTp ^{Me,Me} [O(2,6-diisopropylphenyl)]	80
3.2.3.5	DanipYbTp ^{Me,Me} CH ₂ TMS	83
3.2.3.6	Tp ^{Me,Me} Yb(CH ₂ TMS) ₂ (THF)	87
3.2.3.7	Tp ^{Me,Me} Sm[O(2,6-diisopropylphenyl)] ₂	89
3.2.3.8	Zwischenzusammenfassung III	91
3.2.4	Terphenyl-basierte Lanthanocene – ein neuer Weg zu monomeren Verbindungen: Möglichkeiten und Grenzen	94
3.2.4.1	DanipSmCp ₂	97
3.2.4.2	DanipYbCp ₂	100
3.2.4.3	DanipYCp ₂	102
3.2.4.4	[DanipO(-)SmCp [*]] ₂	103
3.2.4.5	[DanipO(-)YbInd] ₂	108
3.2.4.6	Bildung von DanipMe – ein Indiz zur Erkennung eines unerwarteten Reaktionspfades	111
3.2.4.7	Zwischenzusammenfassung IV	112
3.3	<i>Ergebnisse aus Kooperationen und Reaktivitätsstudien</i>	113
3.3.1	Ringöffnungs-Polymerisation von THF	114
3.3.2	Polymerisation von Methylmethacrylat	115
3.3.3	Versuchte Darstellung von Seltenerd-Verbindungen unter Verwendung von KC ₇ H ₉	117
3.3.4	Anwendung von 1,1'-Diaminoferrocenen	119
3.3.4.1	Seltenerdmetallverbindungen mit 1,1'-Diaminoferrocenliganden	120
3.3.4.1.1	Anwendung von N,N'-[Bis-(1-anilino-3,4-triphenylcyclopentadienyl) eisen(II)](tetrahydrofurano)[(trimethylsilyl)methyl]Yttrium(III) in der Olefin-Polymerisation	122
4	Zusammenfassung	124
5	Experimenteller Teil	131

5.1	<i>Allgemeine Arbeitstechniken</i>	131
5.1.1	Inertgastechnik	131
5.1.2	Glove-Box-Technik.....	131
5.1.3	Lösungsmittel	132
5.2	<i>Charakterisierung der Verbindungen</i>	132
5.2.1	NMR-Spektroskopie.....	132
5.2.2	IR-Spektroskopie.....	133
5.2.3	Massenspektrometrie.....	133
5.2.4	Einkristallstruktur-Bestimmung	133
5.2.5	Elementaranalyse	134
5.2.6	GC-MS-Kopplungsanalyse	134
5.2.7	Gelpermeations-Chromatographie	134
5.2.8	Schmelz- und Zersetzungspunkte.....	135
5.3	<i>Arbeitsvorschriften</i>	135
5.3.1	Bezugsquellen der kommerziell verfügbaren Reagenzien	135
5.3.2	Synthesvorschriften	135
5.3.2.1	Darstellung der Liganden	135
5.3.2.1.1	Darstellung von 2,6-Dichlor-1-iodbenzol	135
5.3.2.1.2	Darstellung von 2,6-Dibrom-1-iodbenzol	136
5.3.2.1.3	Darstellung von 2,6-Di(<i>o</i> -anisyl)-1-iodbenzol (DanipI) ^{75,130}	137
5.3.2.1.4	Darstellung von 2,6-Di(<i>o</i> -anisyl)-1-iodbenzol (DanipI) ^{75,130} ausgehend von 1,3-Dichlorbenzol.....	138
5.3.2.1.5	Darstellung von 2,6-Di(<i>o</i> -anisyl)-1-iodbenzol (DanipI) ^{75,130} ausgehend von 1-Lithium-2,6-dichlorbenzol bei -78 °C.....	139
5.3.2.1.6	Darstellung von 2-Brom-1-methoxynaphthalin ¹³²⁻¹³⁶	140
5.3.2.1.7	Darstellung von 1-Brom-2-methoxynaphthalin	141

5.3.2.1.8	Darstellung von 2,6-Di[<i>o</i> -(1-methoxynaphthalin)]-1-iodbenzol (DinapI_1) ausgehend von 2,6-Dibrom-1-iodbenzol	142
5.3.2.1.9	Darstellung von 2,6-Di[<i>o</i> -(2-methoxynaphthalin)]-1-iodbenzol (DinapI_2) ausgehend von 2,6-Dichlor-1-iodbenzol	144
5.3.2.1.10	Darstellung von 1-Lithium-2,6-di(<i>o</i> -anisyl)benzol (DanipLi)	145
5.3.2.1.11	Darstellung von 1-Methyl-2,6-di(<i>o</i> -anisyl)benzol (DanipMe) als Nebenprodukt der Reaktion von ZrCl ₄ mit DanipLi	146
5.3.2.1.12	Darstellung von 1,5-Di(<i>o</i> -anisyl)benzol (DanipH)	147
5.3.2.1.13	Darstellung von Kalium-Indenid (KInd)	148
5.3.2.2	Darstellung neuartiger metallorganischer Verbindungen	149
5.3.2.2.1	DanipYb[N(SiMe ₃) ₂] ₂	149
5.3.2.2.2	DanipSm[N(SiMe ₃) ₂] ₂	150
5.3.2.2.3	DanipYb[N(SiHMe ₂) ₂] ₂	152
5.3.2.2.4	DanipSm(SiHMe ₂) ₂	154
5.3.2.2.5	DanipYb[O(2,6-diisopropylphenyl)] ₂	155
5.3.2.2.6	DanipY[O(2,6-diisopropylphenyl)] ₂	156
5.3.2.2.7	(Dpp) ₂ SmCl(μ-Cl)Li(THF) ₃	158
5.3.2.2.8	DppSmCOT(μ-Cl)Li(THF) ₃	159
5.3.2.2.9	DmpSm(THF)COT	161
5.3.2.2.10	DanipSm(THF)COT	162
5.3.2.2.11	(LiTp ^{Me,Me}) ₂	164
5.3.2.2.12	Tp ^{Me,Me} Yb(CH ₂ TMS) ₂ (THF)	165
5.3.2.2.13	Tp ^{Me,Me} Sm(THF)[O(2,6-diisopropylphenyl)] ₂	166
5.3.2.2.14	DanipYbTp ^{Me,Me} Cl	168
5.3.2.2.15	DanipYTp ^{Me,Me} Cl	170
5.3.2.2.16	DanipSmTp ^{Me,Me} [O(2,6-diisopropylphenyl)]	171
5.3.2.2.17	DanipYbTp ^{Me,Me} CH ₂ TMS	173

5.3.2.2.18	DanipSmCp ₂	174
5.3.2.2.19	DanipYbCp ₂	175
5.3.2.2.20	DanipYCp ₂	177
5.3.2.2.21	[Danip-O(-)SmCp*] ₂	178
5.3.2.2.22	[DanipO(-)YbInd] ₂	180
5.3.2.2.23	Y(CH ₂ TMS) ₃ (THF) ₂	181
5.3.2.2.24	N,N'-[Bis-(1-anilino-3,4-triphenylcyclopentadienyl)eisen(II)] (tetrahydrofurano)[(trimethylsilyl)methyl]Yttrium(III).....	182
5.3.2.2.25	Ringöffnungspolymerisation von THF durch den Initiator „DanipScCl ₂ “	183
5.3.2.2.26	Allgemeine Vorschrift zur Polymerisation von 1-Octen.....	184
5.3.2.2.27	Allgemeine Vorschrift zur Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA).....	185
6	Anhang	187
6.1	<i>Veröffentlichte Teile der vorliegenden Dissertation</i>	187
6.2	<i>Posterpräsentationen</i>	188
6.3	<i>Einkristallstrukturdaten</i>	189
7	Literaturverzeichnis	212

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

abs.	absolut
Bu	Butyl
CI	Chemische Ionisation
Cnt	Centroid
COT	Cyclooctatetraen-dianion
Cp	Cyclopentadienid
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienid
δ	chemische Verschiebung
DanipI	2,6-Di(<i>o</i> -anisyl)-1-iodbenzol
DanipLi	1-Lithium-2,6-di(<i>o</i> -anisyl)benzol
DCM	Dichlormethan
DinapI	2,6-Di[<i>o</i> -(1-methoxynaphthalin)]-1-iodbenzol
DMF	Dimethylformamid
Dmp	2,6-Dimesitylphenyl
Dnp	2,6-Di(1-naphthyl)phenyl
Dpp	2,6-Diphenylphenyl
DppI	2,6-Diphenyl-1-iodbenzol
DppLi	Lithium-2,6-diphenylphenyl
eq	Equivalent
Flu	Fluorenid
FT	Fourier-Transformation
h	Stunde
Ind	Indenid
IR	Infrarot-Spektroskopie

Ln	Lanthanoid
M	molar
M _n	stoffmengenbezogenes Molekulargewicht (Polymer)
M _w	gewichtsbezogenes Molekulargewicht (Polymer)
Me	Methyl
MHz	Megahertz
MMA	Methylmethacrylat
MS	Massenspektrometrie
min	Minuten
mL	Milliliter
v	Wellenzahlen
n-BuLi	n-Butyllithium
NMR	Kernmagnetische Resonanz
PDI	Polydispersitätsindex
ppm	parts per million
rac	racemisch
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
t-BuLi	t-Butyllithium
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin
TMS	Trimethylsilyl
Tp	(Tris-1-pyrazolyl)borat
Tp ^{Me,Me}	[(Tris-3,5-dimethyl)-1-pyrazolyl]borat

1 Einleitung

1.1 Lanthanoide – eine Potentialeinschätzung^{1,2,3}

Betrachtet man das Periodensystem in der heute meist üblichen Darstellung nach IUPAC, so fällt eine Sonderstellung der Lanthanoide und Actinoide auf. Der Block von zweimal 14 Elementen steht isoliert am unteren Ende. Die wohl daher rührende Bezeichnung „Fußnoten des Periodensystems“ beschreibt die Einstellung der meisten Chemiker bezüglich der Seltenerdmetalle: nicht unbedingt notwendig, nur für Interessierte und Spezialisten. Inzwischen deuten einige Entwicklungen darauf hin, dass das Potential dieser Elemente damit unterschätzt worden ist. Mittlerweile ist die Gruppe derer, die sich dieses unverbrauchten Forschungsgebiets annehmen, im steten Wachstum begriffen.

Bei den Lanthanoiden erfolgt die Besetzung der 4f-Niveaus mit Elektronen, wobei die halbgefüllte ($4f^7$) und vollständig aufgefüllte ($4f^{14}$) f-Unterschale durch besondere Stabilität gekennzeichnet sind. Aufgrund der effizienten Abschirmung der 4f-Unterschale durch die energetisch höherliegenden besetzten Orbitale ($5s^2$, $5p^6$) ergibt sich nur eine sehr geringe Wechselwirkung mit der Umgebung, was eine große chemische Ähnlichkeit der Lanthanoide untereinander zur Folge hat. Da die leichten Ln^{3+} -Ionen einen ähnlichen Radius wie La^{3+} und die schwereren einen ähnlichen wie Y^{3+} aufweisen, besteht eine weitgehende chemische Verwandtschaft zwischen den Elementen der 3. Gruppe des Periodensystems und den Lanthanoiden, was zu einer mineralogischen Vergesellschaftung führt. Da bei den Lanthanoiden das drittäußerste Energie-Niveau aufgefüllt wird (4f), ist der Einfluss der Schalenbesetzung auf die chemischen Eigenschaften verhältnismäßig gering.

Dies hat aber auch zwei bemerkenswerte Eigenschaften zufolge, die in dieser Form im Periodensystem beispiellos sind: erstens die „Lanthanoiden-Kontraktion“, unter der man die signifikante, stetige aber nicht ganz gleichmäßige Abnahme der Atom- und Ionenradien mit steigender Kernladungszahl versteht, und zweitens die Tatsache, dass ähnliche Elemente in diesem Fall innerhalb einer Periode, anstatt wie üblich in einer Gruppe, zu finden sind. Dies eröffnet die Möglichkeit einer Radienanpassung durch die Wahl des Metalls. In abgeschwächtem Maße ist dies sonst nur für die Elemente der 8. Nebengruppe (Eisengruppe, Platinmetalle) der Fall.

So mehren sich mittlerweile auch die Anzeichen dafür, dass der „Dornröschen-Schlaf“ dieser Gruppe zu Ende geht. Bezeichnender Weise nimmt die derzeit wachstumsstärkste Nation der Welt, China, hier die Vorreiterrolle ein (Abb. 1).

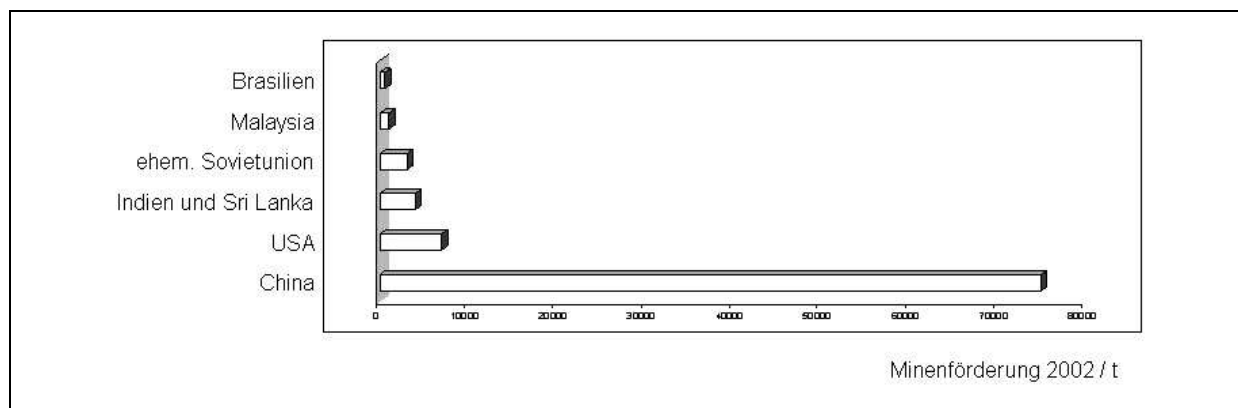


Abb. 1: Jahresförderung von Lanthanoiden im Jahre 2002⁴

Auch deren Häufigkeit macht die Elemente wirtschaftlich nicht uninteressant. Trotz des Namens „Seltenerdmetalle“, unter dem sowohl die Elemente Cer bis Lutetium, als auch, wegen der großen chemischen Ähnlichkeit, die Elemente Scandium, Yttrium und Lanthan (3. Gruppe nach IUPAC-Nomenklatur) zusammengefasst sind, ist ihr Anteil an der Lithosphäre relativ hoch. Das Lanthanoidelement Cer ist beispielsweise häufiger als die Elemente Blei, Quecksilber und Cadmium. Selbst Europium, das nach Promethium zweitseltenste Lanthanoid, ist noch häufiger als Gold, Platin und Silber (Abb. 2)

Atome / 10 ⁴ Atome Silizium			
Eisen	1000	Molybdän	0.017
Chrom	2.0	Europium	0.008
Nickel	1.3	Wolfram	0.008
Cobalt	0.42	Terbium	0.006
Cer	0.4	Lutetium	0.005
Lanthan	0.2	Thulium	0.003
Neodym	0.19	Silber	0.0006
Blei	0.06	Quecksilber	0.00004
Samarium	0.04	Gold	0.00002
Gadolinium	0.03	Platin	0.00002
Ytterbium	0.02	Rhodium	0.000006

Abb. 2: Relative Häufigkeit ausgewählter Elemente des PSE¹

So rührt der Name „Seltene Erden“ eher davon her, dass es kaum große Lagerstätten von Erzen dieser Elemente gibt und diese aufgrund von größeren Ionenradien im Vergleich zu anderen Me^{3+} -Ionen üblicherweise nicht in gewöhnlichen Mineralien vorkommen. Verbreitet kommt Monazit, das wichtigste Erz zur Seltenerdmetallgewinnung, in Skandinavien, Südindien, Südafrika, Brasilien, Australien, Malaysia, den Staaten der GUS und in den U.S.A. sowie in China vor.

Auch die schwierige Isolierung und Reinigung aufgrund eines ähnlichen chemischen Verhaltens hat lange die Nutzung dieser Metalle erschwert. Heutzutage gelingt die Isolierung der Einzelglieder wesentlich leichter. Es werden hauptsächlich zwei Methoden verwendet: erstens die Trennung durch Fraktionierung, wobei Löslichkeits-, Basizitäts-, Komplexbildungs- und Ionenaustausch-Unterschiede genutzt werden sowie zweitens die Trennung durch Wertigkeits-Änderung, d.h. durch Oxidation oder Reduktion. Diese Verfahren haben entscheidend zur Senkung der Preise von Lanthanoidmetallen beigetragen (Abb. 3).

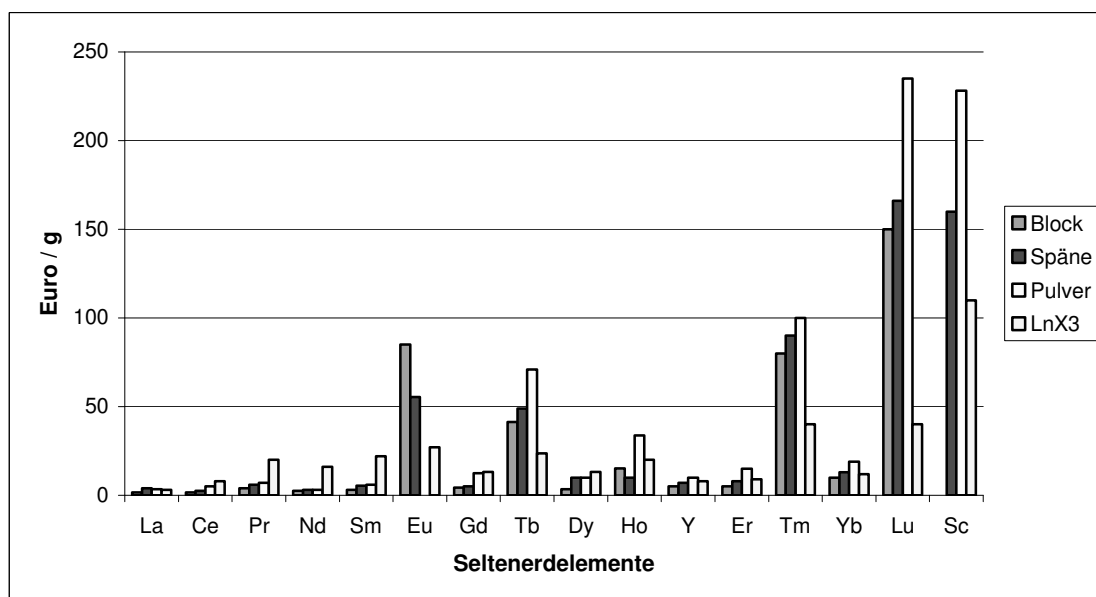


Abb. 3: Preise von Seltenerdmetallen⁵

Nur die fünf Metalle Europium, Terbium, Thulium, Lutetium und Scandium liegen, teilweise deutlich, über der 50 Euro/Gramm-Marke. Alle anderen Vertreter liegen meist deutlich darunter.

1.1.1 Historische Einordnung

Rückblickend auf über zwei Jahrhunderte Seltenermetallchemie äußert sich *C. H. Evans*⁶: „I am willing to venture the opinion, that the history of rare earths is more fascinating, and illuminates more areas of chemical progress than the history of any other group of elements.“ Er folgerte weiter, dass Ytterbit (1797 von *L. Ekeberg* in *Gadolinit* umbenannt) das bedeutendste Mineral in der Geschichte der anorganischen Chemie darstellen könnte.

Die Entdeckung dieses schwarzen, schweren Minerals durch den schwedischen Leutnant *Carl Arrhenius* im Sommer des Jahres 1787 bildete den Auftakt zur Chemie der „Seltene Erden“. In Anlehnung an *Th. Greinacher*⁷ lässt sich diese heute in die vier – sich teilweise überlappenden – Perioden unterteilen, die in Abb. 4 aufgeführt sind.

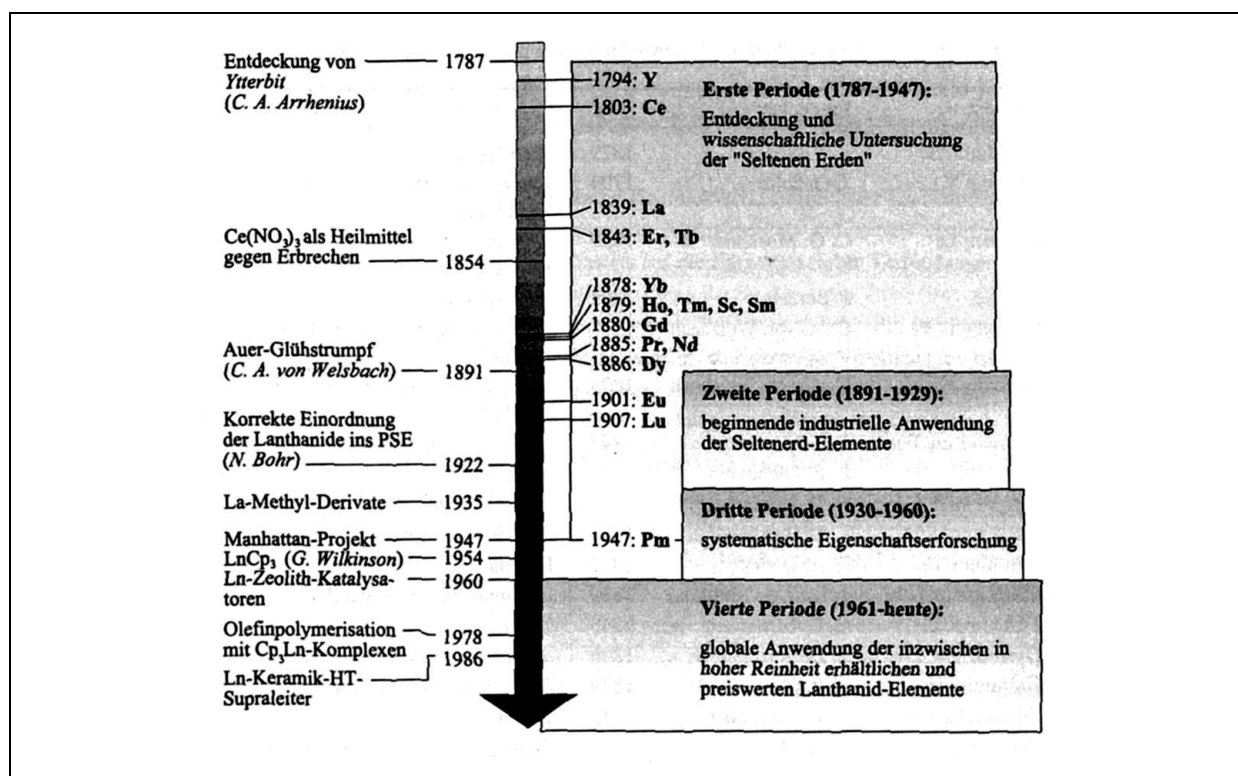


Abb. 4: Perioden in der Geschichte der Seltenerdchemie

Die *erste Periode* leitete 1794 die Isolierung einer bis dato unbekanntes Erde (dem Yttrium(III)-oxid, verunreinigt durch Beimengungen der anderen „Yttererden“) durch den finnischen Chemiker *Johann Gadolin* aus dem oben angesprochenen *Ytterbit* ein. Die erste Isolierung eines reinen Seltenerdmetalls ließ allerdings bis 1826 auf sich warten, als *Carl*

Gustav Mosander durch Reduktion von „Ceria“ mit metallischem Kalium das hochreaktive Cer erhielt⁸. Im Verlaufe der systematischen Analyse der „Cerit-Erde“ isolierte er 1839 Lanthan und nachfolgend Terbium und Ytterbium aus der „Ytter-Erde“⁹. Er nimmt damit in der Rangfolge der Entdecker zusammen mit *Carl Auer von Welsbach* die Spitzenposition (je drei Elementoxide) ein. In die Zeit *Mosanders* fällt auch die erste belegte Anwendung einer Lanthanoidverbindung, und das überraschenderweise auf dem Gebiet der Medizin. Im Jahre 1854 veröffentlichte *Prof. Simpson* aus *Edinburgh, Scotland* die von ihm festgestellte lindernde Wirkung von Cernitrat auf die Übelkeit von Schwangeren¹⁰. Später empfahl er Ceroxalat, welches sich innerhalb kürzester Zeit größter Beliebtheit bei der Behandlung aller Arten von Beschwerden und Krankheiten bis hin zur Epilepsie erfreute.

Die Geschichte der „Seltene Erden“ verdeutlicht, wie sehr Entdeckungen von den zur Verfügung stehenden Techniken und der Entwicklung der grundlegenden Theorien abhängen. So waren bis 1877, 100 Jahre nach der Entdeckung des *Ytterbit*, nur fünf „Seltene Erden“ beschrieben worden. Doch die Einführung der Spektralanalyse von *Bunsen* und *Kirchhoff* im Jahre 1858 und die Veröffentlichung des Periodensystems der Elemente durch *Mendeleev* 1869 sowie dessen Weiterentwicklung führten gemeinsam mit verbesserten Trennmethoden dazu, dass in den nur acht Jahren zwischen 1878 und 1886 die Zahl der isolierten „Seltene Erden“ beinahe verdreifacht wurde. Als *Mosley* 1913 fand, dass die Protonenzahl eines Elements aus dessen Röntgenspektrum abgeleitet werden kann, legte er damit den Grundstein für die endgültige Einordnung der Lanthanoiden in das Periodensystem durch *Niels Bohr* 1923¹¹. *Mosleys* Entdeckung machte auch klar, dass nur noch ein Seltenerd-Element zu isolieren war: Element 61. Als dieses 1947 als direktes Ergebnis des *Manhattan-Projekts* in Uran-Spaltprodukten identifiziert wurde, waren nach 160 Jahren der Suche alle Seltenerd-Elemente bekannt.

Mit der Demonstration des „Auer-Glühstrumpfs“ (zur Verstärkung des Lichts einer Gasflamme; Zusammensetzung: 99% Thorium und 1% Cer) durch *Carl Auer von Welsbach* begann am 4. November 1891 vor einem Wiener Caféhaus die industrielle Anwendung der „Seltene Erden“ (*zweite Periode*). Der Erfolg dieser Vorführung führte zusammen mit der Ausbeutung von Monazit-Beständen in Brasilien als billigem Rohstoff zum Verkauf von 90 000 Lampen innerhalb von neun Monaten. Die daraus hervorgegangenen *Treibacher Chemischen Werke* existieren noch heute¹².

Die ersten Arbeiten über „metallorganische Komplexverbindungen“ der Lanthanoide fallen in die *dritte Periode*. Die Beobachtung, dass Methylradikale mit metallischem Lanthan reagieren, gab 1935 erstmalig einen Hinweis auf die Existenz solcher Verbindungen. Doch die sich als falsch erweisende Veröffentlichung über die Synthese von Triethylscandium und -yttrium, sowie Fehlschläge bei der Darstellung von Tris-Arylkomplexen des Lanthans, ließen in den folgenden Jahren die Zuversicht schwinden, dass derartige Verbindungen isolierbar seien¹³. Erst 1954 gelang *Wilkinson* mit der Charakterisierung von Tris(cyclopentadienyl)-Derivaten der Lanthanoide¹⁴ im Sog der Entdeckung des Ferrocens der Durchbruch.

Die im Rahmen des von 1943-1947 durchgeführten *Manhattan-Projekts* entwickelten Trennverfahren erlaubten bald die Gewinnung großer Mengen an Seltenerdmetallen hoher Reinheit (> 99.9%). Bald darauf markierte die Einführung von Ln-„dotierten“ zeolithischen Crack-Katalysatoren in Erdölraffinerien um 1960 den Beginn der globalen Anwendung der „Seltene Erden“ (*vierte Periode*). Die nachfolgend zahlreich gefundenen Anwendungsgebiete führten zu einem kontinuierlich steigenden Weltbedarf an Seltenerd-Oxiden. Vor allem der Einsatz von Cp₂LnR-Derivaten zur Olefin-Polymerisation und die Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleiter auf Basis der Seltenerd-Keramiken im Jahre 1986¹⁵ zogen das wissenschaftliche Interesse auf sich.

1.1.2 Eigenschaften

Die Lanthanoide sind silberglänzende, unedle und reaktionsfreudige Metalle, die an Luft zu Passivierung neigen. Sie kristallisierten mit Ausnahme von Samarium (rhomboedrisch) und Europium (krz) in dichtesten Packungen und treten bevorzugt in der formalen Oxidationsstufe +3 auf. Die formale Oxidationsstufe +2 spielt insbesondere bei Europium und Ytterbium (stabile Elektronenkonfigurationen 4f⁷ und 4f¹⁴), in geringerem Maße auch bei Samarium und Thulium sowie seit kurzem auch bei Dysprosium und Neodym eine Rolle^{16,17,18,19,20,21,22}, die formale Oxidationsstufe +4 ist nur bei den Lanthanoiden mit geringer Kernladung von Bedeutung, da hier die Elektronen der 4f-Schale noch nicht genügend stabilisiert sind. Das Ce⁴⁺-Kation ist hierbei das einzige Ion, welches in wässriger Lösung stabil ist. Es wird deshalb für Maßlösungen in der Redox-Titrimetrie („Cerimetrie“)²³ eingesetzt. Einige Ce⁴⁺-Salze finden als Oxidationsmittel in der organischen Chemie Verwendung²⁴.

Fast alle Lanthanoid-Ionen weisen charakteristische Farben auf, die im Falle der dreiwertigen Ionen im wesentlichen auf $4f \rightarrow 4f$ - und bei zweiwertigen Ionen hauptsächlich auf $4f \rightarrow 5d$ -Übergänge zurückzuführen sind. Ausnahmen bilden solche Ionen, die eine nicht-, halb- oder vollbesetzte 4f-Schale besitzen.

Gemäß dem HSAB-Prinzip nach *Pearson*²⁵ sind die Ln^{3+} -Kationen als harte Säuren einzustufen, wodurch sich auch die ausgeprägte Oxophilie²⁶ in ihren Verbindungen erklärt. Des weiteren ergibt sich für Ln^{3+} -Kationen mit ihren vergleichsweise großen Radien gegenüber anderen dreiwertigen Elementen eine gewisse Sonderstellung, die sich in der Bevorzugung von Koordinationszahlen zwischen sechs und neun äußert.

1.1.3 Verwendung

Die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten für Seltenerd-Elemente werden derzeit kaum ausgeschöpft. Noch immer stellt die Automobilindustrie den Hauptabnehmer dar. Nahezu die Hälfte der Weltjahresproduktion wird hier in Abgas-Katalysatoren verbaut. Beinahe 30% werden zur Herstellung von Materialien verwendet, davon nur 3% für Hochleistungsmaterialien. Ein Viertel wird in Ln-Mischoxid-Zeolithen zum katalytischen Cracken von Erdöl eingesetzt. Geringe Mengen finden Verwendung in organischen Syntheseprozessen (Abb. 5).

Glaspolituren	17%
Keramiken	18%
Katalyse	16%
Legierungen	14%
Farbstoffe	9%
Permanentmagneten	8%
Sonstige Anwendungen	18%

Abb. 5: Übersicht über verschiedene Anwendungen von Seltenerdmetallverbindungen²⁷

Dennoch lassen neueste Entwicklungen erwarten, dass die traditionellen Anwendungsbereiche Metallurgie, Gläser, Keramiken, sowie Petrochemie im Verhältnis zu jungen Technologien an Bedeutung verlieren werden.

Biochemie²⁸

Die Seltenerdmetalle gelten als ungiftig und nicht bioverfügbar. Um so erstaunlicher erscheint daher dem anorganisch geprägten Chemiker, dass derzeit jährlich über 2000 Artikel zur Thematik der Biochemie dieser Elemente veröffentlicht werden²⁸ und sich zahlreiche Übersichtsartikel mit diesem Thema beschäftigen. Hierbei steht die Suche nach medizinischen Anwendungen sicherlich im Vordergrund. Diese ist immer verbunden mit der Untersuchung zur Toxizität der gefundenen Wirkstoffe. Außerdem ist der Einsatz von Lanthanoid-basierten Sonden in der biologischen und biochemischen Forschung Gegenstand aktueller Bemühungen.

Die bereits angesprochene Anwendung von Cerocalat gegen Übelkeit war in der Mitte des 19. Jahrhunderts der Beginn der Suche nach medizinischen Anwendungen für die Lanthanoide. Sie geriet ebenso in Vergessenheit wie die Erfolge bei der Behandlung von Tuberkulose mit Lanthanoid-Trichloriden oder bei der Tumorthherapie mit radioaktiven Seltenerdmetallisotopen. Die derzeitigen medizinischen Hauptanwendungsgebiete sind die Verwendung von Gd-Chelatkomplexen als Kontrastmittel in der Kernspin-Tomographie (Abb. 6) und der Einsatz von 0.04 M Cernitrat als örtlich wirkendes Antiseptikum. Eine Auswertung von pharmakologischen Studien an Tieren ergab außerdem folgende Wirkungen: Senkung des Blutdrucks sowie des Cholesterin- und des Glucosespiegels im Blut, Appetitzügelung, Unterdrückung von Thrombosebildung sowie die Eindämmung der Artherosklerose.

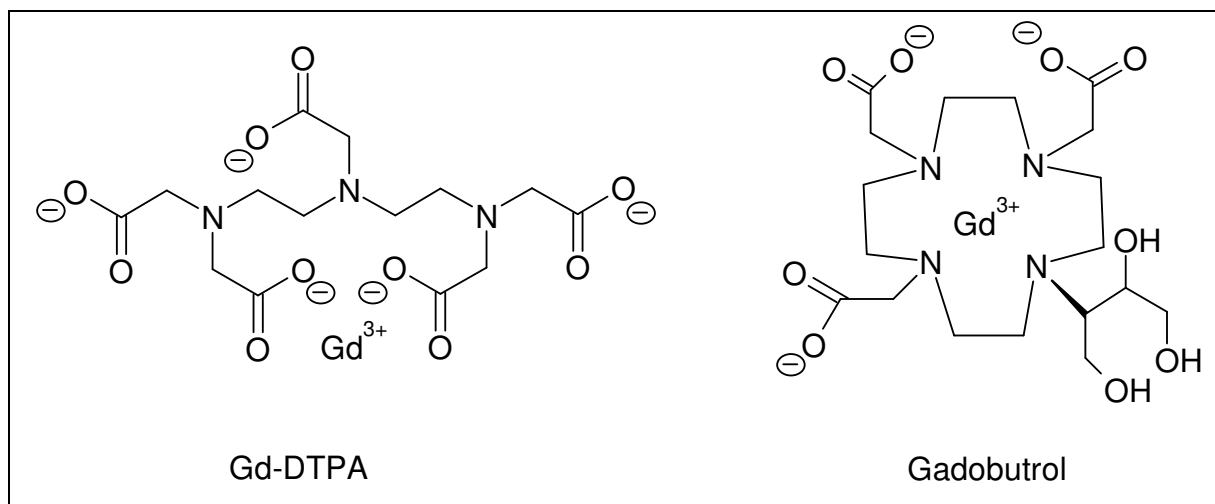


Abb. 6: Das in der Kernspin-Tomographie als Kontrastmittel eingesetzte Gd-DTPA und das in der klinischen Erprobung befindliche Gadobutrol

Gläser und Keramiken²⁹

Im Keramik-Bereich dienen Seltenerdmetalloxide zum Stabilisieren der kubischen Hochtemperaturphase von Zirkondioxid, welches als feuerfester Werkstoff für das Gießen von Stahl benutzt wird. Durch Y_2O_3 stabilisiertes Zirkondioxid wird unter dem Namen „Zirconia“ als Schmuckstein mit diamant-ähnlichem Feuer angeboten. Zu Si_3N_4 -Werkstoffen werden Seltenerdmetall-Zusätze als Sinterhilfe beigelegt.

Das sehr gut leitende $LaCrO_3$ dient als Elektrodenmaterial zum Bau von magnetohydrodynamischen Generatoren. Es ist sehr beständig sowohl gegen hohe Temperaturen, als auch gegen Korrosion. Dies sind Voraussetzungen für einen Einsatz, da bei 2300 bis 2700°C in Gegenwart eines Ionenplasmas gearbeitet wird.

Deren hoher Einfangquerschnitt gegenüber thermischen Neutronen macht Samarium, Europium, Gadolinium und Dysprosium geeignet für den Einsatz in Strahlenschutz-Keramiken sowie als Regelstäbe in Kernreaktoren. Diese Verwendung erscheint umso interessanter, als auch die Folgekerne – insbesondere von Europium und Dysprosium – diese Eigenschaft aufweisen.

Manche Seltenerdoxide, allen voran das CeO_2 , sind hervorragende Poliermittel für hochwertige, optische Gläser. Lanthan wird zur Brechungsanzahlverbesserung optischer Gläser

verwendet. Insbesondere zur Färbung von Gläsern werden zum Beispiel Neodym (blau bis weinrot, *Neophan*-Gläser) und Praseodym (grün) eingesetzt. Cer wird zur chemischen Entfärbung (Oxidation von Fe(II) zu Fe(III)) von Glas verwendet, außerdem zur Verringerung der UV-Durchlässigkeit von Containerglas für Lebensmittel und zur Verhinderung der Entfärbung von Frontscheiben bei Fernsehgeräten aufgrund der Einwirkung von γ -Strahlung.

Metallurgie³⁰

In der Stahlmetallurgie werden Seltenerdmetalle, zumeist das kostengünstige *Cermischmetall* (*CeMM*), zur Bindung des im Stahl enthaltenen Schwefels als $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{S}$ eingesetzt. Die Verbindung scheidet sich schon im schmelzflüssigen Stahl sofort kugelförmig ab, was die „Anisotropieeffekte“ beim Walzen von Stahl reduziert. Das Abbinden von Störelementen wie Arsen, Antimon und Bismut durch *CeMM* beim Gußeisen führt in Kombination mit Magnesium zur Ausbildung von kugelförmigem Graphit („Sphäroguß“); beim Edelstahl reinigt die *CeMM*-Behandlung die Korngrenzen und verringert die Bruchgefahr beim Vorformen unter Rotglut („Rotbrüchigkeit“). Bei hochtemperaturfesten Legierungen mit Chrom und Nickel bilden Seltenerdmetalle festhaftende, oxidationsbeständige Oberflächenschichten.

Die hohe Bindungsenthalpie von CeO_2 ($\Delta H_f = -976 \text{ kJ mol}^{-1}$) bedingt dessen Verwendung in Legierungen mit Eisen, Magnesium und Kupfer u.a. für die Herstellung von Zündsteinen. Die hohe Affinität zum Sauerstoff und auch zu anderen Gasen ermöglicht den Einsatz zum Abbinden störender Gasreste in der Vakuumtechnik („Getter“)

Phosphore³¹

Nach Anregung durch UV-, Röntgen- oder Elektronenstrahlen sind die meisten Seltenerd-Verbindungen in der Lage, bei entsprechender Energieübertragung, sichtbares Licht einer bestimmten Wellenlänge als Lumineszenzstrahlung abzugeben. Der Wellenlängenbereich ist dabei sehr eng, die Emission also vergleichsweise scharf, bedingt durch die auftretenden f-f-Übergänge. Da diese in der drittäußersten Schale stattfinden, ist die mit dem Übergang

verbundene Dipolmomentsveränderung vergleichsweise gering. Das hat zur Folge, dass die Position der Kerne im angeregten sowie im Grundzustand ähnlicher ist als beispielsweise bei Chromophoren der d-Block-Elemente. Der resultierend hohe *Overlap* führt zu einer hohen Strahlungsintensität, zum anderen zur Population von vergleichsweise wenigen Schwingungszuständen und damit zu einem engen Wellenlinienbereich³².

Am häufigsten erfolgt der Einsatz derzeit noch in Leuchtstoffröhren, in denen Lanthanoide die Energie der Quecksilberlinie ($\lambda = 253.7$ nm, UV) in sichtbares Licht unterschiedlicher Wellenlängen umwandeln, und beim Farbfernsehen, bei dem die Energie der Elektronenstrahlung drei Phosphore in den Farben blau, grün und rot zur Emission anregt. In das Wirtsgitter werden bevorzugt Eu^{3+} (rot) sowie Tb^{3+} (grün) als Aktivatoren eingebettet. Als roten Leuchtstoff benutzt man den $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ -Phosphor. Die blauen und grünen Leuchtstoffe basieren zur Zeit noch auf Silber- bzw. Kupfer-aktiviertem Zinksulfid bzw. Cadmiumsulfid. Aus Umweltschutzgründen ist man an einer Substitution des Cadmiums durch Tb^{3+} oder Eu^{3+} interessiert. In Leuchtstoffröhren kommt meist eine Kombination von drei Phosphoren zum Einsatz: $(\text{Ba, Eu})^{2+}\text{Mg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}$ für blau, $(\text{Ce, Tb})^{3+}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ für grün und $[(\text{Y, Gd, Eu})^{3+}]_2\text{O}_3$ für rot.

Bei Ce^{3+} in Silikaten und Phosphaten ist die Abklingzeit der Lumineszenzstrahlung kurz, sodass derartige Leuchtstoffe in Lichtabtast-Geräten Verwendung finden. Verbindungen des Typs $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$, $(\text{La, Gd})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ und $\text{LaOBr}:\text{Tb}^{3+}$ in Verstärkerfolien verringern die Expositionszeit bei Röntgenaufnahmen. Weitere Anwendungsgebiete für Seltenerdmetall-Farbstoffe sind Photokopierlampen, Displays, Geldschein- und Dokumentenmarkierung.

Wegen seiner zahlreichen Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich eignet sich Nd^{3+} besonders zur Generierung von Laser-Materialien. Die Forderungen nach einer guten Verteilung der Seltenerd-Ionen, hoher optischer Transparenz in Hinblick auf Anregungs- und Laserwellenlänge sowie guter mechanischer Bearbeitbarkeit werden von $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ erfüllt. Im übrigen eine Substanz, die aufgrund hervorragender Brechungsindizes als Werkstoff zur Imitation von Schmuckdiamanten geeignet ist.

Magneten³³

Legierungen der Seltenerdmetalle mit 3d-Übergangselementen, bevorzugt SmCo_5 und SmCo_{17} , haben einzigartige dauermagnetische Eigenschaften, zeichnen sich also durch hohe Curie-Temperaturen, hohe Sättigungs-Magnetisierungen und stark anisotropes Verhalten (Schutz gegen Entmagnetisierung) aus. Hohe Remanenz sowie hohe Koerzitivfeldstärke geben ein hohes Energieprodukt, was die Miniaturisierung vieler Bauteile erlaubt. Einsatzgebiete sind Permanentmagnete, magnetische Lagerung, magnetische Schalter, Mikrowellentechnik, elektroakkustische Bauteile, Festplattenlaufwerke, sowie Halte- und Betätigungsmagnete. Der Einsatz dieser Magnete ist in vielen Fällen jedoch nicht nur Ersatz für herkömmliche Magnettypen, sondern darüber hinaus eröffnet er neue Anwendungsmöglichkeiten z. B. in der Medizin, wo man in Anbetracht der möglichen, kurzen Polabstände beispielsweise an Verschlüsse von Darm und Harnröhre, an eine magnetische Entlastung der Wirbelsäule sowie an magnetischem, nahtlosem Wundverschluß arbeitet.

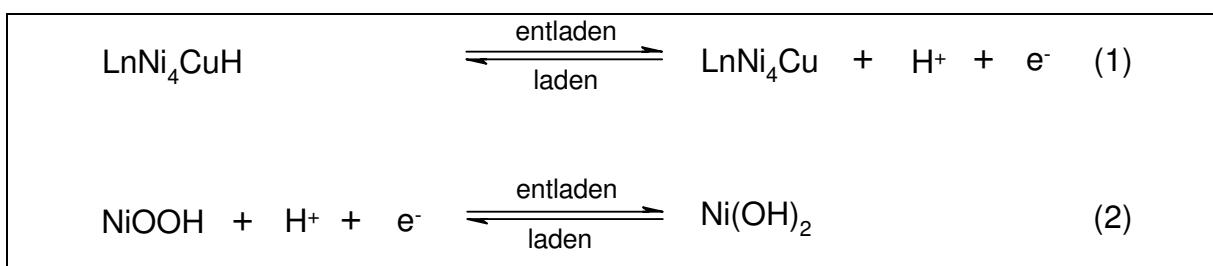
Elektronik²⁹

$\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$, so genannte PLZT-Keramik, wird in der Bild- und Datenspeichertechnik, in Lichtmodulatoren sowie in optischen Schaltern eingesetzt; es hat piezoelektrische Eigenschaften. Mit Lanthan dotiertes BaTiO_3 , bei dem mit steigender Temperatur der Widerstand abnimmt, wird als Heißleiter verwendet, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG) wird zur Frequenzkontrolle eingesetzt, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) als Wirtsgitter für Laser, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) als Informationsträger in Magnetblasenspeichern.

Wasserstoffspeicher³⁴

LnNi₅-Legierungen, besonders LaNi₅ mit partieller Substitution des Nickels durch Kupfer, Aluminium oder Mangan, bilden mit Wasserstoff Hydride, z. B. LaNi₅H₆, in denen der Wasserstoff eine höhere Dichte als im flüssigen Wasserstoff aufweist. Diese Verbindungen bilden sich bei Raumtemperatur bereits unter einem Wasserstoffdruck von wenigen Bar, wieder freigesetzt wird der Wasserstoff wegen der geringen Bildungsenthalpie der Hydride bereits bei wenig erhöhter Temperatur. Das Speichervermögen für Wasserstoff entspricht einer Energie von etwa 600 bis 700 Wh kg⁻¹. Außerdem können LnNi₅-Legierungen zur Reinigung von Wasserstoff über einen Absorptions-/Desorptionszyklus ebenso eingesetzt werden wie zur Trennung von Deuterium und Wasserstoff.

Die Verwendung der Hydride als negative Hydrid-Elektrode beruht auf deren Eigenschaft, die oberflächlich adsorbierten Wasserstoffatome bei der Entladung mit OH⁻-Ionen des wässrigen Elektrolyten zu Wasser umzusetzen, während beim Laden Wasserstoff vom Elektrolyten atomar an die Oberfläche der Elektrode geliefert wird und sich anschließend die Hydride bilden. Die Kombination mit einer positiven NiOOH-Gegenelektrode ergibt einen Akkumulator (Gleichungen 1 und 2).

**Katalyse³⁵**

Da der steigende Benzinbedarf nicht mehr durch Destillation aus Rohöl zu decken ist, muss auch ein steigender Anteil der höhersiedenden Fraktionen durch katalytisches Cracken gespalten werden, ohne dass unerwünschter Koks und zu niedrig siedende Kohlenwasserstoffe oder Wasserstoff entstehen. Katalysatoren auf der Basis von Zeolithen

mit Seltenerdmetall-Anteilen von 5 bis 20% im käfigartigen Gitter (Abb. 7) erzeugen einen hohen Anteil von C₅- und Gasolin-Fractionen, während der Anteil an Wasserstoff, C₂- und C₃-Fractionen sowie an Koks reduziert wird. Gleichzeitig erreicht man eine Verbesserung der Oktanzahl durch die Erhöhung des Gehalts an verzweigten Paraffinen und an Aromaten, verbunden mit einer Verringerung des Olefin- und Naphthen-Anteils.

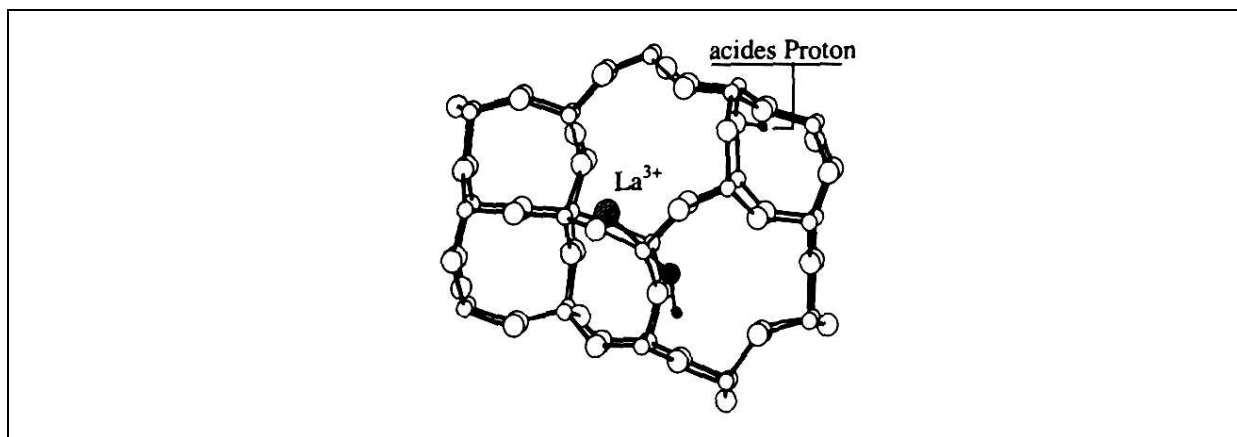


Abb. 7: Das katalytisch aktive Zentrum in La³⁺-ausgetauschtem Zeolith-Y

Mit Katalysatoren vom *Perowskit*-Typ wie LaCoO₃ lassen sich im Abgasstrom von Verbrennungsmotoren die NO_x- und CO-Anteile erheblich reduzieren. Das Einblasen von Wasserdampf, der über eine *CeMM*-Spirale streicht und feinste Ln-Partikel enthält, in den Verbrennungsraum von Motoren soll bei verbesserter Fahrleistung und Energieeinsparung die Emission an NO_x, CO und Kohlenwasserstoffen erheblich verringern. Ln-β-Diketonate wirken als Antiklopfmittel (Cer). Die Regelung des Sauerstoff-Partialdrucks im Abgas über die sogenannte λ-Sonde, ein durch Y₂O₃ stabilisiertes Zirkoniumdioxid als Feststoffelektrolyt in einer EMK-Meßkette, sorgt für ideale Bedingungen im nachgeschalteten Abgaskatalysator. Analog misst man auch die Sauerstoffkonzentration im schmelzflüssigen Stahl mit Hilfe einer eintauchenden Sonde.

Aluminiumoxid, die Trägersubstranz vieler Katalysatoren, hat in der α-Form, die oberhalb 1000°C thermodynamisch stabil ist, nur eine geringe Oberflächenaktivität. Die Oxide der Seltenerd-Elemente stabilisieren die hochreaktiven Tieftemperatur-Modifikationen.

Neueste Entwicklungen

Den vielfältigen Anwendungsgebieten von Hochtemperatur-Supraleitern entsprechend³⁶ wird ständig an der Fortentwicklung von lanthanoidischen CuO_x -Keramiken gearbeitet. Vor kurzem wurde die Verdopplung der Sprungtemperatur (T_c) von 25 K auf 49 K in $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CuO}_4$ erreicht durch eine Verzerrung des Kristallgitters, wie dies geschieht, wenn die Keramik als dünner Film auf Substraten mit etwas kleinerer Gitterkonstante aufgebracht wird³⁷.

Auch auf dem Gebiet der Lichtleiter bewähren sich Seltenerdoxide. So konnten kürzlich erstmals Er und Nd dotierte Fasern aus YAG hergestellt und zum Weiterleiten von IR-Laserpulsen genutzt werden, die in normalen Glasfasern absorbiert würden³⁸. Dünne Yttrium-Schichten ergaben durch Wasserstoff schaltbare Spiegel: während die Metallschicht reflektiert genügen geringe Wasserstoffdrücke von 100 bis 1000 Pa, um diese in einen durchsichtigen $\text{YH}_{2,86}$ -Film umzuwandeln³⁹.

Einige Einsatzgebiete innerhalb der organischen Synthese sind inzwischen Routine geworden, so z. B. Oxidationen mit Cer(IV), Reduktionen mit Sm(II), Yb(II) oder LiNi_5H_6 und der Einsatz von CeCl_3/LiR -Mischungen als vielseitiges Grignard-Reagenz^{40,41}. Besonderes Interesse ziehen die homogenkatalytischen Einsatzmöglichkeiten von Lanthanoiden auf sich. Hier fanden einfache, teils wasserstabile Reagentien Verwendung, wie z. B. *fod*-Komplexe als hetero-*Diels-Alder*-Katalysatoren⁴¹ sowie Ln-triflate in vielen *Lewis*-Säure induzierten Reaktionen⁴². Das prominenteste Beispiel sind die 1996 mit dem *Fluka*-Preis „Reagenz des Jahres“ ausgezeichneten, bimetallicchen Ln/M(I)-BINOL-Komplexe (Abb. 8), die u.a. in hoch-enantioselektiven *Michael*-Additionen eingesetzt werden können⁴³. Auch die enantioselektive *Aldol*-Addition kann in Gegenwart derartiger Katalysatoren mit hohem Umsatz durchgeführt werden⁴⁴. Neuere Arbeiten zeigen katalytische Aktivität auch für Epoxidierungen unter Verwendung von Seltenerdmetall-Katalysatoren^{45,46}. Der Bereich der C-C-Verknüpfungen wird dennoch bis heute von Cyclopentadienyl(derivat)-Komplexen dominiert.

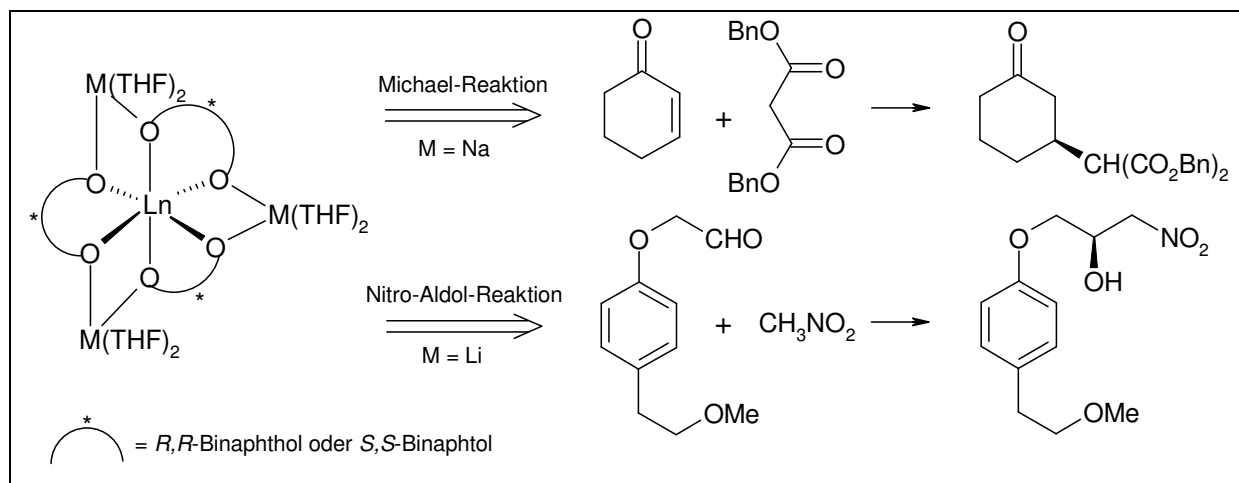


Abb. 8: Michael- und Nitro-Aldol-Reaktion mit Ln-M-Binol-Systemen ($M = Li, Na$)^{43,47}

1.2 Metallocene der „Seltenen Erden“ – eine Stoffklasse mit bemerkenswerten Eigenschaften

1.2.1 Historische Einordnung

Das Cyclopentadienid-Anion und seine Derivate dominieren die metallorganische Chemie wie kaum eine andere Ligandenklasse. Schon 1901 erhielt *Johannes Thiele* durch Umsetzung von Kalium mit Cyclopentadien in Benzol Kaliumcyclopentadienid⁴⁸. Doch erst die 1951 von *Pauson*⁴⁹ und *Miller*⁵⁰ unabhängig durchgeführten Ferrocen-Synthesen lösten einen tiefgreifenden Wandel im Verständnis von Struktur und Bindung metallorganischer Verbindungen aus. Maßgeblich daran beteiligt waren *Fischer*⁵¹ und *Wilkinson*⁵², deren Wettstreit auf dem Gebiet der Metallocene 1973 mit dem gemeinsamen Nobelpreis⁵³ gewürdigt wurde. Die Folge war ein Boom der metallorganischen Chemie, in dessen Verlauf von fast jedem metallischen und halbmethallischen Element Komplexe mit vom Cyclopentadienid-Anion abgeleiteten Liganden (Abb. 9) dargestellt und charakterisiert wurden.

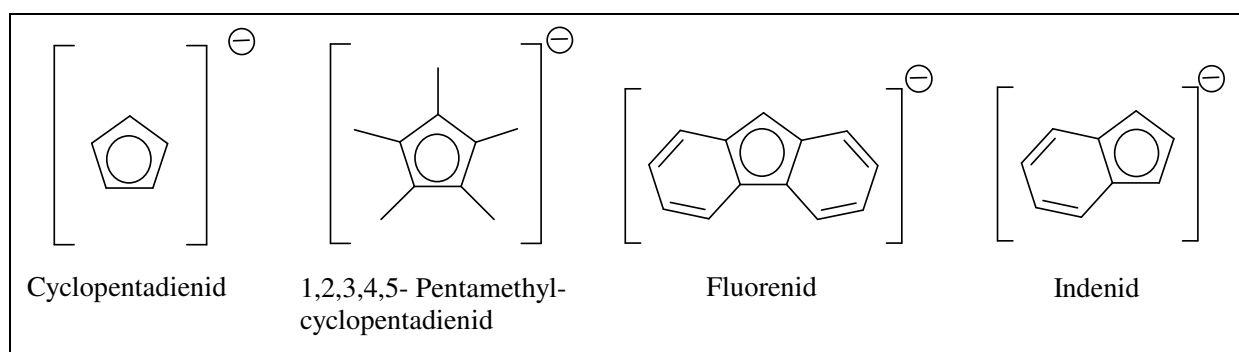


Abb. 9.: Übersicht über ausgewählte, vom Cp-Anion abgeleitete Ligandsysteme

1.2.2 Eigenschaften

Diese Ligandenklasse ist in der Lage, ein Metallatom durch 6 π -Elektronen zu stabilisieren. Neben den elektronischen können aber auch die sterischen Eigenschaften durch das

Substitutionsmuster angepasst werden, um neuartige Strukturen und Bindungsverhältnisse zu ermöglichen. Allgemein zeichnen sich Cp-kordinierte Verbindungen durch eine hohe Redoxstabilität aus. Die Stabilität von Verbindungen Cp-analoger Liganden nimmt in der Reihe von Cp über Ind nach Flu ab. Fluorenid- und Indenid-Liganden können zwar beide η^5 , η^3 oder η^1 an das Metallatom koordinieren, allerdings weist der Fluorenid-Ligand die Besonderheit auf, dass er die Koordination innerhalb der Verbindung von $\eta^5 \rightarrow \eta^3 \rightarrow \eta^1$ ändern kann. Dies führt zu einer vergleichsweise geringeren Stabilität der resultierenden Komplexe^{54,55} (Abb. 10). Im Einklang mit dem HSAB-Konzept²⁵ bevorzugen die im Vergleich zu Cyclopentadienid-Liganden stärker ionischen Indenid- und Fluorenid-Anionen die Koordination an harte Metallzentren. Gerade der Cp*-Ligand eignet sich hervorragend als sog. „*Spectator Ligand*“ in Modellsystemen für katalytische Prozesse⁵⁶, in der chiralen homogenen Katalyse⁵⁷ und in Reagentien der organischen Synthese⁵⁸.

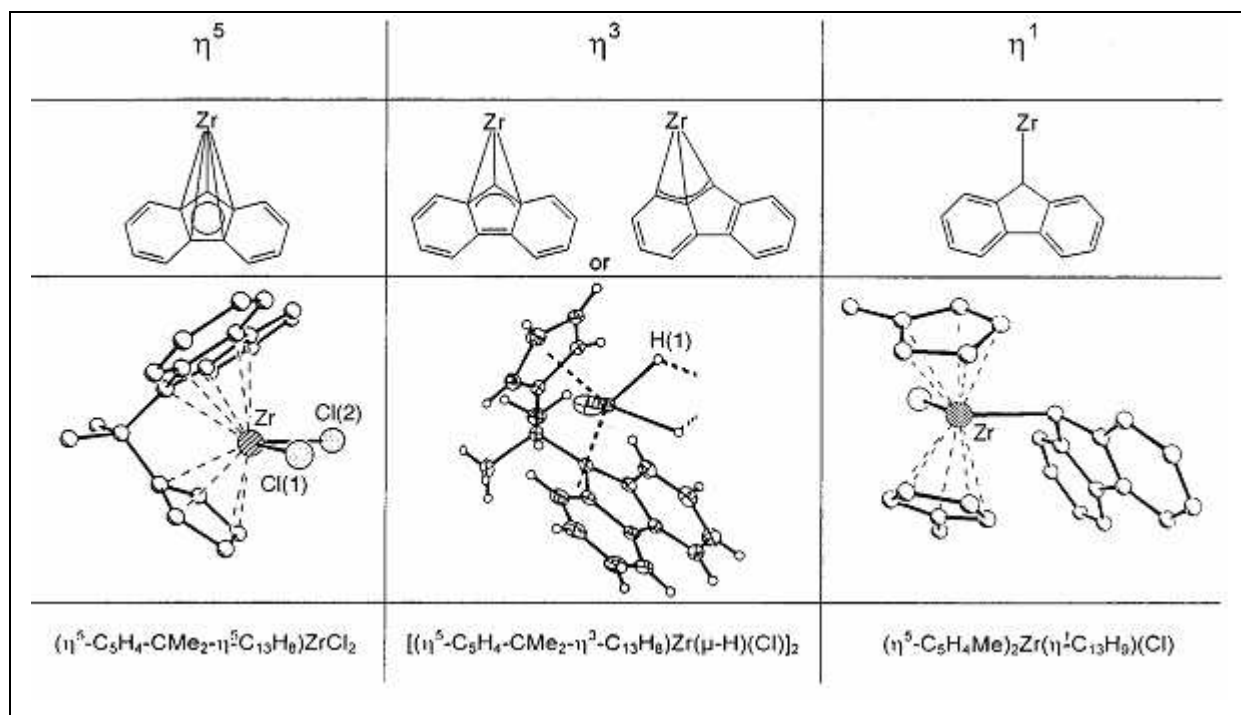


Abb. 10: Verschiedene Bindungsmodelle des Fluorenid-Liganden in Zirkoniumkomplexen⁵⁴

1.2.3 Verwendung

Es wurden Anwendungsbeispiele für eine Vielzahl von Umsetzungen gefunden. Ein Schwerpunkt ist dabei die Homogenkatalyse. Hier sind zum Beispiel die Hydrogenierung⁵⁹, Hydrostannilierung⁶⁰, Hydroaminierung⁶¹ und auch die Hydrosilylierung⁶² anzuführen (Abb. 11). Gruppe 3 Organometall- sowie Organolanthanoid-Verbindungen gehören außerdem zu den reaktivsten Katalysatoren für die Ziegler-Natta-Polymerisation von Olefinen⁶³. Neueste Ergebnisse zeigen, dass die Ko-Polymerisation von Ethylen und Styren sehr syndiospezifisch mit Halb-Lanthanocen-Katalysatoren durchgeführt werden kann^{64,65}. Auch auf dem Gebiet der lebenden Ringöffnungs-Polymerisation, z.B. von ϵ -Caprolacton, werden immer wieder Fortschritte erzielt⁶⁶. Trotz dieser Vielzahl an Einsatzmöglichkeiten sind noch einige, zum Teil schwerwiegende Problemstellungen zu bearbeiten, um die industrielle Einsatzbarkeit zu verbessern und zu erweitern. Ein Problem stellt die häufig beobachtete Dimerisierung⁶⁷ von Lanthanocen-Sandwichverbindungen dar, da auf diesem Weg die Reaktivitäten oft maßgeblich herabgesetzt werden.

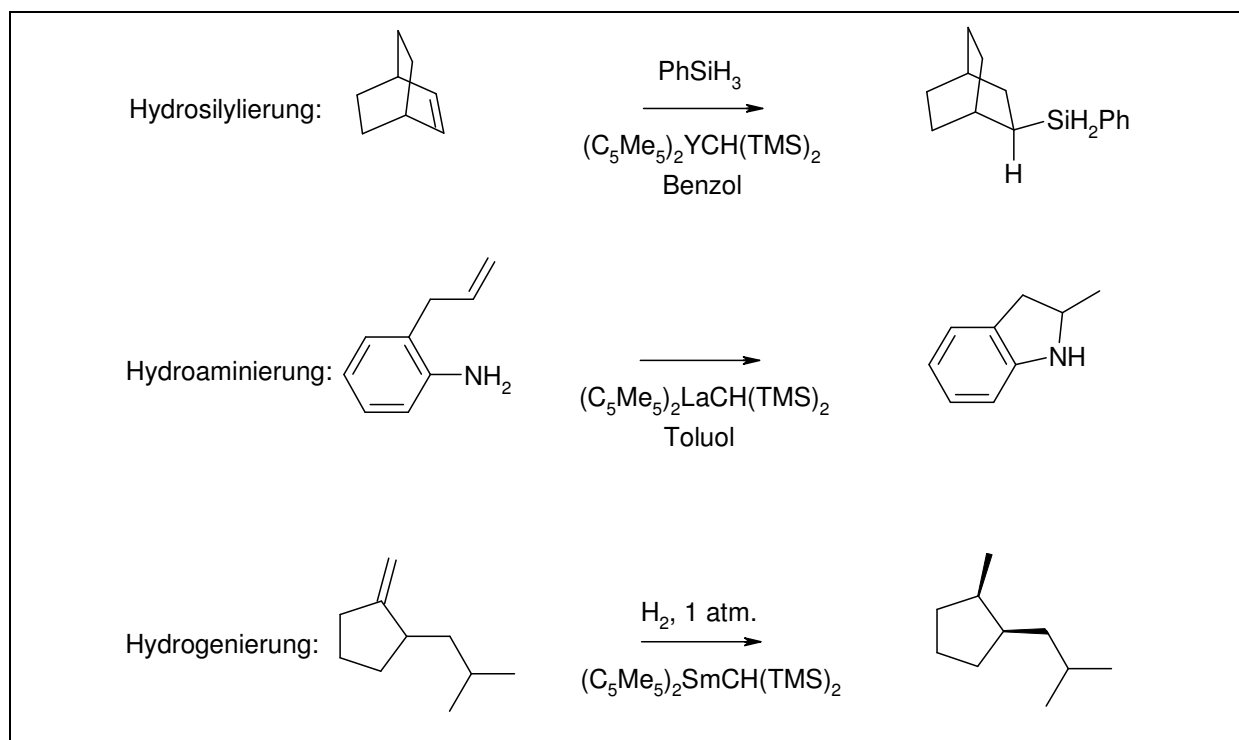


Abb. 11: Beispiele für Anwendungen von Cp^* -Komplexen in der Homogenkatalyse

Lösungsstrategien setzten bisher bei der kinetischen Stabilisierung der monomeren Verbindungen über eine Substitution am Cp-Liganden (z.B. Cp*) an. Leider führt auch diese sterische Sättigung in der Metallumgebung zu verminderten Reaktivitäten, so dass man dazu übergegangen ist, *ansa*-verbrückte Liganden einzusetzen. Diese erweitern das Winkelsegment, in dem ein Substrat „einfliegen“ kann⁶⁸. Auch die so genannten „*Constrained Geometry*“-Liganden bedienen sich dieser Idee⁶⁹ (Abb. 12).

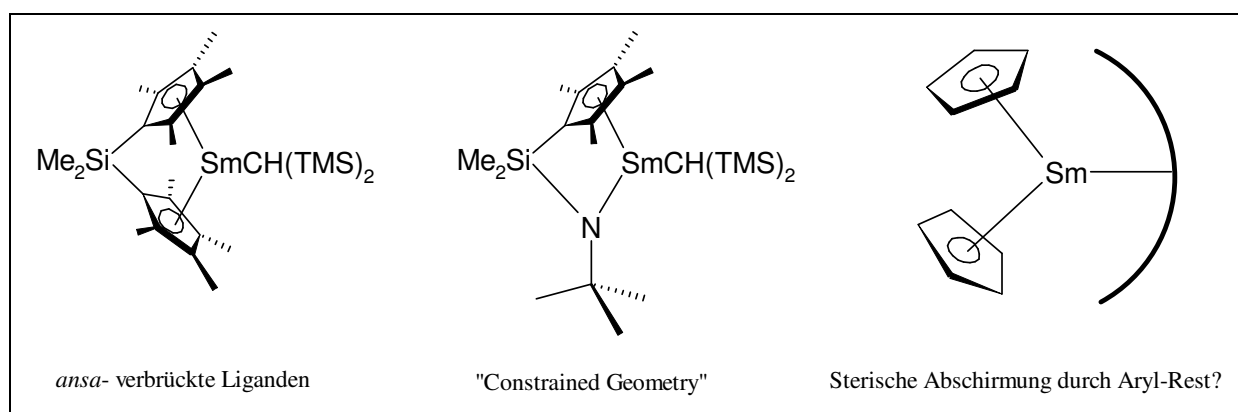


Abb. 12: Lösungsstrategien zur Darstellung monomerer Cp-Verbindungen ohne Reaktivitätsbeeinträchtigung

Auch die zusätzliche elektronische Stabilisierung über ein donor-funktionalisiertes Cp-Derivat wurde inzwischen untersucht⁷⁰. Bisher unversucht blieb eine denkbare kinetische Stabilisierung der monomeren Spezies über den reaktiven Rest (Alkyl, Aryl). Da dieser während des ersten Schritts eines jeden Katalysezyklus, nämlich der Insertion eines Substrats in die polare C(*ipso*)-Metall-Bindung, vom reaktiven Zentrum entfernt würde, bliebe das monomere, sterisch nicht übersättigte und damit voll reaktive Metallatom zurück. Die Komplexe sind meist äußerst empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Dies liegt in der hohen Oxophilie der f-Block Metalle begründet, welche auch zur Folge hat, dass an viele Verbindungen der Lanthanoide noch ein oder mehrere Donor-Lösungsmittelmoleküle koordinieren. Da diese das Metallatom aber stabilisieren, führt auch dieser Umstand zu einer Beeinträchtigung der Reaktivität gegenüber den gewünschten Substraten. An eine homogenkatalytische Reaktionsführung in koordinierenden Solventien ist also derzeit nicht zu denken, da hier die Lösungsmittelmoleküle erfolgreich gegen das Substrat um aktive Zentren konkurrieren würden.

1.3 Postmetallocen-Chemie der Lanthanoide – ausgewählte moderne Ligandsysteme

Die meisten Arbeiten zu Lanthanoid- und Gruppe 3 Komplexen fanden unter Verwendung von permethylierten Cyclopentadienid-Liganden statt⁷¹. Erst seit einiger Zeit untersucht eine Vielzahl von Gruppen Verbindungen ohne dieses ubiquitäre System. Ziel ist eine alternative Koordinationsumgebung für das Metallatom zu schaffen, um damit die Struktur und Reaktivität der neuartigen Verbindungen zu beeinflussen⁷². Liganden, welche Stickstoff-Donor-Atome beinhalten sind besonders vielseitig, da sie zwei Substitutionsstellen aufweisen, durch deren Reste ein Metallatom kinetisch stabilisiert werden kann (Abb. 13). Zusätzlich sind die harten, anionischen Stickstoff-Atome ausgezeichnet dazu geeignet, die sehr „harten“ kationischen Lanthanoiden-Metallzentren elektronisch zu stabilisieren⁷³.

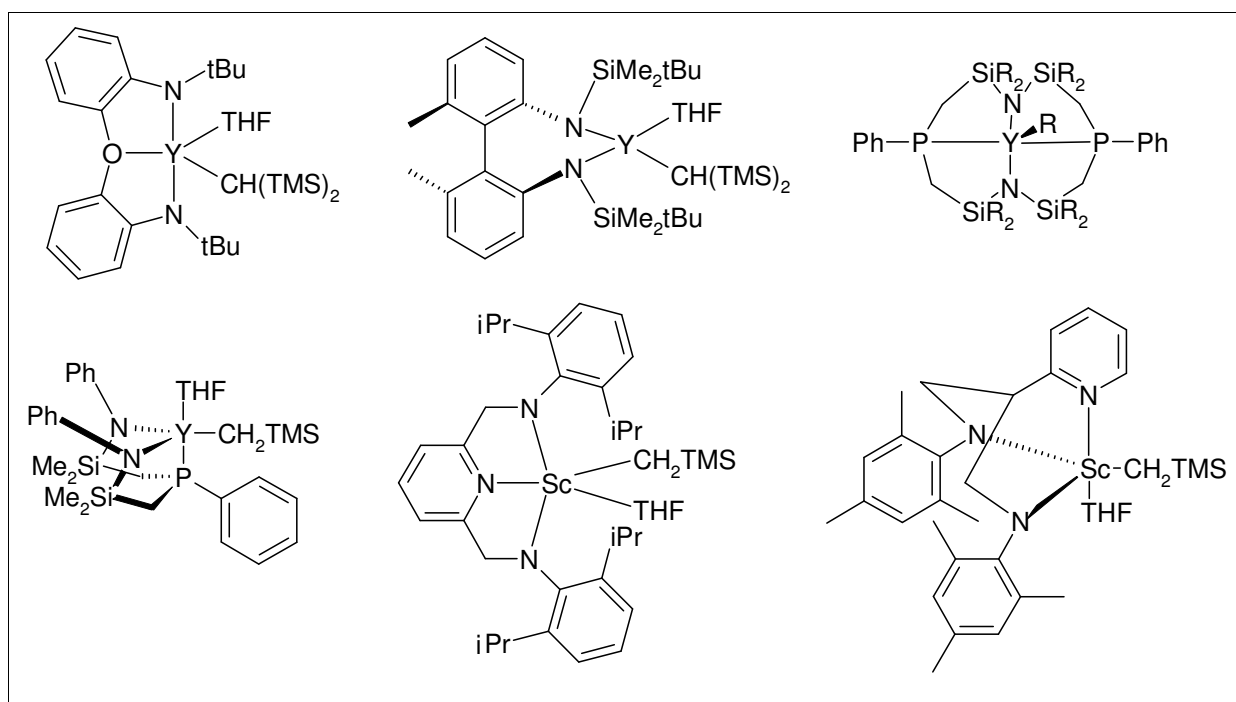


Abb. 13: Ausgewählte Gruppe 3-Komplexe unter Verwendung von chelatisierenden Diamin-Liganden

1.3.1 Terphenylliganden – Inspiration aus der Hauptgruppenchemie

1.3.1.1 Eigenschaften

Sterisch anspruchsvolle aromatische Liganden, wie z.B. Terphenylsysteme (Abb. 14), gewinnen zunehmend an Bedeutung. Mit diesen Ligandsystemen können Verbindungen bzw. Komplexe dargestellt, isoliert und charakterisiert werden, die ansonsten instabil sind⁷⁴. Terphenylliganden sind in der Lage, eine gesamte Hemisphäre des aktiven Zentrums abzuschirmen. Neben der kinetischen Stabilisierung hat dies auch einen verstärkenden Einfluss auf die Aktivität der zugänglichen Koordinationsstellen. Da die Verknüpfung über eine polare C(*ipso*)-Metall-Bindung erfolgt, kann auch mit einer Teilnahme des Terphenyls an Katalysereaktionen gerechnet werden. Dabei ginge dann allerdings die sterische Abschirmung verloren. Da Terphenyle aus einem aromatischen Grundgerüst bestehen, können sie als Sensibilisatoren für Elektrolumineszenz-Prozesse fungieren.

1.3.1.2 Darstellung

Bereits 1986 stellten *Hart et al.*⁷⁵ eine Möglichkeit zur Darstellung von Terphenylsystemen vor, die darauf basiert, zweifach in ortho-Position chloriertes bzw. bromiertes Iodbenzol mit einem Überschuss an Aryl-Grignard-Reagentien in guten Ausbeuten zum Terphenyl umzusetzen. 1996 wurden dann – ebenfalls von *Hart et al.*¹³⁰ – zwei weitere Synthesewege vorgestellt. Bei der ersten Route wird 1,3-Dichlorbenzol mit einem Überschuss der jeweiligen Aryllithiumverbindung in Diethylether bei RT umgesetzt. Die zweite Methode setzt das durch Lithiierung von 1,3-Dichlorbenzol dargestellte 1-Lithium-2,6-dichlorbenzol mit Aryl-Grignard-Reagentien in THF bei -78°C um. Beide Wege führen zu entsprechenden protonierten Terphenylen in hohen Ausbeuten.

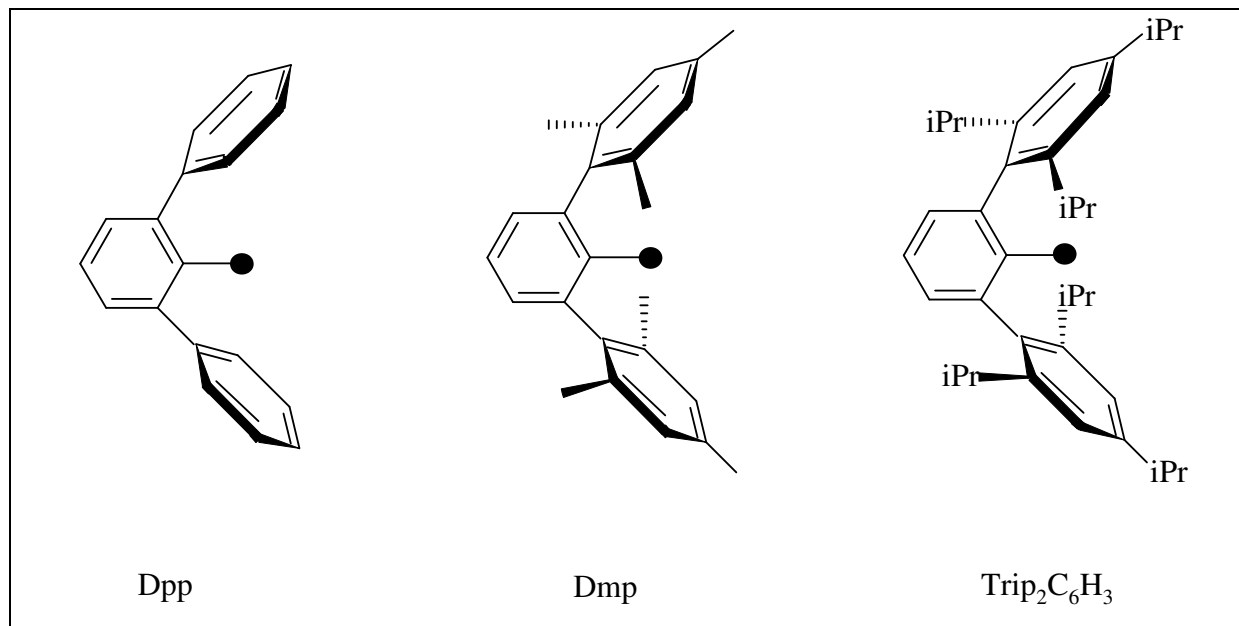


Abb. 14: Strukturformeln ausgewählter literaturbekannter Terphenylliganden und ihrer in der Literatur üblicherweise verwendeten Abkürzungen

Üblicherweise findet die Übertragung der Terphenyle auf das jeweilige Element durch Salzmetathese des lithiierten Terphenyls und der entsprechenden Element-Halogenid-Verbindung statt. Bei dem von *Power et al.*⁷⁶ durch Reaktion von DmpI mit n-BuLi dargestellten DmpLi handelt es sich um eine der wenigen basenfreien Aryllithium-Verbindungen mit bekannter Struktur (Abb. 15). Die Verbindung weist im Festkörper eine dimere Anordnung auf.

