

SYNTHESE VON LANTHANOID-MULTIDECKERKOMPLEXEN MIT  
HETEROZYKLISCHEN LIGANDEN SOWIE LANTHANOIDKOMPLEXEN  
AUF BASIS EINES TRIPODALEN ZINNLIGANDEN

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Cedric Uhlmann

1. Referent: Prof. Dr. Peter Roesky

2. Referentin: Prof. Dr. Annie Powell

Tag der mündlichen Prüfung: 19.04.2024

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 01. Februar 2021 bis zum 11. März 2024 am Institut für Anorganische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) unter der Leitung von Prof. Dr. Peter W. Roesky durchgeführt.

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

“Eighty percent of success is showing up.”

Woody Allen

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	1
1.1 Die Lanthanoide.....	1
1.2 Sandwichverbindungen der Lanthanoide.....	10
1.3 Heterozyklische Liganden .....	14
1.3.1 Borhaltige Heterozyklen.....	14
1.4 Magnetische Eigenschaften der Lanthanoide .....	20
1.4.1 Einzelmolekülmagnete .....	21
2. Themenstellung .....	27
3. Ergebnisse und Diskussion .....	29
3.1 Lanthanoid-Sandwichverbindungen auf Basis des 9,10-Diethyl- 9,10-Diborataanthracendiids.....	29
3.1.1 Einleitung.....	29
3.1.2 Homoleptische Mono- und Bis-DEDBA-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoide .....	33
3.1.3 DEDBA-Komplexe der zweiwertigen Lanthanoide .....	42
3.1.4 Heteroleptische Lewis-Basen freie Koordinationspolymere auf Basis des DEDBA-Liganden .....	47
3.1.5 Heteroleptische Tripeldeckerkomplexe mit verbrückendem DEDBA-Mitteldeck. .....	51
3.1.6 Magnetische Eigenschaften der Lewis-Basen freien Koordinationspolymere 8-Dy und 8-Er sowie der heteroleptischen Tripeldeckerverbindungen 9-Dy und 9-Er.....	54
3.1.7 Zusammenfassung.....	60
3.2 Lanthanoid-Sandwichkomplexe des Benzodiphosphaboroldiids.....	62
3.2.1 Einleitung.....	62
3.2.2 Benzodiphosphaboroldiid-Sandwich- und Tripeldeckerkomplexe .....	64
3.2.3 Zusammenfassung.....	73



3.3	Komplexe auf Basis eines tripodalen Liganden mit Zinnrückrad .....	74
3.3.1	Einleitung.....	74
3.3.2	Übergangsmetallkomplexe auf Basis eines tripodalen Zinnliganden .....	76
3.3.3	Lanthanoidkomplexe auf Basis eines tripodalen Zinnliganden.....	81
3.3.4	Lanthanoid-Porphyrinkomplexe auf Basis eines tripodalen Zinnliganden .....	86
3.3.5	Zusammenfassung.....	90
3.4	Ein neuartiger Syntheseweg zum Aufbau von Lanthanoid-Multideckerkomplexen	91
3.4.1	Einleitung.....	91
3.4.2	Insertionsreaktion von Lanthanoid-Halbsandwichkomplexen zum Aufbau von Lanthanoid-Multideckerverbindungen .....	92
3.4.3	Zusammenfassung.....	98
4.	Experimentalteil.....	99
4.1	Allgemeine Bemerkungen .....	99
4.1.1	Arbeitstechnik .....	99
4.1.2	Lösungsmittel .....	99
4.1.3	NMR-Spektroskopie .....	100
4.1.4	Raman- und IR-Spektroskopie.....	100
4.1.5	Elementaranalyse .....	100
4.1.6	SQUID-Magnetometrie.....	101
4.2	Synthesevorschriften und Analytik.....	101
4.2.1	Synthese literaturbekannter Verbindungen .....	101
4.2.2	Synthese von 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol .....	102
4.2.3	Synthese von $[K_2(DEDBA)]$ (1) .....	102
4.2.4	$[K(thf)_3(\eta^6-DEDBA)La^{III}(\eta^3-BH_4)_2(thf)_2]$ (2-La).....	103
4.2.5	$[K(18c6)(thf)_2][(\eta^6-DEDBA)_2La^{III}(thf)_2]$ (3-La) .....	103
4.2.6	$[(thf)(\eta^3-BH_4)_2Ln^{III}(\mu-\eta^6:\eta^6-DEDBA)Ln^{III}(\eta^3-BH_4)_2(thf)]$ (4-Y, 4-Dy, 4-Er, 4-Tm) .	104
4.2.7	$[(\eta^6-DEDBA)Ln(thf)_4]$ (5-Eu) .....	106

4.2.8	$[(\text{thf})_2(\text{BH}_4)\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{DEDBA})\text{Ln}^{\text{II}}(\text{BH}_4)(\text{thf})_2]$ (6-Sm, 6-Eu) .....	106
4.2.9	$[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{BH}_4(\text{thf})]$ (7-Y, 7-Dy) .....	107
4.2.10	$[\text{K}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^6\text{-DEDBA})]_n$ (8-Y, 8-Dy, 8-Er) .....	108
4.2.11	$[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ (9-Y, 9-Sm, 9-Dy, 9-Er) .....	110
4.2.12	$[\text{Li}(\text{thf})_2(\eta^5\text{-L}^{\text{DPB}})\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ (10-Y, 10-Sm, 10-Er, 10-Dy).....	111
4.2.13	$[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-L}^{\text{DPB}})\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ (11-Y, 11-Sm, 11-Er, 11-Dy)....	113
4.2.14	$[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{K}]$ (12).....	116
4.2.15	$[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}]$ (13-Fe, 13-Co) .....	116
4.2.16	$[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot})]$ (14-Y, 14-Ce, 14-Tb, 14-Dy, 14-Er) .....	117
4.2.17	$[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{Ln}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ (15-Y, 15-Dy, 15-Er) .....	118
4.2.18	$[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{Ln}(\kappa^4\text{-TPP})]$ (16-Y, 16-La, 16-Yb, 16-Dy, 16-Ho, 16-Er) .....	120
4.2.19	$[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]$ (LXXXII, Ln = Sm, Eu, Yb) .....	122
4.3	Kristallographischer Anhang.....	123
4.3.1	Datensammlung und Verfeinerung.....	123
4.3.2	$[\text{K}(\text{thf})_3(\eta^6\text{-DEDBA})\text{La}^{\text{III}}(\eta^3\text{-BH}_4)_2(\text{thf})_2]$ .....	124
4.3.3	$[\text{K}(\text{18c6})(\text{thf})_2][(\eta^6\text{-DEDBA})_2\text{La}^{\text{III}}(\text{thf})_2]$ .....	125
4.3.4	$[(\text{thf})(\eta^3\text{-BH}_4)_2\text{Y}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{Y}^{\text{III}}(\eta^3\text{-BH}_4)_2(\text{thf})]$ .....	126
4.3.5	$[(\text{thf})(\eta^3\text{-BH}_4)_2\text{Dy}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{Dy}^{\text{III}}(\eta^3\text{-BH}_4)_2(\text{thf})]$ .....	127
4.3.6	$[(\text{thf})(\eta^3\text{-BH}_4)_2\text{Er}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{Er}^{\text{III}}(\eta^3\text{-BH}_4)_2(\text{thf})]$ .....	128
4.3.7	$[(\text{thf})(\eta^3\text{-BH}_4)_2\text{Tm}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{Tm}^{\text{III}}(\eta^3\text{-BH}_4)_2(\text{thf})]$ .....	129
4.3.8	$[(\eta^6\text{-DEDBA})\text{Eu}^{\text{II}}(\text{thf})_4]$ .....	130
4.3.9	$[(\text{thf})_2(\text{BH}_4)\text{Sm}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{Sm}^{\text{II}}(\text{BH}_4)(\text{thf})_2]$ .....	131
4.3.10	$[(\text{thf})_2(\text{BH}_4)\text{Eu}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{Eu}^{\text{II}}(\text{BH}_4)(\text{thf})_2]$ .....	132
4.3.11	$[\text{Y}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{BH}_4(\text{thf})]$ .....	133
4.3.12	$[\text{Dy}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{BH}_4(\text{thf})]$ .....	134
4.3.13	$[\text{K}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Y}^{\text{III}}(\eta^6\text{-DEDBA})]_n$ .....	135

4.3.14	$[\text{K}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Dy}^{\text{III}}(\eta^6\text{-DEDBA})]_n$ .....	136
4.3.15	$[\text{K}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Er}^{\text{III}}(\eta^6\text{-DEDBA})]_n$ .....	137
4.3.16	$[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Y}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{Y}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ .....	138
4.3.17	$[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Sm}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{Sm}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ .....	139
4.3.18	$[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Dy}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{Dy}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ .....	140
4.3.19	$[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Er}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{Er}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ .....	141
4.3.20	$[\text{Li}(\text{thf})_2(\eta^5\text{-L}^{\text{DPB}})\text{Y}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ .....	142
4.3.21	$[\text{Li}(\text{thf})_2(\eta^5\text{-L}^{\text{DPB}})\text{Sm}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ .....	143
4.3.22	$[\text{Li}(\text{thf})_2(\eta^5\text{-L}^{\text{DPB}})\text{Dy}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ .....	144
4.3.23	$[\text{Li}(\text{thf})_2(\eta^5\text{-L}^{\text{DPB}})\text{Er}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ .....	145
4.3.24	$[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Y}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-L}^{\text{DPB}})\text{Y}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ .....	146
4.3.25	$[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Sm}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-L}^{\text{DPB}})\text{Sm}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ .....	147
4.3.26	$[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Dy}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-L}^{\text{DPB}})\text{Dy}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ .....	148
4.3.27	$[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Er}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-L}^{\text{DPB}})\text{Er}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ .....	149
4.3.28	$[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{K}]$ .....	150
4.3.29	$[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}]$ .....	151
4.3.30	$[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}]$ .....	152
4.3.31	$[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{Y}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot})]$ .....	153
4.3.32	$[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{Ce}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot})]$ .....	154
4.3.33	$[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{Tb}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot})]$ .....	155
4.3.34	$[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{Dy}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot})]$ .....	156
4.3.35	$[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{Er}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot})]$ .....	157
4.3.36	$[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{Y}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ .....	158
4.3.37	$[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{Dy}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ .....	159
4.3.38	$[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{Er}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ .....	160
4.3.39	$[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{Y}^{\text{III}}(\kappa^4\text{-TPP})]$ .....	161

4.3.40	$[\kappa^3\text{-Sn(P(O)Ph}_2)_3\text{La}^{\text{III}}(\kappa^4\text{-TPP})]$ .....	162
4.3.41	$[\kappa^3\text{-Sn(P(O)Ph}_2)_3\text{Yb}^{\text{III}}(\kappa^4\text{-TPP})]$ .....	163
4.3.42	$[\kappa^3\text{-Sn(P(O)Ph}_2)_3\text{Dy}^{\text{III}}(\kappa^4\text{-TPP})]$ .....	164
4.3.43	$[\kappa^3\text{-Sn(P(O)Ph}_2)_3\text{Ho}^{\text{III}}(\kappa^4\text{-TPP})]$ .....	165
4.3.44	$[\kappa^3\text{-Sn(P(O)Ph}_2)_3\text{Er}^{\text{III}}(\kappa^4\text{-TPP})]$ .....	166
5.	Zusammenfassung (Summary).....	167
5.1	Zusammenfassung .....	167
5.2	Summary.....	172
6.	Literaturverzeichnis .....	177
7.	Anhang .....	186
8.	Abkürzungsverzeichnis.....	189
9.	Persönliche Angaben .....	194
9.1.1	Lebenslauf .....	194
9.1.2	Konferenzbesuche.....	195
9.1.3	Publikationsliste .....	195
	Danksagung .....	197

## 1. Einleitung

### 1.1 Die Lanthanoide

„Aus diesen Eigenschaften findet man, dass diese Erde [Anm. d. Verf.: Das Yttrium, beziehungsweise die Seltenen Erden in einem weiter gefassten Kontext] in vielem mit der Alaunerde, übereinkommt; in anderen aber mit der Kalkerde, dass sie sich aber auch von beiden, so wie auch von übrigen bisher gekannten Erdarten unterscheidet. Daher scheint sie einen Platz unter den einfachen Erdarten zu verdienen, weil die bisher gemachten Versuche keine Zusammensetzung von anderen vermuten lassen. Jetzt wage ich noch nicht eine solche neue Erfindung zu behaupten, weil mein kleiner Vorrat von der schwarzen Steinart mir nicht erlaubte, die Versuche nach meinem Wunsche zu verfolgen. Ohnedem halte ich auch dafür, dass die Wissenschaft vielmehr gewinnen sollte, wenn die mehreren, neuerlich von den Scheidekünstlern beschriebenen, neuen Erdarten in einfachere Bestandteile zerlegt werden könnten, als wenn die Zahl der neuen einfachen Erdarten noch vergrößert wird.“

– JOHAN GADOLIN: Crells Chemische Annalen<sup>[1]</sup>

Dieser Bericht von Johan Gadolin aus dem Jahr 1794 markierte die Entdeckung eines zuvor unbekannten Elements in einem ungewöhnlichen, schwarzen Mineral, welches bereits 1787 vom schwedischen Leutnant Carl Axel Arrhenius gefunden wurde.<sup>[2-4]</sup> Der Fund dieses, heutzutage als Yttrium bekannten, Elements markiert den Beginn der Seltenerdenchemie. Die insgesamt 17 Seltenerdelemente umfassen neben Scandium (Sc, Ordnungszahl 21), Yttrium (Y, Ordnungszahl 39) und Lanthan (La, Ordnungszahl 57), die der 3. Gruppe des Periodensystems zugeordnet werden, auch die 14 auf das Lanthan folgenden Elemente Cer (Ce), Praseodym (Pr), Neodym (Nd), Promethium (Pm), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm), Ytterbium (Yb) und Lutetium (Lu) (Abbildung 1.1). Diese, dem Lanthan nachstehenden Elemente, werden unter dem Begriff der Lanthanoide (kurz Ln, Ordnungszahl 58-71) zusammengefasst. Angesichts der erstmaligen Besetzung der 4f-Orbitale innerhalb dieser Elementreihe werden die Lanthanoide auch als 4f-Elemente bezeichnet. Streng genommen würde das Lanthan selbst nicht zu den Lanthanoiden gezählt werden, allerdings wird es üblicherweise dennoch dieser Gruppe zugeordnet. Die IUPAC-Empfehlungen fassen unter dem Begriff der Lanthanoide die Elemente La bis Lu zusammen.<sup>[5]</sup>



temporären Exportverboten und dem bestehenden Handelskonflikt zwischen den USA und China, hat die Europäische Kommission die Seltenen Erden als den Rohstoff mit dem höchsten Versorgungsrisiko eingestuft. Um diese Abhängigkeit in Zukunft zu reduzieren, soll mehr auf die Erschließung neuer Lagerstätten innerhalb Europas sowie das Recycling von Seltenerdelementen gesetzt werden.<sup>[6]</sup> Hierbei ist zu erwähnen, dass in den letzten Jahren enorme Fortschritte hinsichtlich der Effizienz und Umweltfreundlichkeit des Recyclings erzielt wurden, beispielsweise durch die Verwendung von Proteinen in wässrigem Medium.<sup>[11,13-14]</sup> Trotz der mühevollen und aufwendigen Separationsprozesse sind Lanthanoide aus unserer modernen Gesellschaft, gerade aufgrund ihrer ubiquitären Anwendung in der Halbleiter- und Elektronikindustrie, kaum wegzudenken. Sie finden Anwendung als Katalysatoren, in der Abgasreinigung, zum Cracken von Erdöl, als Permanentmagnete, in elektrischen sowie magnetischen Bauteilen, in Leuchtstoffen, werden Legierungen beigemischt und dienen als Kontrastmittel in der Medizin. Aufgrund ihrer unabdingbaren Funktion im Hochtechnologiesektor werden die Seltenerdmetalle auch als „Vitamine der modernen Industrie“ bezeichnet.<sup>[7-8,11,15-17]</sup>

Die vielseitige Anwendbarkeit der Lanthanoide beruht auf ihren besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften, die sich von den restlichen Elementen des Periodensystems abheben. Diesbezüglich ist das chemisch ähnliche Verhalten innerhalb der 4f-Periode charakteristisch für die Lanthanoide und der Grund für das untereinander vergesellschaftete Auftreten. Die Ähnlichkeit resultiert aus der Struktur ihrer Elektronenhülle, genauer der erstmaligen Besetzung der 4f-Orbitale. Letztere unterscheiden sich energetisch nur kaum von den 5d- und 6s-Orbitalen, woraus die unregelmäßige Elektronenkonfiguration der freien Ionen folgt (Tabelle 1.1). Da die 4f-Orbitale die ersten Orbitale mit der Nebenquantenzahl  $l = 3$  darstellen, besitzen sie keine Knotenebene im Radialteil der Wellenfunktion und somit eine geringere räumliche Ausdehnung verglichen mit den 5d- und 6s-Orbitalen. Infolgedessen befindet sich die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit der 4f-Orbitale näher am Atomkern und das umliegende Ligandenfeld wird nur wenig von den kernnahen 4f-Orbitalen beeinflusst. Im Vergleich zu den Übergangsmetallen, deren chemische Eigenschaften durch die d-Orbitale geprägt werden, neigen die Lanthanoide nur wenig zur Ausbildung kovalenter Bindungen und die Chemie der 4f-Elemente ist maßgeblich von elektrostatischen Wechselwirkungen geprägt.<sup>[7-8,18-20]</sup> Zusätzlich steigt durch die Kernnähe der 4f-Elektronen auch ihre Ionisierungsenergie, sodass bei Oxidationsprozessen zuerst die energetisch höherliegenden

6s- und gegebenenfalls vorhandene 5d-Elektronen entfernt werden. Dies erklärt auch die besondere Stabilität der Oxidationsstufe +III mit der allgemeinen Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}]4f^n$  (Tabelle 1.1), an welcher die Analogie der dreiwertigen Kationen der Lanthanoide zu den Kationen der dritten Gruppe des Periodensystems  $\text{Sc}^{\text{III}}$  ( $[\text{Ar}]$ ),  $\text{Y}^{\text{III}}$  ( $[\text{Kr}]$ ) und  $\text{La}^{\text{III}}$  ( $[\text{Xe}]$ ) verdeutlicht werden kann.<sup>[8,20]</sup>

**Tabelle 1.1:** Elektronenkonfiguration der Seltenerdmetalle, ihrer zwei- und dreiwertigen Ionen, sowie die Ionenradien bei Koordinationszahl (KZ) 6.<sup>[8,21]</sup> Die Elektronenkonfiguration der divalenten Lanthanoide ist jedoch stark vom Ligandenfeld abhängig und ist in den metallorganischen Komplexen des Typs  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\text{Cp}')_3]^-$  ( $\text{Cp}' = \text{Trimethylsilylcyclopentadienid}$ ): für  $\text{Nd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Sm}^{\text{II}}$ ,  $\text{Eu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Dy}^{\text{II}}$ ,  $\text{Tm}^{\text{II}}$ ,  $\text{Yb}^{\text{II}}$   $[\text{Xe}]4f^n$  und für  $\text{La}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ce}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pr}^{\text{II}}$ ,  $\text{Gd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Tb}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ho}^{\text{II}}$ ,  $\text{Er}^{\text{II}}$ ,  $\text{Lu}^{\text{II}}$   $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^1$ .<sup>[22-23]</sup> Die Standard-Reduktionspotentiale wurden basierend auf experimentellen, spektroskopischen und thermodynamischen Daten abgeschätzt (SHE = Standardwasserstoffelektrode).<sup>[24-25]</sup>

Element	Elektronen- konfiguration $\text{Ln}^0$	Elektronen- konfiguration $\text{Ln}^{\text{II}}$	Elektronen- konfiguration $\text{Ln}^{\text{III}}$	Ionenradius $\text{Ln}^{\text{III}}$ in $[\text{\AA}]$ bei KZ = 6	Potential $\text{Ln}^{\text{III}}/\text{Ln}^{\text{II}}$ in [V] vs. SHE
Sc	$[\text{Ar}]3d^14s^2$	$[\text{Ar}]3d^1$	$[\text{Ar}]$	0.89	-2.09
Y	$[\text{Kr}]4d^15s^2$	$[\text{Kr}]4d^1$	$[\text{Kr}]$	1.04	-2.8
La	$[\text{Xe}]5d^16s^2$	$[\text{Xe}]5d^1$	$[\text{Xe}]$	1.17	-3.1
Ce	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^2/4f^15d^1$	$[\text{Ar}]4f^1$	1.15	-3.2
Pr	$[\text{Xe}]4f^36s^2$	$[\text{Xe}]4f^25d^1$	$[\text{Ar}]4f^2$	1.13	-2.7
Nd	$[\text{Xe}]4f^46s^2$	$[\text{Xe}]4f^4$	$[\text{Ar}]4f^3$	1.12	-2.6
Pm	$[\text{Xe}]4f^56s^2$	-	$[\text{Ar}]4f^4$	1.11	-2.6
Sm	$[\text{Xe}]4f^66s^2$	$[\text{Xe}]4f^6$	$[\text{Ar}]4f^5$	1.10	-1.55
Eu	$[\text{Xe}]4f^76s^2$	$[\text{Xe}]4f^7$	$[\text{Ar}]4f^6$	1.09	-0.35
Gd	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^75d^1$	$[\text{Ar}]4f^7$	1.08	-3.9
Tb	$[\text{Xe}]4f^96s^2$	$[\text{Xe}]4f^9/4f^85d^1$	$[\text{Ar}]4f^8$	1.06	-3.7
Dy	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{10}$	$[\text{Ar}]4f^9$	1.05	-2.5
Ho	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{10}5d^1$	$[\text{Ar}]4f^{10}$	1.04	-2.9
Er	$[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{11}5d^1$	$[\text{Ar}]4f^{11}$	1.03	-3.1
Tm	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{13}$	$[\text{Ar}]4f^{12}$	1.02	-2.3
Yb	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}$	$[\text{Ar}]4f^{13}$	1.01	-1.15
Lu	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^1$	$[\text{Ar}]4f^{14}$	1.00	-2.7



