

Dissertation zu Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Von
reaktiven molekularen Vorläufern
zu höhervernetzten
Lanthanoid-Oxonitridcarbonaten
und nanokristallinen
Lanthanoid-Nitrid-Materialien

Ulrich Baisch

aus

Sindelfingen

2006

Erklärung:

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. W. Schnick betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 10. April 2006

.....

Dissertation eingereicht am 10.04.2006

1. Gutachter Prof. Dr. Wolfgang Schnick

2. Gutachter Prof. Dr. Ingo-Peter Lorenz

Mündliche Prüfung am 12.05.2006

Danke!

Herrn Prof. Dr. W. Schnick danke ich für die Überlassung dieses neuen interessanten und facettenreichen Forschungsthemas, die außergewöhnlich große Freiheit bei der Durchführung desselben, für seine stete Diskussionsbereitschaft, die hervorragenden Arbeitsbedingungen, die Chance, in Tagungen und DFG-Kolloquien einen Einblick in die deutsche Wissenschaftswelt zu erhalten und seine freundliche Unterstützung bei der Bewerbung auf eine Postdoc-Stelle.

Herrn Prof. Dr. I.-P. Lorenz danke ich für die Übernahme des Korreferats

Den Herren Prof. Dr. P. Gille, Prof. Dr. D. Johrendt, Prof. Dr. K. Sünkel und Dr. PD K. Karaghiosoff für die Bereitschaft als weitere Prüfer zur Verfügung zu stehen.

Herrn Dr. L. Maron danke ich für die Durchführung von DFT-Berechnungen.

Für das Messen diverser Einkristalle sowie die Durchführung von pulverdiffraktometrischen, elektronenmikroskopischen, NMR-, massenspektrometrischen und thermogravimetrischen Untersuchungen möchte ich den folgenden Wissenschaftlern danken (in alphabetischer Reihenfolge): Frau Dr. S. Beyer, Herrn Dr. S. Correll, Herrn Dr. M. Döblinger, Herrn Dr. G. Fischer, Herrn Dr. H. Höppe, Herrn PD Dr. K. Karaghiosoff, Frau Dr. A. Lieb, Frau B. Lotsch, Herrn Dr. O. Oeckler, Herrn Dr. S. Rannabauer, Herrn Dr. J. Schmedt auf der Günne, Herrn Dr. P. Mayer, Herrn Prof. Dr. J. Senker.

Den folgenden Studenten möchte ich für ihre tatkräftige Unterstützung innerhalb ihrer Bachelor-Arbeiten und Fortgeschrittenen-Praktika danken (in alphabetischer Reihenfolge): Frau M. Gvozdenac, Herrn G. Manolikakes, Herrn S. Obermeier, Herrn S. Pagano, Herrn C. Pöverlein, Frau J. Spatz, Herrn N. Streidl, Herrn M. Zeuner.

Den folgenden Festangestellten oder Ex-Festangestellten dieser Universität möchte ich im speziellen für ihre wissenschaftliche, technische und persönliche Unterstützung danken (in alphabetischer Reihenfolge): Frau E. Hermanns, Herrn M. Kidik, Frau E. Kiesewetter, Herrn R. Klinger, Frau C. Löhnert, Herrn P. Mayer, Herrn T. Miller, Herrn C. Minke, Herrn W. Wünschheim.

„Last but not least!“ möchte ich mich herzlich bei den folgenden lieben Arbeitskreiskollegen und -kolleginnen für ihre tatkräftige wissenschaftliche, technische und persönliche Unterstützung in guten und in schlechten Zeiten bedanken (in alphabetischer Reihenfolge): Herrn C. Beyer, Frau S. Beyer, Herrn D. Bichler, Frau C. Braun, Herrn S. Correll, Herrn Dr. H. Emme, Frau C. Hecht, Herrn G. Heymann, Herrn Dr. H. Höppe, Herrn PD Hubert Huppertz, Frau S. Jakob, Frau P. Jakubcova, Herrn F. Karau, Frau J. Kechele, Frau J. Knyrim, Frau A. Lieb, Frau B. Lotsch, Frau H. Müller, Frau A. Nag, Herrn Dr. O. Oeckler, Frau R. Pocha, Herrn Dr. S. Rannabauer, Herrn C. Röhlich, Frau R. Römer, Herrn A. Sattler, Herrn C. Schmolke, Herrn J. Sehnert, Herrn Prof. Dr. J. Senker, Frau L. Seyfarth, Herrn F. Stadler.

Personen denen ich darüber hinaus oder freundschaftlich sehr verbunden bin, möchte ich nicht mit Worten sondern mit Taten danken.

Abkürzungsverzeichnis

Ø	Durchschnitt	kJ	Kilojoule
°	Grad	Kap.	Kapitel
°C	Grad Celsius	kcal	Kilokalorien
a. u.	willkürliche Einheiten (arbitrary units)	l	Liter
Abb.	Abbildung	Ln	Lanthanoid
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie	MAS	Magic Angle Spinning
bzgl.	bezüglich	mg	Milligramm
BTMSA	bis(trimethylsilyl)amido	min	Minuten
CCD	Charged Coupled Device	mmol	Millimol
<i>d</i>	Abstand, Netzebenenabstand	MO	Molekülorbital
cm ⁻¹	Wellenzahl	MS	Massenspektrometrie
CN	Koordinationszahl (Coordination Number)	nm	nanometer
DFT	Density Functional Theory	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
EDX	Energy Dispersive X-ray analysis	<i>p</i>	Druck
F _c	berechneter Strukturfaktor	pm	picometer
F _o	beobachteter Strukturfaktor	ppm	parts per million
Gl.	Gleichung	REM	Rasterelektronenmikroskop
Gew.	Gewicht	s.	siehe
GooF	Goodnes of Fit	<i>T</i>	Temperatur
<i>h</i>	Stunden	<i>t</i>	Zeit
Hz	Hertz	Tab.	Tabelle
ICP	Inductively Coupled Plasma	TEM	Transmissionselektronen- mikroskop
int.	intern	UV	Ultraviolett
IP	Imaging Plate	Vis	Visible
IPDS	Imaging Plate Diffraction System	vgl.	vergleiche
IR	Infrarot	W	Watt
J	Joule	XRD	Pulverdiffraktometrie (X-ray Powder Diffraction)

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Stand der Forschung und Motivation	4
3	Arbeitstechniken und Analytik	9
3.1	Präparative Methoden	9
3.1.1	Vakuum-Vollglasschutzgasanlagen	9
3.1.2	Ammoniakgasanlage	14
3.1.3	Hochvakuumanlage	17
3.1.4	Ofentechnik	18
3.1.5	Autoklaventechnik	20
3.2	Analytische Methoden	22
3.2.1	Röntgenographische Methoden	22
3.2.2	Schwingungsspektroskopie	24
3.2.3	Massenspektrometrie	25
3.2.4	Elementaranalysen	25
3.2.5	Thermoanalyse	26
3.2.6	NMR-Spektroskopie	26
3.2.7	Elektronenmikroskopie	27
4	Seltenerdchloride mit und ohne Lösungsmittel	28
4.1	Einleitung	28
4.2	Bis(1,2-dimethoxyethan)trichloro-Lanthanoide	31
4.2.1	Synthese	31
4.2.2	Struktur von $\text{SmCl}_3(\text{DME})_2$	31
4.2.3	Spektroskopische Charakterisierung	33
4.3	Solvatisierte und unsolvatisierte Lanthanoid-Trichloride	35
4.3.1	Syntheseversuche in polaren Solvenzien	35
4.3.2	Syntheseversuche in aprotischen Solvenzien	37
5	Molekulare Vorläuferverbindungen	38
5.1	Einleitung	38
5.2	Tris[bis(trimethylsilyl)amido]-Lanthanoide	40
5.3	Tris(η^5 -cyclopentadienyl)-Lanthanoide	42
5.3.1	„Solid Angle Sum Rule“ und „Cone Packing Model“	42
5.3.2	Einleitung und Synthese	46
5.3.3	Röntgenstrukturanalysen	48
5.3.3.1	$[\text{Cp}_3\text{Ho}]$	50
5.3.3.2	$[\text{Cp}_3\text{Gd}]$ und $[\text{Cp}_3\text{Dy}]$	56

5.3.3.3	[Cp ₃ Ce]	59
5.3.4	SAS-Werte von Cp ₃ Ln-Komplexen	66
5.3.5	Spektroskopische Charakterisierungen	68
5.3.5.1	Infrarot- und Ramanspektroskopie	68
5.3.5.2	Optische Messungen an [Cp ₃ Gd]	71
5.3.5.3	Festkörper-NMR-Messungen an [Cp ₃ La]	73
5.4	Ammin[tris(η ⁵ -cyclopentadienyl)]-Lanthanoide	76
5.4.1	Einleitung und Synthese	76
5.4.2	Röntgenstrukturanalysen	78
5.4.3	SAS-Werte von [Cp ₃ LnNH ₃]	85
5.4.4	Schwingungsspektroskopische Charakterisierungen	87
5.4.5	Massenspektrometrische Charakterisierungen	90
5.4.6	DFT-Rechnungen	91
5.5	Amido[bis(η ⁵ -cyclopentadienyl)]-Lanthanoide	94
5.5.1	Einleitung und Synthese	94
5.5.2	Röntgenstrukturanalysen	96
5.5.3	SAS-Werte von [{Cp ₂ LnNH ₂ }] ₂	101
5.5.4	Schwingungsspektroskopische Charakterisierungen	103
5.5.5	Massenspektrometrische Charakterisierungen	105
5.5.6	DFT-Rechnungen	106
5.6	Bis(η ⁵ -cyclopentadienyl)[bis(trimethylsilyl)amido]cer(III)	109
5.6.1	Einleitung und Synthese	109
5.6.2	Schwingungsspektroskopische Charakterisierung	111
5.6.3	Massenspektrometrische Charakterisierung	112
5.6.4	SAS-Werte von [Cp ₂ CeN(SiMe ₃) ₂]	113
6	Carboxylierungsreaktionen, Synthese von „Single Source Precursor“	115
6.1	CO ₂ -Insertionsreaktionen in Lösung	116
6.1.1	Einleitung	116
6.1.2	Ammoniumcarbammat	118
6.1.3	Tris(<i>N,N</i> -Diisopropylcarbamato)-Lanthanoide	120
6.1.3.1	Synthese	120
6.1.3.2	Röntgenstrukturanalyse von [{Sm(O ₂ CN ⁱ Pr ₂) ₃ }] ₄	121
6.1.3.3	Schwingungsspektroskopische Charakterisierung	128
6.1.3.4	Geometrieoptimierung von [{Sm(O ₂ CN ⁱ Pr ₂) ₃ }] ₄	130
6.1.4	CO ₂ -Insertionsreaktionen von [Ln{N(SiMe ₃) ₂ }] ₃	132
6.1.4.1	Synthese	132

6.1.4.2	Schwingungsspektroskopische Charakterisierungen	135
6.1.5	CO ₂ -Insertionsreaktionen von [Cp ₃ LnNH ₃] und [{Cp ₂ LnNH ₂ }] ₂	137
6.1.5.1	Synthese	137
6.1.5.2	Schwingungsspektroskopische Charakterisierungen	139
6.2	Heterogene Fest-Gas-Reaktionen mit CO ₂	141
6.2.1	Einleitung	141
6.2.2	CO ₂ -Insertionsreaktionen von [Ce{N(SiMe ₃) ₂ }] ₃	142
6.2.3	CO ₂ -Insertionsreaktionen von [Cp ₃ DyNH ₃] und [{Cp ₂ DyNH ₂ }] ₂	145
6.2.3.1	[Cp ₃ DyNH ₃] mit CaH ₂	146
6.2.3.2	[Cp ₃ DyNH ₃] mit NaNH ₂	148
6.2.3.3	[(Cp ₂ DyNH ₂) ₂] mit NaNH ₂	150
6.2.4	Umsetzung von [(Cp ₂ HoNH ₂) ₂] im CO ₂ /N ₂ /H ₂ -Gasstrom	154
6.3	Reaktionen in überkritischem CO ₂	157
6.3.1	Einleitung und Synthese	157
6.3.2	CO ₂ -Insertionsreaktionen von [Cp ₃ YbNH ₃] und [(Cp ₂ YbNH ₂) ₂]	158
7	CO_x-Insertionsreaktionen mit Triphosgen	162
7.1	Einleitung	162
7.2	Umsetzungen mit [Ce{N(SiMe ₃) ₂ }] ₃	163
7.3	Umsetzungen mit [Cp ₃ YbNH ₃]	164
7.3.1	Lösungs-NMR-spektroskopische Charakterisierung	164
7.3.2	Schwingungsspektroskopische Charakterisierung	166
8	Thermischer Abbau molekularer Precursor zu Festkörpern	169
8.1	Nanokristalline Lanthanoid-Nitride	170
8.1.1	Einleitung und Synthese	170
8.1.2	<i>In-situ</i> -röntgenographische Untersuchungen	172
8.1.2.1	[(Cp ₂ LnNH ₂) ₂]	173
8.1.2.2	[(Cp ₂ LnNH ₂) ₂] und [Cp ₃ LnNH ₃] mit LiNH ₂ und CaH ₂	174
8.1.3	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	177
8.1.4	DFT-Rechnungen	179
8.2	CO ₂ -haltige „Single Source Precursor“	180
8.2.1	Einleitung	180
8.2.2	Thermischer Abbau CO ₂ -haltiger Lanthanoid-Komplexe	180
8.2.2.1	[(Ln(O ₂ CN ⁱ Pr ₂) ₃) ₄]	180
8.2.2.2	[(Cp ₂ ErNH ₂) ₂]	181

9	Diskussion und Ausblick	185
9.1	Seltenerdchloride mit und ohne Lösungsmittel	187
9.2	Molekulare Vorläuferverbindungen	188
9.2.1	Tris[bis(trimethylsilyl)amido]cer(III)	188
9.2.2	[Cp ₃ Ln], [Cp ₃ LnNH ₃], [{Cp ₂ LnNH ₂ }] ₂	189
9.2.3	[Cp ₂ CeN(SiMe ₃) ₂]	192
9.3	Carboxylierungsreaktionen, Synthese von „Single Source Precursor“	193
9.3.1	CO ₂ -Insertionen in Lösung	193
9.3.2	Heterogene Fest-Gas-Reaktionen mit CO ₂	195
9.3.3	Reaktionen in überkritischem CO ₂	196
9.4	CO _x -Insertionsreaktionen mit Triphosgen	197
9.5	Thermischer Abbau molekularer Precursor	198
9.5.1	Nanokristalline Lanthanoid-Nitride	198
9.5.2	Thermischer Abbau CO ₂ -haltiger Lanthanoid-Komplexe	199
9.5.3	Vergleich der synthetisierten Ln/O/C/N-haltigen Produkte	200
10	Zusammenfassung	203
11	Summary	208
12	Anhang	213
12.1	Kommerziell erhältliche Ausgangsverbindungen	213
12.2	Synthesevorschriften	214
12.3	Pulverdiffraktometrische Untersuchungen von [Cp ₃ Ln]	222
12.4	Einkristallstrukturanalysen von [Cp ₃ LnNH ₃]	225
12.5	Einkristallstrukturanalysen von [{Cp ₂ LnNH ₂ }] ₂	234
12.6	Temperaturabhängige pulverdiffraktometrische Untersuchungen	246
13	Literaturverzeichnis	250
14	Publikationen	260
15	Lebenslauf	263

1 Einleitung

Stickstoffhaltige Materialien rücken immer mehr in den Brennpunkt der aktuellen Materialforschung.^[1,2] Mit dem Einbau von Kohlenstoff oder Sauerstoff in nitridhaltige Festkörperverbindungen konnten bereits oft Stoffe mit besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften synthetisiert werden.^[3-8]

C/N-haltige Verbindungen zeigen ein sehr breites Spektrum von Anwendungsmöglichkeiten im Alltag. Extrem temperaturbeständige Werkstoffe,^[2] Polymere^[9,10] und Hochleistungskeramiken^[1,4] konnten bereits durch die chemische Verbindung von C und N in Festkörperverbindungen dargestellt werden.

Der Einbau von Sauerstoff in nitridhaltige anorganische Festkörper führte ebenfalls zu Materialien mit interessanten Eigenschaften, die sich von denen der binären Edukte deutlich unterscheiden. So ist durch den Einbau von Sauerstoff in P/N-haltige Verbindungen die Synthese einer neuartigen Zeolithspezies gelungen.^[11] Oxonitridosilicate und Carbido-nitridosilicate sind wegen ihrer Temperaturbeständigkeit und interessanten Strukturchemie eine oft diskutierte Verbindungsklasse in der aktuellen Forschung geworden.^[12-14]

Die Verwendung von Seltenerden bei der Synthese neuartiger Oxonitridosilicate und Carbido-nitridosilicate führte zu Materialien mit außergewöhnlichen optischen Eigenschaften. Effiziente Phosphore für Leuchtdioden (LEDs) konnten bereits mehrfach patentiert werden.^[3,5,15]

Verbindungen, die ausschließlich aus C und N zusammengesetzt sind, wird ebenfalls ein großes Anwendungsspektrum zugesprochen. C_3N_4 soll aufgrund quantenmechanischer Rechnungen ein Stoff sehr großer Härte und Temperaturbeständigkeit darstellen.^[16,17] Trotz großer Bemühungen in der aktuellen Forschung konnte jedoch noch nicht von der gesicherten Synthese eines dreidimensional verknüpften Festkörpers mit der Zusammensetzung C_3N_4 berichtet werden.^[16-19] Über erste Anzeichen für die Synthese von graphitartig aufgebautem C_3N_4 besteht mittlerweile jedoch Sicherheit.^[20]

Zusammengefasst kann daher behauptet werden, dass die Synthese von Nitridophosphaten, Nitridosilicaten und Nitridocarbonaten vielversprechend ist bezüglich eines hohen Anwendungspotentials in der Materialchemie. Der Einbau von Sauerstoff zu Oxonitridophosphaten und Oxonitridosilicaten erweiterte das Spektrum von Anwendungsmöglichkeiten dieser Festkörper deutlich,^[21,22] und die Verwendung von Lanthanoiden

fürte bei den Nitridosilicaten schließlich zur direkten Verwendung in industriellen Prozessen.^[3,5]

Interessant ist es daher, den Sauerstoffeinbau auch auf die Nitridocarbonate zu übertragen und zu untersuchen, wie sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften zwischen N-haltigen Edukten und N/O-haltigen Produkten unterscheiden. Eventuell kann der Einbau von Sauerstoff entscheidend bei der ein- bis mehrdimensionalen Vernetzung im Festkörper beitragen.

Eine Höhervernetzung konnte bei den Nitridocarbonaten beispielsweise mit der Synthese von metallhaltigen Cyanamiden oder Guanidinderivaten erreicht werden.^[18,23]

Ein zentrales Ziel dieser Arbeit war es daher, metallhaltige O/C/N-haltige höhervernetzte Festkörper herzustellen. Diese Verbindungen werden im Folgenden auch als Oxonitridocarbonate bezeichnet, da das C-Atom dabei immer als zentrales Teilchen in der Oxidationsstufe +IV im anionischen Molekülgerüst vorliegen soll.

Vorerst sollte ein hoher Vernetzungsgrad unter Verwendung von Metallatomen erreicht werden. Aufgrund ihres großen Eigenschaftspotentials, ihrer Oxophilie und Fähigkeit, große Koordinationszahlen auszubilden boten sich die Lanthanoid-Elemente an.

Für die Synthese höherkondensierter N-haltiger Festkörper hat sich die Verwendung molekularer Vorläuferverbindungen (Precursor) bereits mehrfach gut bewährt.^[24-27] Die Synthese B/N/C-haltiger Festkörper gelang Jansen *et al.* unter Verwendung von Trichlorsilylaminodichlorboran (TADB).^[28] Für die Synthesen von Nitridosilicaten und Nitridophosphaten wurde im eigenen Arbeitskreis der strukturell noch nicht vollständig aufgeklärte Precursor Siliciumdiimid ($\text{Si}(\text{NH})_2$) oder $\text{Cl}_3\text{SiNPCl}_3$ entwickelt,^[8,22,29] während die Synthese oligomerer C/N-haltiger Phasen mit Melamin (Cyanursäuretriamid) gelang.^[18,20,30]

Zuerst stand daher die Synthese O/C/N-haltiger molekular aufgebauter Lanthanoid-Komplexe im Vordergrund des in diesem Arbeitskreis neu gegründeten Forschungsgebietes. Erst danach sollte das im Komplex molekular vororganisierte $\text{Ln}[\text{O}_x\text{C}_y\text{N}_z]$ -Fragment thermisch zum höhervernetzten Festkörper abgebaut werden.

Als CO-Lieferant für die Synthese hochvernetzter Nitridocarbonate wurde hauptsächlich CO_2 verwendet. Die Verwendung dieses Gases bietet sich unter mehreren Gesichtspunkten an. So kann mit dieser Verbindung ein definiertes Verhältnis $\text{C} : \text{O} = 1 : 2$ im nitridischen Festkörper eingehalten werden. Hinzu kommt die problemlose Reinigung und Handhabung dieser im Allgemeinen ungiftigen Verbindung innerhalb eines Syntheseprozesses. CO_2 besitzt zudem sehr günstige physikalische Eigenschaften, wie zum Beispiel der Übergang in

den überkritischen Zustand bei relativ niedrigen Drücken und Temperaturen ($T_c = 31\text{ °C}$, $p_c = 73.75\text{ bar}$).^[31] Außerdem kann durch die Nutzung dieses umweltpolitisch problematischen Gases in chemischen Syntheseprozessen eine erhöhte Eignung für industrielle Zwecke erreicht werden.

Im folgenden Kapitel 2 soll ein kurzer Überblick über den aktuellen Kenntnisstand verschiedener Nitrido- und Oxonitridocarbonate gegeben werden sowie eine nähere Beschreibung des bearbeiteten Forschungsthemas und eine genauere Definition der verfolgten Forschungsziele. Kapitel 3 erläutert die präparativen Methoden und Arbeitsgeräte, die in dieser Arbeit Verwendung fanden. Das Forschungsthema selbst wurde in die Kapitel 4 bis 8 unterteilt, diese richten sich nach den unterschiedlichen Syntheseschritten zur Darstellung von O/C/N-haltigen Verbindungen. In Kapitel 9 werden die Forschungsergebnisse noch einmal kurz diskutiert und kritisch beurteilt, außerdem wird gegebenenfalls eine mögliche weitere Vorgehensweise vorgeschlagen. Kapitel 10 fasst in aller Kürze die Ergebnisse dieser Dissertation zusammen, während im Anhang 12 alle nicht näher diskutierten Daten und Abbildungen von Strukturen und Messungen sowie Syntheseanleitungen zusammengefasst wurden.

2 Stand der Forschung und Motivation

Als Nitridocarbonate können im weiteren Sinne alle Verbindungen bezeichnet werden, die sich durch den vollständigen Ersatz der Sauerstoffatome durch Stickstoffatome im Carbonat-Ion ergeben. Oxonitridocarbonate werden schließlich durch die teilweise Substitution von O durch N erhalten. Die Oxidationsstufe +IV von Kohlenstoff muss dabei erhalten bleiben. Abbildung 2-1 gibt eine Auswahl verschiedener Nitridocarbonate und Oxonitridocarbonate wieder.

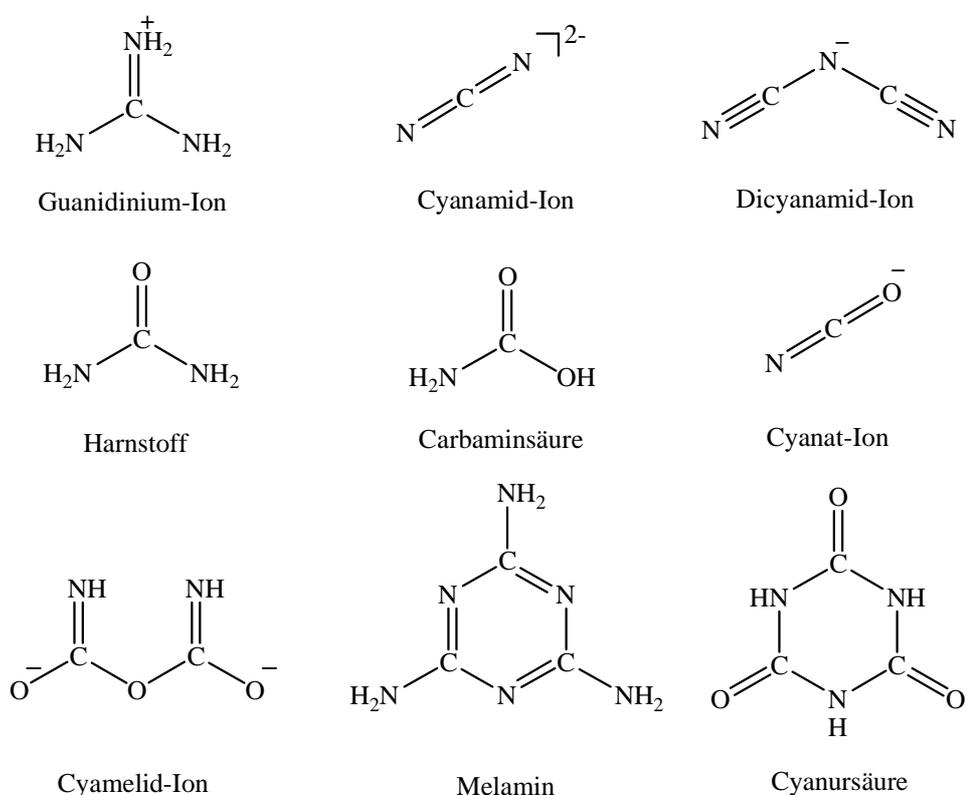


Abbildung 2-1: Ausgewählte Verbindungen, die als Nitridocarbonate oder Oxonitridocarbonate bezeichnet werden können.

Einige dieser Verbindungen sind in unsubstituierter deprotonierter Form stabil und sind als anionische Bestandteile von Salzen oder als Liganden in der Koordinationschemie bekannt. Neben den Cyanaten und Isocyanaten wurde bereits oft von Cyanamiden und Dicyanamiden berichtet.^[18,23,32-34] Etwas seltener finden sich Synthesen von Cyanureaten.^[35] Allerdings wird dabei nur in seltenen Fällen von einer vollständigen Deprotonierung ausgegangen. Von H-freien Ureat-, Guanidinat-, Cyamelid- oder Melaminat-Ionen konnten bislang noch keine

experimentellen Berichte gefunden werden. Dies erscheint relativ verständlich in Anbetracht der negativen Gesamtladung solcher Moleküle. Das Ureat- bzw. Cyamelat-Ion müsste vierfach, das Melaminat- und Guanidinat-Ion sechsfach negativ geladen vorliegen.

Für protonenfreie Carbamat-Ionen existieren bislang ebenfalls keine Syntheseberichte, wohl aber über eine ganze Reihe einfach und zweifach protonierter oder substituierter Carbamato-Komplexe. So konnten Johnson *et al.* beispielsweise eine Clusterverbindung mit einem stickstoffkoordinierten Imidocarbamat ($[\text{HNCOOH}]^-$) darstellen und IR-spektroskopisch charakterisieren.^[36] Ammoniumcarbamat ($[\text{NH}_4]^+[\text{H}_2\text{NCOO}]^-$) ist in geschlossenen Gefäßen bei Raumtemperatur stabil^[37] und über die Bildung einfach protonierter Imidocarbonate von Alkali- und Erdalkalimetallen berichten Bernard *et al.*^[38-40]

Verbindungen des Typs NCO_2 und NCNO waren bereits oft Gegenstand theoretischer Überlegungen. Schema 2-2 gibt einen Überblick über die theoretisch ermittelten ladungsfreien Konstitutionsisomere.^[41-44]

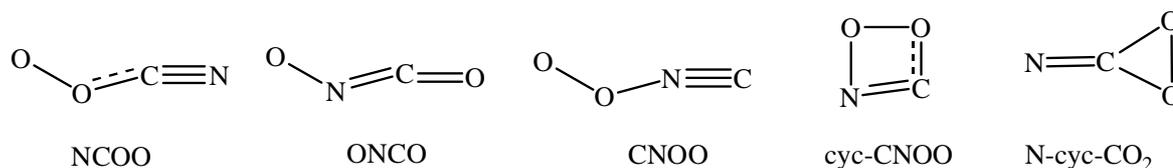
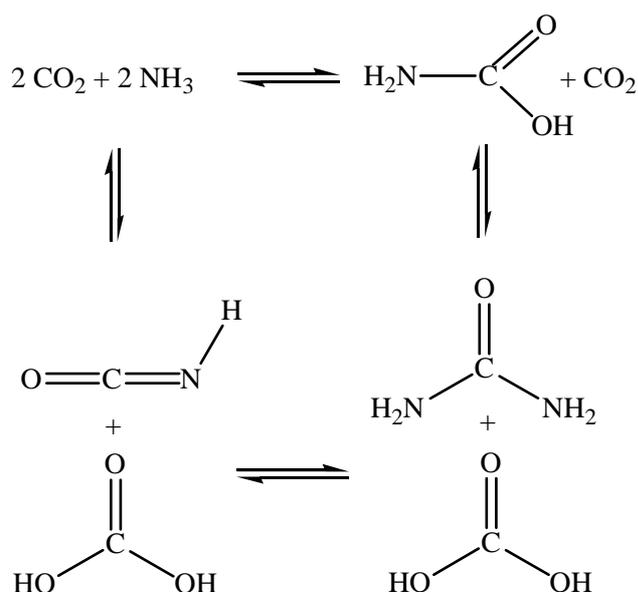


Abbildung 2-2: Theoretisch ermittelte Strukturen von NCO_2 -haltigen ladungsfreien Molekülfragmenten. Die Existenz von ONCO wurde bei tiefen Temperaturen bereits nachgewiesen.

Das Isomer ONCO konnte bereits bei Temperaturen von 4 K experimentell mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen werden.^[44] Bemerkenswert ist das Molekül N-cyc-CO₂, es stellt eine deprotonierte Form von Carbaminsäure dar, also ein Oxonitridocarbonat.

Die Synthese dieser Verbindungen wäre auf unterschiedliche Art und Weise denkbar. Eine Möglichkeit ist die Reaktion von CO_2 mit N^{3-} . Schema 2-1 zeigt Möglichkeiten für eventuell im Gleichgewicht zueinander stehende Produkte innerhalb von Additionsreaktionen. Betrachtet wurde dabei die Reaktion von CO_2 mit NH_3 .

Führt man diese Reaktion im Labor durch, indem man CO_2 in einem geschlossenen Gefäß auf flüssiges Ammoniak leitet, kann die heftige Bildung von Ammoniumcarbamat beobachtet werden. Für Amido-, Imido- und Ammin-Komplexe ist jedoch auch ein anderer Reaktionsablauf möglich.



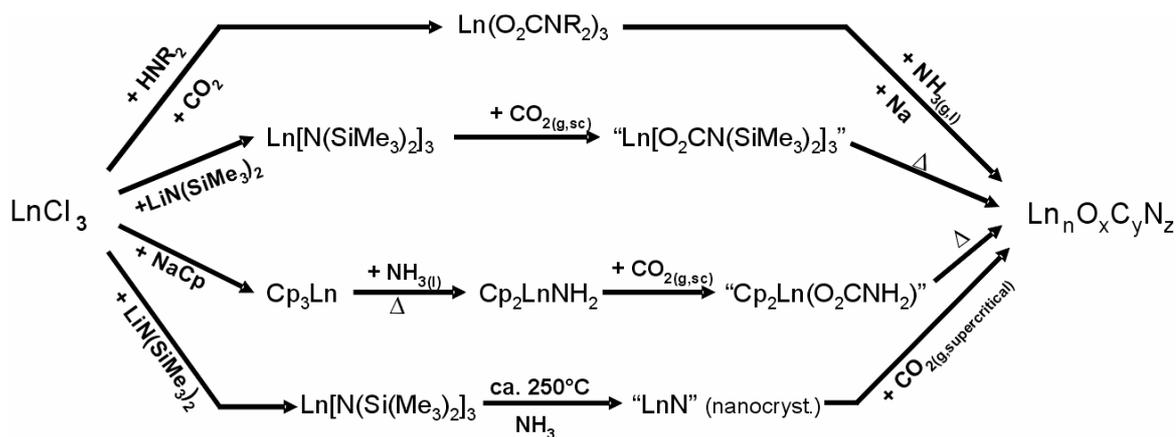
Schema 2-1: Miteinander eventuell konkurrierende Reaktionen zwischen CO₂ und Ammoniak.

Metallhaltige N-Alkylcarbamate wurden über die Reaktion von CO₂ mit der Ln-N-Bindung von Metallkomplexen dargestellt. Chisholm *et al.* und Calderazzo *et al.* haben davon in den 70er Jahren berichtet.^[45-47]

Carbamatokomplexe zeigen eine große Strukturvielfalt durch die verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten des O₂CN-Fragments. Der Ligand kann sowohl an den zwei Sauerstoffatomen als auch am Amid koordiniert werden und eignet sich daher besonders gut für die Verbrückung von Metallzentren.^[48,49]

Die Synthese geeigneter Lanthanoid-Carbamate als molekulare Precursor für thermische Abbaureaktionen sollte daher durch die Addition von Kohlendioxid an reaktive N-haltige Lanthanoid-Komplexe erfolgen. Diese molekular vororganisierten O₂CN-haltigen Komplexe sollten auf möglichst unterschiedliche Weise synthetisiert werden. Hochreaktive lanthanoid- und stickstoffhaltige Ausgangsverbindungen waren für die CO₂-Insertion am Komplex nötig. Teilweise mussten diese N-haltigen Vorstufen erstmalig synthetisiert werden.

Anschließend sollten die molekular vororganisierten O/C/N-haltigen Komplexe durch thermischen Abbau zu höhervernetzten Lanthanoid-Oxonitridcarbonaten abgebaut werden. Schema 2-2 veranschaulicht die geplanten Carboxylierungsvarianten ausgehend von einfachen lanthanoidhaltigen Ausgangsprodukten.



Schema 2-2: Schematische Übersicht dieses Forschungsvorhabens zu Beginn dieser Arbeit.

Als Edukt für alle weiteren Reaktionen wurden Lanthanoid-Trichloride verwendet. Je nach Anforderung sollten diese in Lösung, suspendiert oder als Festkörper eingesetzt werden. Für eine bessere Umsetzung in Lösung oder Suspension wurden daher auch solvatisierte Ln-Chloride benötigt. In Kapitel 4 werden Experimente zu neuartigen Synthesen dieser Ausgangsverbindungen geschildert.

Der nächste Syntheseschritt war die Synthese von N-haltigen Komplexen für die Reaktion mit CO_2 (Kap. 5). Während die Synthese von Alkylcarbamato-Lanthanoiden unter Verwendung von sekundären Aminen und CO_2 durchgeführt werden konnte,^[49] musste für die Synthese der Cp-haltigen Verbindungen zuerst der amin- oder amidohaltige Cp-Komplex dargestellt werden.

Die Synthese von Lanthanoid-Metallocenen ist bekannt. Wilkinson *et al.* und Fischer *et al.* berichteten davon erstmals in den 50er und 60er Jahren.^[50-53] Die Existenz der Amin- und Amido-Cp-Lanthanoid-Komplexe von Ytterbium und Erbium konnte bereits nachgewiesen werden. Über die strukturelle Charakterisierung dieser und Isolierung weiterer Lanthanoid-Verbindungen wurde jedoch nur ansatzweise berichtet.^[51,53-57]

Die Tris[bis(trimethylsilylamido)]-Lanthanoide sind eine bereits gut untersuchte und gegenüber Sauerstoff sehr reaktive Spezies.^[58] Sie sollten als molekulare Vorläufer für die CO_2 -Insertion und als Precursor für die Synthese von feindispersiertem LnN dienen, von beidem wurde in der Literatur bereits berichtet.^[24,59-61]

Von den durchgeführten Carboxylierungsreaktionen wird in Kapitel 6 die Rede sein. Die synthetisierten Komplexe sollten unter unterschiedlichen Bedingungen mit CO_2 in Verbindung gebracht und IR-spektroskopisch charakterisiert werden. Von Carboxylierungsversuchen mit den hier beschriebenen Cp-Komplexen konnten noch keine Berichte gefunden werden.

Der letzte Syntheseschritt beinhaltet den thermischen Abbau von molekular vororganisierten O/C/N-haltigen Komplexen zu höhervernetzten Ln-haltigen Festkörpern (Kap. 8). Hier sollte ebenfalls die IR-spektroskopische Charakterisierung der Produkte im Vordergrund des Forschungsprojektes stehen. Erste Kristallisationsversuche der aus dem Pyrolyseprozess wahrscheinlich amorph anfallenden Produkte sollten erst im weiteren Verlauf dieser Forschungsaktivität unternommen werden.

Ursprünglich nicht in die Planung mit aufgenommen waren die Synthese nanokristalliner Lanthanoid-Nitride aus Cp-haltigen Lanthanoid-Amiden und -Ammoniakaten (Kap. 8) sowie die Verwendung von Triphosgen als Carboxylierungsmittel (Kap. 7). Die Synthese von Nitrid-Materialien aus cyclopentadienylhaltigen Lanthanoiden stellte dabei eine nützliche Vereinfachung des Syntheseschemas dar. Die Reaktionen unter Verwendung von Triphosgen bieten dagegen eine weitere leicht zugängliche lösungsmittelhaltige Variante zur Synthese von neuartigen Lanthanoid-Carbamaten mit Aussicht auf kristallines Material.

3 Arbeitstechniken und Analytik

Zu Beginn dieser Forschungsarbeit wurden verschiedene Geräte und Anlagen konstruiert und aufgebaut sowie diverse präparative Arbeitstechniken für die durchgeführten Syntheseschritte angewendet. Zum Teil wurden dabei Veränderungen vorgenommen, die den speziellen Anforderungen dieses Forschungsthemas angepasst waren.

Innerhalb dieses Kapitels soll daher hauptsächlich auf die Abweichungen von den im Arbeitskreis bereits etablierten Arbeitsgeräten und -methoden eingegangen werden (Kap. 3.1).^[62,63]

Kapitel 3.2 gibt einen Überblick über die verwendeten analytischen Methoden und Geräte, die innerhalb dieser Arbeit zum Einsatz kamen. Hierbei sollen nicht die theoretischen Grundlagen der einzelnen Analysen sondern vielmehr die speziellen Eigenschaften von Geräten oder Messmethoden erwähnt werden.

3.1 Präparative Methoden

3.1.1 Vakuum-Vollglasschutzgasanlagen

Die verwendeten Ausgangsverbindungen, Zwischenprodukte und Endprodukte sind sehr reaktiv gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit. Die Synthese, Aufbewahrung und Verarbeitung dieser Verbindungen musste daher unter Argonatmosphäre stattfinden. Für die Handhabung geringer bis normaler luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Verbindungen konnte in argonbefüllten Gloveboxen gearbeitet werden (MBraun). Für die Umsetzungen dieser Verbindungen innerhalb von Reaktionen und für die Handhabung stark sauerstoffempfindlicher Stoffe wurde Schutzgas höherer Reinheit benötigt und das Arbeiten unter Verwendung von fortgeschrittener Schlenktechnik war nötig.^[64]

Zu Beginn dieser Arbeit mussten eine Laborzeile und zwei Abzüge für das Arbeiten unter Schutzgas und Vakuum ausgerüstet werden. Es wurden daher Gasreinigungsapparaturen für Argon, Stickstoff, Wasserstoff und CO₂ aufgebaut. Hinzu kamen Planung, Konstruktion und Aufbau dreier Schutzgas-Vakuumanlagen an einer Laborbank und innerhalb eines Abzugs sowie eine Anlage zur Einleitung von gasförmigem CO₂.

Die Glasapparaturen wurden dabei so konzipiert, dass ein einfaches Auf- und Abbauen der Anlagen gewährleistet werden kann und somit auch die Reinigung des Vakuum- und Schutzgasstranges problemlos und ohne größeren Zeitverlust erfolgen kann.

Abbildung 3-1 zeigt einen schematischen Aufbau (Bild in leicht abgeänderter Form von Huppertz^[65]) der Gasreinigungsanlage für die Schutzgasapparatur an der Laborbank und im Abzug. Das gereinigte Gas wurde über Glasleitungen oder über Stahl- oder Kupferleitungen zum Gasstrang der Schutzgasapparatur geführt.

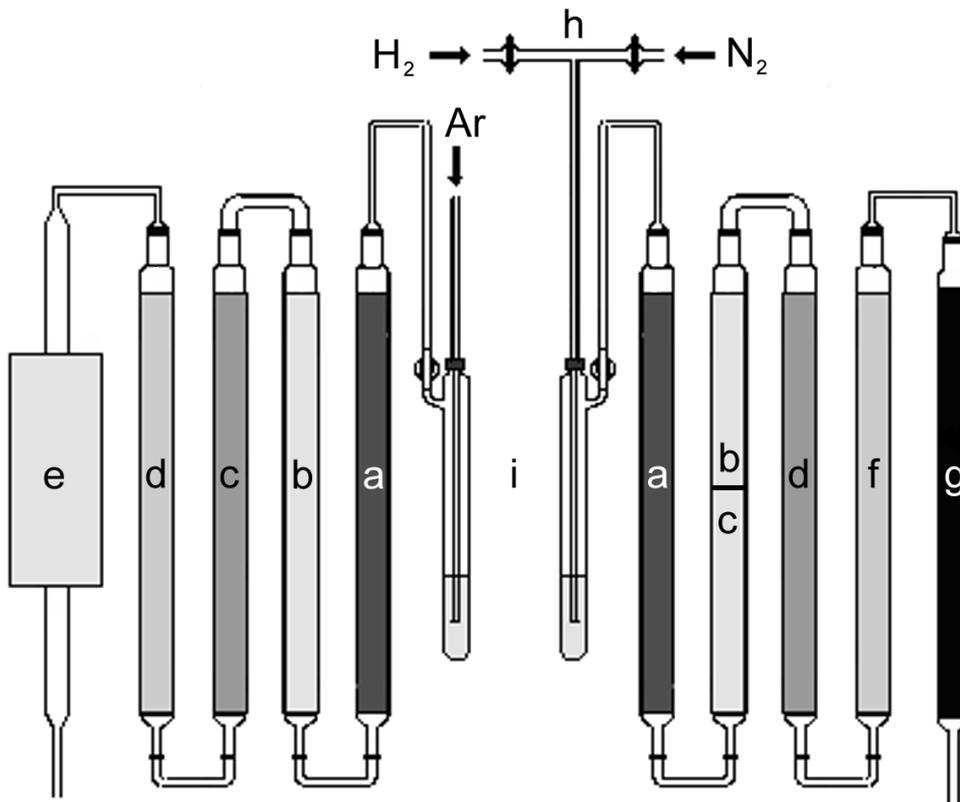


Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau der Argon- und Stickstoffreinigungsanlage. Buchstaben kennzeichnen die wichtigsten Baueinheiten der Apparatur.

Argon wurde aus der Gasflasche (Messer-Griesheim, 99.998 %) zunächst über einen mit Paraffin gefüllten Blasenähler (i) und dann über Blaugel (a, VWR), Molekularsieb (b, 4 Å, VWR), Kaliumhydroxid (c, VWR, purum) und Phosphorpentoxid in granulierter Form (d, Granulopent[®], Roth, $\geq 99\%$) gereinigt. Alle beschriebenen Verbindungen trocknen das Gas, wobei ihre Affinität für Wasser von (a) nach (d) zunimmt. Kaliumhydroxid ist darüber hinaus in der Lage, Kohlendioxid zu binden. Molekularsieb vermag Reste von Alkanen und Kohlenmonoxid zu adsorbieren. Verunreinigungen durch Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff wurden durch Überleiten über Titanschwamm (e, ABCR) in einem vertikal ausgerichteten Strömungsrohrfen bei 650 °C beseitigt.

Wasserstoff und Stickstoff konnten mit Hilfe eines Blasenzählers (i) und zweier Glashähne (h) vor der Gasreinigung qualitativ zueinander eingestellt werden. Eine Vorreinigung erfolgte wie bereits beschrieben (s. o.), jedoch wurde zur Entfernung von Sauerstoff das Gas zunächst über einen BTS-Katalysator (f, Fluka) und dann über einen nach Krauss *et al.* synthetisierten Oberflächen-Chrom(II)-Katalysator^[66] (g) geleitet. Die so erhaltenen Gase entsprechen den Reinheitsanforderungen der durchgeführten Synthesen und kamen in Kombination mit einem Vakuumstrang an einer Vollglasschutzgasanlage mit fünf Abgriffen zum Einsatz. Die Schutzgasanlage an der Laborbank und die im Abzug sind sich in ihrem Aufbau gleich. Die Abbildungen 3-2 und 3-3 zeigen beide Glasapparaturen am Arbeitsplatz.



Abbildung 3-2: Vollglasschutzgasanlage mit Vakuumstrang und Gasreinigungsapparatur an der Laborbank.

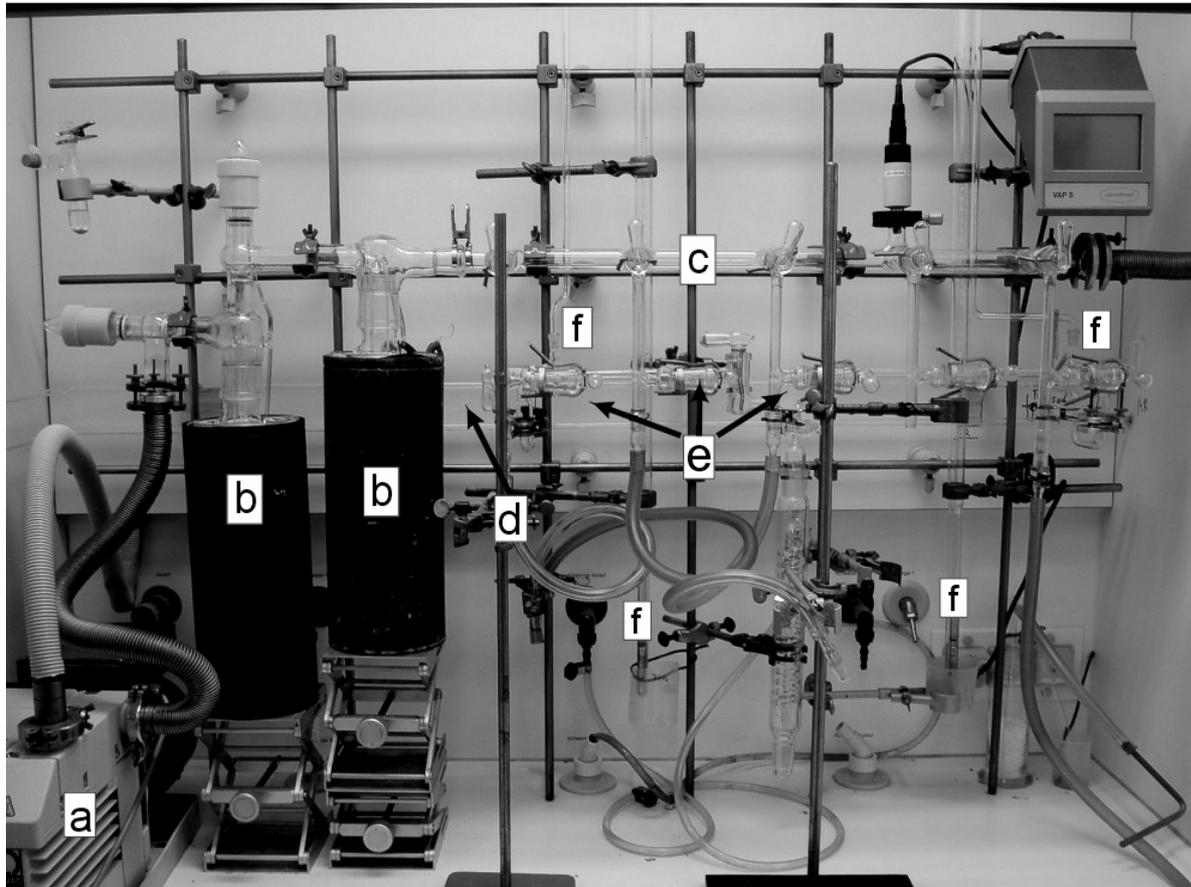


Abbildung 3-3: Vollglasschutzgasanlage mit Vakuumstrang im Abzug.

Der Vakuumstrang (c) wird von einer Drehschieberpumpe (a, Leybold, $p \leq 10^{-3}$ mbar) über zwei Kühlfallen (b) evakuiert. Gereinigtes Argon und Stickstoff werden über Leitungen (d) von der Schutzgasreinigungsapparatur der Laborbank (s.o) geliefert. Über Flanschverbindungen wird das Schutzgas an den Schutzgasrechen angeschlossen und kann mit Glashähnen (e) in das Reaktionssystem eingebracht werden. Die Hg-Überdruckventile (f) sind zwischen den Abnahmehähnen und dem Schutzgasanschluß der Argonlinie an den Glasrechen angeschlossen. So können Reaktionen, die Gas produzieren, trotzdem am Rechen angeschlossen bleiben und der eventuell gebildete Überdruck kann unter Argonatmosphäre über die Hg-Überdruckventile entweichen.

Der Vakuumstrang (c) ist über einen Metallbalgenschlauch mit der Schutzgasanlage für Carboxylierungsversuche verbunden (d, Abb. 3-4) und ermöglicht das Evakuieren an dieser benachbart gelegenen Apparatur. Die Argonzufuhr ist ebenfalls über Glasleitungen (d, Abb. 3-3) mit der Carboxylierungsapparatur verbunden. Abbildung 3-4 zeigt die Vollglasschutzgasanlage für das Arbeiten unter CO_2 -Atmosphäre.

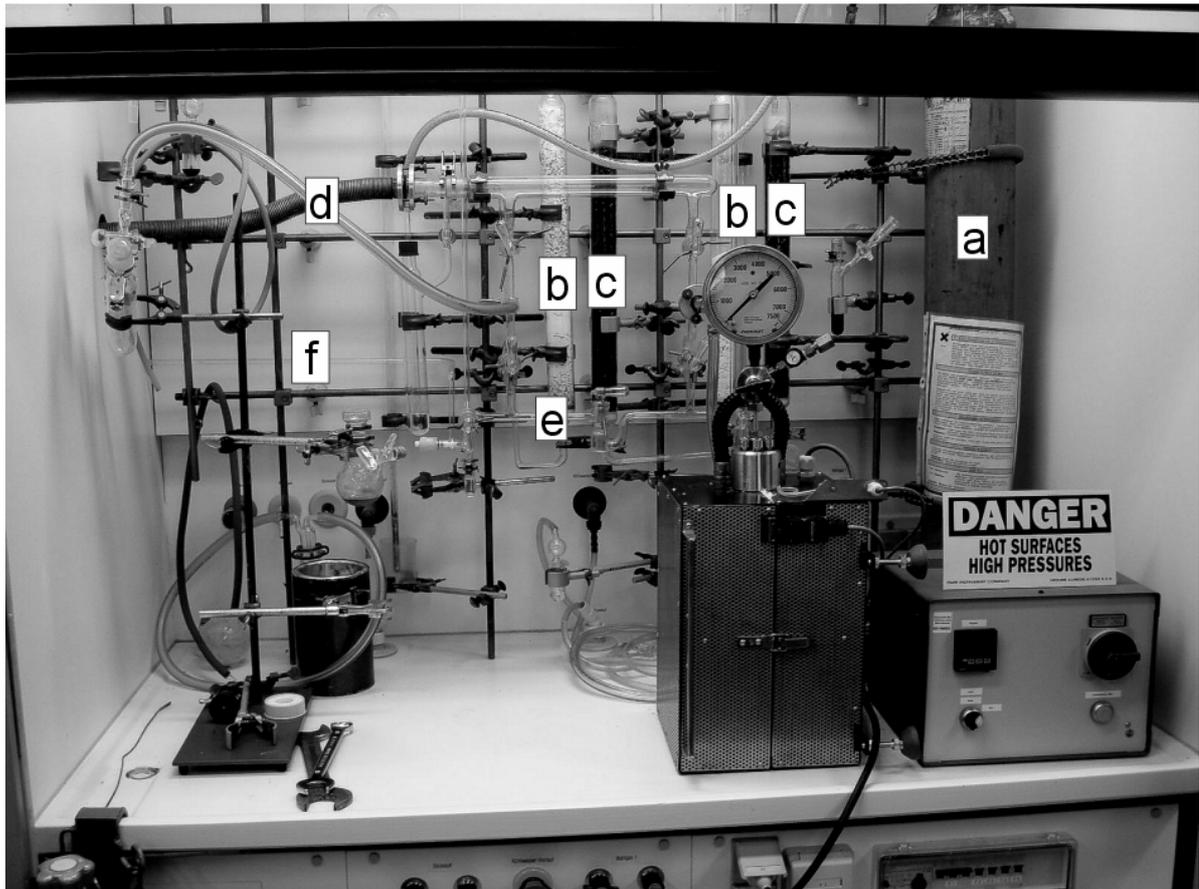


Abbildung 3-4: Vollglasschutzgasanlage für das Arbeiten unter CO₂-Atmosphäre. CO₂-wurde vorher über verschiedene Reinigungssäulen geleitet (im Hintergrund).

Das CO₂ aus der Gasflasche (a, Messer-Griesheim, 99.998 %) wird durch einen Schlauch zunächst über einen mit Paraffin gefüllten Blasenähler und dann über Glasleitungen zweimal abwechselnd über Phosphorpentoxid in granulierter Form (b, Granulopent[®], Roth, ≥ 99 %) und über einen BTS-Katalysator (c, Fluka) gereinigt. Die CO₂-Leitung wird über eine Flanschverbindung schließlich an den Schutzgasstrang des Glasrechens angeschlossen. Argon kann als Schutzgas wahlweise über die andere Seite der Schutzgaszufuhr am Rechen zugeleitet werden. Dieses wurde bereits gereinigt und getrocknet direkt über eine Glasleitung (e) der Schutzgasreinigung an der Laborbank (s. o.) an den Schutzgasstrang des Glasrechens angeschlossen. Zwischen den Abnahmehähnen und dem Schutzgasanschluss der Argonlinie sind Hg-Überdruckventile an dem Glasrechen angebracht. So können Reaktionen, welche Gas produzieren, trotzdem am Schutzgasrechen angeschlossen bleiben und der eventuell gebildete Überdruck kann unter Argon- bzw. CO₂-Atmosphäre über die Überdruckventile entweichen.

3.1.2 Ammoniakgasanlage

Für Synthesen unter Ammoniakgasatmosphäre und in flüssigem Ammoniak wurde zu Beginn dieser Forschungsarbeit eine Vollglasanlage in Zusammenarbeit mit F. Karau entwickelt und aufgebaut. Das Ammoniak musste für die Verwendung von luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Proben hohen Reinheitsansprüchen genügen. Ziel war es, eine möglichst platzsparende Anlage unter Verwendung fettfreier Anschlüsse zu konstruieren, an der gleichzeitig an Reaktionen mit gasförmigem und flüssigem NH_3 gearbeitet werden kann. Das Arbeiten unter Argon- und Stickstoffatmosphäre sowie die Evakuierung von Glasgeräten sollte ebenfalls weiterhin möglich sein. Abbildung 3-5 gibt einen Überblick über die gesamte Anlage.

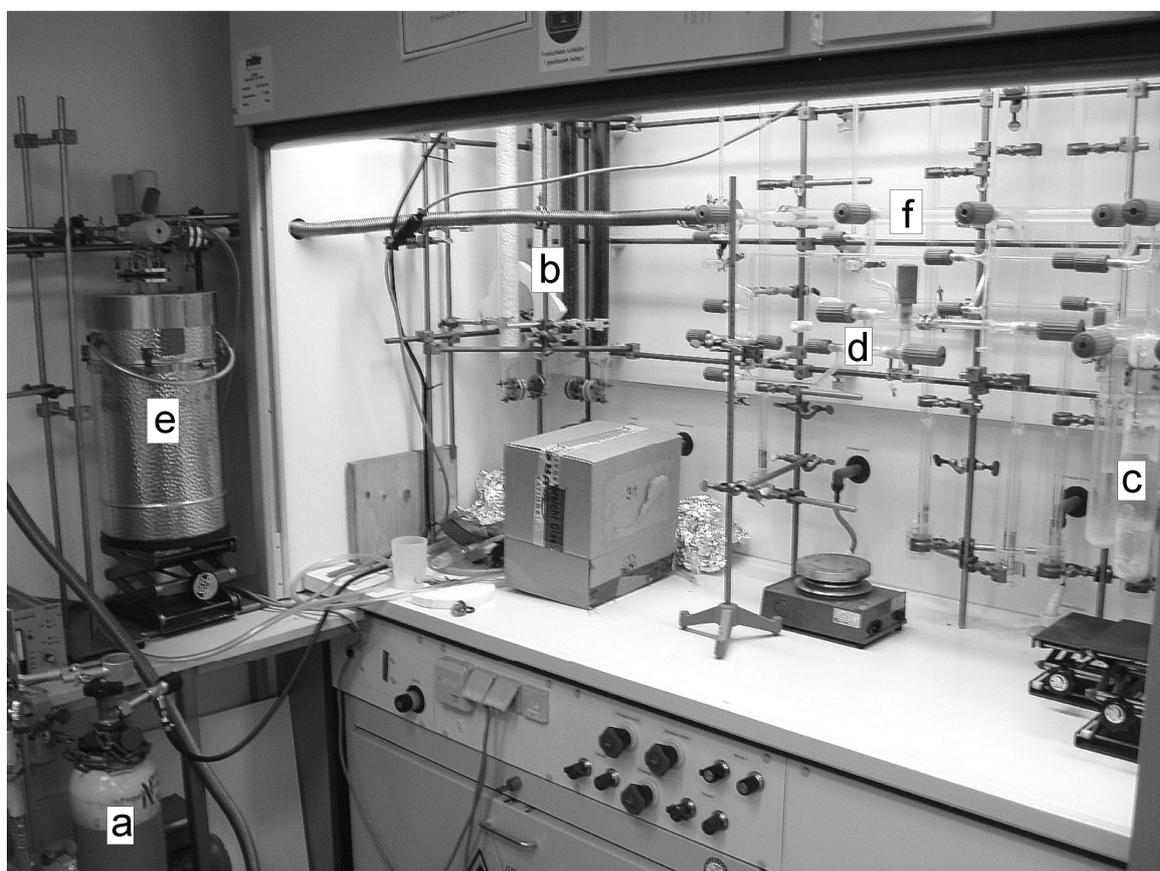


Abbildung 3-5: Ammoniakschutzgasanlage im Überblick.

Das Ammoniak wird aus der Gasflasche (a, Messer-Griesheim, techn. Qualität) über zwei mit KOH Plätzchen gefüllten Säulen (b, VWR, purum), einer Säule mit BTS-Katalysator (Fluka) und einer Säule mit einem nach Krauss *et al.* synthetisierten Oberflächen-Chrom(II)-Katalysator^[66] getrocknet und von Sauerstoffspuren befreit (b). Danach wird das

Gas zuerst durch Einkondensieren über Natrium und dann über Kalium von den letzten Spuren von Sauerstoff oder Feuchtigkeit befreit (c). Ein weiteres Überkondensieren in ein Vorratsgefäß garantiert die Abtrennung von eventuell mitgerissenen Na-, K-, NaNH₂- oder KNH₂-Stäuben. Von dort kann NH₃ durch Aufwärmen bzw. Umkondensieren in die Schutzgasanlage (d) geleitet werden. Ein Vakuumstrang an der Anlage (f) wird über einen Metallbalgenschlauch von einer Drehschieberpumpe (g, Leybold, $p \leq 10^{-3}$ mbar) evakuiert. Um eine Korrosion der Pumpe durch eventuell abgezogenes Ammoniak zu vermeiden, wurde eine mehrfach mit flüssigem Stickstoff umspülte, groß dimensionierte Kühlfalle angefertigt (e). Das möglichst fettfreie Arbeiten wurde durch den Einsatz teflonhaltiger Spindelhähne gewährleistet. Die Abbildungen 3-6 und 3-7 zeigen die NH₃-Schutzgasanlage im Detail.

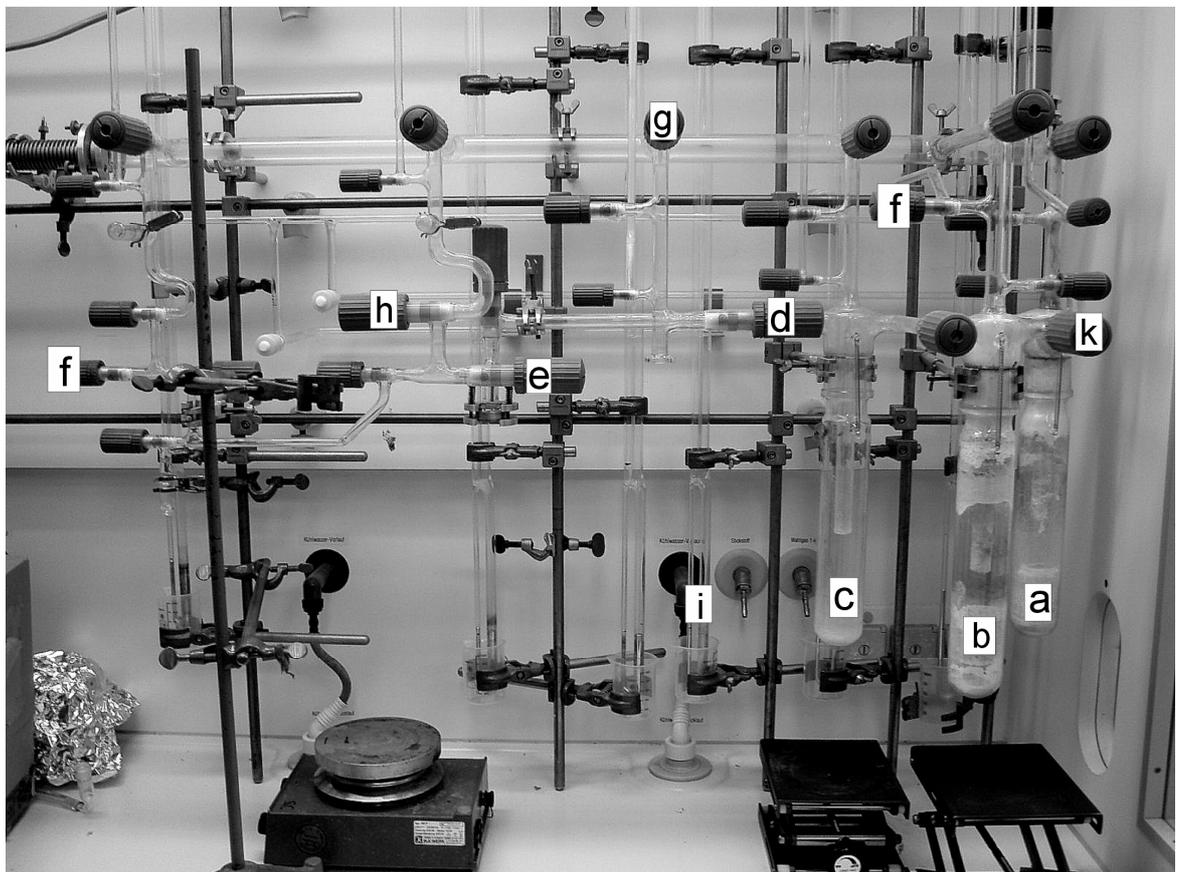


Abbildung 3-6: Die Vollglasapparatur der Ammoniakschutzgasanlage im Detail.

Das vorgereinigte Ammoniak wird über die Kühlfallen mit Na (a) und dann mit K (b) gereinigt und schließlich in eine dritte Kühlfalle (c) zur weiteren Verwendung einkondensiert. Dabei wird über Hähne (k) das Ammoniak von einem Gefäß in das andere überkondensiert. Lässt man das darin befindliche NH₃ wieder aufwärmen, können entweder

über einen Glasflansch mit Hahn (d) weitere Glas-Apparaturen angeschlossen werden oder NH_3 als Reaktionsgas über die Schutzgasanlage (e) verwendet werden. Schutzgas kann über einen getrennten Hahn (f) in den Schutzgasrechen eingeleitet werden.

So können mit den Hähnen (g) und (h) auch unter normalen Schutzgasbedingungen Synthesen durchgeführt werden. An jedem Abgriff der Anlage befinden sich je ein Hahn für die Evakuierung und für die Schutzgaszufuhr sowie ein Hg-Überdruckventil (i).

Durch die versetzte Anordnung der Säulen in der Ammoniakreinigungseinheit und der Kühlfallen für die Feinreinigung über Natrium und Kalium ist noch genügend Platz im Abzug vorhanden, um gleichzeitig im Strömungsrohrföfen und in flüssigem Ammoniak arbeiten zu können (Abb. 3-7a,b).

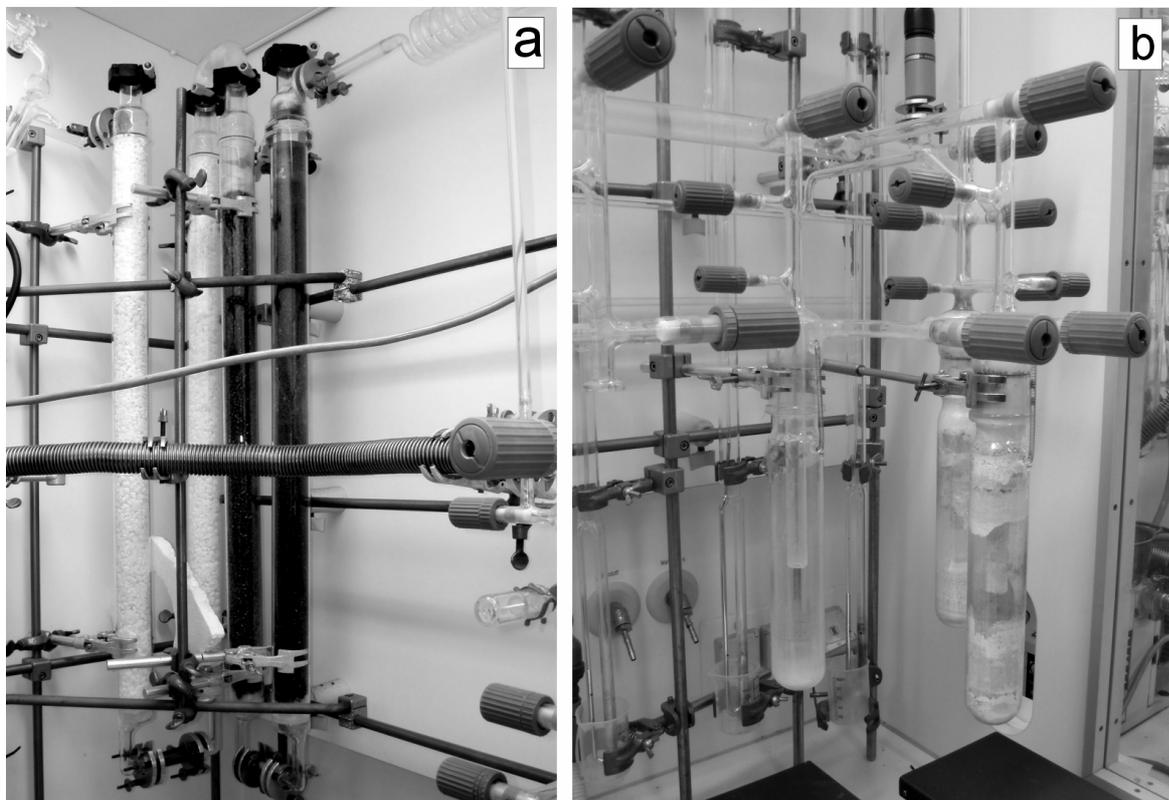


Abbildung 3-7: a) Die Schutzgasreinigungseinheit der NH_3 -Anlage. b) Anordnung der Kühlfallen zur Feinreinigung von NH_3 durch Kondensation über Natrium und Kalium.

3.1.3 Hochvakuumanlage

Um Verbindungen auch bei niedrigen Temperaturen vom Lösungsmittel zu befreien oder Sublimationen unter thermisch schonenden Bedingungen durchzuführen, wurde eine Hochvakuumanlage in Zusammenarbeit mit F. Karau entwickelt und aufgebaut. Ziel war es, eine möglichst wartungsfreie, chemisch beständige Schutzgasapparatur zu konzipieren, welche sowohl unter normalem Drehschieberpumpenvakuum (10^{-2} mbar) als auch unter Hochvakuum betrieben werden kann.

Um die chemische Beständigkeit der Hochvakuumpumpe zu garantieren, wurde eine Quecksilberdiffusionspumpe für die Erzeugung eines Vakuums von bis zu $5 \cdot 10^{-6}$ mbar in die Apparatur integriert. Abbildung 3-8 zeigt die ganze Apparatur in einem Digitalfoto des Abzugs.

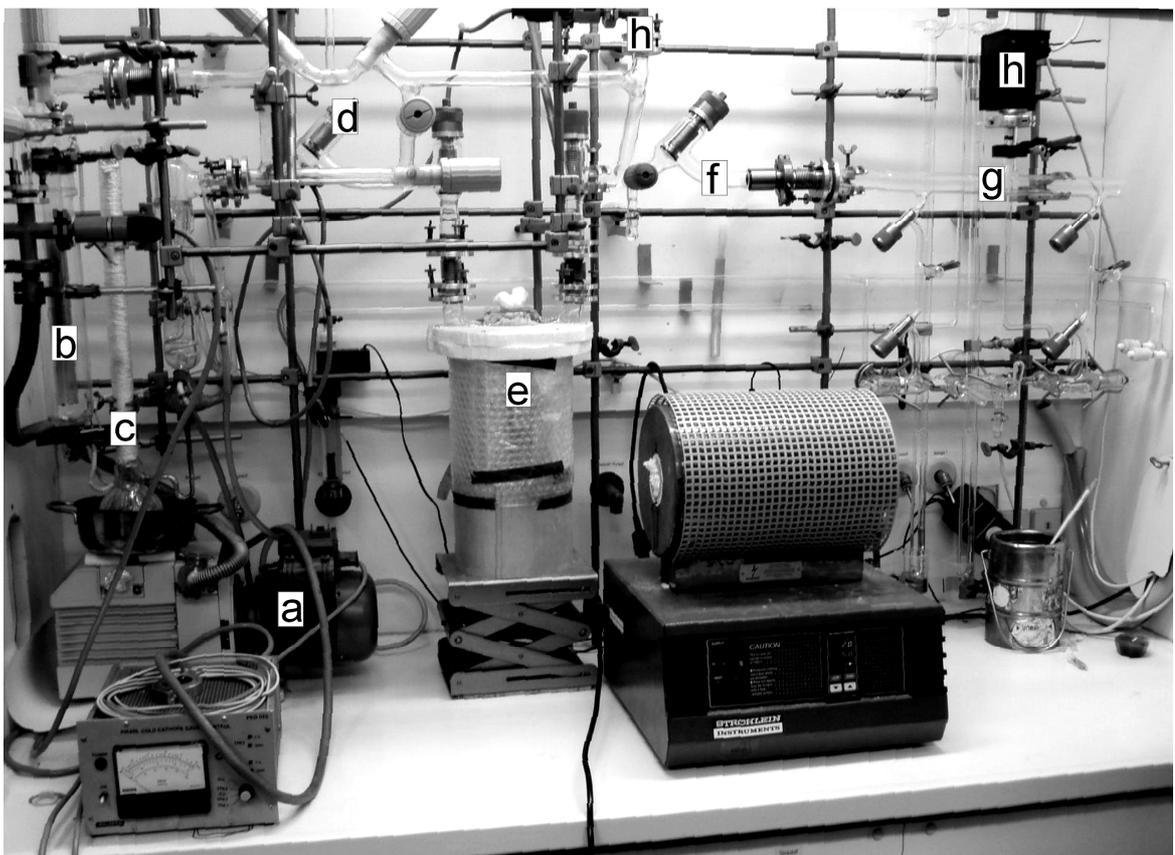


Abbildung 3-8: Die Hochvakuum-Schutzgasapparatur im Überblick.

Das Vorvakuum wird von einer Drehschieberpumpe (a, Leybold, $\leq 10^{-2}$ mbar) geleistet, die über eine Kühltülle (b) und diversen Flanschverbindungen mit der Diffusionspumpe (c) verbunden ist. Das erzeugte Hochvakuum kann schließlich über einen Hahn (d) und einer mehrfach mit flüssigem Stickstoff umspülten Kühltülle (e) am Ionisationsvakuummeter (h)

kontrolliert werden. Über einen weiteren Hahn (f) wird über den Schutzgasrechen (g) das Gefäß unter Vakuum gesetzt. Das anliegende Endvakuum wird zusätzlich auch am Schutzgasrechen gemessen und kann separat kontrolliert werden.

Um eine möglichst fett- und wartungsfreie Synthese zu garantieren wurden spezielle Hähne (z. B. f und d, EMATAC) für alle Glaswege verwendet, an denen Hochvakuum bei normalem Betrieb anliegt. Sie dichten nicht mit einer teflonbeschichteten Spindel an der Glashülse sondern mit Viton[®]-haltigen Ringen und einem dehnbaren Metallbalgenschlauch ab. Aus Kostengründen wurden für alle anderen optionalen Anschlüsse und Wege (Bypass für Normalvakuum, Vakuumreservoir, Bypass für die Kühlfalle, etc.) teflonhaltige Spindelhähne (QVF / Normag) verwendet.

3.1.4 Ofentechnik

Die Festkörperreaktionen wurden in Klapprohröfen der Firma Reetz (Typ LK-1100-45-250 bzw. LK-1100-45-500) durchgeführt. Die Öfen wurden mit einem Thermoregler (OMRON, RE.LB.1.P16) gesteuert, der das Programmieren mehrerer Heiz- und Abkühlrampen sowie Haltephasen bei konstanter Temperatur ermöglichte. Die Öfen waren für eine maximale Betriebstemperatur von 1050 °C ausgelegt. Die Kontrolle der Temperatur erfolgte über im Ofen integrierte Thermoelemente.

Klapprohröfen eignen sich für Pyrolysereaktion besonders gut, da während des Heizens ein kurzer Blick auf das Produkt geworfen werden kann. Die dadurch auftretenden Temperaturschwankungen können meist vernachlässigt werden. Eine bessere Reaktionskontrolle und eine feinere Abstimmung des Pyrolysevorgangs sind dadurch möglich. Eine äußerliche Veränderung des Produktes kann auf diese Weise auch in Form von Bildern festgehalten werden. Ein thermisches Abschrecken der Verbindung, um eventuell gebildete Intermediate abzufangen, ist durch das Öffnen des Ofens ebenfalls problemlos möglich.

Um Pyrolysen unter Schutzgas oder anderen gereinigten Reaktionsgasen durchführen zu können, wurden die Produkte in Korund- bzw. Porzellanschiffchen oder -tiegel gefüllt und in ein zuvor ausgeheiztes (10^{-3} mbar, 1000 °C) Reaktionsrohr aus Kieselglas im Schutzgasgegenstrom eingebracht. Um ein vertikales Erhitzen zu ermöglichen, konnte anstatt eines Rohres auch ein Ampullenrohr aus Kieselglas verwendet und der befüllte Tiegel am Boden der Ampulle platziert werden. Der Klapprohrofen war auch für den Betrieb in vertikaler Position ausgelegt. Abbildung 3-9 zeigt einen typischen Ofenaufbau für den thermischen Abbau einer Verbindung.



Abbildung 3-9: Apparatur zum thermischen Abbau von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen. Umsetzungen sind unter Gasatmosphäre und unter Vakuum möglich.

Im Klapprohr (b) eingebettet ist das Glasrohr (b) platziert. Über Glasbrücken (d) ist dieses mit der Schutzgasanlage verbunden (e) und kann mit Hilfe der Schliffhähne am Schutzgasrechen wahlweise unter H_2 , N_2 , Argon oder Vakuum gesetzt werden. Ist dieser Aufbau an eine NH_3 -Gasanlage angeschlossen, können thermische Umsetzungen wahlweise unter N_2 , Argon oder NH_3 stattfinden. Wird ein steter Gasstrom benötigt, kann ein Überdruckventil an den Schliffansatz der Schleuse (c) angeschlossen werden. Ansonsten wird dieser Ansatz dazu verwendet, ein in der Glove-Box befülltes Schiffchen im Schutzgasgegenstrom an das Reaktionsrohr anzuschließen.

3.1.5 Autoklaventechnik

Zur Umsetzung von Produkten unter erhöhtem Druck wurde ein Laborautoklav (Parr, Druckbehälter 4740 aus Edelstahl T316, Schraubkappe aus Hastelloy C276, Manometerblock 4316 A-Bohrung, $V = 75$ ml) verwendet. Das Gerät ist für Drücke bis 400 bar bzw. 600 °C geeignet. Eine Berstscheibe sorgt für Sicherheit, wenn höhere Drücke erreicht werden. Für Umsetzungen mit überkritischem Kohlendioxid wurden Teflonringe zur Abdichtung der Autoklavenkappe und des Druckbehälters verwendet. Als Reaktionsgefäß im Autoklaven diente eine Teflonhülse (Länge: 150 mm, $\varnothing_{\text{innen}}$: 10 mm, $\varnothing_{\text{außen}}$: 13 mm). Die Stahllegierung des Autoklaven ist nicht magnetisch, so können Flüssigkeiten unter Verwendung eines Magnetrührers auch während des Hochdruckexperimentes gerührt werden.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit überkritischem CO_2 wurde auf eine möglichst homogene Temperatur im Autoklaven geachtet. Es wurde daher mit einem programmierbaren Klapprohrföfen geheizt. Abbildung 3-10 zeigt den verwendeten Aufbau für Carboxylierungsreaktionen im Autoklaven.



Abbildung 3-10: Autoklav mit Umgebungsheizung für Reaktionen in überkritischem CO_2 .

Die Probe wird unter Schutzgasatmosphäre (z. B. Glove-Box) in den mit einer Teflonhülse bestückten Autoklaven (a) eingefüllt. Über das Ventil (d) wird der Autoklav gut verschlossen und stabil an einem Stativ eingespannt. Nun wird der Anschluss des Druckbehälters (e) über ein Kupplungsstück mit der CO₂-Gasanlage verbunden und bis zum Hauptventil (d) gründlich mit CO₂ gespült. Danach wird durch Öffnen des Hauptventils (d) auch das Innere des Autoklaven mit abwechselndem Vakuumziehen und CO₂-Spülen unter eine möglichst argonfreie Kohlendioxidatmosphäre gesetzt. Man lässt das Ventil geöffnet und kühlt nun den Druckbehälter mit Trockeneis auf -78 °C ab. Gereinigtes Kohlendioxid wird nun stetig aus der CO₂-Anlage nachgeliefert und kondensiert im Autoklaven. Durch Wiegen des Stahlgefäßes kann kontrolliert werden, wieviel CO₂ im Hohlraum des Reaktionsgefäßes bereits vorhanden ist. Wurde die nötige Menge erreicht, wird das Hauptventil geschlossen und der Autoklav wird langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt. Ein Druck von 820 psi (57 bar) kann bei ausschliesslicher Anwesenheit von CO₂ im Druckbehälter am Druckmesser (f) abgelesen werden. Mit Hilfe des Ofenreglers (c) kann unter Verwendung eines Temperaturprogramms langsam erhitzt und die Carboxylierungsreaktion durchgeführt werden. Nach dem Beenden der Reaktion wird zuerst auf Raumtemperatur abgekühlt und der Überdruck durch Öffnen des Hauptventils (d) abgelassen.

3.2 Analytische Methoden

3.2.1 Röntgenographische Methoden

Viele synthetisierte Verbindungen konnten in Form von Einkristallen erhalten werden. Diese wurden in einer argonbefüllten Glovebox oder unter stetem Schutzgasstrom unter einem Polarisationsmikroskop (Leica, MZ6) ausgesucht und mit Hilfe eines Glasfadens in mit Fett ausgekleidete Kapillarröhrchen (Hilgenberg, $\varnothing = 0.1 - 0.5$ mm) transferiert. Enthielten die Einkristalle Lösungsmittel, wurde das Schutzgas davor durch getrocknetes Lösungsmittel geleitet, um ein Austreiben des Solvens aus dem Kristallgitter zu verhindern. Die Kapillarröhrchen wurden entweder mit etwas Schliff fett verschlossen und danach mit einem kleinen Gasbrenner abgeschmolzen oder in der Glove-Box an einem widerstandsgeheizten Glühdraht verschlossen.

Die präparierten Einkristalle wurden zuerst mit weißer Röntgenstrahlung unter Laue-Bedingung (Buerger-Präzessionskammer 205, Seifert) bestrahlt und anhand der gewonnenen Filmaufnahme hinsichtlich ihrer Eignung für eine Einkristallstrukturanalyse beurteilt. Die Filmaufnahmen erfolgten mit „imaging plates“^[67] (Scanner: BAS 2500 Bio Imaging Analyser, Fuji Photo Film Corporation). Die Programme BASREADER^[68] (Fuji Photo Film Corporation) und TINA^[69] (Raytest) wurden für die Auswertung der Filmaufnahmen verwendet.

Für die Einkristall-Röntgenbeugungsexperimente sind vier verschiedene Geräte verwendet worden. Für Kristalle mit Abmessungen zwischen 0.2 - 0.5 mm Durchmesser standen ein Stoe Stadi4 Vierkreisdiffraktometer oder zwei IPDS Diffraktometer zur Verfügung (Stoe, Mo-K α -Strahlung). Für kleinere Kristalle wurde ein Kappa-CCD Diffraktometer (Bruker-AXS / Nonius) mit Molybdän-Drehanode verwendet. Graphitmonochromatoren wurde zur Filterung der Mo-K α -Strahlung verwendet. Alle Geräte waren für Messungen zwischen 100 und 293 K geeignet.

Die Rohdaten wurden mit den jeweils gerätespezifischen Programmen reduziert und auf hkl- und crs-Datenformat gebracht. Mit den Programmen XPREP^[70] oder XRED^[71] wurden die Datensätze anschließend analysiert, die möglichen Raumgruppen bestimmt und die Datensätze für eine Strukturlösung mit dem Programmen SHELXS^[72] und SHELXL^[73] vorbereitet. Für die Absorptionskorrekturen wurden ebenfalls die Programme XPREP^[70] oder XRED^[71] verwendet. Diese wurden entweder mit Hilfe von Ψ -Scans am Vierkreisdiffraktometer oder numerisch, unter Verwendung symmetrieäquivalenter Reflexe

und unter Verfeinerung des internen R-Faktors, mit dem Programm XSHAPE^[74] (basierend auf dem Programm HABITUS^[75]) durchgeführt.

Die Überprüfung der Raumgruppe sowie das Vorliegen einer möglichen Verzwilligung wurden mit der im Programm PLATON^[76] integrierten Software ADDSYMM und TWINROTMAT durchgeführt. Datensätze im HKLF5-Format wurden entweder mit einer von Dr. Oliver Oeckler geschriebenen Software oder mit dem Programm TWINROTMAT angefertigt.

Die in den Strukturbeschreibungen abgebildeten Strukturen wurden mit den Programmen ORTEP-III^[77] oder DIAMOND^[78] erstellt.

Für die Lösung und Verfeinerung von Datensätzen einkristalliner und verzwilligter Kristalle wurden bereits beschriebene Methoden angewendet. Für eine exaktere und ausführlichere Beschreibung der Vorgehensweise bei der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wird daher auf Standardwerke in der Literatur verwiesen.

In vielen Fällen mussten die Daten aus der Einkristallstrukturanalyse anhand von Beugungsexperimenten an Pulvern verifiziert werden um nachzuweisen, dass die gelöste Struktur repräsentativ für den ganzen Feststoff ist. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen wurden auch zur Ermittlung der Phasenreinheit eines Produktes, zur Identifizierung bereits bekannter Verbindungen und zur Bestimmung der Gitterparameter unbekannter Verbindungen durchgeführt. Zudem konnte die durchschnittliche Kristallitgröße in Pulvern anhand der Reflexprofile im Diffraktogramm ermittelt werden.

Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden an zwei Stoe STADI P Pulverdiffraktometern (Stoe) mit Debye-Scherrer-Geometrie in Transmission durchgeführt. In den beiden Geräten werden unterschiedliche Wellenlängen zur Untersuchung der Pulverproben verwendet (Cu-K α_1 -Strahlung bzw. Mo-K α_1 -Strahlung). Als Monochromatoren dienten unterschiedlich stark gebogene Ge(111)-Einkristalle. Die gebeugte Strahlung wurde über lineare PSDs (Position Sensitive Detectors) registriert.

Tieftemperaturmessungen konnten am Cu-Diffraktometer bis zu Temperaturen von 130 K durchgeführt werden, Hochtemperaturmessungen am Mo-Diffraktometer (20 - 1200 °C).

Alle Messungen wurden in unter Argon-Atmosphäre befüllten und abgeschmolzenen Kapillarröhrchen (0.2 – 1 mm) aus Lindemannglas (Hilgenberg) durchgeführt. Für Hochtemperaturmessungen wurden Kieselglaskapillaren nach einer Methode von Rannabauer^[63] präpariert. Um eine zufällige Orientierung der Kristallite im Pulver sicherzustellen, wurden die Proben bei der Messung in Rotation versetzt.

Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit dem Programm WINXPOW^[79] (Stoe). Zur Indizierung der Reflexe und der zusätzlichen Verfeinerung der Nullpunktverschiebung und Gitterparameter wurde das in dieser Software integrierte Programm ITO (*Visser-Algorithmus*) verwendet. Eine weitere Verfeinerung der Elementarzelle unter Verwendung der Raumgruppe und einiger empirisch aus anderen Einkristallstrukturanalysen gefundenen Atomlagen wurde mit dem Programm GSAS^[80] oder, darin integriert, im LeBail-Modus durchgeführt.

Für die Simulation von Pulverdiffraktogrammen aus Einkristalldaten wurde das Programm THEO (WINXPOW package,^[79] Stoe) verwendet. Die Bestimmung bereits bekannter Phasen wurde mit der im Programm WINXPOW^[79] ebenfalls integrierten Suchroutine aus der JCPDS-ICDD-Datenbank durch direkten Vergleich mit dem selbst gemessenen Diffraktogramm durchgeführt. Für die graphische Darstellung der Beugungsdiagramme wurde das Programm ORIGIN verwendet.

3.2.2 Schwingungsspektroskopie

Alle in dieser Forschungsarbeit dargestellten Proben wurden schwingungsspektroskopisch analysiert. Diese Analysenmethode ist nicht abhängig von kristallinen Proben und stellt damit eine wichtige Untersuchungsmethode für amorphe Produkte dar.

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen wurden an einem Bruker IFS 66v/S FTIR-Spektrometer durchgeführt (Bruker Analytik GmbH). Spektren im MIR-Modus wurden im Bereich $7500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen (DLATGS-Detektor).

KBr-Presslinge wurden in einer argonbefüllten Glove-Box hergestellt und im komplett evakuierten FTIR-Gerät gemessen. Zur Herstellung der Presslinge wurde gut ausgeheiztes KBr (350 °C , 10^{-3} mbar) im Mengenverhältnis 100:1 mit der Probe vermengt und im Achat-Mörser innig verrieben. Anschließend wurde das Gemenge in einer Pressvorrichtung mit 10 kN unter Vakuum zu einer Tablette gepresst.

Raman-Messungen konnten mit einem Raman-Modul FRA 106/S (Bruker Analytik GmbH) unter Wechsel des Strahlenteilers am Michaelson-Interferometer des IR-Gerätes durchgeführt werden. Als Ramanquelle diente eine Nd-YAG Laser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$). Die Ramanstrahlung wurde mit einem Germanium-Detektor aufgenommen und erlaubte Messungen im Bereich $\pm 3500 \text{ cm}^{-1}$. Die Raman-Messungen wurden in der Regel direkt an den mit der Probe gefüllten Reagenzglasampullen durchgeführt.

Die Aufnahme der Ramanspektren erfolgte bei Raumtemperatur mit Laserleistungen zwischen 1 und 500 mW. Für eine gute Auflösung der Spektren war eine Scanzahl von 50 bis 1000 nötig. Die Auswertung der Spektren wurde mit dem Programm OPUS^[81] (Bruker Analytik GmbH) durchgeführt. Für die graphische Darstellung der Spektren wurde das Programm ORIGIN^[82] verwendet.

3.2.3 Massenspektrometrie

Die in dieser Forschungsarbeit aufgenommenen Massenspektren wurden an einem Spektrometer des Typs MStation JMS700 (Jeol) aufgenommen. Die Ionisationsquelle wurde zwischen 20 und 250 °C gehalten. Gemessen wurde mit der Elektronenstoß-Ionisations-Methode (EI). Bedingt durch die geringe Massenauflösung (≤ 1 u/e) können teilweise sehr charakteristische Isotopenmuster bei den einzelnen Fragmentpeaks beobachtet werden. Bei Lanthanoid-Verbindungen kann das Auftreten dieser Muster als eindeutiges Indiz für die Identität einer Verbindung gelten. Für die Berechnung des Isotopenmusters einer Verbindung wurde die gerätespezifische Software der Firma Jeol verwendet.

Für die Messung von eventuell gasförmig auftretenden Nebenprodukten bei thermischem Abbau von Verbindungen wurde ein Aufbau nach Rannabauer^[63] verwendet.

Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte mit den gerätespezifischen Programmen.

3.2.4 Elementaranalysen

Synthetisierte Produkte wurden einer teilweisen bzw. vollständigen Elementaranalyse unterzogen. Den C/H/N-Gehalt ermittelte ein vollautomatischer Elementanalysator VARIO EL (Elementar). Für die Analyse von Schwermetallen wurde nach chemischem Aufschluss ein ICP-AES Spektrometer (Varian-Vista) verwendet. Die chemischen Gesamtanalysen erstellte das Mikroanalytische Labor Pascher in Remagen. Der Chloridgehalt von Proben wurde nasschemisch im eigenen Labor mittels Titration nach Volhard quantitativ bestimmt.

3.2.5 Thermoanalyse

Für thermogravimetrische Messungen stand eine mit DTA-Messköpfen ausrüstbare Thermowaage vom Typ TG-DTA 92-2400 (Setaram) zur Verfügung. Messungen im Bereich 15 - 1500 °C und unter H₂ oder He waren möglich. Die maximale Auflösung der Waage liegt bei etwa 1 µg.

DSC-Messungen konnten an einem DSC 25 (Metler-Toledo) in einem Temperaturbereich zwischen 20 und 800 °C an einem nichtkompensierten Gerät durchgeführt werden. Die Auswertung erfolgte mit den gerätespezifischen Programmen der Gerätehersteller.

3.2.6 NMR-Spektroskopie

Für Lösungs-NMR-Spektren standen FT-NMR-Spektrometer mit Multikernprobenköpfen (5 mm, 10 mm) zur Verfügung, deren ¹H-Resonanzfrequenz bei 400 MHz (eclipse-270, eclipse-400, EX-400, Jeol) lagen. Zur Anfertigung der Spektren wurden die Proben in deuterierten Lösungsmitteln gelöst und in ein NMR-Röhrchen (Ø = 5 mm, Schott) unter Schutzgasatmosphäre transferiert. Durch eine „pump and freeze“-Prozedur wurde der Lösung das darin gelöste Gas entzogen, am Ende in flüssigem Stickstoff eingefroren und im Vakuum mit einem kleinen Gasbrenner abgeschmolzen. Die Proben waren so vor weiterer Kontamination mit Luft oder Feuchtigkeit geschützt.

Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden mit einem FT-NMR-Spektrometer DSX 500 Avance (Bruker) durchgeführt. Die Basisfrequenz bei ¹H-Anregung betrug 500 MHz (11.4 T). Es wurde mit 2.5 mm Doppelresonanzprobenköpfen (Bruker) gemessen, betrieben unter Verwendung von ZrO₂-Rotoren. Rotationsfrequenzen von 4 kHz wurden im MAS-Modus erreicht. Eine pneumatisch funktionierende Kontrolleinheit regelte die Rotationsfrequenz innerhalb eines 2 Hz großen Intervalls. ¹³C{¹H}-RAMP-CP-MAS-NMR-Experimente wurden mit einer ¹H-Entkopplungsfeldstärke von 110 kHz abgestimmt.^[83] Die Wiederholrate der Experimente war 3 Sekunden.

Die ZrO₂-Rotoren (5 mm) wurden in einer Glove-Box mit dem Feststoff gepackt und dicht mit dem Rotordeckel verschlossen. Bei der Anfertigung von Standards wurden Glasampullen (Ø = 5 mm) mit der Lösung befüllt, durch eine „pump and freeze“-Prozedur vom darin enthaltenen Gas befreit und unter N₂-Kühlung unter Vakuum abgeschmolzen.

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit den Programmen SIMPSON^[84,85] oder MESTREC23.^[86] Für die graphische Darstellung der Spektren wurde das Programm ORIGIN^[82] verwendet.

3.2.7 Elektronenmikroskopie

Für die Charakterisierung von unter Vakuum schwer flüchtigen Feststoffen konnten morphologische und elementaranalytische Untersuchungen an einem Rasterelektronenmikroskop (REM) JSM-6500F (Jeol, Beschleunigungsspannung ≤ 30 kV) durchgeführt werden. Ein energiedispersiver Röntgendetektor (EDX, Modell 7418, Oxford Instruments) stand für elementaranalytische Zwecke zur Verfügung.

Die Substanz wurde in einer Glove-Box auf die selbstklebende Folie eines Messingprobenträgers aufgebracht und anschließend unter Verwendung einer N₂-Dusche in ein Sputtergerät (BAL-TEC MED 020, BAL-TEC AG) transferiert und im Vakuum mit Kohlenstoff bedampft, um eine hinreichende Leitfähigkeit zu erreichen.

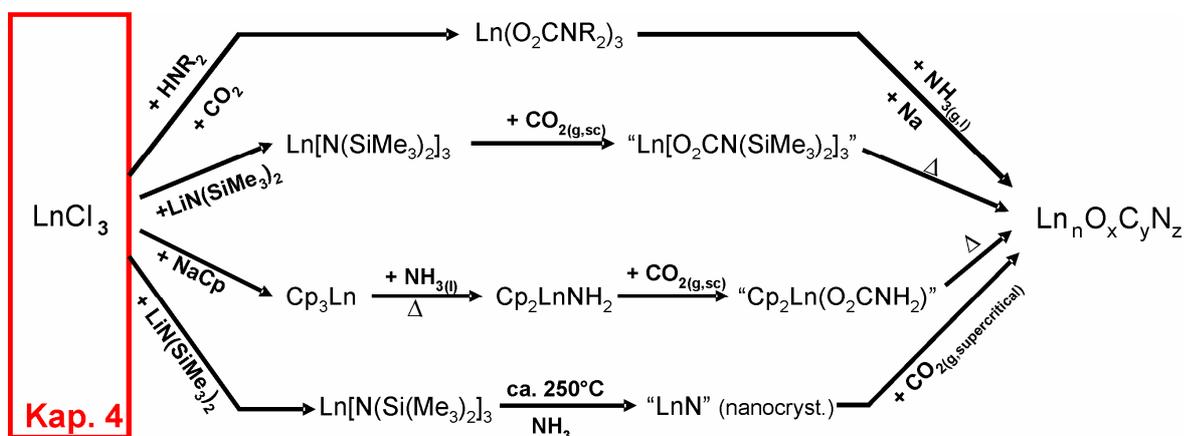
EDX-Analysen und elektronenmikroskopische Aufnahmen von Kristalliten und Bulk-Materialien konnten angefertigt werden. Der Einschleus-Prozess erfolgte ebenfalls unter Verwendung einer Argondusche. Die maximale Auflösung des Gerätes liegt im Bereich 0.1 - 1 μm . Die Auswertung der Messungen wurde mit gerätespezifischen Programmen durchgeführt.

Weitere mikroskopische Untersuchungen und Elektronenbeugungsexperimente wurden an einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) JEM 2011 (Jeol, Beschleunigungsspannung ≤ 200 kV) angefertigt. Die Probe wird dafür in einer Glove-Box vorsichtig auf ein polymerhaltiges Probennetz aufgestreut. Alternativ kann der Feststoff auch in einem flüchtigen Lösungsmittel fein dispergiert werden. Ein kleines Tröpfchen wird auf das Netz aufgebracht und das Abdampfen des Lösungsmittels bringt die Probe möglichst dünn auf das Polymer auf. Die Netzen müssen ohne die Verwendung einer N₂-Dusche in das Gerät eingeschleust werden. Die Probe befindet sich somit für etwa 10 min an der Luft.

4 Seltenerdchloride mit und ohne Lösungsmittel

4.1 Einleitung

Lanthanoid-Trichloride sind in der Ln-Festkörper- und in der Ln-Komplexchemie wichtige Ausgangsverbindungen.^[58,87] In dieser Forschungsarbeit sind die Ln-Trichloride ebenfalls von großer Bedeutung. Alle nachfolgenden Reaktionsschritte gehen ausschließlich von diesen Verbindungen aus (Schema 4-1).



Schema 4-1: Schematische Übersicht des in dieser Arbeit beschriebenen Forschungsvorhabens. Der Kasten kennzeichnet den in diesem Kapitel behandelten Bereich innerhalb des Reaktionsschemas.

Eine Vielzahl von Reaktionen kann in der Lanthanoidchemie mit Seltenerd-Trichloriden durchgeführt werden.^[58,88-90] Der teilweise bzw. vollständige Ersatz des Halogens mit protonenhaltigen Liganden unter Abspaltung von Chlorwasserstoff ist dabei ein häufig vorkommender Syntheseschritt. Eine große Auswahl von Komplexen ist auf diese Weise zugänglich (Gl. 4-1).



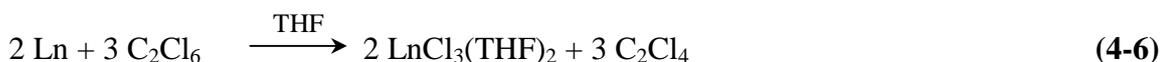
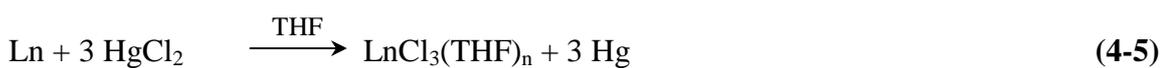
Ebenso können Chlorid-Ionen im Sinne einer Metathesereaktion vom Ln-Zentrum entfernt und durch andere Liganden ausgetauscht werden (z. B. Gleichung 4-2).



Diese Reaktionen sind sowohl in der Festkörperchemie^[89] als auch in der Koordinationschemie^[58] von elementarer Bedeutung. Dies führte in den letzten Jahrzehnten zu einer großen Anzahl von Veröffentlichungen über die Darstellung reaktiven Lanthanoid-Chlorid-Materials. Für die Umsetzung in der Komplexchemie sollte LnCl_3 möglichst in Lösung eingesetzt werden, während in der Festkörperchemie häufig in fester Phase gearbeitet werden kann. Lösungsmittelfreie LnCl_3 (UCl_3 -, PuBr_3 - bzw. AlCl_3 -Struktur) sind eher ionische Verbindungen und daher in den meisten organischen Solventien unlöslich. Sie sind vor allem für die Festkörperreaktionen geeignet. Die Synthese geschieht meist über die Ammoniumchlorid-Methode (Gl. 4-3).^[58]



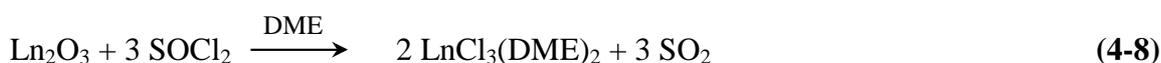
In der Lösungsmittelchemie haben sich dagegen andere Methoden bewährt. Die Synthese von solvenshaltigen Lanthanoid-Trichloriden tritt hier in den Vordergrund. Die auf diese Weise dargestellten Chloride liegen somit nicht mehr als Ionen in einem Kristallgitter sondern als molekulare Komplexe vor. Durch die zusätzliche Koordination des jeweiligen Solvensmoleküls wird so eine koordinative Absättigung erreicht. Im Festkörper geschieht dies durch die oktaedrische Umgebung der Cl^- -Ionen. Die lösungsmittelhaltigen Verbindungen sind so in vielen polaren organischen Solventien löslich. Die Lewis-sauren Lanthanoid-Ionen sind nur noch von drei Cl^- -Ionen und mehreren ungeladenen Lösungsmittelmolekülen umgeben woraus eine höhere Reaktivität resultiert. Die einfache und saubere Darstellung von solvenshaltigen Lanthanoid-Chloriden war daher ein wichtiger Schritt in der Lanthanoid-Koordinationschemie. Wünschenswert wäre es, diese direkt aus den preisgünstigen und gut zugänglichen Oxiden bzw. Metallen zu gewinnen (Gl. 4-4,^[87] 4-5,^[91,92] 4-6^[91,92]).



Durch anschließende Umsetzung mit Thionylchlorid in THF (Tetrahydrofuran) können die wasserhaltigen LnCl_3 in die korrespondierenden THF-Addukte umgewandelt werden (Gl. 4-7).^[58]



Eine alternative Möglichkeit solvatisierte Ln-Trichloride herzustellen, ist die Chlorierung mit SOCl_2 . So kann man direkt aus den Oxiden und Thionylchlorid in DME (1,2-Dimethoxyethan) die chlorierten Addukt-Komplexe darstellen (Gl. 4-8).^[93]



Ein Syntheseschritt genügt, um diese wichtigen Ausgangsverbindungen aus den Oxiden zu synthetisieren. Bei den THF-Addukten ist nicht immer sicher, wieviele THF-Moleküle am Komplex koordiniert vorliegen,^[94,95] und somit kann es bei der molaren Einwaage für weitere Umsetzungen zu Ungenauigkeiten kommen. Die DME-Komplexe hingegen treten unter normalen Synthesebedingungen immer in der gleichen Zusammensetzung auf.

Die DME-haltigen Lanthanoidchloride eignen sich für Umsetzungen in schwächer koordinierenden Lösungsmitteln. In der Regel ist der zu koordinierende Ligand (Halogenid, Acetate, Cp^- , etc.) eine stärkere Lewis-Base als das Solvens, so dass die Umsetzung zum erwünschten Produkt keine Schwierigkeit darstellt. Umsetzungen von DME-Addukten in Toluol- bzw. Heptan-Lösungen haben sich als geeignet erwiesen.

Obwohl bereits oft verwendet, sind einige DME-haltige Komplexe noch nicht kristallographisch aufgeklärt worden.^[96] Innerhalb dieser Arbeit konnten Einkristalle von $[\text{SmCl}_3(\text{DME})_2]$ gezüchtet werden. Im folgenden Kapitel wird die Kristallstruktur dieser Verbindung diskutiert.

Für Reaktionen in THF war es ratsam, sich auf die Verwendung der solvensfreien Trichloride zu beschränken und so stöchiometrische Ungenauigkeiten zu vermeiden. Interessant wäre nun zu wissen, ob es nicht auch eine einstufige Syntheseroute zu nicht solvatisierten Ln-Trichloriden geben kann. Eventuell können die Ln-Oxide in unpolareneren Lösemitteln und unter Verwendung von SOCl_2 (analog zu Gl. 4-8) zu Lanthanoid-Trichloriden umgesetzt werden. In Kapitel 4-3 wird dieser Fragestellung nachgegangen.

4.2 Bis(1,2-dimethoxyethan)trichloro-Lanthanoide

4.2.1 Synthese

[SmCl₃(DME)₂] wurde nach einer literaturbekannten Methode^[93] aus dem Oxid durch Umsetzung mit Thionylchlorid in DME (Gl. 5-9) und unter katalytischer Zugabe von Wasser synthetisiert. Die Anwesenheit von H₂O ist wichtig, um nascierende HCl zu produzieren. Sie stellt das eigentlich chlorierende Agens in der Reaktion dar. Es ist daher nicht nötig, von Anfang an unter Schutzgasatmosphäre zu arbeiten. Erst nach der Beendigung der Reaktion und dem Entfernen des Lösungsmittels muss die hygroskopische Verbindung unter Inertgas gehandhabt werden. Die aus der Filtration der Suspension isolierte Mutterlauge erbrachte nach zweitägigem Stehenlassen im Kühlschrank (4 °C) Einkristalle hinreichender Qualität.



