

Chirale und achirale  
Lanthanoidorganyle mit  
funktionalisierten Alkoxidbrücken

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Kathrin Schierwater**

aus Berlin

Hamburg 2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1999 bis Juli 2003 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, betreut von Herrn Prof. Dr. R. D. Fischer, angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. R. D. Fischer

2. Gutachter: Prof. Dr. H.-D. Amberger

*Was ist denn das Erfinden?*

*Es ist der Abschluss des Gesuchten.*

Johann Wolfgang von Goethe

für Willi und Walli

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. R. D. Fischer danke ich für die großzügige Gewährung wissenschaftlichen Freiraums und die gute, konstruktive Betreuung dieser Arbeit.

Bei Herrn Prof. U. Behrens, Herrn Prof. J. Kopf sowie Herrn P.D. Dr. Falk Olbrich möchte ich mich für die Hilfestellung bei der Auswertung der Kristalldatensätze bedanken.

Frau Hilka Hanika-Heidl danke ich für die vielen fachlichen Diskussionen. Desweiteren danke ich Herrn Dr. Marcus Rehbein und Herrn Dr. Michael Steiger für die Beiträge bei Fragen zur Computer-Software. Herrn Mark Bollmann, Frau Dr. Anette Steudel und Herrn Dr. Jens Stehr möchte ich für die überlassenen chemischen Verbindungen danken.

Recht herzlich möchte ich mich bei Frau Sabine Samba für ihre unterstützende Arbeit bei präparativen und analytischen Arbeiten bedanken.

Mein Dank gilt weiterhin den Mitarbeitern der Serviceeinrichtungen des Instituts für Anorganische und Angewandte Chemie: Frau I. Nevoigt und Frau M. Hefter (Röntgenservice), Herr Dr. E.T.K. Haupt, Frau G. Eggers, Herr K. Kühne und Frau U. Gralla (NMR-Service), Herr Prof. Dr. H.-D. Amberger, Herr H. Wietreich, Frau M. Hefter und Frau B. Höppner (UV/VIS- und CD-Service), Herr Dr. F. Meyberg, Frau H. Effinger und Frau G. Graeke (Elementaranalytik), Herr T. Roth und Herr J. Köster (Glaswerkstatt), Herr H. Graeske (Lager AC).

Meinen Eltern, Christa und Dr. Günter Schierwater, danke ich für die langjährige Unterstützung und auch für die konstruktiven Diskussionen im Zusammenhang mit dieser Arbeit.

Herrn Sebastian Sievers danke ich für die persönliche Unterstützung und den Antrieb; ohne sie wäre diese Arbeit nie zu Stande gekommen.

## Inhaltsverzeichnis:

<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Bedeutung der Seltenerdchemie.....	1
1.2 Kriterien für die Auswahl der Ligandenvorstufen.....	4
1.2.1 Stickstofffunktionalisierte Alkoxidliganden .....	4
1.2.2 Halogenfunktionalisierte Alkoxid/Aryloxidliganden .....	6
<b>2 Darstellung und allgemeine Eigenschaften von Organolanthanoid(III)- Verbindungen</b> .....	<b>7</b>
2.1 Allgemeine Eigenschaften von Organolanthanoid(III)-Verbindungen.....	7
2.2 Entwicklung der Chemie der Bis(cyclopentadienyl)lanthanoid-Komplexe .....	7
2.3 Darstellung der Organolanthanoid(III)-Verbindungen.....	8
2.4 Übersicht der untersuchten Organolanthanoid(III)-Komplexe .....	9
2.5 Physikalische Eigenschaften der synthetisierten Organolanthanoid(III)- Alkoxid-Komplexe .....	11
<b>3 Untersuchung der Kristallstrukturen</b> .....	<b>14</b>
3.1 Organolanthanoid-(III)-Komplexe mit stickstofffunktionalisierten Liganden....	14
3.1.1 Asymmetrische homodinukleare Komplexe .....	15
3.1.2 Asymmetrische heterodinukleare Komplexe .....	24
3.1.3 Symmetrische homodinukleare Komplexe .....	29
3.2 Organolanthanoid-(III)-Komplexe mit halogenfunktionalisierten Liganden .....	36
3.2.1 Fluorhaltige Alkoxid-/Aryloxidliganden .....	36
3.2.2 Chlorhaltige Liganden .....	43
3.2.3 Vierkern-Komplex: $[\{\text{CpNd}\}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-2-chlorphenolat})_6] \cdot 3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .....	46
3.3 Gegenüberstellung der stickstoff- und halogenfunktionalisierten Komplexe ..	50
<b>4 <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen</b> .....	<b>52</b>
4.1 Organolanthanoid-(III)-Komplexe mit stickstofffunktionalisierten Liganden....	52
4.1.1 Der N,N-Dimethylaminobutanolat-Ligand (DMA) .....	52
4.1.2 Der (S)-1-Methylpyrrolidin-2-methanolat-Ligand (HMP).....	55
4.1.3 Der 2-N-Methyl-Aminoethanolat-Ligand (AMP).....	60
4.1.4 Der 3-N,N-Dimethylamino-1-methoxy-2-propanolat-Ligand (DMH) .....	62
4.1.5 Der 2-Pyridylmethanolat-Ligand (PML).....	65
4.2 Organolanthanoid-(III)-Komplexe mit nicht-funktionalisierten Liganden .....	66
4.2.1 Der Benzylalkoholat-Ligand (BZA).....	66
4.2.2 Der 2-Methylbenzylalkoholat-Ligand (MBZ) .....	67
4.3 Organolanthanoid-(III)-Komplexe mit halogenfunktionalisierten Liganden .....	68
4.3.1 Der 2-Fluorethanolat-Ligand (FEL) .....	68
4.3.2 Der 2-Fluorbenzylalkoholat-Ligand (FBZ) .....	70

4.3.3	Der 2-Fluorphenolat-Ligand (FPL) .....	72
4.3.4	Der 2-Chlorbenzylakoholat-Ligand (CBZ) .....	73
4.3.5	Der 2-Chlorphenolat-Ligand (CPL) /Vierkernkomplex .....	74
4.4	Vergleich der <sup>1</sup> H-NMR-spektroskopischen Ergebnisse .....	75
<b>5</b>	<b>Absorptionsspektroskopische und chiroptische Untersuchungen.....</b>	<b>77</b>
5.1	Einführung.....	77
5.2	Eigenschaften von chiralen Organoprasedym(III)-Aminoalkoxiden.....	80
5.3	Eigenschaften von chiralen Organoneodym(III)-Aminoalkoxiden.....	82
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>88</b>
<b>7</b>	<b>Summary .....</b>	<b>90</b>
<b>8</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>92</b>
<b>9</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>94</b>
9.1	Allgemeine Arbeitsmethodik.....	94
9.2	Röntgenographische Untersuchungen.....	94
9.2.1	Gewinnung der Einkristalle .....	95
9.3	Spektroskopische Untersuchungen.....	96
9.3.1	<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie.....	96
9.3.2	IR-, NIR/Vis- und CD-Spektroskopie.....	96
9.4	Elementaranalysen .....	97
9.4.1	Verbrennungsanalysen .....	97
9.4.2	ICP-MS-Analysen .....	97
9.5	Darstellung der Ausgangsverbindungen .....	98
9.5.1	Darstellung der Tris(cyclopentadienyl)lanthanoid-Komplexe Cp <sub>3</sub> Ln (Ln = La, Pr, Nd, Sm) .....	98
9.5.2	Bezug der Liganden-Vorstufen .....	98
9.6	Darstellung der Organolanthanoid(III)-Verbindungen.....	99
9.7	Gefahrenhinweise und Entsorgung .....	108
<b>10</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>111</b>
<b>11</b>	<b>Anhang: Kristalldatensätze .....</b>	<b>119</b>
<b>12</b>	<b>Publikationen und wissenschaftliche Beiträge.....</b>	<b>130</b>
<b>13</b>	<b>Lebenslauf.....</b>	<b>131</b>

# 1 Einleitung

## 1.1 Bedeutung der Seltenerdchemie

Die sogenannten Seltenerdelemente sind in der Erdkruste keineswegs so selten wie ihr Name vermuten lässt. So wurden 2001 weltweit 83.300 t Erze, die Seltene Erden enthalten, gefördert <sup>[1]</sup>. Die chemischen Verbindungen der Elementgruppe der Lanthanoide (Ln) spielen in zunehmendem Maße in einer Vielzahl von Stoffen eine zentrale Rolle. Die Anwendungen reichen von Bildschirmen für Fernseher und Computer über Katalysatoren für chemische Grundstoffe bis zum Hartmagneten und zum Kontrastmittel für die Kern-Spin-Tomographie <sup>[2]</sup>. Auch werden Seltenerd-nitrate und verschiedene Komplexsalze im zunehmenden Umfang sogar in der Landwirtschaft als Düngemittel bzw. als Zusätze zu Tierfutter verwendet <sup>[1]</sup>.

Die Ln sind dadurch gekennzeichnet, dass in ihrer Elektronenhülle das 4f-Niveau kontinuierlich aufgefüllt wird. Die Energien der Orbitale  $nd$  und  $(n-1)f$  sind sehr ähnlich. Ihre relative Lage ist davon abhängig, wie diese Orbitale mit Elektronen besetzt werden. Die Elektronenkonfigurationen der neutralen Atome weisen daher einige Unregelmäßigkeiten auf <sup>[3]</sup>.

Die Molekülchemie der Ln zeichnet sich dadurch aus, dass im überwiegenden Anteil der Verbindungen das Zentralmetall die Oxidationsstufe +3 einnimmt. Sie ist mit der allgemeinen Elektronenkonfiguration von  $4f^n 5d^0 6s^0$  in allen Verbindungen jeweils am stabilsten <sup>[2]</sup>. Da die 4f-Elektronen nur wenig abschirmend wirken, wächst mit zunehmender Ordnungszahl die effektive Kernladung, und aus diesem Grund nimmt der Radius ab. So hat das  $\text{Ho}^{3+}$ -Ion den gleichen Radius wie das  $\text{Y}^{3+}$ -Ion. Die 4f-Elektronen sind offensichtlich so tief in der Elektronenhülle eingebettet, dass sie von der Ligandensphäre im wesentlichen unbeeinflusst bleiben <sup>[3]</sup>.

Ln-Verbindungen sind u. a. wegen ihrer ungewöhnlich umfangreichen Koordinationssphäre vereint mit hoher Lewis-Acidität hocheffiziente Katalysatoren. Sie weisen zudem eine niedrige Toxizität auf <sup>[2]</sup>. So finden Komplexe mit alkylisiertem Seltenerdzentrum heutzutage Anwendung in Ziegler-Natta-Katalysatoren. Nd-haltige Katalysatoren werden insbesondere für die Produktion von qualitativ hochwertigem synthetischen Gummi verwendet <sup>[4,5]</sup>.

Zu den hervorragendsten Eigenschaften von Festkörperverbindungen der Ln zählt ihr Potential, mit Kationen der Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}]4f^n$  entweder Energiereservoirs zur Speicherung von Energie oder die Voraussetzungen für magnetische Kollektivphänomene bieten zu können. Ersteres äußert sich durch spezifische Lumineszenzerscheinungen, letzteres durch die Ausbildung von Permanentmagneten <sup>[2]</sup>. So werden Ln-Verbindungen neuerdings auch zur Aktivierung von Lumineszenzmaterialien in weißen LEDs verwendet, die durch ihre hocheffektive Umsetzung von elektrischer in Lichtenergie von großem wirtschaftlichem Interesse sind <sup>[6]</sup>.

Durch ihre Eignung als NMR-Shift-Reagenzien sind die wahrscheinlich bekanntesten Chelatkomplexe der Ln ihre  $\beta$ -Diketonato-Komplexe <sup>[7]</sup>. Hinckley erkannte 1969, dass das komplexe Protonen-NMR-Spektrum von Cholesterin in Gegenwart von  $[\text{Eu}(\text{dmp})_3(\text{py})_2]$  erheblich vereinfacht ist. Die Vereinfachung besteht darin, dass das paramagnetische Ln-Ion vorteilhafte Auffächerungen der einzelnen Signale induziert. Obwohl heute der Bedarf für NMR-Shift-Reagenzien in der organischen Chemie auf Grund der zunehmenden Verfügbarkeit von Hochfeld-NMR-Geräten abgenommen hat, ist ihre Verwendung für biologische Systeme (Lipiddoppelschichten, Proteine, Ionenbeweglichkeit) immer noch im Wachsen begriffen <sup>[7]</sup>. Da die Ln- $\beta$ -Diketonate auf Grund ihrer hohen Koordinationszahlmöglichkeiten ein oder mehrere Lösungsmittel-/Substratmoleküle koordinieren können (z.B. im Lösungsmittel gelöste chirale Alkohole) werden sie zur Bestimmung der Chiralität von Aminoalkoholen durch Zirkulardichroismus (CD) verwendet. So zeigen die (*R*)- und (*S*)-Konfigurationen von  $\text{OHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$  genau entgegengesetzte *f-f*-Cotton-Effekte, während die zugehörigen Absorptionsspektren deckungsgleich sind <sup>[8]</sup> (siehe Kapitel 5, Seite 77ff).

Diesen zur Zeit noch aktuellen Entwicklungen war eine intensivere Erforschung der zum Teil ungewöhnlichen Eigenschaften der Seltenerdverbindungen vorausgegangen <sup>[9,10,11,12]</sup>. Zahlreiche nationale Seltenerd-Aktivitäten wie die seit 1988 jährlich in Deutschland stattfindende "Tagung der Seltenen Erden" sind zu festen, stetig an Umfang zunehmenden Institutionen geworden.

Ab etwa 1950 synthetisierten Wilkinson und Birmingham die ersten Ln-organischen Verbindungen: die Triscyclopentadienyl-Ln-Komplexe  $\text{Cp}_3\text{Ln}$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) <sup>[13]</sup>. Neben diesen heute „klassischen“ Cp-haltigen Komplexen wurden später auch Indenyl- <sup>[14,15]</sup>, Cyclooctatetraenyl- und Amido-Organyle synthetisiert und auf ihre

katalytischen Eigenschaften hin untersucht. Neuerdings sind auch Ln-Verbindungen mit flüssigkristallinen Eigenschaften von Interesse <sup>[16]</sup>.

Der Cp-Ligand wird wegen seiner sterischen Abschirmung, Starrheit und sowohl thermischen als auch chemischen Robustheit in der Ln-Chemie oft als stabilisierendes „Rückgrat“ bezeichnet. Durch Variationen des Substitutionsmusters am Cp-Anion werden die Löslichkeit, Reaktivität und Struktur der entstehenden Molekülkomplexe gesteuert und vielversprechende Vorstufen für Anwendungen z.B. in der Katalyse und den Materialwissenschaften geschaffen. Die metallorganischen Verbindungen der *großen* und *harten* Ln-Kationen weisen hohe ionische Bindungsanteile auf, weshalb die Metallzentren in Abwesenheit großer Liganden ihre Koordinationszahl über intermolekulare Ligandverbrückungen erweitern <sup>[17]</sup>.

Die *harten* Ln-Ionen haben die Tendenz, bevorzugt stabile Komplexe mit N- und O-Donoren zu bilden. Monomere bilden die Ausnahme; häufiger sind dimere Strukturen, die über die Donoratome Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel verbrückt sind <sup>[18]</sup>.

Für den Aufbau von Verbindungen mit der Zusammensetzung  $[(Cp_2LnOR^X R^1)_2]$  ( $R^X = N, O$ , Halogen-funktionalisierter organischer Rest) gibt es grundsätzlich vier Möglichkeiten, wie Abb. 1.1 zeigt:

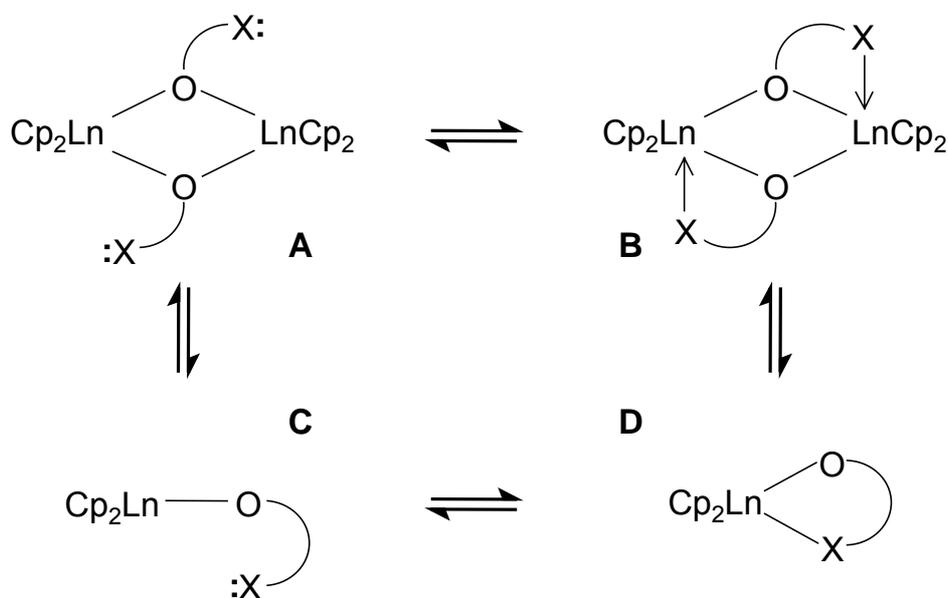


Abb. 1.1: Koordinationsmöglichkeiten des Liganden am Metallatom  
(X = N, O, Halogen)

NMR-spektroskopisch können nur die Komplexe **A/C** von den Komplexen **B/D** (Abb. 1.1) anhand der Signalverschiebung der Resonanzen der Protonen in der Nähe des Atomes X unterschieden werden. Dies gelingt besonders gut bei Verbindungen mit einem paramagnetischen Metallion, da dort bei einem verbrückten Komplex auch die Signale der zu X benachbarten Gruppen stark durch das paramagnetische Moment beeinflusst werden. Ob die Komplexe jedoch ein- oder zweikernig sind, kann nur durch eine Röntgenstrukturanalyse geklärt werden.

In der eigenen Diplomarbeit <sup>[19]</sup> wurden zweikernige, alkoxidverbrückte Cp<sub>2</sub>Ln-Komplexe vom Typ [Cp<sub>2</sub>LnOCH<sub>2</sub>C<sup>\*</sup>H(NR<sub>2</sub>)R']<sub>2</sub> mit chiralen Liganden erstmals auch röntgenographisch untersucht. Diese stellten auf Grund ihrer unsymmetrischen Form eine Ausnahme dar <sup>[19,20,21]</sup>, da die meisten sonst charakterisierten zweikernigen Ln-Verbindungen erwartungsgemäß symmetrisch aufgebaut sind <sup>[22,23,24]</sup>. Eine Verbindung, in der zwei unterschiedlich lange dative O(THF)→Nd-Abstände existieren, ist der von Liu beschriebene Komplex [CpNd(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(μ-OPhChNHCH(CH<sub>3</sub>)Ph)(THF)]<sub>2</sub> <sup>[25]</sup>. Die von Steudel <sup>[23]</sup> kristallographisch untersuchten Komplexe des Typs [Cp<sub>2</sub>LnOCH<sub>2</sub>C<sup>\*</sup>H(OR)R']<sub>2</sub> mit chiralen Liganden besitzen zwei gleich lange dative O→Ln-Bindungen. Von Steudel <sup>[23]</sup> wurden auch schon Ln-Komplexe mit N-haltigem Alkoxidliganden NMR-, CD-, NIR-Vis-Absorptions- und IR-spektroskopisch untersucht, jedoch fehlte noch eine Röntgenstrukturanalyse, um diese Komplexe strukturell verlässlich abzusichern.

## 1.2 Kriterien für die Auswahl der Ligandenvorstufen

### 1.2.1 Stickstofffunktionalisierte Alkoxidliganden

Es werden in dieser Arbeit Komplexe mit solchen Liganden untersucht, die die Möglichkeit bieten, durch Ausbildung eines Chelatringes zwei weitere Ringe in der Nähe der Ln-Ionen zu erzeugen (siehe Abb. 1.1, **B**, Seite 3). Die Verbindungen sollten möglichst auch ein wohldefiniertes chirales Zentrum besitzen, dessen Konsequenzen auf das Metallatom von besonderem Interesse sind (Struktur, NMR, CD). Die Komplexe sind teilweise symmetrisch, aber gelegentlich auch unsymmetrisch aufgebaut; so wurde großer Wert auf die Durchführung möglichst vieler Röntgenstrukturanalysen gelegt. Es wurden unter anderem die chiralen Aminoalkohole (*R*)- bzw (*S*)-

2-N,N-Dimethylaminobutanol und (S)-2-Hydroxymethyl-N-methyl-pyrrolidin gewählt, deren Ln-Komplexe von Steudel <sup>[23]</sup>, Bollmann <sup>[21]</sup> und Stehr <sup>[24]</sup> schon spektroskopisch untersucht, jedoch nicht röntgenstrukturanalytisch charakterisiert worden waren.

Um zu untersuchen, welche Art von Chelat-Brücke bevorzugt ausgebildet wird, wenn man dem Metallatom am Liganden sowohl ein O- als auch ein N-Atom in gleicher Entfernung zur Alkoholatfunktion zur Verfügung stellt, wurden  $\text{Cp}_3\text{Ln}$ -Komplexe mit 3-N,N-Dimethylamino-1-methoxy-propan-2-ol umgesetzt. Hier kann sich im Prinzip sowohl mit dem N-Atom als auch mit dem zweiten O-Atom ein Chelat-Fünfring ausbilden:

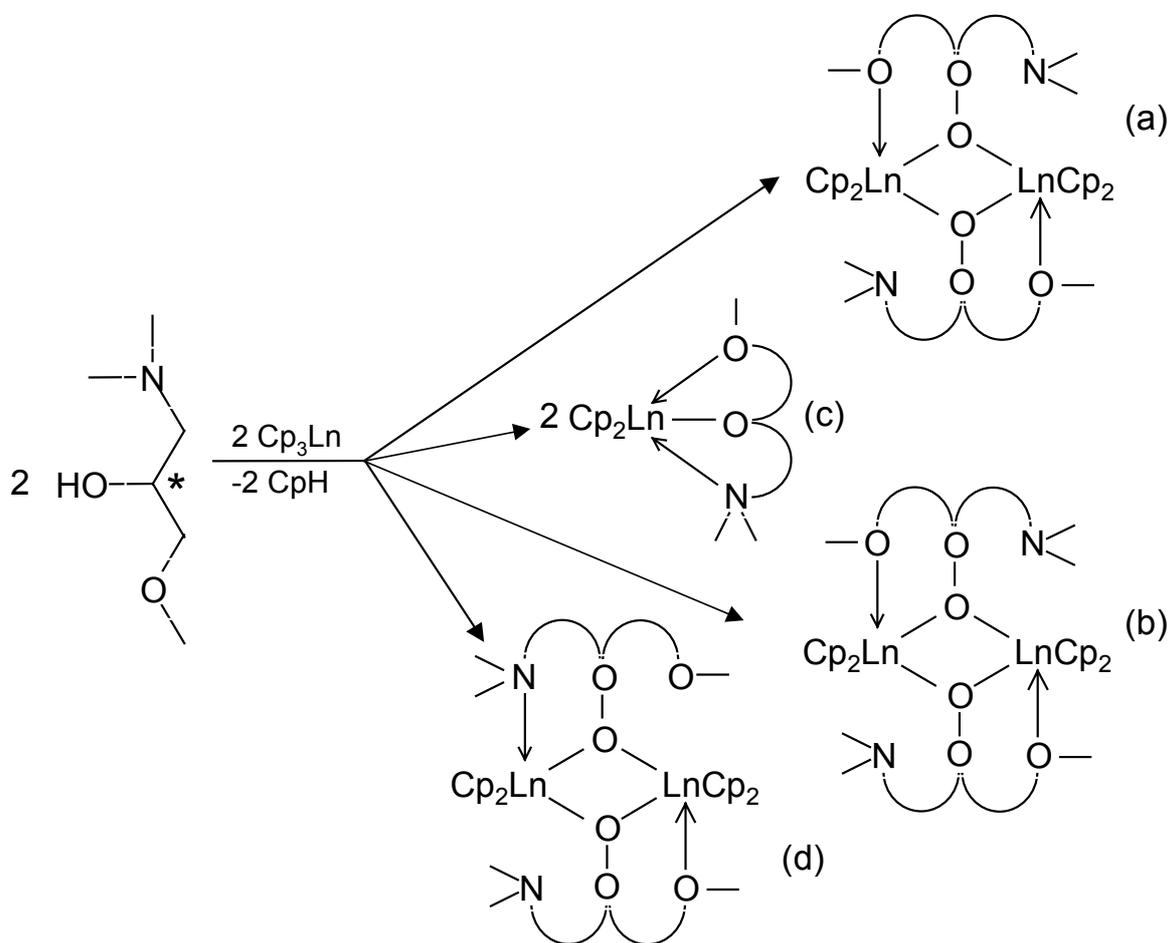


Abb. 1.1: Reaktionsmöglichkeiten von  $\text{Cp}_3\text{Ln}$  mit 3-N,N-Dimethylamino-1-methoxypropan-2-ol

Der Komplex  $[\text{Cp}^*_2\text{SmHB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  <sup>[26]</sup> ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-Me}_5\text{C}_5$ ) liegt als einkernige Verbindung mit zwei dativen C-F $\rightarrow$ Sm-Bindungen vor; sie entspricht in der Struktur der Möglichkeit (c) in Abb. 1.1. Theoretisch kann sich bei der Umsetzung von Dimethylamino-1-methoxy-propan-2-ol mit  $\text{Cp}_3\text{Ln}$  ebenfalls eine einkernige Struktur oder wie in den Alkoxidverbrückte  $\text{Cp}_2\text{Ln}$ -Komplexe drei unterschiedliche dimere Strukturen (Abb. 1.1, (a), (b) oder (d)) ausbilden <sup>[19,20,23]</sup>.

### 1.2.2 Halogenfunktionalisierte Alkoxid/Aryloxidliganden

Die in der eigenen Diplomarbeit <sup>[19]</sup> vorgestellten Ergebnisse zur Chemie funktionalisierter Alkoxidkomplexe machten weiterführende Untersuchungen dieser Komplexfamilie wünschenswert. Aufgrund der Arbeiten von Brennan et al. <sup>[27]</sup> und Evans et al. <sup>[26]</sup> über dative F $\rightarrow$ Ln-Interaktionen bzw. den Komplex  $[\text{Cp}^*_2\text{SmHB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  lag es nahe, auch  $\text{Cp}_3\text{Ln}$  mit halogenfunktionalisierten Alkoxiden umzusetzen. Die Funktionalität sollte eine dative Bindung des Halogenids (Hal) mit dem Ln (Hal $\rightarrow$ Ln) ermöglichen, wobei bei der Umsetzung auch die Ringgröße der an den zentralen Viererling anellierten Ringe variiert wurde. Auf jeden Fall sollten bei der Umsetzung wohldefinierte, leicht lösliche und somit durch nassanalytische Methoden charakterisierbare Komplexe gebildet werden, die möglichst auch noch für die Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Kristalle liefern.

## 2 Darstellung und allgemeine Eigenschaften von Organolanthanoid(III)-Verbindungen

### 2.1 Allgemeine Eigenschaften von Organolanthanoid(III)-Verbindungen

Bei den  $\text{Cp}_3\text{Ln}$ -Komplexen handelt es sich um bei Temperaturen um  $220^\circ\text{C}$  im Hochvakuum ( $p \sim 10^{-4}$  torr) sublimierbare Verbindungen. Sie lösen sich mäßig in Toluol, etwas besser in Dichlormethan. Ihre Strukturchemie ist heute gut aufgeklärt <sup>[28]</sup>.

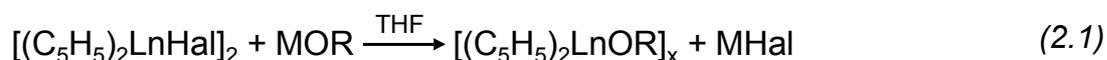
Die Komplexe des Typs  $[\text{Cp}_2\text{LnOCH}_2\text{CH}(\text{XMe}_n)\text{R}]_2$  ( $n = 0, 1, 2$ ) sind salzartige Verbindungen, deren Farbe vom Ln-Ion bestimmt wird (siehe Tab. 2.1). Bei den Ln-Alkoxid/Aryloxid-Komplexen handelt es sich ohne Ausnahme um luft- und hydrolyseempfindliche Verbindungen, die in Lösungsmitteln wie Dichlormethan und Tetrahydrofuran gut, in Toluol jedoch nur mäßig löslich sind.

Tab. 2.1: Farben der Ln(III)-Verbindungen in Toluol oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Ln(III)-Ion	$[\text{LnCl}_3]_{\text{wasserfrei}}$	$[\text{Cp}'_3\text{Ln}]_{\text{solv}}$	$[\text{Cp}'_2\text{LnOR}]_{\text{solv}}$
Pr	blassgrün	lindgrün	hellgelb bis hellgrün
Nd	hellblau	blau	hellblau
Sm	blassgelb	orange	gelb

### 2.2 Entwicklung der Chemie der Bis(cyclopentadienyl)lanthanoid-Komplexe

Über die Synthese von  $\text{Cp}_2\text{Ln}$ -Alkoxidkomplexe  $[\text{LnCp}_2\text{OR}]_2$  ohne weiter funktionalisierte Alkoxidgruppen wurde erstmals 1963 <sup>[29]</sup> berichtet. Die Darstellung erfolgte durch eine Metathese-Reaktion von Metallalkoxiden MOR ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) mit  $\text{Cp}_2\text{Ln}$ -Halogeniden in THF:



Mittels dieser Reaktion konnte man nicht die  $[\text{LnCp}_2\text{OR}]_x$ -Systeme der „frühen“ Ln (La - Pm) darstellen, da diese Komplexe auch im zweikernigen Komplex koordinativ nicht abgesättigt sind <sup>[30]</sup>.

Seit 1982 wurde die kontrollierte Alkoholyse von unterschiedlichen  $[\text{Cp}_2\text{LnR}]_x$ -Systemen (R = Alkyl, Hydrid, Cp usw.) eine bevorzugte Alternative <sup>[31,32,33]</sup>, obwohl auch auf anderen Darstellungswegen unerwartet viele, gut kristallisierende Alkoxid-Komplexe erhalten wurden <sup>[34]</sup>. Die erste erfolgreiche Kristallstrukturanalyse, die die zweikernige Natur bestätigte, wurde 1986 für den funktionalisierten Komplex  $[\text{Cp}'_2\text{Y}(\mu\text{-OCH}=\text{CH}_2)]_2$  gelöst. Dieser Komplex wurde sowohl durch eine ionische Metathese-Reaktion als auch durch Thermolyse (mit Ethylen als Nebenprodukt) von  $[\text{Cp}'_2\text{YCH}_2\text{SiMe}_3(\text{THF})]$  ( $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ) dargestellt <sup>[35]</sup>. Später wurden Enolat-Komplexe auch durch „spontane“ Dehydrierung von gesättigten  $[\text{Cp}_2\text{LnOR}]_2$ -Vorstufen in kochendem THF dargestellt <sup>[36,37]</sup>. Der Mechanismus der überraschend einfachen Reaktion ist noch unklar. Das erste *nicht*-funktionalisierte Homologe, das sogar eines der „frühen“ Ln enthält, wurde 1990 aus  $[\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3)_3]$  und *iso*-Propanol synthetisiert. Dieser Komplex wurde als symmetrisches Dimer charakterisiert <sup>[38]</sup>. Seine Widerwilligkeit zur Dismutation steht im Gegensatz zu der Instabilität des korrespondierenden *halogen*verbrückten Systems. Nur mit den vom Platzbedarf her anspruchsvollen Aryloxid-Liganden, permethylierten Cp-Ringen <sup>[39]</sup> oder zwei THF-Liganden <sup>[40]</sup> konnten einkernige  $\text{Cp}''_2\text{LnOR}$ -Derivate ( $\text{Cp}'' = \text{C}_5\text{H}_{5-x}\text{Me}_x$ ) dargestellt werden.

Die Kristallstrukturen der ersten O- bzw. N-funktionalisierten Derivate wurden 1993 bzw. 1998 veröffentlicht <sup>[34,41]</sup>. Obwohl alle O- oder N-funktionalisierten Alkoxidbrücken zwei anfangs gleiche chirogene Zentren enthalten, weisen bis heute die Komplexe der Verbindungsklasse  $[\text{Cp}_2\text{LnOCH}_2\text{C}^*\text{HN}(\text{Me}_2)\text{Et}]$  <sup>[19,20]</sup> als einzige zwei signifikant unterschiedliche  $\text{N}\cdots\text{Ln}$ -Abstände auf.

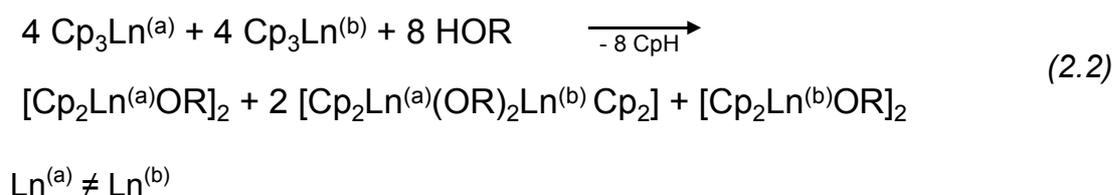
### 2.3 Darstellung der Organolanthanoid(III)-Verbindungen

Eine große Variationsbreite in Bezug auf die Auswahl der Liganden bietet die stöchiometrische Metallierung H-acider organischer Verbindungen mittels  $\text{Cp}''_3\text{Ln}$ :



Sie wurde erstmals 1978 von Kanellakopulos auf  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{HCN}$  beschrieben <sup>[42]</sup>, ebenso konnten Fischer und Bielang dieses Syntheseprinzip auf Acetylaceton und Alkinderivate übertragen <sup>[43]</sup>. Die leichte Entfernbarkeit des Nebenproduktes Cyclopentadien aus dem Reaktionsgemisch sowie der unproblematische Zugang zu den  $\text{Cp}''_3\text{Ln}$ -Komplexen, die in großer Reinheit und Ausbeute aus den Trichloriden sämtlicher Ln erhalten werden können, sind die Vorteile dieser Synthese. In Anlehnung an Arbeiten von Stehr <sup>[24]</sup> wird diese Darstellungsmethode auch auf die im Folgenden charakterisierten Aminoalkoxide angewendet. Die streng stöchiometrische Umsetzung erfolgt in Toluol bzw. Dichlormethan bei tiefer Temperatur (ca.  $-80^\circ\text{C}$ ). Der Umsetzungsgrad ist stark von der kinetischen Acidität, welche neben dem H-O-Dissoziationsgrad auch die sterischen Effekte im geschwindigkeitsbestimmenden assoziativen Übergang beinhaltet, abhängig <sup>[38,44]</sup>. Aus diesem Grund sind für besonders sperrige Alkoxide höhere Reaktionstemperaturen bis  $40^\circ\text{C}$  notwendig. Die Vollständigkeit der Umsetzung lässt sich leicht am Farbwechsel verfolgen (siehe Tab. 2.1, Seite 7).

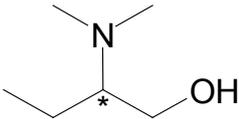
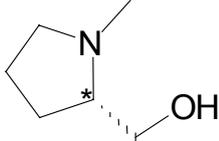
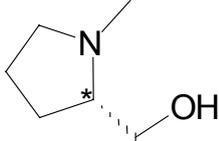
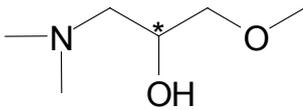
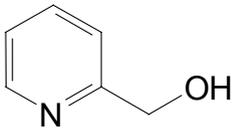
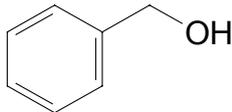
Es wurden auch einige *heterodinukleare* Verbindungen, die durch die Umsetzung von (*R*)-DMA mit zwei unterschiedlichen  $\text{Cp}_3\text{Ln}$ -Komplexen entstanden waren, röntgenographisch untersucht. Die Darstellung erfolgte analog zu der Darstellung der homodinuklearen Verbindungen <sup>[19]</sup>:



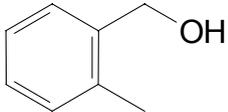
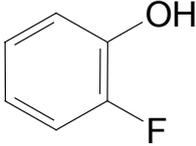
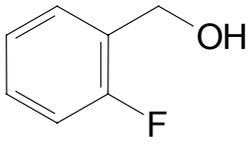
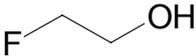
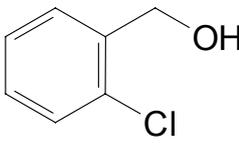
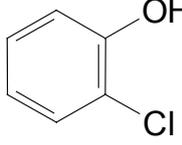
## 2.4 Übersicht der untersuchten Organolanthanoid(III)-Komplexe

Zusammenfassend werden auf den folgenden Seiten die untersuchten  $[\text{Cp}_2\text{LnOR}]_2$ -Komplexe tabellarisch aufgelistet.

Tab. 2.1: Übersicht der in dieser Arbeit untersuchten  $[\text{Cp}_2\text{LnOR}]_2$ -Komplexe  
(unterstrichene Ziffern = erfolgreiche Einkristall-Röntgenstrukturanalyse)

Alkohol (HOR)	Abk. d. Lig.	Ln	Verbindung Nr.
	(R)-DMA	Y	<u>1</u>
		Nd	<u>2</u>
		La + Sm	<u>LaSm</u>
	(S)-DMA	Pr + Sm	<u>PrSm</u>
		Nd + Sm	<u>NdSm</u>
		Nd	<u>3</u>
	(S)-HMP	Sm	<u>4</u>
		Y	<u>5</u>
		La	<u>6</u>
	(S)-HMP	Nd	<u>7</u>
		Sm	<u>8</u>
		AMP	<u>9</u>
	<i>rac</i> -DMH	Nd	<u>10</u>
		La	<u>11</u>
		Sm	<u>12</u>
	PML	Nd	<u>13</u>
	BZA	Nd	<u>14</u>

Tab. 2.2: Fortsetzung

Alkohol (HOR)	Abk. d. Lig.	Ln	Verbindung Nr.
	MBZ	Nd	<b>15</b>
	FPL	Y Nd	<b>16</b> <b><u>17</u></b>
	FBZ	Y Nd	<b><u>18</u></b> <b><u>19</u></b>
	FEL	Y Nd	<b>20</b> <b><u>21</u></b>
	CBZ	Nd	<b><u>22</u></b>
	CPL	Nd	<b><u>23</u></b>

## 2.5 Physikalische Eigenschaften der synthetisierten Organolanthanoid(III)-Alkoxid-Komplexe

Die hier untersuchten Ln-Alkoxide bleiben als Rückstand nach Entfernen des Lösungsmittels zurück. Sie sind stark hydrolyse- und luftempfindlich und weisen in der Regel keine Schmelz- sondern nur Zersetzungspunkte auf.

Kristalle der Alkoxidderivate entstehen nur aus der „Urlösung“, die manchmal mit wenig Hexan versetzt wird.

Sobald das Lösungsmittel einmal von den Organo-Ln-Alkoxiden vollständig entfernt war, konnten aus dem mikrokristallinen Material keine neuen Einkristalle, die sich zur Röntgeneinkristall-Strukturanalyse eigneten, gezüchtet werden.

Die IR-Spektren der Aminoalkoxid-Derivate sind nur wenig spezifisch, allerdings konnten stets die Valenzschwingungen des Cp-Liganden sowie der C-O-Bindung identifiziert werden (Tab. 2.1).

Tab. 2.1: Ausgewählte IR-Schwingungen der  $Cp_2Ln$ -Aminoalkoxide [ $cm^{-1}$ ]

Verbindung	Ln/Ligand	Cp-Schwingungen	C-O-Schwingungen
<b>6</b>	La/HMP	3081 (v), 745 ( $\delta$ )	1243 (v)
<b>7</b>	Nd/HMP	3083 (v), 748 ( $\delta$ )	1251 (v)
<b>10</b>	La/DMH	3079 (v), 763 ( $\delta$ )	1244 (v)
<b>11</b>	Nd/DMH	3086 (v), 755 ( $\delta$ )	1243 (v)

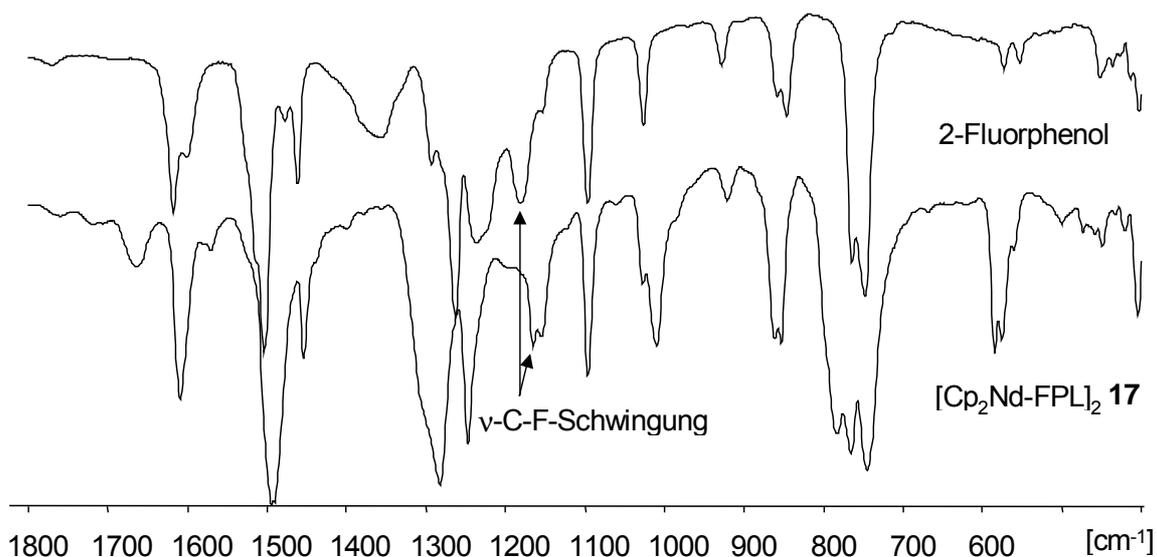


Abb. 2.1: Vergleich der IR-Spektren von  $[Cp_2Nd-FPL]_2$  17 und 2-Fluorphenol

Die IR-Spektren der Hal-haltigen Alkoxidderivate sind ebenfalls wenig spezifisch. Auch hier konnten die Valenzschwingungen der Cp-Liganden, die C-O-Valenzschwingung und zudem die C-Hal-Valenzschwingungen identifiziert werden, die im Gegensatz zum freien Hal-Alkohol frequenzverschoben sind (Abb. 2.1 und Tab. 2.2).

Tab. 2.2: Ausgewählte IR-Schwingungen der  $Cp_2Ln$ -Hal-Alkoxide [ $cm^{-1}$ ]

Vbg.	Ln/Ligand	aromatische CH-Schwingungen	C-O-Schwingung	C-Hal-Schwingung (Ln-Komplex / Alkohol)
<b>16</b>	Y/FPL	3084 (v), 763 ( $\delta$ )	1247 (v)	1170 / 1181
<b>18</b>	Y/FBZ	3068 (v), 756 ( $\delta$ )	1240 (v)	1184 / 1182
<b>20</b>	Y/FEL	3089 (v), 761 ( $\delta$ )	1220 (v)	1092 / 1065
<b>21</b>	Nd/FEL	3088 (v), 761 ( $\delta$ )	1220 (v)	1091 / 1065
<b>22</b>	Nd/CBZ	3080 (v) , 754 ( $\delta$ )	1239 (v)	774 / 748
<b>23</b>	Nd/CPL	3057 (v), 749 ( $\delta$ )	1240 (v)	780 / 751

### 3 Untersuchung der Kristallstrukturen

Da die Kenntnis der Molekülstrukturen, zumindest im Kristall, die Interpretation der Lösungs-NMR-Spektren erheblich erleichtert, wird hier die Auswertung der Einkristallstrukturanalysen der Diskussion der NMR-Spektren vorangestellt.

(In Tab. 2.2, Seite 10f sind die Nummern der Komplexe unterstrichen, von denen im Laufe dieser Arbeit eine Einkristallstrukturuntersuchung gelang. Die zugrundeliegenden Kristalldaten sind im Kapitel 11 tabellarisch aufgelistet.)

#### 3.1 Organolanthanoid-(III)-Komplexe mit stickstofffunktionalisierten Liganden

Von den achiralen, homodinuklearen Ln-Alkoxiden des Typs  $[\text{Cp}'_2\text{Ln}(\mu\text{-OR})]_2$  sind bereits zahlreiche Strukturen bekannt, die im Allgemeinen nur eine geringe Variationsbreite aufweisen. Der am häufigsten vorkommende Strukturtyp enthält einen planaren, rautenförmigen Dimetalladioxa-Vierring, um den sich die Ligandenbausteine gruppieren. Als vier gut untersuchte Beispiele unter vielen seien hier die Komplexe  $[(\text{tert-BuCp})_2\text{Ce}\{\mu\text{-OCHMe}_2\}]_2$  <sup>[44]</sup>,  $[\text{Cp}_2\text{Lu}\{\mu\text{-O}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2\}]_2$  <sup>[35]</sup>,  $[\text{Cp}'_2\text{Y}\{\mu\text{-OCH=CH}_2\}]_2$  <sup>[45]</sup> und  $[\text{Cp}_2\text{Sm}(\mu\text{-OCH}(\text{Ph})\text{-CH}_2\text{NMeBz})]_2$  <sup>[23]</sup> genannt.

Für dimere Aminoalkoxid-Komplexe mit einem zur Koordination geeignet orientierten N-Atom sind prinzipiell zwei Strukturtypen vorstellbar: So ist neben der bislang von Stehr <sup>[24]</sup> und Massarweh <sup>[34]</sup> belegten tricyclischen Form mit einem zentralen Dimetalladioxa-Vierring (siehe Abb. 1.1, Isomer **B**, Seite 3) auch grundsätzlich ein zwöfgliedriger Ring im Gleichgewicht mit dem Tricyclus denkbar, welcher von Erker für  $[\text{ZrCp}_2(+)\text{-Diisopropyltartrat}]_2$  anhand zweier Kristallstrukturanalysen belegt werden konnte <sup>[46]</sup>.

Bereits im Zuge der Diplomarbeit gelang die Züchtung von Einkristallen vom Typ  $[\text{Cp}_2\text{LnOC}_2\text{H}_3(\text{NMe}_2)\text{Et}]_2$  (Ln = Sm, Abb. 3.1, Seite 15 und La/Sm) <sup>[19]</sup>. Der homologe Tb-Komplex wurde von Hanika-Heidl <sup>[20]</sup> bei  $-120^\circ\text{C}$  (TT) und bei Raumtemperatur (RT) kristallographisch untersucht. In allen drei Fällen konnte gezeigt werden, dass sich bei dieser Verbindungsklasse ebenfalls ein Tricyclus ausbildet. Diese zwei Homologen sind isostrukturelle Dimere einer allerdings unerwarteten, da zusätzlich modifizierten Version von Isomer **B** (Abb. 1.1, Seite 3). So unterscheiden sich die zwei N→Ln-Abstände um 25,7 pm (Sm/TT) bis 33,2 (Tb/RT) pm.

