

„Der beste Weg, eine gute Idee zu finden, ist, eine Menge davon zu haben.“

Linus Carl Pauling (1901 - 1994)

Chemiker, Nobelpreis für Chemie 1954, Friedensnobelpreis 1962

1 Einleitung

1.1 Seltenerdmetalle

Zu den Seltenerdmetallen gehören neben den als Lanthanoiden bekannten 14 Elementen von Cer bis Lutetium, auch die Elemente Scandium, Yttrium und Lanthan der III. Nebengruppe. Durch ihren mit den Alkali- und Erdalkalimetallen vergleichbaren elektropositiven Charakter liegen die Seltenerdmetalle in der ihrer Stellung im Periodensystem entsprechenden stabilsten Oxidationsstufe +III vor. Die benachbarten Elemente zu den besonders stabilen Konfigurationen von Lanthan (nichtbesetzte 4f-Schale), Gadolinium (halbbesetzte 4f-Schale) und Lutetium (vollbesetzte 4f-Schale) können durch Aufnahme von Elektronen auch in der Oxidationsstufe +II oder durch Abgabe von Elektronen in der Oxidationsstufe +IV vorliegen. In Koordinationsverbindungen konnte bislang nur Cer in seiner höchsten Oxidationsstufe beobachtet werden, wohingegen zweiwertige Verbindungen von Samarium, Europium, Thulium, Ytterbium und überraschenderweise seit kurzem auch von Neodym und Dysprosium bekannt sind.¹

Die dreiwertigen Lanthanoidenkationen liegen in der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 4f^n$ vor, wobei die 4f-Orbitale aufgrund geringer radialer Ausdehnung im Inneren der Ionen durch die $5s^2$ - und $5p^6$ -Orbitale effektiv gegen die Einflüsse von etwaigen Liganden abgeschirmt werden.² Aus diesem Grund wird für die Koordinationsverbindungen der Lanthanoide ein überwiegend ionischer Bindungscharakter diskutiert, wodurch elektrostatische und sterische Faktoren bei der Komplexbildung in den Vordergrund rücken. Einige grundlegende Konzepte der Nebengruppenchemie, z.B. die 18-Valenzelektronenregel, erweisen sich als nicht mehr zutreffend. Die schwache Wechselwirkung der 4f-Orbitale mit Ligandenorbitalen zeigt sich auch in einer geringen Ligandenfeldaufspaltung,² weshalb in Verbindung mit der großen Spin-Bahn-Kopplung die Energiezustände der $4f^n$ -Elektronenkonfigurationen näherungsweise über das Russell-Saunders-Kopplungsschema berechnet werden können.³ Die Färbung der Seltenerdmetallverbindungen wird ebenfalls durch die geringe Ligandenfeldaufspaltung bestimmt. Während die diamagnetischen Komplexe in der Regel farblos sind, resultieren die Farben

der übrigen Komplexe in der Oxidationsstufe +III aus Laporte-verbotenen $4f \rightarrow 4f$ -Übergängen und werden nur schwach durch die – vorausgesetzt selbst farblosen – Liganden beeinflusst. In der zweiwertigen Oxidationsstufe zeigen die Lanthanoiden hingegen sehr intensive Farben, die durch einen Laporte-erlaubten $4f \rightarrow 5d$ -Übergang verursacht werden.

Die Besonderheiten der $4f$ -Orbitale beeinflussen neben den elektronischen auch die koordinativen Eigenschaften der Lanthanoidenkationen. Die von Lanthan bis Lutetium steigende Kernladungszahl wird durch die $4f$ -Elektronen nur unzureichend abgeschirmt, wodurch die außen liegenden $5s^2$ - und $5p^6$ -Elektronen eine größere effektive Kernanziehung erfahren und dadurch näher zum Atomkern wandern. Die daraus resultierende stetige Abnahme des Ionenradius bei zunehmender Atommasse ist unter dem Begriff Lanthanoidenkontraktion bekannt.⁴ Wie man Tabelle 1 entnehmen kann, liegen die Ionenradien von Yttrium und Lanthan im Bereich von denen der Lanthanoiden, was sich auch in einer analogen chemischen Reaktivität zeigt. Dadurch verschwimmen die formalen

Tabelle 1: Effektive Ionenradien [pm] nach Shannon⁵ für Seltenerdmetalle bei unterschiedlichen Oxidationsstufen und Koordinationszahlen.

Ln^{x+}/KZ	6	7	8	9	10	12
Sc^{3+}	74.5 R*		87.0 R*			
Y^{3+}	90.0 R*	96.0	101.9 R*	107.5 R		
La^{3+}	103.2 R	110.0	116.0 R	121.6 R	127.0	136.0 B
Ce^{3+}	101.0 R	107.0 G	114.3 R	119.6 R	125.0	134.0 B
Pr^{3+}	99.0 R		112.6 R	117.9 R		127.0 G
Nd^{3+}	98.3 R		110.9 R*	116.3 R		124.0 B
Pm^{3+}	97.0 R		109.3 R	114.4 R		
Sm^{3+}	95.8 R	102.0 G	107.9 R	113.2 R		
Eu^{3+}	94.7 R	101.0	106.6 R	112.0 R		
Gd^{3+}	93.8 R	100.0	105.3 R	110.7 RB		
Tb^{3+}	92.3 R	98.0 E	104.0 R	109.5 R		
Dy^{3+}	91.2 R	97.0 E	102.7 R	108.3 R		
Ho^{3+}	90.1 R		101.5 R	107.2 R	112.0	
Er^{3+}	89.0 R	94.5	100.4 R	106.2 R		
Tm^{3+}	88.0 R		99.4 R	105.2 R		
Yb^{3+}	86.8 R*	92.5 E	98.5 R	104.2 R		
Lu^{3+}	86.1 R		97.7 R	103.2 R		
Sm^{2+}		122	127	132		
Eu^{2+}	117	120	125	130	135	
Tm^{2+}	103	109				
Yb^{2+}	102	108 G	124			
Ce^{4+}	87		97		107	114
Tb^{4+}	76 R		88			

R aus r^3 vs. V-Diagramm (r = Kationenradius, V = Volumen der Elementarzelle); B = berechnet; G = geschätzt; * zuverlässigster Wert.