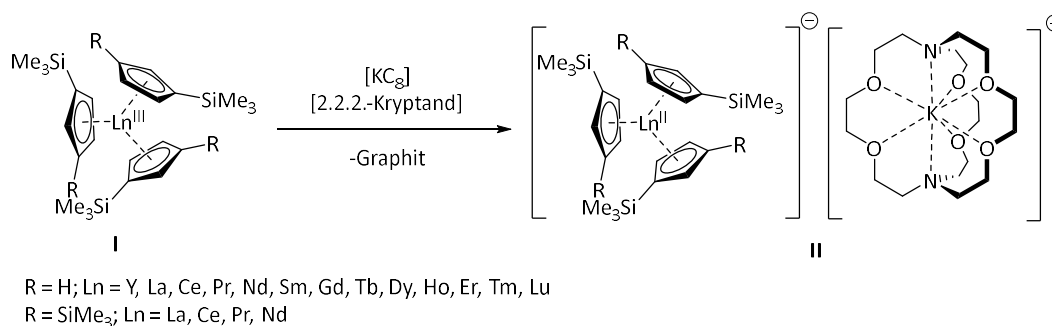
Der wohl prominenteste Trend innerhalb der Reihe der Lanthanoide ist die Lanthanoidenkontraktion. Sie beschreibt die aperiodische Abnahme der Ionenradien der dreiwertigen Lanthanoide mit steigender Ordnungszahl von 1.17 (La<sup>III</sup>) bis 1.00 (Lu<sup>III</sup>) (Tabelle 1.1). Die Lanthanoidenkontraktion ist auf die diffuse Form der 4f-Orbitale und die damit verbundene schwache Abschirmung der Kernladung zurückzuführen. Entlang der Periode steigt somit die effektive Kernladung der Ionen an und die Valenzorbitale kontrahieren.<sup>[7-8,19-20]</sup> Dieser Effekt wird zusätzlich durch die relativistische Kontraktion der 6s- und 5p-Orbitale bei steigender Ordnungszahl verstärkt.<sup>[26]</sup> Allerdings wirkt sich die Lanthanoidenkontraktion nicht nur entlang der Reihe der 4f-Elemente aus, sondern ist für einige Besonderheiten im Periodensystem verantwortlich. Beispielsweise sind die Atom- und Ionenradien der 4d- und 5d-Metalle nahezu gleich, während gewöhnlich die Ionenradien innerhalb einer Gruppe des Periodensystems stetig ansteigen.<sup>[8]</sup>

Diese oben beschriebenen, besonderen Eigenschaften der 4f-Orbitale führen dazu, dass für die Lanthanoide nicht immer die gängigen Konzepte zur Vorhersage von Reaktivität und Bindungseigenschaften angewandt werden können. Beispielsweise ist das Konzept der  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Wechselwirkung in der Lanthanoidchemie nur eingeschränkt nutzbar. Durch das hohe Ladungs- zu Radiusverhältnis der Lanthanoidkationen, gekoppelt mit der geringen radialen Ausdehnung der f-Orbitale, sind die Bindungsinteraktionen fast ausschließlich elektrostatischer Natur.<sup>[7,18,20]</sup> Nach Pearsons HSAB-Prinzip (*hard and soft acids and bases*) gelten die Ln<sup>III</sup>- und Ln<sup>II</sup>-Kationen als harte Lewis-Säuren und bilden somit bevorzugt stabile Lewis-Säure-Base-Addukte mit harten Lewis-Basen wie Halogeniden, Alkoholaten, Oxiden, Hydroxiden, Amiden und Carboxylaten.<sup>[7,27-30]</sup> Entsprechend sind Lanthanoidverbindungen mit weichen, monodentaten Neutralliganden wie Phosphanen, Carbonylen, Arenen oder Carbenen nur selten zu finden, da deren Wechselwirkung hauptsächlich auf Orbitalinteraktionen zurückgeht.<sup>[7-8,20]</sup>

Die ersten Organometallverbindungen der Lanthanoide wurden durch die Nutzung des monoanionischen Cyclopentadienidliganden (Cyclopentadienid = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup>, kurz Cp) dargestellt. Die Komplexe des Typs [Ln<sup>III</sup>(Cp)<sub>3</sub>] wurden 1954 von Wilkinson und Birmingham beschrieben und bilden den Grundstein der modernen Organometallchemie der Lanthanoide.<sup>[31]</sup> Der große Ionenradius der dreiwertigen Kationen bedingt eine Bevorzugung hoher Koordinationszahlen (KZ) in Komplexen. Somit ist es nicht unüblich, Koordinationszahlen zwischen 6 und 12

vorzufinden.<sup>[7-8,20]</sup> Gleichzeitig sind Komplexe mit niedrigen Koordinationszahlen, zwischen 2 und 4 nur mithilfe sterisch stark abschirmender Liganden zugänglich, da die Lanthanoidionen in solchen Verbindungen sehr instabil gegenüber nukleophilen Angriffen sind.<sup>[7-8,20,32]</sup>

Neben der Oxidationsstufe +III, welche die stabilste darstellt, sind auch Verbindungen der Lanthanoide in den Oxidationsstufen 0, +II, +IV und +V bekannt. Dem zweiwertigen Zustand kommt dabei eine besondere Relevanz in der Chemie der Seltenen Erden zu. So sind längst sämtliche Lanthanoide außer dem radioaktivem Pm als divalente Spezies im Festkörper beschrieben.<sup>[33-37]</sup> Selbiges gilt für Sm<sup>II</sup>, Eu<sup>II</sup> und Yb<sup>II</sup> in inerten, organischen Lösemitteln.<sup>[38-40]</sup> Der Grund für die frühe Entdeckung dieser zweiwertigen Ionen in Lösung ist eine besonders stabile Elektronenkonfiguration: Sm<sup>II</sup> und Eu<sup>II</sup> weisen eine (nahezu) halb (Sm<sup>II</sup>: 4f<sup>6</sup>, Eu<sup>II</sup>: 4f<sup>7</sup>) und Yb<sup>II</sup> eine komplett gefüllte 4f-Schale (Yb<sup>II</sup>: 4f<sup>14</sup>) auf. Aufgrund dessen sind entsprechende Spezies synthetisch leicht zugänglich und einfach handhabbar. Dies äußert sich auch in den relativ geringen Reduktionspotentialen von Sm<sup>II</sup>, Eu<sup>II</sup> und Yb<sup>II</sup> (Tabelle 1.1).<sup>[24]</sup> In jüngerer Vergangenheit wurden durch die wegweisenden Arbeiten von Evans und Lappert auch die übrigen divalenten Lanthanoide, abgesehen von Pm, in Lösung isoliert. Dies gelang zum Beispiel ausgehend von dreiwertigen, homoleptischen Komplexen des Typs [Ln<sup>III</sup>(Cp')<sub>3</sub>] (Schema 1.1, I) (Cp' = Trimethylsilylcyclopentadienid). Dabei wurden die Verbindungen mittels K<sub>8</sub> in Gegenwart von [2.2.2-Kryptand] reduziert, was zur Ausbildung einer anionischen Lanthanoidspezies [Ln<sup>III</sup>(Cp')<sub>3</sub>]<sup>-</sup> und eines räumlich separierten Kaliumions, welches durch den Kryptanden komplexiert wird, führt (Schema 1.1, II).<sup>[22,24,41]</sup> Generell wird zwischen klassischen (Nd<sup>II</sup>, Sm<sup>II</sup>, Eu<sup>II</sup>, Dy<sup>II</sup>, Tm<sup>II</sup> und Yb<sup>II</sup>) und nicht-klassischen zweiwertigen Lanthanoiden unterschieden. Diese Aufteilung ist auf die Elektronenkonfiguration der jeweiligen Ionen zurückzuführen, wobei bei den klassischen zweiwertigen Lanthanoiden die Elektronenkonfiguration [Xe]4f<sup>n</sup> und bei den nicht-klassischen zweiwertigen Lanthanoiden eine [Xe]4f<sup>n-1</sup>5d<sup>1</sup> Konfiguration vorliegt (Tabelle 1.1). Bei den Ionen Nd<sup>II</sup> und Dy<sup>II</sup> ist eine strikte Zuordnung zu klassischen beziehungsweise nicht-klassischen Lanthanoidionen nicht zweifelsfrei möglich, da die Elektronenkonfiguration in Abhängigkeit des Ligandenfelds variieren kann.<sup>[22,24,42-44]</sup>

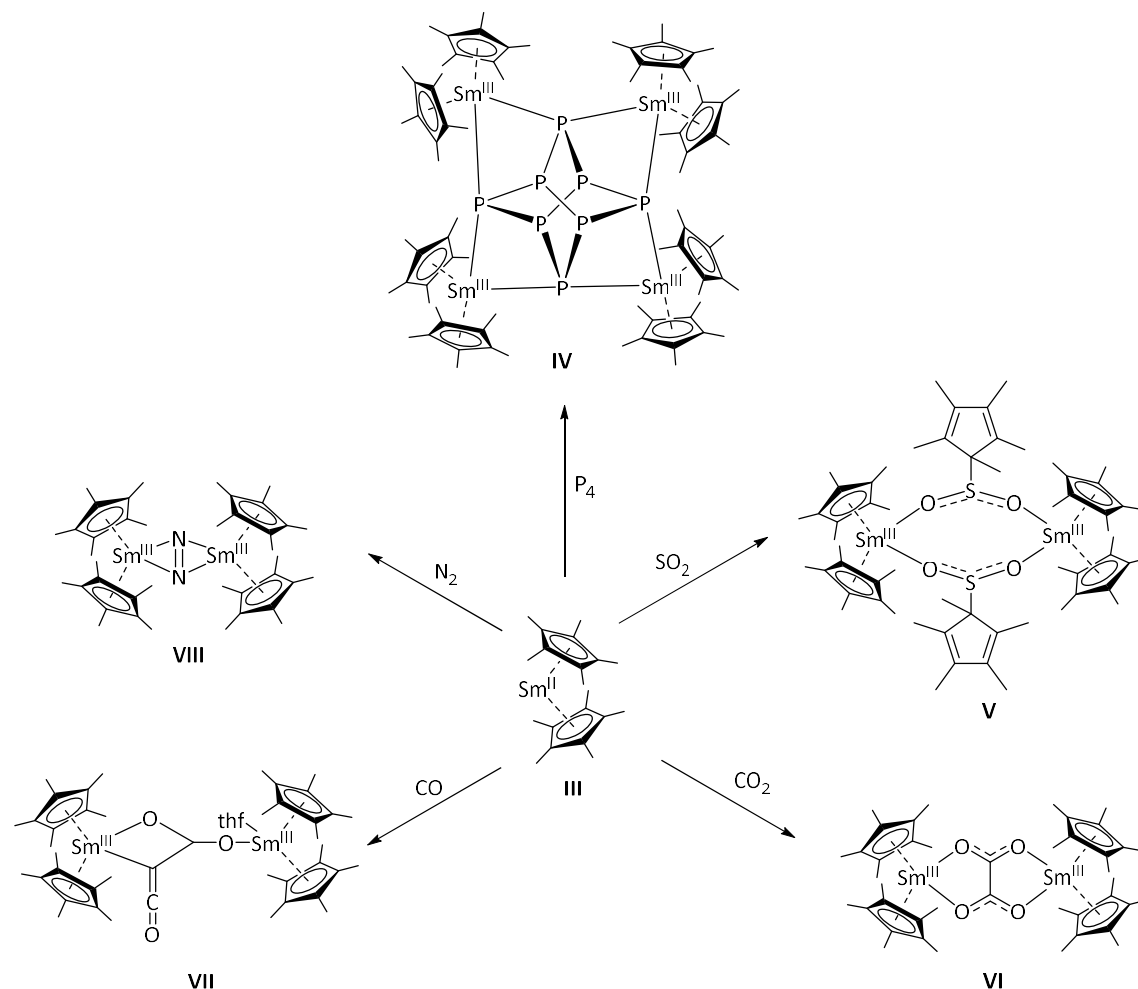


**Schema 1.1:** Synthese molekularer divalenter Lanthanoidverbindungen mittels Reduktion nach Evans *et al.*<sup>[22,24,41]</sup> Die Synthese einiger klassischer divalenter Lanthanoidverbindungen wurde auch von Lappert *et al.* erzielt.<sup>[45]</sup>

Im Allgemeinen ist das Samariumdiiodid (Sm<sup>II</sup>I<sub>2</sub>) vermutlich die bekannteste divalente Lanthanoidverbindung. Das sogenannte Kagan-Reagenz findet breite Anwendung in Ein-Elektronen-Transfer-Reaktionen (engl.: *single-electron-transfer*, SET) in der organischen Synthese.<sup>[46-47]</sup> Neben den binären Halogeniden existiert eine Vielzahl an Organolanthanoid-SET-Reagenzien. Erwähnenswert ist hierbei das Samarocen [(Cp\*)<sub>2</sub>Sm<sup>II</sup>] (Cp\* = Pentamethylcyclopentadienid, Schema 1.2, **III**). Verglichen mit dem Samariumdiiodid, wird das Reduktionspotential des Samarocens durch den induktiven Effekt der Cp\*-Liganden verstärkt ( $E_{1/2} = -2.12$  V vs. Ferrocen).<sup>[48]</sup> Das Reduktionspotential sowie die Stabilität des Samarocens in üblichen organischen Lösungsmitteln ermöglicht die Reduktion verschiedenster Substrate.<sup>[49-55]</sup> Dabei ist insbesondere die Aktivierung kleiner Moleküle wie CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, P<sub>4</sub> und N<sub>2</sub> bemerkenswert (Schema 1.2, **IV-VIII**).<sup>[51,53-56]</sup> Bei der Betrachtung der Molekülstruktur im Festkörper des basenfreien Samarocens (Schema 1.2, **III**) fällt die *bent*-Metalloccen Struktur mit einem Ct<sub>Cp</sub>-Sm-Ct<sub>Cp</sub>-Winkel (Ct = Centroid des entsprechenden Liganden) von 140.1° auf. Diese Abwinkelung der idealen linearen Geometrie beruht auf dipolaren Wechselwirkungen zu benachbarten Molekülen sowie intermolekulare van-der-Waals-Anziehungen der Methylsubstituenten.<sup>[18,52]</sup> Dieser Effekt wird aufgrund ihrer vergleichbaren Bindungssituation auch bei den Erdalkalimetalloccenen [M<sup>II</sup>( $\eta^5$ -Cp\*)<sub>2</sub>] (M = Ca, Sr, Ba) beobachtet.<sup>[18]</sup>

Neben der weit verbreiteten Nutzung des zweiwertigen Sm<sup>II</sup>, findet jüngst auch das zweiwertige Eu<sup>II</sup> Anwendung als Reduktionsmittel. Obwohl Eu<sup>II</sup> das geringste Reduktionspotential aller zweiwertigen Lanthanoide aufweist, kann es nach photochemischer Anregung zur Reduktion von organischen Substraten eingesetzt werden. Im angeregten Zustand steigert sich das Redoxpotential von -0.35 V auf -3.0 V vs. Ag/AgCl.<sup>[57]</sup> Gleichzeitig

ermöglicht das geringe Redoxpotential des Grundzustands, nach der Oxidation von  $\text{Eu}^{\text{II}}$  zu  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , die Wiederherstellung des zweiwertigen Zustands durch einfach handhabbare Reduktionsmittel wie beispielsweise Zink und der Gesamtprozess lässt sich katalytisch gestalten.



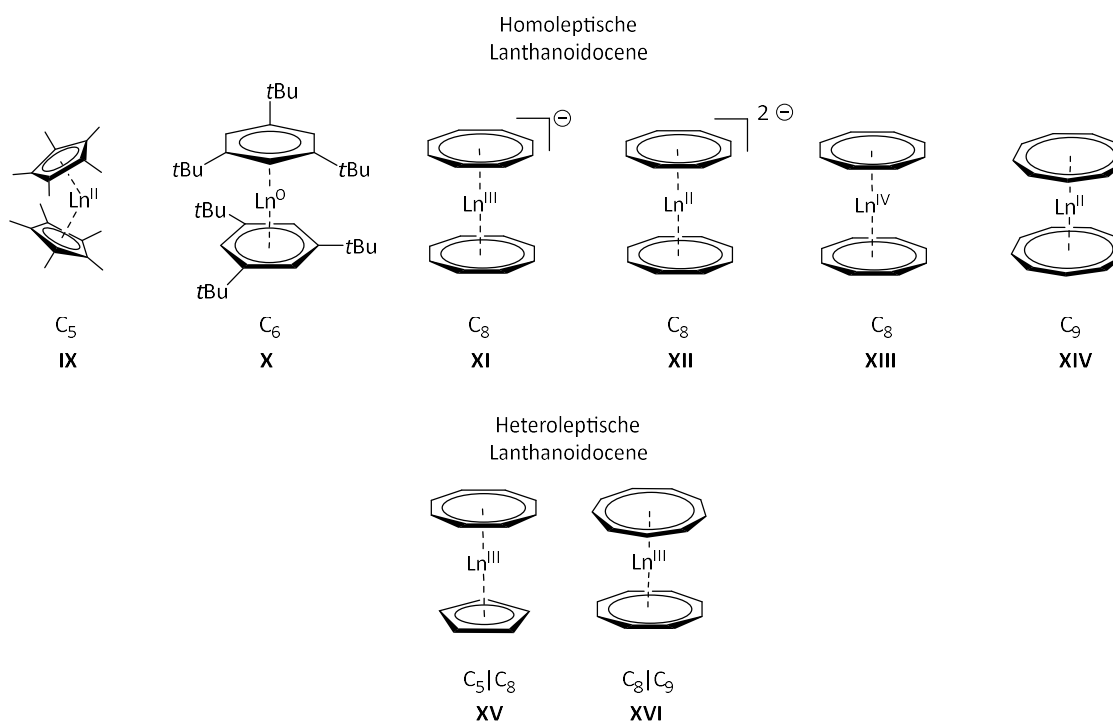
**Schema 1.2:** Beispielhafte Aktivierungen kleiner Moleküle mittels Samarocen.<sup>[51,53-56]</sup>

Für den vierwertigen Oxidationszustand der Lanthanoidionen gibt es weit weniger Beispiele als für den zweiwertigen. Die meisten beschränken sich dabei auf  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ , welches sich aufgrund der Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}]$  durch eine besondere Stabilität auszeichnet. Das Redoxpaar  $\text{Ce}^{\text{III/IV}}$  ist schon lange bekannt, da es als einziges in wässrigen Lösungen stabil ist und neben der Cerimetrie auch als Trägermaterial in der Abgaskatalyse Anwendung findet.<sup>[7-8,58-59]</sup> Mittlerweile sind auch molekulare  $\text{Tb}^{\text{IV}}$ - und  $\text{Pr}^{\text{IV}}$ -Verbindungen in Lösung bekannt,<sup>[60-63]</sup> während Beispiele für  $\text{Nd}^{\text{IV}}$ - und  $\text{Dy}^{\text{IV}}$ -Verbindungen dagegen nur im Festkörper bekannt sind.<sup>[7,64-67]</sup> Beispiele der fünfwertigen Lanthanoidionen beschränken sich bisher lediglich auf

wenige oxidische beziehungsweise nitridische  $\text{Pr}^{\text{V}}$ -Komplexe in der Gasphase sowie in Edelgasmatrizen.<sup>[68-69]</sup>

## 1.2 Sandwichverbindungen der Lanthanoide

Der Begriff Sandwichverbindungen oder auch Metallocene bezieht sich auf Verbindungen, in denen ein Metallion oder Atom von zwei planaren, aromatischen Liganden umgeben ist. Der erste Vertreter dieser Verbindungsklasse ist das Ferrocen  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Cp})_2]$ , welches erstmals 1951 von Tom Kealy und Peter Pauson synthetisiert wurde.<sup>[70]</sup> Die Struktur des Ferrocens wurde ein Jahr später in unabhängigen Arbeiten von Fischer und Wilkinson aufgeklärt, woraufhin ihnen 1973 der Nobelpreis in Chemie verliehen wurde.<sup>[71-73]</sup> Heutzutage umfasst die Familie der Sandwichverbindungen nicht nur Verbindungen mit Cyclopentadienidliganden (Cp), sondern auch solche mit größeren und kleineren zyklischen Ringsystemen wie beispielsweise Cyclooctatetraendiid ( $\text{Cot} = \text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ ) oder Cyclononatetraenid ( $\text{Cnt} = \text{C}_9\text{H}_9^-$ ).<sup>[7,18,20]</sup> Bisher konnten organometallische Sandwichverbindungen der Lanthanoiden mit Liganden der Ringgrößen fünf,<sup>[74-76]</sup> sechs,<sup>[77-84]</sup> sieben,<sup>[85-86]</sup> acht<sup>[87-92]</sup> und neun<sup>[92-95]</sup> dargestellt werden (Abbildung 1.2).