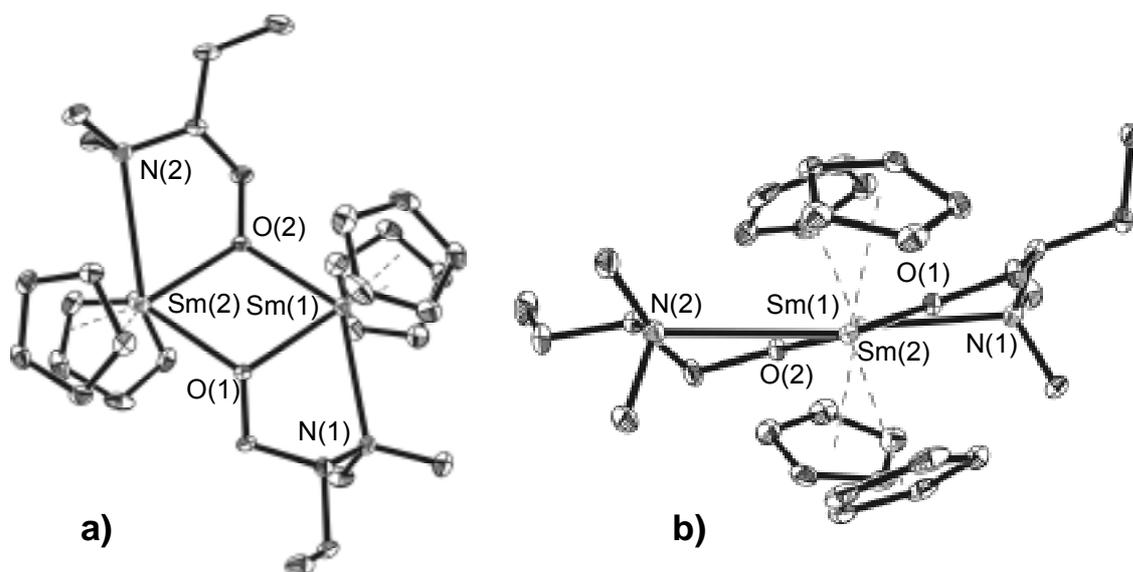


Abb. 3.1: Sm-Dimethylaminobutanolat-Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Sm}-(R)\text{-DMA}]_2$  <sup>[19]</sup>

a: Aufsicht auf den zentralen Dimetalladioxa-Vierring;

b: Ansicht entlang der Sm-Sm-Achse

Dieses überraschende Ergebnis der Einkristallröntgenstrukturanalyse konnte anschließend durch eine multinukleare ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ) CP/MAS-Festkörper-NMR-Untersuchung von **1** ( $\text{Ln} = \text{Y}$ ) unterstützt werden <sup>[21]</sup>.

Während Dimere mit achiralen oder racemischen Ligandenpaaren (*meso*-Form) <sup>[34]</sup> bevorzugt inversionssymmetrisch auskristallisieren, ist für Dimere mit enantiomeren-gleichen Liganden bestenfalls  $\text{C}_2$ -Symmetrie möglich.

### 3.1.1 Asymmetrische homodinukleare Komplexe

Durch die Umsetzung von enantiomerenreinem (*R*)-(-)-2-N,N-Dimethylamino-1-butanol mit  $\text{Cp}_3\text{Ln}$ -Komplexen konnte auch für die zwei Verbindungen des Typs  $[\text{Cp}_2\text{LnO}-\text{C}_2\text{H}_3(\text{NMe}_2)\text{Et}]_2$  mit  $\text{Ln} = \text{Y}$  (**1**) und  $\text{Nd}$  (**2**) ein dimerer Aufbau mit Aminobutanolat-Brücken bestätigt werden. Die Umsetzung von enantiomerenreinem (*S*)-(+)-2-N,N-Dimethylamino-1-butanol mit  $\text{Cp}_3\text{Nd}$  bestätigte den gleichen Aufbau. Die Alkoxid-O-Atome verknüpfen jeweils  $\mu_2$ -verbrückend die  $\text{Cp}_2\text{Ln}$ -Einheiten. Alle fünf Kristalle sind isostrukturell und kristallisieren in der Raumgruppe  $\text{P}2_12_12_1$ . Wie erwartet, haben die chiralen C(2)-Atome der Alkoxidliganden die gleiche Konfiguration wie im (*R*)-(-)-2-Dimethylamino-1-butanol.

Die interne Winkelsumme im zentralen Dimetalladioxa-Vierring beträgt  $360^\circ$ , das zentrale  $\text{Ln}_2\text{O}_2$ -Teilstück ist fast planar (den größten Faltwinkel besitzt die Tb-Verbindung mit nicht mehr als  $2,2^\circ$  entlang der  $\text{Ln}\cdots\text{Ln}$ -Achse). Die Molekülhälften sind nicht streng äquivalent, da die sehr sperrigen Dimethylaminobutanolat-Bausteine den Cp-Liganden nicht optimal ausweichen können. So beträgt die Bindungslänge in **1** von Y(1) zu O(1) 225,7(2) pm und zu O(2) 228,3(2) pm, wohingegen die Bindungslängen von Y(2) zu O(1) 227,4(2) pm und zu O(2) 220,6(2) pm betragen. Die gleichen Bindungsverhältnisse bestehen in dem Komplex **2** mit  $\text{Ln} = \text{Nd}$ . Hier sind die Abstände folgende: Nd(1)-O(1): 235,3(11) pm, Nd(1)-O(2): 233,0(11) pm, Nd(2)-O(1): 235,5(11) pm und Nd(2)-O(2): 230,6(11) pm, sie entsprechen denen des Komplexes **3**: Nd(1)-O(1): 234,8(4) pm, Nd(1)-O(2): 234,4(3) pm, Nd(2)-O(1): 236,5(3) pm und Nd(2)-O(2): 229,8(4) pm

Im Gegensatz zu den Lösungs-NMR-Ergebnissen <sup>[19,20,21,23]</sup> (siehe Kapitel 4.1.1, Seite 52ff), enthält jedes Dimer zwei nicht äquivalente Bereiche. Die ausgeprägtesten Unterschiede werden für die zwei  $\text{N}\rightarrow\text{Ln}$ -Abstände gefunden, wohingegen der zentrale  $\{\text{Ln}_2(\mu\text{-OCH}_2)_2$ -Baustein sowie die Metall-Cp-Abstände nur vergleichsweise schwach beeinflusst werden. Aus diesem Grund sind die zwei deutlich gefalteten fünfgliedrigen Metallzyklen, die durch die zwei Ln-O-Bindungen zusammengehalten werden, nicht übereinanderlegbar (obwohl sie auch keine Stereoisomeren sind). So gibt es in den fünf Verbindungen jeweils vier unterschiedliche N-Methyl-Kohlenstoffatome, deren Vorhandensein für **1** ( $\text{Ln} = \text{Y}$ ) auch durch CPMAS- $^1\text{H}$ -NMR spektroskopisch belegt werden konnte <sup>[21]</sup>.

Als Beispiel für alle kristallographisch homologen Komplexe ist in Abb. 3.1 der Y-Komplex **1** dargestellt. In Ansicht b kann man die zwei unterschiedlichen Winkel der C(11)-C(12)- bzw. C(21)-C(22)-Vektoren zu den Ln(1)-O(1)- bzw. Ln(2)-O(2)-Vektoren deutlich erkennen (siehe auch Tab. 3.1, Seite 18 und Tab. 3.2, Seite 19).

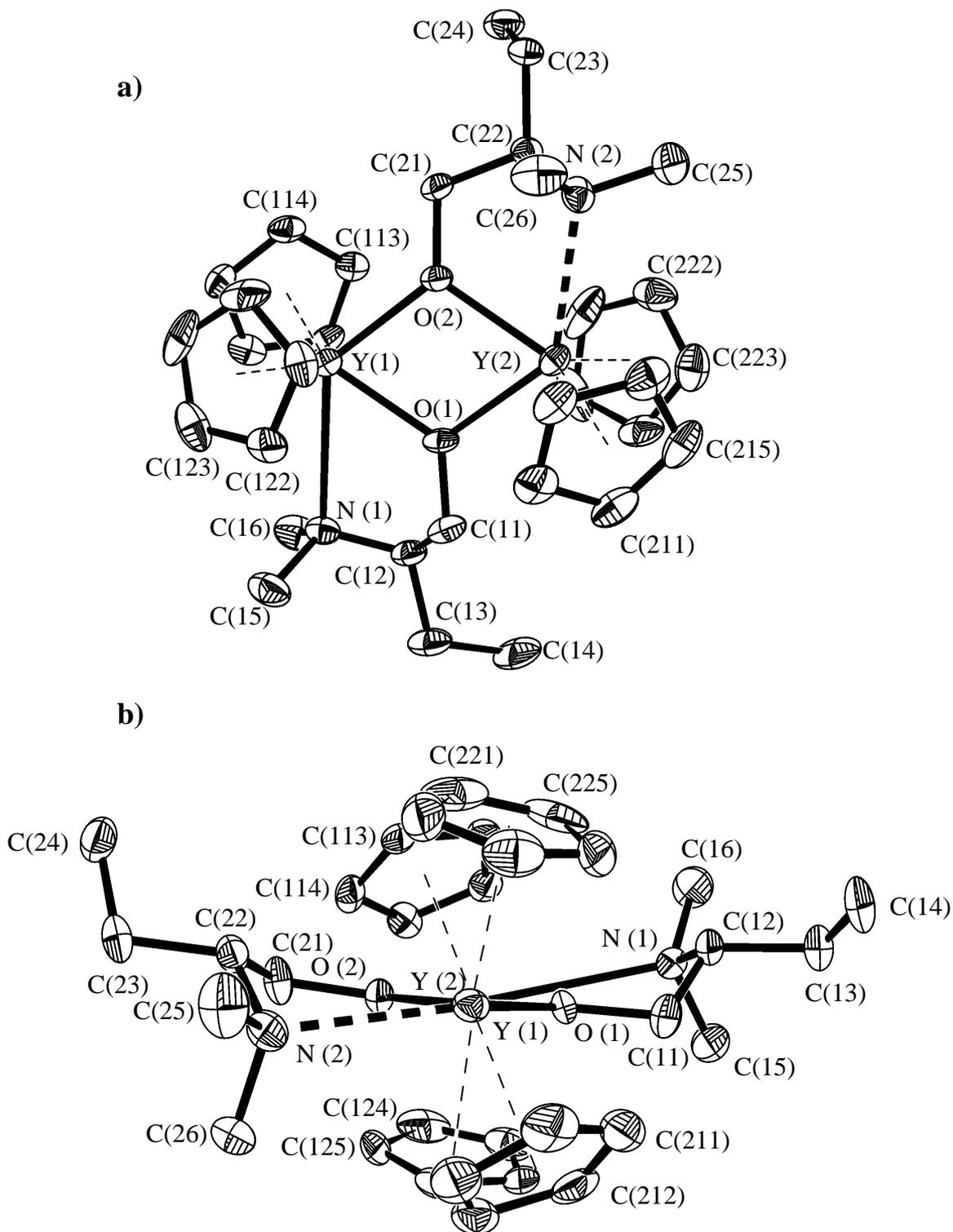


Abb. 3.1: ORTEP-Plot (30%) von  $[\text{Cp}_2\text{Y}(\text{S})\text{-DMA}]_2 \mathbf{1}$

a) Aufsicht auf den zentralen Dimetalla-Dioxa-Vierring

b) Ansicht entlang der Y(1)-Y(2)-Achse

(der längere N→Y-Abstand ist gestrichelt)

Tab. 3.1: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] der  $[\text{Cp}_2\text{Ln-DMA}]_2$ -Komplexebei  $TT = -153^\circ\text{C}$ 

Komplex Nr. Konf.	2 (Ln = Nd) (R)	3 (Ln = Nd) (S)	Ln = Sm (R) <sup>[19]</sup>	Ln = Tb (R) <sup>[20]</sup>	1 (Ln = Y) (R)
Ln1-cent 1	255,36(10)	255,1(3)	250,62(2)	249,84(7)	245,82(4)
Ln1-cent 2	252,54(10)	254,2(3)	249,40(2)	248,39(8)	245,05(3)
Ln2-cent 3	253,02(10)	253,2(3)	248,34(2)	246,34(8)	242,18(3)
Ln2-cent 4	253,46(10)	252,8(3)	248,04(1)	246,30(7)	242,30(3)
Ln1-O1	235,3(11)	234,8(4)	230,7(2)	231,2(10)	225,7(2)
Ln1-O2	233,0(11)	234,4(3)	231,1(2)	230,9(10)	228,3(2)
Ln2-O1	235,5(11)	236,5(3)	232,8(2)	231,2(10)	227,4(2)
Ln2-O2	230,6(11)	229,8(4)	226,0(2)	227,1(10)	220,6(2)
Ln1-N1	271,0(16)	271,0(5)	268,7(3)	270,3(13)	268,5(3)
Ln2-N2	294,5(17)	293,6(5)	294,4(3)	301,8(14)	303,8(3)
Ln1··Ln2	386,3(6)	385,8(4)	380,04(6)	377,10(13)	370,12(5)
Ln1··C15	354(2)	354,4(6)	355,3(4)	354,0(18)	356,3(4)
Ln1··C16	354(2)	357,0(7)	351,7(4)	358(2)	351,9(4)
Ln2··C25	387,2(19)	387,2(7)	366,0(4)	375,1(17)	378,5(4)
Ln2··C26	364(2)	365,4(7)	387,7(4)	399,5(18)	398,7(4)

Tab. 3.2: Ausgewählte Winkel der  $[Cp_2Ln-DMA]_2$ -Komplexe [°]

Komplex Nr. Konf.	2 (Ln = Nd) (R)	3 (Ln = Nd) (S)	Ln = Sm (R) <sup>[19]</sup>	Ln = Tb (R) <sup>[20]</sup>	1 (Ln = Y) (R)
O1-Ln1-O2	68,2(4)	68,54(13)	68,39(7)	69,6(4)	69,14(8)
O1-Ln2-O2	68,6(4)	69,00(13)	68,88(2)	70,2(4)	70,19(8)
O1-Ln1-N1	66,8(4)	66,35(13)	66,75(7)	66,6(4)	67,39(9)
O2-Ln2-N2	65,5(4)	65,30(14)	65,49(9)	64,6(4)	64,67(9)
Ln1-O1-Ln2	110,3(4)	109,92(15)	110,15(8)	109,3(4)	109,54(10)
Ln1-O2-Ln2	112,9(4)	112,46(15)	112,52(9)	110,9(4)	111,08(10)
Diederwinkel 1 <sup>a</sup>	7(2)	5,7(6)	7,3(4)	4,3(18)	8,8(4)
Diederwinkel 2 <sup>b</sup>	46(2)	47,0(6)	48,7(3)	54(2)	49,9(4)
Faltwinkel Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Fragment <sup>c</sup>	1,8(5)	2,13(13)	2,11(9)	2,2(4)	1,91(10)

a) zwischen den Vektoren Ln(1)O(1) und C(15)C(11)

b) zwischen den zwei Vektoren Ln(2)O(2) und C(25)C(21)

c) entlang der Ln<sub>2</sub>-Achse

Trotz der ungewöhnlich langen N→Ln-Abstände, die im Falle aller  $[Cp_2Ln-DMA]_2$ -Komplexe gefunden wurden, weisen alle strukturell untersuchten Verbindungen zwei deutlich nicht äquivalente N→Ln-Interaktionen auf. Zum Vergleich sind in Tab. 3.3 (Seite 21) andere Organo-Ln-Komplexe mit potentiellen bzw. realen N⋯Ln-Interaktionen aufgelistet. So enthält zum Beispiel der einkernige Komplex  $[La\{C_5H_4(CH_2)_2-NMe_2\}_3]$  <sup>[47]</sup> zwei N-Atome, die die axiale Position einer verzerrten trigonalen Bipyramide (mit drei äquatorialen C<sub>5</sub>-Zentren) besetzen. Auch wenn der eine N→Ln-Abstand mit 368,8 pm extrem lang ist, vermittelt hier das Zustandekommen der relativ „kompakten“ trigonal bipyramidalen Struktur den Eindruck einer besonderen Konformation mit zwei nicht-äquivalenten N⋯Ln-„Kontakten“ <sup>[48]</sup>. Im Gegensatz dazu zeigt das Nd-Homologe  $[Nd\{C_5H_4(CH_2)_2NMe_2\}_3]$  <sup>[47]</sup> nur eine N→Nd-Interaktion

(270(1) pm bzw. 273(1) pm) pro Molekül, was wahrscheinlich auf den geringeren Standardionenradius des  $\text{Nd}^{3+}$ -Ions (99,5 pm<sup>[49]</sup>) gegenüber dem des  $\text{La}^{3+}$ -Ions (106 pm<sup>[49]</sup>) zurückzuführen ist. Dieser  $\text{N}\cdots\text{Nd}$ -Abstand paßt mit dem kürzeren der zwei  $\text{N}\cdots\text{Nd}$ -Abstand von **2** (271,0(16) pm) zusammen (Tab. 3.1, Seite 18). Im Prinzip ist die Akzeptanz des langen  $\text{N}\rightarrow\text{La}$ -Abstands von  $[\text{La}\{\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}_3]$ <sup>[47]</sup> als noch „koordinativ“ ziemlich fragwürdig, doch bereits eine solche Erwägung würde darauf hinauslaufen, daß zumindest der längere  $\text{N}\cdots\text{Nd}$ -Abstand in **2** als „koordinativ“ angesehen werden kann ( $\text{N}\rightarrow\text{Nd}$ -Donator-Bindung = 268,2 pm<sup>[50]</sup>). Der längste  $\text{N}\cdots\text{La}$ -Abstand, der z.Zt. von der Cambridge Datenbank als noch im Sinne einer Assoziation angenommen wird, ist 302,8 pm. Der Durchschnitt der  $\text{N}\cdots\text{Nd}$ -Abstände von **2** (282,7 pm) übersteigt nur gering den Mittelwert (278,8 pm) des mononuklearen Komplexes  $[\text{Nd}\{\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}_2\text{Cl}]$ <sup>[51]</sup>.

Bei keinem der Komplexe **1**, **2** und **3** bzw. ihren Homologen mit Sm und Tb sind die thermischen Ellipsoide des vom Ln entfernteren N-Atoms signifikant größer, wie es eigentlich für *nicht*-verankerte Gruppen erwartet würde. Ein noch stärkeres Argument gegen die Annahme, dass in diesen Komplexen wirklich metallkoordinierte N-Atome vorliegen, ergeben die Festkörper-NMR-Untersuchungen des Komplexes **1**, denen zufolge die chemischen Verschiebungen der zwei eindeutig erkennbaren Signale (sowohl im <sup>15</sup>N- als auch im <sup>89</sup>Y-NMR-Spektrum) nahe beieinander liegen<sup>[21]</sup>.

Zwei fast gleiche  $\text{N}\rightarrow\text{Sm}$ -Abstände (von ca. 283,5 pm, nahe dem Mittelwert von  $[\text{Cp}_2\text{SmOCH}_2\text{CH}(\text{NMe}_2)\text{Et}]_2$ <sup>[19]</sup> wurden dagegen für den zweikernigen und  $\text{C}_2$ -symmetrischen Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Sm}\{\mu\text{-(R)-OCH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{NMeBz}\}]_2$  (Tab. 3.3, Seite 21) gefunden, dessen  $\text{Sm}_2\text{O}_2$ -Fragment allerdings signifikant entlang der  $\text{O1}\cdots\text{O2}$ -Achse um 14,3° gefaltet ist<sup>[41]</sup>. Der unsymmetrische, zweikernige Komplex  $[\text{Sm}\{\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{OMe}\}\{(1,2\text{-OC}_6\text{H}_4\text{CHN})_2, 1,2\text{-C}_6\text{H}_{10}\}]_2$  (Tab. 3.3) zeigt einen deutlich kürzeren  $\text{N}\rightarrow\text{Sm}$ -Abstand als das Sm-Homologe von **2**. Der  $\text{Ln}\cdots\text{Ln}$ -Abstand länger, wenn das N-Atom in der Alkoxidbrücke auch am Ln koordiniert ist (Vergleich der  $\text{Ln}\cdots\text{Ln}$ -Abstände der Komplexepaare von  $[\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3)_2(\mu\text{-OH})]_2$ <sup>[47]</sup> / **2** (361,5(4) / 386,3(6) pm) und  $[\text{Cp}_2\text{Sm}\{\mu\text{-OC}_{10}\text{H}_{19}\}]_2$ <sup>[52]</sup> /  $[\text{Cp}_2\text{SmOCH}_2\text{CHN}(\text{Me})_2\text{Et}]_2$ <sup>[19]</sup> (364,8(15) / 380,04(6) pm); siehe Tab. 3.1, Seite 18 und Tab. 3.3, Seite 21.

Tab. 3.3: M-N- (M-O-) und M··M'-Abstände von Zweikernkomplexen aus der Literatur

Verbindung	d(M-N) oder d(M-O) <sup>a</sup> [pm]	d(M··M') [pm]	Lit.
[CpNd(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )(μ-OPh-CHNHCH(CH <sub>3</sub> )Ph)(THF)] <sub>2</sub>	265,2(6), 255,2(6)	o.A.	[25]
[Nd{C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> } <sub>3</sub> ] <sup>b</sup>	270(1), 273(1)	-----	[47]
[(CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Nd] <sub>2</sub> [μ-η <sup>2</sup> -OC(SPh)NPh] <sub>2</sub>	254,3(6), 257,3(6)	o.A.	[50]
[SmCp <sub>2</sub> {μ-(R)-OCH(Ph)CH <sub>2</sub> NMeBz}] <sub>2</sub>	283,4(12), 283,7(11)	393,5(5)	[41]
[Nd{C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> } <sub>2</sub> Cl] <sup>c</sup>	277,2(2), 280,4(2)	-----	[51]
[Cp <sub>2</sub> Sm{μ-OC <sub>10</sub> H <sub>19</sub> }] <sub>2</sub> <sup>d</sup>	229,0(5) bis 236,5(5)	364,8(15)	[52]
[Cp <sub>3</sub> Nd(NCMe) <sub>2</sub> ]	276,4(5)	-----	[53]
[Nd{OC(CMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> (NCMe) <sub>2</sub> ] <sup>e</sup>	264,1(7), 262,7(7)	-----	[54]
[Me <sub>2</sub> GaO-(R)-CH <sub>2</sub> CH-(NMe <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (10% S)	236,4(9), 238,3(10)	314,4(2)	[55]
[Me <sub>2</sub> GaOCH <sub>2</sub> -(S)-CH <sup>i</sup> PrNMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	240,0(3), 248,2(3)	316,1(1)	[55]
[Me <sub>2</sub> GaOCH <sub>2</sub> -(S)-CHBzNMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	243,1(4), 241,9(4)	313,8(1)	[55]
[GaMe <sub>2</sub> {μ-(S)-OCH <sub>2</sub> CH(NMe <sub>2</sub> )R}] <sub>2</sub>	240,0(3), 248,2(3)	316,1(1)	[56]
[Sm{C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OMe}{(1,2-OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHN) <sub>2</sub> 1,2-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> }] <sub>2</sub> <sup>f</sup>	225,4(4), 252,7(5), 256,1(5), 268,0(4)	380,37(7)	[57]

<sup>a</sup>) nur in Abwesenheit von N→Ln-Bindungen

<sup>b</sup>) nur eine klare N→Ln-Bindung pro Molekül, zwei Moleküle pro Zelleinheit

<sup>c</sup>) zwei N→Ln-Interaktionen pro Molekül

<sup>d</sup>) OC<sub>10</sub>H<sub>19</sub> = *iso*-Mentholat

<sup>e</sup>) nur N→Nd-Abstände

<sup>f</sup>) nur N→Sm-Abstände

Die zwei zentrosymmetrischen Dimere  $[\text{Cp}_2\text{Yb}\{\mu\text{-O}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}]_2$  und  $[\text{Cp}_2\text{Yb}\{\mu\text{-O}(\text{CH}_2)_2\text{NEt}_2\}]_2\cdot\text{THF}$  zeigen mit 269,1 bzw. 289,5 pm auch verhältnismäßig lange  $\text{N}\rightarrow\text{Yb}$ -Abstände<sup>[58]</sup>. Der zweite Wert, welcher vermutlich auf sterische Einflüsse der Cp-Ringe auf die Ethylgruppe zurückzuführen ist, übersteigt sogar leicht den gemittelten  $\text{N}\rightarrow\text{Y}$ -Abstand des chiralen Komplexes **1**. Der kürzere  $\text{N}\rightarrow\text{Y}$ -Abstand von **1** ist etwas länger (um ca. 18,3 pm) als in dem chiralen einkernigen ansa-Komplex  $[\{\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\}\text{YCl}]$ <sup>[59]</sup>. Vermutlich ist dort die absolute Haptizität geringer als für **1**. Der Unterschied  $\Delta$  der zwei  $\text{N}\rightarrow\text{Ln}$ -Abstände von **1**, **2**, **3** bzw. von ihren Sm- und Tb-Homologen variiert zwischen 23,5 (Nd) und  $33,5 \pm 0,2$  pm (Sm, Tb, Y); diese Werte übersteigen z.B. drastisch die des gleichermaßen chiralen Komplexes  $[\text{Me}_2\text{Ga}\{\mu\text{-}(\text{S})\text{-OCH}_2\text{CH}(\text{R})\text{NMe}_2\}]_2$  (8,2 pm)<sup>[56]</sup>, bei dem die beiden  $\{\text{Cp}_2\text{Ln}\}$ -Bruchstücke durch das bedeutend kleinere  $\{\text{Me}_2\text{Ga}\}$ -Fragment ersetzt sind. Zum Vergleich: Der Unterschied, der für das Organogalliumdimer  $[\text{Me}_2\text{Ga}\{\mu\text{-}(\text{S})\text{-OCH}_2\text{CH}(\text{NMe}_2)\text{R}\}]_2$  gefunden wurde, übersteigt sogar die  $\Delta$ -Werte zweier entsprechender Komplexe mit (Me)O-Ln Interaktionen. So beträgt der Unterschied der beiden Yb-O-Abstände des Komplexes  $[\text{Cp}'_2\text{Yb}\text{-}\mu(\text{S})\text{-}(+)\text{-OCH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{OMe}]_2$  nur  $\Delta = 3,7$  pm<sup>[60]</sup>.

An jedes Ln-Zentrum ist zusätzlich jeweils das N-Atom der Dimethylaminogruppe koordiniert, wodurch an den zentralen Vierring zwei Fünfringe anelliert sind (vgl. Abb. 3.1, Seite 15). Da sich die beiden  $\text{N}\rightarrow\text{Ln}$ -Abstände stark unterscheiden, kann man von einer bei tiefen Temperaturen „eingefrorenen“ fluktuierenden Struktur sprechen. Die Bindungslängen betragen  $\text{Y}(1)\text{-N}(1)$ : 268,5(3) und  $\text{Y}(2)\text{-N}(2)$ : 303,8(3) pm bzw.  $\text{Nd}(1)\text{-N}(1)$ : 271,0(16)(R)/271,0(5)(S) und  $\text{Nd}(2)\text{-N}(2)$ : 294,5(17)(R)/293,6(5)(S) pm. Hier ist der große  $\text{Y}(2)\text{-N}(2)$ -Abstand zu beachten, der nicht mehr eindeutig als Bestandteil einer Chelat-Bindung angesehen werden kann. Der  $\text{Y}(1)\cdots\text{Y}(2)$ -Abstand beträgt 370,12(5) pm, der  $\text{Nd}(1)\cdots\text{Nd}(2)$ -Abstand beträgt 386,3(6)(R)/385,8(4)(S) pm und damit liegen sie im üblichen Bereich eines  $\text{Y}\cdots\text{Y}$ - bzw. eines  $\text{Nd}\cdots\text{Nd}$ -Abstandes bei Verbrückung. Dies ist damit vereinbar, dass der Ionenradius des  $\text{Nd}^{3+}$ -Kations größer ist als der des  $\text{Y}^{3+}$ -Kations, wohingegen der Abstand der beiden  $\text{Sm}^{3+}$ -Kationen in der homologen Verbindung länger ist als der der  $\text{Y}^{3+}$ -Kationen und kürzer als der der  $\text{Nd}^{3+}$ -Kationen. In Tab. 3.1, Seite 18 sind die Abstände der Verbindungen dieser Gruppe aufgelistet, wobei der Ionenradius von links nach rechts abnimmt. Die Konfiguration am chirogenen Zentrum bleibt für alle Komplexe erhalten. Aus diesem Grund liegt hier stets eine azentrische Raumgruppe ( $P2_12_12_1$ ) vor.

Auch die Ergebnisse der erfolgreichen Kristallstrukturuntersuchung der O-funktionalisierten Komplexe  $[\text{Cp}'_2\text{Yb}-(S)\text{-OCH}_2\text{C}^*\text{H}(\text{OMe})\text{CH}_3]_2$  <sup>[60]</sup> und  $[\text{Cp}_2\text{YbOCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2]_2$  (R= Me und Et) <sup>[58]</sup> haben die Annahme einer zweikernigen Struktur (zumindest im festen Zustand) bestätigt. Die beiden letztgenannten achiralen Dimere sind strikt zentrosymmetrisch <sup>[58]</sup>, wohingegen die Moleküle der chiralen  $[\text{Cp}_2\text{Ln-DMA}]_2$ -Komplexe kein Inversionszentrum (in der Mitte zwischen den beiden Metallatomen von **B** Abb. 1.1, Seite 3) besitzen. Während Dimere mit achiralen oder racemischen Liganden bevorzugt inversionssymmetrisch kristallisieren (der zentrale Vierring ist dann planar), ist für Dimere mit zwei enantiomeregleichen Liganden bestenfalls  $C_2$ -Symmetrie möglich. Daher kann der Vierring mehr oder weniger gewinkelt sein.

Schumann et al. zeigten, dass auch Trimethylgallium und Trimethylaluminium mit optisch aktiven Aminoalkoxiden unter Bildung von  $[\text{Me}_2(\text{Ga/Al})\text{OCH}_2\text{CHRNMe}_2]_2$  reagieren. Sie zeigen ein dynamisches Verhalten bezüglich der Dissoziation und Assoziation der koordinativen  $\text{N}\rightarrow\text{Metall}$ -Bindung, was zu einem Gleichgewicht zwischen vier- und fünffach koordiniertem Metallatom führt <sup>[55]</sup>. Die Darstellung erfolgte bei  $0^\circ\text{C}$ , RT oder  $-20^\circ\text{C}$  mit enantiomerenreinem Alkohol. Die Konfiguration des eingesetzten Alkohols bleibt ebenfalls erhalten, was auf einen konfigurationsgetreuen Verlauf der Methaneliminierungsreaktion bei der Umsetzung von Trimethylgallium mit dem optisch aktiven Alkohol schliessen lässt <sup>[55]</sup>. Für die Verbindung  $[\text{Me}_2\text{Ga-OCH}_2\text{CH}(\text{NMe}_2)\text{C}_2\text{H}_5]_2$  wurde ebenfalls ein Dimetalladioxa-Vierring mit zwei anellierten Fünfringen gefunden <sup>[56]</sup>. Die Ga-Atome erreichen somit eine Fünffachkoordination mit einer kürzeren äquatorialen und einer längeren axialen Metall-O-Bindung sowie einer axialen  $\text{N}\rightarrow\text{Metall}$ -Bindung. Die beiden  $\text{N}\rightarrow\text{Ga}$ -Abstände unterscheiden sich nur um 8,2 pm und können somit als fast gleich lang angesehen werden <sup>[33]</sup>. Die durch die koordinative  $\text{N}\rightarrow\text{Ga}$ -Bindung ausgebildeten fünfgliedrigen Chelatringe weisen ebenfalls eine Envelope-Konformation auf, wobei das dem N-Atom benachbarte chirale C-Atom die apikale Position besetzt. Der Substituent R = Et befindet sich in der für große Reste typischen äquatorialen Position. Die  $\text{N}\rightarrow\text{Ga}$ -Abstände liegen zwischen 236 und 238 pm <sup>[56]</sup> und die  $\text{Ga}_2\text{O}_2$ -Ringe sind um  $20,0(3)^\circ$  gefaltet. Der zentrale Vierring der Verbindung  $[\text{Me}_2\text{GaO}-(R)\text{-CH}_2\text{CH}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_3]_2$  weicht um einen Winkel von  $23,4(5)^\circ$  ( $\text{O}(1)\text{Ga}(1)\text{O}(2)/\text{O}(1)\text{Ga}(2)\text{O}(2)$ ) von der Planarität ab <sup>[55]</sup>.

Eine bezüglich der NMR-Zeitskala stabile  $\text{N}\rightarrow\text{M}$ -Koordination bedeutet Diastereotopie der beiden metallgebundenen sowie der N-gebundenen Methylgruppen. Für die

Ga-Derivate  $[\text{Me}_2\text{GaOCH}_2\text{-(S)-CHRNMe}_2]_2$  ( $R = \text{Me, } ^i\text{Pr, } ^i\text{Bu, Bz}$ ) werden jedoch sowohl im  $^1\text{H-NMR}$  als auch im  $^{13}\text{C-NMR}$  jeweils magnetisch äquivalente Methylgruppen der  $\text{Me}_2\text{Ga}$ - und  $\text{Me}_2\text{N}$ -Einheiten beobachtet, wobei im isobutylsubstituierten Derivat die Dimethyl-Ga-Resonanz vergleichsweise breit ist. Für das analoge Al-Derivat werden die Protonen der Dimethylaminogruppe als stark verbreitertes Signal detektiert. Dies indiziert in Lösung eine schnelle N-Metall-Bindungsassoziation und -dissoziation, wobei die  $\text{N}\rightarrow\text{Al}$ -Bindung stabiler als die  $\text{N}\rightarrow\text{Ga}$ -Bindung ist <sup>[55]</sup>.

Bei den untersuchten Ln-Komplexen mit dem Liganden DMA wurden dagegen häufig je zwei Signale für die Cp- und N-Methylgruppen gefunden, was auf eine vergleichsweise weniger rasch fluktuierende Struktur bzw. einen asymmetrischen Zweikernkomplex hindeutet (vgl. 4.1.1, Seite 52ff).

### 3.1.2 Asymmetrische heterodinukleare Komplexe

Im Falle der oben genannten (*R*)-DMA-Komplexe **1**, **2** und **3** mit zwei gleichen Ln im Zweikernkomplex gelang auch die Züchtung von Einkristallen, die unter anderem zwei unterschiedliche Ln enthalten. Diese *heterobimetallischen* Komplexe wurden im Prinzip genauso dargestellt wie die homodinuklearen Verbindungen, nur wurden gleichzeitig zwei unterschiedliche  $\text{Cp}_3\text{Ln}$ -Komplexe mit (*R*)-DMA umgesetzt (siehe Rkt-Gl. (2.2), Seite 9). Die drei unterschiedlichen Produkte konnten zwar nebeneinander nachgewiesen, aber nicht chemisch getrennt werden. Anhand von  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen konnte bewiesen werden, daß keine Metathese-Reaktion stattfindet, sondern dass drei unterschiedliche zweikernige Spezies, die in Lösung stabil sind, bei der Reaktion entstehen (Abb. 3.1) <sup>[19]</sup>. Die zusätzlichen Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum **d** sind deutlich zu erkennen, wohingegen das Ausbleiben solcher Signale bei **c** zeigt, daß der Zweikernkomplex auch in Lösung stabil ist und keine Metathese-Reaktion stattfindet.

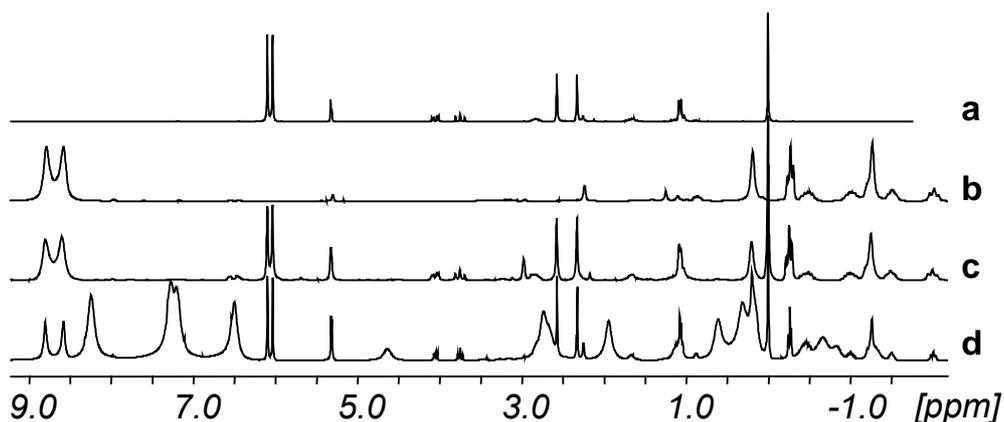


Abb. 3.1: Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von

**a:**  $[\text{Cp}_2\text{La}-(\text{R})\text{-DMA}]$  <sup>[19]</sup>

**b:**  $[\text{Cp}_2\text{Sm}-(\text{R})\text{-DMA}]$  <sup>[23]</sup>

**c:** einer Mischung aus  $[\text{Cp}_2\text{La}-(\text{R})\text{-DMA}] + [\text{Cp}_2\text{Sm}-(\text{R})\text{-DMA}]$  <sup>[19]</sup>

**d:** des Gemisches, das bei Umsetzung von  $\text{Cp}_3\text{La}$  und  $\text{Cp}_3\text{Sm}$  mit  $(\text{R})\text{-DMA}$  entstand <sup>[19]</sup>.

Eine andere bislang bekannte Kristallstruktur eines *heterodinuklearen* Ln-Komplexes wurde 1998 von J.P. Costes beschrieben <sup>[61]</sup>. In dieser Verbindung sind La und Yb über drei O-Atome verbrückt, der La-Yb-Abstand beträgt 363,4 pm. Bei dem Liganden handelt sich um eine etwas modifizierte, koordinativ zehnzählige Schiffsche Base:

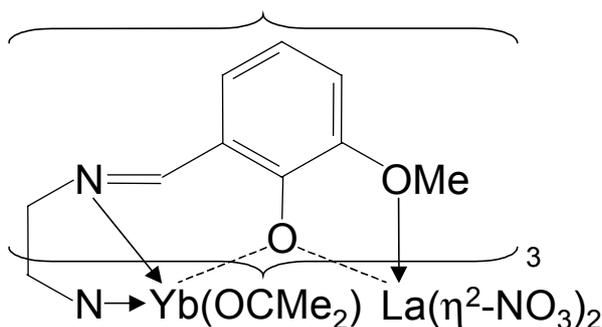


Abb. 3.2: Schema des heterodinuklearen Komplexes von Costes <sup>[61]</sup>

Ein weiteres Beispiel für einen *heterodinuklearen* Komplex lieferte Hubert-Pfalzgraf mit dem  $\text{YPr}_3$ -Vierkernkomplex  $[\text{YPr}_4\text{O}(\text{O-iso-propyl})_{13}]$  <sup>[62]</sup>, der durch eine Ln-Austauschreaktion gebildet wird.

Die einzelnen Ln-Atome (Ln = La, Pr, Nd, Sm) in den *heterodinuklearen* (*R*)-DMA-Kristallen konnten jedoch nicht röntgenographisch „erkannt“ werden, da sich ihre Elektronenhüllen zu sehr ähneln. Anhand der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren konnte jedoch geklärt werden, dass in einem Produktgemisch immer drei unterschiedliche Verbindungen vorhanden waren <sup>[19]</sup>. Zudem wurde in zwei Kristallen (beide mit Ln = La/Sm) mittels ICP-MS-Untersuchung das Verhältnis der zwei Ln zueinander bestimmt <sup>[19]</sup>. Von den weiteren wurde nur das Verhältnis der beiden unterschiedlichen Ln im Bulk bestimmt. Somit konnte ausgeschlossen werden, dass die Kristalle nur eine Ln-Sorte enthalten.

Tab. 3.1: Verhältnis der zwei verschiedenen Ln in den jeweils drei Produkten des Darstellungsversuchs heterodinuklearer Komplexe ( $^1\text{H-NMR}$ -Ergebnisse <sup>[19]</sup> und ICP-MS-Messungen<sup>\*</sup>)

Ln <sup>(a)</sup>	Ln <sup>(b)</sup>	Bezeichnung	$^1\text{H-NMR}$			ICP/MS Verhältniss Ln <sup>(a)</sup> /Ln <sup>(b)</sup>
			Anteil: Ln <sup>(a)</sup> <sub>2</sub>	Anteil: Ln <sup>(a)</sup> Ln <sup>(b)</sup>	Anteil: Ln <sup>(b)</sup> <sub>2</sub>	
Sm	La	<b>LaSm</b>	1	8	0,5	0,87
Sm	Pr	<b>PrSm</b>	1	2	1	1,22
Sm	Nd	<b>NdSm</b>	1	2	1	1,02

<sup>\*</sup>) diese Arbeit

Bei den *heterodinuklearen* Komplexen **PrSm** und **NdSm** entstehen die drei unterschiedlichen Verbindungen genau im statistischen Verhältnis, wie man es nach der Reaktionsgleichung (2.2), Seite 9 erwartet. Bei **LaSm** <sup>[19]</sup> entsteht der *heterodinukleare* Komplex im Überschuß. Es konnte nicht geklärt werden, warum er dort bevorzugt gebildet wird.

Da aufgrund der Überlagerung der Signale die genaue Zuordnung zu den Protonen der *heterodinuklearen* Komplexe schwierig war, wurde überprüft, ob die Summe der Integralverhältnisse der Protonen der jeweils drei Komplexe zueinander stimmte. Als Referenz wurden jeweils die isoliert liegenden Signale der Cp-Protonen angenommen (Tab. 3.2).

Tab. 3.2: Anzahl der Protonen der heterodinuklearen Verbindungen in den Gemischen anhand der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren <sup>[19]</sup>

Verbindung		LaSm	PrSm	NdSm
Protonenzahl	Idealwert: 48	47	55	42

Das Ergebnis der kristallstrukturanalytischen Untersuchung des Komplexes **NdSm** stimmt mit dem Ergebnis der reinen Sm- und der Nd-Verbindung überein; der Aminobutanolatkomplex ist wie erwartet zweikernig, wobei die Alkoxid-O-Atome jeweils  $\mu_2$ -verbrückend die  $\text{Cp}_2\text{Ln}$ -Einheiten verbinden.

Auf die Wiedergabe eines ORTEP-Plots einer der *heterodinuklearen* Verbindungen wird verzichtet, da sie den in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Komplexen gleichen. Die interne Winkelsumme des Dimetalladioxa-Ringes beträgt wieder  $360^\circ$ , der Ring ist praktisch planar. Die Molekülhälften sind wieder nicht äquivalent. Das ist angesichts der Kristallstrukturanalyse der *homodinuklearen* Verbindungen nicht auf das Vorliegen zweier unterschiedlicher Ln(III)-Ionen zurückzuführen ist, sondern auf die sehr sperrigen Dimethylaminobutanolatbausteine, denen die Cp-Liganden räumlich nicht optimal ausweichen können.

In **NdSm** beträgt die Bindungslänge von Ln(2) zu O(2) 232,7(4) pm und zu O(1) 232,3(5) pm, wohingegen die Bindungslängen von Ln(1) zu O(2) 233,7(4) pm und zu O(1) 228,3(4) pm betragen. Die Ln-Zentren koordinieren zusätzlich jeweils das N-Atom der Dimethylamino-Gruppe, wodurch an den zentralen Vierring zwei Fünfringe anelliert sind. Auch die beiden  $\text{N} \rightarrow \text{Ln}$ -Abstände haben sehr unterschiedliche Längen, was einer „eingefrorenen“ fluktuierenden Struktur entspricht. Die Bindungslängen betragen für Ln(1)-N(1) 296,2(6) pm und für Ln(2)-N(2) 271,6(6) pm.

Der Ln(1)···Ln(2)-Abstand von **LaSm** <sup>[19]</sup> beträgt 390,01(15) pm und liegt damit zwischen dem üblichen Bereich eines La···La- bzw. Sm···Sm-Abstandes (bei Verbrückung).

*Tab. 3.3: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] der heterodinuklearen [Cp<sub>2</sub>Ln-DMA]<sub>2</sub>-Komplexe*

Ln/Ln'	NdSm	PrSm	LaSm <sup>[19]</sup>
Ln1-cent 1	250,7(3)	281,8(5)	257,1(5)
Ln1-cent 2	250,2(4)	275,7(5)	254,9(6)
Ln2-cent 3	253,1(4)	254,3(3)	256,3(6)
Ln2-cent 4	254,0(4)	254,3(3)	259,2(6)
Ln1-O1	228,3(4)	229,2(3)	235,2(7)
Ln1-O2	233,7(4)	235,7(3)	238,7(7)
Ln2-O1	232,3(5)	233,9(2)	236,4(8)
Ln2-O2	232,7(4)	233,0(3)	238,8(6)
Ln1-N1	296,2(6)	297,0(4)	295,4(10)
Ln2-N2	271,6(6)	272,4(4)	273,5(9)
Ln1··Ln2	382,96(14)	384,79(15)	390,01(15)
Ln1··C15	390,7(8)	390,7(5)	386,9(13)
Ln1··C16	369,1(7)	368,9(6)	365,9(13)
Ln2··C25	357,2(9)	358,1(6)	356,5(14)
Ln2··C26	356,5(9)	356,9(6)	354,6(13)

Tab. 3.4: Ausgewählte Winkel [°] der heterodinuklearen  $[\text{Cp}_2\text{Ln-DMA}]_2$ - Komplexe

Ln=	NdSm	PrSm	LaSm <sup>[19]</sup>
O1-Ln1-O2	68,77(15)	68,78(9)	69,5(2)
O1-Ln2-O2	68,29(13)	68,46(9)	69,3(2)
O1-Ln1-N1	65,07(16)	64,82(9)	64,4(3)
O2-Ln2-N2	66,40(15)	66,30(10)	65,4(3)
Ln1-O1-Ln2	112,50(17)	112,38(11)	111,6(3)
Ln1-O2-Ln2	110,41(16)	110,35(10)	109,5(2)
Faltwinkel $\text{Ln}_2\text{O}_2$ - Fragment <sup>a</sup>	1,15(16)	1,23(10)	2,0(3)

<sup>a)</sup> entlang der  $\text{Ln}_2$ Achse

### 3.1.3 Symmetrische homodinukleare Komplexe

Die Verbindung  $[\text{Cp}_2\text{Pr}-(S)\text{-N-Methyl-pyrrolidyl-2-methanolat}]_2$   $[\text{Cp}_2\text{Pr}(S)\text{-HMP}]_2$  wurde bereits von Stehr <sup>[24]</sup> mittels <sup>1</sup>H-NMR-, CD- und NIR/Vis-Spektroskopie untersucht und charakterisiert. Der Ligand (S)-HMP besitzt ebenfalls wie der zuvor behandelte Ligand DMA ein Chiralitätszentrum am  $\beta$ -C-Atom, zudem ist das N-Atom mit drei unterschiedlichen Substituenten „fluktuierend chiral“. Die Ausbildung einer N→Ln-Chelatbindung würde somit zur sterischen Fixierung des freien Elektronenpaares führen, was die Entstehung eines für seinen Nachweis ausreichend stabilen Diastereomerenpaares zu Folge haben könnte.

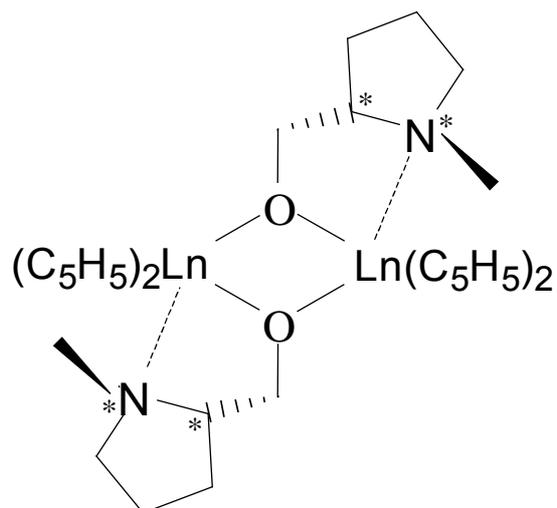


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau eines (S)-HMP-Ln-Komplexes

\*: chirales Atom

Stehr <sup>[24]</sup> gelang jedoch die Darstellung von Einkristallen, die für die Röntgen-einkristall-Strukturuntersuchung geeignet waren, nicht. So konnte diese Frage nur indirekt durch die Auswertung und den Vergleich der spektroskopischen Ergebnisse wahrscheinlich gemacht werden. Aus diesem Grund war die Züchtung von Einkristallen dieser Spezies von besonderem Interesse. Auch hier gelang die Züchtung nur aus der „Ur-Lösung“; sobald einmal das Lösungsmittel vollständig von dem mikrokristallinen Material entfernt war, führten keine Wiederlösungsversuche zu verwendbaren Einkristallen.