Unterschiede zwischen den Elementen der III. Nebengruppe und den Lanthanoiden im Experiment, weshalb im weiteren Text auf eine strikte Trennung zwischen den genannten Elementen verzichtet und die Abkürzung Ln für alle Seltenerdmetalle verwendet wird.

Bedingt durch die großen Ionenradien – selbst das kleinste Seltenerdmetall Scandium hat einen größeren Ionenradius als das um zehn Ordnungszahlen im Periodensystem weiter stehende Gallium (Sc^{3+} 74.5 pm, Ga^{3+} 62.0 pm; KZ 6) – werden im allgemeinen auch große Koordinationszahlen realisiert. Während bei den *d*-Übergangsmetallen und auch bei den Hauptgruppenelementen Koordinationszahlen von 2 bis 6 typisch sind, beobachtet man bei den Seltenerdmetallen überwiegend höhere Koordinationszahlen von 8 bis 16.⁶ Durch die Verwendung von sperrigen Liganden konnten allerdings auch Komplexe mit sehr niedrigen Koordinationszahlen realisiert werden (Tabelle 2).⁷

Eines der größten Probleme beim Umgang mit den Koordinationsverbindungen der Seltenerdmetalle stellt die überwiegend extreme Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit vieler Ausgangsverbindungen und der daraus gebildeten Produkte dar. Durch die stark oxophile Natur der Seltenerdmetalle können gängige Reinigungsverfahren – z.B. Säulenchromatographie – nicht angewendet werden und die gebildeten Komplexe tolerieren nur eine begrenzte Zahl von Lösungsmitteln, wie beispielsweise Kohlenwasserstoffe, Aromaten und Ether. Vor der Synthese sollte deshalb die

Tabelle 2: Beispiele für Ln^{3+} -Komplexe mit unterschiedlichen Koordinationszahlen des Zentralmetalls.

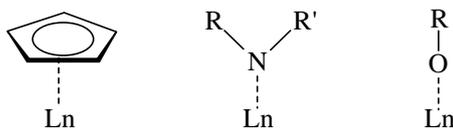
Komplex	KZ	Koordinationspolyeder
$[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}_3\text{Ln}]$	3	pyramidal
$[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}\}_3\text{La}]$	3	pyramidal, agostische b_{SiC} La-Wechselwirkung
$[(\text{Me}_3\text{C})_4\text{Lu}]^-$	4	tetraedrisch
$[\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}]_3\text{Y}\}_2]$	4	tetraedrisch
$[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{Ln}(\text{THF})_2]$ (Ln = Sc, Y, Er, Tm, Yb, Lu)	5	trigonal-bipyramidal, THF in den Axial-Positionen
$[\text{Me}_6\text{Ho}]^{3-}$	6	oktaedrisch
$[(\text{PhNH})_2\text{Gd}_2\text{Br}_4(\text{THF})_5]$	6 und 7	oktaedrisch und pentagonal-bipyramidal; Br-Atome jeweils in apicalen Positionen
LaI_3	8	PuBr_3 -Typ; Schichtstruktur
$\text{LaCl}_3, \text{LaBr}_3$	9	VCl_3 -Typ; dreifach-überdachtes trigonales Prisma
$[(\text{bipy})_2\text{La}(\text{NO}_3)_3]$	10	unregelmäßiges Polyeder
LaF_3	11 (7+2+2)	trigonal-prismatisch, alle Flächen überdacht
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{NH}]_3[\text{La}(\text{NO}_3)_6]$	12	ikosaedrisch mit zueinander gekippten O_2N -Ebenen
$[\{(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ScCl}\}_2]$	12	pseudo-tetraedrisch bei zentroider Ln-Cp-Bindung
$[(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{Ce}][\text{Li}(\text{THF})_4]$	16	D_{8h} -Symmetrie des Anions

Reaktionsführung und die Auswahl der Reagenzien und auf ein favorisiertes Produkt hin geplant werden, welches über fraktionierende Kristallisation oder durch Sublimation gereinigt werden kann.

Einige Seltenerdmetalle zeigen aufgrund ihrer ungepaarten Elektronen einen mehr oder weniger stark ausgeprägten Paramagnetismus, wodurch spektroskopische Untersuchungen mittels kernmagnetischer Resonanzspektroskopie (NMR) nicht immer möglich sind. Die diamagnetischen Komplexe von Y^{3+} , La^{3+} und Lu^{3+} können problemlos gemessen werden. Bei den zumeist ebenfalls geeigneten Komplexen von Ce^{3+} , Nd^{3+} und Sm^{3+} beobachtet man bedingt durch das paramagnetische Zentralmetall oftmals eine deutliche Signalverbreiterung einhergehend mit einer Verschiebung der Signale über einen weiteren Bereich.

1.2 Amidkomplexe der Seltenerdmetalle

Mittlerweile finden zahlreiche verschiedene Ligandensysteme in der Komplexchemie der Seltenerdmetalle Anwendung, wobei die überwiegende Anzahl auf Cyclopentadienyl- (Cp)⁸ und Pentamethylcyclopentadienylliganden (Cp^*)⁹ basieren.¹⁰ Weitere Ln-C-Bindungen werden z.B. mit Pentadienyl-,¹¹ Indenyl-,¹² Cyclooctatetraenid- (COT),¹³ Aren-¹⁴, Allyl-¹⁵ und Alkyl-¹⁶ realisiert. Neben diesen metallorganischen Verbindungen sind auch Koordinationsverbindungen mit Ln-P-,¹⁷ Ln-S-,¹⁸ Ln-O-¹⁹ und Ln-N-Bindungen²⁰ bekannt.* Die beiden letztgenannten Verbindungsklassen stellen mit den Alkoxy- und Amidliganden – neben dem Cp-Liganden und seinen Derivaten – die am häufigsten verwendeten Ligandentypen zur Stabilisierung von Seltenerdmetallkomplexen dar (Schema 1).²¹ Die Amide eröffnen dabei aufgrund der zweifachen Substituierbarkeit am Donoratom umfangreiche Möglichkeiten zum Liganden- und Komplexdesign.