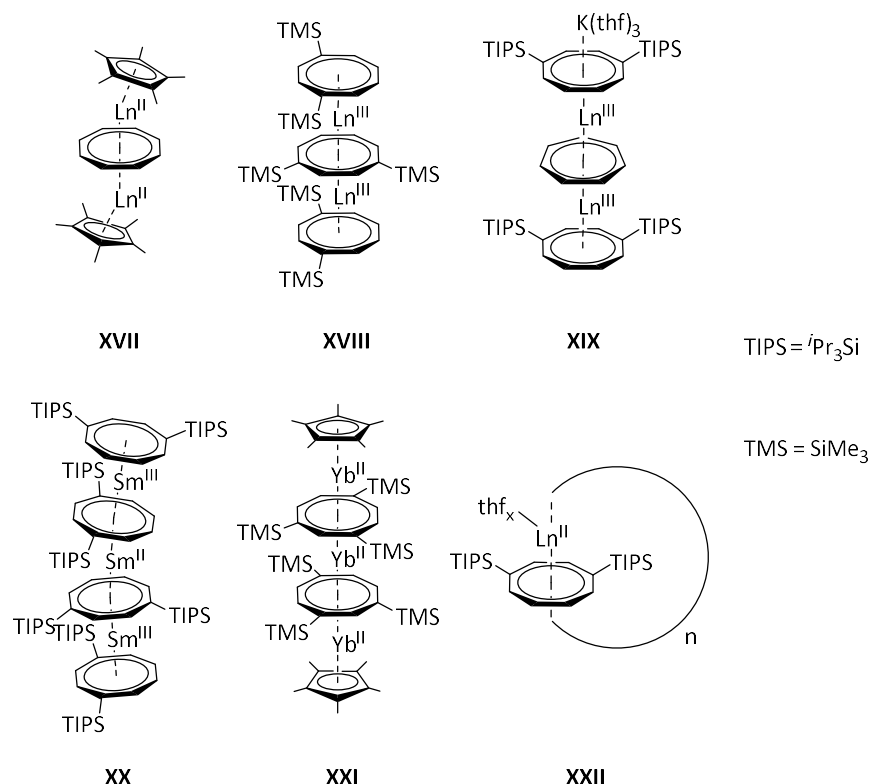


**Abbildung 1.2:** Ausgewählte Beispiele, homo- (oben) und heteroleptischer (unten) Lanthanoidocene:  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\text{Cp}^*)_2]$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ , **IX**),<sup>[96-98]</sup>  $[\text{Ln}^0(1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{-Bu}^t_3)_2]$  (**X**),<sup>[99-100]</sup>  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{Cot})_2]^-$  ( $\text{Cot} = \text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ , **XI**),<sup>[91,101]</sup>  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\text{Cot})_2]^{2-}$  (**XII**),<sup>[102-103]</sup>  $[\text{Ln}^{\text{IV}}(\text{Cot})_2]$  (**XIII**),<sup>[104]</sup>  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\text{Cnt})_2]$  (**XIV**),<sup>[95,105]</sup>  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{Cot})(\text{Cp})]$  (**XV**),<sup>[106-107]</sup>  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{Cot})(\text{Cnt})]$  (**XVI**).<sup>[92,94,108]</sup> Etwaige Gegenionen der Komplexe **XI** und **XII** sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Dabei unterscheidet man zwischen Komplexen, welche aus verschiedenen Liganden bestehen (heteroleptisch) und solchen, die ausschließlich gleichartige Liganden aufweisen (homoleptisch).

Im Falle des neutralen, sechsgliedrigen Ringsystems gelang die Darstellung der Verbindungen  $[\text{Ln}^0(1,3,5\text{-tri-tert-butylbenzol})_2]$  ( $\text{Ln}^0 = \text{Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu}$ , Abbildung 1.2, **X**) durch Kokondensation von Metaldampf und Liganden.<sup>[99-100]</sup> Aufgrund der nullwertigen Oxidationsstufe und der daraus resultierenden geringen Wechselwirkungen mit den neutralen Liganden (siehe Kapitel 1.1) sind solche Verbindungen sehr instabil.<sup>[109]</sup> Generell ist die Chemie der Sandwichkomplexe der Lanthanoide hauptsächlich von fünf- und achtegliedrigen Ringsystemen geprägt. Lanthanoidverbindungen des Cyclopentadienids und deren Derivate wurden bereits kurze Zeit nach der Synthese des Ferrocens isoliert (siehe auch vorheriger Abschnitt 1.1) und sind noch immer Gegenstand aktueller Forschung.<sup>[83,110]</sup> Sie finden Verwendung als Katalysatoren in Hydrierungs-,<sup>[111-112]</sup> Hydroaminierungs-,<sup>[113-115]</sup> Hydrosilylierungs-<sup>[116-117]</sup> oder Polymerisationsreaktionen.<sup>[118-119]</sup> Dabei ist vor allem ihr geringer Preis, die geringe Toxizität sowie die ausgeprägte Lewis-Azidität von Vorteil.<sup>[8,11]</sup> Durch die einfache Substitution der Reste des fünfgliedrigen Rings können außerdem die elektronischen und sterischen Eigenschaften für den jeweiligen Einsatzzweck maßgeschneidert werden (siehe auch vorheriger Abschnitt 1.1).<sup>[75,120]</sup> Ein in jüngster Zeit immer häufiger genutztes Derivat des Cyclopentadienidliganden ist das Penta-isopropylcyclopentadienid ( $\text{Cp}^{\text{iPr5}}$ ). Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der fünf Isopropylgruppen ermöglicht dieses System die Darstellung niedervalenter Lanthanoid- und Actinoidverbindungen. Einige der performantesten Einzelmolekülmagnete (*Singe-Molecule Magnet*, SMM, siehe Kapitel 1.4)<sup>[121-122]</sup> sowie auch die erste molekulare f-Elementverbindung in der Oxidationsstufe +I wurden mit diesem Liganden synthetisiert.<sup>[123]</sup> Ein weiteres bedeutendes Ligandensystem in der Chemie der Lanthanoide ist das 10- $\pi$ -aromatische Cyclooctatetraendiid (Cot), welches eine hohe Elektronendichte und zweifach negative Ladung aufweist.<sup>[87-88]</sup> Zu den bekanntesten Vertretern der Cot-Komplexe gehören neben dem Ceroцен (Abbildung 1.2, **XIII**)<sup>[104]</sup> die anionischen Komplexe des Typs  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{Cot})_2]^-$  (Abbildung 1.2, **XI**).<sup>[91,101]</sup> Im Falle des Ceroцens nimmt das Zentralatom jedoch nicht zwangsläufig die Oxidationsstufe +IV ein, sondern besitzt multikonfigurative Zustände zwischen einem  $\text{Ce}^{\text{III}}$ -Ion und zwei  $\text{Cot}^{1.5-}$ -Liganden, sowie einem  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ -Ion und zwei  $\text{Cot}^{2-}$ -Liganden.<sup>[124-126]</sup> Neben den bisher diskutierten und in Abbildung 1.2 gezeigten Beispielen für Doppeldeckerverbindungen

wurde in den letzten Jahren immer mehr Augenmerk auf die Synthese von Lanthanoid-Multideckerkomplexen gelegt. Diese Verbindungen sind nicht nur von strukturellem Interesse, sondern bieten auch ein breites Spektrum möglicher Anwendungsgebiete, insbesondere aufgrund ihrer physikochemischen Eigenschaften.<sup>[87,127]</sup>



**Abbildung 1.3:** Ausgewählte homo- und heteroleptische Lanthanoid-Multideckerkomplexe:  $[(\text{Cp}^*)_2\text{Ln}^{\text{II}}_2(\text{Cot})]$  (XVII),<sup>[128-130]</sup>  $[\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{Cot}'')]_3$  ( $\text{Cot}'' = 1,4-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_8\text{H}_6^{2-}$ , XVIII),<sup>[127,131-133]</sup>  $[\text{K}(\text{thf})_3(\text{Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{Cht})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{Cot}^{\text{TIPS}})]$  ( $\text{Cot}^{\text{TIPS}} = 1,4-(t\text{Pr}_3\text{Si})_2\text{C}_8\text{H}_6^{2-}$ , Cht =  $\text{C}_7\text{H}_7^{3-}$ , beziehungsweise Cycloheptatrienyl, thf = Tetrahydrofuran XIX),<sup>[85-86]</sup>  $[\text{Sm}^{\text{III/II/III}}_3(\text{Cot}^{\text{TIPS}})_4]$  (XX),<sup>[103]</sup>  $[\text{Yb}^{\text{II}}_3(\text{Cp}^*)_2(\text{Cot}'')_2]$  (XXI),<sup>[134]</sup>  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\text{Cot}^{\text{TIPS}})_n(\text{thf})_x]$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, n = 18, x = 0$ ;  $\text{Ln} = \text{Yb}, n = 4; x = 1$ ; XXII).<sup>[135]</sup>

Im Bereich rein kohlenstoffbasierter Liganden sind nur wenige Beispiele von Lanthanoid-Multideckerkomplexen bekannt, welche sich hauptsächlich auf die Verwendung des Cot-Liganden und dessen Derivaten beschränken. Die erste Lanthanoidtripeldeckerverbindung,  $[\text{Ce}^{\text{III}}_2(\text{Cot})_3]$ , wurde bereits 1976 dargestellt. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Komplexes war es allerdings nicht möglich seine Struktur im Festkörper zu ermitteln. Erst die Einführung des Bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraendiidliganden ( $\text{Cot}'' = 1,4-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_8\text{H}_6^{2-}$ ) in die Organolanthanoidchemie von Cloke *et al.* ermöglichte die Herstellung der ersten strukturell charakterisierten Tripeldeckerkomplexe der Lanthanoide.<sup>[136-137]</sup> Die Verwendung dieses



Derivats erhöhte die Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln und erlaubte somit die vollständige Charakterisierung solcher Verbindungen (Abbildung 1.3, **XVIII**).<sup>[131-132]</sup>

Auch divalente Tripeldeckerkomplexe konnten durch den Einsatz eines verbrückenden Cot- und apikaler Cp\*-Liganden erhalten werden (Abbildung 1.3, **XVII**).<sup>[128-130]</sup> Der erste Quadrupeldeckerkomplex,  $[\text{Yb}^{\text{II}}_3(\text{Cp}^*)_2(\text{Cot}')_2]$  (Abbildung 1.3, **XXI**), wurde im Jahr 2007 von Edlmann *et al.* synthetisiert und war lange Zeit die einzige bekannte Verbindung dieser Art unter den f-Elementen.<sup>[134]</sup> Inspiriert von diesen Beispielen und dem Bestreben, den ersten homoleptischen Quadrupeldeckerkomplex  $[\text{Sm}^{\text{III/II/III}}_3(\text{Cot}^{\text{TIPS}})_4]$  (Abbildung 1.3, **XX**) der Lanthanoide zu synthetisieren, gelang dies Roesky *et al.* im Jahr 2021.<sup>[103]</sup> Die Samariumverbindung **XX** wird dabei durch vier Triisopropylsilylsubstituierte Cot-Liganden ( $\text{Cot}^{\text{TIPS}}$ ) und drei Samariumionen aufgebaut, wovon zwei im dreiwertigen und eines im zweiwertigen Oxidationszustand vorliegen. Kürzlich konnten auch die bis dato größten molekularen Lanthanoid-Sandwichkomplexe, die sogenannten Zyklocene, unter Verwendung des  $\text{Cot}^{\text{TIPS}}$ -Systems dargestellt werden. Im Festkörper bilden diese ringförmige Strukturen mit bis zu 18 Decks aus (Abbildung 1.3, **XXII**). Eindimensionale, oligomere Multideckerkomplexe des Typs  $[\text{M}^{\text{II/III}}_n(\text{Cot})_m]$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Tm}$  und  $\text{Yb}$ ;  $m = n, n+1, n-1$ ) wurden bereits zuvor synthetisiert, jedoch war die Isolation und Charakterisierung der Molekülstruktur dieser Verbindungen im Festkörper nicht möglich.<sup>[138-142]</sup> Die von Roesky *et al.* erhaltenen Zyklocene sind also nicht nur die ersten strukturell charakterisierten, oligomeren Multideckerverbindungen der Lanthanoide, sondern aufgrund ihrer zyklischen Struktur auch eine neuartige Gruppe unter den Sandwichverbindungen.

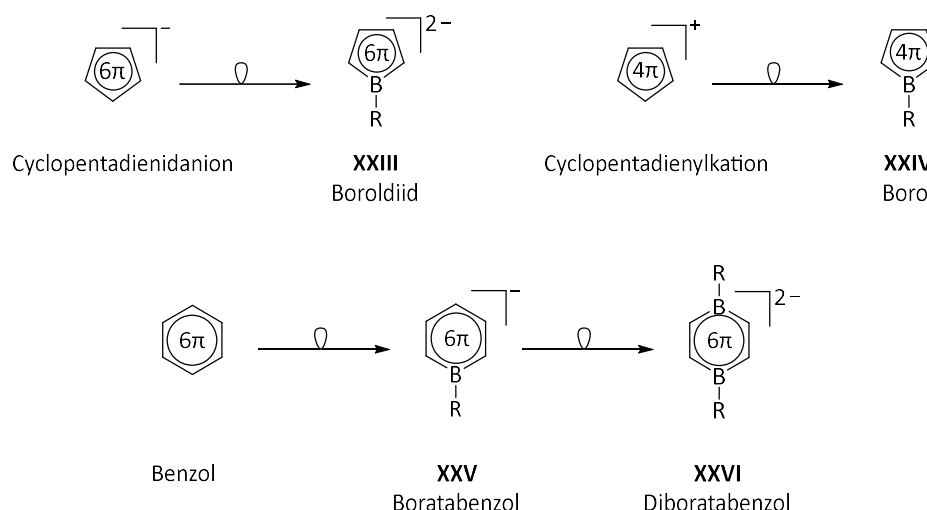
### 1.3 Heterozyklische Liganden

Als Heterozyklen werden zyklische Verbindungen aus mindestens zwei verschiedenen Elementen bezeichnet. Üblicherweise bezeichnet der Begriff Carbozyklen, in deren Ringgerüst mindestens ein Kohlenstoffatom durch ein Heteroatom ersetzt worden ist. Dabei können ein oder mehrere Gerüstatome durch gleiche oder verschiedene Heteroatome ausgetauscht werden.<sup>[143]</sup> Häufige Heteroatome sind Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, allerdings sind auch Verbindungen mit Bor, Aluminium, Gallium, Silicium, Phosphor, Germanium, Arsen, Zinn, Antimon, Blei und Bismut, sowie eine Reihe an d-Block Metallazyklen bekannt.<sup>[52,144]</sup> Zeigen die zyklischen Spezies aromatischen Charakter, werden diese Heteroaromaten genannt.<sup>[145]</sup>

#### 1.3.1 Borhaltige Heterozyklen

Die ersten Übergangsmetallkomplexe borhaltiger Ringsysteme sind die 1965 von Hawthorne dargestellten Carboranmetallkomplexe des Typs  $[(1,2-C_2B_9H_{11})_2Fe^{II}]^{2-}$  und  $[(C_5H_5)Fe^{II}(1,2-C_2B_9H_{11})]^-$ .<sup>[18,146]</sup> Diese aus Metallkationen und Carboranylanionen bestehenden Verbindungen weisen in vielen Fällen Parallelen zu den entsprechenden Cyclopentadienidverbindungen auf. So besitzt das Dicarbollidion ( $C_2B_9H_{11}^{2-}$ ), analog zum Cyclopentadienidliganden, auf der offenen  $C_2B_3$ -Fünfeckfläche sechs delokalisierte  $\pi$ -Elektronen.<sup>[18,147]</sup>

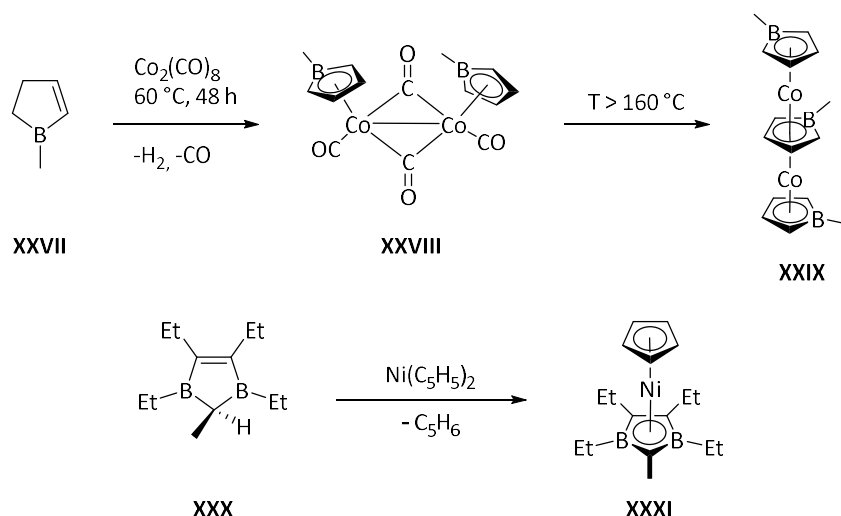
Generell bezeichnet man als Borheterozyklen aromatische oder antiaromatische Heterozyklen, in denen mindestens ein Kohlenstoffatom durch ein Boratom ersetzt wurde. Aufgrund der Isolobalbeziehung zwischen  $\{CR\}$  und  $\{BR\}$  können durch den Austausch der entsprechenden Fragmente neutrale, mono- oder dianionische Borazyklen erhalten werden. Bei Betrachtung des Cyclopentadienidliganden erhält man durch die Substitution eines  $\{CR\}$ -Fragments mittels  $\{BR\}$  das neutrale Borol (ausgehend vom Cp-Kation, Abbildung 1.4, **XXIV**) beziehungsweise das dianionische Boroldiid (ausgehend vom Cp-Anion, Abbildung 1.4, **XXIII**). Letzteres kann als dianionischer  $6\pi$ -Ligand angesehen werden.



**Abbildung 1.4:** Isolobalbeziehung zwischen kationischen, anionischen und neutralen Carbozyklen und den entsprechenden borhaltigen Heterozyklen (**XXIII**, **XXIV**, **XXV** und **XXVI**). Dabei bezeichnet Bora- die Substitution eines {CH}-Fragmentes durch {B}, während Borata- die Substitution eines {CH} durch ein {BH}-Fragment beschreibt.<sup>[148]</sup>

Freie, neutrale Bor-Kohlenstoffsysteme wie Borole oder Diboracyclohexadien besitzen tiefliegende unbesetzte Molekülorbitale und sind folglich starke Lewis-Säuren. Sie können daher selbst mit schwachen Lewis-Basen stabile Lewis-Säure-Base-Addukte bilden und leicht Diels-Alder- oder Ringerweiterungsreaktionen eingehen.<sup>[149-160]</sup> Außerdem erhöht der Austausch von Kohlenstoff- durch Boratome die Fähigkeit zur beidseitigen Koordination. Also die bereitwillige Ausbildung von Mehrfachdeckerkomplexen, welche über den Borheterozyklus verknüpft werden. Dies lässt sich durch Berücksichtigung der höheren Ladung des Borazyklus relativ zum isoelektronischen Carbozyklus und der damit verbundenen besseren  $\pi$ -Donorfähigkeit erklären.<sup>[18]</sup>

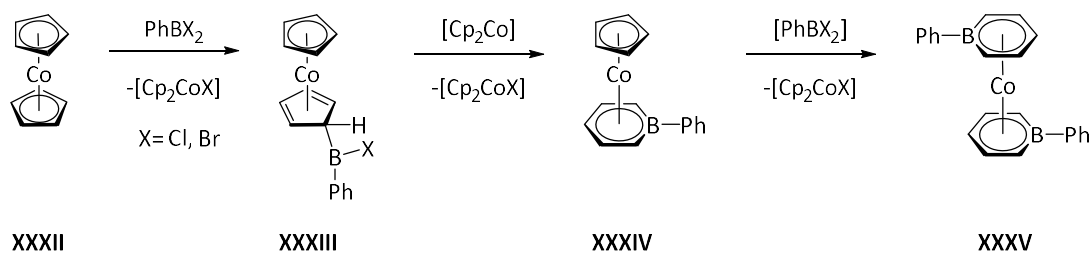
Ein weit verbreiteter Zugang zu Borol-Multideckerkomplexen besteht in der dehydrierenden Komplexierung von Borolen und Diborolen mittels Metallcarbonylen. So entsteht durch die Reaktion von  $[C_4H_6BMe]$  (Schema 1.3, **XXVII**) und  $Co_2(CO)_8$  unter Abspaltung von Wasserstoff- und Kohlenstoffmonoxid der zweikernige Borolkomplex  $[(\eta^5-C_4H_4BMe)Co(CO)_2]_2$  (Schema 1.3, **XXVIII**), welcher bei Temperaturen über  $160\text{ }^\circ\text{C}$  weiter zum Cobalttripeldeckerkomplex  $[(\eta^5-C_4H_4BMe)Co(\mu-\eta^5:\eta^5-C_4H_4BMe)Co(\eta^5-C_4H_4BMe)]$  reagiert (Schema 1.3, **XXIX**). Andererseits können auch metallorganische Cp-Vorstufen wie Nickelocen  $[(C_5H_5)_2Ni]$  zur Dehydrierung eingesetzt und so Sandwichverbindungen des Typs  $[(C_5H_5)Ni(C_{12}H_{22}B_2)]$  (Schema 1.3, **XXXI**) erhalten werden.<sup>[161]</sup>



**Schema 1.3:** Beispielhafte Synthese von ( $\eta^5$ -Borol)-Metallkomplexen via Dehydrierung.<sup>[161]</sup>

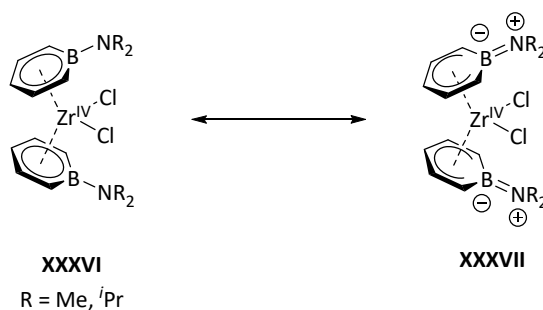
Das erste neutrale Borol [ $C_4Ph_4BPh$ ] wurde 1969 von Eisch *et al.* dargestellt<sup>[162]</sup> und 1980 von Herberich *et al.* durch Reduktion mit elementarem Kalium zum ersten dianionische Boroldiid [ $K_2(C_4Ph_4BPh)$ ] umgesetzt.<sup>[163]</sup> Bei der Substitution eines oder zweier {CR}-Fragmente des Benzols durch {BR<sup>-</sup>}-Einheiten wird das monoanionische Boratabenzol (Abbildung 1.4, **XXV**) beziehungsweise dianionische Diboratabenzol (Abbildung 1.4, **XXVI**) erhalten. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Substitution eines oder zweier {CH}-Fragmente durch ein Bor Atom {B} zum neutralen Borabenzol beziehungsweise Diborabenzol führt.