Die Ermittlung der Kristallstruktur erwies sich als nicht trivial. Zuerst wurde routinemäßig dem Datensatz eine vom Programm XPREP vorgeschlagene achirale Raumgruppe (C-1) zugeordnet, der zu Folge eine stark fehlgeordnete *meso*-Form vorliegen sollte. So waren das N- und das C-Atom der Methylgruppe nicht röntgenographisch zu unterscheiden; der R-Wert dieser Lösungen lag jedoch schon unter 6%. Erst der Übergang zu der Raumgruppe C2 beseitigte die Fehlordnung und führte zu der hier erwarteten enantiomerenreinen Molekülstruktur (siehe Abb. 3.1).

Der Verbindungstyp  $[Cp_2Ln-(S)\text{-HMP}]_2$  besitzt ebenfalls einen zweikernigen Aufbau, wobei die asymmetrische Einheit zwei halbe Moleküle umfasst. Aus diesen werden durch Symmetrioperationen zwei kristallographisch nicht äquivalente, aber nunmehr streng  $C_2$ -symmetrische Dimere erzeugt.

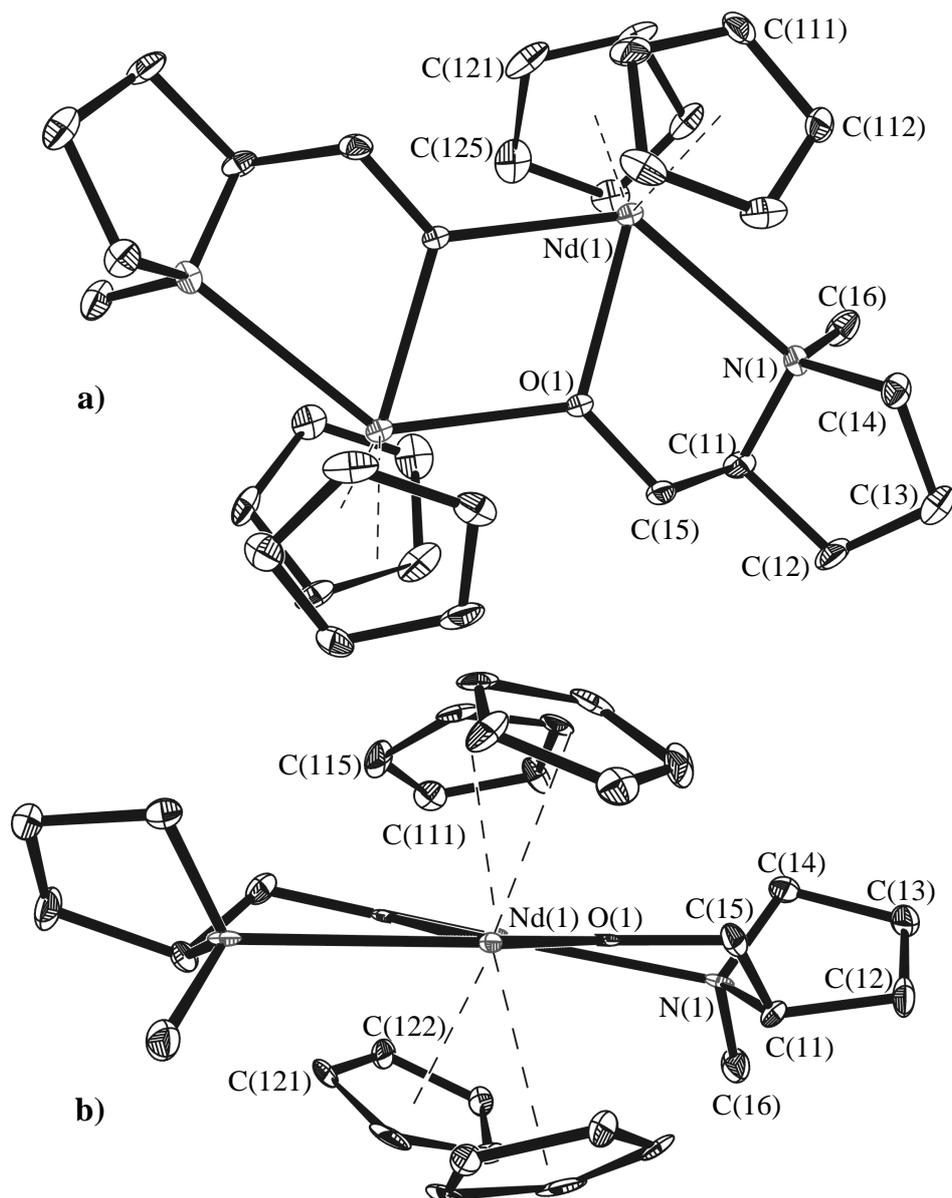


Abb. 3.2: ORTEP-Plot (30%) von einem Molekül  $[\text{Cp}_2\text{Nd}(\text{S})\text{-HMP}]_2 \mathbf{7}$

a) Aufsicht auf den zentralen Dimetalladioxo-Vierling

b) Ansicht entlang der Nd(1)-Nd(1a)-Achse

Alle drei Homologe **6** (La), **7** (Nd, Abb. 3.2) und **8** (Sm) sind isostrukturell. Die N-Atome sind wieder an die Ln-Zentren koordiniert, wodurch an den zentralen Vierling zwei Fünfringe anelliert sind. Obwohl wie in den zuvor beschriebenen Komplexen  $[\text{Cp}_2\text{Ln}(\text{R})(\text{-})\text{-OCH}_2\text{C}^*\text{H}(\text{Et})\text{NMe}_2]_2$  die  $\beta$ -C-Atome der Metallazyklen wieder primäre chirale Zentren bilden (siehe Abb. 3.1) und die N-Atome auch zwei organische Reste tragen, folgt aus der  $\text{C}_2$ -Symmetrie der Komplexe **6** - **8** unmittelbar, dass wie in den

achiralen Homologen <sup>[58]</sup> zwei gleiche N→Ln-Abstände (z.B. für **7** (Ln = Nd): 281,2(6) für das erste Dimer bzw. 281,6(6) pm für das zweite Dimer) vorliegen. Sie sind somit etwas kürzer als der Mittelwert in Verbindung **2**, jedoch deutlich länger als die in Tab. 3.3 (Seite 21) aufgeführten N→Nd-Abstände. Die Pr bzw. Nd enthaltenden Komplex-Paare der zwei Komplexfamilien zeigen sehr ähnliche CD- und Absorptionsspektren (siehe Kapitel 5, Seite 77ff). Daraus kann geschlossen werden, dass die Nd(III)- bzw. Pr(III)-Ionen durch die beiden Liganden jeweils sehr ähnlichen Kristallfeldern ausgesetzt sein dürften. Entsprechend spiegelt sich die Ungleichheit der zwei N→Ln-Abstände der Komplexe des Typs [Cp<sub>2</sub>Ln-(*R*)-DMA]<sub>2</sub> nicht in einer vergleichsweise höheren Anzahl an *f-f*-Ligandenfeld-Absorptionssignalen wider (vgl. Kapitel 5, Seite 77ff).

Die Dimetalladioxa-Ringe sind im Fall der Nd-Verbindung **7** um 7,3(6)° bzw. 13,9(6)° entlang der Nd-Nd-Achse gefaltet, wohingegen bei den beiden Homologen jeweils ein Ring planar ist und nur der zweite entlang der Ln···Ln-Achse um 11,8(3) (**6**/La) bzw. 10,3(6)° (**8**/Sm) gefaltet ist. Die N→La-Bindungslängen La für die zwei Moleküle von **6** betragen 285,0(5) pm bzw. 285,1(5) pm. Die N→La-Abstände sind somit in **6** kürzer als in der Verbindung [La{C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>}<sub>3</sub>] mit 289,8(6) pm <sup>[47]</sup>. Bei dem Sm-Homologen **8** unterscheiden sich die beiden N→Sm-Abstände in den zwei halben Molekülen etwas stärker voneinander; so betragen die Abstände 281,5(14), bzw. 283,8(11) pm und entsprechen den in der Literatur für [SmCp<sub>2</sub>{μ-(*R*)-OCH(Ph)CH<sub>2</sub>NMeBz}]<sub>2</sub> gefundenen Werten 283,4(12) bzw. 283,7(11) ppm (siehe Tab. 3.3, Seite 21), bzw. dem Mittelwert der zwei unterschiedlich langen N→Sm-Abstände im Komplex [Cp<sub>2</sub>SmOCH<sub>2</sub>CH(NMe<sub>2</sub>)Et] (siehe Tab. 3.1, Seite 18) mit 281,5 pm <sup>[19]</sup>.

Die N-Atome haben in allen drei Verbindungen ebenso wie die β-C-Atome (*S*)-Konfiguration.

Tab. 3.1: Ausgewählte Bindungsabstände von  $[Cp_2Ln(1)-(S)-HMP]_2$  und  $[Cp_2Ln(2)-(S)-HMP]_2$  **6 - 8** (La, Nd, Sm) [pm]

	<b>6</b> (RT)	<b>7</b> (RT)	<b>8</b> (TT)
Ln1-cent 1	262,6(6)	254,0(10)	249,3(12)
Ln1-cent 2	257,6(6)	252,5(9)	247,7(12)
Ln2-cent 3	259,2(6)	252,0(10)	249,9(12)
Ln2-cent 4	262,0(6)	251,9(9)	248,7(12)
Ln1-O1	237,4(4)	232,8(6)	230,0(11)
Ln1-O1a	241,5(4)	234,7(6)	234,8(9)
Ln2-O2	238,1(4)	232,8(6)	227,4(7)
Ln2-O2b	240,0(4)	236,6(7)	234,8(9)
Ln1-N1	285,0(5)	281,2(6)	281,5(14)
Ln2-N2	285,1(5)	281,6(6)	283,8(11)
Ln1··Ln1a	396,67(6)	387,47(6)	383,81(10)
Ln2··Ln2b	394,78(6)	385,38(6)	382,62(7)
Ln1··C16	369,8(8)	371,4(10)	370(2)
Ln2··C26	369,8(8)	372,1(10)	372(2)

Tab. 3.2: Ausgewählte Winkel von  $[\text{Cp}_2\text{Ln}(1)\text{-(S)-HMP}]_2$  und  $[\text{Cp}_2\text{Ln}(2)\text{-(S)-HMP}]_2$   
**6 - 8 (La, Nd, Sm) [°]**

	<b>6</b> (RT)	<b>7</b> (RT)	<b>8</b> (TT)
O1-Ln1-O1a	68,12(12)	67,6(2)	68,4(4)
O2-Ln2-O2b	67,54(12)	68,0(2)	67,4(3)
O1-Ln1-N1	65,17(14)	66,7(2)	66,7(4)
O2-Ln2-N2	65,77(13)	66,7(2)	66,8(3)
Ln1-O1-Ln1a	111,57(14)	111,9(2)	111,3(5)
Ln2-O2-Ln2b	111,34(14)	110,4(2)	111,7(3)
Diederwinkel 1 <sup>a</sup>	40,0(9)	40,9(14)	34(3)
Diederwinkel 2 <sup>b</sup>	43,6(8)	44,1(13)	45,6(17)
Faltwinkel Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Fragment <sup>c</sup>	0,0(11) 11,8(3)	7,3(6) 13,9(6)	0,0(14) 10,3(6)

a) zwischen den zwei Vektoren Ln1 O1 und C15 C11

b) zwischen den zwei Vektoren Ln2 O2 und C25 C21

c) entlang der Ln<sub>2</sub>-Achsen

Schumann et al. konnte in der äquivalenten Ga-Verbindung  $[\text{Me}_2\text{Ga-HMP}]_2$  <sup>[63]</sup> zeigen, dass das Kristallgitter ebenfalls aus dimeren Molekülen mit Ga<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fragmenten aufgebaut ist. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>. Die Ga-Atome befinden sich in einer verzerrt trigonal bipyramidalen Koordinationsgeometrie, deren axiale Positionen jeweils von dem N-Atom und einem O-Atom der zweiten Monomereinheit besetzt sind. Das O-Atom der Alkoxidgruppe sowie die beiden metallgebundenen CH<sub>3</sub>-Gruppen nehmen äquatoriale Positionen ein. Die Chelatringbildung bewirkt ein Abweichen von der idealen trigonal bipyramidalen Geometrie, die sich insbesondere an der Stauchung des O-Ga-N-Winkels der axialständigen Atome mit 148,7(1)° bemerkbar macht. Die axial-äquatorialen Winkel von 74,8(1)°, 95,3(2)° und 95,2(2)° sowie die Winkel in den äquatorialen Positionen,

116,9(2)°, 120,3(2)° und 122,6(3)° entsprechen annähernd den idealen Winkeln von 90° bzw. 120°. Die beiden Teildreiecke des zentralen Dimetalladioxa-Rings O(11)-Ga(1)-O(21) und O(21)-Ga(2)-O(11) stehen in einem Winkel von 3,76(18)° zueinander, also weniger gewinkelt als der jeweils stärker gefaltete Ring in den zuvor beschriebenen Ln-Verbindungen **6** - **8**. Die individuellen Auslenkungen der Atome der gleichfalls gefalteten fünfgliedrigen Metallazyklen aus einer gemeinsamen least-square-Ebene spiegeln Envelope-Konformationen wider. Die Chiralitätszentren C(14) und C(24) zeigen dabei die größten Abweichungen und liegen in Entfernungen von 52,0(6) pm unter bzw. 57,0(8) pm oberhalb der Ebene. Die (S)-Konformation der primären Asymmetriezentren bleibt erhalten; bedingt durch die N→Ga-Bindung werden die N-Atome der Pyrrolidinliganden ebenfalls chiral und zeigen ausschliesslich (S)-Konfiguration.

Tab. 3.3: Vergleich der N→M- bzw. O-M-Abstände der Organo-Ln- bzw.-Ga-Komplexe mit dem Liganden HMP (M= Metall)

	N→M [pm]	M-O [pm]	Lit.
[Cp <sub>2</sub> La-OCH <sub>2</sub> CH(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )NMe] <sub>2</sub> <b>6</b> <sup>b</sup>	285,0(5), 285,1(5)	237,4(4), 241,5(4), 238,1(4), 240,0(4)	<sup>a</sup>
[Cp <sub>2</sub> Nd-OCH <sub>2</sub> CH(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )NMe] <sub>2</sub> <b>7</b> <sup>b</sup>	281,2(6), 281,6(6)	232,8(6), 234,7(6), 232,8(6), 236,6(7)	<sup>a</sup>
[Cp <sub>2</sub> Sm-OCH <sub>2</sub> CH(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )NMe] <sub>2</sub> <b>8</b> <sup>b</sup>	281,5(14), 283,8(11)	230,0(11), 234,8(9), 227,4(7), 234,8(9)	<sup>a</sup>
[Me <sub>2</sub> Ga-OCH <sub>2</sub> CH(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )NMe] <sub>2</sub> c	254,3(4), 250,0(4)	191,1(3), 190,8(3), 205,8(3), 205,8(3)	[63]

<sup>a</sup>) diese Arbeit

<sup>b</sup>) zwei nicht äquivalente C<sub>2</sub>-symmetrische Moleküle

<sup>c</sup>) ein P<sub>2</sub>-symmetrisches Molekül

Die Faltung des Dimetalla-Dioxa-Vierrings und die unterschiedlich langen N→Ln-Abstände in einem Molekül scheinen zwei voneinander unabhängige Phänomene zu sein um Ringspannungen auszugleichen.

## 3.2 Organolanthanoid-(III)-Komplexe mit halogenfunktionalisierten Liganden

Brennan et al. haben in ihrer Arbeit über Ln-Komplexe mit fluorierten Thiolat-Liganden gezeigt <sup>[27]</sup>, dass organisch gebundene Hal-Atome ebenso wie die zuvor besprochenen organisch gebundenen N-Atome dative Bindungen zu Ln ausbilden können. So lag es nahe, nach halogenierten Analoga zu den N-funktionalisierten Komplexen zu suchen. Zur ersten Überprüfung sollten Hal-funktionalisierte organische Alkohole, die im Aufbau möglichst den zuvor behandelten N-funktionalisierten Verbindungen gleichen, mit Cp<sub>3</sub>Ln umgesetzt werden. Auf eine vorhandene Chiralität wurde noch verzichtet, da zunächst nur überprüft werden sollte, in wieweit sich eine dative Hal→Ln-Bindung ausbildet.

In Tab 2.2 (Seite 10f) sind die Verbindungen mit Hal-funktionalisiertem Alkoxid, von denen im Laufe dieser Arbeit die Züchtung von Einkristallen gelang, unterstrichen. Prinzipiell wird auch für diese Verbindungen ein zentraler Dimetalladioxa-Vierring erwartet, der ebenfalls durch Ausbildung einer Hal→Ln-Chelatbindung an zwei weitere Ringe anelliert werden kann.

### 3.2.1 Fluorhaltige Alkoxid-/Aryloxidliganden

Evans berichtet von organisch gebundenen F→Sm-Kontakten in dem für die Ziegler-Natta-Katalyse interessanten Komplex [Cp<sup>\*</sup><sub>2</sub>SmHB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] <sup>[26]</sup>. Die F→Sm-Bindungslängen betragen 253,7(2) bzw. 254,6(2) pm. Für Nd-Komplexe können in der Literatur nur F→Nd-Abstände für anorganisch gebundenes Fluor gefunden werden. Die zur Zeit einzigen in der Literatur bekannten Komplexe, in denen F→Y-Kontakte möglich wären, sind die Komplexe von Bradley <sup>[64]</sup>: [Y{OCMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] und [Y{OCMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(O(Me)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O(Me))] (226,0 pm). Sie könnten einen Chelat-Fünfring ausbilden, doch anstelle der F-Atome sind drei THF-Moleküle koordiniert. Eine Übersicht über in der Literatur bekannte F→Ln-Bindungen zeigt Tab. 3.3, Seite 43.

Bei der Umsetzung von [NdCp<sub>3</sub>] mit 2-Fluorethanol hingegen bildet sich der zweikernige Komplex **21** ([Cp<sub>2</sub>Nd-FEL]<sub>2</sub>, Abb. 3.1), der dem aus 2-Dimethylaminoethanol und [YbCp<sub>3</sub>] <sup>[58]</sup> dargestellten entspricht. Der Dimetalladioxa-Vierring ist wie in den Verbindungen mit DMA-Liganden planar. Die β-C-Atome C(22) liegen 0,4 pm unter

bzw. C(12) 0,2 pm über der Ebene des Dimetalladioxo-Vierrings. Diese Verbindung ist allerdings nicht inversionssymmetrisch und kristallisiert in der Raumgruppe  $Pbca$  mit  $Z = 8$  aus.

Der in Verbindung **21** sich durch die  $F \rightarrow Nd$ -Chelatbindung bildende Fünfring ist aufgrund seiner zwei  $sp^3$ -hybridisierten C-Atome nicht planar. Betrachtet man die zwei nicht planaren fünfgliedrigen Metallazyklen als chirogene Bereiche, kann der Komplex als achirale *meso*-Form beschrieben werden.

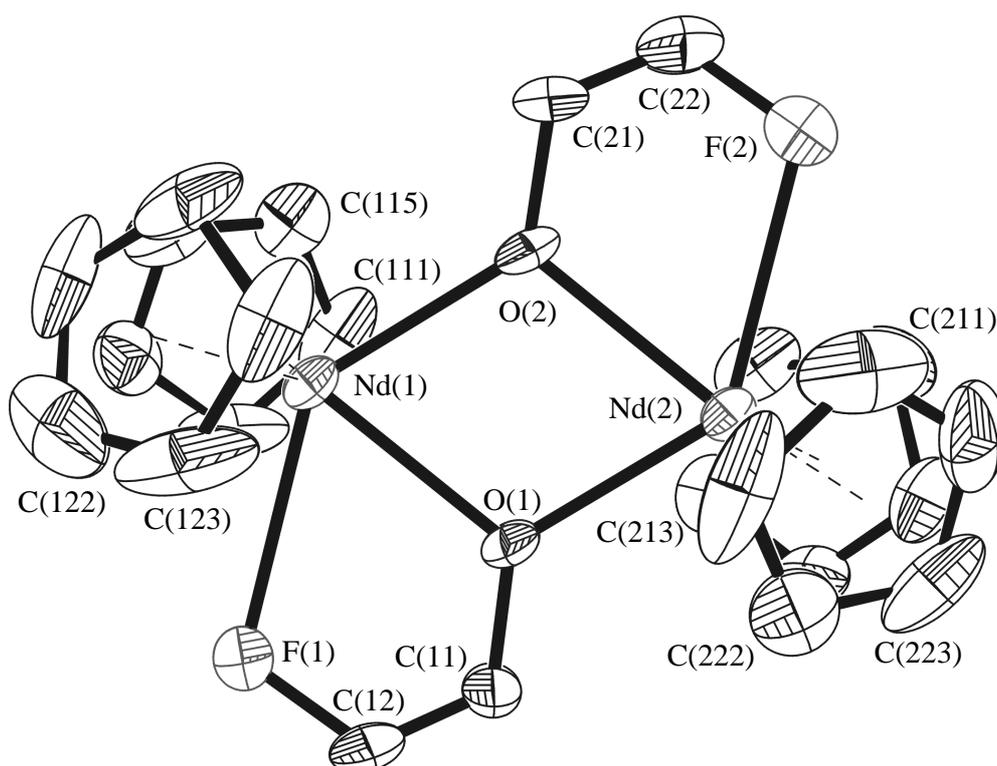


Abb. 3.1: ORTEP-Plot (30%) von  $[Cp_2Nd-FEL]_2$  **21**

Die F-Atome liegen in der Ebene des zentralen Vierrings. Da das F-Atom mit 133 pm<sup>[66]</sup> einen kleineren Ionenradius als das N-Atom (171 pm)<sup>[66]</sup> hat, fallen die  $F \rightarrow Nd$ -Abstände mit 265,6(8) bzw. 262,4(7) pm, wie zu erwarten, kürzer als die  $N \rightarrow Nd$ -Abstände in den N-funktionalisierten Komplexen **2**, **3** und **7** aus. Die O-Nd-Abstände entsprechen mit einem Mittelwert von 233,6 pm denen der N-funktionalisierten Komplexe.

Wenn die flexibleren, da  $sp^3$ -hybridisierten, C-Atome C(11)/C(12) und C(21)/C(22) in **21** (Abb. 3.1, Ligand FEL) durch die starrereren  $sp^2$ -hybridisierten C-Atome eines Phenylrings in **17** (Ligand FPL, Abb. 3.2) ersetzt werden, bilden sich neben dem wieder

planaren Dimetalladioxa-Vierring zwei praktisch koplanare Nd-O-C-C-F-Fünfringe aus (Abb. 3.2). Die beiden  $\beta$ -C-Atome C(12) und C(22) werden durch die  $sp^2$ -Hybridisierung in die Ebene des zentralen Dimetalladioxa-Vierlings mit einer maximalen Auslenkung von 0,1 pm gezwungen. Diese Verbindung weist im Gegensatz zu **21** zwei nicht-äquivalente halbe Moleküle in der asymmetrischen Einheit auf, die durch Symmetrieoperationen zwei zweikernige zentrosymmetrische Moleküle erzeugen.

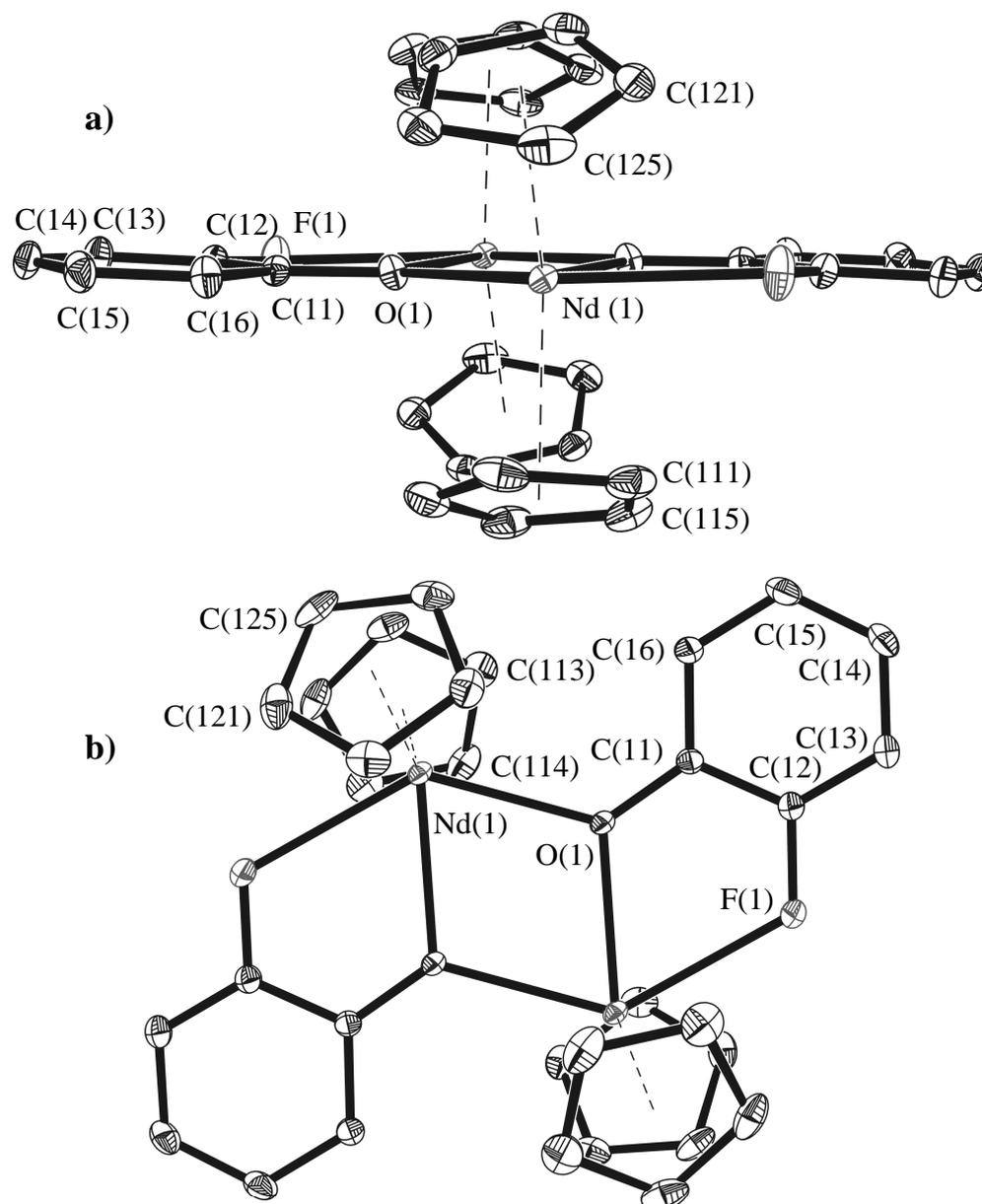


Abb. 3.2: ORTEP-Plot (30%) von  $[Cp_2Nd-FPL]_2$  **17**

a) Ansicht entlang der Nd-Nd'-Achse

b) Aufsicht auf den zentralen Dimetalla-Dioxa-Vierring

Die Abstände der Cp-Liganden zum Nd(III)-Ion sind bei **17** (Abb. 3.2, Ligand FPL) gegenüber denen bei den Verbindungen mit N-funktionalisierten Liganden **2** und **8** verkürzt, wohingegen die O-Nd-Abstände mit 239,1(4) pm bzw. 239,5(4) pm deutlich länger als in den beiden N-haltigen Verbindungen (siehe Tab. 3.1, Seite 18 bzw. Tab. 3.1, Seite 33) sind. Das ist darauf zurückzuführen, dass zwei  $sp^2$ -hybridisierte Phenyl-C-Atome mit in den Chelatring einbezogen werden, wodurch sich die Ringspannung möglicherweise günstiger gestaltet. Die F→Nd-Abstände fallen mit 257,7(5) und 264,7(5) pm noch kürzer als in **21**. Das deutet darauf hin, dass die C-F-Bindung, die mit 137,4(8) bzw. 134,5(9) pm denen in rein organischen Komplexen (134,07 pm bzw. 135,6(4) pm) <sup>[67,68]</sup> ähneln, vermutlich  $\pi$ -Bindungsanteile besitzt. So werden aufgrund der  $sp^2$ -Hybridisierung die F→Nd-Abstände bei **17** gegenüber **21** gestaucht und die Nd-O-Abstände gestreckt (Tab. 3.2, Seite 42). Die Winkel der am Chelatring beteiligten aromatischen C-Atome liegen für **17** zwischen 114,7(6)° und 120,8(6)°.

Der Nd-Komplex **19** [ $Cp_2Nd-FBZ$ ]<sub>2</sub> (Abb. 3.3, a), der durch Umsetzung von 2-Fluorbenzylalkohol mit [ $NdCp_3$ ] erhalten wurde, enthält ebenfalls zwei metallverankerte F-Atome. Die F→Nd-Abstände (273,2(2) bzw. 279,9(3) pm) sind deutlich länger als bei **17** und **21**. Komplex **19** ist das erste Beispiel mit einem Ln-Metalla-Sechsring, der zudem stark gefaltet ist. Die Phenylringe sind gegenüber den zentralen Dimetalla-Dioxa-Ebenen um 117,5(4) bzw. 123,6(5)° gekippt. Daher sind die F-Atome wohl relativ ungünstig für die Koordination am  $Nd^{3+}$  positioniert.

Das Y-Homologe **18** (Abb. 3.3, b), dessen Metallion aufgrund seines kleineren Ionenradius bereits eine weniger geräumige Koordinationsphäre (als das  $Nd^{3+}$ -Ion) aufweist, bildet keine F→Y-Bindungen mehr aus. Die F-Atome besitzen wesentlich größere Schwingungsellipsoide als in dem Nd-Homologen **19**. Der Mittelwert der O-Y-Abstände von **18** ist mit 228,01 pm (223,77(16) bzw. 232,25(15) pm) nur geringfügig länger als die O-Y-Abstände in dem Komplex [ $Cp_2Y(R)-DMA$ ] **1** (220,6(2) bzw. 228,3(2) pm) oder der Mittelwert in den einkernigen Komplexen von Bradley <sup>[64]</sup> [ $Y\{OCMe(CF_3)_2\}_3(THF)_3$ ] (226,5 pm) und [ $Y\{OCMe(CF_3)_2\}_3(O(Me)C_2H_4OC_2H_4O(Me))$ ] (226,0 pm). Für die Verbindung [ $Y_3(\mu_3-OCMe_3)(\mu_3-Cl)(\mu-OCMe_3)_3(OCMe_3)_4(THF)_2$ ] liegen die Y- $\mu$ -O-Abstände bei 228,5(9) bis 235,8(10) pm <sup>[65]</sup> und für [ $Y_4(\mu_3-OCMe_3)_2(\mu-OCMe_3)_4(\mu_4-O)(\mu-Cl)_2Li_4(\mu-OCMe_3)_2$ ] bei 226(2) bis 234(2) pm <sup>[65]</sup>.

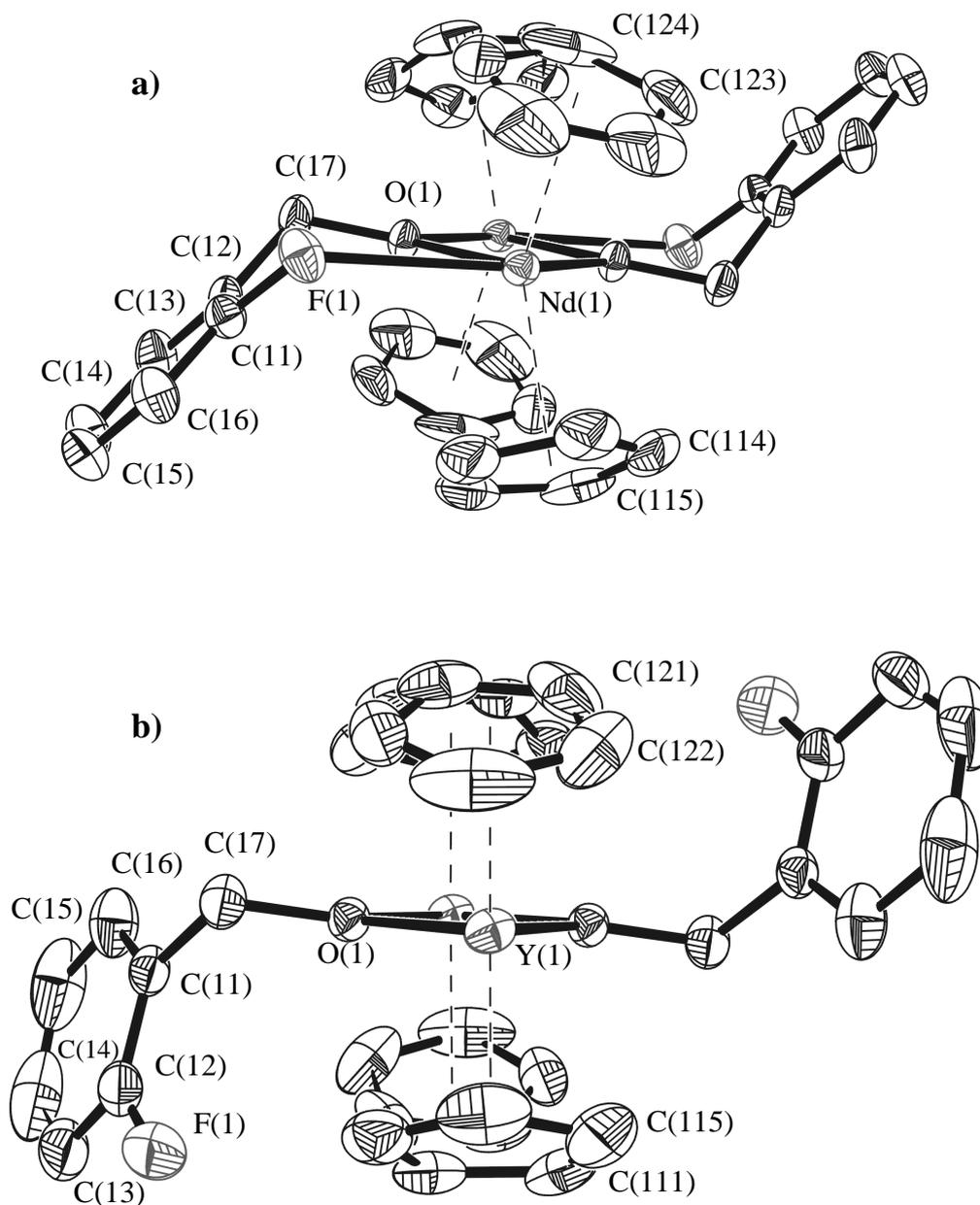


Abb. 3.3: ORTEP-Plot (30%) Ansicht entlang der Ln-Ln'-Achse der zwei [Cp<sub>2</sub>Ln-FBZ]<sub>2</sub>-Komplexe: a) die Nd-Verbindung **19** b) die Y-Verbindung **18**

Da keine Chelatisierung bei **18** vorliegt, ist der Y...Y-Abstand mit 357,46(4) pm deutlich kürzer als der Abstand in dem zweikernigen Y-Komplex **1** (370,12(5) pm).

Der C-F-Abstand (aromatisches C-Atom) fällt für **18** mit 122,1(6) pm wesentlich kürzer aus als in den Komplexen mit einer F→Ln-Koordination: **17** (134,5(9) bzw.

137,4(8) pm; **19** (136,0(5) bzw. 136,8(5)pm). Wie zu erwarten ist der C-F-Abstand in **21** mit 141(2) pm bzw. 138(2) pm wohl aufgrund der  $sp^3$ -Hybridisierung des C-Atoms, wieder deutlich länger. Die C-F-Abstände von **17** und **19** entsprechen denen von organischen Molekülen (134,07 pm bzw. 135,6 pm) <sup>[67,68]</sup>. Demgegenüber konnten für die C-F-Bindungen von **21** keine Äquivalente gefunden werden (an eine Ethylgruppe gebundenes F-Atom: C-F-Abstand: 130,6 pm <sup>[69]</sup>).

Tab. 3.1: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] der F-funktionalisierten Komplexe

	<b>17</b> <sup>a</sup>	<b>18</b> <sup>b</sup>	<b>19</b> <sup>c</sup>	<b>21</b> <sup>d</sup>
Ln-Cent	247,3(3), 247,2(3), 247,5(4), 246,2(5)	237,97(15), 238,74(19)	249,10(15), 246,63(15), 247,84(9), 247,88(10)	250,4(7), 247,6(9), 249,2(7), 250,1(8)
Ln-O	239,1(4), 239,5(4)	223,77(16), 232,25(15)	232,9(2), 233,8(2), 231,6(2), 232,7(2)	234,7(6), 232,1(8), 231,7(8), 235,9(6)
F→Ln	257,7(5), 264,7(5)	445,9(4)	273,2(2), 278,9(3)	262,4(7), 265,6(8)
Ln··Ln'	392,92(5), 388,64(5)	357,46(4)	379,50(3), 376,59(3)	381,4(2)
C-F	137,4(8), 134,5(9)	122,1(6)	136,8(5), 136,0(5)	141(2), 138(2)

<sup>a</sup>) zwei nicht äquivalente halbe Moleküle pro asymmetrische Einheit

<sup>b</sup>) ein halbes Molekül pro asymmetrische Einheit

<sup>c</sup>) zwei nicht äquivalente halbe Moleküle pro asymmetrische Einheit

<sup>d</sup>) ein ganzes Molekül pro asymmetrische Einheit

Die Nd-Cent-Abstände von **21** sind etwas länger als in **19**, jedoch deutlich kürzer als der Mittelwert der beiden N-funktionalisierten Verbindungen **2** und **8**. Dies kann man auf die Abwesenheit von platzbeanspruchenden Gruppen am F-Atom zurückführen. Die Nd-O-Abstände sind deutlich kürzer als in Verbindung **19**. Das lässt auf mehr

Freiheitsgrade im Bezug zum Fünfring schließen, da hier keine  $sp^2$ -hybridisierten C-Atome mit in den Chelatring einbezogen werden müssen. Die F→Nd-Abstände entsprechen dem längerem Wert von Verbindung **19**.

Tab. 3.2: Ausgewählte Winkel [°] der F-funktionalisierten Komplexe

	<b>17</b> <sup>a</sup>	<b>18</b> <sup>b</sup>	<b>19</b> <sup>c</sup>	<b>21</b> <sup>d</sup>
O-Ln-O'	70,81(14), 71,65(16)	73,81(5)	71,21(8), 71,69(8)	70,6(2), 70,5(2)
O-Ln-F	64,60(13), 62,77(15)	46,53(7)	69,78(8), 69,09(7)	64,9(2), 64,7(3)
Ln-O-Ln'	109,19(16), 108,35(18)	106,19(6)	108,79(9), 108,40(9)	109,7(3), 109,2(3)
Nd-F-C	117,5(3), 117,9(4)	-	118,2(2), 117,7(2)	110,7(8), 112,0(8)
F-C <sub>arom</sub> -C <sub>arom</sub> (im Chelatring)	115,7(5), 114,7(6')	123,8(4)	117,5(4), 116,8(3)	-
F-C <sub>alkyl</sub> -C <sub>alkyl</sub> (im Chelatring)	-	-	-	119,8(19), 112,9(17)
C <sub>arom</sub> -C <sub>arom</sub> -CH <sub>2</sub> (im Chelatring)	-	120,6(3)	121,0(3), 121,1(4)	-
C-C-O (im Chelatring)	120,4(5), 120,8(6)	-	-	120,5(17), 118,4(15)
C <sub>arom</sub> -CH <sub>2</sub> -O (im Chelatring)	-	111,8(2)	111,6(3), 113,3(4)	-

<sup>a</sup>) zwei nicht äquivalente halbe Moleküle pro asymmetrische Einheit

<sup>b</sup>) ein halbes Molekül pro asymmetrische Einheit

<sup>c</sup>) zwei nicht äquivalente halbe Moleküle pro asymmetrische Einheit

<sup>d</sup>) ein ganzes Molekül pro asymmetrische Einheit

Tab. 3.3: Ausgewählte koordinative F→Ln-Abstände aus der Literatur

Verbindung	d(F→Ln) [pm]	Lit.
$[\{(SiMe_3)_2Cp\}_2Nd-\mu_2-F]_2$	233,6(2)	[70]
$[\{(SiMe_3)_2Cp\}_2Sm-\mu_2-F]_2$	230,4(3), 229,9(3)	[71]
$[Cp^*_2SmHB(C_6F_5)_3]$	253,7(2) bis 263,8(3)	[26]
$[(Py)_4Sm(SC_6F_5)_3]$	270,3(5)	[72]
$[(THF)Sm(SC_6F_5)_3]_2$	264,1(6), 258,2(7)	[73]
$[Y\{FC_6H_4NSi(Me_3)_2\}CH]$	243,8(7) bis 251,7(7)	[74]
$[Pr_3\{OCMe_2(CF_3)_2\}_9]$	277,4, 275,6	[64]

### 3.2.2 Chlorhaltige Liganden

Ein erster, nicht zentrosymmetrischer Zweikernkomplex mit signifikant kurzen Cl<sup>⋯</sup>Nd-Kontakten konnte durch Umsetzung von 2-Chlorbenzylalkohol mit  $[NdCp_3]$  erhalten werden. Der Komplex **22** ( $[Cp_2Nd-CBZ]_2$ , Abb. 3.3) besitzt wie das F-Homologe **19** einen zentralen Dimetalladioxa-Vierring. In der asymmetrischen Einheit sind zwei nicht identische halbe und ein weiteres ganzes nicht zentrosymmetrisches Molekül enthalten. Durch die Cl→Nd-Bindungen bilden sich wieder zwei gewinkelte Ln-Metalla-Sechsringe aus.

Die Cl→Nd-Abstände von Verbindung **22** betragen 304,79(17), 306,13(15) und 314,20(17)/314,28(17) pm für die drei nicht äquivalenten, zweikernigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Die Cl→Nd-Abstände fallen damit deutlich länger aus als in allen bislang beschriebenen Verbindungen der Literatur: Dort liegen sie zwischen 263,0(1) pm für allerdings ionisch gebundenes, verbrückendes Chlor wie im Komplex  $[Nd(\mu-Cl)_2(THF)_2]_n$  <sup>[75]</sup> und 293,8(2) pm für  $\mu$ -Cl-Nd-Bindungen im Komplex  $[Nd(\mu-Cl)_3(H_2O)(THF)]_n$  <sup>[75]</sup> (siehe Tab. 3.2, Seite 46). In der Literatur sind jedoch bislang noch keine Abstände für koordinative Cl→Ln-Bindungen von primär „organisch fixierten“ Cl-Atomen bekannt. Die Cl→Nd-Abstände sind wie zu erwarten, auf Grund des größeren Ionenradius des Chlors (181 pm <sup>[66]</sup>) deutlich länger als die in

dieser Arbeit gefundenen F→Nd- oder N→Nd-Abstände (vgl. Tab. 3.1, Seite 18, Tab. 3.1, Seite 33 und Tab. 3.1, Seite 41).

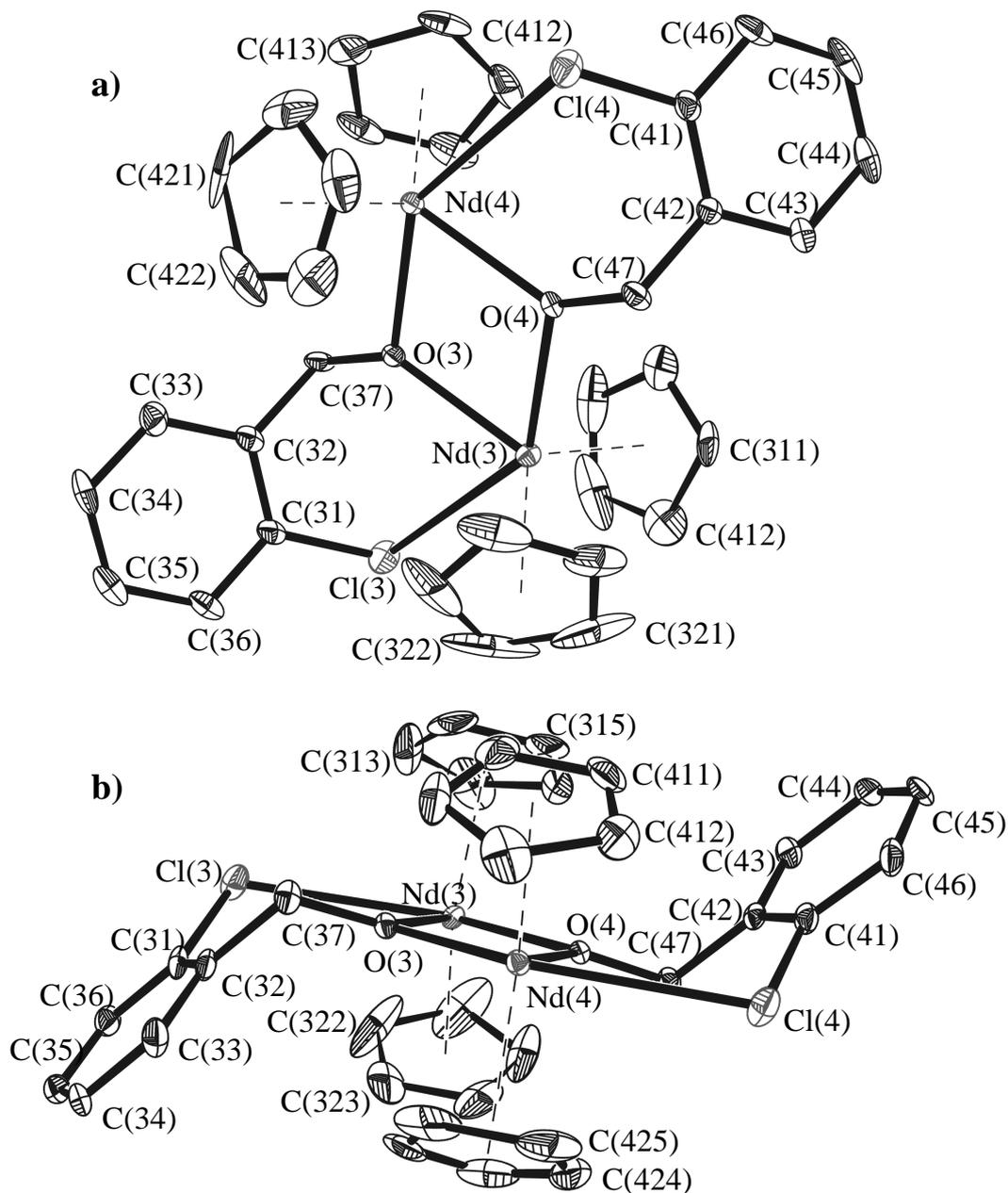


Abb. 3.1: ORTEP-Plot (30%) eines Moleküls von  $[Cp_2Nd-CBZ]_2$  **22**

a) Blick auf den zentralen Dimetalladioxo-Vierring

b) Ansicht nahezu entlang der Nd(3)-Nd(4)-Achse

Die O-Nd-Abstände von **22** (vgl. Abb. 3.1 und Tab. 3.1) entsprechen denen der Nd-Verbindungen mit N- und F-funktionalisierten Liganden. Die Ringspannung wird durch das sp<sup>3</sup>-hybridisierte C- und möglicherweise auch die Cl-Atome gegenüber der Verbindung **17** verringert. Die Phenylreste sind um 107,7(6)° bis 121,4(6)° gegenüber der zentralen (Nd-O)<sub>2</sub>-Ebene gekippt. Die Nd...Nd-Abstände sind mit 378,36 bis 382,35 pm etwas länger als die der homologen Verbindung **19**, jedoch noch kürzer als in Komplex **21**, der keine aromatischen Protonen im Chelatring enthält.