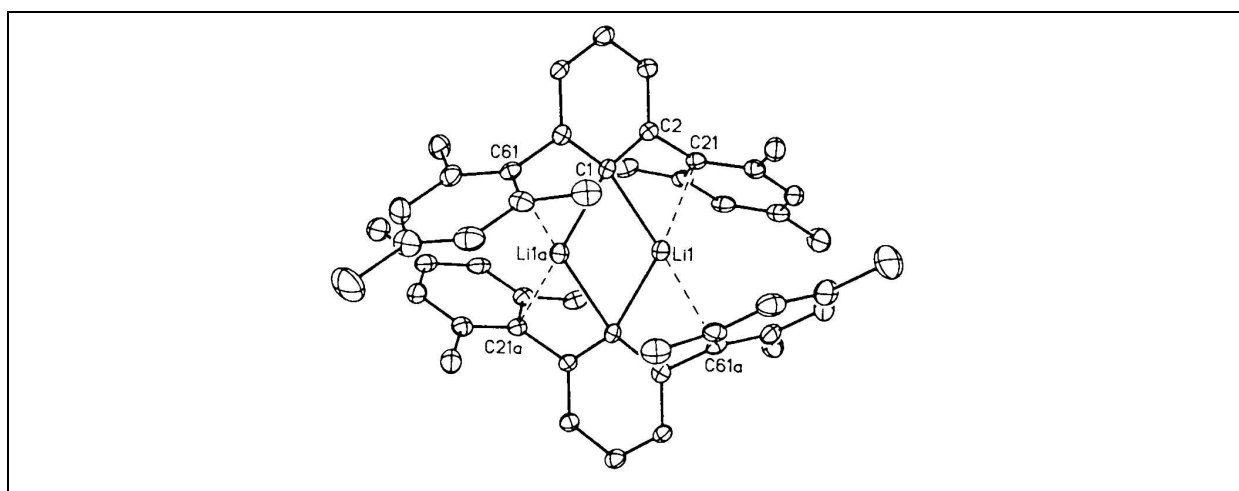


Abb. 15: Molekülstruktur von [DmpLi]₂⁷⁶

1.3.1.3 Verwendung

Sterisch anspruchsvolle Terphenylsysteme können zur Stabilisierung ungewöhnlicher Bindungssituationen in Komplexen eingesetzt werden. So stellten *Power* et al. 1996 den Komplex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MoGeDmp}$ vor⁷⁷. Diese Verbindung stellt den ersten bei RT stabilen Übergangsmetall-Germylin-Komplex dar. Der Dmp-Ligand ist bei der Synthese des durch Salzmetathese dargestellten Komplexes von entscheidender Bedeutung, da er zum einen dem Germanium-Atom ausreichende sterische Abschirmung bietet, zum anderen die Entcarbonylierung der als Edukt eingesetzten Verbindung $\text{Na}[\text{CpMo}(\text{CO})_3]$ unter milden Bedingungen fördert. Der Schluss auf die formale Mehrfachbindung erfolgte aus dem gegenüber einer Mo-Ge-Einfachbindung um 35 pm verkürzten Mo-Ge-Abstand von 227.1 pm.

Weitere Beispiele für die stabilisierende Wirkung von Terphenylliganden wurden von *Robinson* et al. vorgestellt. So gelang es dieser Arbeitsgruppe, den Komplex $\text{Na}_2[\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{GaGaC}_6\text{H}_3\text{Trip}_2]$ ⁷⁸ darzustellen, in dem nach Meinung der Autoren eine formale Ga-Ga-Mehrfachbindung mit dem bisher kürzesten Ga-Ga-Bindungsabstand von 231.9 pm vorliegt.

Ein weiteres interessantes Beispiel wurde von der gleichen Arbeitsgruppe 1997 bereits zuvor berichtet, als durch Reduktion von DmpGaCl_2 mit metallischem Natrium das erste bekannte Cyclogallan $\text{Na}_2[\text{DmpGa}]_3$ ⁷⁹ (Abb. 16) dargestellt werden konnte. Es handelt sich hierbei um ein 2π -System mit formal aromatischem Charakter⁸⁰.

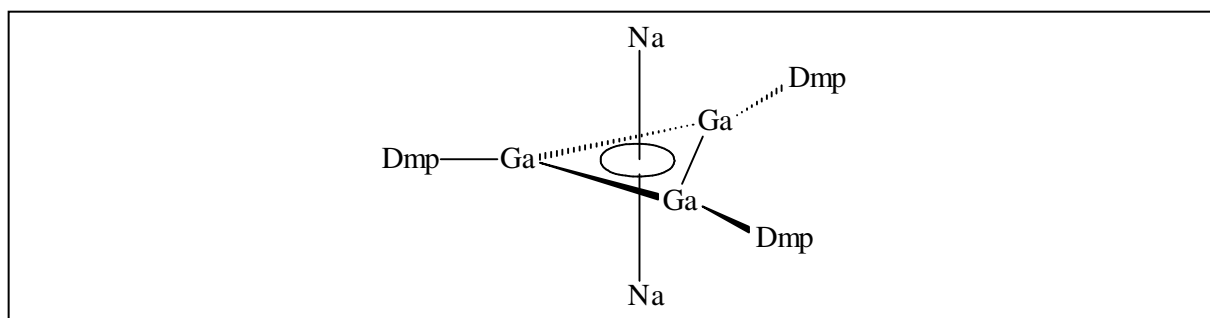


Abb. 16: Schematische Struktur des ersten Cyclogallans⁷⁹

Neueste Ergebnisse zu diesen mehrfach-gebundenen Systemen publizierte kürzlich die Arbeitsgruppe *Power et al.*,^{81,82} und zwar die Darstellung alkalimetall-freier Verbindungen mit GaGa- bzw. GeGe-Mehrfachbindungen (Abb. 17).

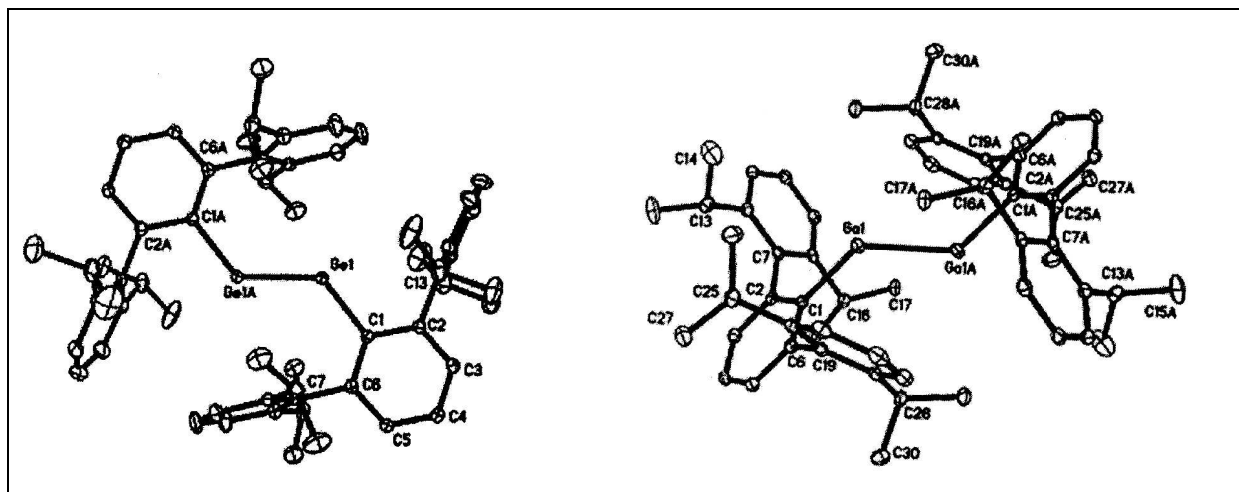


Abb. 17: Molekülstrukturen der ersten mehrfach-gebundenen, alkalimetall-freien „Digermylene“⁸¹ und „Digallene“⁸²-Verbindungen

Dies beendete die Diskussion über den Einfluss der Alkalimetall-Kationen auf den kurzen Element-Element-Atomabstand. Sogar eine heterometallische Sn-W-Dreifachbindung wurde kürzlich von *Filippou et al.* berichtet⁸³ (Abb. 18).

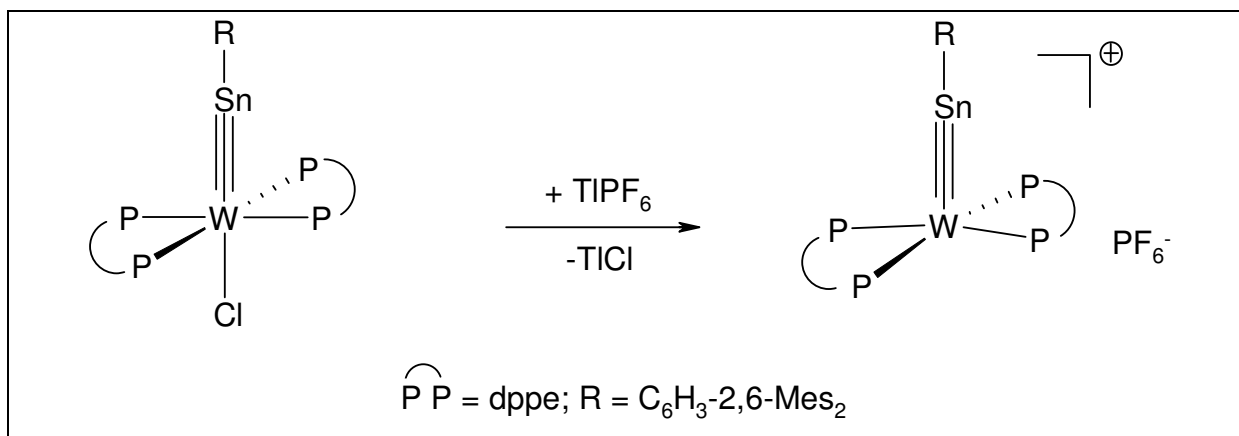


Abb. 18: Darstellung der ersten Verbindung mit W-Sn-Dreifachbindung

Neben dieser Verwendung der Terphenyl-Liganden zur Stabilisierung von Mehrfachbindungen erlangten diese Systeme auch Bedeutung bei der Verringerung der

Aggregatbildung. Dies wurde z.B. anhand verschiedener Aluminium-Verbindungen⁸⁴ wie $[\text{DmpAlH}_3 \cdot \text{LiOEt}_2]_n$, $[\text{DmpAlH}_2]_2$ oder $[\text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Al}(\text{OEt}_2)\text{Cl}_2]_2$ gezeigt.

Nachdem Terphenylliganden bisher vor allem bei der Darstellung von Verbindungen der Hauptgruppenelemente sowie einiger später Übergangsmetalle zum Einsatz kamen, zielen aktuelle Forschungsbemühungen zunehmend auch auf die Synthese von Übergangsmetall- und Lanthanoidverbindungen mit diesen Ligandsystemen ab.

Ziel der Verwendung von sterisch anspruchsvollen Liganden ist neben einer möglichen Verbesserung der katalytischen Eigenschaften von Komplexen auch die Beeinflussung der Stereo- und Regiochemie von katalytischen Reaktionen. Außerdem eröffnet der Einsatz dieser Ligandsysteme eventuell die Möglichkeit, auf stabilisierende Lewis-Donoren zu verzichten.

Im System Lanthanoid/Terphenylligand stellten *Rabe* et al.⁸⁵ 1999 Dmp-Derivate des Elements Ytterbium vor. Zum einen gelang die Darstellung eines Komplexes aus YbCl_3 und DmpLi (Dmp = 2,6-Dimesitylphenyl), dessen angenommene Struktur $\text{DmpYbCl}_2 \cdot \text{LiCl}(\text{THF})_3$ durch eine Elementaranalyse und ein ^7Li -NMR-Spektrum gestützt wird. Durch Umsetzung dieser Verbindung mit $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ konnte das Amid-Derivat $\text{DmpYb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2$ erhalten werden, bei dem das Yb-Atom in verzerrt-tetraedrischer Koordinationsumgebung vorliegt. Des weiteren gelang den gleichen Autoren mittlerweile auch die Synthese und strukturelle Charakterisierung eines Alkoxid-Derivats⁸⁶. Diese Verbindung weist die Zusammensetzung $\text{DmpYb}(\text{THF})(\text{O}^t\text{Bu})(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2$ auf. Das Yb-Atom liegt in einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Umgebung vor. Verwiesen sei an dieser Stelle auch auf Arbeiten von *Niemeyer* et al.⁸⁷ Ihm gelang mit der Darstellung der Verbindung $\text{DmpSm}(\text{1-methyl-cyclopentadienyl})_2$ ^{87a} die Synthese des ersten Vertreters einer Terphenyl-Lanthanoidverbindung. 2001 berichtete wiederum *Rabe* et al. die Synthese und strukturelle Charakterisierung von weiteren Terphenylkomplexen einiger f-Blockelemente. Hier ist der Einsatz des Dnp-Liganden (Dnp = 2,6-Di(1-naphthyl)phenyl)⁸⁸ (Abb. 19) zu nennen, der ebenfalls eine Stabilisierung von Ln^{3+} -Ionen ermöglicht. Die Synthese von Komplexen der Elemente Ytterbium, Thulium und Yttrium durch Umsetzung von LnCl_3 mit DnpLi liefert Verbindungen der Zusammensetzung $\text{DnpLnCl}_2(\text{THF})_2$. Die Molekülstrukturen zeigen das Metallatom in einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Umgebung.

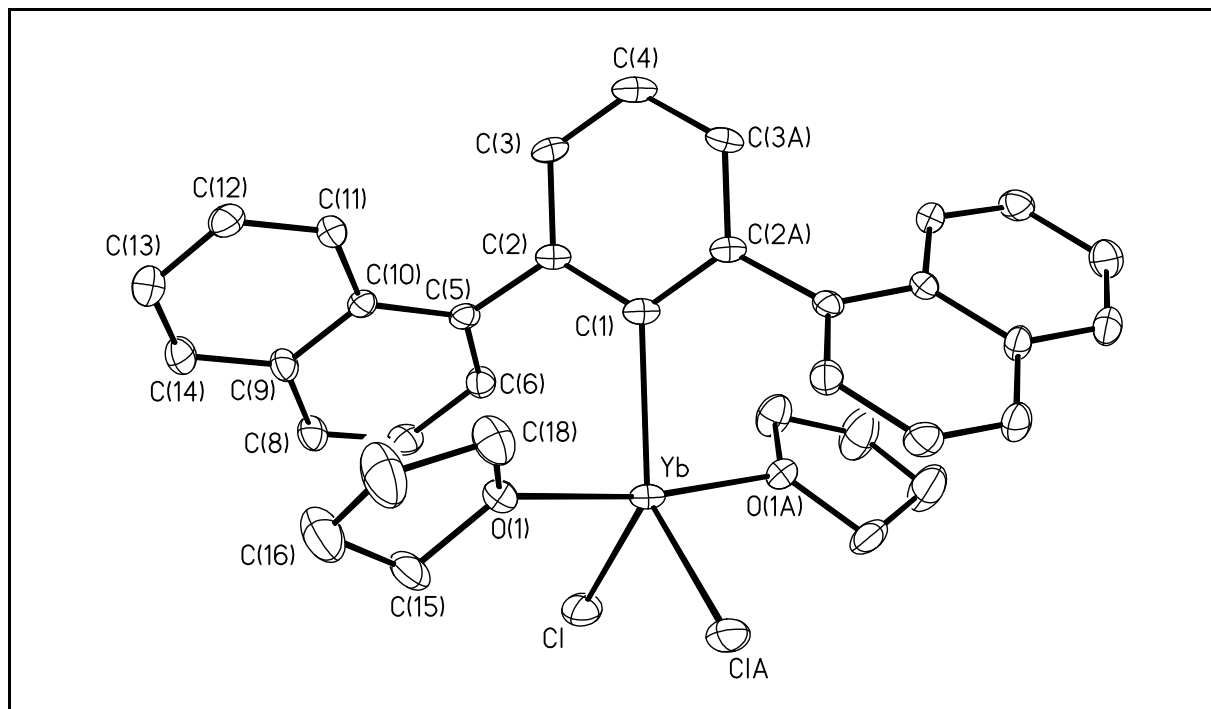


Abb. 19: Molekülstruktur von $DnpYbCl_2(THF)_2$ ⁸⁸

Versuche, größere Lanthanoid-Ionen (La - Nd) einzusetzen scheiterten jedoch bisher, da der Terphenylligand nach anfänglicher Komplexbildung mit dem Metall, vermutlich unter C-H-Aktivierung, protoniert wird. In der Mutterlauge konnte das protonierte DnpH praktisch quantitativ nachgewiesen werden.

Jüngst zeigten *Wehmschulte* et al.⁸⁹, dass kationische Ga(I)-Terphenylverbindungen der Zusammensetzung Dmp_2Ga^+ existieren (Abb. 20). Solche Systeme sind Hoffnungsträger auf der Suche nach reaktiven, Übergangsmetall-freien Polymerisations-Katalysatoren.

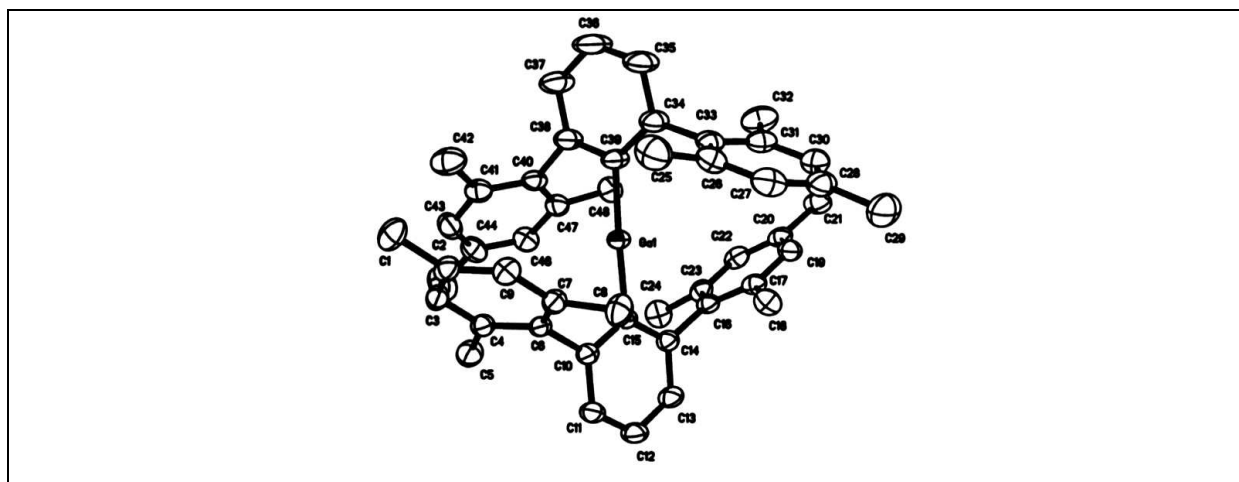


Abb. 20: Molekülstruktur von Dmp_2Ga^+

1.3.2 Donor-funktionalisierte Terphenylliganden

Es stellte sich heraus, dass sämtliche bisher vorgestellten Terphenyl-Ln-Verbindungen in Lösung – insbesondere in THF – über eine nur sehr begrenzte Stabilität verfügen. Aufgrund dieses Problems wurden Überlegungen angestellt, wie man ein solches Terphenyl-Lanthanoid-System weiter stabilisieren könnte. Ergebnis war der 2001 von Rabe et al.⁹⁰ eingesetzte Terphenylligand Danip (Danip = 2,6-Di(*o*-anisyl)phenyl) (Abb. 21), der in ortho-Stellung der Arylsubstituenten in 2,6-Position über stabilisierende Donor-Gruppen verfügt.

1.3.2.1 Eigenschaften

Dieser Ligandtyp vereint die Möglichkeit zur kinetischen Stabilisierung mit der Fähigkeit zu einer zusätzlichen, elektronischen Wechselwirkung mit dem Metallatom. Die beiden Methoxy-Gruppen wirken als chelatisierende Lewis-Basen und haben zusätzlich noch den Vorteil, im ¹H-NMR-Spektrum als Sonden zu fungieren, wodurch die Analytik der gebildeten Produkte vereinfacht wird. Insgesamt ist der Ligand dazu befähigt, sechs Elektronen für Bindungen zum Metallatom zur Verfügung zu stellen. Vier davon durch die freien Elektronenpaare der Ethersauerstoffatome, zwei über das *ipso*-Kohlenstoffatom. Ähnlich wie auch bei den nicht-funktionalisierten Terphenylsystemen wird meist der in 1-Position lithiierte Ligand in einer Salzmethese-Reaktion mit dem Metallchlorid umgesetzt.

Da die Donorfunktionen durch σ -Bindungen an das Terphenyl-Rückgrat gebunden sind, können sie nicht mit einem Substrat um aktive Zentren auf der gegenüberliegenden Metallatom-Hemisphäre konkurrieren. Wünschenswert wäre die Reaktivität so kontrollierbar zu machen, dass lösungsmittelfreie Verbindungen von ausreichender Stabilität, am besten auch gegen Luft und Wasser, zugänglich werden. Ob dies bei ausreichender Reaktivität gegenüber gewünschten Substraten möglich ist, bleibt zu untersuchen.

1.3.2.2 Darstellung

Das Iod-Derivat DanipI lässt sich analog anderen Terphenylliganden aus einfachen Ausgangsmaterialien nach den allgemeinen Syntheseregeln von *Hart* und Mitarbeitern⁷⁵ darstellen (Kapitel 1.3.2).

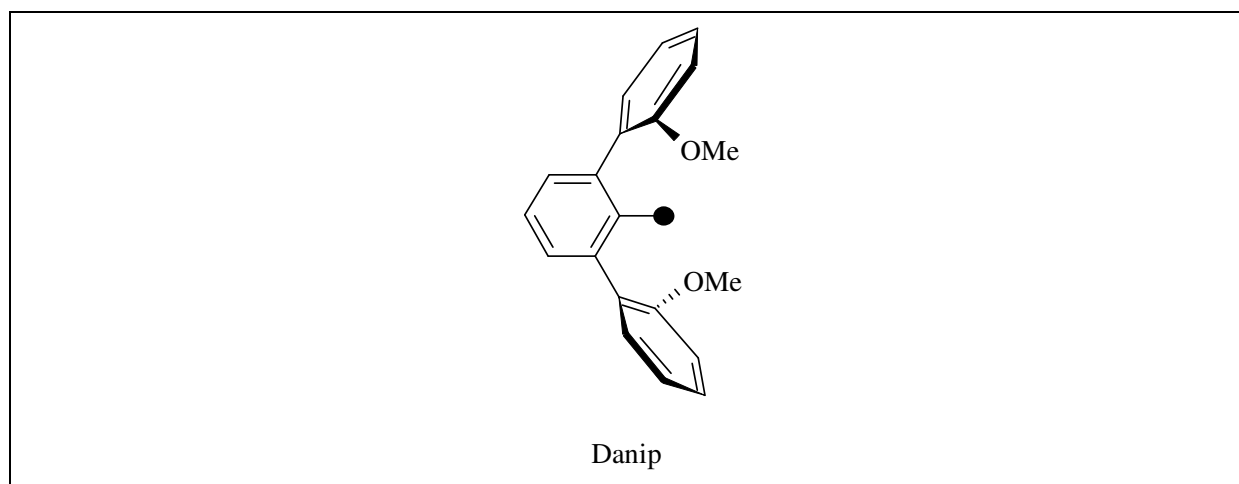


Abb. 21: Strukturformel des Terphenylliganden Danip

1.3.2.3 Verwendung

Es konnten mit den Lanthanoidmetallen Ytterbium und Samarium sowie mit dem Gruppe 3-Element Yttrium Komplexe der Zusammensetzung $[\text{DanipYb}(\mu_2\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})]_2$ (Abb. 22) bzw. $[\text{DanipLn}(\mu_2\text{-Cl})_2(\mu_2\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_2]_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}$) erhalten werden⁹⁰. Diese Verbindungen können als Addukte aus LiCl und DanipLnCl_2 beschrieben werden, wobei je nach Metallgröße ein bzw. zwei THF-Moleküle an jedes Lithiumatom koordiniert sind. Es resultieren dimere käfigartige Strukturmotive bestehend aus zwei Lanthanoidatomen, zwei Lithiumatomen und sechs Chloratomen. Alle Komplexe können in THF/Toluol-Lösung mehrere Tage bei RT ohne erkennbare Zersetzung stehen gelassen werden, was auf eine Stabilisierung durch die Methoxy-Gruppen zurückgeführt werden kann.

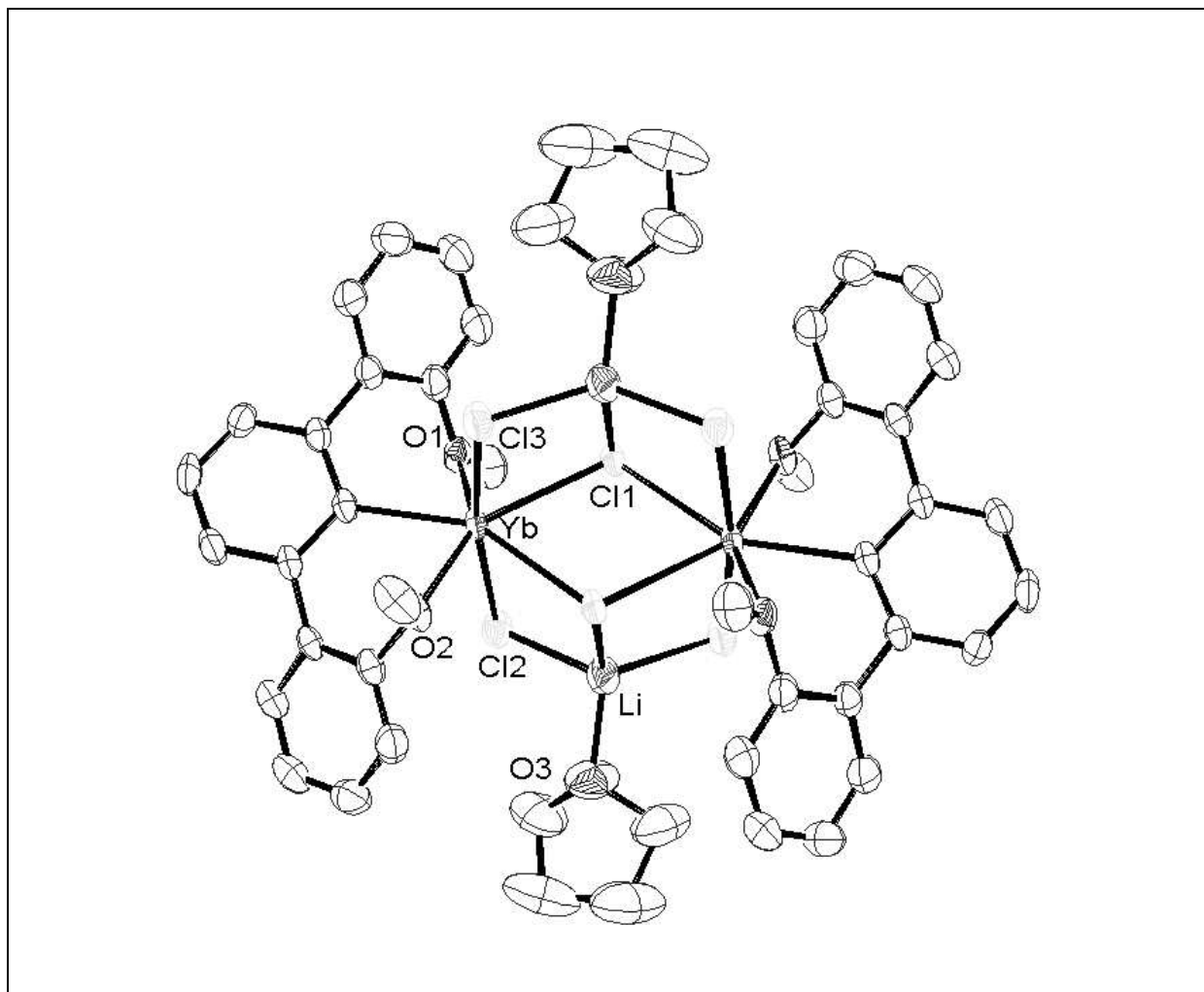


Abb. 22: Molekülstruktur von $[DanipYb(\mu_2-Cl)_2(\mu_3-Cl)Li(THF)]_2$ ⁹⁰

1.3.3 Tris-pyrazolylborate

Mehr als dreißig Jahre nach ihrer Entdeckung gehören die Poly-pyrazolylborat-Liganden immer noch zu den Leistungsträgern in der anorganischen Koordinationschemie⁹¹. Diese Anionen stehen meist im Zusammenhang mit dem Namen *Trofimenko* und gehören zu den am meisten genutzten Komplexliganden^{92,93}. Als Einsatzgebiete wurden viele Hauptgruppenelemente⁹⁴, aber auch Übergangsmetalle⁹⁵, Lanthanoide⁹⁶ und Actinoide⁹⁷ bearbeitet. Da man in der Seltenerdchemie mit sehr großen Ionenradien sowie mit einem überwiegend ionischen Bindungsmodus zu tun hat, sind sterische Faktoren besonders entscheidend für die Koordinationszahl, die Geometrie und die Architektur der dargestellten Verbindungen. Dies macht Pyrazolylborate zu einem idealen Partner.

1.3.3.1 Eigenschaften

Diese Ligandenklasse nimmt meist nicht an Reaktionen teil und fungiert somit als sogenannter „*Spectator Ligand*“. Die Koordination erfolgt üblicherweise über die drei freien Stickstoffelektronenpaare der Pyrazolylringe, wobei das Metallatom effektiv abgeschirmt wird^{93,98}. Dabei koordinieren zwei Pyrazolylringe in einer „Wannen“-Struktur an das Metall. Da die Chelatbildung mit zwei „Zangen“ und einem „Stachel“ an einen Skorpion erinnert, werden die Pyrazolylborate auch als Skorpionate bezeichnet (Abb. 23).

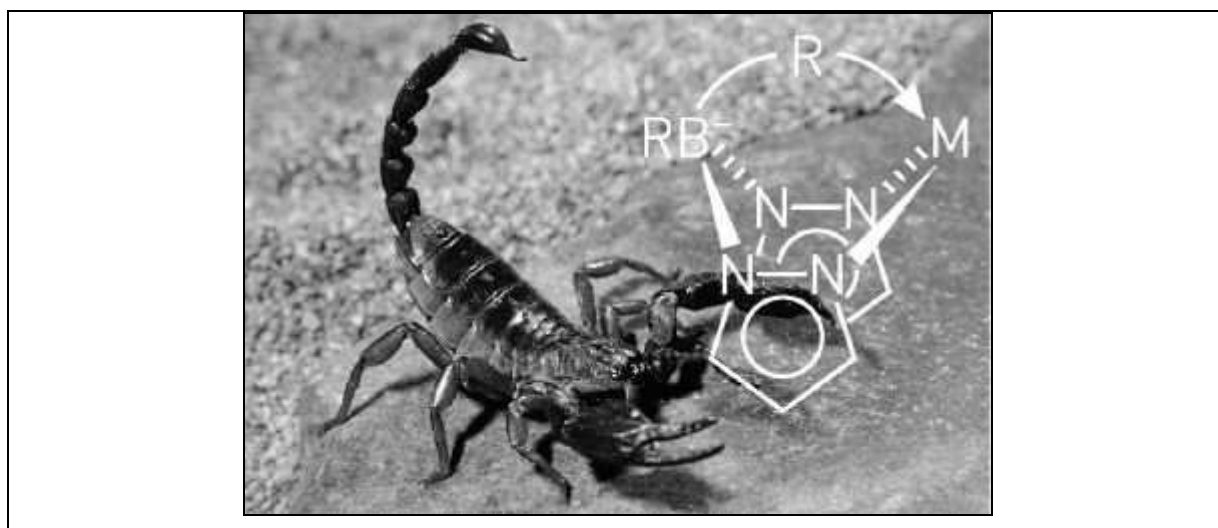
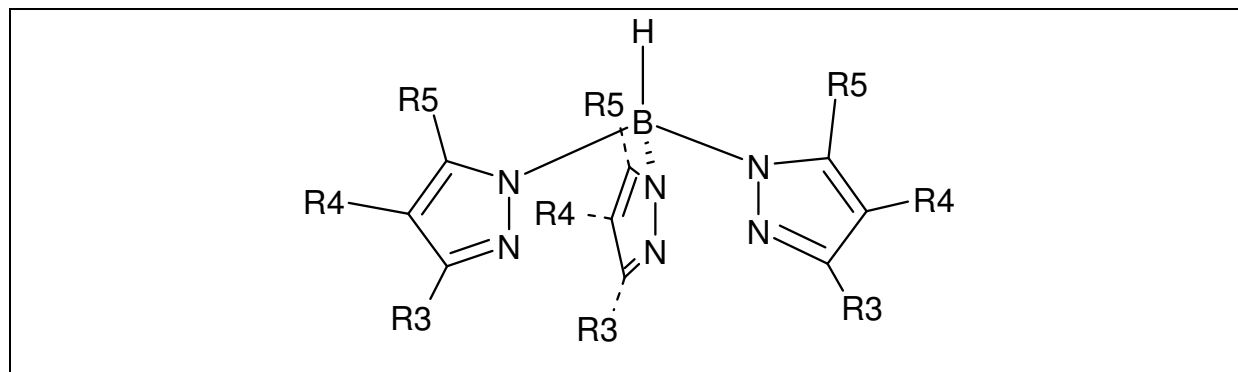


Abbildung 23: Skorpionate

Durch die Einführung passender Liganden, vor allem in 3-Position des Pyrazolyl-Rings, kann die kinetische Stabilisierung noch weiter verstärkt werden⁹⁹ (Abb. 24). Wegen ihrer identischen Ladung, planaren Koordination, und der Tatsache dass sich beide Liganden formal als Sechs-Elektronen-Donoren verhalten, werden Tp^- Ionen häufig mit dem Cyclopentadienid-Liganden verglichen⁹³.



Akürzung	Formel	R ₃	R ₄	R ₅
Tp	HB(pyrazolyl) ₃	H	H	H
Tp ^{Me,Me}	HB(dimethylpyrazolyl) ₃	Me	H	Me
Tp ^{Me²-4Et}	HB(3,5-dimethyl-4-ethylpyrazolyl) ₃	Me	Et	Me
Tp ^{tBu,Me}	HB(3-Bu ^t -5-methylpyrazolyl) ₃	Bu ^t	H	Me
Tp ^{2Pyr}	HB(3-(2-pyridyl)pyrazolyl) ₃	2-pyridyl	H	H
Tp ^{Ms}	HB(3-mesitylpyrazolyl) ₃	mes	H	H
Tp ^{Ms*}	HB(3-mesitylpyrazolyl) ₂ (5-mesitylpyrazolyl)	(mes) ₂ , H	H	H, (mes)
Tp ^{Ms,Me}	HB(3-mesityl-5-methylpyrazolyl) ₃	mes	H	Me
Tp ^{Ph}	HB(3-phenylpyrazolyl) ₃	Ph	H	H
Tp ^{Tn}	HB(3-thienylpyrazolyl) ₃	2-thienyl	H	H
Tp ^{CF₃,CF₃}	HB(3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolyl) ₃	CF ₃	H	CF ₃

Abb. 24: Ausgewählte Vertreter aus der Ligandklasse der Tris-pyrazolylborate¹⁰⁰

1.3.3.2 Darstellung

Die Darstellung der meisten Homo- und Heteroskorpionate erfolgt auf einfache Art und Weise aus den entsprechend funktionalisierten Pyrazoledukten und aus Alkalimetallborhydrid bei einer Reaktionstemperatur von $T = 180^\circ\text{C}$ ⁹¹.

1.3.3.3 Verwendung

Meist wird *Bagnall* et al.^{101,102} als Gründer der f-Block Chemie der Pyrazolylborate angeführt, allerdings haben in den späten 60er Jahren *M. T. Flood* und *H. B. Gray* solche Verbindungen bereits spektroskopisch untersucht¹⁰³.

Die Lanthanoidchemie der Pyrazolylborate kann Anhand der Oxidationsstufe des Zentralatoms in zwei Gruppen unterteilt werden: Dabei handelt es sich um die Oxidationsstufen +II und +III¹⁰⁴. Bei den dreiwertigen Verbindungen sind Mono¹⁰⁵-, Bis¹⁰⁶- und sogar Tris-pyrazolylboratverbindungen¹⁰² bekannt, jeweils in Abhängigkeit vom Raumbedarf des eingesetzten Liganden und vom Ionenradius des verwendeten Zentralatoms.

Die Entdeckung der zweiwertigen Verbindungen fußt auf Arbeiten von *Evans*¹⁰⁷, *Marques*¹⁰⁸, *Takats*¹⁰⁹ und *Sella*¹¹⁰. Hier sind Mono- und Bis-pyrazolylboratverbindungen dargestellt worden. Bisher wurden Reaktivitätsstudien zum Beispiel hinsichtlich der RedOx-Chemie solcher Komplexe durchgeführt. So reagieren sie mit Halogenen gemäß Gleichung 3¹¹¹:

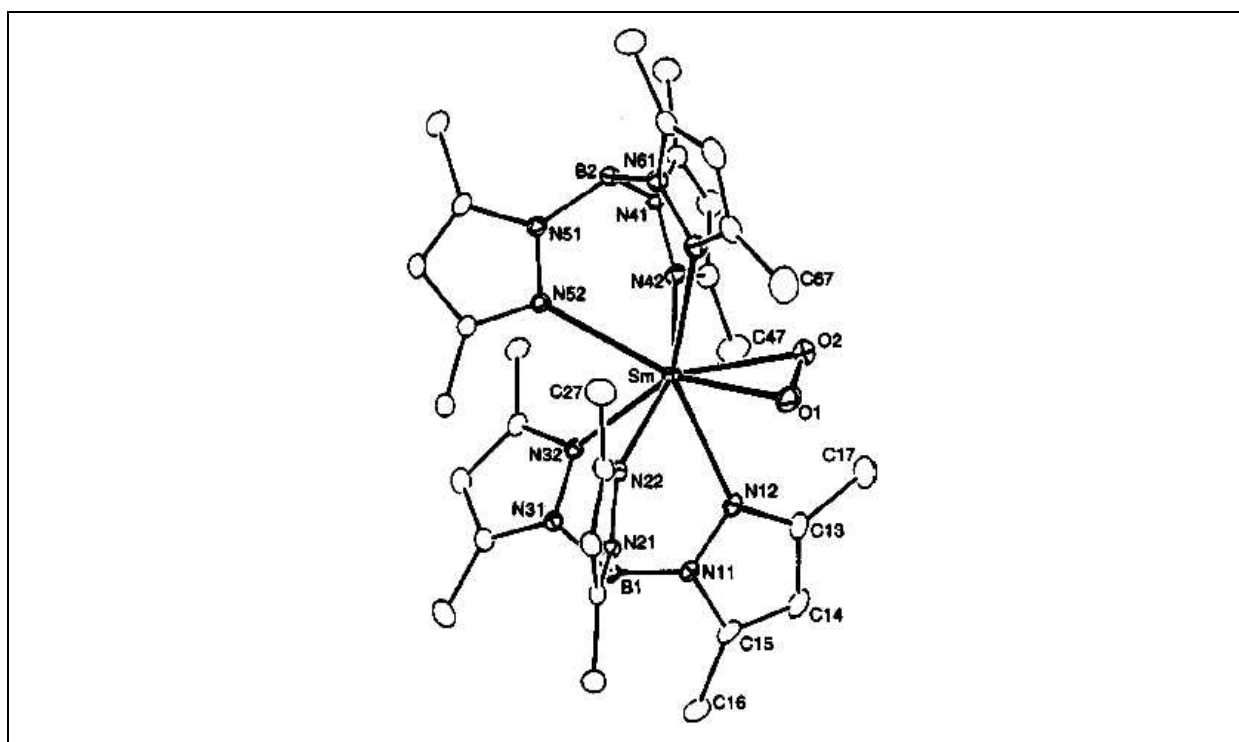
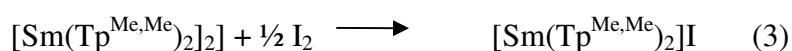


Abb. 25: Molekülstruktur von $(\text{Tp}^{\text{Me,Me}})_2\text{Sm}(\eta^2\text{-O}_2)$

Aber auch die Reduktion von organischen Substraten wie PhN=NPh^{112} , molekularem Sauerstoff¹¹³ (Abb. 25) und von Übergangsmetallcarbonylen¹¹⁴ stand im Mittelpunkt einiger Forschungsarbeiten. Zudem gelang die Darstellung der ersten diskreten Hydrid-Verbindung eines zweiwertigen Lanthanoidelements¹¹⁵ (Abb. 26).

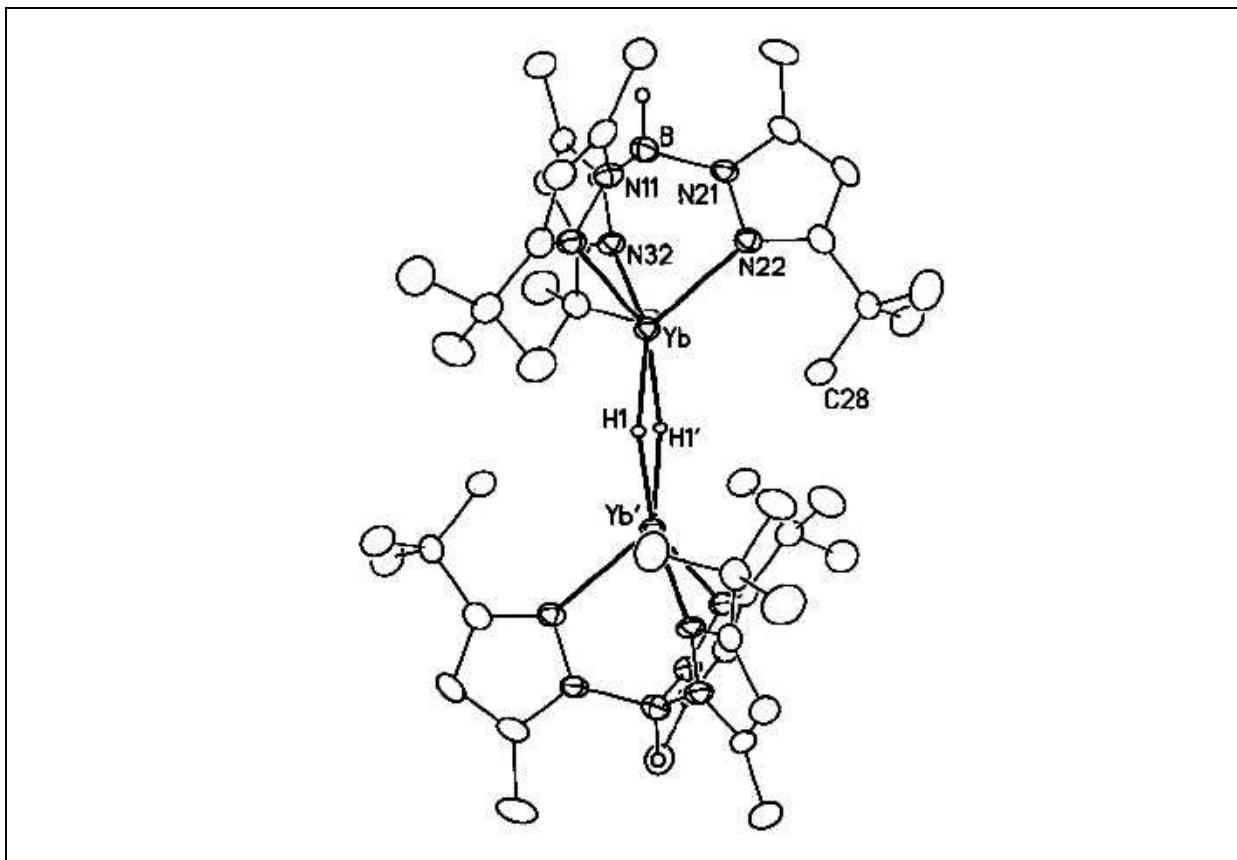


Abb. 26: Molekülstruktur von $[(\text{Tp}^{\text{iBu,Me}})\text{YbH}]_2$

1.3.4 Cyclooctatetraen

Das Cyclooctatetraen-Dianion ($=\text{COT}^{2-}$) ist ein wichtiges π -Ligandsystem in der Organolanthanoidchemie, nach Cyclopentadienid und 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienid vielleicht das Vielversprechendste. Die letztgenannten beiden Systeme dominieren dieses Feld derzeit allerdings klar¹¹⁶. Der erste Bericht einer Seltenerdmetallverbindung im Zusammenhang mit diesem Liganden datiert zurück auf das Jahr 1969. Damals gelang *Hayes* und *Thomas* die Darstellung von Mono-COT-Lanthanoidverbindungen der Zusammensetzung

(COTLn)_x durch Reaktion von elementarem Europium oder Ytterbium mit COT in flüssigem Ammoniak¹¹⁷.

1.3.4.1 Eigenschaften

Der Ligand wird als zweifach negativ geladenes, Hückel aromatisches (4n+2) Anion eingesetzt. Es ist demnach ein 10π-Elektronen-Donor. Damit eignet er sich ausgezeichnet zur elektronischen Stabilisierung von Lewis-sauren Metallatomen. Allerdings ist das planare System, außer bei der Bildung von Sandwich-Verbindungen, alleine nicht zu einer wirksamen kinetischen Stabilisierung von Organo-Lanthanoidverbindungen befähigt. Da im Falle dreiwertiger Lanthanoidverbindungen aber nur noch eine zusätzliche Substitutionsstelle zu besetzen ist, sollte an dieser Stelle ein Ligand mit erheblichem Raumbedarf eingesetzt werden. Dafür scheinen beispielsweise Terphenylsysteme geeignet.

1.3.4.2 Darstellung

Die Darstellung erfolgt auf einfache Art und Weise durch eine Zwei-Elektronen Reduktion von Cyclooctatetraen mit metallischem Kalium bei Raumtemperatur in THF (Abb. 27).

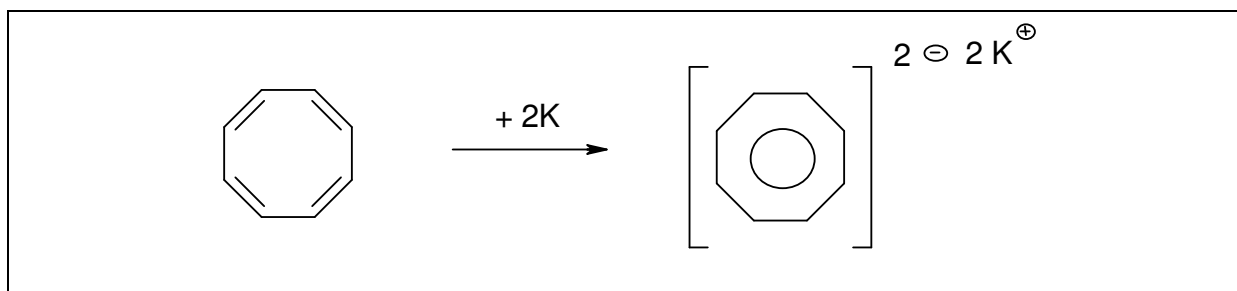


Abb. 27: Darstellung von K₂COT

1.3.4.3 Verwendung

Anionische Ln(II)-COT-Verbindungen sind nur für Ytterbium¹¹⁸ und Samarium¹¹⁹ bekannt. Es handelt sich hierbei um Sandwichverbindungen.

Mono-COT-Lanthanoid(III)-Verbindungen sind die größte und am besten untersuchte Gruppe unter den Seltenerdmetall-Verbindungen mit diesem Liganden¹²⁰. Um ihre Koordinationsphäre abzusättigen bilden Mono-COT-Lanthanoid(III)-Chloride dimere Strukturen aus¹²¹ (Abb. 28). Kommt als Halogenid das größere Iodid zum Einsatz, so beobachtet man die Bildung monomerer, mehrfach THF-koordinierter Verbindungen¹²². Eine andere Möglichkeit zur kinetischen Stabilisierung ist die Bildung inverser Sandwichverbindungen, bei denen sich das COT-Dianion verbrückend zwischen zwei Kationen befindet. Dadurch wirkt auf jedes Kation nur noch eine negative Ladung, sodass eine Folgechemie ähnlich vergleichbaren Cp-Verbindungen zu erwarten ist.

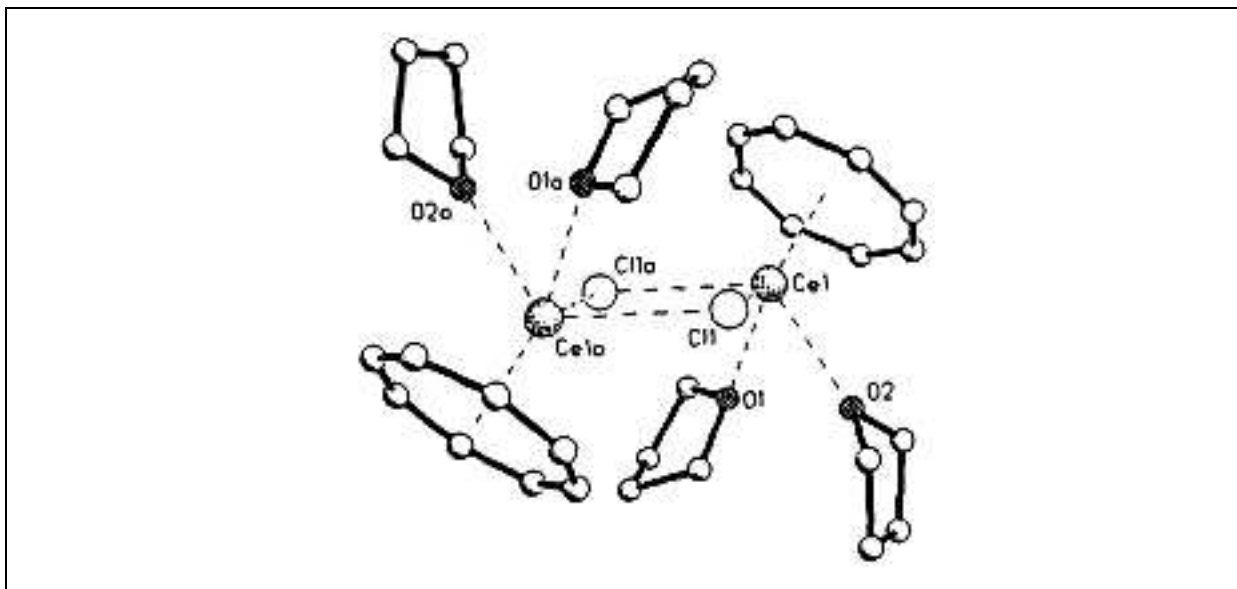


Abb. 28: Molekülstruktur von $[C_8H_8Ce(\mu-Cl)(THF)_2]_2$

So wurden auf diesem Weg auch Alkyl¹²³-, Amid¹²⁴- und Alkoxid¹²⁵- Derivate zugänglich, die sich als Anfangspunkte für Folgechemie erweisen könnten. Interessanterweise wurden im Falle von COT bereits einige Kombinationen mit anderen, etablierten Ligandsystemen wie z.B. mit Pyrazolylboraten¹²⁶ und Cp-Derivaten¹²⁷ erfolgreich durchgeführt.

Vermutlich wegen der geringen Stabilität der erhaltenen Verbindungen ist es um diesen Liganden trotzdem verhältnismäßig ruhig geworden. So kann man *Schumann*, *Edelmann* und *Freckmann* mit den Worten zitieren „The initial achievements [...] were followed by a period of relative stagnation [...]“¹²⁸. Zwar wird darauf hingewiesen, dass interessante Ergebnisse für die Zukunft zu erwarten sind, jedoch umfasst das Kapitel in einem ansonsten umfangreichen Review-Artikel gerade mal vierzehn Zeilen. Ein Hinweis darauf, dass dieses Forschungsgebiet noch einigen Spielraum für interessante Entdeckungen bietet.

2 Zielsetzung – Synergie durch Kombination

Im Fokus dieser Arbeit liegt die Untersuchung neuer Stoffklassen auf der Basis des neuartigen, donor-funktionalisierten Terphenylliganden Danip. Die Synthese solcher Verbindungen soll über einfache Salzmetathese-Reaktionen durchgeführt werden. Untersucht werden die Eigenschaften und damit auch die Stabilität der erhaltenen Komplexe. Falls diese, wie zu erwarten, positiv von den eingeführten Donor-Funktionalitäten beeinflusst wird, so stellt sich die Frage, ob noch eine Reaktivität, z. B. in der Ringöffnungs-Polymerisation, festgestellt werden kann. Außerdem ist zu zeigen, inwieweit der Danip-Ligand die Koordination von Lösungsmittelmolekülen an das Metallatom unterbinden kann, da diese sich nachhaltig abträglich auf die Reaktivitäten von metallorganischen Verbindungen in der Homogenkatalyse auswirkt. Der enge Bewegungsradius der Lewis-Basen könnte dazu führen, dass keine Konkurrenz mit einem Substrat um aktive Zentren erfolgen kann.

Außerdem sollen Kombinationen mit ausgewählten, etablierten Ligandsystemen der Seltenerdchemie durchgeführt werden. Im Falle einer Kombination mit dem Cp-Liganden soll überprüft werden, ob eine sterische Beladung des Alkyl/Aryl-Rest dazu führt, eine reaktivitätsvermindernde Dimerisierung der resultierenden Komplexe zu unterbinden, ohne den ebenfalls reaktivitätsabträglichen Weg der Cp-Funktionalisierung zu gehen. Interessant wäre dies auch deshalb, da der Rest, welcher die Donor-Funktionalität birgt, im ersten Reaktionsschritt einer jeden Polymerisationsreaktion vom Metallzentrum entfernt würde, womit wieder dessen volle Reaktivität zur Verfügung stünde (Abb. 29). Dies ist ein Vorteil gegenüber den bereits untersuchten donor-funktionalisierten Cp-Liganden, die über den gesamten Katalysezyklus hinweg die Reaktivität des Metallatoms herabsetzen.

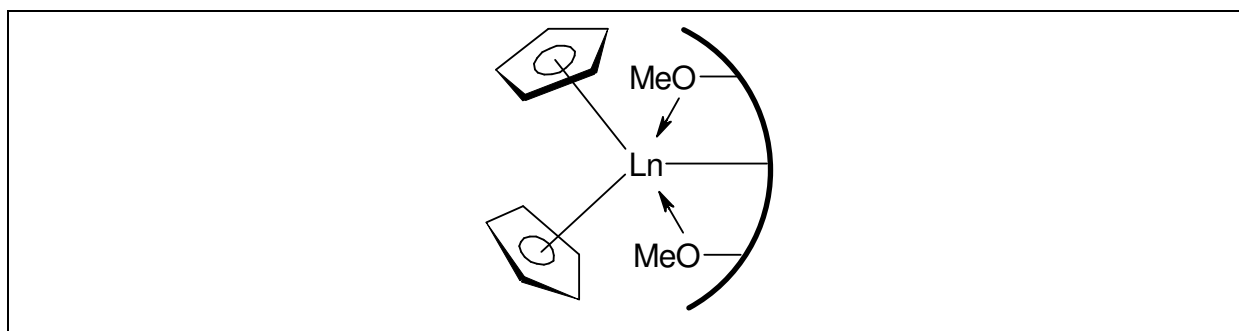


Abb. 29: Sind monomere Verbindungen von unsubstituierten Cp-Lanthanocenen durch eine Variation des Restes stabilisierbar (sterische Abschirmung durch donor-funktionalisierten Aryl-Rest) ?

Die vielseitige Ligandenklasse der Poly-pyrazolylborate lieferte in der Vergangenheit sehr viele interessante neue Verbindungen. Allerdings gibt es sehr wenige Berichte über einen Einsatz in der Homogenkatalyse. Vermutlich ist die Abschirmung durch den rigiden Pyrazolylboratliganden („*Tetrahedral Enforcer*“) zu stark, um den Angriff eines Substrats zu erlauben, zumal meist Verbindungen mit zwei oder drei Pyrazolylboratliganden thermodynamisch am stabilsten sind. Hier soll durch den Einsatz des Danip Liganden die sterische Situation so eingestellt werden, dass fortan nur noch ein Pyrazolylboratligand Platz findet. Dabei interessiert hier vordergründig zunächst, wie sich der Danip Ligand in einer derartigen sterischen Grenzsituation verhält. Es bleibt zu zeigen, inwieweit Danip eine ausreichende Flexibilität aufweist, um, gegebenenfalls durch eine Änderung der Koordinationszahl, auf die sterische Situation reagieren zu können. Dadurch wird möglicherweise ein Pfad für eine Substratandiffusion frei gemacht.

Schließlich halten wir es für eine weiterführende Fragestellung, wie sich der Danip-Ligand im Zusammenspiel mit dem Cyclooctatetraen-Dianion verhält. Da mit diesem planaren Liganden bereits zwei von drei Substitutionsstellen an dreiwertigen Lanthanoidzentren besetzt sind, könnte ein Ligand mit entsprechendem Raumbedarf Mono-COT-Komplexe erheblich einfacher zugänglich machen.

Ziel ist die Darstellung neuartiger, heteroleptischer, dreifach unterschiedlich substituierter Lanthanoidverbindungen. Dabei steht zunächst die Charakterisierung neuer Substanzklassen im Vordergrund. Wünschenswert wäre eine Verbesserung der Stabilität von Seltenerdmetallverbindungen, da dies eine Schlüsselaufgabe auf dem Weg zu möglichen industriellen Anwendungsgebieten darstellt. Allerdings ist die Anwendung der generierten Komplexe im Rahmen dieser Arbeit zunächst zweitrangig. Vielmehr soll ein Überblick über die zur Verfügung stehenden metallorganischen Verbindungen ermöglicht werden, aus denen dann gezielt die interessantesten Vertreter für entsprechende Reaktivitätsstudien ausgewählt werden können. Lediglich einige orientierende Vorversuche sind geplant, um einen Ausgangspunkt für künftige Arbeiten zu liefern.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Darstellung neuartiger Ligandsysteme

3.1.1 Route I: Synthese ausgehend von 2,6-Dichlor-1-iodbenzol ¹²⁹

Diese Synthesevariante für die Darstellung von Terphenylen (Abb. 30) wurde in ähnlicher Form erstmalig durch *Hart et al.*¹³⁰ vorgestellt. In diesen Arbeiten werden Terphenylsysteme allerdings fast ausschließlich in protonierter Form dargestellt. Eine Ausnahme bildet lediglich das Iod-Derivat DppI (Dpp = 2,6-Diphenylphenyl). Allgemein wird als Edukt zunächst ein Brombenzol-Derivat in einer Grignard-Reaktion umgesetzt. Die entstandene metallorganische Verbindung wird dann unter Verwendung von Schlenk-Arbeitstechnik mit 2,6-Dichlor-1-iodbenzol zur Reaktion gebracht. Es findet dann eine Aktivierung des Aromaten statt, welcher vermutlich über einen zweimalig ablaufenden „Arin-Mechanismus“ doppelt aryliert wird. Dieser postulierte „Arinmechanismus“ wurde von *Schlosser et al.*¹³¹ für ähnliche Systeme bestätigt, indem dieser die Arylierungsprodukte an jeder der beiden Seiten der intermediären Dreifach-Bindung nachweisen konnte. Ein weiteres Indiz für diesen Reaktionspfad ist die erfolgreiche Abfangreaktion mit Iod, die nach einem einfachen nucleophilen Angriff der metallorganischen Spezies auf den Aromaten unter Substitution eines Chlorid-Ions so nicht erklärbar wäre.

Alternativ lässt sich eine analoge Reaktion mit 2,6-Dibrom-1-iodbenzol als Ausgangsstoff durchführen. Allerdings ist die „Bromvariante“ in den Eduktkosten wesentlich teurer, so dass die Synthese von 2,6-Dichlor-1-iodbenzol im Allgemeinen bevorzugt wird. Zudem haben derzeit alle Lieferanten Lieferschwierigkeiten für die Ausgangsverbindung 2,6-Dibromanilin, so dass lange Wartezeiten in Kauf genommen werden müssen.

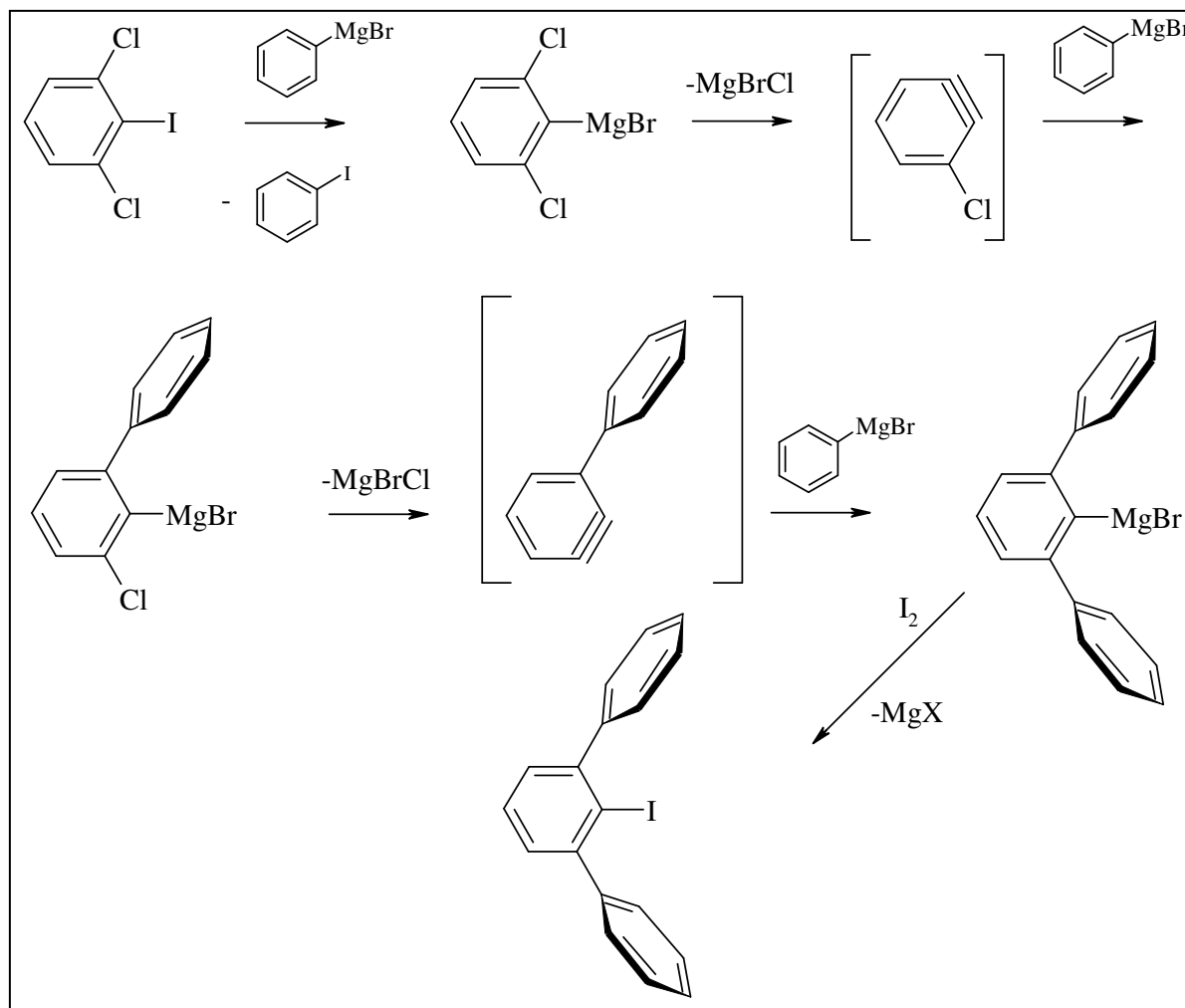


Abb. 30: Von Hart et al. postulierter Reaktionsmechanismus für die Bildung von Terphenylen am Beispiel der Synthese von DppI

3.1.1.1 Darstellung von 2,6-Di(*o*-anisyl)-1-iodbenzol (DanipI)

Zur Darstellung von 2,6-Di(*o*-anisyl)-1-iodbenzol¹³⁰ wurde 2-Bromanisol nach allgemeiner Vorgehensweise zur Darstellung von Grignard-Verbindungen mit Magnesium umgesetzt (Abb. 31).

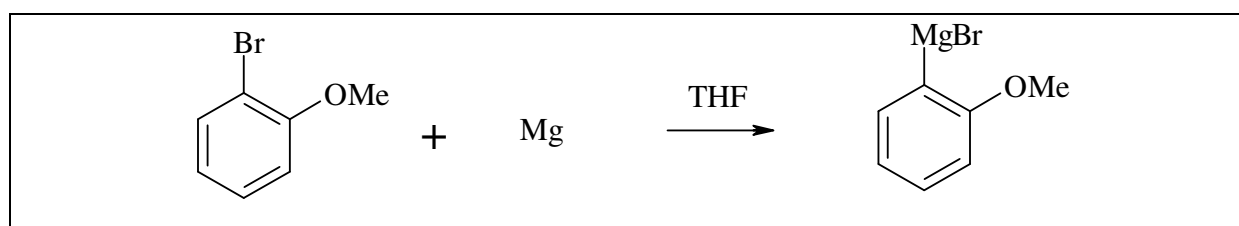


Abb. 31: Darstellung von *o*-Anisylmagnesiumbromid

Die so dargestellte Grignard-Verbindung wird im Anschluss ohne Aufreinigung mit 2,6-Dichlor-1-iodbenzol umgesetzt (Abb. 32).

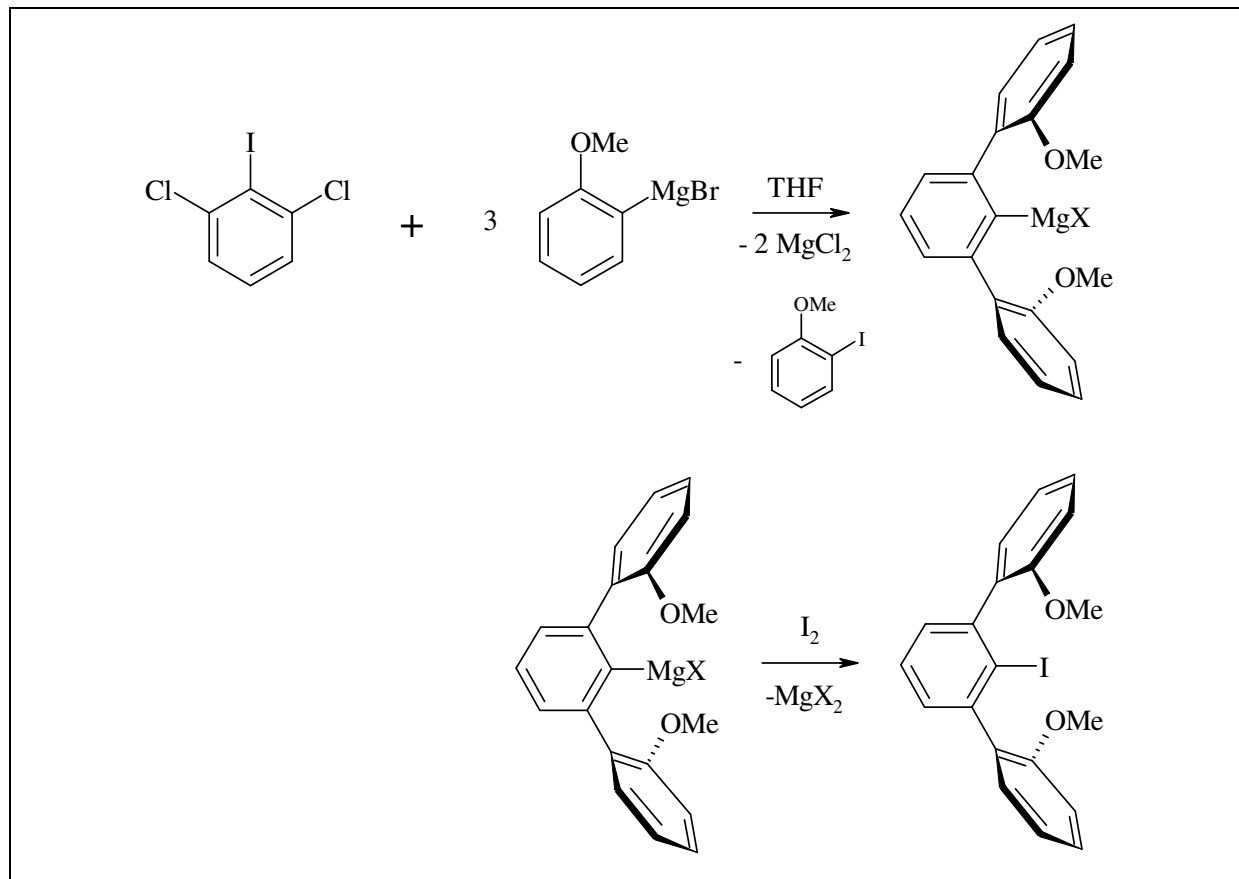


Abb. 32: Darstellung von 2,6-Di(o-anisyl)-1-iodbenzol

Die Reaktionsmischung wird anschließend unter Eiskühlung mit Iod zu DanipI umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 24 h bei RT wird überschüssiges Iod durch Zugabe einer Na₂SO₃-Lösung reduziert. Das Produkt wird mit Diethylether extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und nach Filtration bis zur Trockene eingengt. Anschließend werden polymere Nebenprodukte durch mehrmaliges Waschen mit Hexan abgetrennt. Schließlich wird durch zweimaliges Umkristallisieren aus Isopropanol gereinigt und es fällt das Produkt in hoher Reinheit in Form eines gelblich-weißen Pulvers an.

¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass der Ligand in Lösung in zwei Vorzugs-Konformationen vorliegt, da zwei Singulets für die Methoxy-Funktionen beobachtet werden. Dies basiert auf dem Vorliegen zweier unterschiedlicher stereochemischer Konformationen des Terphenyls. Es handelt sich um die beiden chiralen, transoiden

Anordnungen (*d,l*) zum einen, sowie um die entsprechende *meso*-Form zum anderen (Abb. 33).

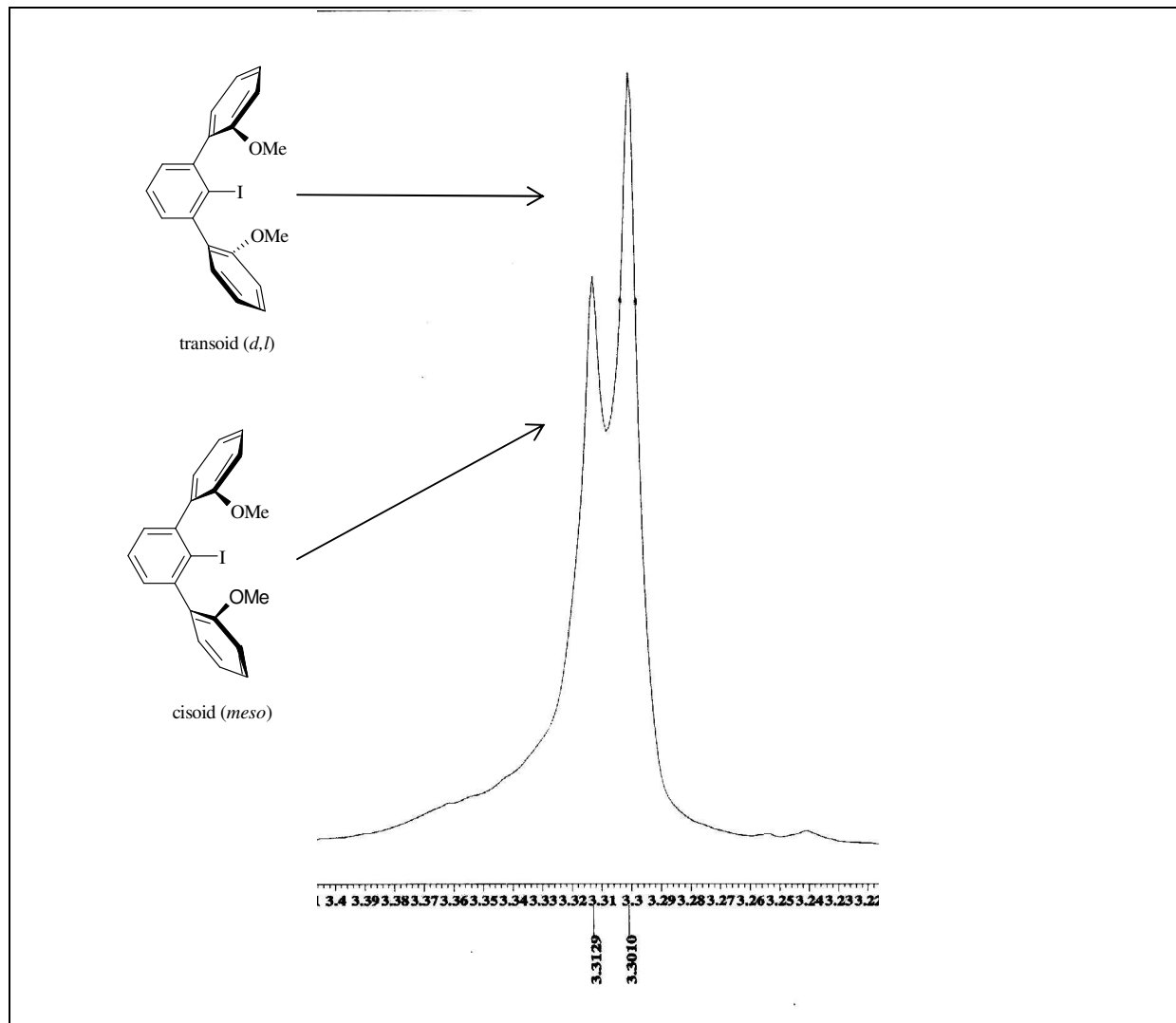


Abb. 33: Konformationen des DanipI-Liganden in C_6D_6 -Lösung anhand des 1H -NMR-Spektrums

3.1.1.2 Darstellung von 2,6-Di[*o*-(1-methoxynaphthalin)]-1-iodbenzol

Um den Liganden 2,6-Di[*o*-(1-methoxynaphthalin)]-1-iodbenzol über diese Route zugänglich zu machen, ist es zunächst nötig, 2-Brom-1-methoxynaphthalin darzustellen. Zu diesem Zweck wird 1-Methoxynaphthalin unter Verwendung von nBuLi in Gegenwart von TMEDA

regioselektiv in 2-Stellung lithiiert^{132,133,134,135,136}. Das entstandene Lithiumorganyl wird mit Dibromethan zur gewünschten Vorstufe umgesetzt (Abb. 34).

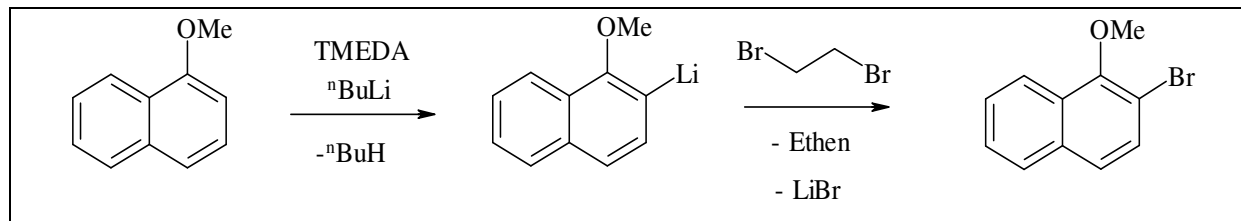


Abb. 34: Darstellung von 2-Brom-1-methoxynaphthalin

Die Reinigung erfolgt durch Destillation und anschließende Kristallisation aus Isopropanol. Das erhaltene Produkt wird mit Magnesium zur Grignard-Verbindung umgesetzt (Abb. 35).

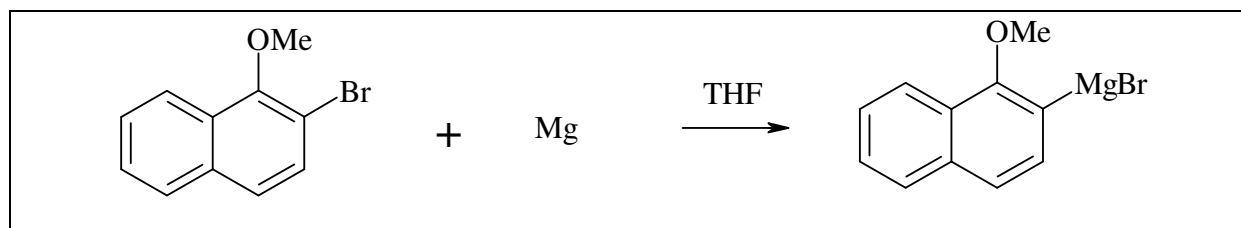


Abb. 35: Darstellung von 2-Magnesiumbromid-1-methoxynaphthalin

Diese wird nun mit 2,6-Dichlor-1-iodbenzol zur Reaktion gebracht (Abb. 36). Schließlich kann das iodierte Terphenyl durch Umsetzung mit Iod erhalten werden. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Isopropanol.

Auch bei diesem Ligandsystem belegen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen das Vorliegen zweier Vorzugs-Konformationen in Lösung. Es treten zwei Singulets (bei 3.53 und 3.52 ppm in C_6D_6) für die Methoxy-Funktionen auf.