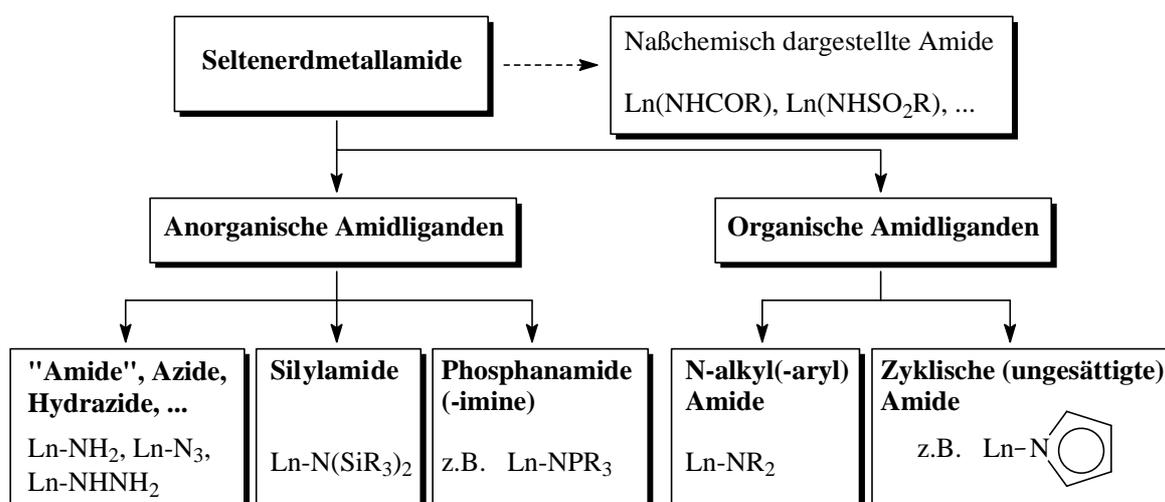
Schema 1: Die drei wichtigsten Ligandentypen in der Koordinationschemie der Seltenerdmetalle.

* Die angegebenen Literaturstellen sind teilweise Übersichtsartikel oder stellen Beispiele der entsprechenden Verbindungsklassen vor. Sie erheben in keiner Weise Anspruch auf Vollständigkeit, sondern geben nur einen kleinen repräsentativen Ausschnitt aus der Forschung wieder.

Nach dem HSAB-Konzept von Pearson²² stellen die Ln^{3+} -Ionen harte Lewis-Säuren dar, wodurch sich Amide aufgrund ihrer Eigenschaften als harte Lewis-Basen für die Ausbildung stabiler Ln-N-Bindungen anbieten. Diese können wiederum zur Darstellung wohldefinierter Reaktionszentren herangezogen werden, wodurch die Reaktivität der resultierenden Verbindungen für unterschiedlichste Anwendungen angepaßt werden kann. Als Beispiele können hierfür die Aktivierung kleiner reaktionsträger Moleküle, die homogene Katalyse und generell organische Synthesen aufgezeigt werden.²³

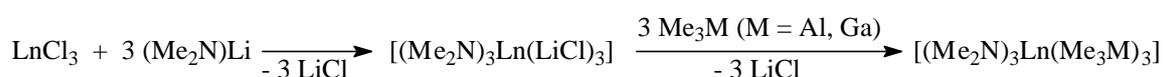
In Schema 2 ist die Einteilung der Seltenerdmetallamide in anorganische und organische Amidliganden dargestellt, wobei die klassischen naßchemisch zugänglichen Amide (z.B. Säure- und Sulfonamide) ausgeklammert werden. In vielen Fällen ist eine eindeutige Zuordnung schwer möglich, da die jeweiligen Liganden mehreren Untergruppen zugeordnet werden können. Im gängigen Sprachgebrauch und in der Literatur werden die Amide (analog die Alkoxide, usw.) auch oftmals in die metallorganische Komplexchemie eingegliedert, wobei in diesem Zusammenhang von metallorganischen Amidliganden gesprochen wird.²⁰ Der Begriff „metallorganisch“, dessen genaue Definition eigentlich eine Metall-Kohlenstoff-Bindung vorsieht, wird dabei formell auf analoge Verbindungen mit Metall-Stickstoff-Bindungen erweitert.

Da die Komplexchemie der Seltenerdmetalle normalerweise von großen, anionischen Ligandensystemen dominiert wird, ist es nicht weiter verwunderlich, daß die Chemie der „kleinen“ organischen N-Alkylamidliganden bislang wenig erforscht ist. Ähnlich wie bei den analogen reinen Alkylverbindungen beobachtet man auch hier bevorzugt die Bildung



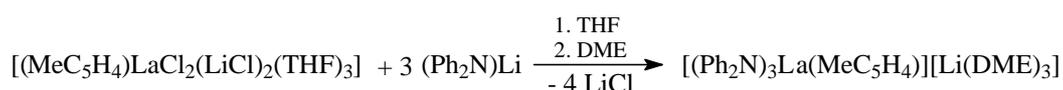
Schema 2: Formelle Einteilung der Seltenerdmetallamide.

von at-Komplexen.²⁰ So führt beispielsweise die Reaktion von Seltenerdmetalltrichloriden mit $(\text{Me}_2\text{N})\text{Li}$ zu dem unlöslichen Salz $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Ln}(\text{LiCl})_3]$, welches durch eine Folgereaktion mit Me_3Al oder Me_3Ga in lösliche Produkte der Zusammensetzung $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Ln}(\text{Me}_3\text{M})_3]$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) überführt werden kann (Schema 3).²⁴ Bei der in Abbildung 1a dargestellten Samariumverbindung beobachtet man eine η -Verbrückung des Dimethylamidliganden zwischen dem Zentralmetall und dem Galliumatom, sowie agostische Ln-C-Wechselwirkungen mit den Methylgruppen von zwei Trimethylgalliumeinheiten, wodurch sich ein viergliedriger Sm-N-Ga-C-Metallazyklus ausbildet.



Schema 3: Umsetzung von LnCl_3 mit Dimethylamid.

Der sterische Anspruch von Diphenylamid, als Beispiel für einen arylsubstituierten Amidliganden, ist ebenfalls ausreichend gering, um die Bildung von at-Komplexen zu ermöglichen. Bei der Umsetzung des LiCl-Adduktes von (Monomethylcyclopentadienyl)-lanthanchlorid mit $(\text{Ph}_2\text{N})\text{Li}$ wurde das komplexe Salz $[(\text{Ph}_2\text{N})_3\text{La}(\text{MeC}_5\text{H}_4)][\text{Li}(\text{DME})_3]$ (DME = Dimethoxyethan) als Produkt isoliert (Schema 4, Abbildung 1b).²⁵ Die Amidliganden liegen η -koordiniert vor und zeigen keine agostischen Wechselwirkungen. In der Literatur konnten keine Berichte über die erfolgreiche Darstellung von homoleptischen Diphenylamidkomplexen mit den Seltenerdmetallen gefunden werden.²⁶



Schema 4: Umsetzung von Ln-Komplexen mit Arylamidliganden.