4.2.2 Struktur von [SmCl₃(DME)₂]

[SmCl₃(DME)₂] hat die in Abbildung 4-1 wiedergegebene Molekülstruktur. Das Samarium-Ion ist von zwei DME-Chelatliganden und drei Cl-Atomen siebenfach koordiniert. Die Molekülstruktur kann als verzerrt pentagonalbipyramidal beschrieben werden. Die Atome Cl2 und Cl3 befinden sich in den Axialpositionen. Die Abweichung von einem idealen Winkel von 180° (Cl-Sm-Cl = 168,2°) ist jedoch beträchtlich und rührt wahrscheinlich von der Verdrillung der beiden koordinierten

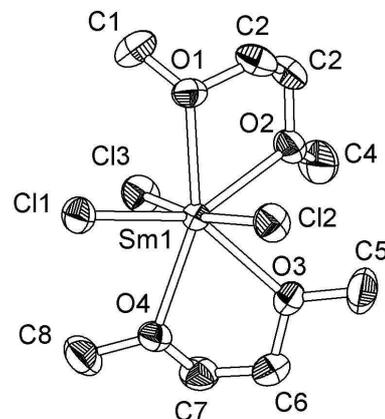


Abbildung 4-1: Struktur von [SmCl₃(DME)₂] (ohne H-Atome). Die Auslenkungs-Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 293 K dargestellt.

Solvensmoleküle her. Diese können aufgrund der sterischen Hinderung der Methylgruppen nicht in einer Ebene liegen. [SmCl₃(DME)₂] kristallisiert isotyp mit den bislang bekannten Komplexen gleicher Zusammensetzung. Es stellt das erste bekannte mononukleare Seltenerd-Trichlorid entlang der Lanthanoidenreihe dar. Das unter analogen Bedingungen dargestellte mit DME solvatisierte Trichlorid von Neodym, der nächste nicht-radioaktive Nachbar im PSE, scheint je nach Reaktionsbedingung entweder mononuklear oder binuklear

vorzuliegen.^[96] Tabelle 4-1 enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung, die Tabelle 4-2 ausgewählte Bindungslängen und –winkel.

Tabelle 4-1: Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $[\text{SmCl}_3(\text{DME})_2]$.

	$[\text{SmCl}_3(\text{DME})_2]$
Molmasse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	436.94
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Diffraktometer	Stoe Stadi 4
Kristallgröße / mm^3	$0.49 \times 0.45 \times 0.42$
Strahlung λ / pm	71.073 (Mo- K_α)
Messtemperatur T / K	293
	$a = 1160.8(2)$
	$b = 898.9(2)$
	$c = 1572.9(2)$
	$\beta = 108.20(1)$
Gitterkonstanten/ pm, °	$V = 1583.7(4)$
Zellvolumen/ 10^{-6}pm^3	$Z = 4$
Anzahl Formeleinheiten	1.883
Dichte (berechnet)/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4.21
röntgen. Absorpt.-koeff./ cm^{-1}	852
F(000)	$1.82 < \theta < 30.10$
Messbereich/°	$-16 \leq h \leq 16, -12 \leq k \leq 12, -22 \leq l \leq 22$
Indexbereich / h, k, l	ω -scans
Scan-Modus	9158
gemessene Reflexe	4639
symmetrieunabhängige Reflexe	3766
davon Reflexe mit $F_0^2 \geq 2\sigma(F_0^2)$	146
Zahl der verfeinerten Parameter	Lorentz, Polarisation, Absorption
Korrekturen	empirisch
Absorptionskorrektur	1.471 / -1.539
min. / max. Restelektronendichte / $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	0.0907 / 0.0641
$R_{\text{int}} / R_\sigma$	0.0349
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0850
wR_2	1.124
GooF	

Tabelle 4-2: Ausgewählte Bindungslängen/ pm und -winkel/° in $[\text{SmCl}_3(\text{DME})_2]$.

Sm-Cl(1)	264.7(1)	Sm-O(1)	244.8(3)
Sm-Cl(2)	265.6(1)	Sm-O(2)	250.1(3)
Sm-Cl(3)	265.6(1)	Sm-O(3)	250.4(3)
		Sm-O(4)	253.4(3)
Cl(1)-Sm-Cl(2)	92.02(4)		
Cl(1)-Sm-Cl(3)	97.38(4)	Cl(3)-Sm-O(1)	89.31(8)
Cl(2)-Sm-Cl(3)	168.20(4)	Cl(3)-Sm-O(2)	81.65(8)
Cl(1)-Sm-O(1)	81.17(8)	Cl(3)-Sm-O(3)	78.33(8)
Cl(1)-Sm-O(2)	80.82(8)	Cl(3)-Sm-O(4)	97.59(8)
Cl(1)-Sm-O(3)	146.72(8)	O(1)-Sm-O(2)	158.6(2)
Cl(1)-Sm-O(4)	140.29(8)	O(1)-Sm-O(3)	65.9(1)
Cl(2)-Sm-O(1)	85.08(8)	O(1)-Sm-O(4)	135.5(1)
Cl(2)-Sm-O(2)	107.00(8)	O(2)-Sm-O(3)	130.0(1)
Cl(2)-Sm-O(3)	89.90(8)	O(2)-Sm-O(4)	65.3(1)
Cl(2)-Sm-O(4)	79.40(8)	O(3)-Sm-O(4)	72.6(1)

Die Sm-Cl und Sm-O Bindungslängen betragen 265 - 266 pm und 245 - 253 pm. Diese Werte fügen sich gut in die von bereits bekannten isotypen Strukturen ein. Der exponentielle Verlauf der Lanthanoidenkontraktion kann bestätigt werden.^[97] In der Nachbarverbindung $[\text{EuCl}_3(\text{DME})_2]$ wurden Abstände Eu-Cl und Eu-O von 264 - 264 pm und 243 - 249 pm ermittelt. $[\text{NdCl}_3(\text{DME})_2]$ stellt auch hier eine Ausnahme dar. So wurden in der monomeren Verbindung Abstände Nd-O zwischen 248 und 252 pm, in der dimeren jedoch 255 - 258 pm ermittelt. Die Bindungsabstände Ln-Cl bewegen sich zwischen 267 und 268 pm für den monomeren und 255 - 258 pm für den dimeren Komplex. Eine ausführliche Betrachtung über die ganze Ln-Reihe von Komplexen des Formeltyps $[\{\text{LnCl}_3(\text{DME})_2\}_{1-2}]$ wurden außerhalb dieser Forschungsarbeit durchgeführt.^[96]

4.2.3 Spektroskopische Charakterisierung

Die Infrarot- und Ramanspektren von $[\text{SmCl}_3(\text{DME})_2]$ ähneln erwartungsgemäß den Spektren ihrer isostrukturellen Nachbarn. So lassen sich im Raman-Spektrum die Sm-Cl-Valenzschwingungen bei 247 cm^{-1} und eine stark strukturierte Bande zwischen 120 und 200 cm^{-1} erkennen, welche der Sm-O-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Die Alkyl-Banden des Dimethoxyethans (DME) liegen im gleichen Frequenzbereich, verglichen mit den Spektren der bereits bekannten $\text{LnCl}_3(\text{DME})_2$, und zeigen ähnliche Intensitätsmuster. Die IR- und Ramanspektren liegen in guter Übereinstimmung zueinander (Abb. 4-2).

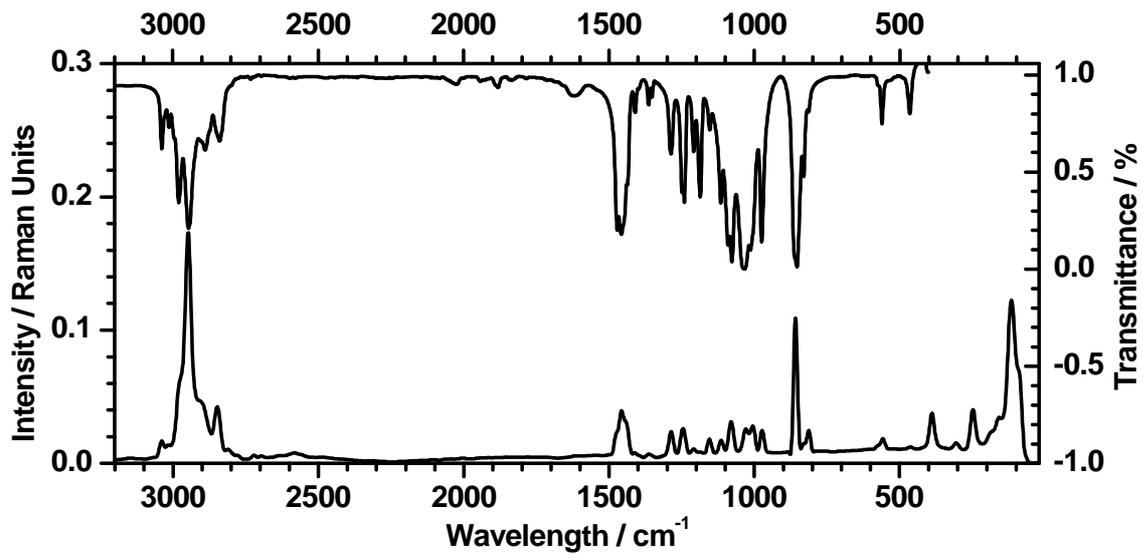
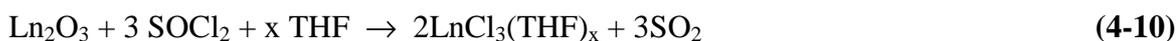


Abbildung 4-2: Raman- (unten, links) und IR-Spektrum (oben, rechts) von SmCl₃(DME)₂.

4.3 Solvatisierte und unsolvatisierte Lanthanoid-Trichloride

4.3.1 Syntheseveruche in polaren Solvenzien

Um die Synthese THF-haltiger LnCl_3 -Komplexe zu vereinfachen wurde versucht, analog zu Gleichung 4-9 die bereits bekannten Verbindungen $[\text{EuCl}_3(\text{THF})_{0.8}]^{[92]}$ und $[\text{CeCl}_3(\text{THF})_2]^{[92]}$ aus den dreiwertigen Ln-Oxiden zu synthetisieren (Gl. 4-10).



Die IR-Spektren der farblosen Produkte liegen in guter Übereinstimmung mit den Werten der Literatur.^[92] Abbildung 4-3 zeigt exemplarisch das IR-Spektrum der Europium-Verbindung und zum Vergleich das IR-Spektrum von ungebundenem THF. Das bandenreiche Spektrum im „Fingerprint“-Bereich organischer Verbindungen lässt sich durch leichtes Verschieben hin zu kleineren Wellenzahlen dem THF-Spektrum angleichen. Die zusätzlichen Banden in diesem Bereich sind typisch für THF-Addukte und wurden auch in den analytischen Daten der Literatur für andere THF-haltige Lanthanoidchloride wiedergefunden.^[92]

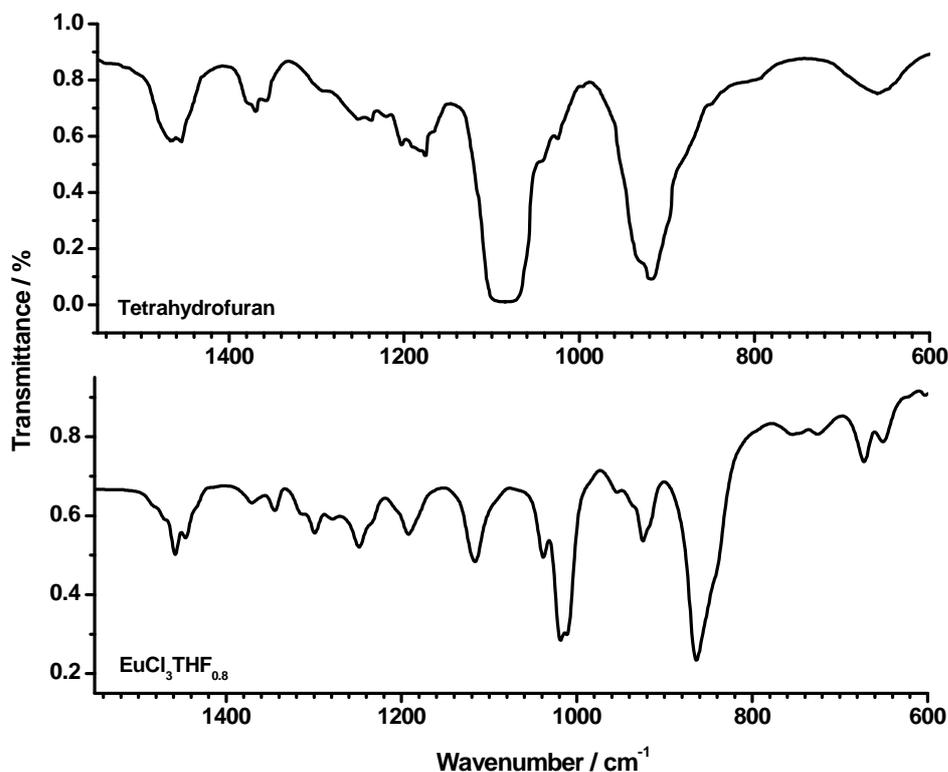
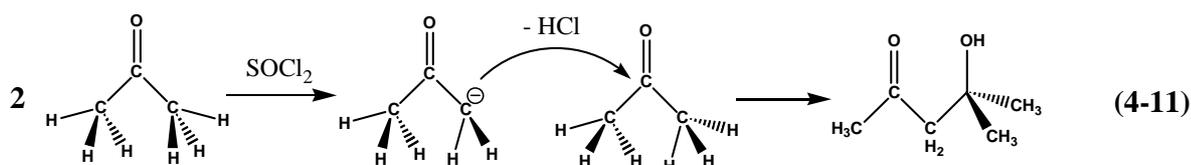


Abb. 4-3: IR-Spektren von freiem THF und gebundenem THF an $\text{EuCl}_3(\text{THF})_{0.8}$.

Im Gegensatz zu den spektroskopischen Daten zeigten die elementaranalytischen Untersuchungen keine gute Übereinstimmung mit den Literaturangaben. Am Komplex sollten zwei oder vier koordinierte THF-Moleküle vorliegen. Es konnte jedoch bei der Cer-Verbindung nur genügend Kohlenstoffgehalt für ein THF-, beim Europiumchlorid nur für max. zwei THF-Moleküle gefunden werden. Der Chlorid- und der Metallgehalt des mehrfach mit THF gewaschenen Produktes wurden bestimmt und so das molare Verhältnis Ln : Cl der Probe erhalten.

Es stellte sich dabei heraus, dass nicht mehr als zwei Chlorid-Ionen je Ln-Kation vorhanden sind und daher die Chlorierung nur zum Teil erfolgt ist. Auch eine Temperaturerhöhung erbrachte keine nennenswerte Verbesserung. Im Gegenteil, erhitzt man die SOCl₂-haltige Suspension auf mehr als 50 °C, erfährt das Lösungsmittel THF einen nukleophilen Angriff von Thionylchlorid am aciden Proton und geht offenbar unter Ringöffnung eine Thiolisierungsreaktion ein. Die Suspension färbt sich dabei dunkelbraun. Beim Öffnen des Kolbens tritt der charakteristische Geruch nach Mercaptanen auf. Es kann davon ausgegangen werden, dass eine einstufige Reaktion, ausgehend von Ln₂O₃ und unter den oben beschriebenen Bedingungen, nicht zu hinreichen reinen Komplexen [LnCl₃(THF)_x] führt.

Umsetzungen in Aceton führten ebenfalls nicht zu vollständiger Chlorierung. Thionylchlorid deprotoniert die acide Methylgruppe des Acetons und dieses geht wiederum eine Aldoladdition unter Bildung von z. B. Diaceton ein (Gl. 4-11).



Die Reaktionen mit den Lösungsmitteln erfolgen spontan und sind innerhalb von max. drei Stunden unter nahezu vollständiger Umsetzung von SOCl₂ beendet. Die Anwesenheit von Lanthanoid-Ionen kann durchaus eine wichtige Rolle beim zeitlichen Ablauf dieser Reaktionen spielen. Eventuell könnten Lanthanoid-Trichloride als Katalysatoren für derartige organische Reaktionen interessant werden. Ein bekanntes Beispiel für die katalytische Eigenschaften von Lanthanoidhalogeniden ist SmI₂, welches schon oft in der organischen Katalyse eingesetzt wurde.^[98,99]

4.3.2 Syntheseveruche in aprotischen Solvenzien

In Kapitel 4.3.1 wurde erkannt, dass C-H-acide, schwach koordinierende Lösungsmittel für die direkten Umsetzungen von Lanthanoidsesquioxiden weniger geeignet sind. Es wurden nun unpolare Lösungsmittel als Suspensionsmedium gewählt, um unter Wärmezufuhr und Zugabe von Thionylchlorid unmittelbar eine Chlorierung der Oxide zu erreichen. Als Solvens wurden Heptan und Toluol getestet, da diese einen höheren Siedepunkt als viele herkömmliche organische Lösungsmittel haben. Die Reaktionstemperatur konnte leicht auf bis zu 50 - 60 °C gesteigert werden. Als Oxide wurden La_2O_3 , Ce_2O_3 und Sm_2O_3 eingesetzt. Die erhaltenen Produkte wurden anschließend unter Hochvakuum (10^{-6} mbar) getrocknet. IR- und elementaranalytische Untersuchungen wurden durchgeführt. Die Chlorierung von Samariumoxid gelang nur teilweise ($\text{Ln} : \text{Cl} \approx 1 : 2$). Die Analyse der Neodym- und Lanthan-Verbindung ergab ein molares Verhältnis $\text{Ln} : \text{Cl}$ von 1 : 2.8.

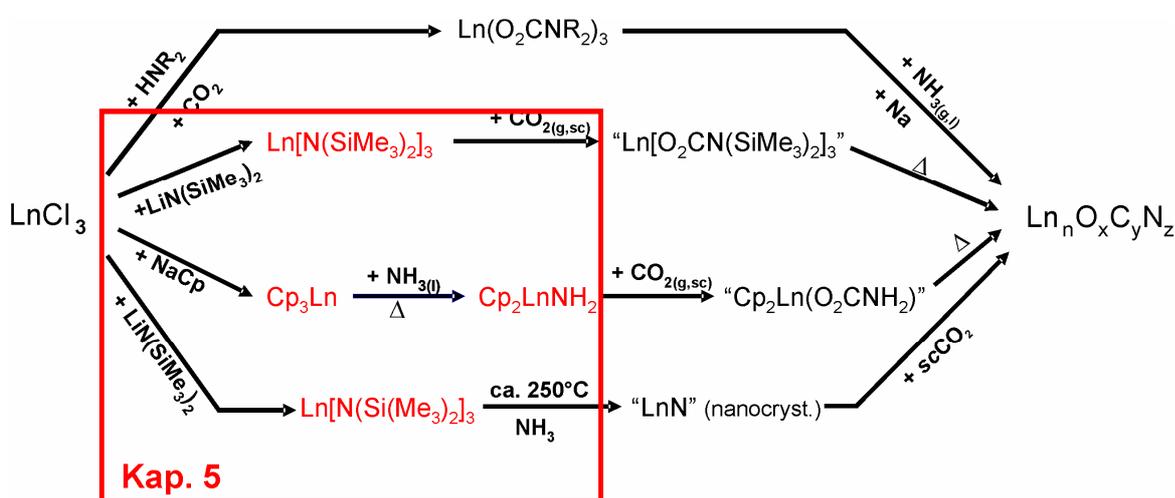
Zufriedenstellende Ergebnisse erhielt man bei Umsetzungen in Dichlormethan (45 °C). Für die Lanthan-Verbindung konnte eine vollständige Umsetzung des Oxids bei einer Reaktionszeit von etwa zwei Tagen beobachtet werden. Sowohl die IR-, als auch die elementaranalytischen Untersuchungen ergaben, dass eine hinreichende hohe Reinheit des Chlorid-Materials nach anschließender Trocknung unter Hochvakuum (10^{-6} mbar) erreicht wurde. Weniger aussagekräftige Ergebnisse wurden bei den Umsetzungen mit der Sm- und Ce-Verbindung erzielt. Dieser Syntheseweg hat daher nur ein geringes Anwendungspotential für die Synthese solvensfreier LnCl_3 .

5 Molekulare Vorläuferverbindungen

5.1 Einleitung

Die Verwendung von molekularen Vorläuferverbindungen zur Synthese neuer bzw. schwer zugänglicher Festkörperverbindungen hat bereits des Öfteren zum Erfolg geführt.^[11,18,22,25,60]

Trotzdem ist es immer noch schwierig, diese Verbindungen schon vor der Synthese hinsichtlich ihres Pyrolyseverhaltens richtig einzuschätzen. Daher wurde eine ganze Reihe potentiell reaktiver Lanthanoid-Komplexe dargestellt, um diese später hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber Kohlendioxid bzw. ihres Pyrolyseverhaltens näher zu untersuchen.



Schema 5-1: Schematische Übersicht dieses Forschungsvorhabens. Der Kasten kennzeichnet den in diesem Kapitel behandelten Bereich innerhalb des Reaktionsschemas.

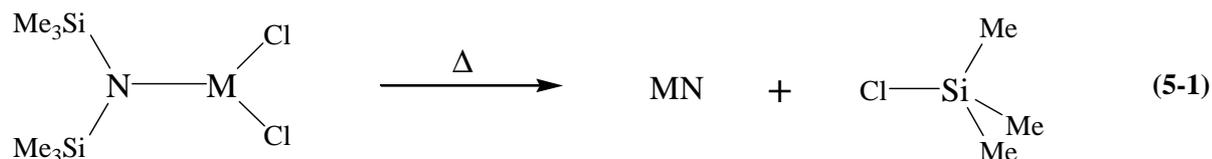
Die Anforderungen, die an diese Precursor-Verbindungen gestellt wurden, waren beträchtlich. Die Reaktivität gegenüber schwachen Säuren (CO_2) musste mit einer ausreichend hohen thermischen Stabilität (Festkörperreaktionen) und einer guten synthetischen Zugänglichkeit kombiniert werden. Außerdem mussten ausreichend gute Strukturdaten vorhanden sein, um auch mit Hilfe von pulverdiffraktometrischen Messungen eine Reaktionskontrolle zu ermöglichen. Die in Schema 5-1 rot hervorgehobenen Komplexe sind teilweise bereits in der Literatur bekannt und erfüllten diese gestellten chemischen Kriterien.^[57,100,101]

Eine Vielzahl dieser Verbindungen ist zuvor jedoch nur ansatzweise bzw. nicht kristallographisch oder spektroskopisch charakterisiert worden. In dem folgenden Kapitel

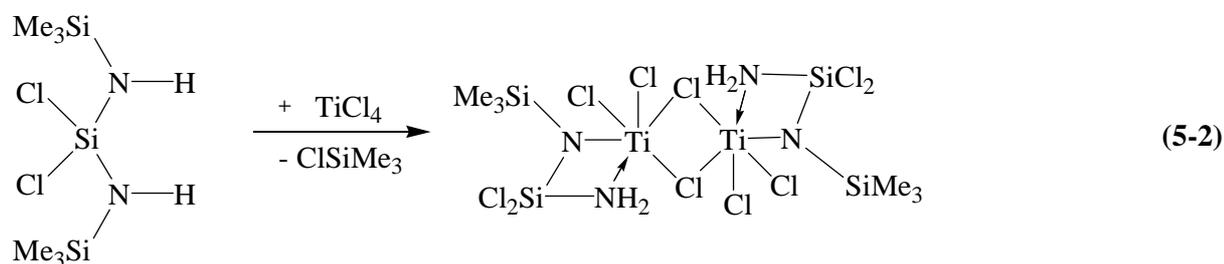
bestand unser Hauptanliegen daher darin, weitere analytische und röntgenographische Untersuchungen anzufertigen. Mit dem Konzept der Regeln von festen Raumwinkeln (Solid Angle Rule) soll ein Prinzip, angelehnt an die Raumchemie von Biltz,^[102] vorgestellt werden. Es dient dazu, die synthetisierten Verbindungen hinsichtlich ihrer koordinativen Absättigung zu beurteilen. Die gesammelten analytischen Daten werden nützlich für die späteren Untersuchungen bei den Carboxylierungs- bzw. Abbaureaktionen zu nanokristallinen Festkörpern sein.

5.2 Tris[bis(trimethylsilyl)amido]-Lanthanoide

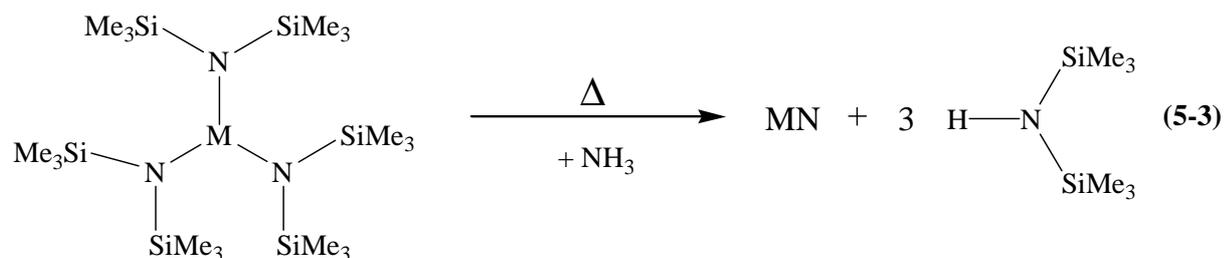
Silylhaltige Komplex-Verbindungen spielen schon seit geraumer Zeit eine Rolle in der Precursorchemie. So können chloridhaltige Trimethylsilylamide unter schonenden Bedingungen Trimethylchlorsilan abspalten und so zu neuartigen stickstoffhaltigen Verbindungen oder sogar Metallnitriden abgebaut werden (Gl. 5-1).^[22]



Stehen Chlor- und Trimethylsilyl-Ligand nicht im molaren Verhältnis 1 : 1 zueinander, können neuartige di- und oligomere Silazane synthetisiert werden. Die Reaktivität von N-H-haltigen Silazanen kann durch folgende Umsetzung (Gl. 5-2) veranschaulicht werden.^[103]



Die Anwesenheit von Cl-Atomen ist nicht immer erforderlich. Der thermische Abbau von Bis(trimethylsilylamido)-Komplexen (BTMSA-Komplexen) ist eine Möglichkeit Metallnitriden bei niedrigen Temperaturen zu synthetisieren (Gl. 5-3).^[60]



Die auf diese Weise dargestellten Nitride sind bereits bei Temperaturen um 400 °C zugänglich und liegen sehr feinkristallin vor. Innerhalb dieses Forschungsvorhabens sollten BTMSA-Komplexe als Vorstufe für Insertionsreaktionen mit CO₂ (s. Kap. 6.1.2) und zur Synthese von reaktivem Lanthanoid-Nitrid-Material dienen.

Lanthanoid-BTMSA-Komplexe sind hochreaktiv gegenüber Lewis-Basen. Hervorgerufen wird dies wahrscheinlich dadurch, dass die Komplexe auch in festem Zustand monomer vorliegen. Sie besitzen daher die für Lanthanoid-Verbindungen ungewöhnlich niedrige Koordinationszahl CN = 3. Verantwortlich dafür ist der sterische Anspruch der TMS-Gruppen, der eine weitere Koordination bzw. Dimerisierung verhindert (Abb. 5-1).^[104]

Die solvensfreien Verbindungen sind für weitere Zersetzungs- und Carboxylierungsreaktionen am besten geeignet. Eine größere Kontamination mit graphitischem Kohlenstoff kann so vermieden werden. Bedingt durch die hohe Reaktivität gegenüber Sauerstoff sind BTMSA-Komplexe für die Verwendung bei den durchgeführten Carboxylierungsreaktionen (Kap. 6.1.2 u. 6.2.2) geeignet. Sie stellen außerdem bereits bekannte „single source precursor“ für Festkörperreaktionen dar.^[60,61] Es existieren bereits Literaturmethoden (Gl. 5-4) zur Darstellung dieser Komplexe, so dass ausreichend große Mengen an sauberem Ln[N(SiMe₃)₂]₃ (Ln = La, Ce, Nd, Sm) dargestellt werden konnten.^[58] Die synthetisierten Komplexe zeigten das für Silylamido-Komplexe typische Bandenspektrum im IR-Bereich (Abb. 5-1).^[63,105]

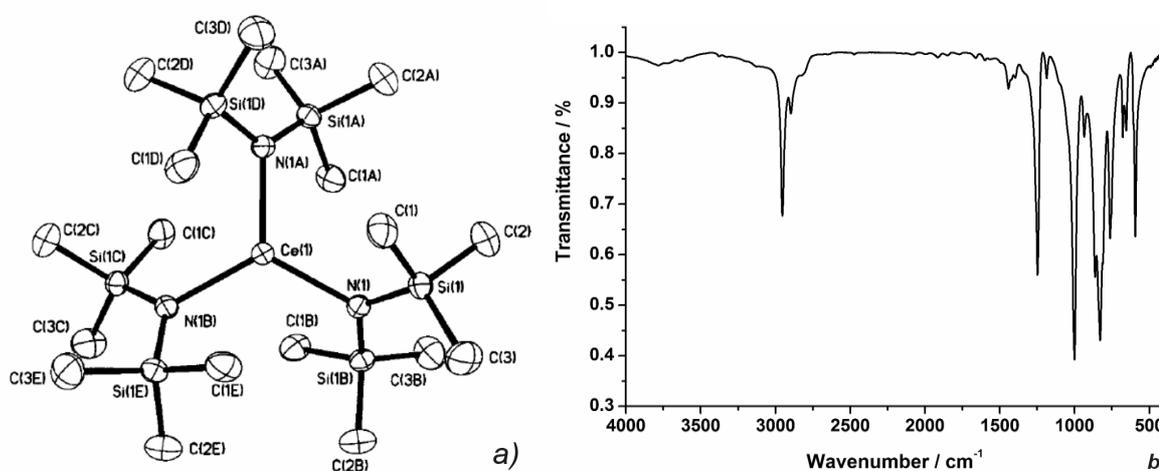


Abbildung 5-1: a) Molekülstruktur von Ce[N(SiMe₃)₂]₃. Die thermischen Auslenkungs-Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt. H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. b) IR-Spektrum von Ce[N(SiMe₃)₂]₃.

5.3 Tris(η^5 -cyclopentadienyl)-Lanthanoide

5.3.1 „Solid Angle Sum Rule“ und „Cone Packing Model“

In der Festkörperchemie sind schon seit langem Prinzipien bekannt, die Vorhersagen darüber treffen können, wie sich Atome bzw. Ionen im Kristallgitter möglichst günstig zueinander anordnen (packen) könnten (Biltz,^[102] Klemm *et al.*^[106]). Ausreichende Kriterien dafür sind Parameter wie der von der Koordinationszahl abhängige Ionen- bzw. Atomradius oder die elektronischen Eigenschaften des jeweiligen Atoms. Aus rein geometrischen Überlegungen heraus können so bereits Aussagen über den Aufbau einer festkörperchemischen Verbindung gemacht werden.

Speziellere Fragen, die dreidimensional verknüpfte, rein kovalent aufgebaute Chlorid-Verbindungen betreffen, können inzwischen durch *ab-initio*-Methoden hinreichend aufgeklärt werden.^[18,107] Zur Begründung einer bestimmten räumlichen Anordnung wurden in neuerer Zeit auch experimentell schwierig zu bestimmende Größen, wie der kovalente oder ionische Anteil einer Verbindung, verwendet. Die der Gesamtheit des Systems zugeordneten Gitterenergien und elektronischen Effekte, wie sie bei Metallen und Halbleitern auftreten, sind ebenfalls von Interesse.

Wie sich Komplexmoleküle im Kristallgitter anordnen können und mit welcher Geometrie und Koordinationszahl sie sich umgeben, ist in der Koordinationschemie meist etwas schwieriger zu beantworten. Im Gegensatz zur Festkörperchemie kann man hier nicht vereinfachend von unverformbaren kugelartigen Bauelementen ausgehen. Die koordinative Hülle einer Komplex-Verbindung ist leicht deformierbar und kann sich den geometrischen Gegebenheiten anpassen. Bei den Übergangsmetallkomplexen ist diese Art von Problemen oft durch ligandenfeldtheoretische oder MO-theoretische Betrachtungsweisen zu lösen. Die Lanthanoidchemie bietet in diesem Fall jedoch weniger Raum für derartige Erklärungen. Der kovalente Anteil der Ligand-Lanthanoid-Bindung ist meist gering gegenüber dem ionischen. DFT-Rechnungen haben gezeigt, dass Organolanthanoid-Verbindungen eher ionischer Natur sind.^[108]

Diese Eigenschaft von Lanthanoiden kann jedoch dazu verwendet werden, die bewährten Erkenntnisse und Prinzipien aus der Festkörperchemie in die Organolanthanoidchemie zu übertragen. Die Liganden können als relativ eigenständige und daher feste ionische Gruppen betrachtet werden mit einer je nach Größe eigenen geometrischen Identität. Auf diesem Prinzip beruhen die ersten aus den 70er Jahren stammenden Betrachtungen von Tolman für

unterschiedliche Liganden in der Koordinationschemie.^[109] Das dort erwähnte Konzept wurde „Cone Angle Concept“ genannt und schließlich von vielen anderen Gruppen in den 80ern zum „Cone Packing Model“ weiterentwickelt und verfeinert.^[110-112] Während Tolman *et al.*^[109] messbare Winkel für ihr Konzept verwendeten, wurden im weiterentwickelten „Cone Packing Model“ feste Raumwinkel (solid angles) für die jeweiligen Liganden angegeben. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse werden auch als Ergebnisse der SAS-Regel (Solid Angle Sum Rule) bisweilen bezeichnet. Die Werte für diese Betrachtung werden aus der Projektion der Liganden auf einer Einheitskugel ($R \equiv 1$) um das Zentralion des Komplexes ermittelt. Vor allem Bagnall,^[110,111] Fischer^[112] und Li^[111,112] übertrugen dieses Konzept schließlich auf die Organolanthanoidchemie. Die folgenden Abbildungen und Gleichungen zur Verdeutlichung dieses Konzeptes sind daraus entnommen worden.^[112] Ein einzähniger Ligand L ist an ein Metal M über das Atom A koordiniert (Abb. 5-2). Der spezifische Van-der-Waals-Radius $r_A = \overline{MB}$ von A ergibt in diesem Falle sowohl den Drehwinkel Θ (fan angle, FA) als auch den Raumwinkel Ω (solid angle, SA) von L. Der Drehwinkel ist dabei über $\Theta = \arcsin r/\overline{MA}$ definiert, während der mehrdimensionale Raumwinkel über Gleichung 5-5 definiert wird. Θ ist der Winkel der Strecke \overline{MB} um die Achse \overline{MA} gedreht. Aus praktischen Gründen findet bei strukturanalytischen Betrachtungen normalerweise der SAF-Wert Verwendung (solid angle factor), welcher über $\text{SAF} = \Omega/4\pi$ gegeben ist.

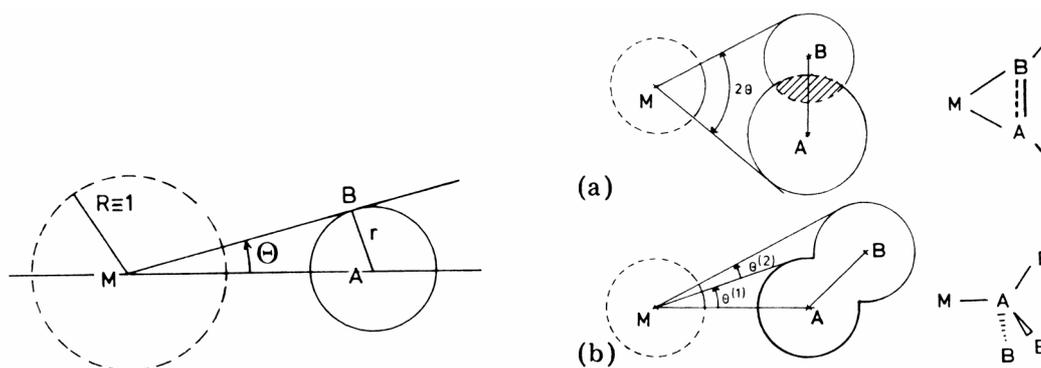


Abbildung 5-2:^[112] Graphische Beschreibung der Größen, welche zur Berechnung des Raumwinkels Ω und des SAF-Wertes (*solid angle factor*) nötig sind; auf der linken Seite anhand eines einfachen Liganden mit dem Zentrum A und dem Van-der-Waals-Radius r ; auf der rechten Seite a) ein η^2 -koordinierter AB Ligand und b) ein AB₃-Ligand mit Fragmenten größerer räumlicher Ausdehnung.

$$\Omega = \iint \sin \Theta d\Theta d\phi = 2\pi(1 - \cos \Theta), \quad \text{wobei } \Theta = 0 \rightarrow \Theta, \text{ und } \phi = 0 \rightarrow 2\pi. \quad (5-5)$$

Die Abbildungen 5-2a und 5-2b zeigen Fälle, in denen mehratomige Liganden vorliegen. Man kann sehen, dass aufgrund des Ineinandergreifens verschiedener Van-der-Waals-Radien auch Korrekturterme miteinbezogen werden müssen. Vereinfacht können diese auch als starre drehbare Einheit betrachtet werden, wie es beim Cp-Liganden der Fall ist. So stellt also jeder SAF-Wert einen kegelförmigen Ausschnitt aus der Einheitskugel um das Metall-Atom dar. Das „Aufsummieren“ der einzelnen SAF-Werte unter Einbeziehung eventuell nötiger Korrekturterme SAF^{corr} ergibt schließlich die Raumwinkelsumme SAS (solid angle sum). Sie kann als ein Maß für die räumliche (koordinative) Absättigung des Systems gelten.

In Tabelle 5-1 sind nun SAS-Werte für die gebräuchlichsten Koordinationszahlen und Komplexgeometrien wiedergegeben. Hierbei werden die Liganden zueinander so betrachtet, als könnten sie sich nicht gegenseitig durchdringen. Sie sind in der Literatur daher als „hard-sphere ligands“ bezeichnet.

Tabelle 5-1: Berechnete idealisierte Parameter zur Raumerfüllung verschiedener Komplexe mit harter Ligandensphäre (hard-sphere complexes).^[112]

Koordinations- zahl n	Punktgruppen- symbol	SAF-Wert		SAS-Wert	FA-Wert [°]	
		äquatorial / axial			äquatorial / axial	
4	T_d	0.2113		0.8452	55	
5	D_{3h}	0.2500	0.0670	0.8840	60	60
6	O_h	0.1465		0.8784	45	
7	D_{5h}	0.0955	0.2061	0.8897	36	54
8	D_{6h}	0.0670	0.2500	0.9019	30	60
8	D_{4d}	0.1030		0.8235	37	
8	O_h	0.0917		0.7340	35	
14	8 O_h + 6 O_h	0.0381		0.9623	223	

Es existieren bereits Möglichkeiten, das gegenseitige Durchdringen der Ligandensphären und damit einen gewissen Grad an Verformbarkeit zu bestimmen. Aber die Erfahrungen aus den bislang durchgeführten Berechnungen zeigten, dass im Falle der Lanthanoid-Verbindungen die Annahme von „hard sphere ligands“ zu ausreichend guten Ergebnissen führt.

Die folgenden Punkte machen die f-Block Elemente und insbesondere die Ln^{III} -Verbindungen zu einer besonders interessanten Spezies für das Anwenden des „Cone Packing Model“.

1. Geringer Kovalenzanteil der Bindung zum Metallatom
2. Hohe Koordinationszahlen
3. Vergleichsweise starke gegenseitige (intermolekulare) Abstoßung der Liganden

Wir haben uns im Folgenden vor allem mit der Analyse von Cyclopentadienyl-Komplexen von Lanthanoiden und nur wenigen anderen Liganden beschäftigt. Daher sind in Tabelle 5-2 nur die Liganden enthalten, welche im weiteren Verlauf diskutiert werden. Die ermittelten Werte wurden aus der Literatur erhalten oder mittels geometrischer Überlegungen selbst ermittelt. Die erhaltenen Größen beziehen sich auf einen mittleren Ionenradius (Eu^{III}) von 95 pm.

Ligand	Ln-L Abstand [pm]	SAF	FA [°]
$\text{N}(\text{SiMe}_3)$	232	0.439	83
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^{\S}$	242	0.215	55
Cl^{\S}	258	0.140	45
CH_3^{\S}	250	0.130	43
NH_3^*	250	0.119	40
$\mu_2\text{-NH}_2^*$	235	0.122	41

Tabelle 5-2: Aus experimentellen Daten ermittelte SAF und FA Werte (aus der Literatur = \S , selbst ermittelt = $*$) für die in dieser Arbeit zu diskutierenden Liganden, bezogen auf den Ionenradius von Eu^{III} ($r(\text{M}^{\text{III}}) = 95 \text{ pm}$)

Die Korrektur für das jeweils zu betrachtende Lanthanoid-Ion sind nach Gleichung 5-6 in die SAF-Werte mit einzubeziehen und richten sich nach den in Tabelle 5-3 wiedergegebenen Radien für dreiwertige Lanthanoid-Ionen. Dabei ist Δr die Differenz des Ionenradius zum standardisierten Ionenradius des Eu^{III} -Ions und b die experimentell ermittelte Bindungslänge des Liganden zum Metall-Kation.

$$\Delta(\text{Ln}) = -\frac{\Delta r}{b} \text{SAS}_s^{-1} \quad (5-6)$$

Tabelle 5-3: Vergleich der Ionenradien dreiwertiger Seltenerd-Ionen, zusammen mit den zugehörigen Korrekturwerten $\Delta(\text{Ln})$ zur Berechnung der SAS-Werte in pm ($b = 242 \text{ pm}$).

M^{III}	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
$R(\text{M})$	73.2	89.3	106.1	103.4	101.3	99.5	(97.9)	96.4	95.0
$\Delta(\text{Ln})$	0.12	0.03	-0.06	-0.05	-0.035	-0.025	-0.02	-0.01	$\equiv 0$
M^{III}	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
$R(\text{M})$	93.8	92.3	90.8	89.4	88.1	86.9	85.8	84.8	
$\Delta(\text{Ln})$	0.01	0.015	0.02	0.03	0.04	0.045	0.05	0.06	

Somit kann für jeden Komplex des Typus $\text{LnL}_m^{(n)}$ die folgende Formel (Gl. 5-7) zur Berechnung des SAS-Wertes herangezogen werden. Dabei ist m die Anzahl der Liganden vom Typus n ($n = 1 - \infty$).

$$\text{SAS} = \sum_n^{\infty} (m\text{SAF}) + \Delta(\text{Ln}) \quad (5-7)$$

Somit kann für jede Art von Komplex eine quantitative Aussage über den Grad der Raumerfüllung gemacht werden. Um einen ungefähren Richtwert für den idealen SAS-Wert zu erhalten, wurde eine große Zahl von Strukturösungen dazu verwendet, ein statistisches Mittel des SAS-Wertes von Lanthanoid-Verbindungen zu ermitteln. Ein „Standard-SAS-Wert (SAS_s)“ von 0.73 wurde aus einer großen Zahl strukturanalytischer Daten berechnet. Nur sehr wenige bislang bekannte homoleptischen Organolanthanoid-Verbindungen bewegen sich nicht in einem Bereich von $\delta = \pm 0.05$. Die SAS-Regel kann daher folgendermaßen formuliert werden:

„Optimale koordinative Absättigung und eine mindestens bis zu einem gewissen Grade energetisch-bevorzugte Anordnung von Liganden ist meist dann zu erwarten, wenn der ermittelte $\text{SAS} \approx \text{SAS}_s$ ist.“^[112]

Die berechneten FA-, SAF- und SAS-Werte können somit auch zur Vorhersage bestimmter, theoretisch erwünschter Komplexe herangezogen werden ohne erst die Ergebnisse eventuell sehr zeitintensiver und schwieriger DFT-Rechnungen abwarten zu müssen.

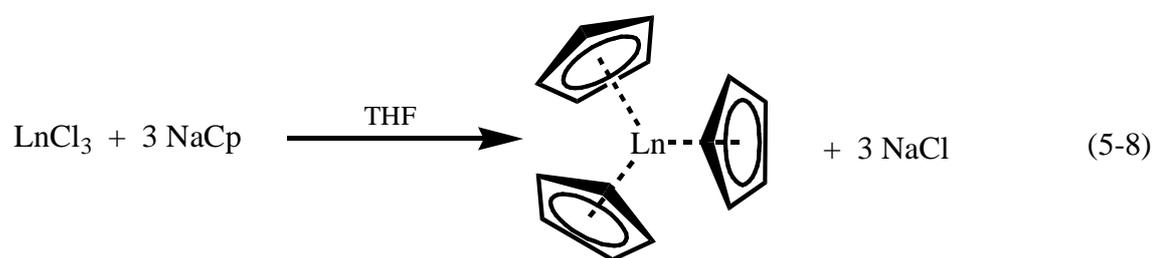
Wie sich Komplexe im Kristallgitter anordnen und warum eventuell zusätzliche intermolekulare Wechselwirkungen auftreten, kann durch das Anwenden der SAS-Regel eventuell erklärt werden. In den nächsten Kapiteln soll hierauf gegebenenfalls eingegangen werden.

5.3.2 Einleitung und Synthese

Der Verbindungs-Klasse der Lanthanoid-Metallocene ($[\text{Cp}_3\text{Ln}]$, $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) wird schon seit langem synthetische Aufmerksamkeit geschenkt.^[88,113] Obwohl in den 50er und 60er Jahren mehr aus „didaktischen“ Beweggründen synthetisiert,^[50,51] bieten die Cp- und Cp*-Komplex-Verbindungen ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) vermehrt Freiraum für ein hohes

Anwendungspotential in der homogenen und heterogenen Katalysechemie.^[90,114,115] Aufgrund ihrer größeren sterischen Hinderung und ihrer stärkeren Bindung zum Zentralatom erscheinen die Cp*-Komplexe zunehmend als die geeigneteren Liganden in der modernen Katalysechemie. Die klassischen unsubstituierten Cp-Verbindungen geraten so immer mehr in den Hintergrund und gehen daher eher als „historisch“ wichtige Organolanthanoide in die Lehrbücher ein.

Die Synthese von [Cp₃Ln] geschieht in der Regel auf „klassischem“ Weg über die Reaktion von [NaCp] mit solvensfreiem LnCl₃ (Gl. 5-8).^[58]



Solvensfreie Lanthanoidchloride sind für THF-Umsetzungen geeigneter, da so die Einwaage präziser vorgenommen werden kann (s. Kap. 4.3).

Es soll nun jedoch gezeigt werden, dass Cp₃-Lanthanoid-Komplexe reaktive Edukte für die Synthese neuer molekularer Vorstufen in der Precursorchemie sind. Außerdem besteht noch Aufklärungsbedarf was die kristallographische Charakterisierung von [Cp₃Ln] angeht. So wurde selbst nach ausführlichster Recherche keine Einkristall-Strukturanalyse von [Cp₃Ce], [Cp₃Pm], [Cp₃Eu], [Cp₃Gd], [Cp₃Tb], [Cp₃Dy] und [Cp₃Ho] in der Literatur gefunden. Selbst Indizierungsversuche an Pulverdaten dieser Verbindungen wurden laut Literaturangaben nur an der Pm-,^[116] Gd-,^[116] Tb-,^[116] Dy-,^[116] und Ho-Verbindung^[117] durchgeführt. Alle bisher bekannten Kristallstrukturanalysen zeigen, dass die solvensfreien Cp₃Ln-Verbindungen in bemerkenswert vielen verschiedenen Raumgruppen kristallisieren (Abb. 5-3). Oft wird von Problemen bei der Zucht von Einkristallen berichtet, starke Verwachsungen und Fehlordnungen im Kristallgitter werden beobachtet. Die Kristallstruktur von [Cp₃Sm] ist bis heute trotz mehrerer Untersuchungen noch nicht eindeutig aufgeklärt.^[118-120]

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Abbildung 5-3: Raumgruppenänderungen entlang der Ln-Reihe in denen Cp_3Ln -Verbindungen kristallisieren. Unterschiedliche Färbungen signalisieren unterschiedliche Raumgruppen, gestrichelte Linien Daten aus Pulvermessungen, weiße Felder Cp_3Ln -Komplexe, von denen noch keine Daten vorhanden sind. Nähere Angaben siehe Tab. 5-4 in Kap. 5.3.3.

Wir konnten innerhalb dieser Arbeit die Kristallstrukturen von $[\text{Cp}_3\text{Ce}]$ und $[\text{Cp}_3\text{Ho}]$ aufklären und zeigen, dass intrinsische pseudo- und partiell pseudomeroedrische Verzwilligung vorliegt. Die neu hinzugewonnenen Verbindungen sollen auch bezüglich der oft in der Literatur erwähnten intermolekularen Wechselwirkung einzelner Cp-Liganden zum benachbarten Ln-Kation unter Ausbildung von kettenartigen Strukturen analysiert werden.

In den Kapiteln 5.3.5 und 5.3.6 werden anhand von IR-, MAS-NMR und optischen Untersuchungen neue Aussagen für einige Vertreter der Komplexe $[\text{Cp}_3\text{Ln}]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$) getroffen.

5.3.3 Röntgenstrukturanalysen

Geeignete Einkristalle von $[\text{Cp}_3\text{Ce}]$ und $[\text{Cp}_3\text{Ho}]$ konnten durch Sublimation (statisches Vakuum, 10^{-3} mbar) bei Temperaturen zwischen 180 und 200 °C erhalten werden.

Strukturanalytische Untersuchungen von solvensfreien homoleptischen Komplexen $[\text{Cp}_3\text{Ln}]$ haben gezeigt, dass Lanthanoid-Metallocene in recht unterschiedlichen Raumgruppen kristallisieren. Tabelle 5-4 listet alle in der Literatur gefundenen Kristallstrukturen auf.

Diese große Variationsbreite kann auf die unterschiedlichen Wechselwirkungsmöglichkeiten und Raumbeanspruchungen benachbarter und koordinierter Cp-Liganden am jeweiligen Zentralatom oder auch auf temperaturbedingte Phasenumwandlungen bei verschiedenen Kristallisationstechniken zurückzuführen sein. Die theoretischen Grundlagen der SAS-Regel wurden im Kapitel 5.2 bereits näher erörtert. Erkenntnisse dazu werden in Kapitel 5.3.4 quantifiziert.

Temperaturabhängige Phasenumwandlungen konnten auch bei den von uns erhaltenen Kristalliten von $[\text{Cp}_3\text{Ho}]$ und $[\text{Cp}_3\text{Ce}]$ beobachtet werden. Je nach Messtemperatur konnten unterschiedliche Pulverdiffraktogramme der gleichen Substanz aufgenommen werden.

Tabelle 5-4: Literaturbekannte Zellkonstanten von Cp₃Ln-Verbindungen. Zellparameter, welche ausschließlich aufgrund von pulverdiffraktometrischen Indizierungen erstellt wurden, sind mit einem * bei den Raumgruppensymbolen gekennzeichnet.

Cp ₃ Ln	Raumgruppe	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	β / °	<i>V</i> / Å ³	Lit.
Cp ₃ La	<i>P</i> 2 ₁	8.43(1)	9.85(1)	8.46(1)	115.8(1)	631(1)	[121]
„	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	15.24(1)	9.79(1)	16.72(1)	93.9(1)	2489(2)	[122]
Cp ₃ Pr	<i>P</i> 2 ₁	8.31(1)	9.71(1)	8.37(1)	116.1(1)	607(1)	[123]
Cp ₃ Nd	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	8.80(1)	12.21(1)	9.76(1)	-	1220(1)	[124]
Cp ₃ Pm	<i>Pbc</i> *	14.12(7)	17.60(9)	9.76(5)	-	2425(1)	[116]
Cp ₃ Sm	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	9.79(1)	16.42(1)	20.40(1)	79.2(1)	3221(1)	[118]
„	<i>Pbnm</i>	8.77(1)	9.79(1)	14.17(1)	-	1217(1)	[119]
„	<i>Pbcm</i>	14.23(2)	17.40(1)	9.73(2)	-	2409(1)	[120]
Cp ₃ Gd	<i>Pbc</i> *	14.09(7)	17.52(9)	9.65(5)	-	2382(1)	[116]
Cp ₃ Tb	<i>Pbc</i> *	14.20(7)	17.28(9)	9.65(5)	-	2368(1)	[116]
Cp ₃ Ho	<i>Pbc</i> *	14.02(8)	17.3(1)	9.65(6)	-	2340(1)	[117]
Cp ₃ Er	<i>Pna</i> 2 ₁	19.72(1)	13.89(1)	8.62(1)	-	2363(1)	[125]
Cp ₃ Tm	<i>Pna</i> 2 ₁	19.99(1)	13.79(1)	8.57(1)	-	2366(1)	[125]
Cp ₃ Yb	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	7.99(1)	8.31(1)	18.17(1)	-	1206(1)	[126]
Cp ₃ Lu	<i>Pbc</i> 2 ₁	13.18(1)	8.93(1)	9.95(1)	-	1171(1)	[127]

Strukturanalytische Daten sind für unsere festkörperchemische Vorgehensweise von elementarer Bedeutung. In der Literatur finden sich eher ungenügende bzw. keine strukturanalytischen Daten von den für uns wichtigen Cp₃Ln-Verbindungen [Cp₃Ce], [Cp₃Gd], [Cp₃Dy] und [Cp₃Ho]. Von den homoleptischen Nachbarn dieser Komplexe ([Cp₃La], [Cp₃Pr], [Cp₃Sm], [Cp₃Tb], [Cp₃Er]) existieren schon seit längerem kristallographische Daten. Über deren Kristallstruktur besteht jedoch teilweise immer noch Unklarheit (s. o. bzw. Tab. 5-4).

Interessant ist hierbei vor allem die zusätzliche σ -Wechselwirkung benachbarter Cp-Ringe zum Cp₃Ln-Molekül, die in der Ausbildung oligomerer Ketten resultiert und eventuell ein Grund für ein zu schnelles Wachstum entlang einer kristallographischen Achse ist. Von [Cp₃La] existieren zweierlei, von [Cp₃Sm] sogar dreierlei verschiedene Strukturanalysen (Tab. 5-4).

Mit Ausnahme von [Cp₃Eu] sind alle homoleptischen Lanthanoid-Metallocene recht temperaturstabil und lassen sich über Sublimation unter Vakuum (10⁻³ mbar) reinigen und kristallisieren. Dabei tritt häufig eine zu schnelle Kristallisation ein. Dies führt schnell zu starken Verwachsungen und kann das Züchten geeigneter Einkristalle erheblich erschweren

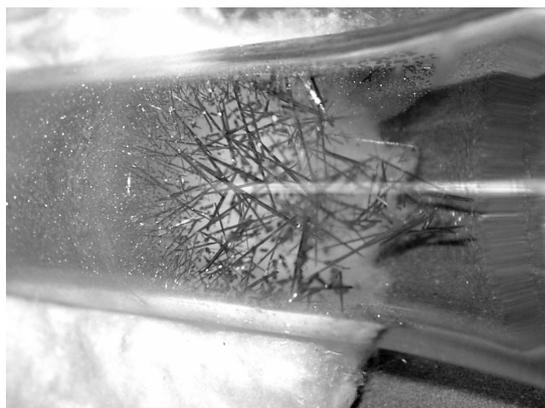


Abb. 5-4: Schnell gewachsene $[\text{Cp}_3\text{Ce}]$ Kristallnadeln während einer Strömungsrohrreaktion.

(Abb. 5-4). Auch bei den übrigen bereits aufgeklärten Verbindungen wird von Schwierigkeiten bei der Zucht von Einkristallen berichtet, sowohl aus Lösung als auch mittels Sublimation.

Sublimation unter statischem Vakuum bei Temperaturen um $160\text{ }^\circ\text{C}$ führte bei den Cp_3Ho -, Cp_3Gd - und Cp_3Ce -Komplexen schließlich zu einer blöckchenartigen Kristallisation. Durch möglichst langsames

Wachstum der Kristallite konnten geeignete Kristalle isoliert werden. Auch Kristallisation aus unpolaren, nicht koordinierenden Lösungsmitteln wurde getestet. Dies führte jedoch nicht zu besseren Ergebnissen.

5.3.3.1 $[\text{Cp}_3\text{Ho}]$

Die zuvor isolierten Kristalle dieser Verbindung lagen nach röntgenographischer Analyse als Zwillinge bzw. Mehrlinge vor. Die Variation der Kristallisationsbedingungen (Temperatur, Druck, in Lösung) erbrachte keine Verbesserung in der Qualität der Einkristalle. Von einem intrinsischen Verwachsen der einzelnen Individuen wird daher ausgegangen. Die „Einkristalle“ wurden Röntgenbeugungs-Experimenten bei tiefer Temperatur (130 K) unterworfen. Die Indizierung der gemessenen Reflexe ergab zunächst eine orthorhombische Elementarzelle ($a = 843.0(2)$, $b = 970.4(2)$ und $c = 1408.5(3)$ pm). Die Auslöschungsbedingungen korrespondierten jedoch nicht mit einer der möglichen Raumgruppen in diesem Kristallsystem. Die Strukturlösung in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ lieferte die besten Ergebnisse, obwohl Anzeichen für eine Verletzung der 2_1 -Schraubenachse in Richtung a vorlagen. Die anschließende Verfeinerung ergab jedoch nur schwer annehmbare Ergebnisse. Die Schweratompositionen konnten zwar gut, die Cp-Ringe jedoch nur unter größten Restriktionen verfeinert werden. Eine genauere Analyse des reziproken Gitters und ein anschließender Vergleich des realen Raumes nach der Strukturlösung ergaben schließlich, dass es sich hierbei um eine pseudomeroedrische Verzwilligung handelt und die Kristallstruktur im monoklinen Kristallsystem gelöst werden muss. Die Strukturlösung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ führte schließlich zu einem befriedigenden Ergebnis. Eine doppelt so große Elementarzelle mit $a =$

843.0(2), $b = 1408.5(3)$, $c = 1940.7(4)$ pm und $\beta = 90.02(3)^\circ$ wurde ermittelt. Tabelle 5-5 fasst die Parameter der Kristallstrukturbestimmung zusammen.

Tabelle 5-5: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von [Cp₃Ho].

Formel	C ₁₅ H ₁₅ Ho
Molmasse / g mol ⁻¹	360.2
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$ (Nr. 14), pseudo-merohedrischer Zwilling
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD
Kristallgröße / mm ³	0.20 × 0.15 × 0.10
Strahlung λ / pm	71.073 (Mo-K α)
Messtemperatur T / K	130
Zwillingsmatrix	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
Individuenverhältnis	0.60372
Gitterkonstanten / pm, °	$a = 843.0(2)$ $b = 1408.5(3)$ $c = 1940.7(4)$ $\beta = 90.02(3)$
Zellvolumen / 10 ⁶ pm ³	2304.4(8)
Formeleinheiten / Zelle	8
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm ⁻³	2.076
μ / mm ⁻¹	6.833
F(000)	1376
Messbereich θ / °	3.2 – 30.51
Indexbereich / h, k, l	$-12 \leq h \leq 12, -20 \leq k \leq 20, -27 \leq l \leq 27$
Scan-Modus	$d = 50$ mm, $\Delta\omega = 1.4$, $t = 7$ min
gemessene Reflexe	22295
symmetrieunabh. Reflexe	7025
davon Reflexe mit $F_0^2 \geq 2\sigma(F_0^2)$	6288
Zahl der verfeinerten Parameter	290
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Absorption
Absorptionskorrektur	numerisch, Habitus
min. / max. Restelektronendichte / eÅ ⁻³	2.060 / -0.987
$R_{\text{int}} / R_{\sigma}$	0.0387 / 0.0406
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0231
wR_2	0.0415
Goof	1.028

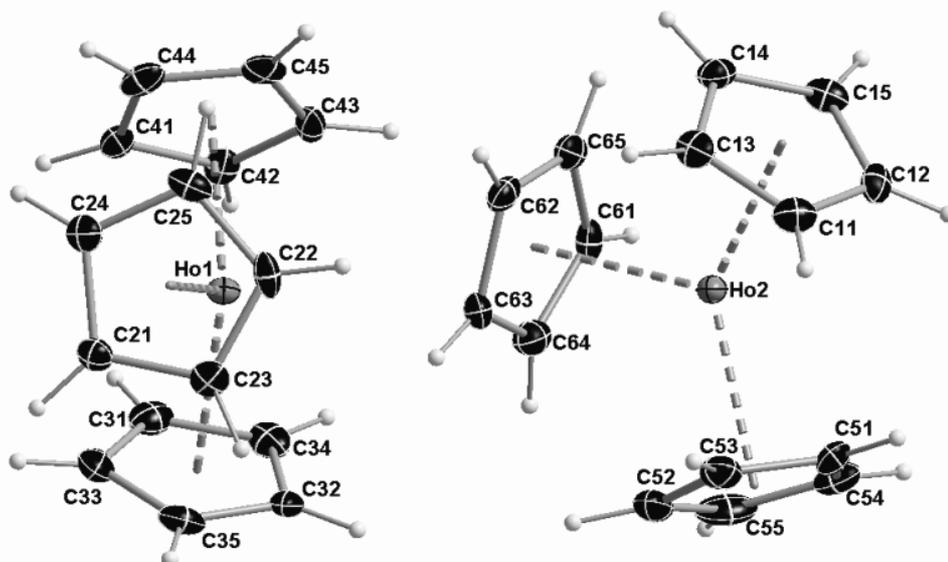


Abbildung 5-5: Asymmetrische Einheit mit den Molekülstrukturen von $[\text{Cp}_3\text{Ho}]$. Die thermischen Auslenkungs-Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 130 K dargestellt.

Zwei Moleküleinheiten $[\text{Cp}_3\text{Ho}]$ befinden sich in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle. Es liegen jeweils drei Cp-Ringe η^5 -koordiniert am Zentralatom vor (Abb. 5-5).

Für weitere geometrische Betrachtungen wird im Folgenden nur der Mittelpunkt (Ctr = Centroid) jedes Cp-Liganden betrachtet. Dieser liegt auf der Flächenmitte aller zum Liganden zugehörigen C-Atome.

Die Ho-Atome sind nicht exakt trigonal-planar von den Cp-Ringen umgeben. Das Metallatom ist geringfügig aus dem theoretischen Mittelpunkt einer von den drei Cp-Centroiden aufgespannten trigonalen Fläche ausgelenkt.

Der Grund für diese Unstetigkeit liegt in der zusätzlichen Koordination eines C-Atoms an das Zentralatom des jeweils benachbarten Komplexmoleküls. Im Falle des $[\text{Cp}_3\text{Ho}]$ sind es die C-Atome C63 und C21, welche an die Ho-Atome η^1 -koordinieren könnten. Die Abstände der Cp-Ringe zu den Ho-Atomen liegen zwischen 239 und 248 pm. Die große Diskrepanz in den Abständen kann ebenfalls durch die zusätzliche Koordination eines Cp-C-Atoms erklärt werden. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 5-6 wiedergegeben.

Tabelle 5-6: Ausgewählte Bindungslängen / pm und Winkel / ° in [Cp₃Ho]

Ho1 – Ctr2	245.9(3)	Ho1 – Ho#2	579.3(2)	Ctr3– Ho1 – Ctr4	117.64(1)
Ho1 – Ctr3	241.0(2)	Ho2 – C21	300.0(5)	C21 – Ho2 – Ctr1	96.46(8)
Ho1 – Ctr4	239.0(3)	Ho1 – C63	301.6(4)	C21 – Ho2 – Ctr5	102.95(8)
Ho2 – Ctr1	241.2(2)			C21 – Ho2 – Ctr6	94.57(7)
Ho2 – Ctr5	239.2(2)	Ctr1– Ho2 – Ctr5	119.02(1)	C63 – Ho1 – Ctr2	95.36(7)
Ho2 – Ctr6	248.2(2)	Ctr1– Ho2 – Ctr6	117.37(1)	C63 – Ho1 – Ctr3	97.96(6)
Ho1 – Ctr6	366.5(3)	Ctr5– Ho2 – Ctr6	117.85(1)	C63 – Ho1 – Ctr4	102.11(6)
Ho2 – Ctr2	370.5(3)	Ctr2– Ho1 – Ctr3	117.25(1)	Ho1 – C21 – Ho2	174.5(2)
Ho1 – Ho2	571.7(2)	Ctr2– Ho1 – Ctr4	118.67(1)	Ho1 – C63 – Ho2	170.0(2)

Die zusätzlich η^1 -verknüpften Cp-Ringe Ctr2 und Ctr6 besitzen um etwa 4 - 7 pm längere Bindungen zum jeweiligen Zentralatom. Der Winkel Ho1-C-Ho2 weicht nur um max. 10° von der etwa 570 pm langen Achse zwischen den Metallatomen ab. Abbildung 5-6 zeigt die Elementarzelle von Tris(cyclopentadienyl)holmium(III) entlang der *a*-Achse.

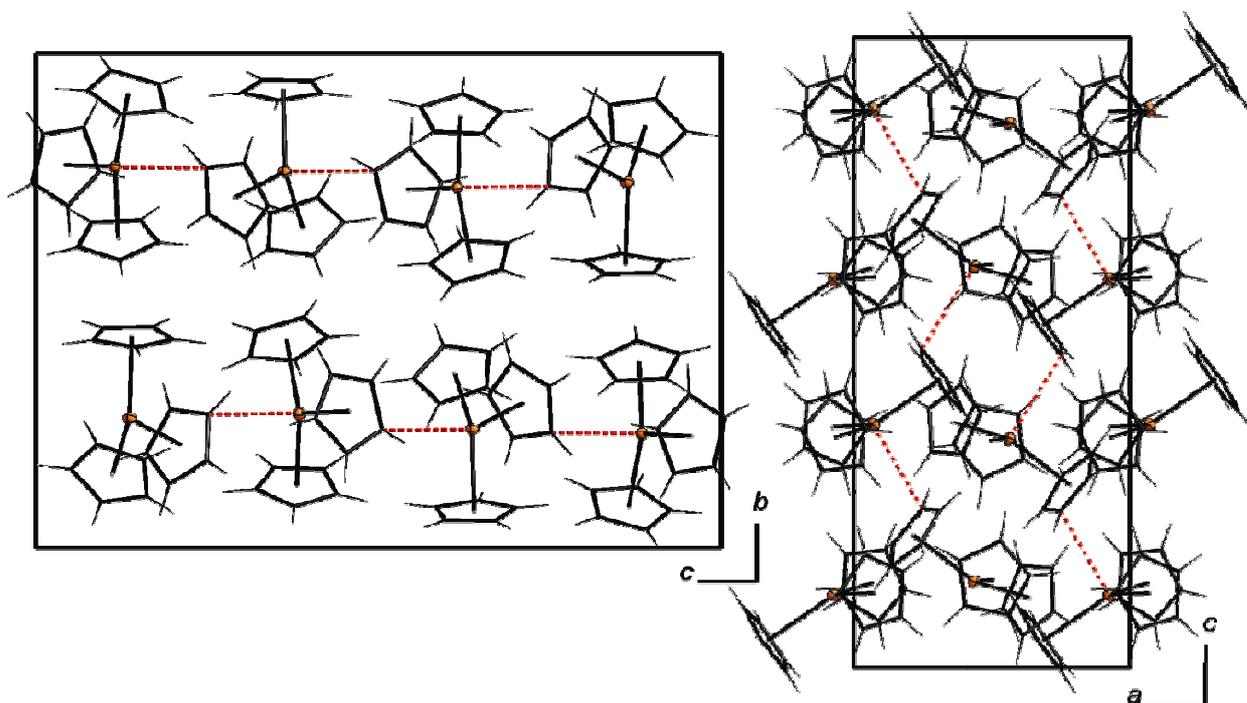


Abbildung 5-6: Kristallstruktur von [Cp₃Ho]. Die Elementarzelle ist mit Blick entlang der *a*- und der *b*-Achse abgebildet. Die gestrichelten Linien zeigen die Ln-C-Bindung η^1 -koordinierter Kohlenstoff-Atome an. Die thermischen Auslenkungs-Ellipsoide der Ho-Ionen sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 130 K dargestellt.

Zur Ermittlung der Koordinationszahl am Holmium-Atom werden den Cp-Ringen formal jeweils drei und dem η^1 -koordinierten C-Atom ein Elektronenpaar zugeordnet, zusammen ergibt sich eine Koordinationszahl $CN = 10$.

Die aus den Einkristalldaten erhaltenen Gitterkonstanten stimmen nicht mit den bereits bekannten Gitterparametern von $[Cp_3Ho]$ aus der Literatur überein (Tabelle 5-4 u. 4-5).^[117] Das Zellvolumen bleibt etwa konstant mit $2340 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, die Autoren legen jedoch ein orthorhombisches Kristallsystem zugrunde. Um unser Ergebnis aus der Kristallstrukturbestimmung zu verifizieren, wurden pulverdiffraktometrische Untersuchungen unternommen. Nur mehrfach, bei gleicher Temperatur und Druck, sublimiertes $[Cp_3Ho]$ wurde verwendet. Ein Vergleich des berechneten Pulverdiffraktogramms aus der orthorhombischen Zelle der Literatur, der berechneten Zelle aus den Einkristalldaten und des aus den pulverdiffraktometrischen Experimenten erhaltenen Beugungsdiagramms von $[Cp_3Ho]$ ist in den Abbildungen 5-7 und 5-8 dargestellt.

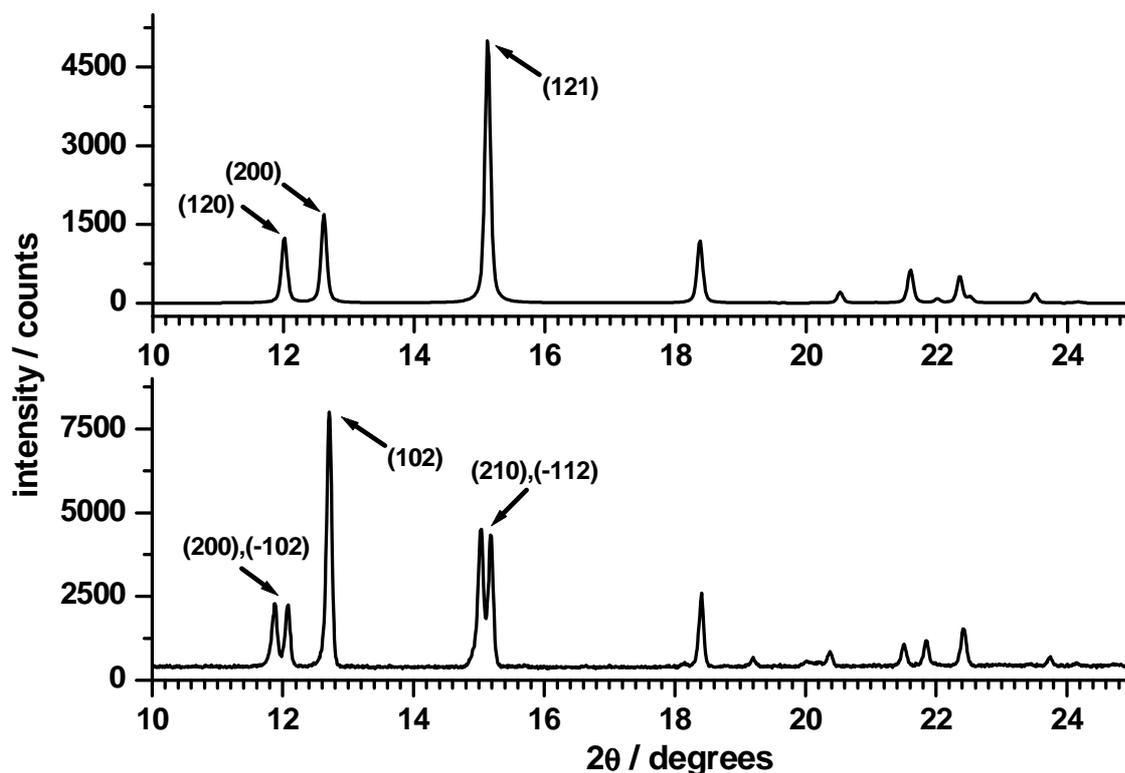


Abbildung 5-7: Vergleich des Pulverdiagramms von $[Cp_3Ho]$ aus den Literaturangaben (orthorhombische Aufstellung) mit dem gemessenen Beugungsdiagramm ($\lambda_{Cu-K\alpha 1}$) der selbst dargestellten Verbindung.

Um die orthorhombische Aufstellung zu rechtfertigen müssten zum einen bei größeren 2θ -Werten weniger Reflexe auftreten, zum anderen dürften die Reflexe bei 12 und 15.2° nicht aufgespaltet sein. Dies ist nicht der Fall, wie das experimentell ermittelte Diffraktogramm

beweist. Unter anderen Temperatur- und Druckbedingungen erhaltene kristalline Pulver zeigten zwar leicht verschobene Reflexpositionen, die Anwesenheit von zwei Reflexen bei 12° konnte jedoch immer beobachtet werden.

Aufgrund der großen Zellkonstanten und der geringen Symmetrie der Kristallstrukturen wäre eine Rietveld-Verfeinerung des experimentell erhaltenen Pulverdiffraktogramms wenig vielversprechend. Erschwerend hinzu kommt noch die fehlende Übereinstimmung des simulierten Cp_3Ho -Pulverdiffraktogramms aus den Einkristalldaten mit dem gemessenen Beugungsdiagramm dieser Verbindung (Abb. 5-8). Die Einkristalldaten wurden bei 130 K, das Pulverdiffraktogramm jedoch bei Raumtemperatur aufgenommen. Eine temperaturinduzierte Phasenumwandlung liegt daher sehr nahe.

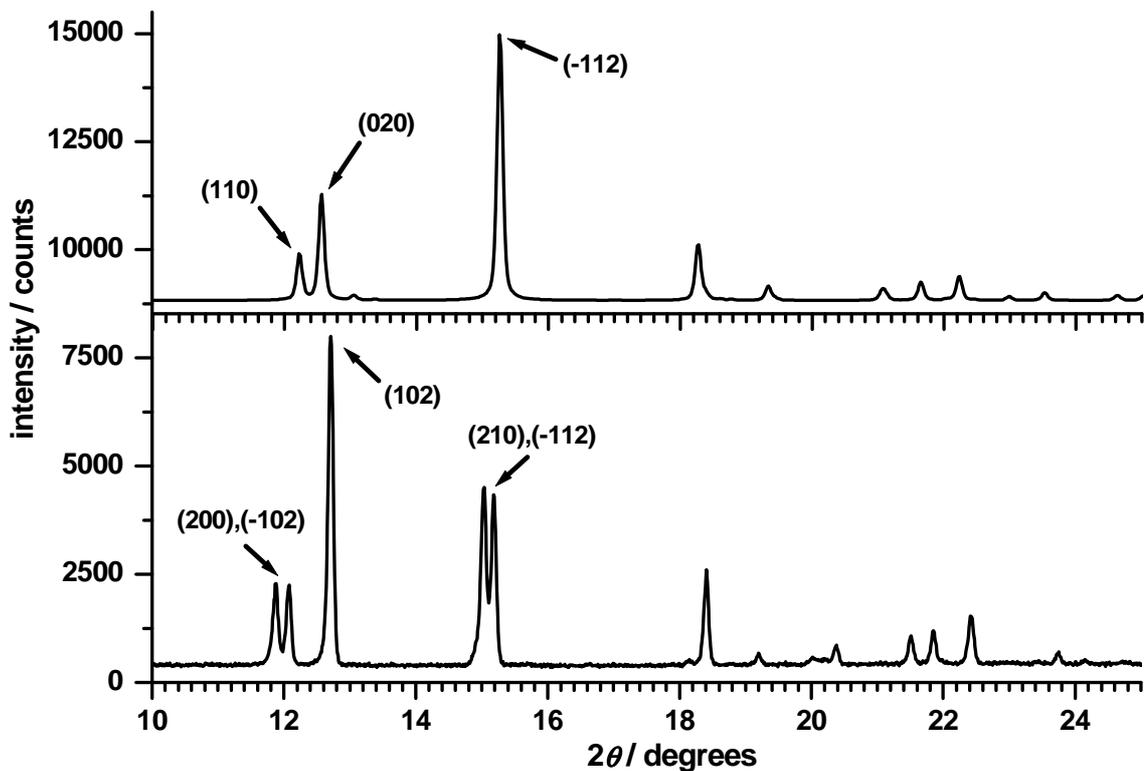


Abbildung 5-8: Vergleich des aus den Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms (130 K) mit dem gemessenen Beugungsdiagramm von Tris(cyclopentadienyl)holmium ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha 1}$).

XRD-Messungen bei tiefen Temperaturen bestätigten diese Annahme. Einkristallmessungen bei Raumtemperatur lieferten schließlich Zellkonstanten, mit denen eine Indizierung des Pulverdiffraktogramms gelang. LeBail-Profilanpassungen mit Hilfe der Zellkonstanten aus der Literatur und den Zellkonstanten der Einkristalldaten zeigten deutlich, dass die

orthorhombische Aufstellung in keiner Weise mit dem gemessenen Diffraktogramm in Übereinstimmung gebracht werden kann (s. Anhang).

Die Indizes in den Abbildungen 5-7 und 5-8 zeigen, dass $[\text{Cp}_3\text{Ho}]$ auch bei Raumtemperatur monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ vorliegt und nicht in $Pbcm$. Während die Reflexe (200) und (102) auch in der orthorhombischen Aufstellung zu sehen sind, müssten die Reflexe (-102) bzw. (-112) in der Raumgruppe $Pbcm$ an der gleichen Stelle 2θ wie die Reflexe (102) und (112) sein. Dies ist im experimentell ermittelten Diffraktogramm nicht der Fall. Zusätzlich müsste der Reflex (210) in der Raumgruppe $Pbcm$ systematisch ausgelöscht sein (dort (201)). Die Gitterkonstanten für $[\text{Cp}_3\text{Ho}]$ bei Raumtemperatur konnten schließlich mit dem Programm GSAS^[80] zu den folgenden Werten verfeinert werden:

$$a = 1492.7(1) \text{ pm}, b = 964.0(1) \text{ pm}, c = 1629.8(1) \text{ pm}, \beta = 93.47(1)^\circ, V = 2340.8(1) 10^6 \text{ pm}^3$$

Die in der Literatur angegebene Raumgruppe $Pbcm$ kann nicht mehr aufrechterhalten werden. Es ist natürlich immer noch möglich, dass mehrere Strukturvarianten von $[\text{Cp}_3\text{Ho}]$ existieren. Trotzdem sollten die orthorhombisch aufgestellten Zellkonstanten auch bei den Strukturen der benachbarten Lanthanoid-Metallocene erneut in Frage gestellt werden. Eventuell können so genauere Aussagen über die Strukturen dieser Verbindungen gemacht werden.

5.3.3.2 $[\text{Cp}_3\text{Gd}]$ und $[\text{Cp}_3\text{Dy}]$

Für $[\text{Cp}_3\text{Gd}]$ und $[\text{Cp}_3\text{Tb}]$ wurde die gleiche orthorhombische Aufstellung in Pbc^* angegeben wie für $[\text{Cp}_3\text{Ho}]$. Ob es sich um die Raumgruppe $Pbcm$ oder $Pbc2_1$ handelt, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Von $[\text{Cp}_3\text{Dy}]$ konnte keine Strukturanalyse in der Literatur gefunden werden. Um eine hinreichende Reinheit zu garantieren, wurde $[\text{Cp}_3\text{Dy}]$ mehrfach sublimiert und schließlich pulverdiffraktometrisch untersucht. Das Beugungsdiagramm ist in Abbildung 5-9 zu sehen; darunter zum Vergleich die berechneten Reflexpositionen der orthorhombischen Zelle von $[\text{Cp}_3\text{Tb}]$ aus der Literatur. Da dieses Lanthanoid dem Dysprosium im Periodensystem direkt benachbart ist, sind auch strukturelle Ähnlichkeiten zu erwarten.

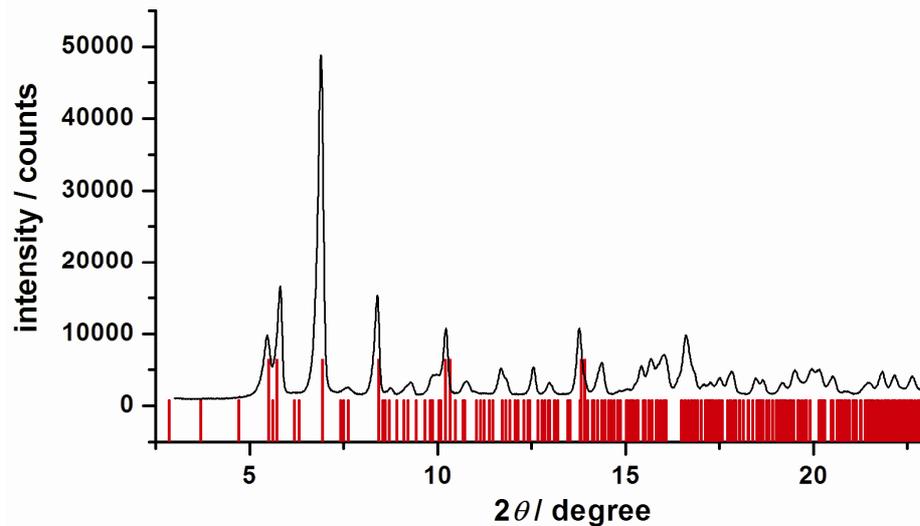


Abbildung 5-9: Vergleich des gemessenen Pulverdiagramms ($\lambda_{\text{Mo-K}\alpha 1}$) aus den Einkristalldaten von $[\text{Cp}_3\text{Dy}]$ mit den Reflexpositionen der orthorhombischen Zelle von $[\text{Cp}_3\text{Tb}]$ aus den Angaben der Literatur (rote Linien). Die acht stärksten Reflexpositionen sind dabei mit größerer Intensität dargestellt.

Die Reflexpositionen passen gut zu denen der Terbium-Verbindung. Aufgrund der breiten Reflexprofile kann jedoch nur eine grobe Aussage getroffen werden. Wie im Falle des Tris(cyclopentadienyl)holmiums fehlen jedoch die Reflexe bei kleinen 2θ -Werten. An einigen wenigen Stellen müssten Reflexe auftreten, wo jedoch im experimentell ermittelten Diffraktogramm keine zu erkennen sind.

Abschließend kann man sagen, dass hier dieselben Schwierigkeiten auftreten wie im Fall von $[\text{Cp}_3\text{Ho}]$. Hier könnten Einkristalldaten sicherlich weiterhelfen. Messungen von diversen Cp_3Dy -Einkristallen zeigten ebenfalls pseudo-orthorhombische Zellkonstanten mit einem monoklinen Winkel $\beta = 90.01^\circ$. Mit hoher Wahrscheinlichkeit handelt es sich bei den bislang vermessenen Kristallen auch um Zwillings-, eher jedoch um Mehrlingskristalle. Pulverproben sollten also mit einer Messmethodik mit besserer Winkelauflösung in 2θ vermessen werden.

Abbildung 5-10 zeigt ein Diffraktogramm geringer Intensität von $[\text{Cp}_3\text{Dy}]$. Die Beugungsexperimente wurden dieses Mal mit Cu-Strahlung vorgenommen. Da die Röntgenabsorptionskante von Dysprosium fast genau auf der Wellenlänge von Cu- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung liegt, war es nicht möglich, in Transmissionsgeometrie Diffraktogramme besserer Qualität zu erhalten. Für eine zweifelsfreie Aufklärung müssten daher Messungen mit Reflexionsgeometrie oder besser mit Synchrotronmessungen durchgeführt werden. Dennoch lassen sich bereits nützliche Informationen aus dem Diffraktogramm extrahieren.

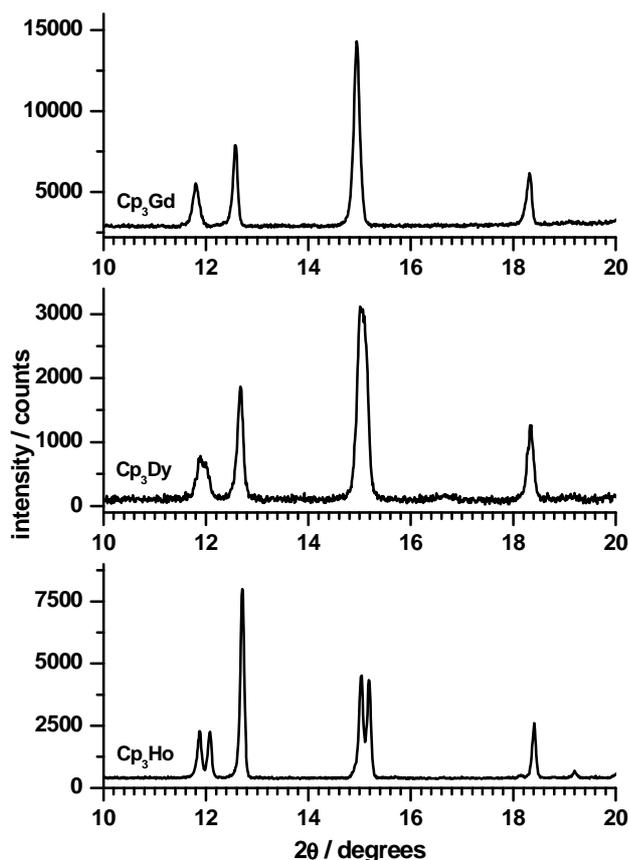


Abbildung 5-10: Pulverdiagramme ($\lambda_{\text{Mo-K}\alpha_1}$) von $[\text{Cp}_3\text{Gd}]$, $[\text{Cp}_3\text{Dy}]$ und $[\text{Cp}_3\text{Ho}]$ im Vergleich. Das Beugungsdiagramm von $[\text{Cp}_3\text{Ho}]$ wurde aus Einkristalldaten simuliert.

Von $[\text{Cp}_3\text{Ho}]$ bis hin zu $[\text{Cp}_3\text{Gd}]$ sind einige Reflexe immer weniger aufgespalten. Im Beugungsdiagramm der Dysprosium-Verbindung sind zwei Reflexe an den Positionen $2\theta = 11$ bzw. 15° schließlich nur noch verbreitert. Sie können durchaus zwei getrennt zu verfeinernde Reflexpositionen darstellen.

Die $\text{Cp}_3\text{-Gd}$ -Verbindung zeigt schon eindeutig schmalere Reflexprofile an diesen Stellen. Ein orthorhombisches Kristallsystem ist somit möglich. Erschwerend kam bei dieser Probe allerdings die Röntgenfluoreszenz von $[\text{Cp}_3\text{Gd}]$ bei Verwendung von $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung hinzu. Abbildung 5-11 zeigt noch einmal die experimentellen Pulverdiffraktogramme von $[\text{Cp}_3\text{Ho}]$,

$[\text{Cp}_3\text{Dy}]$ und $[\text{Cp}_3\text{Gd}]$, diesmal mit $\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung aufgenommen. Man erkennt dabei nur sehr kleine Unterschiede zwischen den einzelnen Verbindungen. Die kristallographischen Untersuchungen aus der Literatur wurden allesamt mit Mo -Strahlung durchgeführt. Die Reflexprofile sind naturgemäß viel breiter und überlagern sich daher an vielen Stellen. Die Unterscheidung zwischen einer monoklinen Elementarzelle mit β nahe 90° und einer orthorhombischen erscheint nahezu unmöglich.

Um genauere Informationen über die richtigen Zellparameter und einen ersten Eindruck von der Struktur von $[\text{Cp}_3\text{Dy}]$ und $[\text{Cp}_3\text{Gd}]$ erhalten zu können, müssten nun Pulverdiffraktogramme mit einer besseren Winkelauflösung aufgenommen (zur besseren Unterscheidbarkeit von nahe liegenden Reflexe), indiziert und anschließend einer Rietfeldverfeinerung unterworfen werden. Synchrotronstrahlung wäre ideal für diesen Zweck. Einkristallstrukturanalysen müssen ebenfalls in hinreichend guter Qualität vorhanden sein, um eine Zellbestimmung an diesen niedersymmetrischen Systemen zu ermöglichen.

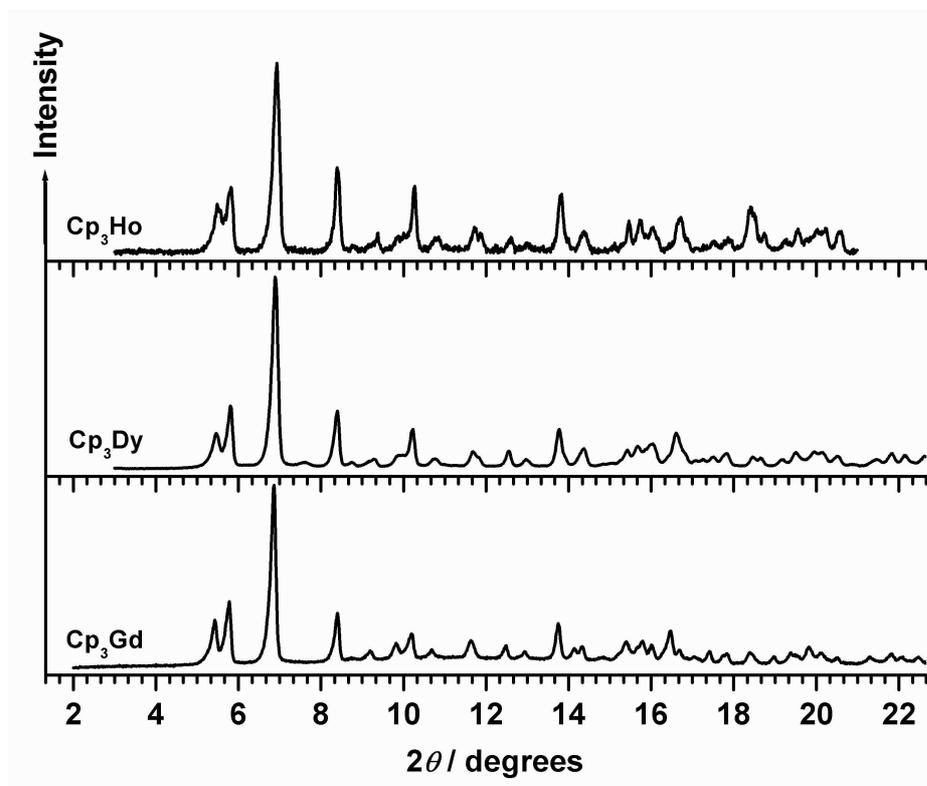


Abbildung 5-11: Pulverdiagramme ($\lambda_{\text{Mo-K}\alpha 1}$) von [Cp₃Ho], [Cp₃Dy] und [Cp₃Gd] im Vergleich.

5.3.3.3 [Cp₃Ce]

In der Folge der Lanthanoid-Cp₃-Komplexe stellt [Cp₃Ce] in vieler Hinsicht eine Ausnahme dar. So ist der leichteste Vertreter dieser Reihe die luft- und hydrolyseempfindlichste Verbindung aller solvensfreien [Cp₃Ln].^[51] Wenige Informationen finden sich in der Literatur zu den physiko-chemischen Eigenschaften von [Cp₃Ce]. Elementaranalytik und magnetische Messungen stammen aus den 50er Jahren. Seither konnten kaum weitere Informationen über diese Verbindung gefunden werden. Von Interesse ist die bereits seit längerem diskutierte Möglichkeit, tetrakis(cyclopentadienyl)cer(IV) herzustellen. Dieser Verbindung wird eine ausreichend hohe Stabilität zugesprochen, um synthetisiert werden zu können. Eine Kenntnis der Struktur des dreiwertigen homoleptischen Cp-Komplexes wäre daher sicherlich von Nutzen.

[Cp₃Ce] besitzt den höchsten Schmelzpunkt aller Seltenerd-Metallocene (Mp = 435 °C) und wäre damit für weitere Umsetzungen im Festkörper gut geeignet. Diese Verbindung ist für weitere Forschungsanliegen also von besonderem Interesse.

Alle bislang von uns über Sublimation isolierten Cp₃Ce-Einkristalle konnten als Mehrlingskristalle identifiziert werden. Die Strukturanalyse gestaltete sich dementsprechend schwierig. Schon beim Auffinden der Elementarzelle zeichneten sich Probleme ab. Daher wurde zuerst eine Abschätzung der Elementarzelle über pulverdiffraktometrische Messungen mit dem Programm GSAS getroffen. Abb. 5-12 zeigt das mit den Gitterkonstanten $a = 1511.6$, $b = 966.8$, $c = 1659.2$ pm und $\beta = 92.90^\circ$ indizierte theoretische und experimentell ermittelte Pulverdiffraktogramm von [Cp₃Ce]. Die Verbindung kristallisiert monoklin primitiv in den möglichen Raumgruppen $P2_1/c$, Pc oder $P2_1/c$. Aus dem Datensatz eines verdrillingten Kristalls konnten nun die einzelnen Drillingsdomänen extrahiert und einzeln verfeinert werden. Die Rechnungen der einzelnen Individuen ergaben, dass die Verbindung in der Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst und verfeinert werden muss. Die Domänen überlagern sich teilweise in ihren Reflexlagen. Es handelte sich also hierbei um einen partiell pseudo-meroedrischen Drillingskristall.

Abbildung 5-13 zeigt einen Ausschnitt aus dem reziproken Raum des Rohdatensatzes. Darin eingezeichnet sind zwei Elementarzellen der insgesamt drei Individuen. Die Elementarzellen des zweiten und dritten Individuums liegen sehr nahe beieinander. Es kann oft nicht ganz geklärt werden, welche Intensitäten zum einen oder zum anderen Individuum gehören. Die Qualität des Datensatzes erhöht sich daher signifikant, wenn mit Hilfe möglichst enger Reflexprofile integriert wird und die Überlappungszonen zum dritten Individuum so gut wie möglich aus dem Datensatz extrahiert werden.

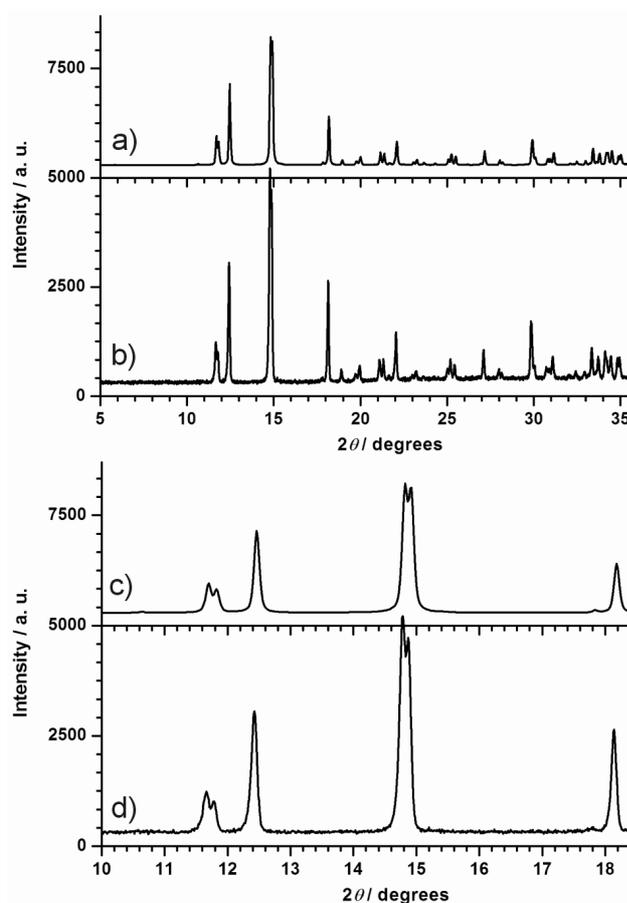


Abbildung 5-12: Gemessenes (jeweils oben) und aus den Gitterkonstanten des Einkristalls errechnetes (jeweils unten) Pulverdiagramm von CeCp₃.

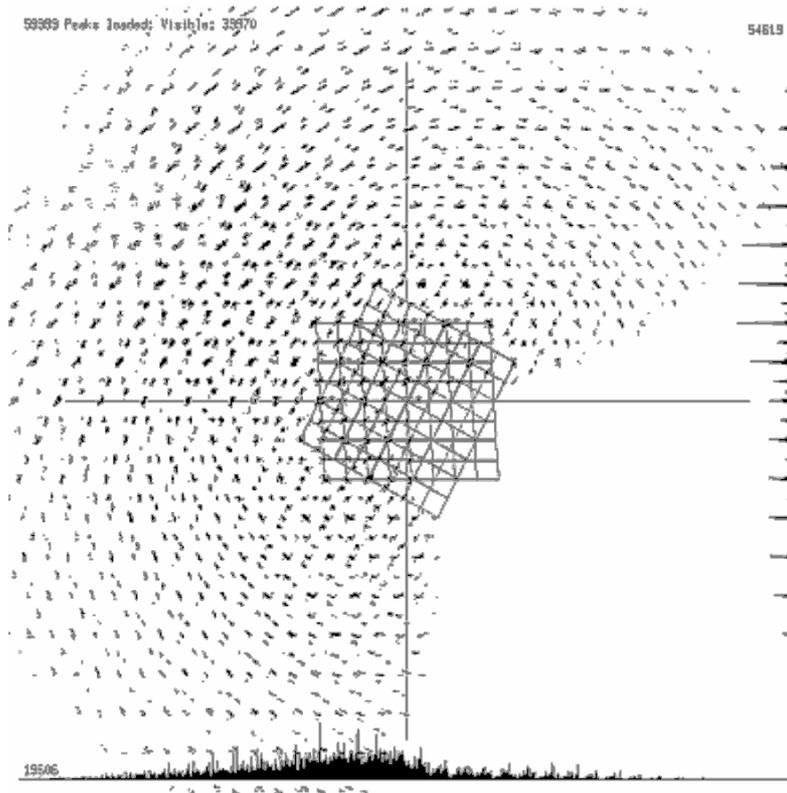


Abbildung 5-13: Reziproker Raum des Rohdatensatzes vor der Trennung der Individuen und der anschließenden Datenintegration.

Die besten Gütefaktoren wurden bei der isolierten Verfeinerung eines einzelnen Individuums erreicht. Die überlappenden Reflexe wurden mitintegriert und als Zwilling mit der aus den Orientierungsmatrizen ermittelten Zwillingsmatrix verfeinert. Kürzt man die überlappenden Reflexe ebenfalls aus dem Datensatz, ergeben sich naturgemäß bessere Gütefaktoren bei der Verfeinerung. Allerdings sinkt dabei die Vollständigkeit des Datensatzes für das einzelne Individuum auf ca. 50 % ab.

Das dritte Individuum zeigte extrem niedere Reflexintensitäten und musste schließlich bei weiteren Berechnungen vernachlässigt werden.

Der Datensatz zeigt damit nur ca. 70 % Vollständigkeit. Trotzdem sind die ermittelten Bindungsabstände und Winkel ausreichend präzise. Die Struktur kann somit als gelöst und im Bereich des Möglichen ausreichend gut verfeinert gelten.

Angaben zur Strukturlösung und Verfeinerung sind in Tabelle 5-7 bzw. im Anhang wiedergegeben, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 5-8.

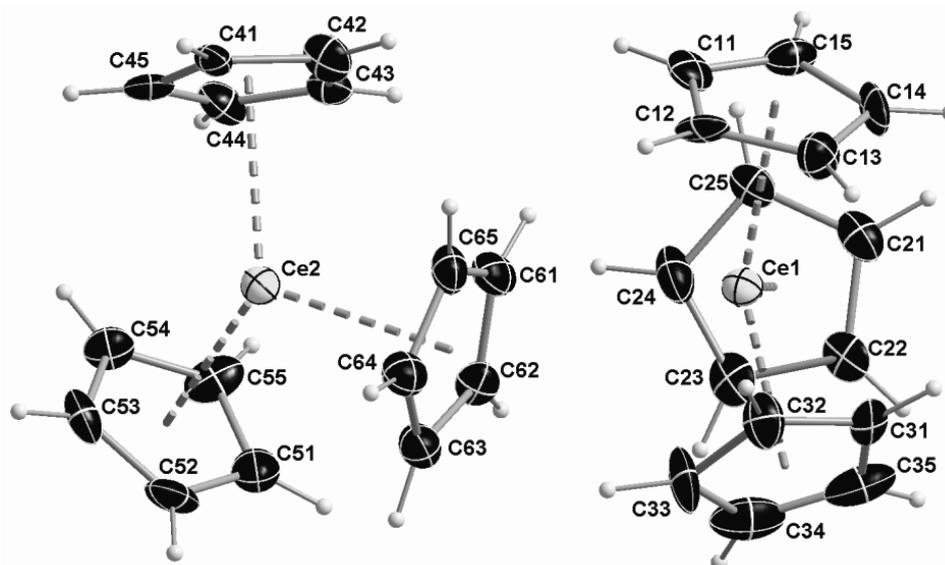
Tabelle 5-7: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von [Cp₃Ce]

Formel	C ₁₅ H ₁₅ Ce
Molmasse / g mol ⁻¹	335.39
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14), partiell pseudo- meroedrischer Zwillings
Diffraktometer	Stoe IPDS
Kristallgröße / mm ³	0.17 × 0.10 × 0.09
Strahlung λ / pm	70.073 (Mo-Kα)
Messtemperatur <i>T</i> / K	100
Zwillingsmatrix	$\begin{pmatrix} 0.487 & 0 & -0.775 \\ 0 & -1 & 0 \\ -0.985 & 0 & -0.487 \end{pmatrix}$
Individuenverhältnis	0.0169(4)
Gitterkonstanten / pm, °	<i>a</i> = 1501.6(3) <i>b</i> = 966.8(2) <i>c</i> = 1662.1(3) <i>β</i> = 93.10(3)
Zellvolumen / 10 ⁶ pm ³	2423.0(8)
Formeleinheiten / Zelle	8
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm ⁻³	1.840
μ / mm ⁻¹	3.727
F(000)	1304
Messbereich θ / °	2.76 – 25.30
Indexbereich / <i>h, k, l</i>	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Scan-Modus	<i>d</i> = 50 mm, $\Delta\omega$ = 0.9, <i>t</i> = 10 min
gemessene Reflexe	17842
symmetrieunabh. Reflexe	3249 (ein Individuum)
davon Reflexe mit $F_0^2 \geq 2\sigma(F_0^2)$	1964
Zahl der verfeinerten Parameter	319
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Absorption
Absorptionskorrektur	numerisch, XPREP
min. / max. Restelektronendichte / eÅ ⁻³	1.432 / -1.328
R_{int} / R_{σ}	0.1075 / 0.0907
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0740
wR_2	0.1871
Goof	1.064

Tabelle 5-8: Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel / ° von $[\text{Cp}_3\text{Ce}]$

Ce1 – Ctr1	253.3(6)	Ce1 – Ce#2	573.5(1)	Ctr5– Ce2 – Ctr6	116.7(1)
Ce1 – Ctr2	258.0(6)	Ce2 – C21	297.9(12)	C21 – Ce2 – Ctr4	98.5(1)
Ce1 – Ctr3	254.5(9)	Ce1 – C61	292.8(14)	C21 – Ce2 – Ctr5	107.9(1)
Ce2 – Ctr4	253.3(6)			C21 – Ce2 – Ctr6	96.4(1)
Ce2 – Ctr5	253.8(7)	Ctr1– Ce1 – Ctr2	116.1(1)	C61 – Ce1 – Ctr1	97.9(1)
Ce2 – Ctr6	259.5(7)	Ctr1– Ce1 – Ctr3	117.4(1)	C61 – Ce1 – Ctr2	94.0(1)
Ce1 – Ctr6	358.9(6)	Ctr2– Ce1 – Ctr3	118.1(1)	C61 – Ce1 – Ctr3	106.8(1)
Ce2 – Ctr2	351.1(6)	Ctr4– Ce2 – Ctr5	117.6(1)	Ce1 – C21 – Ce2	172.13(1)
Ce1 – Ce2	577.8(1)	Ctr4– Ce2 – Ctr6	114.9(1)	Ce1 – C51 – Ce2	167.09(1)

Die Molekülstruktur von $[\text{Cp}_3\text{Ce}]$ ist in Abbildung 5-14 wiedergegeben. Wie bei den meisten, bereits bekannten Cp_3Ln -Verbindungen befinden sich zwei Moleküleinheiten in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle. Jedes Ce-Atom ist von drei η^5 - Cp-Ringen koordiniert. Das Ce-Atom ist nicht ganz trigonal-planar von seinen Liganden umgeben sondern leicht aus der trigonalen Ebene der Cp-Centroide herausgerückt.