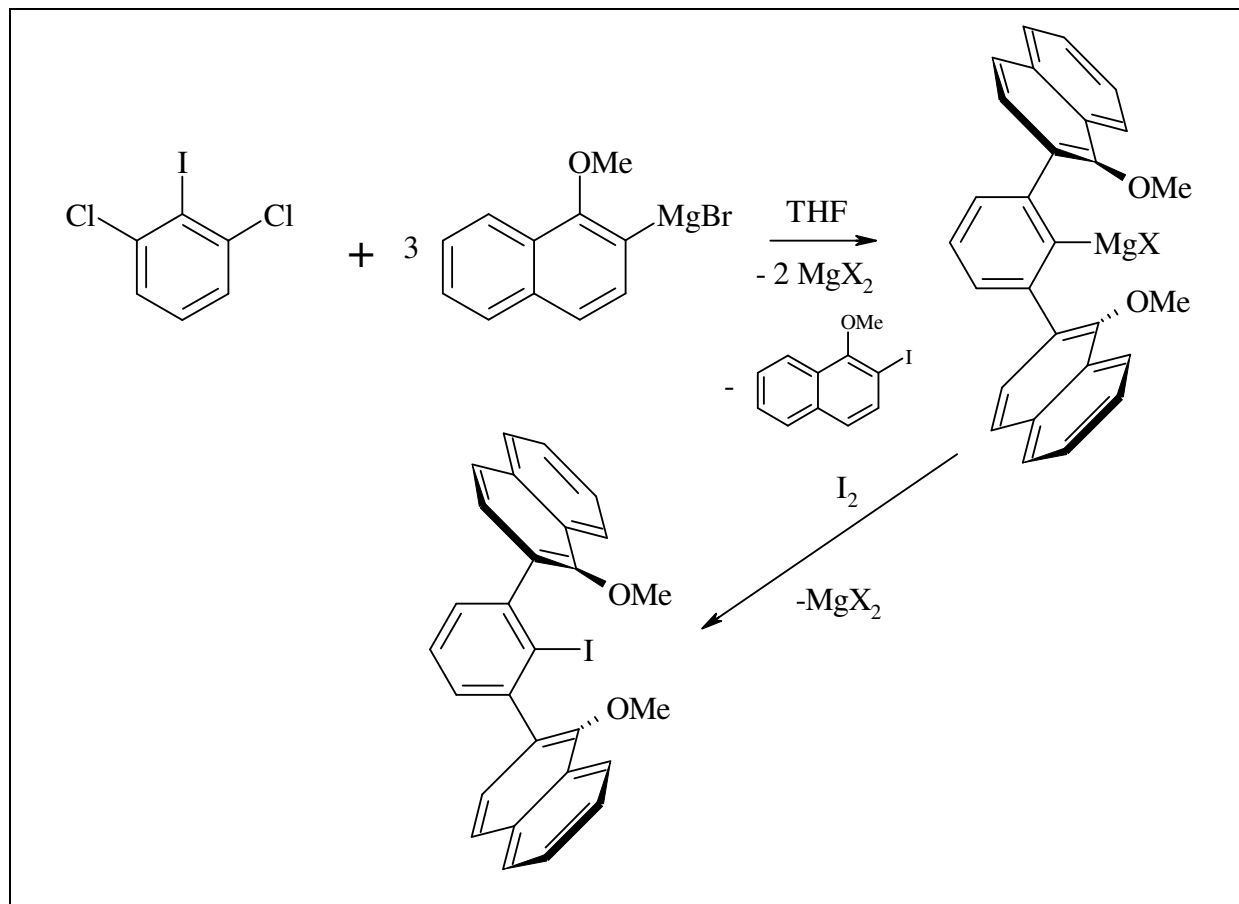


Abb. 36: Darstellung von 2,6-Di[o-(1-methoxynaphthalin)]-1-iodbenzol

3.1.2 Route II: Synthese ausgehend von 1-Lithium-2,6-dichlorbenzol bei -78°C

Auch dieser Syntheseweg wurde für protonierte Terphenyle bereits durch *Hart et al.*¹³⁰ beschrieben. Die Abfangreaktion mit Iod sollte hier keine Probleme bereiten, da die intermediär gebildete lithiumorganische Verbindung das ideale Substrat für eine Halogen-Abfangreaktion darstellt. Das Schlüsselintermediat (Abb. 37) dieser Syntheseroute ist 1-Lithium-2,6-dichlorbenzol, welches in THF nur bei Temperaturen kleiner -55°C stabil ist¹³⁰.

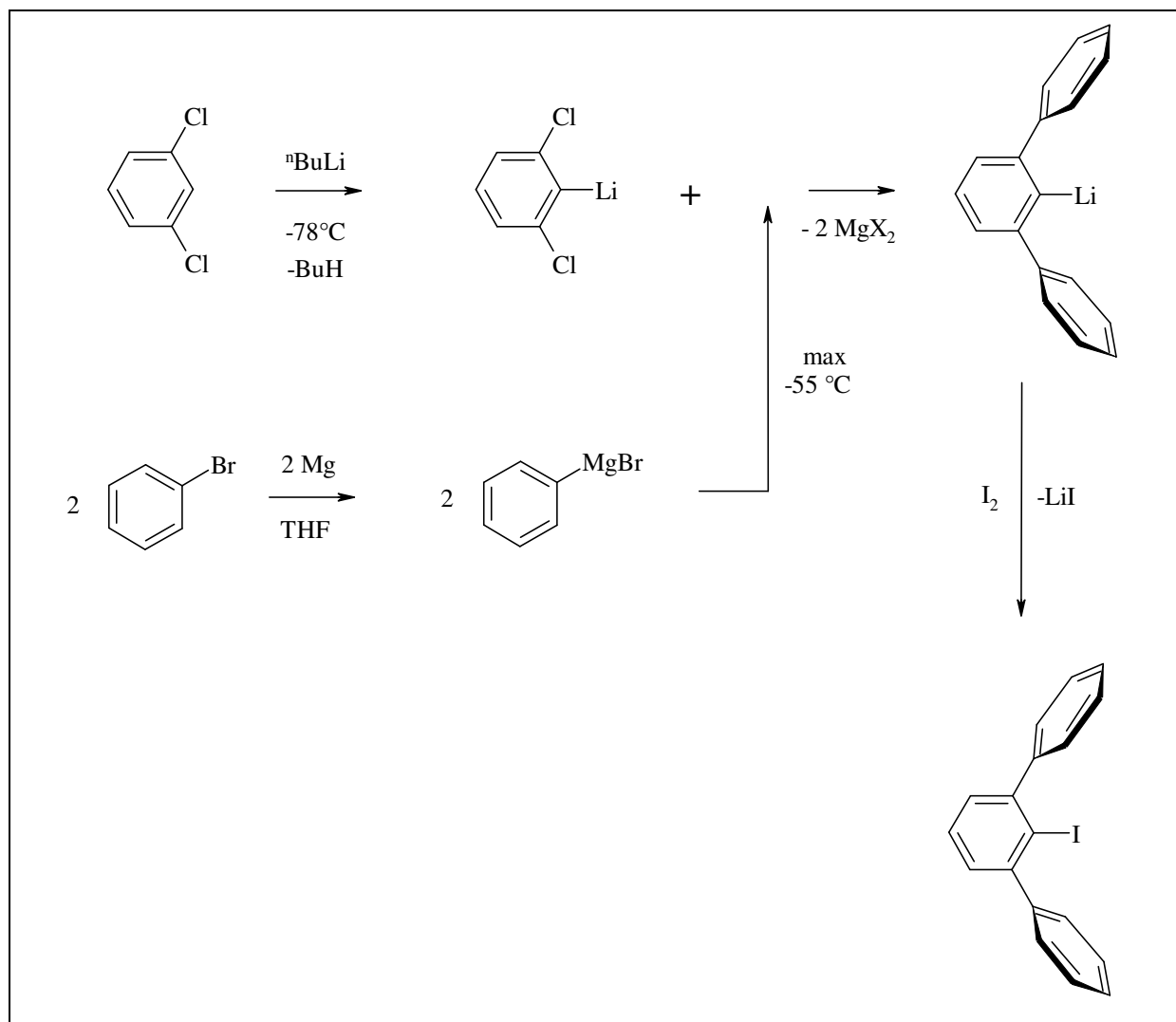


Abb. 37: Übersicht über die Terphenylsynthese mittels Route II am Beispiel der Synthese von DppI

Durch Umsetzung dieses Schlüsselintermediats mit der entsprechenden Grignard-Verbindung bei Temperaturen unter -55°C erreicht man die gewünschte zweifache Arylierung.

3.1.2.1 Darstellung von 2,6-Di(o-anisyl)-1-iodbenzol (DanipI)

Zunächst wird Bromanisol durch eine Grignard-Reaktion zum entsprechenden Metallorganyl (Kapitel 3.1.1.2, Abb. 35) umgesetzt. Währenddessen wird an einer Schlenk-Line 1,3-Dichlorbenzol lithiiert (Kapitel 3.1.1.2, Abb. 34). Dazu wird eine Lösung des Edukts in THF durch ein Trockeneis/Isopropanol-Kältebad auf -78°C temperiert. Bevor die Lithiierung durchgeführt wird, senkt man die Temperatur durch Zugabe von flüssigem N_2 noch weiter, auf etwa -90°C .

Erst jetzt darf mit der Zugabe des ebenfalls gekühlten $^n\text{BuLi}$ begonnen werden. Dabei ist auf eine sehr langsame Zugabe zu achten, um eine Erwärmung auf über -55°C unbedingt auszuschließen. Gelingt dies nicht, so findet unter Eliminierung von LiCl eine Reaktion von 1-Lithium-2,6-dichlorbenzol mit sich selbst statt (Abb. 38)¹³⁰. Nach etwa 1h Reaktionszeit bei entsprechend tiefer Temperatur ist zunächst eine Gelb-Färbung der Mischung und schließlich die Bildung einer grau-weißen Suspension zu beobachten. Nach insgesamt dreistündigem Rühren bei -78°C entsteht eine weiße Suspension.

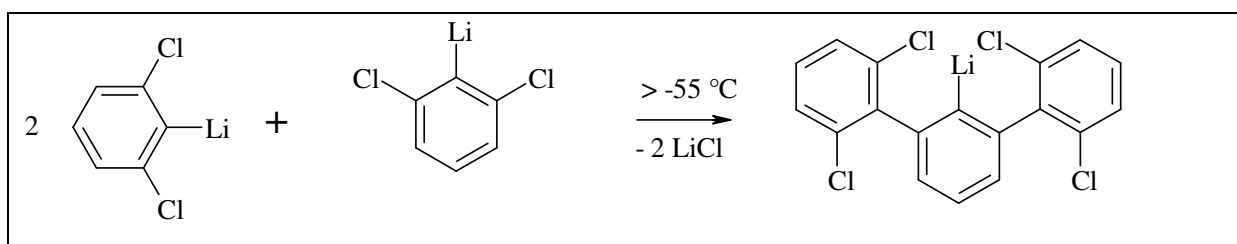


Abb. 38: Unerwünschte Nebenreaktion bei Temperaturen höher als -55°C

Letztlich findet die gewünschte Arylierung (Abb. 39) statt, indem über eine Kanüle die auf -78°C gekühlte Grignard-Lösung zugegeben wird. Schließlich lässt man auftauen und rührt über Nacht. In einer exothermen Reaktion erfolgt zuletzt die Zugabe von Iod, bevor nach weiteren 12 h Rühren die Aufarbeitung mit wässriger Na_2SO_3 -Lösung erfolgt (Reduktion von überschüssigem I_2). Nach Entfernen aller flüchtiger Bestandteile am Vakuum wird aus heißem Isopropanol umkristallisiert. GC/MS-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass sich Produkt und unerwünschtes Nebenprodukt (Abb. 38) zu etwa gleichen Teilen gebildet haben.

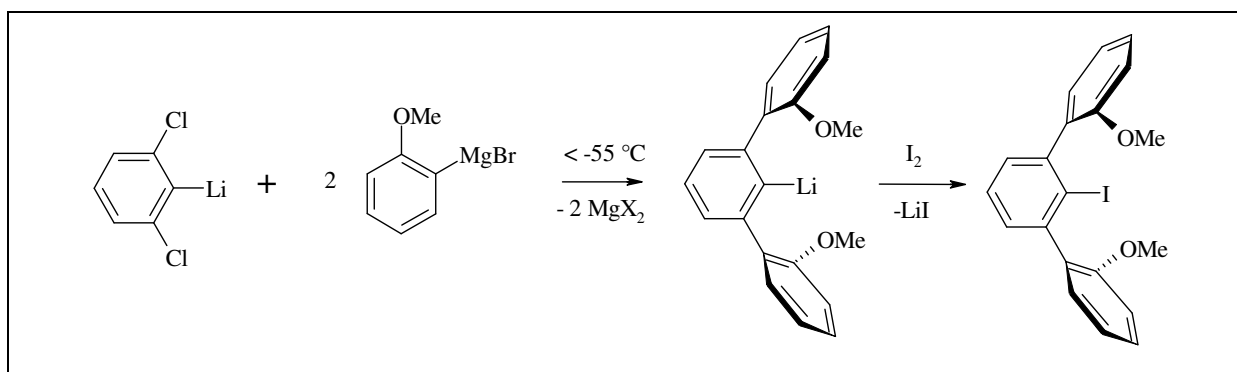


Abb. 39: Darstellung von DanipI bei -78°C über Route II

Das Nebenprodukt verhindert die Kristallisation des DanipI. Eine denkbare Erklärung für das Auftreten größerer Mengen des Nebenprodukts kann in der geringeren Reaktivität der hier eingesetzten Grignard-Verbindung gesehen werden, da diese vermutlich durch das ortho-ständige Methoxy-Sauerstoffatom chelatisiert und somit stabilisiert wird.

3.1.3 Route III: Synthese ausgehend von 1,3-Dichlorbenzol

Die dritte Route, für die die Möglichkeit zur Darstellung neuer, donor-substituierter Terphenylsysteme untersucht wurde, basiert ebenfalls auf einem Bericht von *Hart et al.*¹³⁰, konnte allerdings, im Rahmen dieser Dissertation, für sterisch weniger anspruchsvolle Systeme verbessert und deutlich vereinfacht werden.

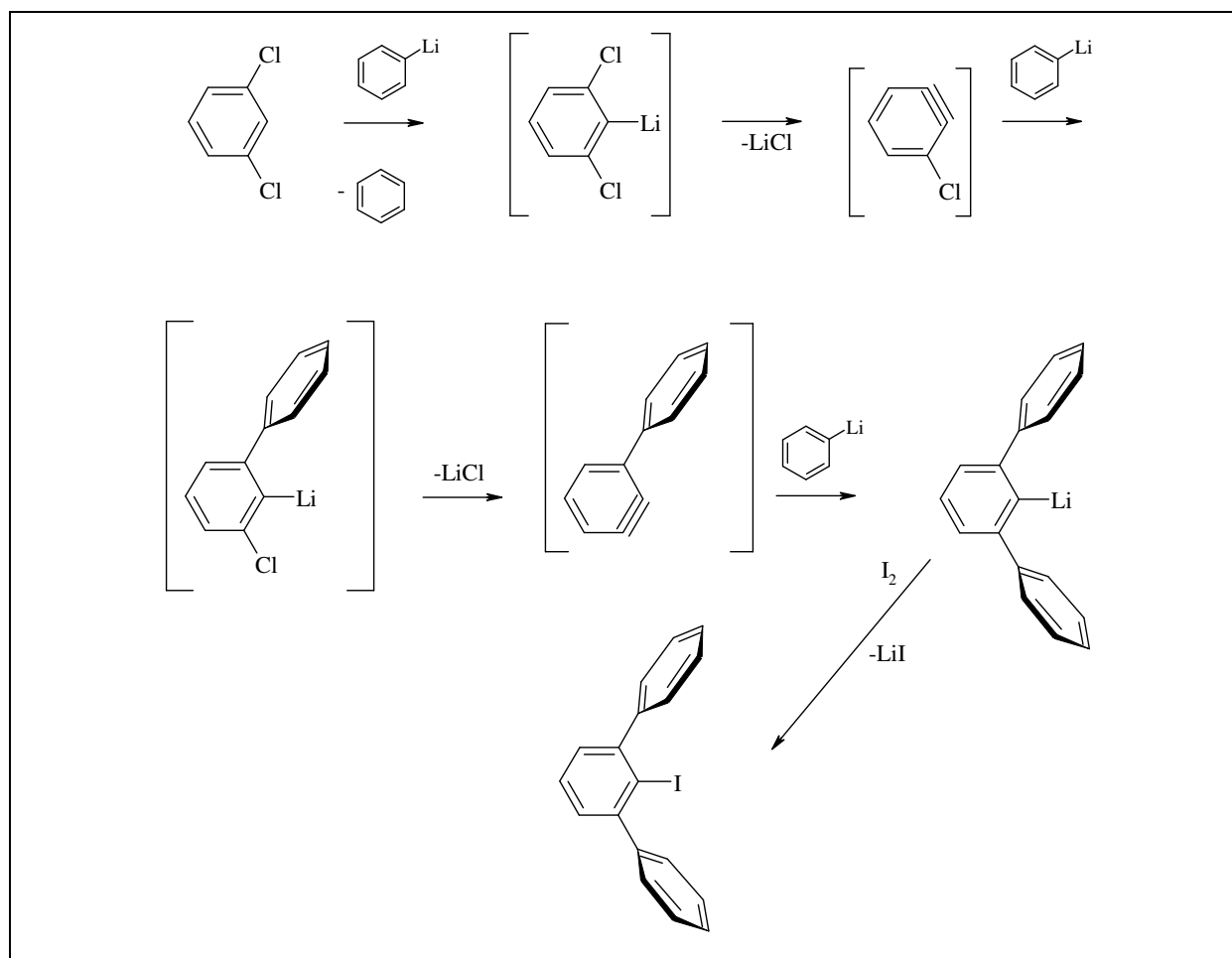


Abb. 40: Übersicht über die Terphenylsynthese mittels Route III am Beispiel der Synthese von Dppl

Auch bei dieser Route wird das Schlüsselintermediat 1-Lithium-2,6-dichlorbenzol *in situ* hergestellt und spontan in einem doppelten Eliminierungs-Additionsschritt über ein Arin-Intermediat zweifach aryliert (Abb. 40). Zunächst wird Anisol regioselektiv durch n-BuLi in 2-Position lithiiert. Dabei wird in Hexan als Lösungsmittel gearbeitet. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 24 h unter Rückfluss erhitzt. Das entstehende 2-Lithium-anisol ist in der Lage, 1,3-Dichlorbenzol durch Metallierung in 1-Lithium-2,6-dichlorbenzol zu überführen. Es wird durch eine Eis/Viehsalz-Mischung gekühlt. Nach 24 h wird die beige-farbene Suspension durch eine Abfangreaktion der metallorganischen Verbindung mit Iod zum gewünschte Terphenyl umgesetzt.

3.1.3.1 Darstellung von 2,6-Di(*o*-anisyl)-1-iodbenzol (DanipI)

Analog der von Hart et al.¹³⁰ vorgestellten Syntheseroute wird zunächst das bereits über Route I zugängliche Terphenyl DanipI dargestellt. Dazu wird Anisol mit ⁿBuLi in absolutiertem Diethylether zu 2-Lithium-anisol umgesetzt. Die Reaktion (Abb. 41) erfolgt durch 20 stündiges Erhitzen bis zum Refluxieren, wobei sich eine hellgelbe Lösung bildet.

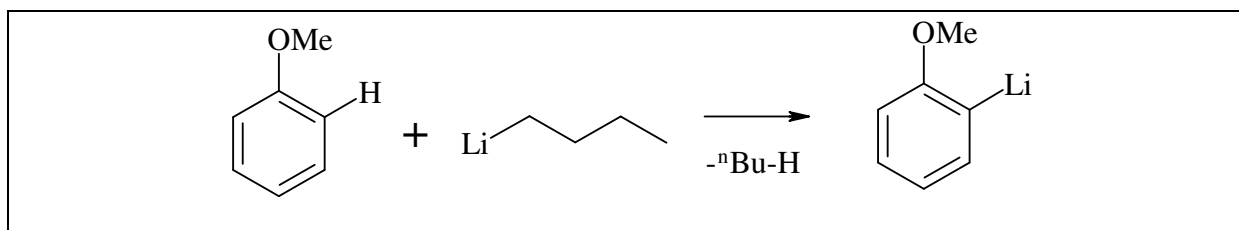


Abb. 41: Darstellung von 2-Lithium-anisol

Danach wird 1,3-Dichlorbenzol zugegeben. Während der nächsten 45 min wechselt die Farbe von hellgelb über durchsichtig rot bis hin zu einer weißen Suspension (Abb. 42).

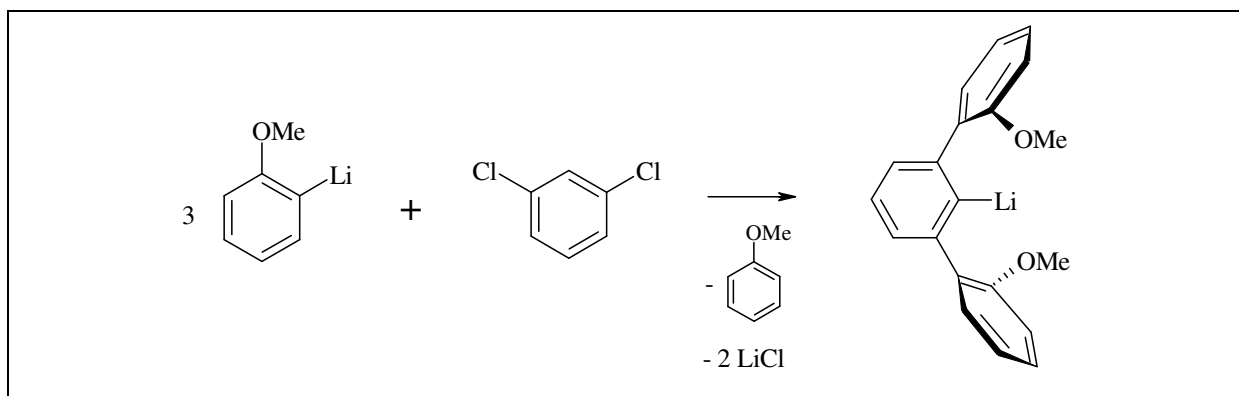


Abb. 42: Darstellung von 1-Lithium-2,6-di(*o*-anisyl)-benzol (DanipLi)

Weitere 12 h später wird die Synthese durch vorsichtige Iod-Zugabe abgeschlossen. Die Aufarbeitung erfolgt zunächst nach 3 h, wird aber wegen des schlechten DanipH/DanipI-Verhältnisses (laut GC/MS) mehrfach optimiert (Tab. 1).

Tab. 1: Optimierungsschritte für die Iodierung von DanipLi

	Reaktionszeit [h]	Temperatur [°C]	I ₂ -Äquivalente *	DanipH/DanipI
Versuch 1	3	25	2	13/1
Versuch 2	12	25	2	7/1
Versuch 3	12	35	3	5/1

* Äquivalentmenge bezogen auf die eingesetzte Menge an 1,3-Dichlorbenzol als ein Äquivalent

Die Aufarbeitung erfolgt wie üblich. Schließlich verbleibt ein Öl, aus dem jedoch in keinem Fall durch Umkristallisation aus heißem Isopropanol Produkt isoliert werden kann. Die Beobachtung von auffallend viel Anisol bei der destillativen Reinigung regt den entscheidenden Schluss an, durch den die Synthese letztlich optimiert werden konnte: Ein erheblicher Teil der metallorganischen Spezies (sowohl 2-Lithium-anisol als auch 1-Lithium-2,6-di(*o*-anisyl)-benzol) wurde protisch abgefangen. Letztlich kann das Proton für diesen Nebenreaktionspfad nur der eingesetzte Diethylether zur Verfügung stellen, weswegen in weiteren Ansätzen ausschließlich in Hexan (aus der *n*-BuLi-Lösung) als Lösungsmittel gearbeitet wird. Zuvor bestätigten Löslichkeits-Tests mit den Edukten sowie mit I₂, dass dieser Weg gangbar sein sollte. Bei ansonsten gleicher Vorgehensweise wird nun ein Verhältnis von iodiertem zu protoniertem Terphenyl von 13 zu 1 erzielt. Dies geht einher mit der deutlichen experimentellen Vereinfachung der Synthese, da auf die Absolutierung und Schutzgas-Destillation des Diethylethers verzichtet werden kann. Außerdem ist 1,3-Dichlorbenzol, im Gegensatz zu dem bei Route I benutzten 1,3-Dichlor-1-iodbenzol, kommerziell im Litermaßstab erhältlich. Nun ist auch eine Reinigung mittels mehrfacher Umkristallisation aus heißem Isopropanol möglich. Um Produkt von hoher Reinheit für die Charakterisierung zu gewinnen wird sublimiert. Allerdings treten hierbei erhebliche Verluste (ca. 90%) durch Thermolyse auf, so dass von dieser Methode zur standardmäßigen Aufarbeitung deutlich abgeraten werden muss. Mehrfache Kristallisation aus heißem Isopropanol bleibt hier die Methode der Wahl.

3.2 Erschließung neuartiger Substanzklassen

3.2.1 Funktionalisierung von Verbindungen vom Typ DanipLnCl₂

Die Einführung des „*pincer ligand*“ Danip hat zu einer deutlichen Erhöhung der Stabilität von Terphenyl-Lanthanoidkomplexen geführt. Dies gilt insbesondere für Lösungen in THF bei RT, die jetzt in der Glove-Box nahezu unbegrenzt haltbar sind. Um die Reaktivität der entsprechenden Verbindungen des Typs DanipLnCl₂ weiter zu untersuchen, sollen einige Derivatisierungen vorgenommen werden. Wegen ihrer Einsatzmöglichkeiten für katalytische Umsetzungen^{137,138b,61} werden sowohl verschiedene Amide, nämlich Kalium-hexamethyldisilazid (K[N(SiMe₃)₂]) und Kalium-tetramethyldisilazid (K[N(SiHMe₂)₂]), als auch die Alkoxide Kalium[O-(2,6-diisopropylphenyl)] und Kaliumtertiärbutylat als Regentien ausgewählt. Ebenfalls wegen der hohen katalytischen Aktivität, in diesem Fall von polaren C-Metall Bindungen in der Olefin-Polymerisation¹³⁸, wird untersucht, inwieweit sterisch anspruchsvolle Alkylverbindungen unter Verwendung des LiCH₂TMS-Salzes zugänglich werden. Da kationische Zwischenstufen beim Mechanismus der Olefin-Polymerisation nach *Ziegler* und *Natta*¹³⁹ diskutiert werden und solche Verbindungen sich tatsächlich durch eine bemerkenswert hohe Reaktivität auszeichnen, liegt der Versuch nahe, auch mit dem vorliegenden System die Darstellung einer kationischen Verbindung zu versuchen. Dazu wird das Silbersalz AgBPh₄ ausgewählt. Außerdem rücken zwei Hilfsliganden in den Fokus dieser Arbeit. Dies ist zum einen das zweifach negative K₂C₂Ph₄, dessen erfolgreiche Anwendung eine neue Stoffklasse begründen würde, und zum anderen das Siebenringsystem KC₇H₉, welches von der Arbeitsgruppe *Tamm* zur Verfügung gestellt wurde. Da die Koordinationschemie des letztgenannten Liganden in binären Systemen als schwer steuerbar gilt¹⁴⁰ und deshalb auf diesem Gebiet erst wenige Ergebnisse publiziert sind, scheint dies eine gute Möglichkeit zu sein, um die stabilisierende Wirkung des Danip-Liganden auf die Probe zu stellen.

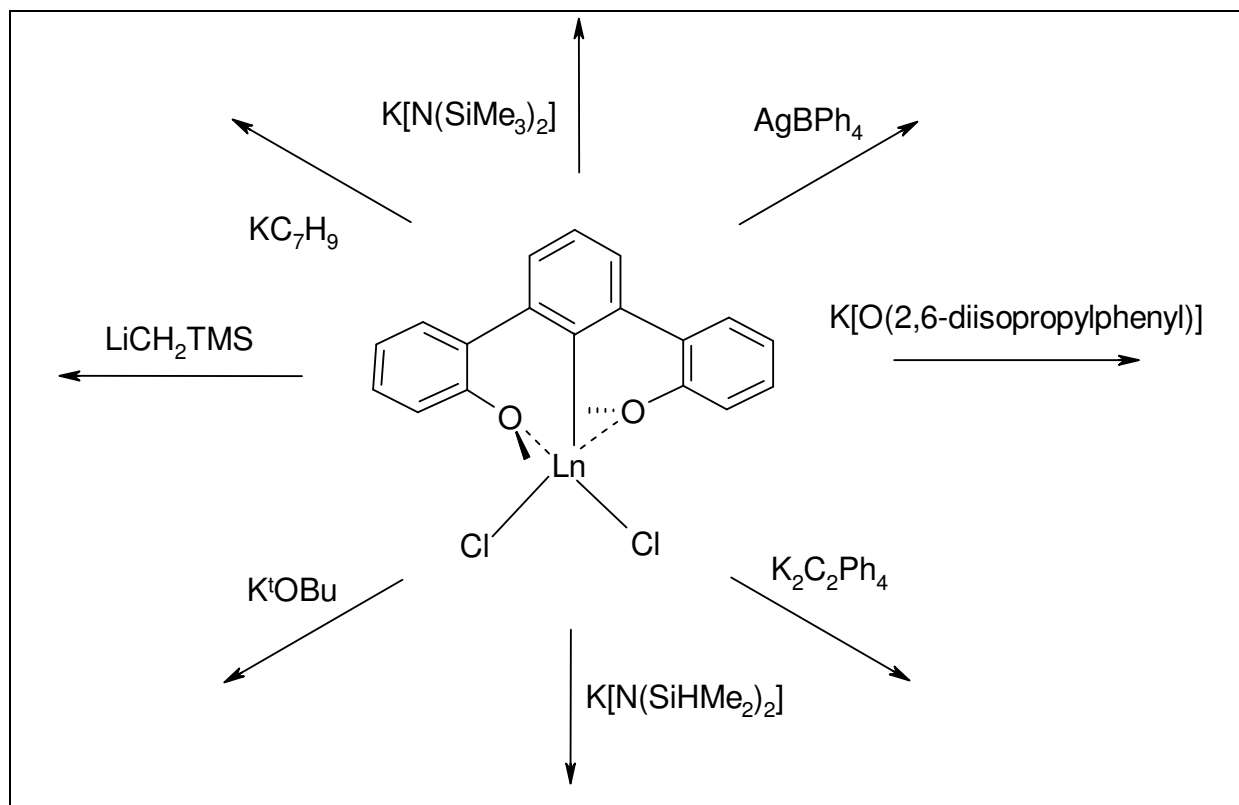


Abb. 43: Untersuchungen zur Reaktivität von DanipLnCl₂-Verbindungen (Ln = Yb, Y, Sm)

3.2.1.1 DanipLn[N(SiMe₃)₂] (Ln = Yb, Sm)

Die Eintopf-Reaktion von DanipLi mit LnCl₃ (Ln = Yb, Sm) in THF bei RT gefolgt von der Umsetzung mit 2 eq des sterisch anspruchsvollen Amids K[N(SiMe₃)₂] führt zu neuartigen, niederkoordinierten und lösungsmittelfreien Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung DanipLn[N(SiMe₃)₂]₂. Die in guten Ausbeuten erhaltenen Verbindungen sind löslich in Toluol und weisen keine Anzeichen von Zersetzung auf, solange sie nicht in Kontakt mit Wasser oder Sauerstoff gelangen. Einkristallines Material der Verbindungen **1** und **2** konnte durch Extraktion des Rohprodukts mit Hexan und anschließendes langsames Abdampfen des Lösungsmittels erhalten werden. Es bleibt anzumerken, dass das analysenreine Produkt nach Kristallisation nicht mehr hexanlöslich ist.

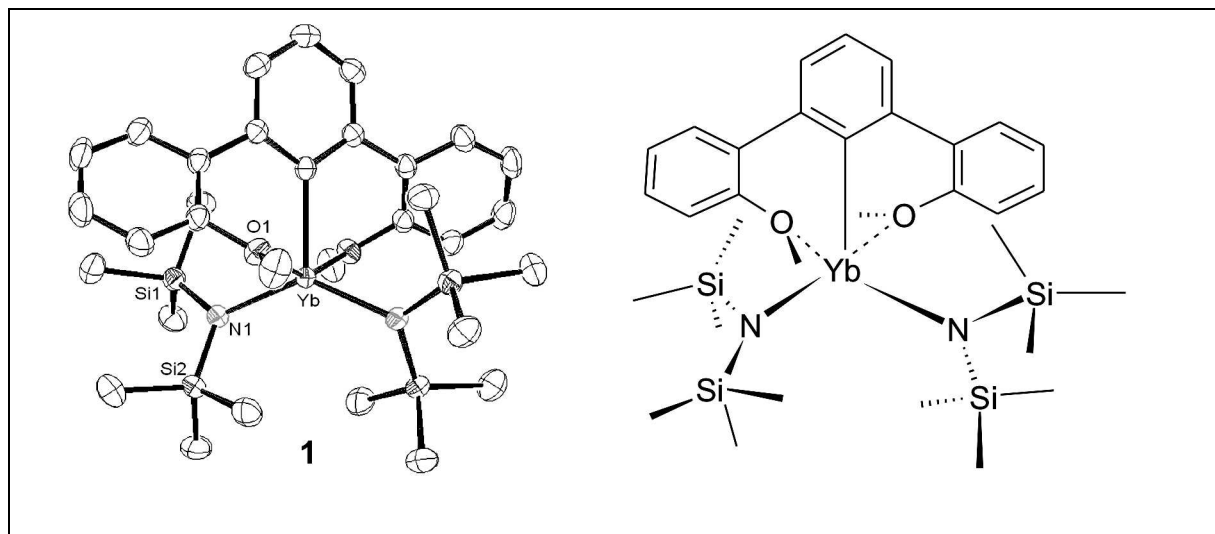


Abb. 44: Molekülstruktur von $\text{DanipYb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$)

Tab.2: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $\text{DanipYb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$

	Bindungslänge		Bindungswinkel
Yb-C _{ipso}	2.350(8)	C-Yb-N	112.54(12)
Yb-O	2.376(4)	C-Yb-O	76.38(10)
Yb-N	2.241(5)	N-Yb-N	134.9(2)
		O-Yb-O	152.8(2)
		O-Yb-N	91.31 (15) [O(1)] [N(1)]
			99.07 (15) [O(1)] [N(1A)]

Die Molekülstruktur von **1** (Abb. 44) zeigt einen C_2 -symmetrischen, fünffach koordinierten Yb-Komplex in einer verzerrt quadratisch-pyramidalen Koordinationsumgebung. Dabei nimmt der *ipso*-Kohlenstoff die apicale Position ein. Der Danip-Ligand liegt in der chiralen (racemischen) *d,l* Konfiguration vor. Der Yb-N-Abstand ist mit [2.241(5) \AA] etwas länger als die entsprechenden Abstände der ebenfalls fünffach koordinierten Amid-Verbindungen Tris(2,6-di-isopropylphenylamido)-bis(tetrahydrofuran)-ytterbium [Mittelwert: 2.17 \AA]¹⁴¹ und $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}_2\text{Yb}(\text{THF})(\mu\text{-Cl})_2$ [2.174(5) und 2.108(5) \AA]¹⁴². Der Yb-N Abstand in **1** ist kürzer als der Yb-O Abstand [2.376(4) \AA] und der C-Yb-N Winkel [112.54(12) $^\circ$] ist deutlich größer als der C-Yb-O Winkel [76.38(19) $^\circ$]. Die Verzerrung des Koordinationspolyeders kann anhand der beiden *trans* und der beiden *cis* Interligandwinkel, die zusammen die

quadratische Grundfläche aufspannen, verdeutlicht werden. Der O-Yb-O Winkel [$152.8(2)^\circ$] ist größer als der N-Yb-N Winkel [$134.9(2)^\circ$] und die beiden O-Yb-N Winkel sind jeweils $91.31(15)^\circ$ und $99.07(15)^\circ$. Die Yb-N-Si Winkel in **1** betragen $123.9(2)^\circ$ [Si(1)] und $115.9(2)^\circ$ [Si(2)]. Eine genauere Betrachtung aller Metall...Kohlenstoff-Abstände zeigt, dass hier keine „agostischen“ Wechselwirkungen vorliegen. Dies ist in Anbetracht der vorliegenden, niedrigen Koordinationszahl überraschend. Außer der Yb-C(*ipso*) Bindung [$2.350(8) \text{ \AA}$] existieren keine weiteren Yb...Kohlenstoff Abstände die kürzer als 3.0 \AA sind. Der kürzeste Yb...C(SiMe₃) Abstand beträgt $3.334(8) \text{ \AA}$ [C(16)]. Während der Versuch der Darstellung einer analogen Y-Verbindung bisher nur zu amorphem Material führte, gelang hingegen die Synthese von DanipSm[N(SiMe₃)₂]₂. Diese Verbindung liegt, im Gegensatz zur Yb-Verbindung, in einer triklinen Elementarzelle (Raumgruppe P-1) vor. Auch hier wird als Koordinationspolyeder eine verzerrte quadratische Pyramide beobachtet. Die Sm-C(*ipso*) Bindung ist mit $2.474(5) \text{ \AA}$, wie zu erwarten war, etwas länger als die Yb-C(*ipso*)-Bindung [$2.350(8) \text{ \AA}$]. Dies trifft auch für sämtliche anderen interatomaren Abstände zu. Allerdings wird für die beiden Sm-N-Abstände sowohl eine kürzere Sm-N(1) [$2.308(4) \text{ \AA}$] als auch eine längere Sm-N(2) [$2.505(1) \text{ \AA}$] Bindung vorgefunden. Damit liegt keine C₂-Symmetrie vor. Die Verzerrung des Koordinationspolyeders von **2** fällt etwas geringer aus als die bei **1** vorgefundene. Auch hier ist der Winkel O-Sm-O [$143.7(1)^\circ$] größer als der N-Yb-N Winkel [$123.6(1)^\circ$] und die O-Sm-N Winkel sind jeweils $92.27(12)^\circ$ und $88.94(12)^\circ$ bzw. $109.22(12)^\circ$ und $103.64(13)^\circ$. Die Sm-N-Si Winkel in **1** betragen $121.5(2)^\circ$ [Si(4)], $114.9(2)^\circ$ [Si(3)], $118.6(2)^\circ$ [Si(2)] und $118.0(2)^\circ$ [Si(1)].

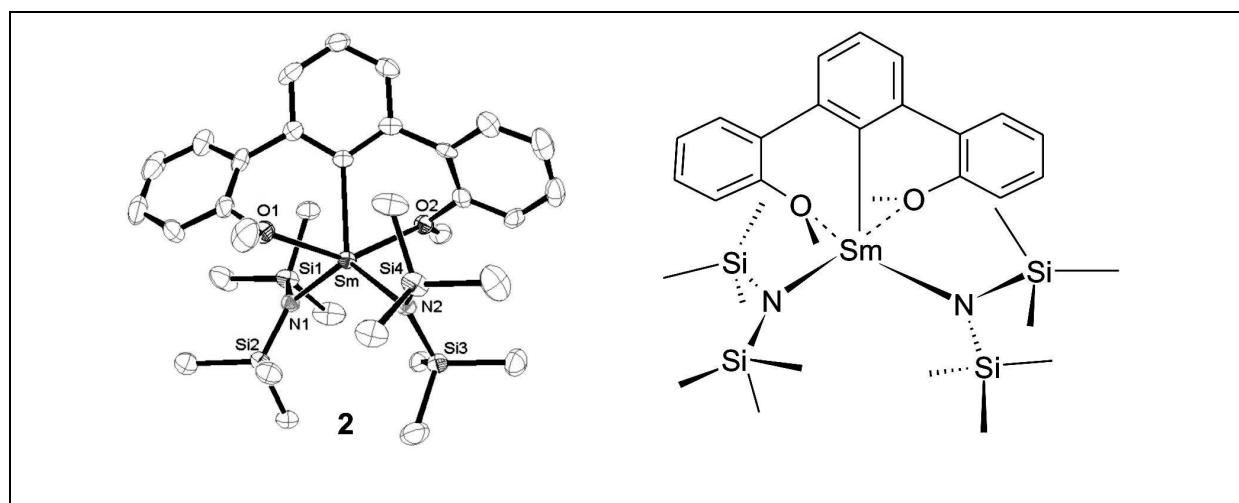


Abb. 45: Molekülstruktur von DanipSm[N(SiMe₃)₂]₂ (die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1)

Tab.3: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $\text{DanipYb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$

	Bindungslänge		Bindungswinkel
Sm-C _{ipso}	2.474(5)	C-Sm-N	117.71(14) [N(1)]
			118.53(14) [N(2)]
Sm-O	2.491(3) [O(1)]	C-Sm-O	72.09(14) [O(1)]
	2.505(3) [O(2)]		71.66(13) [O(2)]
Sm-N	2.505(3) [N(1)]	N-Sm-N	123.56(13)
	2.308(4) [N(2)]		
		O-Sm-O	143.73(10)
		O-Sm-N	88.94(12) [O(1)] [N(1)]
			103.64(13) [O(1)] [N(2)]
			109.22(12) [O(2)] [N(1)]
			92.27(12) [O(2)] [N(2)]

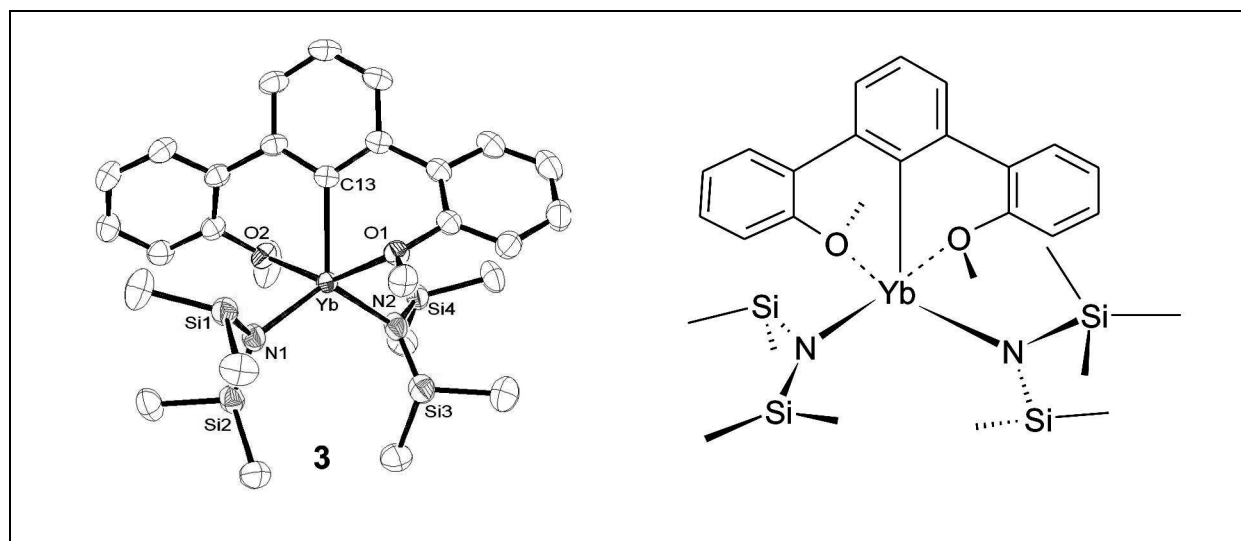
3.2.1.2 DanipLn[N(SiHMe₂)₂]₂ (Ln = Yb, Sm)

Abb. 46: Molekülstruktur von DanipYb[N(SiHMe₂)₂]₂ (die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2(1)/c)

Tab.4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von DanipYb[N(SiHMe₂)₂]₂

	Bindungslänge		Bindungswinkel
Yb-C _{ipso}	2.377(2)	C-Yb-N	122.75(9) [N(1)] 118.16(9) [N(2)]
Yb-O	2.4050(2) [O(1)] 2.390(2) [O(2)]	C-Yb-O	74.49(7) [O(1)] 75.18(7) [O(2)]
Yb-N	2.213(2) [N(1)] 2.204(2) [N(2)]	N-Yb-N	118.85(9)
		O-Yb-O	149.67(6)
		O-Yb-N	107.20(7) [O(1)] [N(1)] 92.98(8) [O(1)] [N(2)] 89.68(8) [O(2)] [N(1)] 100.78(8) [O(2)] [N(2)]

Es scheint interessant inwieweit die Strukturen der Bis-amide auf eine Veränderung der sterischen Situation reagieren. Oft können solche Daten bei der Anpassung von Systemen auf verschiedene Katalyseanwendungen nützlich sein, um z.B. einen Angriffspfad für bestimmte

Substrate anzupassen. Zu diesem Zweck wird das sterisch etwas weniger anspruchsvolle Kalium-bis(dimethylsilyl)amid eingesetzt. Das Amid wurde erstmalig von *Anwander* und *Herrmann*¹⁴³ in der f-Block-Chemie eingesetzt. Das entsprechende Amin ist mittlerweile kommerziell erhältlich. Die Yb-C, Yb-N und Yb-O Abstände von **3** können innerhalb der Fehlergrenzen als identisch zu den entsprechenden Bindungslängen von **1** betrachtet werden. Neben der Yb-C(ipso) Bindung [2.377(2) Å] sind alle anderen Yb···C Abstände von **3** deutlich länger als 3.0 Å. Wie erwartet ist der N-Yb-N Winkel mit 118.85(9)° in **3** deutlich geringer als der entsprechende Winkel in **1** [134.9(2)°]. Diese Beobachtung ist höchstwahrscheinlich mit dem unterschiedlichen sterischen Anspruch des verwendeten Amids zu erklären. Auf der anderen Seite unterscheiden sich die C-Yb-O und O-Yb-O Winkel der beiden Verbindungen kaum voneinander. Die Yb-N-Si Winkel von **3** liegen im erwarteten Bereich [Si(1): 113.79(12)°; Si(2): 118.95(12)°; Si(3): 111.46(12)°; Si(4): 120.14(13)°]. Die vier Si-H Wasserstoffatome wurden auf einer „difference map“ lokalisiert und verfeinert. Die relativ langen Yb···H(Si-H) Abstände [H(1): 3.30(2); H(2): 3.39(2); H(3): 3.25(2); H(4): 3.40(2) Å] weisen auf das Fehlen „agostischer“ Wechselwirkungen hin, obwohl das Zentralatom nur eine relativ niedrig Koordinationszahl aufweist. Wegen des Fehlens derartiger Wechselwirkungen in der Festkörperstruktur von **3** wurde ein größeres Zentralatom ausgewählt. Bisherige Untersuchungen der Arbeitsgruppe^{85,88,90} haben gezeigt, dass Terphenyl-Lanthanoidkomplexe nur von den schwereren f-Block-Elementen eingegangen werden und dass das bisher größte Lanthanoidelement, welches stabile Verbindungen zugänglich macht, das Samarium ist. Die Molekülstruktur des Sm-Analogas **4** ist isomorph zu der der Ytterbium-Verbindung **3**. Die Sm-N Abstände von **3** [2.303(3) bzw. 2.313(3) Å] sind in einem ähnlichen Bereich wie die des ebenfalls fünffach koordinierten Sm[N(SiHMe₂)₂]₃(THF)₂ [2.302(3), 2.327(2), und 2.330(3) Å]¹⁴⁴. Die N-Ln-N Winkel des Ytterbiumkomplexes **3** [118.85(9)°] und der analogen Verbindung von Sm **4** [119.07(13)°] sind ausgesprochen ähnlich. Die Sm-N-Si Winkel von **4** [Si(1): 111.77(19)°; Si(2): 116.99(18)°, Si(3): 110.11(18)°; Si(4): 117.3(2)°] können am besten mit den entsprechenden Winkeln von **3** verglichen werden. Wie dies auch der Fall für Verbindung **3** ist, so können auch bei Verbindung **4** keine Sm···H(Si-H) Abstände gefunden werden, die signifikant kürzer als 3.0 Å sind [H(1): 3.01(2); H(2): 3.23(2); H(3): 3.04(2); H(4): 3.14(2) Å]. Auch hier ist damit die Präsenz von „agostischen“ Wechselwirkungen auszuschließen. Außerdem sind wie zu erwarten keine Sm···C Abstände kleiner 3.0 Å zu finden. Einzig der Sm-C(ipso) Abstand ist mit 2.484(4) Å kürzer. Der

nächstkürzeste Sm^{III}C Abstand beträgt 3.271(8) Å [C(19)] und die engste Interaktion mit einer der Methylgruppen des Amid-Liganden beträgt 4.627(8) Å [C(22)].

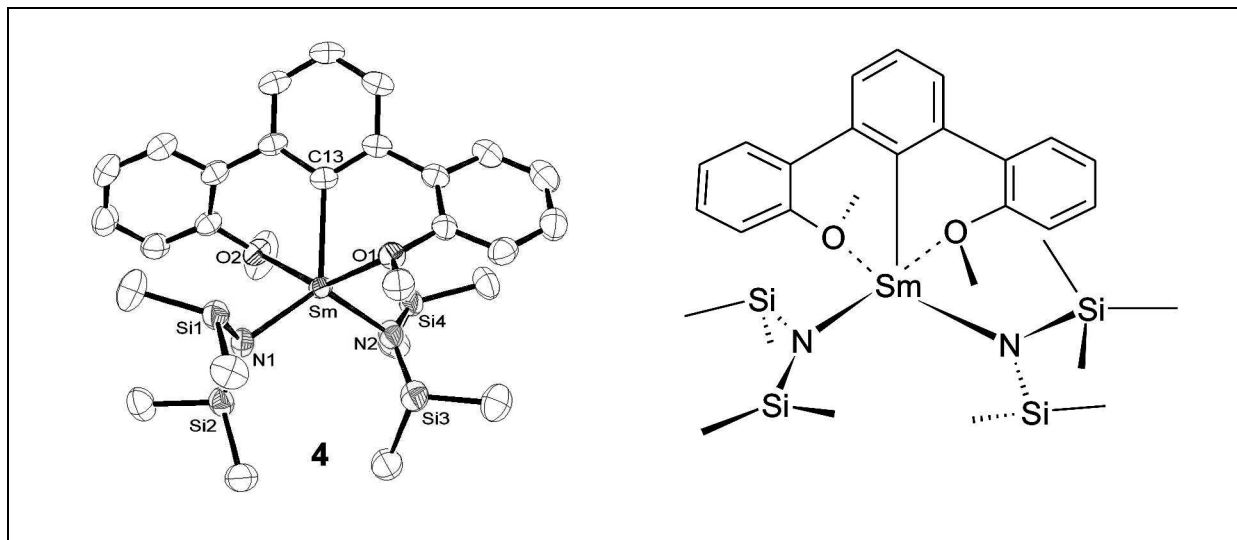


Abb. 47: Molekülstruktur von DanipSm[N(SiHMe₂)₂]₂ (die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2(1)/c)

Tab.5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von DanipSm[N(SiHMe₂)₂]₂

	Bindungslänge		Bindungswinkel
Sm-C _{ipso}	2.484(4)	C-Sm-N	122.74(13) [N(1)]
			117.98(13) [N(2)]
Sm-O	2.512(3) [O(1)]	C-Sm-O	71.66(11) [O(1)]
	2.496(3) [O(2)]		72.85(11) [O(2)]
Sm-N	2.313(3) [N(1)]	N-Sm-N	119.07(13)
	2.303(3) [N(2)]		
		O-Sm-O	144.51(9)
		O-Sm-N	108.61(11) [O(1)] [N(1)]
			93.96(11) [O(1)] [N(2)]
			90.41(11) [O(2)] [N(1)]
			102.70(12) [O(2)] [N(2)]

Die Si-N-Si Winkel des Bis-dimethylsilyl Derivates **3** [Si(1)-N(1)-Si(2): 127.25(14)°; Si(3)-N(2)-Si(4): 128.30(14)°] und **4** [Si(1)-N(1)-Si(2): 131.2(2)°; Si(3)-N(2)-Si(4): 132.5(2)°]

sind etwas größer als der entsprechende Winkel der Bis-trimethylsilyl Verbindung **1** [Si(1)-N(1)-Si(2): 120.1(3)°].

3.2.1.3 DanipLn[O(2,6-diisopropylphenyl)]₂ (Ln = Yb, Y)

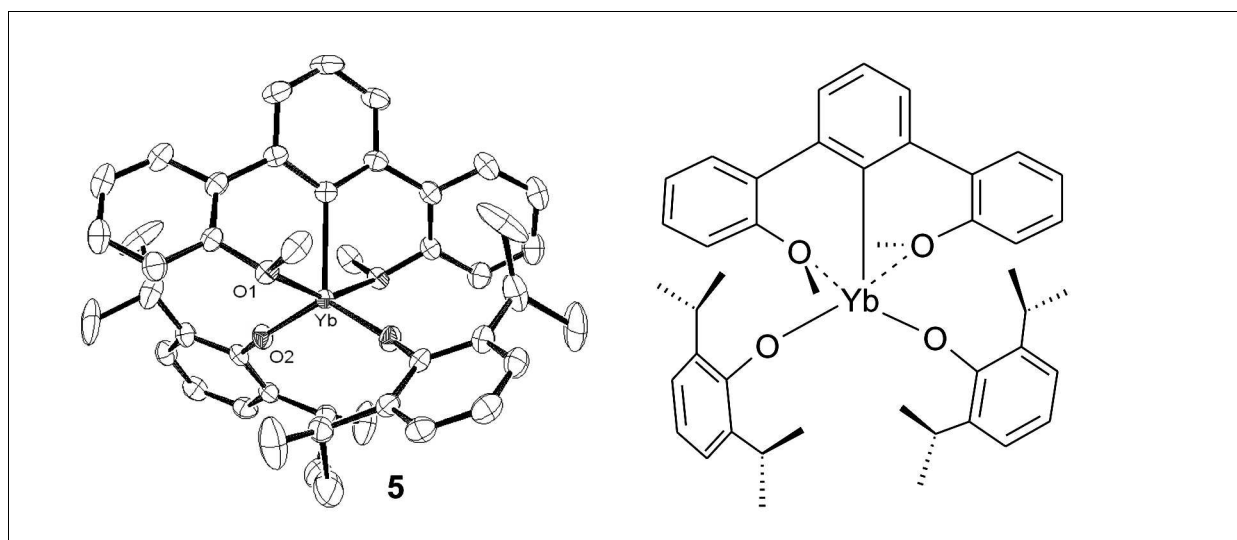


Abb. 48: Molekülstruktur von DanipYb[O(2,6-diisopropylphenyl)]₂ (die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c)

Tab.6: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von DanipYb[O(2,6-diisopropylphenyl)]₂

	Bindungslänge		Bindungswinkel	
Yb-C	2.379(3)	C-Yb-O	76.94(3) [O(1)]	114.72(4) [O(2)]
Yb-O	2.3172(13) [O(1)]	O-Yb-O	153.89(7) [O(1)] [O(1)A]	130.55(8) [O(2)] [O(2)A]
	2.0634(13) [O(2)]		102.32(5) [O(1)] [O(2)]	88.60(5) [O(1)] [O(2)A]

Auch die Zugänglichkeit anderer Derivate der allgemeinen Zusammensetzung DanipLnX₂ war Ziel unserer Untersuchungen. Zum Beispiel wegen ihrer auf anderen Gebieten bereits gezeigten Fähigkeit zur Nitril-Insertion^{137,138} rückten hier Aryloxid-Liganden in den Blickpunkt unserer Bemühungen. Deshalb versuchten wir den sterisch mässig anspruchsvollen 2,6-Diisopropylphenolat-Liganden zusätzlich zu einem Danip-Rest ins

Molekül einzuführen. Dieser spezielle Aryloxid Ligand wurde in den frühen 90er Jahren erstmalig von Clark¹⁴⁵ als Hilfsligand für Lanthanoide eingesetzt. Ähnlich wie im Fall der Danip basierten Bis-amid Verbindungen **1–4**, weist auch die Festkörperstruktur der ebenfalls fünffach koordinierten Bis-Alkoxid Verbindung **5** (Fig. 4) eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung des Metallatoms auf. Neben dem Yb-C(ipso) Abstand [2.379(3) Å] sind alle anderen Yb···C Bindungslängen von **5** deutlich länger als 3.0 Å. Die Yb-O(OMe) Entfernung [2.3172(13) Å] von **5** ist deutlich kürzer als bei den Bis-amid Verbindungen **1** [2.376(4) Å] und **3** [2.4050(18) sowie 2.3898(18) Å]. Die Yb-O(Aryloxid) Bindung [2.0634(13) Å] ist etwa ein Zehntel Ångström länger als die Yb-O(^tBu) Entfernung im ebenfalls fünffach koordinierten Terphenyl-mono-Alkoxidkomplex DmpYb(THF)(O^tBu)(μ-Cl₂)Li(THF)₂ [1.965(5) Å]. Diese Beobachtung geht vermutlich auf die erhöhte sterische Überfrachtung des Metallatoms zurück. Die Yb-O(Aryloxid) Entfernung von 2.0634(13) Å bei **5** kann außerdem z.B. mit den Metall-O(Aryloxid) Abständen des fünffach koordinierten Lutetium-Komplexes Lu[O(2,6-diisopropylphenyl)]₃(THF)₂ (Mittelwert: 2.044 Å) verglichen werden¹⁴³, wenn man den etwas geringeren Ionenradius von Lutetium(III) berücksichtigt¹⁴⁶. Die Ytterbium-aryloxid-Reste von **5** sind etwas gebogen [Yb-O(2)-C(17): 159.04(12)°], was bereits zuvor für Tris(2,6-diisopropylphenolat) Verbindungen der Lanthanoide gefunden wurde¹⁴⁶. Die 2,6-Diisopropylphenyl-Reste sind nicht verzerrt [O(2)-C(17)-C(12): 119.68(16)°; O(2)-C(17)-C(16): 120.22(17)°]. Während die O(OMe)-Yb-O(OMe)-Winkel des Bis-amids **1** [152.8(2)°] und des Bis-Alkoxids **5** [153.89(7)°] sehr ähnlich sind, ist der O(Aryloxid)-Yb-O(Aryloxid) Winkel von **5** [130.55(8)°] etwas geringer als der N-Yb-N Winkel [134.9(2)°] von **1**. Es sollte untersucht werden, welchen Einfluss die Größe des Metallatoms auf den räumlichen Bau der resultierenden Verbindung hat. Im Fall der beiden Bis-Dimethylsilyl-Verbindungen **2** und **4** wurden keine strukturellen Unterschiede für Metalle mit unterschiedlichen Ionenradien gefunden. Für das Bis-trimethylsilyl-Analogon zu Verbindung **1**, aber unter Verwendung von Yttrium als Metallatom, gelang es nicht, einkristallines Material in Abwesenheit von Lewis-Basen zu produzieren. Spannender Weise zeigt die Festkörperstruktur des Bis-Alkoxids **6** ein zusätzlich koordiniertes Molekül THF, welches in einem eher verzerrt-prismatischen als oktaedrischen Koordinationspolyeder resultiert, da kein Interligandwinkel nahe 180° zu finden ist.

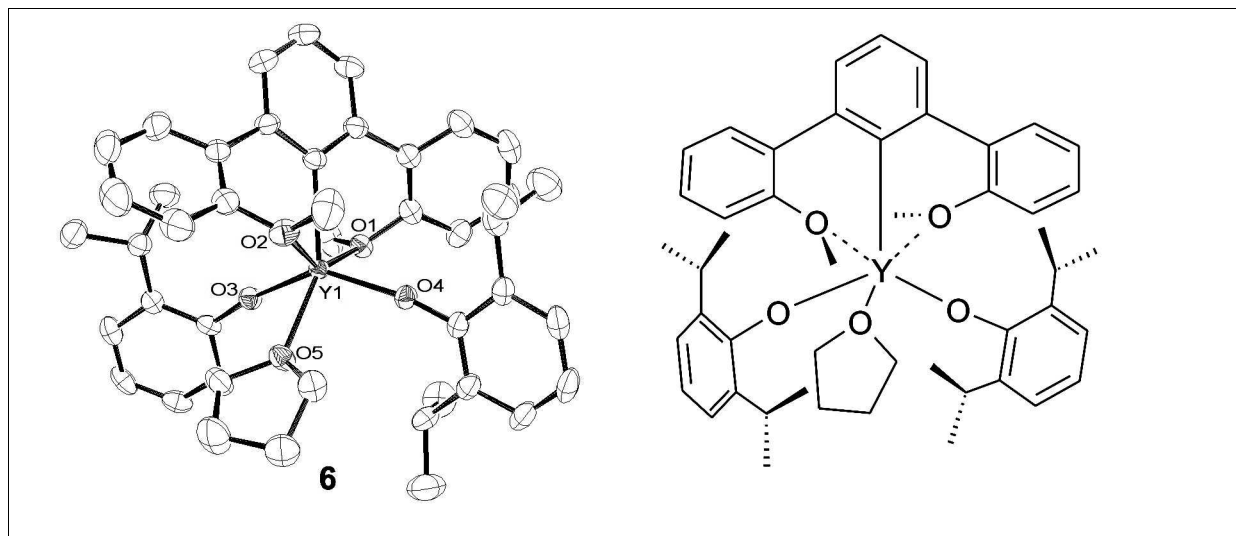


Abb. 49: Molekülstruktur von $\text{DanipY}(\text{THF})[\text{O}(2,6\text{-diisopropylphenyl})]_2$ (die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$; gezeigt ist nur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle)

Tab.7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $\text{DanipY}(\text{THF})[\text{O}(2,6\text{-diisopropylphenyl})]_2$ (Y(1))

	Bindungslänge		Bindungswinkel	
Y(1)-C _{ipso}	2.474 (3)	C-Y(1)-O	76.07(9) [O(1)]	
			72.61(9) [O(2)]	
Y(1)-O	2.393(2) [O(1)]		105.30(9) [O(3)]	
	2.434(2) [O(2)]		109.90(9) [O(4)]	
	2.127(2) [O(3)]		142.64(9) [O(5)]	
	2.111(2) [O(4)]	O-Y(1)-O	147.67(7) [O(1)] [O(2)]	
	2.439(2) [O(5)]		82.04(7) [O(1)] [O(3)]	
			87.25(7) [O(1)] [O(4)]	
			140.38(7) [O(1)] [O(5)]	
			113.76(8) [O(2)] [O(3)]	
			95.87(8) [O(2)] [O(4)]	
			71.88(7) [O(2)] [O(5)]	
			139.37(8) [O(3)] [O(4)]	
			79.04(7) [O(3)] [O(5)]	
			84.99(7) [O(4)] [O(5)]	

In der Elementarzelle von **6** werden zwei kristallographisch voneinander unabhängige Moleküle vorgefunden. Der weiteste Interligandwinkel am Metallatom ist derjenige, der von den beiden Methoxy-Gruppen aufgespannt wird, mit $147.67(7)^\circ$ [**6a**: O(1)-Y(1)-O(2)] und $147.74(8)^\circ$ [**6b**: O(6)-Y(2)-O(7)]. Der Y-O(THF) Abstand [**6a**: 2.439(2) Å; **6b**: 2.458(2) Å] ist signifikant länger als der im Y-O(Aryloxid) [**6a**: 2.111(2) und 2.127(2) Å; **6b**: 2.100(2) und 2.122(2) Å], kann aber gut mit den Y-O(OMe) Bindungslängen verglichen werden, die sich im Bereich von 2.393(2) Å bis 2.434(2) Å bewegen. Der kleinste O(THF)-Y-O Winkel wird mit einem der beiden O(OMe) Atome gebildet [O(2): $71.88(7)^\circ$ (**6a**); O(7): $71.91(8)^\circ$ (**6b**)]. Beide, nämlich sowohl die Y-O(OMe) als auch die Y-O(Aryloxid) Abstände in **6** sind etwas länger als die entsprechenden Werte in der Ytterbium-bis-aryloxid Verbindung **5**. So würde man dies nach den *Shannon*-Radien¹⁴⁶ für eine Molekülstruktur mit der Koordinationszahl sechs statt fünf am Metallatom und einem etwas größeren Metallatom (hier: Y statt Yb) auch erwarten.

Tab.8: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von *DanipY(THF)[O(2,6-diisopropylphenyl)]₂* (Y(2))

	Bindungslänge		Bindungswinkel
Y(2)-C _{ipso}	2.468 (3)	C-Y(2)-O	74.42(9) [O(6)] 73.49(9) [O(7)]
Y(2)-O	2.397(2) [O(6)] 2.413(2) [O(7)] 2.122(2) [O(8)] 2.100(2) [O(9)] 2.458(2) [O(10)]	O-Y(2)-O	147.47(8) [O(6)] [O(7)] 82.51(7) [O(6)] [O(8)] 90.24(8) [O(6)] [O(9)] 140.33(7) [O(6)] [O(10)] 109.93(8) [O(7)] [O(8)] 95.15(9) [O(7)] [O(9)] 71.91(8) [O(7)] [O(10)] 143.46(8) [O(8)] [O(9)] 78.77(7) [O(8)] [O(10)] 84.64(7) [O(9)] [O(10)]

Während die O(Aryloxid)-Y-O(Aryloxid) Winkel [**6a**: 139.37(8)°; **6b**: 143.46(8)°] etwas weiter sind als in Verbindung **5** [130.55(8)°], sind die O(OMe)-Y-O(OMe) Winkel [**6a**: 147.67(7)°; **6b**: 147.74(8)°] merklich kleiner [153.89(7)°]. Genau wie in **5**, so sind auch die Aryloxid-Reste der Yttrium-Verbindung leicht gebogen [**6a**: 168.98(18) und 169.62(19)°; **6b**: 165.87(19) und 171.77(19)°], allerdings in einem geringeren Ausmaß als in **5** [159.04(12)°].

3.2.1.4 Zwischenzusammenfassung I

Bisher konnte gezeigt werden, dass eine Reihe von Bis-amid sowie Bis-aryloxid Verbindungen von Danip basierten Lanthanoidkomplexen [Ln = Yb, Y, Sm] in guter Ausbeute durch Salzmetathese als Eintopf-Synthese zugänglich sind. Nicht gelungen ist zu diesem Zeitpunkt die Darstellung einer Alkylverbindung oder gar eines Komplex-Kations. Auch einige der getesteten Funktionalisierungs-Liganden wie z.B. K₂C₂Ph₄ oder KC₇H₉ liefern bisher keine vielversprechenden Ergebnisse. Auf diesem Weg werden sowohl neue Erkenntnisse zu strukturellen Aspekten als auch zur Reaktivität dieser Verbindungsklasse ermöglicht. Die erhaltenen Verbindungen zeichnen sich durch eine hohe Stabilität aus und sind unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in Lösung nahezu unbegrenzt lagerbar, ohne dabei Anzeichen einer etwaigen Zersetzung aufzuweisen. Dies unterscheidet sie von anderen, zuvor dargestellten, aber nicht funktionalisierten Terphenyl-Lanthanoidverbindungen, die lediglich von begrenzter Stabilität, insbesondere in THF-Lösung bei RT sind. Die Molekülstrukturen der Verbindungen **1-5** weisen stark verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebungen um das Metallatom auf. Der Danip-Ligand nimmt dabei die chirale (racemische) *d,l*-Konformation ein. Bis auf die Yttrium-bis-aryloxid Verbindung **5** sind dabei alle vorgestellten Verbindungen frei von koordinierenden Lewis-Basen wie THF. Diese Beobachtung, zusammen mit der erhöhten Stabilität und der damit verbundenen Lagerfähigkeit macht eine Erprobung dieser Verbindungen in der Homogenkatalyse erstrebenswert. Eine Lewis-Basen-Koordination führt meist zu einer deutlichen Herabsetzung der katalytischen Aktivität und wird für die stark Lewis-sauren Kationen der Seltenerdmetalle häufig beobachtet. Ob eine weitere Stabilisierung mittels anderer Hilfsliganden möglich ist, um z.B. Alkylverbindungen zugänglich zu machen, wird in den folgenden Kapiteln erläutert.

3.2.2 Einfluss des COT²⁻-Ligandsystems auf die Eigenschaften von Terphenyl-Lanthanoidkomplexen

Vor dem Hintergrund, dass in den letzten Jahren ein starker Rückgang von Publikationen zu mono-COT-Lanthanoidverbindungen zu verzeichnen ist und wegen des Umstands, dass dem Ligandsystem COT zuvor eine tragende Rolle für die Entwicklung der Seltenerdmetallchemie zugesprochen wurde, werden mögliche Synergie-Effekte der Ligandkombination von Danip auf der einen und COT auf der anderen Seite untersucht. Der COT-Ligand ist trotz seiner zweifach negativen Ladung lediglich in der Lage, eine Metallatom-Hemisphäre sterisch abzuschirmen. Somit verbleibt im Fall der dreiwertigen Lanthanoide nur noch eine Koordinationsmöglichkeit für einen weiteren Liganden. Da das donor-funktionalisierte Terphenyl Danip bereits Verbindungen von vergleichsweise hoher Stabilität (**1-5**) zugänglich gemacht hat, wollen wir überprüfen, inwieweit es diesen positiven Einfluss auch auf Mono-COT-Verbindungen ausübt. Um zwischen sterischen und elektronischen Stabilisierungseigenschaften unterscheiden zu können, werden außerdem die nicht-funktionalisierten Terphenyle Dpp sowie Dmp eingesetzt (Abb.50).

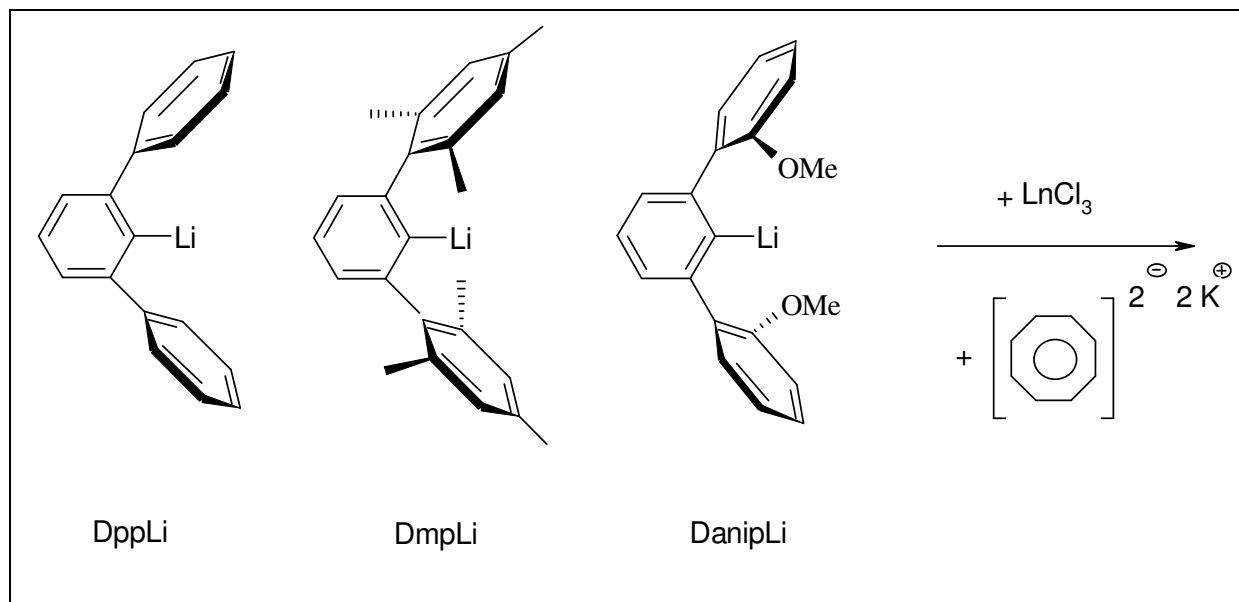


Abb. 50: Untersuchung von Synergieeffekten der Ligandenkombination Terphenyl/COT

3.2.2.1 $\text{DppSmCOT}(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$

Die Eintopf-Reaktion von einem Equivalent K_2COT mit der equimolaren Menge SmCl_3 in THF bei Raumtemperatur, gefolgt von der Zugabe eines Equivalents der Terphenyllithiumverbindung DppLi führt zur THF-löslichen Verbindung $\text{DppSmCOT}(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ (**7**). Der Tris(tetrahydrofuran)-Lithiumchloridrest ist dabei identisch mit dem entsprechenden Motiv der Verbindung $\text{Dpp}_2\text{SmCl}(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ ¹⁴⁷. Frühere Studien der Arbeitsgruppe um *Power* et al. haben gezeigt, dass Terphenylverbindungen der Alkalimetalle Natrium und Kalium sehr reaktiv sind und sogar C-H-Aktivierung, unter Metallierung des Lösungsmittels, herbeiführen. Dabei entsteht das protonierte Terphenyl¹⁴⁸. Dies ist auch zu beobachten, wenn man die Reaktionsführung durch vorausgehende Zugabe des DppLi -Salzes umkehrt und damit die Synthese über die Zwischenstufe $\text{Dpp}_2\text{SmCl}(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ ¹⁴⁷ durchführt. Da dabei die Ausbeute geringer ausfällt und ein halbes Equivalent DppLi durch Bildung von DppH verbraucht wird, bleibt die erstgenannte Route die Synthese der Wahl. Als Nebenprodukt wird in beiden Fällen die Bildung der bekannten Bis-COT-Sandwich-Verbindung $[\text{Li}(\text{THF})_3\{\mu\text{-}(\eta^2\text{:}\eta^8\text{-COT})\}\text{Sm}(\eta^8\text{-COT})]$ ¹⁷⁰ beobachtet.

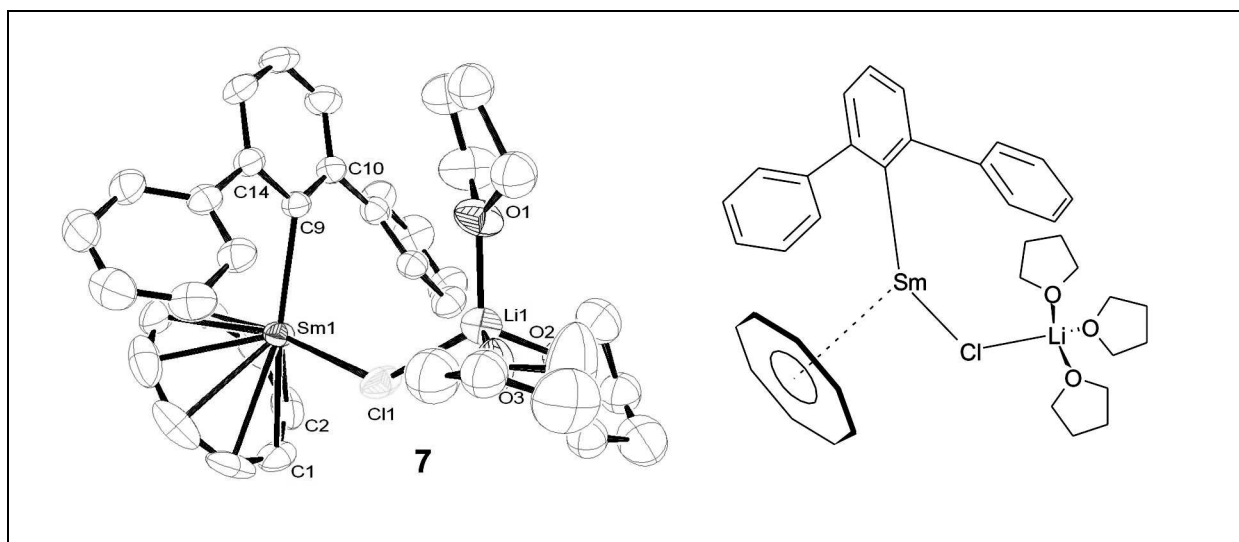


Abb. 51: Molekülstruktur von $\text{DppSmCOT}(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ (die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/n$)

Tab.9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $DppSmCOT(\mu-Cl)Li(THF)_3$

	Bindungslänge		Bindungswinkel
Sm-C _{ipso}	2.509(3)	Cnt-Sm-C _{ipso}	132.2(2)
Sm-C(COT)	2.597(4) [C(6)]	Sm-C _{ipso} -C _{ortho}	108.7(5) [C(14)]
	2.602(4) [C(5)]		136.0(6) [C(10)]
	2.603(4) [C(3)]		136.0(6) [C(10)]
	2.611(4) [C(2)]		
	2.616(4) [C(7)]		
	2.616(4) [C(4)]		
	2.661(4) [C(1)]		
	2.663(4) [C(8)]		
Li-Cl	2.327(7)		
Li-O	1.904(7) [O(1)]		
	1.916(7) [O(3)]		
	1.921(7) [O(2)]		
Sm-Cnt	1.889(7)		

Diese ist Produkt einer Liganden-Umverteilungsreaktion, bei der das Terphenyl-Lithiumsalz lediglich als Lithium-Quelle fungiert. Der Sm-C(ipso) Abstand von **7** [2.509(3) Å] ist nur wenig länger als die beiden Sm-C(ipso) Bindungslängen der Verbindung $Dpp_2SmCl(\mu-Cl)Li(THF)_3$ ¹⁴⁷ [2.476(3) und 2.489(3) Å]. Ebenfalls entsprechend den Beobachtungen für diese Verbindung weist auch **7** neben dem Sm-C(ipso) Abstand weitere verkürzte Distanzen zwischen dem Samariumatom und Terphenyl-Kohlenstoffatomen auf. Es handelt sich um die beiden *ortho*-Kohlenstoffatome der Phenylringe in den 2,6-Positionen, nämlich C(16) [3.211(3) Å] und C(26) [3.223(3) Å]. Dies weist auf sekundäre Wechselwirkungen hin. Die Diederwinkel des zentralen Phenylrings und den Aromaten in 2,6-Position sind 42.9° [C(15-20)] und 36.4° [C(21-26)]. Der Sm-C(COT) Abstand (Mittelwert: 2.62 Å) liegt im zu erwartenden Bereich¹⁷⁰. Der Sm-Cl-Li Winkel von **7** kann mit 134.40(17)° am besten mit dem entsprechenden Winkel von $Dpp_2SmCl(\mu-Cl)Li(THF)_3$ ¹⁴⁷ verglichen werden, während der Abstand zum verbrückenden Chlorid mit 2.741(9) Å etwas länger ausfällt [2.6673(9) Å].