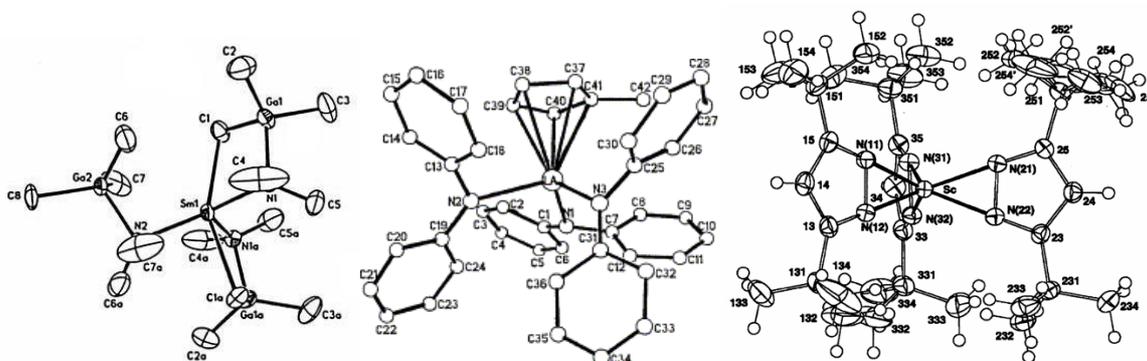
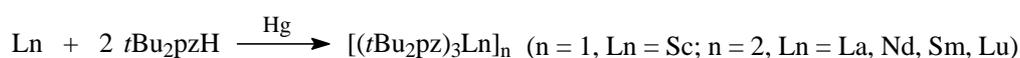


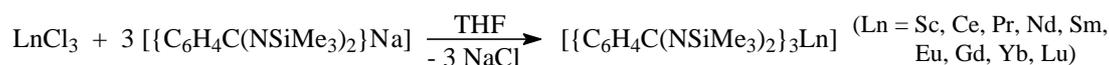
Abbildung 1a-c: Die Molekülstrukturen von $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Sm}(\text{Me}_3\text{Ga})_3]$, $[(\text{Ph}_2\text{N})_3\text{La}(\text{MeC}_5\text{H}_4)]^+$ und $[(3,5\text{-}t\text{Bu}_2\text{pz})_3\text{Sc}]$ im Festkörper.

In Abbildung 1c ist die Molekülstruktur des homoleptischen Komplexes $[(3,5\text{-}t\text{Bu}_2\text{pz})_3\text{Sc}]$ (pz = Pyrazolat) im Kristall dargestellt.²⁷ Hier beobachtet man eine h^2 -Koordination der Stickstoffatome des aromatischen Pyrazolrings unter Ausbildung eines dreigliedrigen Sc-N-N-Metallazyklus. Die Synthese erfolgt durch direkte, lösungsmittelfreie Umsetzung des Pyrazols mit einem Überschuß an Seltenerdmetall unter Verwendung von Quecksilber, welches die Metalloberfläche durch Amalgambildung aktiviert (Schema 5).^{27a} Die größeren Seltenerdmetalle bilden unter gleichen Reaktionsbedingungen Dimere, bei denen zwei Pyrazolatliganden verbrückend $m\text{-}h^2\text{-}h^2$ - und vier terminal h^2 -koordiniert vorliegen.



Schema 5: Quecksilbervermittelte, direkte Reaktion von Pyrazol mit Seltenerdmetallen.

Mit den als 6π -Elektronenliganden fungierenden Benzamidinen²⁸ wurde eine Vielzahl an Verbindungen mit unterschiedlichsten Substituenten an den Stickstoffatomen und/oder dem Ringsystem dargestellt. Homoleptische Seltenerdmetallkomplexe konnten hierbei durch Metathesereaktionen mit den Alkalimetallsalzen der entsprechenden Benzamidinate synthetisiert werden. Als Beispiel ist in Schema 6 die Umsetzung des Natriumsalzes von $\{\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\}^-$ mit LnCl_3 zu $[\{\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\}_3\text{Ln}]$ dargestellt. Überraschend ist dabei der Aspekt, daß drei sperrige Benzamidinatliganden für einen „schmalen“ Donorliganden wie beispielsweise Benzonitril ausreichend Platz in der Koordinationssphäre des Seltenerdmetalls lassen (Abbildung 2a).



Schema 6: Darstellung homoleptischer Benzamidinatkomplexe ausgehend von LnCl_3 .

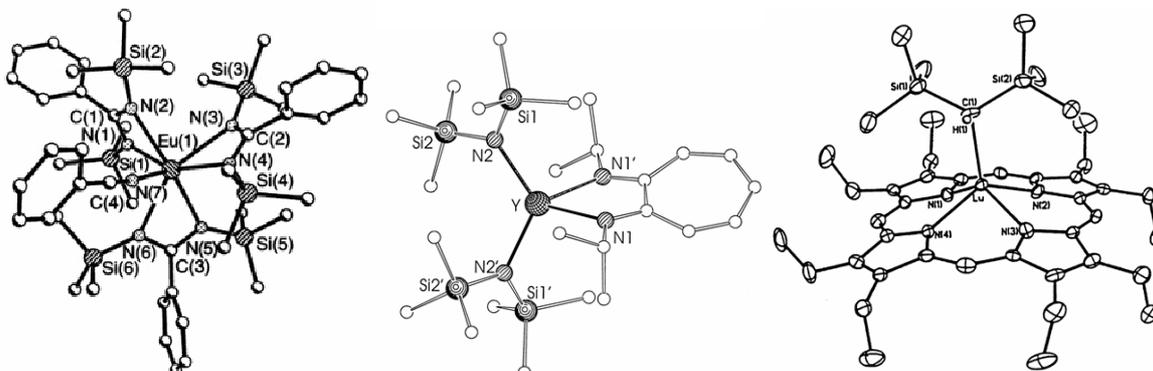


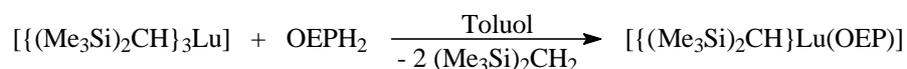
Abbildung 2a-c: Molekülstrukturen von $[\{\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\}_3\text{Eu}(\text{NCPH})]$, $[(i\text{Pr}_2\text{ATI})\text{Y}(\text{BTSA})_2]$ und $[(\text{OEP})\text{Lu}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ im Festkörper.