Die erstmalige Synthese eines Boratabenzolkomplexes gelang Herberich *et al.* im Jahr 1970. Dabei wurde der Cyclopentadienidring in einem Cobaltocenkomplex (Schema 1.4, **XXXII**) durch die Einbringung von Organobordihalogeniden (RBX<sub>2</sub>) erweitert (Schema 1.4, **XXXIII**). Dies geschieht durch Nutzung der Reduktionskraft des Cobaltocens sowie seiner Fähigkeit zur Addition von Radikalen. Diese Reaktion führte sowohl zur Bildung von Mono- als auch Bisboratabenzolcobaltkomplexen (Schema 1.4, **XXXIV** und **XXXV**).<sup>[164]</sup>



**Schema 1.4:** Darstellung von Mono- und Bisboratabenzolcobaltkomplexen durch Ringenerweiterung des Cobaltocens.<sup>[164]</sup>

Durch die zunehmende Ringgröße verändern sich auch die Ligandeneigenschaften des Boratabenzols vergleichen mit dem Cyclopentadienidliganden beträchtlich. So weist der Boratabenzolligand deutlich schwächere Donor- aber bessere Akzeptoreigenschaften auf.<sup>[165]</sup> Dies führt dazu, dass der Boratabenzolligand durch stärkere Donoren, wie beispielsweise  $\text{CN}^-$ , aus der Koordinationssphäre des Cobalts als  $[\text{M}(\text{C}_5\text{BPh})]$  ( $\text{M}$  = Alkalimetall) verdrängt wird, was wiederum einen Zugang zur Isolation von Alkalimetall-1-Phenylboratabenzolen liefert.<sup>[18]</sup> Heutzutage sind zahlreiche Boratabenzolsandwich- und -multideckerverbindungen bekannt. Ein Beispiel ist das zum Zirconocendichlorid analoge Di(boratabenzol)zircondichlorid (Abbildung 1.5), welches je nach Substituent am Boratom entweder eine  $\eta^5$ - (Abbildung 1.5, **XXXVI**) oder  $\eta^6$ -Koordinations (Abbildung 1.5, **XXXVII**) des Boratabenzolliganden aufweist und somit zeigt, dass die elektronischen Eigenschaften der Boratabenzolmetallkomplexe in hohem Grade durch die exocyclischen Substituenten am Boratom bestimmt werden.<sup>[18]</sup>

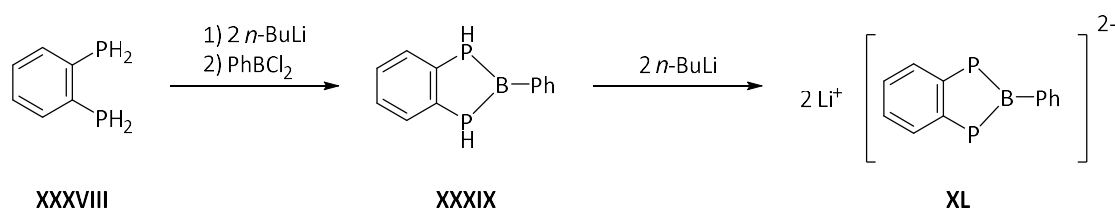


**Abbildung 1.5:** Resonanzstrukturen des Di(Boratabenzol)zircondichlorids.<sup>[18]</sup>

Im Gegensatz zu den Übergangsmetallen ist die Zahl an f-Element Boratabenzolkomplexen recht überschaubar.<sup>[166-168]</sup> Die Kombination aus Seltenerdionen und Boratabenzolliganden gelang erstmals Herberich *et al.* im Jahr 1999 mit der Synthese der Bis(boratabenzol)yttrium und -scandiumverbindung  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{BPh})_2\text{Ln}^{\text{III}}\text{Cl}]_2$ , welche im Festkörper als über Chloridionen verbrückte, dimere Strukturen vorliegen.<sup>[169-171]</sup>

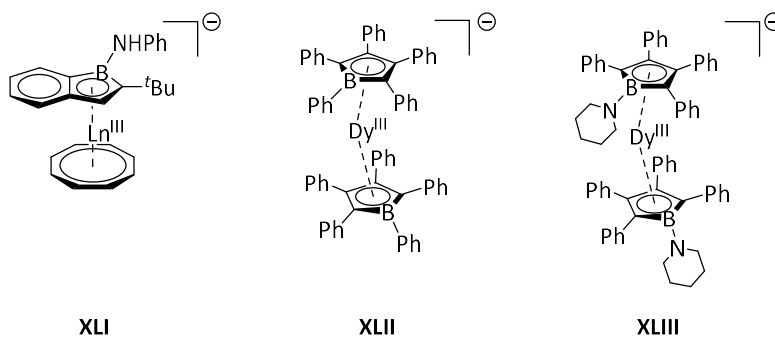
Neben reinen Borazyklen sind auch Beispiele gemischter Heterozyklen bekannt. Ein Beispiel stellt das Borazin ( $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ ) dar, welches auch als anorganisches Benzol bezeichnet wird.<sup>[8,18]</sup> Durch die Reaktion des methylierten Borazins mit  $[(\text{MeCN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$  wurde so der Borazinmetallkomplex  $[\text{Me}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{Me}_3]\text{Cr}(\text{CO})_3$  erhalten.<sup>[18]</sup> Diese Verbindung ist jedoch verglichen mit  $[(\text{Me}_6\text{C}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$  deutlich instabiler, was sich auch in der geringen Anzahl an Borazinmetallverbindungen widerspiegelt.<sup>[18]</sup> Ein weiteres Beispiel für gemischte Heterozyklen ist das von Crossley kürzlich berichtete Benzodiphosphaboroldiid ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{P}_2\text{BPh}^{2-}$ ,

**XL**), welches ausgehend 1,2-Bis(phosphino)benzol (**XXXVIII**) durch Umsetzung mit *n*-Buthyllithium und Phenyldichloroboran erhalten wird (Schema 1.5).<sup>[172]</sup>



**Schema 1.5:** Synthese des Dilithiobenzodiphosphaboroldiids ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{P}_2\text{BPh}^{2-}$ , **XL**).<sup>[172]</sup>

Während Boroldiidkomplexe der s- und d-Block Elemente seit langer Zeit bekannt und gut erforscht sind, existieren im Bereich der f-Elemente bis heute nur wenige Beispiele solcher Verbindungen.<sup>[148,173-175]</sup> Durch die Verwendung eines benzosubstituierten Boroldiids gelang Shi und Cui *et al.* 2021 die Synthese der ersten heteroleptischen Benzoboroldiidlanthanoidverbindungen  $[\{(\text{Li}(\text{dme})_3)\{\text{Ln}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_4\text{H}^t\text{BuBNHPh})(\text{Cot})\}\}]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}$ , Abbildung 1.6, **XXIX**).<sup>[173]</sup> Im Jahr 2022 gelang es Long und Nippe *et al.* unabhängig voneinander die ersten homoleptischen Lanthanoid-Bisboroldiidkomplexe  $[(\text{K}(\text{L}))(\text{Dy}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{H}_4\text{BR})_2)]$  ( $\text{R} = \text{Phenyl}$  oder  $\text{Piperidino}$ ,  $\text{L} = 2.2.2\text{-Kryptand}$  oder  $18\text{-Krone-6}$ , Abbildung 1.6, **XXX** und **XXXI**) zu synthetisieren.<sup>[174-175]</sup> Während Cyclopentadienidliganden zur Synthese von äußerst performanten Dy-SMMs genutzt wurden, stellt die monoanionische Ladung dieser, aufgrund der weitestgehend ionischen Interaktion der Lanthanoide mit dem Liganden (siehe dazu Abschnitt 1.1), eine elektrostatische Grenze für die Stärke des Ligandenfelds dar.<sup>[174-178]</sup> Im Gegensatz dazu ermöglicht die Nutzung dianionischer Heteroaromaten die Erzeugung eines stärkeren Ligandenfelds bei gleichbleibender Ringgröße und sterischer Anpassbarkeit. Somit sind Liganden wie Boroldiide, Diboratabenzole und auch Diphosphaborole vielversprechende Kandidaten in der Synthese neuer, leistungsstarker Einzelmolekülmagnete.



**Abbildung 1.6:** Lanthanoid(benzo)boroldiidekomplexe:  $[(\text{Li}(\text{dme})_3)(\text{Ln}^{\text{III}})(\text{C}_4\text{H}_4\text{C}_4\text{H}^t\text{BuBNHPh})(\text{Cot})]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}$ , **XLI**),<sup>[173]</sup>  $[(\text{K}(\text{L}))(\text{Dy}^{\text{III}})(\text{C}_4\text{Ph}_4\text{BR})_2]$  ( $\text{R} = \text{Phenyl}$ ,  $\text{L} = 2.2.2\text{-Kryptand}$ , **XLII**)<sup>[174]</sup> und  $[(\text{K}(\text{L}))(\text{Dy}^{\text{III}})(\text{C}_4\text{Ph}_4\text{BR})_2]$  ( $\text{R} = \text{Piperidino}$ ,  $\text{L} = 18\text{-Krone-6}$ , **XLIII**).<sup>[175]</sup> Die Gegenionen sind aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

## 1.4 Magnetische Eigenschaften der Lanthanoide

Einige der stärksten Permanentmagneten wie beispielsweise  $\text{SmCo}_5$  und  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  bestehen aus Lanthanoiden und Übergangsmetallen.<sup>[179]</sup> Ihre bemerkenswerten Charakteristiken sind auf die magnetischen Eigenschaften der in ihnen enthaltenen Lanthanoidionen zurückzuführen.<sup>[7,179-180]</sup> Alle dreiwertigen Lanthanoide, mit Ausnahme von  $\text{La}^{\text{III}}$  ( $[\text{Xe}]4f^0$ ) und  $\text{Lu}^{\text{III}}$  ( $[\text{Xe}]4f^{14}$ ), zeigen bei Raumtemperatur paramagnetisches Verhalten aufgrund von ungepaart vorliegenden Elektronen.<sup>[7-8]</sup> Die magnetischen Eigenschaften der  $\text{Ln}^{\text{III}}$ -Ionen hängen, mit der Ausnahme von  $\text{Eu}^{\text{III}}$  und  $\text{Sm}^{\text{III}}$ , ausschließlich vom Grundzustand des Ions ab, da thermisch angeregte Zustände von diesem energetisch separiert vorliegen.<sup>[7]</sup> Der Grundzustand des jeweiligen Ions ist, aufgrund der abgeschirmten Natur der 4f-Orbitale (siehe Kapitel 1.1) nahezu unabhängig vom Ligandenfeld und lässt sich mithilfe der Bahndrehimpulsquantenzahl  $J$  bestimmen.<sup>[180-182]</sup>

**Tabelle 1.2:** Magnetische Momente der dreiwertigen Lanthanoidionen bei Raumtemperatur, phen = Phenanthrolin.<sup>[7]</sup>

$\text{Ln}^{\text{III}}$ -Ion	$4f^n$	Grundterm	$\mu_{\text{eff}}$ (berechnet)	$\mu_{\text{eff}}$ $(\text{Ln}^{\text{III}}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3)$
La	0	$^1\text{S}_0$	0.00	0.00
Ce	1	$^2\text{F}_{5/2}$	2.54	2.46
Pr	2	$^3\text{H}_4$	3.58	3.48
Nd	3	$^4\text{I}_{9/2}$	3.68	3.44
Pm	4	$^5\text{I}_4$	2.83	-
Sm	5	$^6\text{H}_{5/2}$	0.85	1.64
Eu	6	$^7\text{F}_0$	0.00	3.36
Gd	7	$^8\text{S}_{7/2}$	7.94	7.97
Tb	8	$^7\text{F}_6$	9.72	9.81
Dy	9	$^6\text{H}_{15/2}$	10.63	10.6
Ho	10	$^5\text{I}_8$	10.60	10.7
Er	11	$^4\text{I}_{15/2}$	9.59	9.46
Tm	12	$^3\text{H}_6$	7.57	7.51
Yb	13	$^2\text{F}_{7/2}$	4.53	4.47
Lu	14	$^1\text{S}_0$	0.00	0

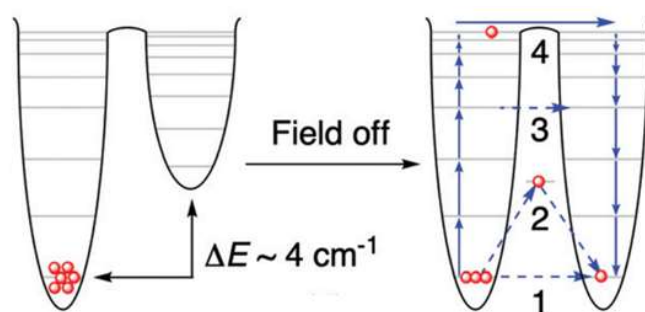


Im Gegensatz zu den 3d-Orbitalen der Übergangsmetalle bleiben die 4f-Orbitale auch nach Koordination der Liganden entartet und ihr Bahndrehimpuls wird nicht ausgelöscht. Daher koppeln der Gesamtspin  $S$  und der Gesamtbahndrehimpuls  $L$  zu einem Gesamtdrehimpuls  $J$ . Dieses Phänomen, bekannt als Spin-Bahn-Kopplung (engl. *spin orbit coupling*, SOC) oder Russel-Saunders-Kopplung, ist im Falle der f-Orbitale um Größenordnungen höher als die Einflüsse des Kristallfelds. Der Gesamtdrehimpuls  $J$  kann Werte von  $[(L+S); (L+S)-1; \dots; (L-S)]$  annehmen, wobei der Grundzustand bei Ionen mit weniger als halb gefüllter Schale den niedrigsten Wert  $(L-S)$  und bei Ionen mit mehr als halb gefüllter Schale den höchsten Wert  $(L+S)$  aufweist.<sup>[7,180-182]</sup> Dies führt zu einem tendenziell größeren magnetischen Moment der späten Ln<sup>III</sup>-Ionen im Vergleich zu den frühen (Tabelle 1.2). An dieser Stelle sei angemerkt, dass thermisch angeregte Zustände von Eu<sup>III</sup> und Sm<sup>III</sup> bereits bei Raumtemperatur erreicht werden können, was die Abweichung der berechneten und gemessenen magnetischen Momente der beiden Ionen erklärt.<sup>[7]</sup>

#### 1.4.1 Einzelmolekülmagnete

Ein Einzelmolekülmagnet kann als nanoskopisch kleines Pendant zu einem makroskopischen Stabmagnet betrachtet werden. SMMs (*Single-Molecule Magnets*) sind in der Lage, ihre Magnetisierung für eine endliche Zeit, ohne ein externes Magnetfeld aufrechtzuerhalten.<sup>[179-182]</sup> Außerdem besitzen SMMs einen bistabilen Grundzustand, sowie eine magnetische Anisotropie. Letztere sorgt für eine bevorzugte Ausrichtung des magnetischen Moments unabhängig vom externen Magnetfeld. Das Umkehren dieser Ausrichtung führt zum Verlust der SMM-Eigenschaften, erfordert jedoch das Überwinden einer Energiebarriere  $U_{\text{eff}}$ . Für geradzahlige  $S$  ergibt sich  $U_{\text{eff}} = S^2 |D|$ , für ungeradzahlige  $S$  resultiert  $U_{\text{eff}} = (S^2 - 1/4) |D|$ . Dabei ist  $D$  der axiale Nullfeldaufspaltungsparameter, der von der Anisotropie und dem Kristallfeld der betrachteten Spezies abhängt.<sup>[181-182]</sup> Mit der Entdeckung des ersten SMMs, des  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  ( $\text{OAc} = \text{CH}_3\text{COO}^-$ ) oder „Mn<sub>12</sub>“,<sup>[183-184]</sup> begann zuerst die Suche nach multimetallischen Systemen mit einem möglichst großen Gesamtspin  $S$ . Allerdings zeigten nachfolgende Untersuchungen, dass sich  $D$  in vielen Fällen invers proportional zu  $S^2$  verhält und somit keine besonders großen  $U_{\text{eff}}$  erzielt werden konnten.<sup>[185]</sup> Daher wurde versucht, den axialen Nullfeldaufspaltungsparameter zu erhöhen, was durch die Entdeckung des phtalocyaninhaltigen Terbiumkomplexes  $[\text{NBu}_4][\text{Tb}^{\text{III}}\text{Pc}_2]$  ( $\text{Pc} = \text{Phthalocyanin}$ ) gelang. Durch diese Entdeckung geriet die Bedeutung der Spin-Bahn-Kopplung zur Verbesserung des

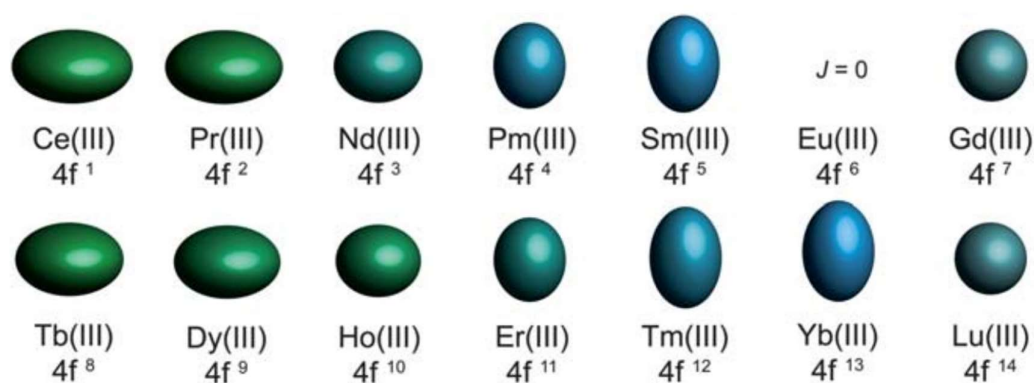
molekularen magnetischen Verhaltens immer mehr in den Vordergrund aktueller Forschung und sie markiert den Beginn der lanthanoidbasierten Einzelmolekülmagnete.<sup>[186]</sup> Obwohl die Energiebarriere  $U_{\text{eff}}$  ein wichtiger Indikator für die Leistungsfähigkeit eines SMMs ist, sind hohe  $U_{\text{eff}}$ -Werte keine Garantie für ihre Effektivität. Dies liegt daran, dass es Relaxationsmechanismen gibt, welche nicht über die Energiebarriere führen und somit die Effizienz des SMMs unabhängig von der Energiebarriere limitieren. Diese Mechanismen umfassen Quantentunneln der Magnetisierung (*quantum tunnelling of the magnetisation*, kurz QTM), Relaxation durch virtuelle Zustände in einem zwei Phononen-Prozess und thermisch unterstütztes Quantentunneln der Magnetisierung (*thermally assisted quantum tunnelling of the magnetisation*, kurz TA-QTM, Abbildung 1.8).<sup>[182]</sup>



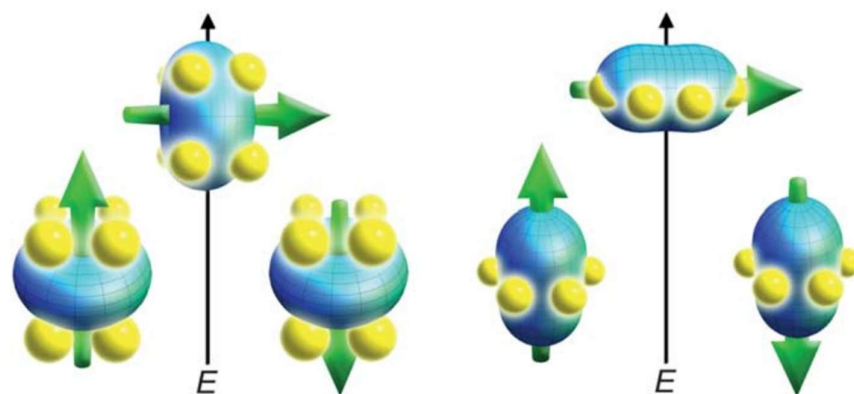
**Abbildung 1.7** Die Entfernung des externen Feldes ermöglicht es der elektronischen Population über mehrere Mechanismen wieder ins Gleichgewicht zu kommen: (1) Quantentunneln der Magnetisierung (QTM), ein Prozess, der durch die Barriere hindurch verläuft und im Grundzustand auftreten kann; (2) über virtuelle Zustände in einem 2-Phononen-Prozess (Raman); (3) thermisch unterstütztes Quantentunneln der Magnetisierung (TA-QTM), entspricht QTM über angeregte  $m_J$ -Zustände; (4) ein schrittweiser thermisch aktivierter Prozess (Orbach) über die  $U_{\text{eff}}$ -Barriere (in realen Systemen fällt  $U_{\text{eff}}$  nicht unbedingt mit den energetischen  $m_J$ -Zuständen zusammen). Veränderte Darstellung mit Erlaubnis der RSC (Lizenznummer: 1449351-1).<sup>[182]</sup>