3.2.2.2 DmpSm(THF)COT

Ähnlich der Herstellung von **7** lässt sich auch die Dmp-basierende Verbindung **8** durch Eintopf-Reaktion von K_2COT , SmCl_3 und DmpLi in THF bei Raumtemperatur darstellen. Es resultiert eine alkalimetallfreie neutrale Verbindung, bei der das Samariumatom von einem Molekül THF koordiniert ist. In diesem Fall führt eine Inversion der Zugabe zur exklusiven Bildung des bekannten Bis-COT-Sandwich-Komplexes $[\text{Li}(\text{THF})_3\{\mu-(\eta^2:\eta^8\text{-COT})\}\text{Sm}(\eta^8\text{-COT})]^{170}$. Die Molekülstruktur von Verbindung **8** (Abb. 52) besteht aus einem η^8 -gebundenen COT Liganden, einem σ -gebundenen Terphenyl-Rest und einem koordinierenden Molekül THF. Im Gegensatz zu den anderen Terphenyl-COT-Verbindungen **7** und **9**, bei denen der Terphenyl-Rest gar nicht oder nur sehr wenig verbogen vorliegt, fällt beim Dmp-Liganden von **8** eine Verzerrung mit Sm-C(ipso)-C(ortho) Winkeln von $108.7(5)^\circ$ [C(10)] beziehungsweise $136.0(6)^\circ$ [C(14)] auf. Außerdem ist die nächstkürzeste Sm \cdots C(Terphenyl) Entfernung nach dem Sm-C(ipso) Abstand von $2.529(7) \text{ \AA}$ die zu den drei Phenyl-Kohlenstoffatomen des einen Mesityl-Rests, nämlich $3.071(7) \text{ \AA}$ [C(24)], $3.243(7) \text{ \AA}$ [C(25)], und $3.269(7) \text{ \AA}$ [C(10)]. Dies deutet auf das Vorhandensein einer schwachen Allyl-ähnlichen elektrostatischen Wechselwirkung zwischen dem Samariumatom auf der einen sowie einem der *ortho*-Kohlenstoffatome des zentralen Phenylrings, dem *ipso*-Kohlenstoffatom sowie eines *ortho*-Kohlenstoffatoms von einem der Mesitylringe auf der anderen Seite hin.

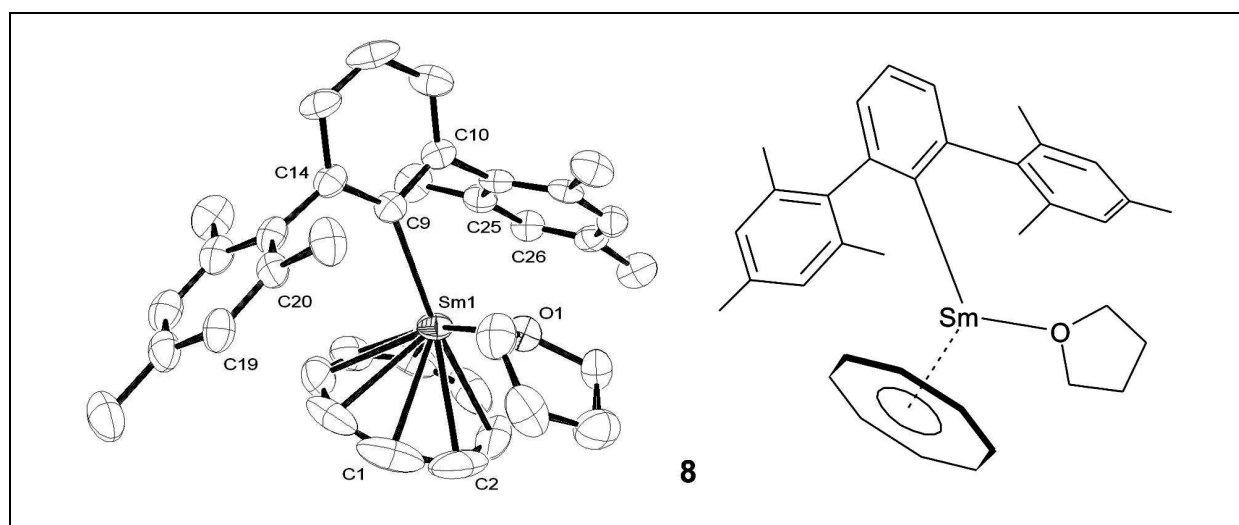


Abb. 52: Molekülstruktur von $\text{DmpSm}(\text{THF})\text{COT}$ (die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$)

Tab.10: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $\text{DmpSm}(\text{THF})\text{COT}$

	Bindungslänge		Bindungswinkel	
Sm-C _{ipso}	2.529(7)	Cnt-Sm-O	122.4(4)	
Sm-C(COT)	2.570(10) [C(8)]	Cnt-Sm-C _{ipso}	141.6(4)	
	2.585(9) [C(7)]			
	2.604(9) [C(5)]	Sm-C _{ipso} -C _{ortho}	108.7(5) [C(10)]	
	2.606(10) [C(1)]			136.0(6) [C(14)]
	2.609(9) [C(6)]			
	2.610(10) [C(4)]			
	2.636(11) [C(2)]			
2.673(10) [C(3)]				
Sm-O	2.444(5)			
Sm-Cnt	1.885(10)			

Eine ähnliche aber doch unterschiedliche Asymmetrie bei der Anordnung des Dmp-Liganden wurde bereits in der Molekülstruktur von $\text{Cp}'_2\text{SmDmp}$ beobachtet, welche Sm-C(ipso) Abstände von 2.560(8) und 2.536(9) \AA für die beiden voneinander unabhängigen Moleküle aufweist^{87a}. So ist im Unterschied zur Molekülstruktur von Verbindung **8** im Falle von $\text{Cp}'_2\text{SmDmp}$ das Allyl-ähnliche Motiv zwischen den Atomen Samarium, dem *ipso*-Kohlenstoffatom und den beiden *ortho*-Kohlenstoffatomen eines der beiden Mesitylringe aufgespannt. Anders als bei der Molekülstruktur von **7** befinden sich der zentrale Phenylring und die beiden Mesitylreste von **8** in einer nahezu rechteckigen Anordnung mit Diederwinkeln von 86.5° [C(15-20)] und 79.5° [C(24-29)].

3.2.2.3 DanipSm(THF)COT

Auch die Danip-basierte Verbindung **9** ist auf dem Weg der Eintopf-Synthese zugänglich. Genau wie bei Verbindung **8** wird sie als toluol-lösliches, neutrales THF-Solvat erhalten und nicht als anionischer „at“-Komplex. Es konnte gezeigt werden, dass im Falle der Darstellung von **9** die Reagenzienzugabe umgekehrt werden kann. Die Abtrennung der Verbindung **9** von geringen Mengen des THF-löslichen Nebenprodukts $[\text{Li}(\text{THF})_3\{\mu-(\eta^2:\eta^8\text{-COT})\}\text{Sm}(\eta^8\text{-COT})]$

kann daher durch einfache Extraktion des Rohprodukts mit Toluol erfolgen. Es wird eine verstärkte Tendenz von THF-Lösungen der Verbindung **9** zur Alterung bei Raumtemperatur festgestellt. Dabei bildet sich die oben erwähnte, anionische Bis-COT-Sandwich-Verbindung, welche als braunes Pulver ausfällt. Außerdem sollte Erwähnung finden, dass alle Versuche zur Darstellung gemischter Terphenyl-COT-Verbindungen von kleineren Lanthanoid-Ionen als Samarium bisher fehlschlagen. In allen Fällen wurde der anionische Bis-COT-Sandwich-Komplex als einziges isolierbares Produkt erhalten¹⁴⁹. Die Molekülstruktur von **9** (Abb. 53) enthält einen η^8 -gebundenen COT-Liganden, einen σ -gebundenen Terphenyl-Rest sowie ein Molekül THF. In der Molekülstruktur von Verbindung **9** nimmt der Danip Ligand erstmalig die *meso*-Konformation ein. Vermutlich ist dies auf die hohe sterische Überfrachtung des Metallatoms zurückzuführen, da in sämtlichen bisher berichteten Fällen der Ligand die chirale (racemische) *d,l*-Konformation eingenommen hat^{90,150}.

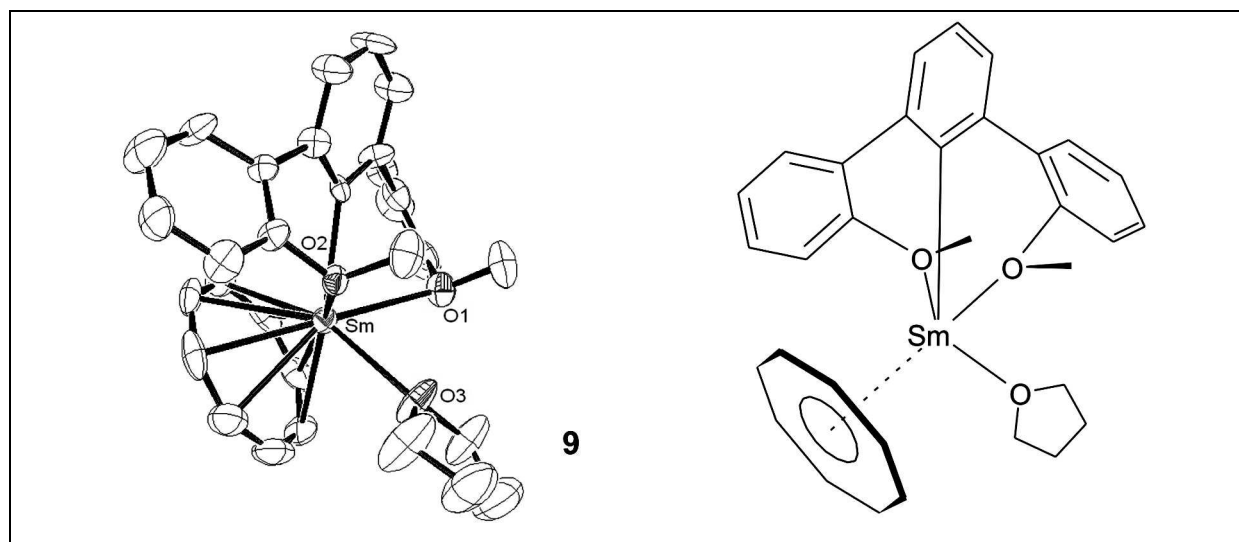


Abb. 53: Molekülstruktur von DanipSm(THF)COT (die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*)

Diese Vermutung wird von den beobachteten Sm-C(ipso)-C(ortho) Winkeln gestützt, da sie etwas größer als 120° sind [$122.30(19)^\circ$ und $123.13(19)^\circ$]. Die Diederwinkel zwischen dem zentralen Phenylring und den beiden Anisol-Resten in den 2,6-Positionen sind mit 50.2° [C(15-20)] und 48.7° [C(22-27)] deutlich größer als die vergleichbaren Winkel in den Verbindungen **7** und **8**. Auch die Sm-C(ipso) [$2.543(3) \text{ \AA}$] und die Sm-Cnt Abstände [$1.948(7) \text{ \AA}$] sind beobachtbar länger als die Vergleichswerte von **7** und **8**. Auch der Sm-O(THF) Abstand der Danip-basierten Verbindung **9** [$2.535(2) \text{ \AA}$] ist signifikant länger als

dieselben Bindungen des Dmp-basierten Komplexes **8** [2.444(5) Å]. Eine Beobachtung, die mit der höheren Koordinationszahl des Metallatoms von **9** erklärt werden kann.

Tab.11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von *DanipSm(THF)COT*

	Bindungslänge		Bindungswinkel
Sm-C _{ipso}	2.543(3)	Cnt-Sm-C _{ipso}	124.2(4)
Sm-C(COT)	2.631(3) [C(6)]	Sm-C _{ipso} -C _{ortho}	122.3(2) [C(10)]
	2.641(3) [C(5)]		123.1(2) [C(14)]
	2.641(3) [C(4)]	Cnt-Sm-C _{ipso}	124.2(4)
	2.660(3) [C(7)]		
	2.672(3) [C(3)]	Cnt-Sm-O	115.6(2) [O(3)]
	2.703(3) [C(8)]		127.0(2) [O(1)]
	2.721(3) [C(2)]		129.3(2) [O(2)]
	2.759(3) [C(1)]		
Sm-Cnt	1.948(7)		
Sm-O	2.535(2) [O(3)]		
	2.544(2) [O(2)]		
	2.576(2) [O(1)]		

3.2.2.4 Zwischenzusammenfassung II

Es konnte gezeigt werden, dass einige neuartige terphenyl-basierte Lanthanoidverbindungen des Elements Samarium unter Verwendung des COT-Liganden über einfache Salzmetathese-Reaktion zugänglich werden. Dabei geht man von K_2COT , $SmCl_3$ und dem entsprechenden Terphenyllithiumsalz aus. Die Verbindungen sind entweder „at“-Komplexe (**7**) oder neutrale THF-Solvate (**8** und **9**). Bei **9** nimmt der Danip-Ligand die *meso*-Konformation ein, während alle zuvor berichteten Danip-Verbindungen die chirale (racemische) *d,l*-Konformation aufweisen. Es gelingt zwar die Darstellung neuartiger Mono-COT-Verbindungen, allerdings bleiben die erhofften Stabilisierungseffekte auf moderatem Niveau. Alle Verbindungen weisen Zerfallserscheinungen in Lösung bei Raumtemperatur auf, sogar unter Schutzgas. Der erhoffte Vergleich des donor-funktionalisierten Danip mit den nicht-funktionalisierten Terphenylen Dmp und Dpp kann ebenfalls nur eingeschränkt gezogen werden, da die Koordinationszahlen der Verbindungen unterschiedlich sind und einige Bindungsparameter auf eine deutlich erhöhte sterische Spannung von Verbindung **9** im Vergleich zu **7** und **8** hindeuten. Das bei allen Reaktionen anfallende Nebenprodukt $[Li(THF)_3\{\mu-(\eta^2:\eta^8-COT)\}Sm(\eta^8-COT)]$ bestätigt indes die Eingangs aufgestellte Hypothese, dass Mono-COT-Verbindungen eine außerordentliche Stabilisierung benötigen um die Umwandlung zu Sandwich-Verbindungen zu unterbinden. Dies ist eine Herausforderung, die in der COT-Chemie angenommen werden muss und zu deren Lösung nun einige neue Vorschläge vorliegen.

3.2.3 Einfluss des Tp-Ligandensystems auf die Eigenschaften von Terphenyl-Lanthanoidkomplexen

Die Tris-Pyrazolyborate erfreuen sich dank ihrer sterischen und elektronischen Eigenschaften großer Beliebtheit in der Chemie der „Seltenen Erden“. Durch 6 π -Elektronen sind sie in der Lage, stark Lewis-saure Metallatome zu stabilisieren. Diese formale Ähnlichkeit zum Cp-

Liganden^{93d} sollte allerdings nicht überbewertet werden. So handelt es sich im Falle der Pyrazolylborate ja keinesfalls um perfekt delokalisierte π -Systeme, sondern vielmehr weisen die Donor-Elektronenpaare eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit am elektronegativeren Stickstoffatom auf¹⁵¹. Interessanterweise stellte sich die Annahme, dadurch würde das Metallatom eine höhere Elektronendichte als bei vergleichbaren Cp-basierten Systemen aufweisen, nicht nur als falsch heraus, sondern es ist sogar das Gegenteil ist der Fall¹⁵². Überwiegen hinsichtlich der elektronischen Verhältnisse trotzdem noch die Gemeinsamkeiten, so stellt sich die Situation in Bezug auf den sterischen Anspruch noch deutlich unterschiedlicher dar. Der Raumbedarf, auch in den „bulk“ hinein, ist nicht nur deutlich höher, er kann zudem durch geeignete Funktionalisierung in Position 3 – bzw. 5 genau auf die Systembedürfnisse abgestimmt werden. Da Seltenerdmetallverbindungen meist hochempfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser sind und viele sogar unter Schutzgas eine begrenzte Stabilität aufweisen, ist ein wichtiger Schritt auf dem Weg zu möglichen Anwendungen, deren Reaktivität zu kontrollieren. Hierfür scheinen Tris-pyrazolylborate ein idealer Partner. Allerdings erfordern hochdynamische katalytische Prozesse gleichzeitig eine flexible Umgebung des Katalysatorzentrums, um Koordinationsstellen für geeignete Substrate zu öffnen, gegebenenfalls in Abwesenheit solcher aber auch dieselben zu schließen, um das Metallatom zu schützen. Damit scheinen Mono-(tris-pyrazolylborat)-Lanthanoid-Derivate der interessanteste Kompromiss zwischen einer nötigen Stabilisierung einerseits und der gleichzeitigen Fähigkeit zur reaktiven Funktionalisierung andererseits zu sein. In geringerem Ausmaß, aber durchaus ähnlich der Problemstellung wie sie sich bei Verbindungen des COT-Systems präsentiert, ist dabei einer Bildung von Bis-(tris-pyrazolylborat)-Verbindungen entgegenzuwirken, da diese nicht mehr für Substrate zugänglich sind. Eine Vorreiterrolle hinsichtlich der Darstellung und Erprobung von Mono-(tris-pyrazolylborat)-Verbindungen übernahm die Arbeitsgruppe *Bianconi et al.*¹⁵³. Bei der Anwendung von Verbindungen des Typs $\text{Tp}^{\text{Me,Me}}\text{Y}(\text{THF})\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{TMS}$) wird zwar eine Aktivität für Olefin-Polymerisationsreaktionen gefunden, allerdings wird die offene Koordinationsstelle für das Substrat durch die langsame Abdissoziation des THF-Moleküls freigemacht, was einem hohen Umsatz entgegenwirkt. An einen Einsatz in THF-Lösung ist wegen der erfolgreichen Konkurrenz der Lösungsmittelmoleküle mit dem Substrat um aktive Zentren ohnehin nicht zu denken. Außerdem gibt die Autorin zu bedenken, dass die Gesamtaktivität von Lewis-Base-koordinierten Metallzentren üblicherweise eher niedrig ist¹⁵⁴.

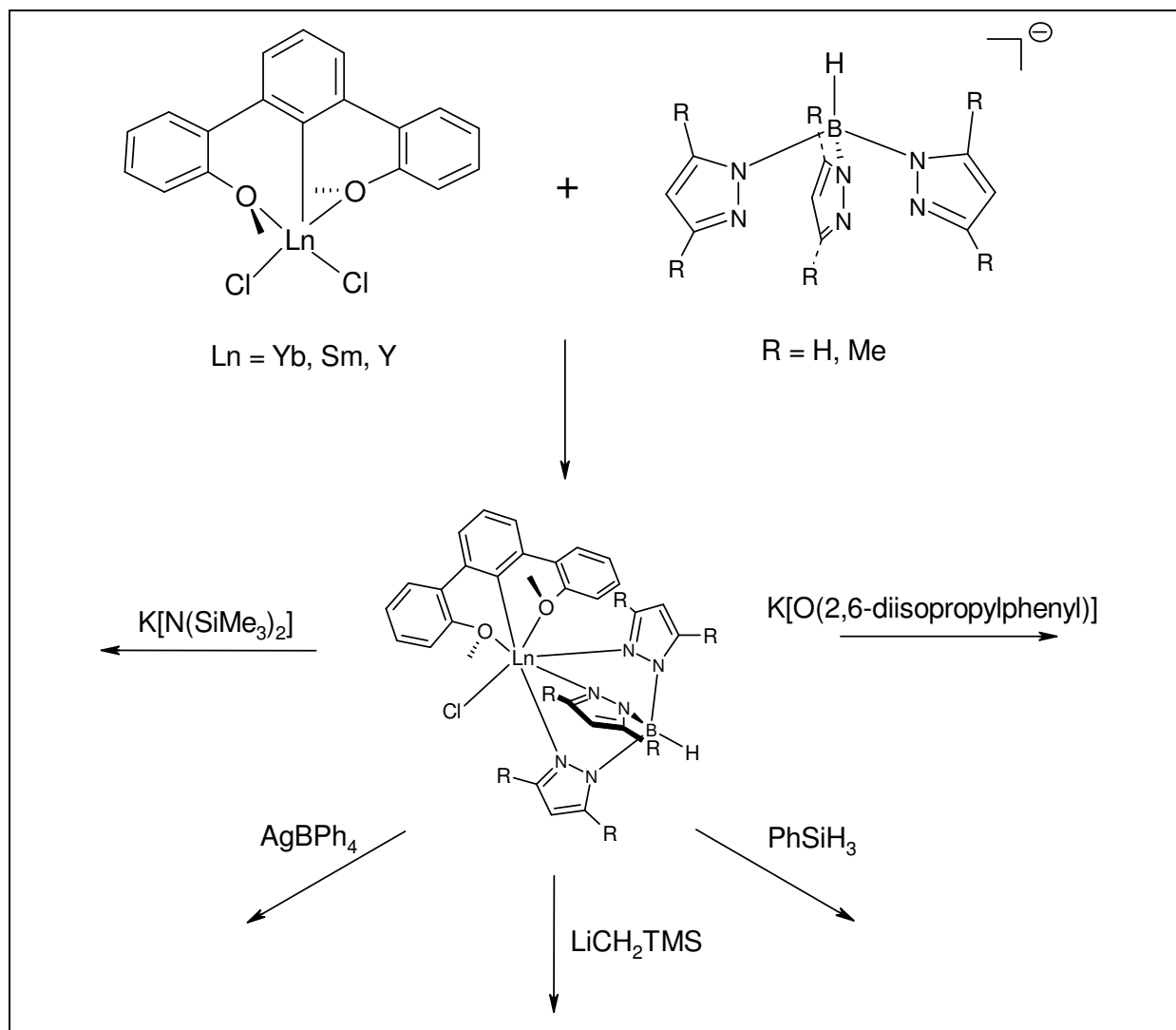


Abb. 54: Erprobung der Ligandkombination Danip/TP bzw. Danip/TP^{Me,Me}

Dass basenfreie Verbindungen durch den Danip-Liganden zugänglich werden, wurde durch die Verbindungen **1-5** und **7** bereits gezeigt. Im Gegensatz zu einem THF-Molekül sind die integrierten Ether-Funktionen an das aromatische Ligandenrückgrad durch σ -Bindungen fixiert und können daher nur eingeschränkt um aktive Zentren konkurrieren. Außerdem weist der Danip-Ligand ein höheres Potential zu flexiblem Verhalten auf als beispielsweise die Tris-pyrazolylborate. Gezeigt wurde bereits die mögliche Ausrichtung der Ether-Methylgruppen in *syn*- oder *anti*-Position relativ zueinander. Denkbar wäre auch eine Rotation der Anisyl-Reste um die Einfachbindung zum zentralen Phenylring. Hier soll überprüft werden, inwieweit eine Kombination der Tris-pyrazolylborat-Liganden mit dem Danip-Liganden die angesprochenen Nachteile des so genannten *Tetrahedral Enforcer*

ausgleichen kann. Dabei wird sich zeigen, ob potentiell hochreaktive Verbindungen wie Alkyle, Hydride oder kationische Verbindungen zugänglich werden, deren Synthese mit dem Danip-Liganden als alleinigem Stabilisierungspartner nicht möglich war (Abb. 54).

3.2.3.1 $(\text{LiTp}^{\text{Me,Me}})_2$

Bei der versuchten Eintopf-Synthese von $\text{DanipSmTp}^{\text{Me,Me}}\text{Cl}$ unter Inversion der Reagenzienzugabe wurden Kristalle der Zusammensetzung $(\text{LiTp}^{\text{Me,Me}})_2$ erhalten. In Abb. 55 sind drei denkbare Reaktionspfade dargestellt. Da neben den vorliegenden Kristallstrukturdaten keine weiteren Indizien gesammelt wurden, ist die nachfolgende Diskussion ausgesprochen spekulativ. Trotzdem scheint Reaktionspfad **A** wegen der sterischen Situation am Metallatom eher unwahrscheinlich. Zudem sind solche Bis- $\text{Tp}^{\text{Me,Me}}$ -Verbindungen meist nahezu unlöslich, sogar in THF, so dass diese Spezies für eine Reaktion in Lösung nicht zur Verfügung stünde. Reaktionspfad **B** erscheint ebenso wenig plausibel, da sich unter diesen Umständen das gewünschte $\text{DanipSmTp}^{\text{Me,Me}}\text{Cl}$ bilden sollte. Die Triebkraft hierfür wäre die frei werdende Gitterenergie bei der Bildung von LiCl . Gerade wegen der kurzen Reaktionszeit von nur 30 min scheint Reaktionspfad **C** abzulaufen. Da beide Reagenzien als Suspension vorliegen und somit nur in begrenztem Umfang in Lösung für eine Reaktion zur Verfügung stehen, erfolgte vermutlich die Zugabe der DanipLi -Lösung zu früh. Eine denkbare Triebkraft für die beobachtete Bildung von $(\text{LiTp}^{\text{Me,Me}})_2$ aus DanipLi und $\text{KTp}^{\text{Me,Me}}$ wäre auch hier die freiwerdende Gitterenergie.

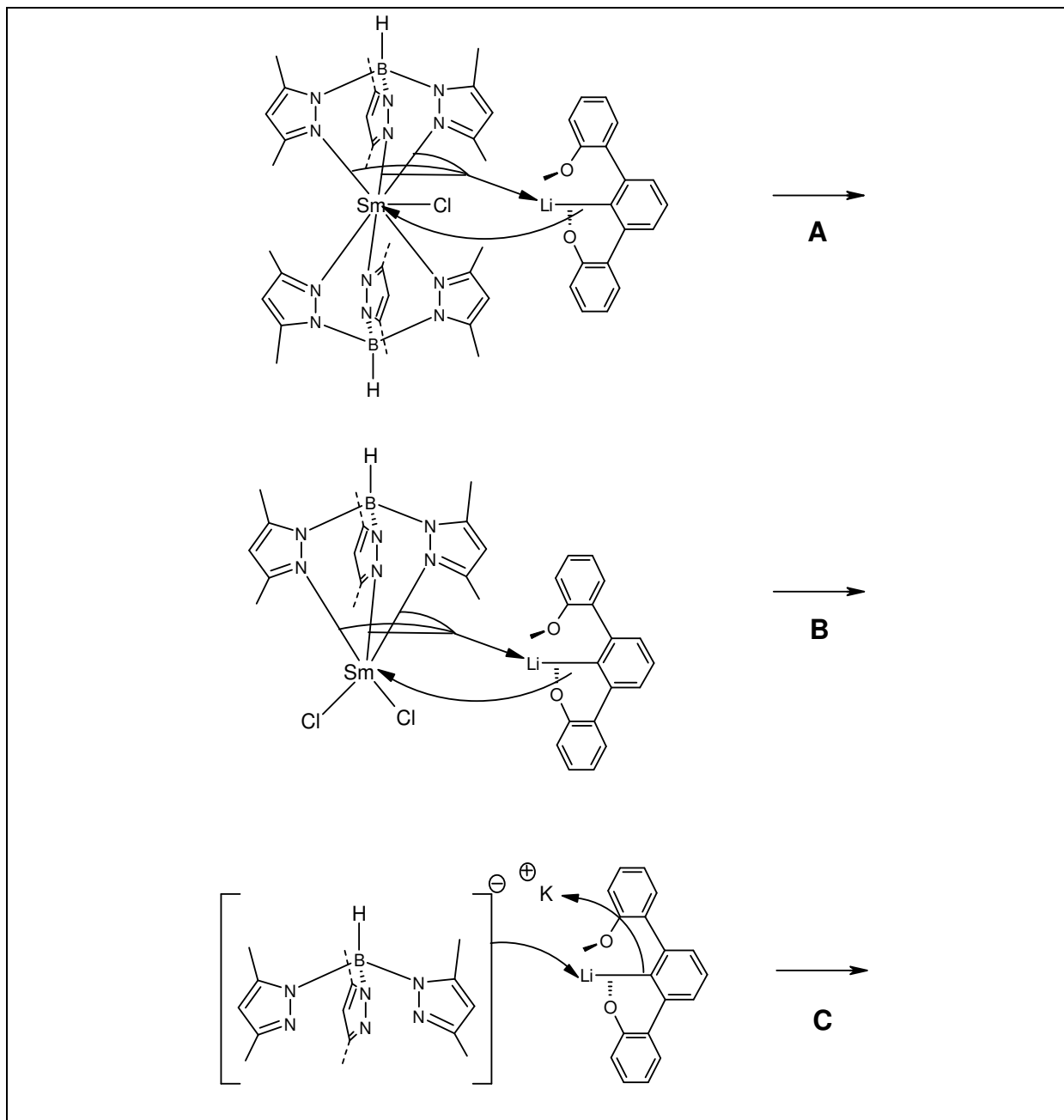


Abb. 55: Mögliche Reaktionspfade zur Bildung von $(\text{LiTp}^{\text{Me,Me}})_2$

Vermutlich ist die Ausbildung einer analogen Verbindung mit dem größeren Kalium-Kation energetisch weniger begünstigt. Die beiden Li-Atome befinden sich in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationsumgebung. Dabei nehmen die vier Stickstoffatome N(1), N(1A) und N(5), N(5A) jeweils terminale Positionen ein, während die beiden N(3)- und N(3A)-Atome verbrückend zwischen den Li-Atomen angeordnet sind.

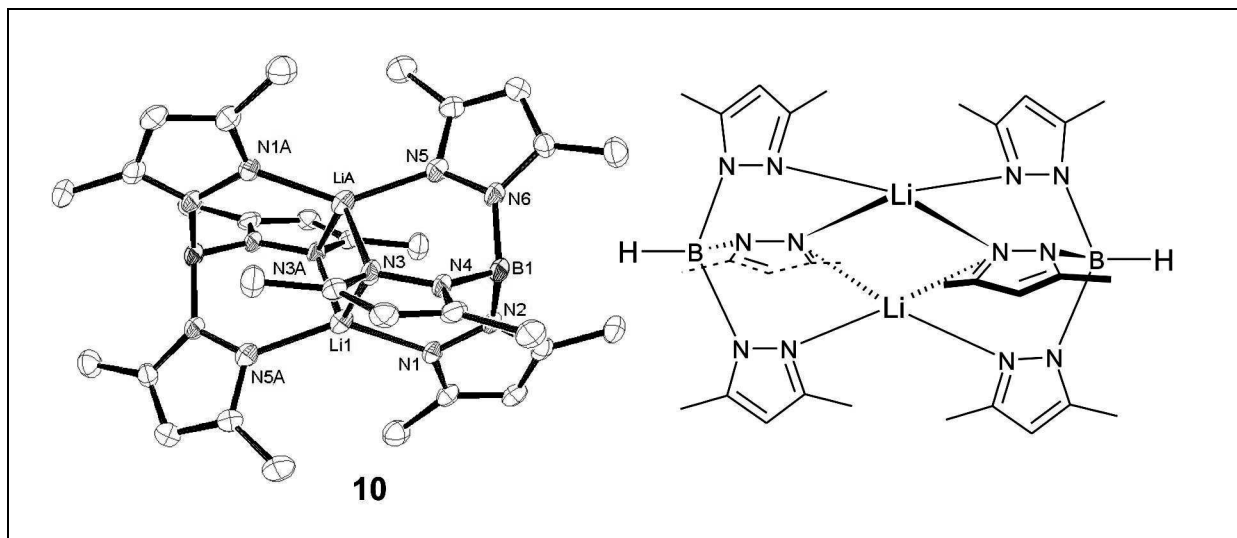


Abb. 56: Molekülstruktur von $(\text{LiTp}^{\text{Me,Me}})_2$ (die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$)

Tab.12: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $(\text{LiTp}^{\text{Me,Me}})_2$

Bindungslänge		Bindungswinkel	
Li-N	1.967(8) [Li(1)][N(1)]	N-Li-N	94.5(4) [N(1)][Li(1)][N(3)]
	1.985(9) [Li(1)][N(5)]		94.7(3) [N(5A)][Li(1)][N(3A)]
	2.164(8) [Li(1)][N(3)]		105.7(3) [N(5A)][Li(1)][N(3)]
	2.203(8) [Li(1A)][N(3)]		106.3(4) [N(1)][Li(1)][N(3A)]
	1.976(8) [Li(1A)][N(1A)]		114.2(3) [N(3A)][Li(1)][N(3)]
	1.990(8) [Li(1A)][N(5A)]		141.7(4) [N(1)][Li(1)][N(5A)]
	2.132(9) [Li(1A)][N(3A)]	Li-N-Li	65.8(3) [Li(1A)][N(3)][Li(1)]
	2.239(8) [Li(1)][N(3A)]		
Li-Li	2.382(2)		

Sie weisen mit 2.164(8) Å [N(3)-Li(1)] und 2.203(8) Å [N(3)-Li(1A)] bzw. 2.132(9) Å [N(3A)-Li(1A)] und 2.239(8) Å [N(3A)-Li(1)] etwas längere Bindungsabstände auf als die terminalen Stickstoffatome, welche vom entsprechenden Li-Atom jeweils knapp unter 2 Å entfernt sind. Dem idealen Tetraederwinkel am nächsten kommen die Winkel N(5A)-Li(1)-N(3) und N(1)-Li(1)-N(3A) mit jeweils 105.7(3)° bzw. 106.3(4)°. Die stärkste Abweichung zeigt der Winkel N(1)-Li(1)-N(5A) mit 141.7(4)°. Die übrigen Winkel liegen zwischen 94° und 115°, damit fällt die Verzerrung moderat aus. Die Li-Atome weisen nur einen sehr

geringen Abstand von 2.282(15) Å voneinander auf, was jedoch auf die Wechselwirkungen mit N(3) und N(3A) zurückzuführen ist, mit denen sie ein Parallelogramm aufspannen. Die Li-N-Li-Winkel betragen 65.8(3)° während die zugehörigen N(3A)-Li-N(3)-Winkel mit 114.2(3)° deutlich größer als die für ein Quadrat idealen 90° ausfallen.

3.2.3.2 DanipYbTp^{Me,Me}Cl

Die Eintopf-Reaktion von YbCl₃ mit einer frisch bereiteten DanipLi-Lösung in THF bei RT, gefolgt von der vorsichtigen Zugabe einer KTp^{Me,Me} Lösung in THF bei -25°C liefert oranges DanipYbTp^{Me,Me}Cl (**11**) mit einer Ausbeute von 50%. Analysenreines **11** ist schlechtlöslich in Toluol bei RT, löslich in warmen aromatischen Lösungsmitteln, aber unlöslich in warmem Hexan. Einkristallines Material von **11** wurde durch langsames Abkühlen einer warmen Toluol-Lösung erhalten. Die vorliegende Verbindung **11** schmilzt homogen, ohne sich zu zersetzen. Dieses Verhalten wurde bisher noch für keinen Terphenyl-Lanthanoidkomplex gefunden, so dass hier von einer guten zusätzlichen Stabilisierung durch den Pyrazolylborat-Liganden ausgegangen werden kann. Diese Vermutung wird auch von der relativen Unempfindlichkeit gegen Luft gestützt. So zersetzt sich **11** im festen Zustand nur allmählich und weist sogar an Luft über Nacht noch einen Rest seiner charakteristischen Farbe auf. Die Molekülstruktur von **11** (Abb. 57) zeigt eine verzerrt pentagonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie, bei der die *trans*-Positionen vom Cl Atom zum einen und von Atom N5 [Cl-Yb-N5 = 169.49(9)°] zum anderen besetzt sind. Die Yb-N Abstände liegen innerhalb eines geringen Bereichs. Der Yb-C(ipso) Abstand [2.430(4) Å] ist signifikant länger als die entsprechende Entfernung in der ebenfalls siebenfach koordinierten Verbindung [DanipYb(μ₂-Cl)₂(μ₃-Cl)Li(THF)]₂ (2.388(4) Å)⁹⁰. Die beiden Yb-O Abstände [O(1): 2.414(3) Å; O(2): 2.405(3) Å] sind innerhalb der Fehlergrenze identisch.

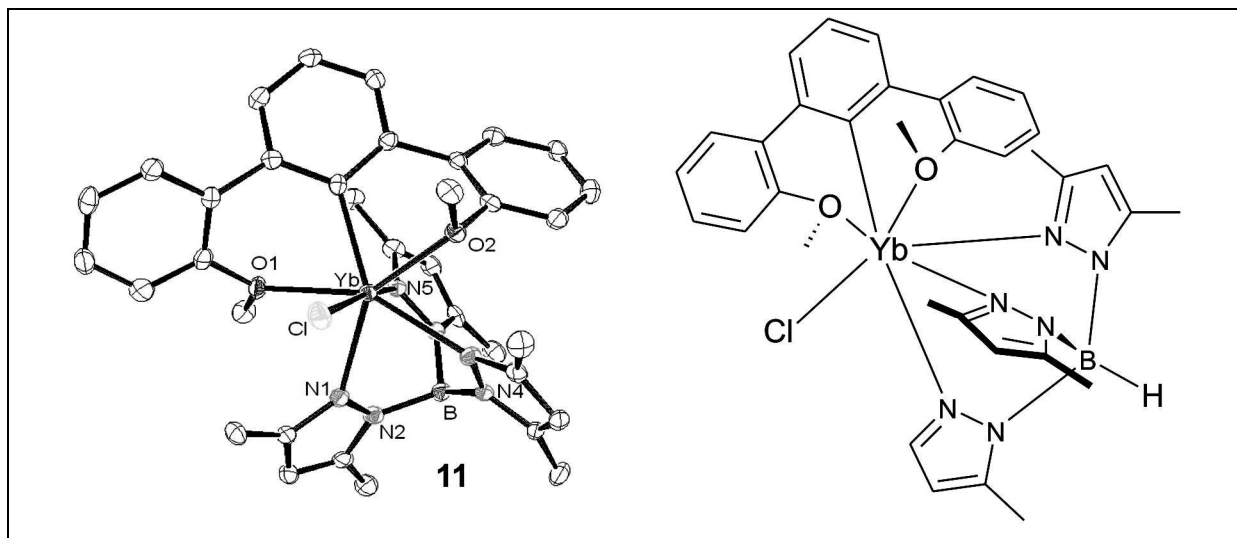


Abb. 57: Molekülstruktur von $\text{DanipYbTp}^{\text{Me,Me}}\text{Cl}$ (die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/c$)

Tab.13: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $\text{DanipYbTp}^{\text{Me,Me}}\text{Cl}$

	Bindungslänge		Bindungswinkel
Yb-C _{ipso}	2.430(4)	N-Yb-C _{ipso}	87.89(13) [N(5)]
Yb-O	2.405(3) [O(2)]		138.32(13) [N(3)]
	2.414(3) [O(1)]		145.23(13) [N(1)]
Yb-N	2.457(3) [N(3)]	N-Yb-Cl	97.36(9) [N(3)]
	2.475(4) [N(5)]		169.49(9) [N(5)]
	2.495(3) [N(1)]		91.40(9) [N(1)]

Interessanterweise liegt die terminale Yb-Cl Bindungslänge (2.5583(13) \AA) im selben Bereich wie diejenigen, die für die beiden μ_2 -verbrückenden Yb-Cl Abstände der Verbindung $\text{DanipYb}(\mu_2\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_2$ (2.5750(11) und 2.5970(11) \AA) gefunden wurden.

3.2.3.3 $\text{DanipYTp}^{\text{Me,Me}}\text{Cl}$

Um die Charakterisierungsdaten der stark paramagnetischen Verbindung **11** um NMR-Daten erweitern zu können wird eine analoge Verbindung mit Yttrium als Metallatom dargestellt

(12). Dabei soll auch ein Augenmerk darauf gerichtet werden, welchen Einfluss der minimal größere Ionenradius von Yttrium(III) auf die Koordinationszahl der Verbindung hat. Beim Vergleich der beiden Bis-aryloxide Yb (5) und Y (6) fand beispielsweise ein zusätzliches THF-Lösungsmittelmolekül Raum zur Koordination, womit auch eine Änderung der Komplexgeometrie einherging (Kapitel 3.2.1.3). Die Darstellung von Verbindung 12 gelingt analog zum beschriebenen Synthesepfad für 11 (Kapitel 3.2.3.2) über eine Eintopf-Synthese.

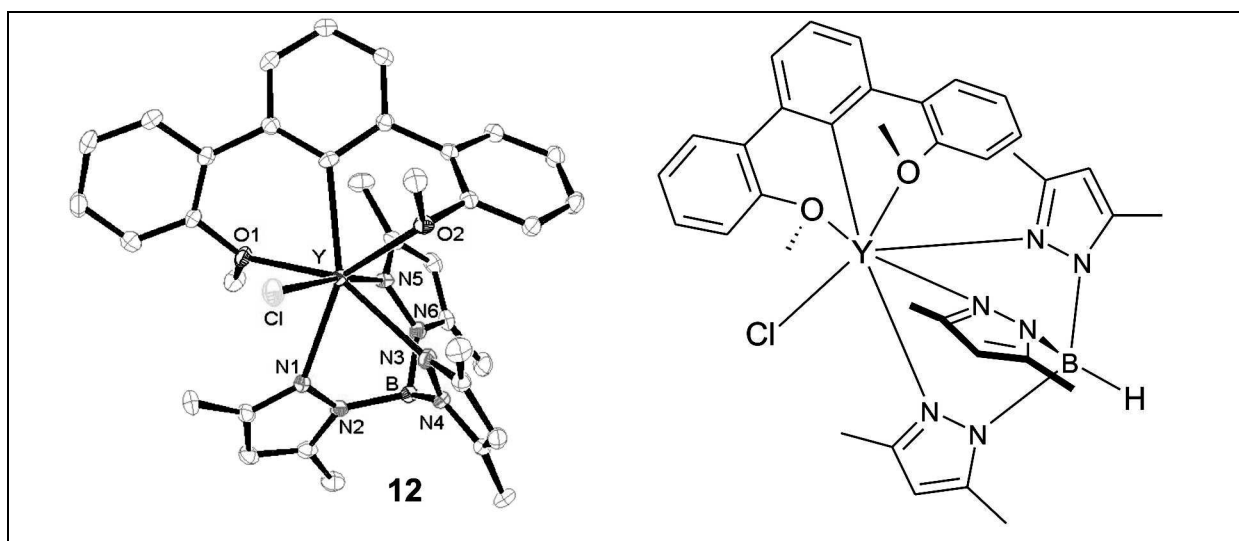


Abb. 58: Molekülstruktur von $\text{DanipYTp}^{\text{Me,Me}}\text{Cl}$ (die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/c$)

Tab.14: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $\text{DanipYTp}^{\text{Me,Me}}\text{Cl}$

	Bindungslänge		Bindungswinkel
Y-C _{ipso}	2.483(3)	N-Y-C _{ipso}	88.43(10) [N(5)]
Y-O	2.427(2) [O(2)]		138.32(10) [N(3)]
	2.431(2) [O(1)]		144.97(10) [N(1)]
Y-N	2.493(3) [N(3)]	N-Y-Cl	97.76(7) [N(3)]
	2.511(3) [N(5)]		168.75(7) [N(5)]
	2.533(3) [N(1)]		91.58(7) [N(1)]

Dabei wird zunächst das entsprechende Seltenerdmetall-Trichlorid mit dem Terphenyllithiumsalz DanipLi versetzt und erst dann langsam bei -24°C eine Lösung des Pyrazolylborats zugegeben. Diese Vorgehensweise wird nötig, um die Bildung von Bis-(tris-pyrazolylborat)-Verbindungen zu unterdrücken. Unter den beschriebenen Bedingungen ist die Bildung des thermodynamisch günstigeren Produkts **12** bevorzugt. Es zeigt sich, dass Verbindung **12** isostrukturell zu Verbindung **11** ist. Lediglich aufgrund des größeren Metallionenradius werden sämtliche Bindungsabstände etwas verlängert vorgefunden. Es liegt also ebenfalls eine verzerrt pentagonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie vor. Der Winkel Cl-Y-N5 beträgt nun $168.75(7)^{\circ}$ [**11**: $169.49(9)^{\circ}$]. Der Y-C(ipso) Abstand ist mit $2.483(3) \text{ \AA}$ etwas länger als die Yb-C(ipso) Bindungslänge von **11** [$2.430(4) \text{ \AA}$]. Dies trifft auch für die beiden Y-O Abstände [O(1): $2.431(2)$; O(2): $2.427(2)$] zu. Zum Vergleich sind auch hier die etwas kürzeren Abstände von **11** aufgeführt: Yb-O(1): $2.414(3) \text{ \AA}$ und Yb-O(2): 2.405 \AA .

3.2.3.4 DanipSmTp^{Me,Me}[O(2,6-diisopropylphenyl)]

Mit den beiden Molekülen **11** und **12** liegen die ersten Vertreter einer völlig neuartigen Substanzklasse vor. Sie gehören zu den bisher selten beschriebenen, dreifach unterschiedlich substituierten, heteroleptischen Lanthanoid(III)-Komplexen. Es soll nun die Reaktivität dieser Verbindungsklasse untersucht werden. Aufgefallen ist bereits eine deutlich erhöhte Stabilität als Feststoff gegenüber Laborluft. Auch der homogene und vergleichsweise hohe Schmelzpunkt deutet auf unterschiedliche chemische Eigenschaften im Vergleich zu Terphenyl-Lanthanoidverbindungen zum einen, sowie Mono-(tris-pyrazolylborat)-Verbindungen zum anderen hin. Erstere schmelzen unter Zersetzung und zerfallen an Laborluft innerhalb von Minuten zu grauem Lanthanoidoxidstaub sowie hydrolysiertem Liganden und letztere gelten in der Literatur gemeinhin als nur schwer zugänglich (Kapitel 3.2.3.6 und 3.2.3.7), was ebenfalls nicht auf besonders gute Stabilitäts- und Lager-Eigenschaften hindeutet.

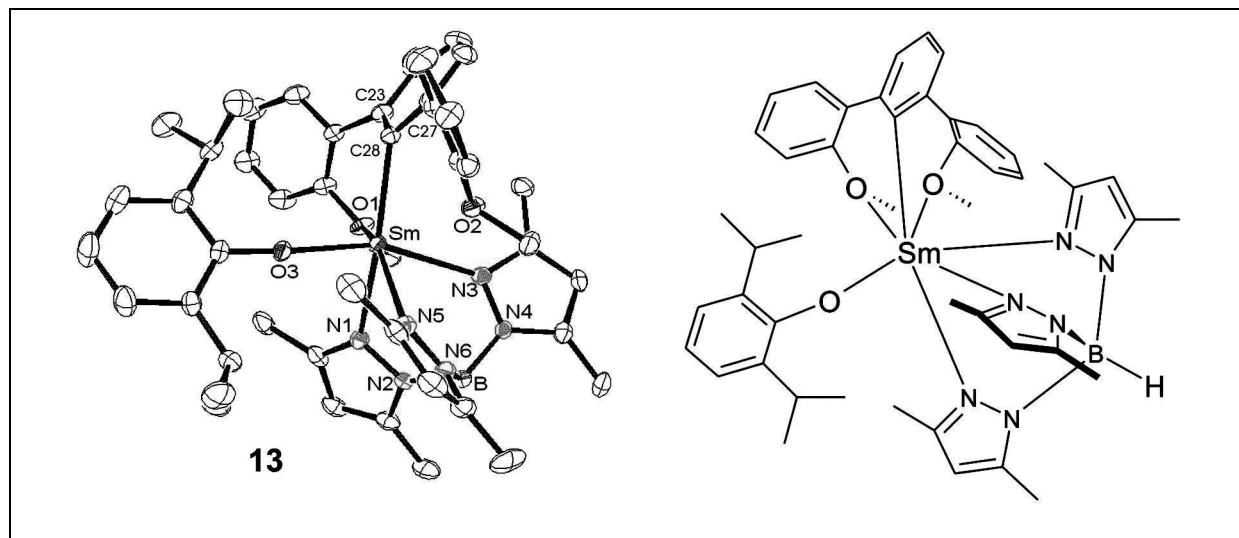


Abb. 59: Molekülstruktur von $\text{DanipSmTp}^{\text{Me,Me}}[\text{O}(2,6\text{-diisopropylphenyl})]$ (die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/n$)

Tab.15: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $\text{DanipSmTp}^{\text{Me,Me}}[\text{O}(2,6\text{-diisopropylphenyl})]$

	Bindungslänge		Bindungswinkel
Sm-O	2.133(3) [O(3)]	O-Sm-O	101.14(10) [O(3)][O(1)]
	2.543(3) [O(1)]		120.77(10) [O(3)][O(2)]
	2.712(3) [O(2)]		130.14(9) [O(1)][O(2)]
Sm-N	2.510(3) [N(5)]	C-Sm-N	140.28(12) [N(5)]
	2.569(3) [N(1)]		146.73(11) [N(1)]
	2.582(3) [N(3)]		98.22(11) [N(3)]
Sm-C _{ipso}	2.584(4)	O(3)-Sm-N	85.90(11) [N(1)]
			158.66(10) [N(3)]
			87.59(10) [N(5)]

Die Molekülstrukturen von **11** und **12** lassen vermuten, dass ein Funktionalisierungsligand höchstens einen moderaten sterischen Raumbedarf aufweisen sollte. So gelingt die Darstellung des Aryloxids **13** auch nur unter Verwendung des großen Sm(III)-Metallatoms. Interessanterweise verlaufen die einzelnen Umsetzungen nahezu quantitativ, da auch diese Verbindung auf dem Weg der Eintopf-Synthese zugänglich wird. Leider kann das Intermediat $\text{DanipSmTp}^{\text{Me,Me}}\text{Cl}$, welches hier für den Mechanismus bei der Darstellung von **15** (Kapitel 3.2.3.7) vorgeschlagen wurde, nicht isoliert werden. Allerdings ist das Aryloxid-Derivat

DanipSmTp^{Me,Me}[O(2,6-diisopropylphenyl)] (**13**) ein untrügliches Indiz für dessen Existenz. Offensichtlich tritt ohne weitere Abschirmung eine Folgereaktion ein, zu deren Aufklärung bisher noch Hinweise fehlen. Komplex **13** ist als Rohprodukt etwas löslich in warmem Hexan (50°C), aus dem nach langsamem Abkühlen gelbes, einkristallines Material für eine Einkristallstruktur-Bestimmung erhalten wird. Das analysenreine Produkt ist unlöslich in Hexan, aber löslich in aromatischen Lösungsmitteln und gut löslich in THF. Der Koordinationspolyeder von **13** kann nicht eindeutig bestimmt werden da nicht klar ist, ob das O(2)-Atom tatsächlich an das Metallatom koordiniert oder nicht [Sm-O(1): 2.543(3) Å; Sm-O(2): 2.712(3) Å]. Vermutlich muss es trotz des erheblich verlängerten Abstandes gegenüber dem ebenfalls schon etwas aufgeweiteten Sm-O(1) Abstand in der Diskussion der Komplexgeometrie mit berücksichtigt werden. Andernfalls wäre zu erwarten, dass die Methoxy-Gruppe durch Rotation des Anisyl-Restes um die σ -Bindung zum zentralen Phenylring die gesamte sterische Situation der Verbindung entspannen würde. Geht man dennoch von der geringeren Koordinationszahl 6 aus, so wird der Vergleich der Bindungslängen mit denen von Verbindung **6** (Kapitel 3.2.1.3) zulässig. Hier beträgt der Abstand der Methoxy-Sauerstoffatome lediglich 2.393(2) Å [O(1)] bzw. 2.434(2) Å [O(2)]. Genauso wie für Verbindung **6** kann auch bei Komplex **13** kein Winkel von näherungsweise 180° gefunden werden. Die weitesten Winkel werden mit 158.7(1)° zwischen O(3)-Sm-N(3) und 146.7(1)° für C(ipso)-Sm-N(1) gefunden. Im Falle von Koordinationszahl 6 würde dies auf eine verzerrt-antiprismatische Molekülgeometrie hindeuten. Bei der Diskussion der höheren Koordinationszahl 7 könnte man eine stark verzerrte pentagonale Bipyramide mit O(3) und N(3) in den beiden apicalen Positionen diskutieren. Relativ unbeeinflusst von der vorliegenden sterischen Grenzsituation zeigen sich lediglich die Sm-N-Abstände, die mit etwas mehr als 2.5 Å nur gering von den entsprechenden Abständen in Verbindung **11** abweichen. Auch der Aryloxid-Rest zeigt eine Wechselwirkung mit dem Sm-Atom im zu erwartenden Bereich. So ist die Sm-O(Aryloxid)-Entfernung mit 2.133(3) Å ganz ähnlich wie der entsprechende Abstand in Komplex **5** [Yb-O(2): 2.0634(13) Å] und **6** [Y-O(3): 2.127(2) Å; Y-O(4): 2.111(2) Å]. Der Terphenyl-Rest weist eine Verzerrung auf, der zentrale Phenyl-Rest ist leicht abgekippt. Allerdings neigt er sich praktisch nicht zu einer Seite hin, da beide Sm-C(ipso)-C(ortho)-Winkel [C(23)-C(28)-Sm: 121.9(3)° und C(27)-C(28)-Sm: 120.6(3)°] nahezu ideal sind.

3.2.3.5 DanipYbTp^{Me,Me}CH₂TMS

Die verbesserten Stabilitätseigenschaften von **11** und **12** machen den Versuch lohnenswert zu untersuchen, inwieweit eine Alkylverbindung nun zugänglich ist. Bei Einsatz des Yb(III)-Kations sowie dem schlanken LiCH₂TMS-Salz sollte außerdem eine weitere, leichte Verschärfung der sterischen Situation im Vergleich zu **13** eintreten. Um den vorliegenden Ligandverbund in seinen Eigenschaften besser verstehen zu können, sind solche Grenzsituationen oft hilfreich. Die Synthese von **14** gelingt durch Versetzen einer auf -24° temperierten toluolischen Lösung von **11** mit LiCH₂TMS. Einkristallines Material wird durch Extraktion des Rohprodukts mit warmem Hexan zugänglich. Analysenreines **14** ist schwerlöslich in Hexan, aber löslich in aromatischen Solventien sowie gut löslich in THF. Die Elementarzelle der Molekülstruktur von **14** enthält vier chemisch identische, aber kristallographisch unabhängige Moleküle. Interessanterweise werden dabei unterschiedliche Koordinationsgeometrien und Koordinationszahlen (6 und 7) an den jeweiligen Ytterbium-Atomen beobachtet. Der Energieunterschied der einzelnen Isomere muss also sehr gering sein, da ansonsten eine derartige Vergesellschaftung innerhalb einkristallinen Materials nicht denkbar wäre. Die Isomere, welche die Atome Yb1 (**14a**), Yb3 (**14c**), und Yb4 (**14d**) enthalten, sind prinzipiell ähnlich, da sie das Metallatom in einer stark verzerrten, oktaedrischen Koordinationsumgebung zeigen. Nur eine der beiden Methoxy-Funktionen ist dabei jeweils an das Ytterbium-Atom koordiniert. Aufschlussreich ist der Vergleich von Isomer **14b** mit der Molekülstruktur von **13**. Beide enthalten ein Methoxy-Sauerstoffatom, welches bereits einen etwas elongierten Bindungsabstand aufweist [**13**: Sm-O(2): 2.712(3) Å; **14b**: Yb(2)-O(4): 2.573(3) Å], bei denen aber der Anisylrest noch nicht um seine σ-Bindung in solcher Weise gedreht ist, dass die Methoxy-Gruppe in den Raum hinaus zeigt (**14a**, **14c**, **14d**). Diese Beobachtung ist zwar bei **13** bei weitem nicht so stark ausgeprägt, jedoch führte sie zu Problemen bei der Diskussion der vorliegenden Koordinationsgeometrie. Zusammen mit den vorliegenden Strukturdaten von **14** liegt nun die Vermutung nahe, dass der Danip-Ligand sich auch bei Verbindung **13** in Lösung dynamisch verhält. Das Isomer **14b** weist eine verzerrt pentagonal-bipyramidale Anordnung auf. Dabei sind die *trans*-Positionen vom Alkyl-C-Atom zum einen und von Atom N(7) zum anderen besetzt. Dieser Modus ist vergleichbar mit dem, der für **11** bereits diskutiert wurde. Zwar koordinieren beide Methoxy-Funktionen

von **14b** an das Metallatom, jedoch mit unterschiedlichen Yb-O-Bindungsängen [O(3): 2.426(3) Å; O(4): 2.573(3) Å].

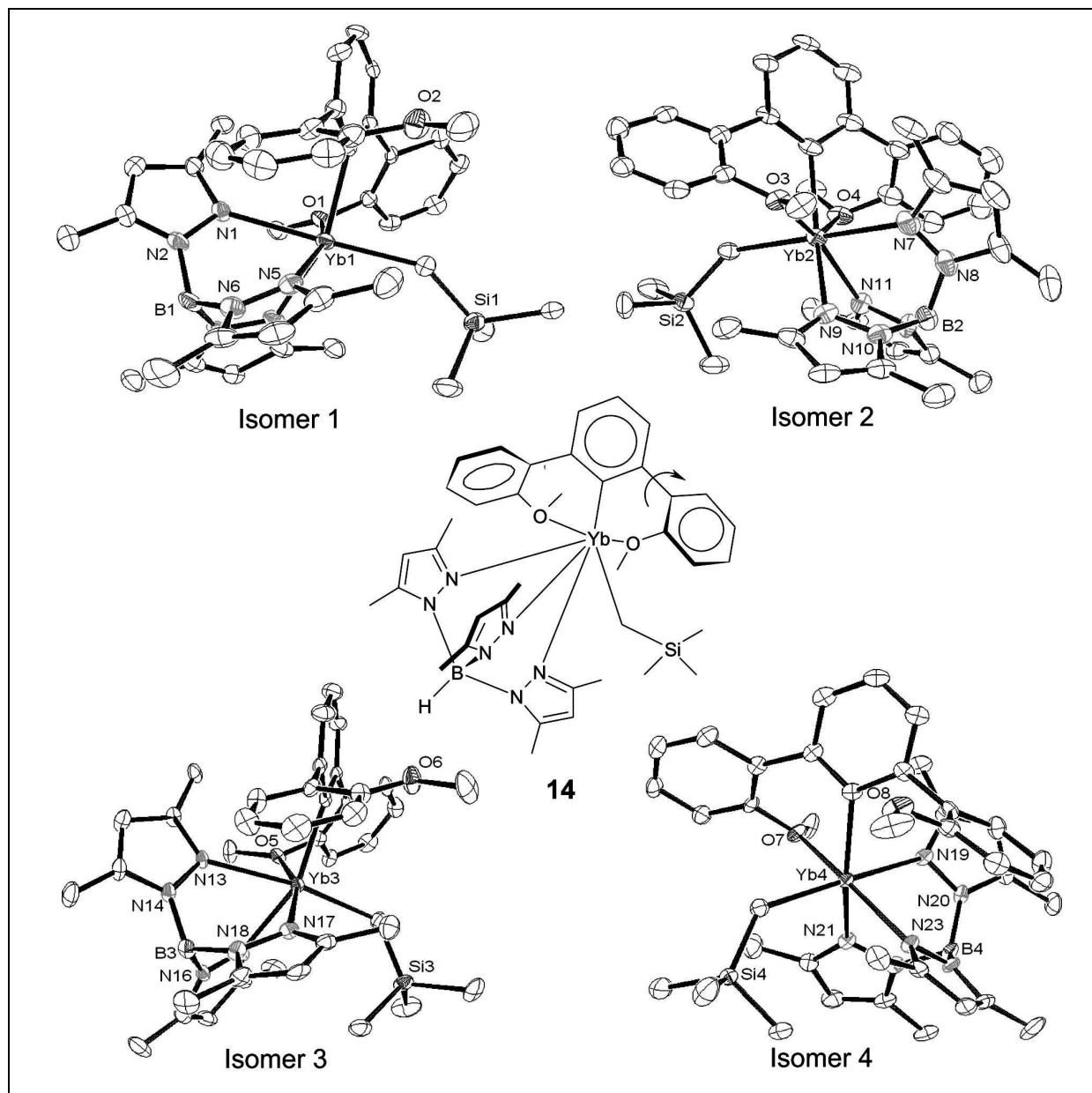


Abb. 60: Molekülstrukturen der vier kristallographisch unabhängigen Moleküle von $\text{DanipYbTp}^{\text{Me,Me}}\text{CH}_2\text{TMS}$ (die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1)

Zusätzlich wird mit 3.157(5) Å ein relativ niedriger Atomabstand zwischen Yb(2) und dem *ortho*-Kohlenstoffatom eines der beiden Phenylringe in den 2,6-Positionen [C(77)] gefunden. Ein Vergleich der Bindungsdaten der vier Isomere **14a-d** eröffnet einige interessante Einblicke. Während die Yb-N Abstände von **11** innerhalb eines schmalen Bereichs

vorgefunden werden, weisen alle vier Isomere von **14** jeweils zwei deutlich längere Yb-N Abstände, und zwar jeweils *trans* zu Yb-C(Alkyl) bzw. Yb-C(ipso) auf. Dabei reichen die N-Yb-C Winkel von 147.62(14)° bis 155.83(12)°. Der dritte Yb-N Abstand, welcher sich *cis* zum Yb-C(Alkyl)-Rest befindet, ist jeweils deutlich kürzer. Auch hier soll nochmals Erwähnung finden, dass alle bisher berichteten Mono-(tris-pyrazolylborat)-Verbindungen zu Ligand-Umverteilungsreaktionen unter Bildung von Bis-(tris-pyrazolylborat)-Komplexen neigen¹⁰⁰. Die hier gezeigten Verbindungen **11** und **14** sind in Lösung über lange Zeit stabil. Offensichtlich verhindert die Einführung des sterisch anspruchsvollen Terphenyl-Rests solche Umverteilungsreaktionen.

Tab.16: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $\text{DanipYbTp}^{\text{Me,Me}}\text{CH}_2\text{TMS}$ – Isomer 1

	Bindungslänge		Bindungswinkel
Yb-C _{ipso}	2.404(4)	Yb-C-Si	143.3(3)
Yb-C(Alkyl)	2.363(5)	C-Yb-C	91.22(15)
Yb-O	2.350(3) [O(1)]	N-Yb-C _{ipso}	86.22(13) [N(1)]
	4.677(4) [O(2)]		116.92(13) [N(5)]
Yb-N	2.378(4) [N(5)]		155.70(13) [N(3)]
	2.442(4) [N(3)]	N-Yb-C(Alkyl)	101.86(15) [N(5)]
	2.517(4) [N(1)]		105.66(15) [N(3)]
			175.34(14) [N(1)]

Tab.17: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $\text{DanipYbTp}^{\text{Me,Me}}\text{CH}_2\text{TMS}$ – Isomer 2

	Bindungslänge		Bindungswinkel
Yb-C _{ipso}	2.438(5)	Yb-C-Si	139.3(2)
Yb-C(Alkyl)	2.359(4)	C-Yb-C	93.20(16)
Yb-O	2.426(3) [O(3)]	N-Yb-C _{ipso}	87.93(15) [N(7)]
	2.573(3) [O(4)]		135.22(14) [N(11)]
Yb-N	2.436(4) [N(11)]		147.62(14) [N(9)]
	2.505(4) [N(7)]	N-Yb-C(Alkyl)	99.02(14) [N(11)]
	2.526(4) [N(9)]		100.13(14) [N(9)]
			171.96(15) [N(7)]

Tab.18: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $\text{DanipYbTp}^{\text{Me,Me}}\text{CH}_2\text{TMS}$ – Isomer 3

	Bindungslänge		Bindungswinkel
Yb-C _{ipso}	2.422(4)	Yb-C-Si	130.6(2)
Yb-C(Alkyl)	2.358(4)	C-Yb-C	98.99(14)
Yb-O	2.332(3) [O(5)]	N-Yb-C _{ipso}	89.84(12) [N(13)]
	4.801(4) [O(6)]		114.66(13) [N(17)]
Yb-N	2.370(3) [N(17)]		155.83(12) [N(15)]
	2.450(4) [N(15)]	N-Yb-C(Alkyl)	96.97(14) [N(15)]
	2.475(3) [N(13)]		97.53(13) [N(17)]
			170.04(14) [N(13)]

Tab.19: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $\text{DanipYbTp}^{\text{Me,Me}}\text{CH}_2\text{TMS}$ – Isomer 4

	Bindungslänge		Bindungswinkel	
Yb-C _{ipso}	2.405(4)	Yb-C-Si	131.8(2)	
Yb-C(Alkyl)	2.367(4)	C-Yb-C	98.44(14)	
Yb-O	2.335(3) [O(7)]	N-Yb-C _{ipso}	87.45(12) [N(19)]	
	4.557(4) [O(8)]		115.76(12) [N(23)]	
Yb-N	2.383(3) [N(23)]		154.12(12) [N(21)]	
	2.442(3) [N(21)]	N-Yb-C(Alkyl)	98.74(14) [N(23)]	
	2.478(3) [N(19)]		99.06(14) [N(21)]	
			170.98(14) [N(19)]	

3.2.3.6 $\text{Tp}^{\text{Me,Me}}\text{Yb}(\text{CH}_2\text{TMS})_2(\text{THF})$

Die Darstellung von Mono-pyrazolylborat-Verbindungen wird in der Literatur mehrfach als schwierig beschrieben, da es häufig zu Ligandenumverteilungen-Reaktionen unter Bildung von Bis-pyrazolylborat-Komplexen kommt¹⁵⁵. Hier wird gezeigt, dass diese Substanzklasse auf dem Umweg über das Danip-substituierte $\text{DanipYbTp}^{\text{Me,Me}}\text{Cl}$ zugänglich wird. Dabei wird das Terphenyl durch einen Überschuss an Funktionalisierungsreagenz (hier: LiCH_2TMS) aus der Verbindung verdrängt und es entsteht $\text{Tp}^{\text{Me,Me}}\text{Yb}(\text{CH}_2\text{TMS})_2(\text{THF})$. Der genaue Verlauf wurde bisher nicht aufgeklärt, da das Produkt dieses Pfades eigentlich nicht dem Ziel dieser Arbeit entspricht, nämlich der Herstellung neuer Substanzklassen auf Basis von donor-funktionalisierten Terphenylliganden.

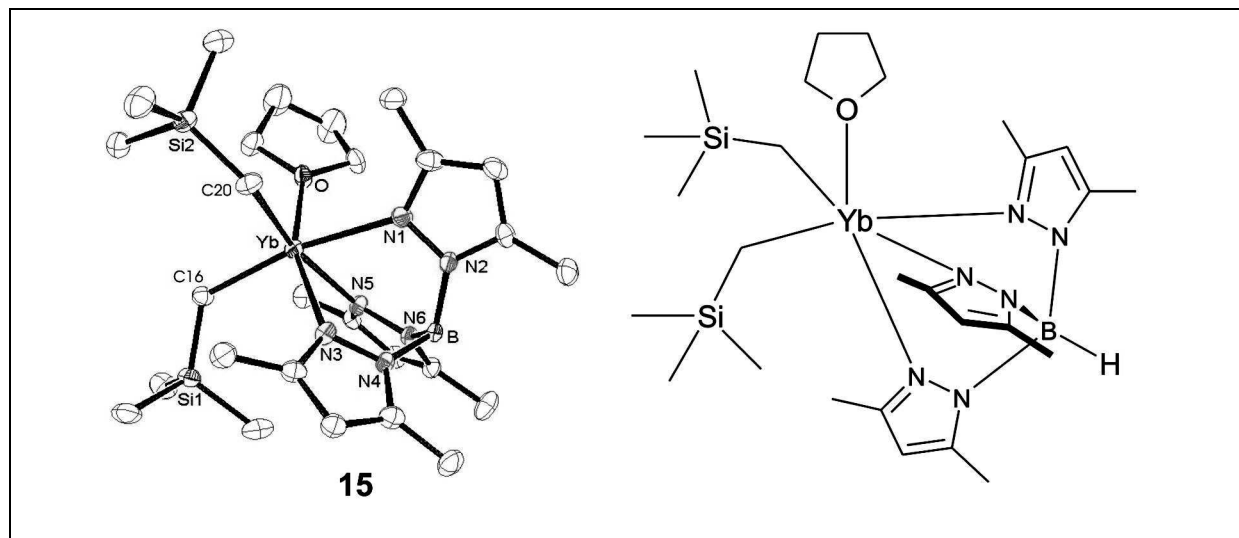


Abb. 61: Molekülstruktur von $Tp^{Me,Me}Yb(CH_2TMS)_2(THF)$ (die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/c$)

Tab.20: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $Tp^{Me,Me}Yb(CH_2TMS)_2(THF)$

	Bindungslänge		Bindungswinkel
Yb-C	2.381(4) [C(20)]	O-Yb-N	158.52(12) [N(3)]
	2.377(5) [C(16)]		83.97(11) [N(1)]
Yb-N	2.387(3) [N(3)]		81.77(11) [N(5)]
	2.440(4) [N(1)]	C-Yb-C	99.76(16)
	2.449(3) [N(5)]		
Yb-O	2.333(3)	N-Yb-N	78.51(12) [N(3)][N(1)]
			81.77(12) [N(3)][N(5)]
75.04(12) [N(1)][N(5)]			
		C-Yb-N	92.70(13) [C(20)][N(3)]
			91.74(15) [C(20)][N(1)]
			166.43(15) [C(20)][N(5)]
			96.94(13) [C(16)][N(3)]
			167.86(13) [C(16)][N(1)]
			93.23(14) [C(16)][N(5)]

Die analoge Verbindung mit dem Metallatom Yttrium wurde von *Bianconi* et al. bereits als Katalysator für die Polymerisation von Olefinen eingesetzt¹⁵³. Als Koordinationspolyeder kann in der Ytterbiumverbindung **15** ein verzerrter Oktaeder ausgemacht werden, dessen apicale

Positionen von N(1) bzw. C(16) besetzt sind. Sie spannen mit dem Metallatom einen Winkel von 167.86(13) auf. Auch der Winkel zwischen C(20)-Yb-N(5) ist mit 166.43(15) in diesem Bereich. Die beiden C(Alkyl)···Yb Abstände sind im Rahmen der Fehlergrenzen gleich groß [2.381(4)Å und 2.377(5)Å]. Auch die Yb-N Bindungslängen bewegen sich in einem engen Bereich um 2.4 Å [N(1): 2.440(4), N(3): 2.387(3), N(5): 2.449(3)]. Zwischen den Atomen N(5), N(3), C(20) und O, die zusammen die quadratische Grundfläche aufspannen liegen die Winkel nahe 90° [O-Yb-N(5): 81.77(11)°, N(3)-Yb-N(5): 81.77(12)°, C(20)-Yb-N(3): 92.70(13)°]. Das THF-Molekül weist einen Abstand vom Metallatom von 2.333(3) Å auf.

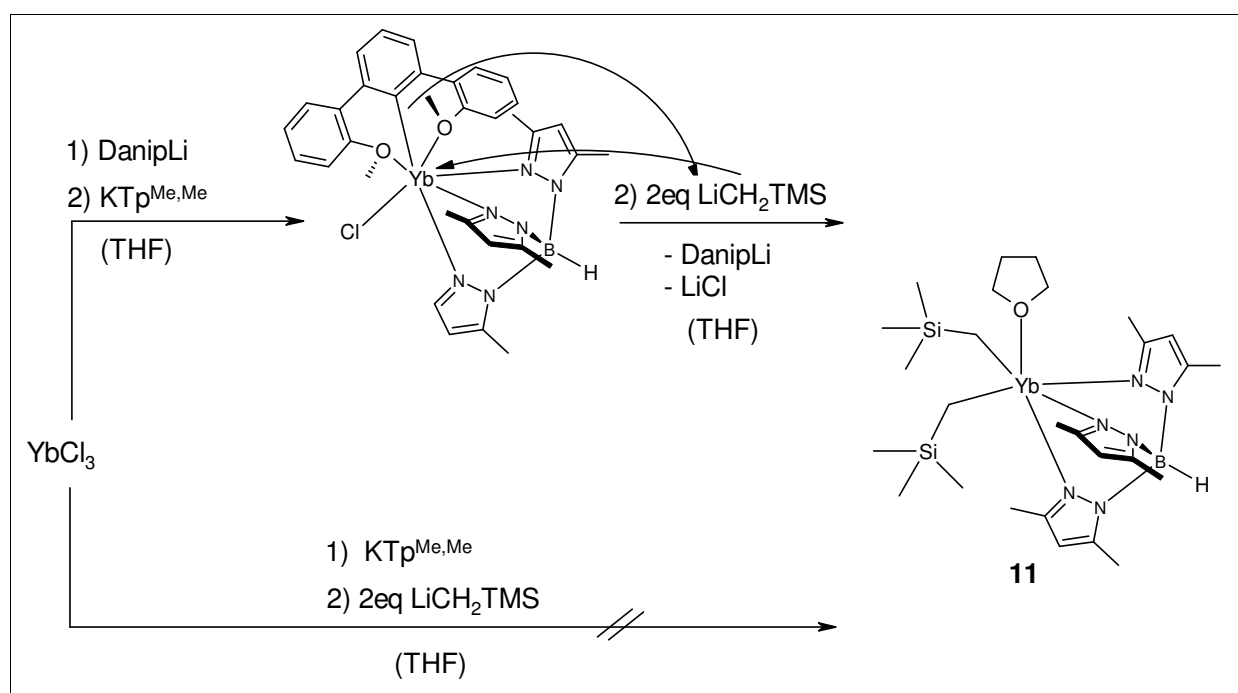


Abb. 62: Bildung von $\text{Tp}^{\text{Me,Me}}\text{Yb}(\text{CH}_2\text{TMS})_2(\text{THF})$ über die Zwischenstufe $\text{DanipYbTp}^{\text{Me,Me}}\text{Cl}$

3.2.3.7 $\text{Tp}^{\text{Me,Me}}\text{Sm}[\text{O}(2,6\text{-diisopropylphenyl})]_2$

Auch die Verbindung $\text{Tp}^{\text{Me,Me}}\text{Sm}[\text{O}(2,6\text{-diisopropylphenyl})]_2$ kann über die Zwischenstufe $\text{DanipSmTp}^{\text{Me,Me}}\text{Cl}$ dargestellt werden. Diese Zwischenstufe konnte bisher trotz intensiver Bemühungen zwar kurzzeitig isoliert, jedoch niemals kristallisiert werden, da sie stark zu Ligandenumverteilungs-Reaktionen neigt. Um den Substanzverlusten bei der nötigen Zwischenaufarbeitung Rechnung zu tragen, wurde mit 1.4 eq Alkoxid umgesetzt. Substanz **16**

ist neben Verbindung **15** bereits der zweite hier erstmals strukturell charakterisierte Vertreter der Mono-(tris-pyrazolylborat)-Stoffklasse. Ähnlich wie für Substanz **15** so gilt auch hier, dass eine direkte Eintopf-Synthese ohne Zuhilfenahme des Danip-Liganden bisher nicht gelang. Ob es sich hier um einen generellen Zugang zu dieser Stoffklasse handelt, müssen weitere Versuche in der Zukunft absichern. In dieser Arbeit wird dies allerdings nicht weiter verfolgt, da dabei Produkte ohne Beteiligung von Terphenylliganden zu erwarten sind. Ähnlich wie bei Verbindung **15** weist auch der Komplex **16** einen stark verzerrt oktaedrischen Koordinationspolyeder auf. Dabei bilden die beiden apicalen Atome O(1) [2.080(4) Å] und N(5) [2.408(4)] zusammen mit dem Metallatom einen Winkel von 168.57(15) aus. Auch die Winkel O(2)-Sm-N(1) [164.87(16)] und O(3)-Sm-N(3) [156.68(14)] erreichen tendenziell die geforderten 180°.

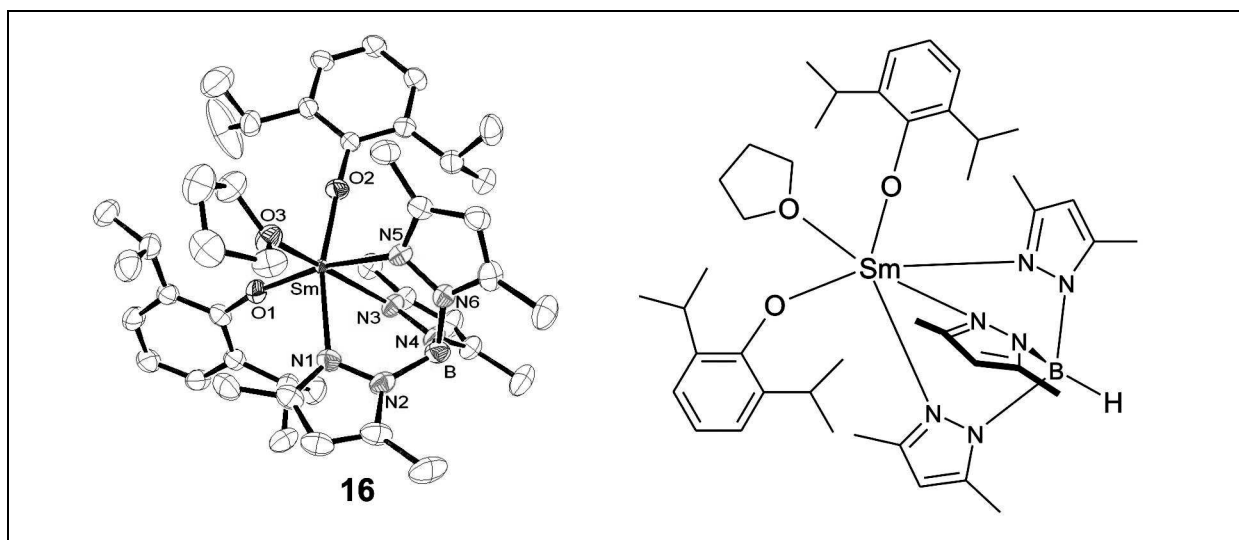


Abb. 63: Molekülstruktur von $Tp^{Me,Me}Sm[O(2,6\text{-diisopropylphenyl})]_2$ (die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/n$)

Tab.21: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $Tp^{Me,Me}Sm[O(2,6\text{-diisopropylphenyl})_2]$

	Bindungslänge		Bindungswinkel	
Sm-O	2.063(4) [O(2)]	O-Sm-O	102.47(15) [O(2)][O(1)]	
	2.080(4) [O(1)]		97.80(15) [O(2)][O(3)]	
	2.352(4) [O(3)]		97.76(15) [O(1)][O(3)]	
Sm-N	2.339(5) [N(3)]	O-Sm-N	90.94(16) [O(1)][N(1)]	
	2.408(4) [N(5)]		99.81(15) [O(1)][N(3)]	
	2.418(5) [N(1)]		168.57(15) [O(1)][N(5)]	
			164.87(16) [O(2)][N(1)]	
			93.25(16) [O(2)][N(3)]	
			88.96(15) [O(2)][N(5)]	
			87.15(16) [O(3)][N(1)]	
			156.68(14) [O(3)][N(3)]	
		80.67(15) [O(3)][N(5)]		

Zusätzlich weichen die Winkel zwischen den Atomen N(1), N(3), O(2) und O(3), die zusammen die quadratische Grundfläche aufspannen, nicht allzu stark vom Idealwert 90° ab [O(2)-Sm-O(3): 97.80(15)°, O(2)-Sm-N(3): 93.25(16)° und O(3)-Sm-N(1): 87.15(16)°]. Die Sm-N-Abstände liegen mit um die 2.4 Å im erwarteten Bereich und weisen nahezu identische Werte auf, wie sie bereits für Komplex **15** gefunden wurden [N(1): 2.418(5)°, N(3): 2.339(5)°, N(5): 2.408(4)°]. Die Sm-O(Alkoxid) Entfernungen sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch [O(1): 2.080(4) Å, O(2): 2.063(4) Å], während das THF-Sauerstoffatom etwas weiter entfernt ist [O(3): 2.352(4) Å]. Dieser Wert ist etwas größer als der entsprechende Abstand von Verbindung **15**, was aber aufgrund des größeren Ionenradius von Sm nicht verwundert.