Eine vielversprechende Alternative zu 6π -Elektronenliganden bilden Aminotroponimate (ATI) in Form einfach geladener 10π -Elektronenliganden.²⁹ Die ATI-Liganden können formal als Analoga zu den Diazadienen aufgefaßt werden, sind aber als einfach negativ geladene Spezies im Unterschied zu diesen keine Radikale. In Abbildung 2b ist die Molekülstruktur von $[(iPr_2ATI)Y(BTSA)_2]$ (BTSA = Bis(trimethylsilyl)amid) im Kristall dargestellt, in der ein fünfgliedriger Y-N-C-C-N-Metallazyklus durch den ATI-Liganden aufgespannt wird. Die Synthese dieses Komplexes erfolgt über zwei aufeinanderfolgende Metathesereaktionen, zuerst durch Umsetzung von $LnCl_3$ mit dem Kaliumsalz von $(iPr_2ATI)^-$ und anschließender Reaktion mit zwei Äquivalenten KBTSA (Schema 7).



Schema 7: Darstellung eines monosubstituierten ATI-Yttriumkomplexes.

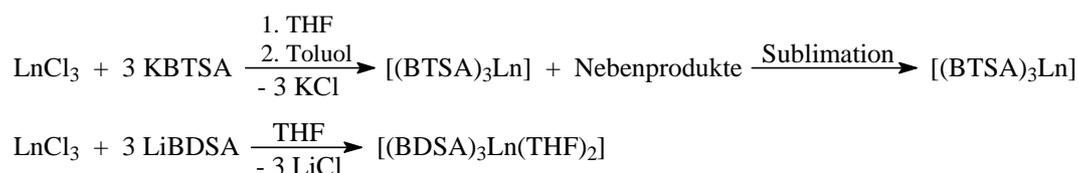
Mit der Hauptgrund für das Interesse an makrozyklischen Liganden, wie z.B. Phthalocyaninen oder Phorphyrinen, sind deren intrinsische paramagnetische und lumineszente Eigenschaften.²⁰ Als Beispiel ist in Abbildung 2c die Molekülstruktur von $[(OEP)Lu\{CH(SiMe_3)_2\}]$ (OEP = Octaethylporphyrinat) im Kristall dargestellt, in der gleich vier sechsgliedrige Lu-N-C-C-C-N-Metallazyklen vorliegen.³⁰ Auf der Spitze des durch die vier Stickstoffatome pyramidal aufgespannten Koordinationspolyeders sitzt ein Bis(trimethylsilyl)methanidligand. Die Darstellung erfolgt ausgehend von dem homoleptischen Silylalkylkomplex $[(Me_3Si)_2CH]_3Lu$ durch eine Metallierungsreaktion mit Octaethylphorphyrin (OEPH₂, Schema 8).



Schema 8: Darstellung eines OEP-Lutetiumkomplexes.

Zu den mit am bekanntesten anorganischen Amidliganden dürften Bis(trimethylsilyl)amid (BTSA) und das etwas kleinere Bis(dimethylsilyl)amid (BDSA) gehören. Das bereits 1972 in der Arbeitsgruppe von Bradley synthetisierte homoleptische $[(BTSA)_3Sc]$ ist der erste Vertreter der Seltenerdmetalle mit diesem Ligandensystem.³¹ Die ursprüngliche Synthese bestand in der direkten Umsetzung einer Suspension von wasserfreiem Seltenerdmetalltrichlorid und $(Me_3Si)_2NH$ in THF mit *n*-Butyllithium bei Raumtemperatur, anschließender

Extraktion mit Hexan und Reinigung durch Sublimation (75-100 °C, ~0.01 Pa).^{31c} Mittlerweile werden bevorzugt die Natrium- oder Kaliumsalze von BTSA als Transferreagenzien eingesetzt, wodurch Nebenprodukte wie z.B. [(BTSA)Li(THF)]₂ bei der Synthese vermieden werden. Die analogen BDSA-Komplexe lassen sich hingegen ohne störende Nebenprodukte aus dem Lithiumsalz von BDSA und LnCl₃ darstellen, wobei als Produkt das THF-Addukt [(BDSA)₃Ln(THF)₂] erhalten wird (Schema 9).³² In Abbildung 3a und 3b sind als Beispiele die Molekülstrukturen von [(BTSA)₃Dy] und [(BDSA)₃Y(THF)₂] im Festkörper dargestellt. Beim homoleptischen BTSA-Komplex können analog zum vorgestellten (Me₂N)⁻-Komplex agostische Ln-C-Wechselwirkungen beobachtet werden. Beide Substanzen werden als Ausgangsverbindungen für die Darstellung unterschiedlichster Seltenerdmetallkomplexe verwendet (sogenannte Silylamidroute).



Schema 9: Darstellung der dreifachsubstituierten Seltenerdmetallkomplexe von BTSA und BDSA.

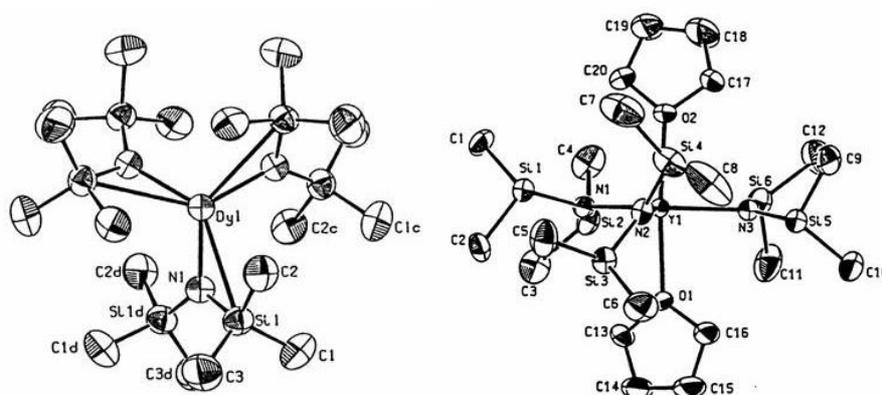


Abbildung 3a und 3b: Molekülstrukturen von [(BTSA)₃Dy] und [(BDSA)₃Y(THF)₂] im Festkörper.