Die magnetische Anisotropie der  $\text{Ln}^{\text{III}}$ -Ionen wird durch die Besetzung der 4f-Orbitale beeinflusst, wodurch die Form dieser Orbitale eine Vorhersage der optimalen Koordinationsgeometrie ermöglicht. Hierzu erstellten Rinehart und Long ein qualitatives Modell auf der Grundlage von magnetischen und strukturellen Daten bisheriger SMMs.<sup>[180]</sup> Mathematisch betrachtet, lässt sich die Grundform der verschiedenen  $m_J$ -Zustände durch das Quadrupolmoment der f-Elektronenladungswolke beschreiben. Diese Ladungswolke kann entweder prolat (axial ausgedehnt), oblat (äquatorial ausgedehnt) oder isotrop (kugelförmig) sein.<sup>[180]</sup> Eine qualitative Näherung kann durch die Betrachtung der Form der f-Orbitale erfolgen. Da die Orbitalbesetzungen der Hundschen Regel folgen, kann die Form der

f-Elektronenverteilung durch die Kombination der jeweils besetzten Orbitale leicht abgeschätzt werden.<sup>[7-8]</sup> Die Form dieser Orbitale ändert sich von oblat ( $m_l = 3$ ) zu prolat ( $m_l = -3$ ). Gemäß dieser Abschätzung weist die Elektronenladungswolke von Ce<sup>III</sup>, Pr<sup>III</sup>, Nd<sup>III</sup>, Tb<sup>III</sup>, Dy<sup>III</sup> und Ho<sup>III</sup> eine oblate Form auf (Abbildung 1.8, links), weshalb die Anisotropie in einem axialen Ligandenfeld maximiert werden kann. In dieser Anordnung konzentriert sich die Elektronendichte der Liganden über und unter der xy-Ebene (Abbildung 1.9, links), was zu einer reduzierten Abstoßung zwischen den Liganden und der f-Elektronenwolken im Grundzustand beiträgt sowie angeregte prolata Zustände destabilisiert. Somit vergrößert sich die Energiebarriere  $U_{\text{eff}}$  der thermischen Relaxation. Im Gegensatz dazu weist die Elektronenladungswolke von Pm<sup>III</sup>, Sm<sup>III</sup>, Er<sup>III</sup>, Tm<sup>III</sup> und Yb<sup>III</sup> eine prolata Form auf (Abbildung 1.8, Mitte), weshalb eine äquatoriale Koordination bevorzugt wird. Diese Koordination minimiert die Abstoßung mit der axial ausgeprägten Elektronenladungswolke im Grundzustand (Abbildung 1.9, rechts) und destabilisiert angeregte oblate Zustände.<sup>[180]</sup> Alle dreiwertigen Lanthanoidionen mit ungerader Elektronenzahl sind sogenannte Kramer-Ionen. Dies bedeutet, dass ihr Grundzustand unabhängig vom Ligandenfeld eine Bistabilität aufweist und die Ionen somit immer die Voraussetzung eines SMMs erfüllen können.<sup>[7,180-182]</sup>



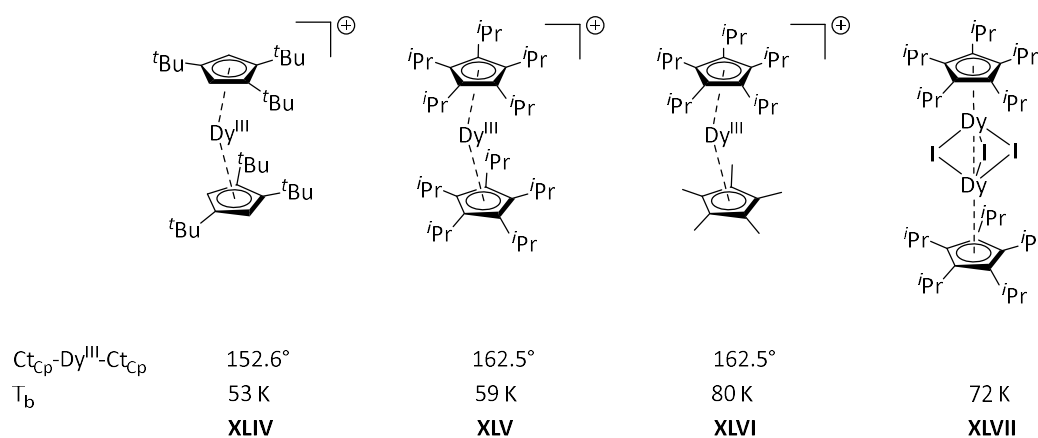
**Abbildung 1.8:** Quadrupolnähungen der Elektronenverteilung in der 4f-Schale für die dreiwertigen Lanthanoiden im Grundzustand. Europium ist nicht dargestellt, da der Grundzustand  $J = 0$  beträgt. Abgebildet mit Erlaubnis der RSC (Lizenznummer: 1449353-1).<sup>[180]</sup>



**Abbildung 1.9:** Darstellungen der nieder- und hochenergetischen Konfigurationen der f-Orbital-Elektronendichte in Bezug auf die Kristallfeldumgebung für ein 4f-Ion mit oblater (links) und prolater (rechts) Elektronendichte. Der grüne Pfeil stellt die Ausrichtung des an das Orbitalmoment gekoppelten Spindrehimpulses dar. Abgebildet mit Erlaubnis der RSC (Lizenznummer: 1449353-1).<sup>[180]</sup>

Aufgrund ihrer größeren magnetischen Momente werden vermehrt SMMs der späten Lanthanoide untersucht (Tabelle 1.2).<sup>[7]</sup> Dabei stechen besonders die Ionen  $\text{Dy}^{\text{III}}$  und  $\text{Er}^{\text{III}}$  hinsichtlich ihrer signifikant großen magnetischen Momente von 10.63 beziehungsweise 9.59 und ihrer ungeraden Elektronenzahl heraus. Sie besitzen somit ideale Voraussetzungen, um möglichst Effiziente SMMs zu entwerfen.  $\text{Dy}^{\text{III}}$  weist eine oblate Elektronendichteverteilung im Grundzustand auf. Als Liganden werden daher oftmals Cyclopentadienidderivate genutzt, welche aufgrund ihres geringen Ringradius ein axiales Ligandenfeld erzeugen.<sup>[122,176]</sup> Um das Metallatom vor der Koordination von Lösemittelmolekülen zu schützen und eine kinetische Stabilisierung zu ermöglichen, werden sterisch anspruchsvolle Reste am Cp-Ring eingeführt. Aus diesen Gründen nutzten die Gruppen um Mills, Layfield und Long das bereits in Abschnitt 1.2 angesprochene Penta-isopropylcyclopentadienidsystem zur Synthese von Dy-SMMs, welche hohe Anisotropiebarrieren und *blocking temperatures* aufweisen.<sup>[122]</sup> Die *blocking temperature* beschreibt dabei die Temperatur, bis zu welcher ein SMM seine Magnetisierung beibehält. Neben dem  $\text{Cp}^{\text{IPr5}}$ -Liganden wurden auch andere sterisch anspruchsvolle Cp-Derivate, wie beispielsweise das Tris-*tert*-butylcyclopentadienid ( $\text{Cp}^{\text{ttt}}$ ) verwendet. Die Cp-Liganden stabilisieren die Komplexe nicht nur kinetisch, sondern sorgen auch für einen möglichst linearen  $\text{Ct}_{\text{Cp}}\text{-Dy}^{\text{III}}\text{-Ct}_{\text{Cp}}$ -Winkel (Abbildung 1.10).<sup>[121-122,176,187]</sup> Außerdem wurde beobachtet, dass der  $\text{Ct}_{\text{Cp}}\text{-Dy}^{\text{III}}$ -Abstand einen entscheidenden Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften einer solchen  $[\text{Cp}^{\text{R}}_2\text{Ln}]^+$ -Verbindung hat. Dies wurde anhand der beiden Dysprosoceniumkationen  $[(\text{Cp}^{\text{IPr}})_2\text{Dy}^{\text{III}}]^+$  (Abbildung 1.10, **XLV**) und  $[(\text{Cp}^{\text{IPr}})\text{Dy}^{\text{III}}(\text{Cp}^*)]^+$  (Abbildung 1.10, **XLVI**) gezeigt. Beide weisen einen  $\text{Ct}_{\text{Cp}}\text{-Dy}^{\text{III}}\text{-Ct}_{\text{Cp}}$ -Winkel von  $162.5^\circ$ , jedoch

deutlich unterschiedliche *blocking temperatures* auf.<sup>[122,187]</sup> Ein jüngstes Beispiel von Long *et al.* nutzt die besondere elektronische Struktur der divalenten Lanthanoide mit ihrer  $4f^n5d^1$ -Konfiguration aus, um eine formale Lanthanoid-Lanthanoid-Bindung zu erzielen. Die Komplexe des Typs  $(\text{Cp}^{\text{Pr5}})_2\text{Ln}^{\text{II/III}}\text{I}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$ , Abbildung 1.10, **XLVII**), in denen die beiden Lanthanoide formell die Oxidationsstufe 2.5 aufweisen, besitzen durch die starke parallele Ausrichtung ihrer  $4f^n$ -Elektronen hohe Koerzitivfeldstärken bei Flüssigstickstofftemperaturen.<sup>[121]</sup>

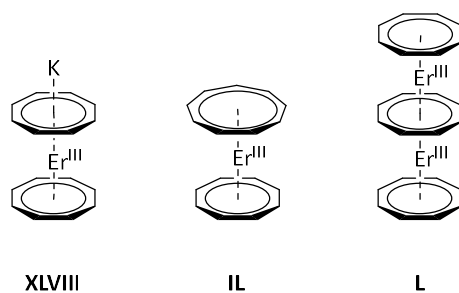


**Abbildung 1.10:** Beispiele ausgewählter Dysprosium-SMMs:  $[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{Cp}^{\text{ttt}})_2]^+$  ( $\text{Cp}^{\text{ttt}} = 1,2,4$ -Tris(tertbutyl)cyclopentadienid, **XLIV**),<sup>[176,188]</sup>  $[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{Cp}^{\text{iPr5}})_2]^+$  (**XLV**),<sup>[187]</sup>  $[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{Cp}^{\text{iPr5}})(\text{Cp}^*)]^+$  (**XLVI**),<sup>[122]</sup>  $[\text{Dy}^{\text{II/III}}_2(\text{Cp}^{\text{iPr5}})_2\text{I}_3]$  (**XLVII**).<sup>[121]</sup> Die Anionen der Verbindungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Während diese grundlegenden Motive die Grenzen kohlenstoffhaltiger Ringe augenscheinlich erreicht haben,<sup>[176-178]</sup> besteht nun ein wachsendes Interesse am Austausch einer oder mehrerer  $\{\text{CR}\}$ -Einheiten durch ein isolobales Heteroatomfragment.<sup>[174-175,189-190]</sup> Jüngste Ergebnisse von Long und Nippe berichten von Dy-SMMs auf Basis des Boroldiidliganden (siehe hierzu Kapitel 1.3.1, Abbildung 1.6, **XLII** und **XLIII**). Diese sehr effizienten SMMs können mit den besten, rein kohlenstoff-basierten SMMs konkurrieren. Allerdings zeigen die Boroldiidsysteme in diesen Verbindungen kein, wie durch die dianionische Ladung erhofft, stärkeres Ligandenfeld im Vergleich zu den monoanionischen Cyclopentadienidliganden. Der Grund hierfür ist die Delokalisierung der negativen Ladung über die Phenylsubstituenten der Boroldiidliganden. Dies resultiert in einer nahezu monoanionischen effektiven Ligandenladung und somit in einem zu den Cp-Liganden analogen Ligandenfeld.<sup>[174-175]</sup>

Aufgrund des prolaten  $m_J$ -Grundzustands des  $\text{Er}^{\text{III}}$  dienen üblicherweise äquatoriale Liganden zur Synthese besonders effizienter SMMs auf Basis dieses Lanthanoids. Dies wurde

beispielsweise durch Koordination von Cot- und Cnt-Liganden in der Form anionischer (Abbildung 1.11, **XLVIII**) und neutraler Sandwichverbindungen (Abbildung 1.11, **IL**) sowie Tripeldeckerkomplexen (Abbildung 1.11, **L**) realisiert. Allerdings weisen diese Verbindung weitaus geringere Energiebarrieren und *blocking temperatures* auf, als es bei den Dysprosium SMMs der Falls ist.<sup>[94,191-192]</sup>



**Abbildung 1.11:** Beispiele ausgewählter Erbium-SMMs:  $[\text{K}(\text{Er}^{\text{III}}(\text{Cot})_2)]$  (**XLVIII**),<sup>[191]</sup>  $[\text{Er}^{\text{III}}(\text{Cot})(\text{Cnt})]$  (**IL**),<sup>[94]</sup>  $[\text{Er}^{\text{III}}_2(\text{Cot})_3]$  (**L**).<sup>[192]</sup>

## 2. Themenstellung

Der erste Teil dieser Arbeit thematisiert die Synthese und Charakterisierung von Lanthanoid-Sandwichkomplexen unter der Verwendung des 9,10-Diethyl-9,10-Diborataanthracendiidliganden (DEDBA). Diesbezüglich soll zuerst die Synthese homoleptischer Verbindungen di- und trivalenter Lanthanoide mit variierender Stöchiometrie erprobt werden. Anschließend werden Untersuchungen mithilfe des etablierten Triisopropylcyclooctatetraendiidliganden ( $\text{Cot}^{\text{TIPS}}$ ) zum Aufbau von heteroleptischen Doppel- und Tripeldeckerkomplexen angestellt. Hierbei soll besonderes Augenmerk auf die erhaltenen Koordinationsgeometrien sowie die daraus resultierenden Einflüsse auf die magnetischen Eigenschaften der Komplexe gelegt werden.

Im zweiten Kapitel dieser Arbeit soll der Benzodiphosphaboroldiidligand ( $\text{L}^{\text{DPB}}$ ,  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{P}_2\text{BPh}]^{2-}$ ) erstmals in die Koordinationssphäre von Lanthanoidionen eingebracht und die erhaltenen Verbindungen auf ihre strukturellen Besonderheiten untersucht werden. Dabei soll der Fokus auf den Einfluss des Liganden auf die magnetischen Eigenschaften dreiwertiger Lanthanoide gelegt werden. Im Gegensatz zu den Cyclopentadienidliganden (Cp), welche durch ihre monoanionische Ladung eine elektrostatische Grenze für die Stärke des Ligandenfelds aufweisen, ermöglichen zweifach negativ geladene Liganden nicht nur die Bildung von Multideckerkomplexen, sondern auch die Möglichkeit diese elektrostatische Grenze zu verschieben. Aufgrund seiner dianionischen Ladung, gepaart mit dem zusätzlichen elektronischen Einfluss der beiden Heteroatome Bor und Phosphor, soll der  $\text{L}^{\text{DPB}}$ -Ligand auf seine Eignung zur Darstellung von Heterozyklen-SMMs untersucht werden und somit neue Einblicke in diesen Bereich gewähren. Dementsprechend steht der Einfluss des  $\text{L}^{\text{DPB}}$ -Systems auf die magnetischen Eigenschaften dreiwertiger Lanthanoide im Fokus des zweiten Teils dieser Arbeit.

Das dritte Kapitel dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von Metallkomplexen auf Basis des tripodalen Zinnliganden ( $\text{L}^{\text{Sn}}$ ,  $[\text{Sn}^{\text{II}}(\text{P}(\text{Ph}_2)\text{O})_3]^-$ ). Hierbei sollen sowohl Übergangsmetall- als auch Lanthanoidverbindungen dargestellt werden und dabei der Einfluss des Zinns auf die Koordinationsgeometrie der jeweiligen Komplexe untersucht werden.

Im letzten Teil dieser Arbeit sollen, aufbauend auf den Arbeiten von Dr. Luca Münzfeld, die klassischerweise durch Salzeliminierungsreaktionen erhaltenen Tripeldeckerkomplexe  $[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$ ) durch einen neuartigen Syntheseansatz dargestellt werden. In dieser Hinsicht stellt die Insertion von  $1/n$  Äquivalenten der Zyklocene  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\text{thf})_x]_n$  (für  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$ :  $n = 18, x = 0$ ; und für  $\text{Ln} = \text{Yb}$ :  $n = 4, x = 1$ ) in divalente Sandwichkomplexe des Typs  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$ ) eine denkbare Route dar, die demnach auf ihre Eignung untersucht werden soll.



### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Lanthanoid-Sandwichverbindungen auf Basis des 9,10-Diethyl-9,10-Diborataanthracendiids

Die in den Abschnitten 3.1.4 bis 3.1.6 diskutierten Ergebnisse und dazugehörigen experimentellen Daten wurden bereits zuvor publiziert unter:

Cedric Uhlmann, Luca Münzfeld, Adrian Hauser, Ting-Ting Ruan, Senthil Kumar Kuppusamy, Chengyu Jin, Mario Ruben, Karin Fink, Eufemio Moreno-Pineda und Peter Werner Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, e202401372. *Unique Double and Triple Decker Arrangements of Rare-Earth 9,10-Diborataanthracene Complexes Featuring Single-Molecule Magnet Characteristics.*<sup>[193]</sup>

Verwendet mit Erlaubnis von John Wiley and Sons im Rahmen der Creative Commons CC BY 4.0 Lizenz. Abbildungen 3.8 bis 3.13 wurden im Rahmen dieser Lizenz mit Änderungen dargestellt.

In Kooperation mit:

Dr. Senthil Kumar Kuppusamy (Institut für Quanten Materialien und Technologien (IQMT), KIT), Dr. Ting-Ting Ruan und Prof. Mario Ruben (Institut für Nanotechnologie (INT), KIT): Durchführung der magnetometrischen Messungen.

Dr. Eufemio Moreno Pineda (Universität Panamá): Auswertung der magnetometrischen Messungen und quantenchemische Rechnungen.

Chengyu Jin und Prof. Karin Fink (Institut für Nanotechnologie (INT), KIT): quantenchemische Rechnungen.

Teilergebnisse innerhalb des Abschnitts 3.1.2 basieren auf der Zusammenarbeit mit Sarah Palloks im Rahmen ihrer Vertieferarbeit, welche unter meiner Anleitung erfolgte.<sup>[194]</sup>

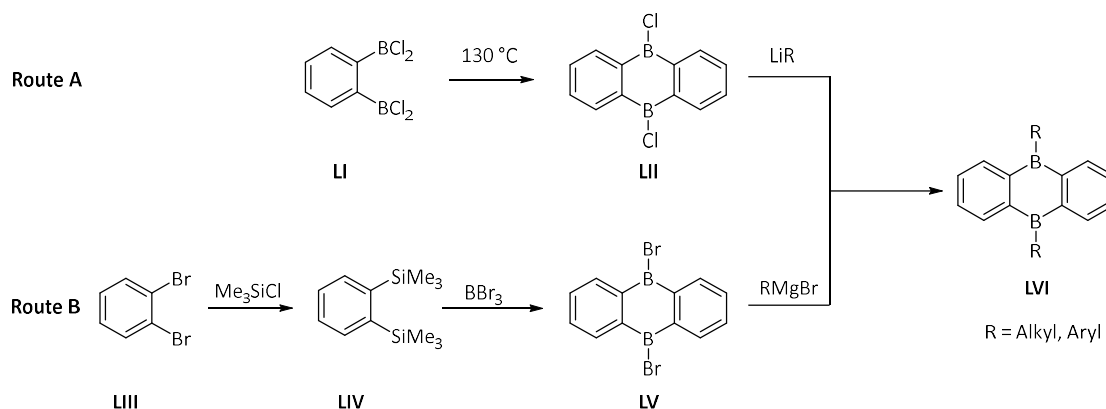
##### 3.1.1 Einleitung

Die begrenzte Anzahl an 1,4-Diborabenzolverbindungen (siehe auch Kapitel 1.3.1) ist auf die äußerst reaktive Natur dieser Spezies, genauer ihre Tendenz sich in Carborane umzulagern, zurückzuführen.<sup>[148,195]</sup> Durch die Anellierung einer oder zweier Benzogruppen können

1,4-Benzodiborinine beziehungsweise 9,10-Diboraanthracene (DBA) erhalten werden. Letztere sind aufgrund des aromatischen Charakters der Carbozyklen weitaus stabiler als das 1,4-Diborabenzol und werden demnach als Liganden mit zentraler 1,4-Diborabenzoleinheit für die Darstellung von Metallkomplexen genutzt.<sup>[195-198]</sup> Durch die Interaktion zwischen den vakanten p-Orbitalen der Boratome und der umgebenden  $\pi$ -Elektronenwolke werden die LUMOs (engl. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) dieser Verbindungen energetisch abgesenkt. Aufgrund dieser tiefliegenden LUMOs zeigen 9,10-Diboraanthracene häufig interessante optoelektronische Eigenschaften wie beispielsweise intensive Lumineszenz.<sup>[199]</sup>

Die Synthese des ersten 9,10-Diboraanthracenderivats erfolgte 1987 durch Kaufmann *et al.* mittels Pyrolyse von (o-(Dichloroboryl)phenyl)trimethylsilan in Gegenwart von Tetramethylzinn.<sup>[200]</sup> Später entwickelten Siebert *et al.* eine effiziente Syntheseroute zur Herstellung von 9,10-Dichloro-9,10-diboraanthracen (Schema 3.1, **LII**). Durch Reaktion der chlorierten Spezies mit verschiedenen Lithiumalkylen und -arylen konnten in Folge 9,10-Diboraanthracenderivate mit variierenden Substituenten an den Boratomen dargestellt werden (Schema 3.1, Route A, **LVI**).<sup>[198]</sup> Eine modernere Synthese beginnt ausgehend von 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol (**LIV**),<sup>[201]</sup> welches mit Bortribromid zu 9,10-Dibromo-9,10-diboraanthracen (**LV**) umgesetzt wird. Die anschließende Funktionalisierung mit organischen Gruppen kann durch die Reaktion mit entsprechenden Alkyl- oder Arylmagnesiumbromiden erfolgen (Schema 3.1, Route B, **LVI**).<sup>[202-203]</sup>

Die über diese Routen dargestellten neutralen DBA-Verbindungen (**LVI**) verfügen über  $12\pi$ -Elektronen und können leicht in Gegenwart von Alkalimetallen reduziert werden, um  $14\pi$ -aromatische 9,10-Diborataanthracen-Dianionen zu erhalten.<sup>[202,204]</sup> Siebert *et al.* synthetisierten bereits 1995 die erste dianionische DBA-Verbindung  $[\text{K}_2(\text{tmeda})(\text{thf})_2][\text{DMDBA}]$  (DMDBA = 9,10-Dimethyl-9,10-Diborataanthracendiid, tmeda = Tetramethylethyldiamin, thf = Tetrahydrofuran).<sup>[198]</sup> Diborataanthracendiide sind hochgradig reaktiv und wurden bereits von Wagner *et al.* für die Aktivierung kleiner Moleküle verwendet.<sup>[202,205-208]</sup> Im Festkörper bildet  $[\text{K}_2(\text{tmeda})(\text{thf})_2][\text{DMDBA}]$  ein zickzackförmiges Koordinationspolymer mit bifacialer Koordination der Kaliumionen an die Heterozyklen. Die Verknüpfung der monomeren Einheiten erfolgt durch die verbrückende Koordination der Kaliumionen mittels zweier THF-Moleküle sowie der  $\eta^2$ -Koordination der Kaliumkationen benachbarter Moleküle an die Anthraceneinheit.