**Abbildung 5-14:** Asymmetrische Einheit mit den Molekülstrukturen von $[\text{Cp}_3\text{Ce}]$. Die thermischen Auslenkungs-Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt.

Im Vergleich mit den Strukturösungen und Bindungsabständen seiner homoleptischen Nachbarn $[\text{Cp}_3\text{La}]$ und $[\text{Cp}_3\text{Pr}]$ ordnet sich Tris(cyclopentadienyl)cer(III) gut in die Reihe ein. Es ähnelt seinem leichteren Nachbarn $[\text{Cp}_3\text{La}]$.

Im Feststoff bildet $[\text{Cp}_3\text{Ce}]$ polymere Ketten aus. Verursacht wird dies durch die zusätzliche η^1 -Koordination eines Cp-C-Atoms des benachbarten Komplexmoleküls. Die Unterschiede in den Bindungslängen zu der Lanthan-Verbindung sind marginal. Während im $[\text{Cp}_3\text{La}]$ die

kürzesten Abstände La-C(η^1) mit 297.2(7) bzw. 303.2(6) pm angegeben sind, zeigt $[\text{Cp}_3\text{Ce}]$ einen kleinsten Abstand Ln-C von 292.8(12) pm.

Vom Cp_3 -Lanthan-Komplex liegen zwei unterschiedliche Strukturanalysen in der Literatur vor. Einmal wird von einer η^2 - ein anderes Mal von einer η^1 -Koordination des vierten Cp-Liganden ausgegangen. Das zweitnaheste C-Atom hat in der einen Strukturlösung eine intermolekulare Distanz La-C von 303.4(6), in der anderen eine von 332.9(9) pm. Es ist also mehr als nur eine Frage der Definition, ob das C-Atom genügend Koordinationsnähe zum anderen Metallatom besitzt oder nicht.

Sind zwei benachbarte C-Atome eines Cp-Ringes im Sinne einer η^2 -Bindung am Ln-Ion koordiniert, müssten diese ligandenfeldtheoretisch betrachtet ungefähr die gleichen C-Ln-Abstände aufweisen. Dies ist im Fall der hier diskutierten Ce-Verbindung keinesfalls gegeben. Im $[\text{Cp}_3\text{Ce}]$ beträgt der Abstand des am zweitnahesten gelegenen C-Atoms zum Ce-Atom 332.7(12) pm. Das ist um etwa 35 pm länger als der näher gelegene C-Ln-Abstand des Kohlenstoff-Atoms am selben Cp-Ring.

Im Fall der hier vorliegenden Verbindung kann also von einer zusätzlichen η^1 -Koordination ausgegangen werden und es ergibt sich eine Koordinationszahl von $\text{CN} = 10$ für Ce^{III} .

Die Abbildungen 5-15 und 5-16 zeigen die Elementarzelle der Kristallstruktur von $[\text{Cp}_3\text{Ce}]$ mit Blickrichtungen entlang a und c , um die zusätzliche η^1 -Bindung und das Ausbilden einer polymeren Kettenstruktur zu verdeutlichen.

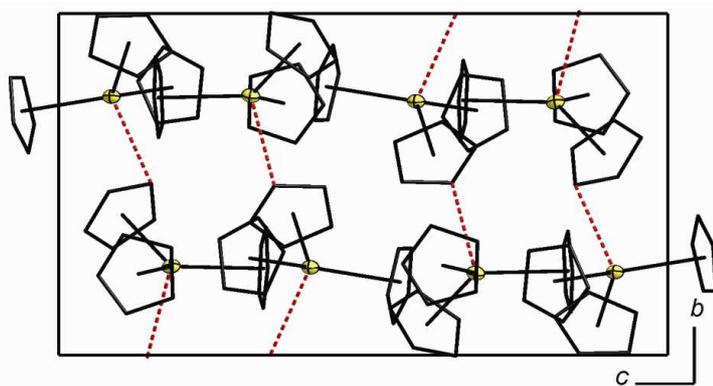


Abbildung 5-15: Kristallstruktur von $[\text{Cp}_3\text{Ce}]$. Die Elementarzelle ist mit Blickrichtung entlang der a -, Achse abgebildet. Die gestrichelten Linien zeigen die Ln-C Bindungen η^1 -koordinierter Kohlenstoff-Atome an. H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die thermischen Auslenkungs-Ellipsoide des Ce-Ions sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt.

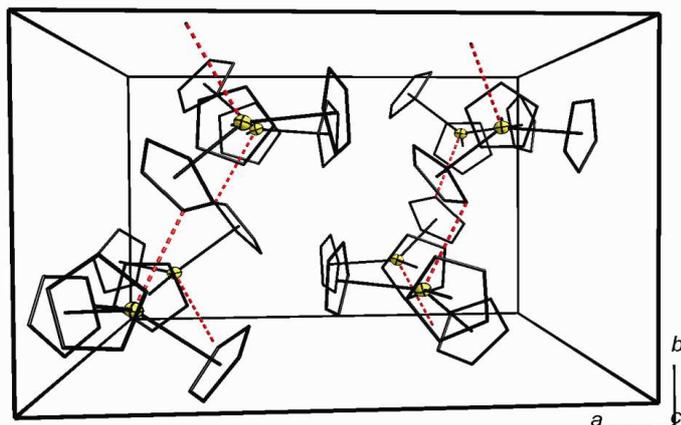


Abbildung 5-16: Kristallstruktur von $[\text{Cp}_3\text{Ce}]$. Die Elementarzelle ist mit Blickrichtung entlang der c -, Achse abgebildet. Die gestrichelten Linien zeigen die Ln-C Bindungen η^1 -koordinierter Kohlenstoff-Atome an. H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die thermischen Auslenkungs-Ellipsoide des Ce-Ions sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K dargestellt.

Abbildung 5-17 gibt eine Übersicht über die Änderung der Bindungsabstände Ln-Cp und Ln-C(η^1) in Abhängigkeit vom jeweiligen Ln-Atom. Zum Vergleich ist zusätzlich der Verlauf der Ionenradien dreiwertiger Lanthanoid-Ionen aufgetragen.

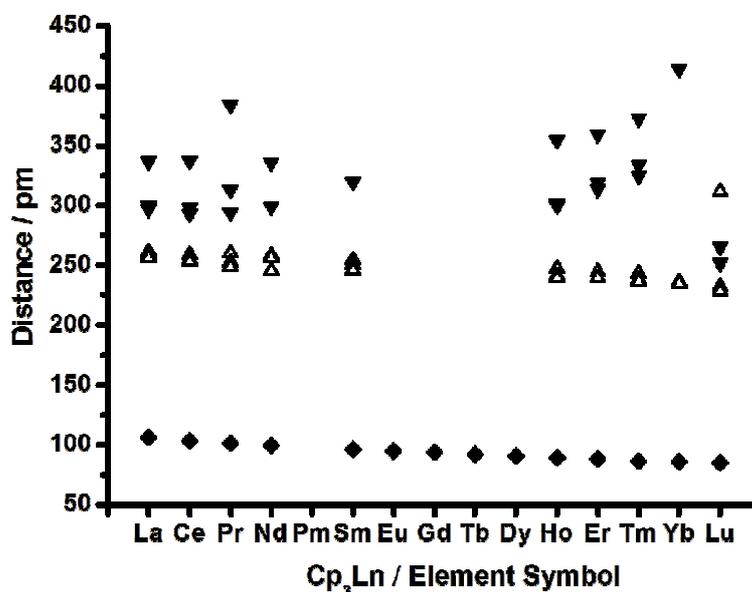


Abbildung 5-17: Vergleich ausgewählter Bindungsabstände aus den kristallographischen Daten bislang vermessener Cp₃Ln-Komplexe; Ctr-Ln = Δ, C(η^1)-Ln = ▼ (immer die 2-3 kleinsten intermolekularen Abstände). Zum Vergleich sind mit ◆ die gemittelten Ionenradien dreiwertiger Lanthanid-Kationen aufgetragen.

Die Abstände Ln-Cp zu den η^5 -gebundenen Cp-Ringen ändern sich homogen entlang der Lanthanoidenreihe. Die Abstände Ln-C zeigen diese jedoch nicht.

[Cp₃Pr], [Cp₃Sm] und [Cp₃Lu] stellen Ausnahmen dar. [Cp₃Lu] ähnelt strukturell mehr den Übergangsmetal-Metallocenen [Cp₃Sc] und [Cp₃Ti]. Aufgrund seiner vollen f-Elektronenschale und dem kleinen Ionenradius von Lu^{III} erscheint dies durchaus logisch.

Lässt man die übrigen zwei

Vertreter der frühen Lanthanoidenreihe (La, Pr) außer Acht, zeichnet sich bei den restlichen Lanthanoid-Metallocenen eine gewisse Regelmäßigkeit ab.

Die Vernachlässigung ist zum einen wegen der bereits angesprochenen Probleme bei der Strukturbestimmung dieser Verbindungen, zum anderen wegen der Wahrscheinlichkeit einer ausgeprägten Polymorphie möglich. So lässt sich eine anfänglich leichte, bei den schwereren Homologen jedoch nahezu exponentielle Zunahme des Abstandes vom Zentralatom zum nächsten σ -gebundenen C-Atom feststellen.

Als Erklärung hierfür bietet sich vor allem das Prinzip der SAS-Regel (Cone Packing Model) an, welches aus rein geometrischen Betrachtungen heraus eine mögliche Erklärung für den in Abbildung 5-17 wiedergegebenen Verlauf geben kann.

5.3.4 SAS-Werte von Cp_3Ln -Komplexen

Trägt man die erhaltenen SAS-Werte für jede homologe Lanthanoid-Verbindung gegen die individuellen Ionenradien des einzelnen Lanthanoid-Ions auf, so müssten die SAS-Werte alle auf einer langsam zu kleineren Radien hin abfallenden Geraden liegen. Abweichungen von dieser Geraden bedeuten, dass das Zentralatom gegenüber seinen Nachbarn nicht als isostrukturelles Beispiel angesehen werden kann.

Liegt der ermittelte SAS-Wert nicht im Bereich zwischen 0.68 und 0.78, so kann der Komplex nicht mehr als koordinativ abgesättigt angesehen werden. Es ist also entweder noch Raum für zusätzliche Koordinationen der Liganden oder das Zentral-Ion ist koordinativ übersättigt und die Koordinationszahl muss verringert werden. Die Strukturdaten von $[\text{Cp}_3\text{Ce}]$ und $[\text{Cp}_3\text{Ho}]$ wurden in die Statistik mit einbezogen und vervollständigend die Datensammlung aus der Literatur.

Die berichteten und innerhalb dieser Arbeit neu ermittelten Bindungsabstände Ln-Cp (s. Tabelle 5-4) wurden zur Bestimmung der FA-, SAF- und SAS-Werte herangezogen. Zuerst wurde aus jedem der drei Cp-Bindungsabstände der jeweiligen Verbindung ein SAF-Wert errechnet. Dieser wurde dann anschließend zu einem Gesamt-SAS-Wert aufsummiert. Der Van-der-Waals-Radius des Cp-Liganden wurde, wie in der Literatur üblich, auf $r = 204$ pm festgelegt.^[128] Abbildung 5-18 zeigt den Verlauf der SAS-Werte für die einzelnen Ln-Verbindungen, Tabelle 5-9 die berechneten Werte nach den Gleichungen 5-5 und 5-7.

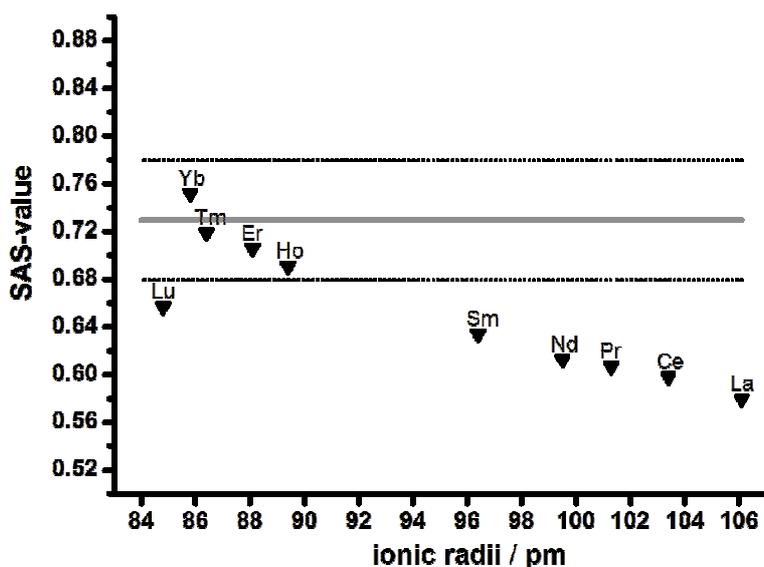


Abbildung 5-18: Auftragung der SAS-Werte von den Komplexen $[\text{Cp}_3\text{Ln}]$ gegen die Ionenradien der Ln^{III} -Ionen aus der Literatur.^[112] Die gepunktete und ausgezogene Linien kennzeichnen den Bereich von SAS-Werten, in dem von einer koordinativ abgesättigten Spezies ausgegangen werden kann.

Man kann deutlich den linearen Verlauf der SAS-Werte von der La- bis hin zur Tm-Verbindung erkennen. Der Cp₃Ho-Komplex befindet sich an der Grenze der mit 0.05 angegebenen Toleranz vom idealen SAS-Wert von 0.73. Die Verbindung könnte eventuell als koordinativ nicht abgesättigt angesehen werden.

Die zusätzliche intermolekulare Koordination eines C-Atoms aus dem benachbarten Cp-Ring und damit eine Erhöhung der Koordinationszahl CN von 9 auf 10 scheint also noch gerechtfertigt zu sein.

Bei der Lutetium-Verbindung wiederum sieht man deutlich wie sehr sich dieser Komplex von seinen homoleptischen Nachbarn unterscheidet. Die Unterkoordination des Lu-Ions mit einem niedrigen SAS-Wert von etwa 0.66 wird vor allem durch die große Entfernung des Cp¹-Ringes verursacht. Dieser trägt dann nur wenig zur koordinativen Absättigung bei und liefert einen recht kleinen SAF-Wert von 0.12. Ein normaler Wert für höher koordinierte Cp-Ringe müsste bei etwa 0.25 liegen. Der SAS-Wert von [Cp₃Lu] liegt als einziger eindeutig nicht mehr auf einer Geraden mit seinen Nachbarn. Eine ganz andere Molekülgeometrie muss daher vorliegen. In der Tat wird dieser Komplex folgendermaßen in der Literatur beschrieben $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Lu}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-Cp})]_\infty$.^[127] Ein Cp-Ring dient also als ein zweifacher η^1 -Brückenligand.

Tabelle 5-9: Aus experimentellen Angaben ermittelte SAF- und SAS-Werte von Cp₃-Lanthanid-Komplexen

MCp ₃ / M	r(M ^{III}) / pm	SAF-Cp ¹	SAF-Cp ²	SAF-Cp ³	SAS	Lit.
La	106.1	0.188	0.194	0.198	0.580	[122]
Ce	103.4	0.192	0.202	0.204	0.598	
Pr	101.3	0.190	0.204	0.213	0.607	[123]
Nd	99.5	0.194	0.198	0.221	0.613	[124]
Sm	96.4	0.202	0.211	0.221	0.634	[118]
Ho	89.4	0.218	0.234	0.239	0.691	
Er	88.1	0.226	0.240	0.240	0.706	[125]
Tm	86.4	0.228	0.242	0.249	0.719	[125]
Yb	85.8	0.248	0.252	0.252	0.752	[126]
Lu	84.8	0.122	0.262	0.273	0.657	[127]

Die Erhöhung der Koordinationszahl und damit die Bindung zu einem zusätzlichen Liganden hätte eine SAS-Erhöhung von etwa 0.06 zur Folge. [Cp₃Ho] könnte damit eine nahezu ideale Raumerfüllung von 0.75 zugeordnet werden.

Bei den leichteren Vertretern der Cp₃-Lanthanoide La, Ce und Pr bringt die Erhöhung von ca. 0.06 keine deutliche Verbesserung. Die Komplexe müssten einen zweiten Liganden zusätzlich η -verknüpfen, um auf einen Wert von mindestens 0.68 zu gelangen. Insbesondere

[Cp₃La] würde eine η^2 -Koordination benötigen, um eine genügend hohe Raumerfüllung zu besitzen. In einer der zwei publizierten Strukturösungen von [Cp₃La] wird dieses auch postuliert.

Es kann festgestellt werden, dass die SAS-Rechnungen eine η^2 -Koordination eines vierten Cp-Ringes bis hin zu [Cp₃Pr] rechtfertigen würden. Die SAS-Regel geht ausschließlich von geometrischen Überlegungen aus. Eventuell vorhandene elektronische Wechselwirkungen werden hierbei also nicht berücksichtigt.

Von den drei frühen Lanthaniden zeigt die Cer-Verbindungen am deutlichsten Unterschiede zwischen dem ersten und dem zweiten η^1 -verbrückenden C-Atom. Es liegt also wahrscheinlich nur eine η^1 -Verbrückung vor.

Die geringe koordinative Absättigung am Ce^{III} liefert daher eventuell nur eine zusätzliche numerische Erklärung dafür, warum [Cp₃Ce] eine sehr luftempfindliche Spezies in der Gruppe der homoleptischen Cyclopentadienyl-Verbindungen ist.

5.3.5 Spektroskopische Charakterisierungen

5.3.5.1 Infrarot- und Raman-Spektroskopie

Infrarot- und Raman-Spektren wurden von allen in dieser Arbeit synthetisierten Komplexen [Cp₃Ln] aufgenommen (Ln = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb). Die Spektren zeigten die für Cp-Komplexe typischen Banden im IR-Spektrum.^[129] Tabelle 5-10 gibt eine Übersicht über die Art der Schwingungsbande und deren Wellenzahlenbereich von [Cp₃Ce] bis [Cp₃Yb]. In Abbildung 5-19 ist repräsentativ für alle anderen Cp₃Ln-Verbindungen das IR- und Raman-Spektrum von [Cp₃Ce] wiedergegeben.

Tabelle 5-10: Typische IR-Schwingungsbanden verschiedener [Cp₃Ln].

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Yb
$\nu_{\text{(CH)}}$	3081	3082	3084	3085	3086	3089	3089	3092	3096	3090
	3068	3068	3068	3069	3070	3069	3069	3071	3071	3077
$\nu_{\text{(CC)}}$	1442	1442	1443	1442	1438	1444	1441	1440	1444	1437
	1359	1354	1351	1356	1351	1351	1351	1353	1353	1354
$\delta_{\text{(CH)}} (\parallel)$	1014	1007	1007	1008	1010	1006	1008	1007	1007	1011
$\delta_{\text{(CC)}} (\perp)$	790	794	797	798	794	798	801	801	800	801
	766	767	771	772	771	770	779	775	779	781

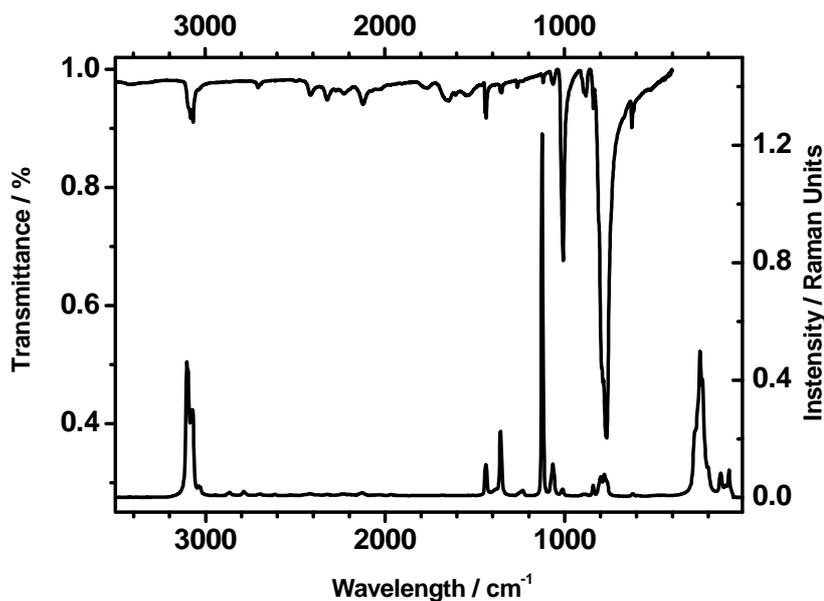


Abbildung 5-19: Infrarot- (links, oben) und Raman-Spektrum (rechts, unten) von $[\text{Cp}_3\text{Ce}]$.

Raman-Untersuchungen zu diesen für viele Organometallsynthesen wichtigen Ausgangsverbindungen findet man wenig in der Literatur.^[115] Kristallines $[\text{Cp}_3\text{Ln}]$ kann leicht über Sublimation erhalten werden und so ist die Intensität und Auflösung der meisten Raman-Spektren von hinreichender Qualität.

Ausnahmen stellen die Metallocene von Sm, Eu, Er und Yb dar. Diese Verbindungen zeigen starke Fluoreszenz im Bereich $2000 - 20 \text{ cm}^{-1}$ bei Verwendung eines Nd:YAG-Lasers als Anregungsquelle. Die Raman-Spektren sind in guter Übereinstimmung mit den IR-Messungen (Abb. 5-19). Viele IR-aktive Schwingungen können auch im Raman-Spektrum wiedergefunden werden. Besonders interessant ist der bandenreiche Bereich bei niedrigen Wellenzahlen. Dort können die symmetrischen und asymmetrischen Gerüst- und Streckerschwingungen des ganzen Cp-Rings zum Zentralatom Ln^{III} beobachtet werden. Diese wären im nahen IR nur schwer und mit geringer Auflösung zu messen.

Anhand des Raman-Spektrums können so weitere Aussagen über die Koordinationsumgebung am Metallatom getroffen werden. Abbildung 5-20 zeigt Raman-Spektren verschiedener Cp_3 -Komplexe im Wellenzahlenbereich von 20 bis 1500 cm^{-1} .

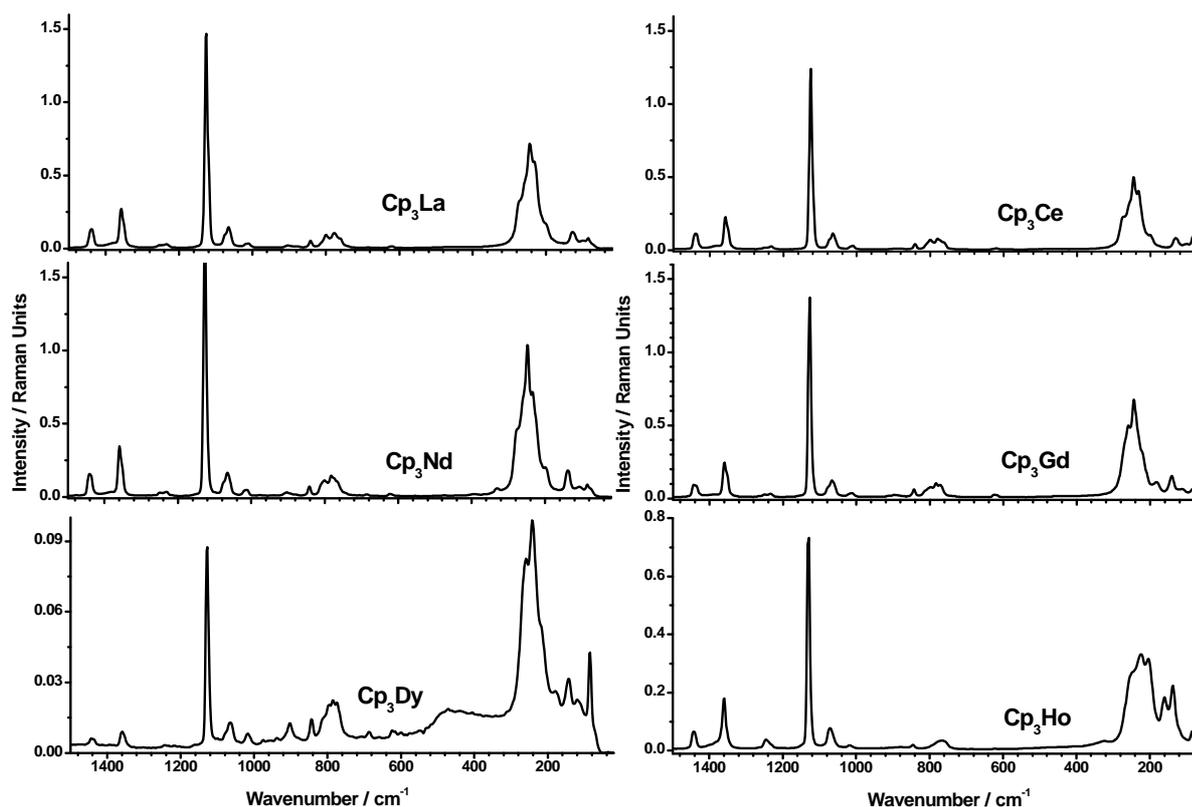


Abbildung 5-20: Raman-Spektren von $[\text{Cp}_3\text{Ln}]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$).

Die starke und scharfe Bande bei ca. 1120 cm^{-1} in den Spektren wird der symmetrischen Expansion der Cp-Ringe zugeordnet. Sie verschiebt sich nur marginal von einem Ln-Ion zum anderen. Über 10 Lanthanoide hinweg ($\text{La}^{\text{III}} - \text{Ho}^{\text{III}}$) wird eine Verschiebung von 4 cm^{-1} beobachtet. Erwartungsgemäß sind solche Ringschwingungen relativ unabhängig von der jeweiligen Koordinationsumgebung.

Größere Unterschiede zwischen den einzelnen Verbindungen sind im Wellenzahlenbereich zwischen 300 und 40 cm^{-1} zu sehen. Tabelle 5-12 fasst alle Banden in dieser niederenergetischen Region zusammen.

Tabelle 5-11: Wellenzahlen der Banden in den Raman-Spektren von $[\text{Cp}_3\text{Ln}]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$) im Bereich von $300 - 40 \text{ cm}^{-1}$. Schultern wurden in Klammern gesetzt.

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	La	Ce	Nd	Gd	Dy	Ho
	99	101	106	112	120	-
	128	131	138	141	143	137
	-	-	-	183	179	160
$\delta_{(\text{Cp-M})}$	232	233	234	(224)	(220)	204
	244	245	247	244	242	224
	(270)	(274)	(275)	259	260	(247)

Während sich Bandenlagen in der Lanthan-Verbindung kaum von denen ihrer homoleptischen Nachbarn $[\text{Cp}_3\text{Ce}]$ und $[\text{Cp}_3\text{Nd}]$ unterscheiden, verändert sich das Bandenmuster in $[\text{Cp}_3\text{Gd}]$ und $[\text{Cp}_3\text{Dy}]$ merklich, in $[\text{Cp}_3\text{Ho}]$ jedoch beträchtlich.

Bei den letzten drei Metallocenen tritt eine neue Bande zwischen 160 und 183 cm^{-1} auf. $[\text{Cp}_3\text{Gd}]$ zeigt jedoch ein unterschiedliches Spektrum in diesem Bereich. Die niederfrequente Bande bei 110 cm^{-1} fehlt völlig, während alle übrigen Banden zum direkten Nachbarn $[\text{Cp}_3\text{Dy}]$ um 6 bis 19 cm^{-1} verschoben sind. Bis auf eine Bande wird die steigende Tendenz der Wellenzahlen vom frühen zum späten Ln-Ion hin bei $[\text{Cp}_3\text{Ho}]$ nicht erfüllt. Die Schwingungsbanden unterschreiten in einem Fall sogar die Werte von $[\text{Cp}_3\text{La}]$.

Alle Banden in diesem Bereich können laut DFT-Rechnungen den Deformationsschwingungsmodi des ganzen Cp-Ringes zum Metallatom zugeordnet werden. Die Ringe führen Kippbewegungen relativ zum Metallzentrum aus. Die stärkste Bande in dieser Region (ca. 245 cm^{-1}) bleibt relativ unverändert, nur $[\text{Cp}_3\text{Ho}]$ zeigt eine um fast 20 cm^{-1} niedrigere Intensität bei 224 cm^{-1} . Die Bindung Ln-Cp, welche mit dieser Schwingung in Verbindung gebracht wird, ist also um 20 cm^{-1} schwächer als im Falle der La-Verbindung.

Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, dass die Bindungsverhältnisse am zentralen Lanthanoid-Ion zwischen $[\text{Cp}_3\text{Ho}]$ und $[\text{Cp}_3\text{Dy}]$ unterschiedlich sein müssen. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den vorangegangenen Betrachtungen der Röntgenstrukturanalyse und der Berechnungen mit Hilfe der SAS-Regel.

Um diese qualitative Aussage besser zu beweisen, müssten nun ausführlichere DFT-Rechnungen unter Berücksichtigung von η^1 -Bindungen benachbarter Cp-Ringe durchgeführt werden. Somit könnte eine genauere Zuordnung der Banden getroffen werden.

5.3.5.2 Optische Messungen an $[\text{Cp}_3\text{Gd}]$

Cp_3Ho - und Cp_3Nd -Proben zeigen unter einer Kaltlichtquelle (z. B. Tageslicht) eine andere Farbe als unter dem künstlichen Licht einer Leuchtstoffröhre. Diese Farbänderung in Abhängigkeit von der Lichtquelle wird in der Literatur auch als Alexandrit-Effekt bezeichnet.^[130] Da die oxidierten Proben diesen Farbwechsel nicht mehr zeigen kann diese Eigenschaft auch gut zur Reinheitskontrolle verwendet werden.

Abbildung 5-21 zeigt die Farbänderungen unter der Beleuchtung von Leuchtstoffröhren und unter einer Kaltlichtquelle. Während sich die Farbe von $[\text{Cp}_3\text{Nd}]$ von blau nach violett ändert, tritt bei $[\text{Cp}_3\text{Ho}]$ eine Farbänderung von orange nach gelb ein.



Abbildung 5-21: Fotografie von Cp₃Nd- (oben) und Cp₃Ho-Proben (unten); einmal unter dem Licht von Leuchtstoffröhren (links) und unter einer Kaltlichtquelle (rechts).

Tris(η^5 -cyclopentadienyl)gadolinium(III) zeigt eine andere Besonderheit. Ausgeprägte Lumineszenzeigenschaften bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht wurden beobachtet (Abb. 5-22a). Die Luftempfindlichkeit der Verbindung ist geringer als bei anderen Tris-(cyclopentadienyl)-Lanthanoiden, so dass die Fluoreszenz auch an Luft noch für etwa 5 min beobachtet werden konnte. Danach wechselte der Feststoff seine Farbe ins Gelbe und die Fluoreszenz erlischt.

Emissionsspektroskopie an [Cp₃Gd] ist von Strasser *et al.* und Pappalardo *et al.* in ätherischer Lösung und am Feststoff untersucht worden.^[131,132] Es ist somit zu vermuten, dass es sich bei der Fluoreszenz nicht um einen reinen Festkörpereffekt handelt. Ein Fluoreszenzspektrum von kristallinem [Cp₃Gd] wurde von Mitarbeitern der Firma Philips angefertigt. In Abbildung 5-22b ist das Anregungs- und Emissions-Spektrum wiedergegeben.

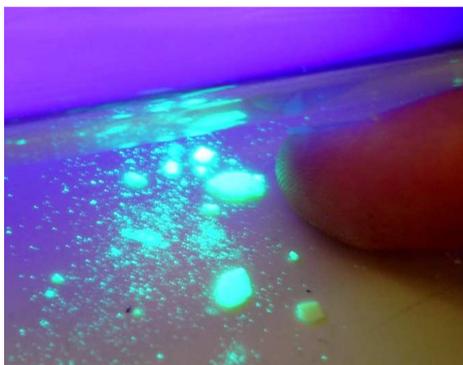


Abbildung 5-22a: Fotografie einer Probe von [Cp₃Gd], aufgenommen unter einer UV-Lampe ($\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$).

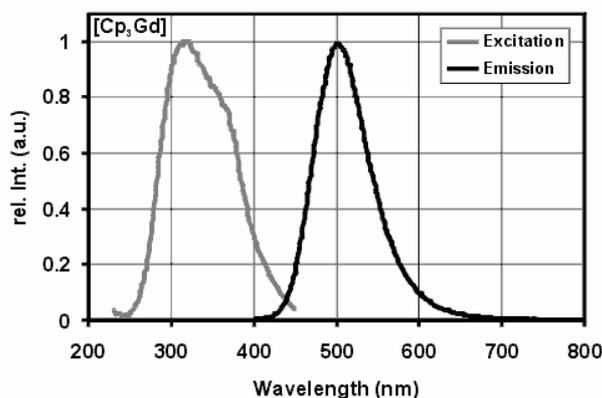


Abbildung 5-22b: Anregungs- (links) und Emissions-Spektrum (rechts) von [Cp₃Gd] ($\lambda_{\text{exc}} = 430 \text{ nm}$).

[Cp₃Gd] ist ein gelbliches, an Tageslicht kaum leuchtendes Pulver. Bei Beleuchtung mit einer UV-Lampe zeigt es jedoch eine außerordentlich intensive grünliche Fluoreszenz. Man beobachtet die für Gd^{III} typische breite und unaufgelöste Bande mit einem Emissionsmaximum bei $\lambda_{em} = 501$ nm. Keinerlei Anzeichen für schmalbandige Linienemission wurden gefunden. Die ermittelten Werte liegen in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten.

Tris(η^5 -cyclopentadienyl)gadolinium zeigt einen weiteren, für diese Verbindung noch nicht beschriebenen Effekt. [Cp₃Gd] emittiert auch bei physischer Krafteinwirkung Licht.

Das Einwirken von mechanischer Energie auf das Kristallgitter kann zu diesem Festkörpereffekt führen, der als Tribolumineszenz bekannt ist.^[133] Die genaue Ursache für dieses Phänomen ist noch nicht vollständig geklärt. Es handelt sich jedoch meist um elektrische Entladungen an den Bruchflächen der Kristallite. Es ist bekannt, dass die umgebende Gasatmosphäre einen Einfluss sowohl auf die Wellenlänge wie auch auf die Intensität der Lumineszenz hat. Die Tribolumineszenz von [Cp₃Gd] wurde in einer mit Argon befüllten Glove-Box beobachtet. So muss einschränkend formuliert werden, dass bei [Cp₃Gd] unter Argon-Atmosphäre eine starke grün-türkisfarbene Tribolumineszenz gesehen werden kann, wenn man mit einem Gegenstand Cp₃Gd-Kristallite zerbricht.

An einer genaueren Bestimmung des Tribolumineszenzeffektes wird momentan an mehreren Stellen gearbeitet. Wichtig wäre vor allem die quantitative Bestimmung der Leuchtkraft dieser Verbindung (Quantenausbeute) bei Krafteinwirkung. Apparaturen zur Bestimmung dieser besonderen Art von Fluoreszenz sind in der Literatur bekannt.^[133]

5.3.5.3 Festkörper-NMR-Messungen an [Cp₃La]

Um die Bindungszustände an kristallinen Tris(cyclopentadienyl)-Lanthaniden näher untersuchen zu können, wurden Festkörper-NMR-spektroskopische Messungen durchgeführt. Die Lanthanoid-Komplexe der eigentlichen f-Elemente Ce^{III}-Lu^{III} lieferten nur wenig aussagekräftige Messergebnisse. Grund dafür sind hohe Quadrupol-Kopplungskonstanten und das Auftreten von ungepaarten Elektronen in dreiwertigen Ln-Komplexen. Der Schritt aus der eigentlichen Reihe der Lanthanoid-Elemente hinaus zum nächsten Nachbarn, Tris(cyclopentadienyl)lanthan war erfolgversprechender. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung dieses Komplexes ist strukturchemisch von Interesse. Die zusätzliche η^1 -Koordination eines der drei Cp-Liganden zum benachbarten Lanthan-Ion könnte so auf spektroskopischem Wege nachgewiesen werden.

^1H -MAS-NMR- und ^{13}C -CP-MAS-NMR-Messungen konnten erfolgreich durchgeführt werden. Im ^1H -NMR tritt eine Protonenresonanz bei 6.3 ppm auf. Diese Verschiebung stimmt sehr gut mit den Protonenresonanzen von Cp-Ringen bei Lösungs-NMR-Messungen überein. Dort wurden in CD_2Cl_2 -Lösung zwei Signale bei 6.09 und 6.25 ppm beobachtet.^[121] Inwiefern wirklich nur eine Resonanz im ^1H -MAS-Spektrum auftritt, könnte nur mit aufwändigeren Mehr-Puls-Experimenten geklärt werden. Aufgrund der großen Dipol-Dipol-Wechselwirkung sind ^1H -Spektern mit Ein-Pulsexperimenten in der FK-NMR-Spektroskopie wenig aufgelöst und zeigen oft breite Signale. Die Messung eines protonenentkoppelten ^{13}C -RAMP-CP-MAS-Spektrums^[83] zeigt ein gut aufgelöstes Spektrum (Abb. 5-23).

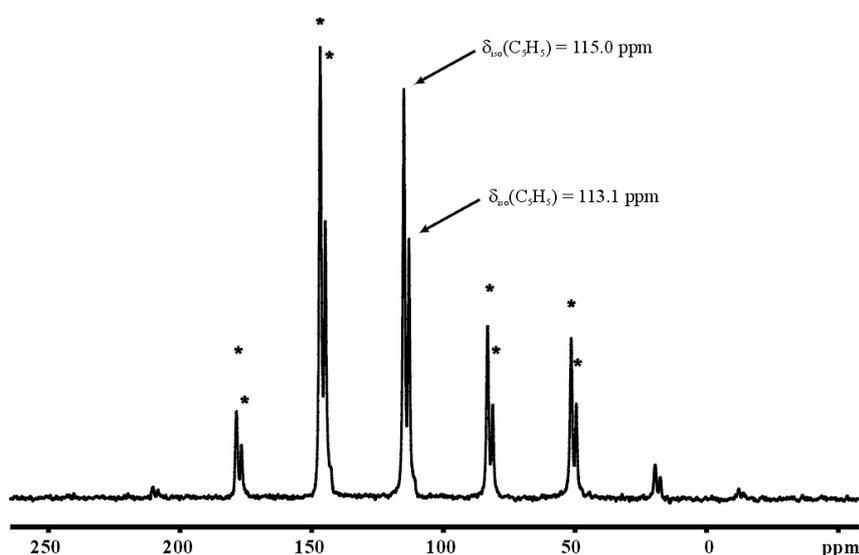


Abbildung 5-23:
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RAMP-CP-MAS-NMR-Spektrum von $[\text{Cp}_3\text{La}]$ ($\nu_{\text{Res}}(^{13}\text{C}) = 125.8$ MHz bei einem Magnetfeld von 11.75 T, $\nu_{\text{rot}} = 4000$ Hz). Sterne kennzeichnen die Rotations-Seitenbanden.

Zwei Signale bei 115.0 und 113.1 ppm sind im CP-MAS-Spektrum erkennbar. Die Peak-Intensitäten stehen im Verhältnis 2:1 zueinander. Dieses Spektrum ist konsistent mit der Aussage, dass zwei Cp-Ringe die gleiche Lagesymmetrie besitzen können, während ein Cp-Ligand eine geringfügig andere aufweist.

Die Form des Intensitätsmusters gibt den anisotropen Chemischen-Verschiebungs-Tensor wieder und ist daher eine Art Fingerabdruck der elektronischen Umgebung des angeregten Kernes. Die aus den drei Hauptachsenwerten δ_{11} , δ_{22} , δ_{33} berechneten Werte δ_{aniso} und η sind empfindliche Parameter für die chemische Umgebung des C-Atoms.

Der Vergleich des erhaltenen Spektrums mit dem der ^{13}C -Messungen an $[\text{MgCp}_2]$ ^[134] und $[\text{BeCp}_2]$ ^[135] ergab eine gute Übereinstimmung der Signallagen ($\delta_{\text{iso}}(\text{MgCp}_2) = 108.6$ ppm, $\delta_{\text{iso}}(\text{BeCp}_2) = 108.2$ ppm). Die anisotropen chemischen Verschiebungen δ_{aniso} der zwei

Signale können mit $-93.5(2.0)$ und $-93.2(2.0)$ ppm innerhalb der Fehlergenauigkeit als gleich groß betrachtet werden und sind in Übereinstimmung mit den Werten anderer Cp-Komplexe ($\delta_{\text{aniso}} = 119$ ppm).^[134]

Der Asymmetrie-Parameter η (mit $0 \leq \eta \leq 1$) ist ein Maß für die Punktlagensymmetrie der angeregten Kerne. Die Punktsymmetrie einer C-Atom-Lage im Cp-Ring in der Gasphase wäre C_{2v} . Die Hauptachsen des Tensors würden somit senkrecht zur Ringebene, in der Ringebene (zum Centroid des Ringes hinweisend) und tangential zum Ring liegen. Ein theoretisch errechnetes NMR-Signal hätte einen Asymmetrie-Parameter nahe 1 und die größte Intensität wäre nahezu in der Mitte aller auftretenden Signale im NMR-Spektrum.^[134]

Der gemessene η für $[\text{Cp}_3\text{La}]$ liegt bei $0.29(5)$ für das intensitätsärmere und $0.07(10)$ für das stärkere Signal. Die Kohlenstoffatome müssten somit eine viel stärkere Verzerrung aus ihrer Lagesymmetrie zeigen als man es aus der Geometrie des Cp-Ringes ermitteln würde. Der Grund für diese Diskrepanz ist bereits gut untersucht worden und liegt in der großen Rotations-Dynamik, welche die Cp-Ringe im Festkörper auf der NMR-Zeitskala zeigen.^[135]

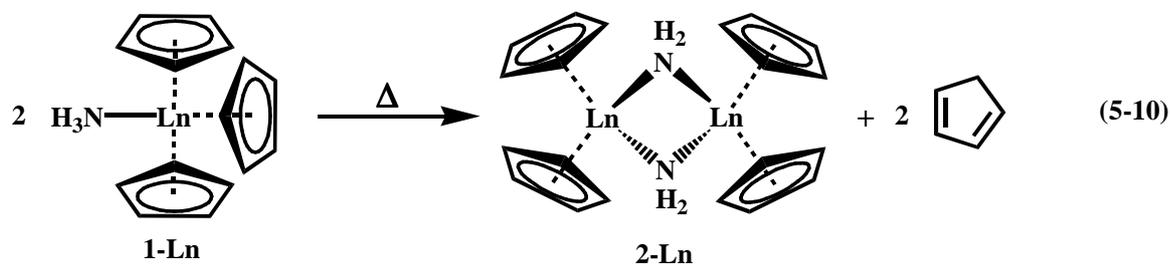
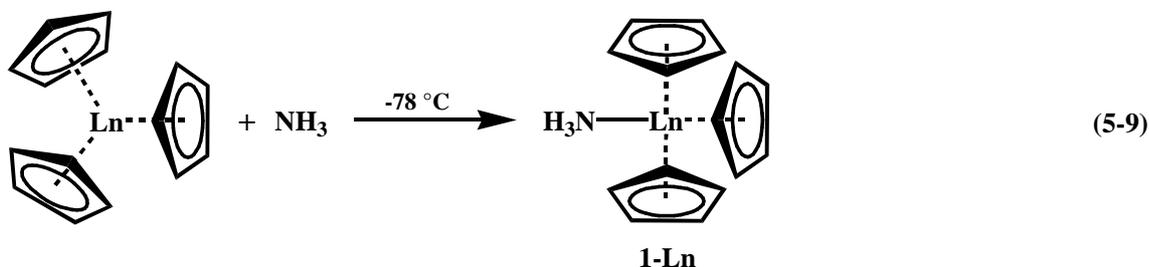
Die Ringe rotieren mit vielen tausend Hertz um ihre eigene Achse, so dass die Chemische-Verschiebungs-Tensoren der fünf C-Atome zeitlich gemittelt sind. In der Gasphase wird eine idealisierte Punktgruppensymmetrie von D_{5h} gezeigt.

Bei ^{13}C -CP-MAS-NMR-Messungen an anderen Metallocenen^[134,135] wurden ebenfalls η -Werte zwischen 0.01 und 0.30 ermittelt. Interessant ist die große Differenz (0.22) zwischen dem η -Wert des intensitätsschwächeren und dem des stärkeren Signals im NMR-Spektrum. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass die Axialsymmetrie der C-Atome des Cp-Ringes mit größerem η eine stärkere Verzerrung erfährt als die C-Atome der zwei Cp-Ringe mit kleinerem η . Aus den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse ist bekannt, dass zwei Cp-Ringe an einem Metallzentrum η^5 -gebunden vorliegen, während ein Cp-Ring eine zusätzliche η^1 -Koordination zum benachbarten Metallzentrum ausbildet. Eine eindimensionale Verkettung resultiert und die verknüpfenden C-Atome dieses Cp-Liganden würden eine Änderung in der Axialsymmetrie des ganzen Ringes bewirken. Diese Interpretation deckt sich mit den beobachteten ^{13}C -Intensitäten und den getroffenen Zuordnungen. Das intensitätsschwächere Signal kann somit dem zusätzlich η^1 -verknüpften Cp-Ring zugeordnet werden.

5.4 Ammin[tris(η^5 -cyclopentadienyl)]-Lanthanoide

5.4.1 Einleitung und Synthese

Bereits in den 50er und 60er Jahren synthetisierten Wilkinson^[50] und Fischer^[57] die ersten Seltenerd-Metallocene und berichteten von deren Fähigkeit, Ammoniak binden zu können. Weitere Nachforschungen von Fischer *et al.*^[52,57] an der Ytterbium-Verbindung erbrachten schließlich, dass sich eine überraschend stabile Verbindung isolieren lässt. Weitere Analysen ergaben, dass es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um Ammin[tris(η^5 -cyclopentadienyl)ytterbium(III)] handelte.^[52,57] Dieses Ammoniak-Addukt der homoleptischen Lanthanoid-Metallocene ist bereits bei 150 °C im Vakuum sublimierbar und verliert selbst bei starkem Erhitzen die Bindung zum Stickstoffatom nicht, sondern eliminiert bei Temperaturen um 220 - 280 °C einen Cp-Ring unter Bildung eines Cyclopentadien-Moleküles. Anschließend tritt eine Dimerisierung zum Bis{Amido[bis(η^5 -cyclopentadienyl)]ytterbium(III)} ein (Gl. 5-9 und 5-10). Im weiteren Text dieses Kapitels sollen diese stickstoffhaltigen Komplexe zur Vereinfachung auch mit 1-Ln ($[\text{Cp}_3\text{LnNH}_3]$) oder 2-Ln ($[\{\text{Cp}_2\text{LnNH}_2\}_2]$) bezeichnet werden



Der Amido-Ytterbium-Komplex zeigt eine hohe thermische Stabilität bis hin zu 400 °C und schmilzt unter Bildung einer gelben Flüssigkeit.

Die hohe Stabilität des Ammoniak-Addukts ist ein Maß für die starke Wechselwirkung des NH_3 -N-Atoms mit dem Ytterbium-Ion, welches bereits von drei η^5 -Cp-Liganden umgeben ist.

Weitere analytische Untersuchungen wurden fast ausschließlich am 1-Yb durchgeführt.^[52,53,56,57,136] Von der Synthese von 1-Er wurde zwar berichtet, analytische Daten über einige Elementaranalysen hinaus existieren in der Literatur jedoch nicht.^[51] Es wird von Schwierigkeiten berichtet, weitere 1-Ln phasenrein zu erhalten^[52] und so ist die fehlende Charakterisierung weiterer Verbindungen erklärbar.

Um diese Komplexe als molekulare Precursor verwenden zu können, ist eine möglichst vollständige Analytik notwendig. Für die anschließenden Umsetzungen muss bekannt sein, welches Pulverdiagramm, IR/Raman-Spektrum bzw. welchen Zersetzungspunkt diese Verbindungen zeigen. So haben wir uns zuallererst mit der phasenreinen Synthese und röntgenographischen sowie spektroskopischen Analyse einiger Ammin[tris(cyclopentadienyl)]-Komplexe beschäftigt (Ln = Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb).

Vor allem die Kristallstrukturbestimmung der einzelnen Verbindungen war hier von großer Wichtigkeit, derartige Daten fehlten in der Literatur. Außerdem war es interessant, die kristallographischen Daten einer ganzen Reihe von Ammoniak-Addukten vorliegen zu haben. Unter Zuhilfenahme der „Solid Angle Rule“ kann so ein direkter Vergleich mit den homoleptischen Vertretern der Cp_3Ln -Komplexe gemacht werden (s. Kap. 5.3.1 und 5.3.3). Das Wissen um die Art der Molekülpackung in der Elementarzelle wäre nützlich, um Rückschlüsse auf die Reaktivität dieser Verbindungen ziehen zu können. So könnten eventuell Hinweise dafür gefunden werden, ob es sich bei der Eliminierungsreaktion zum Amido-Komplex (Gl. 5-10) um einen inter- oder intramolekularen Reaktionsmechanismus handelt.

Die Synthese von Cp_3LnNH_3 -Komplexen aus der Hälfte der Lanthanoide mit höheren Ordnungszahlen erwies sich als sehr erfolgreich. So konnten phasenreine Produkte und Einkristalldaten von $[\text{Cp}_3\text{GdNH}_3]$ (1-Gd), $[\text{Cp}_3\text{DyNH}_3]$ (1-Dy), $[\text{Cp}_3\text{HoNH}_3]$ (1-Ho), $[\text{Cp}_3\text{ErNH}_3]$ (1-Er), $[\text{Cp}_3\text{DyNH}_3]$ (1-Dy), $[\text{Cp}_3\text{YbNH}_3]$ (1-Yb) erhalten werden. Die Bindungsabstände und -winkel dieser stickstoffhaltigen Addukt-Komplexe können nun diskutiert werden.

Die eingesetzten Cp_3Ln -Komplexe zeigten eine hohe Affinität gegenüber Ammoniak. Schon beim Einkondensieren von NH_3 bei -78°C konnte eine starke, meist vollständige Entfärbung der eingesetzten Verbindung beobachtet werden. Die Cp_3Ln -Komplexe lösen sich nicht in Ammoniak. Stattdessen wird nach einigen Minuten eine milchige Suspension

gebildet. In der Literatur wird eine weitläufige Verbrückung über N...H...N-Brücken von mehreren Mol Ammoniak pro Komplex postuliert.^[51] Eine quantitative Aussage über die Menge von NH₃ pro Ln-Ion konnte jedoch nicht gemacht werden. Nach dem Aufwärmen der Suspension und dem vollständigen Abdampfen von überschüssigem NH₃, wurde durch Abpumpen im Vakuum ein Großteil des überschüssigen schwach koordinierten Ammoniaks entfernt. Der verbliebene Feststoff ähnelt in seiner Farbe dem Edukt. Mittels Sublimation unter Vakuum konnte das Rohprodukt einfach gereinigt werden.

Als letzter, gut synthetisier- und charakterisierbarer Vertreter in der Lanthanoidenreihe erwies sich 1-Gd. Von seinem linken Nachbarn 1-Eu ist es bislang noch nicht gelungen, phasenreine Proben herzustellen. [Cp₃SmNH₃] (1-Sm) konnte zwar als kristallines Material erhalten werden, die Strukturanalyse bereitet jedoch immer noch Schwierigkeiten. Die Verbindungen [Cp₃La] - [Cp₃Nd] bilden in flüssigem Ammoniak farblose Addukte von unterschiedlicher Zusammensetzung. Aus der Elementaranalyse von 1-Ce und 1-La konnte jedoch ein Verhältnis Ln : N = 1 : 1 ermittelt werden. IR/Raman-Messungen haben ergeben, dass ähnliche Ammoniak-Addukte gebildet wurden.

Interessant ist es nun zu wissen, warum die ersten drei Lanthanoid-Metallocene Ammoniak nicht so stark binden wie die übrigen Vertreter. Außerdem soll erforscht werden, wie stark der Ionenradius des Ln-Kations diese Eigenschaft beeinflusst. Mögliche Erklärung dafür sollen in den folgenden Kapiteln gefunden werden.

5.4.2 Röntgenstrukturanalysen

Einkristalle von 1-Sm, 1-Gd, 1-Dy, 1-Ho, 1-Er und 1-Yb konnten mittels Sublimation unter statischem Vakuum (10⁻³ mbar) bei Temperaturen zwischen 180 und 210 °C isoliert werden. Strukturlösungen existieren sowohl von Raumtemperatur (s. Anhang) als auch von Tieftemperaturmessungen. Aus Gründen der Präzision in den Bindungsabständen wird im Folgenden, wenn nicht anders erklärt, nur auf die Messungen bei tiefen Temperaturen eingegangen.

Übereinstimmend mit den bisherigen Vermutungen liegen diese Komplexe als monomere Spezies vor. 1-Dy, 1-Ho, 1-Er und 1-Yb kristallisieren isostrukturell in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c*. 1-Gd und 1-Sm dagegen kristallisieren in der höher symmetrischen Raumgruppe *P*a $\bar{3}$. Von 1-Sm konnten bislang nur die Zellparameter mit Sicherheit bestimmt werden. Die Struktur zeigt eine große Fehlordnung der Cp-Ringe. Anhand von Pulverdaten

konnte die Elementarzelle jedoch sicher bestimmt werden. Die Tabellen 5-10 und 5-11 fassen die kristallographischen Daten aller 1-Ln zusammen.

Tabelle 5-12: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von $[\text{Cp}_3\text{LnNH}_3]$, 1-Sm, 1-Gd.

Formel	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{SmN}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{GdN}$
	1-Sm	1-Gd
Molmasse / g mol^{-1}	362.65	369.52
Kristallsystem	kubisch	
Raumgruppe	$Pa\bar{3}$ (Nr. 205)	
Diffraktometer	Kappa CCD	Stoe IPDS
Kristallgröße / mm^3	$0.17 \times 0.15 \times 0.12$	$0.12 \times 0.11 \times 0.10$
Strahlung λ / pm	71.073 (Mo-K α)	71.073 (Mo-K α)
Messtemperatur T / K	200	130
Gitterkonstanten / pm, °	$a = 1415.69(16)$	$a = 1411.50(16)$
Zellvolumen / 10^6 pm^3	2837.3(6)	2812.2(6)
Formeleinheiten / Zelle	8	8
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm^{-3}	1.698	1.746
μ / mm^{-1}	4.118	4.695
F(000)	-	1432
Messbereich θ / °	-	2.5 – 27.97
Indexbereich / h, k, l	-	$-18 \leq h \leq 18$ $-18 \leq k \leq 17$ $-18 \leq l \leq 18$
Scan-Modus	-	$d = 60 \text{ mm}$, $\Delta\omega = 1.1$, $t = 20 \text{ min}$
gemessene Reflexe	-	22913
symmetrieunabh. Reflexe	-	1137
davon Reflexe mit $F_0^2 \geq 2\sigma(F_0^2)$	-	835
Zahl der verfeinerten Parameter	-	53
Korrekturen	-	Lorentz, Polarisation, Absorption
Absorptionskorrektur	-	numerisch, Habitus
min. / max. Restelektronendichte / $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	-	1.517 / -1.032
$R_{\text{int}} / R_{\sigma}$	-	0.0922 / 0.0306
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	-	0.0444
wR_2	-	0.1228
Goof	-	1.074

Tabelle 5-13: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von [Cp₃LnNH₃], 1-Dy, 1-Ho, 1-Er, 1-Yb.

Formel	C ₁₅ H ₁₅ NDy	C ₁₅ H ₁₅ NHo	C ₁₅ H ₁₅ NEr	C ₁₅ H ₁₅ NYb
	1-Dy	1-Ho	1-Er	1-Yb
Molmasse / g mol ⁻¹	374.80	377.23	379.56	385.34
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe		<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)		
Diffraktometer	Kappa CCD	Stoe IPDS	Kappa CCD	Stoe IPDS
Kristallgröße / mm ³	0.10×0.05×0.04	0.13×0.12×0.10	0.20×0.14×0.06	0.20×0.14×0.06
Strahlung λ / pm		71.073 (Mo-Kα)		
Messtemperatur <i>T</i> / K	130	150	130	120
Zwillingsmatrix	-	-	-	$\begin{pmatrix} -0.12 & 0 & -0.565 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1.745 & 0 & 0.12 \end{pmatrix}$
Individuenverhältnis	-	-	-	0.027(2)
Gitterkonstanten / pm, °	<i>a</i> = 825.9(2) <i>b</i> = 1102.1(2) <i>c</i> = 1481.6(3) <i>β</i> = 101.61(3)	<i>a</i> = 826.8(2) <i>b</i> = 1103.8(2) <i>c</i> = 1482.0(3) <i>β</i> = 101.60(3)	<i>a</i> = 823.0(2) <i>b</i> = 1099.1(2) <i>c</i> = 1477.2(3) <i>β</i> = 101.57(3)	<i>a</i> = 826.8(2) <i>b</i> = 1103.8(2) <i>c</i> = 1482.0(3) <i>β</i> = 101.60(3)
Zellvolumen / 10 ⁶ pm ³	1321.0(5)	1325.0(5)	1309.0(5)	1309.0(5)
Formeleinheiten / Zelle	4	4	4	4
<i>ρ</i> _{ber.} / g cm ⁻³	1.885	1.891	1.926	1.955
<i>μ</i> / mm ⁻¹	5.633	5.948	6.388	7.12
F(000)	724	728	732	740
Messbereich <i>θ</i> / °	3.21 – 34.99	3.21 – 34.99	3.13 – 27.46	2.53 – 30.61
Indexbereich / <i>h, k, l</i>	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Scan-Modus	95 mm CCD	<i>d</i> = 60 mm <i>Δω</i> = 1.3 <i>t</i> = 15 min	95 mm CCD	<i>d</i> = 50 mm <i>Δω</i> = 0.8 <i>t</i> = 8.5 min
gemessene Reflexe	30071	12412	18375	15421 / gesamt
symmetrieunabh. Reflexe	5801	2986	2984	3952 / 1. Ind.
davon Reflexe <i>F</i> ₀ ² ≥ 2σ (<i>F</i> ₀ ²)	4103	2288	2560	12103 / gesamt
Zahl der verfeinerten Parameter	213	163	140	155
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Absorption	Lorentz, Polarisation, Absorption	Lorentz, Polarisation, Absorption	Lorentz, Polarisation, Absorption
Absorptionskorrektur	numerisch, Habitus	numerisch, Habitus	numerisch, Habitus	numerisch, Habitus
min. / max. Restelektronendichte / eÅ ⁻³	1.317 / -2.520	0.788 / -0.640	1.780 / -1.827	1.684 / -1.485
<i>R</i> _{int} / <i>R</i> _σ	0.0792 / 0.0772	0.0452 / 0.0430	0.0676 / 0.0436	0.0459 / 0.0342
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0374	0.0206	0.0302	0.0457
<i>wR</i> ₂	0.0584	0.0395	0.0658	0.1224
Goof	1.009	0.865	1.074	1.152

Die Strukturlosungen in $P2_1/c$ unterscheiden sich von denen in $Pa\bar{3}$ in der Punktsymmetrie des Komplexes. Während die Cp-Ringe in der kubischen 1-Gd-Struktur kristallographisch äquivalent sind (C_3), sind die Cp-ringe in der monoklinen Strukturlosung nicht symmetrieäquivalent (C_s). Abbildung 5-24 zeigt die Molekülstrukturen von 1-Er und 1-Gd.

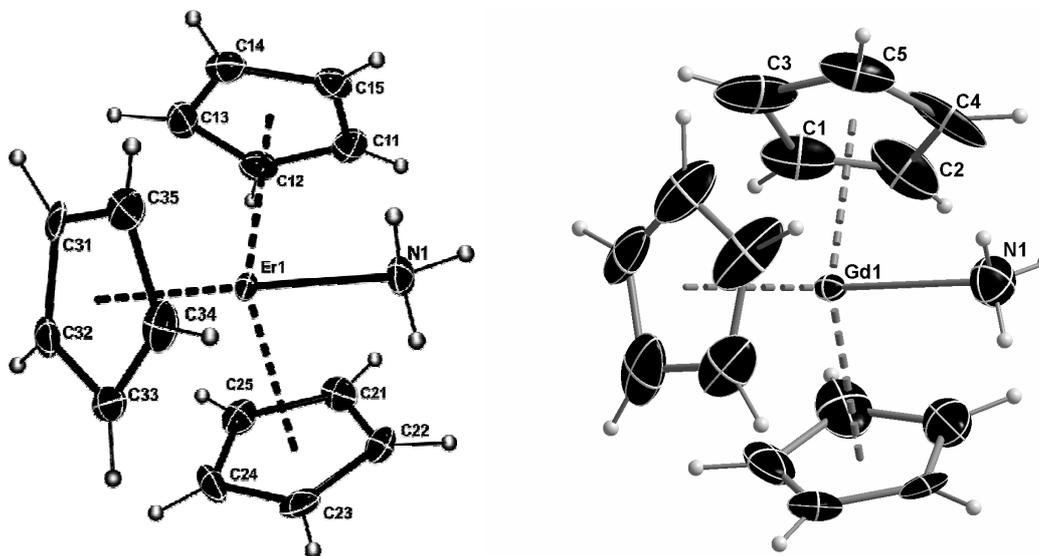


Abbildung 5-24: Molekülstrukturen von $[\text{Cp}_3\text{ErNH}_3]$ (1-Er) und $[\text{Cp}_3\text{GdNH}_3]$ (1-Gd). Die thermischen Auslenkungs-Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 130 K dargestellt.

In beiden Strukturen liegen monomere Lanthanoid(III)-Komplexe vor. Sie sind von drei η^5 -koordinierten Cp-Ringen und einem neutral koordinierten NH_3 -Molekül umgeben. Damit ergibt sich eine Koordinationszahl $\text{CN} = 10$.

Anhand der thermischen Auslenkungs-Ellipsoide der Cp-Ringe ist gut erkennbar, wie sich die zwei verschiedenen Kristallstrukturtypen voneinander unterscheiden. Bedingt durch eine andere Packung der Moleküle im Kristallgitter ergab sich für 1-Gd und 1-Sm eine kleinere berechnete Dichte als für 1-Dy. Die zwei Zentralatome stehen sich recht nahe in der Ln-Reihe (... Gd, Tb, Dy ...) und so kann der Ionenradius nicht als alleinige Ursache für diesen Unterschied gelten. Während von 1-Dy bis 1-Yb nur ein Unterschied von 0.07 g/cm^3 in der röntgenographischen Dichte zu vermerken ist, beobachtet man beim Wechsel von 1-Dy zu 1-Gd einen fast doppelt so großen Unterschied von 0.139 g/cm^3 . Die Moleküle sind in 1-Gd lockerer gepackt, was offensichtlich der höheren Punktsymmetrie des Komplexes entsprechend auch zu einer symmetrischeren Organisation im Kristallgitter führt.

Interessant ist es auch, die aus den Verfeinerungen erhaltenen Bindungsabstände miteinander zu vergleichen, Tabelle 5-12 listet einige wichtige auf. Cp-Ln-Abstände wurden als die aus der Verfeinerung erhaltenen Abstände des Metallatoms zu den Centroiden des jeweiligen Cp-Ringes angegeben.

Tabelle 5-14: Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (Grad) von $[\text{Cp}_3\text{LnNH}_3]$, 1-Gd, 1-Dy, 1-Ho, 1-Er, 1-Yb.

1-Ln	1-Gd	1-Dy	1-Ho	1-Er	1-Yb
Ln-N	250.1(6)	244.5(3)	243.7(4)	242.3(5)	242.0(4)
Ln-Ctr(1)	247.1(2)	244.2(2)	243.8(3)	242.5(3)	241.1(3)
Ln-Ctr(2)	-	244.3(2)	244.7(2)	243.3(3)	242.2(3)
Ln-Ctr(3)	-	246.0(2)	245.5(2)	244.3(3)	240.0(3)
N-Ln-Ctr(1)	101.0(2)	97.22(2)	97.19(2)	97.28(3)	97.23(2)
N-Ln-Ctr(2)	-	98.35(2)	98.56(2)	98.41(3)	98.65(2)
N-Ln-Ctr(3)	-	99.01(2)	99.01(2)	99.07(3)	98.55(2)
Ctr(1)-Ln-Ctr(2)	116.6(2)	117.89(2)	117.83(2)	117.93(3)	117.98(2)
Ctr(1)-Ln-Ctr(3)	-	118.04(2)	118.01(2)	117.93(3)	118.04(2)
Ctr(2)-Ln-Ctr(3)	-	118.08(2)	118.08(2)	118.06(3)	118.06(2)

Die Bindungsabstände und -winkel stimmen gut mit den Daten bereits bekannter Cp-Komplexe überein. Hierbei wurde vor allem mit den solvatisierten Cp_3Ln -Komplexen, wie zum Beispiel $[\text{Cp}_3\text{Ln}(\text{THF})]$,^[115] verglichen. Abbildung 5-25 zeigt die Änderung der Ln-N- und Ln-Cp-Abstände von 1-Ln als Funktion der Lanthanoid-Ordnungszahlen.

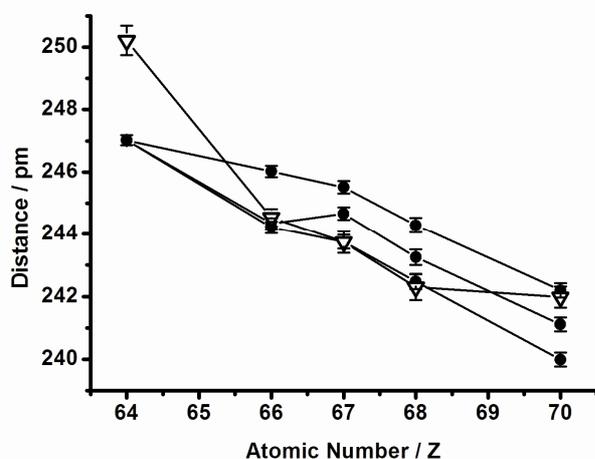


Abbildung 5-25: Metall-Liganden-Abstände (pm) als Funktion der Ordnungszahlen von 1-Gd(64), 1-Dy(66), 1-Ho(67), 1-Er(68), 1-Yb(70). Die Fehlerbalken sind für jeden Wert einzeln angegeben. Ln-N = ∇ , Ln-Cp = \bullet .

Die Ln-Cp-Bindungslängen fallen relativ homogen zu höheren Ordnungszahlen hin ab. Dies ist im Sinne der Lanthanoidenkontraktion auch zu erwarten. Dabei variieren die Abstände zu den Cp-Ringen oft um einige pm. Dieser Effekt wurde bereits mehrfach in der Literatur diskutiert. Im vorherigen Kapitel bei den Cp_3 -Komplexen wurden ähnliche Variationen in diesen Bindungslängen beobachtet. So kann man auch im Falle der Cp_3LnNH_3 -

Verbindungen von intermolekularen Wechselwirkungen der Cp-Liganden zu den im Festkörper benachbarten Komplexmolekülen ausgehen. Bei 1-Ln könnte die Bindungsstärke zwischen Ammoniak-Molekül und Lanthanoid-Ion eventuell sogar einen strukturbestimmenden Faktor darstellen.

Abbildung 5-25 zeigt, wie die Abstände Ln-N zum Zentralatom im Vergleich zu denen zwischen Ln und Cp variieren. 1-Gd und 1-Yb stellen dabei Grenzfälle dar. Während von

1-Er zu 1-Yb die Bindungslänge zu NH_3 nur noch wenig abnimmt und mit 242 pm einen unteren Grenzwert anzunehmen scheint, entfernt sich dieser Ligand beim 1-Gd bereits sehr stark vom Metallzentrum und ist um ca. 6 pm größer. Er übertrifft den längsten Gd-Cp-Abstand im selben Molekül um fast 3 pm. Im Gegensatz dazu beträgt die Änderung des Abstandes Ln-N über fünf Lanthanoid-Ionen (Yb – Dy) hinweg gerade einmal 2 pm. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass hier grundlegenden Änderungen am Komplexmolekül stattgefunden haben müssen.

Chemische Veränderungen lassen sich ebenfalls beobachten. 1-Sm und 1-Gd konnten bislang noch nicht in die korrespondierenden Amido[bis(cyclopentadienyl)]-Lanthanoide abgebaut werden. Beim Erhitzen von 1-Sm wird bereits wieder die Bildung großer Anteil von $[\text{Cp}_3\text{Sm}]$ beobachtet. Dies sind Hinweise darauf, dass die Bildung stabiler Ammoniak-Addukte nur innerhalb eines bestimmten Bereichs entlang der Cp_3Ln -Reihe möglich ist.

Mögliche Ursachen für ein solches Verhalten wären rein strukturelle bzw. geometrische Unterschiede im Kristallgitter. Durch die erhöhte Symmetrie im Kristallsystem sind in 1-Gd alle Cp-Ln-Abstände gleich groß und stellen einen vernünftigen Mittelwert dar, extrapoliert man den Trend der anderen 1-Ln-Verbindungen auf diesen Wert. Intermolekulare Wechselwirkungen der einzelnen Cp-Ringe zum Ammoniak-Liganden sind hier nicht mehr vorhanden. Bei 1-Dy, 1-Ho, 1-Er und 1-Yb ist dies auch der Fall. Zwei C-Atome des η^5 -Cp-Ringes mit dem größten intramolekularen Ln-Cp-Abstand zeigen auch die größte Nähe zum

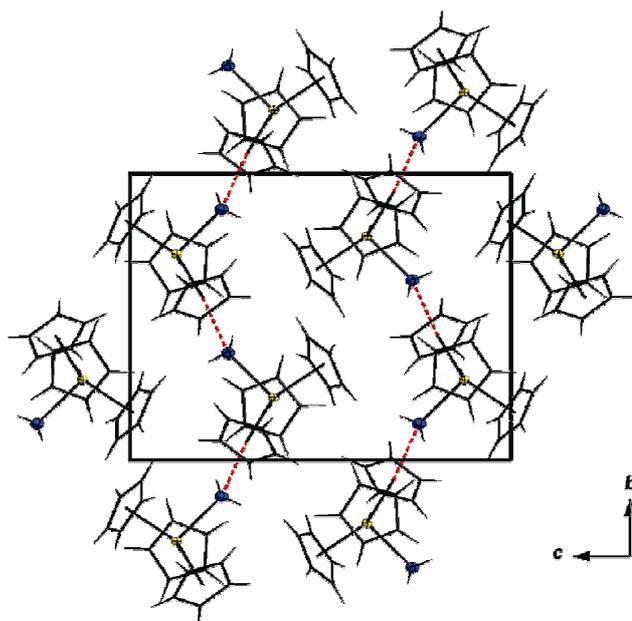


Abbildung 5-26: Kristallstruktur von $[\text{Cp}_3\text{HoNH}_3]$ (1-Ho). Projektion entlang c .

nächsten intermolekular erreichbaren NH_3 -Molekül. Die Abbildungen 5-26 und 5-27 zeigen die unterschiedlichen Packungsvarianten der Komplexmoleküle in der Elementarzelle von 1-Gd und den übrigen 1-Ho.

Während die intermolekularen N-Ctr-Abstände bei den in der monoklinen Aufstellung kristallisierenden 1-Ln (Ln = Dy, Ho, Er, Yb) zwischen 317 und 320 pm liegen, beträgt der entsprechende Abstand zwischen den 1-Gd-Molekülen 359.5 pm.

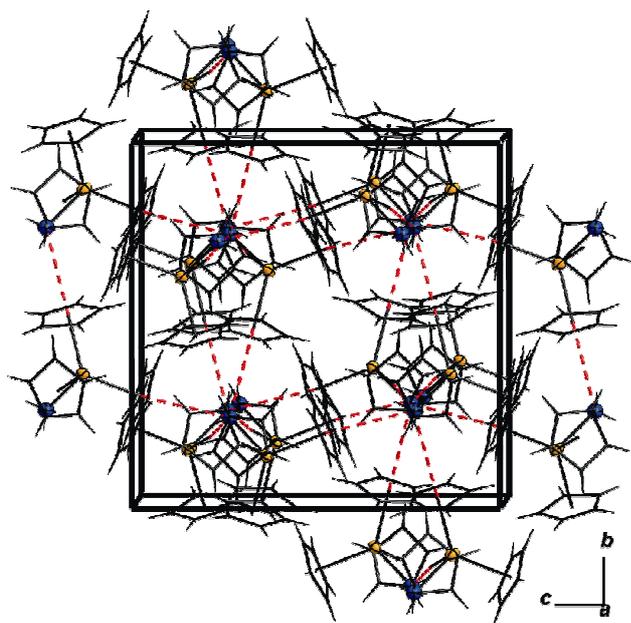


Abbildung 5-27: Kristallstruktur von $[\text{Cp}_3\text{GdNH}_3]$ (1-Gd). Projektion entlang c .

Tabelle 5-15: Ausgewählte intermolekulare Abstände im Kristallgitter von 1-Ln

Cp_3LnNH_3 (1-Ln)	Ctr...N	C...N
1-Gd	359.5(9)	365.5(10)
1-Dy	318.9(4)	329.8(5)
1-Ho	319.3(1)	329.3(1)
1-Er	317.4(5)	329.0(6)
1-Yb	319.6(4)	329.5(6)

Der naehste intermolekulare N-C-Abstand liegt bei den vier schwereren 1-Ln relativ konstant zwischen 329.0 und 329.8 pm. Der kuerzeste N-C-Abstand im 1-Gd betraegt 366.6 pm.

Die groe Diskrepanz faellt besonders bei den intermolekularen Abstaenden zwischen 1-Gd und 1-Dy auf. Der kleinste Abstand des N-Atoms ist fast um 36 pm laenger zum naechsten nicht dem eigenen Komplex-Molekuel zugehoerigen Cp-C-Atom.

Die *intramolekularen* Ln-Ctr-Abstaende verhalten sich homogen zur Abnahme des Ionenradius. Die *intermolekularen* N-C- und N-Ctr-Abstaende dagegen bleiben konstant und aendern sich erst beim Uebergang zum 1-Gd signifikant. Dies laesst auf einen *intermolekularen* Eliminierungsprozess zum Amido-Derivat

schließen (s. Gl. 5-10). Tabelle 5-15 gibt eine Übersicht über die kuerzesten intermolekularen Abstaende von 1-Ln im Kristallgitter.

Somit deuten die hier vorliegenden kristallographischen Daten an, warum die Umwandlung zum Amido-Metalloen nicht mehr für 1-Gd und 1-Sm abläuft. Es fehlt eventuell einfach am vororganisierten molekularen Kontakt im Festkoerper.

Die Anwendung der SAS-Regel koennte hier sehr nuetzlich sein und eventuell zeigen, welchen Grad an koordinativer Absaetigung bereits das isoliert betrachtete Komplexmolekuel aufweist.

5.4.3 SAS-Werte von $[\text{Cp}_3\text{LnNH}_3]$

Wie bereits in Kapitel 5.3.4 erwähnt, müssten sich die SAS-Werte, die aus den experimentell erhaltenen Bindungsabständen berechnet wurden linear gegenüber den Ionenradien der einzelnen Lanthanoid-Ionen verhalten. Analog den in Abbildung 5-2 vorgestellten geometrischen Überlegungen kann dem Ammoniak-Liganden ein FA (Fan Angle) von 40° zugeordnet werden. Ein Bindungsabstand Ln-N von 250 pm wird dafür angenommen. Die Cp-Ringe werden mit einem Van-der-Waals-Radius von 204 pm in die Berechnungen mit einbezogen (s. Kap. 5.3.4). Die Raumbeanspruchung (Gl. 5-7) kann so in Form eines SAS-Wertes für jeden Cp_3LnNH_3 -Komplex ermittelt werden. Tabelle 5-16 gibt die berechneten Werte, Abbildung 5-28 eine Auftragung der SAS-Werte gegen den zum jeweiligen Ln-Ion zugehörigen Ionenradius wieder.

In der Vergangenheit wurden bereits die methylierten Tris(cyclopentadienyl)-Komplexe dazu verwendet, eine allgemeine Tendenz von SAS-Werten entlang der Ln-Reihe zu ermitteln.^[112] Diese ist als Vergleichsgerade ebenfalls in Abbildung 5-28 wiedergegeben.

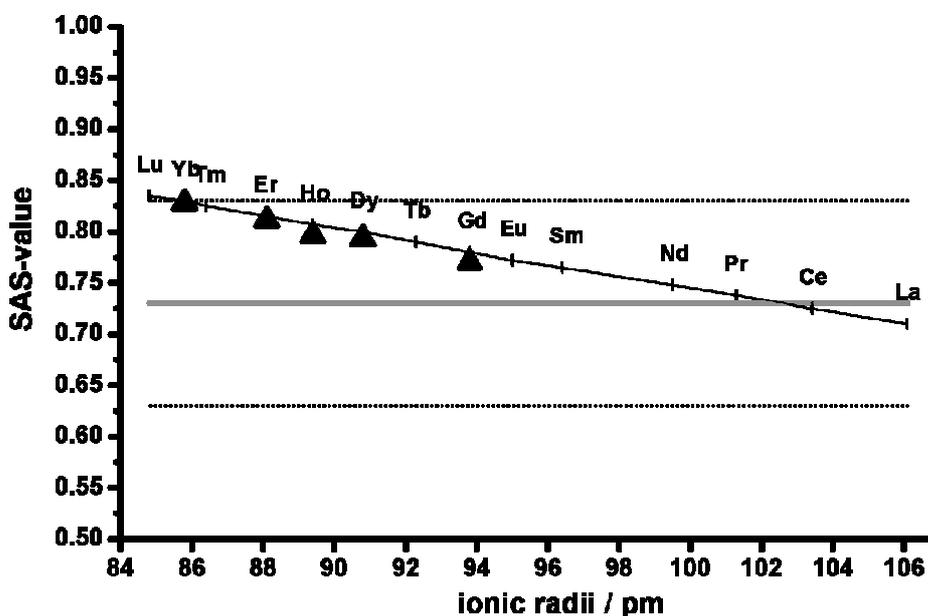


Abbildung 5-28: Aus Einkristalldaten ermittelte SAS-Werte (Δ) im Vergleich zu den theoretisch ermittelten Werten aus der Literatur für einen Komplex $[\text{Cp}_3\text{Ln}(\text{CH}_3)]$; aufgetragen gegen die korrespondierenden Ln-Ionenradien.

Tabelle 5-16: Aus experimentellen Angaben ermittelte SAF- und SAS-Werte von Ammin[tris(cyclopentadienyl)]-Lanthanoid(III).

Cp ₃ Ln	r(Ln ^{III}) / pm	SAF-Cp ¹	SAF-Cp ²	SAF-Cp ³	SAF-NH ₃	SAS
Gd	93.8	0.217	0.217	0.217	0.119	0.770
Dy	90.8	0.225	0.225	0.221	0.122	0.793
Ho	89.4	0.226	0.224	0.222	0.124	0.796
Er	88.1	0.230	0.228	0.225	0.128	0.811
Yb	85.8	0.237	0.234	0.230	0.127	0.828

Die SAS-Grenzwerte, welche ein Maß für ein über- bzw. unterkoordiniertes Metallzentrum kennzeichnen, müssen bei den heteroleptischen Komplexen etwas weiter gefasst werden. Weit über 400 Strukturdaten von Ln-Komplexen wurden dafür in der Literatur analysiert.^[112,128] Ein Bereich von SAS-Werten zwischen 0.63 und 0.83 wird als Wert für stabile Koordinationsverhältnisse am Metallzentrum angenommen.

Die synthetisierten 1-Ln-Verbindungen zeigen SAS-Werte, die sich allesamt am oberen Grenzbereich einzuordnen sind. 1-Yb befindet sich mit einem SAS = 0.828 fast exakt auf der Grenze zur Überkoordination. Damit müsste die Ytterbium-Verbindung auch die reaktivste aller bislang dargestellten 1-Ln Verbindungen sein, da eine Erniedrigung der Koordinationszahl oder aber ein Austausch von weniger voluminösen Liganden zu einer deutlichen Verringerung des SAS-Wertes führen würde. In der Tat zeigt 1-Yb die niedrigste Umwandlungstemperatur zum korrespondierenden Amido-Cp₂-Derivat.

Die SAS-Werte aller 1-Ln stimmen sehr gut mit der theoretisch zu erwartenden Geraden aus der Literatur überein. Eine Erklärung dafür, warum ab 1-Sm keine sublimations- und lösungsstabilen Ammin-Komplexe von Cp₃-Lanthanoiden mehr synthetisiert werden konnten, kann mit dem „Cone Packing Model“ jedoch nicht geliefert werden. Alle Vertreter von 1-Ln (Ln = La – Lu) sollten aus geometrischer Sichtweise heraus also stabil sein.

An dieser Stelle sind andere Betrachtungsweisen sicherlich aussagekräftiger als die SAS-Regel, da keinerlei MO-theoretische, HSAB oder elektrostatische Überlegungen mit inbegriffen sind.

Die Schwierigkeiten bei der Gewinnung und Kristallisation der einphasigen leichten Vertreter von 1-Ln (Ln = La – Sm) sind für deren spektroskopische Untersuchungen nicht von großer Relevanz. Die im nächsten Kapitel durchgeführten spektroskopischen Experimente liefern zumindest qualitative Nachweise für eine Koordination von Ammoniak an die leichteren Vertreter von Cp₃-Lanthanid-Komplexen.

5.4.4 Schwingungsspektroskopische Charakterisierungen

Jedes der erhaltenen Ammoniak-Addukte von Cp_3Ln -Komplexen, 1-Ln (Ln = La, Ce, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb) wurde schwingungsspektroskopisch untersucht. Da die Ammoniak-Addukte von La - Nd weder in Lösung noch bei der Sublimation im Vakuum erhalten bleiben und wieder die Ausgangsverbindungen $[\text{Cp}_3\text{Ln}]$ und NH_3 lieferten, mussten diese daher als Rohprodukte, direkt nach der Umsetzung in Ammoniak und abschließendem Abziehen des restlichen NH_3 im Vakuum untersucht werden. Die restlichen 1-Ln (Ln = Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb) konnten jedoch durch mehrmaliges Sublimieren gereinigt und schließlich IR- und Raman-spektroskopisch untersucht werden. Abbildung 5-29 zeigt exemplarisch, das charakteristische Spektrum von $[\text{Cp}_3\text{ErNH}_3]$.

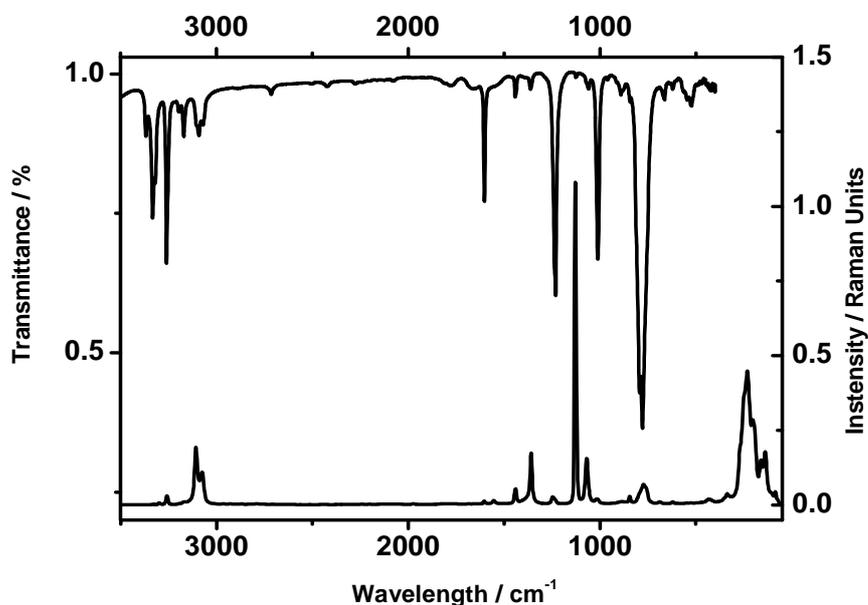


Abbildung 5-29: Infrarot- (links, oben) und Raman-Spektrum (rechts, unten) von $[\text{Cp}_3\text{ErNH}_3]$.

Der koordinierte Ammoniak-Ligand kann leicht anhand der starken N-H-Valenzschwingungen bei 3365, 3330 und 3250 cm^{-1} und der intensiven asymmetrischen und symmetrischen N-H-Deformationsschwingung bei 1600, 1225 und 500 cm^{-1} identifiziert werden. Die typischen Valenz- ($2 \nu_{\text{CH}}$, $2 \nu_{\text{CC}}$) und Deformationsbanden ($1 \delta_{\text{CH}}$ parallel, $2 \delta_{\text{CH}}$ orthogonal) der Cyclopentadienylringe bei 3090, 3070, 1440, 1360, 1010, 790 und 775 cm^{-1} können eindeutig identifiziert werden und unterscheiden sich in ihren energetischen Lagen kaum von denen ihres nächsten Nachbarn in der Reihe der Lanthanoide.

Das Raman-Spektrum (Abb. 5-29) korrespondiert gut mit dem IR-Spektrum. Die Raman-aktiven Banden für die N-H-Schwingungen sind allesamt recht intensitätsschwach. Die intensivsten Signale im Spektrum sind den symmetrischen Ausdehnungen der Cp-Ringe bei 1130 cm^{-1} zuzuordnen. Interessant ist hier der Bereich von 50 bis 500 cm^{-1} . Einige starke Banden kennzeichnen das zu erwartende signalreiche Spektrum für die Cp-Ln-Bindung.

Die theoretisch berechneten Schwingungsspektren (s. Kap. 5.4.6) ergeben ein fast identisches Bandenmuster für einen Komplex, der trigonal-pyramidal von drei Cp-Ringen umgeben ist. Es handelt sich hierbei um die Ln-Cp-Deformationsschwingung sowie die Valenzschwingung des gesamten molekularen Gerüsts.

Verursacht durch die unterschiedlichen Fluoreszenzeigenschaften der Zentralatome bei Anregung mit Laserlicht konnten nicht immer aussagekräftige Raman-Spektren dargestellt werden. Einige Ammin-Komplexe der leichteren Lanthanoide zeigten aufgrund ihrer hohen Fluoreszenz bei Bestrahlung mit dem als Anregungsquelle verwendeten Nd-YAG-Laser oft nur breite intensive Banden im gesamten Spektralbereich von ca. $3500 - 50\text{ cm}^{-1}$.

In den IR-Spektren unterscheiden sich die N-H-Banden von 1-Dy bis 1-Yb nur geringfügig voneinander ($\pm 7\text{ cm}^{-1}$). Die IR-Spektren von 1-La, 1-Ce, 1-Sm und 1-Gd dagegen ähneln sich nur eingeschränkt.

Abbildung 5-30 zeigt die IR-Spektren von 1-Ce, 1-Sm, 1-Gd und 1-Dy. Die IR-Spektren spiegeln somit gut die aus den kristallographischen Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse wieder.

Im Schwingungsspektrum von 1-Gd können nur zwei Banden den N-H-Valenzschwingungen zugeordnet werden, wo bei den restlichen 1-Ln mindestens drei zu finden sind. Die fehlende Wechselwirkung benachbarter Cp-Ringe zum Ammoniak-Liganden könnte ein Grund für den Symmetriegewinn in der Struktur und eine Erhöhung der Punktgruppe sein. Eine Verminderung der Anzahl an Schwingungsbanden ist die Folge. Beim 1-Sm sind wiederum mehr Banden im Bereich zwischen 3500 und 300 cm^{-1} vorhanden. Es kann davon ausgegangen werden, dass Ammoniak auf mindestens zwei verschiedene Arten am Metallzentrum koordiniert vorliegt. So zeigt 1-Sm deutlich eine zusätzliche Schulter bei 3344 cm^{-1} . Die Ausbildung definierter N...H...N-Brücken ist wahrscheinlich. 1-Ce zeigt noch mehr Banden, die weiteren N-H-Valenzschwingungen zugeordnet werden können. Das Auftreten einer weiteren N-H-Bande bei 3266 sowie einer Schulter bei 3247 cm^{-1} wird beobachtet.

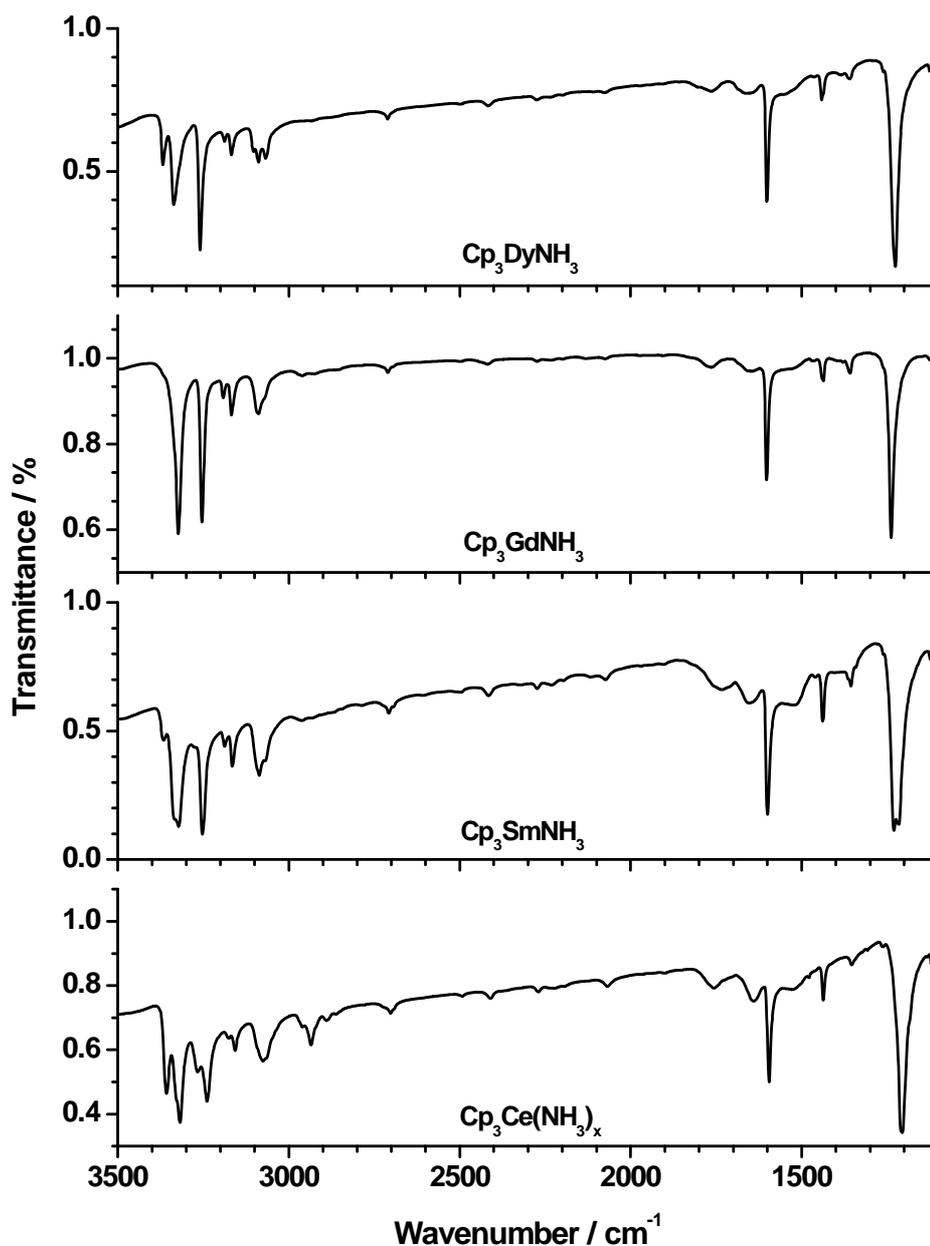


Abbildung 5-30: Vergleich der IR-Spektren von einigen Cp_3LnNH_3 -Komplexen ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$).

Da es aufgrund der Daten aus der Elementaranalyse wahrscheinlich ist, dass dieser Komplex mehrere NH_3 -Moleküle pro Metallzentrum enthält, ist das Auftreten mehrerer Banden durchaus plausibel. Die zwei sehr naheliegenden intensiven Deformationsschwingungen des NH_3 -Moleküls bei ca. 1200 cm^{-1} bleiben dagegen weitgehend konstant von 1-Ce bis hin zu 1-Yb (Abb. 5-27). Der Unterschied über nahezu die ganze Ln-Reihe hinweg beträgt 30 cm^{-1} . Es scheint also in der Tat ein höher koordinierter, eventuell sogar N-H-verbrückter Komplex gebildet worden zu sein. Eine größere Anzahl von N-H-Valenz-Banden zeigt das deutlich.

Weitere Untersuchungen gestalten sich schwierig, da sich die Verbindung bei geringer Erwärmung oder unter Vakuum schnell wieder in ihre Bestandteile zersetzt. Lösungs-NMR-Spektroskopie ist in diesem Falle ebenfalls problematisch, da das Komplex-Molekül wieder NH_3 abgibt, wenn es in anderen Solvenzien suspendiert wird. Festkörper-NMR-Untersuchungen wurden durchgeführt, jedoch konnten bislang keine aussagekräftigen Spektren erzeugt werden. Das große Quadrupolmoment dieser Verbindungen und deren Paramagnetismus gelten als Hauptgrund dafür. Aufgrund seines günstigen Spin-Momentes und geringen Quadrupol-Wechselwirkung sollte sich 1-La am besten für NMR-spektroskopische Untersuchungen eignen. Hinreichend gutes Analysenmaterial konnte jedoch noch nicht gewonnen werden.

5.4.5 Massenspektrometrische Charakterisierungen

Um die Anwesenheit von Ammoniak am Liganden und eventuell auch dessen Bindungsstärke besser klären zu können, wurde versucht, mit Hilfe von massenspektrometrischen Untersuchungen $[\text{Cp}_3\text{LnNH}_3]$ nachzuweisen. Es stellte sich heraus, dass sich der Ammoniak-Ligand unter Hochvakuum und unter den gegebenen elektrostatischen Bedingungen augenblicklich in $[\text{Cp}_3\text{Ln}]$ und Ammoniak zersetzt.

Dennoch wurde von 1-Dy eine ausreichend gute massenspektrometrische Analyse durchgeführt. Das charakteristische Fragmentierungsmuster konnte für diesen Ammin-Cp-Komplex aufgenommen werden. Nacheinander wird C_5H_5 (65 m/z) abgegeben und Cp_3Ln^+ -, Cp_2Ln^+ - und CpLn^+ -Fragmente werden als Peaks im Spektrum wiedergefunden. Das jeweils typische Isotopenmuster für die lanthanoidhaltigen Fragmente identifiziert die Ionenpeaks eindeutig.

Obwohl der Molekülpeak M^+ nicht nachgewiesen werden konnte, zeigten Messungen bei niedrigen Massenzahlen eindeutig die Anwesenheit von Ammoniak bei 17 m/z. Da einkristallines Material eingesetzt wurde, ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um früh abgespaltenes Ammoniak von 1-Dy handelt. Messungen an 1-Ho und 1-Yb ergaben ähnliche Fragmentierungsmuster. Oft konnte jedoch wegen der schnellen Abspaltung von NH_3 kein Ammoniak mehr detektiert werden. Die dafür verwendeten Pulverproben enthielten laut IR-spektroskopischer und elementaranalytischer Untersuchungen eindeutig stöchiometrische Mengen an Ammoniak.

Zusammenfassend ergibt sich aus diesen Messungen jedoch eine wertvolle Information, was die weiteren Syntheseschritte angeht. Es kann gefolgert werden, dass die synthetisierten

1-Ln (Ln = La - Yb) als monomere Komplexe im Festkörper vorliegen. Ansonsten hätte mit großer Wahrscheinlichkeit ein zweikerniges Fragment im Massenspektrum gefunden werden können. Außerdem kann, gestützt durch die Ergebnisse der IR/Raman-Messungen, auf die Homogenität und Reinheit der Proben geschlossen werden.

5.4.6 DFT-Rechnungen

Ein großer Vorteil der DFT-Rechnungen ist es nun, das Molekül als isolierte Einheit und ohne Beachtung von etwaig auftretenden intermolekularen Einflüssen, zu charakterisieren. Auf diese Weise kann untersucht werden, ob eine Ursache für die ungewöhnlich großen Ln-N-Abstände eventuell bereits am isoliert betrachteten Komplex in der Gasphase zu suchen ist.

Ein Kooperationsprojekt mit Maron *et al.* ermöglichte es, dass für uns eine ganze Reihe von Ammin[tris(cyclopentadienyl)]-Lanthanoid-Verbindungen einer Geometrieoptimierung unterworfen wurde. Tabelle 5-17 gibt die erhaltenen geometrischen Parameter von 1-Sm, 1-Gd, 1-Dy, 1-Ho und 1-Er wieder.

Tabelle 5-17: Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel (°) für 1-Sm, 1-Gd, 1-Dy, 1-Ho und 1-Er.

	Cp ₃ SmNH ₃	Cp ₃ GdNH ₃	Cp ₃ DyNH ₃	Cp ₃ HoNH ₃	Cp ₃ ErNH ₃
Ln-Cp ¹	254	252	249	247	247
Ln-Cp ²	254	252	249	249	247
Ln-Cp ³	254	252	249	250	247
Cp ¹ -Ln-Cp ²	118.7	118.6	118.6	118.6	118.7
Cp ¹ -Ln-Cp ³	118.7	118.6	118.6	118.4	118.6
Cp ² -Ln-Cp ³	118.6	118.6	118.6	118.7	118.6
Ln-N	260	256	253	252	250
N-Ln-Cp ¹	96.7	97.0	96.7	96.9	96.7
N-Ln-Cp ²	97.0	96.7	96.7	96.9	97.0
N-Ln-Cp ³	96.6	96.7	97.0	97.0	96.7

Die optimierten Bindungslängen Ln-Cp und Ln-N liegen in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten aus den Einkristallstrukturanalysen. Die größte Abweichung von den kristallographisch ermittelten Abständen tritt bei der Dy-N-Bindung mit einer Differenz von 9 pm auf. Im Allgemeinen sind die berechneten Bindungslängen größer als die experimentell ermittelten. Sie bleiben jedoch innerhalb der zu erwartenden Präzision der Rechnungen von ca. 10 pm.

Der aus den Strukturdaten beobachtete Trend, die Abnahme von Bindungslängen unter Zunahme des Ionenradius, konnte auch bei den theoretisch ermittelten Werten bestätigt werden. Diese fallende Tendenz ist hauptsächlich auf den Effekt der Lanthanoidenkontraktion zurückzuführen. Ein Vergleich dieser charakteristischen Eigenschaft von Ln-Elemente zwischen berechneten und gemessenen Werten ist gut untersucht,^[108] und es kann daher davon ausgegangen werden, dass die theoretisch berechnete Kontraktion der Bindungslängen mit DFT-Berechnungen (B3PW91) gut wiedergegeben werden können. Die erhaltenen Werte sind daher auch repräsentativ für einen Vergleich mit den Daten aus der Strukturanalyse.

Im Gegensatz zu den experimentellen Befunden ist die Ln-N-Bindung immer ein wenig (3 - 6 pm) länger als die Cp-Ln-Abstände. Für 1-Gd wurde keine nennenswerte Abweichung im Vergleich zu seinen Nachbarn beobachtet.

Trotzdem können diese Ergebnisse nicht als hinreichender Beweis dafür gesehen werden, dass ausschließlich Packungseffekte für das abnorme Verhalten der Bindungslängen verantwortlich sind (Kap. 5.4.2). Die Standardabweichung der berechneten Bindungslängen ist größer als die Differenz zwischen der Ln-Cp und der Ln-N-Bindung.

Die berechneten Winkel sind in guter Übereinstimmung mit den kristallographisch ermittelten Werten. Hier liegt die maximale Abweichung der aus den beiden Methoden

Tabelle 5-18: Freie Gibbs'sche Bindungsenergie (kcal mol^{-1}) in $[\text{Cp}_3\text{LnNH}_3]$ (1-Sm, 1-Gd, 1-Dy, 1-Ho, 1-Er)

	25°C	300°C
1-Sm	-7.12	2.55
1-Gd	-6.97	
1-Dy	-6.57	3.25
1-Ho	-6.43	
1-Er	-6.30	

ermittelten Werte unter 3° für die Gadolinium-Verbindung. Um die Stabilität der Koordination zum Ammoniakliganden zu beurteilen, wurde die freie Gibbs'sche Bindungsenergie für NH_3 an $[\text{Cp}_3\text{Ln}]$ berechnet. Energiewerte dafür wurden für Raumtemperatur (25 °C) und für 300 °C ermittelt. Tabelle 5-18 gibt das Ergebnis der Rechnungen wieder.

Die Werte wurden aus der Differenz zwischen der Freien Gibbs'schen Energie des Komplexes und den zwei

relaxierten Molekülen NH_3 und $[\text{Cp}_3\text{Ln}]$ in der Gasphase erhalten. Die Reaktionen zum Ammin-Komplex sind exergonisch bei Raumtemperatur und leicht endergonisch bei $300\text{ }^\circ\text{C}$. Dies erscheint im ersten Moment vielleicht sonderbar, kann jedoch dadurch erklärt werden, dass die Reaktion weitgehend entropiekontrolliert abläuft. Der Übergang vom freien zum koordinierenden Ammin ist mit dem Verlust von Translationsentropie verbunden. Die Stabilität des Komplexes (bis etwa $280\text{ }^\circ\text{C}$) kann durch die Rechnungen gestützt werden, da die Reaktionen bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ nur wenig endergonisch sind. Die Abnahme der Bindungsenergie mit zunehmender Ordnungszahl des jeweiligen Ln^{III} -Ions kann dadurch erklärt werden, dass sich die Cp-Ringe mehr und mehr sterisch in die Quere kommen und sich so vermehrt voneinander abstoßen.

5.5 Amido[bis(η^5 -cyclopentadienyl)]-Lanthanoide

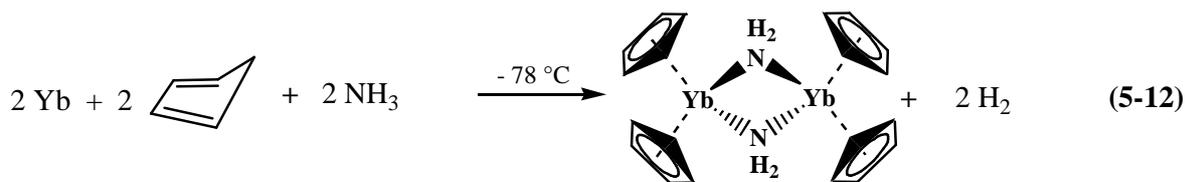
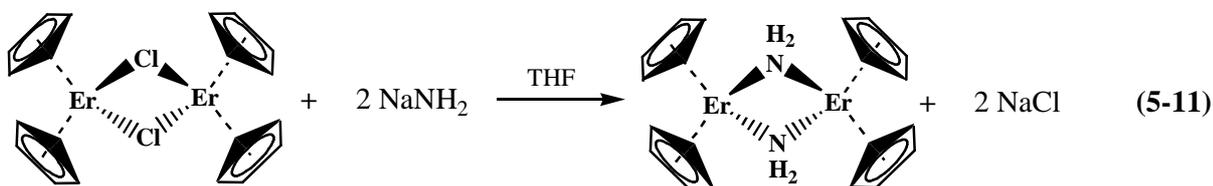
5.5.1 Einleitung und Synthese

Amido[bis(cyclopentadienyl)]-Lanthanoide von Erbium und Ytterbium wurden bereits in der Literatur erwähnt und konnten auch auf verschiedene Arten dargestellt werden.^[54-57]

Auf die bereits beschriebene Weise, in dem der Ammin-Cp₃-Komplex auf Temperaturen von 240 - 280 °C erhitzt, Cyclopentadien (C₅H₆) abgespalten und dem System durch anschließende Vakuumsublimation des Produktes bei Temperaturen zwischen 200 und 260 °C vollständig entzogen wird (s. Gl 5-10).