Tab. 3.1: Vergleich der Bindungsabstände [pm] und Winkel [°] der Komplexe [Cp<sub>2</sub>Nd-CBZ]<sub>2</sub> **22** und [Cp<sub>2</sub>Nd-FBZ]<sub>2</sub> **19**

	<b>22<sup>a</sup></b>	<b>19<sup>b</sup></b>
Nd-Cent	249,0(6) bis 251,5(3)	246,10(15) bis 249,10(15)
Nd-O	232,9(4) bis 235,3(4)	231,6(2) bis 233,8(2)
Nd...Hal	304,79(17) bis 314,28(17)	273,2(2), 278,9(3)
Nd...Nd'	378,36(8), 380,66(5), 382,35(5)	376,59(3), 379,50(3)
C-Hal	174,5(7) bis 175,1(7)	136,0(5), 136,8(5)
O-Nd-O'	70,43(12) bis 75,53(14)	71,21(8), 71,69(8)
O-Nd-Hal	71,328(11) bis 72,43(9)	69,09(7), 69,78(8)
Nd-O-Nd'	107,47(16) bis 109,52(19)	108,40(9), 108,79(9)
Nd-Hal-C	100,8(2) bis 103,9(2)	117,7(2), 118,2(2)

<sup>a</sup>) zwei halbe und ein ganzes Molekül pro asymmetrische Einheit

<sup>b</sup>) zwei nicht äquivalente halbe Moleküle pro asymmetrische Einheit

Die C-F-Abstände sind in **22** mit 174,5(7) bis 175,1(7) pm nur geringfügig länger als in rein organischen Molekülen (173 pm) <sup>[76]</sup>. Der Nd-Hal-C-Winkel (siehe Tab. 3.1) ist bei **22** deutlich kleiner als bei dem äquivalenten Komplex **19**, was vermutlich auf den Grössenunterschied des Cl-Atoms gegenüber dem F-Atom zurückzuführen ist.

Tab. 3.2: Übersicht über Cl→Nd-Abstände aus der Literatur

Verbindung	Cl→Nd-Abstände [pm]		Lit.
$[\text{Nd}(\mu\text{-Cl})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{THF})]_n$	281,6(3)-293,8(2)	Nd-( $\mu\text{-Cl}$ )	[75]
$[\text{Nd}(\mu\text{-Cl})_2(\text{THF})_2]_n$	263,0(1)	Nd-Cl	[75]
	281(1)	Nd-( $\mu\text{-Cl}$ )	
$[\text{NdCl}_3(\text{THF})_4]$	267,4	Nd-Cl	[75]
$[\text{Nd}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\}\text{Cl}(\text{THF})]$	266,8(2)	Nd-Cl	[77]
$[\text{Cp}_2\text{NdCl}(\text{THF})]_2$	286,1 (4)	Nd-( $\mu\text{-Cl}$ )	[77]

### 3.2.3 Vierkern-Komplex: $[\{\text{CpNd}\}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-2-chlorphenolat})_6] \cdot 3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

In jüngster Zeit findet man vermehrt Berichte über höher aggregierte Seltenerd-Cp-Verbindungen mit zum Teil faszinierenden Strukturen: Unendliche Ketten- und Bandstrukturen, isolierte Ringe und Cluster. Ein entscheidendes Kriterium für die Bildung von Ring- und Clusterstrukturen ist die Zahl der Cp-Liganden pro Ln-Atom. So liegt sie für Ringe bei mindestens zwei und für Cluster zumeist bei eins. Eine Erniedrigung des Cp/Ln-Verhältnisses stellt zwangsläufig weitere Koordinationstellen am Metallatom zur Verfügung und begünstigt die Ausbildung von Brückenliganden und somit mehrkerniger Metall-Ligand-Cluster-Verbindungen. Der kürzlich von Evans isolierte Mono-Cp-Cluster  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_6\text{Sm}_6\text{Se}_{11}]$  belegt die stabilisierende Wirkung von zentral positionierten Heteroatomen in Ln(III)-Clustern <sup>[17]</sup>. Die Klasse der Mono-Cp-Verbindungen (Cp/Ln=1) wurde aufgrund von „sterischer Unterkoordinierung“ lange Zeit eher ignoriert. Inzwischen ist das Interesse gewachsen, da nachgewiesen wurde, dass solche Derivate auch katalytisch aktiv sind <sup>[17]</sup>.

Die Umsetzung von  $[\text{Cp}_3\text{Nd}]$  mit 2-Chlorphenol im Verhältnis 1:1 mit dem ursprünglichen Ziel, einen Zweikernkomplex analog der zuvor behandelten Komplexe darzustellen, führte unerwartet zum Clusterprodukt **23** der Zusammensetzung  $[\{\text{CpNd}\}_4\text{-}\mu_4\text{-O}(\mu\text{-CPL})_6] \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Es gelang aus mehreren Ansätzen jeweils Kristalle zu züchten. Die Kristalle der einzelnen Chargen unterschieden sich allerdings optisch unter dem Mikroskop. Nur Kristalle (Plättchen) einer Charge waren für die

Röntgenstrukturanalyse geeignet, aus den anderen Chargen kristallisierten dünne Nadeln aus, die zu schwach streuten.

Die Struktur von **23** unterscheidet sich stark von dem erwarteten Zweikernkomplex (wie bei der F-Verbindung **17**): Vier CpNd-Einheiten bilden hier ein Tetraeder um ein zentrales  $\mu_4$ -O-Atom (Abb. 3.1, a). Die sechs Tetraederkanten bestehen aus sechs  $\mu$ -O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-Cl-Brücken (Abb. 3.1, b). Die Chloratome von vier der sechs 2-Chlorphenolatliganden sind fehlgeordnet und können nicht eindeutig einer bestimmten Lage zugewiesen werden. So können in den 2-Chlorphenolatringe zwischen Nd(1) und Nd(4), Nd(1) und Nd(2), Nd(3) und Nd(4) sowie Nd(2) und Nd(4) das Cl-Atom an Position 2 oder 6 des Phenylrings herangerechnet werden. Auch die Dichlormethanmoleküle liegen in der Struktur fehlgeordnet vor.

Tab. 3.1: Vergleich der Abstände des Clusters  $[\{\text{CpNd}\}_4(\mu_4\text{-O})(\text{CPL})_6]$  **23** mit denen des Komplexes  $[\{\text{CpNd}\}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\mu\text{-CH}_2)_2]$  <sup>[82]</sup> [pm]

	<b>23</b>	$[\{\text{CpNd}\}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\mu\text{-CH}_2)_2]$ <sup>[82]</sup>
Nd-cent	247,5(3) bis 249,1(5)	252,3(9) bis 254,1(9)
Nd-( $\mu$ -O/Cl)	234,5(8) bis 239,0(6)	274,1(8) bis 286,5(5)
Nd-( $\mu_4$ -O)	230,5(5) bis 233,2(4)	231,3(10) bis 236,76(10)
Nd $\cdots$ Cl	338,7(7) bis 429,3(4)	-
Nd $\cdots$ Nd	377,91(13) bis 380,47(10)	342,1(3) bis 400,9(3)

Die Nd<sup>3+</sup>-Ionen haben in dieser Verbindung die formale Koordinationszahl fünf (wobei Cp einer Koordination entspricht), die kleiner ist als in den meisten Mono-Cp-Ln-Komplexen. Damit kann davon ausgegangen werden, dass die Nd<sup>3+</sup>-Ionen in dieser Verbindung unterkoordiniert sind. Da die Cl $\cdots$ Nd-Abstände stark differieren (338,7(7) bis 429,3(4) pm), wesentlich länger sind als in dem Komplex [Cp<sub>2</sub>Nd-CBZ]<sub>2</sub> **22** (siehe Tab. 3.1, Seite 45) und zudem einige Cl-Atome fehlgeordnet sind, scheinen hier nicht unbedingt Cl $\rightarrow$ Ln-Wechselwirkungen vorhanden zu sein, können aber nicht voll ausgeschlossen werden. Die Cp-Nd-Abstände entsprechen mit Werten zwischen

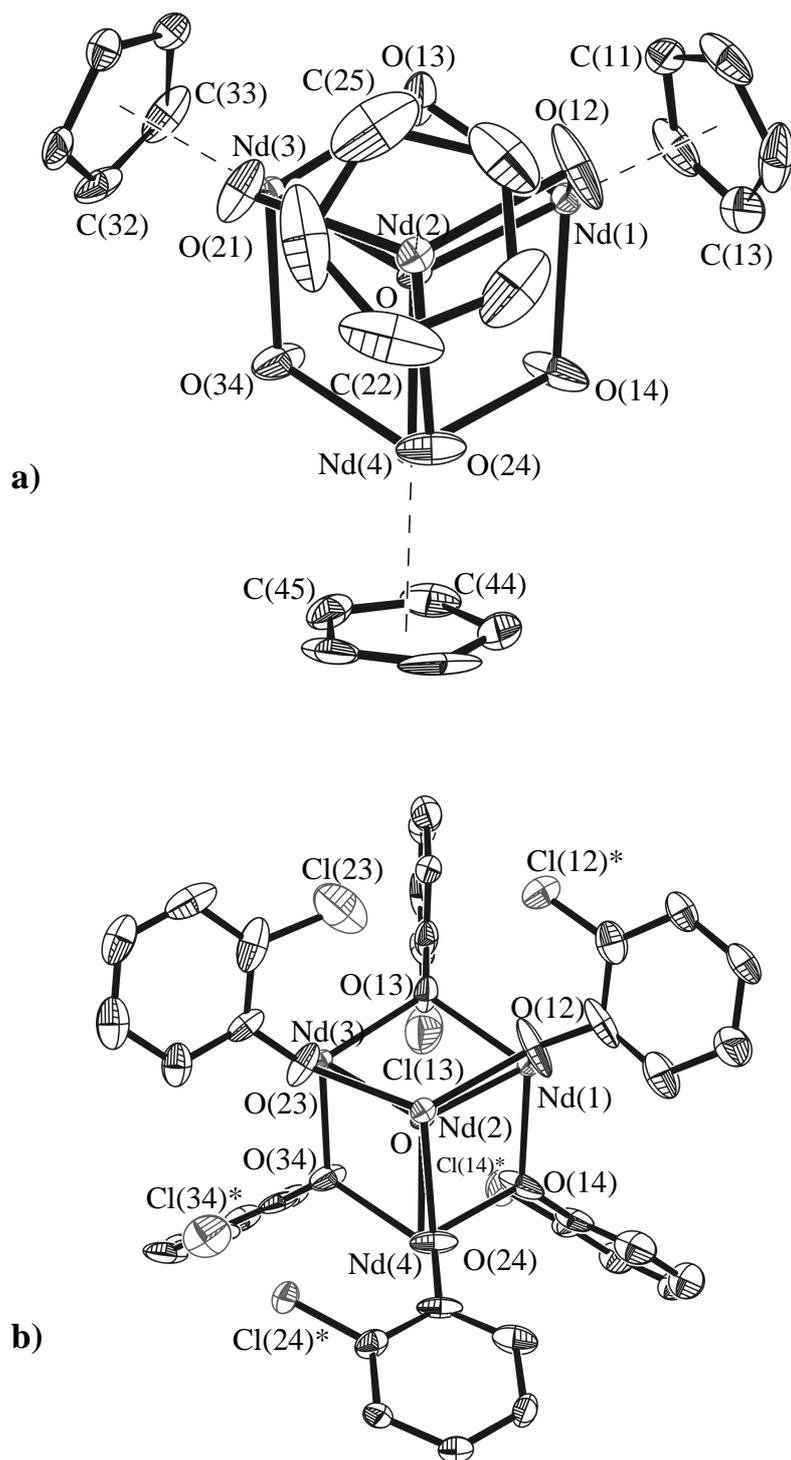


Abb. 3.1: ORTEP-Plot (30%) des Komplexes  $[\{CpNd\}_4(\mu_4-O)(CPL)_6]$  23

Zur besseren Übersicht sind Teile weggelassen worden;

gezeichnet sind jeweils der  $Nd_4O$ -Tetraeder sowie:

a) die Cp-Liganden und die  $\mu_2$ -verbrückenden O-Atome der CPL-Liganden

b) gleiche Perspektive, nur die CPL-Liganden

\*: die fehlgeordneten Cl-Atome in nur einer möglichen Lage

247,5(3) und 249,1 (5) pm denen der Verbindung **17**; sie sind jedoch kürzer als in den Verbindungen **21** und **22** (vgl. Tab. 3.1, Seite 41 und Tab. 3.1, Seite 45).

Die ( $\mu$ -O)-Nd-Abstände von **23** sind nur geringfügig kürzer als in **17**, jedoch deutlich länger als in den Komplexen, in denen das O-Atom an ein  $sp^3$ -hybridisiertes C-Atom gebunden ist (**19** und **21**) (vgl. Tab. 3.1, Seite 41 und Tab. 3.1, Seite 45).

Der hier gefundenen Struktur am nächsten kommt die der Verbindung  $[\{\text{CpNd}\}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\mu\text{-CH}_2)_2]$ . Die Nd- $\mu_4$ -O-Abstände sind mit 231,3(10) bis 236,76(10) pm <sup>[82]</sup> nicht wesentlich länger als in **23**. Die Nd $\cdots$ Nd-Abstände der beiden Nd-Ionen, die nur über zwei  $\mu\text{-CH}_2$ -Gruppen oder zwei  $\mu\text{-Cl}$ -Gruppen miteinander verbrückt sind, sind mit einem Nd $\cdots$ Nd-Abstand von 342,1(3) pm bzw. 352,7(3) pm deutlich kürzer als in **23**, wohingegen die Nd $\cdots$ Nd-Abstände der Nd-Ionen, die über eine  $\mu\text{-Cl}$ -Gruppe miteinander verbrückt sind mit rund 398 pm deutlich länger sind als in **23** (siehe Tab. 3.1, Seite 47).

Tab. 3.2: Ln-O-Abstände in Organo-Ln-Clustern mit zentriertem ( $\mu_4$ -O)

Verbindung	d(O-M) [pm]		Lit.
$[\{\text{NdCp}\}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\mu\text{-CH}_2)_2]$	231,3 bis 236,76	( $\mu_4$ -O)-Nd	[82]
$[(\text{Cp}'\text{Yb})_3\{\text{Yb}(\text{THF})_3\}(\mu_4\text{-O})(\mu_2\text{-Cl})_6(\mu_3\text{-Cl})]$	228 bis 229 213	( $\mu_4$ -O)-Yb(Cp') ( $\mu_4$ -O)-Yb(THF) <sub>3</sub>	[83]
$[\text{Pr}_8\text{O}_4(\text{OCH}_2\text{H}_4\text{OMe})_{16}(\text{OPMe}_3)_2]$	227,6 bis 233,0 248,8 bis 276,2	( $\mu_4$ -O)-Pr ( $\mu$ -O)-Pr / ( $\mu_3$ -O)-Pr	[62]
$[\{\text{CpY}\}_5(\mu_5\text{-O})(\mu\text{-OCH}_3)_4(\mu_3\text{-OCH}_3)_4]$	227 bis 241 227,5 bis 229,0	( $\mu_5$ -O)-Y O-Y	[84]
$[\text{Y}_4(\mu_3\text{-OCMe}_3)_2(\mu\text{-OCMe}_3)_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_2 \text{ Li}_4(\mu\text{-OCMe}_3)_2]_2]$	226 bis 234 235 bis 244	( $\mu$ -OR)-Y ( $\mu_3$ -OR)-Y	[65]

Bei dem Komplex  $[(\text{Cp}'\text{Yb})_3\{\text{Yb}(\text{THF})_3\}(\mu\text{-Cl})_6(\mu_3\text{-Cl})(\mu_4\text{-O})]$  bilden vier Yb-Zentren, von denen eines anstelle eines Cp'-Liganden drei THF-Liganden trägt, ein leicht verzerrtes Tetraeder um das zentrale  $\mu_4$ -O-Atom. Die Metallatome werden über sechs

$\mu$ -Cl-Liganden entlang der Kanten des Tetraeders verknüpft. Ein weiterer ( $\mu_3$ -Cl)-Ligand verbindet die drei Yb-Atome, die je einen Cp-Liganden tragen <sup>[83]</sup>. Weiter fanden Evans et al. die Y-Verbindung  $[(\text{CpY})_5(\mu\text{-OCH}_3)_4(\mu_3\text{-OCH}_3)_4(\mu_5\text{-O})]$ , worin die Y-Kerne eine tetragonale Pyramide bilden und jeweils einen Cp-Liganden tragen. Die Zentren der vier Dreiecksflächen besetzen die  $\mu_3\text{-OCH}_3$ -Gruppen, und die Kanten des Quadrats besetzen  $\mu\text{-OCH}_3$ -Brücken. Im Zentrum der Struktur liegt das  $\mu_5\text{-O}$ -Atom, das dem Y-Atom an der Spitze der Pyramide am nächsten ist <sup>[84]</sup>.

### 3.3 Gegenüberstellung der stickstoff- und halogenfunktionalisierten Komplexe

Die in den Komplexen **1**, **2**, **3**, **6**, **7**, **8**, **17**, **18**, **19**, **21**, **22** und **23** experimentell bestimmten  $X\cdots\text{Ln}$ -Abstände konnten rechnerisch unter Verwendung kovalenter Radien (der beteiligten Atome) nicht verifiziert werden <sup>[85]</sup>. Unterstellt man bei den untersuchten Kristallstrukturen andererseits eine stark polare (annähernd ionische) Bindung, so können die theoretischen Abstände, bei denen eine Wechselwirkung zu erwarten ist, durch Addition der Ionenradien erhalten werden.

Tab. 3.1: Vergleich der aus Ionenradien berechneten <sup>[49,66]</sup> mit den experimentell gefundenen  $N\rightarrow\text{Ln}$ -Abständen [pm]

Ln	Y	La	Nd	Sm	Tb
berechnet	259	277	270,5	267,4	263,3
gefunden für [Cp <sub>2</sub> Ln DMA] <sub>2</sub>	268,5(3) 303,8(3)	-	271,0(16) 294,5(17)	268,7(3) 294,4(3) <sup>[19]</sup>	270,3 301,8 <sup>[20]</sup>
gefunden für [Cp <sub>2</sub> Ln HMP] <sub>2</sub>	-	285,0(5) 285,1(5)	281,2(6) 281,6(6)	281,5(14) 283,8(11)	-

Beim Vergleich der experimentell ermittelten  $N\rightarrow\text{Ln}$ -Abstände der Komplexe **1** - **3** mit den mittels der Ionenradien ermittelten Werte zeigt sich, dass der kürzere der  $N\rightarrow\text{Ln}$ -Abstände mit dem DMA-Liganden bei der Sm- und den Nd-Verbindungen fast dem theoretisch ermittelten Wert entspricht (Tab. 3.1). Bei den zentrosymmetrischen

Komplexen **6**, **7** und **8** mit dem HMP-Liganden sind hingegen die experimentellen Abstände deutlich länger als die für eine ionische Verbindung berechneten.

Im Gegensatz zu den N-funktionalisierten Verbindungen sind bei den Hal-funktionalisierten Komplexen alle experimentellen Hal $\cdots$ Ln-Abstände deutlich länger als die aus den Ionenradien berechneten (Tab. 3.2). Beim Vergleich der experimentell ermittelten Hal $\cdots$ Ln-Abstände erkennt man, dass die Cl $\cdots$ Ln-Abstände von **22** nur um 24,29 bis 33,78 pm länger sind als die Summe der Ionenradien mit 280,5 pm (Nd $^{3+}$  : 99,5 pm <sup>[49]</sup>, Cl $^-$  : 181 pm <sup>[66]</sup>) (Tab. 3.1, Seite 47). Bei den F-haltigen Komplexen werden die experimentell ermittelten F $\cdots$ Nd-Abstände, die um 25,5 (**17**) bis 46,4 pm (**19**) länger als die aus den Ionenradien berechneten sind, ebenfalls als dative Bindungen gewertet. Dagegen können die Cl $\cdots$ Ln-Abstände von **23** mit 338,7(7) bis 429,3(4) pm sicherlich nicht als dative Bindungen angesehen werden.

Diese Betrachtung zeigt u.a., dass die dative X $\rightarrow$ Ln-Bindung in den Organo-Ln-Komplexen eher als ionische denn als kovalente Bindung angesehen werden kann.

Tab. 3.2: Vergleich der aus den Ionenradien berechneten <sup>[49,66]</sup> mit den experimentell gefundenen Hal $\cdots$ Nd-Abständen [pm]

Hal	F	Cl
berechnet	232,5	280,5
gefunden für [Cp <sub>2</sub> Ln-FPL] <sub>2</sub>	257,7(5), 264,7(5)	
gefunden für [Cp <sub>2</sub> Ln-FBZ] <sub>2</sub>	273,2(2), 278,9(3)	
gefunden für [Cp <sub>2</sub> Ln-FEL] <sub>2</sub>	262,4(7), 265,6(8)	
gefunden für [Cp <sub>2</sub> Ln-CBZ] <sub>2</sub>		304,79(17) bis 314,28(17)
gefunden für [(CpLn) <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -O)(μ-CPL) <sub>6</sub> ]		338,7(7) bis 429,3(4)

## 4 <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die NMR-Spektroskopie an paramagnetischen Metallorganylanen liefert in vielen Fällen einen gesteigerten Informationsgehalt über das Verhalten der jeweiligen betrachteten Komplexe in Lösung und ist somit eine gute Ergänzung zur Kristallstrukturanalyse. Die einzelnen Protonensorten werden abhängig vom Abstand zum Metallzentrum sowie dessen magnetischen Eigenschaften isotrop verschoben. So ist mittels der Integralverhältnisse und der isotropen Verschiebung die Zuordnung der einzelnen Protonensignale besser möglich als im Fall homologer diamagnetischer Komplexe und damit kann die Frage zur Struktur in Lösung <sup>[24]</sup> geklärt werden. Von besonderem Interesse ist dabei, ob sich auch in Lösung eine dative X→Ln-Bindung ausbildet.

In Tab. 2.2, Seite 10f sind die untersuchten Verbindungen tabellarisch aufgeführt und die Abkürzungen erläutert.

### 4.1 Organolanthanoid-(III)-Komplexe mit stickstofffunktionalisierten Liganden

#### 4.1.1 Der N,N-Dimethylaminobutanolat-Ligand (DMA)

Diese Komplexklasse mit dem (*R*)-Isomer wurde schon früher diskutiert <sup>[19,20,21,23]</sup>. Die Spektren der (*S*)-Konfigurationen (Nd- **3** und Sm-Verbindung **4**) entsprechen erwartungsgemäß denen der (*R*)-Konfigurationen. So werden diese Spektren hier nicht weiter interpretiert, sondern nur der Vollständigkeit halber die ermittelten Signale der Cp-Resonanzen (Tab. 4.1) und des Liganden DMA (Tab. 4.2, Seite 54) tabellarisch aufgeführt. Bei den [Cp<sub>2</sub>Ln-DMA]<sub>2</sub>-Komplexen mit Ln = La, Pr, Nd, Sm und Tb sind bei RT zwei Signale für die Cp-Protonen zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass bei diesen Komplexen bei RT noch nicht die Koaleszenztemperatur für den Vorgang **A** → **B** (Abb. 1.1, Seite 3) erreicht wird. Hanika-Heidl <sup>[20]</sup> bestimmte die Aktivierungsenthalpie für die Fluktuation der auch in Lösung stabilen N→Ln-Bindung der [Cp<sub>2</sub>Ln-DMA]<sub>2</sub>-Komplexe mittels <sup>1</sup>H-NMR-Messungen bei variabler Temperatur (VT) und der Eyring-Gleichung. Die „frühen Ln“ haben Aktivierungsenthalpien von Σ 60 kJ/mol, wohingegen die der „späten Ln“ wesentlich kleiner ausfallen, so dass diese bereits bei RT fluktuieren <sup>[20]</sup>. Aus diesem Grund sind bei den „frühen“ Ln auch zwei Signale mit der relativen Intensität von je drei Protonen für die NMe<sub>2</sub>-Gruppen zu

identifizieren. Nur Verbindung **1** ( $\text{Ln}=\text{Y}$ ) fällt aus der Reihe, hier liegen die zwei  $\text{NMe}_2$ -Resonanzen, vermutlich aufgrund der fehlenden paramagnetischen Verschiebung, übereinander (Tab. 4.2, Seite 54).

Tab. 4.1:  $\text{Cp-}^1\text{H-NMR-Resonanzen}$  der  $[\text{Cp}_2\text{Ln-DMA}]_2$ -Komplexe **1**, **2**, **3**, **4** sowie der homologen Komplexe mit  $\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Tb}, \text{Pr}$  und  $\text{La}$  bei RT [ppm]

Ln/Konf./Nr.	Cp	Lit.	Ln/Konf./Nr.	Cp	Lit.
Y/(R) <b>1</b>	5,99 s	[21]	Sm/(R)	8,69 "d"	[23]
La/(R)	6,10 s 6,04 s	[19]	Sm/(S) <b>4</b>	8,71 "d"	a)
Pr/(R)	12,55 s 0,71 s	[23]	Tb/(R)	120,18 bs 83,08 bs	[20]
Nd/(R) <b>2</b>	3,44 bs -1,42 bs	[19]	Tm/(R)	-22,73 bs	[20]
Nd/(S) <b>3</b>	3,35 bs -1,56 bs	a)	Yb/(R)	-24,01 bs	[20]
*) des Alkoholatliganden			Lu/(R)	5,99 s	[23]
a) diese Arbeit					

Das  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  der homologen, diamagnetischen Dimethyl-Ga-Verbindung  $[\text{Me}_2\text{GaO-(R)-CH}_2\text{CH(NMe}_2\text{)CH}_2\text{CH}_3]_2$  zeigt jeweils nur *ein* Signal für die Methylgruppen an den Metallatomen sowie für die Methylgruppen am N-Atom, wohingegen die homologe Aluminiumverbindung *zwei* Signale für die Methylgruppen am Aluminium, aber nur ein Signal für die Methylgruppen am N-Atom aufweist [55]. Es zeigt sich, dass die Ln-Elemente (dritte Nebengruppe) in ihrem Verhalten stark denen der dritten Hauptgruppe ähneln.

Tab. 4.2: <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen des DMA-Liganden der [Cp<sub>2</sub>Ln-DMA]<sub>2</sub>-Komplexe **1**, **2**, **3**, **4** sowie der homologen Komplexe mit Ln = Lu, Yb, Tm, Tb, Pr und La bei RT [ppm]

Ln/Konf. */Nr.	α-CH <sub>2</sub>	β-CH	γ-CH <sub>2</sub>	δ-CH <sub>3</sub>	NMe <sub>2</sub>	Lit.
Y/(R) <b>1</b>	3,85 dd 3,53 t	2,91 bm	1,66 m 1,04 m	1,04 d	2,39 s	[21]
La/(R)	4,05 dd 3,75 t	2,82 m	1,65m 1,07 m	1,07 s	2,57 s 2,32 s	[19]
Pr/(R)	-6,66 s -13,47 s	-0,32 m	-10,07 m -12,71 m	-4,64 t	-30,58 s -33,95 s	[23]
Nd/(R) <b>2</b>	-5,63 bs -12,12 bs	-3,09 bs	-8,05 s	-3,65 s	-15,50 s -15,95 s	[19]
Nd/(S) <b>3</b>	-5,77 bs -12,27 bs	-3,29 bs	-8,20 s	-3,77 s	-15,71 s -16,18 s	a
Sm/(R)	-1,52 t -2,03 t	-	-0,5 m -1,0 m	-0,27 t	0,18 s -1,27 s	[23]
Sm/(S) <b>4</b>	-1,48 bS -2,00 m	0,88 bs	-0,46 bS -1,00 bS	-0,26 t	0,21 s -1,24 s	a
Tb/(R)	-267,65 bs -152,05 bs	-207,66 bs	-188,38 s -119,55 s	-76,24 s	-284,29 bs -52,69 bs	[20]
Tm/(R)	162,64 s 144,92 s	116,63 s	70,23 s 65,59 s	44,49 s	130,01 bs 26,62 bs	[20]
Yb/(R)	67,42 bs 78,16 bs	70,06 m	33,49 s 39,77 s	18,72 s	70,6 m bs	[20]
Lu/(R)	3,90 dd 3,52 t	2,34 m	1,68 m 1,06 m	1,06 d	2,42 s	[23]

\*) des Alkoholatliganden

<sup>a</sup>) diese Arbeit

### 4.1.2 Der (S)-1-Methylpyrrolidin-2-methanolat-Ligand (HMP)

Der molekulare Aufbau der Verbindungen mit dem HMP-Liganden darf durch die erfolgreichen Kristallstrukturanalysen der Komplexe **6** (La), **7** (Nd) und **8** (Sm) als aufgeklärt gelten (vgl. 3.1.3, Seite 29ff) und wird im folgenden für alle homologen Komplexe auch in Lösung als unverändert angenommen. Aufgrund der N→Ln-Interaktion entsteht ein neues Chiralitätszentrum in Form des asymmetrischen N-Atoms.

Die von Stehr untersuchte Pr-Verbindung <sup>[24]</sup> zeigt bei 80 MHz aufgrund des Paramagnetismus Signale zwischen -33,27 und 7,94 ppm, wobei zwei Signale für die Cp-Protonen bei 7,94 und 3,24 ppm auftreten. Die am stärksten paramagnetisch hochfeldverschobenen Signale gehören zu Teilen der diastereotop zum Dublett aufgespaltenen Resonanz der prochiralen Methylenprotonen mit einer Intensität von je einem Proton bei -33,27 und -24,34 ppm sowie zu den Protonen der N-Methylgruppe, das ein Singulett mit der Intensität von drei Protonen bei -27,27 ppm bildet.

Das Spektrum des diamagnetischen Y-Komplexes **5** (Abb. 4.1), aufgenommen bei 200 MHz in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, zeigt sieben Signalgruppen in einen Bereich zwischen 1,26 und 5,99 ppm.

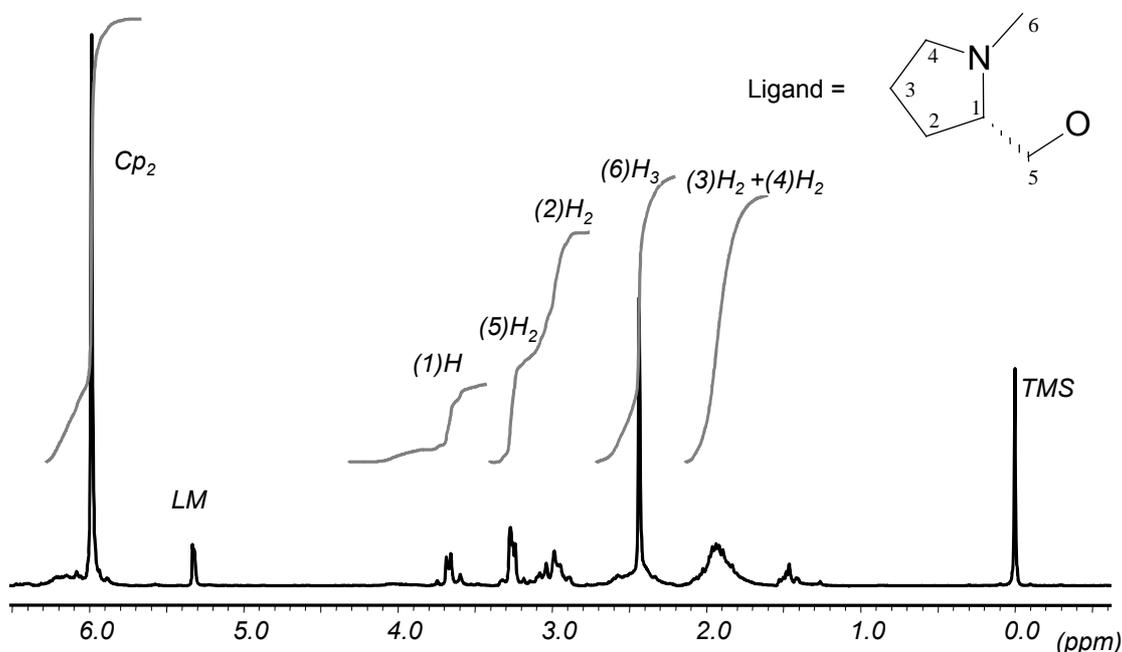


Abb. 4.1: <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von [Cp<sub>2</sub>Y-(S)-HMP]<sub>2</sub> **5**; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/200MHz

Die beiden Cp-Liganden liefern bei 5,99 ppm ein breites Singulett mit der relativen Intensität von 10 H. Die prochiralen Methylenprotonen treten als Multipllett bei 3,25 ppm in Resonanz, wohingegen die drei Protonen der Pyrrolidin-N-Methylgruppe als Singulett bei 2,44 ppm erscheinen. Das Spektrum des ebenfalls diamagnetischen La-Komplexes **6** sollte dem der Y-Verbindung entsprechen, doch aufgrund von zu schlechter Löslichkeit war das Spektrum kaum registrierbar.

Das Spektrum der paramagnetischen Nd-Verbindung **7** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 200 MHz überstreicht den Bereich zwischen -16,88 und 1,61 ppm (Abb. 4.2). Die Signale der Cp-Protonen treten als zwei verbreiterte Singulettts wie auch schon in dem DMA-Komplex **3** in Erscheinung. Sie werden lediglich etwas weniger abgeschirmt und liegen bei 1,61 und -0,51 ppm. Sie sind damit schwächer paramagnetisch aufgespalten als in **3**, wo die Cp-Signale bei 3,44 und -1,42 ppm in Resonanz treten. Das Signal der Pyrrolidin-N-Methylgruppe erscheint als Singulett bei -15,23 ppm. Das am stärksten hochfeldverschobene Signal bei -16,88 ppm kann als Teil der diastereotop aufgespaltenen Resonanz der prochiralen Methylenprotonen angesehen werden, das zweite Signal liegt bei -11,09 ppm. Damit liegt die diastereotopie Aufspaltung  $\Delta\delta$  von 5,69 ppm unter der der homologen Pr-Verbindung mit 8,94 ppm <sup>[24]</sup>. Bei **3** ist die diastereotopie Aufspaltung der  $\alpha$ -Methylenprotonen mit 2,54 ppm deutlich kleiner.

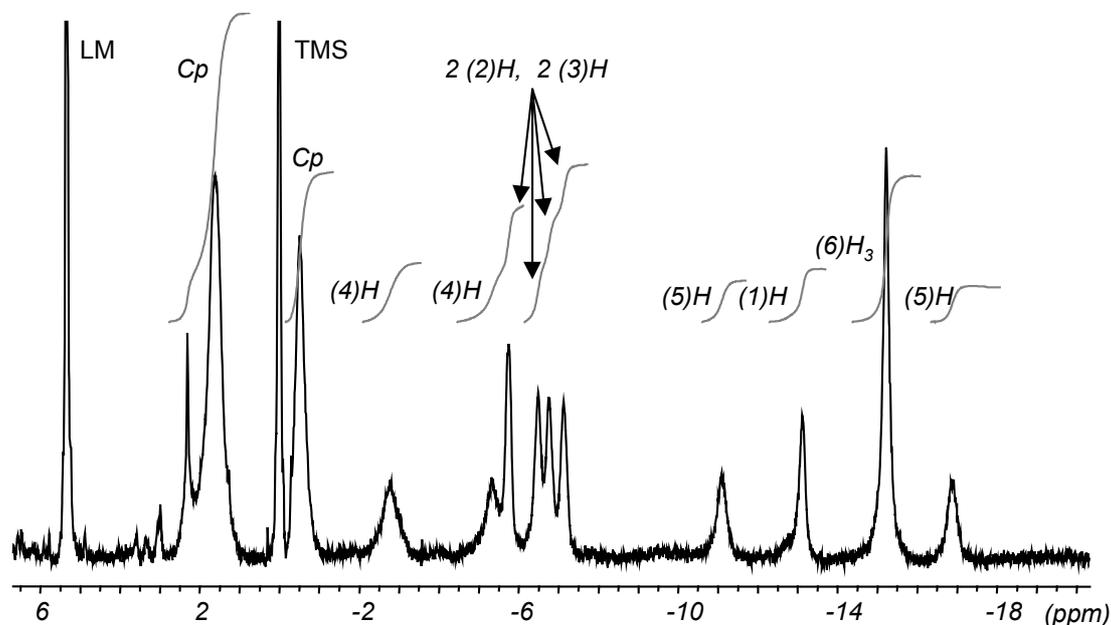


Abb. 4.2: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [Cp<sub>2</sub>Nd-(S)-HMP] **7**; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/200 MHz

Das Singulett bei  $-13,11$  ppm kann dem Proton am chiralen Zentrum zugeordnet werden. Auch die Pyrrolidyl- $\text{CH}_2$ -Protonen erscheinen als einzelne Signale, wobei hier eine Zuordnung schwierig ist. Die Signale bei  $-5,33$  und  $-2,78$  ppm könnten den diastereotop aufgespaltenen Protonen von C(4) zugeordnet werden:  $\Delta\delta$  liegt bei  $2,55$  ppm. Die restlichen vier Signale mit einer relativen Intensität von jeweils 1 H sind nicht genau zuordbar, müssen aber zu den Ringmethylen-Protonen von C(2) und C(3) gehören.

Von Komplex **7** wurde auch eine VT- $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung durchgeführt (Abb. 4.3) um die Koaleszenztemperatur der Cp-Ringe zu bestimmen. Als Lösungsmittel wurde hier 1,2-Dideutero-tetrachlorethan gewählt, da die Löslichkeit in Toluol nicht ausreichte.

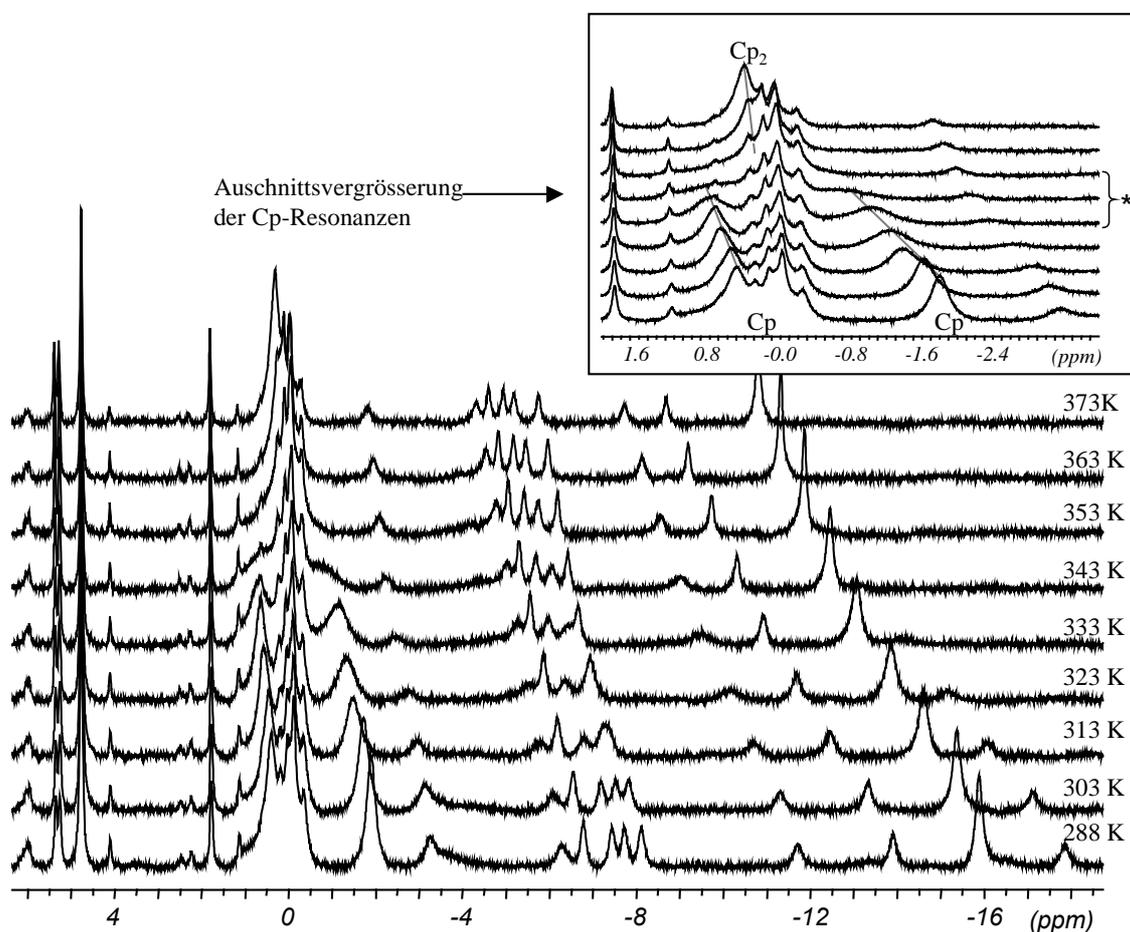


Abb. 4.3:  $[\text{Cp}_2\text{Nd}(\text{S})\text{-HMP}]_2$  **7**, VT- $^1\text{H}$ -NMR;  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4/360$  MHz

\*:  $\text{Cp}_2$ -Koaleszenztemperatur

Da im Fall der untersuchten Probe von **7** das Signal einer Verunreinigung (vermutlich des verwendeten Lösungsmittels) zwischen -0,5 und +0,5 ppm lag, konnte die Koaleszenztemperatur nicht genau ermittelt werden. Sie liegt zwischen 333 K und 353 K. Auch die Koaleszenztemperatur des Komplexes **3** liegt mit 338 K in diesem Bereich. Demzufolge scheint sich bei diesem Komplex ebenfalls bei höheren Temperaturen die dative  $\text{N} \rightarrow \text{Ln}$ -Bindung zu lösen wodurch sowohl das chirale N-Atom als auch der selbst chirale fünfgliedrige Chelatring verschwindet. Die diastereotopen Protonen der  $\alpha\text{-CH}_2$  scheinen ebenfalls eine Koaleszenztemperatur zu besitzen. Das stärker zu hohem Feld verschobene Signal wird bei Temperaturerhöhung deutlich flacher und ist ab 333 K nicht mehr vom Untergrundrauschen zu unterscheiden, wohingegen das zweite Signal auch flacher wird, und ab 353 K wieder ein ausgeprägtes breites Singulett bildet.

Das Spektrum des schwächer paramagnetischen Sm-Komplexes **8** in  $\text{CDCl}_3$  bei 200 MHz überstreicht einen Bereich von -1,81 bis 8,49 ppm. Es ähnelt in der paramagnetischen Verschiebung der Signale dem Spektrum der zuvor beschriebenen Sm-Verbindung **4** mit dem Liganden DMA. Das Signal der Cp-Protonen erscheint am weitesten tieffeldverschoben bei 8,49 ppm als Singulett mit der relativen Intensität von 10 H. Die prochiralen Methylenprotonen treten als breites Singulett bei -0,76 ppm in Resonanz.

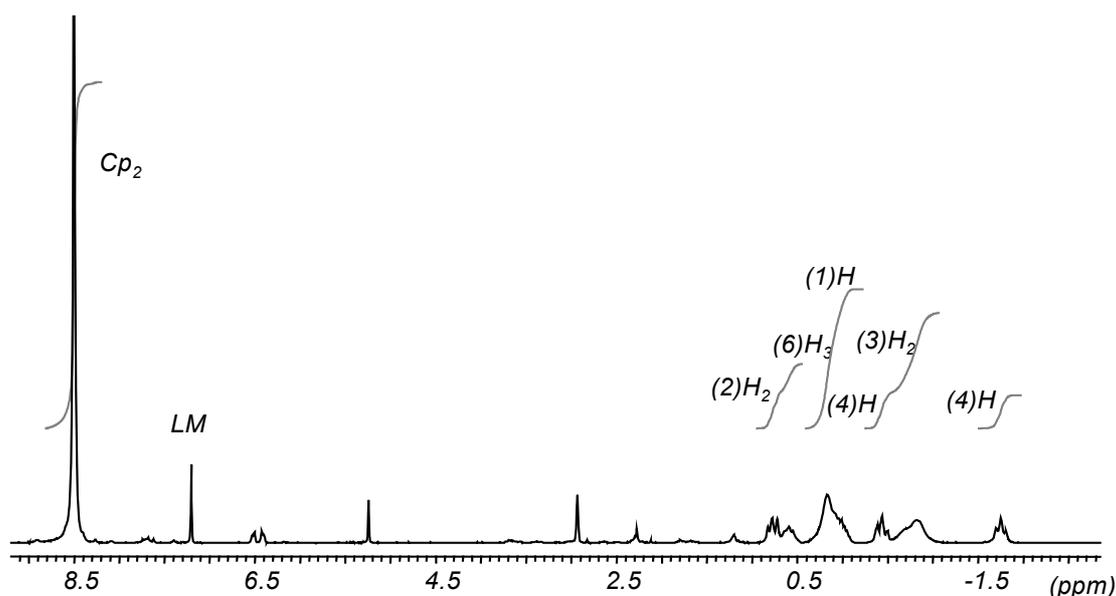


Abb. 4.4:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Cp}_2\text{Sm}-(\text{S})\text{-HMP}]_2$  **8**;  $\text{CDCl}_3/200$  MHz

Anhand einer VT- $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchung konnte gezeigt werden, dass die Cp-Protonensignale bei 293 K koaleszieren. Somit sind bei tieferen Temperaturen zwei Signale für die Cp-Liganden zu erkennen (siehe Kasten in Abb. 4.5). Im Bereich zwischen -2,00 und 1,00 ppm sind einige Signalverbreiterungen ab 263 K zu beobachten, die auf Koaleszenzen der Methylensignale zurückzuführen sind.

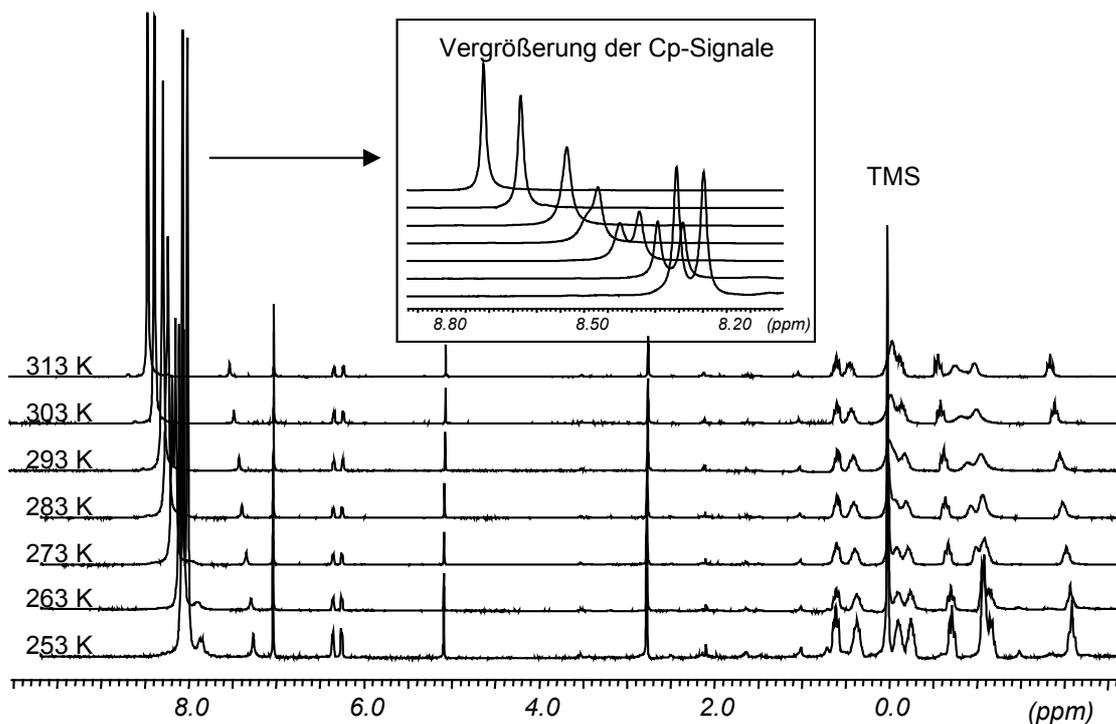


Abb. 4.5:  $[\text{Cp}_2\text{Sm}-(\text{S})\text{-HMP}]_2$  **8**, VT- $^1\text{H}$ -NMR-Messung;  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4/360$  MHz

Auch wenn Trimethylgallium mit (S)-HMP im molaren Verhältnis von 1:1 umgesetzt wird, bildet sich das entsprechende Dimethylgalliumaminoalkoxid. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt die Verbindung eine deutliche Hochfeldverschiebung der  $\text{Me}_2\text{Ga}$ -Signale im Vergleich zu bekannten Dimethyl-Ga-Alkoxiden ohne N-Funktionalisierung, die daher offensichtlich auf die zusätzliche  $\text{N}\rightarrow\text{Ga}$ -Wechselwirkung, d.h. die Chelatbindung, zurückzuführen ist. Das Ga-Atom ist fünffach koordiniert, und die Chelatbildung führt zu einer Nichtäquivalenz der zwei Me-Gruppen jedes Ga-Atoms. Dieser Effekt wird durch die spezifische Orientierung der Methylgruppe am N-Atom hervorgerufen <sup>[86]</sup>. In Tab. 4.1 sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der  $[\text{Cp}_2\text{Ln-HMP}]_2$ -Komplexe und des  $[\text{Me}_2\text{Ga-HMP}]_2$ -Komplexes zum besseren Vergleich aufgelistet.