Eine recht neue Gruppe von amidbasierenden Ligandensystemen in der Komplexchemie der Seltenerdmetalle sind die P-N-Liganden, wie beispielsweise Triphenylphosphaniminat (Ph₃PN)⁻ und *N*-(Diphenylphosphan)anilid (Ph₂PNPh)⁻. Der in der Arbeitsgruppe von Dehnicke bearbeitete (Ph₃PN)⁻-Ligand zeigt ähnlich zu den Pyrazolaten eine unterschiedliche Koordination innerhalb seiner homoleptischen Komplexe.⁷ In Abbildung 4a ist die Molekülstruktur des dimeren Komplexes [(Ph₃PN)₃Yb]₂ dargestellt, in dem die

(Ph₃PN)⁻-Liganden zweimal *m*-verbrückend und viermal terminal koordiniert vorliegen. Die Synthese dieser Komplexe gelingt durch die Umsetzung Seltenerdmetalltrichloriden oder -triflaten mit den Alkalimetallsalzen von (Ph₃PN)⁻ in THF (Schema 10).



Schema 10: Darstellung von homoleptischen Seltenerdmetallkomplexen mit dem (Ph₃PN)⁻-Liganden.

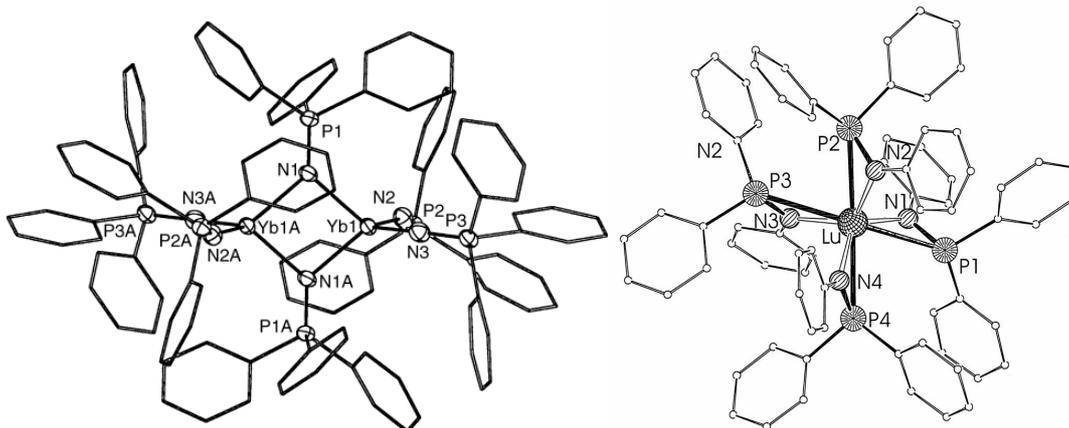
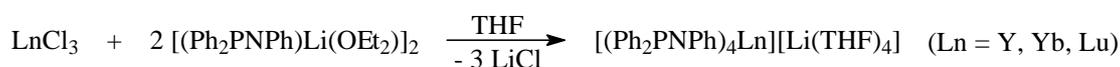


Abbildung 4a und 4b: Die Molekülstrukturen von [(Ph₃PN)₃Yb]₂ und [(Ph₂PNPh)₄Lu]⁻ im Festkörper.

Etwa zeitgleich zu den Arbeiten mit dem (Ph₃PN)⁻-Liganden wurden in unserer Arbeitsgruppe erste Komplexe der Seltenerdmetallen mit dem (Ph₂PNPh)⁻-Liganden dargestellt. Beide Liganden unterscheiden sich lediglich durch die Position einer Phenylgruppe und der damit einhergehenden unterschiedlichen Oxidationsstufe des Phosphoratoms (+V in (Ph₃PN)⁻ und +III in (Ph₂PNPh)⁻), wodurch in den jeweiligen Komplexen unterschiedliche Koordinationsarten beobachtet werden. Bei der Umsetzung von Seltenerdmetalltrichloriden mit dem Lithiumsalz des (Ph₂PNPh)⁻-Liganden stellen die homoleptischen, vierfachkoordinierten at-Komplexe das bevorzugt gebildete Produkt dar (Schema 11).³³ Wie man in der Molekülstruktur des in Abbildung 4b repräsentativ dargestellten Lu-Komplexes erkennen kann, liegt im Gegensatz zum (Ph₃PN)⁻-Liganden eine *h*²-Koordinationsart des (Ph₂PNPh)⁻-Liganden vor, wodurch sich dreigliedrige Ln-P-N-Metallazyklen ausbilden.



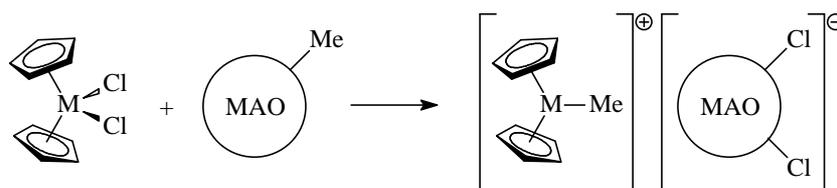
Schema 11: Darstellung von homoleptischen Seltenerdmetallkomplexen mit dem (Ph₂PNPh)⁻-Liganden.

1.3 Polymerisationskatalyse

Die moderne Polymerisationskatalyse begann mit der Entwicklung der klassischen Ziegler-Natta-Katalysatoren, für deren grundlegende Arbeiten die Namensgeber Karl Ziegler und Giulio Natta 1963 den Nobelpreis für Chemie erhielten. Diese in ihrer ursprünglichen Form auf TiCl_4 und Et_3Al basierenden heterogenen Mischkatalysatoren wurden über die Jahre stets weiterentwickelt, wobei jedoch der Mechanismus der eigentlich ablaufenden Katalyse aufgrund der schlechten analytischen Zugänglichkeit von Heterogensystemen bis heute noch nicht im Detail aufgeklärt werden konnte.