2-Ln kann aber auch durch die Metathesereaktion von [$\{\text{Cp}_2\text{LnCl}\}_2$] (Ln = Er, Yb) mit NaNH₂ (Gl. 5-11)^[54] oder durch die Reaktion von in flüssigem Ammoniak gelösten Yb-Metall mit frisch destillierten monomeren Cyclopentadien (Gl. 5-12) synthetisiert werden.^[136]

$\{\{\text{Cp}_2\text{LnNH}_2\}_2\}$ (2-Ln) schmilzt bei höheren Temperaturen und zersetzt sich anschließend unter Bildung von feinst-dispergiertem LnN (s. Kap 8.1).



Unabhängig von der Syntheseroute wird in der Literatur von Schwierigkeiten berichtet, weitere 2-Ln neben 2-Er und 2-Yb zu synthetisieren.^[54,55,57,136] Kristallstrukturanalytische Angaben von diesen Verbindungen konnten auch nach ausführlicher Literatur-Recherche nicht gefunden werden. Es wäre mit Sicherheit interessant gewesen, nähere Informationen über die Bindungsabstände und -winkel zu erhalten und damit die Daten aus den massenspektrometrischen Messungen zu interpretieren.

Für uns ist eine Kenntnis der Kristallstruktur dieser Verbindungen von elementarer Bedeutung. Für die weiteren Umsetzungen in fester bzw. in flüssiger Phase kann auf eine

röntgenographische Kontrolle nicht verzichtet werden. Es ist wichtig zu wissen, ob es sich bei den Produkten um restliche kristalline Edukte handelt oder nicht. Außerdem sollten weitere 2-Ln dargestellt werden, um so eine gewisse Variationsbreite der molekularen Precursor zu erreichen. Eventuell soll auch nach Begründungen für die bei den Lanthaniden sonst unübliche selektive Bildung eines bestimmten Komplexes gesucht werden.

Nach zuvor erfolglosen Versuchen, 2-Er, 2-Ho, 2-Dy und 2-Yb über Gleichung 5-11 herzustellen, konnten wir schließlich über die Umsetzung von $[\text{Cp}_3\text{Ln}]$ in flüssigem Ammoniak und anschließendem thermischen Zersetzen der Verbindung unter Schutzgasatmosphäre (Gl. 5-10) weitere $[\{\text{Cp}_2\text{LnNH}_2\}_2]$ mit Dy^{III} (2-Dy) und Ho^{III} (2-Ho) darstellen. Von allen vier Verbindungen (Ln= Dy, Ho, Er, Yb) konnten geeignete Einkristalle gezüchtet werden und die ersten Einkristall-Röntgenstrukturanalysen dieser NH_2 -verbrückten Lanthanoid-Metalloccen konnten erhalten werden.

Die synthetisierten Amido-Derivate eignen sich gut für unser weiteres Synthese-Vorhaben, diese als molekulare Vorläufer für die Reaktion mit CO_2 oder CO einzusetzen. Aufgrund ihres hohen Schmelzpunktes sind diese Komplexe auch für Umsetzungen in fester Phase geeignet. Gleichzeitig zeigen die Amido[bis(cyclopentadienyl)]-Lanthanoide eine hohe Reaktivität gegenüber Lewis-sauren und Lewis-basischen Reagenzien. Die NH_2 -Gruppe kann sowohl von einer stärkeren Base deprotoniert und daher auch von nucleophilen Verbindungen wie Carbonsäuren oder Mineralsäuren angegriffen werden. Zudem stabilisieren die Cp-Ringe als starke π -Donoren die Ln-N-Bindung und erhöhen somit die Stabilität des von uns angestrebten CO_2 -Insertionsproduktes.

Eine Zersetzung der Ammin- Cp_3 -Komplexe von Sm oder Gd zum korrespondierenden Amido-Komplex ist bislang nicht gelungen. Diese Komplexe sublimierten vor der Abgabe eines Cp-Ringes. Die Leichtigkeit und Vollständigkeit der thermischen Zersetzung zum Amid nimmt mit der Ordnungszahl ab.

Während bei der Yb-Verbindung nahezu vollständig 2-Yb gebildet wurde, erreichten die Ausbeuten bei der Dy-Verbindung gerade einmal 20 - 30 %. Die röntgenographischen, spektroskopischen, spektrometrischen und theoretischen Untersuchungen sollten dazu dienen, die Ursache für dieses Verhalten zu finden.

Von NMR-spektroskopischen Untersuchungen musste bislang Abstand genommen werden, da die verwendeten Ln-Elemente sich, bedingt durch ihr großes Quadrupolmoment und des aufertenden Paramagnetismus sowie ihre geringe Löslichkeit in unpolaren Reagenzien, als ungeeignet erwiesen. FK-NMR-Untersuchungen führten noch zu keinen aussagekräftigen Ergebnissen.

5.5.2 Röntgenstrukturanalysen

Einkristalle wurden von 2-Dy, 2-Ho, 2-Er und 2-Yb über Sublimation unter statischem Vakuum und bei Temperaturen zwischen 220 und 280 °C erhalten und mit verschiedenen Geräten und bei unterschiedlichen Temperaturen (gerätebedingt) vermessen. Strukturlösungen wurden sowohl an Daten von Raumtemperatur (s. Anhang) als auch von Tieftemperaturmessungen durchgeführt. Aus Gründen der höheren Präzision in den Bindungsabständen wird im Folgenden, wenn nicht anders erklärt, nur auf die Messungen bei tiefen Temperaturen eingegangen. Tabelle 5-19 gibt eine Übersicht der wichtigsten Bindungsabstände und -winkel, während in Tabelle 5-20 die wichtigsten Parameter der Einkristallstrukturbestimmungen zusammengefasst sind.

Alle vier Komplexe liegen, wie bereits bei massenspektrometrischen Untersuchungen von 2-Yb vermutet, dimer vor (Abb. 5-31).^[136] Das Metallatom ist tetraedrisch von zwei η^5 -koordinierten Cp-Ringen und zwei μ_2 -verbrückenden Amido-Liganden umgeben.

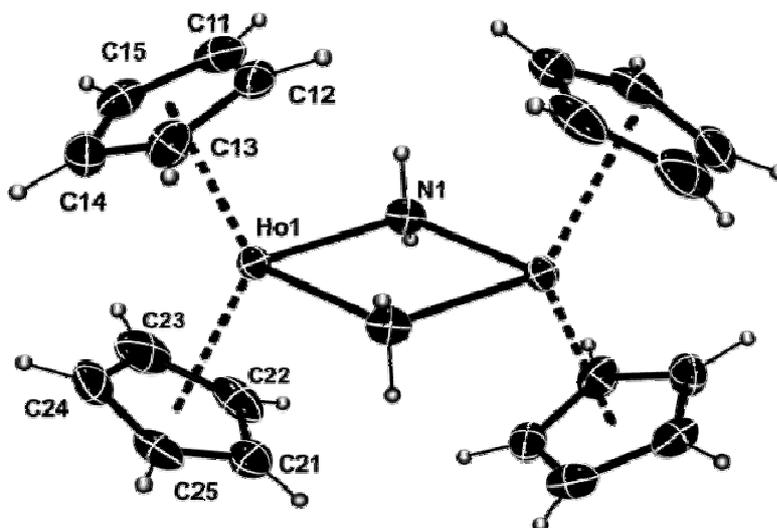


Abbildung 5-31: Molekülstruktur von $[\{Cp_2HoNH_2\}_2]$. Thermische Auslenkungs-Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K dargestellt.

Sterisch bedingt nehmen die Cp-Ringe einen größeren Winkel (Cp-Ln-Cp) als die NH_2 -Liganden ein. Die Bindungen zu den zwei NH_2 -Ionen sind nicht gleich lang (außer im höhersymmetrischen 2-Er). Die zwei Amido-Liganden bilden mit den Ln-Atomen keine Raute sondern eher ein Parallelogramm. Die Moleküle ähneln daher strukturell den bereits röntgenographisch charakterisierten Komplexen $[\{Cp_2LnCl\}_2]$.^[115] Während 2-Dy, 2-Ho und 2-Yb in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ kristallisieren konnten jedoch von 2-Er

bislang ausschließlich Einkristalle isoliert werden, in denen diese Verbindung kubisch in der für Komplexe ungewöhnlichen höhersymmetrischen Raumgruppe $Im\bar{3}$ kristallisiert. Ein Wechsel der Raumgruppe entlang der Ln-Reihe ist im Allgemeinen nichts Ungewöhnliches bei Lanthanoid-Verbindungen. Durch den kleiner werdenden Ionenradius gehen die Moleküle oft andere Packungs- oder Kondensationsvarianten ein. In der Regel wird jedoch der neu ausgebildete Strukturtyp zumindest über einige Elemente hinweg beibehalten. In dem hier vorliegenden Fall scheint 2-Er jedoch eine Ausnahme darzustellen, da bereits beim 2-Yb schon wieder der bislang gewohnte Strukturtyp vorliegt. Wie sich später bei der weiteren Umsetzung des Produktes zum Nitrid herausstellte, handelt es sich hier um eine stabile Hochtemperaturmodifikation von 2-Er. Alle bislang durchgeführten Versuche, auch von dieser Verbindung den monoklinen Strukturtyp zu isolieren und zu vermessen, schlugen jedoch fehl.

Tabelle 5-19: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von $[\{\text{Cp}_2\text{LnNH}_2\}_2]$, 2-Dy, 2-Ho, 2-Er, 2-Yb.

2-Ln	2-Dy	2-Ho	2-Er	2-Yb
Ln-N	235.3(4)	233.8(6)	232.5(2)	229(1)
Ln-N*	236.8(4)	234.7(6)	-	233(1)
Ln-Ctr1	240.2(3)	238.5(3)	236.0(2)	234.6(7)
Ln-Ctr2	240.3(3)	237.9(4)	-	234.3(6)
Ln1-Ln2	363.1(1)	359.9(1)	354.0(1)	353.0(1)
Ctr1-Ln-Ctr2	129.7(3)	129.7(3)	130.8(1)	130.2(7)
N-Ln-Ctr1	106.8	107.1	108.5	107.4
N*-Ln-Ctr1	109.6	109.7	-	109.2
N-Ln-Ctr2	108.3	108.5	108.5	108.3
N*-Ln-Ctr2	111.1	110.8	-	110.7
N-Ln-N*	79.5(2)	79.6(2)	80.8(1)	80.2(4)
Ln-N-Ln*	100.5(2)	100.4(2)	99.2(1)	99.8(4)
Ctr1-Ln-Ln-Ctr2	4.4	3.9	0.0	3.0

Tabelle 5-20: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von $[\{\text{Cp}_2\text{LnNH}_2\}_2]$, 2-Dy, 2-Ho, 2-Er, 2-Yb.

Formel	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Dy}_2$	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Ho}_2$	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Er}_2$	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Yb}_2$
	2-Dy	2-Ho	2-Er	2-Yb
Molmasse / g mol^{-1}	617.42	622.27	626.94	638.49
Kristallsystem	monoklin	monoklin	kubisch	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$ (Nr. 14)	$P 2_1/n$ (Nr. 14)	$Im\bar{3}$ (Nr. 204)	$P 2_1/n$ (Nr. 14)
Diffraktometer	Stoe IPDS	Stoe IPDS	Kappa CCD	Stoe IPDS
Kristallgröße / mm^3	0.09×0.08×0.06	0.11×0.09×0.06	0.22×0.18×0.16	0.17×0.16×0.16
Strahlung λ / pm	71.073 (Mo-K α)			
Messtemperatur T / K	150	150	130	150
Gitterkonstanten / pm, °	$a = 842.4(2)$ $b = 1065.6(2)$ $c = 1123.2(2)$ $\beta = 106.86(3)$	$a = 843.2(2)$ $b = 1064.6(2)$ $c = 1119.3(2)$ $\beta = 107.07(3)$	$a = 1435.1(2)$	$a = 848.9(2)$ $b = 1057.5(2)$ $c = 1113.7(2)$ $\beta = 107.72(3)$
Zellvolumen / 10^6 pm^3	964.9(4)	960.5(3)	2955.6(6)	952.4(4)
Formeleinheiten / Zelle	2	2	2	2
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm^{-3}	2.125	2.152	2.113	2.224
μ / mm^{-1}	7.686	8.180	8.462	9.761
F(000)	580	584	1764	596
Messbereich θ / °	2.68 – 28.06	2.68 – 28.15	3.48 – 27.43	2.66 – 25.24
Indexbereich / h, k, l	$-11 \leq h \leq 11$ $-14 \leq k \leq 13$ $-14 \leq l \leq 14$	$-10 \leq h \leq 11$ $-13 \leq k \leq 13$ $-14 \leq l \leq 14$	$-18 \leq h \leq 16$ $-18 \leq k \leq 18$ $-18 \leq l \leq 18$	$-10 \leq h \leq 10$ $-12 \leq k \leq 12$ $-11 \leq l \leq 13$
Scan-Modus	$d = 60 \text{ mm}$ $\Delta\omega = 1.3$ $T = 13 \text{ min}$	$d = 60 \text{ mm}$ $\Delta\omega = 1.4$ $T = 22 \text{ min}$	95 mm CCD Drehanode	$d = 60 \text{ mm}$ $\Delta\omega = 1.3$ $t = 5.0 \text{ min}$
gemessene Reflexe	8072	8649	21358	8115
symmetrieunabh. Reflexe	2295	2290	638	1720
davon Reflexe $F_0^2 \geq 2\sigma(F_0^2)$	1586	1445	630	1158
Zahl der verfeinerten Parameter	131	154	44	110
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Absorption	Lorentz, Polarisation, Absorption	Lorentz, Polarisation, Absorption	Lorentz, Polarisation, Absorption
Absorptionskorrektur	numerisch, Habitus	numerisch, Habitus	numerisch, Habitus	numerisch, Habitus
min. / max. Restelektronendichte / $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	0.981 / -0.566	1.057 / -0.618	0.698 / -0.656	1.930 / -1.867
$R_{\text{int}} / R_{\sigma}$	0.0395 / 0.0451	0.0529 / 0.0535	0.0547 / 0.0124	0.0517 / 0.0155
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0210	0.0258	0.0258	0.0417
wR_2	0.0403	0.0552	0.0526	0.1121
Goof	0.818	0.837	1.279	1.182

2-Er zeigt eine hohe Molekülsymmetrie in der kubischen Raumgruppe. Alle vier Cp-Ringe sind ekliptisch zueinander angeordnet. In der asymmetrischen Einheit sind daher nur noch drei C-, ein Er- und ein N-Atom nötig, um den dimeren Komplex zu bilden (Abb. 5-32 und 5-33). Die Abstände zu den μ_2 -verbrückenden NH_2 -Liganden sind ebenfalls gleich. Die N- und Er-Atome bilden ein rhomboedrisches Parallelogramm.

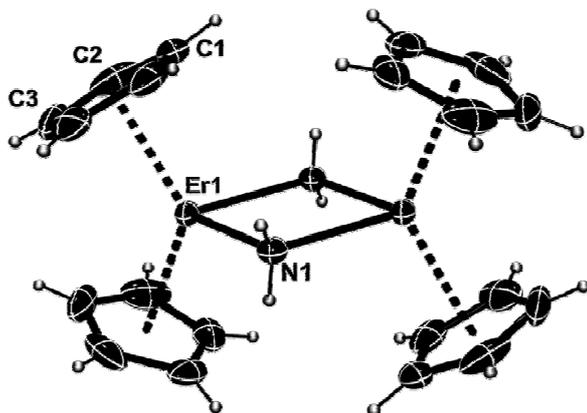


Abbildung 5-32: Molekülstruktur von $[\text{Cp}_2\text{ErNH}_2]_2$. Thermische Auslenkungs-Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 130 K dargestellt.

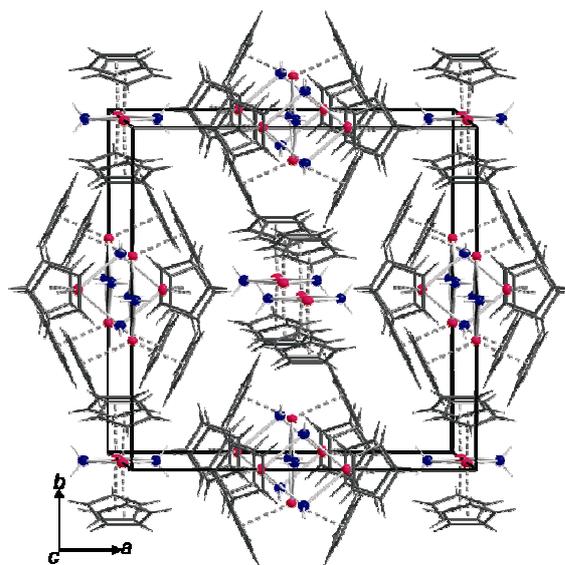


Abbildung 5-33: Kristallstruktur von $[\text{Cp}_2\text{ErNH}_2]_2$. Blick entlang der c -Achse von 2-Er.

Die Cp-Ln-Abstände der Amido-Lanthanoid-Metalloene sind kürzer als in den entsprechenden Ammin-Komplexen. Betrachtet werden, wie bereits in den vorherigen Kapiteln, immer der Abstand des Ring-Centroids (Ctr) zum Metallatom. Der Grund für die kürzere und damit auch festere Bindung liegt wahrscheinlich darin, dass die zwei Amido-Liganden weit weniger Raum beanspruchen als der zusätzliche Cp-Ligand und das NH_3 -Molekül. Die Cp-Ringe können sich weiter voneinander entfernen und damit auch näher (stärker) an das Ln^{III} -Zentrum koordinieren. Im Vergleich zu den isostrukturellen Chloro-Cp-Spezies^[118,137-143] sind die Cp-Abstände zum Zentralatom allerdings um bis zu 5 pm länger, während die Winkel Cp-Ln-Cp nahezu exakt gleich ($129 - 130^\circ$) sind. Der Wechsel vom Cl^- zum NH_2^- macht sich vielmehr im Ln-N-Ln-Winkel mit einer leichten Abweichung um ca. 2° bemerkbar. Wie sich die Ln-N- und Ln-Ctr-Abstände in den verschiedenen 2-Ln untereinander verhalten, ist in Abbildung 5-34 wiedergegeben. Die Abstände sind gegen die Ordnungszahl des zugehörigen Ln-Ions aufgetragen (2-Dy – 2-Yb).

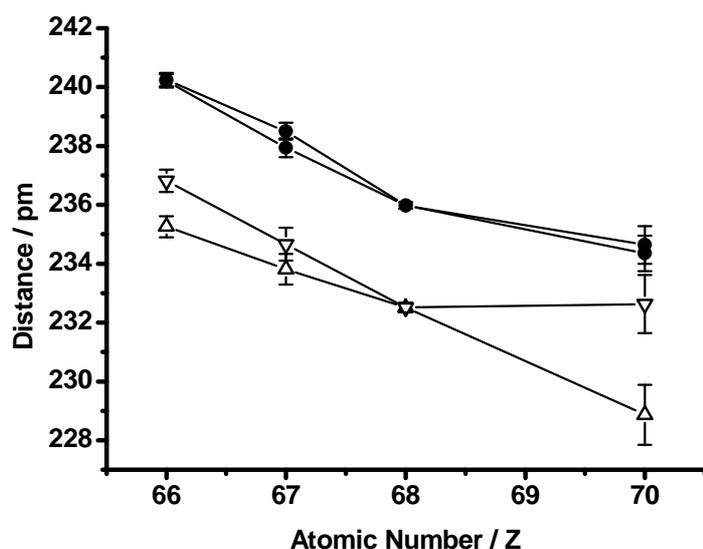


Abbildung 5-34: Bindungslängen (pm) von $[\{\text{Cp}_2\text{LnNH}_2\}_2]$, Ln = Dy(66), Ho(67), Er(68), Yb(70) als Funktion der korrespondierenden Lanthanoid-Ionen. Dreiecke zeigen Ln-N-, Kreise Ln-Ctr-Abstände. Fehlerbalken sind für jeden Wert abgebildet.

Die zwei kristallographisch voneinander unabhängigen Abstände der Cp-Liganden zu den dreiwertigen Ln-Ionen unterscheiden sich bei allen 2-Ln kaum voneinander. Unterschiedliche Ln-N-Abstände werden in 2-Dy und 2-Ho, besonders jedoch im 2-Yb gefunden. Vergleicht man die Abstände aus der Raumtemperaturmessung mit den hier abgebildeten der Tieftemperaturmessung, nimmt dieser Effekt sogar eher zu. Bei den Chloro-Komplexen der Literatur treten derartige Unterschiede nicht auf. 2-Er kann dieses Verhalten symmetriebedingt nicht zeigen. Hier sind alle Ln-Ctr und Ln-N gleich. Mittelt man die Ligandenabstände und denkt sich eine Linie durch die aufgetragenen Punkte, so kann man jedoch eine nahezu lineare, dem Ende zu etwas an Steigung verlierende Abnahme der Bindungsabstände erkennen. Dieses Verhalten steht in gutem Einklang mit der zu erwartenden Tendenz dreiwertiger Ln-Komplexe von Ce^{III} nach Lu^{III} (Lanthanoidenkontraktion) aus der Literatur.^[97]

Die Synthese der Amido[bis(cyclopentadienyl)]-Komplexe leichterer Ln-Ionen konnte bislang nicht erfolgreich durchgeführt werden.

Betrachtet man die isoelektronischen Chloro[bis(cyclopentadienyl)]-Komplexe, so findet beim $[\text{Cp}_2\text{DyCl}]$ bereits eine Polymerisierung statt. In der Kristallstruktur wird die Bildung Chlorid-verbrückender Cp_2LnCl -Ketten beobachtet. Bei den stickstoffhaltigen Komplexen wurde dieses nicht beobachtet. Wahrscheinlich wären monomere bzw. polymere Spezies dieser Zusammensetzung aus sterischen bzw. geometrischen Gründen nicht mehr in der Lage, stabile Komplexe auszubilden. Ein Vergleich der aus den vorhandenen kristallographischen Daten von 2-Dy, 2-Ho, 2-Er und 2-Yb berechneten SAS-Werten mit den

theoretischen Werten der zuvor noch nicht synthetisierten Verbindungen könnte diese Frage zumindest teilweise beantworten. Dies soll im folgenden Kapitel geschehen.

5.5.3 SAS-Werte von $[\{\text{Cp}_2\text{LnNH}_2\}_2]$

Bereits in den vorherigen Kapiteln konnten wertvolle Erkenntnisse aus den rein geometrischen Überlegungen des „Cone Packing Model“ gewonnen werden. Die Stärke dieser einfachen Berechnung von Packungsdichten der Liganden um das Ln^{III} -Zentralatom äußert sich nun im Besonderen bei der Behandlung von mehrkernigen Komplexen. Während dimere Organolanthanoide immer noch eine große Herausforderung für die meisten *ab-initio* Methoden darstellen (sowohl was Rechenleistung als auch die Aussagekraft angeht), können SAS-Werte von beliebig mehrkernigen Komplexen ohne größeren Aufwand bestimmt werden. Es genügt mit einfachen geometrischen Hilfsmitteln jedem Liganden einen bestimmten Raumwinkel zuzuordnen und durch das Einsetzen in Gl. 5-7 damit einen SAS-Wert für die koordinative Absättigung des Koordinationszentrums zu berechnen. Die dafür nötigen Größen sind die Van-der-Waals-Radien und die Bindungsabstände des Liganden zum Zentral-Ion. Dieser kann natürlich auch verbrückend sein.

Der relative Raumwinkel von verbrückenden Amid-Ionen ist in der Literatur noch nicht erfasst worden, so dass, wie bereits beim NH_3 -Liganden, die in Abbildung 5-2 zusammengefassten Überlegungen selbst angestellt wurden. Die dem Stickstoff-Atom angebondenen H-Atome können vernachlässigt werden. Aus den Angaben der Strukturlösungen erhält man Winkel Ln-N-H zwischen 109 und 118° . Mit einem Van-der-Waals-Radius von 110 pm für die H- und 132 pm für die N-Atome und Abständen Ln-N zwischen 229 und 236 pm können die H-Atome am Amido-Liganden aus geometrischen Gründen keine Aufweitung des Raumwinkels (FA) bewirken. Wie bereits in Tabelle 5-2 aufgeführt, kann somit ein Raumwinkel von 34° für einen Abstand Ln-N von 235 pm angenommen und daraus ein Rauminkrement (SAF) von 0.088 berechnet werden. Trotz der großen Nähe zum Ln-Ion nimmt der Amido-Ligand damit viel weniger Raum ein als beispielsweise ein Cl^- -Ligand. Tabelle 5-21 gibt die ermittelten FA-, SAF- und SAS-Werte wieder.

Tabelle 5-21: Ermittelte FA-, SAF- und SAS-Werte für $[\text{Cp}_2\text{LnNH}_2]$,
Ln = Dy, Ho, Er, Yb nach Gleichung 5-2 und 5-3.

2-Ln	Cp		NH ₂		SAS
	FA [°]	SAF	FA [°]	SAF	
2-Dy	34.1	0.086	58.1	0.236	0.643
	33.9	0.085	58.1	0.236	
2-Ho	34.4	0.087	58.8	0.241	0.657
	34.2	0.086	59.0	0.242	
2-Er	34.6	0.088	59.8	0.248	0.672
2-Yb	35.2	0.091	60.4	0.253	0.686
	34.5	0.088	60.5	0.254	

Um die erhaltenen Werte mit anderen dimeren Komplexen vergleichen zu können, wurden auch Daten von den teilweise analog aufgebauten Chloro-Komplexen $[\{\text{Cp}_2\text{LnCl}\}_{1-2}]$ aus der Literatur verwendet.^[118,137-143] Diese wurden direkt mit den hier vorgestellten Amidoderivaten verglichen, und so konnte eine Aussage darüber getroffen werden, inwiefern diese Komplexe und ihre korrespondierenden, noch fiktiven Nachbarn koordinativ abgesättigt sein sollten oder nicht. Abbildung 5-34 zeigt die erhaltenen SAS-Werte beider Komplex-Spezies in Abhängigkeit der Ln-Ionenradien.

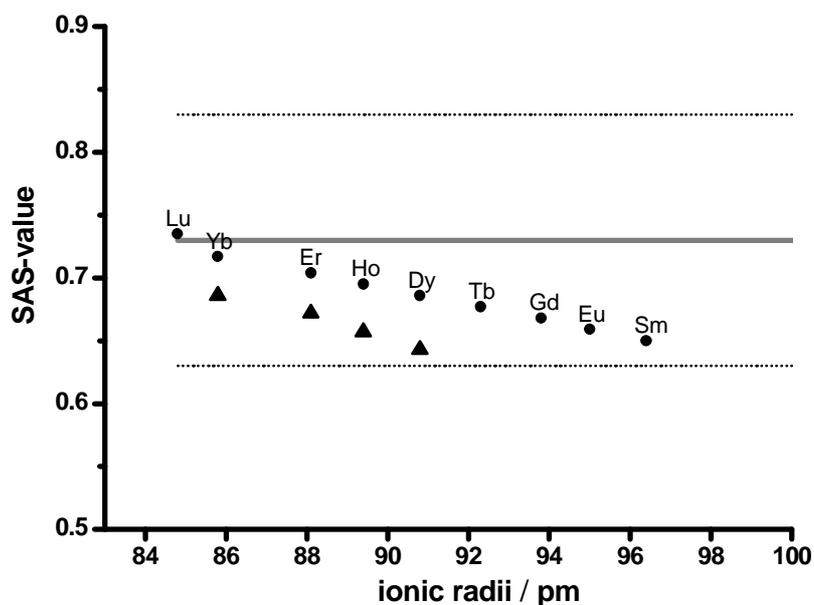


Abbildung 5-34: Aus Einkristalldaten von 2-Ln ermittelte SAS-Werte (▲) im Vergleich zu den teils theoretisch (Tb – Sm) und aus Einkristalldaten (Lu – Dy) ermittelten Werten aus der Literatur für Komplexe des Typs $[\text{Cp}_2\text{LnCl}]$ (●); aufgetragen gegen die korrespondierenden Ln-Ionenradien.

2-Yb befindet sich mit einem SAS-Wert von 0.69 noch gut im Bereich koordinativ abgesättigter Verbindungen. Im 2-Dy dagegen besitzt das Zentralatom eine koordinative Raumerfüllung von 0.64 und liegt damit noch über dem unteren Grenzwert einer „sterisch stabilen“ Verbindung. Extrapoliert man die fallende Tendenz der SAS-Werte auf das 2-Sm-Molekül, würde ein SAS-Wert von höchstens 0.60 resultieren. Vom sterische Standpunkt betrachtet wäre der dimere Komplex nicht mehr stabil.

5.5.4 Schwingungsspektroskopische Charakterisierungen

2-Dy, 2-Ho, 2-Er und 2-Yb wurden mittels IR- und Raman-spektroskopischer Methoden charakterisiert. Die μ_2 -verbrückenden Liganden können eindeutig anhand der intensiven N-H-Valenzbande bei etwa 3350, 3290 und den starken asymmetrischen und symmetrischen N-H-Deformationsschwingungen bei 1540, 670 und 440 cm^{-1} identifiziert werden. Eine charakteristisch scharfe Bande bei 3500 cm^{-1} könnte einer Kombinationsschwingung zweier Banden bei niedrigeren Wellenzahlen zugeordnet werden und scheint typisch für diese Komplexspezies sein, da diese bei allen bislang synthetisierten 2-Ln auftritt (Abb. 5-35).

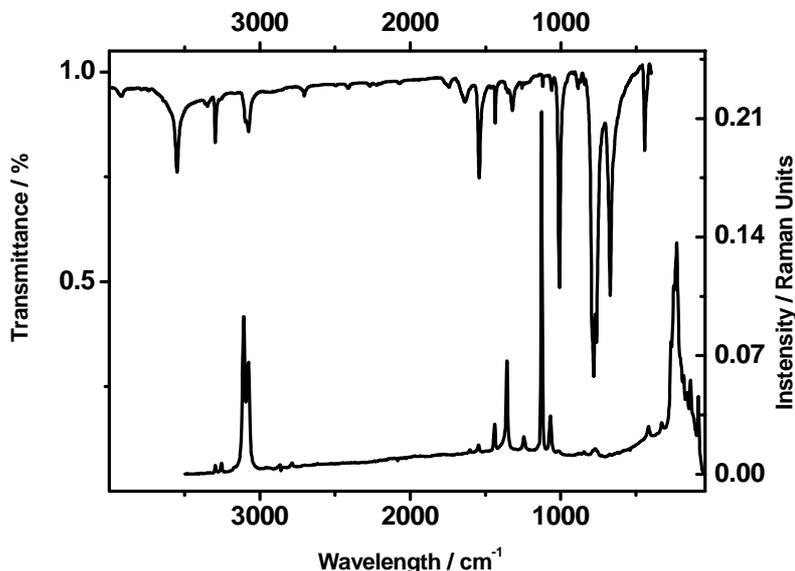


Abbildung 5-35: Raman- (rechts, unten) und IR-) Spektrum (links, oben) von $[\{\text{Cp}_2\text{HoNH}_2\}_2]$ 2-Ho.

Die Zuordnung dieser Schwingungen konnte gut mit Hilfe der Ergebnisse aus den DFT-Rechnungen nachvollzogen werden (Kap 5.5.6). Die simulierten Schwingungsbanden dieser Komplexe konnten die Identifizierung dieser Bande erheblich erleichtern und zeigten eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Im Gegensatz zu den Ammin-Komplexen der Ln-Metallocene unterscheiden sich die Schwingungsbanden, je nach Ln^{III} -Ion, deutlicher voneinander. Abweichungen von

$\pm 20 \text{ cm}^{-1}$ werden beobachtet. Abbildung 5-36 zeigt Ausschnitte der IR-Spektren von 2-Dy bis 2-Er im Vergleich. Die auffälligste Verschiebung kann bei den N-H-Deformationsbanden bei ca. 670 und 1540 cm^{-1} beobachtet werden.

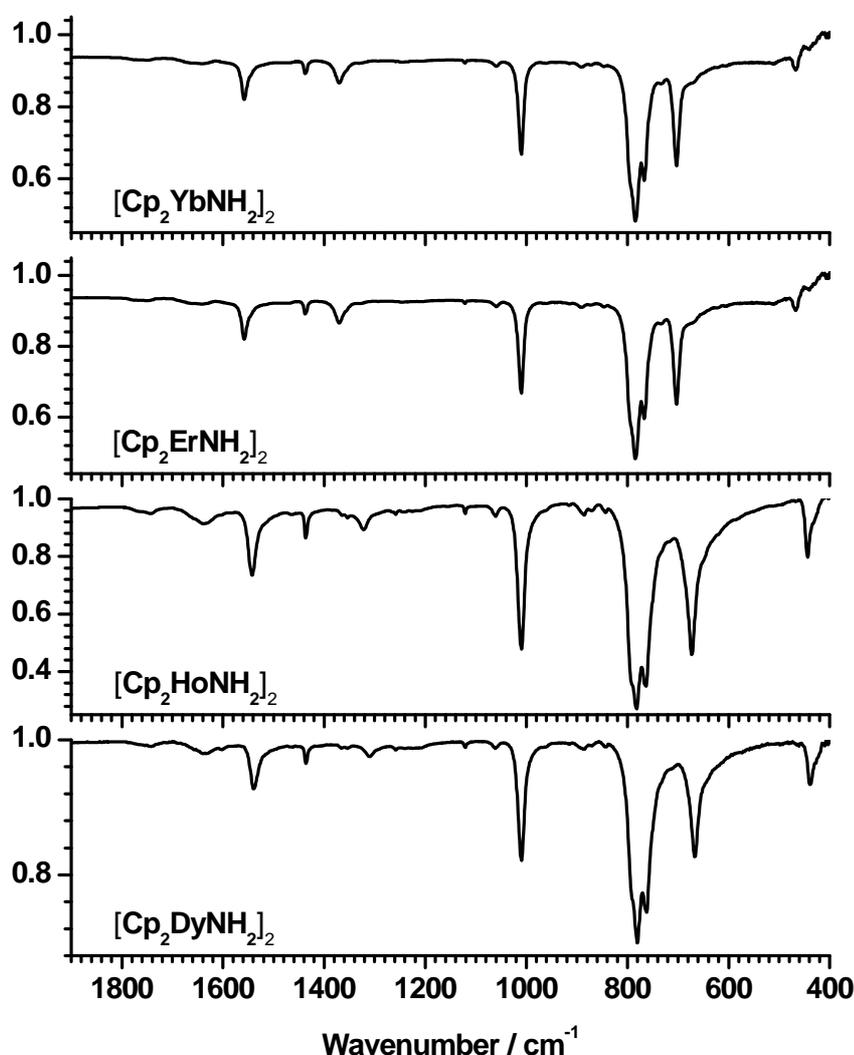


Abbildung 5-36: IR-Spektren von $[\{\text{Cp}_2\text{LnNH}_2\}_2]$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$) im Wellenzahlenbereich von $1900 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

Die charakteristischen Valenz- ($2 \nu_{\text{CH}}$, $2 \nu_{\text{CC}}$) und Deformationsschwingungen ($1 \delta_{\text{CH}}$ parallel, $2 \delta_{\text{CH}}$ orthogonal) der Cyclopentadienylringe bei 3080 , 3070 , 1435 , 1360 , 1010 , 790 und 775 cm^{-1} konnten ebenfalls eindeutig allen Spektren zugeordnet werden und unterscheiden sich wiederum nur geringfügig voneinander.

Die Raman-Messungen ergänzen die IR-Spektren recht gut, zeigen jedoch, wie bereits bei 1-Ln betrachtet, nur wenig intensive Banden für die NH-Schwingungen. Abbildung 5-35 zeigt die unterschiedliche Intensität der einzelnen Schwingungsmodi deutlich. Das intensivste Raman-Signal bei 1130 cm^{-1} , kann der symmetrischen Ausdehnung des Cp-Ringes zugeordnet werden, während das signalreiche Spektrum im Bereich unter 400 cm^{-1}

den Gerüstschwingungen eines substituierten Metallocens zugeordnet werden kann. Es handelt sich dabei um Ln-Cp-Deformations- und Streckschwingungen des gesamten Komplex-Moleküls. In diesem Bereich ist der Unterschied zu den homoleptischen Komplexen besonders deutlich (s. Abb. 5-19). Die Valenzschwingung der Ln-NH₂-Bindung kann der breiten Bande bei 850 cm⁻¹ zugeordnet werden.

5.5.5 Massenspektrometrische Charakterisierungen

EI-MS-Messungen wurden von 2-Dy und 2-Ho aufgenommen und zeigten ein ähnliches Fragmentierungsmuster wie bei den für 2-Yb beschriebenen Messungen in der Literatur.

Nacheinander werden C₅H₅ (65 m/z) bzw. NH₂ abgebaut und die folgenden Molekül-Fragmente werden detektiert: Cp₃Ln₂N₂H₄⁺, Cp₃Ln₂NH⁺, Cp₂Ln₂N₂H₄⁺, Cp₂Ln₂NH⁺, Cp₂Ln₂⁺, Cp₃Ln⁺, Cp₂Ln⁺, CpLn⁺ und Ln⁺.

Die Massenspektren unterscheiden sich im intensivsten Peak des Spektrums voneinander. Dieser liegt in 2-Dy und 2-Yb bei 552 m/z (Cp₃Ln₂N₂H₄⁺) und 294 m/z (Cp₂Ln⁺), bei 2-Ho jedoch bei 66 m/z (C₅H₆⁺). Ebenso treten Unterschiede in der Intensität des Molekülpeaks auf. M⁺(2-Dy) und M⁺(2-Yb) zeigen Intensitäten von ca. 15 %, während das M⁺(2-Ho) eine relative Höhe von 3 % erreicht. Es deutet also alles daraufhin, dass die Holmium-Verbindung unter den drastischen Bedingungen des Ionisations-Prozesses offensichtlich die größte Zersetzungs-Tendenz zeigen sollte. Dies kann jedoch durch die anderen analytischen Daten (Schmelzpunkt, weitere Umsetzungen zum Nitrid) nicht weiter untermauert werden, und es scheinen wohl andere Faktoren für diese Unterschiede verantwortlich zu sein.

Zusammenfassend ergibt sich aus diesen Messungen jedoch eine wertvolle Information, was die weiteren Syntheseschritte anbelangt. Es kann gefolgert werden, dass die synthetisierten 2-Ln (Ln = Dy – Yb) als dimere Komplexe im Festkörper vorliegen.

Außerdem kann, gestützt durch die Ergebnisse der IR/Raman-Messungen, auf die Homogenität und Reinheit der Proben geschlossen werden.

5.5.6 DFT-Rechnungen

Ein Kooperationsprojekt mit Maron *et al.* ermöglichte es, dass für eine ganze Reihe von Amido[bis(cyclopentadienyl)]-Lanthanoiden eine Geometrieoptimierung durchgeführt werden konnte.

Um dimere f-Block-Element-Komplexe mit *ab-initio*-Methoden zu berechnen, mussten nicht nur große Fortschritte auf Seiten der Theorie, sondern vor allem auch die ausreichenden physikalischen Voraussetzungen, was die Leistung von Rechnern anbelangt, geschaffen werden. Monomere Komplexe sind mittlerweile auf vernünftigem DFT-Niveau berechenbar. Für dimere und damit meist atomreiche metallorganische Ln-Komplexe steigen die Rechenzeiten und die damit verbundenen Rechenkosten exponentiell an. Daher musste man sich innerhalb dieses Forschungsvorhabens auf die monomeren Spezies von 2-Ln beschränken. Obwohl dies nur eingeschränkt die experimentelle Wirklichkeit wiedergibt, ist der Informationsgehalt, welcher aus den Geometrie-Optimierungen resultiert, dennoch von großer Bedeutung. Schließlich ist vor allem wichtig, wie stark die NH₂-Gruppe am Metallatom koordinieren kann und welche Raumbeanspruchung diese einnehmen. Beides kann anhand der Bindungslängen und -winkel am Molekül abgeschätzt werden.

Wertvoll sind die Ergebnisse aus den Rechnungen auch deshalb, weil so eventuell auch Rückschlüsse darauf gezogen werden können, warum eine Dimerisierung des Moleküls stattfinden kann und welche Instabilität aus der monomeren Konstitution des Organolanthanoids resultieren würde.

Geometrische Berechnungen wurden für 2-Er, 2-Ho, 2-Dy und 2-Sm durchgeführt. Die charakteristischsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5-22 wiedergegeben.

Tabelle 5-22: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von [Cp₂LnNH₂], 2-Sm, 2-Dy, 2-Ho, 2-Er.

[Cp ₂ LnNH ₂]	Ln-N	Ln-Cp ¹	Ln-Cp ²	N-Ln-Cp ¹	N-Ln-Cp ²	Cp ¹ -Ln-Cp ²
[Cp ₂ SmNH ₂]	223	249	249	110.8	110.9	138.3
[Cp ₂ DyNH ₂]	217	241	241	111.2	111.3	137.5
[Cp ₂ HoNH ₂]	216	241	241	111.2	111.3	137.4
[Cp ₂ ErNH ₂]	215	238	239	111.2	111.2	137.6

Die Dimerisierung des Komplexes dürfte sich nur in geringem Maße auf die Ln-Cp Bindungslänge auswirken, so dass die experimentellen und theoretischen Daten gut miteinander verglichen werden können. Die Ln-N-Bindungslängen müssten jedoch vom

Monomer zum Dimer hin anwachsen. Es sollten also kleinere Ln-NH₂-Abstände aus den Rechnungen resultieren, verglichen mit den röntgenographischen Daten. Die μ_2 -gebundenen Amido-Liganden liegen aufgrund ihrer zweifachen Koordination etwas weiter vom Zentralatom weg.

Die errechneten Cp-Ln-Abstände stimmen gut mit denen der röntgenographischen Untersuchungen überein. Der maximale Fehler beträgt hier nur 3 pm für die Holmium-Verbindung.

Als Folge der Lanthanoidenkontraktion fallen auch hier (s. Kap. 5.3.6) die Ln-Cp-Abstände gleichmäßig von 2-Sm zu 2-Er hin ab. Folglich werden die Cp-Ln-Abstände also kaum von der Dimerisierung beeinflusst. Beim Vergleich der Ln-N-Abstände besteht allerdings, wie bereits angedeutet, keine Konformität mit den kristallographischen Daten mehr. Die berechneten Bindungslängen sind um etwa 17 pm kürzer als in den röntgenographischen Daten der dimeren Spezies. Hinzu kommt, dass die theoretisch ermittelten Winkel um einige Grad größer sind als in den Kristallstrukturdaten von 2-Ln (8° für Cp-Ln-Cp, 3 - 6° für N-Ln-Cp).

Änderungen dieser Art waren zu erwarten da, bedingt durch die zusätzliche Koordination eines NH₂-Liganden am Zentralatom, ein größerer Platzbedarf resultieren würde. Der sterischen Abstoßung der Cp-Ringe im dimeren Komplex kann so nicht mehr in dem Maße Genüge getan werden als im monomeren Komplex. Die Cp-Ringe im Dimer stoßen sich damit stärker voneinander ab als im Monomer. Der Winkel N-Ln-N strebt ebenfalls einen größtmöglichen Abstand im dimeren Komplex an, dies ist im Monomer nicht notwendig und so fallen bei den Rechnungen die Cp-Ln-N-Winkel größer aus.

Beim Vergleich mit den Rechnungen für die Ammin-Cp₃-Komplexe sind die Geometrie-Optimierungen für die Amido-Spezies in guter Übereinstimmung mit den Werten der Röntgenstrukturanalyse. Die Ln-N-Abstände und die Cp-Ln-N-Winkel sind kürzer als in den entsprechenden 1-Ln.

Da nur monomere Spezies für die Berechnung der thermodynamischen Daten verwendet werden konnten, wurde die folgende Reaktionsgleichung zugrunde gelegt (Gl. 5-13).

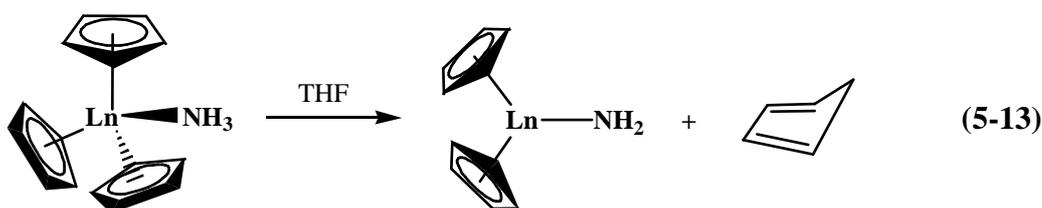


Tabelle 5-23: Gibbs'sche Freie Energie (kcal mol⁻¹) für die Zersetzungsreaktion zu 2-Sm, 2-Dy, 2-Ho, 2-Er.

	25 °C	300 °C
1-Sm zu 2-Sm	21.58	5.83
1-Dy zu 2-Dy	17.03	1.60
1-Ho zu 2-Ho	15.80	
1-Er zu 2-Er	15.79	

Die Gibbs'sche Freie Energie dieser Reaktion wurde bei Raumtemperatur und bei 300 °C berechnet (Tab. 5-32).

Die Zersetzungsreaktion ist demnach endotherm bei Raumtemperatur. Bei höheren Temperaturen ist die Umsetzung begünstigt, da sich die positive Gibbs'sche Freie Energie zu

großen Temperaturen hin verringert. Die berechnete Reaktionsenthalpie ist mit 31 kcal mol⁻¹ bei 25 °C eher hoch und bleibt bei hohen Temperaturen relativ stabil (ca. 30 kcal mol⁻¹ bei 300 °C).

Das bedeutet, dass die Änderung der Gibbs'schen Freien Energie ein rein entropischer Effekt ist. Es ist verständlich, dass sich die Entropie erhöhen muss, da aus einem Molekül zwei werden und sich daher die Zahl der Teilchen im System erhöht. Daher ist Reaktion bei höherer Temperatur, wenn also der Einfluss der Entropie größer wird, weiter nach rechts verschoben und daher thermodynamisch favorisiert. Die relativ hohen Umsetzungstemperaturen in der Praxis sind also für eine möglichst vollständige Umsetzung zum Amido-Derivat durchaus gerechtfertigt.

Die hohe Reaktionsenthalpie kann so erklärt werden, dass durch das Ablösen des dritten Cp-Ringes vom Komplex (Bildung von C₅H₆) ein Teil der Elektronendelokalisierung des Gesamtsystems verlorengeht.

Da auch DFT-Berechnungen vom noch nicht experimentell nachgewiesenen [Cp₂SmNH₂] gemacht wurden, kann nun auch eine quantitative Aussage über die Stabilität dieses Komplexes gemacht werden. Der thermische Abbau von 1-Sm zu 2-Sm wäre nur unter erhöhtem Energieaufwand möglich. Der Unterschied zur Bildung von 2-Dy beträgt immerhin etwa 4 kcal mol⁻¹. Diese Energiebarriere bleibt sowohl bei Raumtemperatur als auch bei hoher Temperatur unverändert hoch. Bei 300 °C ist diese Verbindung jedoch bereits nahe an ihrem Zersetzungspunkt. Es ist daher fraglich, ob bei den bisherigen Druck- und Temperaturbedingungen die Verbindungen 2-Sm oder 2-Ce dargestellt werden könnten.

5.6 Bis(η^5 -cyclopentadienyl)[bis(trimethylsilyl)amido]cer(III)

5.6.1 Einleitung und Synthese

Nach der Synthese von unsubstituierten Amido[bis(cyclopentadienyl)]-Verbindungen sollten nun Cp-haltige Precursorkomplexe mit anderen Amido-haltigen Liganden synthetisiert werden. Aufgrund früherer Forschungsergebnisse in dieser Arbeitsgruppe haben sich N-silylierte Verbindungen häufig als geeignete molekulare Vorstufen für Si/N-haltige Festkörperverbindungen erwiesen.^[8,22,29,103]

Die Carboxylierungsreaktionen an den vollständig silylierten homoleptischen BTMSA-Komplexen (s. Kap 5.2) führten zu unerwünschten Nebenprodukten (s. Kap. 6 - 7). Die Verwendung von Cp-haltigen Lanthanoid-Komplexen führte zu homogeneren Produkten bei der Umsetzung mit CO₂. Es wurde daher versucht Bis(trimethylsilyl)amido-Gruppen an Cp-haltige Lanthanoid-Komplexe zu koordinieren. Komplex-Verbindungen vom Typ [Cp₁₋₂Ln{N(SiMe₃)₂}₁₋₂] sollten gebildet werden.

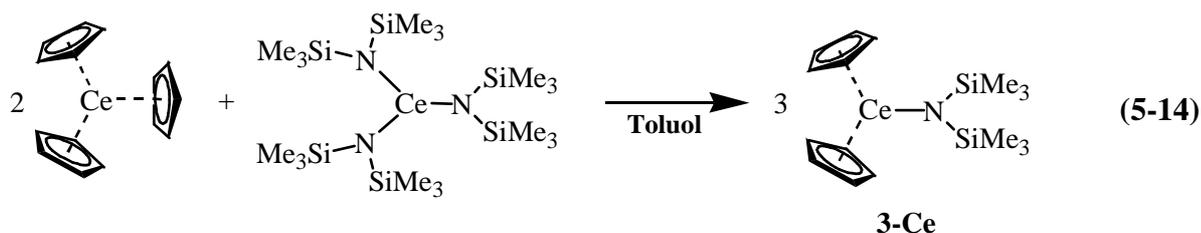
Als starke und sterisch anspruchsvolle π -Donor-Liganden müssten die Cp-Ringe indirekt auch die elektrophile Umgebung der Trimethylsilyl-Gruppen am Komplex beeinflussen und daher zu anderen Ergebnissen bei der anschließenden Carboxylierung führen als es bei den homoleptischen BTMSA-Komplexen der Fall war.

Um die Reaktivität dieser Verbindungen hoch gegenüber CO₂-Insertionen zu halten, waren Verbindungen mit Ln^{III}-Ionen aus der ersten Hälfte der Ln-Reihe von besonderem Interesse. Am Komplex koordiniertes Lösungsmittel ist möglichst zu vermeiden, um bei späteren Pyrolysereaktionen die Anwesenheit von graphitischem Kohlenstoff möglichst gering zu halten.

Von den Synthesen lösungsmittelfreier Verbindungen [Cp₂LnX] oder [CpLnX₂] (Ln = La - Nd, X = Halogenide, Amide) wird nur selten in der Literatur berichtet.^[57,101,113,115,121] Als Ursache dafür kann der große Ionenradius dieser Metall-Kationen gelten. Die zwei Cp-Ringe sättigen sterisch am Metallzentrum nicht genügend ab und ein dritter, sterisch anspruchsvoller Ligand müsste koordiniert werden. Die Moleküle in diesen Verbindungen liegen meist mehrfach verbrückt miteinander vor und eine bessere sterische Absättigung ist gewährleistet. Bei Nd-, Sm- und Gd-Verbindungen wird oft von einer Di- bzw. Oligomerisierung der Komplexe berichtet.^[115] Das Cer(III)-Ion scheint jedoch selbst für derartige Koordinationsverhältnisse zu groß zu sein. Bislang konnten in der Literatur keine Berichte über die Synthese von solvensfreien Komplexen [Cp₂CeX] gefunden werden.

Die zweifach silylierten Amido-Liganden sind sterisch sehr anspruchsvoll und beeinflussen daher die Bildung einer solchen Verbindung deutlich.

Bis(cyclopentadienyl)[bis(trimethylsilyl)]cer(III) (3-Ce) konnte erfolgreich synthetisiert werden. Dafür wurden $[\text{Cp}_3\text{Ce}]$ und Ce-BTMSA im Verhältnis 2:1 in Toluol suspendiert und unter Rückfluss erhitzt. Gleichung 5-14 beschreibt diese Reaktion.



Die Umsetzung ist der Reaktionen von solvatisiertem $[\text{Cp}_2\text{CeCl}(\text{THF})]$ mit $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ vorzuziehen. Die Bildung von unerwünschten lithiierten Nebenprodukten oder solvatisierten Komplexen kann somit ausgeschlossen werden.

Bei der direkten Umsetzung des Metallocens mit Ce-BTMSA wurden keine weiteren Nebenprodukte beobachtet. Nach dem Entfernen des Solvens unter Vakuum konnte ein oranger Feststoff mittels Sublimation bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum (10^{-3} mbar) isoliert werden. 3-Ce zeigt in Toluol nur eine geringe Löslichkeit. Die Verbindung ist äußerst luftempfindlich und zersetzt sich augenblicklich bei Anwesenheit von Feuchtigkeit oder Sauerstoff zu einem schwarzen Feststoff. Bei der Bestrahlung von 3-Ce mit einer UV-Lampe ($\lambda = 366\text{ nm}$) wurde eine orange-rote Fluoreszenz beobachtet.

Aufgrund der Flüchtigkeit des Produktes ist das Züchten geeigneter Einkristalle mittels langsamer Sublimation unter statischem Vakuum bislang nicht gelungen. Schwingungs-

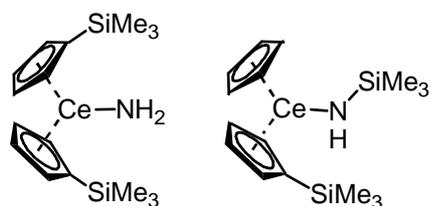


Abbildung 5-37: Mögliche Konstitutions-Isomere von 3-Ce.

spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen an dieser Verbindung ergaben jedoch eindeutige Hinweise auf die Bildung eines cerhaltigen Moleküls mit Cp-Ringen und silylierten Amido-Liganden sowie einer Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{CeNSi}_2$. Inwiefern silylierte Cp-Liganden vorliegen^[144-146] (Abb. 5-37) ist Gegenstand zukünftiger Untersuchungen an dieser Verbindung.

5.6.2 Schwingungsspektroskopische Charakterisierung

[Cp₂Ce{N(SiMe₃)₂}]₃ wurde schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Im IR-Spektrum von 3-Ce treten Banden in den typischen Bereichen für silylierte Amido-Derivate und Lanthanoid-Metallocene auf.^[52,105] Abbildung 5-38 zeigt die Schwingungsspektren der Edukte [Cp₃Ce] und Ce[N(SiMe₃)₂]₃ sowie von 3-Ce.

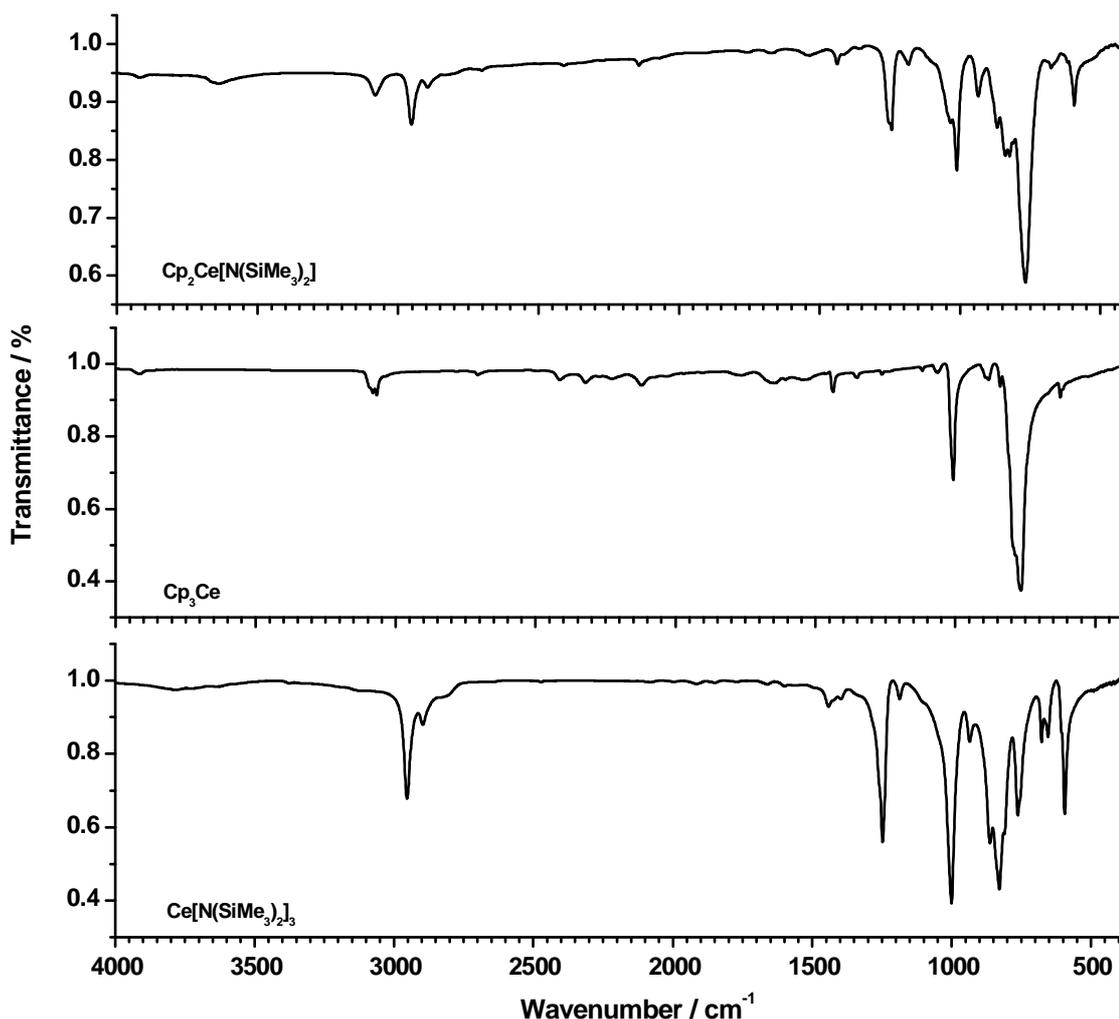


Abbildung 5-38: IR-Spektren von [Cp₂CeN(SiMe₃)₂], [Cp₃Ce] und [Ce{N(SiMe₃)₂}]₃.

Die Valenz- und Deformationsschwingungen der Cp-Ringe zeigen nur kleine Verschiebungen verglichen mit den Banden des Cp₃Ce-Spektrums ($\nu_{\text{CH}} = 3081$, $\nu_{\text{CC}} = 1437$, $\nu_{\text{CH}} = 1355$, $\delta_{\text{CH}} = 1011$, und $\delta_{\text{CH}} = 767$ cm⁻¹). Abweichungen ≤ 5 cm⁻¹ werden bei der intensitätsschwachen C-C-Valenzschwingung beobachtet.

Die charakteristischen Schwingungsbanden für BTMSA-Gruppen können ebenfalls im Spektrum des Produkts wiedergefunden werden. So liegen die C-H-Valenzschwingungen mit $\nu_{\text{CH}} = 2952$ und $\nu_{\text{CH}} = 2895 \text{ cm}^{-1}$ nur um $2 - 3 \text{ cm}^{-1}$ niedriger als im Spektrum von homoleptischem Ce-BTMSA. Die SiC-Valenzschwingung $\nu_{\text{SiC}} = 1248 \text{ cm}^{-1}$ stimmt mit der Schwingungsbande im Ce-BTMSA-Spektrum überein ($\pm 1 \text{ cm}^{-1}$).

Größere Abweichungen lassen sich bei den Signalen der Valenz- und Deformationsschwingungen erkennen. Die SiN-Valenz und CH-Deformationsschwingungen können den Absorptionen bei $\nu_{\text{SiN}} = 1033$ und $\delta_{\text{CH}} = 839 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet werden. Damit sind diese um 32 bzw. 10 cm^{-1} zu größeren Wellenzahlen hin verschoben. Die Deformationsschwingungsbande δ_{SiN} bei 594 cm^{-1} zeigt wiederum eine relativ geringe Verschiebung von 2 cm^{-1} bezüglich deren Bandenlage im Spektrum von Ce-BTMSA.

Die Verschiebung zu größeren Wellenzahlen hin ist im Allgemeinen gleichbedeutend mit einem kleineren Bindungsabstand des Molekülfragments. Kleinere Bindungsabstände wären insbesondere bei der Si-N-Bindung nachzuvollziehen. Die zwei Cp-Ringe am 3-Ce haben einen kleineren Platzbedarf am Metallzentrum als die Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden. Damit könnte der BTMSA-Ligand im 3-Ce näher an das Metallatom gebunden vorliegen und dies kann zu einer Kontraktion der Si-N und Si-C-Bindungen führen.

Die Anwendung der SAS-Regel kann in diesem Fall eine numerische Angabe über die sterischen Unterschiede in der koordinativen Absättigung von Edukten und Produkten liefern.

5.6.3 Massenspektrometrische Charakterisierung

Massenspektrometrische Experimente an 3-Ce haben sich als schwierig erwiesen, da die Abspaltung von Me_3Si -Gruppen meistens zeitgleich während des Evakuierungs- und Ionisierungsprozesses abläuft. Beobachtungen diesbezüglich sind für silylierte Komplexe bereits bekannt.^[147]

Dennoch konnte durch die Wahl möglichst schonender Bedingungen eine aussagekräftige massenspektrometrische Analyse von 3-Ce durchgeführt werden. Das charakteristische Fragmentierungsmuster für Cp- und für BTMSA-haltige Verbindungen konnte für ein Molekül der Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{CeNSi}_2$ detektiert werden.

Ein deprotonierter Molekülpeak ($\text{M}^+ - \text{H}$, 429.8 m/z) mit geringer Intensität (5 %) konnte nachgewiesen werden. Die Abspaltung von Me- und Me_3Si -Gruppen führt zu den charakteristischen Fragmentierungspeaks silylierter Komplexe (z. B. 358.8 m/z , $[\text{Cp}_2\text{CeNH}(\text{SiMe}_3)]$);

344.8 m/z, [Cp₂CeNH(SiMe₂)]). Der Abbau der Cp-Ringe konnte mit Intensitäten bei 293.8 m/z ([CpCeNH(SiMe₃)]) bzw. 65 m/z (Cp), der Verlust des gesamten silylhaltigen Liganden bei 269.8 m/z (Cp₂Ce) nachgewiesen werden. Das typische Isotopenmuster für cerhaltige Fragmente ermöglichte die eindeutige Zuordnung der einzelnen Ionenpeaks. Weitere MS-Untersuchungen wurden im Bereich höherer Massenzahlen aufgenommen. Es konnten jedoch keine zusätzlichen Peaks gefunden werden, die auf Dimerisierung schließen lassen. Zusammen mit den Beobachtungen aus der IR-Messung kann daher von einer erfolgreichen Synthese von 3-Ce ausgegangen werden. Das Vorliegen von monomeren Einheiten [Cp₂CeN(SiMe₃)₂] im Festkörper ist daher sehr wahrscheinlich.

5.6.4 SAS-Werte von [Cp₂CeN(SiMe₃)₂]

Für die Berechnung der SAS-Werte von [Cp₂CeN(SiMe₃)₂] wurden die Bindungsabstände und -winkel aus den kristallographischen Messungen der Edukte [Cp₃Ce] und Ce-BTMSA verwendet.

Die Ergebnisse der vorgestellten Strukturlösung von [Cp₃Ce] ergaben Ce-Cp-Abstände von 250 - 260 pm. In Anbetracht der in der Literatur bekannten Strukturlösungen anderer Cp-haltiger Cer-Verbindungen sind die größeren Werte zu bevorzugen.^[115] Es ergibt sich daher ein SAF von 0.192 (FA = 52°) für jeden Cp-Liganden.

Zur Berechnung des SAF-Wertes der BTMSA-Gruppe wurden die Ce-N-, N-Si und Si-C-Abstände und -winkel von Ce-BTMSA aus der Literatur verwendet.^[104] Geometrische Überlegungen (s. Abb. 5-2) ergaben einen FA von 83°. Ein großer Wert ist in Anbetracht dieses sterisch anspruchsvollen Liganden auch zu erwarten. Ein SAF von 0.439 wurde für diesen Liganden ermittelt. Zur Vereinfachung der Berechnungen wurde eine freie Drehbarkeit der BTMSA-Gruppe angenommen, der Ligand liegt also nicht „auf Lücke“ mit den Cp-Ringen.

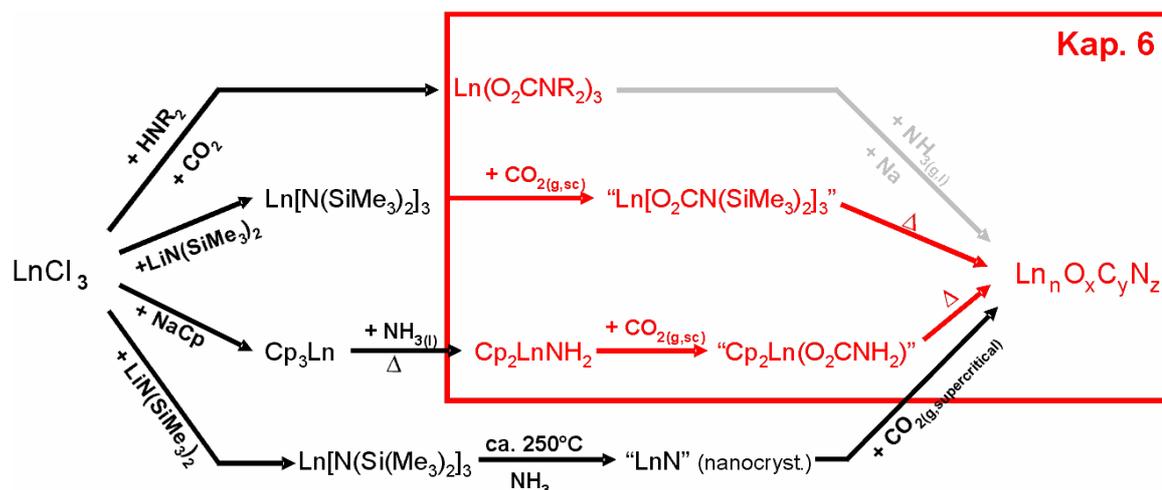
Ein SAS-Wert von 0.823 wird für das ganze Komplex-Molekül berechnet. Damit liegt 3-Ce fast auf der mit 0.83 angegebenen oberen Grenze zur koordinativen Übersättigung. Eine Verbindung mit fast identischem SAS-Wert ist der in dieser Arbeit untersuchte Ammin-Komplex [Cp₃YbNH₃] (SAS = 0.828).

Würde man die Raumerfüllung für den BTMSA-Liganden noch etwas mehr den geometrischen Gegebenheiten anpassen wollen, müsste man dem Liganden eine anisotrope Ausdehnung in allen drei Raumrichtungen zuteilen. Die Me₃Si-Gruppen kommen sich zu nahe um nicht ein wenig „auf Lücke“ zueinander zu stehen. Dies würde den SAF-Wert

weiter verringern und ein Model mit günstigerer Raumerfüllung würde resultieren. Das „Cone Angle Model“ beschreibt die experimentellen Befunde daher eher ungünstiger und kann daher als hinreichend kritisches Maß für die Bildung dieses Komplexes betrachtet werden. Zusammenfassend stimmen die Ergebnisse aus den Berechnungen daher gut mit den experimentellen Befunden überein.

6 Carboxylierungsreaktionen, Synthese von „Single Source Precursor“

Die in Kapitel 4 und 5 diskutierten Lanthanoid-Komplexe wurden hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber CO₂ untersucht. Verschiedene Reaktionsbedingungen wurden getestet. Unter 6.1 wird von den Carboxylierungsexperimenten dieser reaktiven Komplexe in möglichst unreaktiven Lösungsmitteln berichtet (in Suspension bzw. in Lösung). Danach werden Heterogene Festkörperreaktionen mit gasförmigem (Kap. 6.2) oder überkritischem (Kap. 6.3) Kohlendioxid unter Variation von Druck und Temperatur diskutiert. Der Kasten in Schema 6-1 kennzeichnet den Bereich des Syntheschemas, welcher sich mit den in diesem Kapitel besprochenen Reaktionen auseinandersetzt.



Schema 6-1: Schematische Übersicht dieses Forschungsvorhabens. Der Kasten kennzeichnet den in diesem Kapitel behandelten Bereich innerhalb des Reaktionsschemas.

Auf diese Weise werden molekular vororganisierte O/C/N-haltige Lanthanoid-Komplexe erhalten. Diese werden später als „Single Source Precursor“-Verbindungen weiterverwendet und durch thermischen Abbau zu höhervernetzten Lanthanoid-Oxonitridocarbonaten umgewandelt.

Nach erfolgter Carboxylierung handelt es sich bei diesen molekularen Vorläufern um unterschiedlich substituierte Carbamato-, Cyanato bzw. Carbonato-Komplexe. Bei CO₂-Umsetzungen innerhalb von heterogenen Fest-Gas-Reaktionen laufen die Insertionsreaktion und der thermischer Abbau jedoch oft gleichzeitig ab.

6.1 CO₂-Insertionsreaktionen in Lösung

6.1.1 Einleitung

Kohlendioxid als Reaktionsmedium für den Kohlenstoff-Einbau in Metall-Stickstoff-Bindungen in Lösung ist zuvor bereits in einigen Fällen erfolgreich eingesetzt worden. In diesem Zusammenhang sind die Arbeiten von Chisholm,^[46,47] Calderazzo^[48] und Bochkarev^[61,148] von besonderem Interesse.

Üblicherweise wird dabei die Lösung eines reaktiven Ln-haltigen Komplexes mit gasförmigem Kohlendioxid in Kontakt gebracht. Hierbei wird ein lanthanoidhaltiger Carbamato-Komplex mit der molekularen Baueinheit M-O₂CNR₂ (R = beliebiger Rest) gebildet. Aufgrund der ausgeprägten Sauerstoffaffinität der Ln-Ionen wird meist zuerst die M-N-Bindung gelöst und die Sauerstoff-Atome des CO₂-Moleküls werden an das Metallzentrum gebunden.

Strukturell zeigen Carbamato-Komplexe eine große Auswahl verbrückender und unverbrückender Liganden. Diese können auf unterschiedliche Weise am Metallatom koordiniert vorliegen. Die folgenden Bindungstypen (a-f) sind bekannt (Abbildung 6-1).^[49,149]

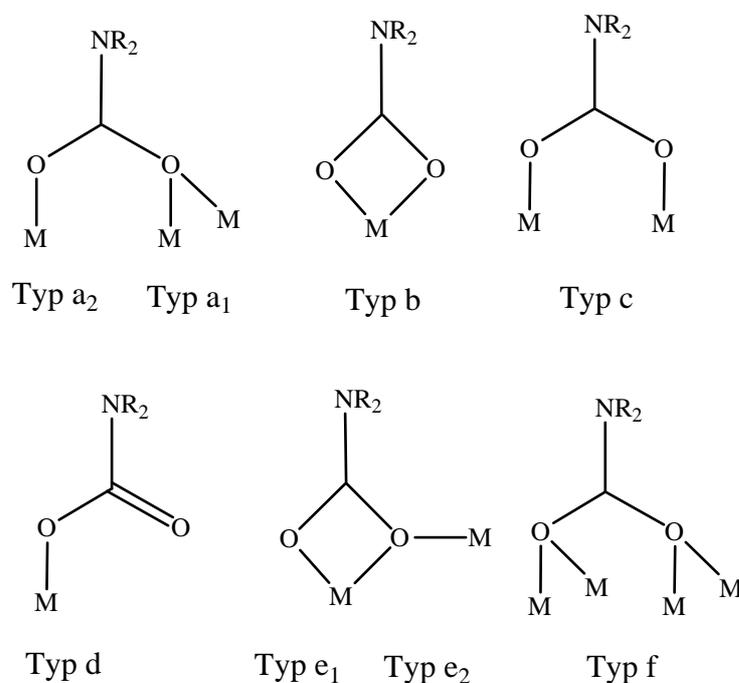
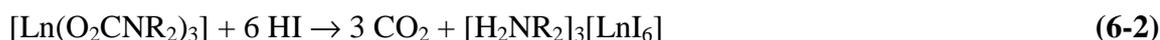
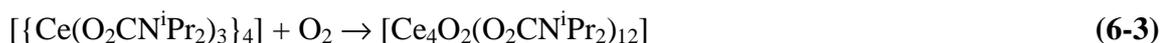


Abbildung 6-1: Verschiedene Koordinationsvarianten von Alkyl-Carbamato-Liganden an Metallzentren M.

Über die Synthese und Charakterisierung von Lanthanoid-Carbamaten wurde 1979 zum ersten Mal von Calderazzo *et al.* berichtet.^[150,151] Sie sind gegenüber elektrophilen Reagenzien reaktiv und verlieren leicht wieder das koordinierte Kohlendioxid. So können z. B. Acetato-Komplexe durch Ansäuern von Metall-Carbamaten mit Essigsäure gewonnen werden (Gl. 6-1 und 6-2).



An Luft zersetzen sich Ln-Carbamato-Komplexe zu den korrespondierenden Oxiden. Führt man jedoch kontrolliert eine unterstöchiometrische Menge an Sauerstoff zu, kann dieser auch unter Erhalt der Molekülstruktur in den Komplex eingebaut werden, wie am Tris(*N,N*-diisopropylcarbamato)-Komplex $[\text{Ce}\{\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2\}_3]_4$ gezeigt werden konnten (Gl. 6-3)^[152].



Durch ihre gute Zugänglichkeit und den zuvor gesammelten synthetischen Erfahrungen auf diesem Gebiet waren die Diisopropylcarbamato-Lanthanoide von besonderem Interesse. Verschiedene Komplexe $[\{\text{Ln}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4]$ (Ln = La, Ce, Sm, Eu, Er, Yb, Lu) wurden innerhalb und außerhalb dieses Forschungsvorhabens erfolgreich synthetisiert.^[149,152]

Die Synthese von Ethyl- und Phenyl-Carbamato-Lanthanoiden wurde ebenfalls versucht. Liganden mit diesen Resten zeigten jedoch eine geringere Reaktivität und eine unvollständigere Umsetzung mit CO₂. Auf die Synthese weiterer Alkyl-Carbamate wurde daher vorerst verzichtet.

Die Strukturen von Tris(*N,N*-diisopropylcarbamato)-Ln^{III}-Verbindungen (Ln = La - Lu) sind noch nicht vollständig kristallographisch aufgeklärt. Neun der 15 möglichen Strukturen wurden bislang anhand von Einkristall-Daten bestimmt.^[48,149-153]

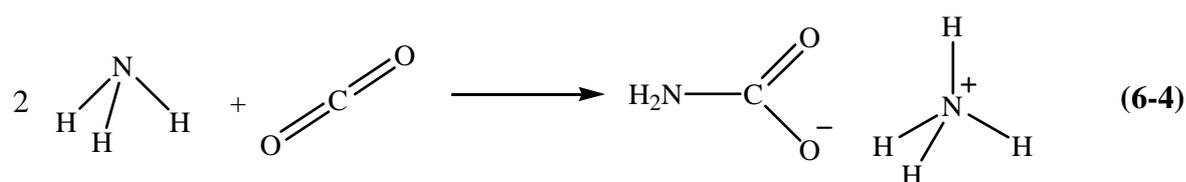
Im folgenden Kapitel wird zuerst über die Synthese, die Kristallstrukturanalysen und die spektroskopischen Eigenschaften von Tris(*N,N*-diisopropylcarbamato)-Lanthanoid(III)-Komplexen berichtet. Insbesondere wird auf die Struktur von $[\{\text{Sm}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4]$ eingegangen.

Weiterhin werden die Carboxylierungsreaktionen von BTMSA-Komplexen und Amido- bzw. Ammin-Cyclopentadienyl-Komplexen mit gasförmigem CO₂ diskutiert. Ziel war es,

geeignete „Single Source Precursor“ für Abbaureaktionen zu Lanthanoid-Oxonitridocarbonaten zu erhalten. Innerhalb dieses Kapitels wird daher von unterschiedlichen Arten der Carboxylierung an verschiedenen Ln-Komplexen berichtet werden. Die erhaltenen Produkte wurden, wenn kein kristallines Material zugänglich war, hauptsächlich mittels IR-Spektroskopie untersucht.

6.1.2 Ammoniumcarbamat

Ammoniak (-78 °C) kommt als Lösungsmittel für CO₂-Insertionsreaktionen nicht in Frage, da bereits beim ersten Kontakt mit CO₂ die Bildung von Ammoniumcarbamat erfolgt (Gl. 6-4). Innerhalb von Sekunden läuft auch bei größeren Mengen flüssigen Ammoniaks quantitativ die Bildung eines in nicht abgeschlossenen Systemen instabilen weißen Feststoffes ab.



In der Literatur wurde berichtet, dass Ammin-Komplexe in Lösung Ammoniak wieder freigegeben können. Das freie NH₃ bildet dann unter CO₂ Atmosphäre wiederum Ammoniumcarbamat, welches aufgrund seines polaren Charakters aus der Lösung ausfallen würde. Schwingungsspektroskopische und kristallographische Untersuchungen wurden zur Charakterisierung dieses eventuell auftretenden Nebenproduktes durchgeführt.

Lässt man Ammoniumcarbamat offen liegen, zersetzt es sich innerhalb von Stunden wieder in seine Bestandteile CO₂ und NH₃. Ammoniumcarbamat muss daher immer unter CO₂-Atmosphäre bzw. in möglichst kleinen geschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden.

Die Verbindung der Zusammensetzung [NH₄]⁺[O₂CNH₂]⁻ kristallisiert in Form sehr dünner farbloser Plättchen. Kristalle, die während eines Umsetzungsversuches in flüssigem Ammoniak und CO₂ erhalten wurden, konnten in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* gelöst und hinreichend gut verfeinert werden. Die Strukturdaten stimmen mit denen der Literatur überein^[37] (*a* = 653.5(2), *b* = 675.4(2), *c* = 1711.9(4) pm, *V* = 755.73(3) 10⁶ pm³, weitere Daten s. Anhang). Abbildung 6-2 zeigt die Kristallstruktur von Ammoniumcarbamat entlang der *a*-Achse.

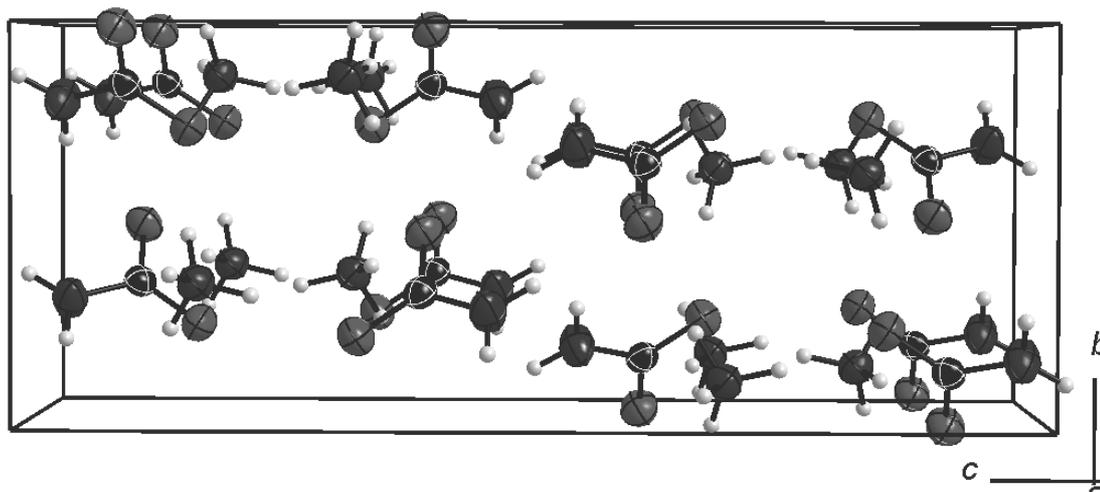


Abbildung 6-2: Kristallstruktur von Ammoniumcarbamat. Blick entlang der *a*-Achse. Thermische Auslenkungs-Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei Raumtemperatur dargestellt.

Ammoniumcarbamat ist eine von wenigen in der Literatur bekannten Carbamat-Verbindungen, in der eine unsubstituierte Amin-Gruppe vorliegt.^[37] Um CO₂ in der Verbindung zu stabilisieren, muss in der Regel ein elektronenschiebender Alkylrest am Stickstoff-Atom gebunden sein. Im Ammoniumcarbamat sind es die N···H···O-Brücken zwischen Ammonium-Ion und Carbamat-Sauerstoff, welche eine Abspaltung von CO₂ verhindern.

Im IR-Spektrum von [NH₄]⁺[O₂CNH₂]⁻ sind entsprechend breite Banden im typischen Bereich für N-H- und O-H-Bindungen zu sehen (Abb. 6-3). Drei starke OCN-Valenzschwingungen bei 1615, 1535, 1445 cm⁻¹ sind zu beobachten. Für organische Carbamat-Verbindungen liegen die Banden damit im zu erwarteten Bereich. Normalerweise zeigen Carbaminsäureester die höchste OCN-Absorptionsbande im Bereich 1750 - 1600 cm⁻¹.^[154] Die Koordination der Sauerstoff-Atome an ein Ln-Ion bewirken eine leichte Erniedrigung der Bandenlagen, da aufgrund der zusätzlichen Bindung Elektronendichte vom Liganden zum Metall-Ion umgelagert wird (s. Kap. 6.1.3).

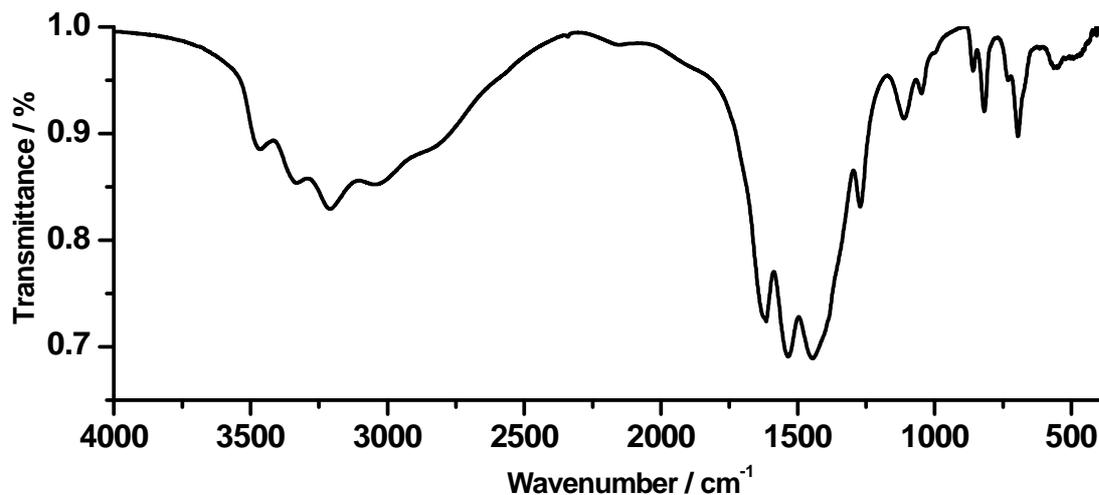


Abbildung 6-3: Infrarot-Spektrum von Ammoniumcarbamat.

6.1.3 Tris(*N,N*-diisopropylcarbamato)-Lanthanoide

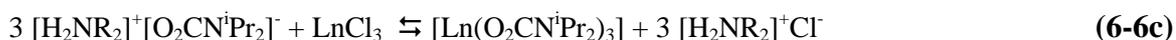
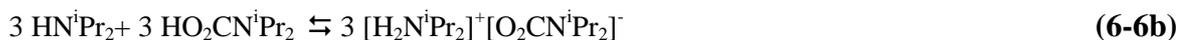
6.1.3.1 Synthese

Während Chisholm *et al.* und Bochkarev *et al.* die Carbamato-Komplexe durch direktes Einleiten von CO₂ in die Lösung M-N-haltiger Komplexe synthetisiert haben,^[46,148] fanden Calderazzo *et al.* einen Syntheseweg, der mit höheren Ausbeuten verbunden ist.^[45] Die in dieser Arbeit verwendeten Ln-Carbamate (Ln = Nd, Sm, Eu) konnten auf diese Weise dargestellt werden. $[\{\text{Ln}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4]$ werden aus Diisopropylamin, Kohlendioxid und $[\text{LnCl}_3(\text{DME})_2]$ synthetisiert (Gleichung 6-5).



So wird direkt von den synthetisch gut zugänglichen Lanthanoid-Trichloriden ausgegangen, ohne zuerst die Diisopropylamido-Vorläufer darstellen zu müssen. Mit großer Sicherheit würde dies zu geringeren Ausbeuten und Verunreinigungen führen, da die Lanthanoid-Amido-Derivate oft instabil in Lösung sind.

Diisopropylamin dient nicht nur als Ligand sondern auch in protonierter Form als Gegenkation für das in Lösung gebildete Diisopropylcarbamato. Die Insertions- und Abspaltungsvorgänge wurden von Chisholm *et al.* ausführlich diskutiert.^[47] Der Reaktionsmechanismus ist daher seit den 70er Jahren aufgeklärt (Gl. 6-6a-c).



Toluol bietet sich als Lösungsmittel an, da es einerseits ein gutes Solvens für die dargestellten Carbamate, andererseits ein hinreichend unpolares Lösungsmittel für die Ausfällung des gebildeten Diisopropylammoniumchlorids ist. Nach dem Umkristallisieren in *n*-Heptan und anschließender Filtration unter CO₂-Atmosphäre liegen die Produkte in hinreichend hoher Reinheit für weitere Syntheseschritte vor.

6.1.3.2 Röntgenstrukturanalyse von [$\{\text{Sm}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4$]

Einkristalle von [$\{\text{Sm}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4$] konnten aus der Mutterlauge nach längerem Ruhigstellen im Kühlschrank erhalten werden. Tabelle 6-1 fasst die kristallographischen Daten, Tabelle 6-2 ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammen.

Tabelle 6-1: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von [$\{\text{Sm}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4$].

Formel	$\text{Sm}_4(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_{12} \cdot 2\text{C}_7\text{H}_{16}$
Molmasse / g mol^{-1}	2507.69
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C 2/c$ (Nr. 15)
Diffraktometer	Stoe IPDS
Kristallgröße / mm^3	0.045×0.030×0.020
Strahlung λ / pm	71.073 (Mo-K α)
Messtemperatur T / K	200
Gitterkonstanten / pm, °	$a = 2914.2(2)$ $b = 1974.2(1)$ $c = 2328.7(2)$ $\beta = 107.583(8)$
Zellvolumen / 10^6 pm^3	12771,2(14)
Formeleinheiten / Zelle	4
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm^{-3}	1.235
μ / mm^{-1}	1.87
F(000)	4868
Messbereich / °	$2.26 < \theta < 27.92^\circ$
Indexbereich / h, k, l	$-11 \leq h \leq 11, -15 \leq k \leq 15, -21 \leq l \leq 20$
Scan-Modus	$d = 60 \text{ mm}, \Delta\omega = 0.7, t = 2 \text{ min}$
gemessene Reflexe	55572
symmetrieunabh. Reflexe	15050
davon Reflexe mit $F_0^2 \geq 2\sigma(F_0^2)$	9828
Zahl der verfeinerten Parameter	583
Korrekturen	Lorentz, Polarisation
Absorptionskorrektur	numerisch, Xprep
min. / max. Restelektronendichte / $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	-1.39 / 0.96
$R_{\text{int}} / R_{\sigma}$	0.0597
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0355
wR_2	0.0817
Goof	1.007

Tabelle 6-2: Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel /° in [$\{\text{Sm}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4$].

Sm(1) - Sm(2)	393.1(1)	N(1) - C(1)	136.8(6)
Sm(1) - Sm(2)	471.2(8)	N(2) - C(2)	136.2(6)
Sm(1) - Sm(1)	524.7(3)	N(3) - C(3)	135.8(4)
Sm(2) - Sm(2)	517.0(1)	N(4) - C(4)	134.8(4)
Sm(1) - O(11)	238.5(3)	N(5) - C(5)	134.6(4)
Sm(1) - O(12)	239.7(3)	N(6) - C(6)	134.4(5)
Sm(1) - O(32)	232.5(3)	O(11) - C(1)	127.8(6)
Sm(1) - O(41)	246.1(2)	O(12) - C(1)	125.9(5)
Sm(1) - O(51)	243.3(2)	O(21) - C(2)	128.9(6)
Sm(1) - O(52)	231.1(2)	O(22) - C(2)	125.6(6)
Sm(1) - O(61)	232.2(3)	O(31) - C(3)	127.3(4)
Sm(2) - O(21)	236.9(3)	O(32) - C(3)	127.0(4)
Sm(2) - O(22)	240.2(3)	O(41) - C(4)	130.9(4)
Sm(2) - O(31)	230.5(3)	O(42) - C(4)	125.6(4)
Sm(2) - O(41)	243.9(2)	O(51) - C(5)	130.4(4)
Sm(2) - O(42)	229.5(2)	O(52) - C(5)	126.2(4)
Sm(2) - O(51)	242.8(2)	O(61) - C(6)	127.6(5)
Sm(2) - O(62)	232.5(2)	O(62) - C(6)	127.6(4)
Sm(1) - O(11) - C(1)	92.6(3)	O - C - O	120.0(4) - 123.5(4)
Sm(1) - O(12) - C(1)	92.6(3)	O - C - N	118.0(4) - 120.7(6)
Sm(2) - O(21) - C(2)	92.6(3)		
Sm(2) - O(22) - C(2)	92.0(3)		
Sm(1) - O(32) - C(3)	139.3(3)		
Sm(2) - O(31) - C(3)	147.6(3)		
Sm(1) - O(61) - C(6)	140.6(3)		
Sm(2) - O(62) - C(6)	138.2(3)		
Sm(1) - O(41) - C(4)	129.0(2)		
Sm(2) - O(41) - C(4)	122.4(2)		
Sm(1) - O(51) - C(5)	124.4(3)		
Sm(2) - O(51) - C(5)	126.2(2)		
Sm(1) - O(42) - C(4)	144.4(3)		
Sm(2) - O(52) - C(5)	145.0(3)		

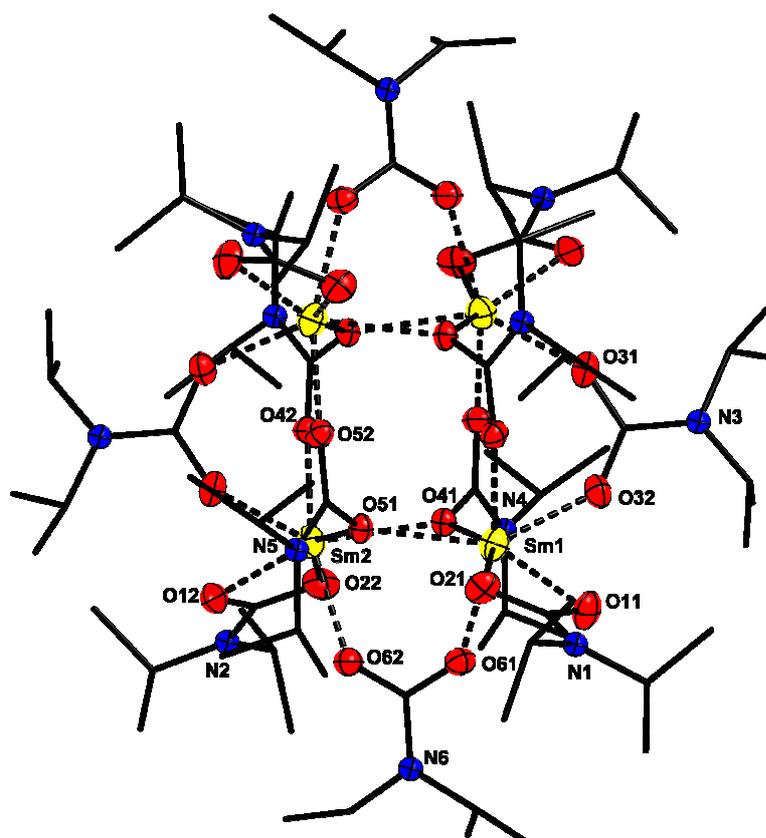


Abbildung 6-4: Ansicht der Molekülstruktur von [$\{\text{Sm}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4$] (ohne H-Atome). C-Atome werden der Übersichtlichkeit halber im Strichmodus angezeigt. Samarium ist verzerrt überkappt trigonal-prismatisch von O-Atomen umgeben. Die thermischen Auslenkungs-Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 200 K dargestellt.

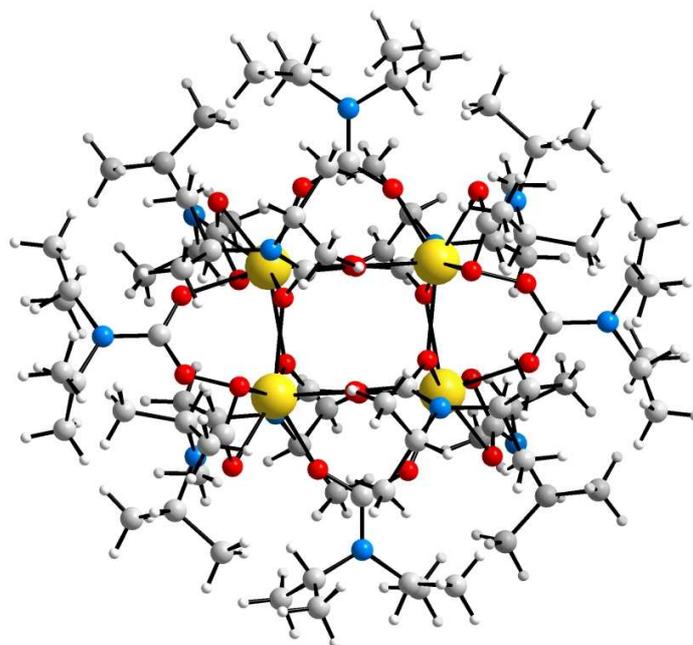


Abbildung 6-5: Ansicht der Molekülstruktur von [$\{\text{Sm}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4$]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden alle Atome isotrop und unter Verwendung ihrer Atomradien dargestellt.

Zwei Moleküle *n*-Heptan pro Formeleinheit sind als Solvens in der Struktur enthalten. $[\{\text{Sm}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4]$ kristallisiert isotyp zu anderen bereits bekannten *N,N*-Diisopropylcarbamaten von Lanthanoiden (Nd, Eu, Gd, Ho, Er, Yb, Lu).^[48,149-151,153]

Vier Sm-Zentren sind über zwei verschiedene Arten von Carbamato-Liganden miteinander zu einem Tetramer verbunden. Die Summenformel dieses Moleküls lautet daher $[\{\text{Sm}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4]$ (Abb. 6-4 und 6-5).

Im Molekül besitzen zwei Metallatome dieselbe Koordination, da durch die zwei Kantenmitten des Sm₄-Tetraeders eine zweizählige Drehachse verläuft und damit die asymmetrische Einheit der Elementarzelle ein halbes Carbamato-Molekül $[\text{Sm}_2(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_6]$ enthält (Abb. 6-4). Das gebildete Tetraeder ist stark verzerrt und besitzt unterschiedliche

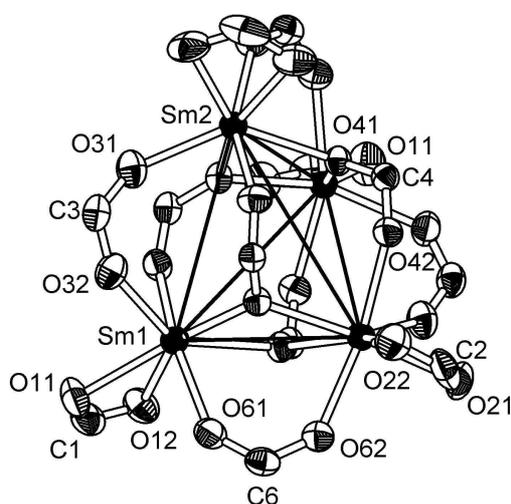


Abbildung 6-6: Sm₄(O₂C)₁₂-Fragment des Moleküls von $[\{\text{Sm}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4]$. Die Liganden stehen sowohl über den Flächen und Kanten als auch über den Ecken des von den vier Sm-Atomen gebildeten Tetraeders. Auslenkungs-Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 200 K dargestellt.

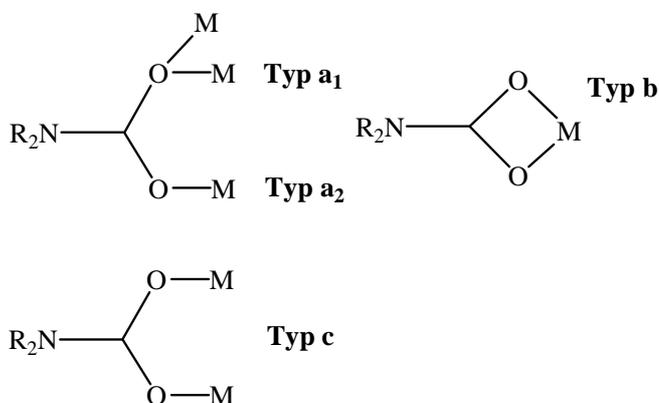


Abbildung 6-7: Die vier verschiedenen Bindungstypen in $[\{\text{Sm}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4]$.

Kantenlängen (s. Tab. 6-2).

Die Abbildungen 6-6 und 6-7 zeigen die insgesamt vier verschiedenen Bindungstypen in diesem Komplex.

Die Molekülstruktur (CN = 7) läßt sich als verzerrt überkappt trigonal-prismatisch beschreiben. Die Bindungslängen und -winkel liegen im erwarteten Bereich. Die kurzen Bindungsabstände Sm-O sind im Bindungstyp a₂ mit 230 und 231 pm und im Typ c mit 231 bis 232 pm vertreten, während längere Abstände Sm-O beim Typ a₁ und b mit 237 – 246 pm zu beobachten sind (Abb. 6-4 und 6-6). Die Diskrepanz in den Bindungslängen tritt vermutlich wegen der unterschiedlich sterischen Beanspruchung der Liganden auf. Im Bindungstyp b besitzen diese aufgrund ihrer

Position auf den Kanten des Sm₄-Tetraeders die größte Bewegungsfreiheit. Die restlichen acht Liganden gruppieren sich um die axialen und äquatorialen Positionen des Tetraeders und sind daher näher an Sm gebunden. Eine Ausnahme sind die Sm-O-Abstände des Typs a₁, welche an zwei Metallatome gleichzeitig koordinieren, da sich die Sauerstoff-Atome fast genau über den Flächenmitten des Tetraeders befinden (Abb. 6-6).

Der aus O-, N- und Sm-Atomen aufgebaute anorganische Kern des Komplexes ist von einem unpolaren Mantel von Isopropyl-Resten allseitig umgeben. Dieser bewirkt, dass sich der Carbamato-Komplex trotz seines polaren sauerstoffreichen Gerüsts in *n*-Heptan oder Toluol lösen lässt.

Die ermittelten Bindungsabstände und -winkel von [$\{\text{Sm}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4$] fügen sich gut in die der anderen strukturell aufgeklärten Komplexe [$\{\text{Ln}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4$] (Ln = Ce, Sm, Eu, Er, Yb, Lu) ein.^[149] Mit Ausnahme der Cer-Verbindung^[152] sind alle bislang röntgenographisch untersuchten Ln-haltigen *N,N*-Diisopropylcarbamato-Komplexe isostrukturell zueinander unter Ausbildung vierkerniger Komplexe.

Isostrukturelles Verhalten über fast die ganze Ln-Reihe hinweg ist bislang selten in der Literatur beschrieben worden.^[97] Für eine quantitative Charakterisierung der Lanthanoidenkontraktion sind jedoch die Kristallstrukturanalysen solcher Verbindungen von besonderem Interesse. Die Liganden-Umgebung am komplexierten Ln-Ion bleibt damit konstant und der ermittelte Ln-L-Abstand ist ein Maß für den Ionenradius des jeweiligen Ln^{III}-Ions. Abbildung 6-8 gibt den Verlauf der Ln-O-Abstände aller strukturell aufgeklärten [$\{\text{Ln}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4$] wieder.^[149] Aufgetragen sind diese gegen die Ordnungszahl des jeweiligen Lanthanoids. Für einen übersichtlicheren Vergleich wurden dafür die gemittelten Ln-O-Bindungsabständen des jeweiligen Bindungstyps berechnet.

Man kann erkennen, dass der Verlauf der Bindungsabstände nicht linear zu kleineren Ionenradien hin abfällt, sondern einen leicht parabelförmigen Verlauf zeigt. Mit Ausnahme der Cer-Verbindung (*Z* = 58) ist die Koordinationsumgebung und -geometrie jedoch genau dieselbe an jedem Zentralatom. Dies lässt die Annahme zu, dass die Abnahme von Bindungsabständen, verursacht durch die Lanthanoidenkontraktion, nicht linear beschrieben werden kann.

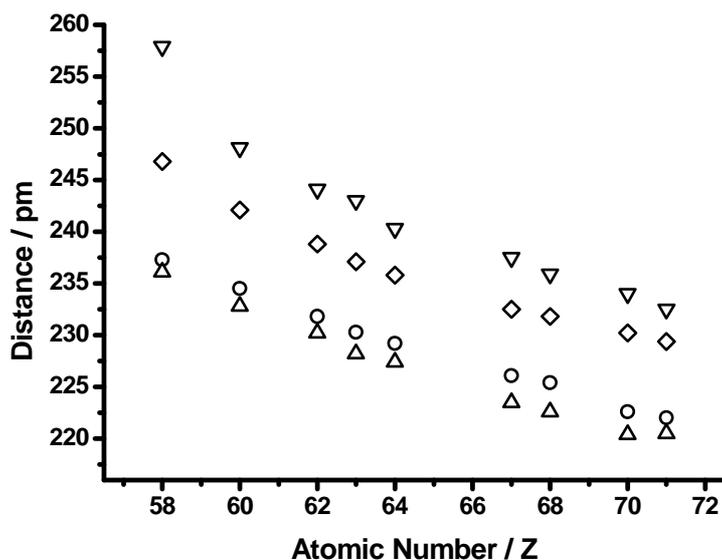


Abbildung 6-8: Metall-Sauerstoff-Abstände (pm) aus Kristallstrukturanalysen von Lanthanoid-Diisopropylcarbamaten als Funktion der Ordnungszahlen von Ce(58), Nd(60), Sm(63), Eu(64), Gd(65), Ho(67), Er(68), Yb(71), Lu(72). ∇ = Typ a₁, \triangle = Typ a₂, \circ = Typ b, \diamond = Typ c (vergl. Abb. 6-4).

Systematische Untersuchungen unter Zuhilfenahme einer statistisch hinreichend großen Anzahl von Lanthanoid-Komplexen haben ergeben, dass der Verlauf der Bindungsabstände in isotypen Lanthanoid(III)-Komplexen am besten mit einer quadratischen Funktion beschrieben werden kann (Gl. 6-7).^[97]

$$d_{(\text{Ln-X})} = A_0 - A_1 n + A_2 n^2 \quad (6-7)$$

Der Abstand $d_{(\text{Ln-X})}$ eines beliebigen Liganden und n die Variable für das Ln^{III}-Ion ($n = 0$ für La^{III} bis $n = 14$ für Lu^{III}). Die Werte $A_0 - A_2$ stellen Konstanten dar, die für jeden Komplex individuell errechnet wurden. Komplexe, in denen die Metalle an dasselbe Element koordiniert vorliegen, zeigen relativ konstante A -Werte.

Für die *N,N*-Diisopropylcarbamato-Lanthanoide ergeben sich daher laut Literaturangaben die folgenden Konstanten für die Berechnung der Bindungsabstände Ln-O (Tabelle 6-3).^[97]

Tabelle 6-3: Berechnete Konstanten A_0 , A_1 und A_2 zur Bestimmung von Bindungsabständen Ln-O in $[\{\text{Ln}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4]$ (Ln = La – Lu) mit Gleichung 6-7.^[97] R^2 ist der Korrelationsfaktor zwischen den berechneten und den experimentell ermittelten Werten.