Tab. 4.1: Übersicht der <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen der Organometall-Komplexe mit (S)-HMP als Liganden [ppm]

Ln	Cp	CH <sub>3</sub> N-	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	NMe-CH <sub>2</sub> -	-CH-	O-CH <sub>2</sub> -	Lit.
Ga <sup>b</sup>	-0,24 -0,21	1,85	1,48	2,03	2,75	3,27 3,52	[86]
Y <b>5</b>	5,99 s	2,44 s	1,94 m	2,99 m	3,67 s	3,25 m	<sup>a</sup>
Pr	7,94 3,24	-27,27 s	0,33 s, -3,92 s, -8,30 s -9,78 s, -11,46 s, -10,65 s		-13,76 s	-33,27 -24,34	[24]
Nd <b>7</b>	1,61 bs -0,51 bs	-15,23 s	-5,76, -6,49 -6,75, -7,13	-2,78 bs -5,33 bs	-13,11 s	-11,09 -16,88	<sup>a</sup>
Sm <b>8</b>	8,49 s	0,21 bs	0,83, 0,64, 0,10	0,38 t -1,64 t	-0,64	-0,76 bs	<sup>a</sup>

<sup>a</sup>) diese Arbeit

<sup>b</sup>) keine Cp<sub>2</sub>Ga- sondern (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ga-Gruppe

#### 4.1.3 Der 2-N-Methyl-Aminoethanolat-Ligand (AMP)

Stedel <sup>[23]</sup> untersuchte schon eine ähnliche Cp'<sub>2</sub>Pr-Verbindung, die den achiralen Liganden N,N-Dimethylaminoethanolat enthält. Es zeigte sich anhand der NMR-Spektren, dass diese Verbindung durch eine N→Pr-Bindung einen Chelatring ausbildet. Dies ist anhand der starken paramagnetischen Verschiebung der NMe<sub>2</sub>-Protonen zu erkennen, die bei -27,98 ppm in Resonanz treten. Auch die Protonen der beiden Methylengruppen erfahren einen starken paramagnetischen Shift und treten als zwei Singulets bei -15,01 und -18,81 ppm in Resonanz <sup>[23]</sup>. Hahn konnte anhand der Einkristallstrukturanalyse der Cp<sub>2</sub>Yb-Komplexe mit N,N-Dimethylaminoethanol und N,N-Diethylaminopropanol als Liganden zeigen, dass sich eine dative N→Yb-Bindung ausbildet <sup>[58]</sup>.

Demgegenüber besitzt der Komplex [Cp<sub>2</sub>Nd-AMP]<sub>2</sub> **9** anstelle zweier Methylgruppen am N-Atom nur eine, somit würde das N-Atom bei Ausbildung einer N→Ln-Bindung

ein neues Chiralitätzentrum. Andererseits könnte sich eine N-H $\cdots$ N-Brücke zwischen den Alkoxidliganden inter- oder intramolekular bilden, wodurch am N-Atom nicht unbedingt ein chirales Zentrum entstünde. Aufgrund der  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung scheint der Komplex **9** keine dative N $\rightarrow$ Nd-Bindung zu besitzen. So kann man anhand der relativen Intensitäten (Abb. 4.1) das Signal bei -0,56 ppm der N-koo-ordinierten Methylgruppe zuordnen. Es ist damit wesentlich schwächer zu hohem Feld verschoben als die N-Methyl-Signale der zuvor beschriebenen Nd-Verbindungen. Nur ein Signal ist stark hochfeldverschoben. Dieses konnte aufgrund der Intensität von 1 H dem Aminoproton zugeordnet werden, was doch darauf hindeuten würde, dass sich eine dative Bindung ausbildet. Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung der starken Verschiebung zu hohem Feld des Aminoprotons könnte die Ausbildung eines einkernigen Komplexes mit einer N-H $\cdots$ Ln-Wechselwirkung sein <sup>[88]</sup>. Nur durch eine erfolgreiche Einkristallstruktur-Untersuchung, die im Laufe dieser Arbeit nicht gelang, kann letztlich geklärt werden, welche Annahme richtig ist.

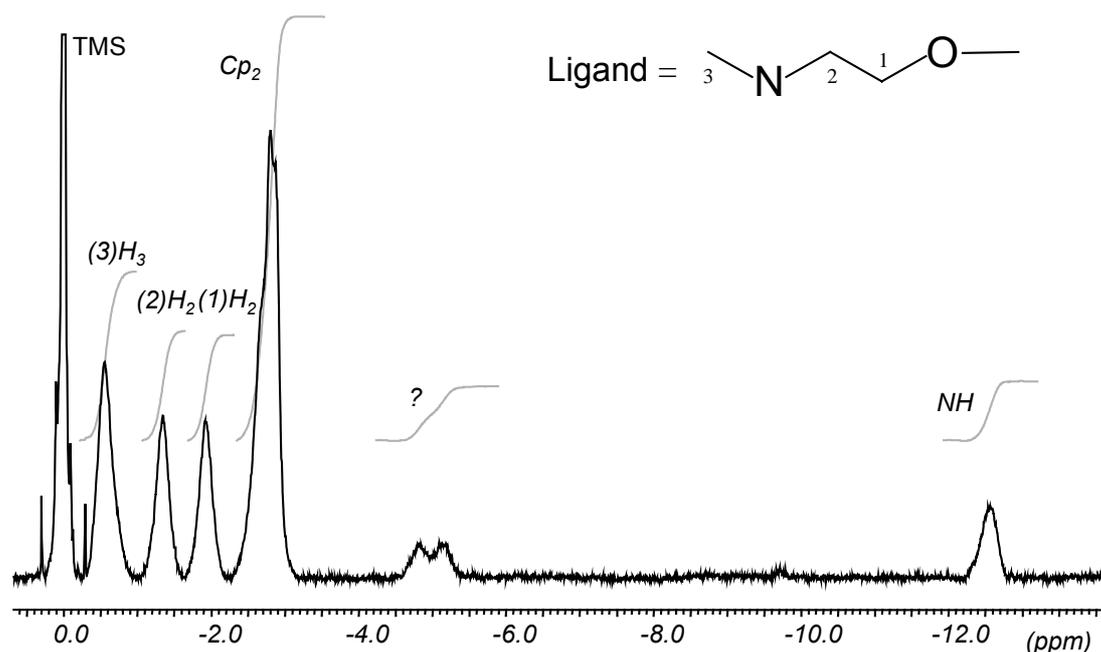


Abb. 4.1:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{Cp}_2\text{Nd-AMP}]_2$  **9**;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/200$  MHz

Die Cp-Protonen von **9** treten bei -2,81 ppm als Singulett in Resonanz, sind also stärker hochfeldverschoben als die entsprechenden Signale in den zuvor besprochenen Verbindungen **2**, **4** und **8**. Dieses Ergebnis weist auf eine geringere

Abschirmung der Cp-Protonen hin, da hier keine platzbeanspruchende Ethylgruppe am β-C-Atom sondern nur eine Methylgruppe am N-Atom gebunden ist. Bei -5,9 ppm tritt ein weiteres Signal als Dublett auf, ebenfalls mit der Intensität von 1H, diese konnte jedoch keinem Proton des hier diskutierten Komplexes zugeordnet werden.

#### 4.1.4 Der 3-N,N-Dimethylamino-1-methoxy-2-propanolat-Ligand (DMH)

Shen zeigt am Beispiel des Zweikernkomplexes  $[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Nd}]_2[\mu\text{-}\eta^2\text{-OC(SPh)NPh}]_2$ , wo sowohl die N- als auch die S-Atome an dem Nd-Atom koordinieren könnten, dass sich dort zwei N→Nd-Bindungen ausbilden, wie durch eine Röntgenstruktur bewiesen wurde<sup>[50]</sup>.

Um nun zu untersuchen, welche dative Bindung sich leichter beim Vorhandensein von N- und O-Atom in gleicher Position zur Hydroxygruppe ausbildet, wurden drei verschiedene  $[\text{Cp}_3\text{Ln}]$ -Komplexe (Ln = La **10**, Nd **11**, Sm **12**) mit dem difunktionellen Alkohol 3-N,N-Dimethylamino-1-methoxy-propan-2-ol im Verhältnis 1:1 umgesetzt. Der Alkohol kann grundsätzlich zwei unterschiedliche Chelat-Fünfringe ausbilden, da er sowohl eine Ether- als auch eine Aminofunktion in Position drei zum Hydroxyd-O-Atom besitzt (siehe Abb. 1.1, Seite 5). Zudem könnte sich auch eine einkernige Struktur mit dativer N→Ln und O→Ln-Bindung bilden. Leider konnten in keinem Fall Kristalle dieser Verbindungen erhalten werden, was möglicherweise daran lag, dass der Ligand als Racemat eingesetzt wurde. So konnte eine plausible Struktur nur anhand der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren vorgeschlagen werden.

Im leicht verunreinigten Spektrum des La-Komplexes **10** treten die Cp-Protonen als Singulett bei 6,11 ppm mit einer Intensität von zehn Protonen in Resonanz. Auch die beiden N-gebundenen Methylgruppen ergeben ein Singulett mit einer Intensität von sechs Protonen bei 2,90 (**10**) ppm. Aufgrund dieser Befunde ist es wahrscheinlich, dass bei **10** keine dative N→Ln-Bindung vorliegt. Eine dative O→Ln-Bindung kann anhand dieser Ergebnisse nicht ausgeschlossen werden. Ob der Komplex ein- oder zweikernig vorliegt, kann anhand dieser Ergebnisse nicht geklärt werden.

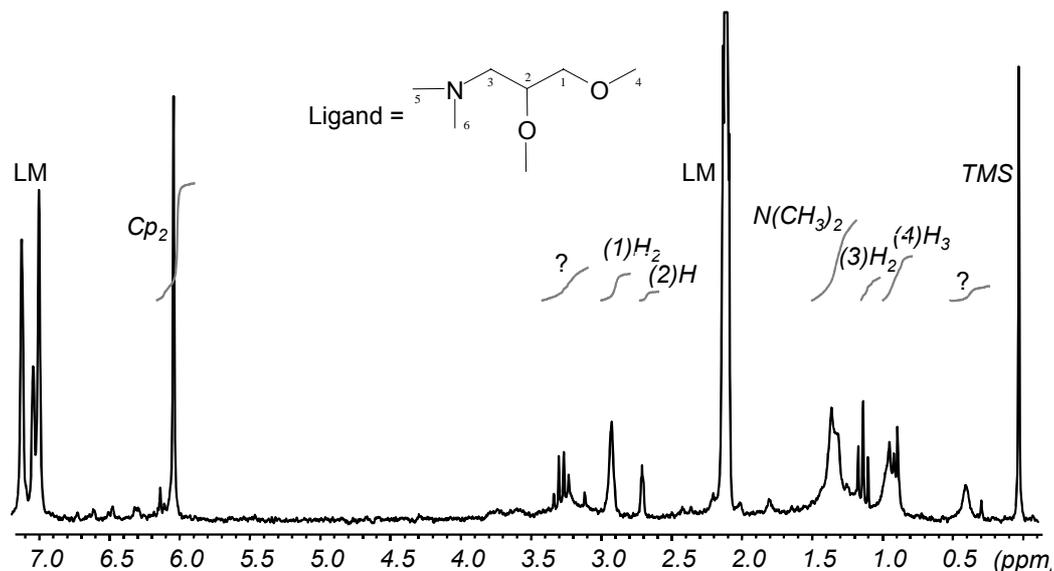


Abb. 4.1:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{Cp}_2\text{La-DMH}]_2$  **10**; Toluol- $d_8$ /200 MHz

Im Spektrum des schwach paramagnetischen Sm-Komplexes **12** sind Signale einer Verunreinigung im diamagnetischen Bereich zu erkennen. Diese können vermutlich dem nicht umgesetzten Liganden zugeordnet werden. Es ist allerdings nicht auszuschliessen, dass es sich um Signale einer weiteren Sm-DMH-Spezies handelt.

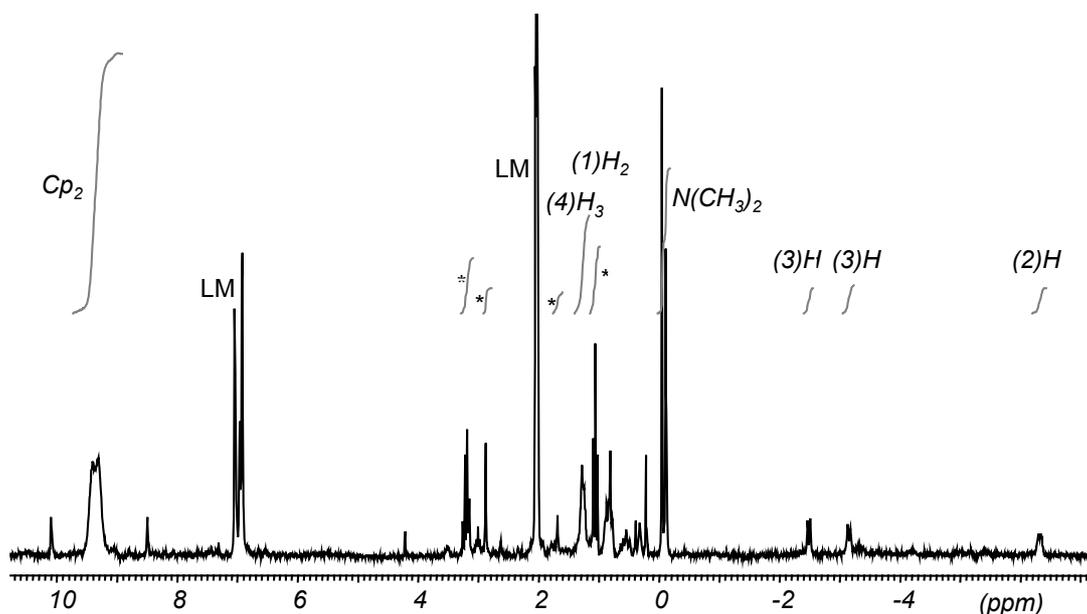


Abb. 4.2:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{Cp}_2\text{Sm-DMH}]_2$  **12**; Toluol- $d_8$ /200 MHz

\*: Verunreinigung oder zweite Spezies

Die Signale der Cp-Protonen treten bei **12** als Dublett (relative Intensität = 10 H) bei 9,35 ppm in Resonanz. Die Protonen der N-gebundenen Methylgruppen liefern ein Dublett bei -0,08 ppm, so dass hier eine stationäre dative  $\text{N}\rightarrow\text{Ln}$ -Bindung nicht ausgeschlossen werden kann. Auch die leichte Dublettausbildung der Cp-Protonen deutet auf eine dative  $\text{X}\rightarrow\text{Ln}$ -Bindung hin, es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass sich ein Chelatring mit dem Ether-O-Atom ausbildet. Bei diesem Komplex könnten auch mehrere Komplexvarianten (einkernig/zweikernig mit dativer  $\text{N}\rightarrow$  und/oder  $\text{O}\rightarrow\text{Ln}$ -Bindung) nebeneinander vorliegen

Bei der Nd-Verbindung **11** (Abb. 4.3) treten die Cp-Protonen als breites Singulett bei 1,33 ppm in Resonanz. Die N-Methylgruppen liefern ein stark verbreitertes Singulett bei 3,05 ppm, das damit geringer zu hochem Feld verschoben ist als im Fall der zuvor behandelten Verbindungen **2**, **3** und **7**, wo ein Chelatring aufgrund von  $\text{N}\rightarrow\text{Ln}$ -Wechselwirkungen vorliegt. Dafür ist das Ethermethylprotonensignal stark zu hohem Feld verschoben. Sie liegen bei -15,97 ppm und damit im gleichen Bereich, in dem die Signale der N-gebundenen Methylgruppen bei den Verbindungen **2** (-15,50 bzw. -15,95 ppm), **3** (-15,71 bzw. -16,18 ppm) und **7** (-15,23 ppm) in Resonanz treten.

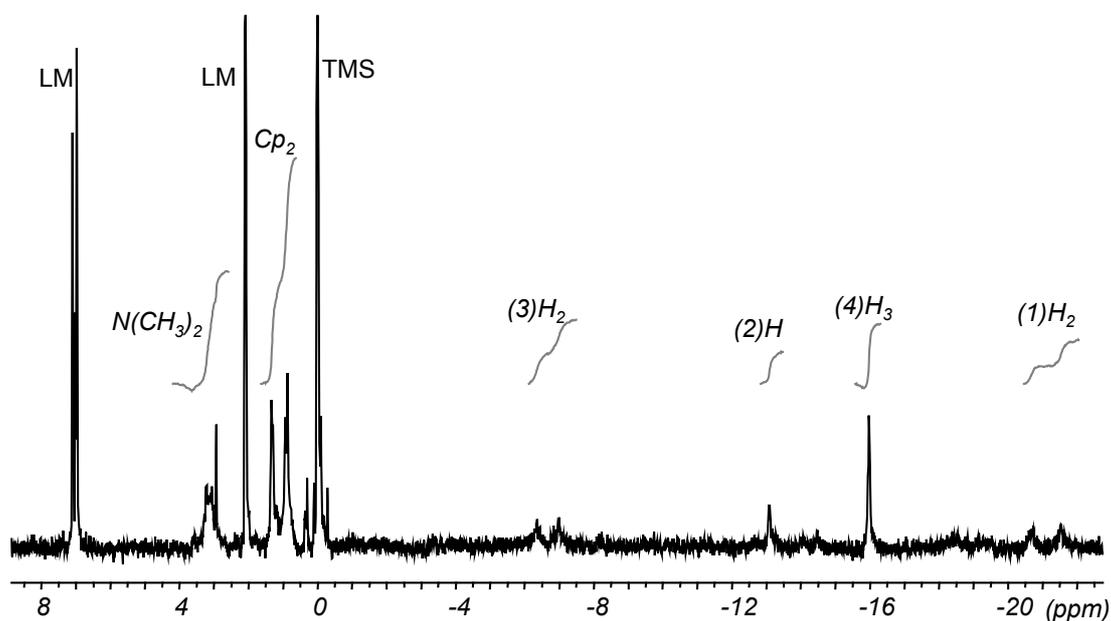


Abb. 4.3:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Cp}_2\text{Nd-DMH}]_2$  **11**; Toluol- $d_8$ /200 MHz

Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass sich ein Chelatring mit dem Ether-O-Atom ausbildet. Das lässt die Aussage zu, dass bei den „frühen“ Ln (Sm und Nd), wenn die Möglichkeit zur Ausbildung zweier Chelatringe mit gleicher Anzahl von Ringgliedern und unterschiedlichen Atomen besteht, der O-haltige gegenüber dem N-haltigen Ring bevorzugt wird. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da die Ln, die *harte* Lewisbasen sind, stabileren Komplexen mit der *härteren* Säure (dem O-Atom) bilden sollten. Auch in dem von Shen dargestellten Komplex  $[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Nd}]_2\text{-}\mu\text{-}\eta^2\text{-OC(SPh)NPh}]_2$ , bildete sich die Donorbindung mit dem gegenüber dem S-Atom *härteren* N-Atom <sup>[50]</sup>.

#### 4.1.5 Der 2-Pyridylmethanolat-Ligand (PML)

Die Umsetzung von Tris-*iso*-butylaluminium mit 2-Pyridylmethanol ergibt einen Komplex mit einem planaren Dimetalla-Dioxa-Vierring <sup>[87]</sup>. Die Aluminiumatome besitzen eine verzerrte trigonal bipyramidale Koordinationsgeometrie. Im <sup>1</sup>H-NMR sind die *iso*-Butylreste diastereotop <sup>[87]</sup>, was bedeutet, dass die Verbindung auch in Lösung eine dimere Struktur besitzen muss. Der Fünfring ist planar und die Methylenprotonen treten als Singulett in Resonanz. Im VT-<sup>1</sup>H-NMR zeigt dieser Komplex ein fluktuierendes Verhalten, woraus geschlossen werden kann, dass das N-Atom bei höheren Temperatur nicht mehr koordiniert, wie auch bei den in dieser Arbeit bei VT untersuchten Komplexen **7** und **8** zu erkennen.

Eine entsprechende Struktur wird auch für den Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Nd-PML}]_2$  **13** angenommen. Bei diesem Nd-Komplex treten die Protonen der zwei Cp-Gruppen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als breites Singulett mit der Intensität von zehn Protonen bei -0,67 ppm in Resonanz, ganz in der Nähe der beiden Cp-Resonanzen der Nd-Komplexe **2**, **3**, und **7**. Auch die eine Cp-Resonanz des Nd-Komplexes **9** ist nur wenig nach höherem Feld verschoben (-0,67 ppm). Die zwei stark verbreiterten Resonanzen mit der relativen Intensität von 1 H könnten den Methylenprotonen zugeordnet werden, da der Fünfring vermutlich planar ist, sollten aufgrund der nicht vorhandenen Diastereotopie nur ein Signal für diese Protonen in Resonanz treten. Die zwei Resonanzen sind mit einer chemischen Verschiebung von -1,37 bzw. -3,51 ppm wesentlich geringer zu hohem Feld verschoben als bei **2** (-5,63 bzw. -12,12 ppm), **3** (-15,71 bzw. -16,18 ppm) und **7** (-11,09 bzw. -16,88 ppm). Die chemische

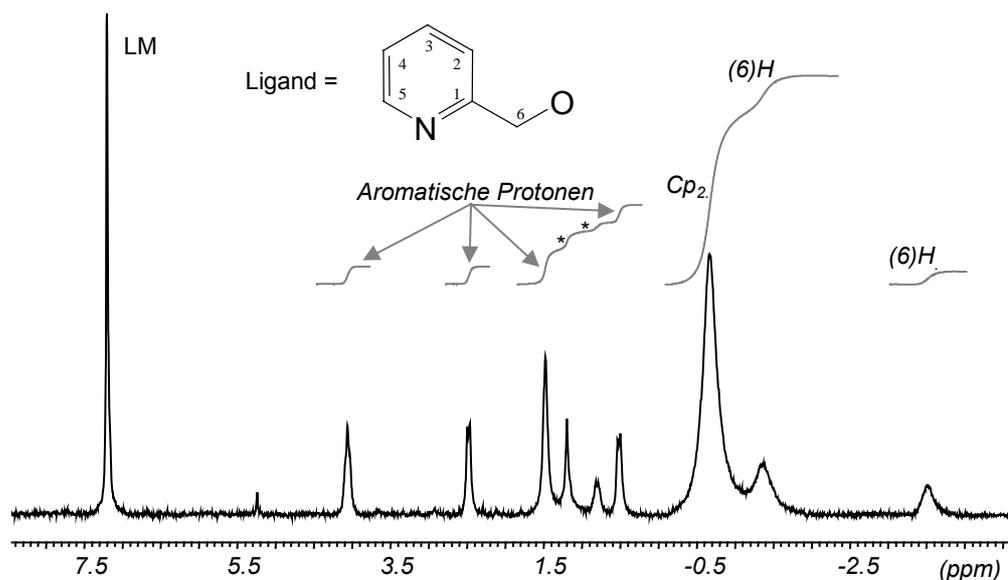


Abb. 4.1:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{Cp}_2\text{Nd-PML}]_2$  **13**,  $\text{CDCl}_3/200\text{MHz}$

\*: Verunreinigung

Verschiebung der  $\alpha$ -Protonen von **13** entspricht fast der von **9** (-1,92 ppm). Aus diesem Grund kann man annehmen, dass die Struktur der Al-Verbindungen <sup>[87]</sup> ähnlich ist. Die aromatische Protonen treten im Spektrum mit vier Signalen der jeweiligen relativen Intensität von 1 H zwischen 0,51 und 2,47 ppm im Resonanz.

Aufgrund der geringen Verschiebungen aller Signale von **13** zu hohem Feld liegt die Vermutung nahe, dass sich hier im Gegensatz zu der Aluminiumverbindung <sup>[87]</sup> keine dative  $\text{N}\rightarrow\text{Nd}$ -Bindung bildet. Diese kann allerdings nur die eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse geklärt werden.

## 4.2 Organolanthanoid-(III)-Komplexe mit nicht-funktionalisierten Liganden

### 4.2.1 Der Benzylalkoholat-Ligand (BZA)

Zu Vergleichszwecken wurde der Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Nd-BZA}]_2$  **14** dargestellt. Das Spektrum dieser Verbindung sollte mit dem Spektrum der zuvor behandelten Verbindung **13** sowie der Komplexe mit halogenfunktionalisierten Liganden dienen. Es zeigt sich, dass die Cp-Signale zum einen im „normalen“ diamagnetischen Bereich bei 7,58 ppm als allerdings stark verbreitertes Singulett mit der relativen Intensität von zehn Protonen in Resonanz treten. Das einzige Signal, das mit -4,95 ppm

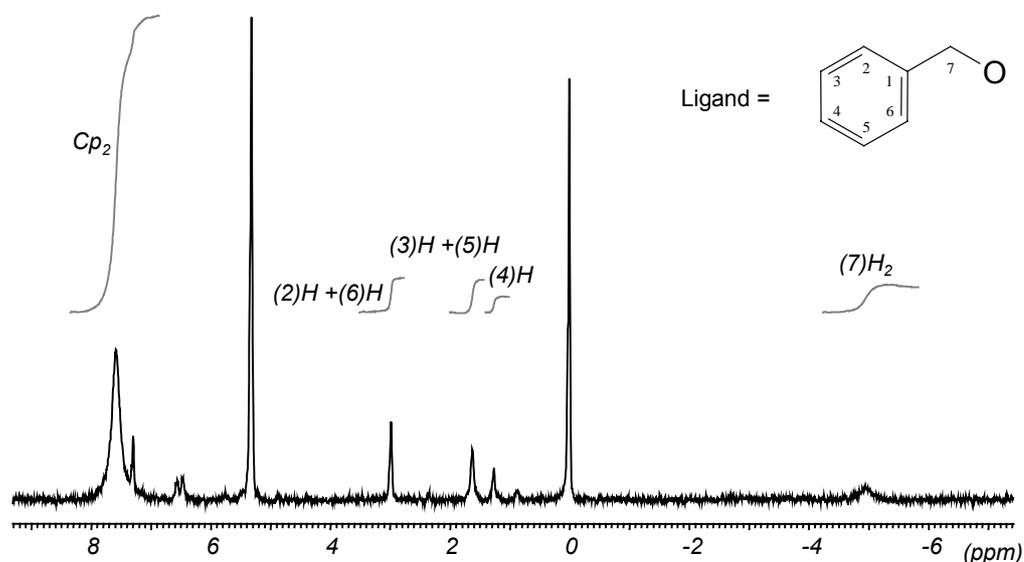


Abb. 4.1:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Cp}_2\text{Nd-BZA}]_2$  **14**;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/200\text{MHz}$

erkennbar zu höherem Feld verschoben wurde, konnte den zwei Methylenprotonen zugeordnet werden. Die aromatischen Protonen treten gegenüber diamagnetischen Verbindungen leicht zu hohem Feld verschoben als drei breite Singulets mit der gesamten relativen Intensität von fünf Protonen im Bereich von 2,98 und 1,26 ppm auf. Bei diesem Komplex kann sich zwar keine dative  $\text{X} \rightarrow \text{Ln}$ -Bindung ausbilden, jedoch können sich wieder agostische inter- oder intramolekulare Wechselwirkungen ausbilden<sup>[88]</sup>.

#### 4.2.2 Der 2-Methylbenzylalkoholat-Ligand (MBZ)

Der Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Nd-MBZ}]_2$  **15** wurde ebenfalls nur zum Vergleich hergestellt. Das Spektrum zeigt wieder ein verbreitertes Singulett mit der relativen Intensität von zehn Protonen bei 7,32 ppm, im gleichen Bereich wie im Fall der zuvor behandelten Komplexe **13** und **14**. Die weiteren Signale sind jedoch wesentlich stärker zu hohem Feld verschoben, was wohl nur auf den Einfluss der platzbeanspruchenden Methylgruppe zurückzuführen sein kann. Bei paramagnetischen Komplexen können die relative Intensitäten bei sehr breiten Signalen zu gering ausfallen. Dieses Problem erschwert die Auswertung der NMR-Spektren solcher Verbindungen. Das am stärksten nach höherem Feld verschobene Signal liegt bei -40,69 ppm! Es kann mir einer relativen Intensität von ca. 2 H der Methylengruppe zugeordnet werden. Bei Stehr<sup>[24]</sup> konnten

bei zwei Pr-Komplexen mit dem Liganden (*R*)-Methyl-*p*-tolylsulfoxid ebenfalls sehr starke chemische Verschiebungen zu höherem Feld beobachtet werden, obwohl sich auch dort keine dative X→Ln-Bindung ausbilden kann. Eine noch stärkere Verschiebung zu höherem Feld erfährt das α-Protonensignal im Komplex Cp<sub>2</sub>Pr-(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-Methanolat, das bei -117,2 ppm in Resonanz tritt <sup>[24]</sup>.

Eine Möglichkeit zur Interpretation der starken Hochfeldverschiebung wären agostische Wechselwirkungen zwischen der Methylgruppe und dem Ln-Atom <sup>[88]</sup>. Diese Möglichkeit wird jedoch im IR-Spektrum der Verbindung nicht belegt. Barnhart <sup>[88]</sup> zeigte, dass die Verbindungen [Ln(N{SiMe<sub>3</sub>})<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (Ln = La, Nd), bei denen agostische Wechselwirkungen charakterisiert wurden, tiefe ν(C-H)-Streckschwingungen bei 2680 bzw 2686 cm<sup>-1</sup> besitzen. In diesem Bereich konnten jedoch für **15** keine Schwingungen identifiziert werden.

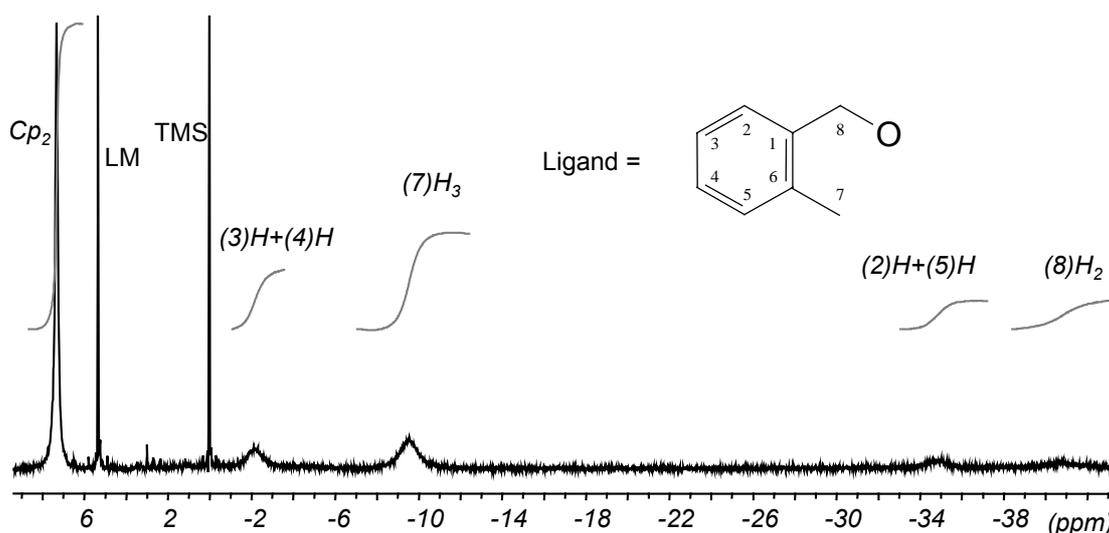


Abb. 4.1: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [Cp<sub>2</sub>Nd-MBZ]<sub>2</sub> **15**; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/200MHz

### 4.3 Organolanthanoid-(III)-Komplexe mit halogenfunktionalisierten Liganden

#### 4.3.1 Der 2-Fluorethanolat-Ligand (FEL)

Die Y-Verbindung **20** zeigt, gelöst in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, drei Signalgruppen (Abb. 4.1); ein Singulett bei 6,07 ppm mit der relativen Intensität von 10 H kann den zwei Cp-Liganden zugeordnet werden, die vier Triplets, mit der relativen Intensität von 1 H,

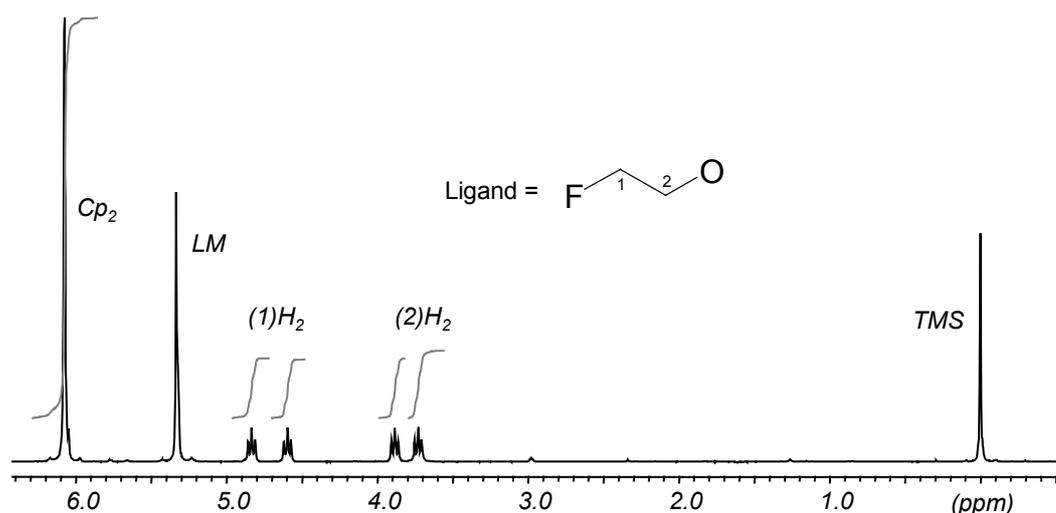


Abb. 4.1:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{Cp}_2\text{Y-FEL}]_2$  **20**;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/200\text{MHz}$

bei 4,83, 4,60, 3,88 und 3,73 ppm ( $^2\text{J}(\text{H,H}) = 4,6$  Hz) können den aliphatischen Protonen der zwei Methylengruppen zugewiesen werden. Die zwei Triplets bei tieferem Feld können aufgrund sinnvoller (F,H)-Kopplungskonstanten den Protonen am C(1) zugewiesen werden. Die Kopplungskonstante der zwei Triplets der Protonen an C(1) liegt mit 47,7 Hz im Bereich einer  $^2\text{J}(\text{F,H})$ -Kopplung (Vergleichswerte:  $^2\text{J}(\text{F,H}) = 47$  Hz;  $^3\text{J}(\text{F,H}) = 25$  Hz <sup>[89]</sup>). Die Kopplungskonstante der zwei Triplets am C(2) liegt mit einem Wert von 30,9 Hz im Bereich einer  $^3\text{J}(\text{F,H})$ -Kopplung. Auch eine  $^1\text{H-NMR}$ -Messung bei 213 K zeigte das gleiche einfache Spektrum, so dass die Ausbildung eines Metallazyklus und damit ein Andocken des Fluoratoms am Yttriumkern mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden kann.

Die homologe Nd-Verbindung **21** zeigt im leicht verunreinigtem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 4.2) ein breites Singulett bei 4,76 ppm, das mit einer relativen Intensität von 10 H den Cp-Liganden zugeordnet werden muss. Zwei breite Singulets mit der jeweiligen relativen Intensität von zwei Protonen treten bei -22,45 und -24,07 ppm in Resonanz. Sie können den zwei unterschiedlichen Methylengruppen zugewiesen werden. Kernspinkopplungen sind im Spektrum aufgrund der Anwesenheit des paramagnetischen  $\text{Nd}^{3+}$ -Ions unterdrückt. Das zu höherem Feld verschobene Signal kann aufgrund der stärkeren chemischen Verschiebung und Verbreiterung dem C(1)-Atom zugewiesen werden. Die Einkristallstrukturanalyse hat gezeigt, dass sich eine dative  $\text{F}\rightarrow\text{Nd}$ -Bindung in diesem Komplex ausbildet (siehe Kapitel 3.2.1, Seite 36ff).

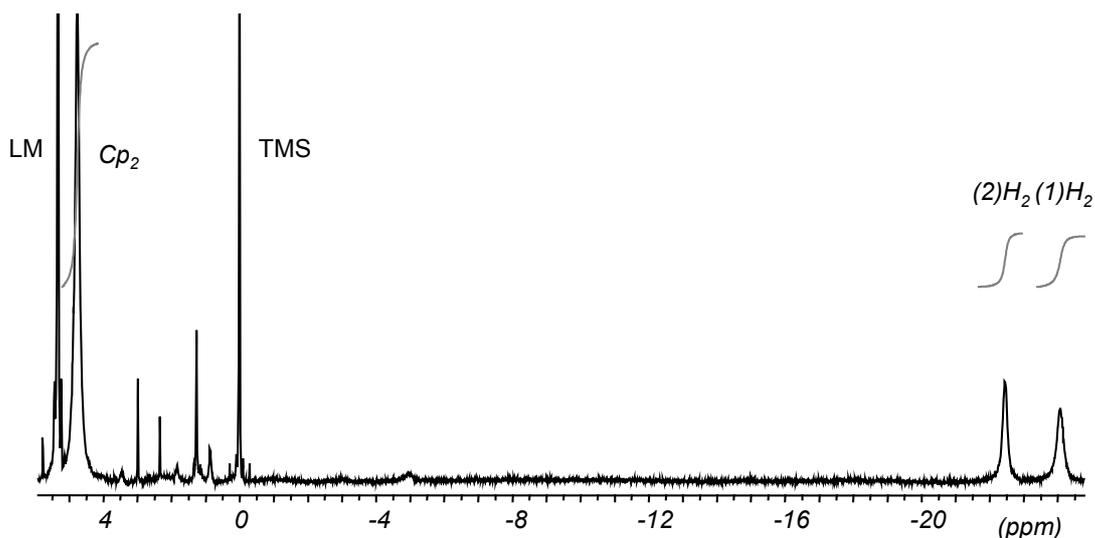


Abb. 4.2:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{Cp}_2\text{Nd-FEL}]_2$  **21**;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/200\text{MHz}$

#### 4.3.2 Der 2-Fluorbenzylalkoholat-Ligand (FBZ)

Die Y-Verbindung **18** weist in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wieder drei Signalgruppen auf (Abb. 4.1): ein kompliziertes Multiplett bei 7,33 ppm, das mit einer Intensität von vier Protonen sowie anhand seiner chemischen Verschiebung den vier Ringprotonen zugewiesen werden kann.

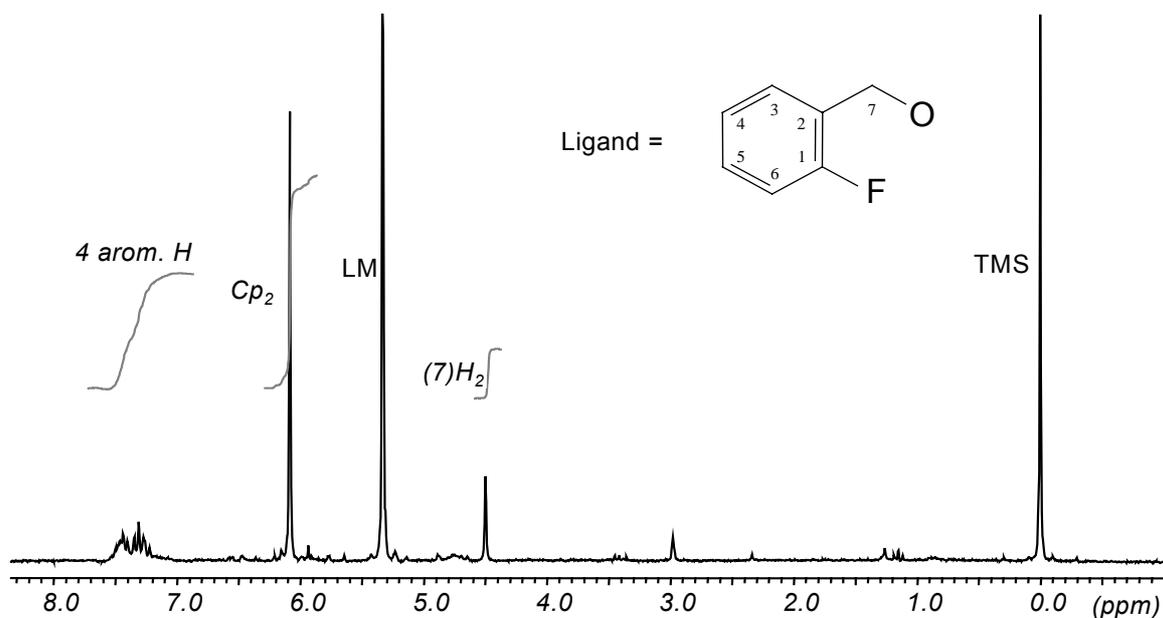


Abb. 4.1:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{Cp}_2\text{Y-FBZ}]_2$  **18**;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/200\text{MHz}$

Das Singulett bei 6,08 ppm (relative Intensität: 10 H) muss den zwei Cp-Liganden und das Singulett bei 4,50 ppm (relative Intensität: 2 H) eindeutig der CH<sub>2</sub>-Gruppe zugeordnet werden. Dass die  $\alpha$ -Protonen als Singulett im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in Resonanz treten, bestätigt, dass dieser Komplex auch in Lösung (vgl. Abb. 3.3, Seite 40, b) ohne dative F→Y-Bindung vorliegt.

Im Fall des homologen Nd-Komplexes **19** konnte im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/200 MHz bei RT keine Zuordnung der Signale erfolgen. Betrachtet man die Spektren bei VT in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/360MHz (Abb. 4.2), so sieht man im Spektrum bei 293 K nur das Singulett der Cp-Liganden bei 6,25 ppm deutlich, alle weiteren Resonanzen sind so stark verbreitert, dass sie nicht eindeutig als Signale identifiziert werden können. Aufgrund der Faltung der zwei anellierten Sechsringe wären bei Stationarität allerdings zwei unterschiedliche Cp-Resonanzen zu erwarten (siehe Kapitel 3.2.1, Seite 36ff).

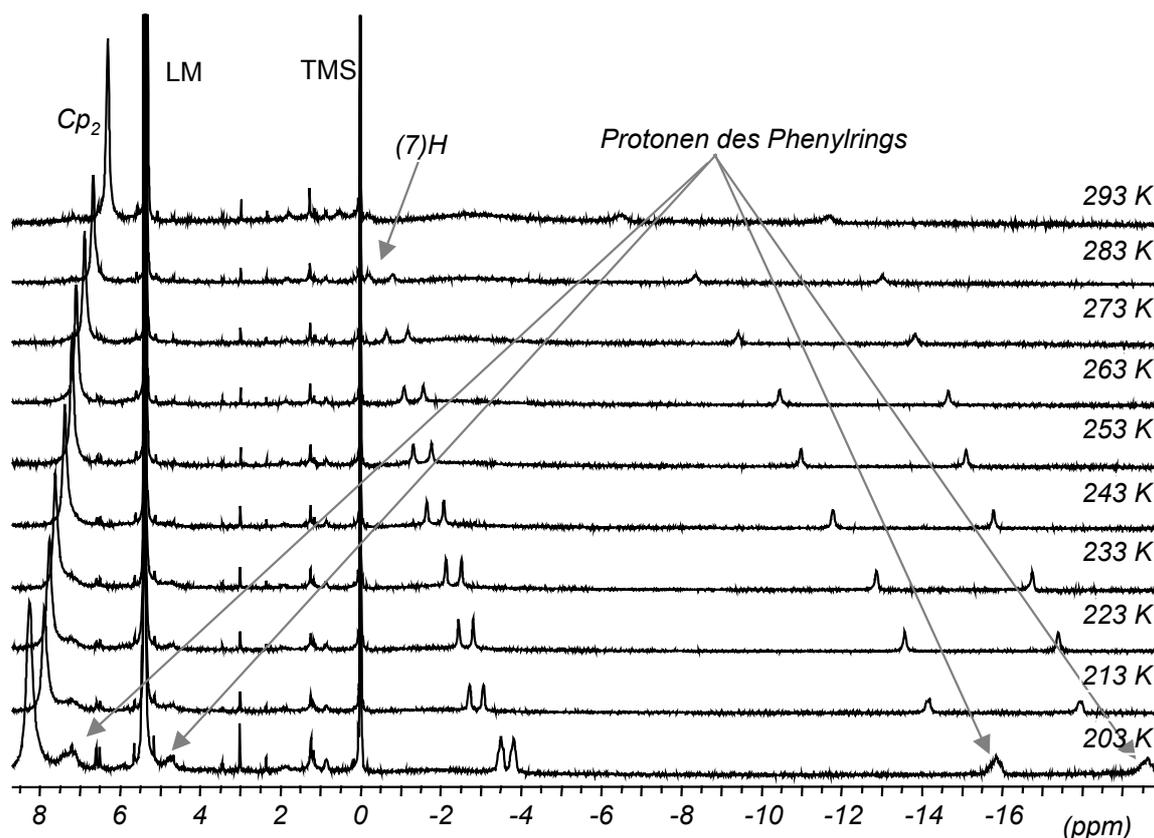


Abb. 4.2: <sup>1</sup>H-NMR-VT-Spektrum von [Cp<sub>2</sub>Nd-FBZ]<sub>2</sub> **19**; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/360MHz

Das Signal der Cp-Protonen liegt nur wenig zu hohem Feld gegenüber dem der Nd-Komplexe **14** (Ligand: BZA, 7,58 ppm) und **15** (Ligand: MBZ, 7,32 ppm) verschoben. Aufgrund der Faltung des Chelatringes (vgl. Abb. 3.3, Seite 40, I) treten die zwei Protonen der Methylengruppe bei RT als zwei Singulets bei 0,55 und -0,18 ppm in Resonanz. Sie nähern sich langsam bei Temperaturerniedrigung, haben aber bei 203 K immer noch einen Abstand von 0,5 ppm. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Umfaltung des Fünfrings langsam auf der NMR-Zeitskala abläuft. Demzufolge scheint auch in Lösung eine dative F→Nd-Bindung bestehen zu bleiben. Für die Phenylringprotonen konnten vier breite Signale bei 7,3; 4,7; -15,8 und -20,6 ppm (203 K) identifiziert werden. Bei dieser Verbindung sind die Signale der aromatischen Protonen im Verhältnis zu dem Signal der Cp-Liganden in der relative Intensität auffällig klein.

#### 4.3.3 Der 2-Fluorphenolat-Ligand (FPL)

Von Verunreinigungen abgesehen, sind im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Y-Komplexes **16** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> drei Signalgruppen zu erkennen (Abb. 4.1). Ein Singulett bei 6,2 ppm (relative Intensität: 10 H) kann den Cp-Protonen zugeordnet werden.