3.2.3.8 Zwischenzusammenfassung III

Die Alkalimetallstruktur des $LiTp^{Me,Me}$ -Dimers (**10**) ist frei von koordinierenden Lösungsmittelmolekülen. Sie wurde zuvor noch nicht berichtet und kann hier aufgeklärt werden. Das eigentliche Ziel der Synthese von neuartigen, dreifach unterschiedlich

substituierten, heteroleptischen Verbindungen der Lanthanoide durch die Kombination des Danip-Liganden mit einem Tris-pyrazolylborat-Partner liefert Verbindungen von außergewöhnlicher Stabilität (**11-14**). Es handelt sich um basenfreie Systeme, deren denkbare katalytische Anwendung sogar in THF-Lösung möglich sein sollte. Derivatisierungen wurden durchgeführt und liefern eine Sm(III)-Alkoxid-Verbindung (**13**). Es gelingt auch die Darstellung einer potentiell sehr reaktiven Alkylverbindung (**14**), was für ausschließlich Danip-funktionalisierte Seltenerdmetallverbindungen bisher nicht gelungen war. Angesichts der sterisch stark angespannten Situation ist zu diskutieren, inwieweit eine Koordinationsstelle am Metallatom, bzw. ein Angriffspfad zu einer solchen, für ein Substrat angeboten werden kann. Hier zeigt der donor-funktionalisierte Terphenyl-Ligand seine Vorteile. Erstmals kann dessen Dynamik anhand von Kristallstrukturdaten bestätigt werden. Die vier Rotationsisomere von Verbindung **14** zeigen deutlich, wie beide Methoxy-Gruppen durch Rotation jeweils eines Phenylrings um die σ -Bindung zum zentralen Aromaten dazu in der Lage sind, eine Koordinationsstelle freizumachen. Indizien wurden auch dafür gefunden, dass ähnliche Vorgänge bei Verbindung **13** ablaufen. Trotzdem sollten zunächst kleinere Substrate wie beispielsweise terminale Alkene für Reaktivitätsstudien ausgewählt werden, um zu überprüfen, inwieweit der Spagat zwischen kinetischer Stabilisierung des Metallatoms auf der einen sowie Reaktivität gegenüber gewünschten Substraten auf der anderen Seite gelungen ist.

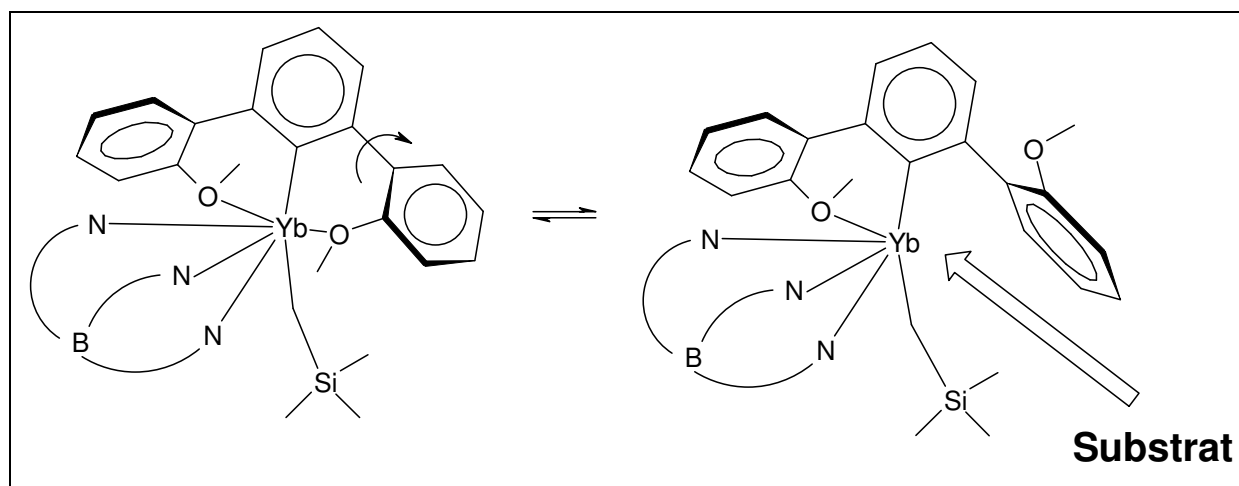


Abb. 64: Möglicher Reaktionspfad für Substrate bei heteroleptischen Terphenyl/ $TP^{Me,Me}$ -Verbindungen

Durch die Verschärfung der sterischen Situation kann gezeigt werden, dass der Danip-Ligand, im Gegensatz zu Tris-pyrazolylborat-Liganden, zu dynamischem Verhalten in Lösung fähig ist. Damit ergänzen sich die beiden Ligandsysteme geradezu ideal.

Während der versuchten Darstellung von Molekülen, welche sowohl das Terphenyl Danip, als auch einen Tris-pyrazolylborat-Liganden enthalten sollen, wird ein neuartiger Zugang zu Mono-(tris-pyrazolylborat)-Lanthanoid Verbindungen aufgezeigt. Beschrieben ist die Darstellung der Komplexe $\text{Tp}^{\text{Me,Me}}\text{Yb}(\text{CH}_2\text{TMS})_2(\text{THF})$ (**15**) sowie $\text{Tp}^{\text{Me,Me}}\text{Sm}[\text{O}-(2,6\text{-diisopropylphenyl})_2(\text{THF})]$ (**16**). Beide enthalten ein koordiniertes THF-Lösungsmittelmolekül, was den Einsatz bei katalytischen Anwendungen einschränkt und in THF-Lösung gänzlich unmöglich macht^{153,154}.

3.2.4 Terphenyl-basierte Lanthanocene – ein neuer Weg zu monomeren Verbindungen: Möglichkeiten und Grenzen

Seltenerdmetallocene haben in der Synthesechemie vielfältige Anwendung gefunden, wie die in Tab. 22 aufgeführten Übersichtsartikel belegen.

Tab.22: Übersichtsartikel zum Thema: „Anwendung von Cyclopentadienyl-Seltenerd-Komplexen“

Autor(en)	Jahr	Thema	Referenz
P. L. Watson, G. W. Parshall	1985	Organolanthanoide in der Katalyse	156
Z. Shen, J. Ouyang	1987	Stereospezifische Polymerisationskatalyse	157
G. A. Molander	1992	Lanthanoid-Reagenzien in der organischen Synthese	158
H. Yasuda, H. Tamai	1993	Polymerisationsinitiatoren	159
F. T. Edelman	1995	Katalyse, Organische Synthese und MOCVD	160
J. E. Bercaw et al.	1995	Olefin-Polymerisation mit Sc- und Y- Metallocenen	161
R. Anwander	1996	Organolanthanoide als Homogenkatalysatoren	162
G. A. Molander	1998	Seltenerdmetallocene zur Synthese kleiner Moleküle	163
W. J. Evans, B. L. Davis	2002	Chemistry of Tris(Cp*) f-Element Complexes	138b
S. Arndt, J. Okuda	2002	Mono(cyclopentadienyl) Complexes of the Rare-Earth Metals	164

Das Hauptgewicht liegt dabei auf dem Einsatz als Homogenkatalysatoren. Die ersten Hinweise auf katalytische Aktivität von organometallischen Seltenerdmetallverbindungen brachte die Beobachtung, dass bei der Umsetzung von Oxiden, Halogeniden oder Alkoxiden der „Seltene Erden“ mit Co-Katalysatoren wie Lithium- oder Aluminiumalkylen aktive Zentren gebildet werden. Die zwischenzeitlich vorhandenen Ln-alkyl-Spezies waren in der Lage, Kohlenwasserstoffe katalytisch zu Cracken und die Polymerisation von Olefinen zu initiieren.

Später, als strukturell charakterisierte Organometallverbindungen zur Verfügung standen, zeigte sich, welches Potential Seltenerdmetalle besitzen. Wegweisend waren in der Folge vor allem Arbeiten, die sich mit dem Einsatz von $(R^iCp)_2LnR$ -Systemen in der homogenkatalytischen Olefin-Polymerisation und -hydrierung beschäftigten. Die neuesten Arbeiten auf diesem Gebiet konzentrieren sich darauf, durch Veränderung der Cyclopentadienyl-Koordinationsphäre Aktivitäten und Selektivitäten zu optimieren sowie neue Anwendungsbereiche zu erschließen. Vor allem Variationen der Substituenten des Cyclopentadienidsystems und die Einführung *ansa*-verbrückter Bis-Cyclopentadienid-Lanthanoidliganden brachten neue Impulse.

Trotz dieser Vielzahl an Möglichkeiten sind noch einige, zum Teil schwerwiegende Problemstellungen zu bearbeiten, um die industrielle Einsatzbarkeit zu verbessern und zu erweitern. Ein Problem stellt die häufig beobachtete Dimerisierung⁶⁷ von Lanthanocenverbindungen dar, da auf diesem Weg die Reaktivitäten oft maßgeblich herabgesetzt werden. Hier wird nun das donor-funktionalisierte Terphenyl Danip zum Einsatz gebracht. Dieses sollte sowohl eine kinetische, als auch eine elektronische Stabilisierung ermöglichen.

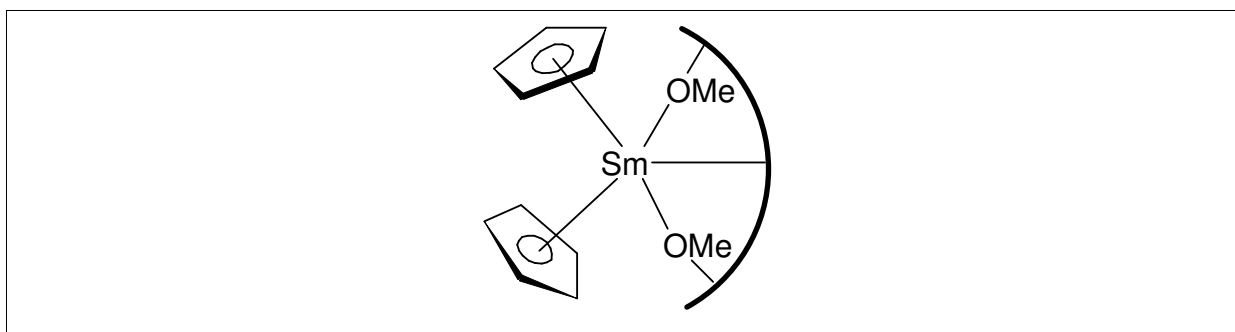


Abb. 65: Sterische Abschirmung sowie elektronische Stabilisierung durch donor-funktionalisiertes Terphenyl

Dabei würden beide Effekte erstmals vom reaktiven Aryl-Rest ausgehen (Abb. 65). Eine kinetische Stabilisierung alleine konnte anhand der Verbindung $\text{DmpSm}(\text{1-methyl-cyclopentadienyl})_2$ von *Niemeyer* et al. bereits gezeigt werden^{87a}. Die in Kapitel 3.2.3.8 beschriebene Flexibilität des Danip-Liganden kann dazu führen, dass Substrate weiterhin eine Einflugschneise finden. Einmal in die polare C-Metall-Bindung insertiert würden beide Stabilisierungseffekte wegfallen und es verbliebe die „nackte“ Bis-Cyclopentadienyl-Lanthanoidverbindung, die dann über ihre volle Reaktivität verfügen sollte. Ziel ist eine solche lagerfähige Verbindung, welche die volle Reaktivität erst im Reaktionsgefäß entfaltet. Um die Tragfähigkeit dieses Konzepts auf die Probe zu stellen, werden Untersuchungen nicht nur im Zusammenspiel mit Cyclopentadienid, sondern auch mit 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienid und analogen Systemen durchgeführt (Abb. 66).

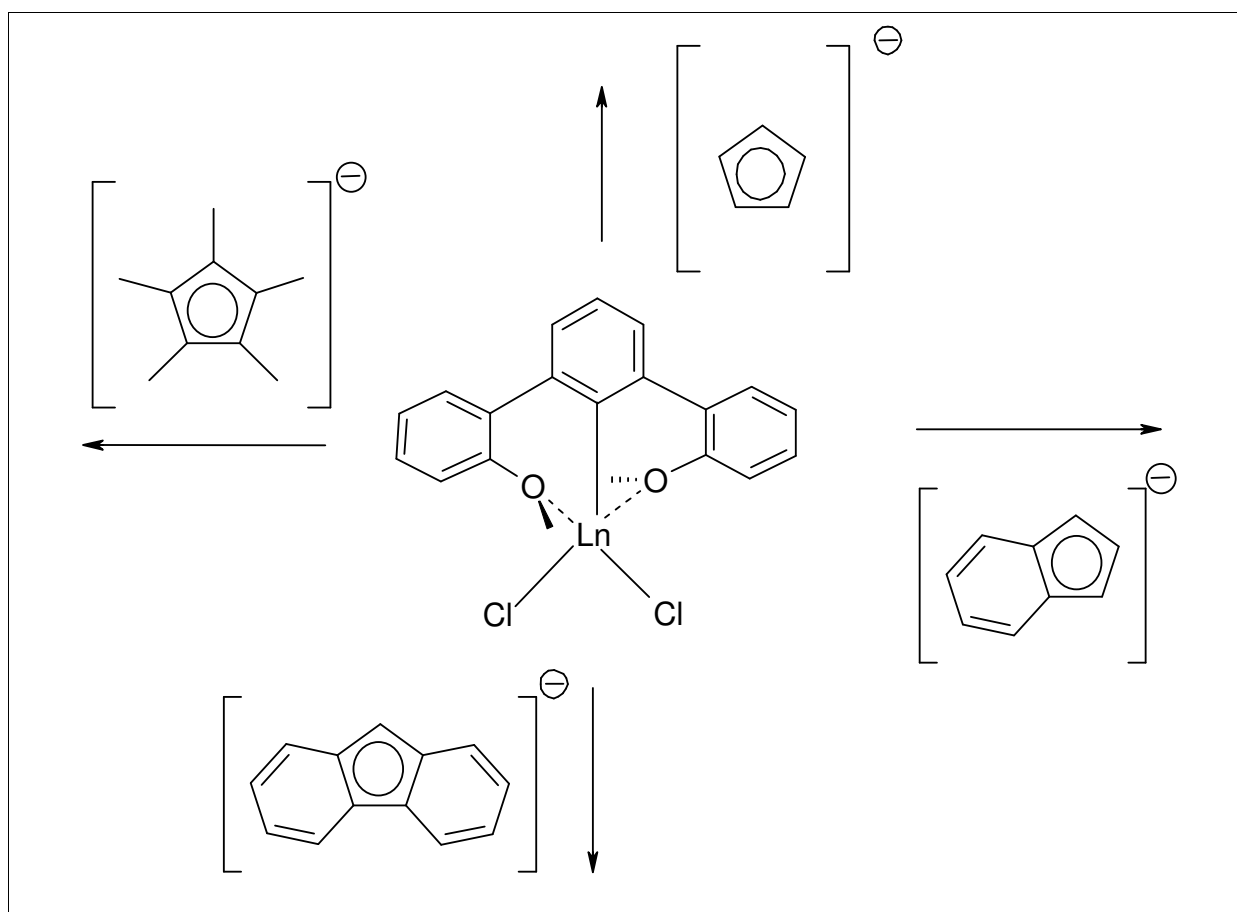


Abb. 66: Derivatisierungsversuche mit Cyclopentadienid und verwandten Ligandsystemen

3.2.4.1 DanipSmCp₂

Die Darstellung von **17** lässt sich als einfache Eintopf-Reaktion bewerkstelligen. Dabei wird zunächst SmCl₃ mit dem Terphenyllithiumsalz versetzt und dann bei -24°C ein Equivalent Natrium-cyclopentadienid zugegeben. Eine sofortige Eintrübung der zuvor gelben Lösung, aufgrund der eintretenden NaCl-Präzipitation, zeigt eine spontan stattfindende Reaktion an.

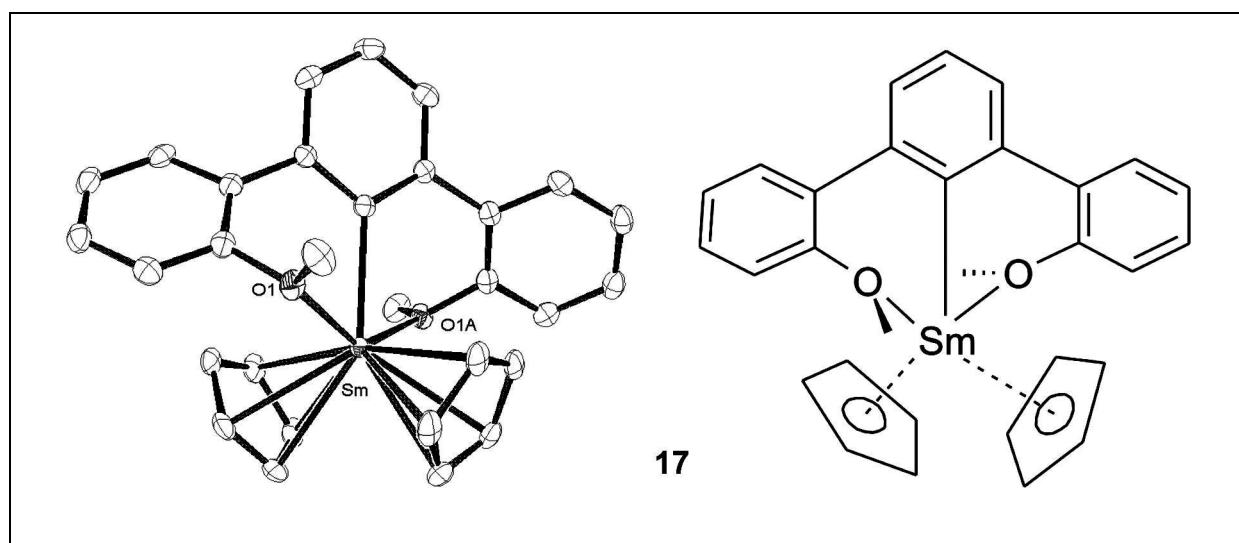


Abb. 67: Molekülstruktur von DanipSmCp₂ (die Verbindung kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe P4(1)2(1)2)

Tab.23: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von DanipSmCp₂

	Bindungslänge		Bindungswinkel
Sm-C _{ipso}	2.520(3)	O-Sm-O	143.12(7)
Sm-O	2.562(2) [O(1)]	C _{ipso} -Sm-O	71.56(4) [O(1)]
Sm-C(Cp)	2.725(2) [C(5)]		
	2.736(2) [C(1)]		
	2.755(2) [C(2)]		
	2.759(2) [C(4)]		
	2.777(2) [C(3)]		

Die Kristallisation von **17** gelingt durch langsames Aufkonzentrieren einer toluolischen Lösung bei Raumtemperatur. Verwendet man statt eines Äquivalents NaCp die aus stöchiometrischer Sicht sinnvoll erscheinenden zwei Äquivalente, so bildet sich jedoch eine bisher nicht strukturell charakterisierte Verbindung, deren NMR-Daten in Abb. 68 denen von **17** gegenübergestellt sind. Naheliegender ist die Bildung einer Tris-Cp-Verbindung¹⁶⁵. Um diese Nebenreaktion einzuschränken erscheint das Arbeiten bei großer Verdünnung und mit Unterschuss an NaCp ratsam.

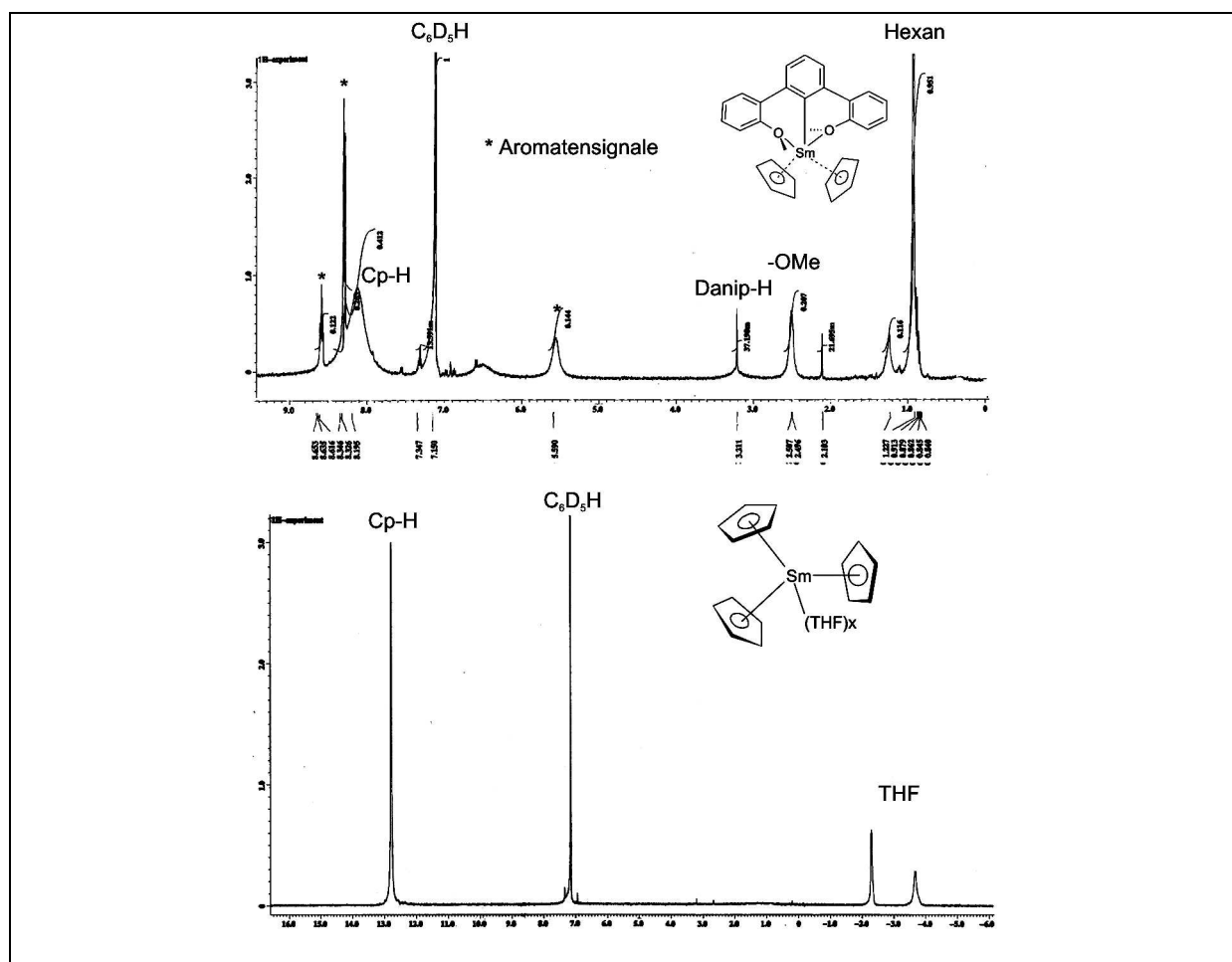


Abb. 68: Gegenüberstellung der NMR-Spektren von zwei Produkten bei der Eintopf-Reaktion von DanipLi und SmCl₃ mit einem bzw. zwei eq NaCp.

Verbindung **17** ist der erste Vertreter einer neuen Stoffklasse von donor-stabilisierten Terphenyl-Lanthanocen-Verbindungen. Diese erfüllt alle erhofften Bedingungen: Unter Stickstoffatmosphäre ist sie unbegrenzt lagerbar, auch an Laborluft zerfällt sie nicht schlagartig. Der hohe Schmelzpunkt von über 370°C spricht ebenfalls für eine hohe Stabilität

des Komplexes. Darüber hinaus ist **17** frei von koordinierenden Lösungsmittelmolekülen, was gegebenenfalls sogar einen homogenkatalytischen Einsatz in THF-Lösung ermöglichen könnte. Auf jeden Fall garantiert dies eine unbeeinträchtigte Reaktivität. Die Verbindung ist monomer, obwohl gleichzeitig nur der relativ kleine Cp-Ligand zum Einsatz kommt. Somit sollte untersucht werden ob Substrate wie Ethylen oder Methylmethacrylat bzw. 1-Octen noch eine freie Koordinationssphäre finden. Die Hoffnung liegt in der Fähigkeit des Danip-Liganden begründet, einen Anisyl-Rest vom Metallatom abzuwenden (Kapitel 3.2.3.8).

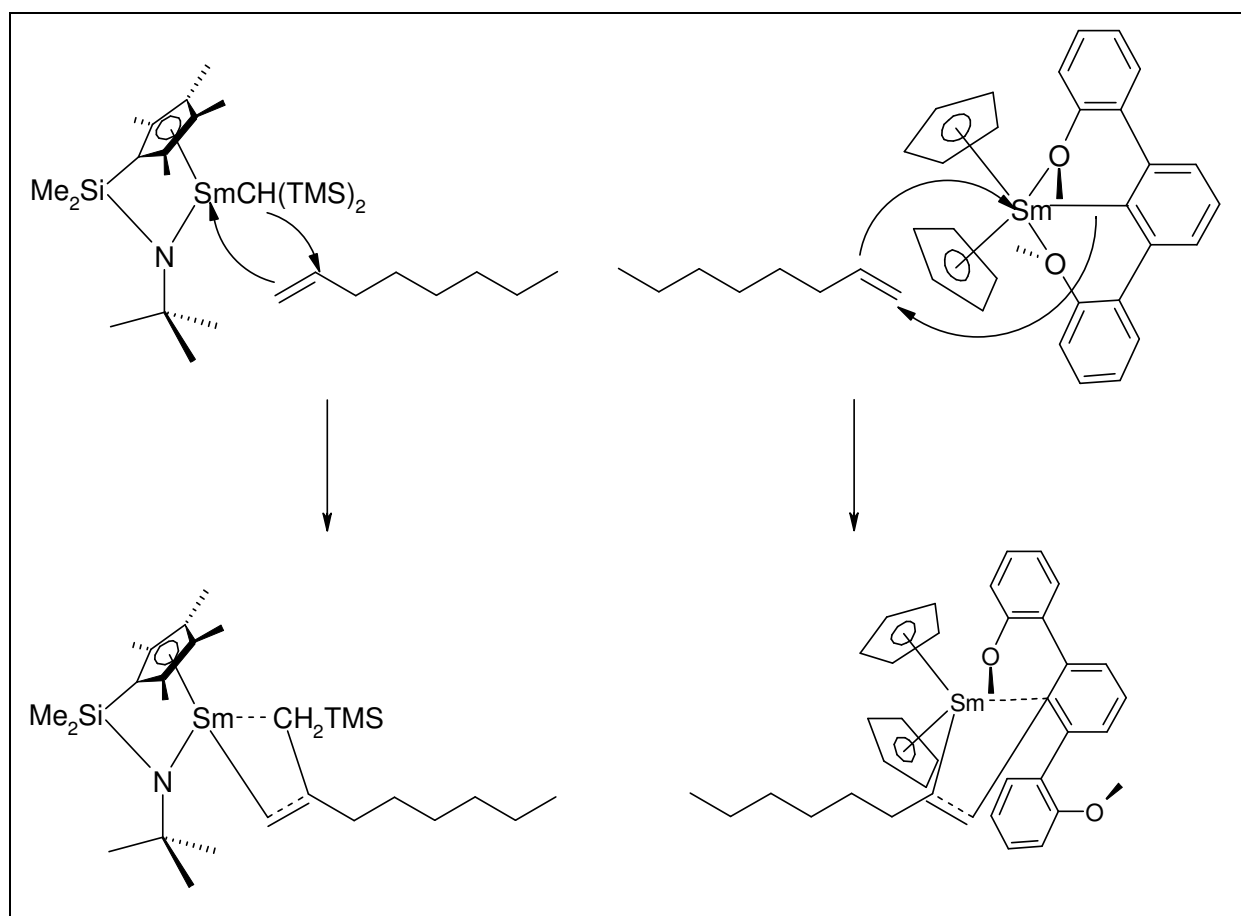


Abb. 69: Mögliche Regioselektivitäts-Umkehr bei Verwendung des Initiators DanipSmCp₂

Dabei könnte erstmals die übliche Regioselektivität umgekehrt werden. Bevorzugte sonst immer der Metallocen-Rest die sterisch weniger gehinderte, terminale Position eines Alkens, so könnte dies im vorliegenden Fall erstmals der Aryl-Rest tun. Das wäre eine Konsequenz aus dem Versuch, die kinetische Stabilisierung durch einen Aryl-Rest einzuführen und ist für den Fall zu erwarten, dass der Rest sperriger ist als die Organolanthanoid-Einheit (Abb. 69) selbst.

Als Strukturmotiv wird eine stark verzerrte quadratisch-pyramidale Anordnung vorgefunden. Dabei nimmt das C(ipso) die apicale Position ein. Der Abstand des C(ipso) vom Metallatom ist, im Vergleich zur ebenfalls fünffach koordinierten Verbindung **2** [Sm-C(ipso): 2.474(5) Å], mit 2.520(3) Å leicht gestreckt. Die C(Cp)-Sm Abstände der C₂-symmetrischen Verbindung bewegen sich in einem engen Bereich um 2.75 Å und sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang. Auch die Sm-O-Abstände sind identisch und weisen mit 2.5622(15) Å [O(1)] bzw. 2.6623(15) Å [O(1A)] ähnliche Werte wie in Molekül **2** auf [Sm-O(2): 2.505(3) Å]. Wie stark der Koordinationspolyeder verzerrt ist, kann gut an den Winkeln des C(ipso) mit den beiden Sauerstoffatomen abgelesen werden [C(ipso)-Sm-O: 71.56(4)°]. Ideal wären hier 90° für das Vorliegen einer quadratisch-pyramidalen Anordnung. Der O-Sm-O Winkel ist mit 143.12(7)° stark überdehnt.

3.2.4.2 DanipYbCp₂

Auf einem ganz ähnlichen Synthesepfad wie für **17** wird auch die Ytterbium-Verbindung **18** zugänglich. Hier gibt es bisher keine Hinweise auf die Entstehung größerer Mengen eines Nebenprodukts wie z.B. Cp₃Yb. Verbindung **18** ist damit bereits der zweite Vertreter einer vielversprechenden neuen metallorganischen Substanzklasse. Im Gegensatz zu **17** ist **18** allerdings nicht C₂-Symmetrisch, da eine Anisylgruppe in den Raum hinaus gedreht ist. Damit ist der Beweis erbracht, dass das Terphenyl auch im Zusammenspiel mit Cp-Liganden zu einer bemerkenswerten Dynamik befähigt ist. Da nun die Koordinationszahl erniedrigt ist, sollte der Angriff von Substraten gut möglich sein. Auch Verbindung **18** ist frei von koordinierenden Lösungsmittelmolekülen. Verglichen mit Verbindung **1** ist der C(ipso)-Yb-Abstand mit 2.402(2) Å immer noch etwas gestreckt [**1**: C(ipso)-Yb: 2.350(8) Å]. Die Entfernung des koordinierenden O(2)-Atom zum Yb-Atom beträgt 2.3602(2) Å und ist damit nicht geringer als vergleichbare Werte für zweifach methoxy-koordinierte Yb-Komplexe [**1**: Yb-O: 2.376(4) Å]. Dafür sind die C(Cp)-Yb-Abstände von **18** mit Werten nahe 2.60 Å verkürzt im Vergleich zur Sm-Verbindung **17** [2.70 Å].

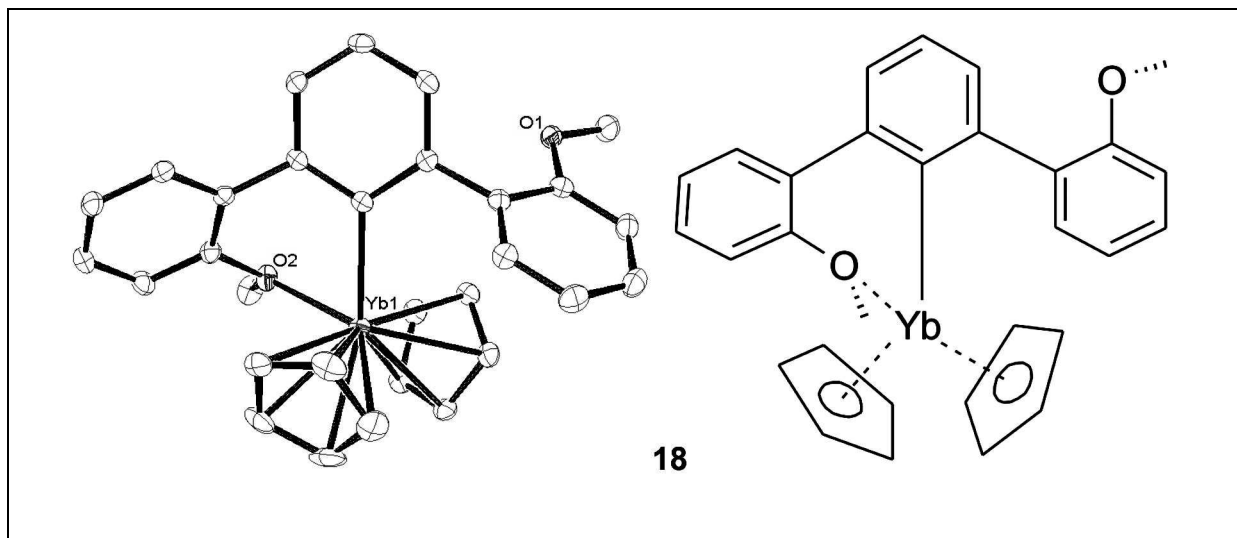


Abb. 70: Molekülstruktur von DanipYbCp_2 (die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/n$)

Tab.24: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von DanipYbCp_2

	Bindungslänge		Bindungswinkel
Yb-C _{ipso}	2.402(2)	C _{ipso} -Yb-O	78.89(6)
Yb-O	5.058(2) [O(1)]	Yb-C _{ipso} -C _{ortho}	118.91(14) [C(21)]
	2.360(2) [O(2)]		125.41(14) [C(17)]
Yb-C(Cp)	2.583(2) [C(1)]		
	2.593(2) [C(7)]		
	2.592(2) [C(2)]		
	2.608(2) [C(5)]		
	2.607(2) [C(6)]		
	2.608(2) [C(8)]		
	2.624(2) [C(3)]		
	2.637(2) [C(4)]		
	2.644(2) [C(10)]		
	2.651(2) [C(9)]		

Als Koordinationspolyeder kann ein verzerrter Tetraeder ausgemacht werden. Die Abweichung vom idealen Polyeder kann anhand des C(ipso)-Yb-O Winkels [78.89(6)°] leicht nachvollzogen werden. Die asymmetrische und einseitige elektronische Wechselwirkung nur eines der Anisyl-Reste mit dem Metallatom hat auch Auswirkungen auf den zentralen

Phenylring. So ist dieser in Richtung des koordinierenden Anisyl-Rings verkippt, was man am geringeren Yb-C(ipso)-C(21,*ortho*)-Winkel von $118.91(14)^\circ$ erkennen kann. Der gegenüberliegende Yb-C(ipso)-C(17,*ortho*)-Winkel fällt mit $125.41(14)^\circ$ entsprechend größer aus, so dass die Winkel in Addition wieder nahe an den zu erwartenden Wert von 240° heranreichen.

3.2.4.3 DanipYCp₂

Bei den beiden DanipLn-Alkoxiden **5** und **6** hat der Wechsel des Metallatoms von Yb zu Y trotz des geringen Ionenradius-Unterschieds zu einer veränderten Koordinationsgeometrie geführt. Bei den DanipLnTp^{Me,Me}-Chloriden **13** und **14** hatte dieser geringe Unterschied indes keinen Einfluss. Um aufzuklären, welche der beiden Möglichkeiten im Zusammenspiel des Danip-Liganden mit dem Cyclopentadienid-System zutrifft, wird eine stöchiometrisch zu **18** und **19** analoge Verbindung unter Verwendung des Yttrium-Metalls dargestellt. Die Synthese von **19** gelingt analog der Eintopf-Synthese von **18**. Eine Einkristallstruktur-Bestimmung ergibt, dass die Y-Verbindung **19** isostrukturell zu dem Yb-Komplex **18** ist (Kapitel 3.2.4.2). Dabei sind alle Bindungsparameter aufgrund des geringfügig höheren Ionenradius etwas aufgeweitet.

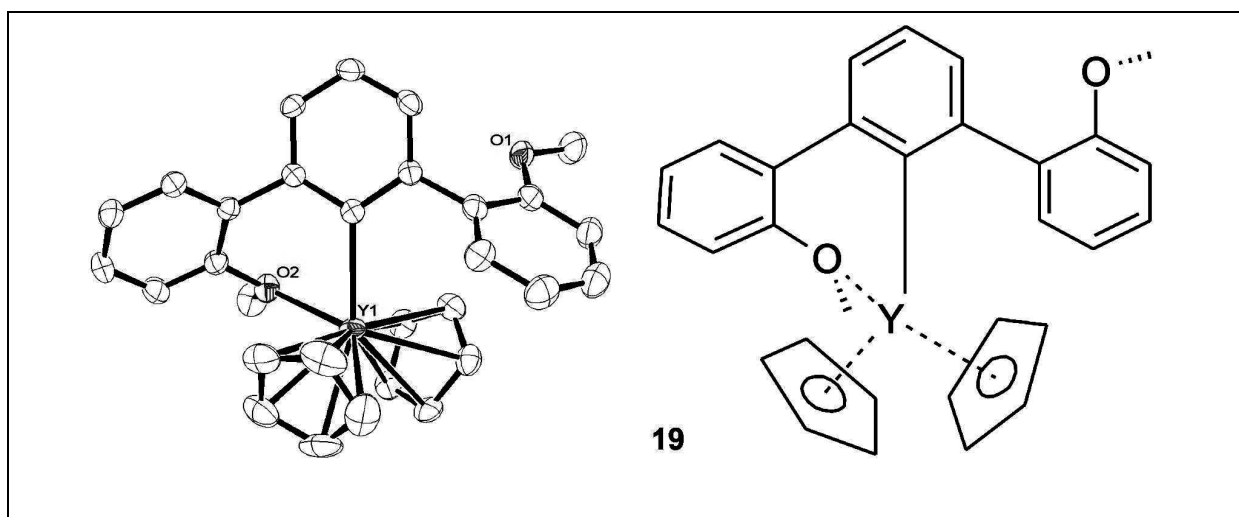


Abb. 71: Molekülstruktur von DanipYCp₂ (die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2(1)/n)

Tab.25: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **19**

	Bindungslänge		Bindungswinkel
Y-C _{ipso}	2.454(2)	C _{ipso} -Y-O	77.25(6)
Y-O	5.121(2) [O(1)]	C _{ipso} -Y-C _{ortho}	124.71(14) [C(17)]
	2.390(2) [O(2)]		119.44(14) [C(21)]
Y-C(Cp)	2.615(3) [C(1)]		
	2.627(2) [C(7)]		
	2.630(3) [C(2)]		
	2.643(3) [C(5)]		
	2.645(2) [C(6)]		
	2.649(2) [C(8)]		
	2.656(3) [C(3)]		
	2.668(2) [C(4)]		
	2.689(2) [C(10)]		
	2.693(2) [C(9)]		

Exemplarisch sei hier der Y-C(ipso) Abstand aufgeführt, welcher mit 2.454(2) Å etwas länger ist als die entsprechende Yb-C(ipso) Entfernung von **18** [2.402(2) Å].

3.2.4.4 [DanipO(-)SmCp*]₂

Vor allem die Beobachtung sterischer Grenzsituationen hat bisher neue Erkenntnisse zum Verhalten des Danip-Liganden geliefert. Beobachtet wurden die *meso*-Form des Terphenyls in Verbindung **9** zum einen und die Flexibilität der Anisylreste bei den Komplexen **16**, **18** und **19** zum anderen. Dies macht die naheliegende Entscheidung zur Untersuchung von sterisch anspruchsvolleren Cyclopentadienid-basierten Ligandsystemen zur einmaligen Möglichkeit. Da die Cp-substituierten Verbindungen **18** und **19** bereits in diesem Grenzbereich angesiedelt sind, ist fraglich ob, und falls ja, wie das System auf eine weitere Verschärfung der sterischen Spannung reagieren wird.

Wiederum durch eine Eintopf-Reaktion von zunächst SmCl_3 mit einem Equivalent DanipLi, gefolgt von mit einem Equivalent KCp^* wird Verbindung **20** erhalten. Im zweiten Schritt muss wegen der Schwerlöslichkeit des KCp^* -Salzes 18 h reagieren gelassen werden, bis sich die vormals zitronengelbe Suspension orange gefärbt hat. Einkristallines Material wird durch Extraktion mit warmem Hexan sowie anschließende, langsame Abkühlung auf Raumtemperatur erhalten.

Die Analyse der Kristallstrukturdaten offenbart eine Überraschung. Das System reagiert nämlich interessanterweise unter Etherspaltungs-Reaktion einer Methoxy-Gruppe und entledigt sich seiner sterisch grenzwertigen Situation durch Dimerisierung. Nun stellt sich die Frage, wie diese Beobachtung mechanistisch erklärt werden kann. Dabei half die Entdeckung eines organischen Moleküls, und zwar durch GC/MS-analytische als auch NMR-spektroskopische Methoden sowie einer Einkristallstruktur-Bestimmung. Dieses Molekül ist DanipMe (Abb. 72) und es beantwortet die Frage nach dem Träger der fehlenden Methylgruppe. Der erste Schritt der Reaktion sollte zunächst zu einer DanipSmCp*Cl-Zwischenstufe führen (Abb. 74). Vorzeitige Hydrolyse gefolgt von GC/MS-spektroskopischer Untersuchung von Proben des Reaktionsgemisches etwa alle 30 Minuten zeigen, dass die Etherspaltungs-Reaktion verhältnismäßig langsam verläuft (Bildung von DanipH statt DanipMe wird beobachtet), sodass als Reaktionspartner hauptsächlich DanipSmCp*Cl-Moleküle zur Verfügung stehen sollten. Vermutlich wird die Methylgruppe nucleophil durch das *ipso*-Kohlenstoffatom eines noch nicht umgesetzten DanipSmCp*Cl-Komplexes angegriffen.

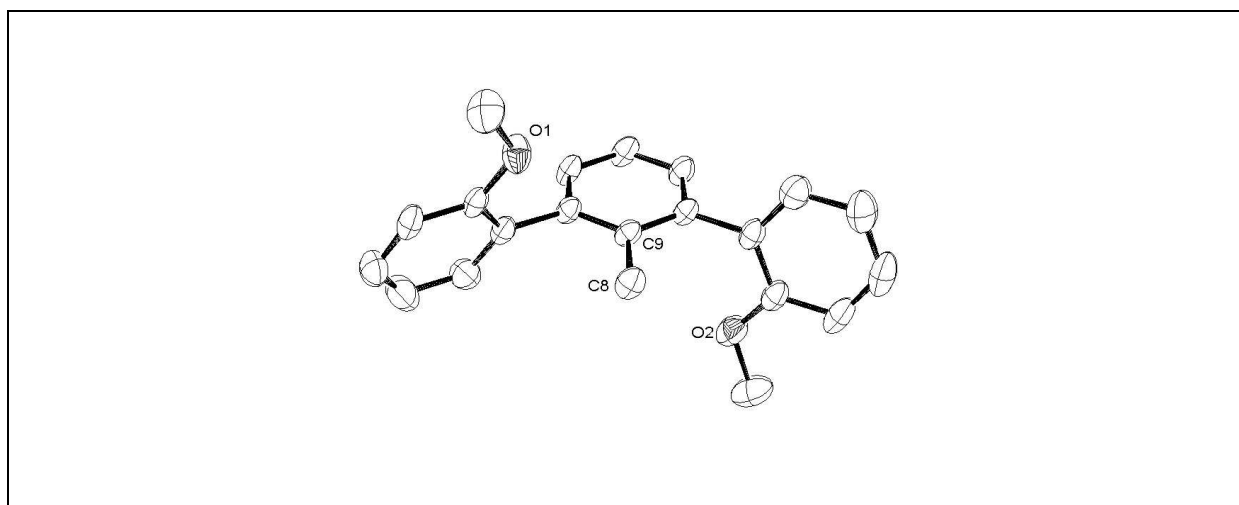


Abb. 72: Molekülstruktur von DanipMe (die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/c$)

Dabei würde Cp^*SmCl_2 entstehen, welches durch Ligandenumverteilungs-Reaktion zur thermodynamisch stabileren $\text{Cp}^*_n\text{SmCl}_{(3-n)}$ -Verbindung weiterreagieren könnte. Vermutlich handelt es sich hierbei um das beobachtete rote Nebenprodukt, welches vor allem aus dem ersten Hexan-Extrakt in größeren Mengen auskristallisiert.

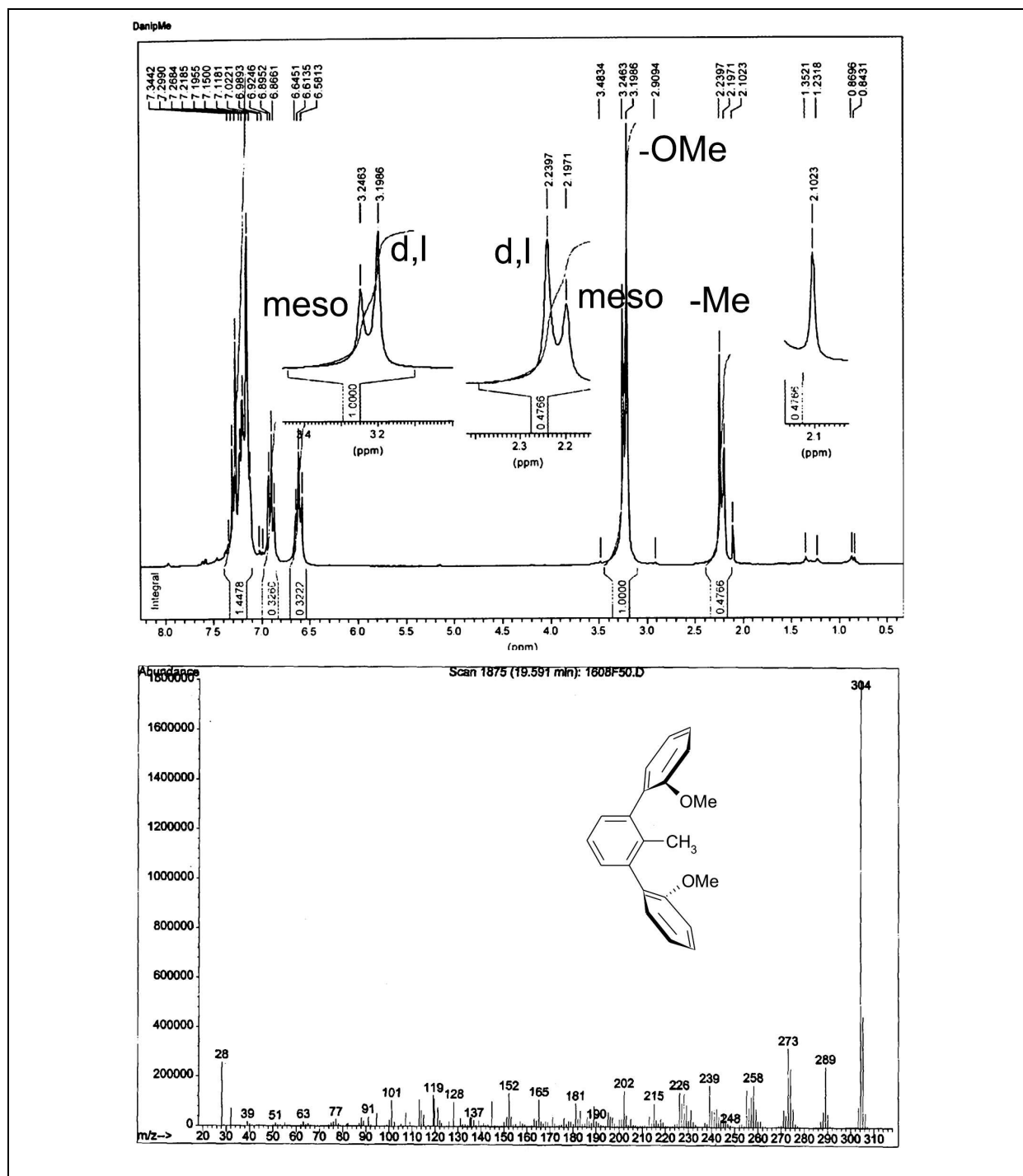


Abb. 73: $^1\text{H-NMR}$ -Daten (oben) und MS-Daten (unten) von DanipMe

Die Methylgruppen-Abstraktion im Rahmen eines konzertierten Mechanismus (Abb. 74) kann nur erfolgen, wenn im selben Schritt das Lanthanoidatom seine elektronische Situation durch die Bindungselektronen eines Chloridions absättigt. Damit würde die Bildung der beiden Produkte DanipMe und **20** auch erklärt.

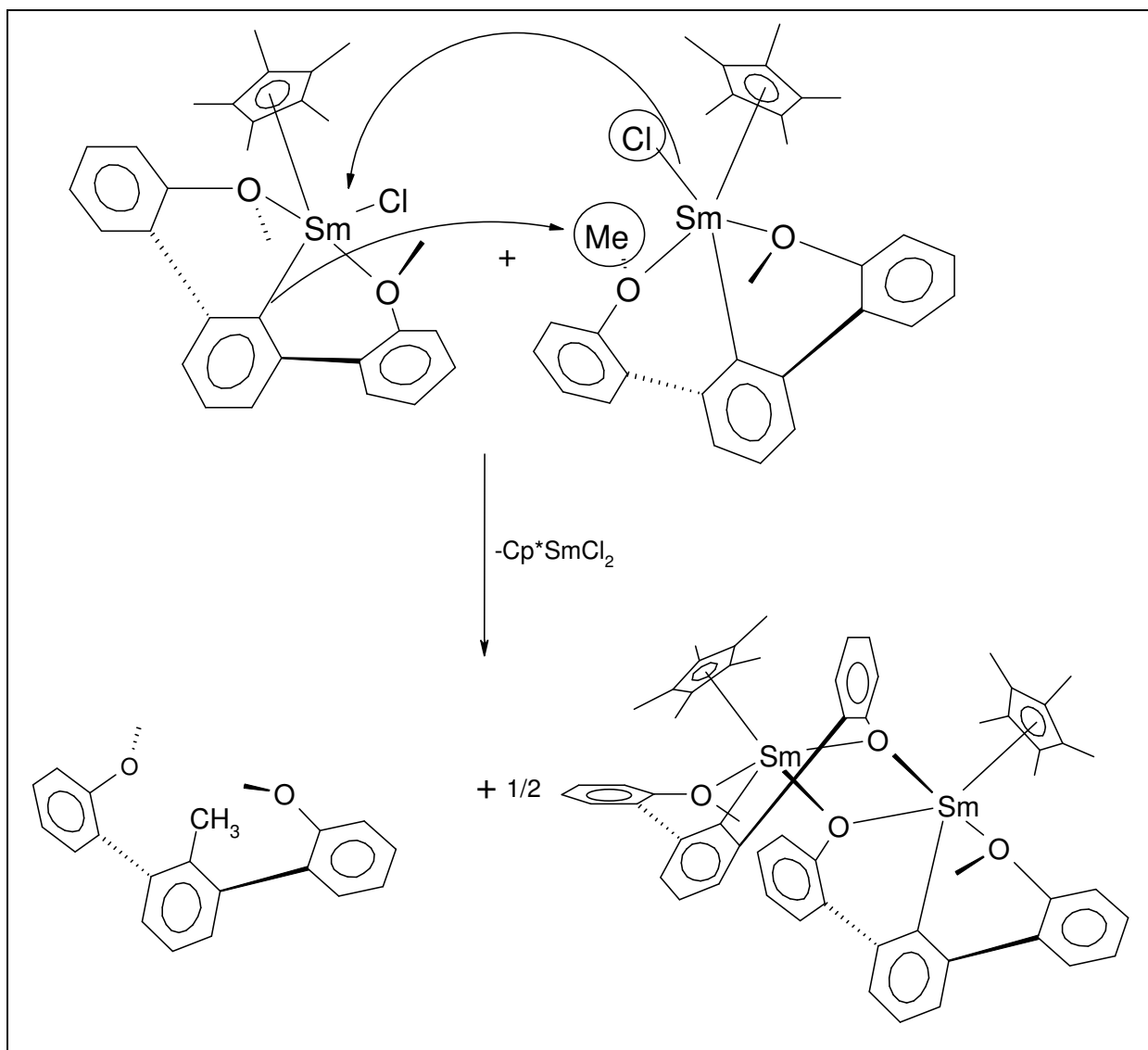


Abb. 74: Mechanistische Überlegung zum Verlauf der Bildung von **20**

Die Analyse der vorliegenden Kristallstrukturdaten zeigt, dass beide Sm-Atome eine ähnliche Koordinationsphäre aufweisen.

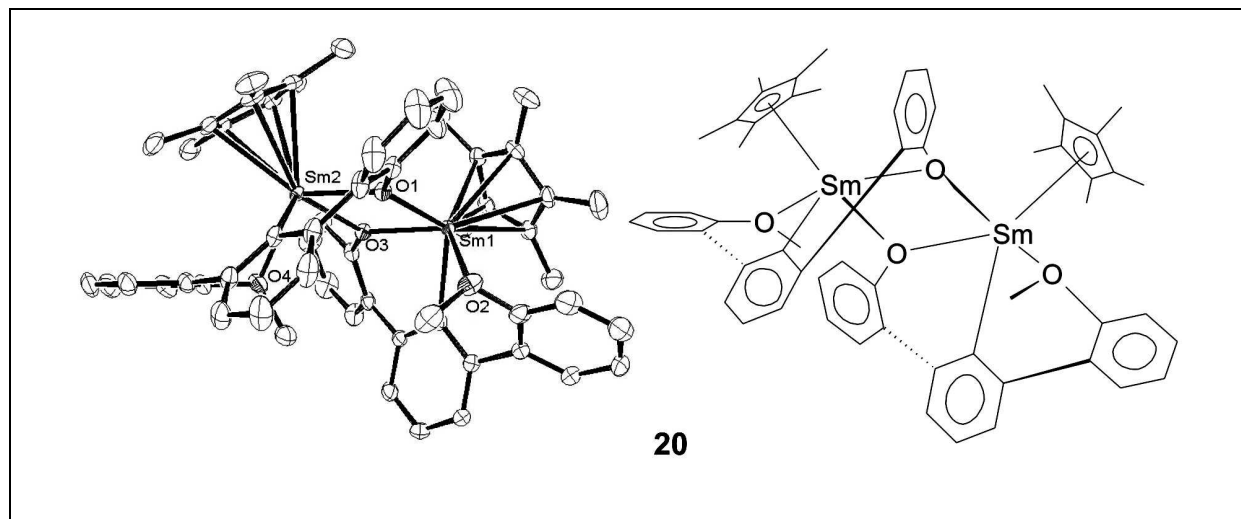


Abb. 75: Molekülstruktur von $[\text{DanipO}(-)\text{SmCp}^*]_2$ (die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/c$)

Tab.26: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $[\text{DanipO}(-)\text{SmCp}^*]_2$

Bindungslänge		Bindungswinkel	
Sm-C _{ipso}	2.4687(19) [Sm(1)]	O-Sm-O	69.13(5) [O(3)][O(1)]
	2.4821(19) [Sm(2)]		117.70(5) [O(3)][O(2)]
Sm-O	2.3812(14) [Sm(1)][O(1)]	C _{ipso} -Sm-O	78.09(5) [O(1)][O(2)]
	2.4584(14) [Sm(1)][O(2)]		69.29(5) [O(1)][O(3)]
	2.2817(14) [Sm(1)][O(3)]		117.46(5) [O(1)][O(4)]
	2.2879(14) [Sm(2)][O(1)]		78.77(4) [O(3)][O(4)]
	2.3664(14) [Sm(2)][O(3)]		77.08(5) [Sm(1)][O(3)]
	2.4546(13) [Sm(2)][O(4)]		119.65(5) [Sm(1)][O(1)]
Sm-C(Cp*)	2.6924(19) [Sm(1)][C(2)]		75.54(6) [Sm(1)][O(2)]
	2.6971(18) [Sm(1)][C(3)]		78.35(5) [Sm(2)][O(1)]
	2.7224(18) [Sm(1)][C(1)]		120.83(5) [Sm(2)][O(3)]
	2.7317(18) [Sm(1)][C(4)]		74.19(6) [Sm(2)][O(4)]
	2.7472(19) [Sm(1)][C(5)]		
	2.7020(19) [Sm(2)][C(11)]		
	2.7051(19) [Sm(2)][C(15)]		
	2.7090(18) [Sm(2)][C(14)]		
	2.7138(19) [Sm(2)][C(12)]		
	2.7210(19) [Sm(2)][C(13)]		
Sm-Sm	3.8341(3)		

Die Sm-C(ipso)-Abstände betragen 2.4687(19) Å [Sm(1)] bzw. 2.4821(14) Å [Sm(2)] und sind damit nahezu gleich lang. Die Phenolat-Sauerstoffatome weisen, wie zu erwarten, die kürzesten O-Sm Abstände auf, nämlich 2.3812(14) Å [Sm(1)] und 2.2879(14) Å [Sm(2)] für O(1) sowie 2.2817(14) Å [Sm(1)] und 2.3664(14) Å [Sm(2)] für O(3). Damit ist jeweils die Bindung zu demjenigen Sm-Atom enger, an welches der Anisyl-Rest der anderen Terphenyl-Seite koordiniert. Die Abstände zwischen diesen Methoxy-Sauerstoff-Atomen und den zugehörigen Sm-Atomen liegt mit 2.4584(14) Å [Sm(1)-O(2)] sowie 2.4546(13) Å [Sm(2)-O(4)] im Erwartungsbereich. Ebenfalls nicht ungewöhnlich sind die C(Cp*)-Sm Abstände mit Werten nahe 2.7 Å. Der Koordinationspolyeder ist stark verzerrt und kann schwer beschrieben werden. Am ehesten kommen eine trigonal-bipyramide bzw. eine quadratisch-pyramidale Koordinationssphäre in Frage. Gegen eine bipyramidale Anordnung spricht die Abwesenheit eines Winkel nahe 180°. Die ebenfalls fünffach koordinierten Verbindungen **1-5** weisen ebenfalls quadratisch-pyramidale Anordnungen auf, was ein Indiz dafür sein kann, dass es sich dabei um eine bevorzugte Koordinationsgeometrie handeln könnte. Die starke Verzerrung wird an Hand der Winkel O(1)-Sm(1)-O(2) [78.09(5)°], O(1)-Sm(1)-O(3) [69.29(5)°], C(ipso)-Sm(1)-O(3) [77.08(5)°] und C(ipso)-Sm(1)-O(2) [75.54(6)°] deutlich. Diese Winkel sind immerhin untereinander in einem ähnlichen Bereich, sollten im Idealfall aber jeweils 90° aufspannen.

3.2.4.5 [DanipO(-)YbInd]₂

Das ungewöhnliche Ergebnis aus dem vorhergehenden Kapitel (3.2.4.4) sollte durch Versuche mit Cp*-analogen Liganden abgesichert werden, beispielsweise Indenid. Allerdings konnte eine entsprechende Mono-Indenidverbindung nicht auf analogem Weg zur Synthese von **20** erhalten werden. GC/MS-Untersuchungen zeigen nämlich, dass sich bei Verwendung des Kaliumindenid-Salzes keinesfalls DanipMe bildet, sondern an dessen Stelle das Indenid-Anion selbst in Folge einer Etherspaltungs-Reaktion methyliert wird. Deshalb wurde mit zwei Equivalenten Kaliumindenid gearbeitet und so die Ytterbiumverbindung **21** in einkristalliner Form zugänglich gemacht.

Dieser Unterschied bedingt, im Gegensatz zu dem für die Sm-Verbindung **20** vorgeschlagenen konzertierten, hier nun einen intramolekularen Mechanismus, welcher

möglicherweise über eine DanipYbInd_2 -Zwischenstufe führt (Abb. 76). Ein ähnlicher Mechanismus kommt für **20** nicht in Frage, da sich dabei eine terphenyl-freie Verbindung bilden würde.

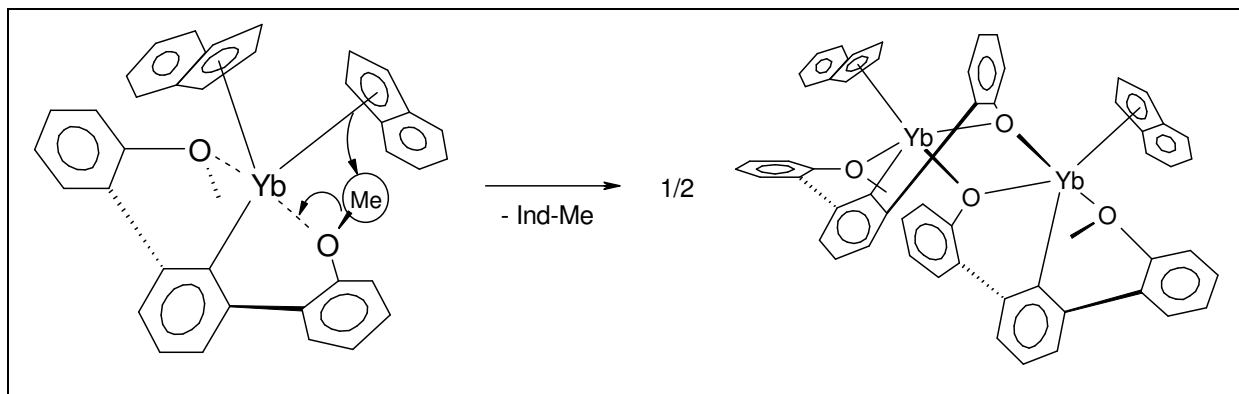


Abb. 76: Mechanistische Überlegung zum Verlauf der Bildung von **21**

Die auf diesem Weg entstehende Verbindung **21** liegt ebenfalls in dimerer Form vor. Dabei werden alle Bindungen, auf Grund des geringeren Ionenradius des Yb-Atoms, etwas verkürzt vorgefunden. So beträgt der Yb-C(ipso)-Abstand nur 2.353(4) Å [Yb(1)] bzw. 2.344(5) Å [Yb(2)] im Vergleich zu 2.4687(19) Å [Sm(1)] und 2.4821(19) Å [Sm(2)] im Fall von Verbindung **20**. Die Yb-C(Ind) Abstände bewegen sich in einem schmalen Korridor um 2.6 Å – für Sm-Cp* sind es 2.7 Å. Im Unterschied zu Komplex **20**, wo jeweils der Sm-O-Abstand zur Methoxy-Gruppe des zugehörigen Terphenyls am kürzesten ist, sind bei **21** jeweils die Yb-O-Abstände zu den Phenolat-Sauerstoffatomen am geringsten [Yb(1)-O(2): 2.205(3) Å, Yb(1)-O(4): 2.251(3) Å, Yb(2)-O(2): 2.252(3) Å und Yb(2)-O(4): 2.223(3) Å]. Die beiden Methoxy-Sauerstoffatome weisen etwas größere Abstände zum Metallatom auf [Yb(1)-O(1): 2.318(3) Å und Yb(2)-O(3): 2.305(3) Å]. Wie auch schon für Verbindung **20**, so fällt auch hier die Diskussion der Koordinationsgeometrie schwer. Am ehesten zutreffend scheint die Beschreibung als stark verzerrte quadratische Pyramide. Der Grad der Abweichung vom idealen Polyeder kann z.B. am Winkel C(ipso)-Yb(1)-O(4) festgemacht werden, der statt der geforderten 180° nur 128.54(13)° beträgt. Der Raumbedarf des Indenid-Rests führt dazu, dass die vier Ecken der quadratischen Grundfläche sozusagen in die Gegenrichtung ausweichen.

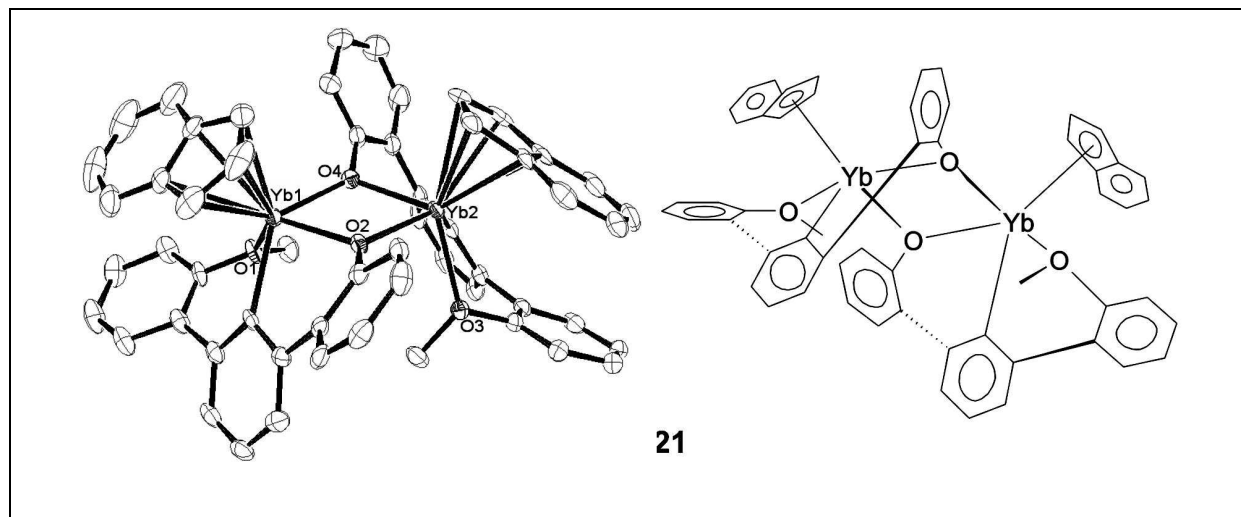


Abb. 77: Molekülstruktur von $[\text{DanipO}(-)\text{YbInd}]_2$ (die Verbindung kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4(1)/a$)

Tab.27: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $[\text{DanipO}(-)\text{YbInd}]_2$

	Bindungslänge		Bindungswinkel
Yb-C _{ipso}	2.353(4) [Yb(1)]	O-Yb-O	70.91(11) [O(2)][O(4)]
	2.344(5) [Yb(2)]		120.31(11) [O(2)][O(1)]
Yb-O	2.205(3) [Yb(1)][O(2)]	C _{ipso} -Yb-O	81.02(11) [O(4)][O(1)]
	2.251(3) [Yb(1)][O(4)]		70.58(11) [O(4)][O(2)]
	2.318(3) [Yb(1)][O(1)]		120.90(11) [O(4)][O(3)]
	2.223(3) [Yb(2)][O(4)]		81.11(11) [O(2)][O(3)]
	2.252(3) [Yb(2)][O(2)]		80.76(13) [Yb(1)][O(2)]
Yb-C(Ind)	2.305(3) [Yb(2)][O(3)]	128.54(13) [Yb(1)][O(4)]	
	2.579(5) [Yb(1)][C(4)]	77.52(13) [Yb(1)][O(1)]	
	2.582(5) [Yb(1)][C(3)]	85.73(14) [Yb(2)][O(4)]	
	2.619(5) [Yb(1)][C(2)]	112.56(15) [Yb(2)][O(2)]	
	2.669(5) [Yb(1)][C(5)]	153.30(14) [Yb(2)][O(3)]	
	2.681(5) [Yb(1)][C(1)]		
	2.584(5) [Yb(2)][C(32)]		
	2.595(5) [Yb(2)][C(31)]		
	2.623(5) [Yb(2)][C(30)]		
	2.664(4) [Yb(2)][C(33)]		
2.669(4) [Yb(2)][C(29)]			
Yb-Yb	3.638(4)		

3.2.4.6 Bildung von DanipMe – ein Indiz zur Erkennung eines unerwarteten Reaktionspfades

In den beiden vorausgegangenen Kapiteln (3.2.4.4, 3.2.4.5) wird ein neues Verhalten des Danip-Liganden in sterischen Grenzsituationen beobachtet. Die auftretende Etherspaltungs-Reaktion führt dabei zu methyliertem Liganden als Nebenprodukt. Im Fall von Verbindung **20** übernimmt die Funktion des Methylgruppen-Akzeptors der Danip Ligand, bei Komplex **21** ist dies das Indenid-Anion. Da das organische Nebenprodukt nicht luft- oder feuchtigkeitsempfindlich ist, kann es auf einfache Art und Weise GC/MS-spektroskopisch nachgewiesen werden. Dies ermöglicht die Kontrolle, in wieweit Etherspaltungsprodukte auch bei anderen Umsetzungen entstehen (Tab. 28).

Tab.28.: Übersicht über das Ergebnis der Suche nach dem Nebenprodukt DanipMe

DanipMe positiv	DanipMe negativ
DanipZrTp ^{Me,Me} Cl ₂	DanipSmTp ^{Me,Me} Cl
DanipYbCp*Cl	DanipYbTp ^{Me,Me} Cl
DanipYCp*Cl	DanipSmTpCl
DanipYbIndCl	DanipYbTpCl
DanipSmFluCl	DanipYbFlu ₂
DanipYCp ₂	DanipSmFlu ₂

Es gibt aufgrund GC/MS-spektroskopischer Untersuchungen der Reaktionslösungen Hinweise darauf, dass auch unter Verwendung des nicht-funktionalisierten Cp-Liganden eine Etherspaltungs-Reaktion abläuft. Der Einsatz von Tris-pyrazolylboraten bewirkt hingegen nicht einen solchen Reaktionsverlauf.

Nun gibt es auch einen Hinweis darauf, warum frühere Versuche (vor dieser Arbeit) zur Darstellung von Danip-stabilisierten Verbindungen der dritten und vierten Nebengruppe nicht erfolgreich verliefen. Im Rahmen solcher Untersuchungen wurde erstmals einkristallines DanipMe für eine erhalten und deren Ergebnis öffentlich hinterlegt (CCDC Nr. 153825). Die

erste entsprechende Reaktion wurde seinerzeit mit $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ durchgeführt. Wahrscheinlich tritt eine Etherspaltungs-Reaktion ein, wobei die stabilisierende Funktion des Terphenyls verloren geht. Ein Versuch, die Verbindung durch Einsatz zusätzlicher Hilfsliganden wie $\text{Tp}^{\text{Me,Me}}$ oder Cp^* zu stabilisieren schlägt fehl.

3.2.4.7 Zwischenzusammenfassung IV

Im vorausgegangenen Kapitel 3.2.4 wird ein neuartiger Zugang zu monomeren Lanthanocen-Verbindungen vorgestellt. Dabei werden erstmals sowohl die kinetische, als auch die elektronische Stabilisierung durch einen reaktiven Aryl-Rest übernommen. Da die Verbindungen basenfrei sind, besteht eine gute Chance, dass sie eine hohe Reaktivität beispielsweise gegenüber Olefinen besitzen könnten. Ein Angriffspfad wird durch die flexiblen Koordinationsmöglichkeiten des donor-funktionalisierten Terphenylliganden Danip möglich. Schon bei den vorgestellten Verbindungen des allgemeinen Typs DanipLnCp_2 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Y}$) werden unterschiedliche Koordinationszahlen gefunden (Abb. 78).

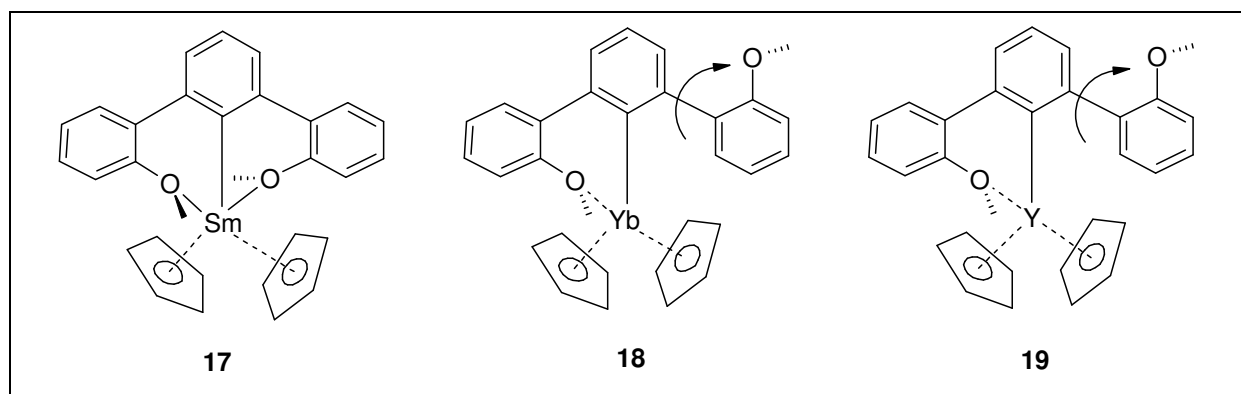


Abb. 78: Dargestellte Verbindungen vom Typ DanipLnCp_2

Der erste Schritt eines Substrates wäre immer eine Insertion in die polare C(ipso)-Metall-Bindung. Dabei gingen die stabilisierenden Eigenschaften des Danip-Liganden für das Metallatom verloren und es verbliebe die hochreaktive, monomere Metallocen-Einheit. Inwieweit der sterische Anspruch des Aryl-Rests zu einer Regioselektivitäts-Umkehr führen müsste bleibt zu untersuchen.

Um die Grenzen dieser neuen Stoffklasse zu bestimmen wird die sterische Situation durch den Einsatz von noch sperrigeren Cp*-analogen Systemen weiter verschärft. Es ist die Bildung von dimeren Verbindungen zu beobachten. Dazu geht das System eine Etherspaltungs-Reaktion ein, die zu einem formal zweifach negativ geladenen und partiell demethylierten Danip-Liganden führt (Abb. 79).

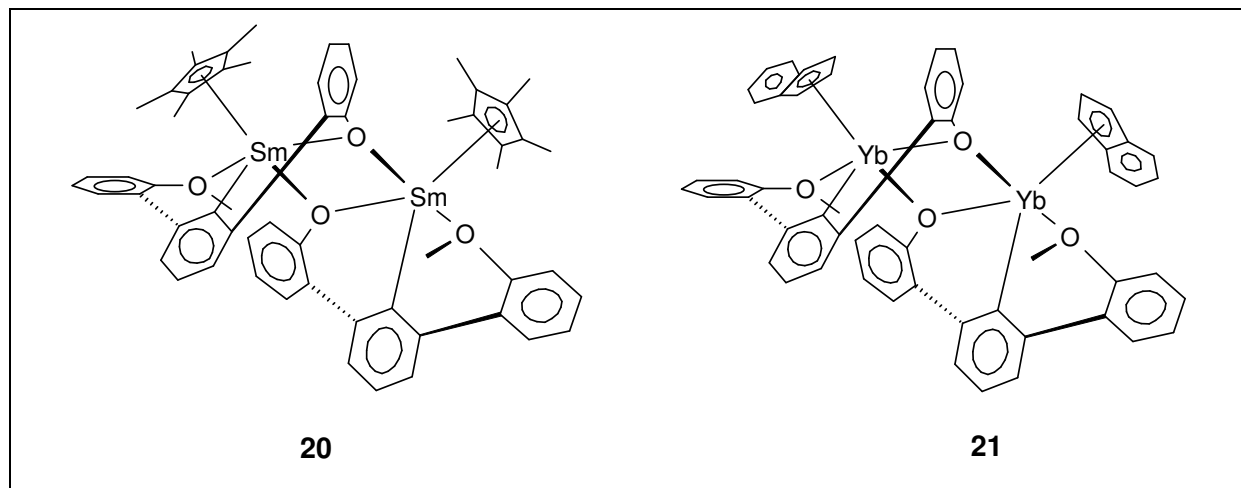


Abb. 79: Durch Etherspaltung gebildete dimere Verbindungen

Die Diskussion des Mechanismus erfolgt durch Beobachtung von organischen Nebenprodukten. Die Tatsache, dass im Fall von Verbindung **20** DanipMe als Träger der Methylgruppe gefunden wird, während bei Verbindung **21** das gebildete Ind-Me diese Funktion übernimmt, macht zwei verschiedene Reaktionsverläufe wahrscheinlich. Für **20** wird deshalb ein intermolekularer, für **21** hingegen ein intramolekularer Mechanismus angenommen. Die beiden letztgenannten Beispiele weisen zwar hinsichtlich ihres katalytischen Potentials weniger vielversprechende Eigenschaften auf als die Eingangs beschriebenen Moleküle **17-19**, allerdings wird auf diesem Weg ein weiterer Schritt zum Verständnis der Reaktivität des Danip-Liganden gemacht.

3.3 Ergebnisse aus Kooperationen und Reaktivitätsstudien

Um die "losen Enden" dieser Arbeit etwas genauer zu definieren, wurden einige Vorversuche zur Reaktivität der neuen Verbindungsklassen durchgeführt. Damit soll die nötige Übergabe

des Themengebiets an einen Nachfolger erleichtert werden. Ausserdem wird hier eine kurze Übersicht über eingegangene Kooperationen und den aktuellen Ergebnisstand derselben präsentiert.

3.3.1 Ringöffnungs-Polymerisation von THF

Wenn man ScCl_3 über einen Zeitraum von 24 h in THF aktiviert, so bildet sich dabei eine weiße Suspension bestehend aus dem THF-Addukt $\text{ScCl}_3(\text{THF})_x$, das keine Anzeichen einer kationischen Ringöffnungspolymerisation zeigt. Da Scandium die „härteste“ Lewis-Säure unter den dreiwertigen Seltenerdmetallchloriden ist, sollte das für alle anderen Vertreter ebenfalls Geltung haben.

Setzt man nun ein eq DanipLi-Lösung zu, so wird innerhalb von 10 min die Bildung einer weißen Suspension aus der zuvor gelben Lösung beobachtet. Kurz darauf ballt sich ein Präzipitat in Form weißer Flocken zusammen. Die Reaktion wird nach 30 min gestoppt und GPC-analytisch untersucht. Es bilden sich THF-Oligomere, die eine eher geringe mittlere Molmassenverteilung (M_w) von etwa 1100 Masseneinheiten aufweisen. Trotz des gleichzeitig ausserordentlich niedrigen PDI von 1.01 ist dies kein zufriedenstellendes Ergebnis.

Dieses Resultat ermöglicht es aber, das Terphenyl DanipLi hinsichtlich der Reaktivität von dargestellten Verbindungen besser einzustufen. Immerhin wurde die beobachtete THF-Oligomerisierung in Gegenwart des anionischen Danip-Liganden induziert, obwohl der Ligand Lewis-basische Methoxy-Gruppen zur Stabilisierung von Lewis-sauren Metallzentren enthält. Falls ein Substrat einen Angriffspfad findet, überwiegt also die Reaktivität der polaren C(ipso)-Metallbindung gegenüber den Stabilisations-Effekten (Abb. 80). Ein Verhalten, das für den möglichen Einsatz der Verbindungen **17-19** (Kapitel 3.2.4.6) in der Homogenkatalyse entscheidend ist.