$[\{\text{Ln}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4]$	$A_0 / \text{Å}$	A_1 / pm	$A_2 / 10^{-2} \text{pm}$	$R^2 / \%$
Typ a ₁	253(3)	2.0(7)	4.3(3)	98.4
Typ a ₂	239(2)	1.9(4)	3.9(2)	99.3
Typ b	238(2)	1.4(2)	2(1)	99.7
Typ c	248.6(6)	2.0(2)	5.3(7)	99.9

Der Korrelationsfaktor R^2 ist ein Maß für die Übereinstimmung zwischen den berechneten Bindungslängen der Gleichung und denen aus den Kristallstrukturbestimmungen von Diisopropylcarbamato-Lanthanoiden.

Die Berechnungen zu diesen Komplexen sind bereits vor der Synthese von $[\{\text{Sm}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4]$ erschienen.^[97] Die Bindungsabstände Ln-O wurden daher nicht zur Ermittlung von Gleichung 6-7 verwendet. Diese können nun mit den experimentell ermittelten Werten verglichen werden. Für Samarium ($n = 5$) ergeben sich Abstände Sm-O von 230(2) (Typ a₁), 244(3) (Typ a₂), 231(2) (Typ b) und 240(1) pm (Typ c). Die gemittelten Sm-O-Bindungsabstände aus der Einkristallstrukturanalyse betragen 230.2(2) (Typ a₁), 244.1(2) (Typ a₂), 231.8(2) (Typ b) und 238.8(2) (Typ c). Die Sm-O-Abstände aus Gleichung 6-7 stimmen innerhalb der Fehlergenauigkeit mit den Abständen der Röntgenstrukturanalyse überein.

6.1.3.3 Schwingungsspektroskopische Charakterisierung

Infrarot- und Raman-Spektren wurden von allen in dieser Arbeit synthetisierten Tris(*N,N*-diisopropylcarbamato)-Lanthanoiden angefertigt (Ln = Nd, Sm, Eu).

Die Carbamato-Komplexe zeigen charakteristisch starke und breite Banden im Bereich zwischen 1650 und 1350 cm⁻¹. Sie sind typisch für O₂CN-haltige Liganden und können daher der CO- und CN-Valenzschwingung zugeordnet werden.^[47,49] In Abbildung 6-9 ist repräsentativ für alle synthetisierten $[\{\text{Ln}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4]$ das IR- und Raman-Spektrum der Sm-Verbindung wiedergegeben.

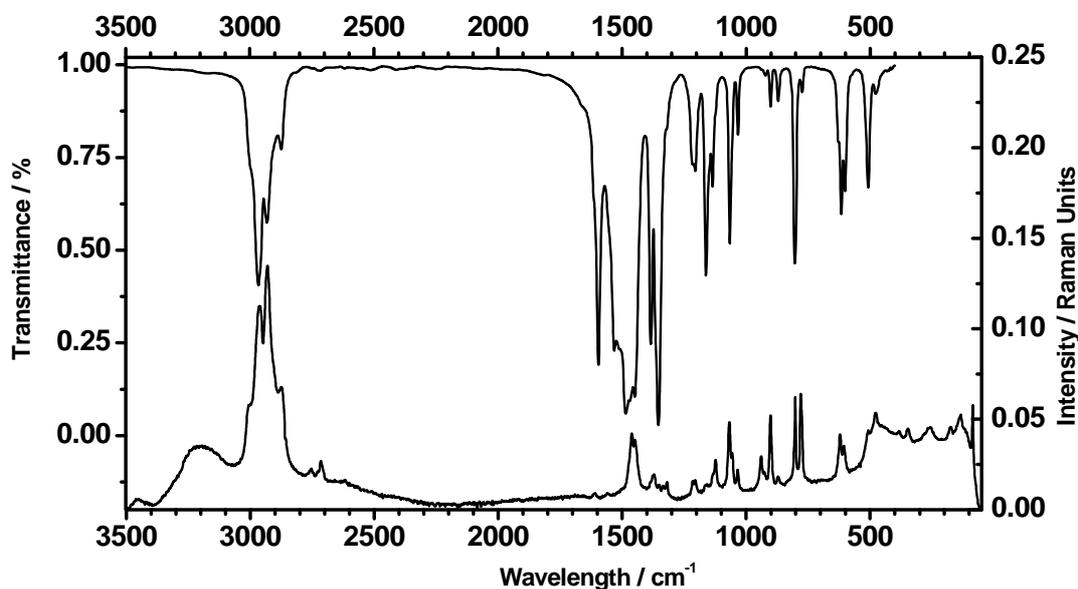


Abbildung 6-9: Infrarot- (links, oben) und Raman-Spektrum (rechts, unten) von $[\{\text{Sm}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4]$.

Im IR-Spektrum treten drei starke, klar unterscheidbare Valenzschwingungen $\nu_{(O_2)CN}$ der O₂CN-Gruppen bei 1595, 1531 und 1485 cm⁻¹ auf. Diese Banden reagieren empfindlich auf die Bindungsstärke am Metallatom und sind ein guter Hinweis für das Auftreten von mindestens drei verschiedenen Bindungstypen im Komplex-Molekül. Die Lage dieser Banden weicht nur wenig von den Valenzschwingungsbanden der Komplexe $[\{Nd(O_2CN^iPr_2)_3\}_4]$ und $[\{Eu(O_2CN^iPr_2)_3\}_4]$ ab ($\nu_{(OCN)} = 1596, 1533$ bzw. $1592, 1529$ cm⁻¹).^[149] Chisholm und Extine haben Untersuchungen mit ¹⁸O- und ¹³C-markierten Carbamato-Komplexen durchgeführt.^[47] Sie konnten feststellen, dass zweizählig gebundene Liganden bei höheren Wellenzahlen auftreten als die einfach koordinierten. Dies ist ein Hinweis darauf, dass mehrfach koordinierte O₂CN-haltige Liganden mehr CN-Charakter aufweisen, während den einzähligen Liganden ein höherer CO-Anteil zugeteilt werden kann.

Die O₂CN-Valenzschwingungen der Lanthanoid-Carbamate treten mit steigender Ordnungszahl des Zentralatoms bei immer höheren Wellenzahlen auf. Übertragen auf die Bindungssituation der Carbamato-Gruppe ist dieser Trend gleichbedeutend mit einem zunehmenden CN-Charakter des Liganden entlang der Ln-Reihe. Damit kann den Carbamato-Liganden im $[\{Ce(O_2CN^iPr_2)_3\}_4]$ eher ein CO- und im $\{Lu(O_2CN^iPr_2)_3\}_4]$ eher ein CN-Schwingungsbeitrag für diese Banden zugeordnet werden.

Die OCN-Deformationsschwingungen werden beim Europium- und Neodymcarbammat bei 630, 616 und 600 cm⁻¹ bzw. bei 626, 625 und 600 cm⁻¹ beobachtet und liegen nun beim $[\{Sm(O_2CN^iPr_2)_3\}_4]$ bei 618, 616 und 601 cm⁻¹. Auch in diesem Bereich verändern sich die Lagen dieser Schwingungsbanden nur wenig.

Alle übrigen Banden können den Schwingungsmodi für die verschiedenen CH- und CC-Fragmente der Isopropylgruppen zugeordnet werden.

Die Bandenlagen des Raman-Spektrums stimmen gut mit denen des IR-Spektrums überein. Durch die geringen Intensitäten der Raman-Banden für Schwingungen des O₂CN-haltigen Molekülfragments lassen sich keine neue Informationen gewinnen.

Tabelle 6-4 gibt zusammen mit Daten aus der Literatur eine Übersicht über die wichtigsten beobachteten IR-Schwingungsbanden von Tris(*N,N*-Diisopropylcarbamato)-Lanthanoiden (Ln = Ce – Lu).^[149,155]

Tabelle 6-4: Ausgewählte typische IR-Schwingungsbanden von $[\{\text{Ln}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4]$.

$[\{\text{Ln}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4]$	$\nu_{(\text{O}(2)\text{CN})} / \text{cm}^{-1}$			$\nu_{(\text{CC})} / \text{cm}^{-1}$
Ce	1562	1538	1506	1350
Pr	1591	1527	1518	1353
Nd	1592	1529	1482	1353
Sm	1595	1531	1485	1354
Eu	1596	1533	1486	1354
Gd	1598	1537	1485	1355
Ho	1601	1538	1489	1354
Er	1602	1542	1490	1355
Yb	1604	1542	1491	1355
Lu	1610	1530	1490	1354

6.1.3.4 Geometrieoptimierung von $[\{\text{Sm}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4]$

In einem Kooperationsprojekt mit Maron *et al.* wurden Geometrieoptimierungen an Tris(*N,N*-Diisopropylcarbamato)samarium(III) in der Gasphase durchgeführt.

Maron *et al.* konnten feststellen, dass nach den DFT-Rechnungen auch eine mononukleare Spezies existent sein sollte. Abbildung 6-10 gibt den geometrieoptimierten Komplex wieder.

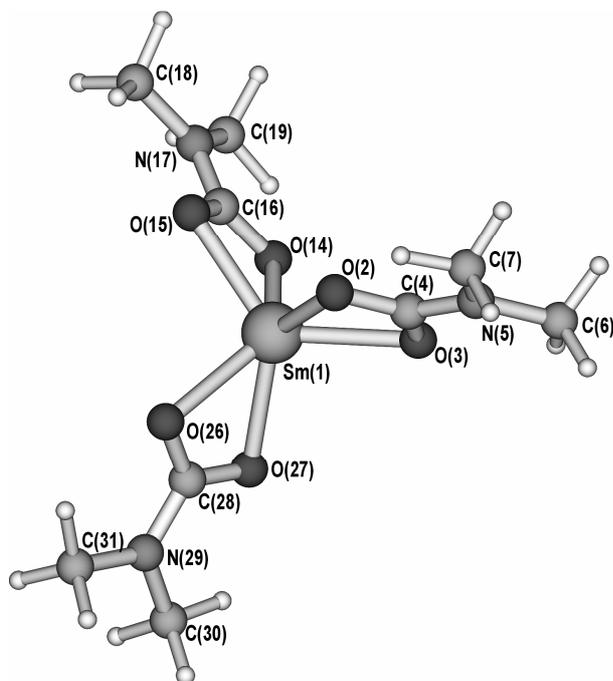


Abbildung 6-10: Geometrieoptimierte Molekülstruktur von $[\{\text{Sm}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4]$.

Die drei Carbamato-Liganden sind zweizählig an das Sm-Ion gebunden und ergeben eine Koordinationszahl von $\text{CN} = 6$. Sm^{III} ist trigonal prismatisch von den sechs Sauerstoff-Atomen umgeben.

Aufgrund des großen Platzangebotes, der planaren Carbamato-Gruppe befinden sich die Methylgruppen der Isopropyl-Liganden in ekliptischer Position zueinander (z. B. C(6) zu C(7)). Das Molekül besitzt eine Punktsymmetrie von D_{3h} .

Als weiteres Ergebnis der DFT-Rechnungen konnten die Kraftkonstanten der einzelnen Bindungsfragmente und

daraus schließlich auch das IR-Spektrum von $[\text{Sm}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3]$ simuliert werden. Da die Liganden nun alle einheitlich koordiniert am Metall-Atom vorliegen, kann die theoretisch ermittelte Bandenlage des zweizähligen Liganden als Referenzsignal für die experimentell erhaltenen Bandenlagen des Tetramers angesehen werden. Abbildung 6-11 gibt das berechnete Spektrum der mononuklearen Spezies wieder.

Aus DFT-Rechnungen ermittelte IR-Spektren zeigen häufig größere Unterschiede in den Bandenlagen der einzelnen Schwingungsmodi. Da die relative Verschiebung dieser Signale meist über den Wellenzahlenbereich 4000 und 400 cm^{-1} hinweg relativ konstant bleibt, können mit Hilfe eines Faktors die experimentell erhaltenen Signale direkt den theoretischen Bandenlagen gegenübergestellt werden.

Als gute Referenzsignale eignen sich im $[\{\text{Sm}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4]$ die Valenzschwingungen der Diisopropylgruppen (ν_{CH} , ν_{CC}) bei 2970 und 1354 cm^{-1} . Diese sollten sowohl bei der tetrameren als auch bei der monomeren Spezies relativ konstant bleiben

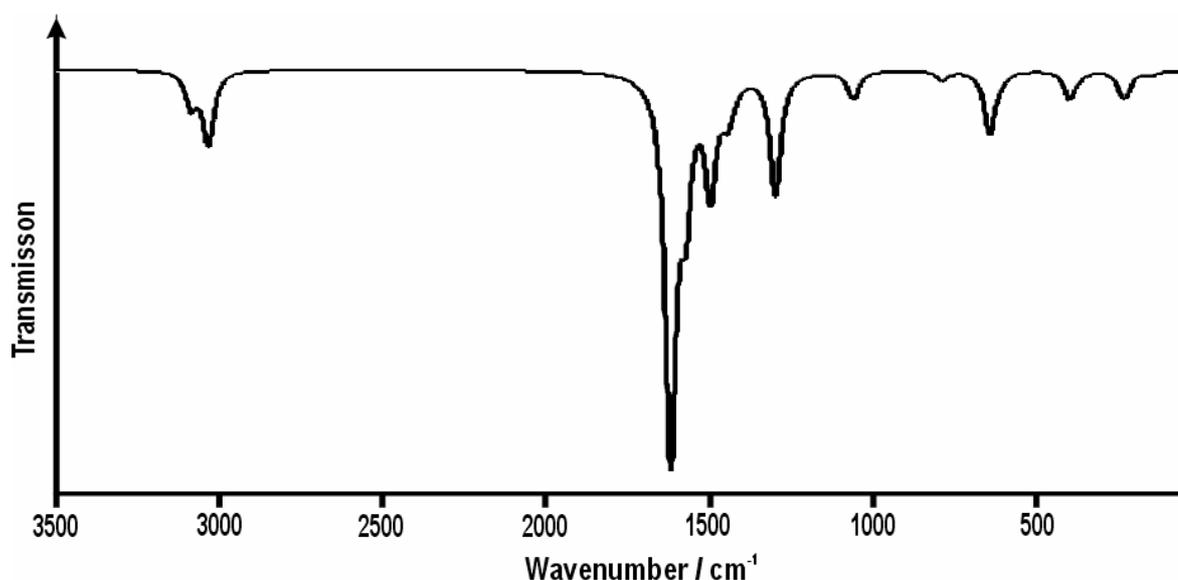


Abbildung 6-11: Aus DFT-Rechnungen ermitteltes Spektrum von $[\text{Sm}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3]$, erstellt mit dem Programm MOLDEN.^[156]

Im Spektrum der DFT-Rechnungen (Programm MOLDEN^[156]) werden diese Banden bei 3114 und 1504 cm^{-1} wiedergefunden. Die berechneten Schwingungsbanden können also mit Hilfe eines Faktors von ca. 0.93(3) auf die experimentelle IR-Skala umgerechnet werden. Für die theoretisch ermittelten O₂CN-Schwingungsbanden ergeben sich $\nu_{\text{O}(\text{O}_2\text{CN})} = 1525(50)$, 1469(50) und 1451(50) cm^{-1} .

Trotz des großen systematischen Fehlers in diesen Angaben ergeben sich Werte, die gut mit den experimentellen Daten im Einklang stehen. Die Mehrzahl der Carbamato-Valenz-

schwingungsbanden des tetrameren Komplexes liegt ebenfalls zwischen 1550 und 1450 cm⁻¹. Eine Ausnahme stellt eine gut separierte Bande bei 1595 cm⁻¹ dar. Gestützt durch die Beobachtungen von Chisholm und Extine kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dieser Bande um Carbamato-Liganden mit hohem CN-Charakter handelt. Sie wären den Carbamato-Liganden zuzuordnen, welche den höchsten Koordinationsgrad am Metall-Ion besitzen. Im [$\text{Sm}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3$]₄ wären das Liganden des Typs a (s. Abb. 6-1). Da dieser Bindungstyp im monomeren [$\text{Sm}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3$] fehlt, sind die ermittelten niedrigeren Werte in Übereinstimmung mit einem homoleptischen Carbamato-Komplex mit Liganden vom Bindungstyp b.

6.1.4 CO₂-Insertionsreaktionen von [$\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$]

6.1.4.1 Synthese

Erste Voruntersuchungen zur Reaktivität mit Kohlendioxid wurden von Rad'kov *et al.* durchgeführt.^[61] Angeregt durch die in der Literatur berichteten Forschungsergebnisse wurden modifizierte Kohlendioxid-Insertionsreaktionen durchgeführt. Höhere Ausbeuten und einphasige Produkte waren für weitere Pyrolysereaktionen von Bedeutung.

Tris[bis(trimethylsilylamido)]-Lanthanoide (Ln-BTMSA) können in ausreichend großer Menge und Reinheit dargestellt werden. Sie zeigen wegen ihrer ungewöhnlich offenen Koordinationsumgebung (CN = 3) eine hinreichend große Reaktivität gegenüber der schwachen Säure CO₂ (s. Kap 5.2).

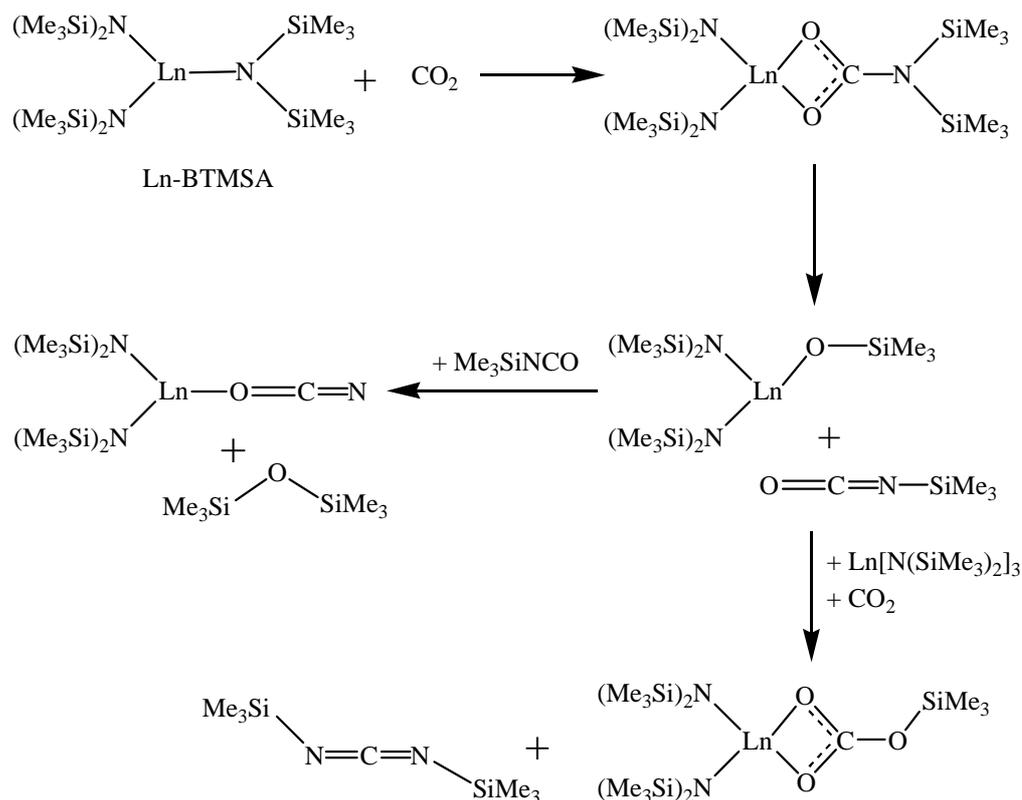
In der Literatur wurde von Insertionsreaktionen bei unterschiedlichen Bedingungen berichtet. Man brachte die BTMSA-Komplexe in zugeschweißten Ampullen mit einem CO₂-Gas-Reservoir in Verbindung und ließ diese einige Zeit stehen. Alternativ wurde in Lösung (Pentan, Hexan, DME) gearbeitet, wiederum unter Verwendung eines statischen CO₂-Gas-Reservoirs. Die Aufnahme von 2 mol Kohlendioxid pro mol Komplex-Molekül wurde elementaranalytisch ermittelt und, zusammen mit den Ergebnissen aus den IR-Messungen, ein mehrstufiger Reaktionsmechanismus postuliert.^[61]

Der erste Schritt ist demnach die Insertion von CO₂ in die Ln-N-Bindung, gefolgt von einer Bindungsspaltung einer C-O- und einer Ln-O-Bindung. Die Zwischenprodukte Me₃SiNCO und [$\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{OSiMe}_3)$] wurden vermutet.

Nun reagiert Isocyanotrimethylsilan erneut mit Ln-BTMSA. Es resultiert die Bildung von [$\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{OSiMe}_3)$] und Bis(trimethylsilyl)carbodiimid. In einem weiteren

Reaktionsschritt geht Ersteres jedoch mit weiterem CO₂ eine zweite Insertionsreaktion zum Silylcarbonato-Lanthanoid-Komplex ein.

Andererseits kann das bereits im zweiten Reaktionsschritt gebildete BTMSA-Ln-Silylcarbonat von Isocyanotrimethylsilan elektrophil angegriffen werden und der korrespondierende Cyanato-Komplex resultiert (Schema 6-2).^[61]



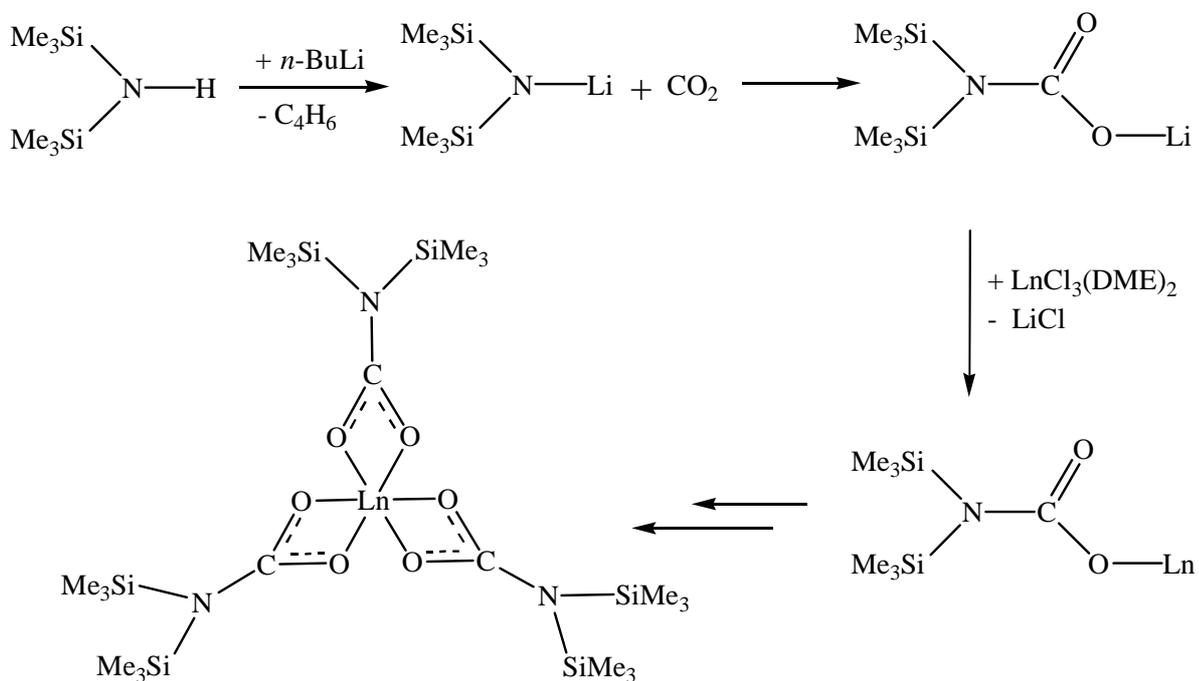
Schema 6-2: Reaktionsschema nach Rad'kov *et al.* über die Umsetzung von BTMSA-Ln mit CO₂ in Lösung und festem Zustand in geschlossenen Glasampullen.^[61]

Die Nebenprodukte Me_2SiNCO und $(\text{Me}_3\text{N})_2\text{C}$ sind unter den angegebenen Reaktionsbedingungen flüchtig und werden dem System beim Öffnen der Ampullen weitgehend entzogen. Der nichtflüchtige Feststoff wurde schließlich elementaranalytisch bzw. IR-spektroskopisch untersucht. Flüchtige Verbindungen wurden gaschromatographisch nachgewiesen.

Die bereits gesammelten Erfahrungen aus der Chemie der Tris(diisopropylcarbamato)lanthanoid-Komplexe wurden dazu verwendet, die beschriebenen Experimente von Bochkarev *et al.*^[61,148] zu modifizieren und so eventuell zu anderen Produkten zu gelangen.

Als Ausgangsverbindungen dienen Nd-BTMSA und La-BTMSA. Ln-Verbindungen der ersten Hälfte der Ln-Reihe bieten sich eher an, da diese Verbindungen reaktiver gegenüber Sauerstoff sind und daher eher ein vollständiger Einbau von Kohlendioxid erfolgt.

Die Vorgehensweise ähnelt den in Kapitel 6.1.3 beschriebenen Versuchen. CO₂ wird hierbei zuerst mit einer Lithium[bis(trimethylsilylamid)]-Lösung zur Reaktion gebracht. Eine carbamathaltige Spezies kann so bereits vor der Anwesenheit des Metallsalzes in Lösung vorliegen. Bei Zugabe von LnCl₃(DME)₂ werden im Sinne einer Methathesereaktion LiCl und das Carbamat gebildet. Schema 6-3 gibt eine Übersicht über die erwarteten Reaktionen.



Schema 6-3: Umsetzung von $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $\text{LnCl}_3(\text{DME})_2$ unter CO_2 -Atmosphäre.

Eine rege CO_2 -Aufnahme konnte beobachtet werden, als die Lithium[bis(trimethylsilylamid)]-Lösung unter Kohlendioxid-Atmosphäre gesetzt wurde. Es wurden sowohl polare (THF, DME) als auch unpolare (n -Pentan, Toluol) Solvenzien getestet. In allen Fällen konnte ein Verbrauch von CO_2 unter Erhalt einer Lösung beobachtet werden. Die Zugabe von $\text{LnCl}_3(\text{DME})_2$ bewirkte keine weitere CO_2 -Aufnahme, jedoch eine leichte Erwärmung des Systems.

Es bildeten sich voluminöse, nahezu farblose Niederschläge einer in allen gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslichen Substanz. NMR-Untersuchungen zeigten, dass

keine nachweisbaren Mengen von Edukten mehr in der Lösung vorhanden waren. Der voluminöse Niederschlag wurde schließlich unter Vakuum getrocknet (10^{-3} mbar).

Alle bislang synthetisierten Produkte sind röntgenamorph und zersetzten sich bei Temperaturen von 150 - 240 °C in verschiedene Silanderivate, Kohlendioxid, Graphit und Ln₂O₃. Lässt man die gebildeten Suspensionen einige Tage stehen, bildet diese ein festes Gel. Aufgrund des großen Lösemittelgehalts konnten keine aussagekräftigen Daten aus den Elementaranalysen des erhaltenen Feststoffs gewonnen werden.

6.1.4.2 Schwingungsspektroskopische Charakterisierungen

Je nach Wahl des Lösungsmittels unterscheiden sich die erhaltenen Produkte in ihrem Schwingungsspektrum. Umsetzungen in THF ergeben ein bandenreicheres Spektrum im Bereich 2300 - 1400 cm⁻¹. Banden, die bei diesen Wellenzahlen auftreten, sind für O/C/N-haltige Verbindungen besonders interessant (s. Kap. 6.1.2.3). Abbildung 6-12 zeigt die IR-Spektren der Produkte aus den Carboxylierungsreaktionen von Nd-BTMSA in THF und von La-BTMSA in *n*-Pentan. Zum weiteren Vergleich ist das IR-Spektrum von Li[N(SiMe₃)₂] abgebildet.

Die Umsetzungen in polaren Solvenzien (z. B. THF, Abb. 6.12) ergaben Produkte, die ein IR-Spektrum mit auffällig breiten Banden zeigen. Im Vergleich mit der silylamidhaltigen Ausgangsverbindung Li[N(SiMe₃)₂] sind vor allem die Signale bei 2209 und 2279 cm⁻¹ bzw. das breite und intensive Bandenspektrum zwischen 1655 und 1293 cm⁻¹ auffällig. Aufgrund der unterschiedlichen Auflösung und vielseitigen Überlagerung der Signale kann nicht mehr von einem einphasigen Produkt ausgegangen werden.

Das Lösungsmittel kann auch selbst am Reaktionsgeschehen teilgenommen haben. Etherspaltungen können durch die Anwesenheit von Lewis-Säuren katalysiert ablaufen.^[157,158] Das Auftreten und die Lage dieser Banden beweisen jedoch, dass es sich bei dem Feststoff um eine oder mehrere Verbindungen handelt, die sowohl Isocyanato-, Carbamato- oder auch Carbonato-Fragmente enthalten können.^[159,160]

Die Molekülstruktur am Metall-Atom muss sich stark verändert haben. Die für Silylamide typischen Schwingungsbanden bei ca. 1000, 700 und 500 cm⁻¹ sind nicht mehr klar zu erkennen.^[88,105]

Die Reaktionsprodukte aus den Umsetzungen in unpolaren Lösungsmitteln lieferten aussagekräftigere Schwingungsspektren. Hier können die Schwingungsbanden der silylhaltigen Fragmente noch klar zugeordnet werden.

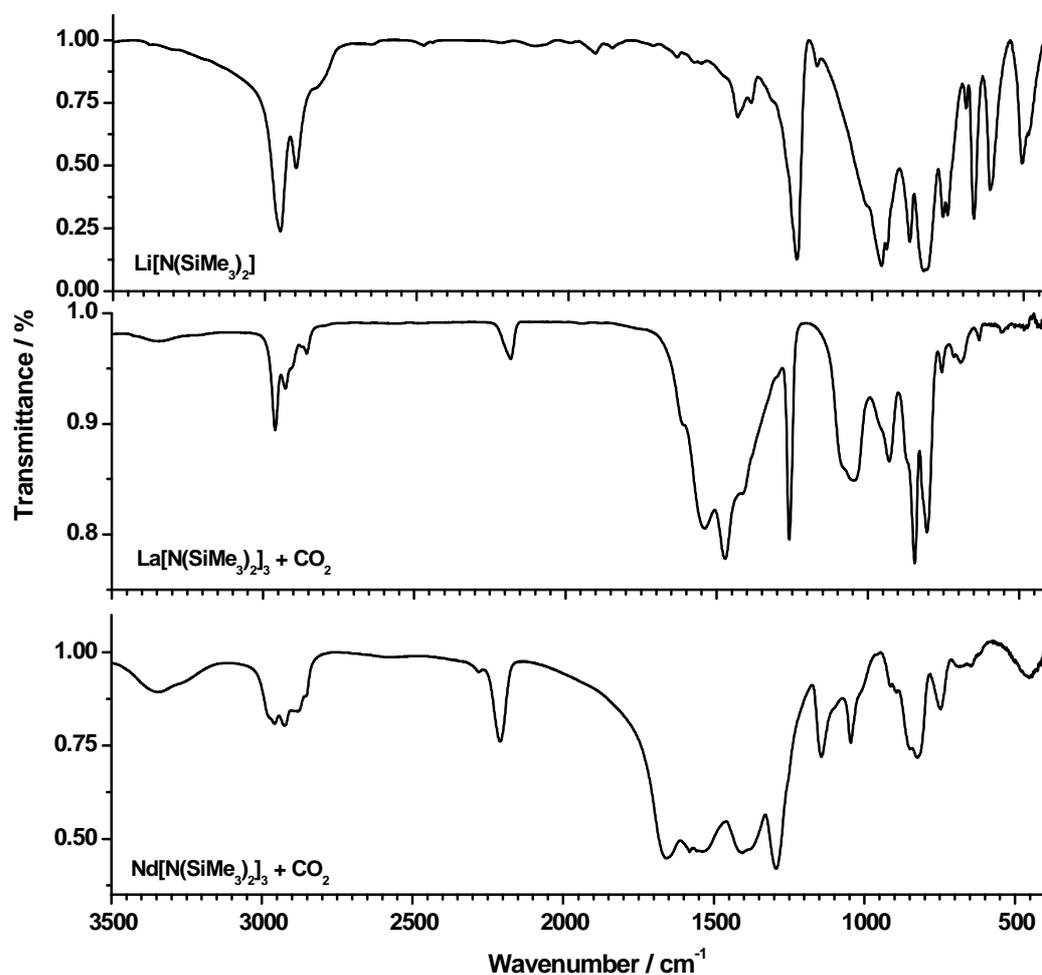


Abbildung 6-12: Infrarot-Spektren von Li[N(SiMe₃)₂] und den Produkten der CO₂-Insertion von La-BTMSA und Nd-BTMSA. La-BTMSA wurde in *n*-Pentan, Nd-BTMSA in THF umgesetzt.

Zusätzlich treten Banden auf, die in Form und Lage den typischen Absorptionen von Carbamato-Komplexen ähneln. Es müssen jedoch auch weitere Abbaureaktionen stattgefunden haben. Das Auftreten einer Bande bei 2181 cm⁻¹ beweist dies deutlich. Schwingungen in diesem Wellenzahlenbereich sind typisch für Isocyanate.^[159,160] CO₂-Addukte und agostisch koordinierte Si-H-Bindungen zeigen ebenfalls Banden in dieser Region.^[148,158,161,162] Gegen die Anwesenheit von OCN- oder CO-Gruppen spricht die geringe Intensität dieser Bande. Für eine Addukt-Bildung mit CO₂ oder der agostischen Wechselwirkung eines Silan-Restes ist die Bande in Form, Lage und Intensität in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[105,148,163]

Elementaranalytische Untersuchungen ergaben, dass mindestens 3 - 4 CO₂-Moleküle pro Lanthanoid-Komplex aufgenommen wurden. Die Bildung von temperaturinstabilen Addukt-Komplexen erscheint daher plausibel.

Die relative Lage der O₂CN-Banden ist ein starkes Anzeichen dafür, dass es sich um einen Komplex mit den Carbamato-Ligandentypen (s. Abb. 6-1) c oder d handelt. Für Liganden eines anderen Koordinationstyps sind die Schwingungsfrequenzen zu klein.

Aufgrund der Bildung von Gelen ist es naheliegend, dass neben der Insertion von Kohlendioxid in die Ln-N-Bindung auch Insertionsreaktionen in die Si-C-Bindung unter Bildung polymerer Carbosiloxane stattgefunden haben. Die Bildung von ein- bzw. mehrdimensionalen Si-O-haltigen Polymeren erklärt die Unlöslichkeit der dargestellten Produkte.

6.1.5 CO₂-Insertionsreaktionen von [Cp₃LnNH₃] und [{Cp₂LnNH₂}₂]

6.1.5.1 Synthese

Über die Reaktivität von Cp-haltigen Lanthanoid-Komplexen gegenüber Kohlendioxid gibt es wenige Informationen in der Literatur. Ln-Verbindungen dieses Typs werden vor allem in der Katalysechemie in Verbindung mit Bis(pentamethylcyclopentadienyl)samarium(III)-Komplexen und der Bildung von Oxalaten und carboxylierten Aliphaten diskutiert.^[164] Aufgrund ihrer günstigeren Lösungseigenschaften sind die Organolanthanoide mit substituierten Cp-Ringen zunehmend in den Vordergrund der aktuellen Katalysenforschung gerückt.^[90,115]

Für unser Forschungsanliegen besitzen unsubstituierte Cp-Ringe jedoch einige Vorteile. Sie sind von höherer thermischer Stabilität und sind daher für Abbaureaktionen zwischen 150 und 400 °C gut geeignet. Außerdem sind unsubstituierte Cp-Liganden von geringerer Reaktivität gegenüber elektrophilen Angriffen von Lewis-Säuren. Die Wahrscheinlichkeit von Nebenreaktionen des CO₂-Moleküls mit den Cp-Abgangsgruppen des Precursor-Komplexes muss möglichst klein gehalten werden.

Im Gegensatz dazu sind möglichst reaktive Bindungen zwischen dem Lanthanoid-Ion und dem Stickstoff-Atom des Liganden erwünscht, um eine Insertion der schwachen Säure CO₂ in Lösung oder Suspension zu ermöglichen. Zudem müssen die Komplexe in ausreichend großen Mengen (Gramm-Maßstab) und hoher Reinheit dargestellt werden können.

Ammin[tris(cyclopentadienyl)]lanthanoide und Amido[tris(cyclopentadienyl)]lanthanoide (1-Ln bzw. 2-Ln) erschienen uns für erste Versuche auf diesem Gebiet daher am besten

geeignet. Sie besitzen wegen ihrer ausgeprägten Oxophilie gute Voraussetzungen für die Insertion von CO₂ in die Ln-N-Bindung.

Insertionsversuche mit gasförmigem Kohlendioxid wurden in Lösung mit polaren Solvenzien wie DMSO und DMF sowie als Suspension in Toluol durchgeführt. 2-Er [$\{\text{Cp}_2\text{ErNH}_2\}_2$] wurde in Toluol, 1-Gd [Cp_3GdNH_3] und 2-Ho [$\{\text{Cp}_2\text{HoNH}_2\}_2$] in DMF bzw. DMSO eingesetzt.

Die Ausgangsverbindungen wurden zuerst im jeweiligen Lösungsmittel vollständig gelöst oder aufgeschlämmt und erst danach unter CO₂-Atmosphäre gelegt. In der Regel geschieht dies durch vorsichtiges Evakuieren und Belüften mit gereinigtem CO₂-Gas.

Eine Vorgehensweise wie in Kapitel 6.1.3 beschrieben konnte hier nicht durchgeführt werden. Die Ammin-Verbindung wird in flüssigem NH₃ dargestellt (s. Ammoniumcarbamat Kap. 6.1.2), während der Amido-Komplex auf festkörperchemischem Weg erhalten wurde. Chisholm *et al.*^[46] berichten jedoch von erfolgreichen Umsetzungen mit Amido-Übergangsmetall-Komplexen in Lösung.

Während der Reaktionen von 2-Er, 1-Gd und 2-Ho mit CO₂ konnten immer die gleichen Beobachtungen gemacht werden: Nach der Exposition der suspendierten bzw. gelösten Substanz mit CO₂ ließ sich eine leichte Erwärmung des Systems feststellen. Gleichzeitig wurde die Aufnahme von CO₂ beobachtet. Im Zeitraum von Minuten trübte sich die Lösung schließlich merklich, und ein creme- bis beigefarbener Niederschlag setzte sich nach dem Rühren auf dem Boden des Reaktionsgefäßes ab. Die Analyse der Lösung mittels NMR-Spektroskopie zeigte bei allen drei Umsetzungen, dass außer dem Lösungsmittel keine weiteren detektierbaren Mengen anderer Verbindungen anwesend waren. Die Feststoffe wurden vom Lösungsmittel durch Filtration oder Abziehen unter Vakuum getrennt und getrocknet. Elementaranalysen (C, H, N) wurden an den einzelnen Produkten durchgeführt, ergaben jedoch zu keinen aussagekräftigen Ergebnissen, da immer noch größere Mengen an Lösungsmittel am Komplex gebunden waren und die erhaltenen C- und H-Werte keine eindeutige Aussage zuließen.

Temperaturabhängige massenspektrometrische Untersuchungen bestätigten diese Annahme. Neben den Peaks restlich koordinierter Lösungsmittelmoleküle konnten jedoch auch intensive Peaks von CO₂ und NH₃ detektiert werden. Die Lösungsmittelmoleküle sind daher bis zur Zersetzung des Produktes am Komplex gebunden.

Aufgrund des ungeklärten C-, O- und H-Gehaltes in den Produkten konnte bislang keine eindeutige Aussage über die Menge an aufgenommenem CO₂ pro Komplex-Molekül

gemacht werden. Die Koordination des Lösungsmittels konnte mit Hilfe von IR-spektroskopischen Messungen bestätigt werden.

Die synthetisierten Produkte sind röntgenamorph und zersetzen sich bei Temperaturen über 140 °C unter Bildung von Kohlendioxid, Wasser und Ammoniak. Sie sind unlöslich in Aceton, Wasser, Ether, *n*-Alkanen, THF und DMSO.

6.1.5.2 Schwingungsspektroskopische Charakterisierungen

Das über CO₂-Insertionsreaktionen von 2-Er [$\{\text{Cp}_2\text{ErNH}_2\}_2$] in Toluol erhaltene Produkt ergab ein bandenreiches Spektrum im Bereich 2300 - 1400 cm⁻¹. Abbildung 6-13 zeigt das Spektrum nach Entfernen des Lösungsmittels bei 100 °C unter Vakuum (10⁻³ mbar).

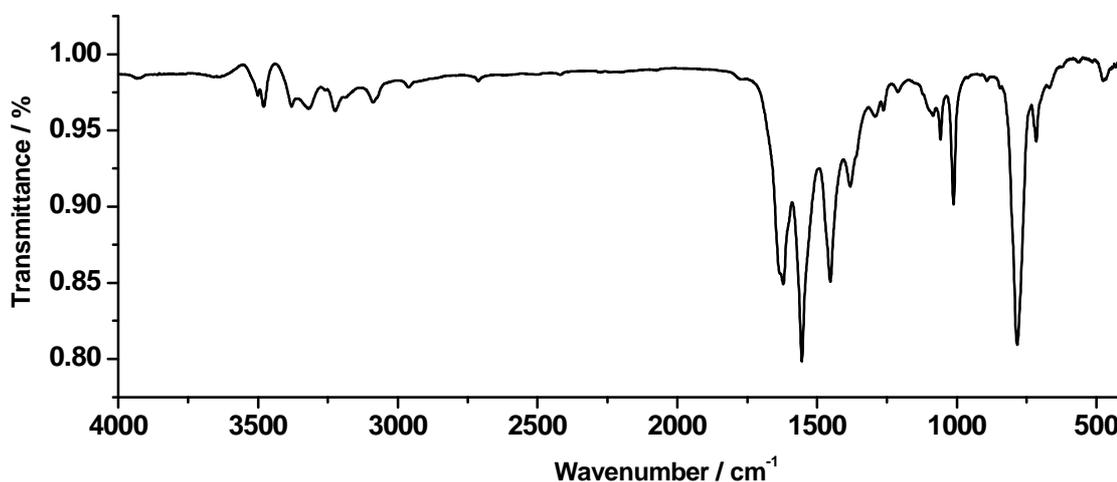


Abbildung 6-13: IR-Spektrum von 2-Er nach der Umsetzung mit CO₂ in Toluol.

Schwingungsbanden bei 3088, 1011 und 784 cm⁻¹ zeigen die Anwesenheit von Cp-Ringen an (s. Kap. 5.3.5.1), während die Signale bei 2960 und 1084 cm⁻¹ zusätzlich die Anwesenheit von Toluol nachweisen.

Die vier gut voneinander separierten Banden zwischen 1620 und 1380 cm⁻¹ ähneln dem IR-Spektrum von Ammoniumcarbamat sehr. Dennoch kann in diesem Falle nicht zwingend von der Anwesenheit von Carbamato-Gruppen ausgegangen werden. Toluol zeigt in diesem Schwingungsbereich ebenfalls Banden bei 1613, 1510 und 1389 cm⁻¹. Erst das weitere Trocknen dieses Produktes unter drastischeren Bedingungen (200 °C, 10⁻⁵ mbar) kann die weitere Anwesenheit von Toluol ausschließen und zeigen, ob diese Banden auch einer O₂CN-Gruppe zugeordnet werden können (s. Kap. 6.2). Eine Zersetzung des Komplexes wurde bereits bei 150 °C beobachtet (s. Kap. 8.2).

Die CO₂-Umsetzungen von 1-Gd und 2-Ho in DMF und DMSO zeigen IR-Spektren mit ähnlichen Bandenmustern (Abb. 6-14). In beiden Fällen konnten die intensivsten Banden im Bereich 4000 - 1550 und 1200 - 400 cm⁻¹ den jeweils verwendeten Lösungsmitteln zugeordnet werden. Die typischen Cp-Schwingungsbanden $\nu_{(\text{CH}, \text{CC})}$ und $\delta_{(\text{CH})}$ der Ring-Liganden sind nicht mehr im Spektrum zu erkennen. Im Bereich 1550 - 1200 sind ebenfalls die meisten Banden den Lösungsmitteln DMSO und DMF zuzuordnen.

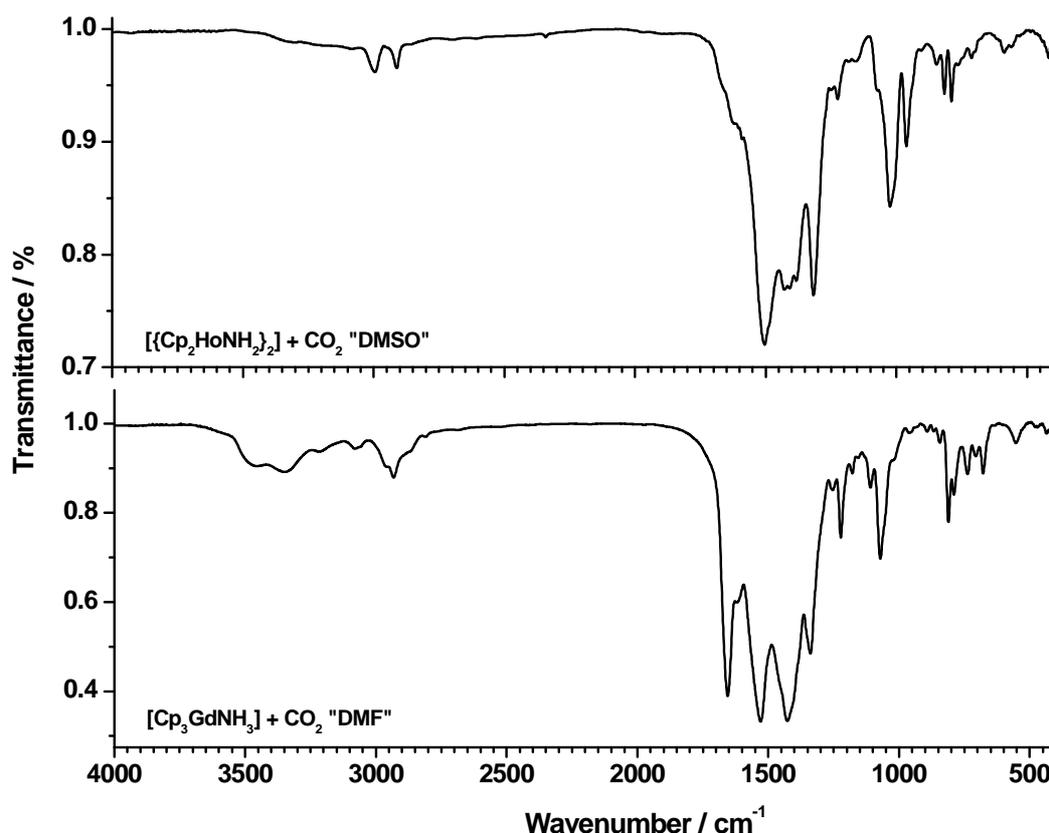


Abbildung 6-14: IR-Spektrum von 2-Ho und 1-Gd nach der Umsetzung mit CO₂ in DMSO bzw. DMF.

Bei der Umsetzung von 1-Gd in DMF tritt eine starke Bande bei 1655 cm⁻¹ auf, welche nicht mit den typischen DMF-Banden vereinbart werden kann. Ebenso zeigt sich im Spektrum der Insertionsreaktion an 2-Ho eine starke Bande bei 1504 cm⁻¹ auf. Sie ist nicht auf die Anwesenheit von DMSO zurückzuführen. Dies lässt wiederum auf O₂CN-Gruppen schließen. Allerdings müssen dann auch Schwingungsbanden zwischen und 500 und 650 cm⁻¹ auftreten. Dies ist in den vorliegenden Spektren nicht der Fall. Mehrstufige Reaktionen beim Einbau von Kohlendioxid unter vollständiger Zersetzung des eingesetzten Komplex-Moleküls können eingetreten sein. Für weitere Umsetzungen sind DMSO und DMF als Lösungsmittel daher weniger geeignet.

6.2 Heterogene Fest-Gas-Reaktionen mit CO₂

6.2.1 Einleitung

Die Carboxylierung der in Kapitel 5 beschriebenen Ln-Komplexe im CO₂-Gasstrom weist einige Vorteile auf gegenüber den Insertionsreaktionen in Lösung. Um eine möglichst rasche und vollständige Umsetzung mit CO₂ zu garantieren, sind die eingesetzten Ln-Komplexe nicht nur bindungsfreudig gegenüber sauerstoffhaltigen Verbindungen sondern auch reaktiv gegenüber basenhaltigen Lösungsmitteln. Bei der Verwendung C-H-acider oder O-haltiger Lösungsmittel kann es daher oft zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen. Eventuell führen diese sogar zur vollständigen Zersetzung des Komplexes (s. Kap. 6.1.5).

Stark koordiniertes Lösungsmittel kann oft nicht mehr ohne weitere Zersetzung des Produktes entfernt werden. Die Abbaureaktionen dieser lösungsmittelhaltigen Precursor-Komplexe führen daher meistens bei höheren Temperaturen zur Bildung diverser C-H-haltiger Zersetzungsprodukte.^[158] Sie beeinflussen den sonstigen Reaktionsablauf beträchtlich und führen oft zu schwierig kristallisierbaren bzw. unerwünschten Produkten.

Von heterogenen Fest-Gas-Reaktionen, in denen unter thermischer Aktivierung Verbindungen zur Reaktion mit gereinigtem gasförmigem Kohlendioxid gebracht werden, wurde in der Literatur zuvor nur einseitig berichtet. So finden sich hauptsächlich Berichte über die Synthese unterschiedlicher Carbonate und Oxide^[165,166] oder die Absorption von CO₂ an Oberflächen bzw. in käfigartige Molekülen.^[167-169]

Innerhalb dieser Forschungsarbeit konnte mit heterogenen Fest-Gas-Reaktionen ein lösungsmittelfreier Zugang zu Ln/O/C/N-haltigen molekularen und höherkondensierten Vorläuferverbindungen gefunden werden. Dafür wurden die reaktiven N-haltigen Ln-Komplexe [Ln{N(SiMe₃)₂}₃], [Cp₃LnNH₃] und [{Cp₂LnNH₂}₂] aus Kapitel 5 verwendet.

Diese luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Ln-Verbindungen wurden in ein Porzellan- oder Korundschiffchen gegeben und dieses in ein Rohr aus Kieselglas unter Schutzgas-gegenstrom eingebracht. Danach wurde die Substanz bei unterschiedlichen Temperaturen einem konstanten CO₂-Gasstrom ausgesetzt. Die erhaltenen Produkte wurden anschließend röntgenographisch und IR-spektroskopisch untersucht.

6.2.2 CO₂-Insertionsreaktionen von [Ce{N(SiMe₃)₂}₃]

Trimethylsilylhaltige Amido-Komplexe sind oft verwendete Precursor in der Festkörperchemie.^[60,104,170,171] Die Trimethylsilyl-Gruppe kann bei niedrigen Temperaturen abgespalten werden und so das Grundgerüst des Moleküls für weitere Kondensationschritte freilegen.

Daher wurde die Reaktivität von [Ln{N(SiMe₃)₂}₃] (Ln-BTMSA) hinsichtlich einer Carboxylierung mit gasförmigem Kohlendioxid innerhalb einer Festkörperreaktion getestet. Ein Aufbau wie in Kapitel 3.1.4 beschrieben wurde zur Durchführung dieses Versuches verwendet.

In der Reihe der Bis(trimethylsilyl)amido-Lanthanoide ist Ce-BTMSA die luft- und feuchtigkeitsempfindlichste Verbindung.^[58,88,104] Um einen möglichst hohen Umsetzungsgrad mit CO₂ zu erreichen, wurde daher über mehrfache Sublimation gereinigtes Ce-BTMSA eingesetzt.

Die zitronengelbe kristalline Substanz wurde in ein Korundschiffchen überführt und in ein Strömungsrohr aus Kieselglas eingebracht. Anschließend wurde auf 150 °C im Strömungsrohr unter Argonatmosphäre erhitzt. Durch das Anlegen eines leichten CO₂-Stroms wurde nun das Schutzgas langsam vertrieben. Bei erstem Kontakt mit CO₂ tritt ein Schmelzen der Substanz ein (gelbe Flüssigkeit). Im Laufe der weiteren Reaktion erstarrt diese wieder unter Bildung eines beigefarbenen Feststoffs. Ein Gewichtsverlust von 40.3 % kann nach Beendigung der Reaktion festgestellt werden.

Anschließend wurde die Verbindung unter reduktiven Bedingungen (NH₃-Gasstrom) einer Temperatur von 650 °C ausgesetzt, um einen vollständigen Abbau aller organischen Reste zu bewirken.

Elementaranalytische Untersuchungen haben es ermöglicht, eine Summenformel für das Abbauprodukt nach erfolgter Ammonolyse aufzustellen unter der Voraussetzung, dass kein Silicium mehr im Produkt vorhanden ist. Gesezt den Fall, dass die Verbindung einphasig ist, bildete sich eine Verbindung der Summenformel Ce₄O₁₄C₇N₄. Es wurden zwei Kohlendioxid-Moleküle pro Ce-BTMSA aufgenommen. Während des Pyrolyseprozesses spalteten sich größere Mengen an Stickstoff ab. Ein N-Gehalt von 5.7 % konnte aufgrund von verbrennungsanalytischen Daten detektiert werden.

Das IR-Spektrum von Ce-BTMSA nach der Carboxylierung bei 150 °C im CO₂-Strom bzw. nach der Ammonolyse bei 650 °C ist in Abbildung 6-15 wiedergegeben. Beide Pyrolyseprodukte erwiesen sich als röntgenamorph.

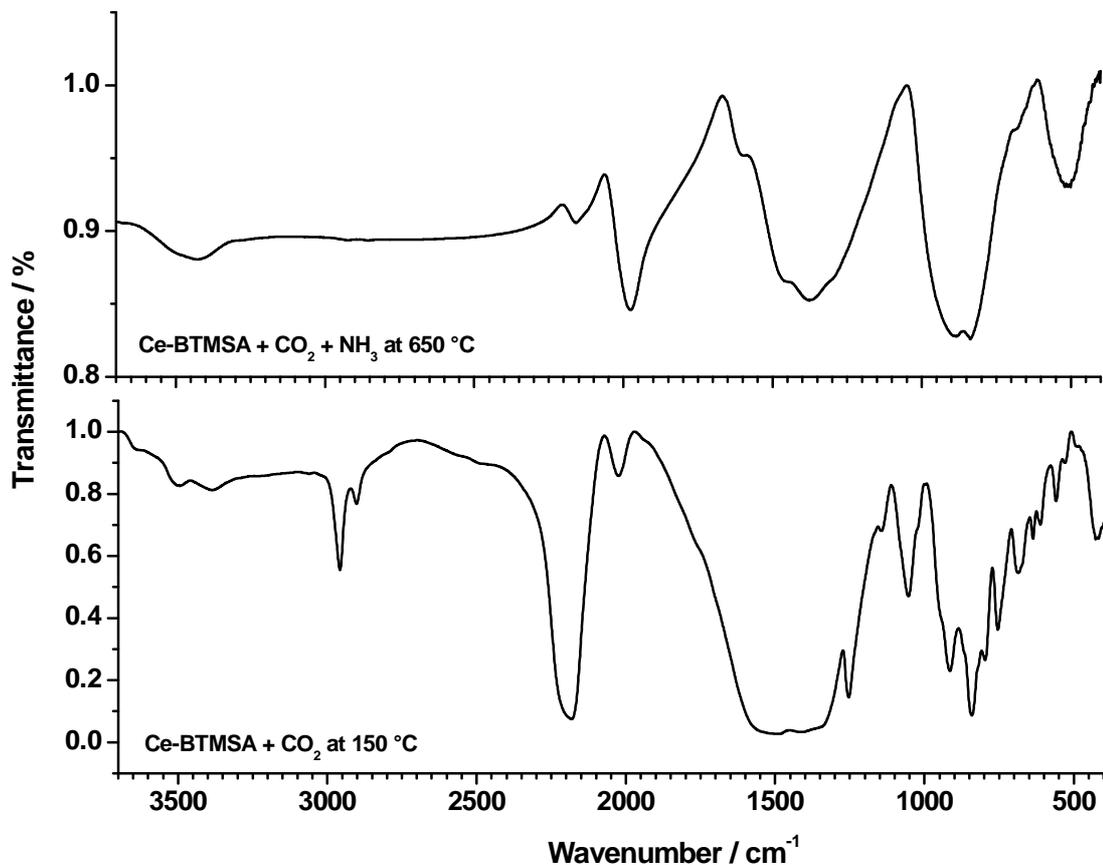


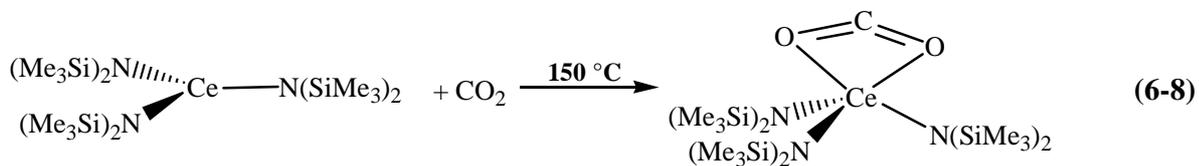
Abbildung 6-15: Abbauprodukte von Ce-BTMSA nach der Ammonolysereaktion bei 650 °C und nach der Reaktion mit CO₂ bei 150 °C.

Das Carboxylierungsprodukt zeigt scharfe Banden in den oberen und unteren Wellenzahlenbereichen. Die signifikanten SiC- und SiN-Valenz- und Deformationsschwingungen können im Spektrum noch gut bei 2960, 1250, 1055 und 840 cm⁻¹ ermittelt werden. Auffällig ist die breite Absorption zwischen 1700 und 1300 cm⁻¹. Sowohl O₂CN- als auch CO₃-Gruppen zeigen laut Angaben in der Literatur breite und intensive Schwingungsbanden.^[46,49,160] Das Carboxylierungsprodukt zeigt im Schwingungsspektrum außerdem eine weitere intensive und breite Bande zwischen 2250 und 2150 cm⁻¹ sowie ein schwaches Signal bei 2025 cm⁻¹. Isocyanate zeigen ebenfalls Schwingungsbanden in diesem Bereich. Diese sind jedoch in der Regel schärfer strukturiert und weisen ein etwas anderes Peak-Profil auf.^[159,160]

Für Si-H-agostische Wechselwirkungen mit dem Metall-Ion ist diese Schwingung zu intensiv. Das intensitätsschwache Signal bei 2025 cm⁻¹ kann jedoch mit großer Sicherheit einer agotischen H-Wechselwirkung mit dem Lanthanoid-Zentrum zugeordnet werden. Die Angaben in der Literatur stimmen mit einem solchen Signal überein.^[105] Von einer

Zersetzung von CO₂ zu CO kann angesichts der niedrigen Temperatur abgesehen werden. Lanthanoid-Carbonyl-Komplexe sind aufgrund der fehlenden d-Orbitalbeteiligung beim Bindungsaufbau solcher Komplexe instabil gegenüber thermischer Beanspruchung.

Eine Spezies auf die sowohl die Form der Bande und der beobachtete Wellenzahlenbereich zutreffen, sind Valenzschwingungsbanden von CO₂-Addukten. Von Verbindungen dieses Typs an Übergangsmetallkomplexen wurde in der Literatur bereits berichtet.^[148,161,163] Die Bildung eines Addukt-Komplexes ist wahrscheinlich, da Ce-BTMSA mit CN = 3 koordinativ nicht abgesättigt vorliegt (s. Kap. 5.2) und das lineare CO₂-Molekül gut an den freien Koordinationsflächen anlagern kann (Gl. 6-8).



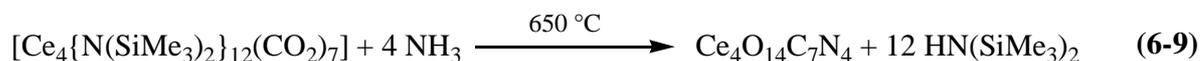
In der Literatur wird von einer leicht gewinkelten Form des CO₂-Moleküls bei Koordination an das Metallzentrum ausgegangen. Der Verlust an Linearität geht mit einem schwächer werdenden Doppelbindungscharakter der CO-Bindung einher, so dass tiefer liegende Schwingungsbanden als in gasförmigen CO₂ (2350 cm⁻¹) auftreten.

Der nächste Syntheseschritt, die Ammonolyse der Verbindung bei 650 °C, bewirkt große Änderungen im IR-Spektrum des Pyrolyseprodukts (Abb. 6-15). Die CO₂-Bande ist nicht mehr zu erkennen. Stattdessen treten ein schwaches Signal bei 2160 und ein starkes bei 1975 cm⁻¹ auf. Beide Signale haben das typische Profil und die Bandenlage für Isocyanato-Komplexe.^[159,160] OCN-Liganden zeigen zudem charakteristische Deformationsbanden in niedrigeren Wellenzahlbereichen. Diese treten im Spektrum des Pyrolyseprodukts ebenfalls intensiv bei 887 und 837 cm⁻¹ auf.

Die im mittleren Wellenzahlenbereich auftretenden Schwingungen bei 1595, 1455 und 1375 cm⁻¹ können Carbamato-Liganden zugeordnet werden (s. Kap. 6.1.2 u. 6.1.3.3). Aufgrund der breiten Peak-Form und dem Auftreten von Banden bei kleineren Wellenzahlen als 1400 cm⁻¹ kann die Anwesenheit von CO₃²⁻ ebenfalls angenommen werden (s. Kap. 8.2), somit ist die Bildung einer Oxonitridocarbonato-carbonato-cyanato-Lanthanoid-Verbindung (z. B. [Ce₄(O₂CN)(O₃C)₃(OCN)₃]_n) anzunehmen.

Weitere geplante Analysen werden zeigen, welche genaue Zusammensetzung und Struktur beide Pyrolyseprodukte haben. Die IR-Spektren und die Unlöslichkeit der Verbindung in

polaren und unpolaren Lösungsmitteln legen jedoch den Schluss nahe, dass es sich um ein über Oxonitridocarbonate vernetztes lanthanoidhaltiges anorganisches Polymer handelt. Gleichung 6-9 beschreibt den möglichen Ablauf der Ammonolysereaktion des Carboxylierungsproduktes von Ce-BTMSA.



Die Abspaltung von Hexamethyldisilazan (HMDS) bei der Ammonolyse von bis(trimethylsilyl)amidhaltigen Komplexen wurde in der Literatur bereits mehrfach beobachtet und diskutiert.^[60,104]

6.2.3 CO₂-Insertionsreaktionen von [Cp₃DyNH₃] und [{Cp₂DyNH₂}₂]

Innerhalb dieser Forschungsarbeit konnte festgestellt werden, dass [Cp₃LnNH₃] (1-Ln) und [{Cp₂LnNH₂}₂] (2-Ln) gut als molekulare Vorläufer zur Synthese nanokristalliner Nitrid-Materialien verwendet werden können. Die Komplexe zersetzten sich bereits bei Temperaturen von 180 - 250 °C unter Abspaltung von C₅H₆ zu den korrespondierenden Nitriden bei Verwendung einer anorganischen Base (s. Kap. 8.1).

Kristallines 1-Dy bzw. 2-Dy wurde aufgrund dieser Synthese-Erfahrungen für erste Carboxylierungsversuche eingesetzt.

Ein Aufbau wie in Kapitel 3.1.4 beschrieben, wurde zur Durchführung der Experimente verwendet. Über Sublimation gereinigtes 1-Ln oder 2-Ln wurden zusammen mit NaNH₂ oder CaH₂ innig vermengt und im Mörser verrieben, in ein Korundschiffchen oder -tiegel überführt und in ein Strömungsrohr oder einer Ampulle aus Kieselglas unter Schutzgasgegenstrom eingebracht. Durch Evakuieren und Spülen des Glasbehälters wurde das Schutzgas durch CO₂-Atmosphäre ausgetauscht. Anschließend wird das Gemenge innerhalb von Stunden auf die gewünschte Temperatur erwärmt.

6.2.3.1 [Cp₃DyNH₃] mit CaH₂

1-Dy und CaH₂ sind im molaren Verhältnis 1 : 4 miteinander vermischt und bei Temperaturen von 200 - 270 °C unter CO₂-Atmosphäre erhitzt worden. Ein Überschuss von CaH₂ wurde eingesetzt, um die vollständige Umsetzung des Produktes zu garantieren. Bei Raumtemperatur zeigte 1-Dy keine Reaktion mit CO₂, erst bei Temperaturen über 200 °C konnte ein leichter Farbwechsel der zuerst gelblich-weißen Verbindung nach beige beobachtet werden.

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen des bräunlichen Feststoffes ergaben die Bildung eines röntgenamorphen Produktes. Im Diffraktogramm enthaltene Reflexe konnten nicht umgesetztem CaH₂ zugeordnet werden. Das Infrarotspektrum des Carboxylierungsproduktes ist in Abbildung 6-16 dargestellt.

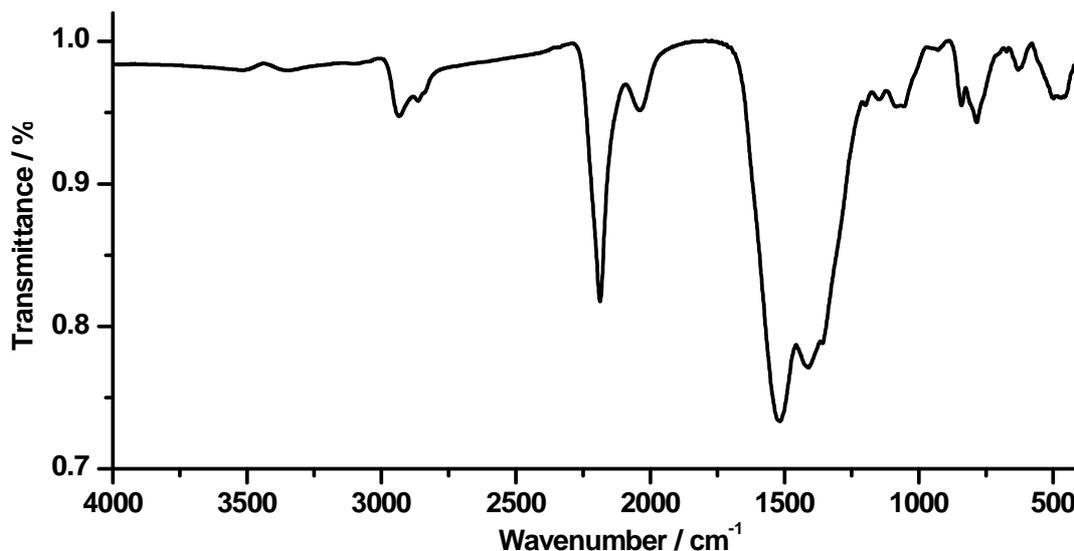


Abbildung 6-16: Abbauprodukte von 1-Dy nach der Reaktion mit CO₂ bei 270 °C.

Aufgrund der fehlenden scharfen und intensiven Absorptionsbanden bei ca. 1000, 780 und 3080 cm⁻¹ ist die Anwesenheit von koordinierten Cp-Liganden auszuschließen.^[129] Stattdessen treten Banden im Bereich 2900 - 2950 cm⁻¹ auf. Sie sind typisch für die Valenzschwingungen aliphatischer CH-Verbindungen.^[172] Die Deformationsschwingungsbanden bei 840 und bei 783 cm⁻¹ geben weitere Hinweise auf Cyclopentadien. Der Vergleich mit den Spektren der C₅H₆-haltigen Nebenprodukte bei der Synthese von 2-Ln bestätigte die Annahme, dass es sich bei diesen Signalen um Valenz- und Deformationsschwingungen von (C₅H₆)_n handelt.

Das IR-Spektrum zeigt keine Banden im typischen Bereich für NH-Valenzschwingungen (3000 - 3400 cm⁻¹). Das koordinierte Ammoniak wurde vollständig umgesetzt. Die Bildung von 2-Ln trotz Anwesenheit von CO₂ und CaH₂, kann daher ausgeschlossen werden.

Die intensiven asymmetrischen Banden bei 2186 und 1361 cm⁻¹ sowie bei 629 cm⁻¹ deuten stark auf die Bildung von Isocyanaten hin.^[159,160] Diese Beobachtung deckt sich mit denen aus Kapitel 6.2.3. Aus CO₂ und Amiden können neben Carbamaten auch Isocyanate und Carbonate entstehen. Die breite Bande bei 2036 cm⁻¹ ist in Form und Intensität in guter Übereinstimmung mit der Hydrid-Valenzschwingung von CaH₂.^[105] Die Signale bei 1515 und 1513 cm⁻¹ treten für eine Carbamat-Valenzschwingung eher bei zu niedrigen Wellenzahlen auf. Die Anwesenheit von Carbonaten ist daher recht wahrscheinlich.

Die Bildung von OCN⁻ und CO₃²⁻ würde das Fehlen der NH-Banden zwischen 3000 und 3400 cm⁻¹ erklären. Bei der Insertionsreaktion von CO₂ in einen Ammin-Komplex müssten diese zu sehen sein.

Wie in Kapitel 2 (Schema 2-1) bereits geschildert bleibt die Reaktion mit CO₂ nicht bei der Bildung von Carbamato-Liganden stehen. Die O₂CN-Baueinheit zersetzt sich eventuell gleich wieder unter Abgabe eines O-Atoms an ein weiteres CO₂ zu Carbonat und Isocyanat.

Bei den Umsetzungen dieser Komplexe ohne die Anwesenheit von CO₂ wurde die Bildung von [CaCp₂] beobachtet (s. Kap. 8.1). Dieses ist bei der hier durchgeführten Carboxylierungsreaktion anhand des Infrarotspektrums nicht zu erkennen. [CaCp₂] ist dem System bereits durch Sublimation entwichen. Es ergibt sich die folgende Reaktionsgleichung:



Um eine koordinative Absättigung des Dysprosiumatoms zu erreichen, muss das gebildete Dysprosium-Carbonat-Isocyanat entweder mehrkernige Komplexe oder aber anorganische Polymere bilden, in denen Carbonat-Ionen als Brücken-Liganden dienen. In der Literatur wurde dies für beide Anionen bereits beobachtet.^[161,162,173]

Im Gegensatz zu den Ausgangsverbindungen ist das Carboxylierungsprodukt mehrere Stunden an Luft stabil. Mit der Zeit tritt jedoch eine langsame Zersetzung aufgrund von Hydrolyse auf. Die Bildung von Hydroxiden wurde beobachtet.

6.2.3.2 [Cp₃DyNH₃] mit NaNH₂

1-Dy und NaNH₂ wurden im molaren Verhältnis 1 : 4 miteinander vermengt und innig in einem Mörser verrieben. Anschließend ist das Gemenge bis zu einer Temperatur von 375 °C unter CO₂-Atmosphäre umgesetzt worden. Die Probe wurde bei 200, 300 und 375 °C immer wieder abgekühlt, und ein kleiner Teil des Feststoffes wurde für IR-spektroskopische und pulverdiffraktometrische Untersuchungen entnommen. Ein Überschuss von NaNH₂ wurde eingesetzt, um die vollständige Umsetzung des Produktes zu garantieren. Bei Raumtemperatur zeigte 1-Dy keine Reaktion mit CO₂, erst bei Temperaturen über 200 °C konnte eine leichte Farbänderung der zuerst gelblich-farblosen Verbindung nach beige beobachtet werden. Nach dem Erhitzen auf 300 °C ist das Produkt bräunlich, beim Erhitzen auf 375 °C schließlich braun.

Die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen zeigten, dass die Verbindung nach dem Erhitzen auf Temperaturen von 200, 300 und 375 °C röntgenamorph ist. Abbildung 6-17 zeigt die drei ermittelten Infrarotspektren in Vergleich.

Das Spektrum des auf 200 °C erhitzten Produktes zeigt zwei breite Banden bei 3379 und 3493 cm⁻¹. Sie werden den NH-Valenzschwingungen zugeordnet. Eine starke Verbreiterung dieser Banden wird oft von N-H-O-Wasserstoffbrückenbindungen verursacht (s. Kap. 1.1.2). Die Signale bei 3071, 2934 sowie 1007 cm⁻¹ lassen wiederum auf gebildetes Natriumcyclopentadienyl und polymeres Cyclopentadien (s. o.) schließen. Banden bei 1987 und 2187 cm⁻¹ können die Anwesenheit von Cyanaten, jedoch auch die Bildung von CO₂-Addukten anzeigen.^[46,159,161] Agostisch-gebundene H-Atome am Metall-Ion und H₂-Addukte zeigen ebenfalls intensitätsschwächere und breitere Banden in diesem Bereich.^[105]

Die Wechselwirkung eines N-H-Fragments mit dem Metallzentrum erscheint für die Bande bei 1987 cm⁻¹ dagegen eher wahrscheinlich.

Die Signale bei 1626 cm⁻¹, 1526 und 1424 liefern deutliche Hinweise für die Bildung einer O₂CN-haltigen Gruppe (s. Kap. 6.1.2). Die gleichzeitige Bildung von Carbonat kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Die breiten intensiven Banden zwischen 1520 und 1300 cm⁻¹ sind typisch für CO₃-Schwingungen.^[160]

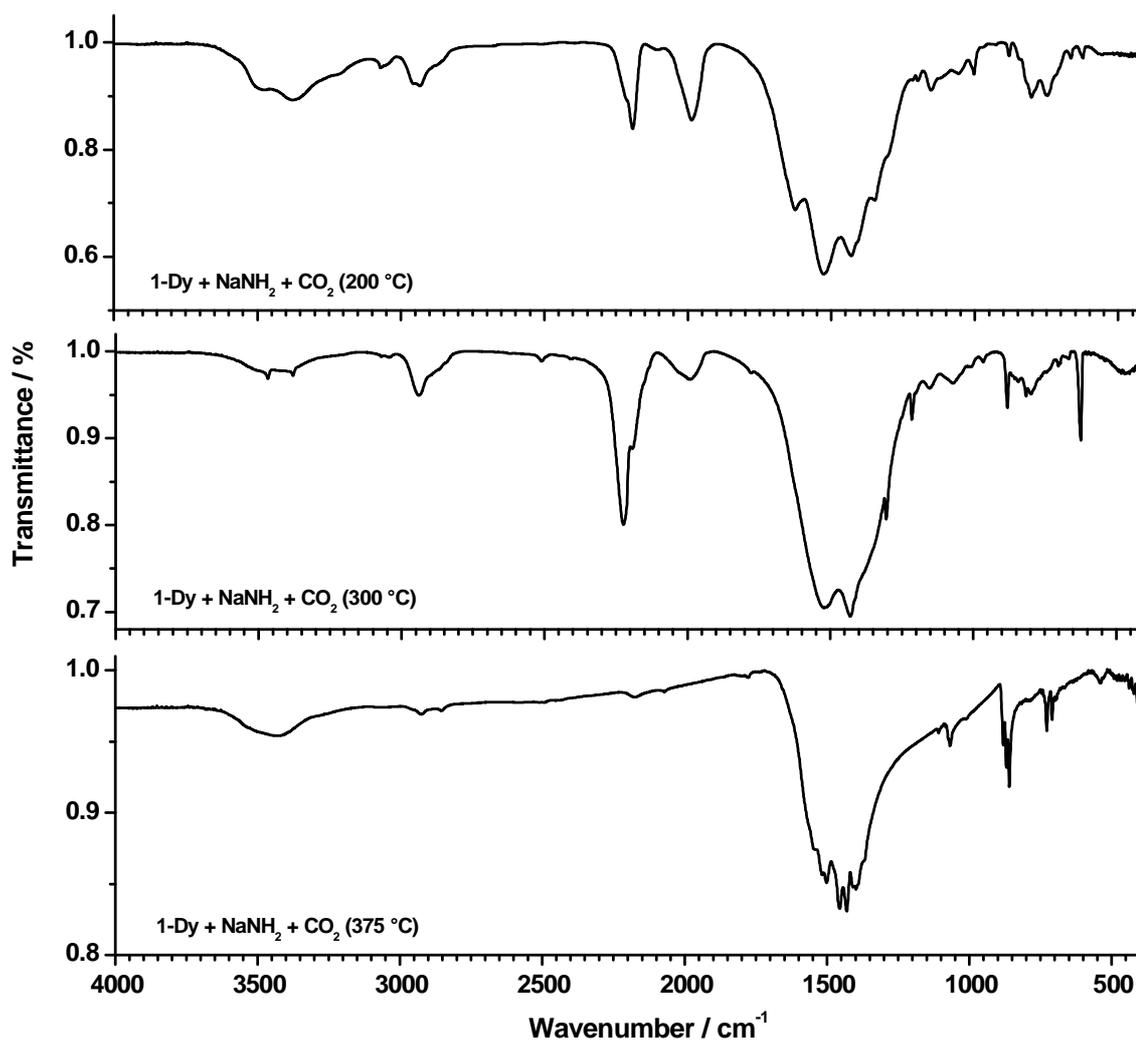


Abbildung 6-17: Abbauprodukte von 1-Dy und NaNH₂ nach der Reaktion mit CO₂ bei 200, 300 und 375 °C.

Betrachtet man nun das Spektrum nach dem Erhitzen auf 300 °C, so ist ein Intensitätsrückgang der NH-Banden zu beobachten. Das Verschwinden der Bande bei 1626 cm⁻¹ zeigt, dass eine Decarboxylierungsreaktion an den Carbamato-Liganden aufgetreten ist. Die übrigen Schwingungen zwischen 1520 und 1300 cm⁻¹ sind daher Carbonato-Liganden zuzuordnen. Die zuvor beobachteten Banden für [NaCp] verschwinden ebenfalls. [NaCp] zersetzt sich bei Temperaturen um 280 °C, wie selbst durchgeführte Experimente bewiesen haben.

Neben der bereits zuvor beobachteten Absorption bei 1987 cm⁻¹ im IR-Spektrum der 200 °C-Fraktion tritt nun eine weitere Bande größerer Intensität bei 2224 cm⁻¹ auf. Das Signalprofil lässt auf die Bildung von Isocyanaten schließen. Isocyanato-Komplexe von Lanthanoid-Verbindungen zeigen CN-Valenzschwingungen im Bereich 1950 -

2200 cm⁻¹.^[159,173] Für N-verbrückte Spezies sowie für die freie Isocyansäure werden jedoch Schwingungsbanden zwischen 2180 und 2260 cm⁻¹ beobachtet. Die Anwesenheit von CO₂-Addukten ist bei dieser Temperatur eher unwahrscheinlich, für agostisch koordinierte H-Atome und H₂-Addukte gilt das Gleiche. Es handelt sich daher um eine N-verbrückende OCN-haltige Spezies.

Im Gegensatz zu den Spektren niedrigerer Temperatur zeigt das Absorptionsspektrum bei 375 °C nur noch Banden von geringer Intensität. Absorptions-Signale zwischen 2300 und 1530 cm⁻¹ werden nicht mehr beobachtet.

Ein verbreitertes Signal bei ca. 3400 cm⁻¹ ist zu erkennen. Eine mögliche Ursache dafür wäre, dass sich während der Zersetzungsreaktion Wasser gebildet hat.

Das Spektrum der Umsetzung bei 375 cm⁻¹ zeigt deutliche Analogien zu höher kondensierten Festkörpern. Die zuvor breiten Banden von 1300 bis 1525 cm⁻¹ spalten sich in mehrere besser strukturierte Banden auf, die nicht eindeutig zugeordnet werden können. Aufgrund der niedrigen Wellenzahlen, an denen die intensivsten Banden im Spektrum auftreten, kann auf die Bildung von Dysprosiumcarbonat geschlossen werden. Die braune Farbe der Verbindung ist daher wahrscheinlich auf die Bildung von graphitischem Kohlenstoff zurückzuführen.

Die Spektren bei 200 und 300 °C zeigen deutlich, dass eine CO₂-Insertionsreaktion bei diesen Temperaturen auftritt. Die Bildung eines CO₂-haltigen Addukt-Komplexes unter weiterer Umlagerung zum Carbamato-Komplex wurde beobachtet. Danach erfolgt die Zersetzung zu einer Carbonato-Cyanato-Spezies.

6.2.3.3 [{Cp₂DyNH₂}₂] mit NaNH₂

Da neben 1-Dy auch der Amido[bis(cyclopentadienyl)]-Komplex von Dysprosium(III) (2-Dy) synthetisiert werden konnte, ist es interessant zu erfahren, wie sich diese Komplexe in ihrem Verhalten gegenüber CO₂-Insertionsreaktionen unterscheiden.

2-Dy und NaNH₂ wurden im molaren Verhältnis 1 : 2 miteinander vermengt und innig in einem Mörser verrieben. Anschließend ist das Gemenge bei einer Temperatur von 150 °C unter CO₂-Atmosphäre erhitzt worden. Die Probe wurde bei 150 °C einer IR-spektroskopischen und einer temperaturabhängigen massenspektrometrischen Untersuchung unterworfen.

Bei Raumtemperatur zeigte 1-Dy keine Reaktion mit CO₂, erst bei Temperaturen über 130 °C konnte eine leichte Farbänderung der zuerst farblosen Verbindung nach beige

beobachtet werden. Aufgrund von massenspektrometrischen Untersuchungen (s. u.) wurde das Produkt erneut unter Hochvakuumbedingungen erhitzt (300 °C, 10⁻⁵ mbar) und ein weiteres IR-Spektrum des Feststoffes konnte aufgenommen werden.

Pulverdiffraktometrische Untersuchungen zeigten, dass die Produkte nach den Umsetzungen bei beiden Temperaturen röntgenamorph sind. Abbildung 6-18 zeigt die Infrarotspektren der Substanz bei 150 und 300 °C im Vergleich zueinander.

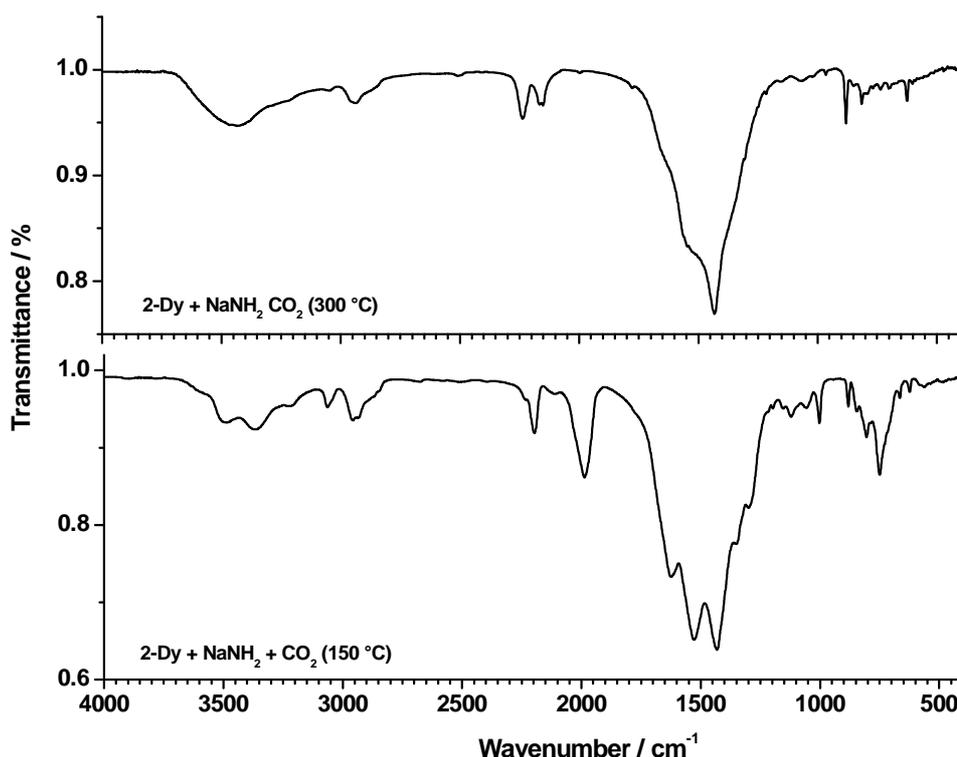


Abbildung 6-18: Abbauprodukte von 2-Dy und NaNH₂ nach der Reaktion mit CO₂ bei 300 und 150 °C.

Das IR-Spektrum des Carboxylierungsproduktes von 2-Dy ist identisch mit dem der CO₂-Umsetzung von 1-Dy bei 200 °C. 2-Dy scheint lediglich bereits bei niedrigeren Temperaturen mit CO₂ zu reagieren.

Aufgrund der bereits angestellten Überlegungen im Falle der Umsetzungsreaktion von 1-Dy mit CO₂ (s. o.) können wieder Schwingungsbanden beobachtet werden, die für das Vorhandensein von NCO₂⁻, CO₂⁻, CO₃⁻ und OCN-Liganden bzw. agostischen Wechselwirkungen sprechen. Die Absorption bei 1982 cm⁻¹ kann mit großer Sicherheit einem agostisch-wechselwirkenden H-Atom zugeordnet werden.

Das IR-Spektrum des carboxylierten Feststoffes nach der massenspektrometrischen Untersuchung bei 300 °C unter Hochvakuumbedingungen zeigt jedoch erhebliche Unterschiede zum Spektrum der CO₂-Umsetzung von 1-Dy bei 300 °C unter CO₂-Atmosphäre (Abb. 6-17). Die Banden bei 1525, 2187 und 1987 cm⁻¹ der 1-Dy-Umsetzung fehlen, während im Schwingungsspektrum der Carboxylierungsreaktion von 2-Dy zwei gleich intensive Signale bei 2236 und 2151 gezeigt werden. Die vollständige Abspaltung von CO₂ ist bei den drastischen Bedingungen der MS-Messung sehr wahrscheinlich.

Die restlichen Banden im IR-Spektrum bei 300 °C sind also den Valenzschwingungen der restlichen CN-, und CO-haltigen Fragmenten der carboxylierten Verbindung zuzuordnen.

Um das Produkt näher zu charakterisieren bzw. eine Aussage darüber zu treffen, ob CO₂ während der Festkörperumsetzung addiert und auch wieder abgespalten werden kann, wurden temperaturabhängige massenspektrometrische Analysen vorgenommen.

Erhitzt wurde mit Hilfe eines Versuchsaufbaus nach Rannabauer.^[63] Die Probe wurde hierzu in ein speziell angefertigtes Schlenkgefäß transferiert und dieses mit der Ionisationsquelle des Massenspektrometers über Glasbrücken verbunden. Mit Hilfe eines kleinen Röhrenofens kann der Feststoff anschließend unter Verwendung eines Temperaturprogramms (5° / min) auf die gewünschte Temperatur geheizt werden.

Aufgrund des langen Weges von Probe bis zum Spektrometer können überwiegend nur gasförmige Produkte gemessen werden. Ein Massen-Peak M⁺ kann daher nicht erwartet werden. Das Hauptaugenmerk dieser Messung richtet sich vor allem auf folgende Intensitäten: 17 m/z (OH, NH₃), 18 m/z (H₂O), 39 m/z (C₃H₃), 44 m/z (CO₂), 66 m/z (C₅H₆).

Spektren wurden in 5 °C-Schritten aufgenommen. Anhand dieser Messwerte kann der Verlauf der Pyrolysereaktion beobachtet werden. Abbildung 6-19 zeigt den Verlauf der Reaktion von 80 - 300 °C, aufgetragen in 20 °C-Schritten. Bei der Auswertung der Mess-Ergebnisse wurden die jeweils intensivsten Signale auf 100 % normiert und alle anderen Peaks dementsprechend skaliert.

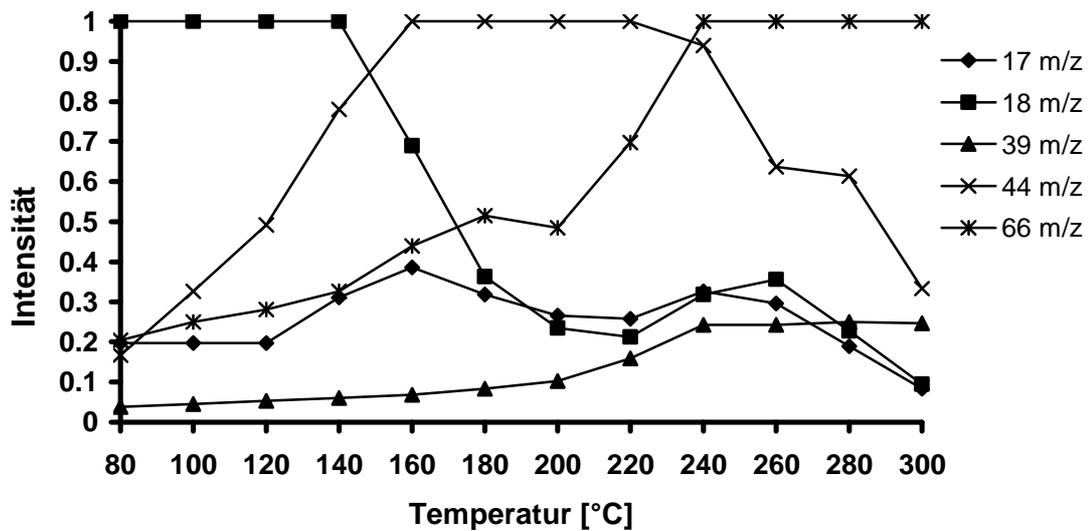


Abbildung 6-19: Verlauf der temperaturabhängigen massenspektrometrischen Messung des Carboxylierungs-Produktes von 2-Dy und NaNH₂.

Das Diagramm zeigt anfänglich das Vorhandensein geringer Wasserspuren. Diese sind auf die für die Messung erforderlichen Glasgeräte und Apparaturen zurückzuführen. Bis 140 °C besitzt der H₂O-Peak die größte Intensität. Signale von geringer Intensität bei 17 m/z konnten als Wasser-Fragmente identifiziert werden.

Die Abgabe von wenig CO₂ (44 m/z) sowie Cp (66) ist ebenfalls zu erkennen. Mit steigender Temperatur ist eine starke Zunahme an CO₂ sowie eine geringe Zunahme der Intensität von Cp zu beobachten. Damit verbunden steigt auch der Peak bei 39 m/z (C₃H₃) etwas an. Dieser stellt ein charakteristisches Fragment von Cp dar.^[174]

Interessant ist das Ansteigen der Peak-Intensität bei 17 m/z, da es sich hierbei aufgrund des geänderten Intensitätsverhältnisses zum Wasser-Peak bei 18 m/z nicht mehr ausschließlich um dessen Fragment-Peak handeln kann. Ein Teil der Intensität dieses Signals kann somit NH₃ zugeordnet werden.

Betrachtet man die MS-Messung bei 160 °C, so nimmt der H₂O-Peak weiterhin ab, das Signal bei 17 m/z steigt jedoch weiter an. Auf die Abgabe von Ammoniak kann nun mit großer Sicherheit geschlossen werden. Der Anstieg der CO₂-Intensität bei 44 m/z kann bei dieser Temperatur ebenfalls beobachtet werden. Über einen Temperaturbereich von 80 °C ist dieses Signal das intensivste im Massenspektrum. Die Cp-Peaks bei 66 m/z und damit auch bei 39 m/z gewinnen ebenfalls an Intensität. Im weiteren Verlauf bis 196 °C nimmt das Verhältnis von Wasser zu Ammoniak wieder ab und geht auf unter 1 : 1 zurück.

Ab 240 °C, ist das Cp-Fragment der signalstärkste Peak im Spektrum. Der gesamte Ionenstrom nimmt während der Messung an Intensität kontinuierlich ab und damit auch die Emission der restlichen Massenpeaks.

Die MS-Experimente beweisen, dass CO₂ an 2-Ln addiert bzw. insertiert worden ist. Die Anwesenheit von Stickstoff bzw. Ammoniak und die Bildung von O/C/N-haltigen Phasen ist belegt worden. Da bei der Messung größere Mengen an CO₂ entstanden sind, der Strom gegen Ende jedoch abnimmt, ist von einer nahezu vollständigen Decarboxylierung auszugehen. Die Anwesenheit von CO₂ und NH₃ in der Verbindung ist damit gesichert und unterstützt die Annahme eines carbamathaltigen Komplexes.

6.2.4 Umsetzung von [$\{\text{Cp}_2\text{HoNH}_2\}_2$] im CO₂/H₂/N₂-Gasstrom

Ein Versuchsaufbau wie in Kapitel 3.1.4 beschrieben wurde zur Durchführung dieses Experiments verwendet. Über Sublimation gereinigtes [$\{\text{HoCp}_2\text{NH}_2\}_2$] (2-Ho) wurde in ein Korundschiffchen überführt und in ein Strömungsrohr aus Kieselglas im Schutzgasgegenstrom eingebracht.

Ein konstanter Gasstrom von etwa gleichen Verhältnissen CO₂, N₂ und H₂ wurde eingestellt. 2-Ho zeigte währenddessen keine farbliche Veränderung. Die Temperatur wurde danach langsam auf 200 °C erhöht. Dabei wechselte die Farbe der Verbindung von rosa nach beige und die Kristallflächen verloren ihren Glanz (Abb. 6-20).

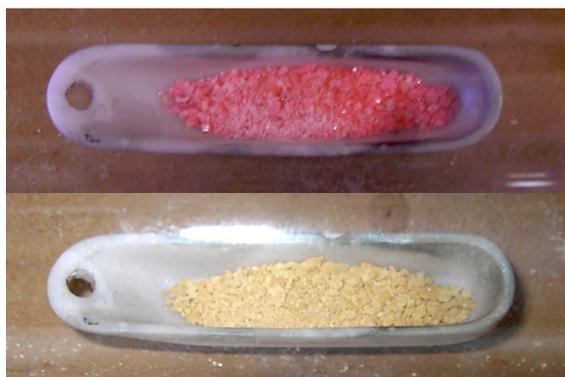


Abbildung 6-20: 2-Ho bei Raumtemperatur im CO₂/H₂/N₂-Gasstrom und nach der Umsetzung bei 200 °C.

Nun wurde im Gasstrom weiter bis 350 °C erhitzt. Nach 4 h war die Probe braun bis schwarz gefärbt. Beide Produkte wurden IR-spektroskopisch untersucht.

Pulverdiffraktometrische Untersuchungen ergaben, dass es sich um eine röntgenamorphe Verbindung handelt.

Das Schwingungsspektrum des Produktes bei 200 °C ist zusammen mit dem IR-Spektrum der Ausgangsverbindung in

Abbildung 6-21 dargestellt. Banden bei 2940, 841 und 785 cm⁻¹ lassen, wie bereits in Kapitel 6.2.3.1 erwähnt, auf polymeres Cyclopentadien schließen. Von einer Abspaltung der Cp-Liganden während des Carboxylierungsprozesses kann also ausgegangen werden.

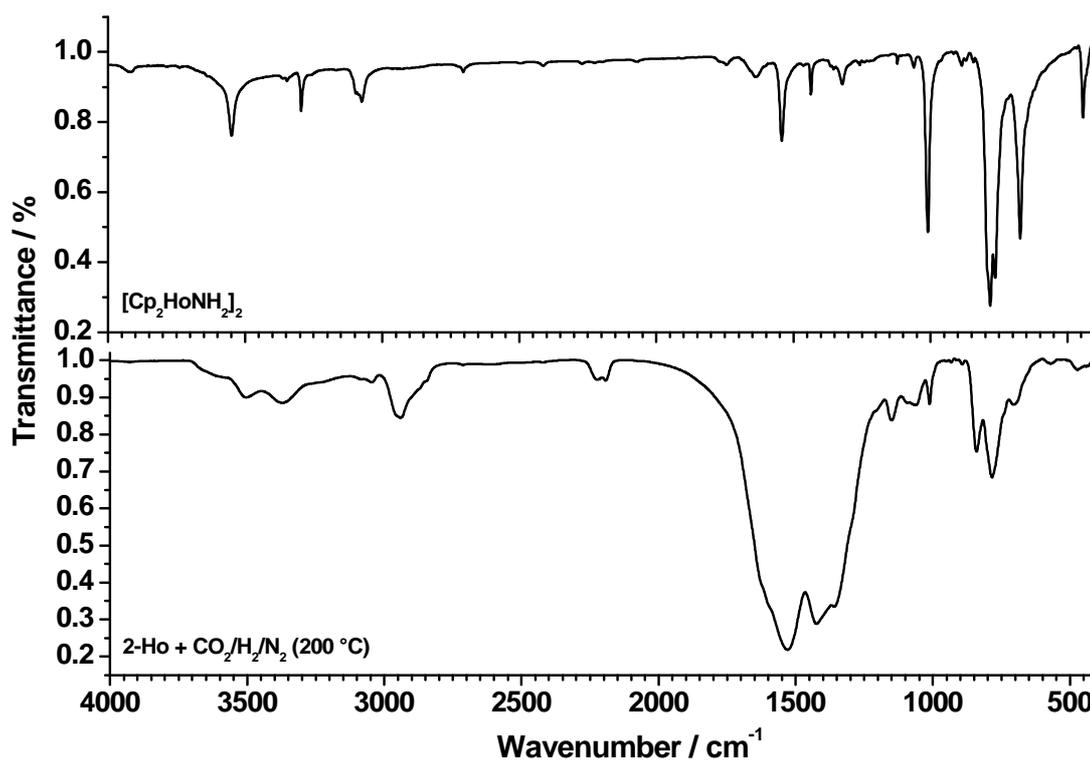


Abbildung 6-21: IR-Spektrum von 2-Ho und dem Abbauprodukt im CO₂/H₂/N₂-Gasstrom nach der Umsetzung bei 200 °C.

Die im Edukt 2-Ho beobachtete NH-Valenzschwingung bei 3549 cm⁻¹ ist im Produktspektrum nicht mehr zu erkennen. Stattdessen können breite Signale bei 3504 cm⁻¹ und 3371 cm⁻¹ den NH-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Wasserstoffbrücken-Bildung kann diese Bande verbreitern, so zeigt das IR-Spektrum von Ammoniumcarbammat ein ähnliches Bandenmuster im Bereich der NH-Valenzschwingungen (s. Kap. 6.1.2).

Bei den intensiven Banden um 1500 cm⁻¹ handelt es sich um CO-Valenzschwingungen, verursacht durch die CO₂-Insertion in den Lanthanoid-Komplex. Welche Art von CO-Bindung im Produkt vorliegt, ist allein aus den IR-Daten nur schwer vorherzusagen. Die Schwingung bei 1530 cm⁻¹ ist für eine reine CO-Doppelbindung zu niederfrequent.^[160] Die Breite dieser zwei intensiven Banden spricht eher für die Anwesenheit von Carbonato-Liganden.^[160] Es sind jedoch deutlich zwei weitere Schultern bei 1615 und 1356 cm⁻¹ zu erkennen. Die Anwesenheit einer Carbamato-Spezies ist damit wieder möglich.

Die weniger intensive Bande bei 2193 cm⁻¹ kann der Valenzschwingungsbande von Isocyanaten zugeordnet werden.^[159,173,175] Dafür ist die Intensität des Signals jedoch eher gering. In besserer Übereinstimmung, was Form und Intensität der Bande anbelangt, sind Valenzschwingungen von CO/CO₂-Addukten oder agostisch koordinierten H-Atomen.

Die hohe Stabilität der Cp-haltigen Ammoniak-Addukte gegenüber Temperaturen bis zu 250 °C beweisen jedoch, dass Lanthanoid-Ionen auch in der Lage sind CO₂ und H₂ stark am Metallzentrum zu binden.^[148,161,163]

Bei einer massenspektrometrischen Untersuchung des Produktes konnte bei 44 m/z CO₂ nachgewiesen werden. Es muss somit eine Verbindung gebildet worden sein, die in der Lage ist CO₂ wieder abzugeben. Die Bildung eines CO₂-Adduktes ist plausibel.

Der Feststoff wurde einer Elementaranalyse hinsichtlich der Elemente C, H, O, N, Ho unterzogen. Die Ergebnisse dieser Messungen ergaben eine Verbindung der Zusammensetzung C₁₂H₁₁NO₈Ho₂. Der hohe C-H-Gehalt kann in Form von C₅H₆ in der Verbindung enthalten sein. Ein Teil des Wasserstoffs muss jedoch auch in Form von N-H-Fragmenten in der Verbindung vorhanden sein. Pro Ho-Atom haben zwei CO₂ Moleküle mit der Verbindung reagiert. Die Anwesenheit von mindestens einem Carbonat-Ion pro Lanthanoid kann als gesichert gelten. Da nur noch ein Stickstoff-Atom pro Ho-Ion in der Verbindung vorhanden ist, kann auf eine verbrückende OCN- bzw O₂CN-Spezies pro Ho-Dimer geschlossen werden. Eine mögliche Summenformel für die carboxylierte Verbindung lautet [Ho₂(CO₃)₂(O₂CNH)]_n. Die N-H-Atome können mit CO-Fragmenten Wasserstoffbrücken-Bindungen ausbilden bzw. agostische Wechselwirkung am Metallzentrum zeigen. Bei den restlichen C-H-Anteile (C₉H₉) handelt es sich um Rückstände aus den Zersetzungen der Cp-Ringe.

6.3 Reaktionen in überkritischem CO₂

6.3.1 Einleitung und Synthese

Die Verwendung von überkritischem Kohlendioxid (*sc*CO₂) als Lösungsmittel zur Separation von Stoffgemischen und als Agens in chemischen Reaktionen ist Gegenstand aktueller und verschiedener Forschungsanliegen sowie neuer industrieller Anwendungen.^[31,176-178]

Dies hat vor allem mit dem Zusammenspiel spezieller chemischer und physikalischer Eigenschaften dieses Stoffes im überkritischen Zustand zu tun. Abbildung 6-22 zeigt das Zustandsdiagramm von CO₂.^[179]

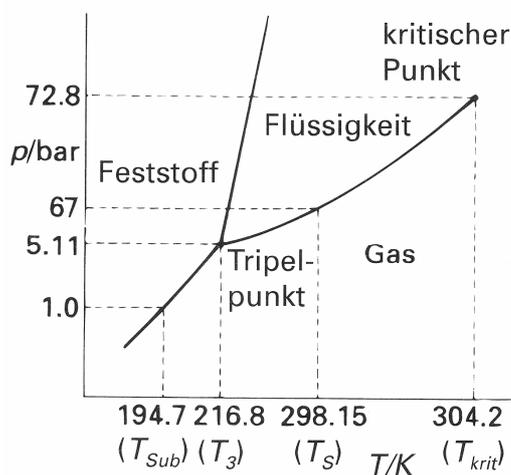


Abbildung 6-22: Zustandsdiagramm von Kohlendioxid.^[179]

Während festes Kohlendioxid (Trockeneis) bei Normaldruck direkt in den gasförmigen Zustand übergeht, tritt bei Raumtemperatur (25 °C) bereits bei 67 bar Verflüssigung ein. Der kritische Punkt im Zustandsdiagramm von CO₂ liegt bei 31.1 °C und 72.8 bar. An diesem Punkt „verschmelzen“ die beiden Phasen gasförmig und flüssig zu einem homogenen „überkritischen Fluid“.^[31]

Die Bedingungen unter denen CO₂ die Eigenschaften von Gasen mit denen eines Solvens vereint, sind sehr mild. Für temperaturempfindliche Verbindungen ist das von großem Wert. Chemisch betrachtet stellt *sc*CO₂ den eher seltenen Fall eines sauerstoffhaltigen aprotischen Lösungsmittels dar. Es besitzt jedoch sowohl polare als auch unpolare Lösungsmiteigenschaften.^[180,181] Die Reaktivität gegenüber Metall-Komplexen ist in überkritischem Zustand viel höher, wie zahlreiche Anwendungen in der modernen Katalysechemie gezeigt haben. Über die Bildung organischer Carbaminsäure-Derivate aus

Aminen und CO₂^[180] wurde ebenfalls berichtet. Von einer Carboxylierung der Ammin- bzw. Amido-Liganden in Tris(cyclopentadienyl)-Lanthanoiden mit *sc*CO₂ kann daher ausgegangen werden.