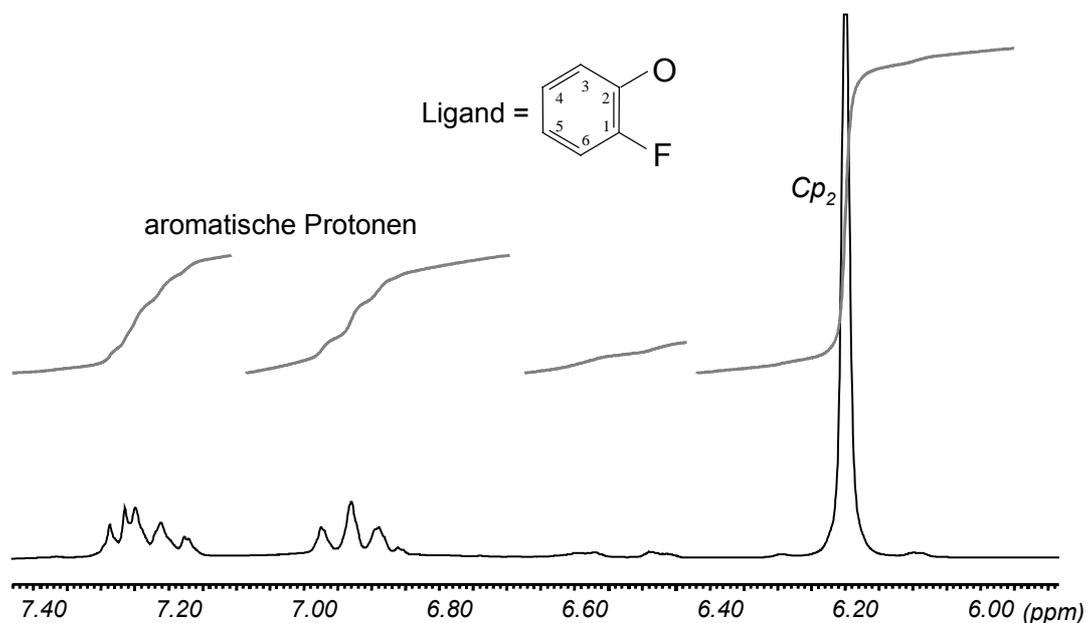


Abb. 4.1: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [Cp<sub>2</sub>Y-FPL]<sub>2</sub> **16**; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/200MHz

Bei 7,2 ppm treten zwei Protonen als ein Multiplett, das aufgrund von (H,H)- und (F,H)-Kopplungen entsteht ( $^3J(\text{H},\text{F}) = 8,1 \text{ Hz}$  und  $^3J(\text{H},\text{H}) = 1,2 \text{ Hz}$ ) in Resonanz. Ausserdem überlagern sich bei 6,93 ppm zwei Dubletts zu einem scheinbaren Triplet mit einer Kopplungskonstanten von 8,1 Hz. Die Kopplungskonstante von 8,1 Hz kann entweder als  $^3J(\text{F},\text{H})$  oder als  $^3J(\text{H},\text{H})$ -Kopplung gewertet werden, wobei die Literaturwerte für Kopplungen am Aromaten für  $^3J(\text{H},\text{H})$ - bei 0-20 Hz und  $^3J(\text{H},\text{F})$ - Kopplungen bei 9 Hz liegen <sup>[89]</sup>. Aus diesem Grund können die Protonen des Aromaten nicht eindeutig zugewiesen werden.

Das Spektrum der Nd-Verbindung **17** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zeigt die Signale mindestens zweier unterschiedlicher Spezies. Eine mögliche Zuordnung ist in Abb. 4.2 angegeben, auf eine weitere Deutung wird aufgrund der vollständig gelösten Einkristallstruktur verzichtet (siehe Abb. 3.2, Seite 38).

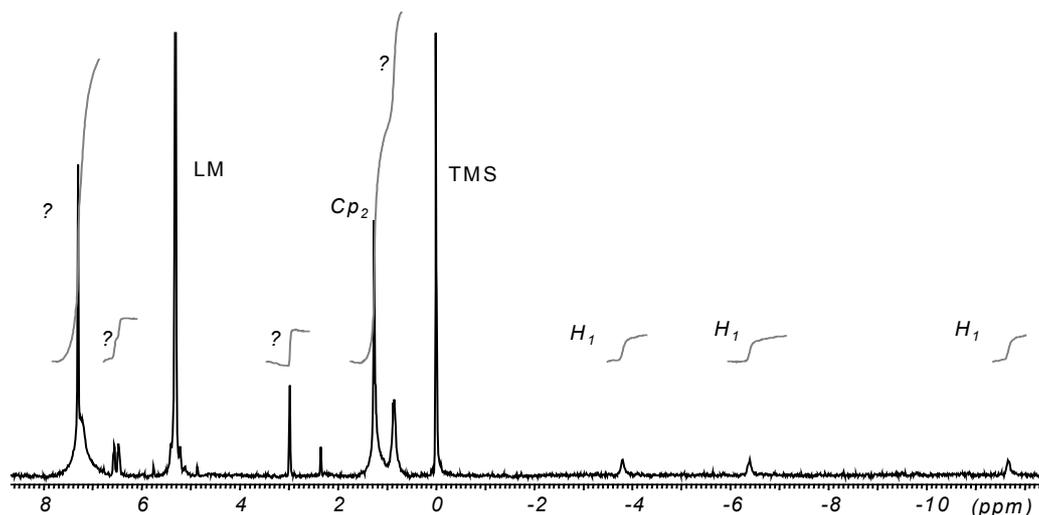


Abb. 4.2:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Cp}_2\text{Nd-FPL}]_2$  **17**;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/200\text{MHz}$

#### 4.3.4 Der 2-Chlorbenzylalkoholat-Ligand (CBZ)

Bei dem Spektrum des  $[\text{Cp}_2\text{Nd-CBZ}]_2$ -Komplexes **22** (200 MHz/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Abb. 4.1) treten die Cp-Protonen als Singulett mit der relativen Intensität von 10 H bei 6,54 ppm in Resonanz.

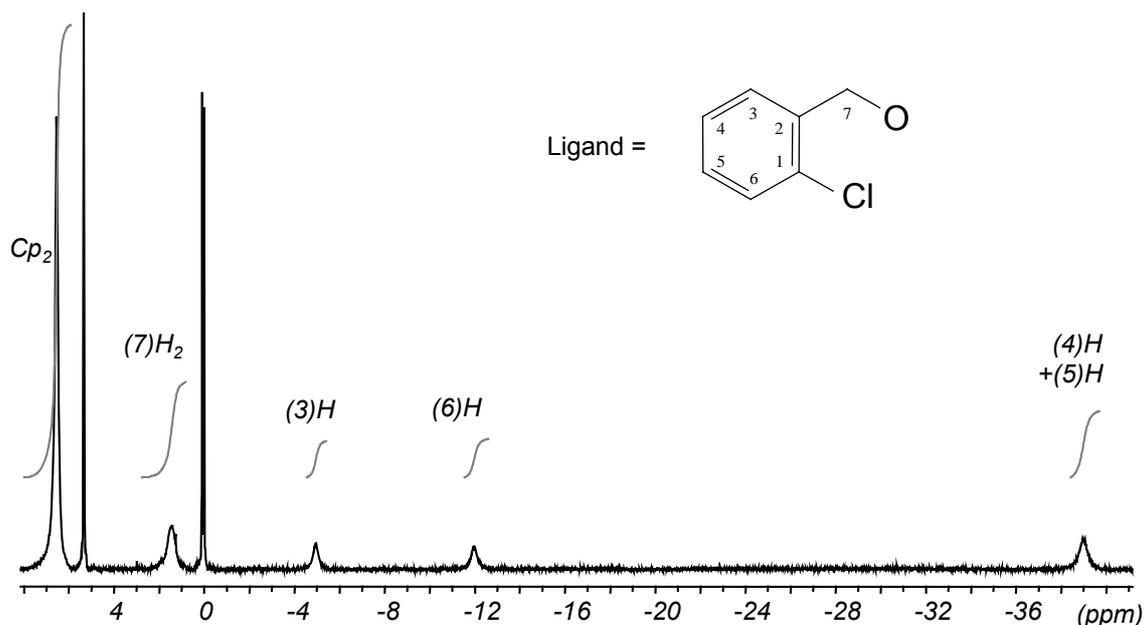


Abb. 4.1: <sup>1</sup>H-NMR von  $[\text{Cp}_2\text{Nd}(\text{2-chlorbenzylat})]_2$  **22** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/200\text{MHz}$

Das Signal ist damit nur gering gegenüber dem der F-haltigen Verbindung **19** (6,25 ppm), bzw. den beiden Nd-Komplexen **14** (7,58 ppm) und **15** (7,32 ppm) verschoben. Die zwei Methylenprotonen treten bei 1,46 ppm als breites Singulett in Resonanz. Die aromatischen Protonen erscheinen als drei weitere Signale mit der jeweiligen relativen Intensität von 1 H bei -38,98, -11,96 und -4,96 ppm sowie ein Signal (ein Proton), das direkt neben dem TMS-Signal liegt. Aufgrund der ausgeprägten Hochfeldverschiebung kann angenommen werden, dass auch in Lösung eine dative  $\text{Cl} \rightarrow \text{Nd}$ -Bindung vorliegt. Somit kann man davon ausgehen, da die Spektren der beiden Verbindungen einander sehr ähneln, dass bei der homologen F-haltigen Verbindung **19** das letzte Signal nicht mitgemessen wurde und als gespiegeltes Signal im Spektrum vorliegt

#### 4.3.5 Der 2-Chlorphenolat-Ligand (CPL) Vierkernkomplex

Das Spektrum dieser Verbindung konnte aufgrund der Signalvielfalt nicht eindeutig zugeordnet werden. Da aufgrund der Röntgenstrukturanalyse eine völlig andere Verbindung, als die theoretisch erwartete, charakterisiert wurde, ist auch die Zusammensetzung des in Lösung vorliegenden Komplexes nicht gesichert (vgl. Kapitel 3.2.3, Seite 46).

#### 4.4 Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Ergebnisse

Vergleicht man die chemischen Verschiebungen der Nd-Komplexe mit N-funktionalisierten Liganden miteinander, so erkennt man, dass die Signale der  $\alpha$ -Protonen stark zu hohem Feld verschoben werden, wenn eine dative  $\text{N}\rightarrow\text{Nd}$ -Bindung entsteht. Bei den Komplexen **9** und **13** ist dies vermutlich nicht der Fall, aber bei den beiden Komplexen **14** und **15** kann sich keine dative  $\text{X}\rightarrow\text{Nd}$ -Bindung ausbilden, sondern hier können nur  $\text{H}\cdots\text{Nd}$ -Wechselwirkungen für die starke chemische Verschiebung der  $\alpha$ -Protonen von Verbindung **15** zu hohem Feld verantwortlich sein <sup>[88]</sup>.

Tab. 4.1: Ausgewählte  $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen der in dieser Arbeit untersuchten Nd-Komplexe mit N-funktionalisierten Liganden [ppm]

Verbindung Nr.	Cp	$\alpha$ -Protonen	N-Methyl/O-Methyl
<b>2</b>	3,44 bs, -1,42 bs	-5,63 bs, -12,12 bs	-15,50 s, -15,95 s
<b>7</b>	1,61 bs, -0,51 bs	-11,09 bs, -16,88 bs	-15,23 s
<b>9</b>	-2,81 s	-1,92 s	-0,56 bs
<b>11</b>	1,33 bs, 0,87 bs	-13,08 s	3,05 bs (N), -15,97 s (O)
<b>13</b>	-0,67 bs	-1,37 bs, -3,51 bs	-
<b>14</b>	7,58 bs	-4,95 bs	-
<b>15</b>	7,32 bs	-40,69 bs	-

Bei den Nd-Verbindungen mit Hal-funktionalisierten Liganden (Tab. 4.2) fällt die starke chemische Verschiebung der  $\alpha$ -Protonen von **21** besonders auf. Sie ist fast so hoch wie bei **15**. In der chemischen Verschiebung der dem Hal-Atom nächsten Protonen entsprechen die Komplexe weitestgehend denen der N-funktionalisierten Verbindungen (vgl. Tab. 4.1).

Tab. 4.2: Ausgewählte <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen der in dieser Arbeit untersuchten Nd-Komplexe mit Hal-funktionalisierten Liganden [ppm]

Verbindung Nr.	Cp	α-Protonen	dem Hal-Atom benachbarte Protonen
<b>17</b>	7,83 bs; 1,26 s	-	-11,66 bs
<b>19</b>	6,25	0,55 , -0,18	-11,60
<b>21</b>	4,76 s	-22,45	-24,07 bs <sup>a</sup>
<b>22</b>	6,54 s	-38,98	-11,96 bs

<sup>a</sup>) Protonen sind direkt am C-Atom, das auch das F-Atom trägt

Die Y-Komplexe mit Hal-funktionalisierten Liganden entsprechen, da der Y-Kern nur ein diamagnetisches Moment besitzt, in den chemischen Verschiebungen denen der N-funktionalisierten Y-Komplexe **1** und **5**. (Tab. 4.3).

Tab. 4.3: Ausgewählte <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen der in dieser Arbeit untersuchten Y-Komplexe [ppm]

Verbindung Nr.	Cp	α-Protonen
<b>1</b>	5,99 s	3,85 dd; 3,53 t
<b>5</b>	5,99 s	3,25 m
<b>16</b>	6,20 s	-
<b>18</b>	6,08 s	4,50 s
<b>20</b>	6,07 s	4,83 t, 4,60 t

## 5 Absorptionsspektroskopische und chiroptische Untersuchungen

### 5.1 Einführung

Eine notwendige Bedingung für das Auftreten optischer Aktivität ist die "molekulare Dissymmetrie" bzw. "Chiralität". Ein Molekül nennt man chiral oder dissymmetrisch, wenn es mit seinem Spiegelbild nicht zur Deckung gebracht werden kann. Die spektroskopischen Effekte, mittels derer die optische Aktivität gemessen wird, sind der Zirkulardichroismus (CD) und die optische Rotationsdispersion (ORD) <sup>[90]</sup>.

Im Bereich einer Absorptionsbande eines chiralen Moleküls pflanzen sich links- und rechts-zirkular polarisierte Lichtstrahlen nicht nur verschieden schnell fort, sondern sie werden auch unterschiedlich stark absorbiert. Bei zirkular polarisiertem Licht laufen die Feldstärke-Vektoren der elektromagnetischen Wellen auf einer Kreisbahn. Einen zirkular polarisierten Wellenzug kann man formal in zwei senkrecht zueinander schwingende, linear polarisierte Wellenzüge mit der Phasendifferenz von  $\pi/2$  zerlegen (Abb. 5.1). Die Länge der beiden elektrischen Feldvektoren des links- bzw. rechts-zirkular polarisierten Lichtes  $E_L$  und  $E_R$  ändert sich damit beim Durchlaufen einer chiralen Probe verschieden stark. Die Spitze des Summenvektors beschreibt daher eine, praktisch sehr schmale, Ellipse. Sie wird charakterisiert durch das Längenverhältnis der beiden Hauptachsen, die Elliptizität, die üblicherweise als Winkel angegeben wird; sie ist proportional zur Differenz  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_R - \varepsilon_L$  zwischen den beiden Extinktionskoeffizienten für rechts- und linkszirkular polarisiertes Licht. Der CD-Effekt kann somit als Differenz der Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_L$  und  $\varepsilon_R$  angesehen werden. Das Auftreten von CD-Effekten ist, im Gegensatz zum dispersiven Verhalten der optischen Drehung (ORD), streng an die Absorptionsbanden gebunden. Wenn  $\Delta\varepsilon$  positiv ist, spricht man von einem positiven Cotton-Effekt, und umgekehrt. Hat der Cotton-Effekt zweier chemisch verwandter Komplexe für eine bestimmte Absorptionsbande das gleiche Vorzeichen, dann haben diese Komplexe die gleiche absolute Konfiguration.

Die Bestimmung der von der Wellenlänge abhängigen Drehung der Ebene des linear polarisierten Lichtes, die ORD-Spektroskopie, ist heute weitgehend von der CD-Technik abgelöst worden, da CD-Kurven sich im Allgemeinen leichter interpretieren lassen. Überlagerte Cotton-Effekte sind im CD-Spektrum leichter aufzutrennen und

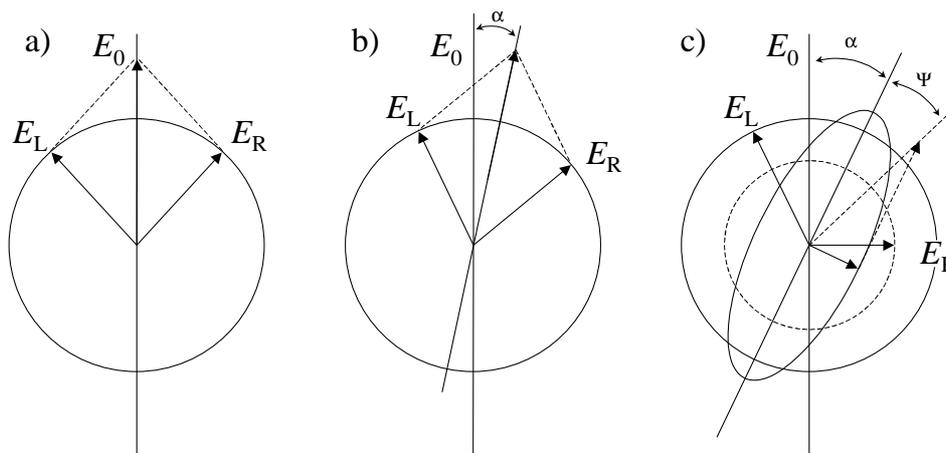


Abb. 5.1: Die resultierenden Feldvektoren  $E_0$  <sup>[24]</sup> für  
 a) rechts- und links zirkularpolarisiertes Licht  
 b) nach dem Durchgang durch ein chirales Medium ohne gleichzeitige Absorption, bzw.  
 c) mit zusätzlicher Absorption

bekanntem Absorptionsbanden zuzuordnen, da die CD-Effekte streng an die elektronischen Übergänge gebunden sind. Der Kurvenverlauf im ORD-Spektrum hingegen ist über den ganzen spektralen Bereich durch alle beobachtbaren Cotton-Effekte beeinflusst und kann kaum in die einzelnen Beiträge zerlegt werden. Bei der Untersuchung von Chromophoren, die in einem technisch nicht CD-zugänglichen Bereich absorbieren, kann man sich dagegen nur der ORD-Messung bedienen <sup>[90]</sup>.

Der CD-Effekt entsteht dadurch, daß links und rechts zirkularpolarisiertes Licht von nicht racemischen chiralen Proben bei Übergängen wie  $^1A_1 \rightarrow ^1E$  und  $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$  unterschiedlich stark absorbiert wird. Bei der Absorption elektromagnetischer Strahlung werden höhere Orbitale des Chromophors besetzt. Ein Elektronenübergang kann nur dann von rechts- und linkszirkular polarisiertem Licht angeregt werden, wenn er sowohl elektrisch als auch magnetisch dipolerlaubt ist. Während für die d-Elemente schon lange theoretisch fundierte Aussagen zur Abschätzung der Dipolmomente vorliegen <sup>[91,92]</sup>, wurden für die f-Elemente erst 1980 Auswahlregeln aufgestellt <sup>[93]</sup>, welche auch eine Berechnung der optischen Aktivität in  $D_3$ -symmetrischen Ln(III)-Komplexen ermöglicht <sup>[94]</sup>. Für weiterführende Literatur sei auf einen 1989 erschienenen Übersichtsartikel von Richardson verwiesen <sup>[95]</sup>.

Die Messung chiroptischer Effekte unter Verwendung nicht koordinierender Lösungsmittel stellt eine gute Ergänzung zu Strukturuntersuchungen von Einkristallen dar, da hier die Chiralität einer Probe bestimmt werden kann. Detaillierte Untersuchungen der Absorptionsspektren von  $C_{3v}$ - bzw.  $D_{3h}$ -symmetrischen Basenaddukten vom Typ  $Cp_3'LnXB$  sind von Amberger et al. sowohl an Einkristallen <sup>[96]</sup> als auch in Lösung durchgeführt worden <sup>[97]</sup>. CD-Messungen von Stehr an Addukten mit chiralen Sulfoxiden belegen die allerdings äußerst schwache dissymmetrische Beeinflussung der  $f-f$ -Übergänge durch diese labil koordinierenden Liganden <sup>[24]</sup>. Signifikante Cotton-Effekte werden hingegen an chiralen Alkoxid- und Alkylacetat-Derivaten  $[Cp_2'LnOR]_2$  beobachtet, welche sowohl im Festkörper als auch in nichtkoordinierenden Solventien grundsätzlich dimer vorliegen <sup>[24]</sup>. Auch zeigen von Steudel <sup>[23]</sup> und Guan <sup>[22]</sup> dargestellte Nd(III)-Komplexe mit chiralen Aminoalkoholat-Liganden, denen nach Richardson <sup>[93]</sup> „erstklassige“ CD-Voraussetzungen vorhergesagt wurden, eine Vielzahl gut aufgelöster Signale. Die verschiedenen Arten von Wechselwirkungen zwischen einem chiralen Liganden und dem Ln(III)-Ion können in Abhängigkeit von den chiralitätsbestimmenden strukturellen Eigenschaften qualitativ in drei Klassen unterteilt werden <sup>[98]</sup>:

- Der sogenannte Vicinaleffekt beinhaltet eine Induzierung von Chiralität durch eng lokalisierte Stereozentren (Atome) im organischen Liganden. Demzufolge ist hier auch nur eine sehr geringe CD-Aktivität der  $f-f$ -Elektronenübergänge zu erwarten.
- Der Wechsel zum sogenannten „konformativen Effekt“ im Fall von chelatisierenden, asymmetrischen Liganden wie z.B. bei den in dieser Arbeit dargestellten Komplexen bewirkt hingegen eine Steigerung der chiroptischen Aktivität.
- Eine dissymmetrische Anordnung verschiedener Liganden um das Metallzentrum, das damit selbst zu einem Chiralitätszentrum wird, führt schliesslich zum sogenannten „konfigurativen Effekt“ mit nochmaliger Aktivitätszunahme.

Aufgrund der Komplexität der Ln(III)-Elektronenstruktur, insbesondere in niedersymmetrischen Kristallfeldern (KF), sind bislang nur sehr wenige theoretische Studien über den Einfluss einer dissymmetrischen Ligandensphäre auf die  $f-f$ -Elektronenübergänge durchgeführt worden. Richardson hat unter Vernachlässigung der KF-Wechselwirkungen Auswahlregeln postuliert, welche anhand von Quantenzahlen für

das freie  $\text{Ln}^{3+}$ -Ion eine Vorhersage der Größe der Absorption und vermutlich auch der optischen Aktivität erlauben <sup>[93]</sup>:

- Elektronenübergänge, die mit einer großen Veränderung des elektrischen Dipolmoment verbunden sind, bezeichnet man als „hypersensitiv“ (Gruppe EI:  $\Delta S = 0$ ;  $\sigma\Delta J\sigma$  P 2;  $\sigma\Delta L\sigma$  P 2) bzw.
- „potentiell hypersensitiv“ sind Übergänge der sog. Gruppe EII ( $\Delta S = 0$ ;  $\sigma\Delta J\sigma$  P 6;  $\sigma\Delta L\sigma$  P 6) in Abhängigkeit von Änderungen in der Ligandensphäre, speziell den Wechsel des Donoratoms.

## 5.2 Eigenschaften von chiralen Organoprasedym(III)-Aminoalkoxiden

Da im Laufe dieser Arbeit die Kristallisation unterschiedlicher Ln(III)-Komplexe mit den verschiedenen Liganden (S)-, (R)-DMA und (S)-HMP gelang, und somit die Festkörperstrukturen bestimmt werden konnten, können nun die quantitativen Absorptions- und CD-Spektren der Pr(III)-Komplexe, die von Steudel <sup>[23]</sup> (Ligand: (R)-DMA) und Stehr <sup>[24]</sup> (Ligand: (S)-HMP) untersucht worden waren, besser miteinander verglichen werden.

Tab. 5.1: Absorptionsbanden bzw. CD-Signale der Komplexe  $[\text{Cp}_2\text{Pr}-(R)\text{-DMA}]_2$  <sup>[23]</sup> und  $[\text{Cp}_2\text{Pr}-(S)\text{-HMP}]_2$  <sup>[24]</sup>; 16300 bis 17000  $\text{cm}^{-1}$

Reguläre Absorption				Cotton-Effekt			
$[\text{Cp}_2\text{Pr}-(R)\text{-DMA}]_2$		$[\text{Cp}_2\text{Pr}-(S)\text{-HMP}]_2$		$[\text{Cp}_2\text{Pr}-(R)\text{-DMA}]_2$		$[\text{Cp}_2\text{Pr}-(S)\text{-HMP}]_2$	
$\nu_{\text{abs}}^a$	$\epsilon_{\text{mol}}^b$	$\nu_{\text{abs}}^a$	$\epsilon_{\text{mol}}^b$	$\nu_{\text{CD}}^a$	$\Delta\epsilon_{\text{mol}}^c$	$\nu_{\text{CD}}^a$	$\Delta\epsilon_{\text{mol}}^c$
16357	1,8	16367	0,7	16383	-1,1	16393	+1,5
16555	2,4	16567	1,0	16529	+2,4	16515	-2,2
16635	2,9	16639	1,2	16650	-33,3	16634	+2,6
16700	2,1	16708	1,0	16739	+11,1	16728	-0,9
16832	0,9	16852	0,6	16875	+5,1	16863	-0,4

<sup>a)</sup> in  $[\text{cm}^{-1}]$

<sup>b)</sup> in  $[\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}]$

<sup>c)</sup> in  $[\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\cdot 10^4]$

Tab. 5.2: Absorptionsbanden bzw. CD-Signale der Komplexe  $[\text{Cp}_2\text{Pr}-(R)\text{-DMA}]_2$ <sup>[23]</sup> und  $[\text{Cp}_2\text{Pr}-(S)\text{-HMP}]_2$ <sup>[24]</sup>; 19900 bis 22000  $\text{cm}^{-1}$

Reguläre Absorption				Cotton-Effekt			
$[\text{Cp}_2\text{Pr}-(R)\text{-DMA}]_2$		$[\text{Cp}_2\text{Pr}-(S)\text{-HMP}]_2$		$[\text{Cp}_2\text{Pr}-(R)\text{-DMA}]_2$		$[\text{Cp}_2\text{Pr}-(S)\text{-HMP}]_2$	
$\nu_{\text{abs}}^{\text{a}}$	$\epsilon_{\text{mol}}^{\text{b}}$	$\nu_{\text{abs}}^{\text{a}}$	$\epsilon_{\text{mol}}^{\text{b}}$	$\nu_{\text{CD}}^{\text{a}}$	$\Delta\epsilon_{\text{mol}}^{\text{c}}$	$\nu_{\text{CD}}^{\text{a}}$	$\Delta\epsilon_{\text{mol}}^{\text{c}}$
19936	7,6	19964	2,5	19921	+35,6	19901	-5,6
20038	11,0	20052	3,6	20040	-56,7	20008	+9,7
		20161	1,5			20121	-0,2
		20227	1,6			20202	+1,3
20210	5,8	20492	2,5	20450	+23,9	20442	-3,3
		20576	2,9			20559	+1,3
		20597	3,2				
20740	16,2	20695	5,1	20743	-42,1	20730	+5,5
		20760	5,4				
		20964	2,9				
21270	8,4	21277	2,2	21195	-1,3	21169	+1,3
		21598	2,2	21459	+3,2	21459	-0,8
						21598	-0,7
21734	8,1	21758	3,0	21749	-6,5	21739	+0,5
21935	15,7	21930	5,8	21901	-32,4	21882	+4,1
		22026	4,3	22007	+9,7	22002	-1,5
22188	10,5			22252	+10,5	22247	-1,8
		22497	1,5			22401	-1,5

<sup>a)</sup> in  $[\text{cm}^{-1}]$

<sup>b)</sup> in  $[\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}]$

<sup>c)</sup> in  $[\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\cdot 10^4]$

Beim quantitativen Vergleich der NIR/Vis-Absorptionsbanden der Komplexe  $[\text{Cp}_2\text{Pr}-(R)\text{-DMA}]_2$  und  $[\text{Cp}_2\text{Pr}-(S)\text{-HMP}]_2$  (siehe Tab. 5.1, Seite 80 und Tab. 5.2, Seite 81) wird ersichtlich, dass der molare Absorptionskoeffizient  $\epsilon_{\text{mol}}$  des  $[\text{Cp}_2\text{Pr}-(R)\text{-DMA}]_2$ -Komplexes signifikant größer ist als der des korrespondierenden (S)-HMP-Komplexes. Der Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Pr}-(S)\text{-HMP}]_2$  zeigt in der Röntgenstruktur zwei Chiralitätszentren: eins am  $\beta$ -C-Atom sowie eines an dem N-Atom, das aufgrund der  $\text{N} \rightarrow \text{Ln}$ -Bindung vier unterschiedliche Substituenten trägt (der Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Pr}-(R)\text{-DMA}]_2$  enthält nur das chirale Zentrum am  $\beta$ -C-Atom). Bei den CD-Signalen der beiden Komplexe sind die Unterschiede noch ausgeprägter: Die  $\Delta\epsilon_{\text{mol}}$ -Werte beim Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Pr}-(R)\text{-DMA}]_2$  sind teilweise neun mal so intensiv wie beim  $[\text{Cp}_2\text{Pr}-(S)\text{-HMP}]_2$ -Komplex. Da beide Verbindungen eine dative  $\text{N} \rightarrow \text{Ln}$ -Bindung ausbilden, sollten sie aufgrund des Ringschlusses ähnliche konformative Effekte zeigen. Demzufolge sind entweder die CD-Effekte, die durch das  $\beta$ -C-Atom hervorgerufen werden, unterschiedlich stark, da bei dem  $[\text{Cp}_2\text{Pr}-(S)\text{-HMP}]_2$ -Komplex das chirale Zentrum im Pyrrolidinring sitzt, oder die chiroptischen Effekte des  $\beta$ -C-Atoms und des im HMP-Komplex ebenfalls chiralen N-Atoms wirken gegenläufig. Beim Vergleich dieser beiden Komplexe mit dem ebenfalls von Steudel <sup>[23]</sup> CD-spektroskopisch untersuchten Pr(III)-Komplex  $[(\text{MeCp})_2\text{Pr}-(S)\text{-2-Methylbutanolat}]_2$ , zeigt sich, dass dort die  $\Delta\epsilon_{\text{mol}}$ -Werte noch kleiner als bei dem von Stehr untersuchten Komplex sind. Dieser Komplex hat keine Möglichkeit zur Ausbildung einer dativen  $\text{X} \rightarrow \text{Ln}$ -Bindung und somit können nur Vicinaleffekte für die Stärke der CD-Effekte verantwortlich sein.

Die Vorzeichen der CD-Banden der beiden Pr(III)-Komplexe  $[\text{Cp}_2\text{Pr}-(R)\text{-DMA}]_2$  und  $[\text{Cp}_2\text{Pr}-(S)\text{-HMP}]_2$  sind, wie zu erwarten, entgegengesetzt. Das bedeutet, dass zwei unterschiedliche Konfigurationen vorliegen.

### 5.3 Eigenschaften von chiralen Organoneodym(III)-Aminoalkoxiden

Wie auch zu erwarten, sind die NIR/Vis-Absorptionsspektren der drei Nd(III)-Komplexe **2**  $[\text{Cp}_2\text{Nd}-(R)\text{-DMA}]_2$ , **3**  $[\text{Cp}_2\text{Nd}-(S)\text{-DMA}]_2$  und **2a**  $[(\text{MeCp})_2\text{Nd}-(R)\text{-DMA}]_2$  <sup>[23]</sup> optisch gleich und ähneln auch dem Spektrum des Komplexes **7**  $[\text{Cp}_2\text{Nd}-(S)\text{-HMP}]_2$ . Die Absorptionsspektren zeigen eine Vielzahl gut aufgelöster Signale. Im gesamten Messbereich sind wieder signifikante Cotton-Effekte zu beobachten.

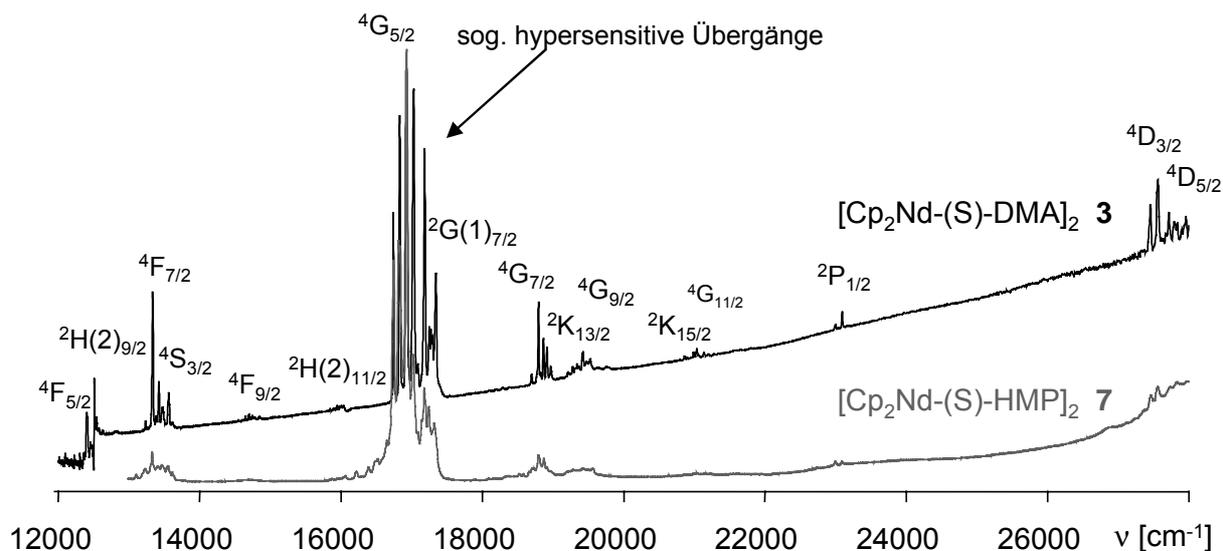


Abb. 5.1: Absorptionsspektren der Komplexe  $[\text{Cp}_2\text{Nd}(\text{S})\text{-DMA}]_2$  **3** und  $[\text{Cp}_2\text{Nd}(\text{S})\text{-HMP}]_2$  **7** (mit Russell-Saunders-Symbolen für den jeweiligen elektronischen Übergang <sup>[99]</sup>)

Die Spektren der zwei unterschiedlichen Verbindungen **3** und **7** mit Liganden gleicher Chiralität sind im Bereich von 12000 bis 28000  $\text{cm}^{-1}$  fast deckungsgleich (Abb. 5.1). Die Registrierung der Absorptionsbanden im gesamten Spektrum wird aufgrund des hypersensitiven Verhaltens im Absorptionsbereich der  ${}^4\text{G}_{5/2}$ -Anregungen des Nd(III)-Ions erschwert, da die Extinktion dort mindestens zehn mal grösser ist als in den übrigen Bereichen (siehe Abb. 5.1):

- hypersensitiver Bereich:  $\epsilon_{\text{mol}/\text{MAX}}(\mathbf{2a}) = 131,7 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  <sup>[23]</sup>
- nicht hypersensitiver Bereich:  $\epsilon_{\text{mol}}(\mathbf{2a}) \approx 1 \text{ bis } 20 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  <sup>[23]</sup>

Die drei Nd-Verbindungen mit chiralen Liganden **2**, **3** und **7** wurden als gesättigte Lösungen in Dichlormethan vermessen. Die Signale des Lösungsmittels wurden mit Hilfe einer Lösungsmittelprobe direkt herausgerechnet. Die Messung der Absorptions- und der CD-Spektren erfolgte auf zwei unterschiedlichen Geräten (siehe Kapitel 9.3.2, Seite 96), was zu Abweichungen der Wellenzahlen führen kann.

Aufgrund von technischen Schwierigkeiten, die zum jeweiligen Zeitpunkt der spektroskopischen Messung vorliegende Konzentration genau zu bestimmen, konnte keine quantitative Auswertung im Hinblick auf die  $\epsilon_{\text{R-L}}$ - und  $\Delta\epsilon_{\text{R-L}}$ -Werte erfolgen. Es wurden deshalb die Lage und das Vorzeichen des CD-Effektes verfolgt.

Tab. 5.1: Absorptionsbanden und CD-Signale des  $[\text{Cp}_2\text{Nd}-(\text{S})\text{-DMA}]_2$ -Komplexes **3**; 16600 bis 17500  $\text{cm}^{-1}$

$\nu_{\text{abs}} [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{CD}} [\text{cm}^{-1}]$
-	16644, 16666
16744	16676
16835	16835
16926	16914
17029	16983
17088	17135
17182	17182
17247	17265
17277	17277
17301	-
17349	17373

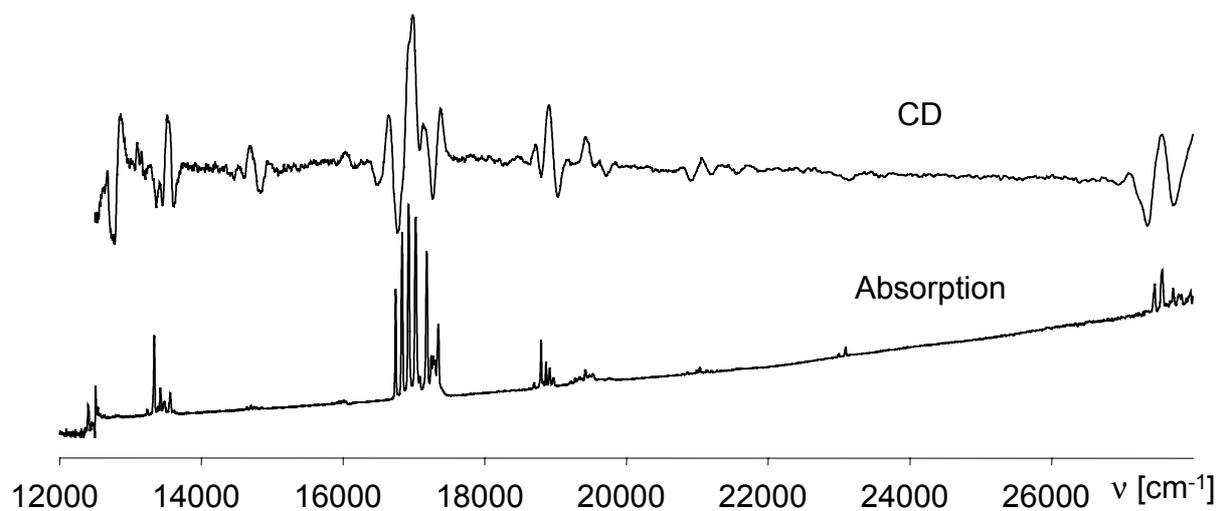


Abb. 5.2: Absorptions- und CD-Spektrum des  $[\text{Cp}_2\text{Nd}-(\text{S})\text{-DMA}]_2$ -Komplexes **3**

Der Vergleich der Absorptionsspektren mit den CD-Spektren zeigt, dass im Gegensatz zu den Beobachtungen von Steudel <sup>[23]</sup> die CD-Effekte bei den gleichen Wellenzahlen auftreten wie die, gelegentlich allerdings sehr intensitätsschwachen, Absorptionsbanden (Abb. 5.2). Die Absorptionsbanden im hypersensitiven Bereich von 16600 bis 17500  $\text{cm}^{-1}$  spiegeln sich im CD-Spektrum in Signalen bei praktisch gleichen Wellenzahlen wider; diese sind dort jedoch nicht „hypersensitiv“. Nur die CD-Effekte bei 16644  $\text{cm}^{-1}$  und 16666  $\text{cm}^{-1}$  finden im Absorptionsspektrum keine äquivalenten Banden, wohingegen für die Absorptionsbande bei 17301  $\text{cm}^{-1}$  im CD-Spektrum kein Äquivalent zuzuordnen ist (Tab. 5.1).

Wie aufgrund der Ergebnisse im Fall der Pr(III)-Komplexe (vgl. 5.2, Seite 80ff) zu erwarten, entsprechen die CD-Spektren der Komplexe **7**  $[\text{Cp}_2\text{Nd}-(\text{S})\text{-HMP}]_2$  und **3**  $[\text{Cp}_2\text{Nd}-(\text{S})\text{-DMA}]_2$  einander bis auf eine Ausnahme im Hinblick auf das Vorzeichen

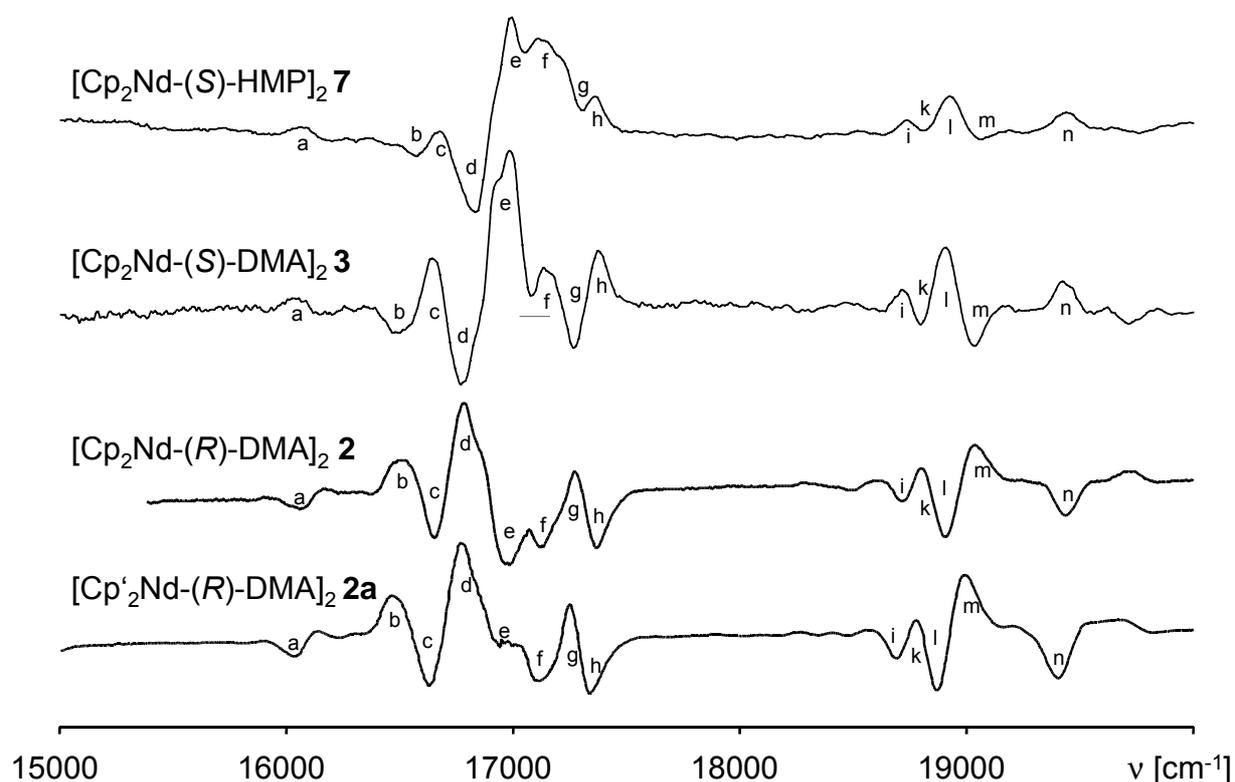


Abb. 5.3: CD-Spektren der Nd-Verbindungen (15000 bis 20000  $\text{cm}^{-1}$ ):

$[\text{Cp}_2\text{Nd}-(\text{S})\text{-HMP}]_2$  **7**,  $[\text{Cp}_2\text{Nd}-(\text{S})\text{-DMA}]_2$  **3**,  $[\text{Cp}_2\text{Nd}-(\text{R})\text{-DMA}]_2$  **2**,  $[\text{Cp}'_2\text{Nd}-(\text{R})\text{-DMA}]_2$  **2a** <sup>[23]</sup> (zum besseren Vergleich sind die gleichen Effekte mit gleichen Buchstaben gekennzeichnet. Bei positiven  $\Delta\epsilon$  steht der Buchstabe unterhalb des Peaks, bei negativen  $\Delta\epsilon$  oberhalb).

Tab. 5.2: Vergleich der Wellenzahlen CD-Absorptionen der vier Nd-Komplexe [ $\text{cm}^{-1}$ ]  
 (+): positiver Cotton-Effekt, (-): negativer Cotton-Effekt,  $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$

<b>7</b> Cp <sub>2</sub> Nd-(S)-HMP	<b>3</b> Cp <sub>2</sub> Nd-(S)-DMA	<b>2</b> Cp <sub>2</sub> Nd-(R)-DMA	<b>2a</b> <sup>[23]</sup> Cp' <sub>2</sub> Nd-(R)-DMA
		15901 (-)	
16088 (+)	16038 (+)		16028 (-)
		16166 (+)	
16576 (-)	16496 (-)	16502 (+)	16466 (+)
	16647 (+)	16644 (-)	16625 (-)
	16776 (-)	16790 (+)	16773 (+)
	16935 (+)	16975 (-)	
16992 (+)	17001 (+)		
17112 (+)	17141 (+)	17112 (-)	17100 (-)
17191 (+)	17271 (-)	17280 (+)	17244 (+)
17361 (+)	17379 (+)	17370 (-)	17337 (-)
18543 (+)		18495 (-)	
	18720 (+)	18713 (-)	18685 (-)
	18801 (-)	18801 (+)	
18929 (+)	18907 (+)	18904 (-)	18861 (-)
19062 (-)	19044 (-)	19044 (+)	18990 (+)
	19175 (+)		
19436 (+)	19421 (+)	19429 (-)	19399 (-)
	19623 (+)		
19782 (-)	19716 (-)	19712 (+)	19673 (+)

der einzelnen CD-Effekte (Abb. 5.3 und Tab. 5.2). Demzufolge müssen diese beiden Komplexe die gleiche absolute Konfiguration besitzen. Die CD-Signale von **3** [Cp<sub>2</sub>Nd-(S)-DMA]<sub>2</sub> und **2** [Cp<sub>2</sub>Nd-(R)-DMA]<sub>2</sub> sind hingegen exakt einander entgegengesetzt ausgerichtet, somit sind die Liganden (R)- und (S)-DMA, wie zu erwarten „chiroptisch invers“ (Abb. 5.3).

Es scheint lohnenswert, die hier erstmals vorgenommene Untersuchung von zweikernigen F-funktionalisierten Alkoxidkomplexen auf verwandte Systeme mit einem genau definierten chirogenen Zentrum in der nächsten Nachbarschaft der F-Atoms auszuweiten. Damit könnte quantifiziert werden, wie sich dative Hal→Ln-Bindungen im Zusammenhang mit einem Chiralitätszentrum auf das Ln-Atom auswirken. Für eine effektive vergleichende Studie in Zusammenhang mit den unerwarteten Ergebnissen der Komplexe **1**, **2**, **3** sowie der Homologen mit Sm und Tb, wäre enantiomerenreiner 2-Fluor-1-propanol der erfolgversprechenste Ligand, der jedoch nicht kommerziell erhältlich ist. Zur Zeit sind nur wenig andere Seltenerd-Komplexe mit kristallographisch bewiesenen dativen F→Ln-Interaktionen in der Literatur auffindbar <sup>[27]</sup> (siehe auch Tab. 3.3, Seite 42).

## 6 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war die Ermittlung der Struktur von Lanthanoid(III)alkoxid-Komplexen  $[\text{LnCp}_2(\mu\text{-OR}^X)]_2$  (vgl. Abb.1) sowohl im Feststoff als auch in Lösung in Abhängigkeit (a) vom Lanthanoid(III)-Ion, (b) vom Donoratom X (X = N, F, Cl), (c) der Ringgröße des Chelatringes und (d) eventueller chiraler Zentren im Alkoxidliganden.