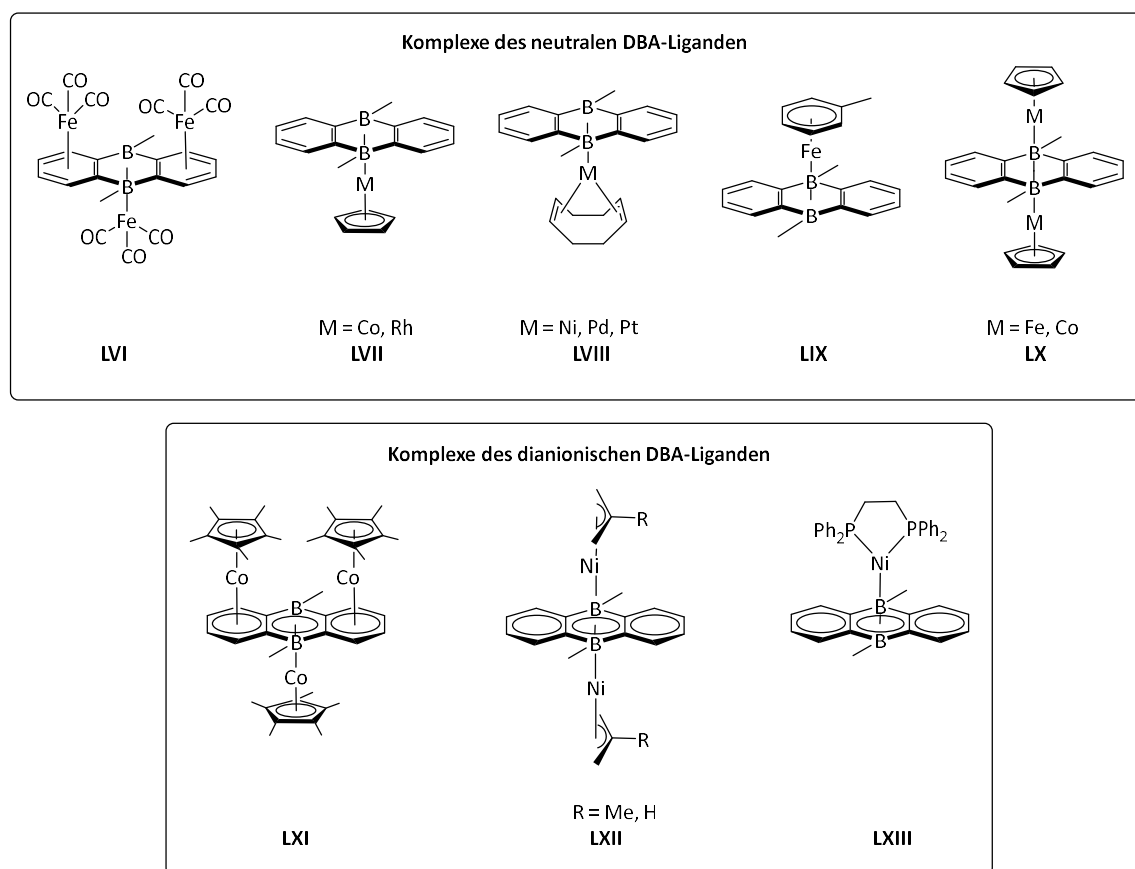


**Schema 3.1:** Verschiedene Syntheserouten zu 9,10-substituierten 9,10-Diboraanthracenen.<sup>[198,201-203,209]</sup>

Die Koordinationschemie des 9,10-Dimethyl-9,10-Diboraanthracens sowie seiner reduzierten, dianionischen Form wurde intensiv im Zusammenhang mit elektronenreichen Übergangsmetallen untersucht. Das neutrale DMDBA zeigt dabei ein zu neutralen Arenen ähnliches Koordinationsverhalten. Diesbezüglich werden die Übergangsmetalle üblicherweise von der zentralen  $\{C_4B_2\}$ -Einheit  $\eta^6$ -koordiniert, was durch die  $\pi$ -Rückbindung der Metalle in das tiefliegende LUMO des Liganden zu erklären ist. Die Synthese der Übergangsmetall-DMDBA-Komplexe erfolgt meist durch Ligandenaustauschreaktionen und führt zur Ausbildung von Sandwich- oder Klavierstuhlverbindungen (Abbildung 3.1).<sup>[195,197,204]</sup> Die ersten neutralen DBA-Komplexe wurden von Siebert *et al.* beschrieben und waren zunächst auf Eisencarbonylverbindungen beschränkt (Abbildung 3.1, **LVI**).<sup>[195]</sup> 1995 synthetisierte die gleiche Gruppe die ersten Metall-DMDBA-Sandwichkomplexe  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^6\text{-DMDBA})]$  (DMDBA = 9,10-Dimethyl-9,10-Diboraanthracen, **LVII**),  $[(\eta^4\text{-Cod})\text{Ni}(\eta^6\text{-DMDBA})]$  (Cod = Cyclooctadien, **LVIII**) und  $[(\eta^6\text{-tol})\text{Fe}(\eta^6\text{-DMDBA})]$  (tol = Toluol, **LIX**).<sup>[197]</sup> Ein Jahr später konnten die beiden Tripeldeckerkomplexe  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{M}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DMDBA})\text{M}(\eta^5\text{-Cp})]$  (M =  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , **LX**) dargestellt werden, bei denen der DMDBA-Ligand das mittlere Deck bildet.<sup>[204]</sup> Weitere DBA-Verbindungen sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

DBA-Komplexe der f-Elemente sind bis *dato* gänzlich unbekannt. Allerdings sollte die dianionische Natur und die damit verbundenen hohe Ladungsdichte, im Vergleich zu monoanionischen Liganden, die Synthese von Sandwichverbindungen mit kurzen  $\text{Ln-Ct}_{\text{DBA}}$ -Abständen ermöglichen. Falls es gelingt, könnten diese kurzen Abstände gepaart mit der Möglichkeit zum Aufbau von Lanthanoid-Multideckern, welche über den

Heteroaromatenliganden verbrückt vorliegen, die Synthese potenziell effizienter SMMs ermöglichen und so wichtige Erkenntnisse auf diesem Forschungsgebiet liefern.

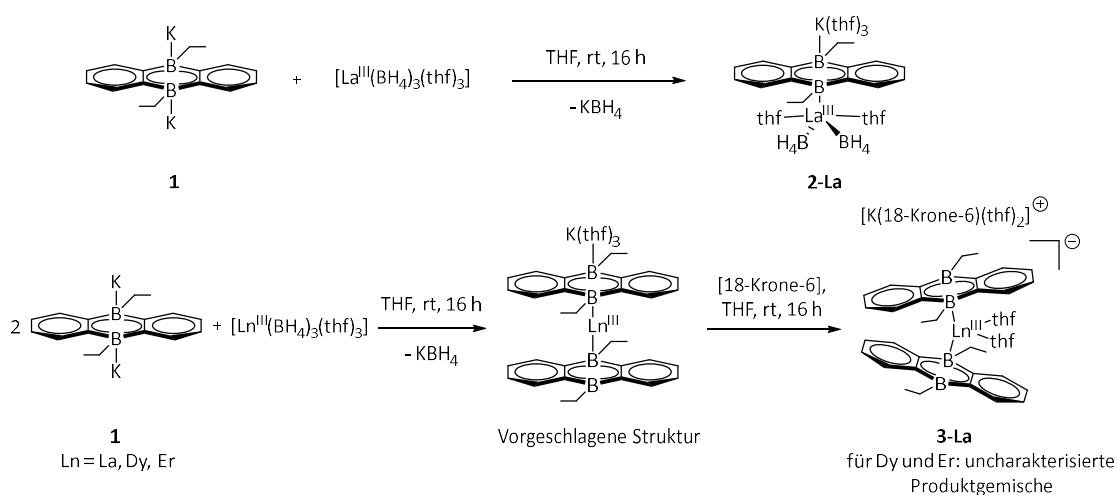


**Abbildung 3.1:** Ausgewählte Übergangsmetallkomplexe des neutralen sowie dianionischen DMDBA-Liganden.<sup>[195,197,204]</sup>

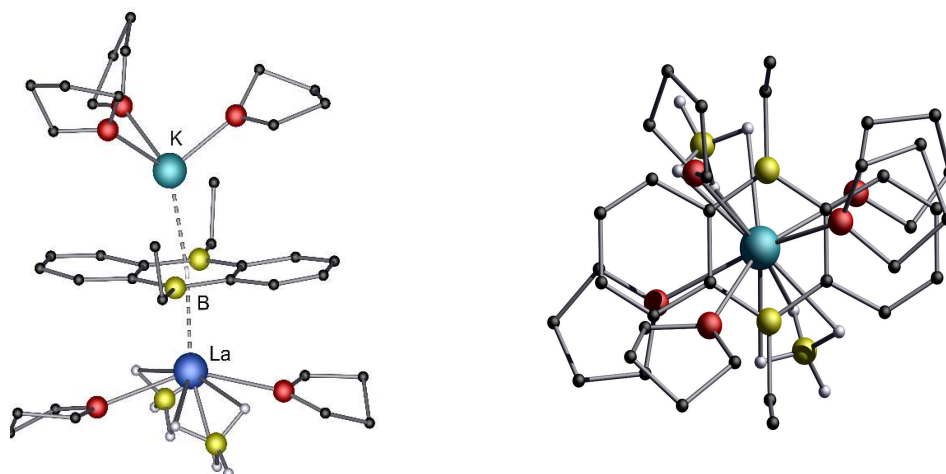
### 3.1.2 Homoleptische Mono- und Bis-DEDBA-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoide

Die Synthese des im Folgenden verwendeten 9,10-Diethyl-9,10-Diborataanthracendiidliganden  $[K_2(DEDBA)]$  (**1**, DEDBA = 9,10-Diethyl-9,10-Diborataanthracendiid) wurde gemäß einer modifizierten Vorschrift von Wagner *et al.* durchgeführt.<sup>[202]</sup> Dafür wurde ausgehend von Bis(trimethylsilyl)benzol durch Reaktion mit  $BBr_3$  das tricyclische 9,10-Dibromo-9,10-Diborataanthracen erhalten, welches durch die Reaktion mit Ethylmagnesiumbromid funktionalisiert wurde. Das aus dieser Reaktion resultierende neutrale 9,10-Diethyl-9,10-Diborataanthracen wurde in einem weiteren Schritt durch Zugabe eines Überschusses elementaren Kaliums in THF zum 9,10-Diethyl-9,10-Diborataanthracendiid reduziert. Um die Eignung des DEDBAs als Ligand in der Koordinationssphäre dreiwertiger Lanthanoidionen zu untersuchen, erfolgte im Rahmen ersterer Reaktionen die Umsetzung des Kaliumsalzes mit äquimolaren Mengen  $[La^{III}(BH_4)_3(thf)_3]$  (Schema 3.2, oben). Nach Filtration, Einengen der Reaktionslösung unter reduziertem Druck und Lagerung bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  konnten Einkristalle des tiefroten Halbsandwichkomplexes  $[K(thf)_3(La^{III})(\mu-\eta^6:\eta^6-DEDBA)(\eta^3-BH_4)_2(thf)_2]$  (**2-La**) isoliert werden. Die Verbindung **2-La** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Entgegen der Erwartung wurde nicht die Verbindung  $[La^{III}(\eta^6-DEDBA)(\eta^3-BH_4)(thf)_3]$  durch Elimination von zwei äquivalenten Kaliumborhydrid erhalten, sondern der at-Komplex. Dies lässt sich vermutlich durch die unzureichende koordinative Absättigung des Lanthans allein durch den DEDBA-Liganden und die vorhandenen THF-Moleküle erklären. Stattdessen wird eine Stabilisierung durch die elektrostatische Wechselwirkung des  $BH_4^-$  mit dem  $La^{III}$ -Ion erreicht. Dabei ist eine deutliche Ähnlichkeit zum Strukturmotiv der silylierten Cot-Komplexe  $[Ln^{III}(\eta^8-Cot^{TIPS})(\eta^3-BH_4)(thf)_x]$ <sup>[190]</sup> zu erkennen. In diesem System verhindert höchstwahrscheinlich die erhöhte Ladungsdichte des Cot-Liganden im Vergleich zur zentralen  $C_4B_2$ -Einheit die Ausbildung eines at-Komplexes. Die im Falle des heterozyklischen Liganden erhaltene Verbindung weist ein klavierstuhlartiges Koordinationsmotiv auf, bestehend aus einem Lanthanion, welches von einem  $\eta^6$ -DEDBA Liganden sowie zwei THF-Molekülen und zwei  $\eta^3$ - $BH_4$ -Ionen koordiniert wird (Abbildung 3.2). Es ist anzumerken, dass die hydridischen Wasserstoffatome der Borhydridliganden frei verfeinert wurden, sodass ihre Positionen (mit etwas verkürzten Bindungsabständen aufgrund der Messmethode) und der  $\eta^3$ -Koordinationsmodus im Festkörper belegt werden können.

Hierbei beträgt der La-Ct<sub>DEDBA</sub>-Abstand 2.4757(3) Å. Dies ist deutlich kürzer als der La-Ct<sub>C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>B</sub>-Abstand in der Verbindung  $[\{\text{Li}(\text{thf})_4\}\{(\text{C}_5\text{H}_6\text{B})_6\text{La}^{\text{III}}\text{Cl}\}]$ , welcher 2.6223(6) Å beträgt.<sup>[210]</sup> Dieser vergleichsweise kurze Abstand weist auf die stärkere elektrostatische Interaktion und ein damit resultierendes stärkeres Ligandenfeld dieses dianionischen sechsgliedrigen Liganden im Vergleich zu monoanionischen hin. Die La-C-Abstände liegen zwischen 2.888(3) Å und 2.907(3) Å, während die La-B-Abstände 2.889(4) Å und 2.901(4) Å betragen. Verbindung **2-La** stellt die erste Lanthanoidverbindung mit einem dianionischen sechsgliedrigen Liganden dar. Der Einfluss, den dieser in der Lanthanoidchemie neuartige Ligand auf die magnetischen Eigenschaften der entsprechenden Dy<sup>III</sup>- und Er<sup>III</sup>-Komplexe besitzt, soll im Verlauf dieses Kapitels erörtert werden (siehe hierzu Abschnitt 3.1.6). Zusätzlich befindet sich im Lanthanokomplex **2-La** oberhalb des zentralen sechsgliedrigen Rings ein  $\eta^6$ -koordiniertes Kaliumion mit einem K-Ct<sub>DEDBA</sub> Abstand von 2.6119(10) Å, welches zusätzlich von drei THF-Molekülen koordinativ abgesättigt wird. Die C-C- und C-B-Bindungslängen der zentralen C<sub>4</sub>B<sub>2</sub>-Einheit liegen zwischen 1.451(4) Å und 1.530(5) Å, was auf eine Beibehaltung der Aromatizität nach der Koordination des Lanthans hinweist. Vergleiche mit dem Kaliumsalz sind aufgrund dessen nicht vorhandener Einkristallstruktur nicht möglich. Angesichts der geringen isolierten Ausbeute (< 10 mg) sowie der starken Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit konnte keine weiterführende Analyse der Verbindung **2-La** erfolgen.

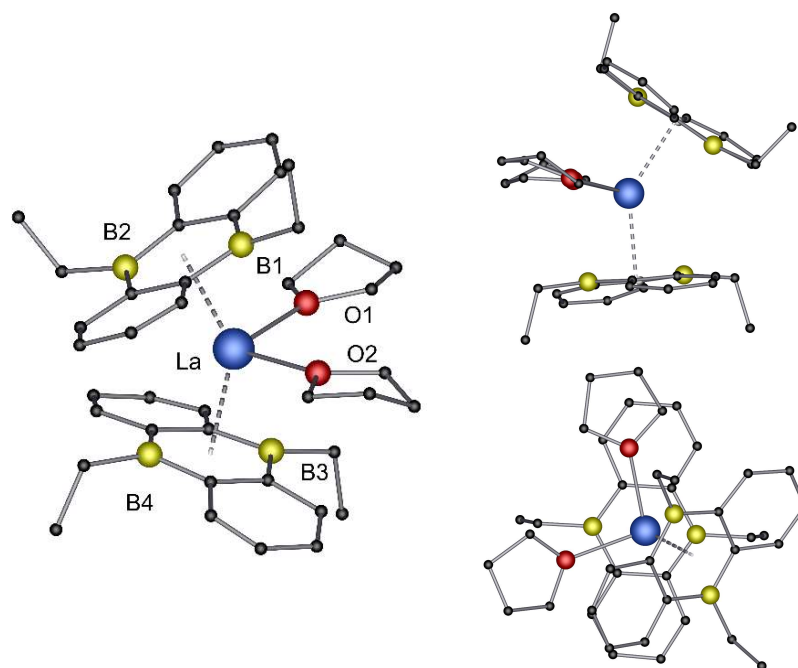


**Schema 3.2:** Synthese des Halbsandwichkomplexes  $[\text{K}(\text{thf})_3(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{La}^{\text{III}}(\text{BH}_4)_2(\text{thf})_2]$  (**2-La**) sowie des Sandwichkomplexes  $[\text{K}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{La}^{\text{III}}(\eta^6\text{-DEDBA})_2(\text{thf})_2]$  (**3-La**).



**Abbildung 3.2:** Links: Molekülstruktur der Verbindung  $[\text{K}(\text{thf})_3(\text{La}^{\text{III}})(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})(\eta^3\text{-BH}_4)_2(\text{thf})_2]$  **2-La** im Festkörper. Rechts: Ansicht entlang der K-Ct<sub>DEDBA</sub>-La-Achse. Alle Wasserstoffatome, außer die frei verfeinerten hydridischen, sind aus Gründen der besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: La-Ct<sub>DEDBA</sub> 2.4757(3), K-Ct<sub>DEDBA</sub> 2.6119(10), La-O1 2.565(2), La-O3 2.604(2), La-B1 2.889(4), La-B2 2.901(4), La-B3 2.695(4), La-B4 2.698(4), La-C1 2.891(3), La-C6 2.888(3), La-C7 2.907(3), La-C12 2.893(3), La-O1 2.565(2), La-O2 2.604(2), C1-B1 1.530(5), C1-C6 1.451(4), C6-B2 1.524(5), C7-B2 1.525(5), C12-B1 1.522(6), C1-C6 1.451(4), C7-C12 1.451(5); La-Ct<sub>DEDBA</sub>-K 172.09(2).

Basierend auf dieser ersten Synthese eines 1:1 Lanthanoidkomplexes mit DBA-Liganden sollen nun die entsprechenden 2:1 Komplexe dargestellt werden. Hierfür wurden zunächst zwei Äquivalente des Kaliumsalzes **1** mit einem Äquivalent  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_3]$  (Ln = La, Er, Dy) in THF umgesetzt (Schema 3.2, unten). Nach Filtration der Reaktionsmischung wurden erste Kristallisationsversuche aus THF, Toluol, Diethylether, Dimethylglycol, Heptan, Fluorbenzol, Difluorbenzol und Mischungen dieser durchgeführt. Diese verliefen jedoch erfolglos, sodass ein Äquivalent des Kronenethers [18-Krone-6] zu einer konzentrieren Lösung von  $[\text{K}(\text{La}^{\text{III}}(\eta^6\text{-DEDBA})_2(\text{thf})_2)]$  in THF gegeben wurde, um die Verbindungen  $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{La}^{\text{III}}(\eta^6\text{-DEDBA})_2(\text{thf})_2]$  **3-La** in Form roter Kristalle zu erhalten. Dies war jedoch erst nach etlichen Versuchen erfolgreich, wobei sonst immer unlöslicher amorpher Feststoff erhalten wurde. Versuche zur Synthese der analogen Er<sup>III</sup> und Dy<sup>III</sup> Verbindung waren nicht erfolgreich. Somit kann der direkte Einfluss des dianionischen sechsgliedrigen Heterozyklus auf die magnetischen Eigenschaften dieser Ionen nicht in rein homoleptischen Komplexen bestimmt werden und entsprechende Coliganden sind nötig, um Verbindungen dieser Ionen zu isolieren (siehe unten). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von ausreichend hoher Qualität konnten nur im Falle von **3-La** erhalten werden.



**Abbildung 3.3:** Links: Molekülstruktur der Verbindung  $[K(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{La}^{\text{III}}(\eta^6\text{-DEDBA})_2(\text{thf})_2]$  **3-La** im Festkörper. Rechts oben: Seitliche Ansicht. Rechts unten: Ansicht entlang der  $\text{Ct}_{\text{DEDBA}}\text{-La}$  Achse. Wasserstoffatome, sowie das  $[K(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2]^+$ -Gegenion sind aus Gründen der besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: La- $\text{Ct}_{\text{DEDBA}1}$  2.5262(5), La- $\text{Ct}_{\text{DEDBA}2}$  2.5237(5), La-O1 2.544(6), La-O2 2.545(6), La-B1 2.958(10), La-B2 2.915(10), La-B3 2.922(10), La-B4 2.905(10),  $\text{Ct}_{\text{DEDBA}1}\text{-La-Ct}_{\text{DEDBA}2}$  142.37(2), O1-La-O2 96.0(2).