Die milden Bedingungen dieser Reaktion sollen den Komplex zuerst carboxylieren, bevor ein thermisch-induziertes Abspalten der Cp-Liganden auftreten kann. Aufgrund der polaren Eigenschaften von CO₂ kann davon ausgegangen werden, dass sich die Insertionsprodukte solcher Umsetzungen zu einem kleinen Teil in überkritischem CO₂ lösen und somit kristallin erhalten werden können.

6.3.2 CO₂-Insertionsreaktionen von [Cp₃YbNH₃] und [{Cp₂YbNH₂}₂]

Ammin[tris(cyclopentadienyl)]ytterbium(III) (1-Yb) und Amido[Bis(cyclopentadienyl)]-ytterbium(III) (2-Yb) wurden für erste Umsetzungsversuche verwendet. 1-Yb liegt als grasgrünes kristallines Pulver vor, 2-Yb als intensiv gelbfarbenes.

Ein Versuchsaufbau wie in Kapitel 3.1.5 beschrieben, wurde zur Durchführung dieses Experiments verwendet. Der Autoklav wurde zunächst mit 1-Yb bzw. 2-Yb unter Schutzgasatmosphäre beladen. Der Hochdruckbehälter wurde danach an die CO₂-Linie angeschlossen und einige Zeit mit gereinigtem CO₂ gespült. Durch Abkühlen auf -78 °C wurden 30 - 70 g festes CO₂ in das Stahlgefäß einkondensiert. Anschließend wurde der Hochdruckbehälter verschlossen, von der CO₂-Zufuhr getrennt und langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt. Schließlich wurde durch langsames Heizen die Temperatur auf 40 - 50 °C gesteigert. Der Druck ist während der Umsetzung auf 250 - 280 bar angestiegen. Zum Beenden der Reaktion wurde durch ein Ventil das überschüssige Gas vorsichtig abgelassen und aus dem Autoklav konnte ein gelber Feststoff isoliert werden. Beide Ausgangsverbindungen bildeten nach erfolgter CO₂-Insertion einen gelben Feststoff. Das Produkt aus der Kohlendioxidumsetzung mit 1-Yb zeigt bei der Untersuchung mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie das Beugungsdiagramm einer amorphen Substanz. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen des Produktes aus der Carboxylierungsreaktion mit 2-Yb hingegen ergaben, dass sich eine schwach kristalline Substanz gebildet hat. Abbildung 6-23 zeigt das Pulverdiffraktogramm von 2-Yb und dessen Carboxylierungsprodukt im Vergleich zueinander.

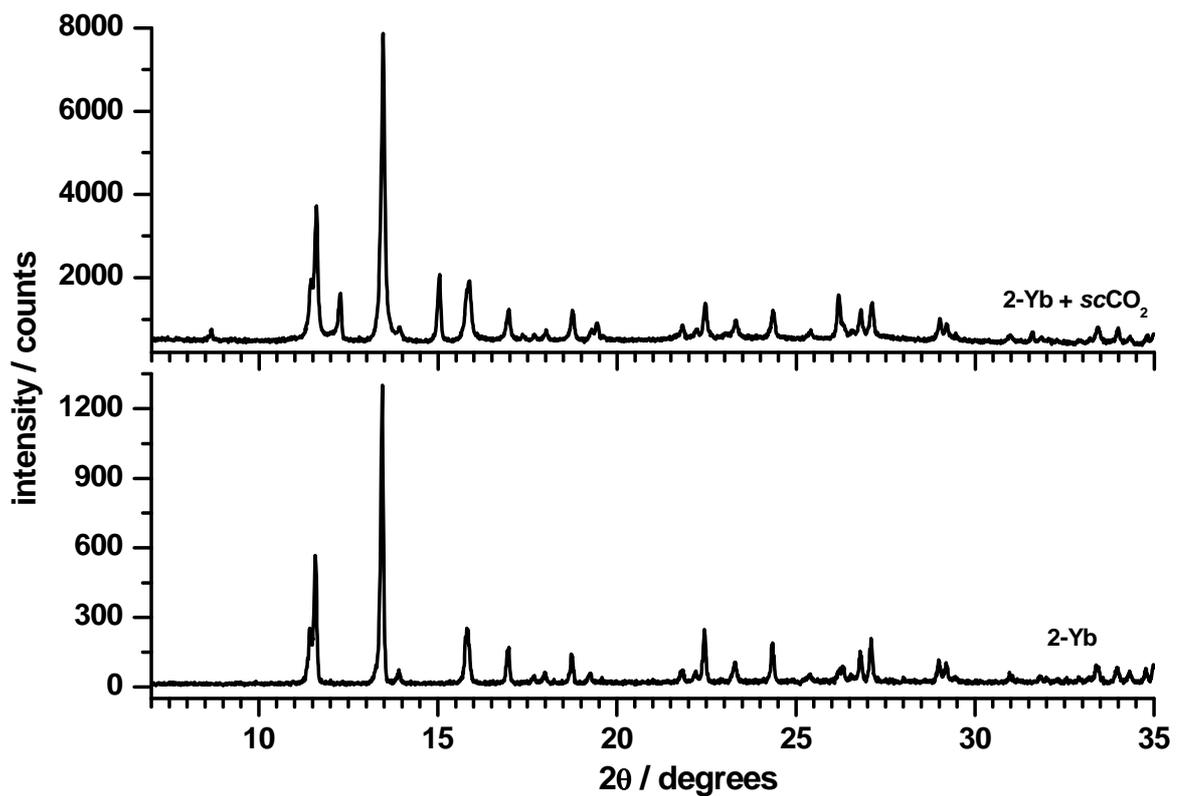


Abbildung 6-23: Pulverdiffraktogramm (Cu-K α_1) von 2-Yb und vom Produkt nach erfolgter Carboxylierung in überkritischem CO₂ (50 °C, 280 bar).

Zusätzliche Reflexe sind im Diffraktogramm des Produktes zu erkennen. Besonders deutlich ist dies bei kleinen 2θ , wo zusätzlich Reflexe bei 8.3, 12.3, und 15.0° auftreten. Unterschiedliche Erklärungsmöglichkeiten ergeben sich:

- Die Reaktion mit *sc*CO₂ ist nicht vollständig abgelaufen, daher liegen Produkt und Edukt als unterschiedliche Phasen nebeneinander vor.
- Eine irreversible Phasenumwandlung von 2-Yb ist unter Druck eingetreten und das Beugungsbild entspricht einer Phasenmodifikation des Eduktes 2-Yb. Temperaturinduzierte Phasenumwandlungen konnten bereits bei anderen 2-Ln beobachtet werden (s. Kap. 8.1.2)
- Ein topotaktischer Einbau von CO₂ in das Kristallgitter von 2-Yb ist eingetreten. Damit wären die unveränderten Lagen der meisten Reflexe zu erklären. Nur die Intensitäten der Beugungslinien ändern sich in diesem Fall.

Durch die große Zahl an C-Lagen in der Kristallstruktur von 2-Yb (s. Kap. 5.5.2) treten viele Reflexe mit eher schwacher Intensität im Diffraktogramm auf, sind diese in den Beugungsuntersuchungen normaler Labordiffraktometer meist nicht alle zu sehen. Der

Einbau von zusätzlichem CO₂ in die Struktur von 2-Yb kann Netzebenen im Kristallgitter höher besetzen. Die Reflexe im Diffraktogramm würden daher an Intensität gewinnen.

Um die Anwesenheit von CO₂ im Produkt zu klären, wurden IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 6-24 zeigt die IR-Spektren von 2-Yb und dem Carboxylierungsprodukt im Vergleich zueinander.

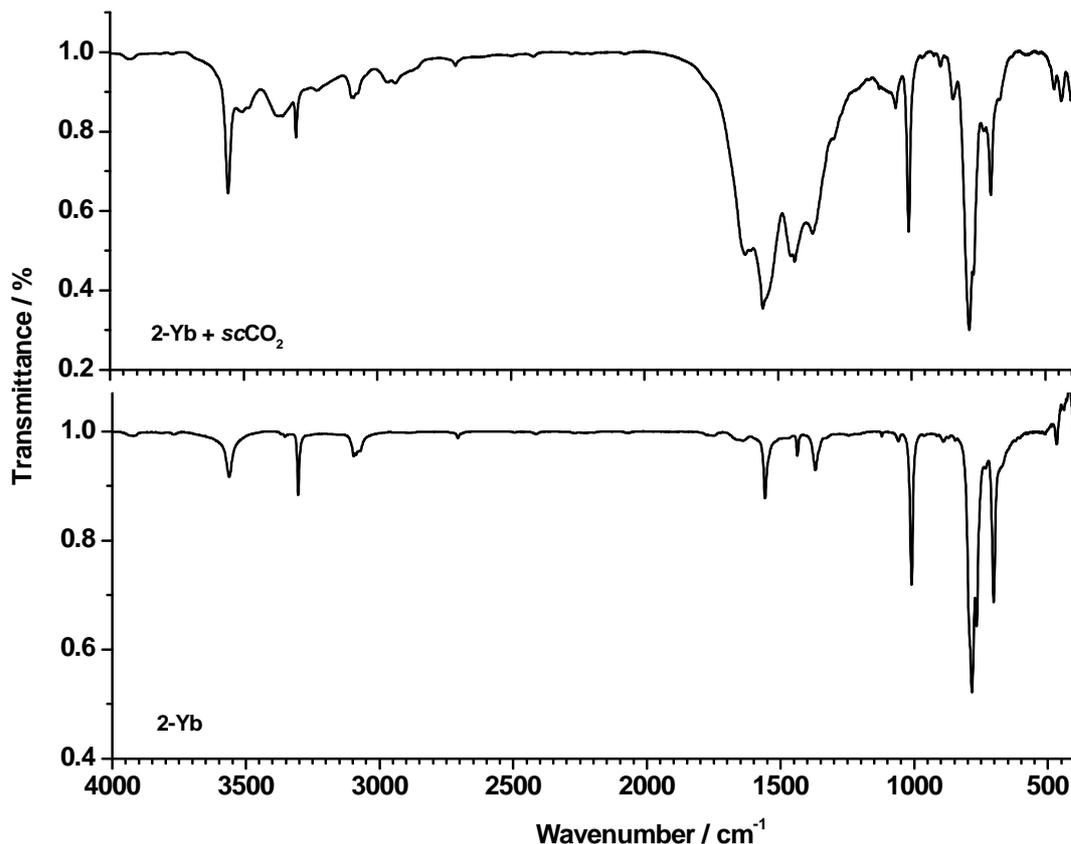


Abbildung 6-24: IR-Spektrum von 2-Yb und vom Produkt aus der Carboxylierungsreaktion in überkritischem CO₂ (50°C, 280 bar).

Das Infrarot-Spektrum der Umsetzung von 1-Yb mit scCO₂ stimmt in Lage und Intensitätsmuster mit dem Schwingungsspektrum der Carboxylierungsreaktion von 2-Yb überein.

Deutlich ist der Erhalt der Cp-Ring-Bindungen am Yb-Zentrum zu erkennen. Alle Signale des Edukt-Spektrums können im Spektrum des Produkts wiedergefunden werden. Zusätzlich treten jedoch weitere Banden im gesamten Wellenzahlenbereich des Spektrums auf. Zusätzliche breite Absorptionen im Wellenzahlenbereich 3000 - 3500 cm⁻¹ sind NH-Banden mit intermolekularen Wechselwirkungen zuzuordnen (s. Ammoniumcarbammat Kap. 6.1.2). Signale bei 2950 cm⁻¹ lassen auf die Anwesenheit von polymerem Cyclopentadien schließen (s. Kap. 6.2.4). Im Bereich 1700 – 1300 treten ebenfalls größere

Veränderungen im Spektrum auf. Intensive Absorptionssignale bei 1640, 1540, 1450 und 1379 cm⁻¹ sind zu beobachten. Das Signal bei 1640 cm⁻¹ ist von besonderem Interesse für die Interpretation des Spektrums. Intensive Schwingungssignale in diesem Wellenzahlenbereich sind zu niederfrequent für CO₂- bzw. OCN-haltige Fragmente und zu hochfrequent für Carbonat-Banden.^[148,159-161] Sie sind ein deutlicher Hinweis auf die Anwesenheit von O₂CN-Liganden in einer Verbindung.^[47,49] Die Cp-Schwingungen im Bereich 1000 - 400 cm⁻¹ überlagern sich mit anderen Schwingungsbanden im Spektrum des Carboxylierungsproduktes. Zwei Signale bei 841 und 670 cm⁻¹ heben sich etwas deutlicher von den bisherigen Schwingungsbanden von 2-Yb ab. Sie treten bei einer ganzen Reihe CO-haltiger Liganden auf und sind ein zusätzlicher Hinweis auf die Anwesenheit von CO-haltigen Fragmenten.^[47,49,160]

Die Bildung eines Carbamato-Komplexes kann aufgrund der spektroskopischen Analyse als gesichert angesehen werden. Man sieht jedoch deutlich, wie sich das Spektrum des Edukts im Spektrum vom Produkt wiederfindet. Die Halbwertsbreiten der Edukt-Peaks unterscheiden sich auch bei Überlagerung deutlich von denen des Produkts. Eine Carbamat-Bildung hätte, allein aus sterischen Beweggründen heraus, Einflüsse auf die Koordinationsgeometrie am Zentral-Ion haben müssen. Eine zumindest kleine Änderung der Bindungssituation zu den Cp-Ringe wäre die Folge gewesen. Es müssten also auch kleine Änderungen auf der Energieskala des IR-Spektrums bezüglich der Cp-Schwingungsbanden erfolgen. Da dieses nicht der Fall ist, kann davon ausgegangen werden, dass noch keine vollständige Umsetzung mit CO₂ eingetreten ist.

Die elementaranalytische Bestimmung des C- bzw. O-Gehalts der Probe bestätigte diese Vermutung. So wurde durchschnittlich nur jedes vierte [{Cp₂YbNH₂}₂]-Molekül mit CO₂ zur Reaktion gebracht.

Das Pulverdiffraktogramm des Feststoffs beinhaltet zwei Phasen, die vom Produkt und die der Ausgangsverbindung 2-Yb. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen kann jedoch sicherlich eine quantitative Umsetzung erreicht werden.

7 CO_x-Insertionsreaktionen mit Triphosgen

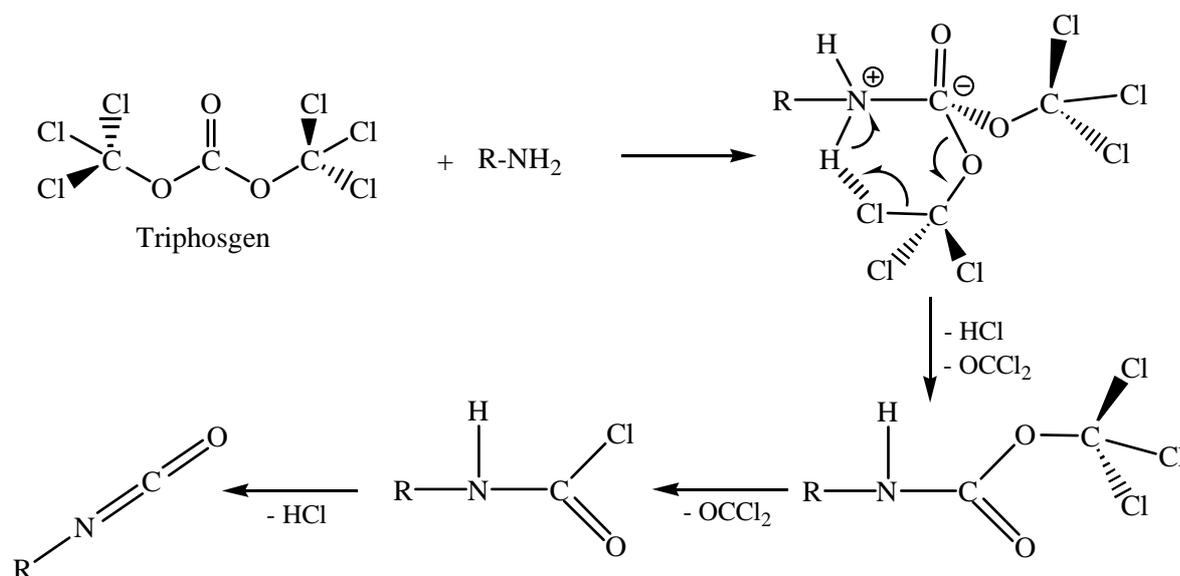
7.1 Einleitung

Triphosgen (Bis(trichlorodimethyl)carbonat) ist ein häufig verwendetes Agens in der organischen Synthesechemie,^[182,183] um CO-Gruppen an nukleophile Reste zu addieren. Diese Verbindung lässt sich leichter handhaben als Phosgen (Feststoff, Schmelzpunkt < 90 °C) und zeigt trotzdem eine vergleichbare Reaktivität.

Phosgen ist ein hochreaktiver und gebräuchlicher CO-Lieferant in der anorganischen und organischen Synthese.^[184] In letzter Zeit gehen jedoch die Berichte über die Verwendung dieses sehr toxischen Gases vermehrt zurück. Die sicherheitstechnischen Auflagen und Gefahren beim Gebrauch dieser Verbindung, zusammen mit dem oft ungünstigen Aggregatzustand, machen dieses reaktive Gas für den Experimentator eher uninteressant.

Die alternative Verwendung von Triphosgen in der anorganischen Synthesechemie ist jedoch noch weitgehend unbekannt. Es konnten lediglich Berichte über die Reaktion von Triphosgen in metallorganisch-katalysierten Reaktionen gefunden werden.^[185,186]

Der Reaktionsmechanismus für die Umsetzung von Triphosgen mit nukleophilen Reagenzien in der organischen Chemie ist beispielhaft in Schema 7-1 dargestellt.^[187]



Schema 7-1: Reaktionsmechanismus für die Reaktion von Triphosgen mit einem Alkyl-Amin.^[187]

Das nukleophile Agens kann ein beliebiges Alkyl-Amin sein. Der erste Schritt ist der nukleophile Angriff des Amid-Stickstoffs an das elektronenarme C-Atom der Trichloromethyl-Gruppe. Die Abspaltung von 1 mol Phosgen erfolgt. Dieses kann wiederum von einem zweiten Amin angegriffen werden. Der nach der Abspaltung von Phosgen gebildete Trichloromethyl-alkylcarbaminsäureester ist in den meisten organischen Derivaten instabil und zerfällt unter Abspaltung eines weiteren Phosgen-Moleküls zum einfach substituierten Alkyl-carbonsäurechlorid. Die anschließende HCl-Eliminierung führt zur Bildung des Alkyl-isocyanats.

Außer Aminen wurden in organisch-chemischen Umsetzungen auch Imine, Carbonsäuren, Alkohole und Aldehyde verwendet.^[187] Eine wichtige Voraussetzung ist also die Präsenz eines aciden Protons, um die Bildung von HCl bei der CO-Addition zu ermöglichen.^[183]

Von besonderem Interesse für diese Forschungsarbeit ist das erste Zwischenprodukt im Reaktionsmechanismus von Schema 7-1, die Bildung des chlorhaltigen Carbaminsäureesters. Die in Kapitel 5 diskutierten Amido- bzw. Ammin-Komplexe sind potentielle Reaktionspartner für die Umsetzung mit Triphosgen, sie besitzen gute Voraussetzungen für ein geeignetes Nukleophil. Die Cp-Ringe schirmen das Lanthanoid-Ion vor Reaktionen mit dem Trichloromethylrest weitgehend ab, während die Amido- oder Ammin-Gruppen sterisch gut zugänglich sind (s. Kap. 5.4.2 und 5.5.2). Der ionische Charakter des Komplex-Moleküls bewirkt außerdem, dass die Amido-Gruppe kein starker π -Donor und daher elektronenreich genug für einen elektrophilen Angriff des Trichloromethylrestes ist.

7.2 Umsetzungen mit $[\text{Ce}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$

Die Reaktivität von $\text{Ce}\{\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\}_3$ gegenüber Triphosgen wurde getestet. Es sollte herausgefunden werden, ob die Anwesenheit acider Protonen am Stickstoff-Atom notwendig für eine CO-Insertion in die Ln-N-Bindung ist. Schema 7-1 zeigt, dass im ersten Schritt Triphosgen am Nukleophil angelagert wird, erst dann erfolgt eine Abspaltung von HCl unter Bildung von Phosgen. Vielleicht kann mit unprotonierten N-Atomen eine Stabilisierung des angelagerten Triphosgens erreicht werden. Auch eine Deprotonierung der aciden Methyl-H-Atome der Trimethylsilyl-Gruppen wäre denkbar.

$\text{Ce}\{\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\}_3$ wurde in THF gelöst und vorsichtig mit der äquimolaren Menge ($\text{OC}(\text{OC}_3)_2 : \text{Ce} = 1 : 1$) der triphosgenhaltigen Lösung vereinigt. Die anfänglich gelbe Lösung wechselte nach einigen Minuten ihre Farbe nach orange, dann nach rot. Ein

farbloser Niederschlag bildet sich nach etwa einer Stunde. Die Lösung änderte währenddessen ihre Farbe wieder nach gelb.

Pulverdiffraktometrische und IR-spektroskopische Untersuchungen haben bewiesen, dass es sich bei dem gebildeten Feststoff um $\text{CeCl}_3(\text{THF})_2$ handelte. Es kann daher gefolgert werden, dass die Anwesenheit sterisch anspruchsvoller Liganden am Ln-Zentrum und acider Protonen am N-Atom für eine Umsetzung mit Triphosgen, im Sinne von Schema 7-1 notwendig sind. Ansonsten wird der Ln-Komplex vollständig chloriert.

7.3 Umsetzungen mit $[\text{Cp}_3\text{YbNH}_3]$

Ammin[tris(cyclopentadienyl)]ytterbium(III) (1-Yb) ist aufgrund der sterisch anspruchsvollen Cp-Liganden und des schwach N-H-aciden koordinierten Ammoniaks ein geeigneter Komplex für den CO-Einbau mit Triphosgen.

Um eine eventuell störende Koordination von polaren oder O-haltigen Lösungsmitteln auszuschließen wurde Benzol als Reaktionsmedium gewählt. 1-Yb wurde in fester Form zu einer Lösung von Triphosgen in d_6 -Benzol gegeben (Triphosgen : Yb = 1 : 3). Die Lösung zeigte innerhalb von Sekunden eine knallrote Farbe. Die Bildung einer leuchtend roten Suspension wurde innerhalb von Minuten beobachtet. Ein orange-roter Feststoff setzte sich nach dem Rühren schnell am Boden des Reaktionsgefäßes ab. Die überstehende Lösung wurde abgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Durch Einengen im Vakuum wurde diese nach erfolgter Messung vom Lösungsmittel befreit und IR-spektroskopisch mit dem Feststoff aus der Reaktion verglichen. Beide Pulver ergaben das gleiche IR-Spektrum. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen zeigten, dass es sich um ein röntgenamorphes Produkt handelte.

7.3.1 Lösungs-NMR-spektroskopische Charakterisierung

Die Lösungs- ^{13}C -NMR-Spektren der Mutterlauge konnten eindeutige Hinweise auf eine vollständige Umsetzung von Triphosgen liefern. Die charakteristischen Signale dieser Verbindung liegen bei 140.80 (s, $\text{OC}(\text{Cl}_3\text{CO})_2$) und 108.26 ppm (s, $\text{OC}(\text{Cl}_3\text{CO})_2$).^[183] An diesen Positionen konnten im ^{13}C -Spektrum der Reaktionslösung keine Resonanzen gefunden werden. Stattdessen wurden zwei scharfe Signale bei 132.94 und 132.38 ppm beobachtet. Die Peaks zeigen die gleiche Intensität und liegen 57 Hz auseinander. Eine weitere Resonanz tritt bei 41.45 ppm auf. Die beiden tieffeldverschobenen Peaks liegen im

signifikanten Bereich aromatischer C-Atome. Sie können den Cp-Ringen zugeordnet werden.^[188,189] Das hochfeldverschobene Resonanzsignal hingegen liegt im typischen Bereich der chemischen Verschiebung von C-O-Einfachbindungen.^[189,190]

Das ^1H -NMR-Spektrum der roten Mutterlauge zeigt drei intensive Peaks bei 6.52, 6.29 und 2.66 ppm. Außerdem kann ein stark hochfeldverschobenes breites Signal bei -68.8 ppm (195 Hz) beobachtet werden. Die zwei Resonanzen im Tieffeld können wieder den aromatischen Cp-H-Atomen zugeteilt werden.^[188] Das Auftreten eines Peaks bei 2.66 ppm hingegen ist auf die Anwesenheit einer sauerstoffgebundenen CH-Gruppe zurückzuführen.^[190] Stark hochfeldverschobene Signale sind ein häufig beobachtetes Phänomen in der Organolanthanoidchemie. So finden sich Berichte von Hydrid-Komplexen und agostisch koordinierten Protonen in der Literatur, die eine chemische Verschiebung bei -68.8 ppm

erklären können.^[163,190] Solche H-Atome werden oft als breites Signal im NMR-Hochfeld beobachtet. Die Abbildungen 7-2 und 7-3 geben die wichtigen Auschnitte des ^{13}C - und ^1H -Spektrums wieder.

Als Hydrid-Bildner bietet sich das Ammoniak in 1-Yb an. Schema 7-1 zeigt, dass eine Wechselwirkung der N-H-Wasserstoffatome in sterischer Hinsicht gut möglich erscheint. Anstatt R-NH_2 ist lediglich Ln-NH_3 einzusetzen. Das überschüssige Wasserstoff-Atom ist nach dem Angreifen von Triphosgen sehr acide und kann leicht abgespalten werden. Wahrscheinlicher ist jedoch eine konzertierte Abspaltung zweier H-Atome unter Bildung des Carbaminsäureesters. Durch die Anwesenheit agostisch gebundenen Wasserstoffs am Ytterbium-Ion ist die rote Farbe der Lösung ebenfalls zu erklären, starke Farbumschläge sind in solchen Fällen ein in der Literatur bereits beschriebenes Phänomen.^[163,190]

Aufgrund der geringen Löslichkeit von 1-Yb in

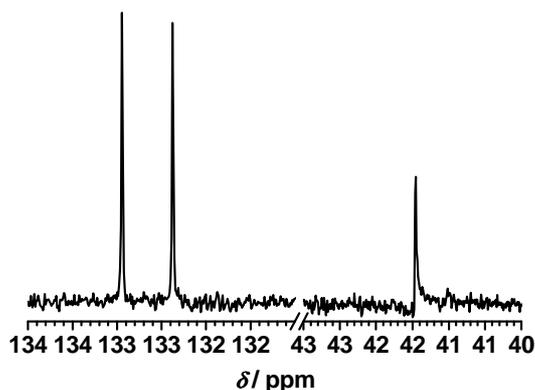


Abbildung 7-2: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $[\text{Cp}_3\text{YbNH}_3]$ mit Triphosgen.

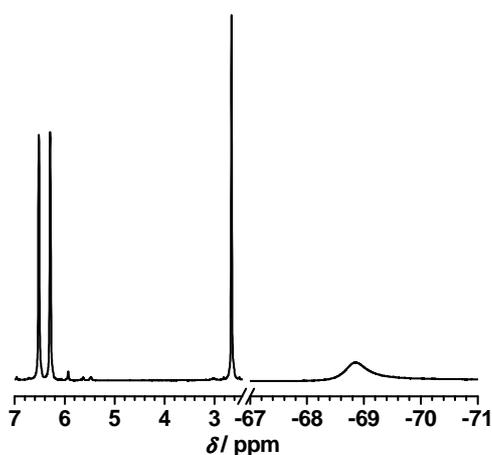


Abbildung 7-3: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $[\text{Cp}_3\text{YbNH}_3]$ mit Triphosgen.

organischen Solvenzien konnten keine aussagkräftigen Vergleichsspektren des Edukts erhalten werden. Hinzu kommt, dass 1-Yb in Lösung nur einige Minuten stabil ist und danach das koordinierte Ammoniak wieder freigibt.

7.3.2 Schwingungsspektroskopische Charakterisierung

Beide Produkte wurden mittels IR-Spektroskopie untersucht. Abbildung 7-4 zeigt die IR-Spektren der Edukte 1-Yb und Triphosgen sowie das Spektrum des orange-roten Rohproduktes der CO-Insertion.

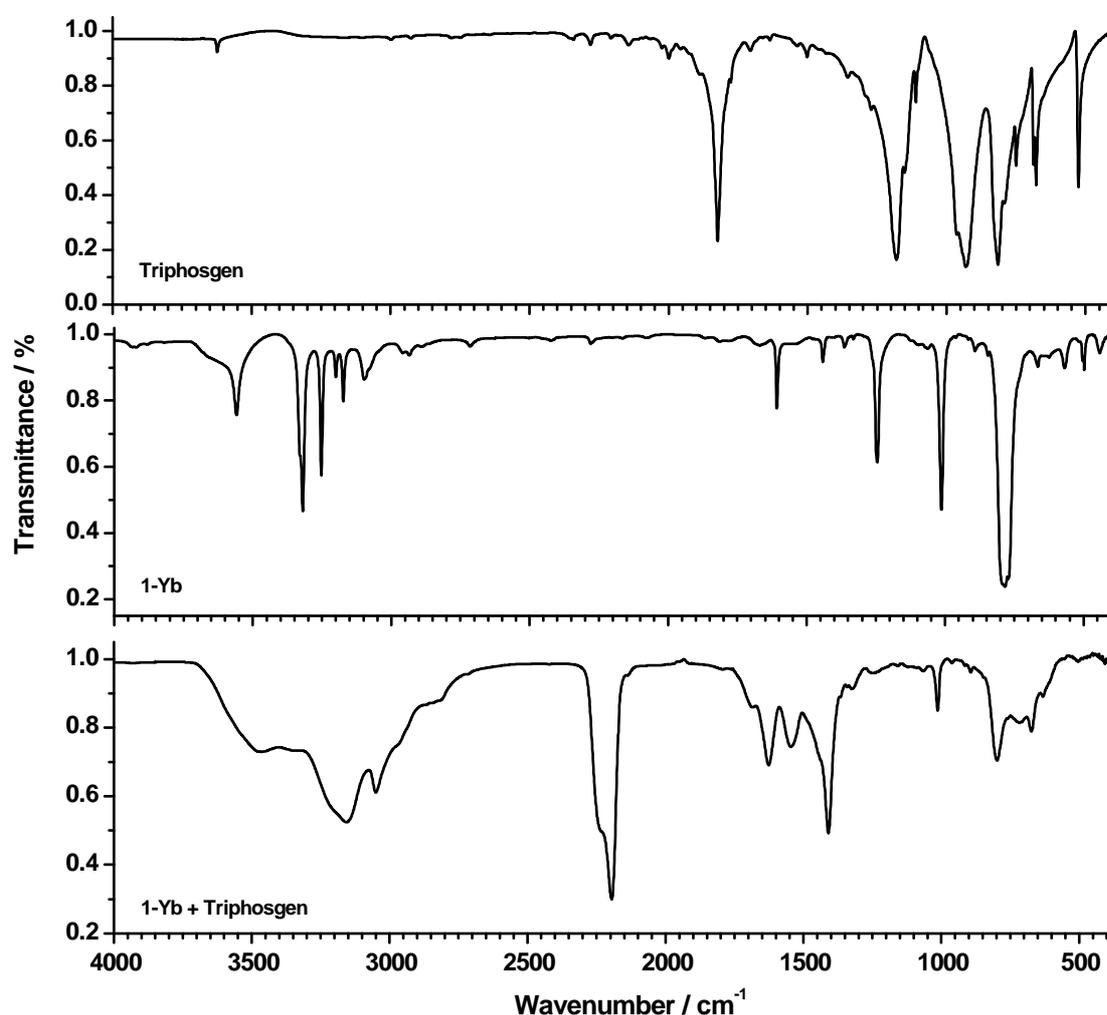


Abbildung 7-4: IR-Spektren von Triphosgen, 1-Yb und dem Umsetzungsprodukt in Benzol.

Das Produktspektrum stimmt in weiten Wellenzahlenbereichen mit dem von Ammoniumcarbamat überein (s. Kap. 6.1.2, Abb. 6-3).

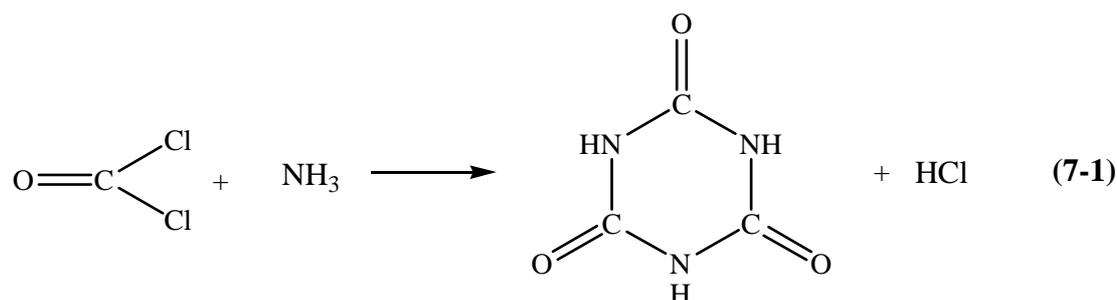
Im oberen Wellenzahlenbereich werden dort vier breite Banden zwischen 3465 und 3040 cm^{-1} beobachtet. Im Spektrum des Produkts aus der Triphosgen-Umsetzung treten diese Signale bei 3464, 3353, 3157 und 3050 cm^{-1} auf.

Übereinstimmungen können auch im Wellenzahlenbereich zwischen 1650 und 1300 beobachtet werden. Im Yb-haltigen roten Rohprodukt sind vier Absorptionssignale bei 1683, 1626, 1545 und 1409 cm^{-1} zu sehen, während diese im Ammoniumcarbamat bei 1615, 1535 und 1446 cm^{-1} gemessen werden. Die Bildung einer Carbamato-Spezies ist mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen. Beide Signale bei 1683 und 1626 cm^{-1} können als aussagekräftiges Indiz für das Vorhandensein O_2CN -haltiger Fragmente am Komplex gewertet werden.

Hinweise, welche für die im NMR-Spektrum identifizierten Cp-Ringe sprechen würden, treten nur noch mit einer schwachen Intensität im IR-Spektrum auf. Die C-H-Deformationsschwingungen bei 797 und 1013 cm^{-1} sind jedoch noch deutlich zu erkennen. Die breiten und intensiven Absorptionsbanden zwischen 3500 und 3000 cm^{-1} verhindern in diesem Wellenzahlenbereich das Auffinden von C-C- oder N-H-Valenzschwingungen der Ausgangsverbindungen.

Zwei sich überlagernde intensive Banden bei 2230 und 2195 cm^{-1} sind von speziellem Interesse. Nach Schema 7-1 ist mit der Bildung von Isocyanaten zu rechnen. Die hochfrequenten Schwingungssignale deuten auf einen verbrückenden OCN-Liganden hin. Agostisch gebundene H-Atome und Hydrido-Komplexe zeigen ebenfalls Absorptionen in diesem Bereich.^[163,190] In diesem Fall ist eine derartige Wechselwirkung sehr wahrscheinlich, weil sie in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der NMR-Untersuchungen stünde. Allerdings wäre dann die große Intensität dieser Bande eher ungewöhnlich. Läuft die Umsetzung mit Triphosgen streng nach Schema 7-1 ab, tritt die Bildung eines N-gebundenen Ln-Carbamates ein. Man würde also eher von der Bildung eines Imidocarbonato-Lanthanoid-Komplex ausgehen müssen. Eine starke Verschiebung der IR-Signale wäre aufgrund einer solchen Koordination zu erwarten. Die $\text{O}_2\text{C-N}$ -Bindung hätte damit weit mehr CN-Charakter als ein mit dem Sauerstoffatom am Lanthanoid-Ion koordiniertes Fragment.

Bei Anwesenheit von ungebundenem Phosgen und Ammoniak in der gleichen Lösung wäre zunächst auch die Reaktion zu Cyanursäure oder Cyanureaten denkbar (Gleichung 7-1).



Cyanursäure $(\text{OCNH})_3$ und deren Salze zeigen intensive Schwingungsbanden in den Wellenzahlenbereichen 1410 - 1592 und 784 - 995.^[35] Von Absorptionen im Bereich 2300 – 2100 cm^{-1} wurde bislang nicht berichtet. Die CN-Valenzschwingung der freien Isocyanursäure liegt hingegen bei 2259 cm^{-1} .^[175] Für eine Bande in diesem Wellenzahlenbereich müsste also ein einfach protoniertes Addukt dieser Säure gebildet worden sein. Unter Raumtemperatur- und Normaldruckbedingungen ist dies unwahrscheinlich.

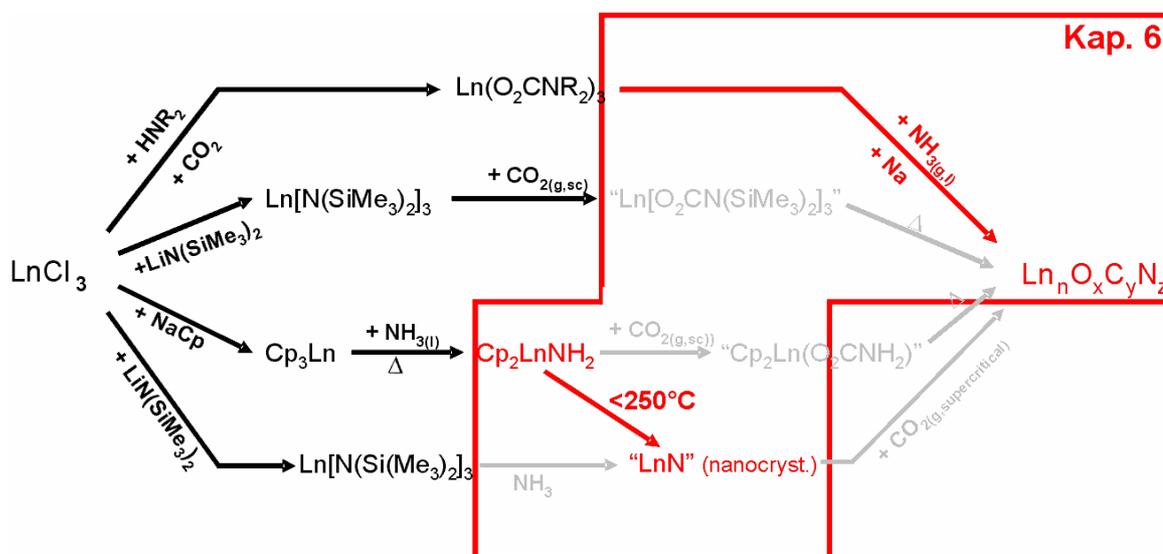
Die Bildung eines chlorhaltigen Lanthanoid-Imidocarbonato-Komplexes würde mit den Ergebnissen aus den NMR-Messungen und denen der schwingungsspektroskopischen Analyse am besten übereinstimmen. Die quartären C-Atome der Carbonyl- oder Carbamato-Gruppe sind in ^{13}C -NMR-Messungen ohnehin nur selten zu sehen.

Das Vorliegen eines mehrphasigen Produktes kann nicht ausgeschlossen werden. Eine nur in Lösung stabile Spezies kann sich durch Entfernen von Lösungsmittel in mehrere Komponenten zersetzt haben. Lanthanoid-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen oder reaktiven Liganden zeigten des Öfteren dieses Verhalten. Die Verbindung kann im Festkörper daher chemisch verändert vorliegen.

Inwiefern unter den gegebenen Umständen ein Imidocarbonato-Komplex stabil wäre, soll in naher Zukunft mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen ermittelt werden.

8 Thermischer Abbau molekularer Precursor zu Festkörpern

In den zwei vorhergehenden Kapiteln konnte gezeigt werden, dass sich die unter 5.2 – 5.3 diskutierten Lanthanoid-Komplex-Verbindungen $[\{\text{Cp}_2\text{LnNH}_2\}_2]$ (1-Ln, Ln = Dy, Ho, Er, Yb) und $[\text{Cp}_3\text{LnNH}_3]$ (1-Ln, Ln = Gd, Dy, Ho, Er, Yb) gut für Insertionsreaktionen mit CO_2 eignen. In diesem Kapitel wird nun das Verhalten dieser Komplexe gegenüber thermischer Behandlung unter Ausschluss von CO_2 -haltiger Atmosphäre untersucht. Der Kasten in Schema 8-1 rahmt den Bereich des Syntheschemas ein, welcher sich mit den in diesem Kapitel besprochenen Reaktionen auseinandersetzt.



Schema 8-1: Schematische Übersicht dieses Forschungsvorhabens. Der Kasten kennzeichnet den in diesem Kapitel behandelten Bereich innerhalb des Reaktionsschemas.

Bislang konnten noch keine Hinweise in der Literatur gefunden werden, die von dem Verhalten Cp-haltiger Lanthanoid-Komplexe gegenüber kontrollierter Pyrolyse unter Schutzgasatmosphäre berichten. Die Verwendung von Organolanthanoiden beschränkt sich in der Materialforschung eher auf die Zersetzung (CVD-Verfahren) zu den entsprechenden Oxiden.^[25] Innerhalb dieser Forschungsarbeit wurden nun Untersuchungen unter Schutzgas und strengem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse werden helfen, die Stabilität der Bindung einzelner Liganden zum Ln-Zentrum besser einschätzen zu können. Sie sind somit auch für die Ln-Molekülchemie von Interesse.

Weitere Abbaureaktionen wurden unter Verwendung der „Single Source Precursor“ $[\text{Sm}_4\{\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}\}_{12}]$ und dem Carboxylierungsprodukt von $[\{\text{Cp}_2\text{ErNH}_2\}_2]$ durchgeführt. Erste Untersuchungen dazu wurden bereits während der Diplomarbeit^[155] diskutiert und sind nun unter anderen Aspekten und Reaktionsbedingungen in einem breiteren Zusammenhang gestellt und untersucht worden.

8.1 Nanokristalline Lanthanoid-Nitride

8.1.1 Einleitung und Synthese

1-Ln (Ln = Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb) und 2-Ln (Ln = Dy, Ho, Er, Yb) lassen sich bei recht niedrigen Temperaturen zu Lanthanoid-Nitriden abbauen. Temperaturabhängige pulverdiffraktometrische Messungen haben gezeigt (Kap. 8.1.2), dass 2-Ln bei Temperaturen um 400 °C fein-dispergiertes LnN bildet. Aufgrund von Zersetzung der Cp-Liganden werden dabei größere Mengen an graphitischem Kohlenstoff gebildet.

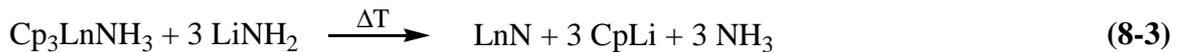
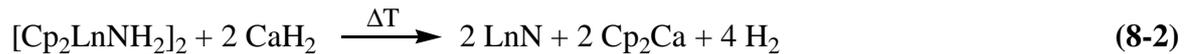
Niedrigere Pyrolysetemperaturen und weniger verunreinigtes LnN kann durch die Zugabe einer starken anorganischen Base wie z. B. LiNH_2 oder CaH_2 erreicht werden. Die Bildung von LnN setzt dann bereits bei 240 °C ein.

Lanthanoid-Nitrid-Bildung kann auch durch die Zersetzung von Tris[bis(trimethylsilyl)-amido]-Lanthanoiden erreicht werden.^[60] Die Reaktion von LnCl_3 mit Li_3N oder mit Ammoniak führt ebenfalls zur Bildung von LnN.^[24,59] Meist wird jedoch über die Bildung nichtstöchiometrischer Verbindungen berichtet (Ln_xN_y). Zudem müssen bei solchen Reaktionen Temperaturen zwischen 375 und 500 °C erreicht werden, um Nitride hinreichend hoher Qualität zu erhalten.^[24,59,60]

Mit der hier diskutierten Syntheseroute ist durch die Vororganisation von Lanthanoid und Stickstoff im Komplex-Molekül eine stöchiometrische Zusammensetzung von Ln : N = 1 : 1 bereits gewährleistet.

Die synthetisierten Pulver zeigen Reflexe mit auffällig breiten Profilen im Röntgenbeugungsdiagramm. Eine Reflexverbreiterung in Pulverdiffraktogrammen tritt oft dann auf, wenn die im Produkt enthaltenen Kristallite eine Größe im Nanometerbereich aufweisen. Solche nanokristallinen LnN-Partikel zeigen eine erhöhte Reaktivität gegenüber Sauerstoff und sind für weitere Reaktionen, in denen reaktives Nitrid-Material benötigt wird, von Nutzen. Zudem zeigen nitridhaltige Verbindungen ein immer größer werdendes Anwendungspotential in der Materialchemie.^[4-6,191]

Die Gleichungen 8-1, - 2 und -3 beschreiben die unterschiedlich durchgeführten Reaktionen zum Lanthanoid-Nitrid, ausgehend von 1-Ln oder 2-Ln und unter Zugabe von LiNH₂ oder CaH₂. Alle Pyrolysereaktionen wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Für die Reaktionen wurde ein Versuchsaufbau gemäß Kapitel 3.1.4 verwendet.



Die Ausgangssubstanzen wurden im stöchiometrischen Verhältnis miteinander vermengt und in einem Mörser innig verrieben. Die Reaktionsmischung wurde daraufhin in ein glasiertes Tonschiffchen oder einen Korundtiegel transferiert und anschließend auf Temperaturen zwischen 200 und 240 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Schiffchen entnommen und der darin enthaltene Feststoff von neuem gemörsert, dann wurde wieder erhitzt. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis das Produkt eine einheitliche Farbe zeigte. An der Oberfläche des Gemenges wurde nach jedem Pyrolysevorgang die Bildung eines feinfaserigen pelzartigen farblosen Feststoffes beobachtet. IR-Messungen und Tests bezüglich der Flammenfärbung beim Verbrennen der Substanz identifizierten diese Nebenprodukte als [LiCp] bzw. [CaCp₂]. Als weiterer Nachweis für den Ablauf der Reaktion wurde der charakteristische Geruch von Ammoniak wahrgenommen, welcher beim Öffnen des Reaktionsgefäßes auftrat.

Die Cp-haltigen Nebenprodukte können durch Auswaschen mit n-Pentan oder mittels Sublimation im Vakuum (10⁻³ mbar) vollständig entfernt werden.

Um die experimentell erhaltenen Daten quantitativ mit den theoretischen Erwartungen vergleichen zu können, wurden zusätzlich DFT-Rechnungen durchgeführt, die eine Energiebilanz für die Abbaureaktion zum Lanthanoid-Nitrid angeben können. Die Berechnungen dazu wurden innerhalb eines Kooperationsprojekts mit Maron *et al.* (s. Publikationsliste, Kap. 14) durchgeführt.

Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie-Experimente, EDX, REM und TEM-Untersuchungen, sowie C/N/H-Elementaranalyse wurden zur näheren Charakterisierung der Produkte angefertigt. Der Restkohlenstoffgehalt der Abbauprodukte bewegte sich im Bereich < 7 %.

8.1.2 *In-situ*-röntgenographische Untersuchungen

Die Bildung von LnN wurde *in situ* mit temperaturabhängigen Pulverdiffraktometrie-Experimenten verfolgt. Aus den erhaltenen Daten konnte so der Temperaturbereich der Nitrid-Bildung sowie eventuell auftretende Phasenumwandlungen der kristallinen Addukte 1-Ln und 2-Ln untersucht werden.

Zur Durchführung der Experimente mussten die Pulverproben speziell präpariert werden. Sowohl LiNH_2 und CaH_2 als auch 1-Ln und 2-Ln sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die Kapillaren mussten auch während der Messung permanent unter Argonatmosphäre stehen. Trotzdem sollte gewährleistet werden, dass der bei der Abbaureaktion entstehende Gasdruck wieder abgebaut werden konnte. Ein von Rannabauer entwickelter Versuchsaufbau wurde verwendet und für unsere Zwecke leicht modifiziert (Abb. 8-1).^[63]

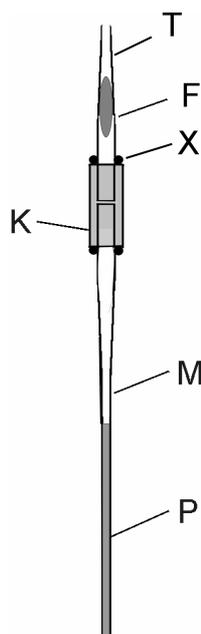


Abbildung 8-1: Markröhrchen zur Messung luftempfindlicher stark gasentwickelnder Proben.
 P : Probe
 M: Markröhrchen
 F: Dicht-Fett
 K: PVC-Schlauchkupplung
 X: Zweikomponenten-Klebstoff
 T: Glastrichter eines abgebrochenen Markröhrchens

Um eine bessere Abdichtung zwischen Glaskappe und Markröhrchen zu erreichen, wurden die Ränder des Dichtungsschlauchs zusätzlich mit Zweikomponentenkleber versiegelt. Während der Messung drückt das frei werdende Gas das abdichtende Fett langsam aus der Öffnung des Röhrchens heraus, ohne dass Luft in das Innere gelangt. Dabei ist es wichtig, genügend Dichtfett in der Glaskappe des Röhrchens zur Verfügung zu stellen. Selbst sehr luft- und hydrolyseempfindliche Proben können auf diese Weise untersucht werden.

8.1.2.1 [$\{\text{Cp}_2\text{LnNH}_2\}_2$] (Ln = Dy, Ho, Er, Yb)

Bei der röntgenographischen Charakterisierung der Einkristalle von [$\{\text{Cp}_2\text{LnNH}_2\}_2$] konnten Anzeichen auf das Vorliegen verschiedener Phasenmodifikationen gefunden werden (Kap. 5.5.2). Während 2-Er in der kubischen Raumgruppe $Im\bar{3}$ kristallisiert, wurden die Einkristalldaten der übrigen 2-Ln (Ln = Dy, Ho, Yb) in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ verfeinert.

Temperaturabhängige pulverdiffraktometrische Experimente (T-XRD-Untersuchungen) wurden durchgeführt, um die Bildung anderer Phasen bzw. Pyrolyseprodukte zu verfolgen. Die synthetisierten 2-Ln (Ln = Dy, Ho, Er, Yb) zeigen im Temperaturbereich 20 - 300 °C verschiedene kristalline Phasen von 2-Ln. In Abbildung 8-2 ist das T-XRD-Diagramm von

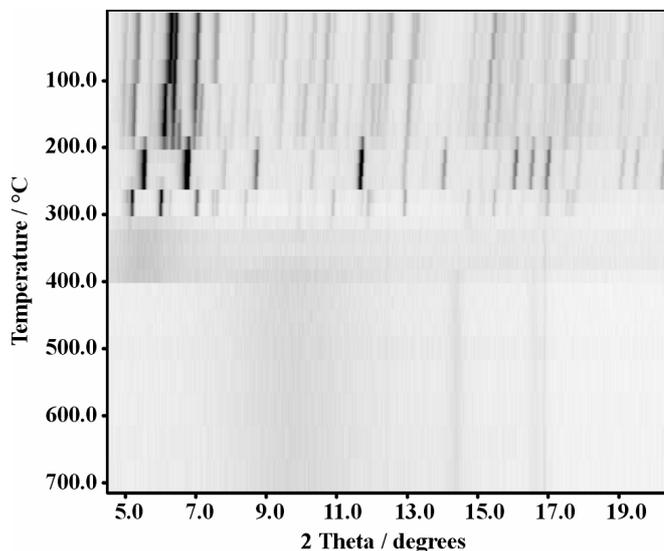


Abbildung 8-2: Temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktometrie von [$\{\text{Cp}_2\text{HoNH}_2\}_2$] (Mo-K α_1). Die Probe wurde erst bei Raumtemperatur gemessen und dann sofort auf 50 °C erwärmt. Anschließend wurde in Schritten von 20 °C weiter erhitzt (1.3 °C/min) und jeweils innerhalb von ca. 90 min ein Diffraktogramm aufgenommen.

2-Ho im Temperaturbereich 20 - 700 °C dargestellt.

Die Raumtemperaturphase bleibt bis 100 °C erhalten, dann spalten die Reflexe auf und eine bis 200 °C stabile β -Phase wird gebildet. Von 200 - 260 °C und von 260 - 300 °C werden reflexärmere kristalline γ - und δ -Phasen von 2-Ln beobachtet. Ab 300 °C schmilzt die Verbindung und zersetzt sich ab 400 °C zu Holmiumnitrid. Das Auftreten zweier breiter intensitätsschwacher Reflexe bei 14.5 und 16.8° 2 θ (Mo-K α_1) zeigt dies deutlich.^[59]

Eine schärfere Beugungslinie bei 16.9 ist ein vom Ofen verursachter gerätebedingter Reflex. Ein breiter Reflex kann außerdem zwischen 9 und 11 ° 2 θ beobachtet werden. Amorpher Kohlenstoff, gebildet aus der thermischen Zersetzung der Cp-Ringe, liefert eine Erklärungsmöglichkeit dafür.

Das Beugungsdiagramm der Phase aus dem Temperaturbereich 200 - 260 °C ist identisch mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm aus den Einkristalldaten von 2-Er. Der untersuchte Einkristall von 2-Er stellt also lediglich die γ -Modifikation seiner Raumtemperatur- α -Phase dar.

8.1.2.2 [$\{\text{Cp}_2\text{LnNH}_2\}_2$] und $[\text{Cp}_3\text{LnNH}_3]$ mit LiNH_2 und CaH_2 .

Sowohl 1-Ln als auch 2-Ln eignen sich für thermische Zersetzungsreaktionen zu Nitriden. Da die Ammin-Cp-Komplexe von Samarium und Gadolinium zuvor nicht in ihre korrespondierenden Amido-Komplexe umgewandelt werden konnten, ist dies von besonderem Interesse. Somit kann auch aus diesen früheren Vertretern der Lanthanoidenreihe nanokristallines Nitrid-Material synthetisiert werden.

Abbildung 8-3 zeigt das T-XRD-Diagramm von 2-Er im Temperaturbereich 50 - 640 °C unter Zugabe einer stöchiometrischen Menge von LiNH_2 . (weitere T-XRD-Diagramme finden sich im Anhang, Kap. 12)

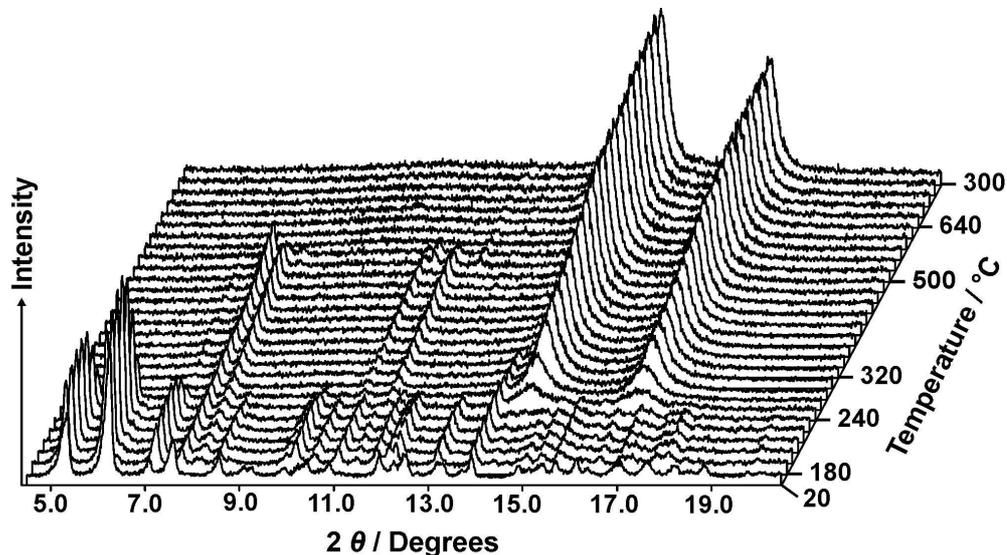


Abbildung 8-3: Temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktometrie von $[\{\text{Cp}_2\text{ErNH}_2\}_2]$ ($\text{Mo-K}\alpha_1$). Die Probe wurde erst bei Raumtemperatur untersucht und dann sofort auf 50 °C erwärmt. Anschließend wurde in Schritten von 20 °C weiter erhitzt (1.3 °C/min) und jeweils innerhalb von ca. 40 min ein Diffraktogramm aufgenommen. Nachdem die Messung bei 640 °C abgeschlossen war, wurde auf RT abgekühlt und ein weiteres Diffraktogramm gemessen.

Breite Reflexe sind ab 240 °C bei 14.5 und 16.8° 2θ ($\text{Mo-K}\alpha_1$) zu sehen. Ein stetiges Anwachsen der Intensität dieser Reflexe ist bis zu einer Temperatur von etwa 500 °C zu erkennen. Dies ist ein Zeichen für die zunehmende Kristallinität von frisch gebildetem LnN. Im Temperaturbereich 180 - 240 °C ist keine Phasenumwandlung von 2-Er zu beobachten. Die Anwesenheit von LiNH_2 bewirkt direkt die Umwandlung in das Nitrid. Es sind keine röntgenamorphen Übergangsbereiche zu erkennen.

Von 180 - 500 °C können Reflexe bei 7.0, 7.6, 8.0, 10.8 und 11.5° 2θ beobachtet werden. Sie sind dem gebildeten Nebenprodukt $[\text{LiCp}]$ zuzuordnen. Die Präsenz dieser Reflexe bereits bei 180 °C zeigt, dass schon bei Temperaturen unter 180 °C eine Reaktion mit den

Cp-Ringen des Erbium-Komplexes stattfinden muss. LiNH_2 zeigt einen Reflex bei $13.8^\circ 2\theta$, der zwischen 200 und 320 °C zunehmend an Intensität abnimmt und dann gänzlich aus den Pulverdiffraktogrammen höherer Temperatur verschwindet.

T-XRD-Untersuchungen mit Gemengen anderer 1-Ln und 2-Ln ergaben, dass die Bildungstemperatur von Lanthanoid-Nitriden unter den gegebenen Bedingungen zwischen 240 und 280 °C liegt.

In Abbildung 8-4 ist ein Ausschnitt aus dem Pulverdiffraktogramm von DyN zu sehen ($\text{Mo-K}\alpha_1$), welches aus der Umsetzung von 1-Dy mit LiNH_2 gewonnen werden konnte. Neben den breiten Reflexen von Dysprosiumnitrid sind deutlich die schärferen Reflexe von $[\text{LiCp}]$ zu erkennen. Ein aus Literaturdaten berechnetes Pulverdiffraktogramm von $[\text{LiCp}]$ ist darunter zum Vergleich abgebildet.^[192] Abbildung 8-5 zeigt Ausschnitte aus den Pulverdiagrammen aller in dieser Forschungsarbeit synthetisierten Ln-Nitride ($\text{Mo-K}\alpha_1$). Nur der Bereich der ersten beiden Reflexe (111) und (200) von LnN ist zu sehen.

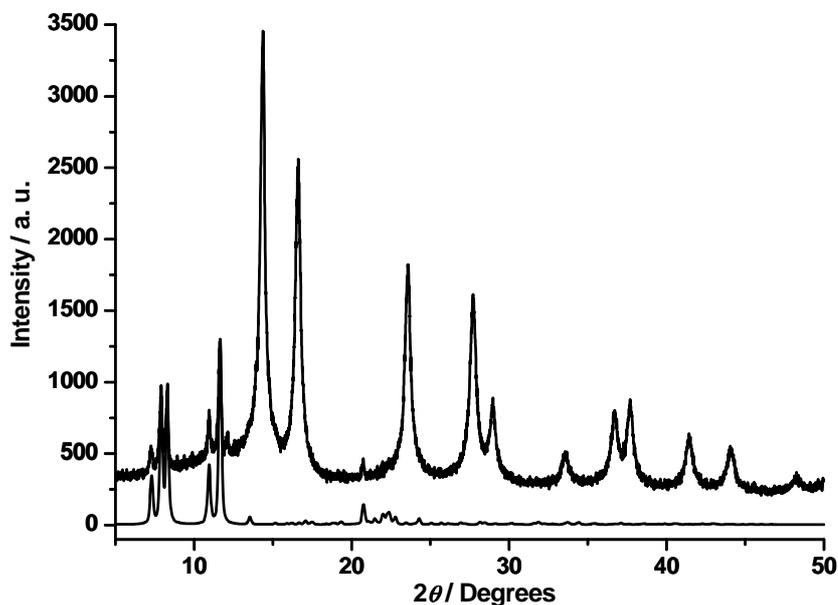
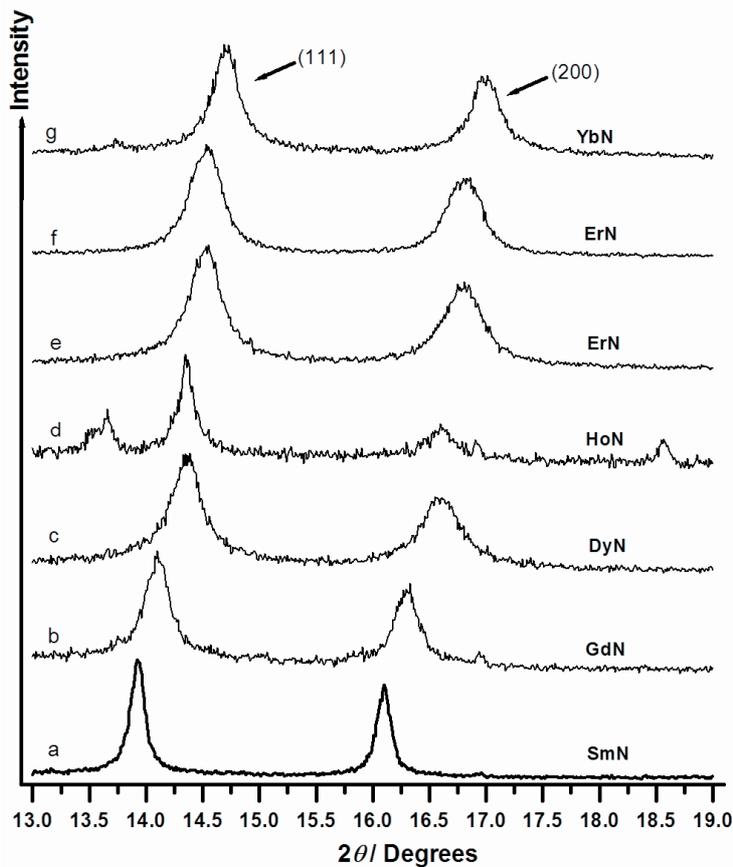


Abbildung 8-4: Pulverdiagramm von nanocrystallinem DyN und dem Nebenprodukt LiCp ($\text{Mo-K}\alpha$). Darunter zum Vergleich das aus den Literaturdaten berechnete Pulverdiffraktogramm von $[\text{LiCp}]$.^[192]

**Abbildung 8-5:**

Diffraktogramme von nanokristallinem LnN im Bereich 13–19 2θ (Mo- K_{α}).

Edukte waren:

- a) **1-Gd** + LiNH_2
- b) **1-Sm** + LiNH_2
- c) **1-Dy** + LiNH_2
- d) **2-Ho** + CaNH_2
- e) **1-Er** + LiNH_2
- f) **2-Er** + LiNH_2
- g) **1-Yb** + LiNH_2

Ein deutlicher Unterschied kann zwischen den Nitrid-Reflexen in Diffraktogramm d und denen der übrigen Diagramme erkannt werden. HoN wurde hier aus der Reaktion von 2-Ho mit CaH_2 erhalten. Das Reflexprofil ist dort nicht so breit wie in den Beugungsdiagrammen der anderen. Außerdem sind noch zusätzliche Reflexe bei 13.4 und 18.4° 2θ vorhanden, die auf das Vorhandensein von noch nicht umgesetztem CaH_2 schließen lassen.

Zur Synthese möglichst feinkristalliner und phasenreiner Produkte ist die Reaktion mit LiNH_2 der mit CaH_2 vorzuziehen.

Eine signifikante Reflexverbreiterung tritt in der Regel nur dann auf, wenn die im Pulver befindlichen Kristalle weniger als 100 000 Elementarzellen enthalten.^[193] Anhand der Kristallstruktur von kubischem Erbiumnitrid mit $a = 483.9$ pm besitzen die im Rohprodukt enthaltenen ErN-Kristallite höchstens einen Durchmesser von 225 nm Kantenlänge. Aufgrund der großen Reflexbreiten in den Diffraktogrammen sind also LnN-Kristallite in der Größenordnung von Nanometern zu erwarten.

Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung können Aussagen über die durchschnittliche Kristallitgröße d_K gemacht werden.^[193] Die LnN-Reflexe wurden daraufhin mit einer Pseudo-Voigt-Funktion angepasst und die daraus ermittelten Halbwertsbreiten der Reflexe b

und Beugungswinkel θ sowie der Wellenlänge λ in die Scherrer-Formel eingetragen (Gl. 8-4).^[193]

$$d_k = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (8-4)$$

Zusätzlich wurde mit Hilfe eines Faktors k die gerätebedingte Reflexverbereitung bei der Berechnung der Kristallitgröße berücksichtigt. Unter Verwendung eines SiO_2 -Standards wurde k bestimmt ($d_k = 2\text{-}3 \mu\text{m}$).

Für Umsetzungen mit CaH_2 wurden Kristallitgrößen zwischen 100 und 200 nm ermittelt, bei Zugabe von LiNH_2 liegen diese nur noch zwischen 10 und 50 nm.

8.1.3 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Die aus den röntgenographischen Untersuchungen heraus ermittelten Kristallitgrößen für die Umsetzung von 2-Ln und 1-Ln mit LiNH_2 (Gl. 8-1 und 8-3) wurden auch mit elektronenmikroskopischen Messungen verifiziert. Die Werte aus der Abschätzung mit der Scherrer-Gleichung liefern immer Durchschnittswerte für alle in der Probe vorhandenen LnN-Kristallite. Für viele Anwendungen in der Materialchemie ist es jedoch wichtig zu wissen, wie inhomogen die Größenverteilung der Partikel im Material ist und ob die Kristallite größere Aggregate bilden oder fein-dispergiert im Pulver vorliegen. REM- und TEM-Untersuchungen wurden an den in Pentan gewaschenen Produkten aus den ErN- und HoN-Synthesen (Gl. 8-1) durchgeführt. An den zur Verfügung stehenden Mikroskopen ist keine Vorrichtung zum Einschleusen luftempfindlicher Proben vorgesehen. Mit Hilfe einer N_2 -Dusche wurde versucht, die Proben möglichst unzersetzt in das Mikroskop einzuschleusen. Eine leichte Oxidation der Probe konnte jedoch nicht verhindert werden. In Abbildung 8-6a und 6b sind REM-Aufnahmen von ErN-Partikeln zu sehen.

Kugeln stark agglomerierter ErN-Partikel wurden gebildet. In Abbildung 8-6b können bereits würfelförmige Strukturen erkannt werden. Sie liegen beliebig orientiert in den fast $1 \mu\text{m}$ großen Agglomeraten vor.

TEM-Untersuchungen wurden an den Proben durchgeführt um nachzuprüfen ob es sich bei den würfelförmigen Teilchen tatsächlich um kristallines ErN handelt. Abbildung 8-7a zeigt die TEM-Aufnahme einiger ErN-Kristallite, Abbildung 8-7b die Elektronenbeugungsaufnahme an derselben Stelle.

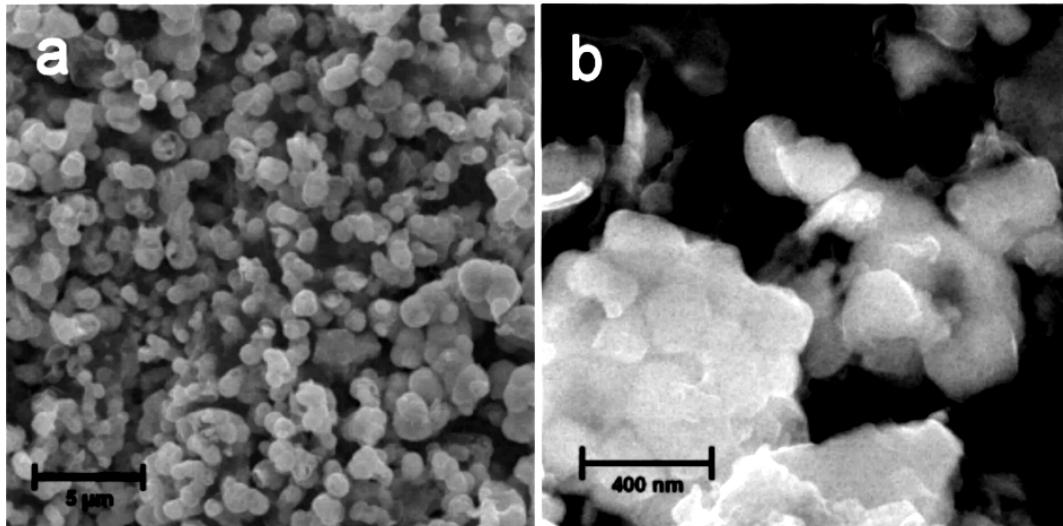


Abbildung 8-6: a) REM-Aufnahme von aggregiertem ErN-Pulver b) Vergrößerte Aufnahme des ErN-Rohproduktes.

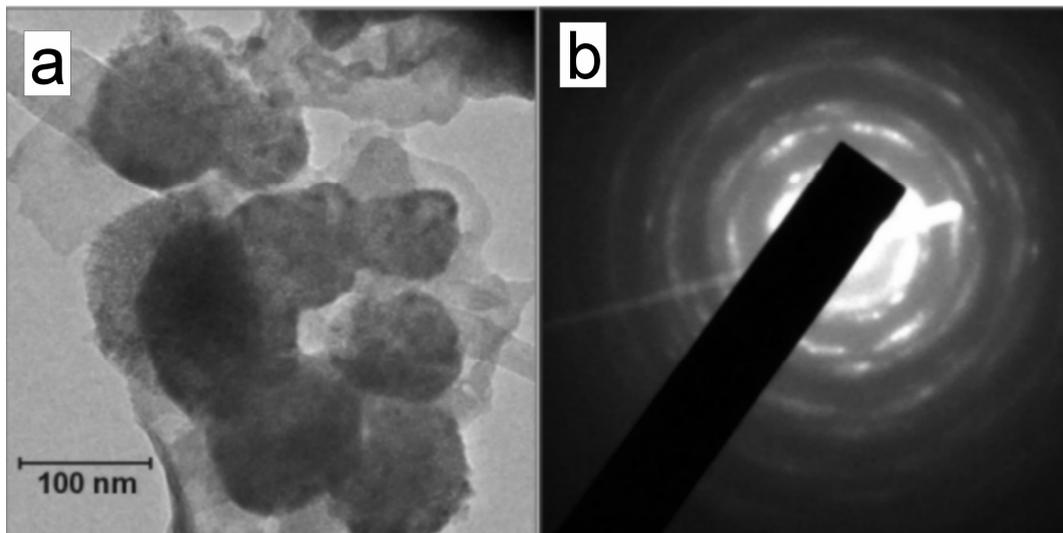


Abbildung 8-7: a) TEM-Aufnahme von ErN-Kristalliten b) Elektronenbeugungsaufnahme an einigen ErN-Kristalliten.

Die TEM-Aufnahmen zeigten Kristallitgrößen von 100 – 50 nm. Kristallite kleinerer Kantenlänge konnten anhand von TEM-Aufnahmen nicht identifiziert werden. Abbildung 8-7a zeigt jedoch deutlich, dass die Kristallite keine scharfen Kanten mehr aufweisen. Die Beugungsaufnahmen (Abb. 8-7b) lieferten weitere Hinweise für diese Annahme. Keine klaren Reflexe sind mehr erkennbar sondern ringförmig ausgedehnte Intensitäten, wie es bei Messungen an Pulvern üblich ist. Höchstwahrscheinlich sind die LnN-Partikel durch das Einschleusen der Probe bereits von Luftsauerstoff angegriffen worden. Eine so hohe Reaktivität gegenüber O_2 ist für Lanthanoid-Nitride eher ungewöhnlich. Handelsübliches

LnN ist über Stunden durchaus an Luft lagerbar. Aufgrund der geringen Partikelgröße ist es jedoch denkbar, dass die Oxidationsempfindlichkeit und Reaktivität der Verbindung stark zugenommen hat.

Anhand der Beugungsringe konnte eine Abschätzung der Zellkonstanten erfolgen. Die stärksten Reflexe wurden zuerst optisch mit einem Lineal ausgelesen. Mit Hilfe des Kamera-Abstands im Mikroskop konnten schließlich die vier schärfsten und intensivsten Beugungswinkel auf die Netzebenenabstände d umgerechnet werden. Kalibriert wurde mit Si_3N_4 .

Für die Reflexe (200), (220), (311) und (420) ergaben sich d -Werte von 2.42, 1.72, 1.45 und 1.09. Die Werte weichen maximal 1 % von denen der Literatur ab. Aus dem Reflex (200) errechnet sich eine Zellkonstante von $a = 484$ pm. Dieser Wert kann als hinreichend genaues Indiz für das Vorliegen von ErN-Kristalliten betrachtet werden.

8.1.4 DFT-Rechnungen

Bei dem thermischen Abbau von 1-Ln und 2-Ln handelt es sich um Vorgänge im Festkörper, meist in Verbindung mit Phasenübergängen. Daher kann mit den DFT-Berechnungen (Kooperation mit Maron *et al*) in der Gasphase nur eine grobe Abschätzung getroffen werden. Die freien Gibbs'sche Energien für Gleichung 8-1 und 8-3 wurden für Temperaturen von 25 und 300 °C berechnet. Tabelle 8-1 gibt die erhaltenen Werte wieder.

Die Rechnungen stimmen mit den experimentellen Beobachtungen überein. Die Reaktionen sind bei hohen Temperaturen weniger endotherm als bei Raumtemperatur.

Tabelle 8-1: Gibbs'sche Freie Energien (kcal mol^{-1}) für die Reaktion von 1-Sm, 1-Dy, 2-Sm und 2-Dy mit LiNH_2 zu SmN bzw. DyN.

Edukt		25 °C	300 °C
[$\{\text{Cp}_2\text{LnNH}_3\}_2$]	Sm	84.00	63.80
	Dy	96.71	75.70
[Cp_3LnNH_3]	Sm	67.54	40.76
	Dy	75.73	33.09

Pyrolysereaktionen unter Verwendung der Ammin[tris(cyclopentadienyl)]lanthanoide zeigen energetisch günstigere Bedingungen als die Amido-Derivate. Außerdem lassen sich laut Rechnung die Sm-haltigen Komplexe leichter zum Nitrid zersetzen als die Dy-Verbindungen.

8.2 CO₂-haltige „Single Source Precursor“

8.2.1 Einleitung

In den letzten Kapiteln konnte gezeigt werden, dass sich CO₂ in Ln-N-Bindungen insertieren lässt. Neuartige Komplexe, welche die chemische Baueinheit O₂CN enthalten, konnten erfolgreich synthetisiert werden. In Kap. 8.1 konnte schließlich gezeigt werden, dass Lanthanoid-Komplexe mit einer Ln-N-Bindung (1-Ln, 2-Ln) zu nanokristallin vorliegenden Nitriden thermisch abgebaut werden können. 1-Ln und 2-Ln können damit als „Single Source Precursor“ für die Synthese von LnN bezeichnet werden.

Bereits mit CO₂ zur Reaktion gebrachte Lanthanoid-Komplexe wurden unter verschiedenen Reaktionsbedingungen thermisch abgebaut. Die Produkte aus diesen Pyrolysereaktionen wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalytik untersucht.

8.2.2 Thermischer Abbau CO₂-haltiger Lanthanoid-Komplexe

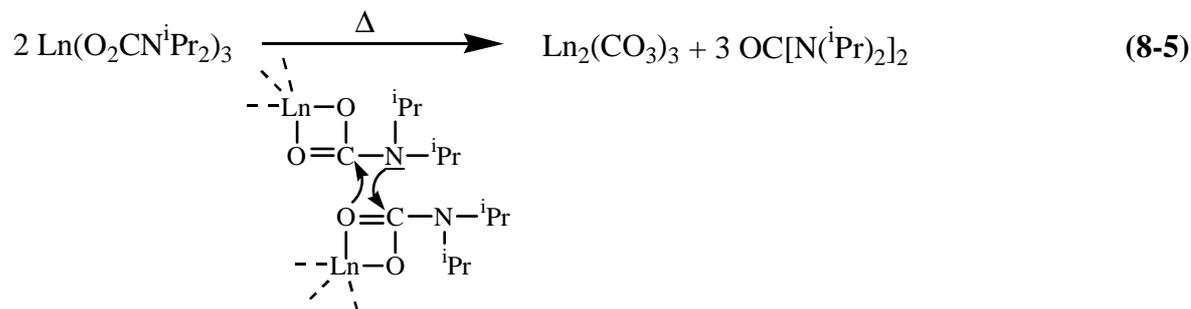
8.2.2.1 $[\{\text{Ln}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4]$ (Ln = Ce, Nd, Sm, Eu)

Wie bereits frühere Untersuchungen ergeben haben, führen thermische Zersetzungen von Diisopropylcarbamato-Komplexen zu O/C/N-haltigen Stoffen. Im N₂- bzw. Ar-Schutzgasstrom findet Zersetzung zu den Oxid-Verbindungen von dreiwertigen Lanthanoiden statt.

Unter reduzierenden Bedingungen (Na, NH₃-Strom) zeigen die IR-Spektren dieser Zersetzungsprodukte Schwingungsbanden, die auf die Anwesenheit von Carbonaten oder C/N-haltigen Molekülfragmenten hindeuten.

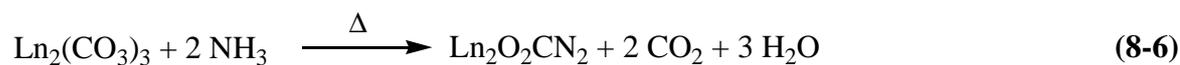
Weitere röntgenographische und thermoanalytische Untersuchungen während dieser Forschungsarbeit bestätigten die Bildung von Oxid-Cyanamiden. Der Reaktionsmechanismus, der bei diesem Pyrolyseprozess auftritt, konnte weiter aufgeklärt werden.

Das elektrophilste Fragment im Carbamato-Liganden ist das Kohlenstoffatom der Carbonyl-Gruppe, während das Stickstoffatom und das Carbonyl-O-Atom eher als Nukleophile bezeichnet werden können. Bei thermischer Anregung kann daher ein nukleophiler Angriff vom N-Atom eines benachbarten Liganden an das Carbamat-C-Atom stattfinden. Ein viergliedriger Übergangszustand bewirkt schließlich die Abspaltung von Diisopropylharnstoff und Bildung von Lanthanoid-Carbonaten. Gleichung 8-5 zeigt den Übergangszustand und eine mögliche Reaktionsgleichung für die Pyrolysereaktion.



Im Sinne einer Disproportionierung können so aus zwei Carbamato-Komplexen ein Metall-Carbonat und ein Diisopropylharnstoff-Molekül entstehen.

Wird unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet, bilden sich unter Abspaltung von CO₂ die Oxide. Unter NH₃-Atmosphäre hingegen reagieren die Carbonate dann weiter zu Oxid-Cyanamiden (Gl. 8-6).



Die synthetisierten Lanthanoid-Oxid-Cyanamide (Ln = Ce, Nd, Sm, Eu) enthielten große Verunreinigungen durch Kohlenstoff. Die Abspaltung von Diisopropylharnstoff läuft nicht vollständig ab und eine Zersetzung der CH-haltigen Fragmente tritt auf. Durch Änderung der Pyrolysebedingungen (Ampullenreaktionen, Erhöhung des Na-Gehalts, H₂-Gas-Strom) konnten entweder Ln₂O₃ oder NaLnO₂ isoliert werden.

Die Wahl anderer eventuell reaktiverer Lanthanoid-Ionen (Ce, Nd, Sm) führte ebenfalls zu den bereits bekannten mehrphasigen kohlenstoffhaltigen Produkten.

8.2.2.2 [{Cp₂ErNH₂}]₂

Die Untersuchungen aus den heterogenen Fest-Gas-Reaktionen unter CO₂-Atmosphäre (s. Kap. 6.2) haben gezeigt, dass Cp-Ringe gute Abgangsgruppen darstellen können. Der Kohlenstoffgehalt im thermisch abgebauten Endprodukt ist daher deutlich niedriger. Aus der Carboxylierungsreaktion von [{Cp₂ErNH₂}]₂ in Toluol wurde ein Produkt erhalten, bei dem nicht eindeutig geklärt werden konnte, ob es sich bei einigen Schwingungsbanden im IR-Spektrum um Carbamato-Banden oder solche von koordiniertem Solvens handelte (vergl. Kap. 6.1.5).

Das Erhitzen dieses Produkts auf 200 °C führte zu erneutem Massenverlust. Die Bildung einer Verbindung, deren IR-Spektrum nun einige Unterschiede zum Spektrum des Carboxylierungsproduktes aufweist, ist in Abbildung 8-8 zu sehen.

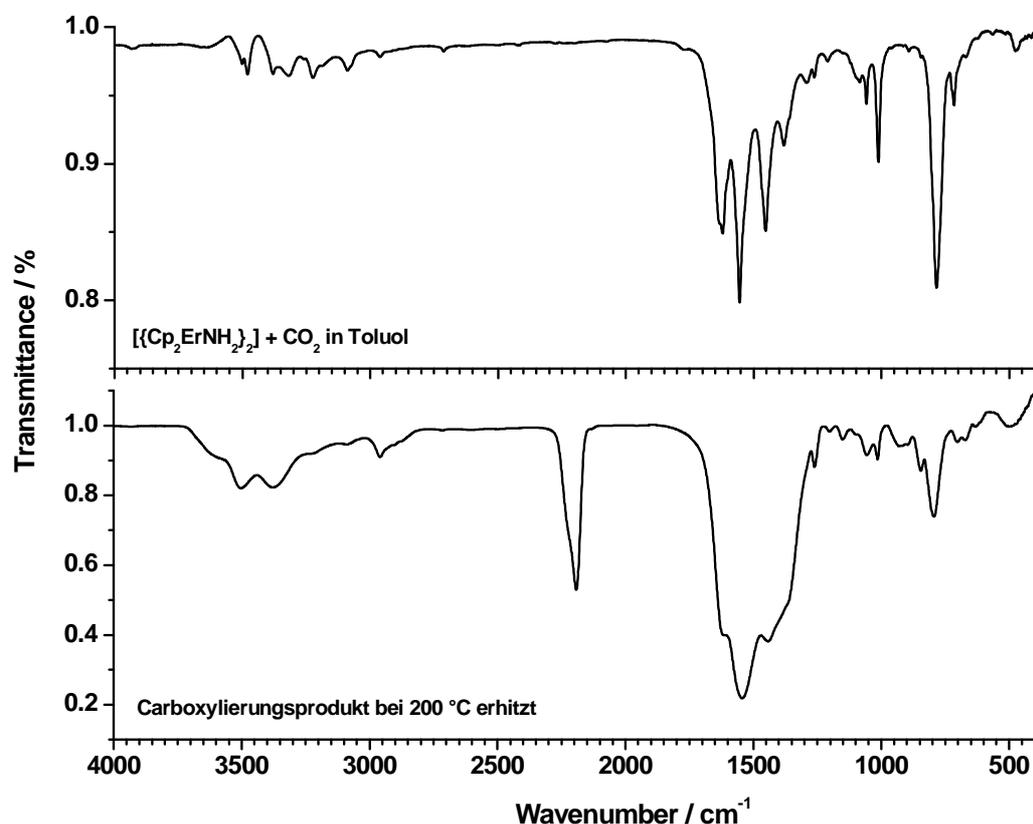


Abbildung 8-8: IR-Spektrum vom CO₂-Insertions-Produkt aus einer Suspension von [(Cp₂ErNH₂)₂] in Toluol und nach dem thermischen Abbau bei 200 °C unter Vakuum (10⁻³ mbar).

Man sieht deutliche Unterschiede im Wellenzahlenbereich 3500 - 2900. Die scharfen NH-Valenzschwingungen bei 3501, 3380, 3320 und 3225 cm⁻¹ sind nicht mehr zu sehen. Stattdessen können breite Banden bei 3601, 3501, 3378 cm⁻¹ beobachtet werden. Die Intensität und Form dieser Absorptionen sind typisch für N-H-N und N-H-O-Brücken, wie sie zum Beispiel im Ammoniumcarbamat zu sehen sind (s. Kap. 6.1.2). Die intensitätsschwache Schwingung bei 2995 cm⁻¹ zeigt an, dass bereits Cp abgespalten wurde. Es liegt nun als oligomere C-H-Komponente im Feststoff vor (s. Kap. 6.2.3). Eine Bande starker Intensität und symmetrischer Form tritt bei 2192 cm⁻¹ auf. Im Spektrum der Ausgangssubstanz konnte in diesem Wellenzahlenbereich kein Signal beobachtet werden. Die drei starken Absorptionen bei 1620, 1544 und 1442 haben sich in ihrer Lage nur um wenige Wellenzahlen verändert. Auffällig ist jedoch die geringere Auflösung dieser

Banden. Auch die Lagen der restlichen Signale im Spektrum haben sich in Bezug zum Schwingungsdiagramm des Edukts kaum verändert. Nur die Intensität der Absorptionsbanden hat abgenommen.

Das Schwingungsspektrum des Pyrolyseprodukts gleicht dem von Ammoniumcarbamat sehr (s. Kap. 6.1.2). Die breiten Banden ohne Veränderung ihrer relativen Lage im Spektrum deuten auf einen höheren Kondensationsgrad hin. Die Anwesenheit von Toluol kann aufgrund der Pyrolysetemperatur (200 °C) vermutlich ausgeschlossen werden.

Die Bande bei 1620 cm⁻¹ ist ein deutlicher Hinweis auf die Anwesenheit von O₂CN-Gruppen. Zusätzliche vorhandene CO₃²⁻-Gruppen können jedoch aufgrund der Breite dieser Signale nicht ausgeschlossen werden. Die Absorptionsbande bei 2185 cm⁻¹ kann wegen ihrer Intensität nur der Valenzschwingung eines carbonyl- bzw. OCN-haltigen Molekülfragments zugeordnet werden.^[159,160] Die Präsenz von Kohlenmonoxid an einem Lanthanoid-Komplex ist bei den vorliegenden Temperaturbedingungen eher unwahrscheinlich.

Das Auftreten dieser Schwingungsbande kann jedoch auch die Anwesenheit eines agostisch wechselwirkenden Protons bedeuten. Eine Koordination von CO₂ an das Ln-Zentrum kann wegen der fehlenden Bande im Spektrum des Edukts nicht in Betracht gezogen werden. Zudem stellt sich die Frage nach der Existenz eines Imidocarbonato-Komplexes (s. Kap. 7.3.2). Die Valenzschwingung eines Ln-N-koordinierten Carbamat-Fragments wäre mit Sicherheit zu höheren Schwingungsfrequenzen hin verschoben. Ob dabei Frequenzen von über 2100 cm⁻¹ auftreten können, werden quantenchemische Berechnungen zeigen.

Der Feststoff wurde einer Elementaranalyse bezüglich der Elemente C, H, O, N und Er unterzogen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung ergaben eine Zusammensetzung C₆H₆NO₄Er₂. Ein Teil des C-H-Gehalts muss in Form von Zersetzungsrückständen von Cp in der Verbindung enthalten sein. Die zugehörigen Banden im IR-Spektrum machen das deutlich. Ein anderer Teil des Wasserstoffs ist jedoch auch in Form von N-H-Fragmenten in der Verbindung vorhanden.

Mit jedem Ho-Atom hat ein CO₂-Molekül reagiert. Da ein N-Atom je Ho-Dimer in der Verbindung vorhanden ist, kann nur noch auf eine verbrückende OCN- bzw. O₂CN-Spezies geschlossen werden. Aufgrund des hohen Sauerstoffgehalts muss gleichzeitig von der Anwesenheit von Oxid-Ionen ausgegangen werden. Nur so kann ein Ladungsausgleich mit den Er-Ionen erreicht werden.

Eine mögliche Zusammensetzung für die carboxylierte Verbindung lautet somit [Er₄O₃(O₂CN)(O₃C)(OCN)]_n. Unter der Annahme, dass NH-Gruppen oder über das N-Atom

verbrückende O₂CN-Spezies vorliegen, ergibt sich die Zusammensetzung: [Er₄O₄(O₂CNH)₂]_n.

Die N-gebundenen H-Atome bilden dabei mit CO-Fragmenten Wasserstoffbrückenbindungen bzw. agostische Wechselwirkung am Metallzentrum aus. Bei den restlichen CH-Anteilen (C₄H₃) handelt es sich um Rückstände aus den Zersetzungsreaktionen der Cp-Ringe.

9 Diskussion und Ausblick

Im Mittelpunkt dieses Forschungsprojektes stand die Erforschung neuer Syntheserouten zur Darstellung von neuartigen oder auch bereits bekannten Lanthanoid-Oxonitridocarbonaten. Dieses Syntheseziel wurde im Allgemeinen unter Verwendung von wohlfeilem, jedoch auch recht reaktionsträgem Kohlendioxid erreicht.

Als Ln-Spender für alle folgenden Reaktionsschritte dienten Lanthanoid-Trichloride. Unterschiede bezüglich der Reaktivität zwischen den solvatisierten und unsolvatisierten Verbindungen wurden beobachtet und ihre Abhängigkeit in Bezug auf die Wahl des verwendeten Lösungsmittels erforscht.

Als reaktive Ln-haltige CO₂-freie Ausgangsverbindungen wurden stickstoffhaltige Komplex-Verbindungen verwendet. Wichtig war es in diesem Zusammenhang, zwischen zwei Arten von Liganden zu unterscheiden. Die eine Ligandenspezies sollte ein möglichst reaktives Zentrum für die Kohlendioxid-Insertionsreaktion darstellen. Zu diesem Typ gehörten die Bis(trimethylsilylamido)-, Ammin-, Amido- und Alkylamino-Liganden. Die anderen Liganden sollten den gebildeten CO₂-haltigen Komplex stabilisieren, jedoch gegebenenfalls auch wieder restlos thermisch abspaltbar sein. Hierfür wurden Cyclopentadienyl-Liganden verwendet.

Diese molekularen Vorläuferverbindungen für Insertionsreaktionen mit CO₂ mussten hohen Reinheits- und Charakterisierungs-Ansprüchen genügen. Die Kontamination mit Sauerstoff war unbedingt zu vermeiden, um anhand der Sauerstoffanalyse am Ende der Carboxylierungsreaktion auf die Menge von insertiertem CO₂ Rückschlüsse ziehen zu können. Zudem mussten die Verbindungen hinreichend gut charakterisiert und im Multigramm-Maßstab synthetisierbar sein. Für die homoleptischen trimethylsilylhaltigen Lanthanoid-Verbindungen konnten hierzu genügend Informationen in der Literatur gefunden werden.^[58,101] Für die Cp-haltigen Komplexe war dies nicht immer der Fall.^[52,100] Hier wurde ein Großteil des zeitlichen Rahmens dieser Forschungsarbeit für eine möglichst vollständige und oft erstmalige röntgenstrukturanalytische, IR/Raman- bzw. NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Charakterisierung von Tris(cyclopentadienyl)-, Ammin[tris(cyclopentadienyl)]-, Amido[bis(cyclopentadienyl)]- und Bis(cyclopentadienyl)[bis(trimethylsilyl)amido]-Lanthanoiden verwendet. Es gelang, einige dieser Komplex-Verbindungen zum ersten Mal zu synthetisieren.

Innerhalb dieser Forschungsarbeit konnten diese Metallocene mit den Elementen Gd, Dy, Ho, Er und Yb als Zentralatom dargestellt werden. Es wäre interessant, sich nun den zweiwärtigen Lanthanoid-Metallocenen Eu, Yb, Sm zuzuwenden, und die entsprechenden BTMSA- (BTMSA = bis(trimethylsilyl)amido) und Cp-haltigen Komplexe herzustellen und strukturanalytisch zu untersuchen. Dabei könnten magnetisch und optisch interessante Verbindungen entstehen.

Für die Synthese CO₂-haltiger molekularer Vorläuferverbindungen konnte auf Erfahrungen aus der Diplomarbeit aufgebaut werden.^[155] Eine bereits gut untersuchte und praktikable Methode zur Darstellung von *N,N*-Diisopropylcarbamato-Komplexen wurde in den 70er Jahren von Calderazzo *et al.* berichtet.^[45] So konnte [Sm₄(O₂CNⁱPr₂)₁₂] gut im Gramm-Maßstab dargestellt und IR/Raman-spektroskopisch und strukturanalytisch erstmalig aufgeklärt werden.

Von Carboxylierungsversuchen mit Tris[bis(trimethylsilyl)amido]cer(III) (Ce-BTMSA) wurden keine Hinweise in der Literatur gefunden. Berichte über Umsetzungsreaktionen mit anderen Ln-BTMSA existieren jedoch bereits, so dass diese Erfahrungsberichte für die erfolgten CO₂-Umsetzungen verwendet werden konnten.^[61,148]

Mit den CO₂-Insertionsreaktionen von stickstoffhaltigen Cp-haltigen Lanthanoiden wurde wissenschaftliches Neuland betreten. Hier war es also vor allem wichtig, auf möglichst unterschiedliche Art und Weise CO₂ in die Ln-N-Bindung einzubauen. Eine detaillierte Analyse jedes einzelnen Produktes soll erst dann erfolgen, wenn die Carboxylierungsrouten mit dem höchsten Erfolgspotential ermittelt wurden.

Es wurde sowohl auf festkörperchemischem Weg als auch in Lösung und Suspension Kohlendioxid mit Ln-N-Bindungen in Komplexmolekülen zur Reaktion gebracht. Zusätzlich wurden erstmalig Umsetzungen in überkritischem CO₂ durchgeführt. Die ersten Analyseergebnisse sind vielversprechend. Alle getesteten Komplexe zeigten eine hohe Reaktivität gegenüber CO₂ und bildeten O/C/N-haltige Verbindungen.

Ursprünglich nicht in die Syntheseplanung mit einbezogen wurden die Umsetzungsversuche mit Triphosgen. Auf den ersten Blick scheint diese Verbindung wenig prädestiniert für den Einbau von CO₂. Als Zwischenstufe in organischen Synthesen wurde jedoch die Bildung von Carbaminsäureestern beobachtet. Wir konnten durch die Verwendung NH₃-haltiger Ln-Komplexe eine carbamathaltige Spezies isolieren und interessante NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen daran durchführen.

Die Synthese Ln/O/C/N-haltiger Festkörper wurde durch thermischen Abbau von molekular vororganisierten carbamathaltigen Lanthanoid-Komplexen erreicht.

Die CO₂-haltigen „Single Source Precursor“ [Ln(O₂CNⁱPr₂)₃]₄] (Ln = Nd, Eu, Sm) und das Carboxylierungsprodukt von [Cp₂ErNH₂]₂] konnten erfolgreich zu O/C/N-haltigen höherkondensierten Festkörpern pyrolysiert werden.

Oft führte jedoch bereits die Carboxylierung im Strömungsrohrföfen bzw. im Autoklaven unter überkritischen Bedingungen zu höher kondensierten O/C/N-Festkörpern, so dass dieser Schritt gleichzeitig mit dem CO₂-Einbau erfolgte.

Zusätzlich konnten innerhalb dieser Arbeit durch thermischen Abbau von [Cp₂LnNH₂]₂] und [Cp₃LnNH₃] hochaggregierte nanokristalline Lanthanoid-Nitride dargestellt werden. Nitridmaterialien bieten ein breites Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten für industrielle Prozesse. Die Synthese dieser reaktiveren Form von Seltenerd-Nitriden ist daher von besonderem Interesse.

9.1 Seltenerdchloride mit und ohne Lösungsmittel

Die Lanthanoid-Trichloride stellen die einzige Lanthanoidquelle für alle weiteren Syntheseschritte in dieser Arbeit dar. Eine möglichst hohe Reinheit dieser Edukte war daher wichtig. Die Umsetzungsreaktionen der nachfolgenden Syntheseschritte stellten unterschiedliche Anforderungen an das Chlorid-Material.

Für die Synthese der *N,N*-Diisopropylcarbamato-Komplexe war eine möglichst hohe Reaktivität des Lanthanoids wichtig, da die Reaktion zum Carbamat in Toluol stattfinden musste. LnCl₃(DME)₂ (DME = Dimethoxyethan) liegt daher nur verdünnt bzw. suspendiert im Reaktionssystem vor. Die Koordination mit DME bewirkt, dass jedes Ln-Ion isoliert innerhalb eines Komplex-Moleküls vorliegt. Die Reaktivität der Chlorid-Ionen ist damit ebenfalls erhöht und eine schnelle Reaktion mit dem in Lösung vorliegenden Diisopropylammoniumcarbamat kann stattfinden.

Die Synthese der DME-Addukte nach einer bekannten Literaturmethode bedarf für die Lanthanoide Sm – Lu keiner weiteren Verbesserung.^[194] So konnte aus gut zugänglichem Sm₂O₃ und SOCl₂ in DME mit 80 %iger Ausbeute analysenreines [SmCl₃(DME)₂] synthetisiert werden. Erstmals konnten Einkristalle dieser Verbindung röntgenographisch analysiert und strukturell aufgeklärt werden.

Bei der Synthese von DME-haltigen Trichloriden von La, Pr und Nd wird jedoch von Schwierigkeiten berichtet, einen konstanten DME-Gehalt am Komplex zu erreichen.^[194] Für stöchiometrische Umsetzungen stellt dies ein Erschwernis dar. Ein Ausweichen auf die

schon lange bekannten THF-Addukte^[91,92] erbrachte keine Verbesserung (THF = Tetrahydrofuran), da dort die gleiche Problematik beobachtet wurde.

Unsere Versuche Ln_2O_3 mit Thionylchlorid in unpolaren oder anderen polaren Lösungsmitteln zu chlorieren und somit adduktfreies feindispersiertes LnCl_3 zu synthetisieren, zeigten, dass carbonylhaltige Lösungsmittel mit aciden Protonen unter katalytischer Einwirkung von SOCl_2 Aldolreaktionen eingingen.

Nur La_2O_3 konnte bislang erfolgreich in Dichlormethan suspendiert und unter Einwirkung von SOCl_2 nach dreitägigem Rühren analysenrein gewonnen werden.

Für die Synthese der cyclopentadienyl- und trisamidhaltigen Lanthanoid-Komplexe wurde THF als Lösungsmittel verwendet. LnCl_3 sind gut in diesem Solvens löslich und so konnte direkt von den käuflichen, bereits vom Anbieter über Sublimation gereinigten LnCl_3 ausgegangen werden (Alfa Aesar 99.99 %).

9.2 Molekulare Vorläuferverbindungen

9.2.1 Tris[bis(trimethylsilyl)amido]cer(III)

Ce-BTMSA hat sich in vielerlei Hinsicht als gute und nützliche Vorläuferverbindung erwiesen. Die Darstellung dieses Triamids ist bereits gründlich erforscht und mit hohen Ausbeuten (70 – 80 %) verbunden.^[58,101] Da Ce-BTMSA einen sehr luftempfindlicher Vertreter der Ln-BTMSA darstellt, musste besonderes Gewicht auf die Reinheit des Schutzgases gelegt werden. Alle innerhalb dieser Forschungsarbeit dargestellten Ce-Verbindungen sind äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Das Lagern in einer Glovebox ist über einen längeren Zeitraum hinweg (> 24 h) nicht möglich. Der in Kapitel 3.1.1 beschriebene Schutzgas-Reinigungsprozess lieferte jedoch Argon und Stickstoff in ausreichend guter Qualität, um die Proben damit in Ampullen abzuschmelzen und über lange Zeit hinweg sicher aufzubewahren.

Ce-BTMSA erwies sich vor allem bei der Festkörperreaktion mit CO_2 als ein geeigneter Precursor. Ein Abspalten der methylhaltigen Fragmente erfolgte nicht vollständig und die mit der CO_2 -Insertion verbundene Bildung von Polysiloxanen wurde beobachtet.

Hier wäre die Synthese der einfach trimethylsilylierten $[\text{Ce}\{\text{NH}(\text{SiMe}_3)\}_3]$ und dimethylsilylierten $[\text{Ce}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3]$ Spezies eventuell mit der Bildung eines polysiloxanfreien Festkörpers verbunden. Durch intramolekulare Deprotonierung können so Silanderivate einfacher abgespalten werden. Eine gezielte CO_2 -Insertion ist an ein

sekundäres Amin aus Gründen verminderter Basizität eher möglich als beim vollständig silylierten Derivat Ce-BTMSA.

Ce-BTMSA hat sich außerdem als geeignetes Edukt für die Synthese von $[\text{Cp}_2\text{CeN}(\text{SiMe}_3)_2]$ erwiesen.

9.2.2 $[\text{Cp}_3\text{Ln}]$, $[\text{Cp}_3\text{LnNH}_3]$, $[\{\text{Cp}_2\text{LnNH}_2\}_2]$

Die Lanthanoid-Cp-Bindung ist hauptsächlich ionischer Natur. $[\text{Cp}_3\text{Ln}]$ zeigen daher eher geringe Löslichkeiten in den gängigen unpolaren Solvenzien. Die Kristallzucht von lösungsmittelfreien Komplexen muss daher meist über Sublimation erfolgen.

Röntgenstrukturanalytische Untersuchungen an diesen Verbindungen haben gezeigt, dass eine auffällig große Strukturvariation entlang der Lanthanoidenreihe auftritt.^[88] Die Raumgruppen, in denen diese Strukturen verfeinert wurden, wechseln oft von einem Element zum anderen. Von Samarocen existieren drei,^[118,119,195] von Lanthanocen zwei verschiedene Strukturlösungen.^[121,122] Die angegebenen Bindungsabstände und -winkel differieren teilweise beträchtlich. Nur acht der 15 möglichen Cp_3Ln -Strukturen (La – Lu) sind zuvor anhand von Einkristalldaten aufgeklärt worden. Der Grund für diese Unstimmigkeiten liegt im schnellen Kristallwachstum dieser polaren Komplex-Verbindungen. Bei der Kristallzucht über Sublimation treten schnell feine, verwachsene Kristallnadeln auf.

Die homoleptischen Lanthanoid-Metallocene $[\text{Cp}_3\text{Ce}]$, $[\text{Cp}_3\text{Ho}]$ konnten innerhalb dieser Arbeit röntgenographisch charakterisiert werden. Die isolierten Kristalle zeigten intrinsisch Verzwillingung an. Wird diese nicht erkannt, kann dem Kristall fälschlicherweise ein orthorhombisch primitives Kristallsystem zugeteilt werden.

Ein partiell-pseudomeroedrischer Drillingskristall von $[\text{Cp}_3\text{Ce}]$ lieferte einen Datensatz hinreichend guter Qualität. Das Trennen des Datensatzes in die einzelnen Drillings-Domänen gestattete es, eine Strukturlösung und Verfeinerung an einem unvollständigen Datensatz eines Individuums durchzuführen. Danach wurden die überlappenden Reflexe zum Datensatz hinzugefügt und die Struktur unter Verwendung der Zwillingsmatrix erneut verfeinert. Cp_3Ho -Einkristalle zeigten pseudomeroedrische Verzwillingung an. Nach dem Auffinden der Zwillingsmatrix konnte die Struktur zu hinreichend guten Gütefaktoren verfeinert werden.

Beide Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die aus pulverdiffraktometrischen Untersuchungen ermittelte Raumgruppe $Pbcm$ aus der Literatur^[117] konnte nicht bestätigt werden.

Um die kristallstrukturanalytischen Ergebnisse zu überprüfen, wurden Röntgenbeugungsexperimente an Pulvern durchgeführt. Für $[\text{Cp}_3\text{Dy}]$ konnte auf diese Weise ebenfalls eine primitive Zelle mit einem monoklinen Winkel von $\beta = 90.01^\circ$ indiziert werden.

Sowohl $[\text{Cp}_3\text{Ce}]$ als auch $[\text{Cp}_3\text{Ho}]$ kristallisieren in der gleichen Raumgruppe mit annähernd gleichen Zellparametern und monoklinen Winkeln. Eine pseudoorthorhombische Symmetrie tritt eventuell auch in den restlichen Cp_3Ln -Kristallen auf. Eine Neucharacterisierung der Kristallstrukturen dieser homoleptischen Komplexe würde eventuell neue Erkenntnisse über die Struktur dieser homoleptischen Cyclopentadienyl-Lanthanoid-Komplexe ergeben.