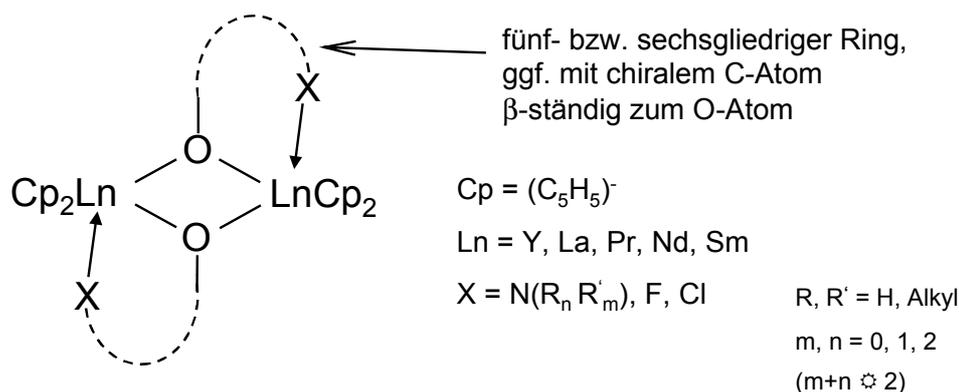


Abb.1: Schematischer Aufbau der untersuchten Komplexe

Die  $[\text{Cp}_2\text{Ln}(\mu\text{-OR}^X)]_2$ -Komplexe wurden durch Umsetzung von Triscyclopentadienyl-lanthanoid-Komplexen  $\text{Cp}_3\text{Ln}$  mit funktionalisierten Alkoholen  $\text{HOR}^X$  (Donoratom X meist in  $\beta$ -Stellung zur Hydroxydgruppe) dargestellt:



Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Befunde (auch bei variabler Temperatur) deuten auf dimere Strukturen der Lanthanoid-Komplexe hin, beweisen sie aber nicht eindeutig.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass zehn von insgesamt zwölf untersuchten Lanthanoidalkoxid-Komplexen einen zentralen Dimetalladioxa-Vierring, an den durch die dative  $\text{X} \rightarrow \text{Ln}$ -Koordination zwei weitere Ringe anelliert sind, aufweisen (Abb.1). Der Dimetalladioxa-Vierring ist bei den Komplexen mit achiralem *halogen*-funktionalisierten Liganden planar, und die Halogen  $\rightarrow$  Ln-Abstände sind in den Komplexen praktisch gleich lang. Der Chelatring kann ein Fünf- oder Sechsring sein und auch einen Aromaten anelliert enthalten. Nur im Fall eines Y-Komplexes mit *halogen*-funktionalisiertem Liganden (2-Fluorbenzylalkoholat) bildet sich keine solche Koordination aus, wahrscheinlich weil die Koordinationssphäre des Y(III)-Ions für die Einbeziehung des X-Atoms zu klein ist.

Bei den Komplexen mit chiralen N-funktionalisierten Liganden sind die zwei dativen N→Ln-Abstände in den einzelnen  $[\text{Cp}_2\text{Ln}-\mu\text{-OCH}_2\text{C}^*\text{HNMe}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2$ -Komplexen unterschiedlich lang, während der zentrale Dimetalladioxa-Vierring fast planar ist. Bei den sehr ähnlichen  $[\text{Cp}_2\text{Ln}-\mu\text{-OCH}_2\text{-cyclo-(C}^*\text{HNMeC}_3\text{H}_6)]_2$ -Komplexen sind hingegen die zentralen Dimetalladioxa-Vierringe merklich gefaltet, beide N→Ln-Abstände aber jeweils gleich lang.

Die Faltung der Ringe sowie die Ausbildung unterschiedlich langer X→Ln-Bindungen sind zwei voneinander unabhängige Phänomene, die Packungseffekte und Ringspannungen auszugleichen versuchen.

Bei der Umsetzung von  $\text{Cp}_3\text{Nd}$  mit 2-Chlorphenol bildete sich nicht der erwartete Zweikernkomplex aus, sondern es entstand eine Clusterverbindung der Zusammensetzung  $[(\text{CpNd})_4(\mu_4\text{-O})(\mu_2\text{-Chlorphenolat})_6]$ , obwohl auch hier der Alkohol mit  $\text{Cp}_3\text{Nd}$  im Verhältnis 1:1 umgesetzt worden war. Der Cluster besitzt ein zentrales  $(\mu_4\text{-O})$ -Atom, das von vier Monocyclopentadienylneodym-Einheiten tetraedrisch umgeben ist. Die Nd(III)-Ionen werden über die Alkoholat-O-Atome verbrückt:

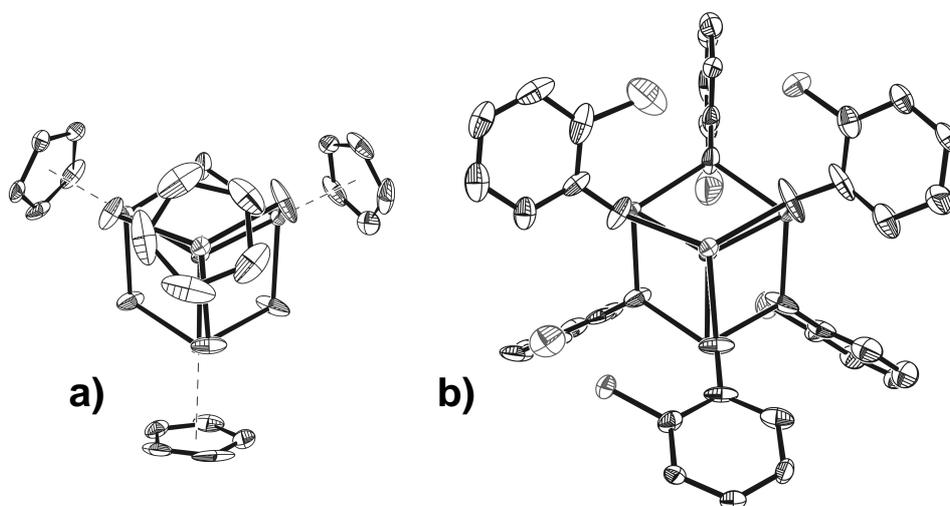


Abb.2: Clusterverbindung  $[(\text{CpNd})_4(\mu_4\text{-O})(\mu_2\text{-Chlorphenolat})_6]$

a)  $[(\text{CpNd})_4(\mu_4\text{-O})(\mu_2\text{-O})]$ - bzw.

b)  $[\text{Nd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu_2\text{-Chlorphenolat})_6]$ -Fragment

Die stickstofffunktionalisierten Komplexe (Ln = Pr, Nd) wurden im f-f-Absorptionsbereich auch chiroptisch mittels Zirkulardichroismus untersucht, und ihr Verhalten konnte an Hand der von Richardson aufgestellten Regeln im Sinne des „konformativen Effekts“ eingeordnet werden. [Richardson; F., A.; *Chem Rev* **1979**, 79, 17]

## 7 Summary

The main objective of this thesis has been the systematic exploration of the structure of lanthanoid(III) alkoxide complexes  $[\text{LnCp}_2(\mu\text{-OR}^{\text{X}})]_2$  (see Fig.1) in the solid-state and in solution depending on (a) the Ln element, (b) the donor atom X (X = N, F, Cl), (c) the size of the chelating ring and (d) a defined chiral center in the chelating ring.

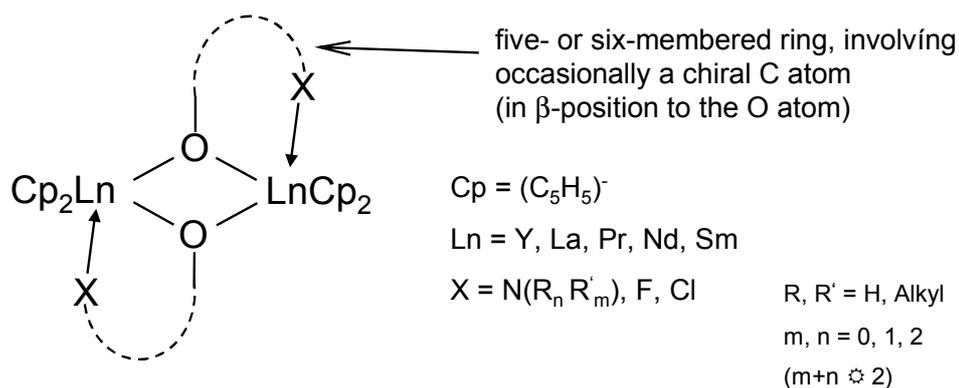


Fig.1: Schematic structural description of the examined complex family

The  $[\text{Cp}_2\text{Ln}(\mu\text{-OR}^{\text{X}})]_2$ -complexes were synthesised by reaction of a triscyclopentadienyl lanthanoid complex,  $\text{Cp}_3\text{Ln}$ , with an alcohol  $\text{HOR}^{\text{X}}$  (donor atom X in most cases in  $\beta$ -position of the hydroxy group):



$^1\text{H-NMR}$ -spectroscopic results (also at variable temperature) are in favour of a dimeric structure, but not sufficient for an unambiguous proof.

The X-ray structure analyses show that in ten out of a total of twelve studies the examined complexes had a central four-membered dimetalladioxo ring with coordinatively fixed ( $\text{X} \rightarrow \text{Ln}$ ) anellated rings (see Fig.1). The central dimetalladioxo ring of the complexes with achiral *halogen*-containing ligands is planar and the halogen  $\rightarrow$  Ln-distances in each complex are nearly equal. The chelating ring may be five- or six membered and carries sometimes an anellated aromatic ring. Only the X-ray study of an yttrium-complex with a *halogen*-containing ligand (2-fluorophenolate) shows no  $\text{X} \rightarrow \text{Ln}$ -coordination, probably because the coordination sphere of the comparatively small Y(III)-ion cannot incorporate the halogen atom.

The complexes involving chiral, *nitrogen*-containing ligands display either two unequal X→Ln-distances (with a nearly planar four-membered dimetalladioxa ring, complex type:  $[\text{Cp}_2\text{Ln}-\mu\text{-OCH}_2\text{C}^*\text{HNMe}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2$ ), or two practically equal X→Ln-distances and a folded dimetalladioxa ring (complex type:  $[\text{Cp}_2\text{Ln}-\mu\text{-OCH}_2\text{-cyclo}(\text{C}^*\text{HNMeC}_3\text{H}_6)]_2$ ).

The folding of the dimetalladioxa ring and the nonequality of the two X→Ln-distances are two probably independent mechanisms responding both the steric congestion of packing effects and the ring tension.

Reaction of  $\text{Cp}_3\text{Nd}$  with 2-chlorophenol did not lead to a complex with the expected dimeric structure. Instead, it leads to the cluster complex  $[(\text{CpNd})_4(\mu_4\text{-O})(\mu_2\text{-chlorophenolato})_6]$  (Fig.2), although the alcohol was reacted with  $\text{Cp}_3\text{Nd}$  in a 1 : 1 ratio. The cluster includes a central oxygen atom, which is bonded tetrahedrally to four monocyclopentadienyl neodymium units. The neodymium ions are bridged by the six alcoholato oxygen atoms:

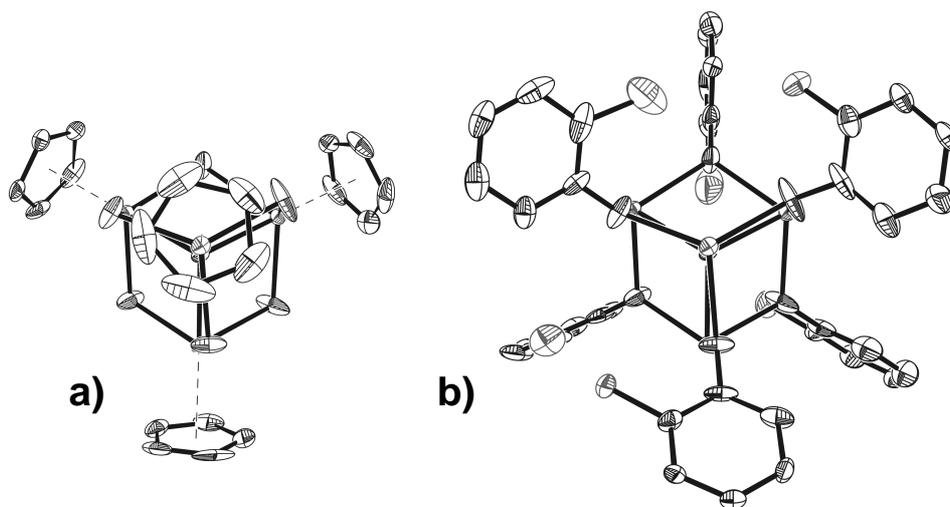


Fig.2: Cluster complex  $[(\text{CpNd})_4(\mu_4\text{-O})(\mu_2\text{-chlorophenolato})_6]$

a)  $[(\text{CpNd})_4(\mu_4\text{-O})(\mu_2\text{-O})]$ -skeleton

b)  $[\text{Nd}_4(\mu_4\text{-O})(\mu_2\text{-chlorophenolato})_6]$ -fragment

The *nitrogen*-containing complexes (Ln = Pr, Nd) were examined by chiro-optical studies (circular dichroism) in the f-f-absorption range and behave according to the rules of Richardson's „conformative effect“. [Richardson; F., A.; *Chem Rev* **1979**, 79, 17].

## 8 Abkürzungsverzeichnis

AMP	2-Aminoethanolat
asym.	asymmetrisch
bd	breites Dublett
ber.	berechnet
bs	breites Singulett
bS	breites Signal
Bz	Benzyl
BZA	2-Benzylalkoholat
CBZ	2-Chlorbenzylalkoholat
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
CD	Zirculardichroismus
Cp	Cyclopentadienyl-Ligand ( $C_5H_5^-$ )
Cp'	Methylcyclopentadienyl-Ligand ( $CH_3C_5H_4^-$ )
Cp''	Verbindungen der allgemeinen Formel: ( $R_xC_5H_{5-x}^-$ )
CPL	2-Chlorphenolat
CP	<u>cross polarisation</u>
MAS	<u>magic angle spinning</u>
d	Dublett
DMA	N,N-Dimethylaminobutanolat
DMH	Dimethylamino-3-methoxy-2-propanolat
Fa	Firma
FBZ	2-Fluorbenzylalkoholat
FEL	2-Fluorethanol
FPL	2-Fluorphenolat
H	Proton
Hal	Halogen(id)
HMP	(S)-1-Methylpyrrolidin-2-methylat
ICP-MS	<u>inductively coupled plasma mass-spectroscopy</u> )
IR	Infra Rot
KF	Kristallfeld
Konf.	Konfiguration
Ln, Ln'	Lanthanoid
NMR	<u>nuclear magnetic resonance</u>

m	Multiplett
M	Metall
MBZ	2-Methylbenzylalkoholat
MCD	Magnetzirkulardichroismus
PML	2-Pyridylmethanolat
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur = 20°C
s	Singulett
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
TMS	Tetramethylsilan
TT	Tieftemperatur = -153°C
THF	Tetrahydrofuran
VT	variable Temperatur
X	Donoratom (N, F, Cl)

Übersicht der untersuchten Ln-Organyle: Tab. 2.2, Seite 10f

## 9 Experimenteller Teil

### 9.1 Allgemeine Arbeitsmethodik

Alle Arbeiten mit Ln-organischen Cp-Verbindungen wurden unter Verwendung der Schlenk-Technik durchgeführt und die Substanzen somit vor Feuchtigkeit und Sauerstoff geschützt. Als Inertgas diente trockener, nachgereinigter Stickstoff (Fa. Linde).

Die Lösungsmittel wurden nach den bekannten Vorschriften durch mehrstündiges Kochen über Na/K-Legierung,  $K_2CO_3$  oder  $CaH_2$  getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Kleinere Flüssigkeitsvolumina wurden durch mehrmalige  $N_2$ -Gefriersättigungs-/Auftau-Vakuum-Zyklen konditioniert. Anschliessend wurde aktives Molsieb  $4\text{Å}$  zur Trocknung zugesetzt (Fa. Merck).

Das für die Konditionierung und praktische Arbeiten benötigte Vakuum wurde mit Hilfe einer Ölpumpe (Labovac PK4D; Fa. Saskia) erzeugt. Das für die Sublimation der  $Cp_3Ln$ -Komplexe und die Trocknung der Produkte benötigte Hochvakuum ( $p \approx 1 \times 10^{-3}$  torr) wurde mit Hilfe einer Membranpumpe (PD40L, Fa. Leybold) erzeugt.

Filtrationen erfolgten über P4-Fritten, diese wurden mittels einer Ölpumpe evakuiert und mit einem Heißluftgebläse (1600 MI; Fa. Steiner) ausgeheizt.

Als lösungsmittelresistentes Schliffdichtungsmittel wurde das Teflonfett „Triboflon“ (Fa. Merckel, Hamburg) verwendet.

### 9.2 Röntgenographische Untersuchungen

Für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle wurden unter Inertgas von Mineralöl umschlossen und im Öltropfen an einem auf den Goniometerkopf geklebten Glasfaden angebracht und vom  $-120^\circ\text{C}$  kaltem Stickstoff umspült. Einkristalle, die bei  $-120^\circ\text{C}$  nicht stabil waren, wurden unter Inertgas in eine Lindemann-Kapillare eingeführt und bei RT vermessen. Da die Tieftemperaturanlage zwischenzeitlich defekt war, wurden auch einige Einkristalle, die bei tiefer Temperatur hätten vermessen werden können, nur bei RT vermessen.

Die Drehkristallaufnahmen zur Lösung der Kristallstrukturen erfolgten auf automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometern der Fa. Hilger und Watts (Y290),

bzw. (seit Dezember 2000) auf einem Bruker axs Smart-CCD-Gerät mit Flächenzähler unter Verwendung von MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 70,9261$  pm) mit Graphitmonochromator. Bis Sommer 2000 wurden die Strukturen mit dem Siemens SHELXTL-93-Programm auf einem Micro-VAX II-Rechner gelöst und verfeinert. Ab Sommer 2000 wurden die Strukturen auf einem handelsüblichen PC Pentium III 300 MHz berechnet. Die Raumgruppe wurde mit XPREP für Windows (Fa. Bruker) bestimmt. Die Strukturen wurden mit SHELXTL-Software für Windows (Fa. Bruker) auf einem handelsüblichen PC Pentium III 300 MHz gelöst und verfeinert. Die Visualisierung erfolgte über SHELXP für Windows (Fa. Bruker) und Coreldraw 9 bzw. Powerpoint 97.

Mittels PLATON for MS-Windows (Department of Chemistry, University of Glasgow) wurden die Atomabstände und Bindungswinkel bestimmt. Die Abstände der besten Ebenen wurden mittels des Programms Mercury 1.1 (CCDC 2001/2002) bestimmt.

Sonstiges:

Diese Arbeit wurde mit MS-Word 97<sup>[100]</sup> geschrieben.

### 9.2.1 Gewinnung der Einkristalle

Die Reaktionslösung wurde zunächst durch vorsichtiges Einengen und Abfiltrieren des ausgefallenen Feststoffes gesättigt. Da aus dieser Lösung auch bei Kühlung keine Kristalle ausfielen, wurde bei den Verbindungen, die in Toluol hergestellt wurden, portionsweise vorsichtig mit n-Hexan überschichtet; an der Phasengrenze waren nach teilweise einer halben Stunde die ersten Kristallisationskeime erkennbar. Wenn selbst nach mehrtägigem Kühlen keine Kristallisationskeime entstanden, wurde die Lösung weiter eingengt und wiederum mit n-Hexan vorsichtig überschichtet. Bei Produkten, die in anderen Lösungsmitteln dargestellt worden waren, wurden die Lösungen noch weiter eingengt und danach zur Kristallisation im Tiefkühlfach bei -20°C aufbewahrt.

Bei den [Cp<sub>2</sub>Ln-DMA]<sub>2</sub>-Komplexen entstanden zumeist Kristalle in Form langer, transparenter Nadeln, die jedoch bei Verbindung **4** [Cp<sub>2</sub>Sm-(S)-DMA]<sub>2</sub> in Lösung kinetisch instabil war. Sie lösten sich bald wieder auf, ohne abermals zu Kristallen evtl. anderer Form zu führen. Stabil blieben nur die Kristalle von Verbindung **1** [Cp<sub>2</sub>Y-(R)-DMA]<sub>2</sub>, **2** [Cp<sub>2</sub>Nd-(R)-DMA]<sub>2</sub>, **3** [Cp<sub>2</sub>Nd-(S)-DMA]<sub>2</sub> sowie den zwei hetero-

dinuklearen Komplexen mit Samarium/Praseodym **PrSm** [Cp<sub>2</sub>Sm-(*R*)-DMA] [Cp<sub>2</sub>Pr-(*R*)-DMA] und Samarium/Neodym **NdSm** [Cp<sub>2</sub>Sm-(*R*)-DMA] [(Cp<sub>2</sub>Nd-(*R*)-DMA)]<sub>2</sub>.

Für die Einkristallstrukturanalyse brauchbare Kristalle der Komplexfamilie [Cp<sub>2</sub>Ln-HMP]<sub>2</sub> wurden von den Verbindungen **6** [Cp<sub>2</sub>La-(*S*)-HMP]<sub>2</sub>, **7** [Cp<sub>2</sub>Nd-(*S*)-HMP]<sub>2</sub> und **8** [Cp<sub>2</sub>Sm-(*S*)-HMP]<sub>2</sub> erhalten.

Von den halogenhaltigen Verbindungen konnten für die Röntgenstrukturanalyse verwendbare Einkristalle von folgenden Verbindungen erhalten werden: **17** [Cp<sub>2</sub>Nd-FPL]<sub>2</sub>, **18** [Cp<sub>2</sub>Y-FBZ]<sub>2</sub>, **19** [Cp<sub>2</sub>Nd-FBZ]<sub>2</sub>, **21** [Cp<sub>2</sub>Nd-FEL]<sub>2</sub>, **22** [Cp<sub>2</sub>Nd-CBZ]<sub>2</sub> und **23** [{CpNd}<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>O)(CPL)<sub>6</sub>]

### 9.3 Spektroskopische Untersuchungen

#### 9.3.1 <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

Die Spektren der Verbindungen wurden an dem 200-MHz-Multikern-Spektrometer (Gemini 200; Fa. Varian) sowie dem 360-MHz-Multikern-Spektrometer (AM 360, Fa. Bruker) mittels Puls-Fourier-Transform-Technik aufgenommen. Das AM 360-Gerät verfügt über eine Temperierungseinrichtung.

Spektren der Organo-Ln(III)-Verbindungen wurden jeweils als gesättigte Lösungen in perdeuteriertem Aceton, Dichlormethan, Toluol, THF und Tetrachlorethanol (Fa. Deutero) vermessen. Als Kalibrierungsstandard wurde den Lösungsmitteln 1 Vol% TMS (δ<sub>def</sub> = 0 ppm) zugesetzt. Die sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden durch Zuschmelzen der NMR-Röhrchen geschützt.

Die Visualisierung erfolgte über 1D-Win-NMR 6.0 (Fa. Bruker) und Powerpoint 97.

#### 9.3.2 IR-, NIR/Vis- und CD-Spektroskopie

Infrarotspektroskopische Untersuchungen wurden an einem (FT)-IR-1720 (Fa. Perkin-Elmer) aufgenommen. Die Proben wurden mit KBr unter Inertgas zermörsert und dann gepresst.

Absorptionsspektren wurden mit dem Spektralphotometer Cary 05 (Fa. Varian) als Lösungsspektren aufgenommen.

Zur Aufnahme der CD-Spektren wurde ein Circular dichrograph (Modell J200-D, Fa. Jasco) mit angeschlossenem Datenprozessor Modell DP-500N verwendet. Zur Herstellung der Lösungen wurden gesättigte Lösungen der Organo-Ln-Komplexe unter Inertgas in eine Quarzküvette der Einheitsschichtdicke 1,000 cm überführt und diese luftdicht verschlossen. Die Referenzküvette enthielt eine charginidentische Probe des Lösungsmittels. Die für das jeweilige Ln-Chromophor chiroptisch interessanten *f-f*-Elektronenübergänge (Sm: 1000-350 nm, Nd: 1100-300 nm, Pr: 630-580 nm und 520-400 nm) wurden erst absorptions- und unmittelbar darauf CD-spektroskopisch vermessen.

Die Visualisierung erfolgte über Excel 97 und Powerpoint 97.

#### **9.4 Elementaranalysen**

Alle Elementaranalysen wurden im analytischen Labor des Instituts für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

##### **9.4.1 Verbrennungsanalysen**

Zur Bestimmung der Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte wurde ein Elementanalysator (CHN-O-Rapid, Fa. Heraeus) verwendet.

##### **9.4.2 ICP-MS-Analysen**

Die Feststoffe wurden salpetersauer aufgeschlossen und als wässrige Lösungen mittels eines Sciex ELAN 5000-Spektrometers (Fa. Perkin-Elmer) gegenüber Vergleichslösungen vermessen.

## 9.5 Darstellung der Ausgangsverbindungen

### 9.5.1 Darstellung der Tris(cyclopentadienyl)lanthanoid-Komplexe

#### $\text{Cp}_3\text{Ln}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm)

NaCp wird unter Eiskühlung in THF suspendiert und wasserfreies Ln(III)chlorid im Molverhältnis 5 : 1 hinzugegeben. Das Gemisch wird acht Stunden lang unter Rückfluß erhitzt, und anschließend das Lösungsmittel abkondensiert. Der Feststoff wird von den Wänden des ca. 30 cm langen Schlenkrohres entfernt und vollständig mit Glaswolle bedeckt. Die Sublimation erfolgt im Hochvakuum bei 190°C. Die Temperatur wird ca. 1h konstant gehalten, dann wird kontrolliert, ob sich noch Substanz abscheidet, wenn nicht wird langsam bis auf 290°C erhöht (20°C-Schritte) <sup>[101]</sup>. Die Ausbeuten betragen zwischen 53 % und 70 % d.Th..

### 9.5.2 Bezug der Liganden-Vorstufen

Fast alle Liganden-Vorstufen waren kommerziell erhältlich, die schon von Steudel <sup>[23]</sup> und Bollmann <sup>[21]</sup> dargestellten Aminoalkohole: (R)-2-N,N-Dimethylaminobutanol und (S)-2-N,N-Dimethylaminobutanol waren noch im ausreichenden Umfang im Arbeitskreis vorhanden.

Die kommerziell erhältlichen Verbindungen wurden bei folgenden Firmen erworben:

#### Fa. Merck:

N-Methyl-2-(S)-hydroxymethylpyrrolidin, 2-Fluorphenol, 2-Chlorphenol,  
2-Fluorbenzylalkohol, 3-Chlor-1-methoxy-2-propanol, 2-Chlorbenzylalkohol,  
2-Methylbenzylalkohol, 2-Pyridylmethanol

#### Fa. Fluka:

2-Fluorethanol

#### Fa. Aldrich:

TMS

#### Fa. Deutero:

Deuterierte Lösungsmittel

## a) Darstellung von 3-N,N-Dimethylamino-1-methoxy-2-butanol

In Anlehnung an die Vorschrift von Blicke <sup>[102]</sup> wurden im 250ml- Dreihalskolben mit Aceton/Trockeneis-Kühler und Tropftrichter 6,4 ml (60 mmol) 3-Chlor-1-methoxy-2-propanol vorgelegt. Dazu wurden 30 ml (60 mmol) Dimethylamin (in 20 ml Ethanol gelöst) langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 8 Std. auf 100°C erhitzt, über Nacht bei RT gerührt und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether aufgenommen, mit Salzsäure gewaschen und die Etherphase verworfen. Der ölige „hydrochlorige“ Niederschlag wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Natriumhydroxid stark alkalisch gemacht und anschließend das Produkt mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde zuerst mit Kaliumcarbonat, danach im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 770 mg (10 % d. Th., bezogen auf 3-Chlor-1-methoxy-2-propanol).

Charakterisierung: farbloser Feststoff

<sup>1</sup>H-NMR (200MHz, Aceton) [ppm]: 3,91 (m, 1H, C(2)), 3,65 (m, 4H, C(1), C(3)), 3,44 (d, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3,32 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>)

## 9.6 Darstellung der Organolanthanoid(III)-Verbindungen

Alle Reaktionen wurden unter striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss unter Verwendung der Schlenktechnik durchgeführt.

a)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nd } \mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-}(S)\text{-OCH}_2\text{CH}(\text{NMe}_2)\text{C}_2\text{H}_5]_2$  **3**

*(Mustervorschrift für die Organo-Ln(III)-Komplexe)*

In einem Zweihalskolben werden 434,9 mg (1,28 mmol) Cp<sub>3</sub>Nd in 30 ml Toluol gelöst. Die Mischung wird mittels N<sub>2</sub>/EtOH-Kühlung abgekühlt und 150,0 mg (1,28 mmol) (S)-2-N,N-Dimethylamino-1-butanol (in 20 ml Toluol gelöst) werden langsam hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird die Kühlung entfernt und zwei Stunden bei RT gerührt. Die Mischung wird kurz auf 30°C erwärmt. Wenn eine Trübung vorhanden ist, wird diese über eine P4-Fritte abfiltriert und danach die Lösung vollständig eingeeengt.

Ausbeute: 510 mg (51,0 % d. Th.)

Charakterisierung: hellblauer Feststoff; Zersetzung oberhalb 160°C

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) [ppm]: 3,35 (bs, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), -1,56 (bs, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), -3,29 (bs, 1H, C(2)), -3,77 (s, 3H, C(4)), -5,77 (bs, 1H, C(1)), -8,20 (s, 2H, C(3)), -12,27 (bs, 1H, C(1)), , -15,71 (s, 3H, N( $\text{CH}_3$ )), -16,18 (s, 3H, N( $\text{CH}_3$ ))

b)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Sm } \mu\text{-}\eta^1: \eta^2\text{-}(\text{S})\text{-OCH}_2\text{CH}(\text{NMe}_2)\text{C}_2\text{H}_5]_2$  **4**

Reagenzien: 353,8 mg (1,02 mmol)  $\text{Cp}_3\text{Sm}$ , 120,1 mg (1,02 mmol) (S)-2-N,N-Dimethylamino-1-butanol, 50 ml Toluol

Ausbeute: 460 mg (56 % d. Th.)

Charakterisierung: oranger Feststoff; Zersetzung bis 300 °C

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) [ppm]: 8,71 („d“, 10H,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ), 0,88 (bs, 1H, C(2)), 0,21 (s, 3H, N( $\text{CH}_3$ )), -0,26 (t,  $^2\text{J}(\text{H,H}) = 6,9$  Hz, 3H, C(4)), -0,46 (bS, 1H, C(3)), 1,00 (bS, 1H, C(3)), -1,24 (s, 3H, N( $\text{CH}_3$ )), -1,48 (bS, 1H, C(1)), -2,00 (m, 1H, C(1))

c)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Y}(\text{S})(\text{-})\text{-OCH}_2\text{-cyclo}\{\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)\}]_2$  **5**

Reagenzien: 312,2 mg (1,1 mmol)  $\text{Cp}_3\text{Y}$ , 0,11 ml (1,2 mmol) N-Methyl-2-(S)-hydroxymethylpyrrolidin, 100 ml Dichlormethan

Ausbeute: 214,3 mg (29,2 % d. Th)

Charakterisierung: beiger Feststoff

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz /  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) [ppm]: 5,99 (s, 10H,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ), 3,67 (m, 1H, C(1)), 3,25 (m, 2H, C(5)), 2,99 (m, 2H, C(2)), 2,44 (s, 3H, N $\text{CH}_3$ ), 1,94 (m, 4H, C(3), C(4))

Elementaranalyse: [ber/gef] C: 49,26/50,88, H:6,39/6,26, N: 5,22/4,43

d)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{La}(\text{S})(\text{-})\text{-OCH}_2\text{-cyclo}\{\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)\}]_2$  **6**

Reagenzien: 216,6 mg (0,65 mmol)  $\text{Cp}_3\text{La}$ , 0,07 ml (0,75 mmol) N-Methyl-2-(S)-hydroxymethylpyrrolidin , 50 ml Dichlormethan

Ausbeute: 189,3 mg (38,0 % d. Th)

Charakterisierung: farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz / Toluol- $d_8$ ): bei dieser Verbindung war das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgrund der Schwerlöslichkeit der Verbindung in Toluol nicht auszuwerten – da eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse vorlag, wurde auf eine weitere Charakterisierung verzichtet.

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3081 (arom. C-H-Val.), 2967 - 2833 (aliph. C-H-Val), 1630 (arom. C-H-Val), 1474 (asym. C-H-Def), 1243 (C-O-Val), 1074, 769, 745

e)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nd}(\text{S})(\text{-})\text{-OCH}_2\text{-cyclo}\{\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)\}]_2$  **7**

Reagenzien: 242,9 mg (0,72 mmol)  $\text{Cp}_3\text{Nd}$ , 0,06 ml (0,70 mmol) N-Methyl-2-(S)-hydroxymethylpyrrolidin, 60 ml Dichlormethan

Ausbeute: 191,3 mg (34,2 % d. Th)

Charakterisierung: farbloser Feststoff, Zersetzung bis 300°C

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz /  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) [ppm]: 1,61 (bs, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), -0,51 (bs, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), -2,78 (bs, 1H, C(4)), -5,33 (bs, 1H, C(4)), -5,76, -6,49, -6,75, -7,13 (4s, je 1H, C(2), C(3)), -11,09 (bs, 1H, C(5)), -13,11 (s, 1H, C(1)), -15,23 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), -16,88 (bs, 1H, C(5))

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3083 (arom. C-H-Val.), 2967 - 2835 (aliph. C-H-Val), 1634 (arom. C-H-Val), 1475 (asym. C-H-Def), 1251 (C-O-Val), 1076, 774, 748

Elementaranalyse: [ber/gef] C: 40,84/45,89, H: 5,30/5,21, N: 4,33/3,01

f)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Sm}(\text{S})(\text{-})\text{-OCH}_2\text{-cyclo}\{\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)\}]_2$  **8**

Reagenzien: 573,3 mg (1,66 mmol)  $\text{Cp}_3\text{Sm}$ , 0,13 ml (1,11 mmol) N-Methyl-2-(S)-hydroxymethylpyrrolidin, 40 ml Dichlormethan

Ausbeute: 592 mg (44,3 % d. Th)

Charakterisierung: gelber Feststoff, bis 300°C keine Farbänderung zu erkennen

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  / 200MHz) [ppm]: 8,49 (s, 10H,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ), 0,83 (t, 1H,  $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 9,9$  Hz, C(2)), 0,64 (m, 1H, C(2)), 0,21 (bs, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 0,10 (m, 2H, C(3)), -0,38 (t, 1H,  $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 9,9$  Hz, C(4)), -0,64 (Schulter des bs, 1H, C(1)), -0,76 (bs, 2H, C(5)), -1,64 (t, 1H,  $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 9,9$  Hz, C(4))

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3087 (arom. C-H-Val.), 2969 - 2837 (aliph. C-H-Val), 1636 (arom. C-H-Val), 1474 (asym. C-H-Def), 1251 (C-O-Val), 1078, 774

Elementaranalyse: [ber/gef] C: 47,07/46,02, H: 5,79/5,39, N: 3,66/2,76

g)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nd } \mu\text{-}\eta^1: \eta^2\text{-OCH}_2\text{CH}_2(\text{NHMe})_2]_2$  **9**

Reagenzien: 475 mg (1,39 mmol)  $\text{Cp}_3\text{Nd}$ , 0,1 ml (1,39 mmol) 2-Methylaminoethanol, 35 ml Dichlormethan

Ausbeute: 400 mg (41% d. Th.)

Charakterisierung: hellblauer Feststoff, Smp:  $310^\circ\text{C}$ , dabei Zersetzung

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) [ppm]: -0,56 (bs, 3H, C(3)), -1,35 (s, 2H, C(2)), -1,92 (s, 2H, C(1)), -2,81 (s mit Schulter, 10H,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ), -5,9 (d, 1H, ?), -12,01 (s, 1H, NH)

Elementaranalyse: [ber/gef] C: 44,80/35,11, H 5,21/5,43, N: 4,02/5,83

h)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{La } \mu\text{-}\eta^1: \eta^2\text{-OCH}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)(\text{CH}_2\text{OMe})_2]_2$  **10**

Reagenzien: 213 mg (0,63 mmol)  $\text{Cp}_3\text{La}$ , 3,31 ml (0,70 mmol) 1-Dimethylamino-3-methoxy-2-propanol (eingestellte toluolische Lösung), 30 ml Toluol

Ausbeute: 200 mg (40% d. Th.)

Charakterisierung: farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, Tol- $d_8$ ) [ppm]: 6,11 (s, 10H,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ), 3,24 (q,  $^2\text{J}(\text{H,H}) = 6,9$  Hz, 2H, Verunreinigung), 2,90 (s, 2H, C(1)), 2,68 (m, 1H, C(2)), 1,33 (m, 6H, C(5) + C(6)), 1,11 (t,  $^2\text{J}(\text{H,H}) = 7,1$  Hz, 2H, C(3)), 0,89 (m, 3H, C(4)), 0,38 (bs, 1H, Verunreinigung),

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3079 (arom. C-H-Val.), 2926 ( $\text{CH}_3$ -Val.), 1467 ( $\text{CH}_2$ -Def.), 1244 (C-O-Def.), 1104 (C-O-Val.)

Elementaranalyse: [ber/gef] C: 47,87/41,94, H: 6,03/4,50

i)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nd } \mu\text{-}\eta^1: \eta^2\text{-OCH(CH}_2\text{NMe}_2\text{)(CH}_2\text{OMe)}]_2$  **11**

Reagenzien: 156 mg (0,46 mmol)  $\text{Cp}_3\text{Nd}$ , 2,1 ml (0,19 mmol) 1-Dimethylamino-3-methoxy-2-propanol (eingestellte toluolische Lösung), 30 ml Toluol

Ausbeute: 170 mg (45% d. Th.)

Charakterisierung: hellblauer Feststoff, bis 300°C kein Smp feststellbar, jedoch Zersetzung

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, Tol- $d_8$ ) [ppm]: 3,05 (bs, 6H, N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,33 (bs, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 0,87 (bs, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), -6,37 (bs, 1H, C(3)), -7,01 (bs, 1H, C(3)), -13,08 (s, 1H, C(2)), -15,97 (s, 3H, C(4)), -20,74 (s, 1H, C(1)), -21,53 (s, 1H, C(1))

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3085 (arom. C-H-Val.), 2936 (CH<sub>3</sub>-Val.), 1637 (arom. C-H-Ober- oder Kombinationsschwingung.), 1467 (CH<sub>2</sub>-Def.) 1103 (C-O-Val.)

j)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Sm } \mu\text{-}\eta^1: \eta^2\text{-OCH(CH}_2\text{NMe}_2\text{)(CH}_2\text{OMe)}]_2$  **12**

Reagenzien: 59 mg (0,17 mmol)  $\text{Cp}_3\text{Sm}$ , 0,9 ml (0,19 mmol) 1-Dimethylamino-3-methoxy-2-propanol (eingestellte toluolische Lösung), 30 ml Toluol

Ausbeute: 90 mg (64% d. Th.)

Charakterisierung: oranger Feststoff

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, Tol- $d_8$ ) [ppm]: 9,35 („d“, 10H, (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 3,20 (q,  $^2\text{J(H,H)} = 7,1$  Hz, 2H, ?), 2,88 (s, 1H, ?), 1,28 (bs, 3H, C(4)), 1,06 (t, 2H,  $^2\text{J(H,H)} = 7,1$  Hz, C(1)), 0,83 (m, 3H, ?), -0,08 („d“, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -2,49 (d, 1H,  $^2\text{J(H,H)} = 9,5$  Hz, C(3)), -3,15 (d, 1H,  $\text{J}^2(\text{H,H}) = 8,9$  Hz, C(3)), -6,32 (d, 1H,  $^2\text{J(H,H)} = 8,9$  Hz, C(2))

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2926 (CH<sub>3</sub>-Val.), 1636 (arom. C-H-Ober- oder Kombinationsschwingung.), 1450 (CH<sub>2</sub>-Def.), 1244 (C-O-Val.) 1126 (C-O-Val.)

k)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nd-}\eta^2\text{-OCH}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]_2$  **13**

Reagenzien: 100 mg (0,3 mmol)  $\text{Cp}_3\text{Nd}$ , 0,03 ml (0,24 mmol) 2-Pyridylmethanol, 30 ml Dichlormethan

Ausbeute: 103,1 mg (44,9 % d. Th)

Charakterisierung: blauer Feststoff, bis 300°C kein Smp., jedoch Zersetzung

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: 4,06 (t,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 5,9$  Hz, 1H, arom. CH), 2,47 (d,  $^2\text{J}(\text{H,H}) = 6,2$  Hz, 1H, arom. CH), 1,46 (s, 1H, arom. CH), 0,51 (d, 1H,  $^2\text{J}(\text{H,H}) = 7,2$  Hz, arom. CH), -0,67 (bs, 10H,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ), -1,37 (bs, 1H, O-CH<sub>2</sub>), -3,51 (bs, 1H, O-CH<sub>2</sub>)

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3081 (arom. C-H-Val.), 2890 - 2793 (aliph. C-H-Val), 2713, 1739 (C=N-Val), 1632, 1602 (arom. C-H-Val), 1484 (asym. C-H-Def), 1433, 1285 (C-O-Val), 1155, 1082, 1050, 1009, 769

Elementaranalyse: [ber/gef] C: 50,50/48,90, H: 3,71/4,41, N: 3,68/3,39

l)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nd}\eta^2\text{-OCH}_2\text{-(C}_6\text{H}_5)]$  **14**

Reagenzien: 440 mg (1,3 mmol)  $\text{Cp}_3\text{Nd}$ , 0,14 ml (1,39 mmol) Benzylalkohol, 50 ml Dichlormethan

Ausbeute: 460 mg (46,5 % d. Th)

Charakterisierung: blauer Feststoff, bis 300°C kein Smp. feststellbar

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) [ppm]: 7,58 (bs, 10H,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ), 2,98 (bs, 2H, C(2), C(6)), 1,62 (bs, 2H, C(3), C(5)), 1,26 (bs, 1H, C(4)), -4,95 (bs, 2H, O-CH<sub>2</sub>)

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3082 (arom. C-H-Val), 3023 (arom. C-H-Val), 2853 (aliph. C-H-Val), 1747, 1640 (arom. C-H-Val), 1581, 1533, 1488, 1451 (asym. C-H-Def), 1436 (asym. C-H-Def), 1230 (C-O-Val), 1176, 1156, 1080, 825, 814

m)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nd}\eta^2\text{-OCH}_2\text{-(C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]_2$  **15**

Reagenzien: 756,8 mg (2,23 mmol)  $\text{Cp}_3\text{Nd}$ , 272 mg (2,23 mmol) 2-Methyl-Benzylalkohol, 50 ml Dichlormethan

Ausbeute: 410 mg (23,7 % d. Th)

Charakterisierung: blauer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) [ppm]: 7,32 (bs, 10H,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ), -2,14 (bs, 2H, C(4), C(5)), -9,58 (bs, 3H, CH<sub>3</sub>), -35,01 (bs, 2H, C(3), C(6)), -40,69 (bs, 2H, O-CH<sub>2</sub>)

n)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Y } \mu\text{-}\eta^1: \eta^2\text{-O-(C}_6\text{H}_4\text{F)}]_2$  **16**

Reagenzien: 264 mg (0,93 mmol)  $\text{Cp}_3\text{Y}$ , 0,085 ml (0,79 mmol) 2-Fluorphenol, 60 ml Toluol

Ausbeute: 330 mg (53,7 % d. Th)

Charakterisierung: beiger Feststoff, bis 300°C kein Smp. feststellbar

$^1\text{H-NMR}$  (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: 7,20 (m, 2H,  $^3\text{J(H,F)} = 8,1$  Hz,  $^3\text{J(H,H)} = 1,2$  Hz, aromatische Protonen), 6,93 (m, 2H,  $^3\text{J(H,F)} = 8,1$  Hz, aromatische Protonen), 6,20 (s, 10H,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ )

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3064 (arom. C-H-Val), 2926 (aliph. C-H-Val), 1724, 1671, 1611 (arom. C-H-Val), 1494 (asym. C-H-Def), 1282, 1249 (C-O-Val), 1170 (C-F), 1156, 1099, 1012, 866, 856, 792, 767, 746

Elementaranalyse: [ber/gef] C: 58,2/55,57, H: 4,27/3,94

o)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nd } \mu\text{-}\eta^1: \eta^2\text{-O-(C}_6\text{H}_4\text{F)}]_2$  **17**

Reagenzien: 213,6 mg (0,622 mmol)  $\text{Cp}_3\text{Nd}$ , 0,06 ml (0,55 mmol) 2-Fluorphenol, 40 ml Toluol, Niederschlag mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen – er löste sich, das Dichlormethan im Vakkum entfernt.

Ausbeute: 140 mg (29,2 % d.Th)

Charakterisierung: blauer Feststoff, bis 300°C kein Smp. feststellbar

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz /  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) [ppm]: 7,83 (bs, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 1,26 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), -3,80, -6,40, -11,66 (3bs, je 0,5H, Protonen des Penylrings, das vierte fehlt, zu geringes Intergralverhältnis durch paramagnetische Verbreiterung der Signale)

Dies ist vermutlich das Spektrum zweier Spezies, da zwei unterschiedliche Cp-Signale

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3059 (arom. C-H-Val.), 2923, 2852 (aliph. C-H-Val), 1665, 1609 (arom. C-H-Val), 1494 (asym. C-H-Def), 1282, 1247 (C-O-Val), 1165 (C-F), 1096, 1010, 852, 783, 764, 745

Elementaranalyse: [ber/gef] C: 49,84/46,61, H: 3,66/3,52

p)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Y } \mu\text{-}\eta^1: \eta^2\text{-OCH}_2\text{-(C}_6\text{H}_4\text{F)}]_2$  **18**

Umsetzung erfolgte gleich in Dichlormethan, so konnte der Lösungsschritt eingespart werden.

Reagenzien: 317,6 mg (1,12 mmol)  $\text{Cp}_3\text{Y}$ , 0,12 ml (1,10 mmol) 2-Fluorbenzylalkohol, 60 ml Dichlormethan. Das Produkt löste sich in Dichlormethan.

Ausbeute: 300 mg (38,5 % d. Th)

Charakterisierung: beiger Feststoff

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz /  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) [ppm]: 7,33 (m, 4H, Aromat), 6,08 (s, 10H,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ), 4,50 (s, 2H, O- $\text{CH}_2$ )

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3068 (arom. C-H-Val), 2862 – 2707 (aliph. C-H-Val), 1729, 1657, 1616 (arom. C-H-Val), 1489 (asym. C-H-Def), 1240 (C-O-Val), 1184, 1152 (C-F), 1011, 869, 847, 832

Elementaranalyse: [ber/gef] C: 59,31/54,19, H: 4,39/4,57

q)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nd } \mu\text{-}\eta^1: \eta^2\text{-OCH}_2\text{-(C}_6\text{H}_4\text{F)}]_2$  **19**

Reagenzien: 179,4 mg (0,53 mmol)  $\text{Cp}_3\text{Nd}$ , 0,056 ml ( mmol) 2-Fluorbenzylalkohol, 40 ml Dichlormethan. Das Produkt löste sich in Dichlormethan.

Ausbeute: 120 mg (28,1 % d. Th)

Charakterisierung: blauer Feststoff, Smp.: 289°C

$^1\text{H-NMR}$  (360 MHz /  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) [ppm]: 6,25 (s, 10H,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ), 0,55 (s, 0,5H, C(7)), -0,18 (s, 0,5H, C(7)), -6,45, -11,6 (2m, je 1,5H, Protonen des Phenylrings), unter dem LM-Signal bei 5,33 ppm verbergen sich zwei weitere Signale der Phenylringprotonen.