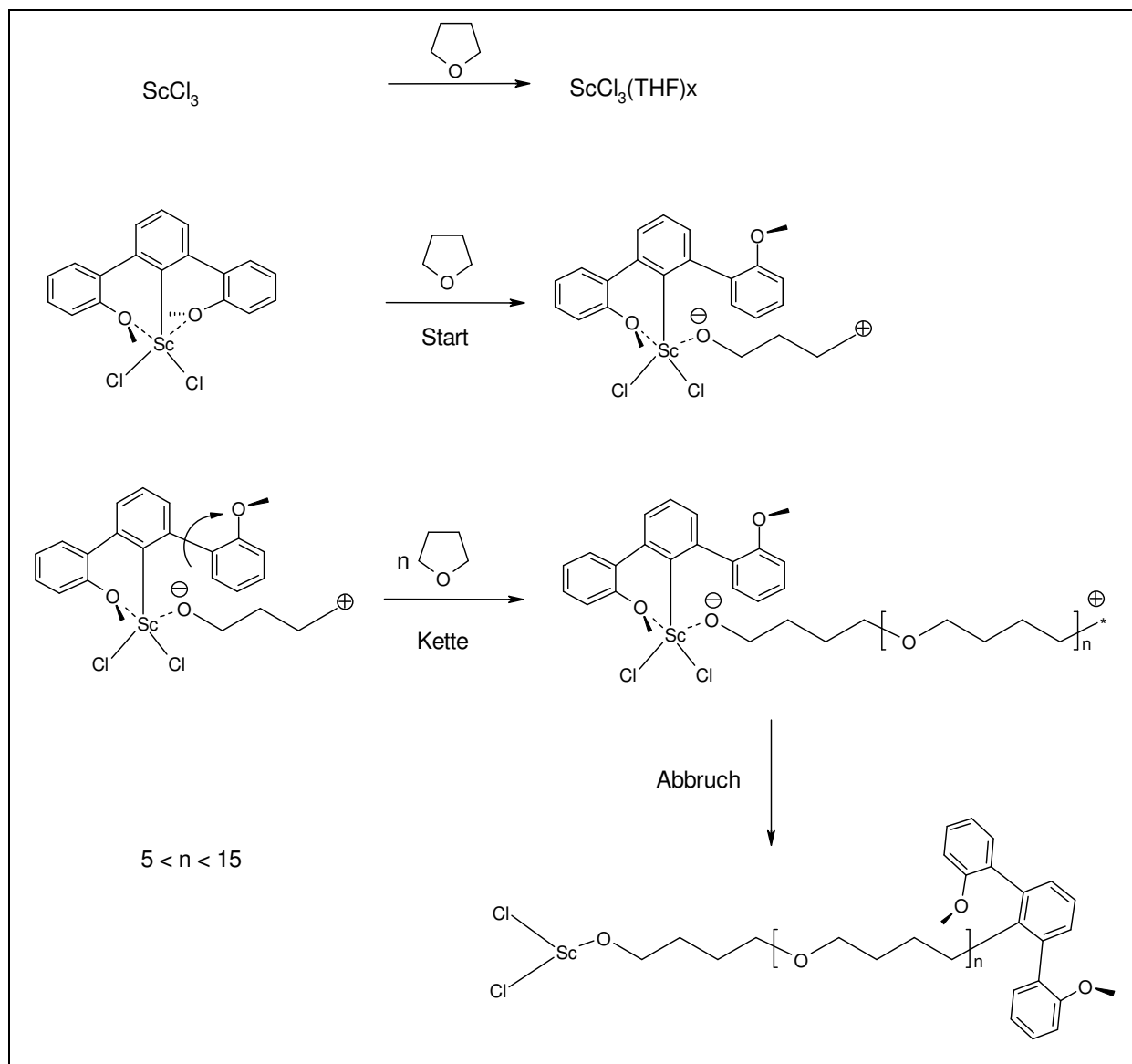


Abb. 80: Vorschlag zum Mechanismus der Polymerisationsaktivität von DanipScCl₂

3.3.2 Polymerisation von Methylmethacrylat

Vor allem Lanthanoidocen-hydride und -alkyle sind für ihre außergewöhnlich hohe Aktivität in der Ethylenpolymerisation bekannt - und erreichen z. T. TOF > 10⁶ s⁻¹^{167b}. Allerdings werden sie von den verschiedenen Titanocen- und Zirconocen-Katalysatoren in der Polymerisation von Propen und anderen unpolaren α -Olefinen bei weitem übertroffen^{167b-f}. Auf dem Gebiet der Polymerisation polarer, funktionalisierter Olefine und hier ganz speziell des Methylmethacrylats (MMA) sind sie hingegen, was die Kontrolle der Molmassen, der

Polydispersität und der Taktizität angeht, ungeschlagen^{167f,g}: Polydispersitäten von 1.05 bei einem syndiotaktischen Anteil des Polymethylmethacrylat (PMMA) von 95.3% , wie sie mit dem von Yasuda publizierten Komplex $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\mu\text{-H})]_2$ erreicht werden^{167h}, sind bisher mit keinem anderen Katalysator zu erhalten.

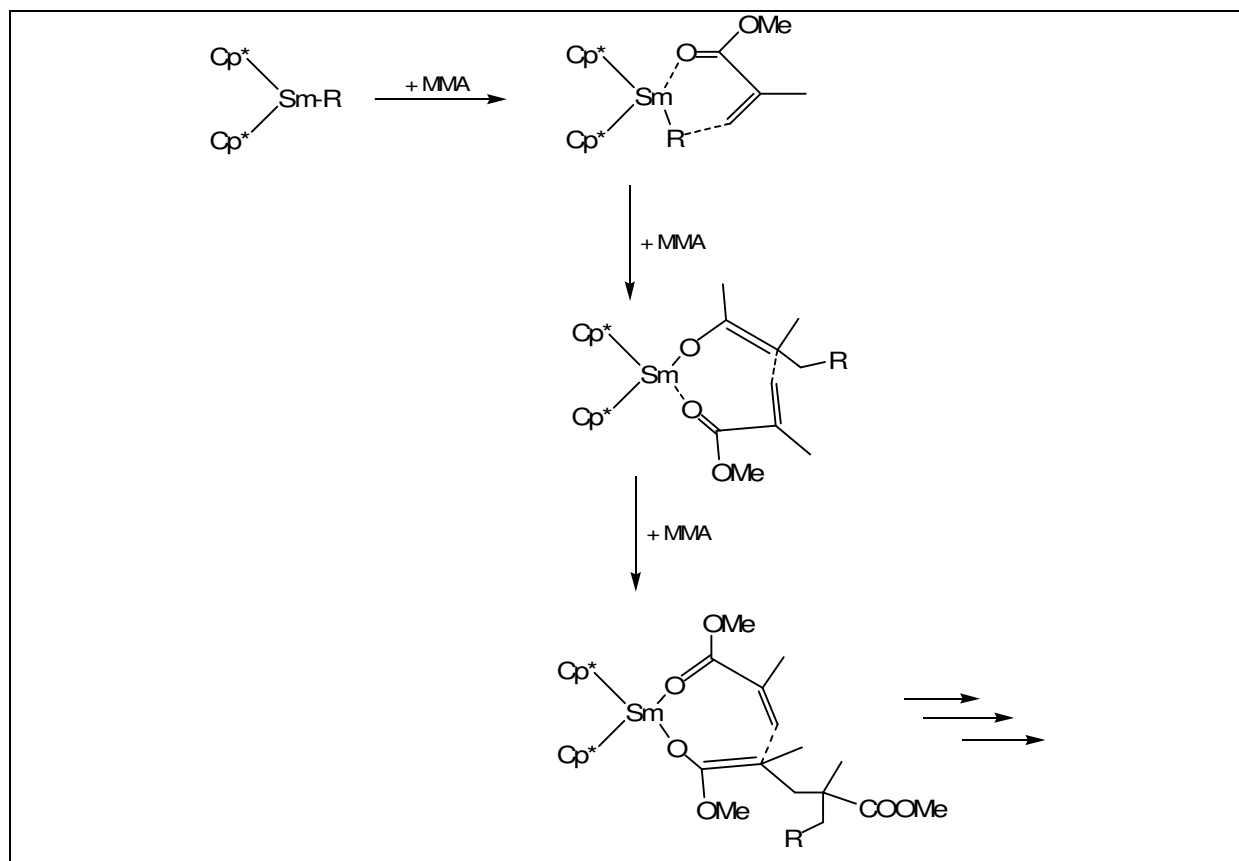


Abb. 81: Mechanismus der MMA-Polymerisation mit Lanthanoid(III)-Metallocenen ($R = \text{H}, \text{Me}, \dots$)^{167f,g}

Die Polymerisation selbst verläuft über den in Abbildung 81 dargestellten Mechanismus einer „lebenden Polymerisation“. Zunächst lagert sich ein Monomer-Molekül über die als Donor fungierende Keto-Gruppe an das Metallatom des $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\mu\text{-H})]_2$ an, um dann in einer *Michael*-artigen 1,4-Additionsreaktion in die Sm-H-Bindung zu insertieren. Gleichzeitig wird der im Initiationsschritt gebildete Samarium-Enolat-Komplex durch Koordination des nächsten Monomers stabilisiert. Nun erfolgt das Wachstum der Kette durch den wiederholten Angriff des Enolats auf das ebenfalls koordinierte Monomer. Statistische Kettenabbrüche werden praktisch nicht beobachtet, somit ist das gezielte Stoppen der Polymerisation nur durch die Protolyse der Sm-O-Bindung möglich und wird in der Praxis durch „Quenchen“ mit Methanol oder Wasser durchgeführt. Die Richtigkeit dieses Mechanismus wurde unter

anderem durch die Isolierung und kristallographische Charakterisierung^{167h} eines Intermediats bewiesen. Das auf der Stufe der MMA-Dimerisierung abgefangene Samarium-Enolat entspricht genau dem in Abbildung 81 postulierten zweiten Insertionsschritt. Ein ähnliches Zwischenprodukt taucht auch in der mittels Dichtefunktional-Theorie berechneten Reaktionssequenz der Zirkonocen-katalysierten MMA-Polymerisation auf¹⁶⁷ⁱ. Eine wichtige Rolle kommt der Initiator-Gruppe R zu, da vor allem sie für die Polydispersitäten maßgeblich ist. Kleine, stark basische Gruppen wie Hydride oder Alkyle gelten als Voraussetzung für eine gegenüber dem Propagationsschritt deutlich schnellere Initiationsreaktion, die zu engen Molekulargewichtsverteilungen führt. Typischerweise werden daher die anionischen Reste H, Me, CH(SiMe₃)₂ oder auch AlMe₄ verwendet^{167j}.

Nun liegen mit den Verbindungen vom Typ DanipLnCp₂ (Ln = Y, Yb, Sm) (Kapitel 3.2.4) erstmals monomere, basenfreie Verbindungen vor, bei denen eben dieser Rest die kinetische Stabilisierung übernimmt. Erste Vorversuche mit 0.1 mol% Initiator-Konzentration führten zur quantitativen Umsetzung des Monomers zu pMMA. Dazu wurde 24 h bei RT reagieren gelassen und nach Ablauf der Reaktionszeit mit Methanol „gequencht“. Bei Verwendung von Yttrium als Zentralatom ist das erhaltene Polymer von moderater Grösse und weist eine mittlere Molmassenverteilung (M_n) von ca. 146000 g/mol auf. Dabei wird trotz des sperrigen Aryls eine schmale Molmassenverteilung beobachtet (PDI: 1.78). Interessanterweise ist das Polymer auch durch den UV-Detektor der GPC-Anlage detektierbar - ein Indiz dafür, dass das Terphenyl sich noch am Kettenende befinden könnte. Somit ist der erste Hinweis dafür erbracht, dass Terphenyl-Lanthanoidverbindungen als interessante Initiator-Verbindungen für verschiedene katalytische Umsetzungen dienen können.

3.3.3 Versuchte Darstellung von Seltenerd-Verbindungen unter Verwendung von KC₇H₉

Die Untersuchung des KC₇H₉-Liganden wird in Kapitel 3.2.1 bereits angesprochen, erfolgt aber in einer Vielzahl weiterer Ligandkombinationen, zu denen hier ein kurzer Überblick gegeben werden soll (Abb. 82). Ziel ist eine geeignete Kombination von Liganden zu finden, mit deren Hilfe einkristallines Material für eine Einkristallstruktur-Bestimmung zugänglich wird. Eine Aufgabe, die bisher noch nicht für Verbindungen der Seltenerdmetalle gelöst wurde und die auch bei Verwendung anderer Metallatome Schwierigkeiten bereitet¹⁴⁰.

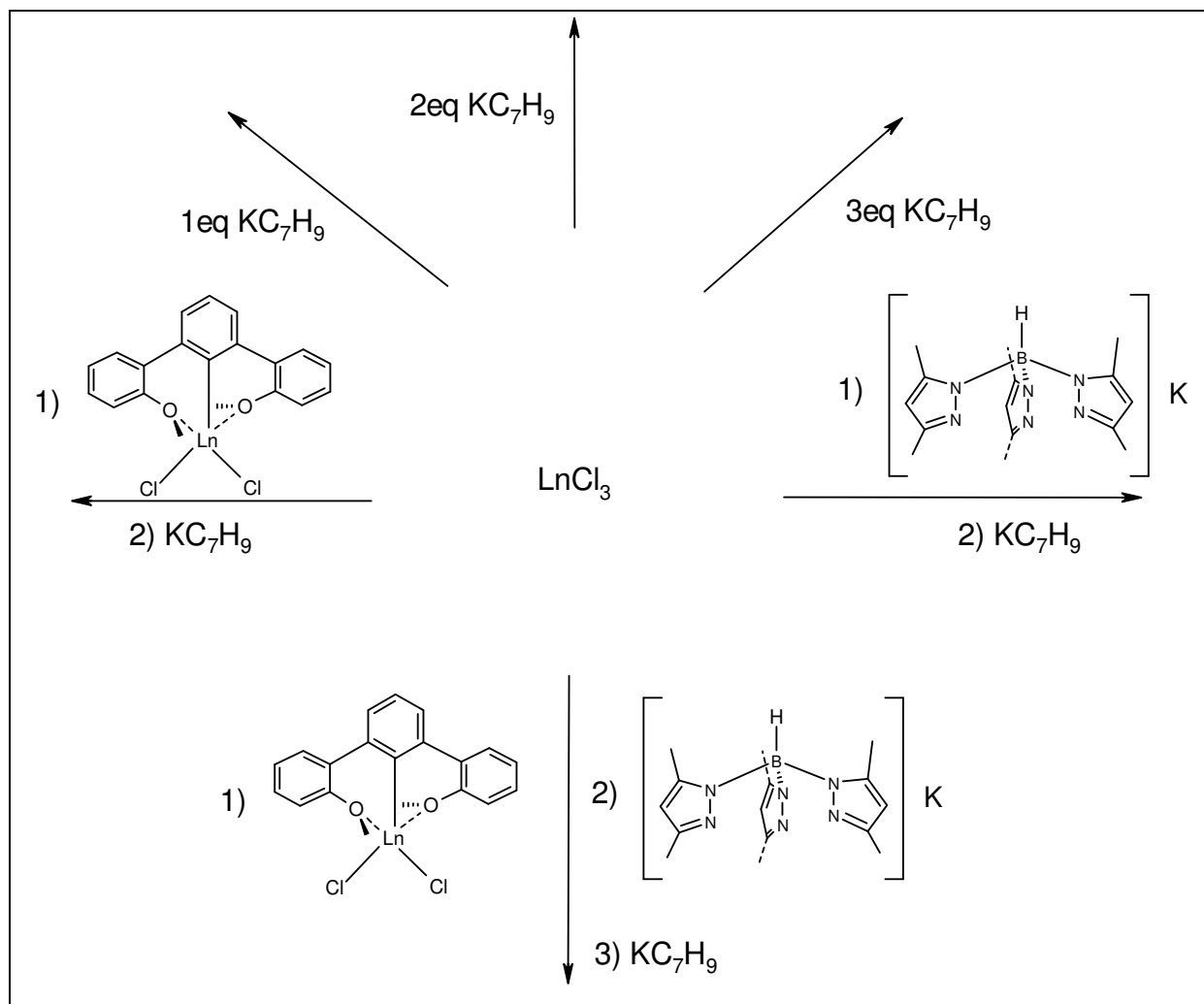


Abb. 82: Versuchte Darstellungen von Seltenerdmetallverbindungen unter Verwendung von KC_7H_9

Im Fall der $\text{Tp}^{\text{Me,Me}}\text{Sm}(\text{C}_7\text{H}_9)\text{Cl}$ -Verbindung sowie des $\text{Tp}^{\text{Me,Me}}_2\text{Nd}(\text{C}_7\text{H}_9)$ Komplexes konnte mikrokristallines Material erhalten werden. Bisher misslang jedoch der Versuch, einkristallines Material für eine Strukturbestimmung herzustellen.

Allerdings gelang erstmals die strukturelle Charakterisierung des Liganden selbst. Es handelt sich um eine hochgradig vernetzte Raumstruktur, welche das Alkalimetall in drei unterschiedlichen Koordinationsumgebungen beinhaltet. Es werden keine koordinierenden Lösungsmittelmoleküle (THF) vorgefunden (Abb. 83). Dies ist bemerkenswert, da die Kristallisation in Gegenwart von THF erfolgte.

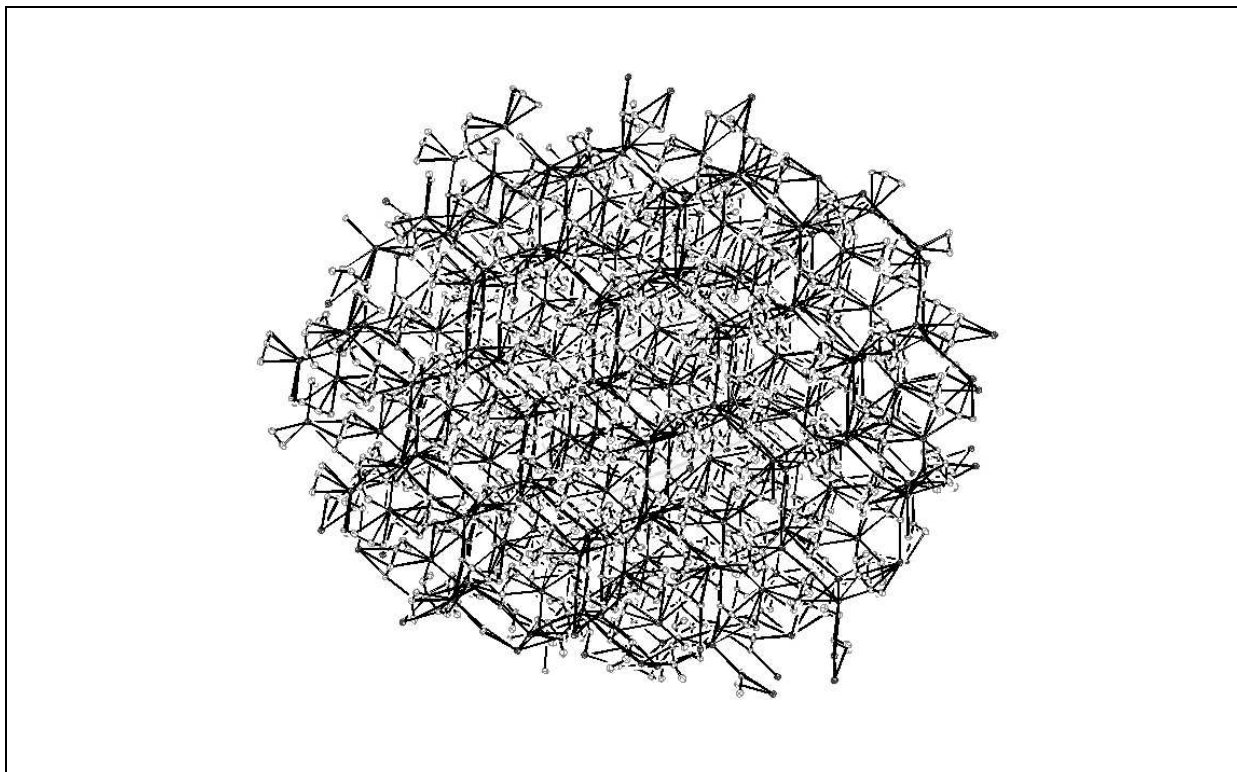


Abb. 83: Molekülstruktur (Elementarzelle) von polymeren KC_7H_9 , **22** (die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/c$)

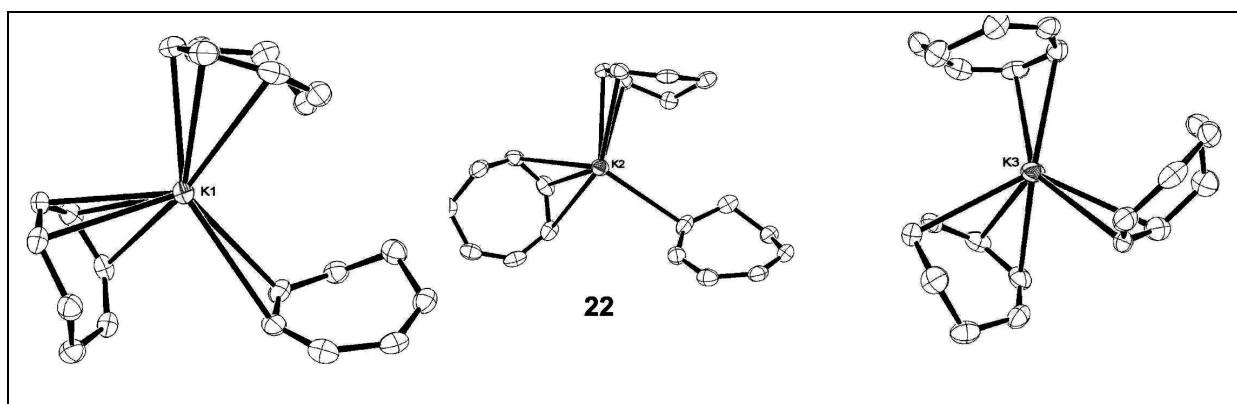


Abb. 84: Vereinfachte Darstellung der direkten Koordinationsumgebungen der drei unterschiedlichen Kalium-Atome in der Molekülstruktur von KC_7H_9

3.3.4 Anwendung von 1,1'-Diaminoferrrocenen

Es sollten die Einsatzmöglichkeiten von 1,1'-Diaminoferrrocenen¹⁶⁶ als Liganden in der homogenen Katalyse getestet werden. Da das sterisch sehr anspruchsvolle Ferrocen-Rückgrat das Metallatom von einer Seite nahezu vollständig abschirmt und das Fe(II)-Zentrum außerdem als Elektronen-Puffer dienen kann, ist ein deutlicher Unterschied in den

Selektivitäten und Aktivitäten gegenüber Katalysatoren mit „konventionellen“ chelatisierenden Diaminen zu erwarten. Es existieren bereits zahlreiche homogenkatalytische Anwendungen von chelatisierenden Diaminen. Viel Beachtung gefunden haben in jüngster Zeit Systeme zur Olefin-Polymerisation¹⁶⁷. Entsprechend werden Synthesen von Lanthanoid-alkylkomplexen durchgeführt und diese auf ihre Aktivität in der Polymerisation von MMA und 1-Octen untersucht.

3.3.4.1 Seltenerdmetallverbindungen mit 1,1'-Diaminoferrocenliganden

Eine grundsätzliche Schwierigkeit bei der Synthese von Verbindungen mit Seltenerdmetallen ist die Charakterisierung der Verbindungen. Aufgrund ihrer hohen Oxophilie sind die dreiwertigen Metallkationen ausgesprochen luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Eine Überwachung des Reaktionsfortschritts mittels simpler GC-Analytik ist demnach nicht möglich. Auch die Anwendung der NMR-Spektroskopie ist nur eingeschränkt möglich, da viele Kernspins aufgrund ihres Paramagnetismus nicht für eine Messung geeignet sind. Für die durchgeführten Versuche zur Synthese von Seltenerdmetallkomplexen mit 1,1'-Diaminoferrocenen als Liganden wurde daher Yttrium als Metallatom ausgewählt, da in diesem Fall die Charakterisierung der Verbindungen mittels NMR-Spektroskopie einfach ist. Es besteht sogar die Option, gegebenenfalls ⁸⁹Y-NMR-Spektroskopie einzusetzen, da Yttrium einen Kernspin von $I = 1/2$ besitzt. Zunächst ist die Darstellung einer geeigneten Y(III)-Vorstufe notwendig, die mit dem Liganden **24** umgesetzt werden kann (Abb. 85). Ausgehend von YCl₃ wird zuerst mit THF aktiviert und anschließend das erhaltene YCl₃(THF)_x mit drei Äquivalenten LiCH₂TMS umgesetzt. Hierfür wird das Lithiumalkyl in Hexan gelöst und zu einer Suspension des Yttriumtrichlorids getropft. Nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur wird mehrmals zentrifugiert, um das Alkalichlorid quantitativ zu entfernen. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Vakuum bleibt ein weißes Pulver zurück. Das Zielprodukt **23** wird in guten Ausbeuten erhalten, die Charakterisierung erfolgt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

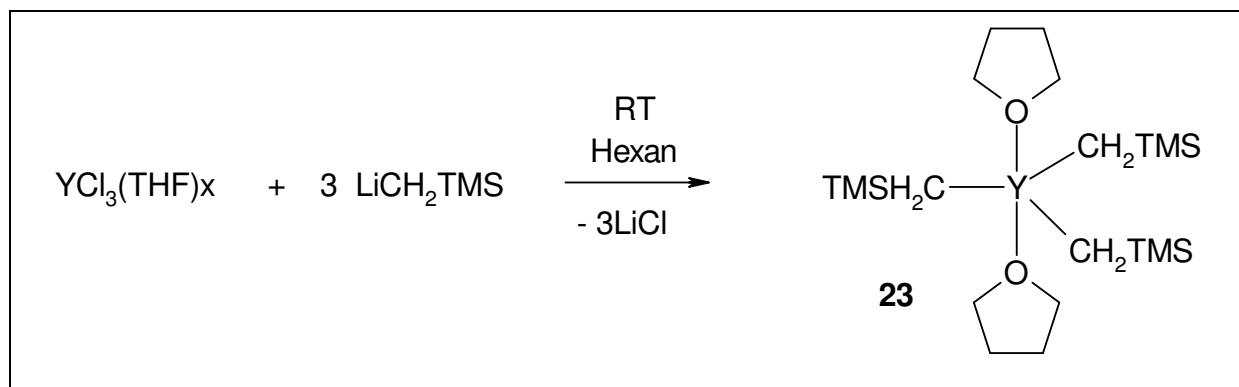


Abb. 85: Darstellung des basenkoordinierten Yttrium-tris-alkyl-Komplexes $[Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2]$

Nach der erfolgreichen Isolierung des Yttrium-tris-alkyl-Komplexes wird dieser in der in Abbildung 85 veranschaulichten Reaktion mit dem Liganden **24** umgesetzt. Dabei wird der Ligand in Toluol gelöst und zu einer Lösung von **23** in Hexan getropft. Nach 24 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird zentrifugiert und anschließend alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt. Man erhält das Produkt **25** als rot-orangen Feststoff in guten Ausbeuten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann man die typischen Signale der TMS-Gruppierung ($\delta = 0.5$ ppm), sowie die CH_2 -Signale ($\delta = -0.13$ ppm) eindeutig zuordnen. Weiterhin sind die an den Stickstoff gebundenen Protonen-Signale aus dem Eduktspektrum von **24** verschwunden, die Cp-Protonen ($\delta = 4.35$ ppm) sind aufgrund der veränderten Koordinationssphäre um 0.04 ppm verschoben. Das Ergebnis der Elementaranalyse entspricht der angegebenen Struktur des Zielproduktes **25**. Am Metallatom ist nur noch ein THF-Molekül koordiniert, da der sterische Anspruch des chelatisierenden Aminoferrocenliganden¹⁶⁶ eine weitere Koordination verhindert.

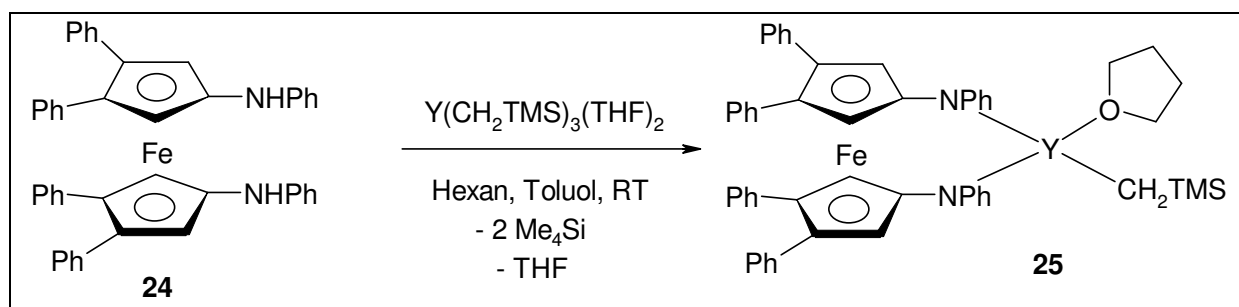


Abb. 86: Darstellung von *N,N'*-[Bis-(1-anilino-3,4-triphenylcyclopentadienyl)eisen(II)](tetrahydrofurano) [(trimethylsilyl)methyl] Yttrium(III)

3.3.4.1.1 Anwendung von N,N'-[Bis-(1-anilino-3,4-triphenylcyclopentadienyl) eisen(II)](tetrahydrofurano)[(trimethylsilyl)methyl]Yttrium(III) in der Olefin-Polymerisation

Es liegt nahe, Verbindung **41a** ebenfalls in der Ethylen-Polymerisation zu testen.

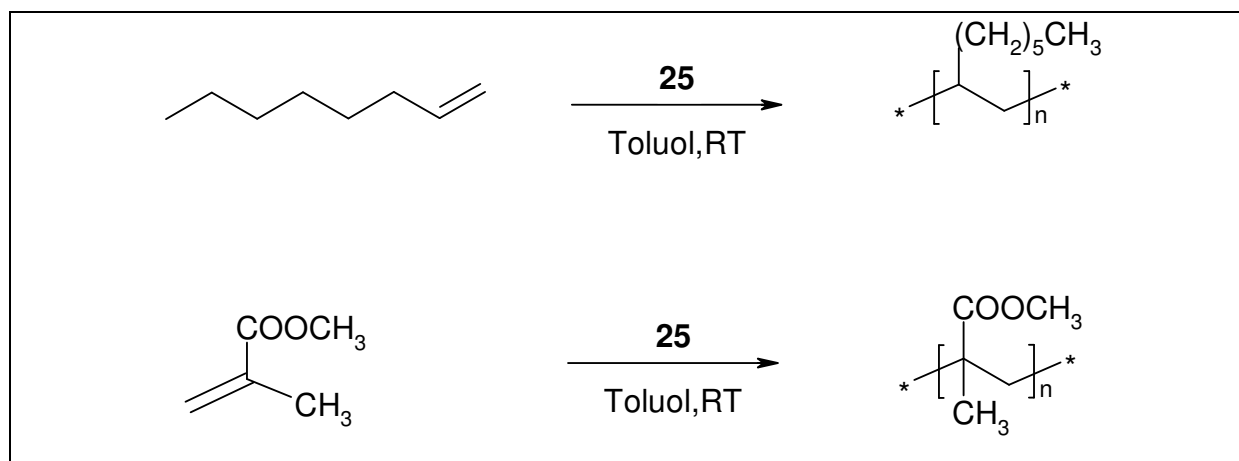


Abb. 87: Schematische Darstellung der Polymerisation von 1-Octen und MMA

Im Rahmen dieser Arbeit wurden orientierende Vorversuche mit MMA und 1-Octen als Monomere durchgeführt (Abb. 87)¹⁶⁶. Bei den Versuchen zur Polymerisation von 1-Octen wurden 0.1 bzw. 1.0 mol% des Y-Komplexes **25** vorgelegt und jeweils einmal mit Toluol als Lösungsmittel und einmal in Substanz mit der entsprechenden Menge 1-Octen bei Raumtemperatur für 100 h gerührt. Es konnten mittels GC-Analytik nur Oligomere identifiziert werden. Interessant war aber die Feststellung, dass der Katalysator trotz seiner noch vorhandenen extremen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit offensichtlich vor dem „quenchen“ mit Methanol noch in einer aktiven Konformation vorlag, da an Luft eine schlagartige Verfärbung von orange-rot nach braun-schwarz beobachtet werden konnte. Es kann als Erfolg angesehen werden, dass bei einem verhältnismäßig unreaktiven Alken wie 1-Octen schon in den ersten orientierenden Vorversuchen eine eindeutige Aktivität des synthetisierten Katalysators nachgewiesen werden kann. Eine bessere Einschätzung der Qualität des Katalysators soll durch weitere Versuche mit den typischen Vertretern für die Olefin-Polymerisation wie Ethylen und Propylen möglich gemacht werden. Neben der Polymerisation von 1-Octen wurden noch erste Versuche zur Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) durchgeführt. Bereits beim ersten Versuch mit einer

Katalysatorkonzentration von ca. 0.2 mol% MMA in Toluol bei Raumtemperatur und 24 h Reaktionszeit konnte Polymethylmethacrylat (pMMA) quantitativ erhalten werden. Hierbei wurde der noch fließfähige Ansatz, der aber eindeutig gallertartige Bestandteile aufwies, in Methanol eingerührt, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Nach Abfiltrieren und Trocknen wurde das erhaltene Polymer mittels Gelpermeations-Chromatographie (GPC) charakterisiert. Die mit dem Katalysator **25** erzielten hohen Molekulargewichte ($M_w = 703000$, $M_n = 476000$) sowie die geringe Polydispersität ($PDI = 1.5$) deuten ein großes Potential von Diaminoferrrocenliganden zur Stabilisierung früher Übergangsmetall-Kationen in der Olefin-Polymerisation an.

4 Zusammenfassung

Verbindungen der Lanthanoide erlangen zunehmend an Bedeutung, z.B. wegen ihrer Eigenschaften als Homogenkatalysatoren für eine Vielzahl von Transformationen. Allerdings sind viele der bisher untersuchten Verbindungen noch mit Nachteilen behaftet. Das größte Problem ist hierbei die hohe Empfindlichkeit von Seltenerdmetall-Komplexen gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Deshalb dominieren einige meist sterisch ausgesprochen anspruchsvolle Ligandsysteme dieses Feld. Gegenstand dieser Arbeit ist die Fragestellung, inwieweit die Einführung des neuartigen Terphenylliganden Danip alleine oder in Kombination mit bereits etablierten Systemen zu Synergieeffekten führt. Wünschenswert sind Systeme, welche den Spagat zwischen höherer Stabilität zum einen und trotzdem guter Reaktivität gegenüber Substraten zum anderen ermöglichen. Dabei versteht sich diese Arbeit als ein erster Schritt, bei welchem vor allem die Darstellung neuer Substanzklassen im Vordergrund steht. Reaktivitätsstudien können, bedingt durch unzureichende Rahmenbedingungen, nur im begrenzten Ausmaß als orientierende Vorversuche durchgeführt werden.

Funktionalisierung von DanipLnCl₂

In Kapitel 3.2.1 wird gezeigt, dass eine Reihe von Bis-amid sowie Bis-aryloxid-Verbindungen von Danip-basierten Lanthanoidkomplexen [Ln = Yb, Y, Sm] in guter Ausbeute auf dem einfachen Weg der Salzmetathese-Reaktion als Eintopf-Synthese zugänglich sind (Abb. 88). Nicht gelungen ist zu diesem Zeitpunkt die Darstellung einer Alkylverbindung oder gar eines Komplex-Kations. Die erhaltenen Verbindungen zeichnen sich durch eine hohe Stabilität aus, so sind sie unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in Lösung nahezu unbegrenzt lagerbar, ohne dabei Anzeichen von Zersetzung aufzuweisen. Der Danip Ligand nimmt die chirale (racemische) *d,l*-Konformation ein. Bis auf die Yttrium-Bis-aryloxid Verbindung **5** sind dabei alle vorgestellten Verbindungen frei von koordinierenden Lewis-Basen wie THF. Die Methoxy-Sauerstoffatome erfüllen die Funktion, das Metallatom elektronisch ausreichend zu stabilisieren. Dabei sind die Lewis-Basen an das „Terphenyl-Backbone“ gebunden und können daher nur eingeschränkt um aktive Zentren konkurrieren.

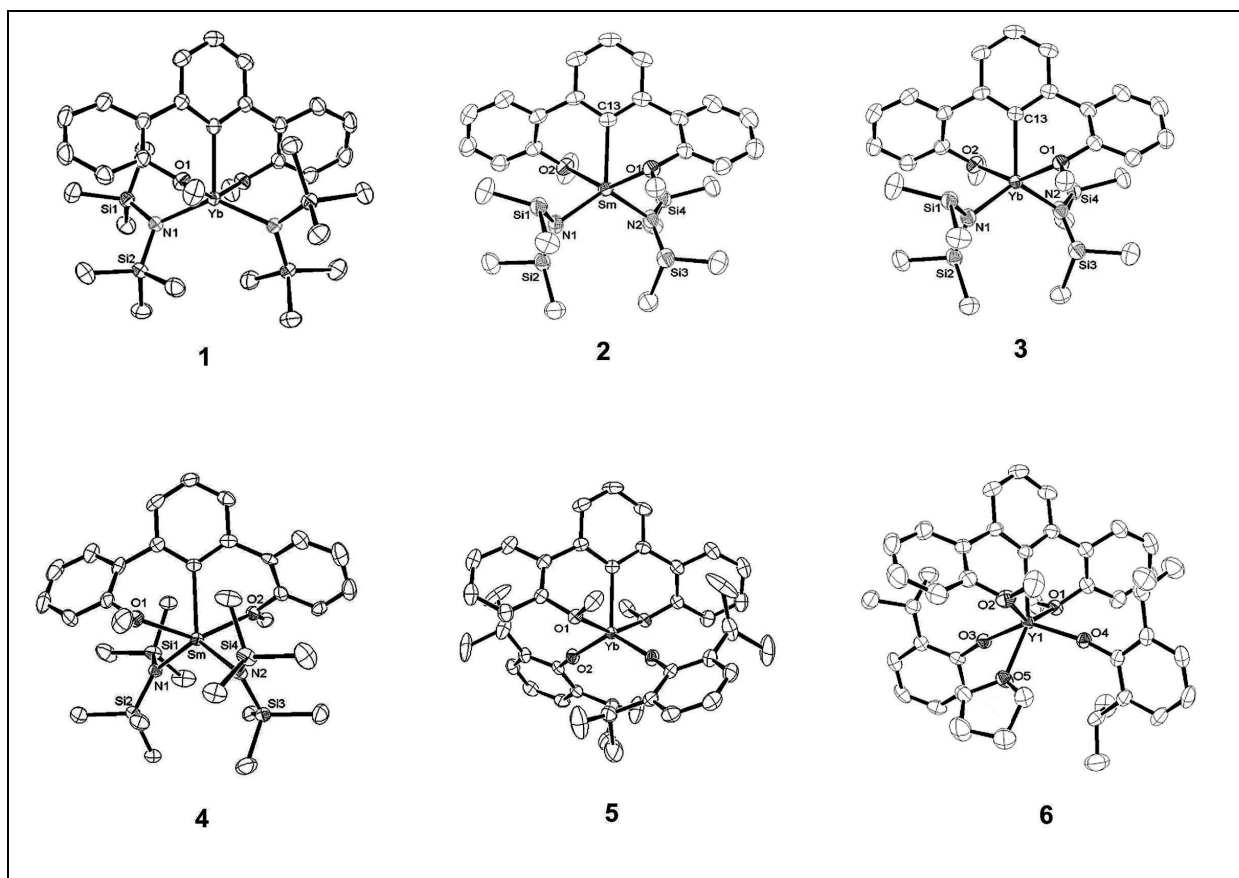


Abb. 88: Molekülstrukturen von Derivaten ausgehend von DanipLnCl_2

Ligandenkombination $\text{K}_2\text{COT}/\text{RLi}$ ($R = \text{Danip}, \text{Dmp}, \text{Dpp}$)

Durch Einsatz des sperrigen Terphenyls Danip werden einige neuartige Mono-COT-Verbindungen zugänglich (Kapitel 3.2.2). Dabei gelingt es durch Verwendung eines Terphenyls, die Bildung von Bis-COT-Sandwichverbindungen zu unterdrücken (Abb. 89). Dieser Effekt wird auch mit nicht-funktionalisierten Terphenylen erzielt. Die erhaltenen Verbindungen sind unter Schutzgas-Atmosphäre nur einige Tage bei Raumtemperatur lagerbar. Die Zielverbindungen sind entweder „at“-Komplexe (**7**) oder neutrale THF-Solvate (**8** und **9**). Bei **9** nimmt der Danip-Ligand die *meso*-Konformation ein, während alle zuvor berichteten Danip-Verbindungen die chirale (racemische) *d,l*-Konformation aufweisen. Dies wird als Indiz für die Flexibilität des Danip-Liganden gewertet. Der erhoffte Vergleich des donor-funktionalisierten Danip mit den nicht-funktionalisierten Terphenylen Dmp und Dpp

kann nur eingeschränkt gezogen werden, da die Koordinationszahlen der Verbindungen unterschiedlich sind und einige Bindungsparameter auf eine deutlich erhöhte sterische Spannung von Verbindung **9** im Vergleich zu **7** und **8** hindeuten.

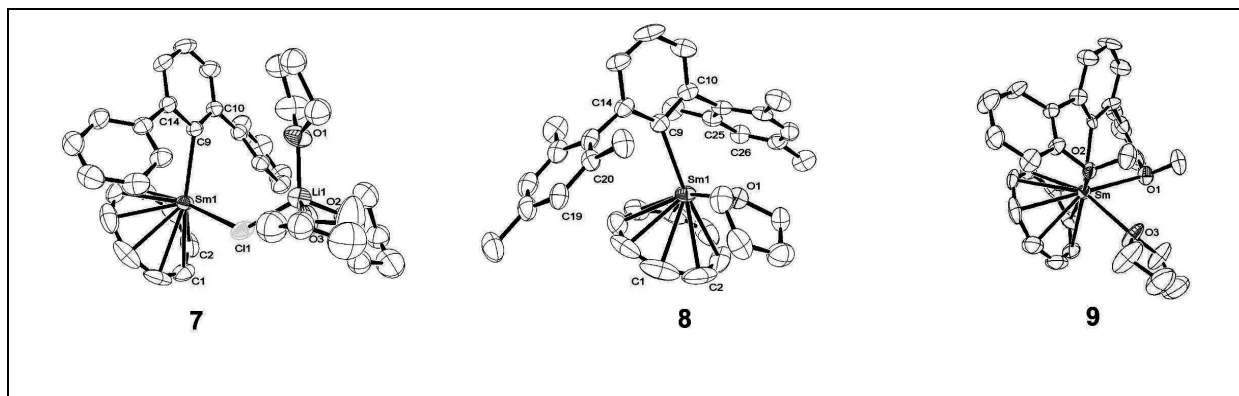


Abb. 89: Molekülstrukturen von Lanthanoidverbindungen unter Verwendung der Ligandenkombination K_2COT/RLi ($R = Danip, Dmp, Dpp$)

Ligandenkombination $KTp^{Me,Me}/DanipLi$

Es wird ein neuartiger Zugang zu Mono-(tris-pyrazolylborat)-Lanthanoidverbindungen aufgezeigt (Kapitel 3.2.3). Beschrieben wird die Darstellung der Komplexe $Tp^{Me,Me}Yb(CH_2TMS)_2(THF)$ (**15**) sowie $Tp^{Me,Me}Sm[O-(2,6\text{-diisopropylphenyl})]_2(THF)$ (**16**). Die Struktur des $LiTp^{Me,Me}$ -Dimers (**10**) wird erstmals aufgeklärt und weist keine koordinierenden Lösungsmittelmoleküle auf. Die neuartigen, dreifach unterschiedlich substituierten, heteroleptischen Verbindungen der Lanthanoide sind außerordentlich stabil (**11-14**). Es handelt sich um basenfreie Systeme (Abb. 90), deren denkbare katalytische Anwendung sogar in THF-Lösung möglich sein sollte. Derivatisierungen liefern eine Sm(III)-Alkoxid-Verbindung (**13**). Es gelingt auch die Darstellung einer potentiell sehr reaktiven Alkylverbindung (**14**). Dabei wird diskutiert, inwieweit eine Koordinationsstelle am Metallatom, bzw. ein Angriffspfad zu einer solchen, für ein Substrat angeboten werden kann.

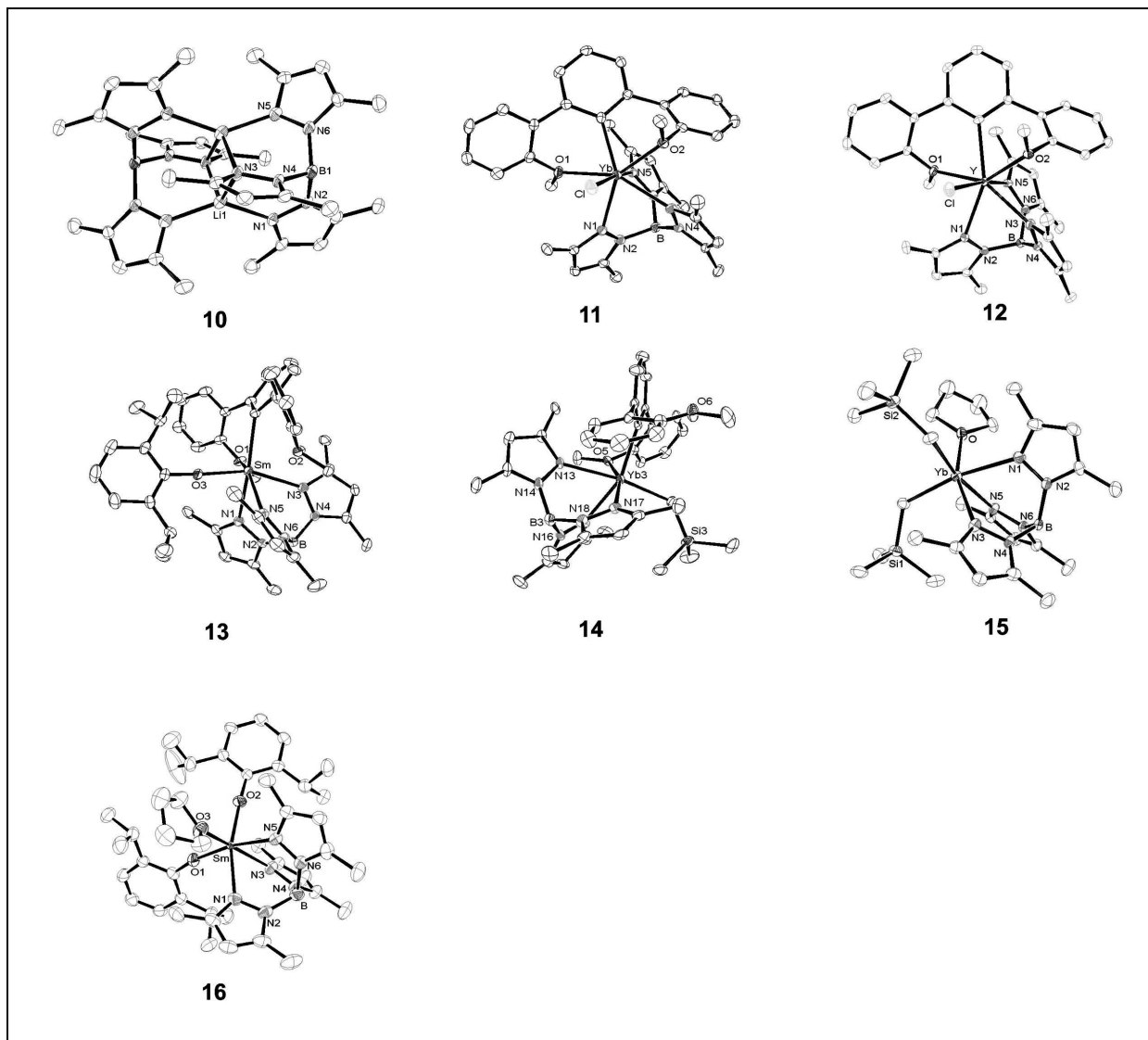


Abb. 90: Molekülstrukturen von $(\text{LiTp}^{\text{Me,Me}})_2$ und von Lanthanoidverbindungen unter Verwendung des Liganden $\text{Tp}^{\text{Me,Me}}$

Erstmals kann die Dynamik des Terphenyls Danip anhand von Kristallstruktur-Daten bestätigt werden. Die vier Rotationsisomere von Verbindung **14** zeigen deutlich, wie beide Methoxy-Gruppen durch Rotation jeweils eines Phenylrings um die σ -Bindung zum zentralen Aromaten dazu in der Lage sind, eine Koordinationsstelle „freizumachen“. Indizien werden auch dafür gefunden, dass ähnliche Vorgänge bei Verbindung **13** ablaufen. Durch die Verschärfung der sterischen Situation kann bestätigt werden, dass der Danip-Ligand, im Gegensatz zu Tris-pyrazolylborat-Verbindungen, zu dynamischem Verhalten in Lösung fähig ist. Damit ergänzen sich die beiden Ligandsysteme geradezu ideal.

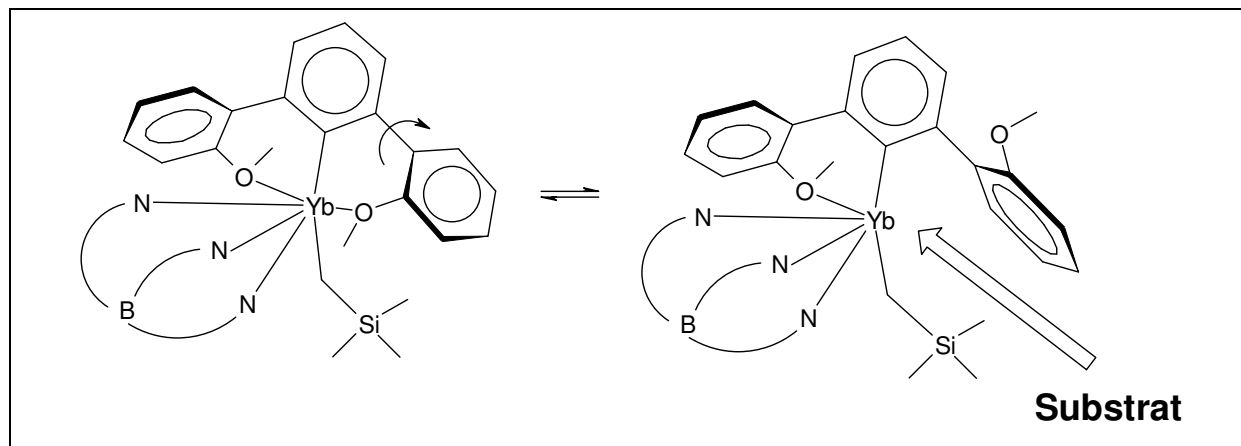


Abb. 91: Reaktionspfad für einen möglichen Angriff bei heteroleptischen Terphenyl/ $Tp^{Me,Me}$ -Verbindungen

Neuartige Seltenerdmetallocene – ein neuer Weg zu monomeren Systemen

In Kapitel 3.2.4 wird ein neuer Zugang zu monomeren Lanthanocen-Verbindungen vorgestellt. Dabei ist erstmals sowohl die kinetische als auch die elektronische Stabilisierung in einem reaktiven Aryl-Rest vereint. Die Verbindungen sind basenfrei. Ein Angriffspfad wird durch die stereochemische Flexibilität des Terphenyl-Liganden eröffnet.

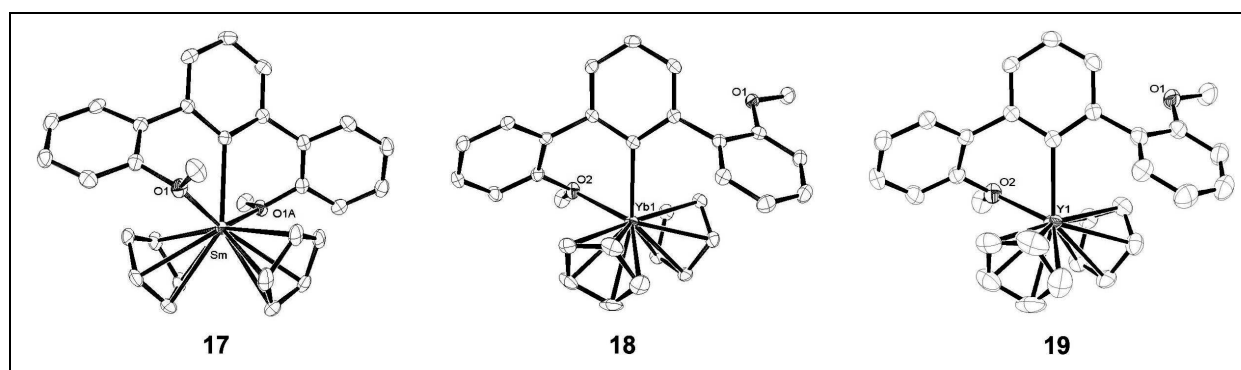


Abb. 92: Dargestellte Verbindungen vom Typ $DanipLnCp_2$ ($Ln = Sm, Yb, Y$)

Schon bei den vorgestellten Verbindungen des allgemeinen Typs $DanipLnCp_2$ ($Ln = Sm, Yb, Y$) werden unterschiedliche Koordinationszahlen gefunden (Abb. 92). Der erste Schritt eines Substrates ist üblicherweise die Insertion in die polare C(ipso)-Metall-Bindung. Dabei gingen die stabilisierenden Eigenschaften des Danip-Liganden für das Metallatom verloren und es verbliebe die hochreaktive, monomere Metallocen-Einheit. Inwieweit der sterische Anspruch

des Aryls zu einer Regioselektivitäts-Umkehr führt wird diskutiert. Um die Grenzen dieser neuen Stoffklasse zu bestimmen, wird die sterische Situation durch den Einsatz von noch sperrigeren Cp*-analogen Systemen weiter verschärft. Man beobachtet die Bildung von dimeren Verbindungen. Dazu geht das System eine Etherspaltungs-Reaktion ein, die in der Bildung eines formal zweifach negativ geladenen, partiell demethylierten Danip-Liganden resultiert (Abb. 93).

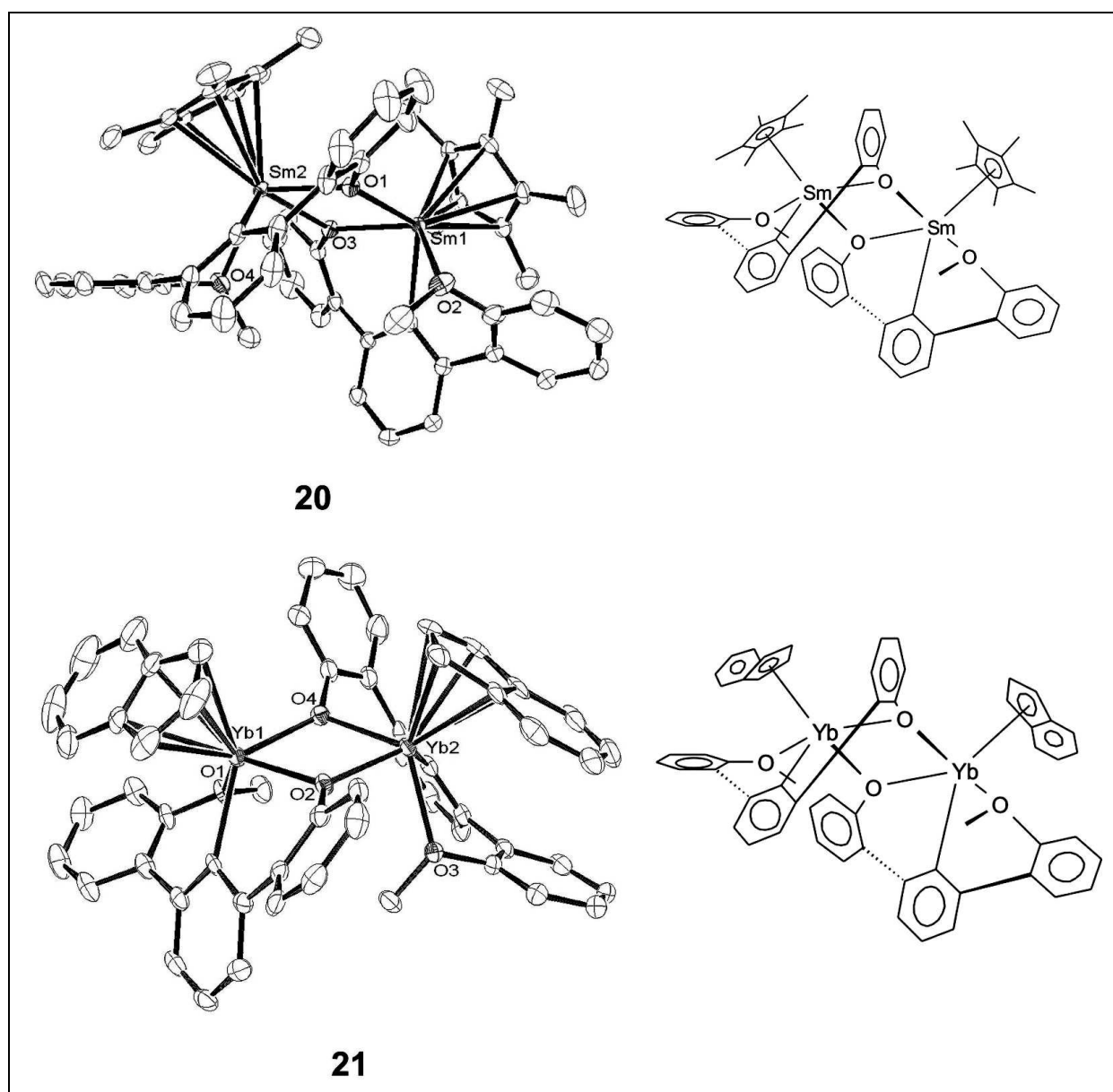


Abb. 93: Durch eine Etherspaltungs-Reaktion gebildete dimere Verbindungen

Die Diskussion des Mechanismus erfolgt an Hand von organischen Nebenprodukten. Die Tatsache, dass im Fall von Verbindung **20** DanipMe als Träger der Methylgruppe gefunden wird, während bei Verbindung **21** Ind-Me diese Funktion übernimmt, macht zwei verschiedene Reaktionsverläufe wahrscheinlich. Für **20** wird deshalb ein intermolekularer, für **21** hingegen ein intramolekularer Mechanismus postuliert.

Reaktivität von Terphenyl-Lanthanoidverbindungen – Vorversuche

Über den Schwerpunkt dieser Arbeit, nämlich die Darstellung neuer Substanzklassen, hinaus werden Aspekte der Reaktivität diskutiert. Diese finden meist auf Basis von Kristallstrukturdaten statt und sind weitestgehend spekulativ. Deshalb werden einige Vorversuche zur Reaktivität durchgeführt. Aus akademischer Sicht sind einige der angestellten Spekulationen im Einklang mit der Beobachtung, dass der DanipScCl₂-Komplex im Gegensatz zu ScCl₃ in der Lage ist, THF durch Ringöffnung kationisch zu polymerisieren (Kapitel 3.3.1). Auch wenn die erreichten mittleren Molmassen nur ausgesprochen gering sind (1100 g/mol), so bedeutet dies doch, dass das donor-funktionalisierte Terphenyl Danip die Reaktivität in diesem Fall erhöht hat, und dies trotz der eingebrachten elektronischen Stabilisierung. Diese fällt offenbar geringer aus als der Effekt, den koordinierende Lösungsmittelmoleküle ausüben. Die ligandeigenen Methoxy-Sauerstoffatome können nicht um aktive Zentren konkurrieren, da sie an das aromatische „Backbone“ durch σ -Bindungen fixiert sind. Trotzdem ist eine Andiffusion von Substraten möglich. Ob dies auch in der vorgefundenen Flexibilität des Terphenyls begründet ist, muss in weiteren Versuchen mit sterisch anspruchsvollen Co-Liganden getestet werden.

Des Weiteren wurde die Aktivität von DanipLnCp₂-Verbindungen anhand des Yttrium-Komplexes gezeigt (Kapitel 3.3.2). Bei Raumtemperatur bildet sich über 24 h ein Polymer von hoher Molekularmasse ($M_n = 146000$ g/mol) bei enger Molmassenverteilung (PDI = 1.78). Der Umsatz ist nahezu quantitativ.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Aufgrund der ausgeprägten Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit sowohl der eingesetzten, als auch der dargestellten Verbindungen unter Seltenerdmetallbeteiligung wurden sämtliche Arbeiten unter Einsatz von Inertgas- bzw. Glove-Box-Technik durchgeführt. Im Folgenden werden diese Arbeitsmethoden kurz beschrieben.

5.1.1 Inertgastechnik

Die meisten metallorganischen und organischen Reaktionen wurden – soweit notwendig – unter Schutzgas durchgeführt (*Schlenk-Rohrtechnik*). Als Schutzgas diente Stickstoff (Reinheit: 5.0), welcher ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt wurde. Die Synthesen wurden überwiegend in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Glasgeräte wurden vor Gebrauch mehrere Stunden bei 180°C im Trockenschrank ausgeheizt, gefettet (Hochvakuum-Silikonfett, Fa. *Wacker*), heiß zusammengesetzt und während des Abkühlens evakuiert. Geschlossene Glasapparaturen waren durch Überdruckventile gesichert. Die Vakuumlíne konnte über ein Zweiwege-Hahnsystem entweder mit Stickstoff begast oder mittels einer Öldrehschieberpumpe ($p \approx 10^{-2}$ mbar) evakuiert werden. Zur Trocknung, Sublimation und Destillation von hochsiedenden, temperaturempfindlichen Verbindungen stand außerdem eine Turbomolekular-Pumpe ($p \approx 10^{-7}$ mbar) zur Verfügung.

5.1.2 Glove-Box-Technik

Sehr sauerstoff- und hydrolyseempfindliche Reaktionen wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Glove-Box (Fa. *MBraun* – Labmaster 130, N₂-Atmosphäre, Sauerstoff- und Wassergehalt < 1ppm) durchgeführt. Äußerst sensible Verbindungen wie Lithiumalkyle und Lanthanoidverbindungen wurden im integrierten Kúhlschrank bei –25 °C gelagert.

5.1.3 Lösungsmittel

Die Lösungsmittel wurden durch mehrtägiges „Rückflusskochen“ in klassischen Umlauf-Apparaturen, bestehend aus 2l-Kolben mit Wendelkühler, über den entsprechenden Trockenmitteln refluxiert (Tab. 29) und mit Stickstoff gesättigt, bzw. sofort nach Destillation in die Glove-Box eingeschleust, ohne dabei mit der Luft in Berührung gebracht zu werden. Auch die für die NMR-Spektroskopie verwendeten deuterierten Lösungsmittel (*d8*-THF, *d8*-Toluol, C₆D₆) wurden nach Bedarf mit den entsprechenden Methoden (*Freeze-Pump-Thaw-Technik*) getrocknet und in der Glove-Box schliffettfrei in *Young-Hahn*-Gefäßen aufbewahrt.

Tab.29: Aufstellung der Trocknungsmethoden für die verwendeten Lösungsmittel

<i>Lösungsmittel</i>	<i>Trocknungsmittel</i>
<i>THF</i>	1. Molekularsieb (4Å) 2. Na + Benzophenon
<i>n-Hexan</i>	1. Molekularsieb (4Å) 2. Na + Benzophenon + Tetraethylenglykoldimethylether
<i>Toluol</i>	1. Molekularsieb (4Å) 2. Na + Benzophenon
<i>Diethylether</i>	1. Molekularsieb (4Å) 2. Na

5.2 Charakterisierung der Verbindungen

5.2.1 NMR-Spektroskopie

Für die NMR-Messungen wurde hauptsächlich ein *FT-JEOL-JNM-GX-400*-Spektrometer [¹H (399.80 MHz), ¹³C (100.51 MHz)] verwendet. Weiterhin stand ein *FT-JEOL-JNM-GX-270*-Spektrometer [¹H (270.17 MHz), ¹³C (67.94 MHz)] zur Verfügung. Die verwendeten Messparameter und Pulsprogramme sind die mit der Gerätesoftware standardmäßig gelieferten, falls es nicht anders angemerkt wurde. Die chemischen Verschiebungen werden als δ -Werte in ppm angegeben. Als interner Standard wird das Restsignal des deuterierten Lösungsmittels verwendet (C₆D₅H: 7.15 / 128.0; CD₂H-Gruppe in *d8*-Toluol: 2.03 / 20.4; *d8*-

THF: 3.58 / 67.4). Als deuterierte Lösungsmittel wurden Produkte der Fa. *Deutero GmbH* verwendet. Für die Multiplizitäten der einzelnen Signale gelten folgende Abkürzungen: s, Singulett; d, Dublett; t, Triplett; q, Quartett; sp, Septett; m, Multipllett; br, breite Signalform.

5.2.2 IR-Spektroskopie

Die Messungen wurden mit einem IR-Spektrometer *1650 FTIR* der Fa. *Perkin-Elmer* durchgeführt. An Luft beständige Verbindungen wurden dabei als KBr-Preßlinge vermessen, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen in der Glove-Box als Nujol-Verreibung zwischen KI-Platten präpariert. Das verwendete Nujol (hochreines Paraffinöl) wurde vor Gebrauch acht Tage über Molekularsieb 4 Å getrocknet, abwechselnd entgast, mit Stickstoff gesättigt und in der Glove-Box aufbewahrt. Die Lage der Banden wird in Wellenzahlen ν (cm^{-1}) angegeben. Die Intensitätsangaben der Absorption werden wie folgt abgekürzt: w, schwach; m, mittel; s, stark; vs, sehr stark; sh, Schulter.

5.2.3 Massenspektrometrie

Die CI-Massenspektren (¹Butan, positive und negative Ionen) wurden mit einem *Finnigan-MAT 90* Massenspektrometer von Frau *R. Dumitrescu* und Frau *I. Werner* aufgenommen.

5.2.4 Einkristallstruktur-Bestimmung

Die Einkristallstruktur-Bestimmungen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. *G. P. A. Yap* (University of Delaware, U.S.A.) und Prof. *A. L Rheingold* (University of California, San Diego, U.S.A.) erstellt.

5.2.5 Elementaranalyse

Die Bestimmung der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalte der Proben wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Departments Chemie durchgeführt (Leitung: *M. Barth*). Die luftempfindlichen Verbindungen wurden dazu in der Glove-Box in Zinnschiffchen eingewogen und in einer Glasschleuse zur Analyse gebracht. Die Bestimmung der Elementaranalyse mit starken Carbid- und Nitrid-Bildnern wie z.B. Silicium ist deutlich erschwert und ergibt nicht immer reproduzierbare Ergebnisse¹⁶⁸.

5.2.6 GC/MS-Kopplungsanalyse

Zur Bestimmung der relativen Molmassen wurde ein Gaschromatograph *GC 5890 A* mit massenselektivem Detektor *MS 5970 B* der Fa. *Hewlett Packard* eingesetzt. Die Ionisation erfolgte durch Elektronenstoss (EI) mit einer kinetischen Energie der Elektronen von 70 eV. Die Messungen wurden von Frau *S. Mühl* durchgeführt.

5.2.7 Gelpermeations-Chromatographie

Mittels Autosampler (Fa. *Waters*; HPLC- Pumpe Mod. 510) wird die Probe auf einen Satz von Säulen (PLgel 5 µm MIXED-C, 300x7,5 mm; PLgel 5 µm MIXED- E, 300x7,5 mm; Eluent: DMAc, Fluss: 0,5 mL/min, kalibriert gegen Poly(methylmetacrylat) Standards (Polymer Standards Service), molare Massen von 960 bis $1.64 \cdot 10^6$ g/mol) aufgetragen. Die Chromatogramme werden von zwei Detektoren (UV und RI) aufgenommen und mittels eines angeschlossenen Computers erfasst. Die Auswertung erfolgt ebenfalls computergestützt über die Software Millennium.

5.2.8 Schmelz- und Zersetzungspunkte

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktmessgerät *Electrothermal IA 9200* der Fa. *Kleinfeld Labortechnik* in abgeschmolzenen Glaskapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

5.3 Arbeitsvorschriften

5.3.1 Bezugsquellen der kommerziell verfügbaren Reagenzien

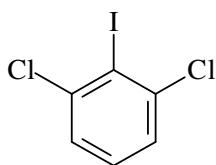
Alle kommerziell erhältlichen Ausgangsverbindungen wurden von den Firmen *Aldrich*, *Acros*, *Strem*, *VWR*, oder *Deutero* bezogen.

5.3.2 Synthesevorschriften

5.3.2.1 Darstellung der Liganden

5.3.2.1.1 Darstellung von 2,6-Dichlor-1-iodbenzol

Eine Lösung von 42.8 g Natriumnitrit (0.6 mol) in 500 mL Wasser wird langsam unter Rühren und Eiskühlung zu einer Suspension von 100.0 g 2,6-Dichloranilin (0.6 mol) in 400 mL halbkonzentrierter Salzsäure getropft und anschließend 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird wieder mit Eis gekühlt und langsam zu einer Lösung von 514.3 g Kaliumiodid (3.1 mol – 5.0 eq) in 800 mL Wasser filtriert, danach 30 min bei 60°C und anschließend 18 h bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung werden 800 mL DCM und 400 mL gesättigte Natriumsulfit-Lösung zugegeben. Die wässrige Phase wird abgetrennt, nochmals mit DCM extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit 10%-iger Natronlauge und zweimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Von flüchtigen Bestandteilen wird am Hochvakuum abgetrennt und das Rohprodukt zweimal aus siedendem Isopropanol umkristallisiert.



Summenformel: $C_6H_3Cl_2I$
 Molmasse: 72.89 g/mol
 Ausbeute: 110.4 g (65%)
 Smp.: 80 °C
 bräunliche Kristalle

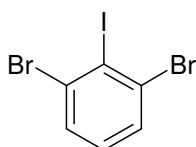
Analytische Daten:

GC/MS (EI, 70eV)

m/z (%) = **272** (100, ^{35}Cl), **237** (5), **149** (24), **145** (30), **127** (24), **109** (25)

5.3.2.1.2 Darstellung von 2,6-Dibrom-1-iodbenzol

Die Synthese des 2,6-Dibrom-1-iodbenzols erfolgt analog zu der unter Kapitel 5.3.2.1.1 beschriebenen Vorgehensweise für die Darstellung von 2,6-Dichlor-1-iodbenzol. Es werden 30.0 g 2,6-Dibromanilin (0.12 mol) eingesetzt.



Summenformel: $C_6H_3Br_2I$
 Molmasse: 361.89 g/mol
 Ausbeute: 20.0 g (46%)
 Smp.: 99 °C
 rötliche Kristalle

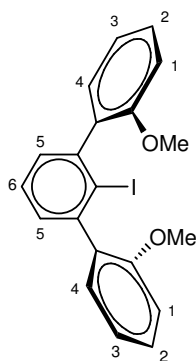
Analytische Daten:

GC/MS (EI, 70eV)

m/z (%) = **361** (80, ^{80}Br), **234** (60), **156** (40), **127** (100), **74** (100)

5.3.2.1.3 Darstellung von 2,6-Di(*o*-anisyl)-1-iodbenzol (DanipI)^{75,130}

Zu einer Lösung von 127.5 g 2-Bromanisol (0.7 mol – 3.5 eq) in 500 mL abs. THF werden in der Glove-Box langsam 16.5 g Magnesiumspäne (0.7 mol – 3.5 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 18 h bei RT gerührt, bis die Magnesiumspäne vollständig gelöst sind. Anschließend werden 52.9 g 2,6-Dichlor-1-iodbenzol (0.2 mol) in 10 mL THF gelöst und hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird nun an einer Schlenk-Line 72 h bei RT gerührt und dann unter Eiskühlung und Stickstoff-Gegenstrom vorsichtig mit 173.0 g Iod (0.68 mol – 3.5 eq) versetzt und 3 h bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung werden 600 mL gesättigte Natriumsulfit-Lösung und Ether zugegeben. Die wässrige Phase wird abgetrennt, nochmals mit Ether extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen dieser Lösung bis zur Trockene wird mehrfach mit Hexan gewaschen und schließlich durch zweimalige Umkristallisation aus siedendem Isopropanol gereinigt.



Summenformel:	C ₂₀ H ₁₇ O ₂ I
Molmasse:	416.25 g/mol
Ausbeute:	28.9 g (36%)
Smp.:	136 – 137°C
	gelbliche Kristalle

Analytische Daten:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K)

δ = **3.30** (s, 4 H, -OCH₃), **3.31** (s, 2 H, -OCH₃), **6.61** (d, 2 H, CH-C₅, ³J_{H,H} = 8.2 Hz), **6.91** (t, 2 H, CH-C₃, ³J_{H,H} = 7.4 Hz), **7.12** (t, 2 H, CH-C₂, ³J_{H,H} = 7.9 Hz), **7.34** (m, 3 H, CH-C₆ und CH-C₄), **7.58** (d, 2 H, CH-C₁, ³J_{H,H} = 7.9 Hz)

GC/MS (EI, 70eV)

m/z (%) = 416 (100), 289 (23), 274 (64), 259 (7), 231 (6), 202 (5), 181 (3), 137 (3)

5.3.2.1.4 Darstellung von 2,6-Di(*o*-anisyl)-1-iodbenzol (DanipI) ^{75,130} ausgehend von 1,3-Dichlorbenzol

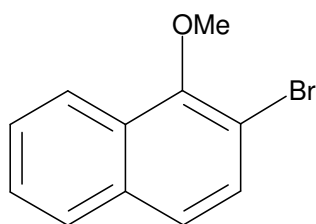
Man gibt zu einem Liter einer 1.6 molaren n-Butyllithium-Lösung in Hexan an einer Schlenk-Line 157 mL (1.4 mol – 0.9 eq bezüglich n-BuLi) Anisol gegen einen N₂-Strom zu. Die klar gelbe Reaktionslösung wird 24 h unter Rückfluss erhitzt, woraufhin ein Farbwechsel zu einer orangen Suspension stattfindet. Die erfolgreiche Lithiierung des Anisols wird von einem wahrnehmbaren Butan-Geruch begleitet. Das in 2-Position lithiierte Anisol wird nun unter Aceton-Trockeneis-Kühlung mit 55 mL 1,3-Dichlorbenzol (0.4 mol – 1/3.5 eq bezogen auf 2-Lithium-Anisol) umgesetzt. Nach einer 24 stündigen Reaktionszeit und Erwärmung auf RT erhält man eine crème-farbene Suspension. Zu dieser werden insgesamt 120.0 g Iod (0.4 mol – 1 eq bezüglich 1,3-Dichlorbenzol) unter Aceton-Trockeneis-Kühlung gegen einen N₂-Strom zugegeben. Innerhalb von 48 h bildet sich eine weinrote Lösung sowie erhebliche Mengen an Salzniederschlag. Zur Aufarbeitung wird die überstehende Hexan-Lösung abdekantiert, der verbleibende Feststoff mit jeweils einem Liter Hexan zweimal gewaschen und anschließend mit 100 mL gesättigter Natriumsulfit-Lösung und Ether versetzt. Die wässrige Phase wird abgetrennt, nochmals mit Ether extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Den Grossteil des Lösungsmittels entfernt man am Vakuum, während zur Abtrennung von Anisol (Sdp.: 45°C, Ölbad: 105°C) sowie 2-Iod-Anisol (Sdp.: 70°C, Ölbad: 110°C) am Vakuum destilliert wird. Schließlich wird durch zweimalige Umkristallisation aus siedendem Isopropanol das reine Produkt erhalten (60.0 g, 30%).

5.3.2.1.5 Darstellung von 2,6-Di(*o*-anisyl)-1-iodbenzol (DanipI) ^{75,130} ausgehend von 1-Lithium-2,6-dichlorbenzol bei -78 °C

In der Glove-Box werden 66 mL (0.5 mol) 2-Brom-Anisol in einem 1l-Schlenkkolben vorgelegt und in 250 mL absolutem THF aufgenommen. Zu dieser Lösung werden über eine Stunde in mehreren Portionen 12.2 g (0.5 mol) Magnesiumspäne zugegeben. Die Reaktionsmischung wird noch 12 h gerührt, bis die Magnesiumspäne vollständig aufgelöst sind. Nun werden in einem weiteren 250 mL-Schlenk-Kolben 200 mL THF vorgelegt und dann sowohl dieser Kolben als auch die Grignard-Reaktionsmischung aus der Glove-Box ausgeschleust (mit einem Septum verschlossen). Von nun an wird mit Hilfe von Schlenk-Line-Technik luft- und wasserfrei gearbeitet. Zu den 200 mL THF werden 16 mL (0.1 mol) 1,3-Dichlorbenzol gegeben und mittels eines Isopropanol/Trockeneis-Kältebads auf -78°C gekühlt. Es folgt die Zugabe von 95 mL einer 1.6 M n-BuLi Lösung (0.15 mol) in Hexan mit Hilfe einer Spritze durch ein Septum. Die Lithiierung gilt nach 1 h als abgeschlossen, wobei bereits nach 20 min der Reaktionsbeginn anhand einer Farbänderung von gelb nach gräulich-weiß zu erkennen ist. Schließlich wird das entstandene 1-Lithium-2,6-dichlorbenzol zu der auf -78°C gekühlten Grignard-Reaktionsmischung kanüliert, wobei die Temperatur von -55°C nicht überschritten werden darf. Schließlich lässt man die Reaktionsmischung langsam auf RT auftauen und rührt noch 12 h in einem Wasserbad. Zu der entstandenen, tief schwarzen Reaktionslösung gibt man 104.1 g Iod (0.4 mol) und beobachtet eine exotherme Reaktion. Zur Aufarbeitung wird durch eine wässrige Na₂SO₃-Lösung überschüssiges I₂ reduziert und mit Diethylether versetzt. Jetzt wird 3 mal mit Wasser ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Man filtriert und entfernt das Lösungsmittel am Vakuum. Schließlich wird die entstandene klare, rote Lösung destilliert (Sdp.: 35°C, 10⁻² mbar) und mit dem verbleibenden Öl ein Kristallisationsversuch aus heißem Isopropanol unternommen. Allerdings treten erhebliche Trennprobleme aufgrund der Bildung größerer Mengen eines Nebenprodukts auf, obwohl auf Einhaltung der niedrigen Temperatur penibelst geachtet wurde.