Weitere analytische Untersuchungen an diesen Komplexen zeigten zuvor noch unbeachtete Eigenschaften einiger Cp_3 -Verbindungen. Intensive Tribolumineszenz konnte bei $[\text{Cp}_3\text{Gd}]$ beobachtet werden. Die Substanz zeigt eine leuchtend blaugrüne Lichterscheinung, wenn die Cp_3Gd -Kristallite mechanisch beansprucht werden.

$[\text{Cp}_3\text{La}]$ erwies sich als eine geeignete Verbindung zur Messung von ^{13}C - und ^1H -MAS-NMR-Spektren. Das dynamische Verhalten der Cp-Ringe im Festkörper konnte dabei erstmalig untersucht werden.

Synthetisch interessant wurden die Cp_3Ln -Komplexe vor allem wegen ihrer Eigenschaft, temperaturstabile NH_3 -Addukte auszubilden. Birmingham *et al.* konnten in den 50er Jahren feststellen, dass diese Verbindungen gebildet werden können.^[51] Fischer *et al.* zeigten, dass grünes $[\text{Cp}_3\text{YbNH}_3]$ (1-Yb) über Sublimation unter Vakuum gereinigt werden kann und sich beim Erhitzen unter Normaldruck in eine gelbe Amido-Spezies umwandelt.^[57] Massenspektrometrische Untersuchungen ergaben, dass es sich hierbei um die dimere Verbindung $[\{\text{Cp}_2\text{YbNH}_2\}_2]$ (2-Yb) handelte.^[136] Die meisten analytischen Untersuchungen in der Literatur berichten ausschließlich über die Yb-Verbindung.^[115] Von Syntheserversuchen, weitere amminhaltige Lanthanoid-Metallocene zu synthetisieren, wurde innerhalb einer Dissertation berichtet.^[52] Es wurde festgestellt, dass weitere $[\text{Cp}_3\text{LnNH}_3]$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Er}$) im Rohprodukt der Ammonolysereaktion elementaranalytisch nachgewiesen werden konnten. Allerdings wurde vermutet, dass die Produkte gegenüber Vakuum und thermischer Behandlung instabil sind.

Wir konnten die Ammin[tris(cyclopentadienyl)]-Komplexe (1-Ln) von Sm, Gd, Dy, Ho, Er und Yb sowie die Amido[bis(cyclopentadienyl)]-Komplexe (2-Ln) von Dy, Ho, Er, Yb analysenrein im Multigramm-Maßstab darstellen und röntgenographisch, IR/Raman-

spektroskopisch und massenspektrometrisch analysieren. Zusätzlich wurden DFT-Rechnungen (Kooperation mit Maron *et al.*) und Berechnungen mit dem „Cone Angle Model“ nach Li *et al.* durchgeführt.^[112]

Die Ln-Komplexe können bei Temperaturen zwischen 150 und 300 °C im Vakuum (10^{-3} mbar) sublimiert werden. Elementaranalytische Untersuchungen zeigten, dass die Ammoniak-Addukte von $[\text{Cp}_3\text{Ce}]$ und $[\text{Cp}_3\text{La}]$ die Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{NLn}$ zeigen. Sie sind im Gegensatz zu den anderen bislang synthetisierten Cp_3Ln -Komplexen nicht sublimationsstabil sondern zersetzen sich wieder in die Edukte Ammoniak und $[\text{Cp}_3\text{Ln}]$ bei Temperaturen über 60 °C im Vakuum (10^{-3} mbar). Alle synthetisierten Komplexe spalten in Lösung das koordinierte NH_3 wieder ab.

Unter Verwendung des „Cone Angle Models“^[112] wurde der Grad der sterischen Raumerfüllung in den Cp_3LnNH_3 -Molekülen ermittelt. Aus sterischer Sicht hat 1-Ce die aus statistischen Ermittlungen berechnete nahezu ideale Raumerfüllung von $\text{SAS} = 0.72$ und müsste daher auch stabile Komplexe bilden. Packungseffekte im Kristallgitter können ebensowenig für die Stabilitätsunterschiede dieser Verbindungen verantwortlich sein. Schließlich konnten die Komplexe über Sublimation gereinigt werden und NH_3 ist daher auch in der Gasphase fest am $[\text{Cp}_3\text{Ln}]$ koordiniert. Es müssen also bindungstheoretische Gründe für die geringe Bindungstendenz von Ammoniak am Metallzentrum angeführt werden. Der Kovalenzgrad einer Bindung nimmt innerhalb der Ln-Reihe zu größeren Ordnungszahlen hin ab. Für eine typisch koordinative Bindung von Ammoniak an ein Metallzentrum ist die Lu-Verbindung daher am besten geeignet, $[\text{Cp}_3\text{LaNH}_3]$ am wenigsten. 1-Ln zeigten noch weitere Unterschiede in ihrem chemischen Verhalten. Während 1-Dy, 1-Ho, 1-Er und 1-Yb bei Temperaturen zwischen 220 und 300 °C unter Bildung von C_5H_5 die korrespondierenden Amido-Komplexe 2-Dy, 2-Ho, 2-Er und 2-Yb formen, tritt diese Umwandlung bei den leichteren 1-Ln-Vertretern (1-La, 1-Ce, 1-Sm, 1-Gd) nicht auf. Eine Zersetzung oder Sublimation der Komplexe wurde beobachtet. Verschiedene Erklärungsmöglichkeiten haben sich aus den unterschiedlich durchgeführten Charakterisierungsmethoden (s. o.) ergeben.

In den Kristallstrukturen der monoklin kristallisierenden Komplexe (1-Dy, 1-Ho, 1-Yb, 1-Er) konnten intermolekulare Wechselwirkungen zwischen NH_3 - und einem der drei Cp-Liganden beobachtet werden. Im kubisch kristallisierenden $[\text{Cp}_3\text{GdNH}_3]$ war eine derartige Wechselwirkung nicht mehr zu erkennen. Der größere Ionenradius Gd^{III} oder eine fehlende Wechselwirkung zwischen NH_3 und Cp-Ring bewirken dieser Beobachtung zufolge eine

andere Packungsvariante der Moleküle. Die Liganden kommen sich für eine Protonierung des Cp-Ringes nicht mehr nahe genug.

Aus den Kristallstrukturanalysen von 2-Dy, 2-Ho, 2-Er und 2-Yb konnten Ln-N- und Ln-Cp-Bindungslängen gewonnen werden, die für die Berechnungen der SAS-Werte dieser dimeren Komplexe verwendet wurden. Mit einem SAS-Wert von 0.64 liegt 2-Dy koordinativ eher niedrig abgesättigt vor. Die Sm- und Gd-Verbindungen würden sich in Form eines dimeren Komplexes mit hoher Wahrscheinlichkeit unterhalb der statistisch ermittelten Stabilitätsgrenze von 0.63 befinden. Nur die Ausbildung zusätzlicher Koordination durch Kettenbildung würde eine Erhöhung des SAS-Wertes bewirken.

DFT-Rechnungen wurden für die Reaktion zum Amid in einem wechselwirkungsfreien Raum (Moleküle in der Gasphase) durchgeführt. Für die Abstraktion eines Cp-Ringes und Deprotonierung des Ammin-Liganden an 1-Gd bei 300 °C wurde eine über 4 kcal·mol⁻¹ höhere freie Gibbs'sche Reaktionsenthalpie berechnet als für die analoge Sm-Verbindung. Beim Erhitzen von 1-Gd, 1-Sm, 1-Ce und 1-La tritt also eher der Übergang in die Gasphase ein als die Abbaureaktion zum Amid.

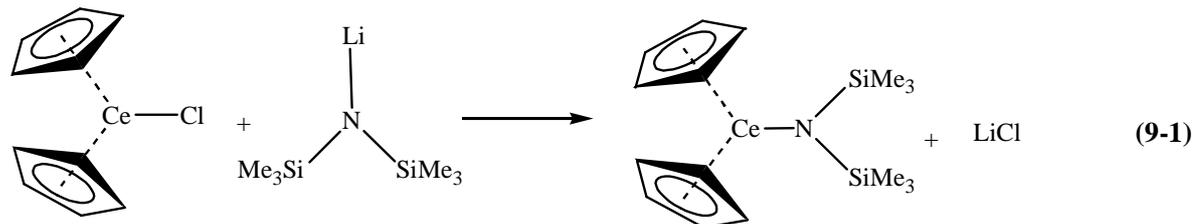
Unter den gegebenen Druck- und Temperaturbedingungen konnte bei [Cp_2DyNH_2]₂ eine physikalische Grenze für die Bildung des dimeren Komplexes beobachtet werden. Hier können thermische Abbaureaktionen unter erhöhtem Druck dennoch zum Erfolg führen und höhervernetzte Oligomere oder Polymere können gebildet werden.

9.2.3 [$\text{Cp}_2\text{CeN}(\text{SiMe}_3)_2$]

Die Synthese der NH₃- und NH₂-haltigen Lanthanoid-Metallocene hat die Frage nach der Stabilität eines BTMSA-haltigen Cp-Komplexes aufgeworfen. Die Existenz von [$\text{Cp}_2\text{CeN}(\text{SiMe}_3)_2$] wurde in der Literatur zum Teil kritisch diskutiert.^[163,189,196] Der silylhaltige Ligand wurde als zu voluminös für die gleichzeitig vorhandenen Cp-Ringe erachtet.

Unter Zuhilfenahme des „Cone Angle Model“^[112] wurde für [$\text{Cp}_2\text{CeN}(\text{SiMe}_3)_2$] (3-Ce) ein SAS-Wert von 0.82 berechnet. Damit liegt dieses Komplexmolekül zwar eindeutig im Bereich koordinativer Übersättigung, es befindet sich allerdings noch knapp unter der statistisch ermittelten Obergrenze für eine stabile Verbindung (SAS = 0.83).

In der Lanthanoidchemie wäre ein naheliegender Weg für die Synthese einer solchen Verbindung die Umsetzung von Chloro[bis(cyclopentadienyl)]cer(III) mit Lithium[bis(trimethylsilylamid)] (Gl. 9.1).



Bislang existiert jedoch noch kein Bericht über die Synthese von basenfreiem $[\text{Cp}_2\text{CeCl}]$. Es wurde daher eine alternative Route über die homoleptischen Ln-Komplexe gewählt. Dazu hat man $[\text{Cp}_3\text{Ce}]$ mit Ce-BTMSA im Verhältnis 2:1 in Toluol suspendiert und anschließend unter Rückfluss gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels konnte 3-Ce bei 90 °C unter Vakuum sublimiert werden.

IR-spektroskopische und massenspektrometrische Messungen bestätigten die Bildung von $[\text{Cp}_2\text{CeN}(\text{SiMe}_3)_2]$. Das orange Produkt konnte anhand seines deprotonierten Massenpeaks im Massenspektrum identifiziert werden. Die weitere Charakterisierung dieser Verbindung ist in Planung.

$[\text{Cp}_2\text{CeN}(\text{SiMe}_3)_2]$ stellt eine Precursor-Verbindung mit hohem Anwendungspotential für weitere thermisch induzierte Abbaureaktionen dar. Sie ist prädestiniert für weitere CO_2 -Insertionsreaktionen, da die stabilisierenden Effekte der Cp-Liganden einerseits und die gut thermisch abspaltbare Trimethylsilylgruppe andererseits in einem Molekül miteinander vereint werden. Die Bildung eines NCO_2 -haltigen Liganden und eine leichte Pyrolyse dieser Verbindung zum höhervernetzten O/C/N-Festkörper sind begünstigt.

9.3 Carboxylierungsreaktionen, Synthese von „Single Source Precursor“

9.3.1 CO_2 -Insertionen in Lösung

Die gesammelten Erfahrungen auf dem Gebiet der *N,N*-alkyl-substituierten Lanthanoid-Carbamate wurden eingesetzt, um unterschiedliche CO_2 -Insertions-Experimente in Lösung oder Suspension durchzuführen.^[149,152,155] Auf diese Weise sollten molekulare O/C/N-haltige Vorstufen für thermisch induzierte Abbaureaktionen zu Lanthanoid-Nitridocarbonaten erhalten werden.

Als möglichst wechselwirkungsfreie Referenz-Verbindung für röntgenographische und IR-spektroskopische Messungen der erhaltenen Carboxylierungsprodukte wurde Ammoniumcarbamat verwendet. Die Kristallstruktur bestätigte die aus der Literatur bekannten Daten.^[37] Das IR-Spektrum zeigte das typische Bandenmuster eines Carbamato-Komplexes.

Die Synthese von *N,N*-Diisopropylcarbamato-Komplexen erschien uns zuerst besonders geeignet für die Anforderungen an eine molekular vororganisierte Precursor-Verbindung. Der Syntheseweg dieses Ausgangsproduktes ist bereits seit längerem bekannt^[150] und so standen bereits im frühen Stadium dieser Forschungsarbeit O₂CN-haltige „Single Source Precursor“ zur Verfügung.

Ausgegangen wurde vom sekundären Diisopropylamin, welches man in Toluol gelöst mit gasförmigem CO₂ zur Reaktion brachte und so das in Lösung stabile [H₂NⁱPr₂]⁺[O₂CNiPr₂]⁻ gebildet wurde. Die Zugabe von LnCl₃ führte zur Bildung des Lanthanoid-Carbamates und [H₂NⁱPr₂]⁺Cl⁻. Für weitere Pyrolysereaktionen wurden die isostrukturellen [{Nd(O₂CNⁱPr₂)₃]₄}, [{Eu(O₂CNⁱPr₂)₃]₄} und [{Sm(O₂CNⁱPr₂)₃]₄} dargestellt. Letzteres konnte röntgenstrukturanalytisch erstmalig charakterisiert werden. Die Bindungslängen und -winkel dieser Struktur reihen sich gut in die Werte der anderen zuvor kristallographisch analysierten Diisopropylcarbamato-Lanthanoide ein.^[149]

Die Molekülstruktur zeigt einen Ln₄O₈N₄C₄-Kern, umgeben von der CH-haltigen Hülle der Isopropylreste. Durch diese unpolare Umgebung ist das Molekül in unpolaren Solvenzien gut löslich und kann daher durch Umkristallisierung in Heptan oder Toluol gereinigt werden. Der elektronenschiebende Effekt der Alkylreste bewirkt eine Stabilisierung der O₂CN-Gruppe im Inneren des Moleküls.

Erste Pyrolyseversuche haben gezeigt, dass ein hoher CH-Anteil am N-Atom zu unerwünschten Nebenreaktionen führen kann und so den thermischen Abbau zu Nitridocarbonaten problematisch gestaltet (s. 9.6 bzw. 8.2.2.1).

Eine Alternative stellten hierfür die amido- bzw. aminhaltigen Cp-Komplexe dar. Diese sterisch anspruchsvollen, starken π-Donor-Liganden sättigen das NH-haltige Fragment bei der Bildung eines Carbamatokomplexes elektronisch ab und stabilisieren das unsubstituierte Carbamat am Ln-Zentrum. Aufgrund der geringen Löslichkeit von 1-Ln und 2-Ln in unpolaren Solvenzien wurden die ersten Umsetzungsreaktionen in polaren Lösungsmitteln wie DMSO und DMF durchgeführt. Die erhaltenen Produkte waren in unpolaren und polaren Lösungsmitteln unlöslich. Außerdem konnte mittels IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie die Bildung thermisch stabiler Lösungsmitteladdukte beobachtet

werden. Diese sind für weitere Pyrolysereaktionen ungeeignet. Von der weiteren Verwendung von N- bzw. O-haltigen Lösungsmitteln wurde daher Abstand genommen.

Die Carboxylierungsreaktion von $[\{\text{Cp}_2\text{ErNH}_2\}_2]$, suspendiert in Toluol, verlief dagegen vielversprechender. Das Carboxylierungsprodukt ist ebenfalls unlöslich in den gängigen unpolaren und polaren Solvenzien, kann jedoch beim Erhitzen im Vakuum gut vom nur schwach koordinierenden Lösungsmittel befreit werden. Eine IR-spektroskopische Analyse des Feststoffes gab deutliche Hinweise auf die Bildung eines Carbamato-Komplexes.

Die CO_2 -Insertionsreaktionen in die Ln-N-Bindung von Ln-BTMSA-Komplexen verliefen erfolgreich, eine rege Absorption von CO_2 konnte beobachtet werden, und die Schwingungsspektren der erhaltenen Produkte gaben starke Hinweise auf die Bildung von Carbamatokomplexen. Neben der CO_2 -Insertion in die Ln-N-Bindung konnte jedoch auch gezeigt werden, dass die Trimethylsilylreste der BTMSA-Liganden ebenfalls carboxyliert wurden. Es kam zur Bildung polymerer Siloxane und die Suspension erstarrte nach längerem Stehenlassen (24 h) zu einem festen Gel. Das erhaltene Produktgemenge erwies sich für weitere thermische Abbaureaktionen daher eher ungeeignet.

9.3.2 Heterogene Fest-Gas-Reaktionen mit CO_2

Die BTMSA-haltigen und Cp-haltigen molekularen Vorläuferverbindungen wurden in fester Phase bei Temperaturen zwischen 150 und 400 °C im CO_2 -Gasstrom erhitzt. Im Gegensatz zu den Carboxylierungsversuchen in Lösung konnte so eine störende Adduktbildung mit dem Solvens ausgeschlossen werden.

Ce-BTMSA reagiert bereits bei 150 °C exotherm mit gasförmigem CO_2 . Gleichzeitig konnte ein erheblicher Gewichtsverlust verzeichnet werden. Mit der Carboxylierung des Feststoffes trat daher auch gleichzeitig der thermische Abbau der Verbindung ein.

Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen ergaben, dass es sich bei dem erhaltenen Produkt um eine Verbindung mit unterschiedlichen anionischen Bestandteilen handeln muss. Charakteristisch waren vor allem die signalstarken Schwingungsbanden im Bereich 2250 - 2000 cm^{-1} und breite intensive Banden zwischen 1700 und 1300 cm^{-1} . Letztere können mit einer Bildung von Carbonaten oder Carbamaten erklärt werden (s. Kap. 6.2). Die intensiven Banden im Bereich höherer Wellenzahlen sind jedoch vor allem eher für CN-Verbindungen typisch als für carbonylhaltige Liganden. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen und unter Berücksichtigung der großen Oxophilie von Lanthanoid-Ionen ist jedoch eine vollständige Nitridierung von CO_2 auszuschließen. Die Bildung eines

CO₂-Adduktes oder eines N-koordinierten Oxonitridocarbonates oder N-verbrückenden Isocyanates ist sehr wahrscheinlich. Nach weiterem Erhitzen tritt schließlich weitere Zersetzung zum Lanthanoid-Carbonat-Isocyanat ein.

Die Cp-haltigen Lanthanoid-Komplexe zeigten eine ähnlich hohe Reaktivität gegenüber CO₂ wie die silylierten Verbindungen, auch hier traten die Carboxylierungs- und Zersetzungsreaktion konzertiert ein. Die IR-Spektren der Produkte aus Carboxylierungsreaktionen bei Temperaturen zwischen 150 und 200 °C zeigten ebenfalls Absorptionsbanden im Bereich 2250 – 1950 cm⁻¹ und intensive Signale zwischen 1620 und 1300 cm⁻¹.

Beide Precursor, Ce-BTMSA und die Cp-haltigen Komplexe, zeigten ein ähnliches Verhalten bei weiterem Erhitzen auf Temperaturen zwischen 250 und 375 °C. Im IR-Spektrum ist ein deutlicher Rückgang oder auch vollständiges Wegfallen der Banden zwischen 2250 und 2100 und 1700 – 1590 cm⁻¹ zu beobachten. Stattdessen werden Absorptionen beobachtet, die typisch für Isocyanate und Carbonate sind.^[159,160]

Zusammenfassend kann den stickstoffhaltigen Lanthanoid-Komplexen also ein einheitlicher Reaktionsablauf mit CO₂ zugeordnet werden. Es erfolgt die Adduktbildung mit CO₂. Dabei wird eine vollständig de- bzw. einfach protonierte Form einer stickstoffgebundenen N(H)COO-Spezies gebildet. Diese zersetzt sich bei weiterer Temperaturerhöhung zu einem OCN- oder CO₃-haltigen höherkondensierten Festkörper (s. Schema 2-1).

Die Unlöslichkeit der synthetisierten Komplexe ist ein starker Hinweis für die Bildung höhervernetzter Strukturen. Die Tendenz von Lanthanoid-Verbindungen, hohe Koordinationszahlen auszubilden, stützt diese These.

9.3.3 Reaktionen in überkritischem CO₂

Umsetzungsreaktionen in überkritischem CO₂ vereinen die Vorteile aus den Carboxylierungsreaktionen in Lösung mit denen einer Festkörperreaktion bei erhöhten Temperaturen. Einerseits steht mit CO₂ ein sowohl als polar als auch als apolar zu bezeichnendes Lösungsmittel zur Verfügung,^[31,178,180] zum anderen fungiert CO₂ auch als Carboxylierungsreagens in einem viel reaktiveren Aggregatzustand. Eine Umsetzung unter höherem Druck begünstigt zudem die Kristallisation des CO₂-haltigen Produktes.

Die ersten Tests wurden mit [{Cp₂YbNH₂}₂] bzw. [Cp₃YbNH₃] durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von 24 h und Drücken zwischen 250 und 280 bar, bei Temperaturen zwischen 40 und 50 °C, konnte nur eine unvollständige Umsetzung des Produktes beobachtet werden. Im Gegensatz zu den anderen Carboxylierungsversuchen konnte hier ein kristallines

Reaktionsprodukt erhalten werden. Das IR-Spektrum des Produktgemenges zeigt bereits große Ähnlichkeit mit dem einer carbamathaltigen Verbindung. Schwingungsbanden, die auf eine Bildung von Isocyanaten oder Carboxylaten schließen lassen, fehlen. Die elementaranalytischen Untersuchungen zeigten, dass höchstens ein Viertel der Ausgangssubstanz mit CO₂ reagiert haben kann.

Unter den in dieser Forschungsarbeit durchgeführten Carboxylierungsreaktionen ist die Umsetzung in überkritischem CO₂ mit großer Wahrscheinlichkeit diejenige mit dem höchsten Erfolgspotential in naher Zukunft. Aus den spektroskopischen Untersuchungen kann nicht nur von einer Bildung der reinen Carbamatokomplexe ausgegangen werden, es besteht auch die Möglichkeit für die Gewinnung von einkristallinen Substanzen.

9.4 CO_x-Insertionsreaktionen mit Triphosgen

Bis(trichloromethyl)carbonat auch Triphosgen genannt (BTS, OC(OCCl₃)₂), wird in der organischen Synthese- und Katalysechemie bereits seit längerem als reaktiver und gut handhabbarer Ersatz für Phosgen verwendet.^[182,183] In der anorganischen Synthesechemie wurde diese Verbindung nur wenige Male in Verbindung mit Ferrocen oder Sn-Organyle erwähnt.^[185,197]

Ein für uns wichtiges Intermediat bei der Reaktion von Triphosgen mit primären und sekundären Aminen ist die Bildung eines Carbaminsäure(trichloromethyl)esters. Die Reaktion wurde in deuteriertem Benzol mit [Cp₃YbNH₃] bzw. Ce-BTMSA durchgeführt.

In-situ-NMR-Untersuchungen zeigten, dass bei der Umsetzung mit Ce-BTMSA quantitativ CeCl₃ gebildet wurde, während bei der Umsetzung mit [Cp₃YbNH₃] die Bildung einer CO-haltigen Spezies nachgewiesen werden konnte. NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung zeigten neben der Anwesenheit von metallgebundenen Cp-Ringen weitere Signale, die auf die Bildung von ethergebundenen C-Atomen und N-gebundenen H-Atomen schließen ließen. Im ¹H-NMR konnte die Anwesenheit von Cp-Ringen und einer Ethergruppe bestätigt werden. Zusätzlich wurde ein breites Signal mit einer stark hochfeldverschobenen chemischen Verschiebung von -68.8 ppm beobachtet.

Starke chemische Verschiebungen werden von Lanthanoid-Verbindungen häufig berichtet.^[190] Die restlichen Peaks im NMR-Spektrum liegen allerdings in den sonst üblichen Bereichen für aromatische oder ethergebundene Protonen. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um H-Atome mit besonderer Wechselwirkung zum Lanthanoid-Zentrum handelt. Außerdem kann angenommen werden, dass sich

agostisch wechselwirkende oder hydridartige H-Atome gebildet haben. Die intensiv rote Färbung der Lösung gibt ebenfalls Aufschluss für eine veränderte Situation am Ytterbium(III)-Ion. IR-spektroskopische Untersuchungen zeigten scharfe Banden in den Bereichen 1700 - 1600 und bei 2230 und 2190 cm^{-1} . Banden dieser Art lassen auf die Bildung von Carbamaten und verbrückenden oder protonierten Isocyanaten schließen.^[105,113,149,163]

Aufgrund der Daten aus den NMR-Messungen und der schwingungsspektroskopischen Analyse kann mit großer Sicherheit auf die Bildung eines HNCO_2R -haltigen Komplexes geschlossen werden. Die Existenz einer solchen Baueinheit wurde bereits mehrfach in der Literatur mit Hilfe von röntgenstrukturanalytischen Daten bewiesen.^[36]

Die CN- bzw. CO-Valenzschwingungen solcher N-gebundenen Carbaminsäureester an schweren Übergangsmetallen (Au, Os) liegen mit Bandenlagen zwischen 2000 und 2350 cm^{-1} im gleichen Wellenzahlenbereich.^[36,44] Schema 2-1(Kap. 2) verdeutlicht einen möglichen Reaktionsmechanismus zur Bildung derartiger Derivate. Eine Reihe weiterer *in-situ*-spektroskopischer Untersuchungen ist bereits in Planung und wird bald zur weiteren Aufklärung dieser interessanten Reaktion beitragen.

9.5 Thermischer Abbau molekularer Precursor

9.5.1 Nanokristalline Lanthanoid-Nitride

Im Zuge von Voruntersuchungen zum Pyrolyseverhalten von Cp-haltigen Lanthanoiden stießen wir auf eine weitere interessante Anwendungsmöglichkeit für 1-Ln und 2-Ln, die Niedertemperatur-Synthese von nanokristallinen Lanthanoid-Nitriden.

Es konnte gezeigt werden, dass Cp-haltige Ln-Komplexe in Verbindung mit starken anorganischen Basen wie LiNH_2 oder CaH_2 bei Temperaturen unter 300 °C Lanthanoid-Nitride bilden. Elektronenmikroskopische Untersuchungen und Abschätzungen mit Hilfe der Scherrer-Formel^[193] anhand der verbreiterten Reflex-Profile im Röntgendiffraktogramm ergaben, dass die Nitrid-Kristallite hochaggregiert vorliegen und einen Durchmesser zwischen 10 und 100 nm haben.

Die Bildung des Nitridmaterials konnte mittels *in-situ*-Pulverdiffraktometrie bei Temperaturen von 20 bis 700 °C nachvollzogen werden. Die zugesetzten anorganischen Basen erfüllen dabei zwei unterschiedliche Funktionen. Einerseits setzen sie die Bildungstemperatur von LnN um mindestens 120 °C herab, andererseits wird die

Abspaltung der Cp-Ringe nicht durch die Zersetzung derselben sondern durch die Bildung von [LiCp] oder [CaCp₂] erreicht.

Ein vollständiger zersetzungsfreier Abbau konnte allerdings noch nicht erreicht werden, ein Restkohlenstoffgehalt (1 - 7 %) war in den Pyrolyseprodukten aufgrund elementaranalytischer Daten immer noch vorhanden.

Es ergeben sich verschiedene Möglichkeiten, diesen Restkohlenstoff in den Produkten zu verringern, so könnte eine längere Pyrolyse bei geringeren Temperaturen die Bildung von [LiCp] oder CaH₂ favorisieren. Eine andere Möglichkeit bietet die Verwendung hochsiedender Suspensionsmedien wie zum Beispiel *n*-Octylamin (Sdp: 180 °C). Erste Versuche haben bereits gezeigt, dass die Bildungstemperatur auf diese Weise weiter verringert werden kann und die gebildeten organischen Derivate sowie [LiCp] oder CaH₂ in Lösung gehen und bequem zusammen mit dem Lösungsmittel vom nanokristallinen Endprodukt abgetrennt werden können.

Das synthetisierte LnN weist eine erhöhte Reaktivität gegenüber Luftsauerstoff auf und wird in gereinigter Form sicherlich ein hochreaktives Edukt für die Synthese nitridhaltiger Festkörper darstellen.

9.5.2 Thermischer Abbau CO₂-haltiger Lanthanoid-Komplexe

Lanthanoid-Komplexe, in denen CO₂ bereits in gebundener Form vorliegt, sollten durch thermische Behandlung unter Normaldruck in Ln-haltige Oxonitridocarbonate abgebaut werden.

Die Pyrolyse von Tris(*N,N*-diisopropylcarbamato)-Lanthanoiden (Ln = Nd, Eu, Sm) führte unter stark reduktiven Bedingungen (NH₃, Na) zur Bildung von Ln₂O₂CN₂. Einige Zwischenprodukte der Abbaureaktionen konnten mittels Infrarotspektroskopie und Thermogravimetrie abgefangen werden. Der Abbaumechanismus kann daher als gesichert gelten.

Als erstes Zwischenprodukt wurden Carbonate und Diisopropylharnstoff gebildet. Die erzeugten Lanthanoid-Carbonate werden schließlich im NH₃-Strom zu den korrespondierenden Oxid-Cyanamiden ammonolysiert.

Die thermisch-induzierte Abbaureaktion des Carboxylierungsproduktes von [{Cp₂ErNH₂}]₂ in Toluol führte schließlich erfolgreich zu einem O/C/N-haltigen höhervernetzten Festkörper. Zwischen 140 und 200 °C trat eine Zersetzung des Produktes ein. Im IR-Spektrum konnte eindeutig die Anwesenheit von polymerem Cyclopentadien beobachtet

werden. Signalstarke Banden bei 2292 und 1620 cm^{-1} legen die Bildung von N-gebundenen Carbamato- bzw. verbrückenden Isocyanato-Liganden nahe. Elementaranalytische Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{NEr}_2$ gebildet wurde. Mögliche Produkte, die eine solche Summenformel besitzen und ein IR-Spektrum mit ähnlichen Bandenlagen ergeben, wären $[\text{Er}_4\text{O}_3(\text{O}_2\text{CN})(\text{O}_3\text{C})(\text{OCN})]_n$ oder, unter der Berücksichtigung, dass NH-Gruppen vorliegen $[\text{Er}_4\text{O}_4(\text{O}_2\text{CNH})_2]_n$.

Die Bildung einer oxidhaltigen Verbindung ist aufgrund des hohen Sauerstoffgehaltes recht wahrscheinlich. Ein Ladungsausgleich ist ohne die Anwesenheit von O^{2-} -Ionen und unter Berücksichtigung des elementaranalytischen Verhältnisses von Kationen und Anionen sowie den Beobachtungen im IR-Spektrum des Produktes schwierig.

9.5.3 Vergleich der synthetisierten Ln/O/C/N-haltigen Produkte

Der thermische Abbau von trimethylsilylhaltigen oder Cp-haltigen Amido- bzw. Ammin-Komplexen führte je nach Reaktionsbedingung zu Verbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung. Das Ziel, eine möglichst hohe Variationsbreite in den ersten Umsetzungsreaktionen mit CO_2 anzustreben, konnte gut erfüllt werden. Mit den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen können einige Reaktionswege ausgeschlossen, anderen wiederum größere Aufmerksamkeit gewidmet werden.

Die Carboxylierungsreaktionen in Lösung verliefen meist unter Bildung schwer zu charakterisierender Endprodukte. Die Bildung von Gelen wurde in einigen Fällen beobachtet. Eine Ausnahme sind die Umsetzungsreaktionen in Toluol, hier konnten lösungsmittelfreie „Single Source Precursor“ erhalten werden.

Tabelle 9-1 zeigt eine Liste der beobachteten CN- bzw. CO-Valenzschwingungsbanden in den IR-Spektren der Carboxylierungsprodukte im Wellenzahlenbereich 2300 - 1350 cm^{-1} . Mit eingefügt wurden auch die experimentell oder theoretisch ermittelten Schwingungsbanden für freie NCO_2 -Moleküle.^[44]

Zu erkennen ist, dass die für ein metallgebundenes NCOO-Fragment charakteristischen Schwingungssignale zwischen 2300 und 2150 bzw. 1700 und 1550 cm^{-1} vor allem in den Festkörperumsetzungen im unteren Temperaturbereich auftreten. Typische Carbonat- oder Cyanatbanden werden erst bei höheren Temperaturen deutlicher.

Reaktionen zwischen 150 und 250 $^\circ\text{C}$ sind daher von besonderem Interesse, da in diesem Temperaturbereich die ursprünglich gebildeten CO_2 -Insertionsprodukte erhalten bleiben. Höhere Temperaturen führen unter weiterer Zersetzung zu Carbonaten und Isocyanaten. Ein

weiteres Erhitzen über 400 °C führte ohne die Anwesenheit reduzierender Reagenzien in allen Fällen zu Ln₂O₃.

Tabelle 9-1: IR-Schwingungsbanden der in dieser Arbeit erhaltenen Carboxylierungsprodukte im Bereich 2300 – 1340 cm⁻¹. Zum besseren Vergleich wurden weitere Werte aus den DFT-Berechnungen von [Sm(O₂CN⁺Pr₂)₃] (Kooperation mit Maron *et al.*) und isolierten NCO₂-Molekülen (Wu *et al.*)^[44] sowie Schwingungsbanden von [ONCO] aus Laserexperimenten bei niedrigen Temperaturen (Wu *et al.*)^[44] hinzugefügt.

Carboxylierungsprodukt	T/°C	$\nu_{(\text{CO,CN})} = 2300 - 1700 / \text{cm}^{-1}$		$\nu_{(\text{CO,NH})} = 1700 - 1350 / \text{cm}^{-1}$			
[NCOO], [N-cyc-CO ₂]	RT	2315		1831			
[ONCO]	-269		2045				
[NH ₄] ⁺ [OCNH ₂]	RT			1615	1535	1445	1387
[{Sm(O ₂ CN ⁺ Pr ₂) ₃ } ₄]	RT			1595	1531	1485	
[Sm(O ₂ CN ⁺ Pr ₂) ₃]	RT			1525	1469	1451	
CO ₂ + [La{N(SiMe ₃) ₂ } ₃] (n-Pentan)	RT	2181		1606	1542	1470	
CO ₂ + [{Cp ₂ ErNH ₂ } ₂] (Toluol)	RT			1620	1554	1453	
CO ₂ + [{Cp ₂ ErNH ₂ } ₂] (Toluol)	200	2192		1620	1544	1442	
CO ₂ + [Ce{N(SiMe ₃) ₂ } ₃]	150	2184	2025		1504	1413	1347
CO ₂ + [{Cp ₂ DyNH ₂ } ₂] (CaH ₂)	270	2186	2036		1515	1413	1361
CO ₂ + [{Cp ₂ DyNH ₂ } ₂] (NaNH ₂)	200	2187		1987	1626	1526	1424
CO ₂ + [Cp ₃ DyNH ₃] (LiNH ₂)	150	2187		1987	1626	1526	1424
CO ₂ + [Cp ₃ DyNH ₃] (LiNH ₂)	300	2236	2151				1424
CO ₂ /H ₂ /N ₂ + [{Cp ₂ HoNH ₂ } ₂]	350	2193		1615	1530		1356
scCO ₂ + [{Cp ₂ YbNH ₂ } ₂]	50			1640	1540	1450	1379
OC(OCCl ₃) ₂ + [Cp ₃ YbNH ₃]	RT	2230	2195	1683	1626	1545	1409

Den Umsetzungsreaktionen mit überkritischem CO₂ und Triphosgen kann ebenfalls weiterhin hohe Aufmerksamkeit gewidmet werden, da in diesen Fällen nicht nur sehr schonende Reaktionsbedingungen gewählt werden konnten sondern zudem Aussicht auf kristallines Material besteht.

Für eine weitere Charakterisierung der Endprodukte werden Kooperationen mit anderen Arbeitsgruppen angestrebt, bei denen die Möglichkeit besteht, massenspektrometrische und thermoanalytische Analysenmethoden miteinander zu koppeln. So kann der Massenverlust bei der Pyrolysereaktion auch gleich den Abspaltungsprodukten zugeordnet werden.

Festkörper-NMR-Untersuchungen an den amorphen Endprodukten können wichtige neue Erkenntnisse über die nähere Umgebung des Zentralions und des Carbamat-Kohlenstoffatoms liefern. In diesem Falle wäre es jedoch vorerst wichtig, den Schritt aus den eigentlichen Lanthanoid-Elementen heraus zu wagen und CO₂-Umsetzungen mit Metallen günstigerer Kernspinverhältnisse durchzuführen. Yttrium würde sich als Seltenerd-Ion mit oft ähnlichen chemischen Eigenschaften besonders gut eignen.

10 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden reaktive lanthanoidhaltige molekulare Vorläuferverbindungen synthetisiert, welche O₂CN-haltige Liganden enthalten. Die Erforschung neuer Reaktionswege sowie die Strukturaufklärung dieser neuen Precursor waren dabei von besonderer Wichtigkeit. Durch gezielte thermische Zersetzung und unter Verwendung von verschiedenen Reaktionsgasen wurden diese Verbindungen schließlich zu unterschiedlichen Lanthanoid-Nitriden und höherkondensierten Lanthanoid-Oxonitridocarbonaten umgesetzt. Die beobachteten Abbaureaktionen und erhaltenen Produkte wurden eingehend charakterisiert.

Zur Erreichung des Ziels wurden sowohl neue als auch bekannte Lanthanoid-Verbindungen synthetisiert und hinsichtlich ihrer Struktur- und Materialeigenschaften gründlich untersucht. Die Verwendung von gasförmigem oder überkritischem CO₂ als vororganisiertem C/O-Donor für die Ln/N-Precursor-Komplexe stand dabei im Zentrum des Forschungsprojektes. Die Verwendung dieses „Green Reagent“ als Agens in chemischen Reaktionen ist Gegenstand von zukünftigen industriellen Anwendungen.

Die Zersetzung von N-haltigen Organolanthanoid-Komplexen führte zu einem neuen Syntheseweg zur Darstellung von hochaggregierten nanokristallinen Lanthanoid-Nitriden bei niedrigen Temperaturen, während neuartige Ln/O/C/N-haltige Festkörper durch den thermischen Abbau von CO₂-aktivierten Precursor-Komplexen synthetisiert werden konnten. Die Ln/N bzw. Ln/O/C/N-haltigen Abbauprodukte besitzen durch ihre molekulare Vororganisation ein hohes Anwendungspotential für die Verwendung als reaktives Nitrid-Material oder als Single-Source-Precursor bzw. Dotierungsmittel in der zukünftigen Material- und Oberflächenchemie.

10.1 Synthesewege zu Lanthanoid-Trichloriden: Die Suche nach neuen Syntheserouten für die Darstellung von LnCl₃ aus den Oxiden wurde auf lösungsmittelchemischem Weg durchgeführt und ergab, dass LaCl₃ aus La₂O₃ und SOCl₂ in Dichlormethan gebildet werden kann. Die Anwesenheit von Ln^{III} und SOCl₂ wirkt sich katalytisch auf Aldolreaktionen von carbonylhaltigen Lösungsmitteln aus. [SmCl₃(DME)₂] wurde aus Sm₂O₃ und SOCl₂ in überschüssigem DME (DME = 1,2-Dimethoxyethan) synthetisiert. [SmCl₃(DME)₂] kristallisiert in Form farbloser Kristalle (*P*2₁/*c*, *Z* = 4, *a* = 1160.8(2); *b* = 898.9(2), *c* = 1572.9(2) pm, *R*₁ = 0.0349, 4639 unabhängige Reflexe, 146 verfeinerte Parameter).

10.2 Kristallstrukturanalysen von [Cp₃Ln] (Ln = Ce, Dy, Ho): Aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit im Vakuum und ihres polaren Charakters wurden diese wichtigen Edukte in der Organolanthanoid-Synthese bisher meistens als stark verwachsene Kristallite erhalten. Trotzdem konnte von [Cp₃Ce], [Cp₃Dy] und [Cp₃Ho] durch Sublimation im statischen Vakuum einkristallines Material erhalten werden. Die isolierten Kristalle wurden mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass intrinsisch eine teilweise mehrfach pseudomeroedrische oder partiell-pseudomeroedrische Verzwilligung auftritt, die bei der Strukturlösung und -verfeinerung berücksichtigt wurde. Vor dem Hintergrund dieser Befunde liegt es nahe, auch die bereits in der Literatur beschriebenen Kristallstrukturen aller Verbindungen vom Formeltyp [Cp₃Ln] erneut und besonders hinsichtlich dieser Problematik zu untersuchen.

[Cp₃Ce] kristallisiert in Form von gelben stäbchenförmigen Kristallen. Die Kristallstruktur wurde an einem Drillingskristall durch getrennte Berücksichtigung der Beugungsbilder der Drillingsdomänen gelöst und verfeinert ($P2_1/c$, $Z = 8$, $a = 1501.6(3)$, $b = 966.8(2)$, $c = 1662.1(3)$ pm, $\beta = 93.10(3)^\circ$, 3249 unabhängige Reflexe für eine Drillingsdomäne, 319 Parameter, $R_1 = 0.074$). Die Zellparameter wurden anhand von Pulverdaten mit dem Programm GSAS verifiziert. [Cp₃Ho] kristallisiert in Form von rosafarbenen, blockförmigen Kristallen. Die Kristallstruktur wurde an einem Zwillingskristall unter Berücksichtigung des Zwillingsgesetzes gelöst und verfeinert ($P2_1/c$, $Z = 8$, $a = 843.0(2)$, $b = 1408.5(3)$, $c = 1940.7(4)$ pm, $\beta = 90.02(3)^\circ$, 7025 unabhängige Reflexe, 290 Parameter, $R_1 = 0.023$). Die Zellparameter wurden anhand von Pulverdaten mit dem Programm GSAS verifiziert. [Cp₃Dy] kristallisiert in Form von schwach-gelben, stäbchenförmigen Kristallen ($P2_1/c$, $Z = 8$, $a = 1642.0(3)$, $b = 965.0(2)$, $c = 1494.3(3)$ pm, $\beta = 93.94(2)^\circ$). Die Gitterparameter wurden anhand von Pulverdaten mit dem Programm GSAS verifiziert.

10.3 [Cp₃LnNH₃] (1-Sm, 1-Gd, 1-Dy, 1-Ho, 1-Er, 1-Yb): Es wurde nachgewiesen, dass die Ammoniak-Addukte von Lanthanoid-Metallocenen vielversprechende molekulare Precursor für CO₂-Insertionen sind und für die Synthese von nanokristallinen Nitrid-Materialien verwendet werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals von der Synthese von 1-Sm, 1-Gd, 1-Dy und 1-Ho berichtet. Die Verbindungen wurden durch Reaktion von [Cp₃Ln] mit flüssigem Ammoniak dargestellt. Durch Sublimation im Vakuum konnte einkristallines Material erhalten werden. Die isolierten Einkristalle wurden mittels

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, IR/Raman-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert. Die synthetisierten Komplexe 1-Ln kristallisieren nicht isostrukturell. Aufgrund von unterschiedlichen Packungsvarianten der Moleküle in den höhersymmetrischen kubischen Strukturen von 1-Gd und 1-Sm fehlen intermolekulare N-H...Cp-Wechselwirkungen, diese wurden in den übrigen monoklinen kristallisierenden Verbindungen beobachtet. Dieser Festkörpereffekt kann dafür verantwortlich gemacht werden, dass nur 1-Sm, 1-Gd, 1-Dy und 1-Ho erfolgreich zu den Amido-Derivaten abgebaut werden konnten.

[Cp₃SmNH₃] kristallisiert in Form gelber, blockartiger Kristalle ($Pa\bar{3}$, $Z = 8$, $a = 1415.69(16)$ pm). **[Cp₃GdNH₃]** kristallisiert in Form von farblosen, blockförmigen Kristallen ($Pa\bar{3}$, $Z = 8$, $a = 1411.50(16)$, 1137 unabhängige Reflexe, 53 Parameter, $R_1 = 0.044$). **[Cp₃DyNH₃]** kristallisiert in Form von schwach-gelben, Kristallen ($P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 825.9(2)$, $b = 1102.1(2)$, $c = 1481.6(3)$ pm, $\beta = 101.61(3)^\circ$, 5801 unabhängige Reflexe, 213 Parameter, $R_1 = 0.037$). **[Cp₃HoNH₃]** kristallisiert in Form von orangen, blockförmigen Kristallen ($P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 826.2(2)$, $b = 1103.8(2)$, $c = 1481.0(3)$ pm, $\beta = 101.60(3)^\circ$, 2986 unabhängige Reflexe, 163 Parameter, $R_1 = 0.021$). **[Cp₃ErNH₃]** kristallisiert in Form von rosa, blockförmigen Kristallen ($P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 823.0(2)$, $b = 1099.1(2)$, $c = 1477.2(3)$ pm, $\beta = 101.57(3)^\circ$, 2984 unabhängige Reflexe, 140 Parameter, $R_1 = 0.030$). **[Cp₃YbNH₃]**: Die Kristallstruktur wurde an einem partiell-pseudomeroedrischen Zwillingskristall durch Trennung der Zwillingsdomänen im reziproken Raum des Rohdatensatzes in der Raumgruppe gelöst und verfeinert ($P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 826.8(2)$, $b = 1103.8(2)$, $c = 1482.0(3)$ pm, $\beta = 101.60(3)^\circ$, 3952 unabhängige Reflexe für eine Zwillingsdomäne, 155 Parameter, $R_1 = 0.046$). Die Kristallite zeigen Pleochroismus in den Farben Grün, Gelb, Rot.

10.4 **[{Cp₂LnNH₂}₂] (2-Dy, 2-Ho, 2-Er, 2-Yb)**: Die Amido[bis(cyclopentadienyl)]-Lanthanoide sind aufgrund ihrer thermischen Stabilität und hohen Reaktivität besonders für die Synthese von hochaggregierten Nitrid-Materialien und Umsetzungen mit gasförmigem und überkritischem CO₂ geeignet. Sie wurden durch Erhitzen von [Cp₃LnNH₃] unter Argonatmosphäre dargestellt. Über Sublimation im Vakuum konnte einkristallines Material erhalten werden. Die isolierten Kristalle wurden mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, IR/Raman-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert. Temperaturabhängige röntgen-pulverdiffraktometrische Experimente ergaben, dass beim Erhitzen von 2-Ln mehrere temperaturinduzierte Phasenumwandlungen ablaufen. Von 2-Er konnten so

Einkristalle in einer für Komplex-Verbindungen ungewöhnlich hochsymmetrischen kubischen Raumgruppe gelöst und verfeinert werden, während die anderen bisher charakterisierten 2-Ln unter den gegebenen Sublimationsbedingungen in einer monoklinen Raumgruppe kristallisieren.

$[\{\text{Cp}_2\text{DyNH}_2\}_2]$ kristallisiert in Form von farblosen, blockförmigen Kristallen ($P2_1/c$, $Z = 2$, $a = 842.4(2)$, $b = 1065.6(2)$, $c = 1123.2(2)$ pm, $\beta = 106.86(3)^\circ$, 2295 unabhängige Reflexe, 131 Parameter, $R_1 = 0.021$). $[\{\text{Cp}_2\text{HoNH}_2\}_2]$ kristallisierte in Form von orange-rosa, blockförmigen Kristallen ($P2_1/c$, $Z = 2$, $a = 843.2(2)$, $b = 1064.6(2)$, $c = 1119.3(2)$ pm, $\beta = 107.07(3)^\circ$, 2290 unabhängige Reflexe, 154 Parameter, $R_1 = 0.026$). $[\{\text{Cp}_2\text{ErNH}_2\}_2]$ kristallisiert in Form von rosa, blockförmigen Kristallen ($Im\bar{3}$, $Z = 6$, $a = 1435.1(2)$ pm, 638 unabhängige Reflexe, 44 Parameter, $R_1 = 0.026$). $[\{\text{Cp}_2\text{YbNH}_2\}_2]$ kristallisiert in Form von gelben, blockförmigen Kristallen ($P2_1/c$, $Z = 2$, $a = 848.9(2)$, $b = 1057.5(2)$, $c = 1113.7(2)$ pm, $\beta = 107.72(3)^\circ$, 1720 unabhängige Reflexe, 110 Parameter, $R_1 = 0.042$).

10.5 $[\text{Cp}_2\text{CeN}(\text{SiMe}_3)_2]$ wurde durch Reaktion von $[\text{Cp}_3\text{Ce}]$ mit $[\text{Ce}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ in Toluol durch Kochen unter Rückfluss synthetisiert. $[\text{Cp}_2\text{CeN}(\text{SiMe}_3)_2]$ sublimiert bei 90°C im Vakuum (10^{-3} mbar). Dieser Komplex ist als Precursor mit hohem Anwendungspotential für weitere thermisch induzierte Abbaureaktionen prädestiniert. Die Verbindung konnte anhand ihres ($\text{M}^+\text{-H}$)-Massenpeaks und anhand des charakteristischen Fragmentierungs- und Isotopenmusters sowie mittels IR-Spektroskopie eindeutig identifiziert werden.

10.6 $[\text{NH}_4]^+[\text{O}_2\text{CNH}_2]^-$: Ammoniumcarbammat wurde durch Einleiten von gereinigtem CO_2 auf flüssiges Ammoniak synthetisiert. Für die Charakterisierung der amorphen CO_2 -Insertionsprodukte wurde diese Verbindung als wichtige metallfreie Referenzsubstanz verwendet. Isolierte Einkristalle zersetzten sich leicht wieder in NH_3 und CO_2 , konnten jedoch mittels Röntgen-Einkristallstrukturanalyse und IR-Spektroskopie charakterisiert werden. $[\text{NH}_4]^+[\text{O}_2\text{CNH}_2]^-$ kristallisiert in Form hauchdünner, farbloser Plättchen ($Pbca$, $Z = 4$, $a = 653.5(2)$, $b = 675.4(2)$, $c = 1711.9(4)$ pm, 948 unabhängige Reflexe, 70 Parameter, $R_1 = 0.042$).

10.7 Von $[\{\text{Sm}(\text{O}_2\text{CN}^+\text{Pr}_2)_3\}_4]$ konnte erstmalig berichtet werden. Der Komplex konnte durch Umsetzung von $\text{SmCl}_3(\text{DME})_2$ mit Diisopropylamin und gasförmigem CO_2 in Toluol erhalten werden. Die Verbindung wurde mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und

IR/Raman-Spektroskopie untersucht. $[\{\text{Sm}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4]$ kristallisiert in Form von hellgelben Einkristallen ($C2/c$, $Z = 4$, $a = 2915.2(2)$; $b = 1974.2(1)$, $c = 2328.7(2)$ pm, 15050 unabhängige Reflexe, 590 verfeinerte Parameter $R_1 = 0.0345$).

10.8 CO₂-Aktivierung mit gasförmigem und überkritischem CO₂ sowie CO_x-Insertionsreaktionen mit Triphosgen: Neuartige höhervernetzte Lanthanoid-O/C/N-Festkörperverbindungen konnten mittels Carboxylierungsreaktionen mit gasförmigem und überkritischem CO₂ und $[\text{Ce}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$, $[\text{Cp}_3\text{LnNH}_3]$ bzw. $[\{\text{Cp}_2\text{LnNH}_2\}_2]$ synthetisiert werden. Es bildeten sich röntgenamorphe Feststoffe. Aus elementaranalytischen, massenspektrometrischen und IR-spektroskopischen Daten der Rohprodukte wird geschlussfolgert, dass Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Ce}_4(\text{O}_2\text{CN})(\text{O}_3\text{C})_3(\text{OCN})_3]_n$, $[\text{Ho}_2(\text{CO}_3)_2(\text{O}_2\text{CNH})]_n$ oder $[\text{Dy}(\text{CO}_3)(\text{OCN})]_n$ gebildet wurden. Die Verwendung von Triphosgen als CO-lieferndes Agens ergab Produkte, die aufgrund NMR- und IR-spektroskopischer Untersuchungen mit großer Wahrscheinlichkeit Ln-N- und Ln-O-gebundene Carbamatoliganden aufweisen.

10.9 Thermischer Abbau von O/C/N-haltigen Festkörpern zu höhervernetzten Nitrido- und Oxonitridocarbonaten: $[\{\text{Ln}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4]$ (Ln = Nd, Sm, Eu) wurden unter reduktiven Bedingungen im NH₃-Strom thermisch abgebaut. Die Bildung von $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ konnte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie nachgewiesen werden. Das Carboxylierungsprodukt von $[\{\text{Cp}_2\text{ErNH}_2\}_2]$ in Toluol wurde bei 200 °C unter Argonatmosphäre thermisch behandelt. Es resultierte ein röntgenamorpher Feststoff. Aus elementaranalytischen und IR-spektroskopischen Untersuchungen des Abbauproduktes kann auf die Zusammensetzungen $[\text{Er}_4\text{O}_3(\text{O}_2\text{CN})(\text{O}_3\text{C})(\text{OCN})]_n$ bzw. $[\text{Er}_4\text{O}_4(\text{O}_2\text{CNH})_2]_n$ geschlossen werden.

10.10 Thermischer Abbau zu nanokristallinem LnN: Die thermische Behandlung von $[\{\text{Cp}_2\text{LnNH}_2\}_2]$ und $[\text{Cp}_3\text{LnNH}_3]$ unter Zugabe stöchiometrischer Mengen von LiNH₂ und CaH₂ bei Temperaturen zwischen 200 und 260 °C unter Argonatmosphäre führte zur Bildung hochaggregierter nanokristalliner Lanthanoid-Nitride. Kristallitgrößen zwischen 10 und 100 nm konnten durch Analyse der Halbwertsbreiten in den Röntgenpulverdiffraktogrammen (Scherrer-Gleichung) und mittels Elektronenmikroskopie (REM, TEM) nachgewiesen werden. *In-situ*-röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen von Reaktionsgemengen bei Temperaturen zwischen 20 und 700 °C bestätigten die Bildung von Lanthanoid-Nitrid und dem Nebenprodukt [LiCp].

11 Summary

During the course of this research project the synthesis of highly reactive lanthanide and O₂CN-containing molecular precursor complexes has been investigated. Important issues were the development of new reaction pathways to these species and the structural characterization of the N-containing precursors. The accurate thermal treatment of these complexes using various reaction gases yielded both lanthanide nitrides and highly condensed lanthanide oxo-nitrido carbonates using different types of gases. The observed degradation reactions to the products were characterized thoroughly.

According to this procedure, novel and known compounds have been synthesized and investigated carefully regarding their structural and material properties. The application of CO₂ as an important preorganized C/O-donor for addition reactions at the Ln/N-precursor complex represented one of the major topics in this project. This “green reagent” can be considered as a promising species for future industrial applications.

A new reaction pathway utilizing the decomposition reaction of N-containing organo-lanthanides revealed the formation of highly aggregated nanocrystalline lanthanide nitrides at low temperatures. Novel Ln/O/C/N-solids were synthesized by thermal degradation of CO₂-activated precursor complexes. The Ln/N and Ln/O/C/N species obtained can be considered as single-source molecular precursors and potential Ln/O/C/N-dopants for applications in the synthesis of O/C/N materials.

11.1 Synthetic routes to lanthanide trichlorides: Investigations have been carried out regarding novel synthetic routes towards LnCl₃ using Ln₂O₃ and SOCl₂. The formation of LaCl₃ stirring Ln₂O₃ in dichloromethane and SOCl₂ was observed as well as a catalytically induced Aldol-reaction of CO-containing solvents in the presence of Ln^{III}. [SmCl₃(DME)₂] was obtained by the reaction of Sm₂O₃ and SOCl₂ in excess of DME (1,2-dimethoxyethane). [SmCl₃(DME)₂] crystallized as colorless brick-shaped crystals (*P*2₁/*c*, *Z* = 4, *a* = 1160.8(2); *b* = 898.9(2), *c* = 1572.9(2) pm, *R*₁ = 0,0349, 4639 independent reflections, 146 refined parameters).

11.2 Crystal structure determination of [Cp₃Ln] (Ln = Ce, Dy, Ho): Typically, intergrown crystalline material of these important starting compounds in organolanthanide synthesis is isolated owing to their polar and volatile character. Nevertheless, single-crystal

material of [Cp₃Ce], [Cp₃Dy] and [Cp₃Ho] was obtained by sublimation under static vacuum conditions. The isolated single-crystals were investigated by single-crystal X-ray diffraction methods. Intrinsic pseudomeroheral and reticular pseudomeroheral multiple twinning was observed, which was considered during the solution and refinement process of the crystal structure. In this context also the already reported crystal structures of the compounds [Cp₃Ln] could give relevance to be re-investigated once more.

[Cp₃Ce] crystallizes as yellow rod-shaped crystals. The structure was determined for a triple twinned crystal. The reflections were isolated for each of the three domains and the reflection set of the most appropriate individual was used for the final refinement process ($P2_1/c$, $Z = 8$, $a = 1501.6(3)$, $b = 966.8(2)$, $c = 1662.1(3)$ pm, $\beta = 93.10(3)^\circ$, 3249 independent reflections for one domain, 319 refined parameters, $R_1 = 0.074$). The cell parameters were verified using powder diffraction experiments and Rietveld methods. **[Cp₃Ho]** crystallized as orange brick-shaped crystals. The crystal structure of the pseudomeroheral twinned crystal was solved and refined properly considering the twin law ($P2_1/c$, $Z = 8$, $a = 843.0(2)$, $b = 1408.5(3)$, $c = 1940.7(4)$ pm, $\beta = 90.02(3)^\circ$, 7025 independent reflections, 290 refined parameters, $R_1 = 0.023$). The cell parameters were verified using powder diffraction experiments and Rietveld methods (GSAS program package). **[Cp₃Dy]** crystallized as pale yellow rod-shaped crystals ($P2_1/c$, $a = 1642.0(3)$, $b = 965.0(2)$, $c = 1494.3(3)$ pm, $\beta = 93.94(2)^\circ$). The cell parameters were obtained by X-ray powder diffraction studies using Rietveld methods (GSAS program package).

11.3 [Cp₃LnNH₃] (1-Gd, 1-Dy, 1-Ho, 1-Er, 1-Yb): The ammonia adducts of lanthanide metallocenes have been shown to be promising molecular precursors for CO₂-insertion reactions and the synthesis of nanocrystalline nitride materials. Analytical data was found scarcely in the literature for 1-Ln and the synthesis of 1-Sm, 1-Gd, 1-Dy and 1-Ho was not reported previously. The compounds were synthesized by the reaction of [Cp₃Ln] and liquid ammonia. Sublimation under static vacuum yielded crystalline material. Isolated single-crystals were examined by X-ray diffraction techniques, IR/Raman spectroscopy and mass spectrometry. The synthesized compounds do not crystallize in the identical space group. Intermolecular N-H...Cp-interactions were observed for the monoclinic structures of 1-Dy, 1-Ho, 1-Er and 1-Yb. Caused by different packing situations of the molecules in the cubic structure of 1-Gd and 1-Sm no intermolecular could be noticed. This solid-state effect can

be considered to be responsible for the exclusive degradation of 1-Dy, 1-Ho, 1-Er and 1-Yb into the amido derivatives.

[Cp₃SmNH₃] crystallizes as yellow brick-shaped crystals ($Pa\bar{3}$, $Z = 8$, $a = 1415.69(16)$ pm). **[Cp₃GdNH₃]** crystallizes as colorless brick-shaped crystals ($Pa\bar{3}$, $Z = 8$, $a = 1411.50(16)$, 1137 independent reflections, 53 parameters, $R_1 = 0.044$). **[Cp₃DyNH₃]** crystallized as colorless brick-shaped crystals ($P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 825.9(2)$, $b = 1102.1(2)$, $c = 1481.6(3)$ pm, $\beta = 101.61(3)^\circ$, 5801 independent reflections, 213 parameters, $R_1 = 0.037$). **[Cp₃HoNH₃]** crystallized as orange brick-shaped crystals ($P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 826.2(2)$, $b = 1103.8(2)$, $c = 1481.0(3)$ pm, $\beta = 101.60(3)^\circ$, 2986 independent reflections, 163 parameters, $R_1 = 0.021$). **[Cp₃ErNH₃]** crystallizes as pink brick-shaped crystals ($P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 823.0(2)$, $b = 1099.1(2)$, $c = 1477.2(3)$ pm, $\beta = 101.57(3)^\circ$, 2984 independent reflections, 140 parameters, $R_1 = 0.030$). **[Cp₃YbNH₃]**: Intrinsic reticular pseudomerohedral twinning was observed. The structure was solved and refined isolating the reflections of the two domains and unifying all of the overlapping reflections to one reflection set of the most appropriate individual ($P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 826.8(2)$, $b = 1103.8(2)$, $c = 1482.0(3)$ pm, $\beta = 101.60(3)^\circ$, 3952 independent reflections for one domain, 155 parameters, $R_1 = 0.046$). All isolated crystals did show pleochroism (green, red, yellow) dependent on the viewing direction.

11.4 **[[Cp₂LnNH₂]₂] (2-Dy, 2-Ho, 2-Er, 2-Yb):** Amido[bis(cyclopentadienyl)] lanthanides represent suitable reagents for the synthesis of highly aggregated nitride material and carboxylations using supercritical CO₂, due to the thermal stability and high reactivity observed for 2-Ln. Thermal treatment of [Cp₃YbNH₃] under argon atmosphere yielded [[Cp₂LnNH₂]₂]. Crystalline material was obtained by sublimation under vacuum. The isolated single-crystals were characterized by X-ray diffraction techniques, IR/Raman spectroscopy and mass spectrometry. Temperature dependent X-ray powder diffraction experiments revealed the occurrence of temperature-induced phase transitions of 2-Ln. In this manner 2-Er crystallized in a remarkable higher symmetric space group in contrast to the 2-Yb, 2-Ho and 2-Dy.

[[Cp₂DyNH₂]₂] crystallizes as colorless brick-shaped crystals. The crystal structure was determined and refined in the space group ($P2_1/c$, $Z = 2$, $a = 842.4(2)$, $b = 1065.6(2)$, $c = 1123.2(2)$ pm, $\beta = 106.86(3)^\circ$, 2295 independent reflections, 131 parameters, $R_1 = 0.021$). **[[Cp₂HoNH₂]₂]** crystallizes as orange-pink brick-shaped crystals ($P2_1/c$, $Z = 2$, $a = 843.2(2)$, $b = 1064.6(2)$, $c = 1119.3(2)$ pm, $\beta = 107.07(3)^\circ$, 2290 independent reflections, 154

parameters, $R_1 = 0.026$). [$\{\text{Cp}_2\text{ErNH}_2\}_2$] crystallizes as pink brick-shaped crystals ($Im\bar{3}$, $Z = 6$, $a = 1435.1(2)$ pm, 638 independent reflections, 44 parameters, $R_1 = 0.026$). [$\{\text{Cp}_2\text{YbNH}_2\}_2$] crystallizes as yellow brick-shaped crystals ($P2_1/c$, $Z = 2$, $a = 848.9(2)$, $b = 1057.5(2)$, $c = 1113.7(2)$ pm, $\beta = 107.72(3)^\circ$, 1720 independent reflections, 110 parameters, $R_1 = 0.042$).

11.5 [$\text{Cp}_2\text{CeN}(\text{SiMe}_3)_2$] was synthesized by the ligand scrambling reaction of [Cp_3Ce] and [$\text{Ce}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$] in toluene under constant reflux. [$\text{Cp}_2\text{CeN}(\text{SiMe}_3)_2$] sublimed at a temperature of 90°C *in vacuo* (10^{-3} mbar). This complex represents a precursor with a high potential for further applications in thermally induced degradation reactions. The product was identified by its mass peak ($\text{M}^+ - \text{H}$) and its characteristic defragmentation pattern in the mass spectrum. IR-measurements of the sublimed product confirmed the presence of both trimethylsilylamide and Cp.

11.6 [NH_4] $^+$ [O_2CNH_2] $^-$: Ammonium carbamate was obtained by the addition of gaseous CO_2 to liquid ammonia. [NH_4] $^+$ [O_2CNH_2] $^-$ was used as important non-metall reference for the characterizations of the amorphous CO_2 -insertion products. Single-crystals were isolated and observed to decompose easily yielding CO_2 and NH_3 and were characterized by X-ray single-crystal diffraction methods and IR-spectroscopy. [NH_4] $^+$ [O_2CNH_2] $^-$ crystallizes as very thin colorless plates ($Pbca$, $a = 653.5(2)$, $b = 675.4(2)$, $c = 1711.9(4)$ pm, 948 independent reflections, 70 parameters, $R_1 = 0.042$).

11.7 The synthesis of [$\{\text{Sm}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4$] was reported for the first time. The compound has been synthesized by the reaction of [$\text{SmCl}_3(\text{DME})_2$] and diisopropylamine under constant atmospheric CO_2 -pressure in toluene solution. The product was characterized by X-ray single-crystal diffraction methods and IR-spectroscopy. [$\{\text{Sm}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3\}_4$] crystallizes as pale yellow brick-shaped crystals ($C2/c$, with $Z = 4$, $a = 2915.2(2)$, $b = 1974.2(1)$, $c = 2328.7(2)$ pm, 15050 independent reflections, 590 refined parameters $R_1 = 0.0345$).

11.8 CO₂-Activation using gaseous and supercritical CO₂ as well as CO_x-insertion reactions with triphosgene: Novel netlike O/C/N-containing lanthanide solid-state compounds have been synthesized by carboxylation reactions using gaseous and supercritical CO₂ and [Ce{N(SiMe₃)₂}₃], [Cp₃LnNH₃], [{Cp₂LnNH₂}₂]. The solids obtained were observed to be X-ray amorphous. According to the analytical results of elemental analysis, and mass spectrometric, and IR-spectroscopic experiments a final composition of [Ce₄(O₂CN)(O₃C)₃(OCN)₃]_n, [Ho₂(CO₃)₂(O₂CNH)]_n, or [Dy(CO₃)(OCN)]_n can be concluded. The use of triphosgene as carboxylating agent instead of CO₂ revealed strong indications for the formation of an N- and O-metal coordinated carbamic acid esters or imidocarbonates.

11.9 Thermal degradation processes of the synthesized O/C/N-containing solid state compounds yielding higher condensed oxo-nitrido carbonates: [{Ln(O₂CN[†]Pr₂)₃}₄] (Ln = Nd, Sm, Eu) were decomposed by thermal treatment under reductive reaction conditions and under constant NH₃ gas flow. The formation of Ln₂O₂CN₂ was confirmed by powder X-ray diffraction experiments. The carboxylation product of [{Cp₂ErNH₂}₂] in toluene was heated at 200 °C under argon atmosphere and yielded an amorphous solid. Elemental analysis and IR-spectroscopic measurements revealed strong indications for compounds with the composition [Er₄O₃(O₂CN)(O₃C)(OCN)]_n and [Er₄O₄(O₂CNH)₂]_n.

11.10 Thermal treatment of [{Cp₂LnNH₂}₂] or [Cp₃LnNH₃] yielding nanocrystalline LnN: The decomposition reaction of [{Cp₂LnNH₂}₂] or [Cp₃LnNH₃] in the presence of stoichiometric amounts of LiNH₂ and CaH₂ at temperatures between 200 and 260 °C under argon atmosphere yielded highly aggregated nanocrystalline lanthanide nitrides. Crystal sizes between 10 and 100 nm have been determined using the Scherrer-equation and electron microscopy experiments. *In-situ*-X-ray powder diffraction experiments of the agents and the crude reaction mixtures at temperatures between 20 and 700 °C confirmed the formation of lanthanide nitride and the side product [LiCp].

12 Anhang

12.1 Kommerziell erhältliche Ausgangsverbindungen

Die in dieser Forschungsarbeit käuflich erworbenen Reagenzien für die chemischen Umsetzungen sowie deren Reinheit und Herkunft sind in Tabelle 12-1 aufgeführt.

Tabelle 12-1: Bezugsquelle und Reinheit der kommerziell erhältlichen verwendeten Synthesereagenzien.

Substanz	Formel	Bezugsquelle	Reinheit
Ammoniak	NH ₃	Messer-Griesheim	techn. Reinheit
Benzol-d ₆	C ₆ D ₆	Cambridge Isotope Laboratories	> 99.6 %
	CaH ₂	VWR International	> 98 %
Certrichlorid	CeCl ₃	Alfa Aesar	> 99.9 %
Dicyclopentadien	C ₁₀ H ₁₀	VWR International	> 92 %
Dimethylformamid	(CH ₃) ₂ NCHO	Acros Organics	> 99.995
Diisopropylamin	HN(C ₃ H ₇) ₂	VWR International	> 99 %
1,2-Dimethoxyethan	C ₂ H ₄ (OCH ₃) ₂	VWR International	> 99 %
Dimethylsulfoxid	SO ₂ (CH ₃) ₂	VWR International	> 99 %
Dysprosiumtrichlorid	DyCl ₃	Alfa Aesar	> 99.9 %
Erbiumtrichlorid	ErCl ₃	Alfa Aesar	> 99.9 %
Europiumsesequioxid	Eu ₂ O ₃	Alfa Aesar	> 99.9 %
Europiumtrichlorid	EuCl ₃	Alfa Aesar	> 99.9 %
Gadoliniumtrichlorid	GdCl ₃	Alfa Aesar	> 99.9 %
Hexamethyldisilazan	HN(SiMe ₃) ₂	Wacker Silicone	> 99 %
Holmiumtrichlorid	HoCl ₃	Alfa Aesar	> 99.9 %
Kohlendioxid	CO ₂	Messer-Griessheim	4.8 (99.998 %)
Lanthanesesequioxid	La ₂ O ₃	Alfa Aesar	> 99.9 %
Lanthantrichlorid	LaCl ₃	Alfa Aesar	> 99.9 %
Lithiumaluminiumhydrid	LiAlH ₄	VWR International	> 95 %
Natrium	Na	Riedel-de Haen	> 98 %
n-Butyllithium	(C ₄ H ₉)Li	VWR International	15 %ige Lsg. n-Hexan
Neodymsesequioxid	Nd ₂ O ₃	Alfa Aesar	> 99.9 %
Neodymtrichlorid	NdCl ₃	Alfa Aesar	> 99.9 %
n-Heptan	C ₇ H ₁₆	VWR International	techn. Reinheit
n-Trioctylamin	HNC ₈ H ₁₇	VWR International	> 98 %
n-Pentan	C ₅ H ₁₀	VWR International	techn. Reinheit
Samariumsesequioxid	Sm ₂ O ₃	Alfa Aesar	99.9 %
Samariumtrichlorid	SmCl ₃	Alfa Aesar	> 99.9 %
Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O	VWR International	techn. Reinheit
Thionylchlorid	SOCl ₂	VWR International	> 99 %
Toluol	C ₇ H ₈	VWR International	techn. Reinheit
Triphosgen	OC(OCCl ₃) ₂	VWR International	> 98 %
Wasserstoff	H ₂	Messer-Griessheim	techn. Reinheit
Ytterbiumtrichlorid	YbCl ₃	Alfa Aesar	> 99.9 %

12.2 Synthesevorschriften

Alle Versuche erfordern strengen Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff. Die für die Synthesen verwendeten Glasgeräte wurden zuvor im Vakuum (10^{-3} mbar) mit einem Bunsenbrenner dreimal ausgeheizt. Das Ein- und Umfüllen von Feststoffen wurde entweder unter Verwendung fortgeschrittener Schlenk-Technik^[64] oder in einer argonbefüllten Glove-Box durchgeführt. Die benötigten Gase (Ar, N₂, H₂, NH₃ und CO₂) wurden vor der Verwendung mit den in Kapitel 3.1 beschriebenen Methoden gereinigt. Lösungsmittel wurden entweder über Na/K-Legierung mit Benzophenon als Indikator (THF) oder mit LiAlH₄-Pellets getrocknet und vor Gebrauch stets frisch destilliert eingesetzt. NH-haltige Lösungsmittel oder Reagenzien wurden über KOH getrocknet.

Natriumcyclopentadienyl wurde nach einer neueren Synthesemethode dargestellt,^[198] während alle verwendeten Tris(cyclopentadienyl)-Lanthanoide und Tris[bis(trimethylsilyl)-amido]-Lanthanoide nach bereits länger bekannten Literaturmethoden synthetisiert wurden.^[58] Eine Reinigung der Komplexe erfolgte durch Sublimation im Vakuum (10^{-3} mbar, 150 - 250 °C).

Im Folgenden werden die Synthesevorschriften von neuartigen Reaktionen oder Reaktionsprodukten wiedergegeben, die nicht bereits ausreichend in den Kapiteln 4 bis 8 beschrieben wurden. Erfolgte dieselbe Vorgehensweise für mehrere Lanthanoid-Ionen, so wird innerhalb der jeweiligen Vorschrift von Ln anstatt vom individuellen Element berichtet. Die IR-, Raman-, NMR- und MS-Daten sowie die Ergebnisse aus den elementaranalytischen Untersuchungen werden danach einzeln für jedes verwendete Lanthanoid angeführt.

[SmCl₃(DME)₂]:

In einem Schlenk-Kolben (500 ml) wurden 6.20 g Sm₂O₃ (35,6 mmol) in 250 ml Dimethoxyethan suspendiert. Der Kolben wurde mit Argon gespült und an ein Überdruckventil angeschlossen. Mit einem Tropftrichter wurden 70 ml Thionylchlorid über einen Zeitraum von 2 h zugetropft und anschließend vorsichtig 10 ml H₂O zugegeben. Die Suspension wurde über das Wochenende kräftig gerührt und das Produkt unter Schutzgas abfiltriert. Man wäscht mit DME und trocknet das farblose Pulver unter Vakuum (10^{-3} mbar) über Nacht. Ausbeute: 11.80 g (27 mmol), das entspricht 76 % der Theorie. Aus der Mutterlauge konnten im Kühlschrank nach etwa 2 Tagen farblose Einkristalle erhalten werden.

IR (KBr) / cm^{-1} : 3039m, 3014m, 2980s, 2948m, 2839m, 1472m, 1456m, 1410w, 1363w, 1352w, 1289m, 1249m, 1240m, 1208m, 1184m, 1153w, 1089s, 1077s, 1034s, 975s, 853s, 830m, 561w, 464w. Elementaranalyse: theor. %: Sm 34.3; C 22.0; H 4.6; gef. %: Sm 32.8; C 22.0; H 4.8.

[{Sm(O₂CN[†]Pr₂)₃]₄]:

In einem Rundkolben (500 ml) wurden unter Schutzgas 10 ml (71 mmol) frisch destilliertes Diisopropylamin in 100 ml frisch destilliertem Toluol gelöst. Beim Spülen des Kolbens mit CO₂ ließ sich eine rege CO₂-Aufnahme beobachten. Als keine weitere Absorption mehr zu bemerken war, wurden 3.09 g (7 mmol) [SmCl₃(DME)₂] im Argongegenstrom zugegeben. Zuerst trat eine heftige, dann eine langsam abklingende erneute CO₂-Absorption ein. Nach einem Tag nimmt die Suspension kein weiteres CO₂ mehr auf. Es wird unter CO₂ filtriert und mit Toluol gewaschen, wobei das gebildete Diisopropylammoniumchlorid als fester Rückstand im Filter bleibt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter Vakuum abgezogen und der Feststoff etwa 3 h getrocknet. Das Produkt wird in absolutiertem *n*-Heptan umkristallisiert, unter Schutzgas abfiltriert und über Nacht an der Vakuumpumpe (10⁻³ mbar) getrocknet. Ausbeute: 3.11 g (5.4 mmol), das entspricht 77 % der Theorie. Aus der Mutterlauge konnten nach etwa 3 Tagen, hellgelbe rhomboedrische Einkristalle erhalten werden.

IR: ν [cm^{-1}]: (2000 – 200 cm^{-1}) 1595vs, 1531s, 1508s, 1485vs, 1448vs, 1384s, 1353vs, 1204m, 1162s, 1135m, 1065s, 1032s, 901w, 870w, 805s, 616m, 601m, 507m. Elementaranalyse: theor. %: C 43.1; N 7.2; H 7.2; gef. %: C 44.2; N 7.0; H 6.9.

[Cp₂CeN(SiMe₃)₂]:

In ein Schlenk-Gefäß wurde [Cp₃Ce] (0.66 mmol, 0.224 g) zu 10 ml absolutiertem Toluol gegeben und gut suspendiert. In einem anderen Gefäß wurde [{Ce(NSiMe₃)₂]₂] (0.33 mmol, 0.206 g) in etwa 10 ml Toluol gelöst. Mit einer Stahlkanüle wurde danach langsam die silylamidhaltige Lösung innerhalb von 30 min in die Suspension von [Cp₃Ce] in Toluol getropft. Die gelbe Suspension färbte sich nach anschließendem 16-stündigem Rückflußkochen gelb-orange und wurde durch Vakuumdestillation vom Lösungsmittel befreit. Übrig blieb ein orange-gelber Feststoff, welcher durch Sublimation im Vakuum (10⁻³ mbar) bei 90 °C gereinigt werden konnte. Elementaranalyse: theor. %: C 44.6; H 6.6;

Ce 32.5; N 3.3. gef. %: C 45.2; H 6.3; Ce 31.9; N 3.0. IR(KBr): 3081m, 2952m, 2894w, 2706w, 2410m, 2142w, 1672w, 1536w, 1437m, 1413sh, 1356w, 1248m, 1241m, 1183w, 1033m, 1011s, 935w, 867m, 839m, 823m, 810s, 767s, 786s, 675w, 594m cm^{-1} . EI-MS: m/z 429 (5, M-H), 359 (70, $\text{Cp}_2\text{CeNH}(\text{SiMe}_3)$), 345 (15, $\text{Cp}_2\text{CeNH}(\text{SiMe}_2)$), 331 (20, $\text{Cp}_2\text{CeNH}(\text{SiMe})$), 293.8 (100, $\text{CpCeNH}(\text{SiMe}_3)$), 279 (15, $\text{CpCeNH}(\text{SiMe}_2)$), 270 (Cp_2Ce), 75 (SiMe_3), 66 (Cp) m/z.

[Cp_3LnNH_3]

(Ln = Sm (1-Sm), Gd (1-Gd), Dy (1-Dy), Ho (1-Ho), Er (1-Er), Yb (1-Yb)):

Gereinigtes Ammoniak wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ (Trockeneis/Isopropanol) auf 4 - 10 mmol [Cp_3Ln] kondensiert. Die erhaltene Suspension wurde kräftig für 1 - 10 h gerührt und dann langsam (6 - 24 h) auf Raumtemperatur gebracht. Nachdem vollständigen Abdampfen des restlichen Ammoniaks wurde der erhaltene nur noch schwach gefärbte Feststoff im Vakuum von restlichem, schwach ankoordiniertem NH_3 befreit (10^{-2} - 10^{-3} mbar, RT), von der Glasswand entfernt und am Boden des Schlenk-Gefäßes vereinigt. Mit etwas ausgeheizter Quarzwolle wird der Feststoff auf dem Boden des Schlenkgefäßes fixiert und anschließend einer Sublimation im statischen Vakuum (10^{-3} mbar, 180 - $210\text{ }^\circ\text{C}$) unterzogen. Die Sublimation erbrachte grob-kristallines Material welches sich am kühleren Rand des Glasgefäßes abgeschieden hatte. Der Feststoff wurde im Schutzgasgegenstrom in horizontaler Lage des Gefäßes vom Glasrand befreit und konnte mit einem anderen Schlenk-Gefäß verbunden und umgeschüttet werden. Die Glaswolle am Schlenkboden hielt dabei eventuell vorhandene Sublimationsrückstände zurück. Optional wurde mit weniger luftempfindlichen Produkten (z. B. [Cp_3YbNH_3], [Cp_3ErNH_3], [Cp_3HoNH_3]) in einer argonbefüllten Glovebox gearbeitet. Ausbeute: 50 - 91 % der Theorie. Einkristalle konnten durch Sublimation im statischen Vakuum bei möglichst niedrigen Temperaturen erhalten werden.

1-Sm: [Cp_3Sm] (3.40 g, 9.8 mmol); 30 ml NH_3 ; Rührzeit 1 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 10 h ohne weitere Kühlung; Subl.-Temp. $180\text{ }^\circ\text{C}$; Ausbeute 2.98 g (81 %), Gelb-orange Kristalle. Elementaranalyse theor. (%) für $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{NSm}$ (362.7): C 49.7, H 5.0, N 3.9, Sm 41.5; gef.: C 48.9, H 4.7, N 3.5, Sm 42.0; IR (KBr): $\nu = 3535\text{w}$, 3365m , 3322s , 3252ss , 3188m , 3165m , 3086m , 2707w , 2415w , 1732wbr , 1651mbr , 1600ss , 1439ms , 1356m , 1230s , 1216s , 1124w , 1058m , 1010ss , 874w , 842w , 773vs , 620w , $499\text{mbr}\text{ cm}^{-1}$.

1-Gd: [Cp₃Gd] (2.30 g, 6.5 mmol); 25 ml NH₃; Rührzeit 2 h at -78 °C, 24 h ohne weitere Kühlung; Subl.-Temp. 190 °C; Ausbeute 1.83 g (76 %), farblose Kristalle. Elementaranalyse theor. (%) für C₁₅H₁₈NGd (369.6): C 48.7, H 4.9, N 3.8, Gd 42.5; gef.: C 47.5, H 4.7, N 3.4, Gd 42.7; IR (KBr): $\nu = 3914w, 3323m, 3254m, 3191vw, 3167w, 1961vw, 2711vw, 2418vw, 1765vw, 1602m, 1436w, 1358w, 1238m, 1125vw, 1059vw, 1009m, 877w, 844w, 775s, 666w, 622w, 535w \text{ cm}^{-1}$.

1-Dy: [Cp₃Dy] (2.07 g, 5.8 mmol); 30 ml NH₃; Rührzeit 2 h at -78 °C, 14 h ohne weitere Kühlung; Subl.-Temp. 210 °C; Ausbeute 1.09 g (50 %), schwach gelbe Kristalle. IR (KBr): $\nu = 3916w, 3571vw, 3368w, 3324m, 3258s, 3191w, 3168w, 3080w, 3069w, 2712vw, 2418vw, 1766w, 1649w, 1602s, 1441w, 1436w, 1358vw, 1226s, 1126vw, 1060w, 1010s, 878w, 843w, 776s, 668w, 621w, 511m \text{ cm}^{-1}$; MS (70 eV): m/z (%): 359 (11) [DyCp₃⁺], 294 (36) [DyC₂⁺], 229 (10)[DyCp⁺], 164 (4) [Dy⁺], 66 (100) [C₅H₆⁺], 65 (40) [C₅H₅⁺], 39 (33) [C₃H₃⁺], 17 (5) [NH₃⁺].

1-Ho: [Cp₃Ho] (2.49 g, 6.9 mmol); 30 ml NH₃; Rührzeit 2 h at -78 °C, 12 h ohne weitere Kühlung; Subl.-Temp. 180 °C; Ausbeute 2.17 g (83 %), orange Kristalle. Elementaranalyse: theor. (%) für C₁₅H₁₈NHo (377.3): C 47.8, H 4.8, N 3.7, Ho 43.7, gef.: C 48.5, H 4.7, N 3.0, Ho 44.4; IR (KBr): $\nu = 3917w, 3859w, 3322s, 3254s, 3194w, 3169m, 3091m, 2714w, 2421vw, 1768m, 1650m, 1603s, 1436m, 1358m, 1244vs, 1060m, 1008vs, 880m, 845sh, 775vs, 621w, 525m \text{ cm}^{-1}$.

1-Er: [Cp₃Er] (3.17 g, 8.7 mmol); 30 ml NH₃; Rührzeit 6 h at -78 °C, 10 h ohne weitere Kühlung; Subl.-Temp. 200 °C; Ausbeute 3.01 g (91 %), rosa Kristalle. Elementaranalyse theor. (%) für C₁₅H₁₈NEr (379.6): C 47.5, H 4.8, N 3.7, Er 44.1; gef.: C 46.4, H 4.1, N 3.7, Er 43.8; IR (KBr): $\nu = 3552m, 3366w, 3331s, 3300w, 3258ss, 3193w, 3170w, 3090m, 2708w, 2417w, 1768wb, 1650wb, 1603s, 1548m, 1437ms, 1358m, 1232s, 1122w, 1060w, 1010ss, 891w, 844w, 701vs, 690m, 525w, 469w, 451w, 432w \text{ cm}^{-1}$.

1-Yb: [Cp₃Yb] (1.51 g, 4.1 mmol); 30 ml NH₃; Rührzeit 2 h at -78 °C, 14 h ohne weitere Kühlung; Subl.-Temp. 180 °C; Ausbeute 1.41 g (89 %), grüne Kristalle. Elementaranalyse theor. (%) für C₁₅H₁₈NYb (385.4): C 46.7, H 4.7, N 3.6, Yb 44.9; gef.: C 46.0, H 4.0, N 3.3, Yb 45.0; IR (KBr): $\nu = 3558mb, 3368w, 3333s, 3261ss, 3171w, 3092w, 2715w, 2421w, 1772wbr, 1661wbr, 1603s, 1442m, 1365w, 1232s, 1121w, 1060w, 1012ss, 891w, 781vs, 669w, 523w \text{ cm}^{-1}$.

[{Cp₂LnNH₂}₂]

(Ln = Dy (2-Dy), Ho (2-Ho), Er (2-Er), Yb (2-Yb)):

Ein Schlenkrohr wurde gut ausgeheizt, unter Stickstoffatmosphäre gesetzt und [Cp₃LnNH₃] (1 - 7 mmol) am Boden des Gefäßes mit einem Stück Quarzwolle fixiert. Anschließend wurde die untere Hälfte des Rohrs mit einem Ofen unter leichtem Argon-Überdruck (30 – 85 mbar) auf Temperaturen zwischen 200 und 280 °C erhitzt. Die anschließende Sublimation im Vakuum bei 200 - 250 °C zeigte die Bildung eines farblosen amorphen Feststoffes am obersten Teil des Schlenkrohrs und die Abscheidung von grobkristallinem Produkt am oberen Drittel des Gefäßes. Der Feststoff wurde im Schutzgasgegenstrom in horizontaler Lage des Gefäßes vom Glasrand befreit und konnte mit einem anderen Gefäß verbunden und umgeschüttet werden. Die Glaswolle am Schlenkboden hielt dabei eventuell vorhandene Sublimationsrückstände zurück. Optional wurde in einer Argon-befüllten Glovebox gearbeitet. Ausbeute: 17 - 70 % der Theorie. Einkristalle konnten durch Sublimation im statischen Vakuum bei möglichst niedrigen Temperaturen erhalten werden.

2-Dy: [Cp₃DyNH₃] (500 mg, 1.3 mmol); Reaktionstemperatur 290°C; Subl.-Temp. 250 °C; Ausbeute 70.8 mg (17 %), farblose Kristalle. IR (KBr): $\nu = 3546w, 3345vw, 3293w, 3074w, 2703vw, 1742vw, 1638vw, 1539w, 1436vw, 1353vw, 1310vw, 1121vw, 1061vw, 1010m, 885vw, 845vw, 781s, 762s, 667m, 438w \text{ cm}^{-1}$; MS (70 eV): m/z (%): 617 (16) [M⁺], 552 (98) [Dy₂Cp₃N₂H₄⁺], 535 (40) [Dy₂Cp₃NH₂⁺], 516 (10) [Dy₂Cp₃⁺], 486 (3) [Dy₂Cp₂NH₂⁺], 469 (13) [Dy₂Cp₂N⁺], 403 (9) [Dy₂CpN⁺], 359 (22) [DyCp₃⁺], 294 (100) [DyCp₂⁺], 229 (26) [DyCp⁺], 164 (6) [Dy⁺], 66 (52) [C₅H₆⁺], 65 (23) [C₅H₅⁺], 39 (13) [C₃H₃⁺], 17 (2) [NH₃⁺].

2-Ho: [Cp₃HoNH₃] (1.86 g, 4.9 mmol); Reaktionstemperatur 240°C; Subl.-Temp. 210 °C; Ausbeute 1.08 g (70 %), schwach rosa Kristalle. IR (KBr): $\nu = 3915vw, 3549m, 3347vw, 3296w, 3075w, 2704vw, 1744vw, 1639w, 1542m, 1436w, 1322w, 1121vw, 1061vw, 1010s, 886w, 782vs, 764s, 673s, 444m \text{ cm}^{-1}$; MS (70 eV): m/z (%): 622 (2) [M⁺], 557 (16) [Ho₂Cp₃N₂H₄⁺], 540 (6) [Ho₂Cp₃NH⁺], 474 (2) [Ho₂Cp₂N⁺], 360 (8) [HoCp₃⁺], 295 (32) [HoCp₂⁺], 230 (6) [HoCp⁺], 165 (2) [Ho⁺], 66 (100) [C₅H₆⁺], 65 (40) [C₅H₅⁺].

2-Er: [Cp₃ErNH₃] (2.65 g, 7.0 mmol); Reaktionstemperatur 250°C; Subl.-Temp. 220 °C; Ausbeute 1.40 g (65 %), rosa Kristalle. Elementaranalyse theor. (%) für C₁₀H₁₂NEr (313.47): C 38.3, H 3.9, N 4.5, Er 53.3; gef.: C 36.9, H 4.0, N 4.1, Er 53.6; IR (KBr): $\nu = 3553m, 3365w, 3350w, 3300s, 3087m, 2706w, 2413w, 2271w, 1747wb, 1642wb, 1548s, 1437ms, 1354m, 1258w, 1232w, 1121w, 1060w, 1010ss, 886w, 844w, 783vs, 765vs, 683s, 451w \text{ cm}^{-1}$.

2-Yb: [Cp₃YbNH₃] (765 mg, 2.0 mmol); Reaktionstemperatur 250°C; Subl.-Temp. 220 °C; Ausbeute 494 mg (78 %), gelbe Kristalle. IR (KBr): $\nu = 3562m, 3545w, 3304s, 3097m, 2707w, 2410w, 1753wbr, 1640wbr, 1558s, 1438ms, 1370m, 1121w, 1060w, 1010ss, 891w, 784vs, 767vs, 703s, 510w \text{ cm}^{-1}$.

Nanokristallines LnN (Ln = Sm, Dy, Ho, Er, Yb):

Methode A ausgehend von 2-Ln (Ln = Ho, Er, Yb):

(0.5 - 1.5 mmol) von 2-Ln wurden zusammen mit LiNH₂ (1.5 - 3.0 mmol) gründlich vermengt und in einem Mörser innig verrieben. Das Gemenge wurde anschliessend in ein glasiertes Ton- oder Korundschiffchen gefüllt und dieses bei 188 °C (2 °C min⁻¹) erhitzt. Nach 6 Tagen Reaktionszeit wurde abgekühlt und das Schiffchen wieder unter Schutzgas herausgenommen, dabei konnte der charakteristische Geruch von Ammoniak wahrgenommen werden. Das Produkte wurde mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie analysiert und wieder in den Reaktionsbehälter zurückgefüllt, gemörsert und für weitere 3 Tage bei 250 °C erhitzt. Nach jedem Heizvorgang konnte die Bildung eines feinfaserigen, pelzartigen, farblosen Festoffes auf dem braunen Pyrolyseprodukt beobachtet werden. Der Vorgang wurde so oft wiederholt bis kein Ammoniakgeruch mehr beim Öffnen des Reaktionsrohres im Argongegenstrom bemerkt werden konnte. Der beige bis braune Feststoff wurde gründlich von der feinfaserigen farblosen Substanz abgetrennt und konnte mittels röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen eindeutig als nanokristallines LnN identifiziert werden. Restkohlenstoffgehalte zwischen 1 und 3 % wurden elementaranalytisch bestimmt.

Methode B ausgehend von 1-Ln (Sm, Dy, Ho, Er):

(0.3 - 1.0 mmol) von 1-Ln wurden zusammen mit LiNH₂ (0.9 - 3.0 mmol) gründlich vermengt und in einem Mörser innig verrieben. Das Gemenge wurde anschliessend in ein glasiertes Ton- oder Korundschiffchen gefüllt und dieses bei 200 °C (2 °C min⁻¹) erhitzt. Nach 6 Tagen Reaktionszeit wurde abgekühlt und das Schiffchen wieder unter Schutzgas herausgenommen, dabei konnte der charakteristische Geruch von Ammoniak wahrgenommen werden. Das Produkt wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie analysiert und wieder in den Reaktionsbehälter zurückgefüllt, gemörsert und für weitere 3 Tage bei 260 °C erhitzt. Nach jedem Heizvorgang konnte die Bildung eines feinfaserigen, pelzartigen, farblosen Festoffes auf dem braunen Pyrolyseprodukt beobachtet werden. Der

Vorgang wurde so oft wiederholt bis kein Ammoniakgeruch mehr beim Öffnen des Reaktionsrohres im Argongegenstrom bemerkt werden konnte. Der beige bis braune Feststoff wurde gründlich von der feinfaserigen, farblosen Substanz abgetrennt und konnte mittels röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen eindeutig als nanokristallines LnN identifiziert werden. Die feinfaserige Substanz konnte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie als [LiCp] identifiziert werden.

[LiCp]: IR (KBr): $\nu = 3938\text{w}, 3677\text{w}, 3087\text{w}, 2922\text{w}, 2677\text{w}, 2396\text{w}, 2023\text{w}, 1757\text{w}, 1642\text{m}, 1544\text{m}, 1433\text{w}, 1259\text{w}, 1005\text{m}, 748\text{s}, 520\text{m}$; Restkohlenstoffgehalte zwischen 3 und 7 % wurden elementaranalytisch bestimmt.

Methode C ausgehend von CaH₂ und 2-Yb:

2-Yb (493 mg, 1.54 mmol) wurde zusammen mit CaH₂ (130 mg, 3.1 mmol) in einen glasierten Tontiegel gefüllt, in eine vertikal ausgerichtete Ampulle aus Kieselglas transferiert und anschliessend langsam auf 360 °C (1 °C·min⁻¹) unter Argonatmosphäre erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 7 Tagen wurde langsam abgekühlt und die Abscheidung von farblosem, grünem, orangem, rotem und gelbem kristallinem Material konnte an verschiedenen kühleren Teilen der Ampullenwand beobachtet werden. Beim Öffnen des Gefäßes unter Argongegenstrom wurde der charakteristische Geruch von Ammoniak bemerkt. Im Tiegel befand sich ein schwarzer Feststoff, der anhand einer pulverdiffraktometrischen Untersuchung als YbN identifiziert werden konnte. Die verschiedenfarbigen Nebenprodukte konnten mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse als [Cp₃Yb], [CaCp₂] und unterschiedlich mit Ca²⁺ substituierte Ytterbocene [Yb_xCa_{1-x}Cp₂] identifiziert werden.

Umsetzung von [(Cp₂HoNH₂)₂] mit CO₂ / N₂ / H₂:

Ein ausgeglühtes Korundschiffchen wurde mit 340 mg (1.09 mmol) 2-Ho befüllt, in einem Mörser innig verrieben und in ein ausgeheiztes Reaktionsrohr aus Kieselglas eingebracht. Eine Seite des Rohres wurde an die Gasreinigungsanlage angeschlossen und an der anderen Seite wurde ein mit trockenem Paraffin gefülltes Überdruckventil befestigt. Über die Gasreinigungsanlage wurden CO₂, N₂ und H₂ ca. im Verhältnis 1:2:2 gemischt (Verfahren: s. Kap. 3.1). Das Reaktionsrohr wurde mit Hilfe eines Klapprohrofens auf 200 °C geheizt und von dem Gasmisch leicht durchströmt. Das Edukt änderte seine Farbe von rosa nach beige. Nach 4 h wurde ein Teil der Substanz abgenommen und IR-spektroskopisch

charakterisiert. Die restliche Substanz wurde erneut gemörsert und 4 h unter gleichen Gasbedingungen auf 350 °C erhitzt. Der Feststoff färbte sich dunkelbraun, wurde entnommen und schwingungsspektroskopisch analysiert.

IR(200 °C) (KBr): $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3504\text{w}, 3371\text{w}, 3046\text{vw}, 2940\text{m}, 2223\text{w}, 2193\text{w}, 1530\text{vs}, 1424\text{vs}, 1360\text{s}, 1150\text{w}, 1061\text{vw}, 1012\text{w}, 892\text{vw}, 841\text{m}, 785\text{m}, 705\text{w}, 569\text{vw}, 475\text{vw}.$

IR(350 °C) (KBr): $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3515\text{br}, 3042\text{vw}, 2938\text{m}, 2867\text{w}, 2192\text{w}, 1529\text{vs}, 1409\text{vs}, 1054\text{w}, 947\text{vw}, 894\text{vw}, 841\text{m}, 786\text{w}, 697\text{vw}, 472\text{w}.$

12.3 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen von $[\text{Cp}_3\text{Ln}]$

12.3.1 Tris(cyclopentadienyl)holmium(III)

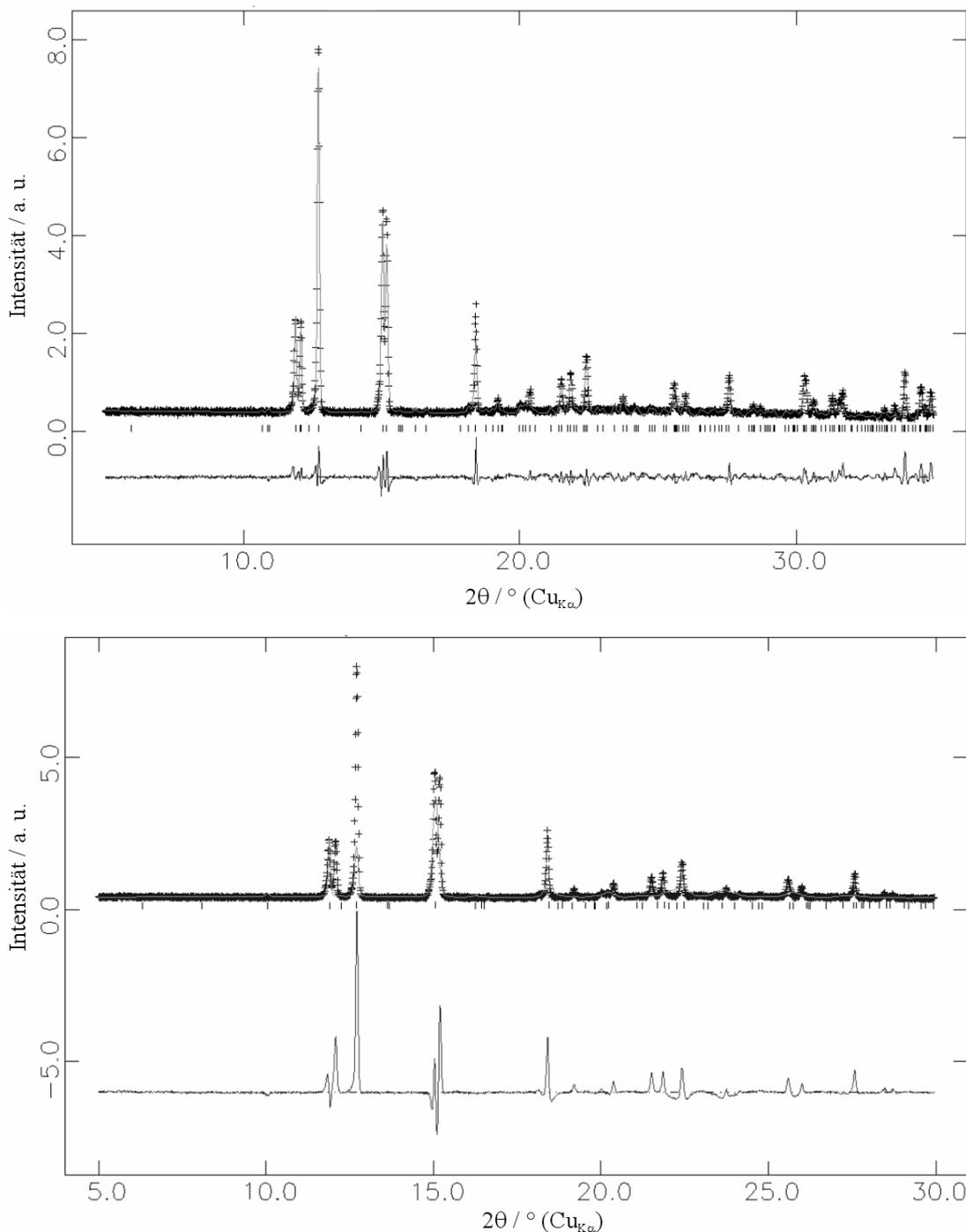


Abbildung 12-1: LeBail-Profilanpassungen des Pulverdiffraktogramms von $[\text{Cp}_3\text{Ho}]$ (Stoe Stadi P, $\lambda = 154.06$ pm) in der Raumgruppe $P2_1/c$ (oben) und $Pbcm$ nach Haug^[117] (unten) mit dem Programm GSAS^[80]. Das beobachtete (Kreuze) und berechnete (Linien) Pulverdiffraktogramm sowie das Differenzprofil der LeBail-Anpassung sind zusammen mit den erlaubten Reflexpositionen der angegebenen Raumgruppe abgebildet. Konvergenz wurde nur in der Raumgruppe $P2_1/c$ erreicht ($wR_p = 0.1113$ und $R_p = 0.0823$, 146 beobachtete Reflexe, Gitterparameter: $a = 1492.7(1)$ pm, $b = 964.0(1)$ pm, $c = 1629.8(1)$ pm, $\beta = 93.47(1)^\circ$, $V = 2340.8(1) \cdot 10^6$ pm³, 11 verfeinerte Variablen).

12.3.2 Tris(cyclopentadienyl)dysprosium(III)

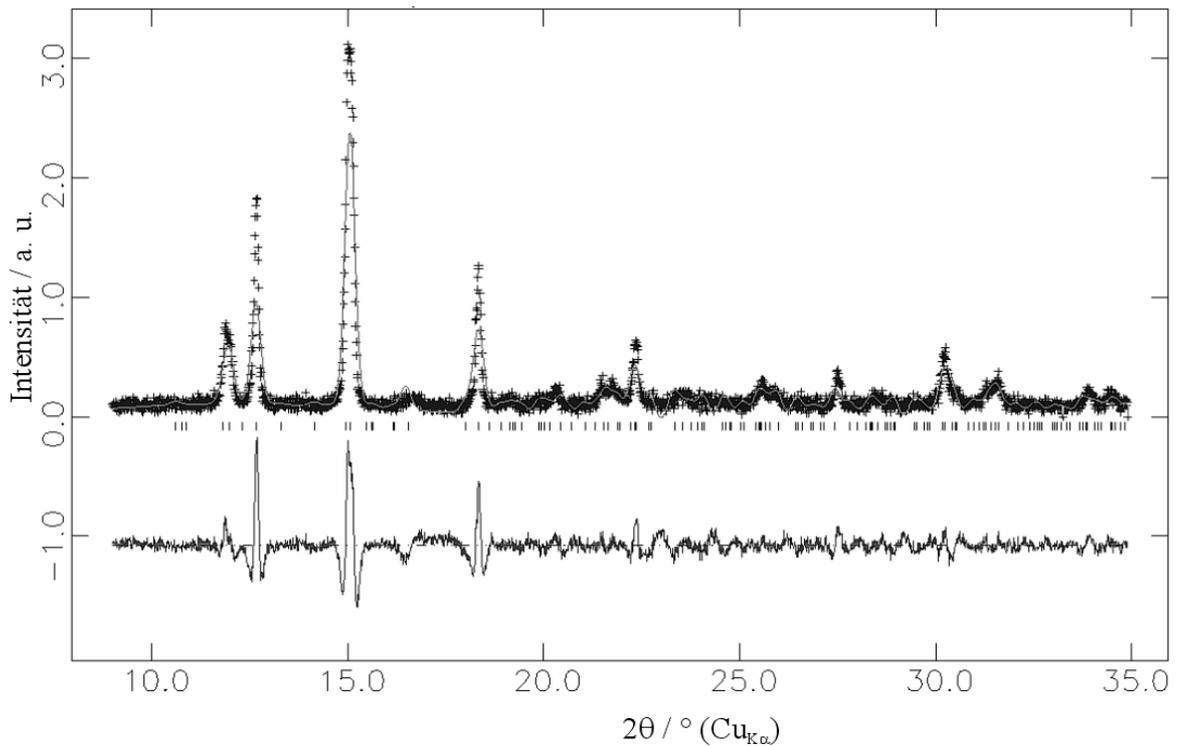


Abbildung 12-2: LeBail-Profilanpassung des Pulverdiffraktogramms von $[\text{Cp}_3\text{Dy}]$ (Stoe Stadi P, $\lambda = 154.06 \text{ pm}$) in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit dem Programm GSAS^[80]. Das beobachtete (Kreuze) und berechnete (Linien) Pulverdiffraktogramm sowie das Differenzprofil der LeBail-Anpassung sind zusammen mit den erlaubten Reflexpositionen der angegebenen Raumgruppe abgebildet. Konvergenz wurde erreicht ($wR_p = 0.4029$ und $R_p = 0.2791$, 142 beobachtete Reflexe, Gitterparameter: $a = 1642.0(3) \text{ pm}$, $b = 965.0(2) \text{ pm}$, $c = 1494.3(1) \text{ pm}$, $\beta = 93.94(1)^\circ$, $V = 2362.2(1) 10^6 \text{ pm}^3$, 7 verfeinerte Variablen).