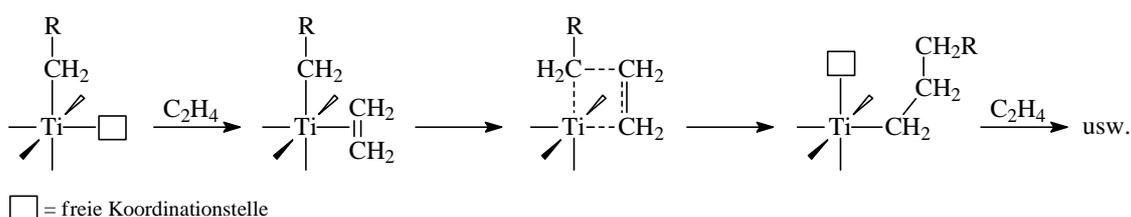
Parallel dazu wurden 1953 die ersten Metallocene von Titan und Zirkonium in der Arbeitsgruppe von Wilkinson³⁴ synthetisiert und kurz darauf in Analogie zu den Ziegler-Natta-Katalysatoren die ersten Polymerisationsversuche mit Aluminiumalkylen als Cokatalysatoren unternommen. In der weiteren Entwicklung fanden insbesondere die Aluminoxane, mit ihrem wohl bekanntesten Vertreter Methylaluminoxan (MAO), Anwendung als Cokatalysatoren. MAO hat die ungefähre Zusammensetzung $[\text{MeAlO}]_n$ mit einer Molmasse im Bereich von 1000-1500 g/mol, wobei eine exakte strukturelle Beschreibung auch hier bisher nicht gelang.³⁵ MAO fungiert gegenüber den Metallocenen analog zu den Aluminiumalkylen zunächst als Alkylierungsmittel, aber zugleich auch als dealkylierend wirkende Lewisäure.³⁶ Dadurch kommt es zur Ausbildung eines kationischen Reaktionszentrums am Metallocen (Schema 12), welches den eigentlichen aktiven Katalysator darstellt.

In Analogie zu den beschriebenen Titan- und Zirkonocenkatalysatoren wurde die Polymerisation von Ethen als eine der ersten katalytischen Transformationen mit Seltenerdmetallocenen durchgeführt.^{37a} Das 1982 erstmals von Watson vorgestellte Konzept dazu beruht darauf, daß Seltenerdmetallocene des Typs Cp_2LnR ($\text{R} = \text{H}, \text{Alkyl}$) isoelektronisch zu den einfach positiv geladenen Titan- bzw. Zirkoniummetallocen-



Schema 12: Bruttogleichung der Aktivierung von Metallocenen ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) mit MAO.

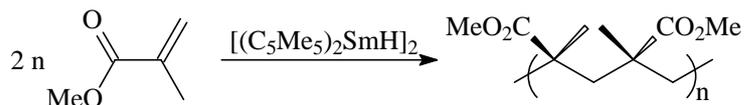
kationen sind.³⁷ Der für Ziegler-Natta-Systeme postulierte Cossee-Arlmann-Mechanismus für den Aufbau der Polymerkette (Schema 13)³⁸ wird dabei auch für die Seltenerdmetalle favorisiert. Bei den alternativen Mechanismen von McKinney³⁹ oder Green⁴⁰ finden bei der Generierung der Zwischenstufen Zweielektronen-Redoxreaktionen statt (z.B. Oxidative Addition). Im Falle der Seltenerdmetalle stehen die dafür notwendigen Oxidationsstufen nicht zur Verfügung, wodurch keiner der zuletzt erwähnten Mechanismen sinnvoll angewendet werden kann.



Schema 13: Cossee-Arlman-Mechanismus der Olefininsertion in Metall-Kohlenstoff-Bindungen.

Bei diesen Untersuchungen erwiesen sich die dimeren Hydride $[(C_5Me_5)_2LnH]_2$ als hochaktive Systeme, deren Aktivitäten mit den klassischen Ziegler-Natta-Katalysatoren vergleichbar sind. Der entsprechende Lanthan-Komplex erreichte Umsatzfrequenzen von über 1800 h^{-1} (25 °C , 10^5 Pa Ethen) und Molmassen von bis zu $1.5 \cdot 10^6\text{ g/mol}$.⁴¹ Die Aktivität (A) der Katalysatoren ist dabei vom Ionenradius des Zentralatoms abhängig ($A_{La} \geq A_{Nd} \gg A_{Lu}$) und die Kinetik der Reaktion zeigt, daß es sich um eine sogenannte „lebende“ Polymerisation handelt, bei der die *b*-Hydrideliminierung – als typische Kettenabbruchsreaktion z.B. bei den analogen Titankatalysatoren – keinerlei Rolle spielt. Im Unterschied zu den Titan- und Zirkoniumkomplexen werden allerdings länger-kettige Olefine, beispielsweise Propen und Butadien, nicht polymerisiert.

Außerdem können polare Olefine, wie z.B. Methylmethacrylat (MMA), durch $[(C_5Me_5)_2LnH]_2$ hoch regiospezifisch polymerisiert werden (Schema 14).⁴² Die molaren Massen, welche mit $[(C_5Me_5)_2SmH]_2$ als Katalysator erzielt werden, liegen zwischen 55000 und 563000 g/mol bei einer sehr engen Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n von 1.02 bis 1.04. Die katalytisch aktive Spezies dieser lebenden Polymerisation konnte im Fall von Samarium isoliert und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.^{42b} Es handelt sich um einen Bis(pentamethylcyclopentadienyl)samariumkomplex, an den zwei MMA-Einheiten in Form eines achtgliedrigen Rings an das Samariumatom koordiniert sind (Abbildung 6).



Schema 14: Regiospezifische Polymerisation von MMA.

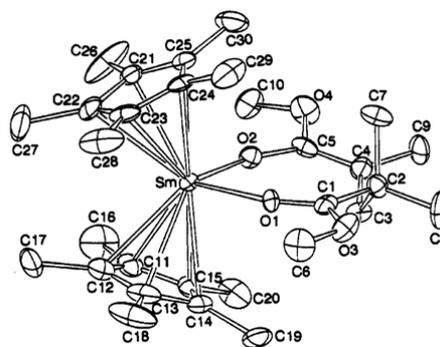
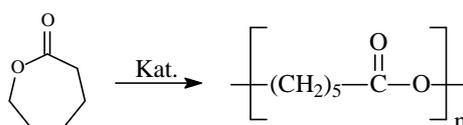


Abbildung 6 (rechts): $[(C_5Me_5)_2Sm(MMA)_2H]$ -Intermediat bei der Polymerisation von MMA.