5.3.2.1.6 Darstellung von 2-Brom-1-methoxynaphthalin¹³²⁻¹³⁶

An der Schlenk-Line wird unter N₂-Schutzatmosphäre eine 1.6 M ⁿBuLi-Lösung in Hexan (1 L, 1.6 mol) mittels eines Isopropanol/Trockeneis-Kältebads auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung gibt man 225 mL TMEDA (1.5 mol) und rührt bis sich eine leicht gelbliche Suspension gebildet hat. Nun fügt man 203 mL 1-Methoxynaphthalin (1.4 mol) zu, wobei die Reaktionsmischung umgehend einen rötlichen Farbton annimmt. Jetzt lässt man die Mischung auf RT auftauen und rührt weitere 9 h. Es bildet sich eine tiefrote Suspension, zu der man, nach erneuter Kühlung auf -78°C, mit Hilfe einer Spritze über ein Septum 181 mL Dibromethan (2.1 mol) langsam zuspritzt. Schließlich lässt man die Reaktionsmischung auftauen und rührt weitere 12 h bei RT. Dabei bildet sich eine zitronengelbe Suspension, welche man durch Abnutschen von ihrer Salzfracht trennt. Das Salz wird zweimal mit Toluol gewaschen und dann verworfen. Die vereinigten Filtrate werden mit 500 mL einer 20% igen HCl-Lösung versetzt und dann mit Toluol extrahiert. Man wäscht die vereinigten organischen Phasen zweimal mit H₂O und trocknet über MgSO₄. Nun wird filtriert und das Filtrat am Schlenk-Line-Vakuum von leichtflüchtigen Bestandteilen abgetrennt. Die verbleibende, gelbliche Flüssigkeit wird über eine *Vigreux*-Kolonne destilliert, wobei man eine 30:70-Mischung aus nicht umgesetztem 1-Methoxynaphthalin und dem Produkt erhält. Aus dieser Mischung kristallisiert bei 4°C das Produkt in Form von farblosen, langen Nadeln. Diese werden durch zweifache Umkristallisation aus heißem Isopropanol gereinigt.



Summenformel:	C ₁₁ H ₉ OBr
Molmasse:	158.20 g/mol
Ausbeute:	50.0 g (29%)
Smp.:	59-60 °C
farblose Kristalle	

Analytische Daten:

GC/MS (EI, 70eV)

m/z (%) = **236** (100), **223** (67), **193** (100), **155** (6), **142** (6), **127** (39), **114** (72), **88** (22),
63 (33), **50** (11), **28** (6), **18** (2)

¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆, 298 K)

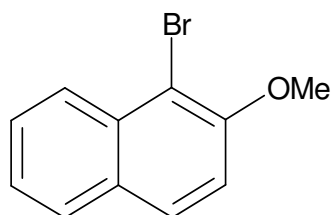
δ = **4.0** (s, 3H, -OMe), **7.4 – 8.3** (m, 6H, Aromat)

¹³C-NMR (100.4 MHz, C₆D₆, 298 K)

δ = **61.5** (-OMe), **112.7, 122.2, 125.3, 126.6, 126.8, 128.1, 129.1, 130.2**
134.0, 153.3 (Aromat)

5.3.2.1.7 Darstellung von 1-Brom-2-methoxynaphthalin

In einen 1l-Dreihalskolben werden 30.9 g KOH vorgelegt (0.55 mol – 1.2 eq) und in 400 mL demineralisiertem Wasser gelöst. Nun gibt man 100.0 g 1-Brom-2-Naphthol (0.45 mol – 1 eq) zu und lässt 20 min reagieren. Es bildet sich eine dunkle Lösung, welche man durch Zugabe von 47 mL Dimethylsulfat (0.5 mol – 1.1 eq) zum Produkt umsetzt. Nach 30 minütigem Rühren wird wie folgt aufgearbeitet: man extrahiert das entstandene 1-Brom-2-methoxynaphthalin mit 300 mL Diethylether, wäscht die organische Phase je zweimal mit H₂O, 10%-iger NaOH und nochmals mit H₂O. Schließlich trocknet man mit MgSO₄, filtriert und befreit am Vakuum von flüchtigen Bestandteilen. Der verbleibende weiße Feststoff wird durch zweimalige Umkristallisation aus Isopropanol gereinigt.



Summenformel: $C_{11}H_9OBr$
 Molmasse: 158.20 g/mol
 Ausbeute: 67.0 g (62%)
 Smp.: 88-89 °C
 farblose Kristalle

Analytische Daten:

GC/MS (EI, 70eV)

m/z (%) = **236** (100), **223** (67), **193** (100), **155** (6), **142** (6), **127** (39), **114** (72), **88** (22),
63 (33), **50** (11), **28** (6), **18** (2)

1H -NMR (250 MHz, C_6D_6 , 298 K)

δ = **4.0** (s, 3H, -OMe), **7.4 – 8.3** (m, 6H, Aromat)

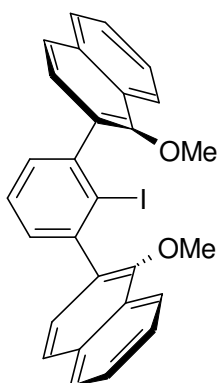
^{13}C -NMR (100.4 MHz, C_6D_6 , 298 K)

δ = **61.5** (-OMe), **112.7, 122.2, 125.3, 126.6, 126.8, 128.1, 129.1, 130.2**
134.0, 153.3 (Aromat)

5.3.2.1.8 Darstellung von 2,6-Di[o-(1-methoxynaphthalin)]-1-iodbenzol (DinapI_1)
 ausgehend von 2,6-Dibrom-1-iodbenzol

Zu einer Lösung von 18.3 g 2-Brom-1-methoxynaphthalin (0.1 mol – 3.5 eq) in 250 mL abs. THF werden in der Glove-Box langsam 1.8 g Magnesiumspäne (0.08 mol – 3.5 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 18 h bei RT gerührt, worauf sich das Magnesium unter Gelb-Färbung der Lösung vollständig auflöst. Anschließend werden 8.0 g 2,6-Dibrom-1-iodbenzol (0.02 mol) in 10 mL THF gelöst und hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird 5

h bei RT gerührt und dann an einer Schlenk-Line 28 h bis zum Refluxieren erhitzt. Schließlich werden 25.4 g Iod (0.1 mol – 5.0 eq) unter Eiskühlung und Stickstoff-Gegenstrom zugegeben. Man rührt die Reaktionsmischung 18 h bei RT. Zur Aufarbeitung werden je 200 mL gesättigte Natriumsulfit-Lösung und Ether zugegeben. Die wässrige Phase wird abgetrennt, nochmals mit Ether extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und dann filtriert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibt ein gelbes Öl, aus welchem nach Lösen in Diethylether und folgendem Entfernen von flüchtigen Bestandteilen am Vakuum ein gelblicher Feststoff erhalten wird. Dieser Feststoff wird zweimal mit Hexan gewaschen und anschließend aus heißem Isopropanol umkristallisiert. Das Produkt wird in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.



Summenformel:	C ₂₈ H ₂₁ O ₂ I
Molmasse:	518.9 g/mol
Ausbeute:	3.4 g (30%)
Smp.:	197-198 °C
	farbloser Feststoff

Analytische Daten:

GC/MS (EI, 70eV)

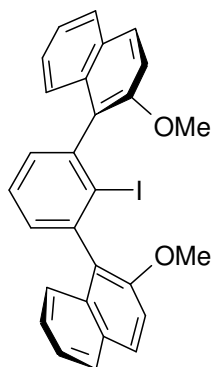
m/z (%) = **516** (100), **390** (5), **375** (14), **359** (30), **331** (25), **302** (20), **258** (11), **180** (18),
150 (13)

¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆, 298 K)

δ = **3.53** (s, 3H, -OMe), **3.52** (s, 3H, -OMe), **7.1 – 8.4** (m, 15H, Aromat)

5.3.2.1.9 Darstellung von 2,6-Di[*o*-(2-methoxynaphthalin)]-1-iodbenzol (DinapI_2) ausgehend von 2,6-Dichlor-1-iodbenzol

Zu einer Lösung von 68.2 g 1-Brom-2-methoxynaphthalin (0.3 mol – 4.0 eq) in 500 mL abs. THF werden in der Glove-Box langsam 7.0 g Magnesiumspäne (0.3 mol – 4.0 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 18 h bei RT gerührt, worauf sich das Magnesium unter Gelbfärbung der Lösung vollständig auflöst. Anschließend werden 19.6 g 2,6-Dichlor-1-iodbenzol (0.07 mol) in 10 mL THF gelöst und hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei RT gerührt und dann an der Schlenk-Line mit 54.7 g Iod (0.2 mol – 3.0 eq) unter Eiskühlung und Stickstoff-Gegenstrom versetzt. Man rührt weitere 18 h bei RT. Zur Aufarbeitung werden 400 mL gesättigte Natriumsulfit-Lösung und Ether zugegeben. Die wässrige Phase wird abgetrennt, nochmals mit Ether extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und dann filtriert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibt ein weißer Feststoff, welcher zweimal mit Hexan gewaschen und anschließend aus heißem Isopropanol umkristallisiert wird. Das Produkt wird in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.



Summenformel:	C ₂₈ H ₂₁ O ₂ I
Molmasse:	518.9 g/mol
Ausbeute:	11.6 g (32%)
Smp.:	197-198 °C
	farbloser Feststoff

Analytische Daten:

GC/MS (EI, 70eV)

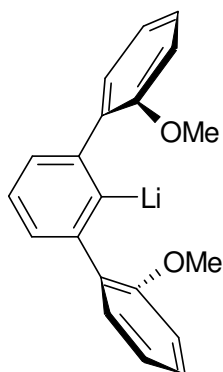
m/z (%) = **516** (100), **390** (5), **375** (14), **359** (30), **331** (25), **302** (20), **258** (11), **180** (18),
150 (13)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6 , 298 K)

$\delta =$ **3.53** (s, 3H, -OMe), **3.52** (s, 3H, -OMe), **7.1 – 8.4** (m, 15H, Aromat)

5.3.2.1.10 Darstellung von 1-Lithium-2,6-di(*o*-anisyl)benzol (DanipLi)

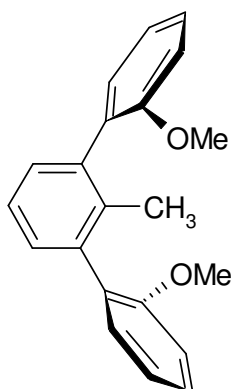
In der Glove-Box werden 3.0 g 2,6-Di(*o*-anisyl)1-iodbenzol (72 mmol) in abs. Hexan suspendiert vorgelegt. Mit Hilfe einer Kanüle werden 4.5 mL einer *n*-Buthyllithium-Lösung in Hexan (1.6 M, 72 mmol) zugetropft, wobei sich die Suspension erst auflöst und später eine weißliche Trübung auftritt. Die Reaktionsmischung wird 18 h bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wird zunächst das Hexan abpipettiert und dann einmal mit Hexan gewaschen. Um eventuelle Verunreinigungen zu lösen wird über Nacht in Toluol stehen gelassen. Nach Abpipettieren des Lösungsmittels wird noch zweimal mit Hexan gewaschen. Zwischen den einzelnen Waschvorgängen wird jeweils mindestens 30 min gewartet, bis das Produkt weitgehend sedimentiert ist, und überstehendes Lösungsmittel abpipettiert. Das trockene Produkt erhält man schließlich durch Entfernung von flüchtigen Bestandteilen am Vakuum.



Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Li}$
Molmasse: 296.14 g/mol
Ausbeute: 40.0 g (55%)
farblose Kristalle

5.3.2.1.11 Darstellung von 1-Methyl-2,6-di(*o*-anisyl)benzol (DanipMe) als Nebenprodukt der Reaktion von ZrCl₄ mit DanipLi

In der Glove-Box werden 72 mg (0.19 mmol) ZrCl₄ in 4 mL THF aufgenommen. Zu dieser farblosen Lösung kanüliert man 113 mg DanipLi (0.38 mmol, 2 eq) als gelbe Lösung in 3 mL THF. Nach einer Reaktionszeit von 2 h wird zweimal zentrifugiert, wobei man vor der zweiten Zentrifugation 10 min eine Nachfällung abwartet. Danach wird unter vermindertem Druck von flüchtigen Komponenten abgetrennt. Durch zweimalige Zugabe von Hexan werden Reste von flüchtigen Bestandteilen als Azeotrop entfernt, so dass ein heller Schaum entsteht. Dieser wird mit 4 mL Hexan über 5 min gewaschen und dann in 1.5 mL Toluol aufgenommen. Die entstandene gelbe Suspension wird zentrifugiert und die gelbe Lösung danach zur Kristallisation in ein Schraubdeckelgläschen verbracht. Bei -25°C bildet sich zunächst das vermutlich Zr-haltige Produkt als mikrokristalliner, farbloser Feststoff. Die Mutterlauge wird unter vermindertem Druck auf etwa ihr halbes Volumen eingeeengt, mit Hexan überschichtet und abermals bei -25°C zur Kristallisation ausgestellt. DanipMe fällt als voluminöser, weißer Niederschlag aus, in welchem bereits einzelne Kristalle erkennbar sind. Der Niederschlag wird getrocknet, mit 3 mL Hexan extrahiert und schließlich in 1 mL Toluol aufgenommen. Bei Raumtemperatur erfolgt über Nacht Kristallisation von DanipMe in einer Spießampulle. Die Ausbeute wurde anhand des getrockneten, voluminösen, weißen Niederschlags bestimmt und ist mit 92% (bezogen auf 1 eq ZrCl₄, 53 mg) nahezu quantitativ.



Summenformel: C₂₀H₁₈O₂
Molmasse: 304.39 g/mol
Ausbeute: 53.0 g (92%)
farblose Kristalle

Analytische Daten:

GC/MS (EI, 70eV)

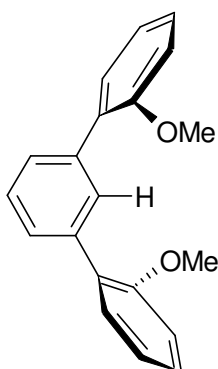
m/z (%) = **304** (100), **273** (16), **258** (7), **202** (6), **152** (4), **119** (6), **101** (6), **39** (2), **28** (6)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 298 K)

δ = **2.20** (s, 3H, -Me (rac)) **2.24** (s, 3H, -Me(meso)), **3.21** (s, 6H, -OMe(rac)), **3.25** (s, 6H, -OMe(meso)), **6.5-7.3** (m, 11H, Aromat)

5.3.2.1.12 Darstellung von 1,5-Di(*o*-anisyl)benzol (DanipH)

Die Darstellung von DanipH erfolgt auf demselben Weg wie die Synthese von DanipI (Kapitel 5.3.2.1.3). Allerdings wird im Unterschied zu dieser Vorgehensweise im letzten Reaktionsschritt nicht mit I₂ abgefangen, sondern stattdessen wird hydrolysiert. Auch diese Umsetzung erfolgt mit einer Ausbeute von 36% (21.0 g).



Summenformel: C₂₁H₂₀O₂
 Molmasse: 290.21 g/mol
 Ausbeute: 21.0 g (36%)
 beiges Pulver

Analytische Daten:

GC/MS (EI, 70eV)

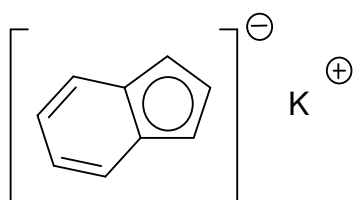
m/z (%) = **290** (100), **231** (11), **215** (13), **169** (5.5), **119** (11), **101** (5.5), **63** (2.2), **28** (9)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 298 K)

$\delta =$ **3.22** (s, 6H, -OMe), **6.0-8.0** (m, 12H, Aromat)

5.3.2.1.13 Darstellung von Kalium-Indenid (KInd)

In der Glove-Box werden in einem 100 mL Rundkolben 0.8 g KH (21 mmol) vorgelegt und in 70 mL THF suspendiert. Zu dieser Suspension werden 3 mL Inden (26 mmol, 1.2 eq) tropfenweise über eine Stunde zugegeben. Es ist eine teilweise starke Blasenbildung aufgrund der frei werdenden Reaktionsenthalpie zu beobachten. Nach einer Stunde hat sich eine dunkelgrüne Suspension gebildet, die nach 21 h einen rötlichen Schimmer aufweist. Zur Aufarbeitung wird zentrifugiert, in Schraubdeckelgläschen überführt und unter vermindertem Druck von flüchtigen Bestandteilen befreit. Zurück bleibt ein gelblich-grüner, heterogen erscheinender Feststoff, der mit 6 mL Hexan gewaschen wird. Nach erneutem Trocknen am Vakuum erhält man einen homogenen, beigen, pulvrigen Feststoff in einer Ausbeute von 52% (1.2 g) bezogen auf die Einwaage von KH.

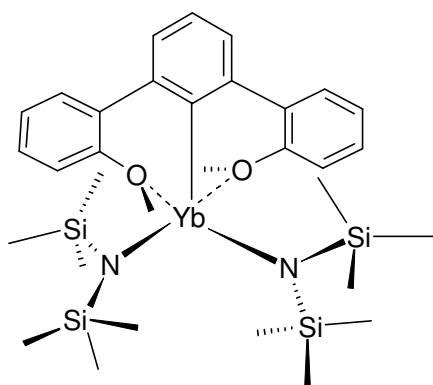


Summenformel: $\text{C}_9\text{H}_7\text{K}$
Molmasse: 116.16 g/mol
Ausbeute: 1.2 g (52%)
beiges Pulver

5.3.2.2 Darstellung neuartiger metallorganischer Verbindungen

5.3.2.2.1 DanipYb[N(SiMe₃)₂]₂

In der Glove-Box wird eine farblose Suspension von YbCl₃ (279 mg, 1 mmol) in 10 mL THF für einige Stunden gerührt und dann mit einer frisch zubereiteten DanipLi-Lösung (296 mg, 1 mmol) in THF versetzt. Die Reaktionsmischung wird 30 min umgesetzt, wobei sich eine rote Lösung bildet. Dazu kanüliert man langsam eine 0.5 M Lösung von KN(SiMe₃)₂ in Toluol (4.0 mL, 2 mmol) und rührt weitere 10 min. Die erhaltene orange Suspension wird zentrifugiert und dann am Vakuum alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Nun wird der Rückstand mit Hexan extrahiert und die entstandene orange Lösung nach erneuter Zentrifugation über Nacht bei RT stehen gelassen. Dabei kristallisiert das Produkt als gelbes, mikrokristallines Material (470 mg, 60%). Nach Kristallisation ist der erhaltene DanipYb[N(SiMe₃)₂]₂-Komplex unlöslich in Hexan, aber löslich in aromatischen Lösungsmitteln sowie gut löslich in THF. Bisher konnten keine verlässlichen Daten durch Elementaranalyse (C, H, N) gewonnen werden, da sowohl die Werte für C als auch für N zu niedrig ausfielen. Dies ist höchstwahrscheinlich auf die Bildung von SiC und SiN während des Verbrennungsprozesses zurückzuführen¹⁶⁹.

Summenformel: C₃₂H₅₃N₂O₂Si₄Yb

Molmasse: 783.16 g/mol

Ausbeute: 470 mg (60%)

Smp.: 175-177°C (Zers.)

gelbe Kristalle

Analytische Daten:

IR (Nujol) [cm^{-1}]

1576 w, 1540 w, 1259 m, 1245 s, 1208 w, 1160 m, 1113 w, 1065 w, 980 s,
951 vs, 946 vs, 869 m, 826 s, 740 s, 692 w, 661 m, 608 w, 500 w, 432 w.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 298 K) *DanipY*[$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$]₂

$\delta =$ **0.24** (s, 36H, *-SiMe₃*), **3.78** (s, 6H, *-OMe*), **6.7 – 7.8** (m, 11H, *Aromat*)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.4 MHz, C_6D_6 , 298 K) *DanipY*[$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$]₂

$\delta =$ **2.7** (*-Me₃Si*), **61.8** (*-OMe*), **120.8, 126.8, 127.8, 133.2, 138.3, 142.4, 153.7, 185.2**
(d, $J_{\text{Y-C}} = 51$ Hz, *ipso-C*)

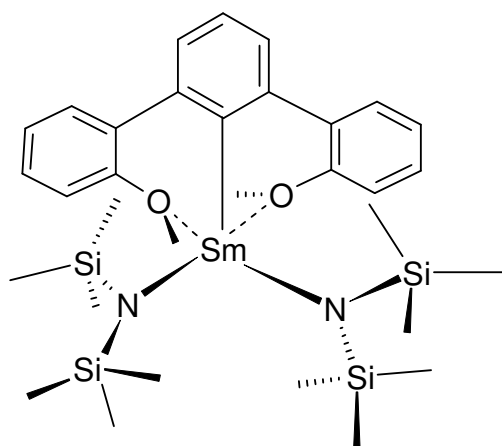
5.3.2.2.2 *DanipSm*[$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$]₂

In einer Glove-Box wird SmCl_3 (84 mg, 0.3 mmol) durch Rühren in 4 mL THF über Nacht (14 h) zum weißen, feinkörnigen THF-Addukt aktiviert. Zur entstandenen Suspension kanüliert man eine frisch bereitete, gelbe Lösung von 97 mg (0.33 mmol) *DanipLi* in 3 mL THF. Man beobachtet die Bildung einer gelben Suspension, zu der man nach einer Stunde das Pyrazolylborat $\text{KTp}^{\text{Me,Me}}$ (110 mg, 0.3 mmol) als klare Lösung in vier mL THF langsam zutropft. Die Umsetzung erfolgt bei -24°C und wird nach 15 min als vollständig angesehen. Zur entstandenen, nun zitronengelben Suspension wird $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (0.65 mL, 0.3 mmol) als 0.5 M Lösung in Toluol zugesetzt, woraufhin sich eine etwas hellere, noch gelbe Suspension bildet. Nach 15 minütiger Reaktionszeit wird zweimal zentrifugiert, wobei nach der ersten Zentrifugation zehn min eine Nachfällung abgewartet werden sollte. Die gelbe Lösung wird unter vermindertem Druck solange eingeeengt, bis sich ein gelber Feststoff gebildet hat. Dieser wird zunächst mit 3 mL etwa 50°C warmen Hexan extrahiert und

schließlich in 3 mL Toluol aufgenommen. Die so erhaltene Suspension wird zentrifugiert, nochmals am Vakuum bis zur Trockene eingengt und abermals mit 3 mL Hexan extrahiert. Der verbleibende Feststoff wird in 2 mL Toluol aufgenommen. Alle Extrakte werden mehrfach zentrifugiert und bei RT zur Kristallisation in Spießampullen verbracht. Aus Toluol kristallisiert $\text{DanipSm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ in Form gelber, nadelförmiger Kristalle bei RT. Auf diesem Weg beträgt die Ausbeute lediglich 30% (76 mg).

Effizienter lässt sich die Synthese analog der Darstellung von $\text{DanipYb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (Kapitel: 5.3.2.2.1) durchführen. Auf diesem Weg kann die doppelte Ausbeute realisiert werden. Zur Aufarbeitung empfiehlt es sich zusätzlich, nach der Extraktion des Rohprodukts mit Hexan nochmals in Toluol aufzunehmen, zu zentrifugieren und die entstandene gelbe Lösung bis zur Trockene am Vakuum einzuengen. Nun wird mit 4 mL Hexan über mindestens 5 min extrahiert, zentrifugiert und in Spießampullen überführt. Der verbleibende Feststoff wird in 3 mL Toluol aufgenommen und ebenfalls zentrifugiert. Aus beiden Extrakten wird bei -24°C über Nacht einkristallines Material erhalten.

Nach Kristallisation ist der erhaltene $\text{DanipSm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ -Komplex unlöslich in Hexan, aber löslich in aromatischen Lösungsmitteln sowie gut löslich in THF. Bisher konnten keine verlässlichen Daten durch Elementaranalyse (C, H, N) gewonnen werden, da sowohl die Werte für C als auch für N zu niedrig ausfielen. Dies ist höchstwahrscheinlich auf die Bildung von SiC und SiN während des Verbrennungsprozesses zurückzuführen¹⁶⁹.



Summenformel: $\text{C}_{32}\text{H}_{53}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_4\text{Sm}$

Molmasse: 760.52 g/mol

Ausbeute: 76.1 mg (30%)

Analytische Daten:

IR (Nujol) [cm^{-1}]

1603 w, 1496 w, 1474 w, 1435 w, 1384 w, 1368 w, 1246 s, 989 s, 861 s, 829 s, 752 m, 728 m, 694 m, 667 m, 601 s, 494 vs, 479 vs, 452 vs, 443 vs, 422 vs, 412 vs

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 298 K)

$\delta =$ **0.23** (s, 36H, $-\text{SiMe}_3$), **1.31** (s, 6H, $-\text{OMe}$), **5.3 – 9.5** (m, 11H, *Aromat*)

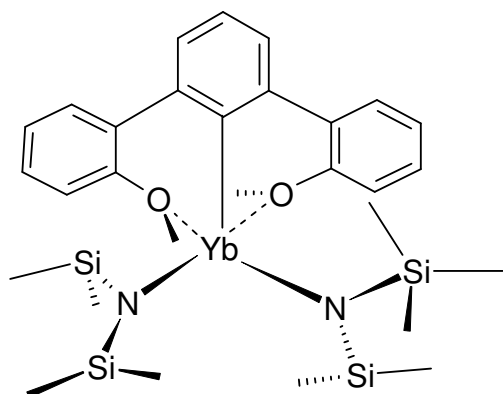
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.4 MHz, C_6D_6 , 298 K) *DanipY[N(SiMe₃)₂]₂*

$\delta =$ **2.7** ($-\text{Me}_3\text{Si}$), **61.8** ($-\text{OMe}$), **120.8, 126.8, 127.8, 133.2, 138.3, 142.4, 153.7, 185.2**
(d, $J_{\text{Y-C}} = 51$ Hz, *ipso-C*)

5.3.2.2.3 DanipYb[N(SiHMe₂)₂]₂

In der Glove-Box wird eine farblose Suspension von YbCl_3 (279 mg, 1.0 mmol) in 10 mL THF für einige Stunden gerührt und dann mit einer frisch zubereiteten DanipLi-Lösung (296 mg, 1.0 mmol) in THF versetzt. Die Reaktionsmischung wird 30 min umgesetzt, wobei sich eine rote Färbung einstellt. Dazu kanüliert man langsam eine Lösung von $\text{K}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]$ in THF (343 mg, 2.0 mmol) und rührt weitere 10 min. Die erhaltene orange Suspension wird zentrifugiert und dann am Vakuum alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Nun wird der Rückstand mit Hexan extrahiert und die entstandene orange Lösung nach erneuter Zentrifugation über Nacht bei RT stehen gelassen. Dabei kristallisiert das Produkt als gelbes, mikrokristallines Material (436 mg, 60%). Nach Kristallisation ist der erhaltene DanipYb[N(SiHMe₂)₂]₂-Komplex unlöslich in Hexan, aber löslich in aromatischen Lösungsmitteln sowie gut löslich in THF. Bisher konnten keine verlässlichen Daten durch Elementaranalyse (C, H, N) gewonnen werden, da sowohl die Werte für C als auch für N zu

niedrig ausfielen. Dies ist höchstwahrscheinlich auf die Bildung von SiC und SiN während des Verbrennungsprozesses zurückzuführen¹⁶⁹.



Summenformel: $C_{28}H_{45}N_2O_2Si_4Yb$

Molmasse: 727.06 g/mol

Ausbeute: 436 mg (60%)

Smp.: 180-182 °C

gelbe Kristalle

Analytische Daten:

IR (Nujol) [cm^{-1}]

2021 vs, 1789 w, 1574 m, 1584 w, 1246 vs, 1211 w, 949 vs, 880 vs, 869 vs, 862 vs, 832 s, 799 w, 790 w, 747 m, 745 m, 736 m, 732 m, 722 w, 698 w, 683 w, 678 w, 646 w, 630 w, 626 m, 610 m, 590 m, 578 w, 560 w, 532 w, 496 m

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298 K) *DanipY[N(SiHMe₂)₂]₂*

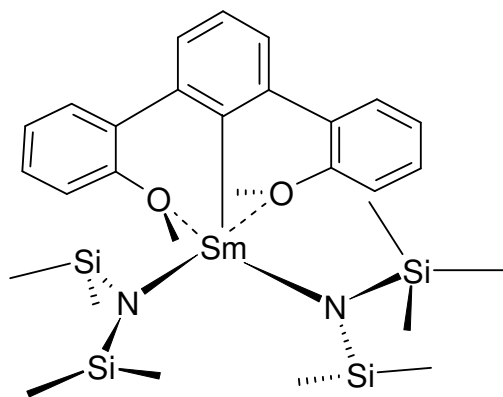
$\delta =$ **0.18** (d, 24H, $^3J_{H-H} = 3$ Hz, -SiMe₂), **3.78** (s, 6H, -OMe), **4.81** (sept, 4H, $^3J_{H-H} = 3$ Hz, -SiH), **6.9 – 7.7** (m, 11H, Aromat)

^{13}C -NMR (100.4 MHz, C_6D_6 , 298 K) *DanipY[N(SiHMe₂)₂]₂*

$\delta =$ **3.0** (-Me₂Si), **64.0** (-OMe), **119.3, 126.5, 126.8, 132.9, 137.8, 142.7, 153.2, 186.8** (d, $J_{Y-C} = 50$ Hz, ipso-C)

5.3.2.2.4 DanipSm(SiHMe₂)₂]₂

In der Glove-Box wird eine farblose Suspension von SmCl₃ (279 mg, 1.0 mmol) in 10 mL THF über Nacht gerührt und dann mit einer frisch zubereiteten DanipLi-Lösung (296 mg, 1.0 mmol) in THF versetzt. Die Reaktionsmischung wird 30 min umgesetzt, wobei sich eine gelbe Lösung bildet. Dazu kanüliert man langsam eine Lösung von K[N(SiHMe₂)₂] in THF (4.0 mL, 2.0 mmol) und rührt weitere 10 min. Die erhaltene gelbe Suspension wird zentrifugiert und dann am Vakuum alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Nun wird der Rückstand mit Hexan extrahiert und die entstandene orange Lösung nach erneuter Zentrifugation über Nacht bei RT stehen gelassen. Dabei kristallisiert das Produkt als blass gelbes, mikrokristallines Material (352 mg, 50%). Nach Kristallisation ist der erhaltene DanipYb[N(SiHMe₂)₂]₂-Komplex unlöslich in Hexan, aber löslich in aromatischen Lösungsmitteln sowie gut löslich in THF. Bisher konnten keine verlässlichen Daten durch Elementaranalyse (C, H, N) gewonnen werden, da sowohl die Werte für C als auch für N zu niedrig ausfielen. Dies ist höchstwahrscheinlich auf die Bildung von SiC und SiN während des Verbrennungsprozesses zurückzuführen¹⁶⁹.

Summenformel: C₂₈H₄₅N₂O₂Si₄Sm

Molmasse: 704.42 g/mol

Ausbeute: 352 mg (50%)

Smp.: 144-146°C (Zers.)

blass gelbe Kristalle

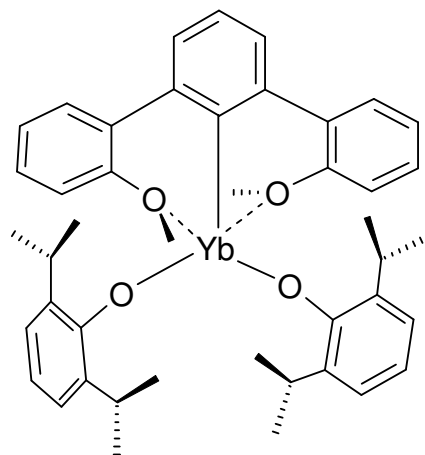
Analytische Daten:

IR (Nujol) [cm^{-1}]

2038 vs, 1573 w, 1546 w, 1275 s, 1242 m, 1208 w, 1158 m, 1126 w, 1067 s, 1065 s, 987 m, 884 vs, 880 vs, 837 m, 788 m, 738 vs, 722 vs, 683 m, 633 w, 589 m, 500 w, 446 w

5.3.2.2.5 DanipYb[O(2,6-diisopropylphenyl)]₂

In der Glove-Box wird eine farblose Suspension von YbCl_3 (279 mg, 1 mmol) in 10 mL THF für einige Stunden gerührt und dann mit einer frisch zubereiteten DanipLi-Lösung (296 mg, 1 mmol) in THF versetzt. Die Reaktionsmischung wird 30 min umgesetzt, wobei sich eine rote Lösung bildet. Dazu kanüliert man langsam eine Lösung von KO(2,6-diisopropylphenyl) in THF (433 mg, 2 mmol) und lässt weitere 10 min reagieren. Die erhaltene gelbe Suspension wird zentrifugiert und dann unter vermindertem Druck eingeeengt, bis sich ein schwach gelber, schaumiger Feststoff gebildet hat. Nun wird der Rückstand mit Hexan extrahiert und die entstandene gelbe Lösung nach mehrfacher Zentrifugation über Nacht bei RT stehen gelassen. Dabei kristallisiert das Produkt als gelbes, mikrokristallines Material (490 mg, 60%). Nach Kristallisation ist der erhaltene DanipYb[O(2,6-diisopropylphenyl)]₂-Komplex unlöslich in Hexan, aber löslich in aromatischen Lösungsmitteln sowie gut löslich in THF.

Summenformel: $\text{C}_{44}\text{H}_{51}\text{O}_4\text{Yb}$

Molmasse: 816.89 g/mol

Ausbeute: 490 mg (60%)

Smp.: 245-248 °C

gelbe Kristalle

Analytische Daten:

EA

Berechnet: C, **64.69**; H, **6.29**

Gefunden: C, **64.15**; H, **6.10**

IR (Nujol) [cm^{-1}]

1926 w, 1893 w, 1645 w, 1585 m, 1262 s, 1258 s, 1252 s, 1205 m, 1170 m, 1103 s, 1040 m, 1016 w, 968 m, 886 s, 860 s, 825 w, 806 m, 796 m, 774 m, 751 s, 743 m, 694 s, 614 w, 570 m, 539 w, 510 m, 439 w, 430 w

 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 298 K) *DanipY*[*O*(2,6-diisopropylphenyl)]₂

$\delta =$ **1.18** (d, 24H, $^3J_{\text{H-H}} = 7$ Hz, $-\text{Me}_2\text{C}$), **3.06** (sept, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7$ Hz $-\text{CH}$), **3.42** (s, 6H, $-\text{OMe}$), **6.9 – 7.7** (m, 17H, *Aromat*)

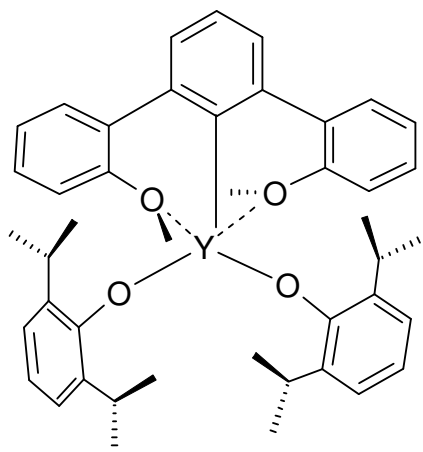
 $^{13}\text{C-NMR}$ (100.4 MHz, C_6D_6 , 298 K) *DanipY*[*O*(2,6-diisopropylphenyl)]₂

$\delta =$ **24.0** ($-\text{Me}_2\text{C}$), **27.2** ($-\text{CH}$), **65.3** ($-\text{OMe}$), **118.1, 122.3, 123.0, 126.4, 127.9, 128.1, 128.5, 132.7, 136.4, 138.7, 143.7, 152.0, 158.1** (d, $^1J_{\text{C-H}} = 5$ Hz), **183.6** (d, $J_{\text{Y-C}} = 53$ Hz, *ipso-C*)

5.3.2.2.6 *DanipY*[*O*(2,6-diisopropylphenyl)]₂

In der Glove-Box wird eine farblose Suspension von YCl_3 (195 mg, 1 mmol) in 10 mL THF für einige Stunden gerührt und dann mit einer frisch zubereiteten *DanipLi*-Lösung (296 mg, 1 mmol) in THF versetzt. Die Reaktionsmischung wird 30 min umgesetzt, wobei sich eine rote Lösung bildet. Dazu kanüliert man langsam eine Lösung von *KO*(2,6-diisopropylphenyl) in THF (433 mg, 2 mmol) und lässt weitere 10 min reagieren. Die erhaltene gelbe Suspension wird zentrifugiert und dann unter vermindertem Druck eingengt, bis sich ein schwach gelber, schaumiger Feststoff gebildet hat. Man wäscht mit vier mL Hexan und nimmt den Rückstand

in drei mL Toluol auf. Im Gegensatz zur Ytterbium-Verbindung ist der entsprechende Komplex mit Yttrium als Zentralatom gänzlich unlöslich in Hexan. Eine Kristallisation gelingt aus Toluol in Gegenwart geringer Mengen von THF. Das farblose, mikrokristalline $\text{DanipY}[\text{O}(2,6\text{-diisopropylphenyl})]_2$ wird mit einer Ausbeute von 55% (442.7 mg) erhalten.



Summenformel: $\text{C}_{48}\text{H}_{59}\text{O}_5\text{Y}$

Molmasse: 804.86 g/mol

Ausbeute: 442.7 mg (55%)

farblose Kristalle

Analytische Daten:

EA

Berechnet: C, **71.63**; H, **7.39**

Gefunden: C, **72.25**; H, **7.48**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 298 K) *DanipY*[*O*(2,6-diisopropylphenyl)]₂

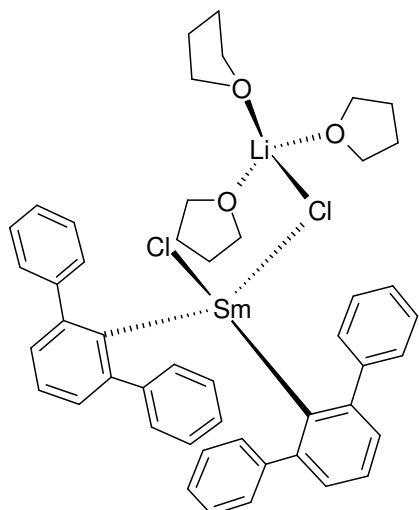
$\delta =$ **1.18** (d, 24H, $^3J_{\text{H-H}} = 7$ Hz, $-\text{Me}_2\text{C}$), **3.06** (sept, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7$ Hz $-\text{CH}$), **3.42** (s, 6H, $-\text{OMe}$), **6.9 – 7.7** (m, 17H, *Aromat*)

^{13}C -NMR (100.4 MHz, C_6D_6 , 298 K) *DanipY*[*O*(2,6-diisopropylphenyl)]₂

$\delta =$ **24.0** ($-\text{Me}_2\text{C}$), **27.2** ($-\text{CH}$), **65.3** ($-\text{OMe}$), **118.1**, **122.3**, **123.0**, **126.4**, **127.9**, **128.1**,
128.5, **132.7**, **136.4**, **138.7**, **143.7**, **152.0**, **158.1** (d, $^1J_{\text{C-H}} = 5$ Hz), **183.6** (d, $J_{\text{Y-C}} = 53$ Hz, *ipso-C*)

5.3.2.2.7 (Dpp)₂SmCl(μ -Cl)Li(THF)₃

In der Glove-Box werden 257 mg SmCl₃ (1.0 mmol) durch Rühren in fünf mL THF über Nacht (14 h) aktiviert. Zu dieser Suspension wird eine frisch bereitete Lösung von 472 mg (2,6-Diphenylphenyl)lithium (2.0 mmol) in fünf mL THF hinzugefügt. Es bildet sich eine hellgelbe Lösung. Die Reaktionsmischung wird nach 30 min zentrifugiert und unter vermindertem Druck von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der verbleibende Feststoff wird mit Hexan gewaschen und anschließend mit drei mL Toluol versetzt. Unter Rühren werden Portionsweise etwa zwei mL THF zugegeben, bis sich der Feststoff weitgehend gelöst hat. Die verbleibende Suspension wird zentrifugiert, mit geringen Mengen Hexan überschichtet und auf -25°C gekühlt. Nach einigen Tagen erfolgt nahezu quantitative Kristallisation von (Dpp)₂SmCl(μ -Cl)Li(THF)₃ in Form von blassgelbem mikrokristallinem Material in einer Ausbeute von 60% (542 mg). Analysenreines Produkt ist unlöslich in Hexan, wenig löslich in aromatischen Lösungsmitteln und gut löslich in THF. Lösungen zersetzen sich langsam bei Raumtemperatur, verändern sich aber nicht merklich über längere Zeiträume wenn sie bei -25°C aufbewahrt werden.

Summenformel: $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{LiO}_3\text{Sm}$

Molmasse: 903.07 g/mol

Ausbeute: 542 mg (60%)

Schmelzpunkt: $84\text{--}86^\circ\text{C}$

(Zers.)

gelbe Kristalle

Analytische Daten:

EA

Berechnet: C, **63.84**; H, **5.58**

Gefunden: C, **63.62**; H, **5.43**

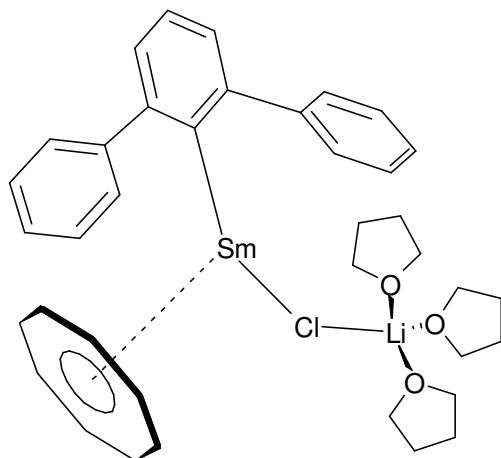
¹H-NMR (400 MHz, C₄D₈O, 298 K) *DanipY*[*O*(2,6-diisopropylphenyl)]₂

δ = **5.00** (br s, 4H), **5.35** (br s, 2H), **7.24** (br s, 2H), **7.56** (br s, 1H), **8.28** (br s, 4H)

Es war nicht möglich Signale im ¹³C-NMR-Spektrum in THF-*d*8-Lösung zu detektieren. Hingewiesen sei hier nochmals auf die geringe Stabilität der Verbindung, welche längere NMR-Experimente nicht zulässt.

5.3.2.2.8 DppSmCOT(μ-Cl)Li(THF)₃

In der Glove-Box werden 257 mg SmCl₃ (1 mmol) durch Rühren in 5 mL THF über Nacht (14 h) aktiviert. Zu dieser Suspension wird eine frisch bereitete Lösung von 472 mg K₂COT (1 mmol) in 5 mL THF hinzugefügt. Nach 30 minütiger Reaktionszeit bildet sich eine violette Suspension. Zu dieser kanüliert man eine ebenfalls frisch zubereitete Lösung von 236 mg DppLi (1 mmol) in drei mL THF und lässt 10 min reagieren. Die entstandene rote Suspension wird zentrifugiert und am Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der verbleibende Feststoff wird zunächst mit Hexan gewaschen und schließlich in 3 mL Toluol aufgenommen. Zur vollständigen Extraktion werden wenige Tropfen THF zugesetzt. Nach mehrfacher Zentrifugation und Aufbewahrung bei -25°C erfolgt Kristallisation des Produkts. Einengen der Mutterlauge unter vermindertem Druck liefert dunkelrotes DppSmCOT(μ-Cl)Li(THF)₃ als mikrokristallinen Feststoff. Analysenreines Produkt ist unlöslich in Hexan, schwachlöslich in aromatischen Lösungsmitteln und gut löslich in THF.



Summenformel: $C_{38}H_{45}ClLiO_3Sm$

Molmasse: 742.48 g/mol

Ausbeute: 447 mg (60%)

Schmelzpunkt: 119 – 120°C (Zers.)

dunkelrote Kristalle

Analytische Daten:

EA

Berechnet: C, **61.47**; H, **6.11**

Gefunden: C, **61.25**; H, **6.04**

1H -NMR (400 MHz, C_4D_8O , 298 K)

$\delta =$ **5.89** (d, 4H, $J_{H-H} = 7$ Hz), **6.00-6.05** (m, 6H), **7.48** (d, 2H, $J_{H-H} = 7$ Hz), **8.03** (t, 1H, $J_{H-H} = 7$ Hz), **9.51**(s, 8H, *COT*)

^{13}C -NMR (100.4 MHz, C_4D_8O , 298 K)

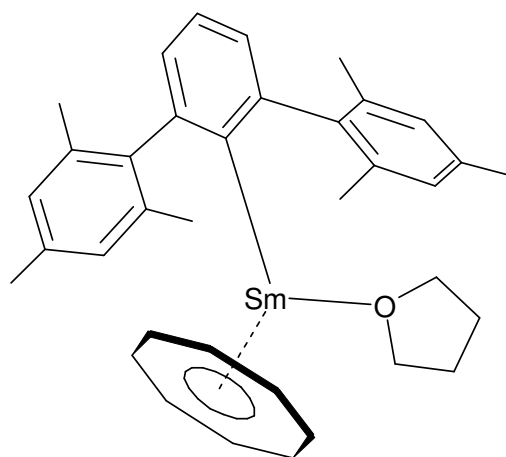
$\delta =$ **78.6** (*COT*), **115.2**, **123.8**, **125.0**, **126.7**, **127.6**, **145.3**, **157.7**

Das zum *ipso*-Kohlenstoff gehörige Signal konnte nicht gefunden werden. Vermutlich liegt dies in der unmittelbaren Nachbarschaft zum paramagnetischen Samariumatom begründet.

5.3.2.2.9 DmpSm(THF)COT

In der Glove-Box werden 257 mg SmCl_3 (1 mmol) durch Rühren in 5 mL THF über Nacht (14 h) aktiviert. Zu dieser Suspension wird eine frisch bereitete Lösung von 472 mg K_2COT (1 mmol) in 5 mL THF hinzugefügt. Nach 30 minütiger Reaktionszeit bildet sich eine violette Suspension. Zu dieser kanüliert man eine ebenfalls frisch zubereitete Lösung von 320 mg DmpLi (1 mmol) in drei mL THF und lässt 15 min reagieren. Die entstandene rote Suspension wird zentrifugiert und am Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der verbleibende Feststoff wird zunächst mit Hexan gewaschen und schließlich in 3 mL Toluol aufgenommen. Die erhaltene rote Suspension wird mehrfach zentrifugiert und bei -25°C zur Kristallisation aufbewahrt. Einengen der Mutterlauge unter vermindertem Druck liefert dunkelrotes DmpSm(THF)COT als mikrokristallinem Feststoff (384 mg, 60%). Analysenreines Produkt ist unlöslich in Hexan, löslich in aromatischen Lösungsmitteln und gut löslich in THF.

Es wird angemerkt, dass eine versuchte Umkehr der Reagenzienzugabe zur ausschließlichen Bildung des bereits bekannten Bis-COT-Sandwich-Komplexes $[\text{Li(THF)}_3\{\mu\text{-(}\eta^2\text{:}\eta^8\text{-COT)}\}\text{Sm}(\eta^8\text{-COT})]^{170}$ geführt hat.



Summenformel: $\text{C}_{36}\text{H}_{41}\text{OSm}$

Molmasse: 640.04 g/mol

Ausbeute: 384 mg (60%)

Schmelzpunkt: $130 - 140^\circ\text{C}$ (Zers.)

dunkelrote Kristalle

Analytische Daten:

EA

Berechnet: C, **67.56**; H, **6.46**

Gefunden: C, **67.35**; H, **6.27**

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 298 K)

δ = **1.29** (br, 4H, *THF*), **2.16** (s, 6H, *p-Me*), **2.21** (s, 12H, *o-Me*), **4.51** (br, 4H, *THF*), **6.29** (s, 4H), **6.50** (d, 2H, $J_{\text{H-H}} = 7$ Hz), **7.58** (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7$ Hz), **9.28** (s, 8H, *COT*)

¹³C-NMR (100.4 MHz, C₆D₆, 298 K)

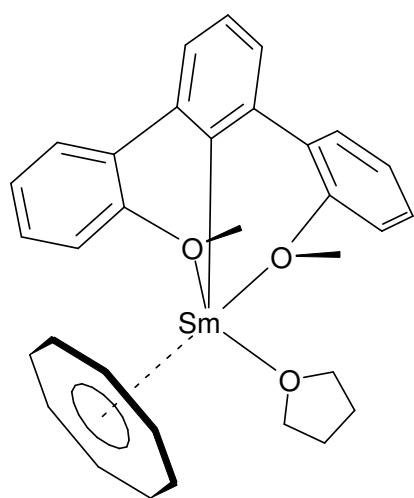
δ = **22.2** (*o-Me*), **25.9** (*p-Me*), **29.9** (*THF*), **75.3** (*THF*), **83.9** (*COT*), **117.9**, **134.8**, **135.9**, **150.9**

Es war nicht möglich, alle Kohlenstoffatome des Terphenylliganden zu finden, was auf eine mögliche Überlappung mit dem Lösungsmittel-Restsignal zurückgeführt wird. Außerdem konnte das Signal des *ipso*-Kohlenstoffatoms nicht ausfindig gemacht werden. Dies ist vermutlich wiederum durch die unmittelbare Nachbarschaft zum paramagnetischen Samarium-Atom begründet.

5.3.2.2.10 DanipSm(THF)COT

In der Glove-Box werden 257 mg SmCl₃ (1 mmol) durch Rühren in 5 mL THF über Nacht (14 h) aktiviert. Zu dieser Suspension wird eine frisch bereitete Lösung von 472 mg K₂COT (1 mmol) in 5 mL THF hinzugefügt. Nach 30 minütiger Reaktionszeit bildet sich eine violette

Suspension. Zu dieser kanüliert man eine ebenfalls frisch zubereitete Lösung von 296 mg DanipLi (1 mmol) in drei mL THF und lässt 15 min reagieren. Die entstandene rote Suspension wird zentrifugiert und am Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der verbleibende Feststoff wird zunächst mit Hexan gewaschen und schließlich in 3 mL Toluol aufgenommen. Die erhaltene rote Suspension wird mehrfach zentrifugiert und die so erhaltene Lösung bei -25°C zur Kristallisation aufbewahrt. Einengen der Mutterlauge unter vermindertem Druck liefert dunkelrotes $\text{DmpSm}(\text{THF})\text{COT}$ als mikrokristallinen Feststoff (370 mg, 60%). Analysenreines Produkt ist unlöslich in Hexan, löslich in aromatischen Lösungsmitteln und gut löslich in THF.



Summenformel: $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{Sm}$

Molmasse: 615.93 g/mol

Ausbeute: 370 mg (60%)

Schmelzpunkt: $180 - 185^{\circ}\text{C}$ (Zers.)

dunkelrote Kristalle

Analytische Daten:

EA

Berechnet: C, **62.40**; H, **5.40**

Gefunden: C, **62.23**; H, **5.28**

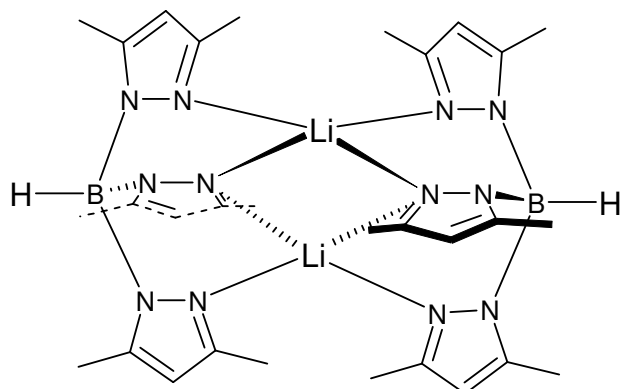
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 298 K)

$\delta =$ **0.69** (br s, 6H, -OMe), **1.46** (s, 4H, THF), **3.67** (br s, 4H, THF), **9.07** (s, 8H, COT), **6.9-7.5** (m, 11H, Aromat)

Die zur Methoxy-Gruppe zugehörige chemische Verschiebung ist konzentrationsabhängig. Ein aussagekräftiges ^{13}C -NMR-Spektrum konnte wegen der schlechten Löslichkeit der Probe in Benzol und aus Gründen nur begrenzter Stabilität in THF nicht erhalten werden.

5.3.2.2.11 $(\text{LiTp}^{\text{Me,Me}})_2$

In einer Glove-Box wird SmCl_3 (94 mg, 0.4 mmol) durch Rühren in 4 mL THF über Nacht (14 h) zum weißen, feinkörnigen THF-Addukt aktiviert. Zur entstandenen Suspension kanüliert man eine weiße Suspension von 245 mg (0.4 mmol) $\text{KTp}^{\text{Me,Me}}$ in 4 mL THF. Man beobachtet die Bildung einer weißen Suspension, zu der man nach einer halben Stunde DanipLi (109 mg, 0.4 mmol) als frisch bereitete, gelbe Lösung in 4 mL THF langsam zutropft. Die Umsetzung wird nach 30 min als vollständig angesehen und die entstandene zitronengelbe Suspension aufgearbeitet. Es wird zweimal zentrifugiert, wobei nach der ersten Zentrifugation zehn min eine Nachfällung abzuwarten ist. Die gelbe Lösung wird unter vermindertem Druck solange eingeeengt bis sich ein inhomogener gelb-weißer, schaumiger Feststoff gebildet hat. Dieser wird zunächst mit 3 mL Hexan gewaschen und schließlich in 3 mL Toluol aufgenommen. Da das Produkt nur mäßig gut löslich in Toluol ist, wird diese Extraktion ein zweites Mal durchgeführt. Beide Extrakte werden zentrifugiert und am Vakuum abermals von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der nun entstandene, gelbe Feststoff wird in Toluol aufgenommen. Dabei verbleibt eine große Menge an unlöslichem Rückstand, der sich auch als unlöslich in THF erweist. Die Toluol-Lösungen werden mehrfach zentrifugiert, mit wenig Hexan überschichtet und bei -25°C zur Kristallisation in Spießampullen verbracht. Es kristallisiert $(\text{LiTp}^{\text{Me,Me}})_2$ in nur geringer Ausbeute. Diese Darstellung konnte bisher nicht reproduziert werden. Eine Charakterisierung über die Einkristallstrukturanalyse hinaus war deshalb bisher nicht möglich.

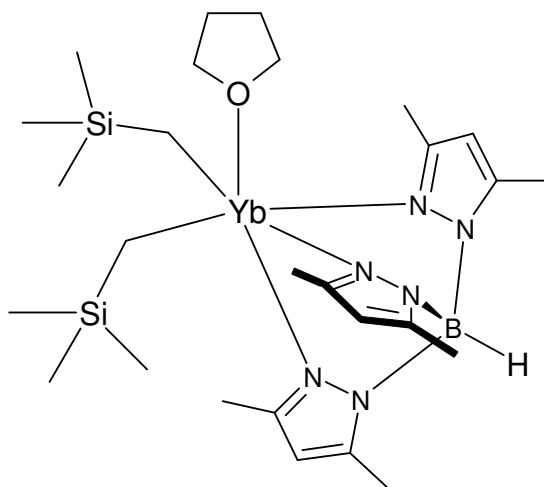


Summenformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{N}_{12}\text{Li}_2$

Molmasse: 616.33 g/mol

5.3.2.2.12 $\text{Tp}^{\text{Me,Me}}\text{Yb}(\text{CH}_2\text{TMS})_2(\text{THF})$

In einer Glove-Box wird YbCl_3 (116 mg, 0.4 mmol) durch Rühren in 4 mL THF über 20 min zum weißen, feinkörnigen THF-Addukt aktiviert. Zur entstandenen Suspension kanüliert man eine frisch zubereitete, gelbe Lösung von 123 mg (0.4 mmol) DanipLi in 3 mL THF. Man beobachtet die Bildung einer roten Lösung, zu der man nach 15 min das Pyrazolylborat $\text{KTp}^{\text{Me,Me}}$ (140 mg, 0.42 mmol) als frisch bereitete, weiße Suspension in drei mL THF langsam zutropft. Die Umsetzung wird nach 30 min als vollständig angesehen und die entstandene etwas heller rote Suspension aufgearbeitet. Es wird zweimal zentrifugiert, wobei nach der ersten Zentrifugation zehn Minuten eine Nachfällung abzuwarten ist. Die rote Lösung wird unter vermindertem Druck solange eingeeengt, bis sich ein roter, schaumiger Feststoff gebildet hat. Dieser wird zunächst mit 3 mL Hexan gewaschen und schließlich in 3 mL Toluol aufgenommen. Die rote Suspension wird zentrifugiert und anschließend am Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der entstandene, schaumige rote Feststoff wird in 2 mL Toluol aufgenommen und die rote Suspension zentrifugiert. Zu dieser Lösung gibt man 78 mg (0.84 mmol, 2eq) LiCH_2TMS als Lösung in 2 mL Toluol und lässt 10 min unter Rühren reagieren. Zur Aufarbeitung wird die etwas hellere, rote Lösung zweimal zentrifugiert und anschließend unter vermindertem Druck von flüchtigen Bestandteilen befreit. Es verbleibt ein hellrotes Pulver, das sich zu etwa 50% in Hexan lösen lässt. Die Hexan-Lösungen werden mehrfach zentrifugiert und bei RT zur Kristallisation in Spießampullen verbracht. Es kristallisiert $\text{Tp}^{\text{Me,Me}}\text{Yb}(\text{CH}_2\text{TMS})_2(\text{THF})$ mit einer Ausbeute von 25% (75 mg). Bisher konnten keine verlässlichen Daten durch Elementaranalyse (C, H, N) gewonnen werden, da sowohl die Werte für C als auch für N zu niedrig ausfielen. Dies ist höchstwahrscheinlich auf die Bildung von SiC und SiN während des Verbrennungsprozesses zurückzuführen¹⁶⁹.



Summenformel: $C_{27}H_{57}BN_6OSi_2Yb$

Molmasse: 721.82 g/mol

Ausbeute: 75 mg (25%)

orange Kristalle

1H -NMR (400 MHz, C_4D_8O , 298 K) $Tp^{Me,Me}Y(CH_2TMS)_2(THF)^{153}$

$\delta =$ **-0,64** (d, 4H, $-CH_2$, $J_{Y-H} = 3$ Hz), **-0,25** (s, 18H, $-TMS$), **2,33**, **2,37** (s, 21H, 3,5- CH_3 pz), **5,70** (s, 3H, 4-H pz),

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298 K) $Tp^{Me,Me}Y(CH_2TMS)_2(THF)^{153}$

$\delta =$ **-0,15** (br), **0,30** (s, 16H, $-TMS$), **2,12** (s, 9H, 5- CH_3 pz), **2,3** (br, 3- CH_3 pz), **3,7** (br, 4H, THF), **5,6** (br, 2H, 4-H pz)

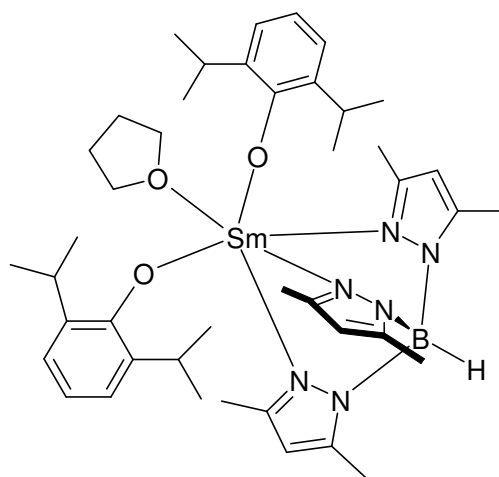
^{13}C -NMR (100.4 MHz, C_4D_8O , 298 K) $Tp^{Me,Me}Y(CH_2TMS)_2(THF)^{153}$

$\delta =$ **4,7** (s, $SiMe_3$), **13,2**, **15,1** (s, 3,5- CH_3 pz), **32,1** (d, CH_2 , $J_{Y-C} = 36,1$ Hz), **106,3** (s, 4-C pz), **146,0** (s, 5-C pz), **150,2** (s, 3-C pz)

5.3.2.2.13 $Tp^{Me,Me}Sm(THF)[O(2,6\text{-diisopropylphenyl})]_2$

In einer Glove-Box wird $SmCl_3$ (257 mg, 1 mmol) durch Rühren in 4 mL THF über Nacht (14 h) zum weißen, feinkörnigen THF-Addukt aktiviert. Zur entstandenen Suspension kanüliert man eine frisch zubereitete, gelbe Lösung von 296 mg (1 mmol) DanipLi in 3 mL THF. Man

beobachtet die Bildung einer gelben Lösung, zu der man nach 60 min das Pyrazolylborat $\text{KTp}^{\text{Me,Me}}$ (336 mg, 1 mmol) als frisch bereitete, weiße Suspension in 8 mL THF langsam bei -24°C zutropft. Die Umsetzung wird nach 15 min als vollständig angesehen und die entstandene etwas heller gelbe Suspension aufgearbeitet. Es wird zweimal zentrifugiert, wobei nach der ersten Zentrifugation zehn min eine Nachfällung abzuwarten ist. Die gelbe Lösung wird unter vermindertem Druck solange eingeeengt, bis sich ein gelber, schaumiger Feststoff gebildet hat. Dieser wird zunächst mit 3 mL Hexan gewaschen und schließlich in 3 mL Toluol aufgenommen. Die gelbe Suspension wird zentrifugiert und anschließend am Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der entstandene, schaumige Feststoff wird in 2 mL Toluol aufgenommen und die gelbe Suspension zentrifugiert. Zu dieser Lösung gibt man 302 mg (1.4 mmol, 1.4 eq) K(2,6-diisopropylphenolat) als Lösung in 2 mL Toluol und lässt 15 min unter Rühren reagieren. Zur Aufarbeitung wird die etwas hellere, gelbe Lösung zweimal zentrifugiert und anschließend unter vermindertem Druck von flüchtigen Bestandteilen befreit. Es verbleibt ein gelber Feststoff, der sich zu etwa 50% in Hexan lösen lässt. Die Hexan-Lösungen werden mehrfach zentrifugiert und bei RT zur Kristallisation in Spießampullen verbracht. Es kristallisiert $\text{Tp}^{\text{Me,Me}}\text{Sm}(\text{THF})[\text{O}(2,6\text{-diisopropylphenyl})]_2$ in einer Ausbeute von 22% (198 mg). Analysenreines Produkt ist unlöslich in Hexan, löslich in aromatischen Lösungsmitteln und gut löslich in THF.



Summenformel: $\text{C}_{43}\text{H}_{69}\text{BN}_6\text{O}_3\text{Sm}$

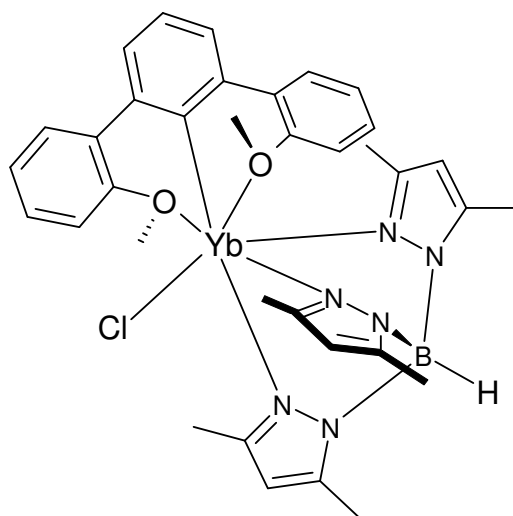
Molmasse: 879.23 g/mol

Ausbeute: 198 mg (22%)

gelbe Kristalle

5.3.2.2.14 DanipYbTp^{Me,Me}Cl

In einer Glove-Box wird YbCl₃ (279 mg, 1 mmol) durch 20 minütiges Rühren in 4 mL THF zum weißen, feinkörnigen THF-Addukt aktiviert. Zur entstandenen Suspension kanüliert man eine frisch zubereitete, gelbe Lösung von 296 mg (1 mmol) DanipLi in 3 mL THF. Die Reaktionsmischung färbt sich rot und nach 60 min gibt man das Pyrazolylborat KTp^{Me,Me} (336 mg, 1 mmol) als frisch bereitete Lösung (Lösen über 30 min) in 4 mL THF langsam, unterhalb des Flüssigkeitsspiegels, bei -24°C zu. Die Umsetzung wird nach 1 h als vollständig angesehen und die entstandene etwas heller rote Suspension aufgearbeitet. Es wird zweimal zentrifugiert, wobei nach der ersten Zentrifugation zehn min eine Nachfällung abzuwarten ist. Die rote Lösung wird unter vermindertem Druck solange eingeengt, bis sich ein roter, schaumiger Feststoff gebildet hat. Dieser wird zunächst mit 3 mL Hexan gewaschen, wobei sich der Feststoff teilweise violett verfärbt, und schließlich in 5 mL Toluol aufgenommen. Die rote Suspension wird zentrifugiert und anschließend am Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Es verbleibt ein hellroter, schaumiger Feststoff, welcher abermals mit Hexan gewaschen wird. Schließlich wird mit 2 mL Toluol extrahiert, mehrfach zentrifugiert und bei Raumtemperatur stehen gelassen. Das Produkt wird als rotes, kristallines Material in einer Ausbeute von 40% erhalten (320 mg). Nach Kristallisation ist der erhaltene DanipYbTp^{Me,Me}Cl-Komplex unlöslich in Hexan, aber löslich in aromatischen Lösungsmitteln (besonders unter leichtem Erwärmen auf etwa 50°C) sowie gut löslich in THF.



Summenformel: $C_{35}H_{42}BClN_6O_2Yb$

Molmasse: 800.08 g/mol

Ausbeute: 320 mg (25%)

Schmelzpunkt: 209 – 210°C

rote Kristalle

Analytische Daten:

EA

Berechnet: C, **52.54**; H, **4.94**; N, **10.50**, Cl, **4.43**

Gefunden: C, **53.25**; H, **4.95**; N, **10.35**, Cl, **4.34**

IR (Nujol) [cm^{-1}]

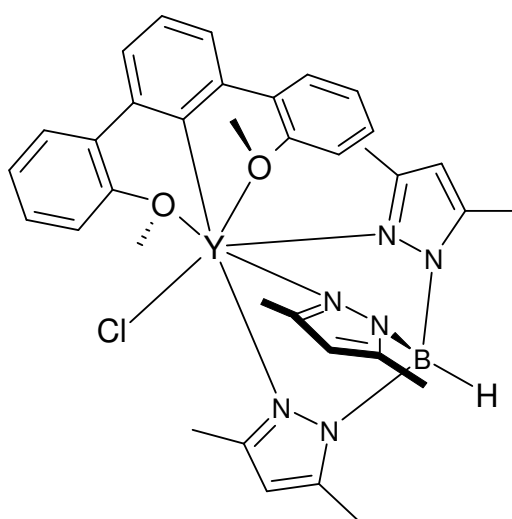
2555 s, 2359 m, 1927 w, 1577 m, 1541 s, 1489 s, 1411 s, 1359 s, 1277 m, 1245 m, 1210 s, 1119 s, 1065 s, 1035 s, 1012 s, 978 s, 853 w, 837 m, 824 s, 814 s, 803 s, 775 s, 767 s, 742 s, 698 s, 667 w, 657 w, 641 s, 632 m, 614 m, 591 m, 566 w, 539 w, 506 s, 466 m, 458 m, 446 w, 430 w, 423 w, 409 w

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298 K) *DanipYTp^{Me,Me}Cl*

$\delta =$ **1.72** (s, 9H, 5-Me-Gruppe-Pzb), **2.31** (s, 9H, 3-Me-Gruppe-Pzb), **3.20** (s, 6H, -OMe), **5.33** (s, 1H, B-H), **5.7-8.0** (m, 11H, Aromat)

5.3.2.2.15 DanipYTp^{Me,Me}Cl

In einer Glove-Box wird YCl₃ (85 mg, 0.4 mmol) durch Rühren in 4 mL THF über Nacht (14 h) zum weißen, feinkörnigen THF-Addukt aktiviert. Zur entstandenen Suspension kanüliert man eine frisch zubereitete, gelbe Lösung von 129 mg (0.4 mmol) DanipLi in 2 mL THF. Die Reaktionsmischung färbt sich gelb und nach 30 min gibt man das Pyrazolylborat KTp^{Me,Me} (146 mg, 0.4 mmol) als frisch bereitete Lösung (Lösen: über 30 min) in 4 mL THF langsam, unterhalb des Flüssigkeitsspiegels bei -24°C, zu. Die Umsetzung wird nach 20 min als vollständig angesehen und die entstandene, etwas heller gelbe Suspension aufgearbeitet. Es wird zweimal zentrifugiert, wobei nach der ersten Zentrifugation zehn min eine Nachfällung abzuwarten ist. Die gelbe Lösung wird unter vermindertem Druck solange eingengt, bis sich ein weißer, schaumiger Feststoff gebildet hat. Dieser wird zunächst mit 3 mL Hexan gewaschen und schließlich in 3 mL Toluol aufgenommen. Die blass-gelbe Suspension wird zentrifugiert und bei RT in Spießampullen verteilt zur Kristallisation gebracht. Engt man die Mutterlauge unter vermindertem Druck bis zur Trockene ein, so erhält man das Produkt als farbloses, mikrokristallines Material in einer Ausbeute von 40% (126 mg). Nach Kristallisation ist der erhaltene DanipYTp^{Me,Me}Cl-Komplex unlöslich in Hexan, löslich in aromatischen Lösungsmitteln sowie gut löslich in THF.

Summenformel: C₃₅H₄₂BClN₆O₂Y

Molmasse: 713.92 g/mol

Ausbeute: 126 mg (40%)

farblose Kristalle

Analytische Daten:

EA

Berechnet: C, **58.88**; H, **5.93**; N, **11.77**, Cl, **4.97**

Gefunden: C, **58.76**; H, **5.89**; N, **11.72**, Cl, **4.91**

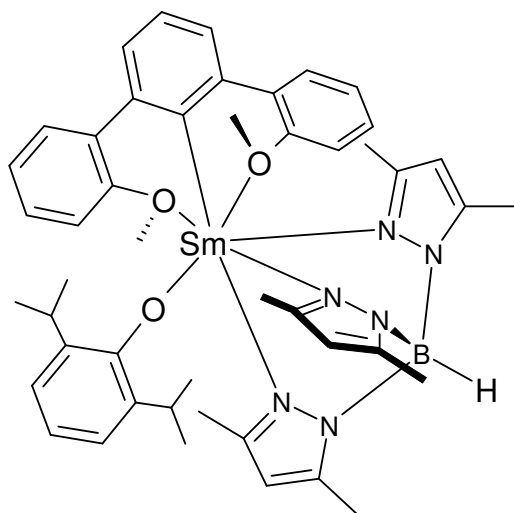
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 298 K)

δ = **1.72** (s, 9H, *5-Me-Gruppe-Pzb*), **2.31** (s, 9H, *3-Me-Gruppe-Pzb*), **3.20** (s, 6H, -*OMe*), **5.33** (s, 1H, *B-H*), **5.7-8.0** (m, 11H, *Aromat*)

5.3.2.2.16 DanipSmTp^{Me,Me}[O(2,6-diisopropylphenyl)]

In einer Glove-Box wird SmCl₃ (257 mg, 1 mmol) durch Rühren in 4 mL THF über Nacht (14 h) zum weißen, feinkörnigen THF-Addukt aktiviert. Zur entstandenen Suspension kanüliert man eine frisch zubereitete, gelbe Lösung von 296 mg (1 mmol) DanipLi in 8 mL THF. Man beobachtet die Bildung einer gelben Suspension, die man nach 60 min auf -25°C kühlt. Die Zugabe des Pyrazolylborats KTp^{Me,Me} (336 mg, 1 mmol) erfolgt in Form einer frisch zubereiteten, auf -25°C gekühlten Lösung in 8 mL THF. Es wird auf eine langsame Zutropfgeschwindigkeit und Zugabe unterhalb des Flüssigkeitsspiegels geachtet, um eine vollständige Durchmischung zu gewährleisten. Die Umsetzung wird nach 15 min als vollständig angesehen, wobei sich eine ananas-farbene Suspension gebildet hat. Vor der Zugabe von 151 mg (0.7 mmol) K[O(2,6-diisopropylphenyl)] wird zweimal zentrifugiert. Nach einer 15 minütigen Reaktionszeit wird die hellgelbe Suspension aufgearbeitet. Dazu wird zweimal zentrifugiert, wobei nach der ersten Zentrifugation zehn min eine Nachfällung abzuwarten ist. Die gelbe Lösung wird unter vermindertem Druck solange eingeeengt, bis sich ein gelber, schaumiger Feststoff gebildet hat. Dieser wird zunächst mit 3 mL warmem Hexan (50°C) extrahiert und schließlich in 4 mL Toluol aufgenommen. Die beiden Extrakte werden mehrfach zentrifugiert, zur Kristallisation in Spießampullen verbracht und bei RT aufgestellt.

Es bilden sich gelbe Kristalle aus dem Hexan-Extrakt. Entfernt man alle flüchtigen Bestandteile der Mutterlauge, so erhält man $\text{DanipSmTp}^{\text{Me,Me}}[\text{O}(2,6\text{-diisopropylphenyl})]$ als mikrokristallines Material in einer Ausbeute von 35% (322 mg). Nach Kristallisation ist der erhaltene Komplex unlöslich in Hexan, aber löslich in aromatischen Lösungsmitteln sowie gut löslich in THF.



Summenformel: $\text{C}_{47}\text{H}_{61}\text{BN}_6\text{O}_3\text{Sm}$
 Molmasse: 919.21 g/mol
 Ausbeute: 322 mg (35%)
 Schmelzpunkt: 185 – 192°C (Zers.)
 gelbe Kristalle

Analytische Daten:

EA

Berechnet: C, **61.41**; H, **6.69**; N, **9.14**

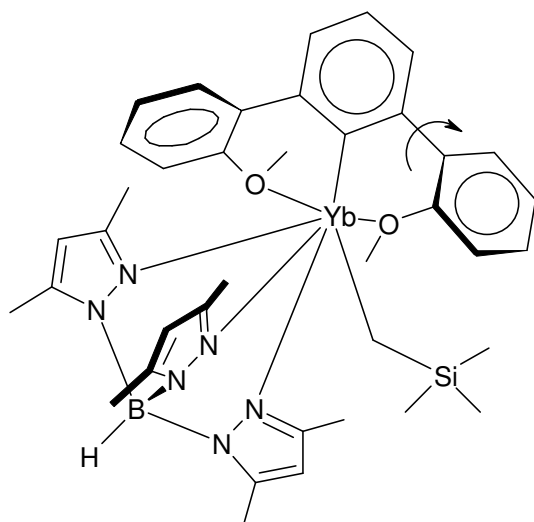
Gefunden: C, **61.39**; H, **6.52**; N, **9.01**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 298 K)

$\delta =$ **0.86** (q, 2H, *-iPr*), **1.25** (s, 6H, *-OMe*), **3.22** (s, 18H, *-Tp*^{Me,Me}), **3.84** (m, 12H, *-iPr*), **6.6–8.0** (m, 14H, *-Aromat*)

5.3.2.2.17 DanipYbTp^{Me,Me}CH₂TMS

In einer Glove-Box wird DanipYbTp^{Me,Me}Cl (366 mg, 0.5 mmol) in 6 mL warmem Toluol (ca. 50°C) aufgenommen. Die hellrote Suspension wird zentrifugiert um von geringen Mengen weißer, unlöslicher Schwebeteilchen abzutrennen. Die entstandene Lösung wird auf -25°C gekühlt und danach mit einer, ebenfalls auf -25°C temperierten, Lösung von 39 mg LiCH₂TMS (0.4 mmol, 0.9 eq) versetzt. Die Zugabe erfolgt tropfenweise, unter starkem Rühren sowie unterhalb des Flüssigkeitsspiegels. Innerhalb von 10 min bildet sich eine weinrote Suspension. Zur Aufarbeitung wird zweimal zentrifugiert, wobei nach der ersten Zentrifugation zehn min eine Nachfällung abzuwarten ist. Die rote Lösung wird unter vermindertem Druck solange eingeeengt, bis sich ein violetter, schaumiger Feststoff gebildet hat. Dieser wird in 4 mL warmem Hexan (ca. 50°C) aufgenommen, das Extrakt zentrifugiert und zur Kristallisation in Spießampullen verbracht und bei -25°C aufgestellt. Das Produkt bildet sich in Form roter Kristalle. Entfernt man alle flüchtigen Bestandteile der Mutterlauge, so erhält man DanipYbTp^{Me,Me}CH₂TMS als mikrokristallines Material in einer Ausbeute von 35% (136 mg). Nach Kristallisation ist der erhaltene DanipYbTp^{Me,Me}Cl-Komplex schwerlöslich in Hexan, löslich in aromatischen Lösungsmitteln sowie gut löslich in THF.

Summenformel: C₃₉H₅₀BN₆O₂SiYb

Molmasse: 846.80 g/mol

Ausbeute: 136 mg (35%)

Schmelzpunkt: 180 – 181°C (Zers.)

rote Kristalle

Analytische Daten:

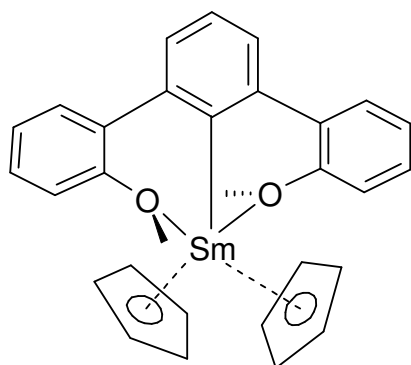
EA

Berechnet: C, **55.29**; H, **5.95**; N, **9.92**

Gefunden: C, **56.50**; H, **6.53**; N, **8.93**

5.3.2.2.18 DanipSmCp₂

In einem Schraubdeckelgläschen werden 124 mg (0.5 mmol) SmCl₃ durch Rühren über Nacht in THF aktiviert. Zu dieser weißen Suspension wird eine gelbe Lösung von 142 mg DanipLi (0.5 mmol) in 4 mL THF und 4 mL Toluol gegeben und die entstandene gelbe Suspension über 40 min reagieren gelassen. Nach Kühlung auf -24 °C werden in die Reaktionslösung 0.24 mL (0.5 mmol) einer 2.0 M NaCp-Lösung hinzukanüliert und die gelbe Suspension 40 min gerührt. Es wird zweimal mit 10 min Abstand zentrifugiert, wonach man eine gelbe Lösung erhält. Flüchtige Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt, der verbleibende Feststoff mit Hexan gewaschen und in Toluol aufgenommen. Es wird zentrifugiert und anschließend von flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck befreit. Zur vollständigen Entfernung des Toluols wird durch Zugabe von 2 mL Hexan ein Azeotrop gebildet. Man erhält einen gelben Feststoff. Dieser wird in Toluol aufgenommen und die gelbe Lösung nach Zentrifugation in Spießampullen verbracht. Durch langsames Aufkonzentrieren bei RT wird gelbes, einkristallines Material für eine Einkristallstruktur-Bestimmung erhalten. Entfernt man alle flüchtigen Bestandteile der Mutterlauge, so erhält man DanipSmCp₂ als mikrokristallines Material in einer Ausbeute von 27% (58 mg). Nach Kristallisation ist der erhaltene Komplex unlöslich in Hexan, löslich in aromatischen Lösungsmitteln sowie gut löslich in THF.