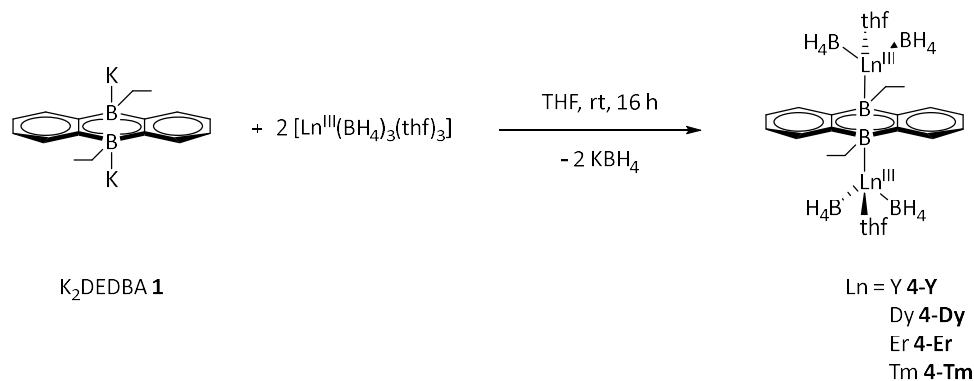
Verbindung **3-La** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$  mit einer  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^6\text{-DEDBA})_2(\text{thf})_2]$ -Einheit sowie zwei halben  $[K(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2]^+$ -Fragmenten in der asymmetrischen Einheit. Das zentrale Lanthanion wird von zwei DEDBA-Liganden sowie zwei THF-Molekülen koordiniert (Abbildung 3.3). Der Ladungsausgleich erfolgt durch ein Kaliumion, das von einem [18-Krone-6] sowie zwei THF-Molekülen koordiniert wird und räumlich separiert vorliegt. Die  $\text{Ct}_{\text{DEDBA}}\text{-La}$  Abstände betragen 2.5262(5) Å und 2.5237(5) Å und sind im Vergleich zur Verbindung **2-La** etwas vergrößert, jedoch geringer als in Verbindung  $[\{\text{Li}(\text{thf})_4\}\{(\text{C}_5\text{H}_6\text{B})_6\text{La}^{\text{III}}_2\text{Cl}\}]$  mit 2.6223(6) Å.<sup>[210]</sup> Die La-C-Abstände liegen zwischen 2.916(9) Å und 2.997(9) Å, während die La-B-Abstände zwischen 2.905(10) Å und 2.958(10) Å liegen. Die beiden DEDBA-Liganden weichen mit einem  $\text{Ct}_{\text{DEDBA}1}\text{-La-Ct}_{\text{DEDBA}2}$  Winkel von 142.37(2)° (Abbildung 3.3, rechts oben) von einer linearen Ct-Ln-Ct Anordnung ab, was vermutlich auf die sterische Repulsion zwischen den Liganden und den THF-Molekülen zurückzuführen ist. Zusätzlich sind die beiden Liganden entlang der  $\text{Ct}_{\text{DEDBA}}\text{-La}$  Achse um 57.4(6)° verdreht



Abbildung 3.3, rechts unten), was auf eine sterische Abstoßung der Liganden untereinander zurückzuführen ist.

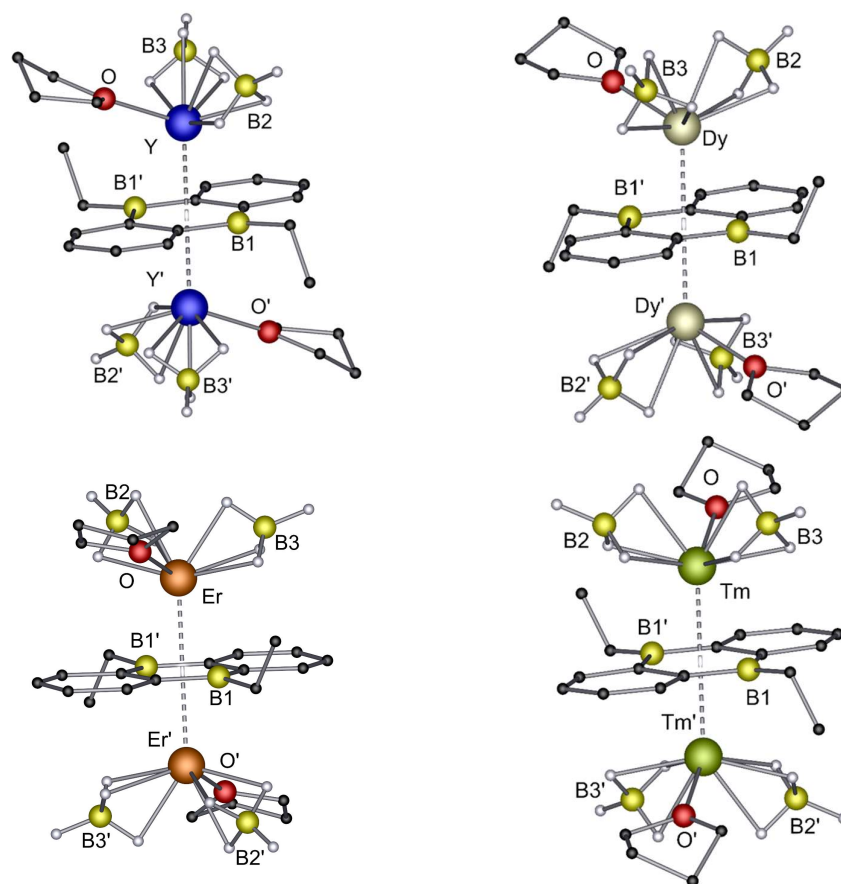
Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung **3-La** in THF bei Raumtemperatur sowie in weiteren gängigen polaren Lösungsmitteln waren aussagekräftige NMR-spektroskopische Untersuchungen nicht möglich. Aufgrund genau dieser Problematik, welche nicht nur eine vollständige Charakterisierung der Spezies verhinderte, sondern auch deren Handhabung und Kristallisation enorm erschwerte (siehe oben), wurden Versuche zur Erhöhung der Löslichkeit durch Implementation geeigneter Coliganden angestellt. Analog zur verbesserten Löslichkeit von  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_3]$  in unpolaren Lösemitteln im Vergleich zu  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{X}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )<sup>[211]</sup> wurden nun zwei Äquivalente  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_3]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}$ ) mit einem Äquivalent des Kaliumsalzes **1** umgesetzt (Schema 3.3). Die nun in vierfacher Ausführung vorhandenen Borhydridliganden sollten eine Extraktion mit Toluol ermöglichen und ein besseres Kristallisationsverhalten bewirken. Tatsächlich gelang so die Isolation der Verbindungen  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{BH}_4)_2(\text{thf})(\eta\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{BH}_4)_2(\text{thf})]$  (**4-Ln**,  $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}$ ). Nach Extraktion der Reaktionslösung mit heißem Toluol und Abkühlen auf Raumtemperatur wurden zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindungen **4-Ln** ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}$ ) erhalten. Die Verbindungen **4-Y** und **4-Dy** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit jeweils zwei halben Molekülen in der asymmetrischen Einheit, während die Verbindungen **4-Er** und **4-Tm** in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit jeweils einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit kristallisieren (Abbildung 3.4). Das inverse Sandwichmotiv wird durch die verbrückende  $\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6$ -Koordination zweier Lanthanoidionen durch einen DEDBA-Liganden erreicht. Die Koordinationssphäre der Lanthanoide wird zusätzlich durch jeweils ein THF-Molekül abgesättigt, sodass das für die dreiwertigen Lanthanoide weitverbreitete Klavierstuhlmotiv auftritt. Die  $\text{Ln}\text{-C}_{\text{DEDBA}}$ -Abstände betragen 2.3222(4) Å bei **4-Y**, 2.3234(4) Å bei **4-Dy**, 2.2824(3) Å bei **4-Er** sowie 2.2866(3) Å bei **4-Tm**. Die  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-C}$ -Abstände liegen zwischen 2.698(3) Å und 2.817(3) Å (**4-Y**), 2.738(3) Å und 2.795(4) Å (**4-Dy**), 2.694(6) Å und 2.749(6) Å (**4-Er**), 2.696(13) Å und 2.761(4) Å (**4-Tm**), während die  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-B}$ -Abstände 2.750(3) Å und 2.852(3) Å (**4-Y**), 2.797(4) Å und 2.802(4) Å (**4-Dy**), 2.733(6) Å und 2.769(6) Å (**4-Er**), 2.735(4) Å und 2.805(4) Å (**4-Tm**) betragen. Die apikalen Liganden nehmen in allen Fällen eine anti-periplanare Konformation, mit einem Torsionswinkel von 180.0°. Dies resultiert in einem Inversionszentrum, welches auf den Zentroid des DEDBA-Liganden fällt (Abbildung 3.5). Die hydridischen Wasserstoffatome der Borhydridliganden wurden frei verfeinert, um so die

Position und den  $\eta^3$ -Koordinationsmodus zu bestätigen. Die Verbindungsklasse **4** stellt die ersten inversen Sandwichverbindungen der dreiwertigen Lanthanoide dar, welche durch einen Heterozyklus verbrückt vorliegen. Für das, in der Lanthanoidchemie ubiquitär genutzte, Cot-System sind Beispiele für verbrückende Multideckerkomplexe bekannt (siehe hierzu Kapitel 1.2), jedoch wurden bisher keine inversen Sandwichverbindungen der dreiwertigen Lanthanoide mit apikalen Pseudohalogeniden dargestellt.

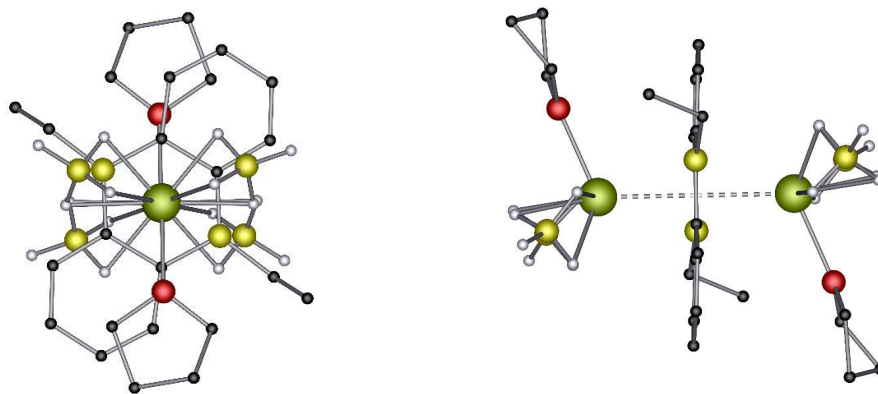


**Schema 3.3:** Synthese der inversen Sandwichverbindungen [Ln<sup>III</sup>(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(thf)( $\mu$ - $\eta^6$ : $\eta^6$ -DEDBA)Ln<sup>III</sup>(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(thf)] (**4-Ln**, Ln = Y, Dy, Er, Tm).

Eine zu der in Schema 3.3 dargestellten analoge Reaktion ausgehend von [Sm<sup>III</sup>(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] ist nicht möglich. Hierbei wurden quantitative Mengen an [Sm<sup>II</sup>(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] durch *in situ* Reduktion des eingesetzten [K<sub>2</sub>(DEDBA)] erhalten. Dieses Reaktionsverhalten kann durch die Redoxpotentiale der Reaktionsteilnehmer erklärt werden. Das Redoxpotential des Kaliumsalzes **1** beträgt dabei -2.01 V vs. FcH/FcH<sup>+</sup> (FcH = Ferrocen),<sup>[202]</sup> während das Potential des Redoxpaares Sm<sup>III</sup>/Sm<sup>II</sup> -1.55 V beträgt.<sup>[212]</sup> Dementsprechend ist dieselbe Reaktion mit Yb<sup>III</sup> und Eu<sup>III</sup> (Eu<sup>II</sup> wird selbst von Borhydriden reduziert) ebenfalls nicht durchführbar. Die Synthese von **4-Tm** ist folglich wiederum möglich, da das Redoxpotential des Paares Tm<sup>III</sup>/Tm<sup>II</sup> etwa -2.3 V beträgt.<sup>[212]</sup>



**Abbildung 3.4:** Molekülstrukturen der Verbindungen **4-Y** (links oben), **4-Dy** (rechts oben), **4-Er** (links unten) und **4-Tm** (rechts unten) im Festkörper. Statistische Fehlorderungen innerhalb des DEDBA-Liganden sowie der THF-Moleküle als auch die nicht hydridischen Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: **4-Y**: Y-Ct<sub>DEDBA</sub> 2.3222(4), Y-O 2.285(2), Y-B1 2.750(3), Y-B1' 2.852(3), Y-B2 2.497(3), Y-B3 2.470(4), C1-B1 1.545(4), C6'-B1 1.545(4), C1-C6 1.453(5); Y-Ct<sub>DEDBA</sub>-Y 180.00, O-Y-B2 93.79(10), O-Y-B3 100.15(11), B2-Y-B3 104.37(12), O-Y-Y'-O' 180.00, B2-Y-Y'-B2' 180.00, B3-Y-Y'-B3' 180.00. **4-Dy**: Dy-Ct<sub>DEDBA</sub> 2.3234(3), Dy-O 2.302(2), Dy-B1 2.802(4), Dy-B1' 2.797(4), Dy-B2 2.480(5), Dy-B3 2.477(5), C1-B1 1.558(5), C6'-B1 1.539(6), C1-C6 1.472(4); Dy-Ct<sub>DEDBA</sub>-Dy 180.00, O-Dy-B2 92.54(13), O-Dy-B3 95.08(13), B2-Dy-B3 108.3(2), O-Dy-Dy'-O' 180.00, B2-Dy-Dy'-B2' 180.00, B3-Dy-Dy'-B3' 180.00. **4-Er**: Er-Ct<sub>DEDBA</sub> 2.2824(3), Er-O 2.258(5), Er-B1 2.769(9), Er-B1' 2.733(6), Er-B2 2.448(8), Er-B3 2.419(9), C1-B1 1.527(9), C6'-B1 1.20(9), C1-C6 1.450(8); Er-Ct<sub>DEDBA</sub>-Er 179.99, O-Er-B2 95.2(3), O-Er-B3 98.4(3), B2-Er-B3 106.0(3), O-Er-Er'-O' 180.00, B2-Er-Er'-B2' 180.00, B3-Er-Er'-B3' 180.00. **4-Tm**: Tm-Ct<sub>DEDBA</sub> 2.2866(3), Tm-O 2.261(3), Tm-B1 2.735(4), Tm-B1' 2.805(4), Tm-B2 2.433(6), Tm-B3 2.497(5), C1-B1 1.496(12), C6'-B1 1.547(6), C1-C6 1.508(12); Tm-Ct<sub>DEDBA</sub>-Tm 179.984(8), O-Tm-B2 97.3(2), O-Tm-B3 95.2 (2), B2-Tm-B3 107.1(2), O-Tm-Tm'-O' 180.00, B2-Tm-Tm'-B2' 180.00, B3-Tm-Tm'-B3' 180.00.



**Abbildung 3.5:** Molekülstruktur der Verbindung **4-Tm** im Festkörper. Links: Sicht entlang der Tm-Ct<sub>DEDBA</sub>-Tm' Achse. Rechts: Seitliche Ansicht. Alle nicht hydridischen Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

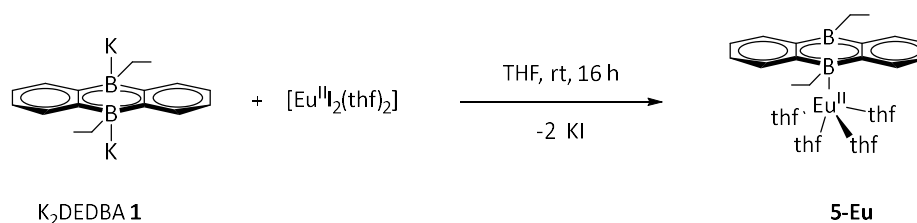
Aufgrund des paramagnetischen Verhaltens der Verbindungen **4-Dy**, **4-Er** und **4-Tm** wurde lediglich die Verbindung **4-Y** als diamagnetischer Modellkomplex NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei konnten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sämtliche detektierte Resonanzen dem DEDBA-Liganden, den THF-Molekülen und den Borhydridprotonen zugeordnet werden. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum wurden zwei Resonanzen bei  $\delta = -13.2$  ppm und  $\delta = -28.9$  ppm detektiert. Erstere konnte den Boratomen des DEDBA-Liganden zugeordnet werden und ist im Vergleich zum Kaliumsalz **1** ( $\delta = 27.0$  ppm) um 40.2 ppm zu geringeren Resonanzfrequenzen verschoben,<sup>[202]</sup> während letzteres aufgrund der charakteristischen Quintett-Aufspaltung den hydridischen Wasserstoffatomen der  $\text{BH}_4$ -Liganden zugeordnet werden kann.<sup>[190,211,213]</sup> Darüber hinaus konnte im zweidimensionalen  $^1\text{H}/^{89}\text{Y}$ -HMBC-Spektrum (HMBC = *heteronuclear multiple bond correlation*) ein Kreuzsignal zwischen den aromatischen Protonen des DEDBA-Liganden und den Yttriumatomen bei  $\delta = 135.3$  ppm beobachtet werden. Die Präsenz eines einzelnen Signals stützt die kristallographische Annahme der Äquivalenz beider Yttriumatome in Verbindung **4-Y**.

Die Verbindungsklasse **4** eröffnet durch die Anwesenheit apikaler Pseudohalogenide die Möglichkeit einer Folgefunktionalisierung. Somit könnten Multideckerkomplexe erhalten werden, welche über ein heterozyklisches Mitteldeck verbrückt sind, ein Ansatz der von grundlegendem strukturellem und magnetochemischem Interesse ist. Besonders die Synthese von  $\text{Dy}^{\text{III}}$ - und  $\text{Er}^{\text{III}}$ -Komplexen, welche über einen sechsgliedrigen Heterozyklus verbrückt sind, ist von fundamentalem Interesse für das Design von SMMs (siehe hierzu Kapitel 3.1.6). Die einzigen weiteren Beispiele für dreiwertige inverse Sandwichkomplexe mit apikalen

Pseudohalogenidliganden, stellen die Verbindungen  $[(\text{thf})(\text{BH}_4)_2\text{Ln}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^7\text{:}\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Ln}^{\text{III}}(\text{BH}_4)(\text{thf})_2]$  (Ln = Y, Nd, Dy, Er) dar.<sup>[85-86,214]</sup> In diesen Komplexen liegen die beiden Lanthanoidatome über ein Cycloheptatrientrianion verbrückt vor, sodass eines der Ionen von einem THF-Molekül und zwei Borhydridliganden und das andere Ion von zwei THF Molekülen und einem Borhydridliganden koordiniert wird.

### 3.1.3 DEDBA-Komplexe der zweiwertigen Lanthanoide

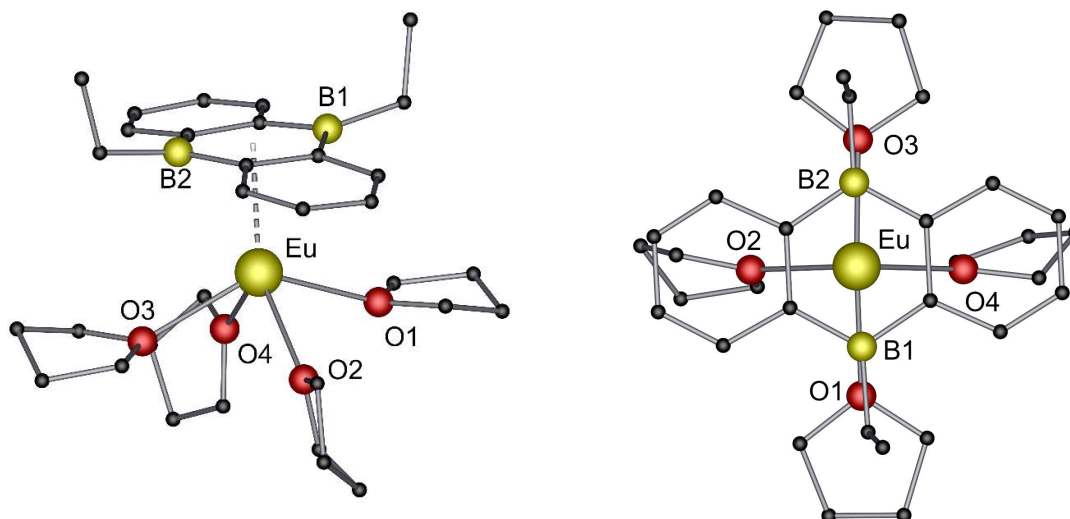
Basierend auf den Ergebnissen des vorangegangenen Kapitels sollen nun divalente Lanthanoidkomplexe des 9,10-Diborataanthracendiid hergestellt werden. Die Umsetzung eines Äquivalents  $[\text{Eu}^{\text{II}}\text{I}_2(\text{thf})_2]$  mit einem Äquivalent  $[\text{K}_2(\text{DEDBA})]$  (**1**) führte nach Filtration und Kristallisation aus THF bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  zur Isolation des Halbsandwichkomplexes  $[\text{Eu}^{\text{II}}(\eta^6\text{-DEDBA})(\text{thf})_4]$  (**5-Eu**) in der Form gelber Kristalle (Schema 3.4). Verbindung **5-Eu** bildet den ersten divalenten Lanthanoid-Halbsandwichkomplex mit sechsgliedrigen Liganden. Dieses Strukturmotiv ist mit anderen Liganden wie dem Cyclooctatetraendiid bereits bekannt, beispielsweise in den Verbindungen  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^6\text{-Cot}^{\text{R}})(\text{L})_3]$  ( $\text{Ln}^{\text{II}} = \text{Yb}$ ,  $\text{Cot}^{\text{R}} = \text{Cot}$  und  $\text{L} = \text{Pyridin}$ ;  $\text{Ln}^{\text{II}} = \text{Eu}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Cot}^{\text{R}} = \text{Cot}^{\text{TIPS}}$  und  $\text{L} = \text{thf}$ ).<sup>[135,215]</sup> Im Gegensatz zu diesen Cot-Komplexen wird das Lanthanoidion im Falle des DEDBA-Liganden von vier statt drei Donormolekülen koordiniert, was vermutlich auf die geringere Ringgröße der zentralen  $\text{C}_4\text{B}_2$ -Einheit sowie Donorstärke des DEDBA-Liganden zurückzuführen ist.