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3082 (arom. C-H-Val), 2927 – 2840 (aliph. C-H-Val), 1734, 1620 (arom. C-H-Val), 1488 (asym. C-H-Def), 1238 (C-O-Val), 1217, 1167 (C-F), 1061, 866, 843

Elementaranalyse: [ber/gef] C: 51,10/47,51, H: 4,04/4,08

r)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Y } \mu\text{-}\eta^1: \eta^2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{F}]_2$  **20**

Reagenzien: 215,8 mg (0,76 mmol)  $\text{Cp}_3\text{Y}$ , 0,4 ml (0,68 mmol) 2-Fluorethanol (eingestellte Dichlormethan-Lösung), 80 ml Dichlormethan. Das Produkt löste sich in Dichlormethan.

Ausbeute: 150 mg (64,9 % d. Th)

Charakterisierung: farbloser Feststoff, bis 300°C kein Smp. feststellbar

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz /  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) [ppm]: 6,07 (s, 10H,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ), 4,83 (t, 1H,  $^2\text{J}(\text{H,H}) = 4,7$  Hz, C(1)), 4,60 (t, 1H,  $^2\text{J}(\text{H,H}) = 4,7$  Hz, C(1)),  $^2\text{J}(\text{H,F}) = 47,7$  Hz C(1), 3,88 (t, 1H,  $^2\text{J}(\text{H,H}) = 4,7$  Hz, C(2)), 3,73 (t, 1H,  $^2\text{J}(\text{H,H}) = 4,7$  Hz, C(2)),  $^3\text{J}(\text{H,F}) = 30,9$  Hz C(2)

IR(KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3088 (arom. C-H-Val), 2997 – 2710 (aliph. C-H-Val), 1646 (arom. C-H-Val), 1454 (asym. C-H-Def), 1220 (C-O-Val), 1091 (C-F), 985, 904, 844

Elementaranalyse: [ber/gef] C: 51,08/49,16, H: 5,00/5,05

s)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nd } \mu\text{-}\eta^1: \eta^2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{F}]_2$  **21**

Reagenzien: 118,5 mg (0,35 mmol)  $\text{Cp}_3\text{Nd}$ , 0,2 ml (0,34 mmol) 2-Fluorethanol (eingestellte Dichlormethan-Lösung), 50 ml Dichlormethan. Das Produkt löste sich in Dichlormethan.

Ausbeute: 130 mg (89,6 % d. Th)

Charakterisierung: blauer Feststoff, bis 300°C kein Smp. feststellbar

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz /  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) [ppm]: 4,76 (s, 10H,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ), -22,45 (bs, 2H, C(1)), -24,07 (bs, 2H, C(2))

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3088 (arom. C-H-Val), 2997 – 2710 (aliph. C-H-Val), 1646 (arom. C-H-Val), 1454 (asym. C-H-Def), 1220 (C-O-Val), 1091 (C-F), 985, 904, 844

Elementaranalyse: [ber/gef] C: 42,7/39,23, H: 4,18/4,24

t)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nd } \mu\text{-}\eta^1: \eta^2\text{-OCH}_2\text{-(C}_6\text{H}_4\text{Cl)}]_2$  **22**

Reagenzien: 260 mg (0,766 mmol)  $\text{Cp}_3\text{Nd}$ , 109 mg (0,75 mmol) 2-Chlorbenzylalkohol, 40 ml Dichlormethan.

Ausbeute: 350 mg (54,4 % d. Th)

Charakterisierung: blauer Feststoff, bis 300°C kein Smp. feststellbar

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz /  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) [ppm]: 6,54 (s, 10H,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ), 1,56 (bs, 2H, C(4), C(5)), -4,96 (bs, 1H, C(3)), -11,96 (bs, 1H, ClC-CH), -38,98 (bs, 2H, C(7))

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3080 (arom. C-H-Val), 2841 (aliph. C-H-Val), 1636 (arom. C-H-Val), 1474 (asym. C-H-Def), 1373, 1239 (C-O-Val), 1052 (C-Cl), 1015, 871, 830

Elementaranalyse: [ber/gef] C: 49,08/50,69, H:3,88/4,10

u)  $[(\{\text{C}_5\text{H}_5\}\text{Nd})_4(\mu_4\text{-O})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_6]$  **23**

Reagenzien: 838,4 mg (2,47 mmol)  $\text{Cp}_3\text{Nd}$ , 0,23 ml (2,45 mmol) 2-Chlorphenol, 100 ml Dichlormethan.

Ausbeute: 720 mg (>100 % d. Th / bezogen auf 2-Chlorphenol, vermutlich mehrere Produkte)

Charakterisierung: blauer Feststoff, Smp.: 281°C, dabei erfolgte Zersetzung

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz /  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) [ppm]: Bereich 29,90 – (-43,51), keine genaue Zuordnung möglich, jedoch Struktur einer Verbindung des Gemischs aus der Einkristallstrukturanalyse bekannt.

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3057 (arom. C-H-Val), 1581 (arom. C-H-Val), 1471 (asym. C-H-Def), 1440, 1363, 1240 (C-O-Val), 1045 (C-Cl), 1010, 890, 847

## 9.7 Gefahrenhinweise und Entsorgung

Gefahren (R-Sätze), die Sicherheitsratschläge (S-Sätze) und Gefahrenbezeichnungen der verwendeten Chemikalien <sup>[103,104,105]</sup>:

- Aceton	R: 11-36-66-67	S: 9-16-26	F, X <sub>n</sub>
- 3-Chlor-1-methoxy-2-propanol	R: 22-36	S: -	X <sub>n</sub>
- 2-Chlorphenol	R: 20/21/22-51/53	S: 28.1-61	X <sub>n</sub> , N

---

- Chloroform	R: 22-38-40-48/20/22	S: 36/37	X <sub>n</sub>
- Dichlormethan	R: 40	S: 23.2-24/25-36/37	X <sub>n</sub>
- Dicyclopentadien	R: 11-20/22-36/37/38- 51/53	S: 36/37-61	F, X <sub>n</sub> , N
- Diethylether	R: 12-19-22-66-67	S: 9-16-29-33	F <sup>+</sup> , X <sub>n</sub>
- 2-Fluorethanol	R: 10-26/27/28	S: 36/37/39-45	T <sup>+</sup>
- 2-Fluorphenol	R: 36/37/38	S: 26-28.1	X <sub>i</sub>
- n-Hexan	R: 11-38-48/20-51/53- 62-65-67	S: 9-16-29-33-36/37- 61-62	F, X <sub>n</sub> , N
- Kalium	R: 14/15-34	S: 5.3-8-43.6-45	C, F
- Lanthan(III)chlorid	R: 36/37/38	S: 26-36	X <sub>i</sub>
- Natrium	R: 14/15-34	S: 5.3-8-43.7-45	C, F
- Neodym(III)chlorid	R: 36/37/38	S: 26-37/39	X <sub>i</sub>
- 2-Pyridylmethanol	R: 36/38	S: 26	X <sub>i</sub>
- Salzsäure >35%	R: 34-37	S: 26-36/37/39-45	C
- Samarium(III)chlorid	R: 36/37/38	S: 26-36	X <sub>i</sub>
- Schwefelsäure >95%	R: 35	S: 26-30-45	C
- Tetrahydrofuran	R: 11-19-36/37	S: 16-29-33	F, X <sub>i</sub>
- Toluol	R: 11-20	S: 16-25-29-33	X <sub>n</sub> , F
- Triscyclopentadienyl- lanthanoide (Ln = Y, La, Nd, Sm)	R: 11-14/15	S: 43-7/8	F
- Yttrium(III)chlorid	R: 36/37/38	S: 26-37/39	X <sub>i</sub>

Für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Ln-Verbindungen liegen keine R- und S-Sätze bzw. Gefahrenbezeichnungen vor.

Organische Lösungen wurden in den jeweiligen Abfallbehältern für halogenierte bzw. nicht halogenierte Lösungsmittel gegeben. Wässrige saure bzw. basische Lösungen in den jeweiligen Behältern entsorgt. Zu Zwecken der Trocknung verwendete anorganische Salze wurden als Filter- und Aufsaugmassen entsorgt.

#### Alkalimetalle Natrium und Kalium

Das Alkalimetall werden mit Toluol überschichtet und dann vorsichtig mit 2-Propanol versetzt, bis keine Reaktion mehr ersichtlich ist. Dies geschieht unter größter Vorsicht besonders beim Kalium, das reaktiver als das Natrium ist. Sobald keine H<sub>2</sub>-Bläschen mehr aufsteigen, wird das Gemisch vorsichtig mit Ethanol versetzt. Tritt auch hier keine Reaktion mehr ein, so wird etwas Wasser hinzugegeben um die Vollständigkeit der Hydrolyse zu überprüfen. Danach wird die organische Phase im Sammelbehälter entsorgt.

#### Natrium- und Kaliumcyclopentadienid:

Da die Substanzen in Pulverform vorliegen und pyrophore Eigenschaften aufweisen, werden sie zunächst in Stickstoffatmosphäre mit n-Hexan oder Toluol befeuchtet und anschließend gemäß der Vorschrift zur Beseitigung der Alkalimetalle entsorgt.

#### Organo-Ln-Komplexe

Die Reste wurden in Aceton aufgenommen und bis zur Phasentrennung mit n-Pentan und Salzsäure versetzt. Die getrennten Phasen wurden in den entsprechenden Kanistern entsorgt.

LnCl<sub>3</sub>-Reste wurden in Salzsäure aufgenommen und in den Sammelbehälter für anorganische Säuren gegeben.

## 10 Literatur

- [1] Richter, H.; *Anwendung der Seltenen Erden in der Landwirtschaft (Poster Nr. 10)*, 15. Tage der Seltenen Erden, Mainz **2002**
- [2] Universität Bayreuth, *DFG-Einrichtungsantrag* [html] [online], [27.06.2003] <http://www.uni-bayreuth.de/departments/acii/dfg/html/einrichtungsantrag.html>
- [3] Huheey, J.; Keiter, E.; Keiter, R.; *Anorganische Chemie*, de Gruyter Verlag, Berlin **1995**, 707-715
- [4] Bürgstein, M.R.; Berberich, H.; Roesky, H.W.; *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, No14, 3078
- [5] Fischbach, A.; Perdih, F.; Herdtwerck, E.; Sirsch, P.; Eickerling, G.; Scherer, W.; Anwander, R.; *Alkylated Rare Earth Centers in Ziegler-Natta Catalysts (Abstract: Vortrag OC-04)*, 15. Tage der Seltenen Erden, Mainz **2002**
- [6] Jüstel, T.; Mayr, W.; Ronda, C.; Schmidt, P.; *Rare Earth Activated Luminicent Materials in White LEDs (Abstract: Vortrag OC-14)*, 15. Tage der Seltenen Erden, Mainz **2002**
- [7] Huheey, J.; Keiter, E.; Keiter, R.; „Anorganische Chemie“, de Gruyter, Berlin **1995**, 723
- [8] Legendziewicz, J.; Ciunik, Z.; Gawryszewska, P.; Sokolnicki, J.; *Polyhedron* **1999**, *18*, 2701-2709
- [9] Herrmann, W.A. (Hrsg.); *Topics Curr. Chem.* **1996**, 179
- [10] Schumann, H; Meese-Marktscheffel, J.A.; Esser, L.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865-986
- [11] Gilje, J.W; Roesky, H.W.; *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 895-910
- [12] Mehrota, R.C.; Singh, A.; Tripathi, U.M.; *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1287-1303
- [13] Wilkinson, G; Birmingham, J.M; *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6210
- [14] Tsutsui, M.; Gysling, H.J.; *J. Am. Chem.* **1969**, *91*, 3175-3178
- [15] Tsutsui, M.; Gysling, H.J.; *J. Am. Chem.* **1968**, *90*, 6880-6881

- [16] Binnemanns, K.; Galyametdinov, Y.G.; Collson, S.R.; Bruce, D.W.; *J. Mater. Chem.* **1998**, *8* (7), 1551-1553
- [17] Anwander, R.; *Angew. Chem.* **1998**, *110*(5), 619-622
- [18] Poremba, P.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G.; Edelmann, F.T.; *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 315-319
- [19] Schierwater, K.; *Diplomarbeit*, Universität Hamburg **1999**
- [20] Hanika-Heidl, H.; *Diplomarbeit*, Universität Hamburg **1999**
- [21] Bollmann, M.; *Diplomarbeit*, Universität Hamburg **2001**
- [22] Guan, J.; *Dissertation*, Universität Hamburg **1998**
- [23] Steudel, A.; *Dissertation*, Universität Hamburg **1997**
- [24] Stehr, J.; *Dissertation*, Universität Hamburg **1993**
- [25] Liu, Q.; Ding, M.; Lin, Y.; Xing, Y.; *J. Organomet. Chem.* **1997**, *548*, 139-142
- [26] Evans, W.J.; Forrestal, K.J.; Ansari, M.A.; Ziller, J.W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2180-2181; sowie aus: Cambridge Datafiles, [05.03.2003], cif-file erstellt, mittels Platon die Abstände bestimmt, Ref. Code: PURSAW
- [27] Melmann, J.H.; Rohde, C.; Emge, T.J.; Brennan, J.G.; *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 28-33
- [28] Anwander, R.; Herrmann, W.A.; *Topics in Current Chemistry* **1996**, *179*, 2-27
- [29] Maginn, R.E.; Manastyrskyj, S.; Dubeck, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 672-676
- [30] Schumann, H.; in *Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry*, Hrgs.: Marks, T.J.; Fragalà, I.L.; D. Reidel Verlag, Dordrecht **1985**
- [31] Evans, W.J.; Meadows, J.H.; Hunter, W.E.; Atwood, J.L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1291
- [32] Watson, P.L.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 276-277

- [33] Wu, Z.-Z.; Huang, Z.-E.; Cai, R.-F.; Xu, Z.; You, X.-Z.; Huang, X.-Y.; *Polyhedron* **1996**, *15*, 13-22
- [34] Massarweh, G.; Fischer, R.D.; *Organomet. Chem.* **1993**, *444*, 67-74
- [35] Evans, W.J.; Dominguez, P.; Hanusa, T.P.; *Organometallics* **1986**, *5*, 1291-1296
- [36] Wu, Z.; Xu, Z.; You, X.; Zhou, X.; Huang, X.; *J. Organomet. Chem.* **1994**, *483*, 107-113
- [37] Wu, Z.; Xu, Z.; You, X.; Zhou, X.; Xing, Y.; Jin, Z.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1494-1495
- [38] Stults, S.D.; Andersen, R.A.; Zalkin, A.; *Organometallics* **1990**, *9*, 1623-1629
- [39] Evans, W.J.; Hanusa, T.P.; Levan, K.L.; *Inorg. Chim. Acta.* **1985**, *110*, 191-195
- [40] Deacon, G.B.; Nickel, S.; Tiekink, E.R.T; *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, C1-C4
- [41] Steudel, A.; Siebel, E.; Fischer, R.D.; Paolucci, G.; Lucchini, V.; *J. Organomet. Chem.* **1998**, *556*, 229-238; sowie aus: Cambridge Datafiles, [27.11.2002], cif-file erstellt, mittels Platon die Abstände bestimmt, Ref. Code: HAMNOY
- [42] Dornberger, E.; Klenze, R.; Kanellakopoulos, B.; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1978**, *14*, 319-324
- [43] Bielang, G.; Fischer, R.D.; *Inorg. Chim. Acta.* **1979**, *36*, L389
- [44] Elschenbroich, C.; Salzer, A.; „*Organometallchemie*“ Verlag Teubner, Stuttgart **1993**
- [45] Schumann, H.; Palimides, E.; Loebel, J.; *J. Organomet. Chem.* **1990**, *384*, C49-C52
- [46] Erker, G.; Dehnicke, S.; Rump, M.; Krüger, C.; Werner, S.; Nolte, M.; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1371-1373

- [47] Anwander, R.; Herrmann, W.A.; Munck, F.C.; Scherer, W.; *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 163
- [48] In naher Analogie der trigonal-bipyramidalen Konfiguration des Komplexes  $[\text{Pr}\{\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{OMe}\}_3]$ ; gesehen in Qian, C.; Wang, B.; Deng, D.; Wu, G.; Zheng, P.; *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, C29-C32
- [49] Hollemann, A.F.; Wiberg, E.; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, New York, de Gruyter, **1985**, 1267-1278
- [50] Shen, Q.; Li, H.; Yao, C.; Yao, Y.; Zhang, L.; Yu, K.; *Organometallics* **2001**, *20*, 3070
- [51] Herrmann, W.A.; Anwander, R.; Munck, F.C.; Scherer, W.; *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 331-337
- [52] Steudel, A.; Stehr, J.; Siebel, E.; Fischer, R.D.; *J. Organomet. Chem.* **1996**, *510*, 197
- [53] Schulz, H.; Reddmann, H.; Amberger, H.-D.; Kanellakopoulos, B.; Apostolidis, C.; Rebizant, J.; Edelstein, N.M.; *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 19
- [54] Herrmann, W.A.; Anwander, R.; Kleine, M.; Scherer, W.; *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1971-1979
- [55] Schumann, H.; Wernik, S.; Wassermann, B.C.; Girgadies, F.; *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 317-326
- [56] Schumann, H.; Wernik, S.; Wassermann, B.C.; Girgadies, B.; *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 317-326; sowie aus: Cambridge Datafiles, [28.07.2003], cif-file erstellt, mittels Platon die Abstände bestimmt, Ref. Code: QODWIP
- [57] Liu, Q.; Huang, J.; Qian, Y.; Chan, A.S.C.; *Polyhedron* **1999**, *18*, 2345
- [58] Hahn, T.; *Dissertation*, Universität Leipzig, Germany **2001**; Hahn, T.; Junk, P.; Hey-Hawkins, E.; wird veröffentlicht
- [59] Schumann, H.; Erbstein, F.; Weimann, Demtschuk, J.; *J. Organomet. Chem.* **1997**, *536*, 541-547

- [60] Steudel, A.; Stehr, J.; Siebel, E.; Fischer, R.D.; *J. Organomet. Chem.* **1998**, *570*, 89
- [61] Costes, J.P.; Dahan, F.; Dupuis, A.; Lagrave, S.; Laurent, J.P.; *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 153-155
- [62] Hubert-Pfalzgraf, L.G.; Daniele, S.; Bennaceur, A.; Daran, J.-C.; Vaissermann, J.; *Polyhedron* **1997**, *16*(7), 1223-1234
- [63] Hecht, E., Gelbrich, T.; Wernik, S.; Reimann, R.; Thiele, K.-H.; Sieler, J.; Schumann, H.; *Z. Anorg. Allgem. Chemie* **1998**, *624*, 1061-1066; sowie aus: Cambridge Datafiles, [28.07.2003], cif-file erstellt, mittels Platon die Abstände bestimmt, Ref. Code: GENRUM
- [64] Bradley, D.C.; Chudzyska, H.; Hursthouse, M.B.; Motevalli, M.; *Polyhedron* **1993**, *12*(15), 1907-1918
- [65] Evans, W.J.; Sollberger, M.S.; Hanusa, T.P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1841-1850
- [66] Hollemann, A.F.; Wiberg, E.; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, New York, de Gruyter Verlag, **1985**, 126 (ionischer Radius) bzw. 133 (kovalenter Radius)
- [67] Okada, Y.; Takebayashi, T.; Hashimoto, M.; Kasuga, S.; *Chem. Commun.* **1983**, 784 aus: Cambridge Datafiles, [07.07.2003], cif-file erstellt, mittels Platon die Abstände bestimmt: Ref. Code: BUNKOK
- [68] Kennard, C.H.L.; Reilly, E.J.O.; Schiller, S.; *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 1823; aus: Cambridge Datafiles, [07.07.2003], cif-file erstellt, mittels Platon die Abstände bestimmt, Ref. Code: FADZOZ
- [69] Jones, P.G.; Kirby, A.J.; Parker, J.K.; *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1992**, *48*, 841; aus: Cambridge Datafiles, [07.07.2003], cif-file erstellt, mittels Platon die Abstände bestimmt, Ref. Code: KOTHEG
- [70] Xie, Z.; Chui, K.; Yang, Q.; Mak, T.C.W.; Sun, J.; *Organometallics* **1998**, *17*, 3937; aus: Cambridge Datafiles, [05.03.2003], cif-file erstellt, mittels Platon die Abstände bestimmt, Ref. Code: HINKEU

- [71] Xie, Z.; Liu, Z.; Xue, F.; Mak, T.C.W.; *J.Organomet.Chem* **1997**, 539 127; aus: Cambridge Datafiles, [05.03.2003], cif-file erstellt, mittels Platon die Abstände bestimmt, Ref. Code: PULLAJ
- [72] Melmann, J.H.; Rhode, C.; Emge, T.J.; Brennan, J.G.; *Inorg.Chem.* **2002**, 41, 28; aus: Cambridge Datafiles, [05.03.2003], cif-file erstellt, mittels Platon die Abstände bestimmt, Ref. Code: UDISEF
- [73] Melmann, J.H.; Emge, T.J.; Brennan, J.G.; *Inorg.Chem.* **2001**, 40, 1078; aus: Cambridge Datafiles, [05.03.2003], cif-file erstellt, mittels Platon die Abstände bestimmt, Ref. Code: XEMQIP
- [74] Memmer, H.; Walsh, K.; Gade, L.H.; Lauher, J.W.; *Inorg.Chem.* **1995**, 34, 4062; aus: Cambridge Datafiles, [05.03.2003], cif-file erstellt, mittels Platon die Abstände bestimmt, Ref. Code: ZAXDUX
- [75] Willey, G.R.; Woodmann, T.J.; Drew, M.G.B.; *Polyhedron* **1997**, 16(19), 3385-3393
- [76] G.Smith, G.; Kennard, C.H.L.; *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1981**, 37, 1891; aus: Cambridge Datafiles, [07.07.2003], cif-file erstellt, mittels Platon die Abstände bestimmt, Ref. Code: BAGWUB
- [77] Qian, Ch.; Zou, G.; Sun, J.; *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1607-1611
- [78] Olbrich, F.; Gröger, G.; Behrens, U.; *Z. Kristallogr. NCS* **1999**, 214, 195-200
- [79] Hubert-Pfalzgraf, L.G.; Daniele, S.; Papiernik, R.; Massiani, M.-C.; Septe, B.; Vaissermann, J.; Daran.; J.-C.; *J. Mater. Chem.* **1997**, 7(5), 753-762
- [80] Sobota, P.; Przybylak, S.; Utko, J.; Jerzykiewicz, L.B.; *Organometallics* **2002**, 21(17), 3497-3499
- [81] Teff, D.J.; Caulton, K.G.; *Inorg. Chem.* **1999** 38, 2240
- [82] Jin, Z.-S.; Guan, J.-W.; Wei G.-C.; Hu, J.-Y.; Shen, Q.; *Chinese J. Struct. Chem. (Jiegou Huaxue)* **1990**, 9, 140; aus: Cambridge Datafiles, [27.11.2002], cif-file erstellt, mittels Platon die Abstände bestimmt, Ref. Code: KESKUO

- [83] Zhou, X.; Ma, H.; Wu, Z.; You, X.; Xu, Z.; Huang, X.; *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 11-13
- [84] Evans, W.,J.; Sollberger, M.,S.; *J.Am.Chem.Soc.* **1986**, *108*, 6095-6096
- [85] Hollemann, A.F.; Wiberg, E.; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, New York, de Gruyter Verlag, **1985**, 133
- [86] Hecht, E.; Gelbrich, T.; Wernik, S.; Weimann, R.; Thiele, K.H.; Sieler, J.; Schumann, H.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1061-1066
- [87] van Vliet, M.R.P.; Bursingh, P.; van Koten, G.; Vrieze, K.; *Organometallics* **1987**, *6(8)*, 1652-1664
- [88] Barnhart, D.M.; Clark, D.L.;Gordon, J.C.;Huffman, J.C.;Watkin, J.G.; Zwick, B.D.; *J.Am.Chem.Soc.* **1993**, *115*, 8461-8462
- [89] Heese, M.; Meier, H.; Zeeh, B.; *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme-Verlag, Stuttgart, **1991**
- [90] ETH Zürich - Biology Department, Institute for Molecular Biology & Biophysics, *Praktikumsskript 2002: Optische Aktivität: Circular dichroismus und optische Rotationsdispersion von Biopolymeren* [pdf] [online] [06.06.2003] <http://www.mol.biol.ethz.ch>
- [91] Richardson, F.S.; *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 17
- [92] Jensen, H.P.; Woodbye, F.; *Coord. Chem. Rev.* **1979**, *29*, 213
- [93] Richardson, F.S.; *Inorg. Chem* **1980**, *19*, 2806
- [94] Richardson, F.S.; Faulkner, T.R.; *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1565
- [95] Richardson, F.S.; *J. Less-Common Met.* **1989**, *149*, 161
- [96] Amberger, H.-D.; Schultz, H.; *Spectrochimica Acta* **1991**, *47A*, 233
- [97] Quian, C.; Wang, B.; Edelstein, N.; Reddmann, H.; Hagen, C.; Amberger H.-D.; *J. Alloys Comp.* **1994**, *207/208*, 87
- [98] Nakamura, M.; Okawa, H.; Kida, S.; Misumi, S.; *Bull. Chem: Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 3147

- [99] Amberger, H.-D.; Schultz, H; Edelstein, M.; *Spectrochimica Acta* **1986**, 42A, 657-667
- [100] Nicol, N.; Albrecht, R.; *Wissenschaftliche Arbeiten schreiben mit Word*, Addison-Wesley Verlag, München, **2002**
- [101] (Hermann/Brauer) Edelmann, F.T.; *Synthetic Methods of Organometallic in Inorganic Chemistry* Vol. 6, Thieme Verlag, New York **1997**, 88-90
- [102] Blicke, F.F.; Biel, J.H.; *J.Am.Chem.Soc.* **1954**, 76, 3163-3165
- [103] Merck-Katalog: *Chemikalien Reagenzien* **2003**
- [104] Fluka-Katalog: *Laborchemikalien und analytische Reagenzien* **2001/2002**
- [105] [online] [30.07.2003] <https://www.sigmaaldrich.com/new>

## 11 Anhang: Kristalldatensätze

(Dicyclopentadienylttrium-(*R*)-2N,N-dimethylamino-1-butanolat)

[Cp<sub>2</sub>Y-(*R*)-DMA]<sub>2</sub> **1**

CCDC-N <sup>o</sup>	192614
Empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Y <sub>2</sub>
Formula weight	670.54
Temperature	153(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	Orthorhombic
Space group	p2(1)2(1)2(1)
Unit cell dimensions	a = 849.97(4) pm    α = 90°. b = 1133.40(6) pm    β = 90°. c = 3222.52(16) pm    γ = 90°.
Volume	3.1044(3) nm <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.435 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.750 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1392
Crystal size	0.70 x 0.20 x 0.10 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.20 to 30.00°.
Index ranges-	11 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 15, -45 ≤ l ≤ 44
Reflections collected	75940
Independent reflections	9027 [R(int) = 0.1420]
Completeness to theta =	30.00° 99.9 %
Absorption correction	Multiscan
Max. and min. transmission	0.7055 and 0.1788
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	9027 / 0 / 350
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.794
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0374, wR2 = 0.0639
R indices (all data)	R1 = 0.0925, wR2 = 0.0699
Absolute structure parameter	-0.020(5)
Extinction coefficient	0.00139(16)
Largest diff. peak and hole	0.609 and -0.913 e.Å <sup>-3</sup>

(Dicyclopentadienylneodym-(*R*)-2N,N-dimethylamino-1-butanolat)

[Cp<sub>2</sub>Nd-(*R*)-DMA]<sub>2</sub> **2**

CCDC-N <sup>o</sup>	192612
Empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Formula weight	781.20
Temperature	153(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2(1)2(1)2(1)

Unit cell dimensions	a = 856.9(13) pm $\alpha = 90^\circ$ . b = 1134.9(11) pm $\beta = 90^\circ$ . c = 3277(3) pm $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	3.19(1) nm <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.628 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.251 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1560
Crystal size	0.5 x 0.3 x 0.1 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.46 to 24.50°.
Index ranges	-1 ≤ h ≤ 9, -1 ≤ k ≤ 13, -1 ≤ l ≤ 38
Reflections collected	4095
Independent reflections	3702 [R(int) = 0.0644]
Completeness to theta =	24.50° 99.9 %
Absorption correction	Empirical (SHELXA)
Max. and min. transmission	4.770 and 0.630
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3702 / 0 / 350
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.092
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0523, wR2 = 0.1101
R indices (all data)	R1 = 0.0832, wR2 = 0.1326
Absolute structure parameter	-0.08(6)
Extinction coefficient	0.00017(14)
Largest diff. peak and hole	1.122 and -1.169 e.Å <sup>-3</sup>

## (Dicyclopentadienylneodym-(S)-2N,N-dimethylamino-1-butanolat)

**[Cp<sub>2</sub>Nd-(S)-DMA]<sub>2</sub> 3**

CCDC-N <sup>o</sup>	210904
Empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Formula weight	781.20
Temperature	153(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2(1)2(1)2(1)
Unit cell dimensions	a = 859.47(4) pm $\alpha = 90^\circ$ . b = 1133.14(6) pm $\beta = 90^\circ$ . c = 3271.54(16) pm $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	3.1862(3) nm <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.629 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.252 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1560
Crystal size	9 0.72 x 0.14 x 0.07 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.24 to 32.53°.
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 16, -49 ≤ l ≤ 48
Reflections collected	85269
Independent reflections	11461 [R(int) = 0.0725]
Completeness to theta =	32.53° 99.6 %

Absorption correction	Multiscan
Max. and min. transmission	0.8044 and 0.2030
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	11461 / 0 / 349
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.236
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0471, wR2 = 0.0995
R indices (all data)	R1 = 0.0497, wR2 = 0.1005
Absolute structure parameter	0.02(2)
Extinction coefficient	0.0000
Largest diff. peak and hole	2.723 and -2.246 e.Å <sup>-3</sup>

(Dicyclopentadienyllanthan-(*R*)-2N,N-dimethylamino-1-butanolat)  
(Dicyclopentadienylsamarium-(*R*)-2N,N-dimethylamino-1-butanolat)  
[Cp<sub>2</sub>La-(*R*)-DMA][Cp<sub>2</sub>Sm-(*R*)-DMA] **LaSm**

CCDC-N <sup>o</sup>	199221
Empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> La N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Sm
Formula weight	781.98
Temperature	153(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2(1)2(1)2(1)
Unit cell dimensions	a = 862.9(3) pm    α = 90° b = 1136.5(4) pm    β = 90° c = 3295.8(10) pm    γ = 90°
Volume	3.2321(17) nm <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.595 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.131 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1556
Crystal size	0.50 x 0.10 x 0.10 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.44 to 30.00°
Index ranges -	0 ≤ h ≤ 12, -1 ≤ k ≤ 15, -10 ≤ l ≤ 46
Reflections collected	5399
Independent reflections	5233 [R(int) = 0.0193]
Completeness to theta =	30.00° 99.2 %
Absorption correction	Empirical (SHELXA)
Max. and min. transmission	0.7448 and 0.3035
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5233 / 0 / 350
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.136
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0366, wR2 = 0.1158
R indices (all data)	R1 = 0.0474, wR2 = 0.1500
Absolute structure parameter	0.03(4)
Extinction coefficient	0.0005(2)
Largest diff. peak and hole	2245 and -2050 e.nm <sup>-3</sup>

(Dicyclopentadienylpraseodym-(*R*)-2N,N-dimethylamino-1-butanolat)  
 (Dicyclopentadienylsamarium-(*R*)-2N,N-dimethylamino-1-butanolat)  
**[Cp<sub>2</sub>Pr-(*R*)-DMA][Cp<sub>2</sub>Sm-(*R*)-DMA] PrSm**

CCDC-N <sup>o</sup>	199222
Empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Pr Sm
Formula weight	783.98
Temperature	293(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2(1)2(1)2(1)
Unit cell dimensions	a = 863.1(3) pm    α = 90° b = 1145.3(4) pm    β = 90° c = 3302.6(13) pm    γ = 90°
Volume	3.27(1) nm <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.595 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.284 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1564
Crystal size	0.60 x 0.40 x 0.10 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.88 to 27.50°.
Index ranges-	-11<=h<=11, -14<=k<=10, -39<=l<=42
Reflections collected	21694
Independent reflections	7211 [R(int) = 0.0482]
Completeness to theta =	27.50° 98.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7348 and 0.2433
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7211 / 0 / 350
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.912
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0291, wR2 = 0.0460
R indices (all data)	R1 = 0.0352, wR2 = 0.0473
Absolute structure parameter	-0.035(12)
Largest diff. peak and hole	1141 and -548 e.nm <sup>-3</sup>

(Dicyclopentadienylneodym-(*R*)-2N,N-dimethylamino-1-butanolat)  
 (Dicyclopentadienylsamarium-(*R*)-2N,N-dimethylamino-1-butanolat)  
**[Cp<sub>2</sub>Nd-(*R*)-DMA][Cp<sub>2</sub>Sm-(*R*)-DMA] NdSm**

CCDC-N <sup>o</sup>	199223
Empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> Nd O <sub>2</sub> Sm
Formula weight	787.31
Temperature	293(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2(1)2(1)2(1)
Unit cell dimensions	a = 861.9(3) pm    α = 90° b = 1143.2(4) pm    β = 90° c = 3293.2(10) pm    γ = 90°

Volume	3.2448(17) nm <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.612 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.403 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1568
Crystal size	0.70 x 0.10 x 0.05 mm
range for data collection	1.89 to 27.00°
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 12, -40 ≤ l ≤ 41
Reflections collected	19492
Independent reflections	6965 [R(int) = 0.0394]
Completeness to theta =	27.00°, 99.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8483 and 0.1992
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6965 / 0 / 349
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.120
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0425, wR2 = 0.0678
R indices (all data)	R1 = 0.0491, wR2 = 0.0693
Absolute structure parameter	-0.004(18)
Largest diff. peak and hole	1288 and -847 e.nm <sup>-3</sup>

## Dicyclopentadienyllanthan-(S)-1-methyl-2-pyrrolidinylmethoxid

[Cp<sub>2</sub>La-(S)-HMP]<sub>2</sub> **6**

CCDC-N <sup>o</sup>	196710
Empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>44</sub> La <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Formula weight	766.51
Temperature	293(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2
Unit cell dimensions	a = 1033.42(8) pm α = 90°. b = 1374.44(11) pm β = 97.384(2)°. c = 2204.31(17) pm γ = 90°.
Volume	3.1050(4) nm <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.640 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.744 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1520
Crystal size	0.24 x 0.24 x 0.05 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	0.93 to 32.50°.
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -20 ≤ k ≤ 20, -33 ≤ l ≤ 32
Reflections collected	42399
Independent reflections	11093 [R(int) = 0.0660]
Completeness to theta =	32.50° 99.9 %
Absorption correction	Multiscan
Max. and min. transmission	0.8750 and 0.5588
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	11093 / 0 / 309

Goodness-of-fit on $F^2$	0.870
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0406$ , $wR_2 = 0.0731$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0756$ , $wR_2 = 0.0807$
Absolute structure parameter	0.06(2)
Largest diff. peak and hole	0.808 and $-1.368 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$

Dicyclopentadienylneodym-(S)-1-methyl-2-pyrrolidinylmethoxid  
**[Cp<sub>2</sub>Nd-(S)-HMP]<sub>2</sub> 7**

CCDC-N <sup>o</sup>	196709
Empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Formula weight	777.17
Temperature	153(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2
Unit cell dimensions	$a = 1015.75(4) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ . $b = 1351.44(6) \text{ pm}$ $\beta = 95.4310(10)^\circ$ . $c = 2169.75(9) \text{ pm}$ $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	2.9651(2) nm <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.741 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.494 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1544
Crystal size	0.40 x 0.20 x 0.05 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.52 to 32.50°.
Index ranges	$-15 \leq h \leq 15$ , $-20 \leq k \leq 20$ , $-32 \leq l \leq 32$
Reflections collected	40039
Independent reflections	10164 [ $R(\text{int}) = 0.0858$ ]
Completeness to theta =	32.50° 97.9 %
Absorption correction	Multiscan
Max. and min. transmission	0.8447 and 0.3355
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	10164 / 18 / 309
Goodness-of-fit on $F^2$	0.882
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0459$ , $wR_2 = 0.0812$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0802$ , $wR_2 = 0.0892$
Absolute structure parameter	-0.01(2)
Largest diff. peak and hole	2.416 and $-2.173 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$

Dicyclopentadienylsamarium-(S)-1-methyl-2-pyrrolidinylmethoxid  
**[Cp<sub>2</sub>Sm-(S)-HMP]<sub>2</sub> 8**

CCDC-N <sup>o</sup>	nicht hinterlegt
Empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Sm <sub>2</sub>
Formula weight	789.39
Temperature	293(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	Monoclinic

Space group	C2
Unit cell dimensions	a = 1024.24(10) pm $\alpha = 90^\circ$ . b = 1351.92(13) pm $\beta = 96.934(2)^\circ$ . c = 2193.3(2) pm $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	3.0149(5) nm <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.739 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.887 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1560
Crystal size	0.7 x 0.7 x 0.2 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	0.94 to 32.50°.
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -20 ≤ k ≤ 20, -33 ≤ l ≤ 33
Reflections collected	39844
Independent reflections	10621 [R(int) = 0.1301]
Completeness to theta =	32.50° 99.6 %
Absorption correction	Multiscan
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	10621 / 0 / 310
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.092
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0912, wR2 = 0.2303
R indices (all data)	R1 = 0.0987, wR2 = 0.2381
Absolute structure parameter	0.12(5)
Extinction coefficient	0.00080(18)
Largest diff. peak and hole	3.898 and -4.282 e.Å <sup>-3</sup>

(Dicyclopentadienyl-μ<sub>2</sub>-fluorophenylat-neodymium(III))**[Cp<sub>2</sub>Nd-FPL]<sub>2</sub> 17**

CCDC-N <sup>o</sup>	202471
Empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> F <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Formula weight	771.02
Temperature	153(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 1729.52(7) pm $\alpha = 90^\circ$ . b = 1535.13(6) pm $\beta = 104.1480(10)^\circ$ . c = 1052.76(4) pm $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	2.71033(18) nm <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.890 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.830 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1496
Crystal size	0.55 x 0.33 x 0.26 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.21 to 32.50°.
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -22 ≤ k ≤ 23, -15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	71943
Independent reflections	9762 [R(int) = 0.0506]
Completeness to theta =	32.50° 99.7 %
Absorption correction	Multiscan

Max. and min. transmission	0.4358 and 0.2271
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	9762 / 0 / 334
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.068
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0655, wR2 = 0.1479
R indices (all data)	R1 = 0.0701, wR2 = 0.1505
Largest diff. peak and hole	9.852 and -6.450 e.Å <sup>-3</sup>

(Dicyclopentadienyl-μ<sub>2</sub>-fluorobenzylat-yttrium(III))**[Cp<sub>2</sub>Y-FBZ]<sub>2</sub> 18**

CCDC-N <sup>o</sup>	202472
Empirical formula	C <sub>34</sub> H <sub>32</sub> F <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Y <sub>2</sub>
Formula weight	688.42
Temperature	293(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	Monoclinic
Space group	p2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 1114.87(9) pm α = 90°. b = 985.98(8) pm β = 109.303(2)°. c = 1400.74(12) pm γ = 90°.
Volume	1.4532(2) nm <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.573 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	4.016 mm <sup>-1</sup>
F(000)	696
Crystal size	0.50 x 0.20 x 0.20 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.04 to 32.58°.
Index ranges	-16<=h<=16, -14<=k<=14, -21<=l<=21
Reflections collected	38942
Independent reflections	5216 [R(int) = 0.0658]
Completeness to theta =	32.58° 98.5 %
Absorption correction	Multiscan
Max. and min. transmission	0.5006 and 0.2387
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5216 / 0 / 191
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.802
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0382, wR2 = 0.0839
R indices (all data)	R1 = 0.0871, wR2 = 0.0913
Largest diff. peak and hole	0.854 and -0.474 e.Å <sup>-3</sup>

(Dicyclopentadienyl-μ<sub>2</sub>-fluorobenzylat-neodymium(III))**[Cp<sub>2</sub>Nd-FBZ]<sub>2</sub> 19**

CCDC-N <sup>o</sup>	202473
Empirical formula	C <sub>34</sub> H <sub>32</sub> F <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Formula weight	799.08
Temperature	293(2) K
Wavelength	71.073 pm

Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 952.83(4) pm $\alpha$ = 86.5110(10)°. b = 1097.89(4) pm $\beta$ = 79.3030(10)°. c = 1560.48(6) pm $\gamma$ = 68.2870(10)°.
Volume	1.49019(10) nm <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.781 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.487 mm <sup>-1</sup>
F(000)	780
Crystal size	0.30 x 0.30 x 0.10 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.33 to 32.56°.
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 16, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	41185
Independent reflections	10498 [R(int) = 0.0567]
Completeness to theta =	32.56° 96.8 %
Absorption correction	Multiscan
Max. and min. transmission	0.7219 and 0.4210
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	10498 / 0 / 313
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.014
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0403, wR2 = 0.1049
R indices (all data)	R1 = 0.0505, wR2 = 0.1120
Largest diff. peak and hole	1.644 and -1.845 e.Å <sup>-3</sup>

(Dicyclopentadienyl-μ<sub>2</sub>-fluoroethanolato-neodymium(III))**[Cp<sub>2</sub>Nd-FEL]<sub>2</sub> 21**

CCDC-N <sup>o</sup>	202474
Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> F <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Formula weight	674.94
Temperature	293(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pbca
Unit cell dimensions	a = 1649.9(8) pm $\alpha$ = 90°. b = 1528.5(7) pm $\beta$ = 90°. c = 1924.9(9) pm $\gamma$ = 90°.
Volume	4.85(1) nm <sup>3</sup>
Z	8
Density (calculated)	1.847 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	4.262 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2608
Crystal size	0.48 x 0.24 x 0.24 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.10 to 28.22°.
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -19 ≤ k ≤ 20, -25 ≤ l ≤ 25
Reflections collected	53798
Independent reflections	5833 [R(int) = 0.2443]
Completeness to theta =	28.22° 97.3 %
Absorption correction	Multiscan

Max. and min. transmission	0.4278 and 0.2342
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5833 / 0 / 272
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.921
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0668, wR2 = 0.1425
R indices (all data)	R1 = 0.1267, wR2 = 0.1622
Extinction coefficient	0.00027(6)
Largest diff. peak and hole	2.037 and -2.179 e.Å <sup>-3</sup>

( $\mu_2$ -Chlorobenzylato-dicyclopentadienyl-neodymium(III))

[Cp<sub>2</sub>Nd-CBZ]<sub>2</sub> **22**

CCDC-N <sup>o</sup>	202470
Empirical formula	C <sub>34</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Formula weight	831.98
Temperature	153(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 2154.89(11) pm $\alpha = 90^\circ$ . b = 876.65(5) pm $\beta = 90.6460(10)^\circ$ . c = 3200.52(17) pm $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	6.0457(6) nm <sup>3</sup>
Z	8
Density (calculated)	1.828 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.604 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3248
Crystal size	0.80 x 0.31 x 0.17 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.58 to 32.50°.
Index ranges	-32 ≤ h ≤ 32, -13 ≤ k ≤ 13, -47 ≤ l ≤ 48
Reflections collected	153336
Independent reflections	21129 [R(int) = 0.1042]
Completeness to theta =	32.50° 96.5 %
Absorption correction	Multiscan
Max. and min. transmission	0.5794 and 0.1606
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	21129 / 6 / 722
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.031
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0641, wR2 = 0.1541
R indices (all data)	R1 = 0.0833, wR2 = 0.1608
Extinction coefficient	0.00015(4)
Largest diff. peak and hole	5.662 and -2.744 e.Å <sup>-3</sup>

(Tetracyclopentadienyl-hexakis- $\mu$ -2-chlorophenolato- $\mu_4$ -oxo-tetraneodymium)

[(CpNd)<sub>4</sub>O(CPL)<sub>6</sub>] **23**

CCDC-N <sup>o</sup>	200137
Empirical formula	C <sub>59</sub> H <sub>50</sub> Cl <sub>12</sub> Nd <sub>4</sub> O <sub>7</sub>

---

Formula weight	1873.35
Temperature	153(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	Monoclinic
Space group	Cc
Unit cell dimensions	a = 1449.28(18) pm $\alpha = 90^\circ$ . b = 2118.1(3) pm $\beta = 98.823(2)^\circ$ . c = 2171.3(3) pm $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	6.5863(14) nm <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.889 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.636 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3616
Crystal size	0.31 x 0.19 x 0.14 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.14 to 27.50°.
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -27 ≤ k ≤ 26, -27 ≤ l ≤ 28
Reflections collected	39077
Independent reflections	14751 [R(int) = 0.0524]
Completeness to theta =	27.50° 99.3 %
Absorption correction	Multiscan
Max. and min. transmission	0.6300 and 0.3986
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	14751 / 7 / 715
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.932
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0414, wR2 = 0.0798
R indices (all data)	R1 = 0.0532, wR2 = 0.0826
Absolute structure parameter	0.011(12)
Largest diff. peak and hole	1.218 and -0.800 e.Å <sup>-3</sup>

## 12 Publikationen und wissenschaftliche Beiträge

- 11. Tage der Seltenen Erden, **1998**, Köln, Poster: „Zweikernige Organometallkomplexe mit gleichen oder verschiedenen Lanthanoiden“
- 2. Norddeutsches Doktoranden Kolloquium, **1999**, Hamburg, Poster: „Homobinucleare Organolanthanoid-Komplexe mit N,N-Dimethylaminobutanolat-Brücken“
- 12. Tage der Seltenen Erden, **1999**, Hamburg, Poster: „Keine Angst vor paramagnetischen  $^1\text{H}$ -NMR-Proben“
- 3. GDCh-Jungchemiker-Workshop, **2000**, Hamburg, Poster: „Paramagnetische Verbindungen: NMR geht doch!“
- 3. Norddeutsches Doktoranden Kolloquium, **2000**, Hamburg, Poster: „NMR-Spektroskopie an paramagnetischen Verbindungen“
- 8. E.O. Fischer Tagung, **2001**, Blankensee, Vortrag: „Homodinucleare Organolanthanoid-Komplexe mit N,N-Dimethylaminobutanolat-Brücken“
- Schierwater, K.; Hanika-Heidl, H.; Bollmann, M.; Fischer, R.D.; Harris R.K.; Apperley, D.C.; *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *242*, 15-31
- Schierwater, K.; Hanika-Heidl, H.; Fischer, R.D.; „Heterobimetallic Organolanthanoide Alkoxide Complexes“ *J. Organomet. Chem.*, Manuskript in Vorbereitung

## 13 Lebenslauf

### PERSÖNLICHE DATEN:

geboren am 10. März 1971 in Berlin, ledig

### AUSBILDUNGSGANG:

- 04/99 - 07/03 Promotion am FB Chemie der Universität Hamburg  
Thema: „Chirale und achirale Lanthanoidorganyle mit  
funktionalisierten Alkoxidbrücken“
- 04/98 - 01/99 Diplomarbeit am FB Chemie der Universität Hamburg  
Thema: „Zweikernige Organolathanoid-Komplexe mit  
gleichen oder verschiedenen Metallatomen“
- 10/90 - 02/98 Chemiestudium am FB Chemie der Universität Hamburg
- 08/87 - 06/90 Oberstufe der Gesamtschule Stellingen in Hamburg  
Abschluss: Abitur
- 08/81 - 07/87 Gesamtschule Niendorf in Hamburg
- 08/77 - 07/81 Grundschule Frohmestrasse in Hamburg

### TÄTIGKEITEN:

- 04/99 - 09/02 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Anorganische und  
Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Betreuung des  
Freien Praktikums für anorganische Chemie
- 08/98 - 12/98 Betreuung von fortgeschrittenen Lehramtskandidaten  
im Praktikum
- 10/96 Studentische Hilfskraft für die Ausrichtung des  
„Tag der offenenTür“ FB Chemie
- 11/94 - 07/98 (mit Unterbrechungen) Betreuung von Nebenfachstudenten im  
organischen Grundpraktikum

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt habe und keine anderen als die genannten Hilfsmittel verwendet habe. Sie ist zuvor in gleicher oder ähnlicher Form keiner Prüfungsbehörde vorgelegt worden.