Summenformel: $C_{30}H_{27}O_2Sm$
 Molmasse: 569.94 g/mol
 Ausbeute: 58 mg (27%)
 Smp.: 368 °C– 369 °C
 gelbe Kristalle

Analytische Daten:

EA

Berechnet: C, **63.22**; H, **4.77**

Gefunden: C, **63.41**; H, **5.01**

IR (Nujol) [cm^{-1}]

1461 m, 1387 s, 1340 w, 1242 w, 1023 m, 928 w, 860 m, 788 s, 753 s, 666 m, 452 vs, 412 vs

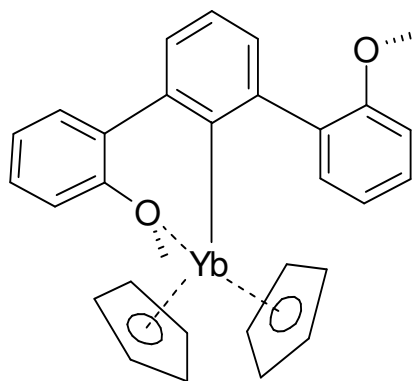
1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298 K) *DanipYTp*^{Me,Me}Cl

δ = **3.28** (s, 6H, -OMe), **5.75** (s, 10H, Cp-H), **6.6-7.6** (m, 11H, -Aromat)

5.3.2.2.19 DanipYbCp₂

In einem Schraubdeckelgläschen werden 96 mg (0.3 mmol) YbCl₃ über 20 min durch Rühren in THF aktiviert. Zu dieser weißen Suspension wird eine gelbe Lösung von 102 mg DanipLi (0.3 mmol) in 3 mL THF gegeben und die entstandene rote Suspension über 40 min reagieren

gelassen. Nach Kühlung auf $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden in die Reaktionslösung 0.17 mL (0.3 mmol) einer 2.0 M NaCp-Lösung kanüliert und die rote Suspension 40 min gerührt. Es wird zweimal mit 10 min Abstand zentrifugiert und eine rote Lösung erhalten. Flüchtige Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt, der verbleibende Feststoff mit Hexan gewaschen und in Toluol aufgenommen. Es wird zentrifugiert und aus der roten Lösung das Toluol unter vermindertem Druck wieder entfernt. Zur vollständigen Entfernung des Toluols wird durch Zugabe von 2 mL Hexan ein Azeotrop gebildet. Man erhält einen dunkelroten schaumigen Feststoff. Dieser wird in wenig Toluol aufgenommen und die violette Lösung nach Zentrifugation in Speißampullen verbracht. Durch langsames Aufkonzentrieren bei RT wird gelbes, einkristallines Material für eine Einkristallstruktur-Bestimmung erhalten. Entfernt man alle flüchtigen Bestandteile der Mutterlauge, so erhält man DanipYbCp_2 als mikrokristallines Material in einer Ausbeute von 40% (81 mg). Nach Kristallisation ist der erhaltene Komplex unlöslich in Hexan, löslich in aromatischen Lösungsmitteln sowie gut löslich in THF.



Summenformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{Yb}$

Molmasse: 592.56 g/mol

Ausbeute: 81 mg (40%)

gelbe Kristalle

Analytische Daten:

EA

Berechnet: C, **60.74**; H, **6.85**

Gefunden: C, **61.54**; H, **7.12**

IR (Nujol) [cm⁻¹]

2070 w, 2042 w, 1928 w, 1867 w, 1782 w, 1670 w, 1600 m, 1578 m, 1540 m, 1479 s, 1431 s, 1370 s, 1294 s, 1246 s, 1178 s, 1161 s, 1119 s, 1107 s, 1048 s, 1110 s, 970 s, 895 w, 849 m, 783 vs, 728 vs, 666 w, 630 w, 616 m, 584 s, 514 vs, 460 vs

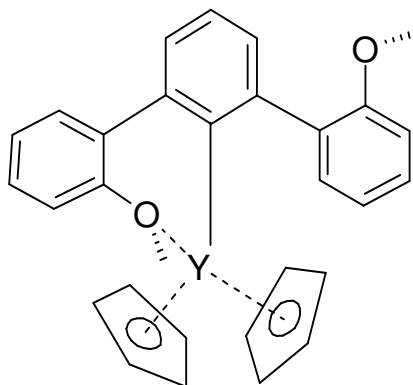
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 298 K) *DanipYCp₂*

δ = 3.30 (s, 6H, *-OMe*), **5.75** (s, 10H, *Cp-H*), **6.7-7.6** (m, 11H, *-Aromat*)

5.3.2.2.20 *DanipYCp₂*

In einem Schraubdeckelgläschen werden 107 mg (0.6 mmol) YCl₃ über Nacht durch Rühren in 3 mL THF aktiviert. Zu dieser weißen Suspension wird eine gelbe Lösung von 162 mg (0.6 mmol) *DanipLi* in 3 mL THF gegeben und die entstandene gelbe Suspension über 30 min reagieren gelassen. Nach Kühlung auf -24 °C werden zur Reaktionslösung 0.27 mL (0.6 mmol) einer 2.0 M NaCp-Lösung kantüliert und die gelb-grüne Suspension 45 min gerührt. Es wird zweimal mit 10 min Abstand zentrifugiert und eine gelb-grüne Lösung erhalten. Flüchtige Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt, der verbleibende Feststoff mit Hexan gewaschen und in Toluol aufgenommen. Es wird zentrifugiert und aus der gelben Lösung das Toluol unter vermindertem Druck wieder entfernt. Zur vollständigen Entfernung des Toluols wird durch Zugabe von 2 mL Hexan ein Azeotrop gebildet. Man erhält einen hellen, schaumigen Feststoff. Dieser wird mit etwa 6 mL Hexan über 40 min gewaschen. Der verbleibende Feststoff wird in wenig Toluol aufgenommen und die gelbe Lösung nach Zentrifugation in Spießampullen verbracht. Durch langsames Aufkonzentrieren bei RT wird farbloses, einkristallines Material für eine Einkristallstruktur-Bestimmung erhalten. Aus dem Hexan-Extrakt kristallisiert das Nebenprodukt *DanipMe*. Entfernt man alle flüchtigen Bestandteile der Mutterlauge, so erhält man *DanipYCp₂* als mikrokristallines Material in einer Ausbeute von 40% (112 mg). Nach

Kristallisation ist der erhaltene Komplex unlöslich in Hexan, aber löslich in aromatischen Lösungsmitteln sowie gut löslich in THF.



Summenformel: $C_{30}H_{27}O_2Y$

Molmasse: 508.43 g/mol

Ausbeute: 112 mg (40%)

gelbe Kristalle

Analytische Daten:

EA

Berechnet: C, **70.06**; H, **7.90**

Gefunden: C, **71.51**; H, **8.22**

IR (Nujol) [cm^{-1}]

2719 m, 2020 w, 1916 w, 1776 w, 1658 w, 1584 m, 1291 s, 1232 s, 1175 m, 1158 m, 1107 m, 1046 m, 1008 s, 966 m, 796 m, 720 s, 415 vs

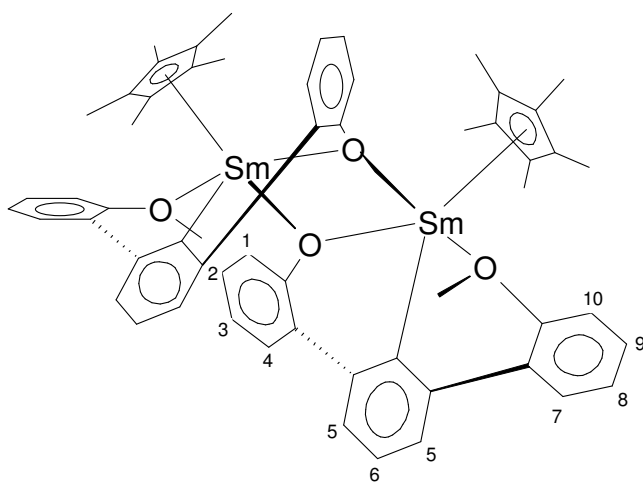
1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298 K)

$\delta =$ **3.30** (s, 6H, -OMe), **5.75** (s, 10H, Cp-H), **6.7-7.6** (m, 11H, -Aromat)

5.3.2.2.21 [Danip-O(-)SmCp*]₂

In einer Glove-Box wird $SmCl_3$ (84 mg, 0.3 mmol) durch Rühren in 4 mL THF über Nacht (14 h) zum weißen, feinkörnigen THF-Addukt aktiviert. Zur entstandenen Suspension

kanüliert man eine frisch zubereitete, gelbe Lösung von 97 mg (0.3 mmol) DanipLi in 4 mL THF. Man beobachtet die Bildung einer gelben Suspension, die nach 40 min mit einer Suspension von 57 mg KCp^* (0.3 mmol) in 4 mL THF versetzt wird. Die Umsetzung wird nach 18 h als vollständig angesehen. Es bildet sich eine orange Suspension. Zur Aufarbeitung wird zweimal zentrifugiert, wobei nach der ersten Zentrifugation zehn min eine Nachfällung abzuwarten ist. Die Lösung wird unter vermindertem Druck solange eingeeengt, bis sich ein oranger, schaumiger Feststoff gebildet hat. Dieser wird zunächst mit 3 mL Hexan bei RT gewaschen und dann mit je 3 mL warmem Hexan (50°C) viermal extrahiert. Das erste Extrakt ist rot, alle weiteren sind zunehmend heller bis hin zu klarem gelb ohne Rotstich beim vierten Auszug. Schließlich wird in 2 mL Toluol aufgenommen. Die Extrakte werden mehrfach zentrifugiert, zur Kristallisation in Spießampullen verbracht und bei RT aufgestellt. Es bilden sich gelbe Kristalle aus den Hexan-Extrakten. Aus dem ersten Extrakt kristallisiert neben der gelben Zielverbindung auch noch rotes Nebenprodukt. Eine weitgehende Trennung ist durch Lösen der gelben Kristalle in einer Mischung von 2 mL Toluol und 2 mL Hexan möglich. Die roten Kristalle bleiben zurück. Entfernt man alle flüchtigen Bestandteile der Mutterlauge, so erhält man $[\text{Danip-O(-)SmCp}^*]_2$ als mikrokristallines Material in einer Ausbeute von 27% (101 mg). Nach Kristallisation ist der erhaltene Komplex unlöslich in Hexan, löslich in aromatischen Lösungsmitteln sowie gut löslich in THF.



Summenformel: $\text{C}_{58}\text{H}_{58}\text{O}_4\text{Sm}_2$

Molmasse: 1119.89 g/mol

Ausbeute: 101 mg (27%)

gelbe Kristalle

Analytische Daten:

EA

Berechnet: C, **62.15**; H, **5.22**

Gefunden: C, **62.36**; H, **5.13**

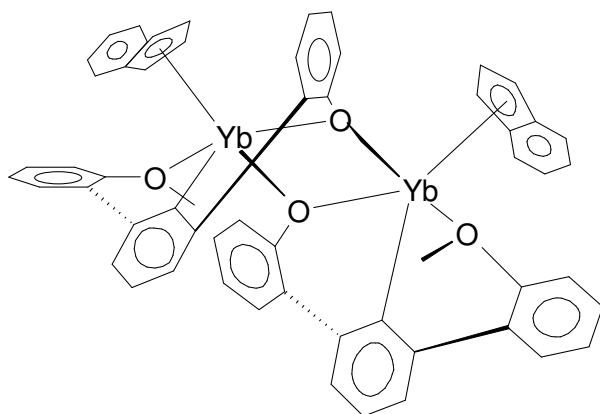
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 298 K)

$\delta =$ **1.26** (s, 30H, *Cp*^{*}-*Me*), **4.48** (s, 6H, -*OMe*), **4.83** (d, 2H, 7), **5.16** (t, 2H, *CH-C*₈, ³*J*_{H,H} = 7.4 Hz), **5.38** (t, 2H, *CH-C*₉, ³*J*_{H,H} = 7.7 Hz), **5.63** (t, 2H, *CH-C*₆, ³*J*_{H,H} = 7.1 Hz), **6.62** (t, 2H, *CH-C*₃, ³*J*_{H,H} = 7.6 Hz), **6.85** (d, 4H, *CH-C*₅, ³*J*_{H,H} = 7.10 Hz), **7.60** (d, 2H, *CH-C*₄, ³*J*_{H,H} = 7.4 Hz), **8.06** (d, 2H, *CH-C*₁₀, ³*J*_{H,H} = 7.7 Hz), **8.20** (d, 2H, *CH-C*₁, ³*J*_{H,H} = 7.4 Hz), **8.32** (t, 2H, *CH-C*₂, ³*J*_{H,H} = 7.8 Hz)

5.3.2.2.22 [DanipO(-)YbInd]₂

71 mg (0.3 mmol) Ytterbiumtrichlorid werden in 4 mL abs. THF über 20 min aktiviert. Nach Zugabe einer Lösung von 75 mg DanipLi (0.3 mmol) in 2 mL abs. THF wird die orange Suspension 40 min reagieren gelassen. Anschließend wird zu dieser Suspension eine Lösung von 78 mg KInd (0.50 mmol) in 2 mL abs. THF bei -24°C langsam kanüliert und das Gemisch bei RT in der Glove-Box 40 min zur Reaktion gebracht. Die entstandene Suspension wird einmal und nach 10 min noch ein weiteres Mal zentrifugiert. Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile am Vakuum erhält man einen dunklen, schaumigen Feststoff. Dieser wird mit 5 mL abs. Hexan bei ca. 50 °C über etwa 5 min gewaschen und anschließend von flüchtigen Bestandteilen am Vakuum abgetrennt. Der entstandene, dunkle Feststoff wird in 3 mL abs. Toluol aufgenommen welches, nach Zentrifugation, unter vermindertem Druck wieder entfernt wird. Einkristallwachstum erfolgt aus einem Lösungsmittelgemisch von Hexan und Toluol (3 zu 2) bei RT durch langsame Aufkonzentration. Zu schnelle Verdampfung des Hexans wird durch ein lose aufliegendes Kautschuk-Septum gebremst. Entfernt man alle flüchtigen Bestandteile der Mutterlauge, so erhält man [Danip-O(-)YbInd]₂

als mikrokristallines Material in einer Ausbeute von 55% (155 mg). Nach Kristallisation ist der erhaltene Komplex unlöslich in Hexan, löslich in aromatischen Lösungsmitteln sowie gut löslich in THF.



Summenformel: $C_{56}H_{42}O_4Yb_2$

Molmasse: 1124.98 g/mol

Ausbeute: 155 mg (55%)

rote Kristalle

Analytische Daten:

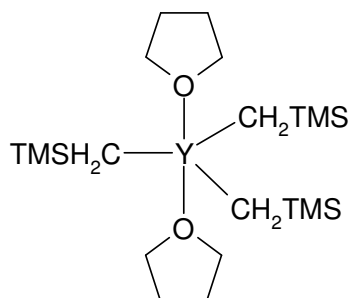
EA

Berechnet: C, **59.74**; H, **3.67**

Gefunden: C, **58.82**; H, **3.51**

5.3.2.2.23 $Y(CH_2TMS)_3(THF)_2$

$LiCH_2TMS$ (335 mg, 3.6 mmol) wird in 3 mL Hexan suspendiert und zu $YCl_3(THF)_x$ (232 mg, 1.2 mmol, bezogen auf YCl_3) getropft und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird nochmals in Hexan gelöst, zentrifugiert und das Lösungsmittel erneut am Vakuum entfernt. Man erhält 377 mg (0.8 mmol, 65% Ausbeute) Bis(tetrahydrofurano)tris[(trimethylsilyl)methyl]Yttrium(III) in Form eines weißen Pulvers.

Summenformel: $C_{20}H_{49}O_2Si_3Y$

Molmasse: 494.77 g/mol

Ausbeute: 377 mg (65%)

weißes Pulver

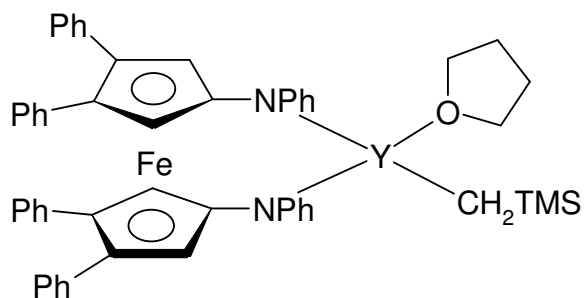
Analytische Daten:

 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 298 K)

 $\delta =$ **-0.69** (s, 6H, $-CH_2$), **0.29** (s, 27H, $-Si(CH_3)_3$), **1.29** (m, 8H, *THF*), **3.93** (m, 8H, *THF*)

5.3.2.2.24 N,N' -[Bis-(1-anilino-3,4-triphenylcyclopentadienyl)eisen(II)] (tetrahydrofurano)[(trimethylsilyl)methyl]Yttrium(III)

Der Yttrium-tris-alkyl-komplex **23** (292 mg, 0.59 mmol) wird in 5 mL Hexan gelöst und mit 2 Tropfen THF versetzt, diese Lösung wird zu einer Lösung des 1,1'-Diaminoferrrocens **25** (400 mg, 0.6 mmol) in 40 mL Toluol getropft, wobei die orange-rote Lösung leicht nachdunkelt. Es wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend die Reaktionsmischung einmal zentrifugiert und die flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt. Man erhält das Zielprodukt (450 mg, 0.5 mmol, 83% Ausbeute) als orange-rotes Pulver.

Summenformel: $C_{54}H_{53}N_2OSiFeY$

Molmasse: 918.90 g/mol

Ausbeute: 450 mg (83%)

orange-rotes Pulver

Analytische Daten:

EA

Berechnet: C, **70.59**; H, **5.81**, N, **3.05**

Gefunden: C, **68.62**; H, **5.44**, N, **2.83**

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 298 K)

δ = **-0.13** (s, 2H, -CH₂) , **0.50** (s, 9H, -Si(CH₃)₃), **1.21** (m, 4H, THF) , **3.83** (m, 4H, THF), **4.35** (s, 4H, Cp-H), **7.7-6.7** (m, 30H, Aromat)

5.3.2.2.25 Ringöffnungspolymerisation von THF durch den Initiator „DanipScCl₂“

69 mg ScCl₃ (0.5 mmol) werden über Nacht zur Aktivierung in 5 mL THF gerührt. Es entsteht eine weiße Suspension. 135mg DanipLi (0.5 mmol) werden in 3 mL THF gelöst und die gelbe Lösung zur ScCl₃-Lösung gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 5 min ist die Suspension entfärbt und nach weiteren 5 min fallen weiße Flocken aus. Das Lösungsmittel wird abpipettiert, das entstandene Polymer wird mit THF gewaschen und von flüchtigen Bestandteilen am Vakuum abgetrennt.

Analytische Daten:

GPC (RI-Detektor)

10 mg Poly(tetrahydrofuran) werden in 10 mL Chloroform gelöst und gefiltert.

M_n	M_w	M_p	PDI
1092	1107	1134	1.01

Bei einem weiteren Versuch werden 50 mg ScCl_3 (0.3 mmol) in 3 mL THF aktiviert und 97 mg DanipLi (0.3 mmol) in 2.4 mL THF (insgesamt 66 mmol) zugegeben. Nach 4 Stunden wird die Polymerisation mit 10 Tropfen Ethanol „gequencht“ und das entstandene Polymer von leichtflüchtigen Bestandteilen am Vakuum befreit.

Analytische Daten:

GPC (RI-Detektor)

10 mg Poly(tetrahydrofuran) werden in 10 mL Dimethylacetamid gelöst und gefiltert.

M_n	M_w	M_p	PDI
1069	1073	1052	1.00

5.3.2.2.26 Allgemeine Vorschrift zur Polymerisation von 1-Octen

In einer Glove-Box wird jeweils **25** (0.1 bzw. 1.0 mol%) in einem Schraubdeckelglas (20 mL Fassungsvermögen) vorgelegt, anschließend werden 18 mL Toluol zugegeben, oder es wird lösungsmittelfrei gearbeitet. Unter Rühren bei Raumtemperatur wird die entsprechende Menge 1-Octen zugetropft und 100 h gerührt. Die toluol-haltigen Reaktionsmischungen werden am Vakuum getrocknet. Es bildet sich ein gelee-artiger rot-oranger Rückstand

Edukte: **25** (82 mg, 0.18 mmol)

 1-Octen (2.0 g, 18 mmol)

Reaktionszeit: 100 h

Ergebnis: Oligomere ($n > 8$)

Ausbeute: 280 mg (14%), rot-oranges Gelee

Edukte: **25** (82 mg, 0.18 mmol)
 1-Octen (2.0 g, 18 mmol)

Lösungsmittel: Toluol

Reaktionszeit: 100 h

Ergebnis: Oligomere (n > 20)

Ausbeute: 600 mg (30%), rot-oranges Gelee

Edukte: **25** (17 mg, 18 μ mol)
 1-Octen (2.0 g, 18 mmol)

Reaktionszeit: 100 h

Ergebnis: Oligomere (n > 5)

Ausbeute: 120 mg (6%), rot-oranges Gelee

Edukte: **25** (17 mg, 18 μ mol)
 1-Octen (2.0 g, 18 mmol)

Lösungsmittel: Toluol

Reaktionszeit: 100 h

Ergebnis: Oligomere (n > 6)

Ausbeute: 182 mg (9%), rot-oranges Gelee

5.3.2.2.27 Allgemeine Vorschrift zur Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA)

In einer Glove-Box wird jeweils **25** (0.2 mol%) in 18 mL Toluol in einem Schraubdeckelglas (20 mL Fassungsvermögen) vorgelegt. Unter Rühren werden jeweils bei der angegebenen Temperatur 2 mL (19 mmol) Methylmethacrylat zügig zugetropft und anschließend 24 h

gerührt. Die noch fließfähigen Reaktionsansätze werden in 100 mL Methanol eingerührt. Es bildet sich ein weisser Niederschlag, der abfiltriert und getrocknet wird.

Edukte: **25** (35 mg, 37 μ mol)

Methylmethacrylat (2 mL, 19 mmol)

Temperatur: 25 °C

Reaktionszeit: 24 h

Ausbeute: quantitativ

GPC: $M_w = 703000$, $M_n = 476000$, $M_w/M_n = 1.5$

Edukte: **19** (10 mg, 20 μ mol)

Methylmethacrylat (2.0 mL, 19 mmol)

Temperatur: 25 °C

Reaktionszeit: 24 h

Ausbeute: quantitativ

GPC: $M_w = 261000$, $M_n = 146000$, $M_w/M_n = 1.78$

6 Anhang

6.1 Veröffentlichte Teile der vorliegenden Dissertation

- 1) G. W. Rabe, M. Zhang-Preße, F. A. Riederer, G. P. A. Yap, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3527
“Donor-Functionalized Lanthanide Terphenyl Complexes: Synthesis and Structural Characterization of 2,6-Di(*o*-anisyl)phenyl Compounds of Ytterbium, Yttrium and Samarium.”
- 2) G. W. Rabe, M. Zhang-Preße, F. A. Riederer, J. A. Golen, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7587
“Terphenyl Cyclooctatetraenyl Compounds of Samarium”
- 3) G. W. Rabe, F. A. Riederer, C. D. Incarvito, J. A. Golen, A. L. Rheingold, *Acta Cryst.* **2004**, E60, m1156
“Bis[μ -bis(2,6-di-1-naphthylphenyl)phosphanido]bis[(tetrahydrofuran)lithium(I)]”
- 4) G. W. Rabe, F. A. Riederer, C. D. Incarvito, J. A. Golen, A. L. Rheingold, *Acta Cryst.* **2004**, E60, m1264
“Bis[μ -bis(2,6-di-1-naphthylphenyl)phosphanido] bis[(tetrahydrofuran)sodium(I)]”
- 5) G. W. Rabe, M. Zhang-Preße, F. A. Riederer, C. D. Incarvito, J. A. Golen, A. L. Rheingold, *Acta Cryst.* **2004**, E60, m1389
“(η^8 -Cyclooctatetraenyl)(*m*-terphenyl)lutetium- μ -chloro-
[tris(tetrahydrofuran)lithium(I)]”
- 6) G. W. Rabe, M. Zhang-Preße, F. A. Riederer, C. D. Incarvito, J. A. Golen, A. L. Rheingold, *Acta Cryst.* **2004**, E60, m1442
“(η^8 -Cyclooctatetraenyl)(*m*-terphenyl)yttrium- μ -chloro-
[tris(tetrahydrofuran)lithium(I)]”

- 7) G. W. Rabe, F. A. Riederer, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2006**, zur Veröffentlichung
„Observation of a Cp-mediated Ether Cleavage Reaction“*
- 8) G. W. Rabe, F. A. Riederer, G. P. A. Yap, *Inorg. Chem.* **2006**, im Druck
“Heteroleptic Mixed Lanthanide Terphenyl Pyrazolylborate Compounds of Ytterbium”

6.2 Posterpräsentationen

- 1) F. A. Riederer, M. Zhang-Presse, G. W. Rabe, GDCH Jahrestagung in München, 6. - 11. Oktober **2003**;
„Donor-Functionalized Terphenyl Lanthanide Complexes“
- 2) F. A. Riederer, M. Zhang-Presse, G. W. Rabe, XVI. Tage der „Seltenen Erden“ in Berlin, 4.-6. Dezember **2003**;
„Donor-Functionalized Terphenyl Lanthanide Complexes“
- 3) F. A. Riederer, M. Zhang-Presse, G. W. Rabe, Industrietage **2004** in München;
“Novel Donor-Functionalized Terphenyl Lanthanide Complexes”
- 4) F. A. Riederer, G. W. Rabe, XVII. Tage der „Seltenen Erden“ in Bayreuth, 1. - 4. Dezember **2004**;
„Mixed Lanthanide Terphenyl Pyrazolylborate Compounds”
- 5) F. A. Riederer, G. W. Rabe, XVIII. Tage der „Seltenen Erden“ in Bonn-Röttgen, 30. November-2. Dezember **2005**;
„Terphenyl based Lanthanocenes – a New Pathway to Monomeric Compounds”

6.3 Einkristallstrukturdaten

Tab. 30: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für $\text{DanipYb}[N(\text{SiMe}_3)_2]_2$.

Formel	C ₃₂ H ₅₃ N ₂ O ₂ Si ₄ Yb	
Molekülmasse	783.16	
Temperatur	203(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zellkonstanten	a = 22.208(4) Å	α = 90°.
	b = 11.803(3) Å	β = 93.870(14)°.
	c = 14.182(2) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	3708.6(12) Å ³	
Z	4	
Röntgendichte	1.403 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.680 mm ⁻¹	
F(000)	1604	
Kristallgröße	0.30 x 0.20 x 0.10 mm ³	
Scanbereich Theta	1.84 bis 28.60°.	
Indicesbereich	-28 ≤ h ≤ 26, 0 ≤ k ≤ 15, 0 ≤ l ≤ 18	
Anzahl gemessener Reflexe	10240	
unabhängige Reflexe	4039 [R(int) = 0.0218]	
Vollständigkeit bis Theta = 28.60°	85.0%	
Absorptionskorrektur	Halbempirisch aus Equivalenten	
Max. und min. Transmission	1.000000 und 0.791220	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	4039 / 0 / 190	

Qualität der Verfeinerung von F^2	1.067
R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0511, wR2 = 0.1134
R (alle Daten)	R1 = 0.0555, wR2 = 0.1142
Maximale Restelektronendichte	0.887 und -0.987 e.Å ⁻³

Tab. 31: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für $\text{DanipSm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$.

Formel	C ₃₂ H ₅₃ N ₂ O ₂ Si ₄ Sm	
Molekülmasse	760.47	
Temperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellkonstanten	a = 10.197(4) Å	α = 74.586(4)°.
	b = 11.910(4) Å	β = 89.791(4)°.
	c = 17.245(6) Å	γ = 68.134(4)°.
Zellvolumen	1863.1(11) Å ³	
Z	2	
Röntgendichte	1.356 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.733 mm ⁻¹	
F(000)	786	
Kristallgröße	0.10 x 0.09 x 0.05 mm ³	
Scanbereich Theta	1.92 bis 27.94°.	
Indicesbereich	-13 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -22 ≤ l ≤ 19	
Anzahl gemessener Reflexe	12932	
unabhängige Reflexe	7593 [R(int) = 0.0450]	
Vollständigkeit bis Theta = 25.00°	96.5%	
Absorptionskorrektur	Halbempirisch aus Equivalenten	
Max. und min. Transmission	0.9183 und 0.8458	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	7593 / 0 / 384	
Qualität der Verfeinerung von F ²	1.018	
R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0486, wR2 = 0.0863	
R (alle Daten)	R1 = 0.0646, wR2 = 0.0923	
Maximale Restelektronendichte	1.325 und -0.949 e.Å ⁻³	

Tab. 32: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für $\text{DanipYb}[N(\text{SiHMe}_2)_2]_2$.

Formel	C ₂₈ H ₄₅ N ₂ O ₂ Si ₄ Yb	
Molekülmasse	727.06	
Temperatur	203(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Zellkonstanten	a = 16.5309(16) Å	α = 90°.
	b = 10.1709(10) Å	β = 109.313(2)°.
	c = 21.603(2) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	3427.8(6) Å ³	
Z	4	
Röntgendichte	1.409 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.893 mm ⁻¹	
F(000)	1476	
Kristallgröße	0.14 x 0.10 x 0.10 mm ³	
Scanbereich Theta	1.31 bis 28.58°.	
Indicesbereich	-22 ≤ h ≤ 20, 0 ≤ k ≤ 13, 0 ≤ l ≤ 28	
Anzahl gemessener Reflexe	29783	
unabhängige Reflexe	8081 [R(int) = 0.0223]	
Vollständigkeit bis Theta = 28.58°	92.3%	
Absorptionskorrektur	Halbempirisch aus Equivalenten	
Max. und min. Transmission	1.000000 und 0.824624	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	8081 / 0 / 346	
Qualität der Verfeinerung von F ²	1.033	
R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0220, wR2 = 0.0624	
R (alle Daten)	R1 = 0.0253, wR2 = 0.0641	
Maximale Restelektronendichte	0.618 und -0.641 e.Å ⁻³	

Tab. 33: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für $\text{DanipSm}[N(\text{SiHMe}_2)_2]_2$.

Formel	C ₂₈ H ₄₅ N ₂ O ₂ Si ₄ Sm	
Molekülmasse	704.37	
Temperatur	203(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Zellkonstanten	a = 16.4865(15) Å	α = 90°.
	b = 10.1719(9) Å	β = 109.324(2)°.
	c = 21.860(2) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	3493.4(5) Å ³	
Z	4	
Röntgendichte	1.409 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.893 mm ⁻¹	
F(000)	1476	
Kristallgröße	0.20 x 0.15 x 0.10 mm ³	
Scanbereich Theta	1.47 bis 28.29°.	
Indicesbereich	-22 ≤ h ≤ 20, 0 ≤ k ≤ 13, 0 ≤ l ≤ 28	
Anzahl gemessener Reflexe	29783	
unabhängige Reflexe	8046 [R(int) = 0.0223]	
Vollständigkeit bis Theta = 28.58°	92.3%	
Absorptionskorrektur	Halbempirisch aus Equivalenten	
Max. und min. Transmission	1.000000 und 0.824624	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	8081 / 0 / 346	
Qualität der Verfeinerung von F ²	1.086	
R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0633, wR2 = 0.0927	
R (alle Daten)	R1 = 0.0409, wR2 = 0.0856	
Maximale Restelektronendichte	0.618 und -0.641 e.Å ⁻³	

Tab. 34: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für *DanipYb(O-2,6-diisopropylphenyl)₂*.

Formel	C ₄₄ H ₅₁ O ₄ Yb	
Molekülmasse	816.89	
Temperatur	203(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zellkonstanten	a = 22.6759(16) Å	α = 90°.
	b = 12.3333(9) Å	β = 128.0890(10)°.
	c = 17.6237(12) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	3879.2(5) Å ³	
Z	4	
Röntgendichte	1.399 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.451 mm ⁻¹	
F(000)	1668	
Kristallgröße	0.50 x 0.40 x 0.30 mm ³	
Scanbereich Theta	2.01 bis 28.63°.	
Indicesbereich	-30 ≤ h ≤ 23, 0 ≤ k ≤ 16, 0 ≤ l ≤ 23	
Anzahl gemessener Reflexe	16228	
unabhängige Reflexe	4586 [R(int) = 0.0262]	
Vollständigkeit bis Theta = 28.63°	91.9%	
Absorptionskorrektur	Halbempirisch aus Equivalenten	
Max. und min. Transmission	1.000000 und 0.791271	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	4586 / 7 / 242	
Qualität der Verfeinerung von F ²	1.075	
R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0184, wR2 = 0.0474	
R (alle Daten)	R1 = 0.0193, wR2 = 0.0479	
Maximale Restelektronendichte	0.574 und -1.050 e.Å ⁻³	

Tab. 35: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für $\text{DanipY}(\text{O-2,6-diisopropylphenyl})_2(\text{THF})$.

Formel	C ₄₈ H ₅₉ O ₅ Y	
Molekülmasse	804.86	
Temperatur	203(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellkonstanten	a = 9.2978(10) Å	α = 87.042(2)°.
	b = 19.631(2) Å	β = 84.740(2)°.
	c = 24.810(3) Å	γ = 81.056(2)°.
Zellvolumen	4451.3(8) Å ³	
Z	4	
Röntgendichte	1.201 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.353 mm ⁻¹	
F(000)	1704	
Kristallgröße	0.10 x 0.10 x 0.10 mm ³	
Scanbereich Theta	1.31 bis 28.83°.	
Indicesbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -26 ≤ k ≤ 26, 0 ≤ l ≤ 32	
Anzahl gemessener Reflexe	39522	
unabhängige Reflexe	20352 [R(int) = 0.0520]	
Vollständigkeit bis Theta = 28.83°	87.3%	
Absorptionskorrektur	Halbempirisch aus Equivalenten	
Max. und min. Transmission	1.000000 und 0.858696	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	20352 / 0 / 973	
Qualität der Verfeinerung von F ²	1.018	
R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0535, wR2 = 0.0886	
R (alle Daten)	R1 = 0.1152, wR2 = 0.1056	
Maximale Restelektronendichte	0.508 und -0.609 e.Å ⁻³	

Tab. 36: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für $DppSmCOT(\mu-Cl)LiCl(THF)_3$.

Formel	C ₃₈ H ₄₅ Cl Li O ₃ Sm	
Molekülmasse	742.48	
Temperatur	147(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Zellkonstanten	a = 12.7753(8) Å	α = 90°.
	b = 16.8698(10) Å	β = 103.4950(10)°.
	c = 16.9344(11) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	3548.9(4) Å ³	
Z	4	
Röntgendichte	1.390 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.763 mm ⁻¹	
F(000)	1516	
Kristallgröße	0.30 x 0.30 x 0.10 mm ³	
Scanbereich Theta	1.73 bis 26.00°.	
Indicesbereich	-15 ≤ h ≤ 15, -20 ≤ k ≤ 14, -20 ≤ l ≤ 17	
Anzahl gemessener Reflexe	19935	
unabhängige Reflexe	6972 [R(int) = 0.0193]	
Vollständigkeit bis Theta = 26.00°	100.0%	
Absorptionskorrektur	Halbempirisch aus Equivalenten	
Max. und min. Transmission	0.8434 und 0.6198	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	6972 / 0 / 394	
Qualität der Verfeinerung von F ²	1.042	
R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0344, wR2 = 0.0819	
R (alle Daten)	R1 = 0.0431, wR2 = 0.0872	
Maximale Restelektronendichte	0.842 und -0.440 e.Å ⁻³	

Tab. 37: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für DmpSmCOT(THF).

Formel	C ₃₆ H ₄₁ O Sm	
Molekülmasse	640.04	
Temperatur	218(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbca	
Zellkonstanten	a = 14.1920(9) Å	α = 90°.
	b = 14.9607(9) Å	β = 90°.
	c = 28.2053(18) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	5988.6(6) Å ³	
Z	8	
Röntgendichte	1.420 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.987 mm ⁻¹	
F(000)	2616	
Kristallgröße	0.40 x 0.15 x 0.05 mm ³	
Scanbereich Theta	1.44 bis 25.00°.	
Indicesbereich	-16 ≤ h ≤ 16, -17 ≤ k ≤ 17, -33 ≤ l ≤ 32	
Anzahl gemessener Reflexe	33989	
unabhängige Reflexe	5276 [R(int) = 0.0690]	
Vollständigkeit bis Theta = 25.00°	100.0%	
Absorptionskorrektur	Halbempirisch aus Equivalenten	
Max. und min. Transmission	0.9072 und 0.5037	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	5276 / 0 / 343	
Qualität der Verfeinerung von F ²	1.186	
R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0666, wR2 = 0.1410	
R (alle Daten)	R1 = 0.0895, wR2 = 0.1500	
Maximale Restelektronendichte	0.977 und -1.507 e.Å ⁻³	

Tab. 38: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für DanipSmCOT(THF).

Formel	C ₃₂ H ₃₃ O ₃ Sm	
Molekülmasse	615.93	
Temperatur	233(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbca	
Zellkonstanten	a = 8.443(2) Å	α = 90°.
	b = 20.119(5) Å	β = 90°.
	c = 32.865(8) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	5583(2) Å ³	
Z	8	
Röntgendichte	1.466 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.133 mm ⁻¹	
F(000)	2488	
Kristallgröße	0.20 x 0.20 x 0.03 mm ³	
Scanbereich Theta	1.24 bis 26.37°.	
Indicesbereich	-10 ≤ h ≤ 6, -25 ≤ k ≤ 24, -38 ≤ l ≤ 37	
Anzahl gemessener Reflexe	18310	
unabhängige Reflexe	5538 [R(int) = 0.1292]	
Vollständigkeit bis Theta = 26.37°	96.8%	
Absorptionskorrektur	Halbempirisch aus Equivalenten	
Max. und min. Transmission	0.9388 und 0.6750	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	5538 / 0 / 325	
Qualität der Verfeinerung von F ²	1.058	
R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0750, wR2 = 0.1036	
R (alle Daten)	R1 = 0.1612, wR2 = 0.1220	
Maximale Restelektronendichte	0.753 und -1.847 e.Å ⁻³	

Tab. 39: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für $(\text{LiTp}^{\text{Me,Me}})_2$.

Formel	C30 H44 B2 Li2 N12	
Molekülmasse	608.27	
Temperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellkonstanten	a = 10.710(3) Å	$\alpha = 75.672(6)^\circ$.
	b = 11.051(3) Å	$\beta = 78.638(6)^\circ$.
	c = 16.886(5) Å	$\gamma = 62.591(4)^\circ$.
Zellvolumen	1711.0(8) Å ³	
Z	2	
Röntgendichte	1.181 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.073 mm ⁻¹	
F(000)	648	
Kristallgröße	0.10 x 0.08 x 0.04 mm ³	
Scanbereich Theta	2.11 bis 25.00°.	
Indicesbereich	-12<=h<=12, -13<=k<=12, -13<=l<=20	
Anzahl gemessener Reflexe	5708	
unabhängige Reflexe	4939 [R(int) = 0.0191]	
Vollständigkeit bis Theta= 25.00°	81.9%	
Absorptionskorrektur	Halbempirisch aus Equivalenten	
Max. und min. Transmission	0.9971 und 0.9927	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	4939 / 0 / 421	
Qualität der Verfeinerung von F ²	1.093	
R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0838, wR2 = 0.2427	
R (alle Daten)	R1 = 0.0935, wR2 = 0.2501	
Maximale Restelektronendichte	0.695 und -0.552 e.Å ⁻³	

Tab. 40: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für $Tp^{Me,Me}Yb(CH_2TMS)_2(THF)$.

Formel	C ₂₇ H ₅₂ B N ₆ O Si ₂ Yb	
Molekülmasse	716.78	
Temperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Zellkonstanten	a = 11.856(2) Å	α = 90°.
	b = 14.7394(14) Å	β = 105.669(10)°.
	c = 20.741(3) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	3489.7(9) Å ³	
Z	4	
Röntgendichte	1.364 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.776 mm ⁻¹	
F(000)	1468	
Kristallgröße	0.20 x 0.20 x 0.10 mm ³	
Scanbereich Theta	1.72 bis 28.31°.	
Indicesbereich	-15 ≤ h ≤ 15, -19 ≤ k ≤ 19, -25 ≤ l ≤ 25	
Anzahl gemessener Reflexe	18886	
unabhängige Reflexe	7547 [R(int) = 0.0450]	
Vollständigkeit bis Theta = 28.31°	87.0%	
Absorptionskorrektur	Halbempirisch aus Equivalenten	
Max. und min. Transmission	0.7687 und 0.6067	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	7547 / 0 / 347	
Qualität der Verfeinerung von F ²	1.003	
R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0380, wR2 = 0.0879	
R (alle Daten)	R1 = 0.0530, wR2 = 0.0949	
Maximale Restelektronendichte	0.934 und -0.805 e.Å ⁻³	

Tab. 41: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für $Tp^{Me,Me}Sm(O-2,6-diisopropylphenyl)_2$.

Formel	C43 H64 B N6 O3 Sm	
Molekülmasse	874.16	
Temperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Zellkonstanten	a = 10.491(2) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 22.800(3) Å	$\beta = 105.522(16)^\circ$.
	c = 19.006(4) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Zellvolumen	4380.4(14) Å ³	
Z	4	
Röntgendichte	1.326 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.384 mm ⁻¹	
F(000)	1820	
Kristallgröße	0.18 x 0.14 x 0.10 mm ³	
Scanbereich Theta	1.79 bis 28.32°.	
Indicesbereich	-13<=h<=13, -26<=k<=26, -24<=l<=25	
Anzahl gemessener Reflexe	23846	
unabhängige Reflexe	8951 [R(int) = 0.0590]	
Vollständigkeit bis Theta= 28.32°	82.0%	
Absorptionskorrektur	Halbempirisch aus Equivalenten	
Max. und min. Transmission	0.8740 und 0.7888	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	8951 / 0 / 491	
Qualität der Verfeinerung von F ²	1.023	
R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0479, wR2 = 0.1040	
R (alle Daten)	R1 = 0.0686, wR2 = 0.1137	
Maximale Restelektronendichte	0.759 und -0.774 e.Å ⁻³	

Tab. 42: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für $\text{DanipYbTp}^{\text{Me,Me}}\text{Cl}$.

Formel	C35 H39 B Cl N6 O2 Yb	
Molekülmasse	795.02	
Temperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Zellkonstanten	a = 11.0932(19) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 13.6360(17) Å	$\beta = 101.928(11)^\circ$.
	c = 22.440(2) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Zellvolumen	3321.1(8) Å ³	
Z	4	
Röntgendichte	1.590 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.938 mm ⁻¹	
F(000)	1596	
Kristallgröße	0.20 x 0.20 x 0.10 mm ³	
Scanbereich Theta	1.76 bis 28.25°.	
Indicesbereich	-14<=h<=14, -15<=k<=17, -26<=l<=28	
Anzahl gemessener Reflexe	17934	
unabhängige Reflexe	7262 [R(int) = 0.0468]	
Vollständigkeit bis Theta= 28.25°	88.4%	
Absorptionskorrektur	Halbempirisch aus Equivalenten	
Max. und min. Transmission	0.7577 und 0.5911	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	7262 / 0 / 418	
Qualität der Verfeinerung von F ²	1.038	
R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0951	
R (alle Daten)	R1 = 0.0488, wR2 = 0.1007	
Maximale Restelektronendichte	1.889 und -1.152 e.Å ⁻³	

Tab. 43: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für DanipYTp^{Me,Me}Cl.

Formel	C35 H39 B Cl N6 O2 Y	
Molekülmasse	710.89	
Temperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Zellkonstanten	a = 11.1431(15) Å	α = 90°.
	b = 13.6067(18) Å	β = 102.347(2)°.
	c = 22.433(3) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	3322.6(8) Å ³	
Z	4	
Röntgendichte	1.421 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.877 mm ⁻¹	
F(000)	1472	
Kristallgröße	0.18 x 0.15 x 0.12 mm ³	
Scanbereich Theta	1.76 bis 28.03°.	
Indicesbereich	-14<=h<=14, -17<=k<=17, -27<=l<=28	
Anzahl gemessener Reflexe	35701	
unabhängige Reflexe	7424 [R(int) = 0.0344]	
Vollständigkeit bis Theta= 28.03°	92.4%	
Absorptionskorrektur	Halbempirisch aus Equivalenten	
Max. und min. Transmission	0.8061 und 0.7287	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	7424 / 0 / 418	
Qualität der Verfeinerung von F ²	1.056	
R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0561, wR2 = 0.1431	
R (alle Daten)	R1 = 0.0610, wR2 = 0.1467	
Maximale Restelektronendichte	0.801 und -0.655 e.Å ⁻³	

Tab. 44: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für DanipSmTp^{Me,Me} (O-2,6-diisopropylphenyl).

Formel	C ₄₇ H ₅₆ B N ₆ O ₃ Sm	
Molekülmasse	914.14	
Temperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Zellkonstanten	a = 13.578(2) Å	α = 90°.
	b = 17.264(3) Å	β = 102.632(16)°.
	c = 18.829(3) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	4306.7(12) Å ³	
Z	4	
Röntgendichte	1.410 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.411 mm ⁻¹	
F(000)	1884	
Kristallgröße	0.20 x 0.10 x 0.08 mm ³	
Scanbereich Theta	1.73 bis 28.26°.	
Indicesbereich	-17<=h<=18, -21<=k<=21, -24<=l<=21	
Anzahl gemessener Reflexe	23398	
unabhängige Reflexe	9460 [R(int) = 0.0434]	
Vollständigkeit bis Theta= 28.26°	88.7%	
Absorptionskorrektur	Halbempirisch aus Equivalenten	
Max. und min. Transmission	0.8869 und 0.6390	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	9460 / 0 / 526	
Qualität der Verfeinerung von F ²	1.048	
R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0443, wR2 = 0.0980	
R (alle Daten)	R1 = 0.0590, wR2 = 0.1061	
Maximale Restelektronendichte	1.180 und -0.597 e.Å ⁻³	

Tab. 45: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für $\text{DanipYbTp}^{\text{Me,Me}}\text{CH}_2\text{TMS}$.

Formel	C39 H50 B N6 O2 Si Yb	
Molekülmasse	847.29	
Temperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellkonstanten	a = 11.868(2) Å	$\alpha = 102.74(2)^\circ$.
	b = 19.278(3) Å	$\beta = 93.47(2)^\circ$.
	c = 35.432(5) Å	$\gamma = 96.08(2)^\circ$.
Zellvolumen	7833(2) Å ³	
Z	8	
Röntgendichte	1.434 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.454 mm ⁻¹	
F(000)	3452	
Kristallgröße	0.20 x 0.10 x 0.05 mm ³	
Scanbereich Theta	3.45 bis 27.31°.	
Indicesbereich	-15<=h<=15, -24<=k<=22, -43<=l<=46	
Anzahl gemessener Reflexe	35264	
unabhängige Reflexe	31379 [R(int) = 0.0498]	
Vollständigkeit bis Theta= 28.26°	77.7%	
Absorptionskorrektur	Halbempirisch aus Equivalenten	
Max. und min. Transmission	0.7915 und 0.6396	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	88348 / 1801/ 1795	
Qualität der Verfeinerung von F ²	1.045	
R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0467, wR2 = 0.1244	
R (alle Daten)	R1 = 0.0526, wR2 = 0.1287	
Maximale Restelektronendichte	4.424 und -2.055 e.Å ⁻³	

Tab. 46: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für *DanipSmCp*₂.

Formel	C ₂₀ H ₂₀ O ₂ Sm	
Molekülmasse	442.71	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Tetragonal	
Raumgruppe	P4(1)2(1)2	
Zellkonstanten	a = 9.4197(3) Å	α = 90°.
	b = 9.4197(3) Å	β = 90°.
	c = 26.592(2) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	2359.5(2) Å ³	
Z	4	
Röntgendichte	1.246 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.493 mm ⁻¹	
F(000)	872	
Kristallgröße	0.30 x 0.30 x 0.30 mm ³	
Scanbereich Theta	2.29 bis 27.53°.	
Indicesbereich	-11 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 10, -34 ≤ l ≤ 34	
Anzahl gemessener Reflexe	13659	
unabhängige Reflexe	2685 [R(int) = 0.0267]	
Vollständigkeit bis Theta = 27.53°	99.2%	
Absorptionskorrektur	Empirical	
Max. und min. Transmission	0.5217 und 0.5217	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	2685 / 0 / 151	
Qualität der Verfeinerung von F ²	1.090	
R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0179, wR2 = 0.0451	
R (alle Daten)	R1 = 0.0187, wR2 = 0.0453	
Absolute structure parameter	0.015(13)	
Maximale Restelektronendichte	0.602 und -0.266 e.Å ⁻³	

Tab. 47: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für DanipYbCp_2 .

Formel	C30 H27 O2 Yb	
Molekülmasse	592.56	
Temperatur	213(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Zellkonstanten	a = 11.5714(8) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 13.3246(9) Å	$\beta = 92.9300(10)^\circ$.
	c = 15.2776(10) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Zellvolumen	2352.5(3) Å ³	
Z	4	
Röntgendichte	1.673 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	4.000 mm ⁻¹	
F(000)	1172	
Kristallgröße	0.20 x 0.20 x 0.20 mm ³	
Scanbereich Theta	2.03 bis 27.52°.	
Indicesbereich	-14<=h<=15, -17<=k<=17, -19<=l<=19	
Anzahl gemessener Reflexe	19883	
unabhängige Reflexe	5295 [R(int) = 0.0205]	
Vollständigkeit bis Theta= 27.52°	98.0%	
Absorptionskorrektur	None	
Max. und min. Transmission	0.5017 und 0.5017	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	5295 / 0 / 298	
Qualität der Verfeinerung von F ²	1.032	
R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0185, wR2 = 0.0474	
R (alle Daten)	R1 = 0.0203, wR2 = 0.0483	
Maximale Restelektronendichte	1.426 und -0.350 e.Å ⁻³	

Tab. 48: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für DanipYCP₂.

Formel	C ₃₀ H ₂₇ O ₂ Y	
Molekülmasse	508.43	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Zellkonstanten	a = 11.5224(10) Å	α = 90°.
	b = 13.4907(11) Å	β = 93.8110(10)°.
	c = 15.4089(13) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	2389.9(3) Å ³	
Z	4	
Röntgendichte	1.413 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.465 mm ⁻¹	
F(000)	1048	
Kristallgröße	0.30 x 0.30 x 0.20 mm ³	
Scanbereich Theta	2.01 bis 27.52°.	
Indicesbereich	-13 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 19	
Anzahl gemessener Reflexe	16855	
unabhängige Reflexe	5317 [R(int) = 0.0279]	
Vollständigkeit bis Theta = 27.52°	96.8%	
Absorptionskorrektur	None	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	5317 / 0 / 298	
Qualität der Verfeinerung von F ²	1.036	
R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0340, wR2 = 0.0851	
R (alle Daten)	R1 = 0.0465, wR2 = 0.0904	
Maximale Restelektronendichte	0.613 und -0.266 e.Å ⁻³	

Tab. 49: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für [Danip-O(-)SmCp*]₂.

Formel	C ₆₆ H ₇₀ Cl ₁₀ O ₄ Sm ₂	
Molekülmasse	1227.92	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Zellkonstanten	a = 16.5266(16) Å	α = 90°.
	b = 15.5034(15) Å	β = 106.7030(10)°.
	c = 21.809(2) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	5352.1(9) Å ³	
Z	4	
Röntgendichte	1.524 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.222 mm ⁻¹	
F(000)	2488	
Kristallgröße	0.40 x 0.30 x 0.20 mm ³	
Scanbereich Theta	1.84 bis 27.53°.	
Indicesbereich	-21 ≤ h ≤ 21, -19 ≤ k ≤ 20, -28 ≤ l ≤ 28	
Anzahl gemessener Reflexe	45819	
unabhängige Reflexe	12022 [R(int) = 0.0239]	
Vollständigkeit bis Theta = 27.53°	97.4%	
Absorptionskorrektur	None	
Max. und min. Transmission	0.6649 und 0.4702	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	12022 / 0 / 577	
Qualität der Verfeinerung von F ²	1.020	
R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0226, wR2 = 0.0722	
R (alle Daten)	R1 = 0.0268, wR2 = 0.0743	
Maximale Restelektronendichte	1.264 und -0.402 e.Å ⁻³	

Tab. 50: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für [Danip-O(-)YbInd]₂.

Formel	C ₅₆ H ₄₂ O ₄ Yb ₂	
Molekülmasse	1124.98	
Temperatur	273(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Tetragonal	
Raumgruppe	I4(1)/a	
Zellkonstanten	a = 37.645(2) Å	α = 90°.
	b = 37.645(2) Å	β = 90°.
	c = 11.8925(10) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	16853(2) Å ³	
Z	16	
Röntgendichte	1.773 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	4.462 mm ⁻¹	
F(000)	8800	
Scanbereich Theta	1.53 bis 27.53°.	
Indicesbereich	-48 ≤ h ≤ 48, -48 ≤ k ≤ 48, -15 ≤ l ≤ 15	
Anzahl gemessener Reflexe	40220	
unabhängige Reflexe	7383 [R(int) = 0.0461]	
Vollständigkeit bis Theta = 27.53°	76.0%	
Absorptionskorrektur	None	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	7383 / 0 / 559	
Qualität der Verfeinerung von F ²	0.938	
R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0296, wR2 = 0.0576	
R (alle Daten)	R1 = 0.0409, wR2 = 0.0598	
Maximale Restelektronendichte	1.492 und -0.503 e.Å ⁻³	

Tab. 51: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für KC_7H_9 .

Formel	C7 H9 K	
Molekülmasse	132.24	
Temperatur	273(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Zellkonstanten	a = 15.862(4) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 10.498(3) Å	$\beta = 106^\circ$.
	c = 12.631(3) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Zellvolumen	2018.3(9) Å ³	
Z	12	
Röntgendichte	1.306 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.676 mm ⁻¹	
F(000)	840	
Kristallgröße	0.40 x 0.20 x 0.05 mm ³	
Scanbereich Theta	3.25 bis 26.34°.	
Indicesbereich	-48<=h<=48, -48<=k<=48, -15<=l<=15	
Anzahl gemessener Reflexe	44940	
unabhängige Reflexe	10840 [R(int) = 0.0331]	
Vollständigkeit bis Theta= 26.34°	77.0%	
Absorptionskorrektur	None	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	4494/ 0 / 217	
Qualität der Verfeinerung von F ²	1.033	
R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0472, wR2 = 0.1076	
R (alle Daten)	R1 = 0.0640, wR2 = 0.1191	

7 Literaturverzeichnis

- ¹ A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin **1995**, S. 1775 ff
- ² F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus, *Grundlagen der Anorganischen Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim **1990**, S. 589 ff
- ³ E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin **1994**, S. 637 ff
- ⁴ US Geological Survey **2002**
- ⁵ SIGMA-ALDRICH Chemie GmbH, *Katalog*, **2004-2005**
- ⁶ C. H. Evans (Ed.), *Episodes from the History of the Rare Earth Elements*, Kluwer Academic Press, Dodrecht **1996**
- ⁷ E. Greinacher, *Industrial Applications of Rare Earth Elements* (Ed.: K. A. Gschneider, Jr.), American Chemical Society, Washington, DC **1981**, Kap.1
- ⁸ C. G. Mosander, *Kongl. Vetenskapsacademicus Handlingar* **1826**, 299-310; deutsche Übersetzung in: *Gesammelte Naturl.* **1827**, 10, 470-483 und *Pogg. Inn.* **1827**, 11, 406-416
- ⁹ C. G. Mosander, *Ann. Chem. Pharm.* **1843**, 48, 210
- ¹⁰ J. Y. Simpson, *Monthly J. Medicine* **1854**, 564
- ¹¹ N. Bohr, D. Codtner, *Z. f. Physik* **1922**, 12, 342
- ¹² O. Smetana, W. W. Dauschan, *Treibacher Werke, Entstehung und Entwicklung* **1980**
- ¹³ H. Schumann, *Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Elements Chemistry* (Eds.: T. J. Marks, I. L. Fragalà), D. Reidel Publishing Company **1985**, 1
- ¹⁴ J. M. Birmingham, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 42
- ¹⁵ D. J. Bishop, P. L. Gammel, D. A. Huse, C. A. Murray, *Science* **1992**, 255, 165
- ¹⁶ D. A. Johnson, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1977**, 20, 1

-
- 17 G. Meyer, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 93
- 18 N. B. Mikheev, A. N. Kamenskaja, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 109, 1
- 19 M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, A. A. Fagin, T. V. Petrovskaya, J. W. Ziller, R. N. R. Broomhall-Dillard, W. J. Evans, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 133
- 20 W. J. Evans, N. T. Allen, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 7927
- 21 W. J. Evans, N. T. Allen, J. W. Ziller, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 369; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 359
- 22 K. Izod, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 769; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 743
- 23 J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin **1995**, S. 707 ff
- 24 H. B. Kagan, J. L. Namy, *Tetrahedron* **1986**, 42, 6573
- 25 R. G. Pearson, *Survey Prog. Chem.* **1969**, 5, 1
- 26 E. Murad, D. L. Hildebrand, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 4005
- 27 C. E. Housecraft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry, Second Edition* **2005**,
Pearson Education Limited, 747
- 28 H. Evans (Ed.), *Biochemistry of the Lanthanides*, Plenum Press, New York **1990**
- 29 K. Reinhardt, *Chem. i. u. Zeit* **1984**, 32, 94
- 30 B. W. Hinton, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth Metals* (Eds.: K. A. Gschneider, L. Eyring), North-Holland Publishing Company, Amsterdam **1995**,
Kapitel 140
- 31 P. Maestro, P. Drugier, *Actual. Chim.* **1982**, 6, 15
- 32 P. W. Atkins (Ed.), *Physikalische Chemie, Zweite Auflage*, VCH, Weinheim **1999**,
Kapitel 17
- 33 (a) J. J. Rhyne, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth Metals* (Eds.:
K. A. Gschneider, L. Eyring), North-Holland Publishing Company, Amsterdam **1995**,

- Kapitel 76; (b) L. K. Aminov, B. Z. Malkin, M. A. Teplov, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth Metals* (Eds.: K. A. Gschneider, L. Eyring), North-Holland Publishing Company, Amsterdam **1995**, Kapitel 150
- 34 (a) K. H. J. Buschow, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth Metals* (Eds.: K. A. Gschneider, L. Eyring), North-Holland Publishing Company, Amsterdam **1995**, Kapitel 47; (b) T. Sakai, M. Matsuoka, C. Iwakura, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth Metals* (Eds.: K. A. Gschneider, L. Eyring), North-Holland Publishing Company, Amsterdam **1995**, Kapitel 142
- 35 (a) H. Heinemann, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1981**, 23, 314; (b) F. P. Netzer, E. Bertel, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth Metals* (Eds.: K. A. Gschneider, L. Eyring), North-Holland Publishing Company, Amsterdam **1995**, Kapitel 43; (c) Z. Shen, J. Ouyang, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth Metals* (Eds.: K. A. Gschneider, L. Eyring), North-Holland Publishing Company, Amsterdam **1995**, Kapitel 61; A. K. Cheetham, M. M. Eddy, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1337
- 36 *The Superconductor Industry – A Technical/Economical and Market Analysis*, BCC Inc. Norwalk **1997**
- 37 J.-P. Locquet, *Nature* **1998**, 394, 453
- 38 J. K. R. Weber, J. J. Felten, B. Cho, P. C. Nordine, *Nature* **1998**, 393, 769
- 39 J. N. Huiberts, R. Griessen, J. H. Rector, R. J. Wijngaarden, J. P. Dekker, D. G. de Groot, N. J. Koemann, *Nature* **1996**, 380, 231
- 40 (a) G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 29
- 41 T. Imamoto, *Lanthanoides in Organic Synthesis* (Eds.: A. R. Katritzky, O. Meth-Cohn, C. W. Rees), Academic Press, London **1994**
- 42 R. W. Marshman, *Aldrichchimica Acta* **1995**, 28, 77
- 43 M. Shibsaki, H. Sasai, T. Arai, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1236

-
- 44 T. D. Machajewski, C. H. Wong, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1406; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1352
- 45 T. Nemoto, T. Ohshima, K. Yamaguchi, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2725
- 46 T. Nemoto, T. Ohshima, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6919
- 47 K. Ohori, S. Shimizu, T. Ohshima, M. Shibasaki, *Chirality* **2000**, *12*, 400
- 48 J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1901**, 68
- 49 T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039
- 50 S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632
- 51 (a) E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B* **1952**, *7*, 377; (b) E. O. Fischer, H. P. Fritz, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 353
- 52 (a) G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125; (b) G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 273
- 53 Nobelvorträge **1973**: E. O. Fischer, *Nobel Lectures, Chemistry 1971-1980* (Eds.: T. Frängsmyr, S. Forsén), World Scientific Publishing, Singapore, **1993**; G. Wilkinson, *Nobel Lectures, Chemistry 1971-1980* (Eds.: T. Frängsmyr, S. Forsén), World Scientific Publishing, Singapore, **1993**
- 54 H. G. Alt, E. Samuel, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 323
- 55 D. Zargarian, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233-234*, 157
- 56 (a) W. A. Herrmann, B. Reiter, H. Biersack, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *97*, 245; (b) R. B. Jordan, *Mechanismen Anorganischer und Metallorganischer Reaktionen*, Teubner, Stuttgart **1994**, 124
- 57 (a) A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes*, VCH, Weinheim **1994**; (b) A. Togni, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1582; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1475
- 58 (a) F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611; (b) L. S. Hegedus (Ed.), *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH, Weinheim **1995**

- 59 G. Jeske, H. Lauke, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8111
- 60 A. Z. Voskoboynikov, I. P. Beletskaya, *New. J. Chem.* **1995**, *19*, 723
- 61 (a) M. R. Gagné, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4108; (b) Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9295
- 62 (a) I. P. Beletskaya, A. Z. Voskoboynikov, I. N. Parshina, G. K.-I. Magomedov, *Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim.* **1990**, 693; (b) S. Onozawa, T. Sakakura, M. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8177
- 63 G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8091
- 64 T. Hayakawa, Y. Nakayama, H. Yasuda, *Polym. Int.* **2001**, *50*, 1260
- 65 Y. Luo, J. Baldamus, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13910
- 66 D. Barbier-Baudry, S. Heiner, M. M. Kubicki, E. Vigier, M. Visseaux, *Organometallics* **2001**, *20*, 4207
- 67 (a) D. Stern, M. Sabat, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9558; (b) A. Z. Voskoboynikov, A. K. Shestakova, I. P. Beletskaya, *Organometallics* **2001**, *20*, 2794
- 68 G. Jeske, L. E. Schock, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8103
- 69 (a) Y. Mu, W. E. Piers, M.-A. MacDonald, M. J. Zaworotko, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 2233; (b) S. Tian, V. M. Arrendondo, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1999**, *18*, 2568; (c) K. C. Hultsch, P. Voth, K. Beckerle, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, *19*, 228; (d) S. Arndt, P. Voth, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, *19*, 4690
- 70 (a) H. Schumann, E. C. E. Rosenthal, J. Demtschuk, G. A. Molander, *Organometallics* **1998**, *24*, 17; (b) D. Deng, X. Zheng, C. Qian, J. Sun, A. Dormond, D. Baudry, M. Visseaux *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1665; (c) K. C. Hultsch, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1997**, *16*, 4845
- 71 (a) W. J. Evans, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 131; (b) H. Schumann, J. A. Meesemarktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865

- 72 (a) F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2647; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2466; (b) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428; (c) W. E. Piers, D. J. H. Emslie, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233*, 131; (d) F. T. Edelmann, D. M. M. Freckmann, H. Schumann, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1851; (e) P. Mountford, B. D. Ward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2003**, 1797; (f) J. Okuda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 2367
- 73 R. Kempe, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 478; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 468
- 74 R. C. Crittendon, X.-W. Li, J. Su, G. H. Robinson, *Organometallics* **1997**, *16*, 2443
- 75 C.-J. F. Du, H. Hart, K.-K. D. Ng, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3162
- 76 K. Ruhlandt-Senge, J. J. Ellison, R. J. Wehmschulte, F. Pauer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11353
- 77 R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11966
- 78 J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5471
- 79 X.-W. Li, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7578
- 80 Y. Xie, P. R. Schreiner, H. F. Schaefer III, X.-W. Li, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10635
- 81 M. Stender, A. D. Philipps, R. J. Wright, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1863; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1785
- 82 N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Philipps, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2966; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2842
- 83 A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2003**, *22*, 3339
- 84 R. J. Wehmschulte, W. J. Grigsby, B. Schiemenz, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6694
- 85 G. W. Rabe, C. S. Strissel, L. M. Liable-Sands, T. E. Concolino, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3446

-
- 86 G. W. Rabe, C. D. Bérubé, G. P. A. Yap, K.-C. Lam, T. E. Concolino, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1446
- 87 (a) M. Niemeyer, S.-O. Hauber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 137; (b) G. Heckmann, M. Niemeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4227; (c) M. Niemeyer, *Acta Cryst.* **2001**, *E57*, m491-m493
- 88 G. W. Rabe, C. D. Bérubé, G. P. A. Yap, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2682
- 89 R. J. Wehmschulte, J. M. Steele, J. D. Young, M. A. Khan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1470
- 90 G. W. Rabe, C. D. Bérubé, G. P. A. Yap, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4780
- 91 S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1842
- 92 S. Trofimenko, *Scorpionates – The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, World Scientific, London **1999**.
- 93 (a) S. Trofimenko, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 17; (b) S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943; (c) G. Parkin, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *42*, 291; (d) N. Kitajima, W. B. Tolman, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 418
- 94 (a) G. G. Lobbia, P. Cecchi, R. Spagna, M. Colapietro, A. Pifferi, C. Pettinari, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *485*, 45 ; (b) G. G. Lobbia, P. Cecchi, R. Spagna, M. Colapietro, A. Pifferi, C. Pettinari, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *485*, 45
- 95 H. V. R. Dias, H.-J. Kim, *Organometallics* **1996**, *15*, 5374
- 96 D. P. Long, A. Chandrasekaran, R. O. Day, P. A. Bianconi, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4476
- 97 M. A. Antunes, G. M. Ferrence, Â. Domingos, R. McDonald, C. J. Burns, J. Takats, N. Marques, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6640
- 98 (a) M. D. Curtis, K. B. Shiu, W. M. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1550; (b) M. D. Curtis, K. B. Shiu, W. M. Butler, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3335

- ⁹⁹ (a) K. Weis, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5589; (b) C. Lopez, R. M. Claramunt, D. Sanz, C. F. Foces, F. H. Cano, R. Faure, E. Cayon, J. Elguero, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *176*, 195; (c) H. V. Rasika Dias, W. Jin, H.-J. Kim, H.-L. Lu, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2317; (d) H. V. Rasika Dias, H.-J. Kim, *Organometallics* **1996**, *15*, 5374; (e) H. V. Rasika Dias, H.-L. Lu, R. E. Ratcliff, S. G. Bott, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1975; (f) C. M. Dowling, D. Leslie, M. H. Chisholm, G. Parkin, *Main Group Chemistry* **1995**, *1*, 29
- ¹⁰⁰ N. Marques, A. Sella, J. Takats, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2137
- ¹⁰¹ K. W. Bagnall, J. Edwards, J. G. H. du Preez, R. F. Warren, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 140
- ¹⁰² K. W. Bagnall, A. C. Tempest, J. Takats, A. P. Masino, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1976**, *12*, 555
- ¹⁰³ H. B. Gray, persönliche Mitteilung an J. Takats¹⁰⁰
- ¹⁰⁴ I. Lopes, B. Monteiro, G. Lin, Â. Domingos, N. Marques, J. Takats, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *632*, 119
- ¹⁰⁵ D. P. Long, A. Chandrasekaran, R. O. Day, P. A. Bianconi, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4476
- ¹⁰⁶ D. L. Reger, J. A. Lindemann, L. Lebioda, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *139*, 71
- ¹⁰⁷ M. A. J. Moss, R. A. Kresinski, C. J. Jones, W. J. Evans, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1953
- ¹⁰⁸ (a) A. Domingos, J. Marcalo, N. Marques, A. P. Dematos, A. Galvao, P. C. Isolani, G. Vicentini, K. Zinner, *Polyhedron* **2000**, *19*, 1707; (b) A. Carvalho, A. Domingos, P. C. Isolani, N. Marques, A. P. de Matos, G. Vicentini, *Polyhedron* **2000**, *19*, 1707
- ¹⁰⁹ (a) M. Morissette, S. Haufe, R. McDonald, G. M. Ferrence, J. Takats, *Polyhedron* **2004**, *23*, 263; (b) G. M. Ferrence, J. Takats, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*; (c) G. M. Ferrence, R. McDonald, M. Morissette, J. Takats, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 95; (d) L. Hasinoff, J. Takats, X. W. Zhang, A. H. Bond, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8833
- ¹¹⁰ G. H. Maunder, A. Sella, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 885

-
- ¹¹¹ A. C. Hillier, S. Y. Liu, A. Sella, M. R. J. Elsegood, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2745
- ¹¹² J. Takats, X. W. Zhang, V. W. Day, T. A. Eberspacher, *Organometallics* **1993**, *12*, 4286
- ¹¹³ X. W. Zhang, G. R. Loppnow, R. MacDonald, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7828
- ¹¹⁴ (a) A. C. Hillier, S. Y. Liu, A. Sella, O. Zekria, M. R. J. Elsegood, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 528, 209; (b) A. C. Hillier, S. Y. Liu, A. Sella, O. Zekria, M. R. J. Elsegood, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 528, 209
- ¹¹⁵ G. M. Ferrence, R. McDonald, J. Takats, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2233
- ¹¹⁶ (a) M. Niemeyer, *Acta Cryst.* **2001**, *E57*, m578; (b) F. T. Edelman, *New. J. Chem.* **1995**, *19*, 535; (c) F. T. Edelman, D. M. M. Freckmann, H. Schumann, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1851
- ¹¹⁷ R. G. Hayes, J. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6876
- ¹¹⁸ D. C. Eisenberg, S. A. Kinsley, A. Streitwieser jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5769
- ¹¹⁹ A. L. Wayda, S. Cheng, I. Mukerji, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, 17
- ¹²⁰ F. T. Edelman, *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Eds. E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Press: Oxford, U. K. **1995**, *4*, 11
- ¹²¹ K. O. Hodgson, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 171
- ¹²² (a) K. Mashima, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3697; (b) K. Mashima, Y. Nakayama, A. Nakamura, N. Kanchisa, Y. Kai, H. Takaya, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *437*, 85
- ¹²³ H. Schumann, J. Winterfeld, F. H. Görlitz, J. Pickardt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 623
- ¹²⁴ H. Schumann, J. Winterfeld, L. Esser, G. Kociok-Köhn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1212; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1208

- 125 H. Schumann, J Winterfeld, R. D. Köhn, L. Esser, J. Sun, A. Dietrich, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 907
- 126 A. Masino, *Ph. D. Thesis*, University of Alberta, 1978
- 127 (a) J. D. Jamerson, A. P. Masino, J. Takats, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, C33; (b) K. Wen, Z. Jin, W. Chen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 680; (c) H. Schumann, M. Glanz, J. Winterfeld, H. Hemling, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *456*, 77; (d) A. Recknagel, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *410*, 53; W. J. Evans, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7423
- 128 F. T. Edelmann, D. M. M. Freckmann, H. Schumann, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1851
- 129 R. Bolton, J. P. B. Sandall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans II* **1977**, 278
- 130 A. Saednya, H. Hart, *Synthesis* **1996**, 1455
- 131 F. Leroux, M. Schlosser, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4447; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 4272
- 132 J. Betz, W. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8699
- 133 C. Kiefl, A. Mannschreck, *Synthesis* **1995**, 1033
- 134 K. Karichiappan, D. Wege, *Aust. J. Chem.* **2000**, *53*, 743.
- 135 D. A. Shirley, C. F. Cheng, *J. Org. Chem.* **1969**, *20*, 251
- 136 B. M. Graybill, D. A. Shirley, *J. Org. Chem.* **1966**, 1221
- 137 (a) M. G. Thorn, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1999**, *18*, 4442; (b) D. Barbier-Baudry, S. Heiner, M. M. Kubicki, E. Vigier, M. Visseaux, *Organometallics* **2001**, *20*, 4207
- 138 (a) T. Hayakawa, Y. Nakayama, H. Yasuda, *Polym. Int.* **2001**, *50*, 1260 ; (b) W. J. Evans, B. L. Davis, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2119
- 139 (a) E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 80,89,99; (b) K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, R. Mahtab, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 604; (c) M. Brookhart, M. L. H. Green, L.-L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1; (d) I. L. Cavallo, G. Guerra, P. Corradini, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2428; (e) F. Bernardi, A. Bottoni, G. P. Miscione, *Organometallics* **1998**, *17*, 16

-
- 140 T. Arliguie, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2, 183
- 141 W. J. Evans, M. A. Ansari, J. W. Ziller, S. I. Khan, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5435
- 142 H. C. Aspinall, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, K. D. Sales, N. P. C. Walker, B. Hussain, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 623
- 143 W. A. Herrmann, R. Anwender, F. C. Munck, W. Scherer, V. Dufaud, N. W. Huber, G. R. J. Artus, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49B, 1789
- 144 W. J. Evans, M. A. Ansari, J. W. Ziller, S. I. Khan, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5435
- 145 (a) D. L. Clark, J. G. Watkin, J. C. Huffmann, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1556; (b) D. M. Barnhart, D. L. Clark, J. C. Gordon, J. C. Huffman, R. L. Vincent, J. G. Watkin, B. D. Zwick, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3487
- 146 G. W. Rabe, G. P. A. Yap, *Z. Kristallogr. - NCS* **2000**, 215, 457
- 147 G. W. Rabe, M. Zhang-Prese, F. A. Riederer, J. A. Golen, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7587
- 148 M. Niemeyer, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, 16, 3258
- 149 (a) G. W. Rabe, M. Zhang-Preße, C. D. Incarvito, J. A. Golen, A. L. Rheingold, *Acta Cryst.* **2003**, E59, m255; (b) G. W. Rabe, M. Zhang-Preße, G. P. A. Yap, *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, 348, 245
- 150 G. W. Rabe, M. Zhang-Preße, F. A. Riederer, Glenn P. A. Yap, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3527
- 151 (a) J. K. Koch, P. A. Shapely, *Organometallics* **1997**, 16, 4071; (b) T. B. Gunnoe, M. Sabat, W. D. Harman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8747; (c) D. M. Tellers, S. J. Skoog, R. G. Bergman, T. B. Gunnoe, W. D. Harman, *Organometallics* **2000**, 19, 2428
- 152 D. M. Tellers, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 954
- 153 D. P. Long, P. A. Bianconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12453

-
- 154 (a) R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 325; (b) R. F. Jordan, R. E. LaPointe, C. S. Bajgur, S. F. Echols, R. Willet, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4111; (c) R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willet, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7410; (d) P. L. Watson, Herskovitz, *ACS Symp. Ser.* **1983**, 212, 459; (e) T. J. Marks, C. L. Stern, C. M. Haar, *Organometallics* **1996**, 15, 1765; (f) T. J. Marks, G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, H. Schumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8111
- 155 (a) D. Roitershtein, A. Domingos, L. C. J. Pereira, J. R. Ascenso, N. Marques, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7666; (b) S. Trofimenko, *Scorpionate: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press London **1999**
- 156 P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 51
- 157 Z. Shen, J. Ouyang *Rare earth coordination catalysts in stereospecific polymerization in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (Eds.: K. A. Gschneider, L. Eyring)*, Elsevier, Amsterdam **1987**, Kap. 61
- 158 G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 29
- 159 H. Yasuda, H. Tamai, *Prog. Polym. Sci.* **1993**, 18, 1097
- 160 F. T. Edelmann, *Scandium, Yttrium and the Lanthanoides and Actinides Excluding their Zero Oxidation State Complexes in Comprehensive Organometallic Chemistry (Eds.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson)*, Elsevier Science, New York **1995**, 113
- 161 B. J. Burger, W. D. Cotter, E. B. Coughlin, S. T. Chacon, S. Hajela, T. A. Herzog, R. Köhn, J. Mitchell, W. E. Piers, P. J. Shapiro, J. E. Bercaw, *Olefin Polymerization with Single Component Organoscandium and Organoyttrium Catalysts in Ziegler Catalysts (Eds.: G. Fink, R. Mühlhaupt, H. H. Brintzinger)*, Springer-Verlag, Berlin **1995**, 317
- 162 R. Anwender, *Rare Earth Metals in Homogenous Catalysis in Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds (Eds.: B. Cornilis, W. A. Herrmann)*, VCH Publishers, Weinheim **1996**, 866
- 163 G. A. Molander, *Chemtracts-Org. Chem.* **1998**, 11, 237
- 164 S. Arndt, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1953

-
- ¹⁶⁵ G. B. Deacon, R. H. Newham, *Aust. J. Chem.* **1985**, *38*, 1757
- ¹⁶⁶ K. Nikolaidis, Diplomarbeit: *1,1'-Diaminoferrocene: Neue Synthesewege und Anwendungen*, Technische Universität München **2005**, 39
- ¹⁶⁷ (a) R. Anwander in *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds* (Eds.: W. A. Herrmann, B. Cornils), *Vol. 2: Developments*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**, S. 866; (b) J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355; (c) N. Herfert, G. Fink, *Macromol. Chem.* **1992**, *193*, 773; (d) J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255; (e) R. Kravchenko, A. Masood, R. M. Waymouth, *Organometallics* **1998**, *17*, 3945; (f) H. Yasuda, *Top. Organomet. Chem.* **1999**, *2*, 255; (g) H. Yasuda, E. Ihara, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 2417; (h) H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4908; (i) R. Sustmann, W. Sicking, F. Bandermann, M. Ferenz, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4204; (j) H. Yasuda, H. Yamamoto, M. Yamashita, K. Yokota, A. Nakamura, S. Miyake, Y. Kai, N. Kaneshisa, *Macromolecules* **1993**, *26*, 7134
- ¹⁶⁸ E. Samuel, Y. Mu, J. F. Harrod, Y. Dromzee, Y. Jeannim, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3435
- ¹⁶⁹ (a) M. D. Fryzuk, L. Jafarpour, F. M. Kerton, J. B. Love, O. B. Patrick, S. J. Rettig, *Organometallics* **2001**, *20*, 1387; (b) S. D. Stults, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics* **1990**, *9*, 115; (c) J. Eppinger, M. Spiegler, W. Hieringer, W. A. Herrmann, R. Anwander, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3080
- ¹⁷⁰ T. G. Wetzels, S. Dehnen, P. W. Roesky, *Organometallics* **1999**, *18*, 3835