12.3.3 Tris(cyclopentadienyl)cer(III)

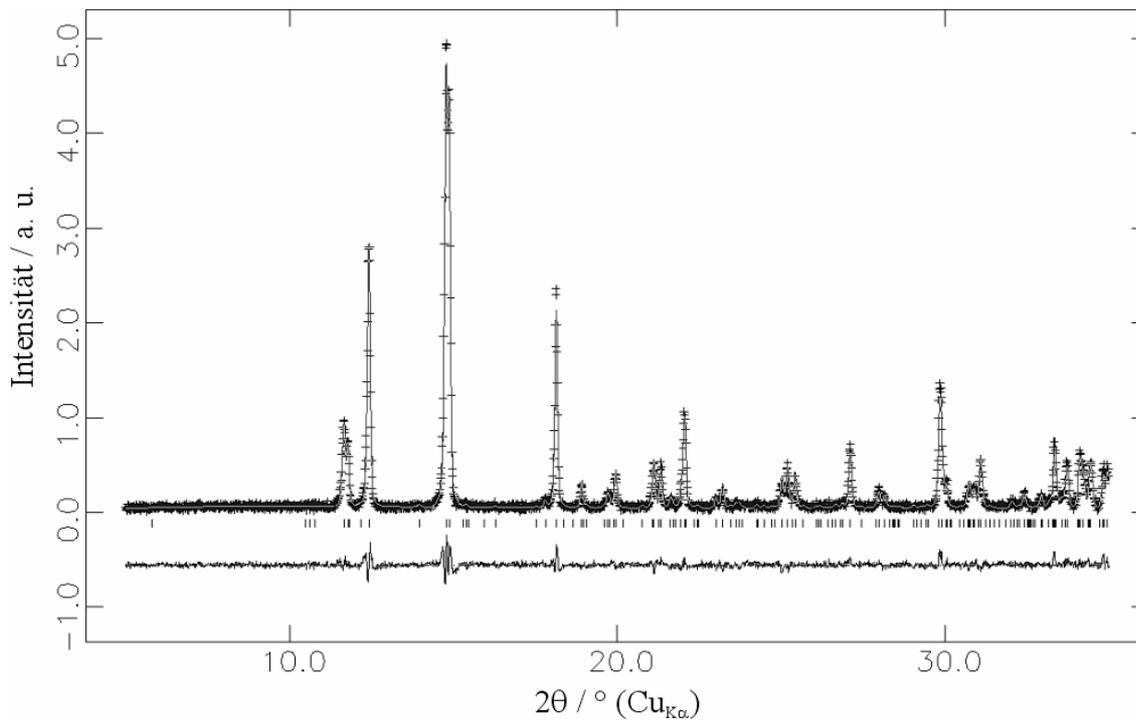


Abbildung 12-3: LeBail-Profilanpassung des Pulverdiffraktogramms von $[\text{Cp}_3\text{Ce}]$ (Stoe Stadi P, $\lambda = 154.06$ pm) in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit dem Programm GSAS. Das beobachtete (Kreuze) und berechnete (Linien) Pulverdiffraktogramm sowie das Differenzprofil der LeBail-Anpassung sind zusammen mit den erlaubten Reflexpositionen der angegebenen Raumgruppe abgebildet. Konvergenz wurde erreicht ($wR_p = 0.07474$, $R_p = 0.1843$, 154 beobachtete Reflexen, Gitterparameter: $a = 1517.6(1)$ pm, $b = 976.4(1)$ pm, $c = 1667.1(1)$ pm, $\beta = 93.59(1)^\circ$, $V = 2465.4(1) 10^6$ pm³, 34 verfeinerte Variablen).

12.4 Einkristallstrukturanalysen von [Cp₃LnNH₃]

Die wiedergegebenen Strukturbilder und Tabellen sollen als Ergänzung zu Kapitel 5.4.2 betrachtet werden. Da neben den dort beschriebenen Tieftemperaturmessungen auch Untersuchungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, sollen diese nun in aller Kürze und in Form von Strukturbildern und Tabellen erwähnt werden. Strukturbilder mit thermischen Auslenkungsellipsoiden von Tieftemperaturmessungen, die noch nicht in Kapitel 5.4.2 wiedergegeben worden sind, können hier ebenfalls betrachtet werden.

12.4.1 [Cp₃GdNH₃]

Die Laue-Symmetrie der Einkristalle war $m\bar{3}$ und die systematischen Auslöschungsbedingungen waren konsistent mit der kubischen Raumgruppe $Pa\bar{3}$, welche bei der späteren Strukturlösung und -verfeinerung bestätigt werden konnte. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und gegen F^2 mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Ln-N-Bindung ist entlang einer dreizähligen Achse lokalisiert und so befindet sich ein C₅H₅GdNH-Fragment in der asymmetrischen Einheit, Gd und N befinden sich auf speziellen Positionen.

Die Verfeinerung wurde mit einem "unmerged"-Datensatz durchgeführt, um eine genauere Angabe der Bindungslängen zu erhalten. Die Verfeinerung der H-Atome erfolgte mittels eines "riding models" unter Fixierung der Bindungslängen und des Auslenkungsparameters. Bei der Raumtemperaturmessung wurde zusätzlich ein starrer Fünfring, unter Fixierung der Bindungswinkel, für den Cp-Ring verfeinert. Die Tabellen 12-2 und 12-3 zeigen die ausgewählten Bindungslängen und -winkel sowie die kristallographischen Parameter, Abbildung 12-2 die Molekülstruktur der Raum- und Tieftemperaturmessung im Vergleich zueinander.

Tabelle 12-2: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad) von [Cp₃GdNH₃] aus Einkristallstrukturanalysen bei Raumtemperatur (RT) und bei Tieftemperatur (TT).

1-Gd	Ln-N	Ln-Ctr(1)	N-Ln-Ctr(1)	Ctr(1)-Ln-Ctr(2)
RT	252.4(5)	243.2(2)	99.7(2)	117.2(2)
TT	250.1(6)	247.1(2)	101.0(2)	116.6(2)

Tabelle 12-3: Kristallographische Parameter von [Cp₃GdNH₃] aus Einkristallstrukturanalysen bei Raumtemperatur (RT) und bei Tieftemperatur (TT).

C ₁₅ H ₁₈ GdN (1-Gd)	RT	TT
Molmasse / g mol ⁻¹	369.52	
Kristallsystem	kubisch	
Raumgruppe	<i>Pa</i> 3 (Nr. 205)	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Kristallgröße / mm ³	0.12 × 0.11 × 0.10	
Strahlung λ / pm	71.073 (Mo-Kα)	
Messtemperatur <i>T</i> / K	293	130
Gitterkonstanten / pm, °	<i>a</i> = 1423.01(16)	<i>a</i> = 1411.50(16)
Zellvolumen / 10 ⁶ pm ³	2881.5(6)	2812.2(6)
Formeleinheiten / Zelle	8	8
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm ⁻³	1.704	1.746
μ / mm ⁻¹	4.582	4.695
F(000)	1432	1432
Messbereich / °	2.9 – 27.46	2.5 – 27.97
Indexbereich / <i>h, k, l</i>	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Scan-Modus	<i>d</i> = 50 mm, Δ <i>ω</i> = 1.3, <i>t</i> = 10 min	<i>d</i> = 60 mm, Δ <i>ω</i> = 1.1, <i>t</i> = 20 min
gemessene Reflexe	15016	22913
symmetrieunabh. Reflexe	1111	1137
davon Reflexe mit $F_0^2 \geq 2\sigma(F_0^2)$	676	835
Zahl der verfeinerten Parameter	44	53
Absorptionskorrektur	numerisch, Habitus	
min./ max. Restelektronendichte / eÅ ⁻³	0.672 / -0.769	1.517 / -1.032
$R_{\text{int}} / R_{\sigma}$	0.0627 / 0.321	0.0922 / 0.0306
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0418	0.0444
wR_2	0.1045	0.1228
Goof	0.969	1.074

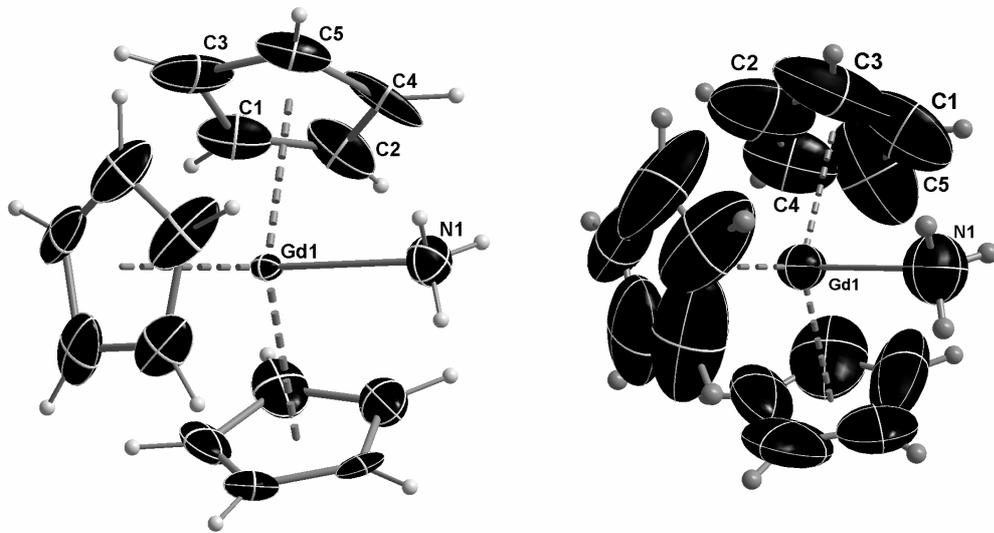


Abbildung 12-4: Molekülstrukturen von $[\text{Cp}_3\text{GdNH}_3]$ (1-Gd) ermittelt aus Einkristallstrukturanalysen bei Tieftemperatur (130 K, links) und bei Raumtemperatur (RT, rechts). Die thermischen Auslenkungs-Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

12.4.2 $[\text{Cp}_3\text{DyNH}_3]$

Die Laue-Symmetrie der Einkristalle war $2/m$ und die systematischen Auslöschungsbedingungen waren konsistent mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, welche bei der späteren Strukturlösung und -verfeinerung bestätigt werden konnte. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und gegen F^2 mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Es befindet sich ein $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{DyNH}_3$ -Molekül in der asymmetrischen Einheit.

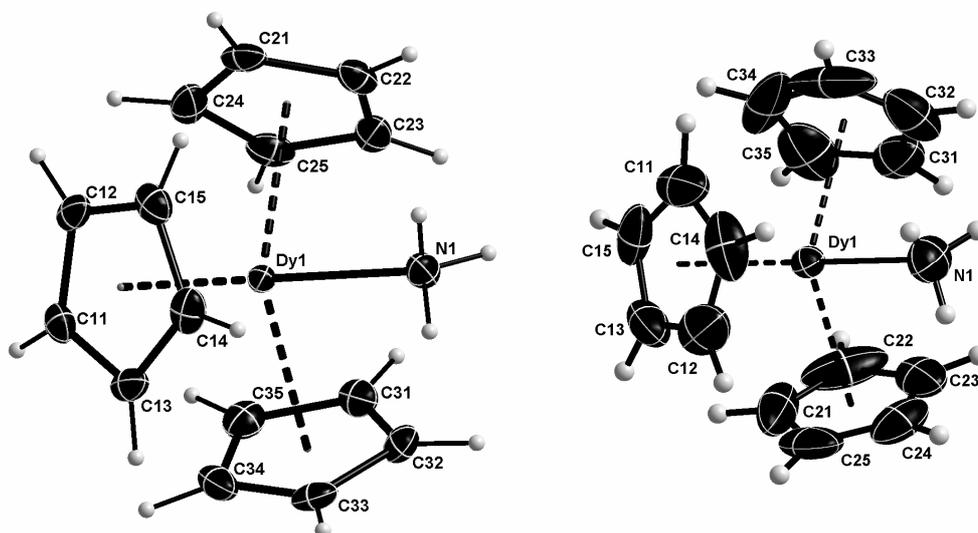
Die Tabellen 12-4 und 12-5 zeigen die kristallographischen Parameter sowie die ausgewählten Bindungslängen und -winkel, Abbildung 12-5 die Molekülstruktur der Raum- und Tieftemperaturmessung im Vergleich zueinander.

Tabelle 12-4: Kristallographische Parameter von $[\text{Cp}_3\text{DyNH}_3]$ aus Einkristallstrukturanalysen bei Raumtemperatur (RT) und bei Tieftemperatur (TT).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NDy}$, (1-Dy)	RT	TT
Molmasse / g mol^{-1}	374.80	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	
Diffraktometer	Stoe Stadi4	Kappa CCD
Kristallgröße / mm^3	0.10×0.05×0.04	
Strahlung λ / pm	71.073 (Mo-K α)	
Messtemperatur T / K	293	130
Gitterkonstanten / pm, °	$a = 834.2(2)$ $b = 1105.4(2)$ $c = 1516.4(3)$ $\beta = 101.79(3)$	$a = 825.9(2)$ $b = 1102.1(2)$ $c = 1481.6(3)$ $\beta = 101.61(3)$
Zellvolumen / 10^6 pm^3	1368.8(5)	1321.0(5)
Formeleinheiten / Zelle	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm^{-3}	1.819	1.885
μ / mm^{-1}	5.436	5.633
F(000)	724	724
Messbereich / °	2.30 – 29.99	3.21 – 34.99
Indexbereich / h, k, l	$-11 \leq h \leq 11$ $-15 \leq k \leq 15$ $-21 \leq l \leq 21$	$-13 \leq h \leq 12$ $-17 \leq k \leq 17$ $-23 \leq l \leq 22$
Scan-Modus	omega scans	95 mm CCD, Drehanode
gemessene Reflexe	7988	30071
symmetrieunabh. Reflexe	3995	5801
davon Reflexe mit $F_0^2 \geq 2\sigma(F_0^2)$	2497	4103
Zahl der verfeinerten Parameter	158	213
Absorptionskorrektur	numerisch, Habitus	
min./ max. Restelextronendichte / $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	0.814 / -0.816	1.317 / -2.520
$R_{\text{int}} / R_{\sigma}$	0.0925 / 0.0704	0.0792 / 0.0772
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0505	0.0374
wR_2	0.0668	0.0584
GooF	1.058	1.009

Tabelle 12-5: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (Grad) von $[\text{Cp}_3\text{DyNH}_3]$ aus Einkristallstrukturanalysen bei Raumtemperatur (RT) und bei Tieftemperatur (TT).

1-Dy	Ln-N	Ln-Ctr(1)	Ln-Ctr(2)	Ln-Ctr(3)	N-Ln-Ctr(1)	N-Ln-Ctr(2)	N-Ln-Ctr(3)
RT	244.7(6)	245.6(2)	245.9(2)	246.8(2)	97.36(2)	97.96(2)	98.66
TT	244.5(3)	244.2(2)	244.3(2)	246.0(2)	97.22(2)	98.35(2)	99.01(2)
1-Dy	Ctr(1)-Ln-Ctr(2)	Ctr(1)-Ln-Ctr(3)	Ctr(2)-Ln-Ctr(3)				
RT	117.78(2)	118.05	118.47(2)				
TT	117.89(2)	118.04(2)	118.08(2)				

**Abbildung 12-5:** Molekülstrukturen von $[\text{Cp}_3\text{DyNH}_3]$ (1-Dy) ermittelt aus Einkristallstrukturanalysen bei Tieftemperatur (130 K, links) und bei Raumtemperatur (RT, rechts). Die thermischen Auslenkungs-Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

12.4.3 $[\text{Cp}_3\text{HoNH}_3]$

Die Laue-Symmetrie der Einkristalle war $2/m$ und die systematischen Auslöschungsbedingungen waren konsistent mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, welche bei der späteren Strukturlösung und -verfeinerung bestätigt werden konnte. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und gegen F^2 mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Es befindet sich ein $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{HoNH}_3$ -Molekül in der asymmetrischen Einheit.

Die Verfeinerung der H-Atome erfolgte mittels eines riding models unter Fixierung der Bindungslängen und des Auslenkungsparameters. Die Tabellen 12-6 und 12-7 zeigen die kristallographischen Parameter sowie die ausgewählten Bindungslängen und –winkel,

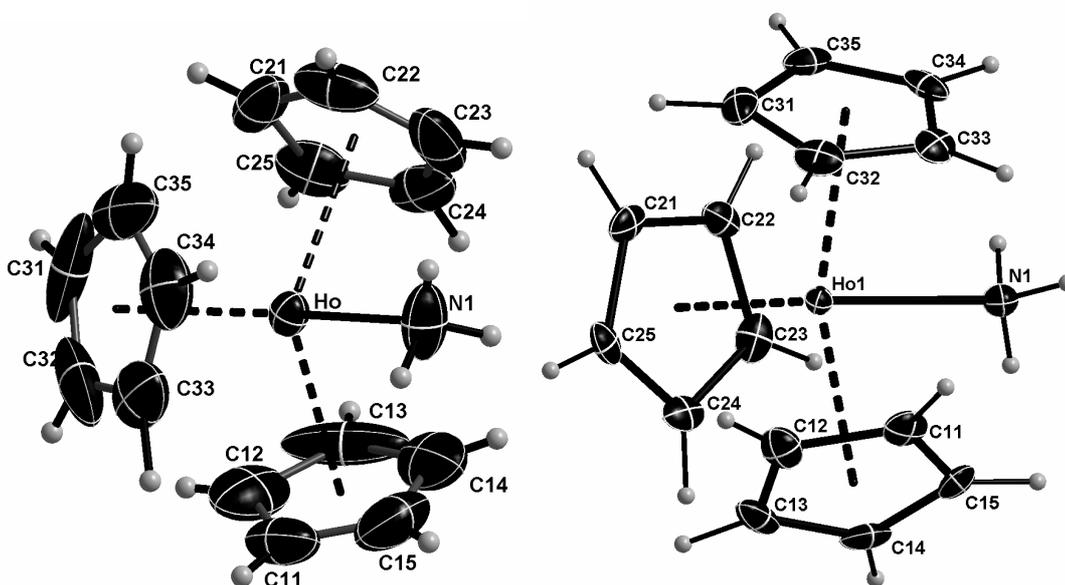
Abbildung 12-6 die Molekülstruktur der Raum- und Tieftemperaturmessung im Vergleich zueinander.

Tabelle 12-6: Kristallographische Parameter von [Cp₃HoNH₃] aus Einkristallstrukturanalysen bei Raumtemperatur (RT) und bei Tieftemperatur (TT).

C ₁₅ H ₁₅ NHo, (1-Ho)	RT	TT
Molmasse / g mol ⁻¹	377.23	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Kristallgröße / mm ³	0.13×0.12×0.10	
Strahlung λ / pm	71.073 (Mo-Kα)	
Messtemperatur T / K	293	150
Gitterkonstanten / pm, °	a = 830.1(2) b = 1102.2(2) c = 1508.7(3) β = 101.74(3)	a = 826.8(2) b = 1103.8(2) c = 1482.0(3) β = 101.60(3)
Zellvolumen / 10 ⁶ pm ³	1351.5(5)	1325.0(5)
Formeleinheiten / Zelle	4	4
ρ _{ber.} / g cm ⁻³	1.854	1.891
μ / mm ⁻¹	5.831	5.948
F(000)	728	728
Messbereich / °	2.31 – 27.90	3.21 – 34.99
Indexbereich / h, k, l	-10 ≤ h ≤ 10 -14 ≤ k ≤ 14 -17 ≤ l ≤ 17	-10 ≤ h ≤ 10 -14 ≤ k ≤ 14 -17 ≤ l ≤ 17
Scan-Modus	d = 60 mm Δω = 1.2 t = 23 min	d = 60 mm Δω = 1.3 t = 15 min
gemessene Reflexe	11485	12412
symmetrieunabh. Reflexe	3021	2986
davon Reflexe mit F ₀ ² ≥ 2σ (F ₀ ²)	2206	2288
Zahl der verfeinerten Parameter	164	163
Absorptionskorrektur	numerisch, Habitus	
min./ max. Restelektronendichte / eÅ ⁻³	0.426 / -0.754	0.788 / -0.640
R _{int} / R _σ	0.0446 / 0.0462	0.0452 / 0.0430
R ₁ [I > 2σ(I)]	0.0226	0.0206
wR ₂	0.0406	0.0395
Goof	0.881	0.865

Tabelle 12-7: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad) von $[\text{Cp}_3\text{HoNH}_3]$ aus Einkristallstrukturanalysen bei Raumtemperatur (RT) und bei Tieftemperatur (TT).

1-Ho	Ln-N	Ln-Ctr(1)	Ln-Ctr(2)	Ln-Ctr(3)	N-Ln-Ctr(1)	N-Ln-Ctr(2)	N-Ln-Ctr(3)
RT	242.3(4)	243.2(3)	243.3(3)	245.2(2)	97.61(2)	97.99(2)	97.71(2)
TT	243.7(4)	243.8(3)	244.7(2)	245.5(2)	97.19(2)	98.56(2)	99.01(2)
1-Ho	Ctr(1)-Ln-Ctr(2)	Ctr(1)-Ln-Ctr(3)	Ctr(2)-Ln-Ctr(3)				
RT	118.45(2)	118.04(2)	118.12(2)				
TT	117.83(2)	118.01(2)	118.08(2)				

**Abbildung 12-6:** Molekülstrukturen von $[\text{Cp}_3\text{HoNH}_3]$ (1-Ho) ermittelt aus Einkristallstrukturanalysen bei Raumtemperatur (RT, links) und bei Tieftemperatur (150 K, rechts). Die thermischen Auslenkungs-Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

12.4.4 $[\text{Cp}_3\text{ErNH}_3]$

Die Laue-Symmetrie der Einkristalle war $2/m$ und die systematischen Auslöschungsbedingungen waren konsistent mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, welche bei der späteren Strukturlösung und -verfeinerung bestätigt werden konnte. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und gegen F^2 mit der Methode der kleinsten Fehlerquarate verfeinert. Es befindet sich ein $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ErNH}_3$ -Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Verfeinerung der H-Atome erfolgte mittels eines "riding models" unter Fixierung der Bindungslängen und des Auslenkungsparameters. Die Tabellen 12-8 und 12-9 zeigen die kristallographischen Parameter sowie die ausgewählten Bindungslängen und -

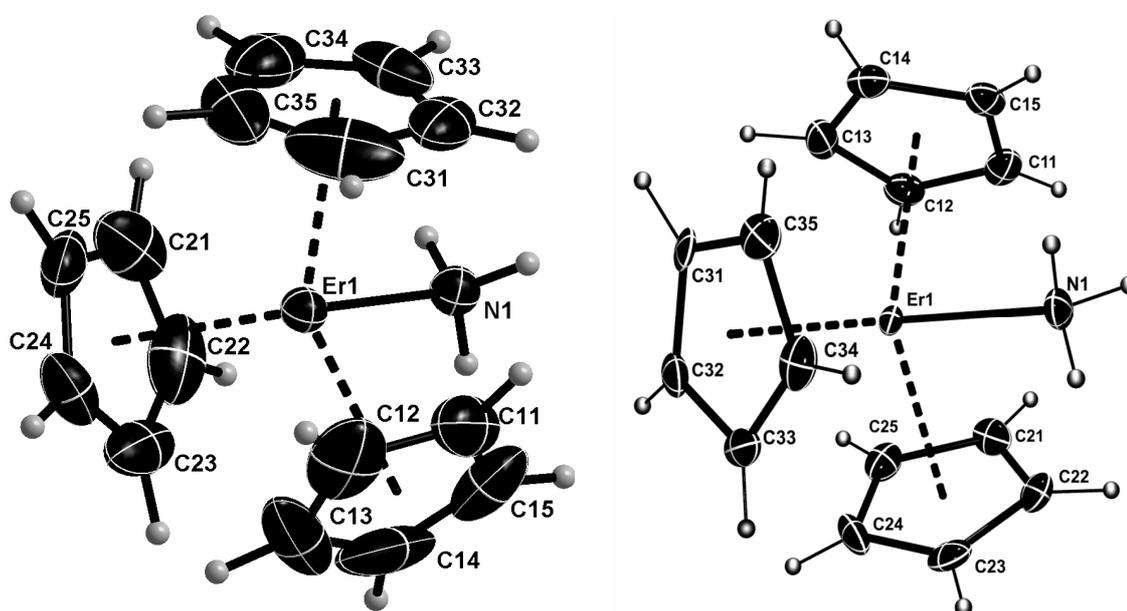
winkel, Abbildung 12-7 die Molekülstruktur der Raum- und Tieftemperaturmessung im Vergleich zueinander.

Tabelle 12-8: Kristallographische Parameter von [Cp₃ErNH₃] aus Einkristallstrukturanalysen bei Raumtemperatur (RT) und bei Tieftemperatur (TT).

C ₁₅ H ₁₅ NEr, (1-Er)	RT	TT
Molmasse / g mol ⁻¹		379.56
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Diffraktometer	Stoe Stadi4	Kappa CCD
Kristallgröße / mm ³		0.20×0.14×0.06
Strahlung λ / pm		71.073 (Mo-K α)
Messtemperatur <i>T</i> / K	293	130
Gitterkonstanten / pm, °	<i>a</i> = 830.4(2) <i>b</i> = 1104.4(2) <i>c</i> = 1508.473 β = 101.78(3)	<i>a</i> = 823.0(2) <i>b</i> = 1099.1(2) <i>c</i> = 1477.2(3) β = 101.57(3)
Zellvolumen / 10 ⁶ pm ³	1354.4(5)	1309.0(5)
Formeleinheiten / Zelle	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm ⁻³	1.861	1.926
μ / mm ⁻¹	6.173	6.388
F(000)	732	732
Messbereich / °	2.30 – 30.10	3.13 – 27.46
Indexbereich / <i>h, k, l</i>	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Scan-Modus	omega scans	95 mm CCD, Drehanode
gemessene Reflexe	8212	18375
symmetrieunabh. Reflexe	3994	2984
davon Reflexe mit $F_0^2 \geq 2\sigma(F_0^2)$	2707	2560
Zahl der verfeinerten Parameter	131	140
Absorptionskorrektur		numerisch, Habitus
min./ max. Restelektronendichte / eÅ ⁻³	0.809 / -1.854	1.780 / -1.827
<i>R</i> _{int} / <i>R</i> _σ	0.0562 / 0.0702	0.0676 / 0.0436
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0473	0.0302
<i>wR</i> ₂	0.0859	0.0658
Goof	1.087	1.074

Tabelle 12-9: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (Grad) von $[\text{Cp}_3\text{ErNH}_3]$ aus Einkristallstrukturanalysen bei Raumtemperatur (RT) und bei Tieftemperatur (TT).

1-Er	Ln-N	Ln-Ctr(1)	Ln-Ctr(2)	Ln-Ctr(3)	N-Ln-Ctr(1)	N-Ln-Ctr(2)	N-Ln-Ctr(3)
RT	242.6(6)	243.9(4)	244.0(3)	245.3(3)	97.59(3)	97.87(3)	98.28(3)
TT	242.3(5)	242.5(3)	243.3(3)	244.3(3)	97.28(3)	98.41(3)	99.07(3)
1-Er	Ctr(1)-Ln-Ctr(2)	Ctr(1)-Ln-Ctr(3)	Ctr(2)-Ln-Ctr(3)				
RT	117.71(3)	118.47(3)	118.23(3)				
TT	117.93(3)	117.93(3)	118.06(3)				

**Abbildung 12-7:** Molekülstrukturen von $[\text{Cp}_3\text{ErNH}_3]$ (1-Er) ermittelt aus Einkristallstrukturanalysen bei Raumtemperatur (RT, links) und bei Tieftemperatur (130 K, rechts). Die thermischen Auslenkungs-Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

12.5 Einkristallstrukturanalysen von $[\{\text{Cp}_2\text{LnNH}_2\}_2]$

Die hier wiedergegebenen Strukturbilder und Tabellen sollen als Ergänzung zu Kapitel 5.5.2 betrachtet werden. Da neben den dort beschriebenen Tieftemperaturmessungen auch Untersuchungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, sollen diese nun in aller Kürze und in Form von Strukturbildern und Tabellen erwähnt werden. Strukturbilder mit thermischen Auslenkungs-Ellipsoiden von Tieftemperaturmessungen, die noch nicht in Kapitel 5.5.2 wiedergegeben worden sind, können hier ebenfalls betrachtet werden.

12.5.1 $[\{\text{Cp}_2\text{DyNH}_2\}_2]$

Die Laue-Symmetrie der Einkristalle war $2/m$ und die systematischen Auslöschungsbedingungen waren konsistent mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, welche bei der späteren Strukturlösung und -verfeinerung bestätigt werden konnte. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und gegen F^2 mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Bedingt durch die Anwesenheit einer zweizähligen Drehachse im geometrischen Mittelpunkt von Dy-N-Dy-N befindet sich die Hälfte des dimeren Moleküls $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{DyNH}_2]$ in der asymmetrischen Einheit. Die Verfeinerung der H-Atome erfolgte

Tabelle 12-10: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (Grad) von $[\{\text{Cp}_2\text{DyNH}_2\}_2]$ aus Einkristallstrukturanalysen bei Raumtemperatur (RT) und bei Tieftemperatur (TT).

2-Dy	RT	TT
Ln-N	233.6(5)	235.3(4)
Ln-N*	235.7(5)	236.8(4)
Ln-Ctr1	240.0(4)	240.2(3)
Ln-Ctr2	240.6(4)	240.3(3)
Ln1-Ln2	362.4(1)	363.1(1)
Ctr1-Ln-Ctr2	128.6(4)	129.7(3)
N-Ln-Ctr1	108.0	106.8
N*-Ln-Ctr1	110.1	109.6
N-Ln-Ctr2	108.5	108.3
N*-Ln-Ctr2	111.1	111.1
N-Ln-N*	78.8(2)	79.5(2)
Ln-N-Ln*	101.1(2)	100.5(2)
Ctr1-Ln-Ln-Ctr2	3.8	4.4

mittels eines riding models unter Fixierung der Bindungslängen und des Auslenkungsparameters. Die Tabellen 12-10 und 12-11 zeigen die ausgewählten Bindungslängen und –winkel sowie die kristallographischen Parameter, Abbildung 12-8 die Molekülstruktur der Raum- und Tieftemperaturmessung im Vergleich zueinander.

Tabelle 12-11: Kristallographische Parameter von $[\{\text{Cp}_2\text{DyNH}_2\}_2]$ aus Einkristallstrukturanalysen bei Raumtemperatur (RT) und bei Tieftemperatur (TT).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Dy}_2$, (2-Dy)	RT	TT
Molmasse / g mol^{-1}		617.42
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$ (Nr. 14)
Diffraktometer		Stoe IPDS
Kristallgröße / mm^3		0.09×0.08×0.06
Strahlung λ / pm		71.073 (Mo-K α)
Messtemperatur T / K	293	150
Gitterkonstanten / pm, °	$a = 847.8(2)$ $b = 1073.1(2)$ $c = 1132.1(2)$ $\beta = 106.85(3)$	$a = 842.4(2)$ $b = 1065.6(2)$ $c = 1123.2(2)$ $\beta = 106.86(3)$
Zellvolumen / 10^6 pm^3	985.7(3)	946.9(4)
Formeleinheiten / Zelle	2	2
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm^{-3}	2.080	2.125
μ / mm^{-1}	7.252	7.686
F(000)	580	580
Messbereich / °	2.67 – 30.48	2.68 – 28.06
Indexbereich / h, k, l	$-12 \leq h \leq 11$ $-15 \leq k \leq 15$ $-15 \leq l \leq 16$	$-11 \leq h \leq 11$ $-14 \leq k \leq 13$ $-14 \leq l \leq 14$
Scan-Modus	$d = 50 \text{ mm}$ $\Delta\omega = 1.6$ $t = 8 \text{ min}$	$d = 60 \text{ mm}$ $\Delta\omega = 1.3$ $t = 13 \text{ min}$
gemessene Reflexe	10328	8072
symmetrieunabh. Reflexe	2947	2295
davon Reflexe mit $F_0^2 \geq 2\sigma(F_0^2)$	1399	2288
Zahl der verfeinerten Parameter	109	131
Absorptionskorrektur		numerisch, Habitus
min./ max. Restelektronendichte / $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	1.164 / -1.636	0.981 / -0.566
$R_{\text{int}} / R_{\sigma}$	0.0658 / 0.0924	0.0395 / 0.0451
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0295	0.0210
wR_2	0.0417	0.0403
GooF	0.768	0.818

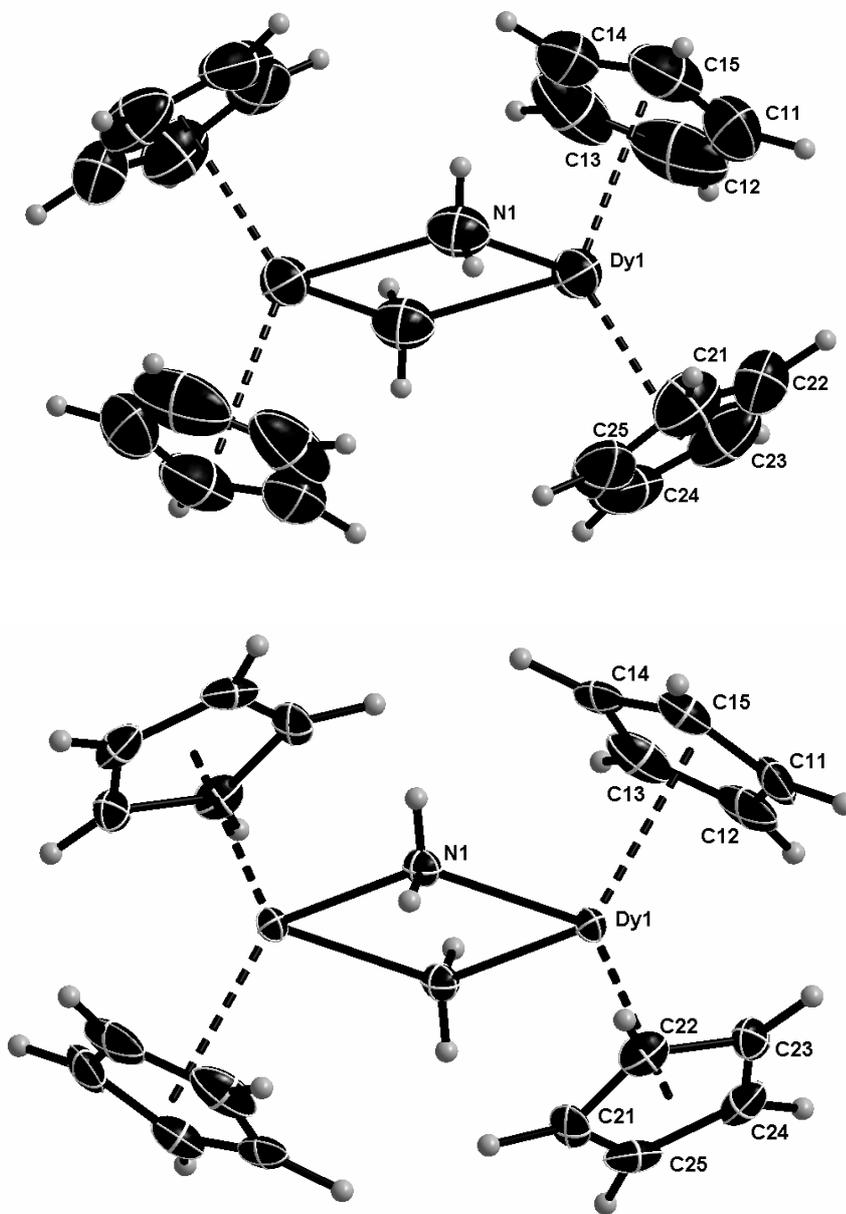


Abbildung 12-8: Molekülstrukturen von $[\{\text{Cp}_2\text{DyNH}_2\}_2]$ (2-Dy) ermittelt aus Einkristallstrukturanalysen bei Raumtemperatur (RT, oben) und bei Tieftemperatur (150 K, unten). Die thermischen Auslenkungs-Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

12.5.2 [$\{\text{Cp}_2\text{HoNH}_2\}$]

Die Laue-Symmetrie der Einkristalle war $2/m$ und die systematischen Auslöschungsbedingungen waren konsistent mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, welche bei der späteren Strukturlösung und -verfeinerung bestätigt werden konnte. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und gegen F^2 mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Bedingt durch die Anwesenheit einer zweizähligen Drehachse im geometrischen Mittelpunkt von Ho-N-Ho-N befindet sich die Hälfte des dimeren Moleküls [$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{HoNH}_2$] in der asymmetrischen Einheit.

Tabelle 12-12: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (Grad) von [$\{\text{Cp}_2\text{HoNH}_2\}_2$] aus Einkristallstrukturanalysen bei Raumtemperatur (RT) und bei Tieftemperatur (TT).

2-Ho	RT	TT
Ln-N	234.0(10)	233.8(6)
Ln-N*	234.5(9)	234.7(6)
Ln-Ctr1	236.2(5)	238.5(3)
Ln-Ctr2	237.3(4)	237.9(4)
Ln1-Ln2	358.7(1)	359.9(1)
Ctr1-Ln-Ctr2	128.6(6)	129.7(3)
N-Ln-Ctr1	107.9	107.1
N*-Ln-Ctr1	109.9	109.7
N-Ln-Ctr2	109.1	108.5
N*-Ln-Ctr2	111.1	110.8
N-Ln-N*	80.05(4)	79.6(2)
Ln-N-Ln*	100.0(3)	100.4(2)
Ctr1-Ln-Ln-Ctr2	3.2	3.9

Die Verfeinerung der H-Atome erfolgte mittels eines riding models unter Fixierung der Bindungslängen und des Auslenkungsparameters. Die Tabellen 12-12 und 12-13 zeigen die ausgewählten Bindungslängen und –winkel sowie die kristallographischen Parameter, Abbildung 12-9 die Molekülstruktur der Raum- und Tieftemperaturmessung im Vergleich zueinander.

Tabelle 12-13: Kristallographische Parameter von $[\{\text{Cp}_2\text{HoNH}_2\}_2]$ aus Einkristallstrukturanalysen bei Raumtemperatur (RT) und bei Tieftemperatur (TT).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Ho}_2$, (2-Ho)	RT	TT
Molmasse / g mol^{-1}	622.27	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Kristallgröße / mm^3	0.11×0.09×0.06	
Strahlung λ / pm	71.073 (Mo-K α)	
Messtemperatur T / K	293	150
Gitterkonstanten / pm, °	$a = 848.3(2)$ $b = 1067.5(2)$ $c = 1127.1(2)$ $\beta = 107.12(3)$	$a = 843.2(2)$ $b = 1064.6(2)$ $c = 1119.3(2)$ $\beta = 107.07(3)$
Zellvolumen / 10^6 pm^3	975.5(3)	960.5(4)
Formeleinheiten / Zelle	2	2
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm^{-3}	2.119	2.152
μ / mm^{-1}	8.054	8.180
F(000)	584	584
Messbereich / °	2.66 – 25.35	2.68 – 28.15
Indexbereich / h, k, l	$-10 \leq h \leq 10$ $-12 \leq k \leq 12$ $-13 \leq l \leq 13$	$-10 \leq h \leq 11$ $-13 \leq k \leq 13$ $-14 \leq l \leq 14$
Scan-Modus	$d = 70 \text{ mm}$ $\Delta\omega = 1.6$ $t = 30 \text{ min}$	$d = 60 \text{ mm}$ $\Delta\omega = 1.4$ $t = 22 \text{ min}$
gemessene Reflexe	5538	8649
symmetrieunabh. Reflexe	1787	2290
davon Reflexe mit $F_0^2 \geq 2\sigma(F_0^2)$	765	1445
Zahl der verfeinerten Parameter	100	154
Absorptionskorrektur	numerisch, Habitus	
min./ max. Restelektronendichte / $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	0.587 / -0.647	1.057 / -0.618
$R_{\text{int}} / R_{\sigma}$	0.1063 / 0.1694	0.0529 / 0.0535
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0288	0.0258
wR_2	0.0380	0.0552
GooF	0.627	0.837

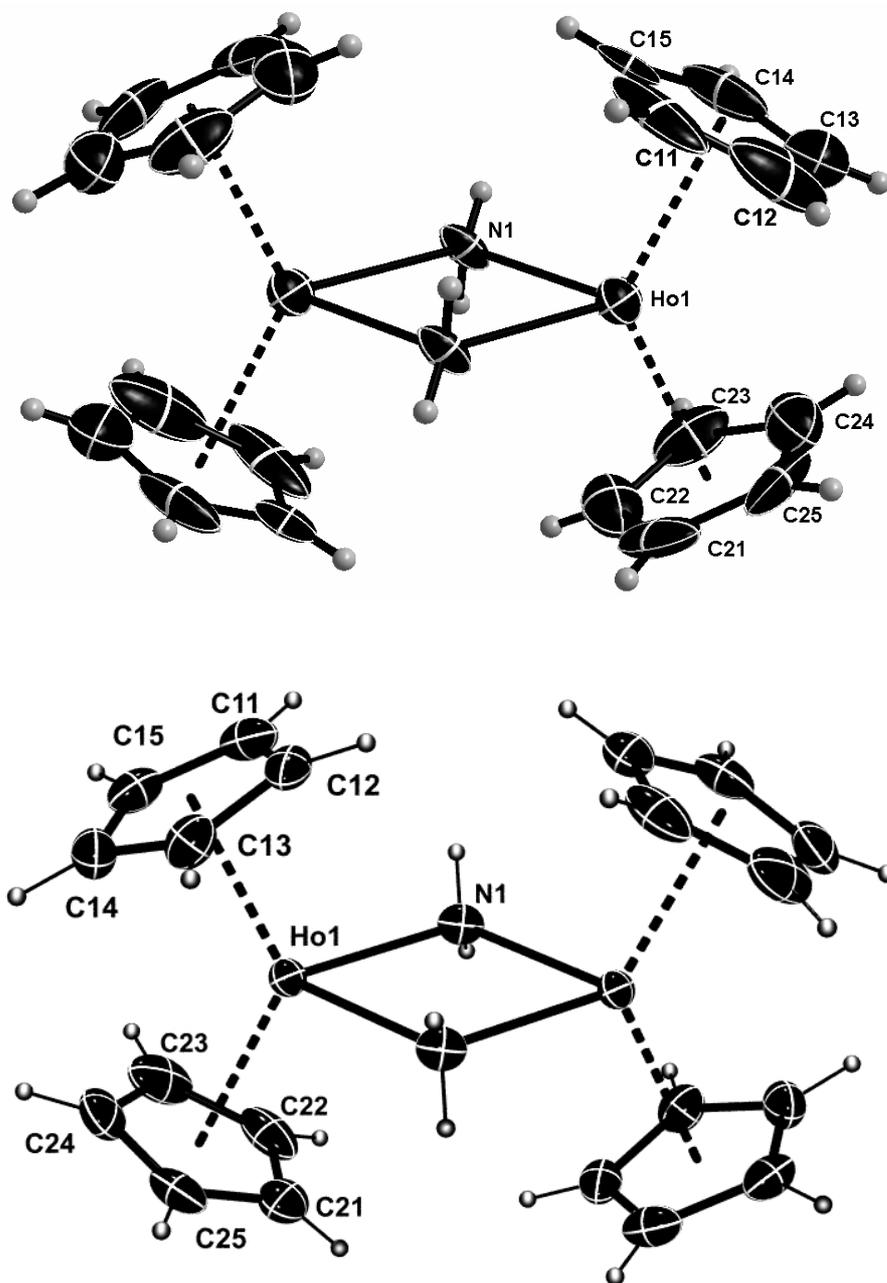


Abbildung 12-9: Molekülstrukturen von $[\{\text{Cp}_2\text{HoNH}_2\}_2]$ (2-Ho) ermittelt aus Einkristallstrukturanalysen bei Raumtemperatur (RT, oben) und bei Tieftemperatur (150 K, unten). Die thermischen Auslenkungs-Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

12.5.3 $\{\text{Cp}_2\text{ErNH}_2\}_2$

Die Laue-Symmetrie der Einkristalle war $m\bar{3}$ und die systematischen Auslöschungsbedingungen waren konsistent mit der kubischen Raumgruppe $Im\bar{3}$, welche bei der späteren Strukturlösung und -verfeinerung bestätigt werden konnte. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und gegen F^2 mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Das Komplexmolekül ist symmetrischer als die anderen Vertreter von 2-Ln. Es befinden sich nur drei C-Atome, ein N-Atom und ein Er-Atom in der asymmetrischen Einheit. Die Verfeinerung der H-Atome erfolgte mittels eines riding models unter Fixierung der Bindungslängen und des Auslenkungsparameters. Die Tabellen 12-14 und 12-15 zeigen die ausgewählten Bindungslängen und –winkel sowie die kristallographischen Parameter, Abbildung 12-10 die Molekülstrukturen der Raum- und Tieftemperaturmessung im Vergleich zueinander.

Tabelle 12-14: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (Grad) von $[\{\text{Cp}_2\text{ErNH}_2\}_2]$ aus Einkristallstrukturanalysen bei Raumtemperatur (RT) und bei Tieftemperatur (TT).

2-Er	RT	TT
Ln-N	232.4(5)	232.5(2)
Ln-Ctr1	236.2(4)	236.0(2)
Ln1-Ln2	358.7(1)	354.0(1)
Ctr1-Ln-Ctr2	128.6(6)	130.8(1)
N-Ln-Ctr	108.8	108.5
N-Ln-N*	80.45(4)	80.8(1)
Ln-N-Ln*	99.55(4)	99.2(1)

Tabelle 12-13: Kristallographische Parameter von $[\{\text{Cp}_2\text{ErNH}_2\}_2]$ aus Einkristallstrukturanalysen bei Raumtemperatur (RT) und bei Tieftemperatur (TT).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Er}_2$, (2-Er)	RT	TT
Molmasse / g mol^{-1}		626.94
Kristallsystem		kubisch
Raumgruppe		$Im\bar{3}$ (Nr. 204)
Diffraktometer	Stoe Stadi4	Kappa CCD
Kristallgröße / mm^3		0.22×0.18×0.16
Strahlung λ / pm		71.073 (Mo-K α)
Messtemperatur T / K	293	130
Gitterkonstanten / pm, °	$a = 1450.1(2)$	$a = 1435.1(2)$
Zellvolumen / 10^6 pm^3	3049.1(6)	2955.6(6)
Formeleinheiten / Zelle	6	6
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm^{-3}	2.049	2.113
μ / mm^{-1}	8.203	8.462
F(000)	1764	1764
Messbereich / °	1.99 – 28.21	3.48 – 27.43
Indexbereich / h, k, l	$-19 \leq h \leq 19$ $-19 \leq k \leq 19$ $-19 \leq l \leq 19$	$-18 \leq h \leq 16$ $-18 \leq k \leq 18$ $-18 \leq l \leq 18$
Scan-Modus	omega scans	95 mm CCD Drehanode
gemessene Reflexe	13157	21358
symmetrieunabh. Reflexe	703	638
davon Reflexe mit $F_0^2 \geq 2\sigma(F_0^2)$	690	630
Zahl der verfeinerten Parameter	47	44
Absorptionskorrektur		numerisch, Habitus
min./ max. Restelektronendichte / $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	0.301 / -0.538	0.698 / -0.656
$R_{\text{int}} / R_{\sigma}$	0.0581 / 0.0135	0.0547 / 0.0124
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0380	0.0265
wR_2	0.0458	0.0526
GooF	1.461	1.279

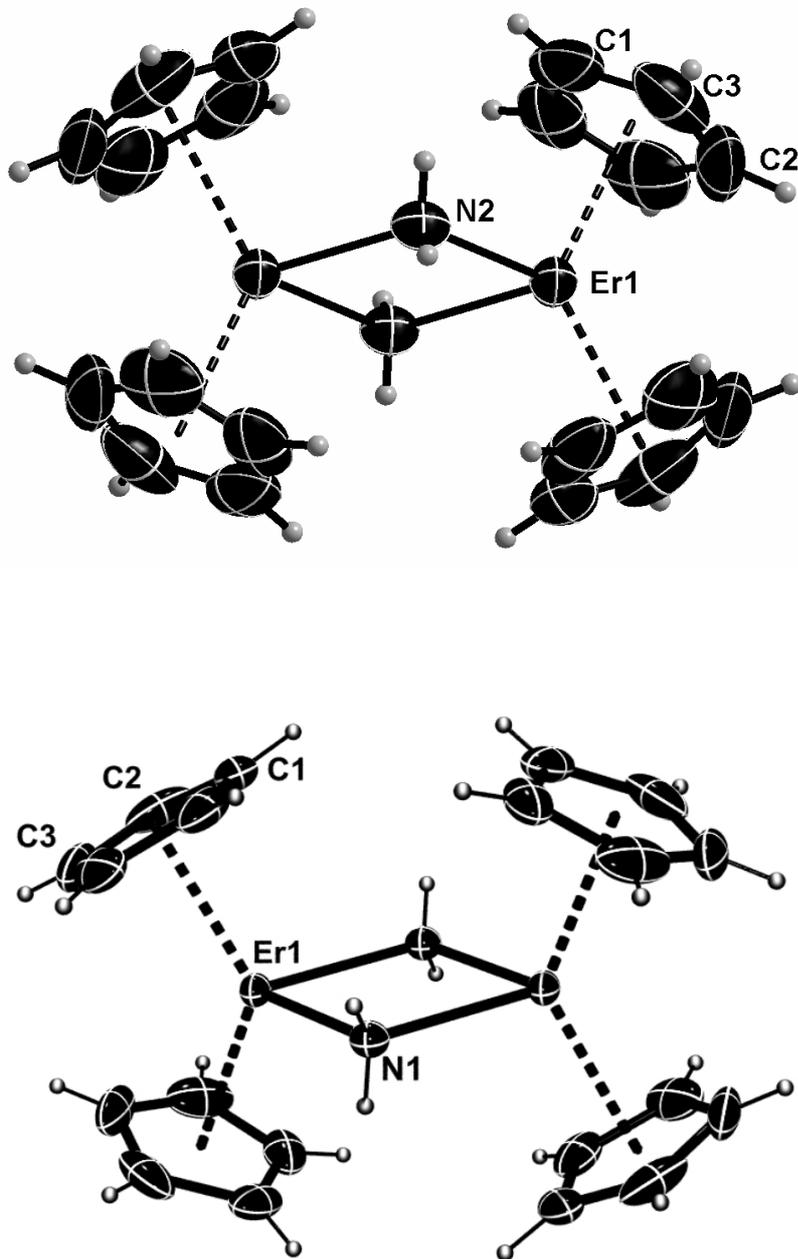


Abbildung 12-10: Molekülstrukturen von $[\{\text{Cp}_2\text{ErNH}_2\}_2]$ (2-Er) ermittelt aus Einkristallstrukturanalysen bei Raumtemperatur (RT, oben) und bei Tieftemperatur (130 K, unten). Die thermischen Auslenkungs-Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

12.5.4 $[\{\text{Cp}_2\text{YbNH}_2\}_2]$

Die Laue-Symmetrie der Einkristalle war $2/m$ und die systematischen Auslöschungsbedingungen waren konsistent mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, welche bei der späteren Strukturlösung und -verfeinerung bestätigt werden konnte. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und gegen F^2 mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Bedingt durch die Anwesenheit einer zweizähligen Drehachse im geometrischen Mittelpunkt von Ho-N-Ho-N befindet sich die Hälfte des dimeren Moleküls

$[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbNH}_2]$ in der asymmetrischen Einheit. Die Verfeinerung der H-Atome erfolgte mittels eines riding models unter Fixierung der Bindungslängen und des Auslenkungsparameters. Die Tabellen 12-16 und 12-17 zeigen die ausgewählten Bindungslängen und –winkel sowie die kristallographischen Parameter, Abbildung 12-11 die Molekülstruktur der Raum- und Tieftemperaturmessung im Vergleich zueinander.

Tabelle 12-16: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (Grad) von $[\{\text{Cp}_2\text{YbNH}_2\}_2]$ aus Einkristallstrukturanalysen bei Raumtemperatur (RT) und bei Tieftemperatur (TT).

2-Ho	RT	TT
Ln-N	229.3(6)	229(1)
Ln-N*	229.5(5)	233(1)
Ln-Ctr1	236.2(5)	234.6(7)
Ln-Ctr2	237.3(4)	234.3(6)
Ln1-Ln2	358.7(1)	353.0(1)
Ctr1-Ln-Ctr2	128.6(6)	130.2(7)
N-Ln-Ctr1	107.9	107.4
N*-Ln-Ctr1	109.9	109.2
N-Ln-Ctr2	109.1	108.3
N*-Ln-Ctr2	111.1	110.7
N-Ln-N*	80.05(4)	80.2(4)
Ln-N-Ln*	100.0(3)	99.8(4)
Ctr1-Ln-Ln-Ctr2	3.2	3.0

Tabelle 12-17: Kristallographische Parameter von $[\{\text{Cp}_2\text{YbNH}_2\}_2]$ aus Einkristallstrukturanalysen bei Raumtemperatur (RT) und bei Tieftemperatur (TT).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Yb}_2$, (2-Yb)	RT	TT
Molmasse / g mol^{-1}		638.49
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$ (Nr. 14)
Diffraktometer		Stoe IPDS
Kristallgröße / mm^3		0.17×0.16×0.16
Strahlung λ / pm		71.073 (Mo-K α)
Messtemperatur T / K	293	150
Gitterkonstanten / pm, °	$a = 857.6(2)$ $b = 1116.0(2)$ $c = 1103.3(2)$ $\beta = 108.60(3)$	$a = 848.9(2)$ $b = 1057.5(2)$ $c = 1113.7(2)$ $\beta = 107.72(3)$
Zellvolumen / 10^6 pm^3	1000.8(4)	952.4(4)
Formeleinheiten / Zelle	2	2
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm^{-3}	2.119	2.224
μ / mm^{-1}	9.289	9.761
F(000)	596	596
Messbereich / °	3.21 – 30.47	2.66 – 25.24
Indexbereich / h, k, l	$-12 \leq h \leq 12$ $-14 \leq k \leq 15$ $-15 \leq l \leq 14$	$-10 \leq h \leq 10$ $-12 \leq k \leq 12$ $-11 \leq l \leq 13$
Scan-Modus	$d = 50 \text{ mm}$ $\Delta\omega = 1.3$ $t = 5 \text{ min}$	$d = 60 \text{ mm}$ $\Delta\omega = 1.3$ $t = 5 \text{ min}$
gemessene Reflexe	10230	8115
symmetrieunabh. Reflexe	2971	1720
davon Reflexe mit $F_0^2 \geq 2\sigma(F_0^2)$	2136	1158
Zahl der verfeinerten Parameter	117	110
Absorptionskorrektur		numerisch, Habitus
min./ max. Restelektronendichte / $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	0.895 / -0.838	1.930 / -1.867
$R_{\text{int}} / R_{\sigma}$	0.0521 / 0.0435	0.0517 / 0.0155
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0299	0.0417
wR_2	0.0672	0.1121
GooF	0.978	1.182

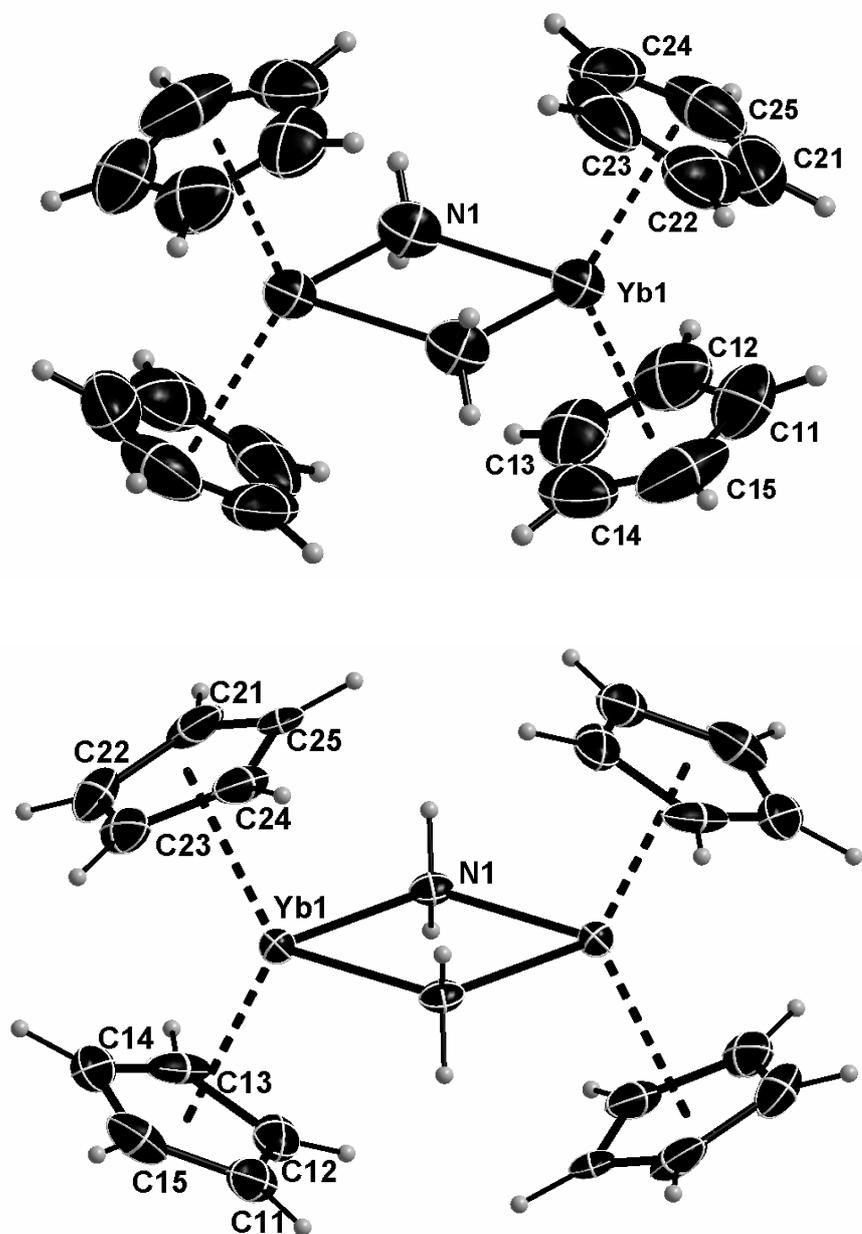


Abbildung 12-11: Molekülstrukturen von $[\{\text{Cp}_2\text{YbNH}_2\}_2]$ (2-Yb) ermittelt aus Einkristallstrukturanalysen bei Raumtemperatur (RT, oben) und bei Tieftemperatur (150 K, unten). Die thermischen Auslenkungs-Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

12.6 Temperaturabhängige pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Die im Folgenden gezeigten Abbildungen von *in situ* durchgeführten temperaturabhängigen XRD-Untersuchungen der Reaktionen von $[\text{Cp}_3\text{LnNH}_3]$ oder $[\{\text{Cp}_2\text{LnNH}_2\}_2]$ mit LiNH_2 oder CaH_2 sollen als Ergänzung für die Abbildungen in Kapitel 8.1.2 dienen.

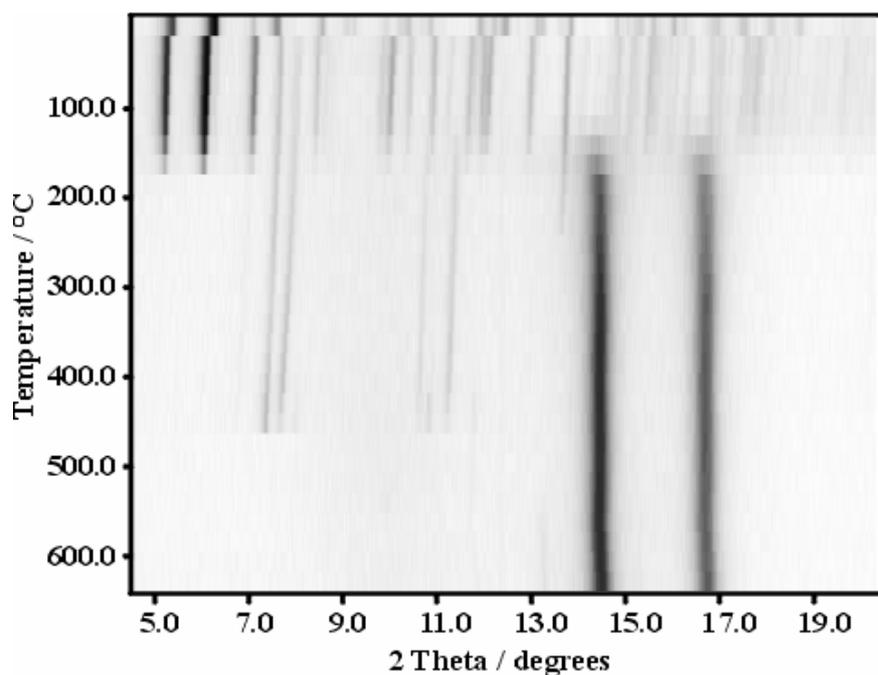


Abbildung 12-12: Zusammengefasste Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme von der Reaktion von $[\{\text{Cp}_2\text{ErNH}_2\}_2]$ mit LiNH_2 (Mo- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung). Die Probe wurde zuerst bei RT gemessen, dann in Schritten von $20\text{ }^\circ\text{C}$ bis auf $660\text{ }^\circ\text{C}$ (Heizrate: $1.3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Nachdem die jeweils vorgegebene Temperatur erreicht war, wurde diese gehalten und ein Pulverdiffraktogramm in einem 2θ -Bereich von $4.5\text{-}20.5^\circ$ für etwa 40 min bei konstanter Temperatur aufgenommen.

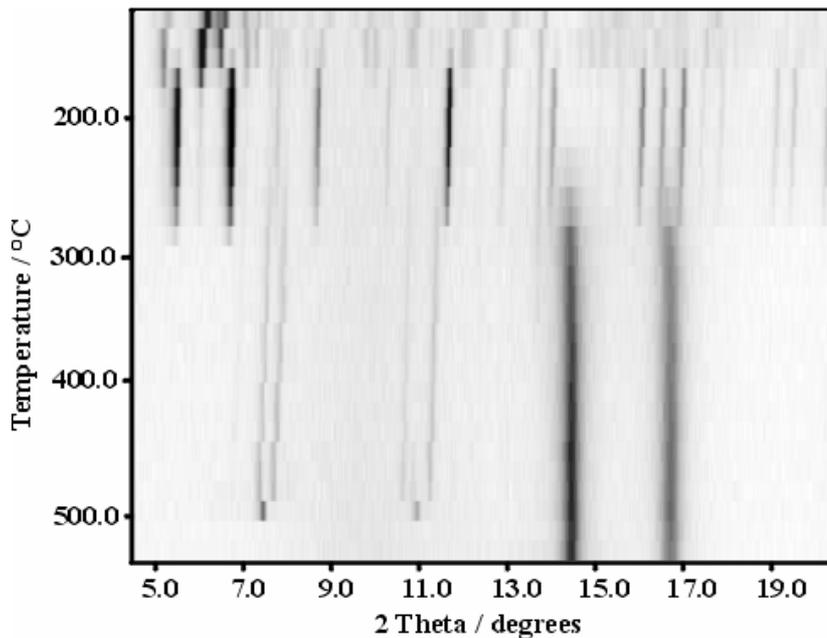


Abbildung 12-13: Zusammengefasste Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme von der Reaktion von $[\text{Cp}_3\text{ErNH}_3]$ mit LiNH_2 (Mo- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung). Die Probe wurde zuerst bei RT gemessen, dann wurde sogleich auf 120 °C geheizt. Es wurde zunächst in Schritten von 20 °C bis 300 °C, dann in Schritten von 50 °C auf 560 °C geheizt (Heizrate: 1.3 °C./min). Nachdem die jeweils vorgegebene Temperatur erreicht war, wurde diese gehalten und ein Pulverdiffraktogramm in einem 2θ -Bereich von 4.5-20.5° für etwa 40 min bei konstanter Temperatur aufgenommen.

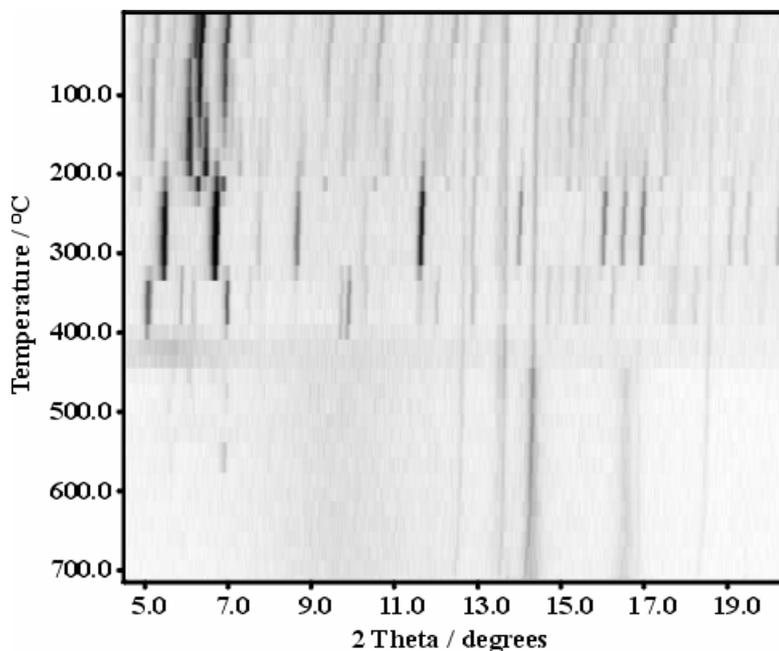


Abbildung 12-14: Zusammengefasste Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme von der Reaktion von $[\{\text{Cp}_2\text{HoNH}_2\}_2]$ mit CaH_2 (Mo- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung). Die Probe wurde zuerst bei RT gemessen, dann in Schritten von 20 °C bis auf 560 °C, danach in Schritten von 50 °C bis 700 °C geheizt (Heizrate: 1.3 °C./min). Nachdem die jeweils vorgegebene Temperatur erreicht war, wurde diese gehalten und ein Pulverdiffraktogramm in einem 2θ -Bereich von 4.5-20.5° für etwa 40 min bei konstanter Temperatur aufgenommen.

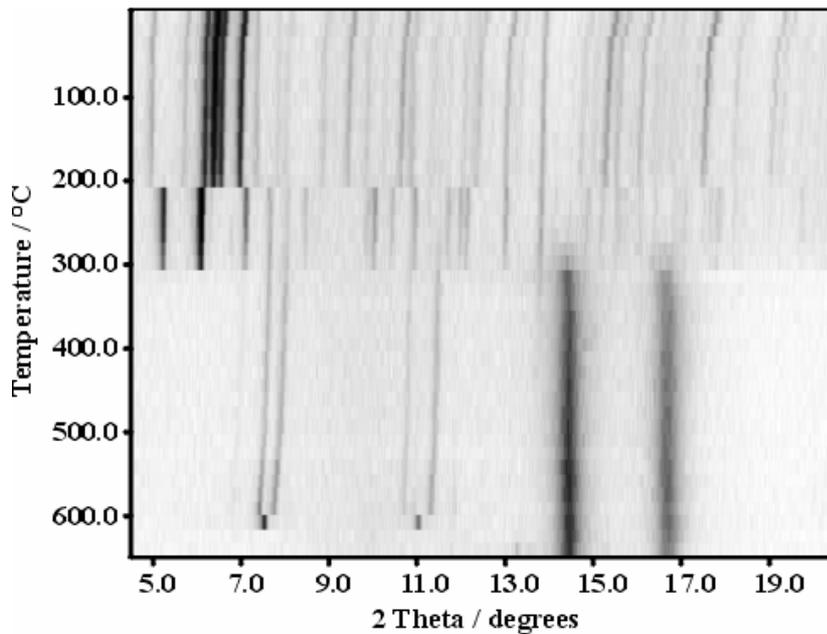


Abbildung 12-15: Zusammengefasste Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme von der Reaktion von $[\text{Cp}_3\text{HoNH}_3]$ mit LiNH_2 (Mo- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung). Die Probe wurde zuerst bei RT gemessen, dann in Schritten von 20°C bis auf 660°C geheizt (Heizrate: $1.3^\circ\text{C}/\text{min}$). Nachdem die jeweils vorgegebene Temperatur erreicht war, wurde diese gehalten und ein Pulverdiffraktogramm in einem 2θ -Bereich von 4.5 - 20.5° für etwa 40 min bei konstanter Temperatur aufgenommen.

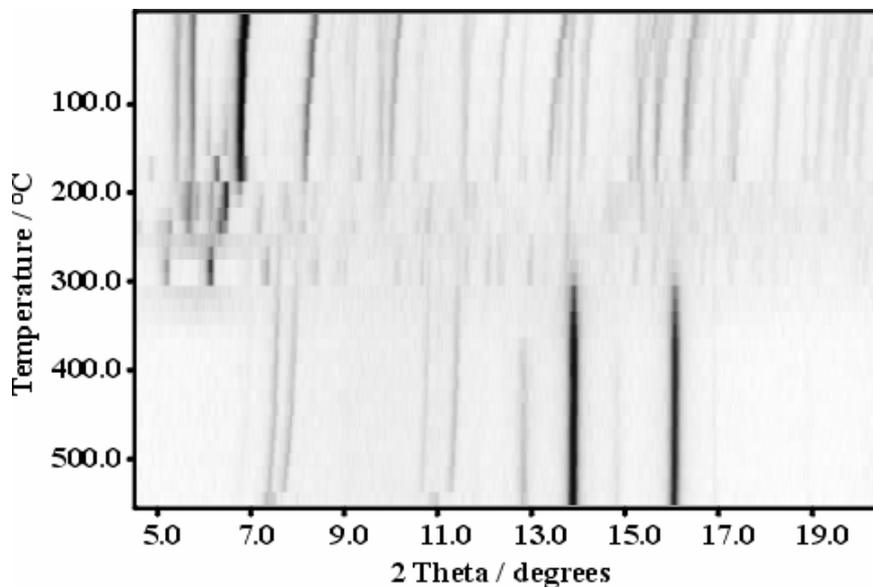


Abbildung 12-16: Zusammengefasste Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme von der Reaktion von $[\text{Cp}_3\text{SmNH}_3]$ mit LiNH_2 (Mo- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung). Die Probe wurde zuerst bei RT gemessen, dann in Schritten von 20°C bis auf 560°C geheizt (Heizrate: $1.3^\circ\text{C}/\text{min}$). Nachdem die jeweils vorgegebene Temperatur erreicht war, wurde diese gehalten und ein Pulverdiffraktogramm in einem 2θ -Bereich von 4.5 - 20.5° für etwa 40 min bei konstanter Temperatur aufgenommen.

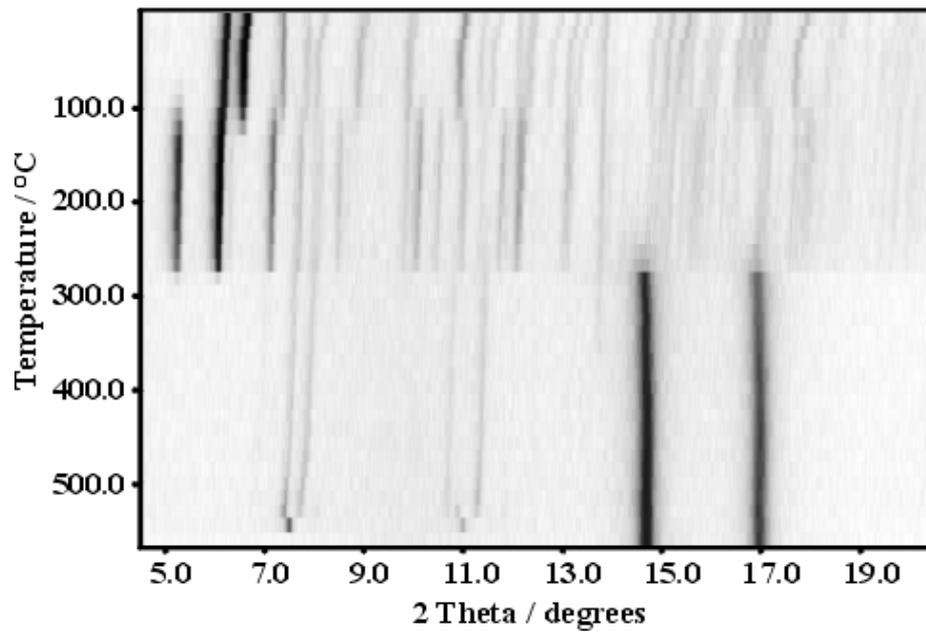


Abbildung 12-17: Zusammengefasste Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme von der Reaktion von $[\text{Cp}_3\text{YbNH}_3]$ mit LiNH_2 (Mo- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung). Die Probe wurde zuerst bei RT gemessen, dann in Schritten von 20 $^{\circ}\text{C}$ bis auf 560 $^{\circ}\text{C}$ geheizt (Heizrate: 1.3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Nachdem die jeweils vorgegebene Temperatur erreicht war, wurde diese gehalten und ein Pulverdiffraktogramm in einem 2θ -Bereich von 4.5-20.5 $^{\circ}$ für etwa 40 min bei konstanter Temperatur aufgenommen.

13 Literaturverzeichnis:

- [1] R. Marchand, Y. Laurent, J. Guyader, P. L'Haridon, P. Verdier, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1991**, *8*, 197-213.
- [2] W. Schnick, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 806-818; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 846-858.
- [3] T. Juestel, P. Schmidt, H. Höpfe, W. Schnick, W. Mayr (Philips Intellectual Property & Standards GmbH, Germany; Koninklijke Philips Electronics N.V.; Lumileds Lighting U.S. Llc), WO 2004055910, A1, 24 pp., *PCT Int. Appl.* **2004** [*Chem. Abstr.* **2004**, *141*, 96377].
- [4] M. Martens, *Ingenieursblad* **1971**, *40*, 287-291.
- [5] R. Mueller-Mach, G. Mueller, M. R. Krames, H. A. Höpfe, F. Stadler, W. Schnick, T. Juestel, P. Schmidt, *Phys. Status Solidi A* **2005**, *202*, 1727-1732.
- [6] H. Tanaka, M. Hashimoto, S. Emura, A. Yanase, R. Asano, Y. K. Zhou, H. Bang, K. Akimoto, T. Honma, N. Umesaki, H. Asahi, *Phys. Status Solidi C* **2003**, *0*, 2864-2868.
- [7] K. Köllisch, H. A. Hoppe, H. Huppertz, M. Orth, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1371-1376.
- [8] W. Schnick, *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, *3*, 1267-1272.
- [9] R. Kannan, G. S. He, T.-C. Lin, P. N. Prasad, R. A. Vaia, L.-S. Tan, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 185-194.
- [10] F. Würthner, C. Thalacker, A. Sautter, W. Schärfl, W. Ibach, O. Hollrichter, *Chem.–Eur. J.* **2000**, *6*, 3871-3886.
- [11] S. Correll, O. Oeckler, N. Stock, W. Schnick, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3549-3552; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3674-3677.
- [12] A. Friedrich, K. Knorr, A. Lieb, S. Rath, M. Hanfland, B. Winkler, W. Schnick, *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 245-249.
- [13] A. Lieb, M. T. Weller, P. F. Henry, R. Niewa, R. Pöttgen, R.-D. Hoffmann, H. E. Höfer, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 976-988.
- [14] F. Stadler, O. Oeckler, J. Senker, H. A. Höpfe, P. Kroll, W. Schnick, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 567-570; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 573-576.
- [15] P. Schmidt, T. Juestel, W. Mayr, H.-D. Bausen, W. Schnick, H. Höpfe (Philips Intellectual Property & Standards GmbH, Germany; Koninklijke Philips Electronics

- N.V.; Lumileds Lighting U.S. Llc), WO 2004036962, A1, 25 pp., *PCT Int. Appl.* **2004** [*Chem. Abstr.* **2002**, 140, 382830].
- [16] E. Kroke, M. Schwarz, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 493-532.
- [17] E. Kroke, M. Schwarz, E. Horath-Bordon, P. Kroll, B. Noll, A. D. Norman, *New J. Chem.* **2002**, 26, 508-512.
- [18] B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller, W. Schnick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10288-10300.
- [19] A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Science (Washington, DC, U. S.)* **1989**, 245, 841-842.
- [20] B. V. Lotsch, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 3976-3982.
- [21] R. Marchand, W. Schnick, N. Stock, *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, 50, 193-233.
- [22] W. Schnick, R. Bettenhausen, B. Goetze, H. A. Hoeppe, H. Huppertz, E. Irran, K. Koellisch, R. Lauterbach, M. Orth, S. Rannabauer, T. Schlieper, B. Schwarze, F. Wester, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 902-912.
- [23] B. Jürgens, E. Irran, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 72-78.
- [24] J. C. Fitzmaurice, A. L. Hector, I. P. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2435-2438.
- [25] Y. K. Gun'ko, F. T. Edelmann, *Comments Inorg. Chem.* **1997**, 19, 153-184.
- [26] T. Komatsu, A. Goto, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1288-1293.
- [27] H. Nakashima, S. Koyama, K. Kuroda, Y. Sugahara, *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, 85, 59-64.
- [28] H. P. Baldus, M. Jansen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 328-343; *Angew. Chem.* **1997**, 109, 338-354.
- [29] H. P. Baldus, W. Schnick, J. Lücke, U. Wannagat, G. Bogedain, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 845-850.
- [30] B. V. Lotsch, J. Senker, W. Schnick, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 895-904.
- [31] W. Leitner, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, 37, 32-38.
- [32] E. Irran, B. Jürgens, S. Schmid, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1512-1515.
- [33] E. Irran, B. Jürgens, W. Schnick, *Chem.–Eur. J.* **2001**, 7, 5372-5381.
- [34] B. Jürgens, H. A. Höppe, E. Irran, W. Schnick, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4849-4851.
- [35] G. B. Seifer, *Koord. Khim.* **2002**, 28, 323-347; *Russ. J. Coord. Chem.* **2002**, 28, 301-324.
- [36] K. Burgess, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1179-1183.

- [37] J. M. Adams, R. W. H. Small, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1973**, 29, 2317-2319.
- [38] M. A. Bernard, M. M. Borel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 2362-2366.
- [39] M. A. Bernard, M. M. Borel, G. Chauvenet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 2122-2124.
- [40] M. A. Bernard, J. P. Laisne, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 2938-2940.
- [41] B. D. Benson, J. S. Francisco, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 233, 335-339.
- [42] F. Mohammed, V. R. Morris, W. H. Fink, W. M. Jackson, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11590-11598.
- [43] Z.-w. Qu, H. Zhu, Z.-s. Li, X.-k. Zhang, Q.-y. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 353, 304-309.
- [44] Y.-J. Wu, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 174301.
- [45] F. Calderazzo, G. Dell'Amico, R. Netti, M. Pasquali, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 471-473.
- [46] M. H. Chisholm, M. W. Extine, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 782-791.
- [47] M. H. Chisholm, M. W. Extine, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 792-802.
- [48] D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti, G. Pampaloni, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, 5, 733-745.
- [49] D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti, G. Pampaloni, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3857-3898.
- [50] G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 6210.
- [51] J. M. Birmingham, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 42-44.
- [52] H. Fischer, PhD thesis, Technische Hochschule München **1965**.
- [53] R. D. Fischer, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1965**, 4, 412-414.
- [54] R. E. Maginn, S. Manastyrskyj, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 672-676.
- [55] S. Manastyrskyj, R. E. Maginn, M. Dubeck, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 904-905.
- [56] F. Calderazzo, R. Pappalardo, S. Losi, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, 28, 987-999.
- [57] E. O. Fischer, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1966**, 6, 141-148.
- [58] F. T. Edelmann, in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol. 6, 1st ed. (Ed.: W. A. Herrmann), Georg Thieme, Stuttgart, New York, **1997**, pp. 88-90.
- [59] J. C. Fitzmaurice, A. Hector, A. T. Rowley, I. P. Parkin, *Polyhedron* **1994**, 13, 235-240.
- [60] R. L. LaDuca, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1311-1313.
- [61] Y. F. Rad'kov, E. A. Fedorova, S. Y. Khorshev, G. S. Kalinina, M. N. Bochkarev, *Zh. Obshch. Khim.* **1986**, 56, 386-389; *J. Gen. Chem. USSR* **1986**, 56, 336-339.

-
- [62] H. Höpfe, PhD thesis, Universität München **2003**.
- [63] S. Rannabauer, PhD thesis, Universität München **2004**.
- [64] D. F. Shriver, M. A. Drezzdon, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, **1986**.
- [65] H. Huppertz, PhD thesis, Universität Bayreuth **1997**.
- [66] H. L. Krauss, H. Stach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 366, 34-42.
- [67] Y. Amemiya, J. Miyahara, *Nature (London, U. K.)* **1988**, 336, 89-90.
- [68] BASREADER, v2.13a, raytest Isotopenmessgeräte GmbH, Straubenhardt (Germany) 1994.
- [69] TINA, v2.10g, raytest Isotopenmessgeräte GmbH, Straubenhardt (Germany) 1993.
- [70] G. M. Sheldrick, XPREP, Data Preparation & Reciprocal Space Exploration, v6.12, Siemens Analytical X-ray Instruments, 1996.
- [71] X-RED, Data Reduction for STADI4 and IPDS, v1.14, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany) 1999.
- [72] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, University of Göttingen (Germany), 1997.
- [73] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, University of Göttingen (Germany), 1997.
- [74] X-SHAPE, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, v1.05, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany) 1999.
- [75] W. Herrendorfer, H. Bärnighausen, HABITUS, A Programm for Crystal Shape Optimization and Numerical Absorption Correction, Universitäten Gießen und Karlsruhe (Germany) 1996; W. Herrendorf, PhD thesis, Universität Karlsruhe, Karlsruhe (Germany), **1993**.
- [76] A. L. Spek, PLATON - A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht (Netherlands) 2003; A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2003**, 46, C34.
- [77] L. J. Farrugia, C. K. Johnson, M. N. Burnett, ORTEP-III, for Linux, v1.0.3, University of Glasgow (UK) 2000; L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565.
- [78] K. Brandenburg, DIAMOND, Programm for X-ray structure analysis, v3.1a, Crystal Impact GbR, Bonn (Germany) 2005.
- [79] WINXPOW, Powder Diffraction Software Package, v1.08, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany) 2000.

- [80] R. B. von Dreele, A. C. Larson, GSAS, General Structure Analysis System, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos (CA, USA) 2000; R. B. von Dreele, A. C. Larson, *Los Alamos Natl. Lab., Rep.* **1990**, LAUR 86-748.
- [81] OPUS, Programm zur Auswertung von Schwingungsspektren, v3.0.2, Bruker Optics GmbH, Karlsruhe (Germany) 1996.
- [82] ORIGIN, Data Analysis and Technical Graphics Software, v6.1, OriginLab Corporation, Northampton (MA, USA) 2000.
- [83] G. Metz, X. Wu, S. O. Smith, *J. Magn. Reson.* **1994**, *110*, 219-227.
- [84] M. Bak, J. T. Rasmussen, N. C. Nielsen, *J. Magn. Reson.* **2000**, *147*, 296-330.
- [85] T. Vosegaard, A. Malmendal, N. C. Nielsen, *Monatsh. Chem.* **2002**, *133*, 1555-1574.
- [86] Mestre-C - Magnetic Resonance Companion, v2.3a, Universidad de Santiago di Compostela, Santiago di Compostela (Spain) 2000.
- [87] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 34th ed., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- [88] R. Anwander, W. A. Herrmann, *Top. Curr. Chem.* **1996**, *179*, 1-33.
- [89] R. Marchand, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 25* (Eds.: K. A. Gschneidner, L. Eyring), Elsevier Science B. V., **1998**, pp. 51-99.
- [90] G. A. Molander, J. A. C. Romero, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2161-2185.
- [91] G. B. Deacon, T. Feng, P. C. Junk, G. Meyer, N. M. Scott, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **2000**, *53*, 853-865.
- [92] G. B. Deacon, T. Feng, P. C. Junk, B. W. Skelton, A. N. Sobolev, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1998**, *51*, 75-89.
- [93] D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, C. della Porta, A. Merigo, P. Biagini, G. Lugli, T. Wagner, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *240*, 1-3.
- [94] W. J. Evans, J. L. Shreeve, J. W. Ziller, R. J. Doedens, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 576-585.
- [95] G. Meyer, M. S. Wickleder, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 28* (Eds.: K. A. Gschneidner, L. Eyring), Elsevier Science B. V., **2000**, pp. 53-129.
- [96] U. Baisch, D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, R. Conti, L. Labella, F. Marchetti, E. A. Quadrelli, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1538-1548.
- [97] E. A. Quadrelli, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 167-169.
- [98] P. G. Steel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 2727-2751.
- [99] H. B. Kagan, *J. Alloys Compd.* **2006**, *409*, 421-426.

- [100] "Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy": R. D. Fischer, G. Bielang, *ACS Symp. Ser.* **1980**, 4, 60-79.
- [101] R. Anwander, *Top. Curr. Chem.* **1996**, 179, 33-112.
- [102] W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Leopold Voss, Leipzig, **1934**.
- [103] S. Rannabauer, R. Bettenhausen, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 373-376.
- [104] W. S. Rees, O. Just, D. S. Van Derveer, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 249-252.
- [105] R. Anwander, O. Runte, J. Eppinger, G. Gerstberger, E. Herdtweck, M. Spiegler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 847-858.
- [106] W. Klemm, E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 319, 297.
- [107] P. Kroll, W. Schnick, *Chem.-Eur. J.* **2002**, 8, 3530-3537.
- [108] L. Maron, O. Eisenstein, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 7140-7143.
- [109] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313-348.
- [110] K. W. Bagnall, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 94, 3-6.
- [111] K. W. Bagnall, L. Xing-Fu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1365-1369.
- [112] R. D. Fischer, Li Xing-Fu, *J. Less-Common Metals* **1985**, 112, 303-325.
- [113] R. Anwander, W. A. Herrmann, W. Scherer, F. C. Munck, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 163-174.
- [114] R. E. Murray (Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation, USA), WO 9901460, A1, 78 pp., *PCT Int. Appl.* **1999** [*Chem. Abstr.* **1999**, 130, 125530].
- [115] H. Schumann, J. A. Messe-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 865-986.
- [116] P. G. Laubereau, J. H. Burns, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1091-1095.
- [117] H. O. Haug, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 30, 53-57.
- [118] V. K. Bel'skii, Y. K. Gun'ko, G. L. Soloveichik, B. M. Bulychev, *Metalloorg. Khim.* **1991**, 4, 577-581.
- [119] S. H. Eggers, W. Hinrichs, J. Kopf, R. D. Fischer, L. Xing-Fu, *Cambridge Crystallographic Data Center, private communication* **1992**, CCDC No.: CYPESM02.
- [120] C.-H. Wong, T.-Y. Lee, Y.-T. Lee, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1969**, 25, 2580-2587.
- [121] S. H. Eggers, J. Kopf, R. D. Fischer, *Organometallics* **1986**, 5, 383-385.
- [122] J. Rebizant, C. Apostolidis, M. R. Spirlet, B. Kanellakopulos, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1988**, 44, 614-616.

- [123] W. Hinrichs, D. Melzer, M. Rehwoldt, W. Jahn, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 251, 299-305.
- [124] S. H. Eggers, W. Hinrichs, J. Kopf, R. D. Fischer, L. Xing-Fu, *Cambridge Crystallographic Data Center, private communication* **1992**, CCDC No.: SOVYAD.
- [125] S. H. Eggers, W. Hinrichs, J. Kopf, W. Jahn, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 311, 313-323.
- [126] S. H. Eggers, J. Kopf, R. D. Fischer, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1987**, 43, 2288-2290.
- [127] S. H. Eggers, H. Schultze, J. Kopf, R. D. Fischer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 656-657; *Angew. Chem.* **1986**, 98, 631-632.
- [128] A. Hammel, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 388, 75-87.
- [129] H. P. Fritz, *Adv. Organomet. Chem.* **1964**, 1, 239-316.
- [130] K. Schmetzer, *Naturwissenschaften* **1978**, 65, 592.
- [131] R. Pappalardo, S. Lost, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, 27, 733-735.
- [132] A. Strasser, A. Vogler, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 379, 287-290.
- [133] L. M. Sweeting, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 854-870.
- [134] I. Hung, R. W. Schurko, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2003**, 24, 78-93.
- [135] I. Hung, C. L. B. Macdonald, R. W. Schurko, *Chem.-Eur. J.* **2004**, 10, 5923-5935.
- [136] R. G. Hayes, J. L. Thomas, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2521-2522.
- [137] W. Lamberts, H. Lueken, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 132, 119-122.
- [138] W. Lamberts, H. Lueken, B. Hessner, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 134, 155-157.
- [139] H. Lueken, J. Schmitz, W. Lamberts, P. Hannibal, K. Handrick, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 156, 199-124.
- [140] C. Ni, Z. Zhang, D. Deng, C. Qian, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 306, 209-214.
- [141] D. Stellfeldt, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1252-1254.
- [142] Z. Wu, Z. Xu, X. You, H. Wang, *Polyhedron* **1993**, 12, 677-681.
- [143] G. Yang, Y. Fan, Z. Jin, Y. Xing, W. Chen, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 322, 57-63.
- [144] Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Science of Synthesis* **2003**, 2, 849-942.
- [145] M. F. Lappert, A. Singh, *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 168-172.
- [146] M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1190-1191.
- [147] D. C. Bradley, J. S. Ghotra, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, 13, 11-16.
- [148] M. N. Bochkarev, E. A. Fedorova, Y. F. Rad'kov, S. Y. Khorshev, G. A. Razuvaev, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 258, C29-C30.

-
- [149] U. Baisch, D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti, A. Merigo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1219-1224.
- [150] D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, F. Marchetti, G. Perego, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 1103-1105.
- [151] D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, F. Marchetti, G. Perego, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 483-487.
- [152] U. Baisch, D. B. Dell' Amico, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti, D. Vitali, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 205, 259-265.
- [153] U. Abram, D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, C. D. Porta, A. Merigo, U. Englert, F. Marchetti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 2053-2054.
- [154] M. Aresta, A. Dibenedetto, *Chem.–Eur. J.* **2002**, 8, 685-690.
- [155] U. Baisch, Diploma thesis, Universität Tübingen **2001**.
- [156] G. Schaftenaar, J. H. Noordik, "MOLDEN: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures" **2000**, 14, 123-134.
- [157] H. R. Christen, F. Vögtle, *Grundlagen der Organischen Chemie*, 1st ed., Otto Salle & Sauerländer, Frankfurt am Main & Aarau, **1989**.
- [158] H. Schumann, E. Palamidis, J. Leobel, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 384, C49-C52.
- [159] J. L. Burmeister, S. D. Patterson, E. A. Deardorff, *Inorg. Chim. Acta* **1969**, 3, 105-109.
- [160] K. Nakamoto, *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, 2 ed., Wiley, New York, London, Sydney, Toronto, **1970**.
- [161] C. Jegat, M. Fouassier, J. Mascetti, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1521-1529.
- [162] C. Jegat, M. Fouassier, M. Tranquille, J. Mascetti, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1529-1536.
- [163] M. Schultz, C. J. Burns, D. J. Schwartz, R. A. Andersen, *Organometallics* **2001**, 20, 5690-5699.
- [164] W. J. Evans, C. A. Seibel, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 770-776.
- [165] K. Bouzouita, J. Desmaison, *J. Alloys Compd.* **2002**, 336, 270-279.
- [166] M. Kato, K. Nakagawa, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2001**, 109, 911-914.
- [167] A. V. Leontiev, D. M. Rudkevich, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2004**, 1468-1469.
- [168] C. N. R. Rao, P. P. Edwards, *Chem.–Eur. J.* **2002**, 8, 29-35.
- [169] Y. Zou, A. E. Rodrigues, *Adsorb. Sci. Technology* **2001**, 19, 255-265.
- [170] J. E. Bleau, C. J. Carmalt, S. A. O'Neill, I. P. Parkin, A. J. P. White, D. J. Williams, *Polyhedron* **2005**, 24, 463-468.

- [171] K. Sardar, D. Meenakshi, B. Schwenzer, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2175-2177.
- [172] H. G. O. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewalt, R. Gluch, R. Mayer, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt, K. Schollberg, K. Schwetlick, E. Seiler, *Organikum*, 20th ed., J. A. Barth, Heidelberg, Leipzig, **1996**.
- [173] J. Liu, E. A. Meyers, J. A. Cowan, S. G. Shore, *Chem. Comm. (Cambridge, U. K.)* **1998**, 2043-2044.
- [174] J. Müller, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 152-160.
- [175] G. Fischer, J. Geith, T. Klapötke, B. Krumm, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2002**, *57*, 19-24.
- [176] J. Alauzun, A. Mehdi, C. Reyé, J. P. Corriu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11204-11205.
- [177] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Science (Washington, DC, U. S.)* **1995**, *269*, 1065-1069.
- [178] A. M. Scurto, S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10276-10277.
- [179] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2nd ed., VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1996**.
- [180] P. Raveendran, Y. Ikushima, S. L. Wallen, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 478-485.
- [181] M. Solinas, J. Jiang, O. Stelzer, W. Leitner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 2291-2295; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2331-2335.
- [182] F. Bracher, T. Litz, *J. prakt. Chem.* **1995**, *337*, 516-518.
- [183] L. Cotarca, P. Delogu, A. Nardelli, V. Sunjic, *Synthesis* **1996**, *5*, 553-576.
- [184] H. Babad, A. G. Zeiler, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 75-91.
- [185] M. Herberhold, H.-D. Brendel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, 205-209.
- [186] L. Lemoucheux, J. Rouden, M. Ibazizene, F. Sobrio, M.-C. Lasne, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7289-7297.
- [187] H. Eckert, B. Forster, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 894-895; *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 922-923.
- [188] W. J. Evans, R. Dominguez, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1986**, *5*, 263-270.
- [189] W. J. Evans, J. M. Perotti, S. A. Kozimor, T. M. Champagne, B. L. Davis, G. W. Nyce, C. H. Fujimoto, R. D. Clark, M. A. Johnston, J. W. Ziller, *Organometallics* **2005**, *24*, 3916-3931.

-
- [190] W. J. Evans, J. H. Meadows, A. L. Wayda, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2008-1014.
- [191] Y. Tsuda, D. Hanaoka, T. Yuasa, S. Ito, M. Taneya (Sharp Kabushiki Kaisha, Japan), WO 2002065556, A1, 83 pp., *PCT Int. Appl.* **2002** [*Chem. Abstr.* **2002**, *137*, 162450].
- [192] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, *16*, 3855-3858.
- [193] H. Krischner, Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietfeldmethode*, 5th ed., Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig / Wiesbaden, **1994**.
- [194] U. Baisch, D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, R. Conti, L. Labella, F. Marchetti, E. A. Quadrelli, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1538-1548.
- [195] C.-H. Wong, T.-Y. Lee, Y.-T. Lee, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1969**, *25*, 2580-2587.
- [196] M. Booij, N. H. Kiers, H. J. Heeres, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 79-86.
- [197] K. Okura, K. Seki, K. Sanoki, K. Nishijima, Y. Kuge, N. Tamaki (Japan Science and Technology Agency, Japan), JP 2005336179, A2, 29 pp., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **2005** [*Chem. Abstr.* **2004**, *144*, 36363].
- [198] T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2003**, *22*, 877-878.

14 Publikationen

Wesentliche Ergebnisse dieser Arbeit wurden in den unten angeführten Publikationen veröffentlicht, vom Verlag bereits angenommen oder eingereicht. Publikationen, die außerhalb des hier bearbeiteten Forschungsthemas in der Zeit vom 15.11.2001 bis 05.04.2006 veröffentlicht wurden, sind ebenfalls aufgeführt. Außerdem stehen die kristallographischen Daten der über Einkristallstrukturanalyse charakterisierten Verbindungen unter den angegebenen CCDC-Nummern im Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) zur Verfügung. Kopien der Daten können kostenlos unter „www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif“ mit einer E-Mail abgesendet an data_request@ccdc.cam.ac.uk oder bei der folgenden Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033).

A Innerhalb dieser Dissertation veröffentlicht:

Synthese und Kristallstruktur von *bis*-1,2-Dimethoxyethan-trichloro-samarium(III) und *tris*-*N,N*-Diisopropylcarbamato-samarium(III).

U. Baisch, W. Schnick

Z. Anorg. Allg. Chem. **2003**, 629, 2073-2078.

Structure Determination of Twinned and Disordered Cyclopentadienyl Complexes

U. Baisch, O. Oeckler, S. Pagano, W. Schnick

Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. **2005**, A61, C304

Amido and Ammine Lanthanide Metallocenes, Highly Reactive Molecular Precursor Compounds for the Preparation of Disperse Lanthanide Nitride Materials: Synthesis, X-Ray Diffraction Studies and Theoretical Investigations

U. Baisch, S. Pagano, M. Zeuner, N. Barros, L. Maron, W. Schnick

Chem.–Eur. J. **2006** (im Druck, DOI: 10.1002/chem.200501329).

Synthesis, Structure, and Dynamics of Tris(η^5 -cyclopentadienyl)lanthanides, and Bis(η^5 -cyclopentadienyl)[bis(trimethylsilyl)amido]cerium(III)

U. Baisch, S. Pagano, M. Zeuner, J. Schmedt auf der Günne, O. Oeckler, W. Schnick
Organometallics **2006** (im Druck, DOI: 10.1021/om060226w).

Carbon Dioxide Fixation by Organolanthanides and Thermal Degradation into Amorphous and Higher Condensed Ln/O/C/N Solids

U. Baisch, S. Pagano, M. Zeuner, W. Schnick
Eur. J. Inorg. Chem. **2006** (im Druck).

B Außerhalb dieser Dissertation veröffentlicht:

Reaction of a Tetranuclear *N, N*-diisopropylcarbamato Complex of Cerium(III) with Dioxygen: Synthesis and X-ray Characterization of Both the Oxidation Product and its Precursor

U. Baisch, D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti, D. Vitali
J. Mol. Cat. A **2003**, 204-205, 259-265.

The Mononuclear and Dinuclear Dimethoxyethane Adducts of Lanthanide Trichlorides [LnCl₃(DME)₂]_n, n = 1 or 2, Fundamental Starting Materials in Lanthanide Chemistry: Preparation and Structures

U. Baisch, D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, R. Conti, L. Labella, F. Marchetti, E. A. Quadrelli
Inorg. Chim. Acta **2004**, 357, 1538-1548.

***N,N*-Dialkylcarbamato Lanthanide Complexes, A Series of Isotypical Coordination Compounds**

U. Baisch, D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti, A. Merigo
Eur. J. Inorg. Chem. **2004**, 1219-1224.

**C Im Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) hinterlegte
Einkristallstrukturanalysen:**

[SmCl ₃ (DME) ₂]	CCDC-209486
[{Sm(O ₂ CN ⁱ Pr ₂) ₃ }] ₄	CCDC-209487
[NH ₄] ⁺ [O ₂ CN ⁱ Pr ₂] ⁻	CCDC-603951
[Cp ₃ Ce]	CCDC-600222, CCDC-600223
[Cp ₃ Ho]	CCDC-600221
[Cp ₃ GdNH ₃] (Tieftemperatur)	CCDC-287109
[Cp ₃ GdNH ₃] (Raumtemperatur)	CCDC-287108
[Cp ₃ DyNH ₃] (Tieftemperatur)	CCDC-287105
[Cp ₃ DyNH ₃] (Raumtemperatur)	CCDC-287104
[Cp ₃ HoNH ₃] (Tieftemperatur)	CCDC-287096
[Cp ₃ HoNH ₃] (Raumtemperatur)	CCDC-287110
[Cp ₃ ErNH ₃] (Tieftemperatur)	CCDC-287107
[Cp ₃ ErNH ₃] (Raumtemperatur)	CCDC-287106
[Cp ₃ YbNH ₃]	CCDC-603950
[{Cp ₂ DyNH ₂ } ₂] (Tieftemperatur)	CCDC-287097
[{Cp ₂ DyNH ₂ } ₂] (Raumtemperatur)	CCDC-287111
[{Cp ₂ HoNH ₂ } ₂] (Tieftemperatur)	CCDC-287101
[{Cp ₂ HoNH ₂ } ₂] (Raumtemperatur)	CCDC-287100
[{Cp ₂ ErNH ₂ } ₂] (Tieftemperatur)	CCDC-287099
[{Cp ₂ ErNH ₂ } ₂] (Raumtemperatur)	CCDC-287098
[{Cp ₂ YbNH ₂ } ₂] (Tieftemperatur)	CCDC-287103
[{Cp ₂ YbNH ₂ } ₂] (Raumtemperatur)	CCDC-287102

15 Lebenslauf

21. April 1975 Geboren in Sindelfingen
Staatsangehörigkeit: Deutsch; Familienstand: ledig;
Religion: evangelisch
- 1981 - 1985 Zellerschule Nagold
- 1985 - 1994 Otto-Hahn-Gymnasium Nagold
- 1994 Allgemeine Hochschulreife
- 1994 - 1995 Zivildienst in der evangelischen Kirchenpflege in Nagold
- Okt. 1995 – April 1999 Studium (Chemie-Diplom) an der Eberhard-Karls-Universität
Tübingen
- Mai 1999 – Mai 2000 Erasmus / Sokrates Aufenthalt bei Prof. Dr. F. Calderazzo am
„Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale“ der
Universität Pisa, Italien
Forschungsprojekt: „Synthesis and Structure Determination of
Tris(*N,N*-diisopropylcarbamato) Lanthanides“
Betreuer: Prof. Dr. F. Calderazzo, Prof. Dr. D. Belli Dell’Amico
- Mai 2000 – April 2001 Studium (Chemie-Diplom)
- April 2001 – Okt. 2001 Diplomarbeit an der Universität Tübingen mit dem Thema:
„Synthese und Festkörperreaktionen von Tris(*N,N*-diiso-
propylcarbamaten) von Europium, Erbium und Ytterbium“
Betreuer: Prof. Dr. J. Strähle
30. Oktober 2001 Diplom in Chemie an der Universität Tübingen
- seit 15. Nov. 2001 Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der
Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Schnick am Lehrstuhl für
anorganische Festkörperchemie (Ludwig-Maximilians-Universität
München) mit dem Ziel einer Promotion über das Thema: “Von
reaktiven molekularen Vorläufern zu höhervernetzten Lan-
thanoid-Oxonitridocarbonaten und nanokristallinen Lanthanoid-
Nitrid-Materialien“