Die überwiegende Anzahl der in der homogenen Katalyse angewendeten Seltenerdmetallverbindungen basieren heutzutage auf dem Cp-Liganden und seinen Derivaten, da sich Seltenerdmetallocene als hocheffiziente Katalysatoren für eine Vielzahl von katalytischen Anwendungen verwenden lassen. Typische Beispiele sind hierfür die bereits erwähnten Polymerisationen,⁴³ aber auch Hydrierungen⁴⁴, Hydroborierungen,⁴⁵ Hydrosilylierungen⁴⁶ und Hydroaminierungen/Zyklisierungen⁴⁷ von Olefinen. Bei der Verwendung von Amidien als Abgangsliganden stellt man gegenüber den Hydrid-, bzw Alkylkomplexen ähnliche Reaktivitäten bei unterschiedlichen Aktivitäten und Produktspektren fest. Ein weiterer Schritt zur Erweiterung des Produktspektrums wurde durch die formale Substitution der Cp-Liganden durch alternative Systeme, wie beispielsweise den vorgestellten anorganischen Amidliganden erreicht.

Im Fall der homoleptischen BTSA-Komplexe der Seltenerdmetalle, einer seit nunmehr über 30 Jahren bekannten Stoffklasse, waren lange Zeit keinerlei Anwendungen neben der vielfältigen Nutzung als Ausgangsverbindungen in der Komplexsynthese bekannt. Erst kürzlich wurden die katalytischen Aktivitäten der BTSA-Komplexe bei der Ringöffnungspolymerisation (ROP) von *e*-Capro- und *d*-Valerolacton untersucht.⁴⁸ Poly(*e*-caprolacton) ist aufgrund seiner bekannten biologischen Abbaubarkeit und einer sehr guten Kompatibilität mit einer Vielzahl an Polymeren einer der attraktivsten aliphatischen Polyester.^{48d} Gegenüber der klassischen Polykondensation stellt die Synthese mittels der ROP von Lactonen einen alternativen Zugang zu dieser Substanzklasse dar (Schema 15).



Schema 15: Katalytische Ringöffnungspolymerisation von *e*-Caprolacton.

In den Arbeitsgruppen von Dehnicke und Greiner sind hierzu unter anderem die homoleptischen Komplexe [(BTSA)₃Sm] und [(Ph₃PN)₃Ln] (Ln = Sm, Yb),^{48b,c} das THF-Addukt [(Ph₃PN)₆La₂(THF)] und [(Ph₃PN)₃Dy₂(C₅H₅)₃] im Vergleich mit den käuflichen homoleptischen Cp-Komplexen [(C₅H₅)₃Ln] (Ln = La, Yb) untersucht worden.⁴⁹ Ähnliche Arbeiten wurden in der Arbeitsgruppe von Okuda mit silylamidsubstituierten Seltenerdmetallocenen [(C₅H₄SiR₂NR')₂Ln]Li (Ln = Y, Lu; R = Me, *t*Bu; R' = (CH₂)₂OMe, (CH₂)₂NMe)^{48a} und in den Arbeitsgruppen von Jérôme und Dubois mit [(BTSA)₃Y] in Anwesenheit von *i*-Propanol durchgeführt.^{48d} Bei letzterem System kann man dabei von einer Mischung an Alkoxid- und Amidliganden am eigentlich katalytisch aktiven Komplex ausgehen. Zur besseren Übersicht sind die Resultate dieser katalytischen Untersuchungen in Tabelle 3 zusammenfassend aufgelistet.

Tabelle 3: Katalytischen Untersuchungen zur ROP von *ε*-Caprolacton mit anorganischen Amidliganden.

Katalysator	Monomer/ Kat	Temp (°C)	Dauer (min)	Ausbeute (%)	M _n (g/mol)	M _w /M _n
[(BTSA) ₃ Sm]	250:1	20	< 1	98	27000	2.38
[(Ph ₃ PN) ₃ Sm]	250:1	20	60	98	17000	1.68
[(Ph ₃ PN) ₃ Yb]	150:1	20	3	98	12660	1.32
[(Ph ₃ PN) ₃ Yb]	250:1	20	3	91	26120	1.38
[(Ph ₃ PN) ₆ La ₂ (THF)]	150:1	20	< 1	91	13030	1.77
[(Ph ₃ PN) ₆ La ₂ (THF)]	250:1	20	< 1	90	35070	1.47
[(Ph ₃ PN) ₃ Dy ₂ (C ₅ H ₅) ₃]	150:1	20	60	99	18480	1.44
[(Ph ₃ PN) ₃ Dy ₂ (C ₅ H ₅) ₃]	250:1	20	60	86	17890	1.45
[(C ₅ H ₄ SiMe ₂ N(CH ₂) ₂ OMe) ₂ Y]Li	147:1	RT	90	82	44000	1.5
[(C ₅ H ₄ SiMe ₂ N(CH ₂) ₂ NMe) ₂ Y]Li	199:1	RT	90	94	94000	1.7
[(C ₅ H ₄ SiMe ₂ N(CH ₂) ₂ OMe) ₂ Lu]Li	221:1	RT	300	42	14000	1.1
[(C ₅ H ₄ Si <i>t</i> Bu ₂ N(CH ₂) ₂ OMe) ₂ Y]Li	220 :1	RT	90	93	76000	1.8
[(C ₅ H ₄ Si <i>t</i> Bu ₂ N(CH ₂) ₂ NMe) ₂ Y]Li	246:1	RT	90	91	31000	1.6
[(BTSA) ₃ Y]/ <i>i</i> PrOH 1:10	^{a)}	20	1	100	4500	1.2
[(C ₅ H ₅) ₃ La]	150:1	20	80	98	32650	1.70
[(C ₅ H ₅) ₃ Yb]	150:1	20	120	80	9690	1.14

M_n= Zahlenmittel des Molekulargewichts, M_w= Gewichtsmittel des Molekulargewichts, M_w/M_n = Molekulargewichtsverteilung; ^{a)} nicht angegeben.