**Schema 3.4:** Synthese des Halbsandwichkomplexes  $[\text{Eu}^{\text{II}}(\eta^6\text{-DEDBA})(\text{thf})_4]$  (**5-Eu**).

Durchgeführte Versuche zur Synthese entsprechender Verbindungen des  $\text{Sm}^{\text{II}}$  und  $\text{Yb}^{\text{II}}$  zeigten sich erfolglos. Im Falle des divalenten  $\text{Sm}$  konnte zwar kristallines Material isoliert werden, dieses war allerdings auch nach mehrfachem Umkristallisieren nicht von ausreichend hoher Qualität, um eine Röntgenstrukturanalyse daran durchführen zu können. Verbindung **5-Eu** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 3.6). Der  $\text{Eu-Ct}_{\text{DEDBA}}$ -Abstand beträgt  $2.4767(2)\text{ \AA}$  und die  $\text{Eu-C}$ -Abstände liegen zwischen  $2.841(4)\text{ \AA}$  und  $2.894(4)\text{ \AA}$ . Die  $\text{Eu-B}$ -Abstände belaufen sich auf  $2.956(5)\text{ \AA}$  und  $2.961(4)\text{ \AA}$  und sind somit vergleichbar mit den entsprechenden Abständen in Verbindung **2-La**. Zwei der vier koordinierenden THF-Liganden sind koplanar zur Ringebene ausgerichtet, während die anderen beiden orthogonal zu dieser stehen. Die beiden koplanaren THF-Liganden weisen mit  $\text{Eu-O}$ -Abständen von  $2.568(3)\text{ \AA}$  und  $2.572(3)\text{ \AA}$  eine etwas längere Bindung auf als die beiden orthogonalen THF-Liganden ( $2.345(3)\text{ \AA}$  und  $2.526(3)\text{ \AA}$ ). Auch der

O-Eu-O-Winkel, der koplanar angeordneten THF-Einheiten, ist mit  $135.97(10)^\circ$  größer, verglichen mit den  $102.86(9)^\circ$  der orthogonalen Liganden. Wie auch die Verbindungen  $[\text{K}(\text{thf})_3(\text{La}^{\text{III}})(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})(\eta^3\text{-BH}_4)_2(\text{thf})_2]$  (**2-La**) und  $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{La}^{\text{III}}(\eta^6\text{-DEDBA})_2(\text{thf})_2]$  (**3-La**), weist Verbindung **5-Eu** eine geringe Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln auf, weshalb Versuche zur Isolation der THF-freien Verbindung erfolglos blieben.

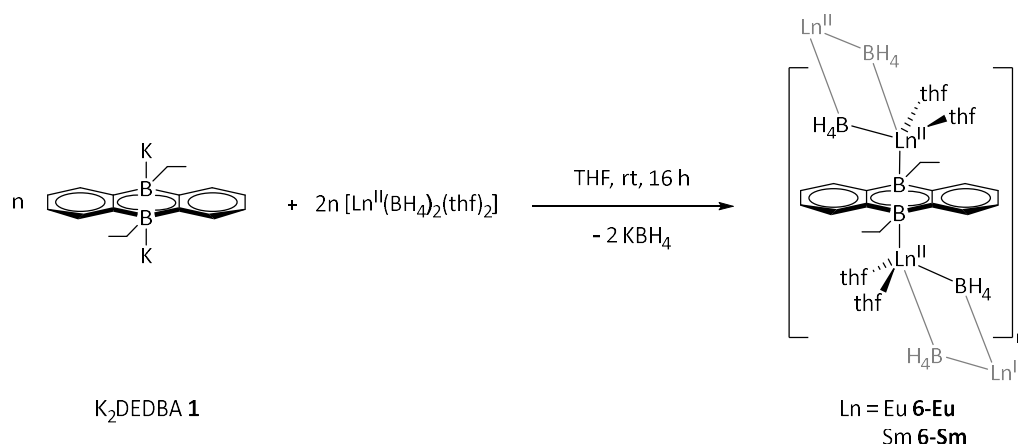


**Abbildung 3.6:** Links: Molekülstruktur der Verbindung  $[\text{Eu}^{\text{II}}(\eta^6\text{-DEDBA})(\text{thf})_4]$  **5-Eu** im Festkörper. Rechts: Sicht entlang der Eu-Ct<sub>DEDBA</sub>-Achse. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Eu-Ct<sub>DEDBA</sub> 2.4767(2), Eu-O1 2.568(3), Eu-O2 2.535(3), Eu-O3 2.572(3), Eu-O4 2.526(3), Eu-B1 2.956(5), Eu-B2 2.961(4), Eu-C1 2.841(4), Eu-C6 2.871(4), Eu-C7 2.879(4), Eu-C12 2.894(4), O1-Eu-O2 77.51(10), O1-Eu-O3 135.97(10), O2-Eu-O4 102.86(9), O2-Eu-O3 77.30(9), Ct<sub>DEDBA</sub>-Eu-O1 111.08(6), Ct<sub>DEDBA</sub>-Eu-O2 129.56(6).

Analog zur Verbindungsklasse **4** sollte nun auch im Falle zweiwertiger Lanthanoidzentren die Isolation der inversen Sandwichverbindungen  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\text{BH}_4)(\text{thf})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{Ln}^{\text{II}}(\text{BH}_4)(\text{thf})_2]$  **6-Ln** durch den Einsatz von Borhydridliganden erfolgen. Hierzu wurde das Kaliumsalz **1** mit zwei Äquivalenten  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\text{BH}_4)_2(\text{thf})_2]$  (Ln = Eu, Sm) in einer Salzeliminierungsreaktion umgesetzt (Schema 3.5). Entgegen der Erwartung monomere Komplexe zu isolieren, wurden die Verbindungen **6-Ln** als eindimensionale zickzackförmige Koordinationspolymere der Form  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\text{BH}_4)(\text{thf})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{Ln}^{\text{II}}(\text{BH}_4)(\text{thf})_2]_n$  erhalten. Dabei werden die monomeren  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\text{BH}_4)(\text{thf})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{Ln}^{\text{II}}(\text{BH}_4)(\text{thf})_2]$ -Einheiten über die Borhydridliganden verbrückt. Die Darstellung der Samariumverbindung (**6-Sm**) gelang auch durch Reaktion von einem Äquivalent des Kaliumsalzes **1** mit einem Äquivalent  $[\text{Sm}^{\text{III}}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_3]$ . Hierbei wird, wie schon in Kapitel 3.1.2 beschrieben, das dreiwertige Samarium durch den DEDBA-Liganden

*in situ* zur zweiwertigen Spezies reduziert. Diese geht im Anschluss mit einem halben Äquivalent des verbleibenden Kaliumsalzes eine Salzeliminierungsreaktion ein. Die Ausbeuten dieser Route sind allerdings beträchtlich geringer als über eine konventionelle Salzmetathese zwischen der divalenten Samariumvorstufe und dem Kaliumsalz **1**. Versuche zur Isolation der analogen Ytterbiumverbindung waren erfolglos.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindungen **6-Ln** konnten durch langsames Abdampfen einer THF-Lösung der jeweiligen Verbindung bei Raumtemperatur erhalten werden. Dabei kristallisieren die isomorphen Verbindungen in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit jeweils einem halben Monomer in der asymmetrischen Einheit. Die Verbindungen **6-Ln** weisen ein inverses Sandwichstrukturmotiv auf, wobei jedes Lanthanoidion in einer klavierstuhlartigen Koordinationsgeometrie vorliegt. Die Molekülstrukturen im Festkörper sind in Abbildung 3.7 aus verschiedenen Perspektiven dargestellt.



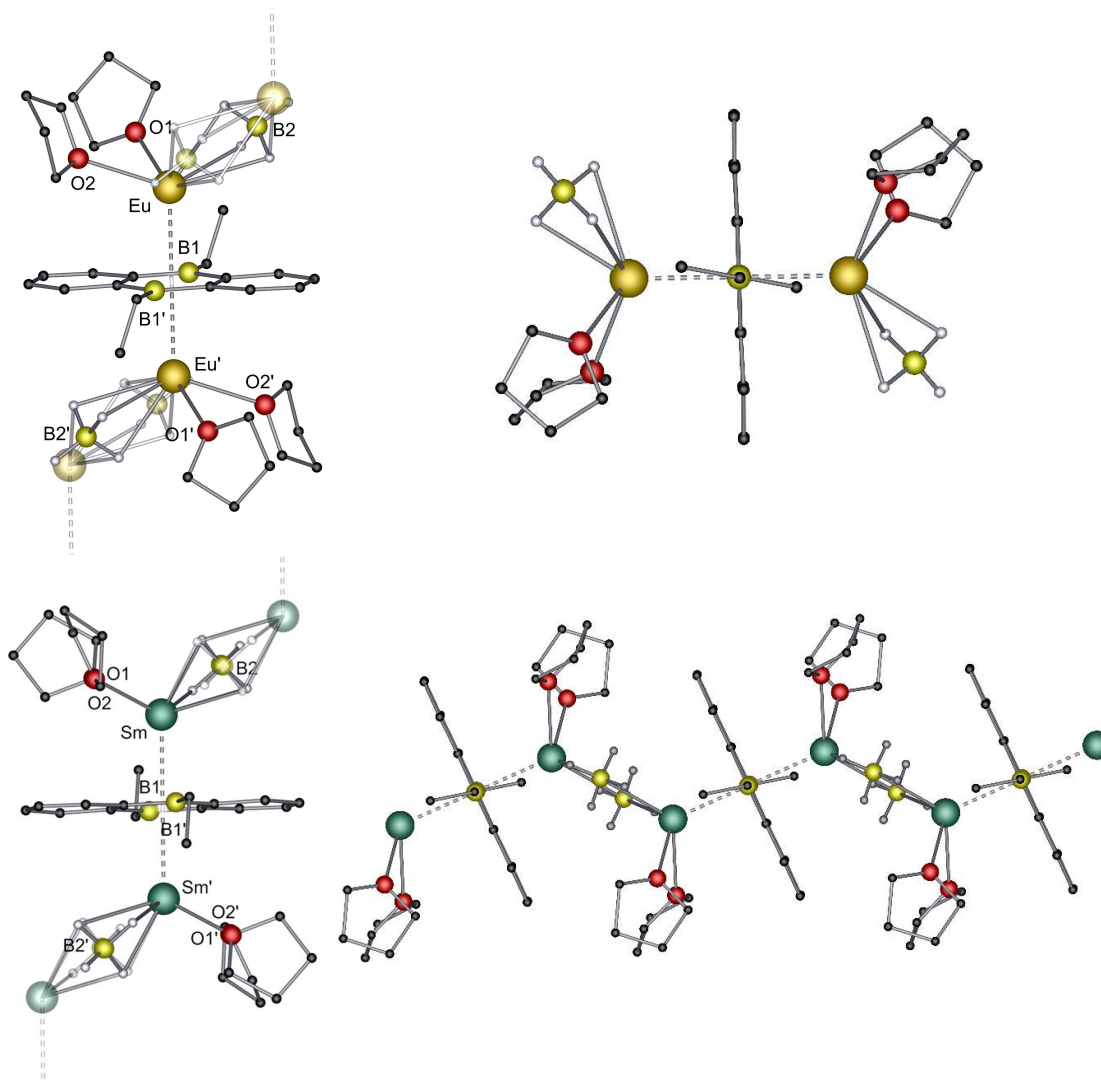
**Schema 3.5:** Synthese der Koordinationspolymere  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\text{BH}_4)(\text{thf})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDDBA})\text{Ln}^{\text{II}}(\text{BH}_4)(\text{thf})_2]_n$  (**6-Ln**, Ln = Eu, Sm).

Die Position (siehe oben) sowie der Koordinationsmodus der Borhydridliganden konnte durch freie Verfeinerung der hydridischen Wasserstoffatome bestimmt werden. Beide Borhydridliganden koordinieren jeweils in einem  $\eta^3$ -Bindungsmodus an das entsprechende Lanthanoid. Durch eine zusätzliche  $\eta^2$ -Koordination an ein Lanthanoidion der benachbarten monomeren Einheit entsteht so eine polymere Struktur, welche durch  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^3\text{-BH}_4^-$ -Liganden verbrückt ist. Neben den Borhydridliganden werden die Lanthanoidionen durch jeweils zwei THF-Liganden koordinativ abgesättigt und liegen ideal linear in einem



$\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6$ -Koordinationsmodus mit einem  $\text{Ln-Ct}_{\text{DEDBA}}\text{-Ln}'$  Winkel von  $180.00^\circ$  vor. Der DEDBA-Ligand ist weiterhin planar und die C-C- und C-B-Abstände liegen im Vergleich zu Verbindung **2-La** nahezu unverändert vor, was auf eine Beibehaltung des aromatischen Charakters schließen lässt. Die  $\text{Ln}^{\text{II}}\text{-Ct}_{\text{DEDBA}}$ -Abstände betragen  $2.5532(4)$  Å in **6-Eu** und  $2.5722(3)$  Å in **6-Sm** und sind verglichen mit Verbindung **5-Eu** ( $2.4767(2)$  Å) etwas verlängert. An dieser Stelle sei weiterhin angemerkt, dass für Verbindung **6-Eu** keinerlei lumineszente Eigenschaften beobachtet werden konnten, weder bei Raumtemperatur noch bei 77 K. Dies ist für  $\text{Eu}^{\text{II}}$ -Verbindungen recht ungewöhnlich, da insbesondere Borhydridliganden zu starker Lumineszenz führen.<sup>[216]</sup> Die Ursache hierfür ist zum aktuellen Zeitpunkt unbekannt.

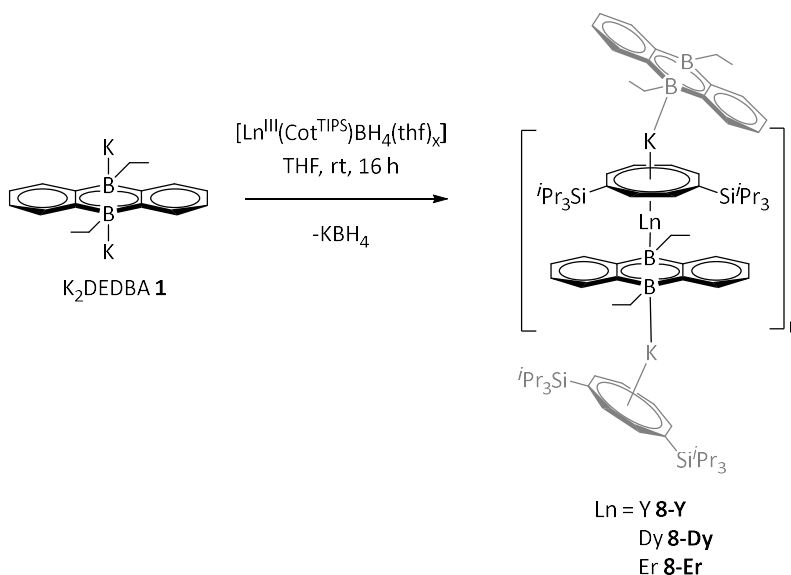
Wie auch Verbindungsklasse **4** bietet Verbindungsklasse **6** durch die Anwesenheit apikaler Pseudohalogenide die Möglichkeit einer Folgefunktionalisierung. Durch die zweiwertigen Oxidationsstufe und das damit verbundene Auftreten eines einzelnen Borhydrids pro Lanthanoid kommt zwanglos die Reaktion mit monoanionischen Liganden wie beispielsweise Cyclopentadienidderivaten in Frage. Solche Funktionalisierungen mit rein kohlenstoffbasierten Liganden als auch Heterozyklen sind Gegenstand aktueller Forschung innerhalb unserer Arbeitsgruppe. Auch die Synthese einer zweikernigen  $\text{Dy}^{\text{II}}$ -Verbindung mit stabilisierenden axialen Liganden wie Cp oder Amidinaten könnte zur Isolation von vielversprechenden divalenten Dysprosium SMMs führen.<sup>[217]</sup>



**Abbildung 3.7:** Ausschnitt der polymeren Strukturen der Verbindungen **6-Eu** (links oben) und **6-Sm** (links unten) im Festkörper. Rechts oben: Seitliche Ansicht einer monomeren Einheit von **6-Eu**. Rechts unten: Drei monomere Einheiten von **6-Sm**. Nicht hydridische Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: **6-Eu**: Eu-Ct<sub>DEDBA</sub> 2.5532(4), Eu-O1 2.588(4), Eu-O2 2.599(3), Eu-B1 3.004(6), Eu-B1' 2.952(5), Eu-B2 2.856(2), Eu-B2' 2.892(3), Eu-C1 2.2.944(5), Eu-C1' 2.958(5), Eu-C6 2.920(5), Eu-C6' 2.985(5), Eu-Ct<sub>DEDBA</sub>-Eu' 180.00, B2-Eu-Eu'-B2' 180.00, O1-Eu-Eu'-O1' 180.00, O2-Eu-Eu'-O2' 180.00. **6-Sm**: Sm-Ct<sub>DEDBA</sub> 2.5722(3), Sm-O1 2.625(3), Sm-O2 2.614(4), Sm-B1 3.030(6), Sm-B1' 2.968(6), Sm-B2 2.870(6), Sm-B2' 2.922(6), Sm-C1 2.944(5), Sm-C1' 3.006(5), Sm-C6 2.968(5), Sm-C6' 2.980(5), Sm-Ct<sub>DEDBA</sub>-Sm' 180.00, B2-Sm-Sm'-B2' 180.00, O1-Sm-Sm'-O1' 180.00, O2-Sm-Sm'-O2' 180.00.

### 3.1.4 Heteroleptische Lewis-Basen freie Koordinationspolymere auf Basis des DEDBA-Liganden

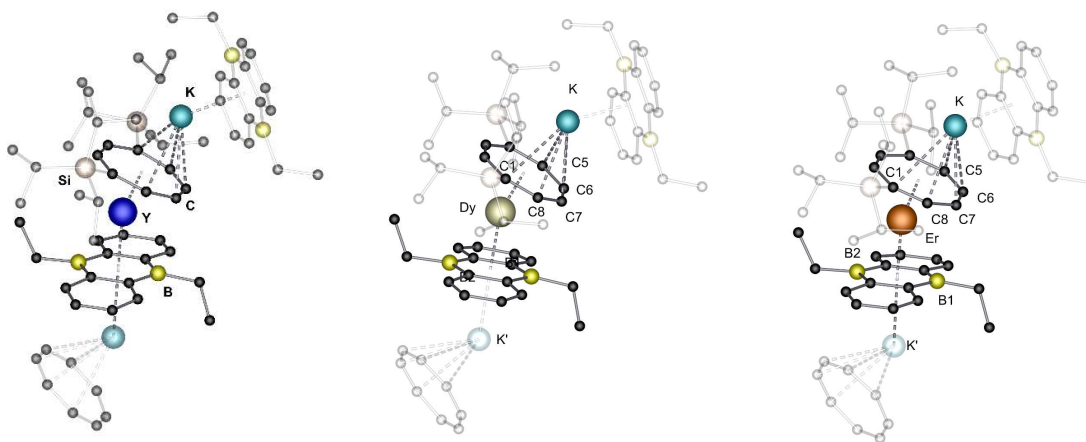
Wie im vorausgegangenen Kapitel bereits an einigen Stellen angemerkt, weisen die homoleptischen DEDBA-Lanthanoidkomplexe ohne apikale Borhydridliganden eine geringe Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln auf, was die Kristallisation dieser Verbindungen erschwert. Aus diesem Grund soll nun das weitläufig genutzte  $\text{Cot}^{\text{TIPS}}$ -System als Coligand genutzt werden.<sup>[103,135,190]</sup> Die sperrigen TIPS-Gruppen (TIPS = Triisopropylsilyl) bieten eine suffiziente sterische Abschirmung sowie Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.<sup>[103,135,190]</sup> Um dies zu bewerkstelligen, wurden die bereits etablierten Halbsandwichkomplexe  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\text{BH}_4)(\text{thf})_x]$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Y}^{\text{III}}$  (**7-Y**),  $\text{Sm}^{\text{III}}$ ,  $\text{Dy}^{\text{III}}$  (**7-Dy**),  $\text{Er}^{\text{III}}$ ) als Ausgangsverbindungen gewählt (Synthese der Y- und Dy-Verbindung siehe Kapitel 4.2.9).<sup>[190,213]</sup> Salzeliminierungsreaktionen zwischen äquimolaren Mengen  $[\text{K}_2(\text{DEDBA})]$  (**1**) und **7-Ln** ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}$ ) in THF ergaben die heteroleptischen Sandwichkomplexe  $[\text{K}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^6\text{-DEDBA})]$  **8-Ln** ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Y}^{\text{III}}, \text{Dy}^{\text{III}}, \text{Er}^{\text{III}}$ ) (Schema 3.6).



**Schema 3.6:** Synthese der Koordinationspolymere  $[\text{K}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^6\text{-DEDBA})]_n$  **8-Ln** ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}$ ).<sup>[193]</sup>

Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wurden die Rohprodukte mit Toluol extrahiert und zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle nach langsamem Abdampfen der erhaltenen Lösungen isoliert. Die Verbindungsklasse **8** bildet im Festkörper isostrukturelle, heteroleptische und Lewis-Basen freie eindimensionale Koordinationspolymere aus

(Abbildung 3.8). Diese kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit jeweils einer  $[K(\eta^6\text{-DEDBA})\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ -Einheit und einem Molekül Toluol in der asymmetrischen Einheit.



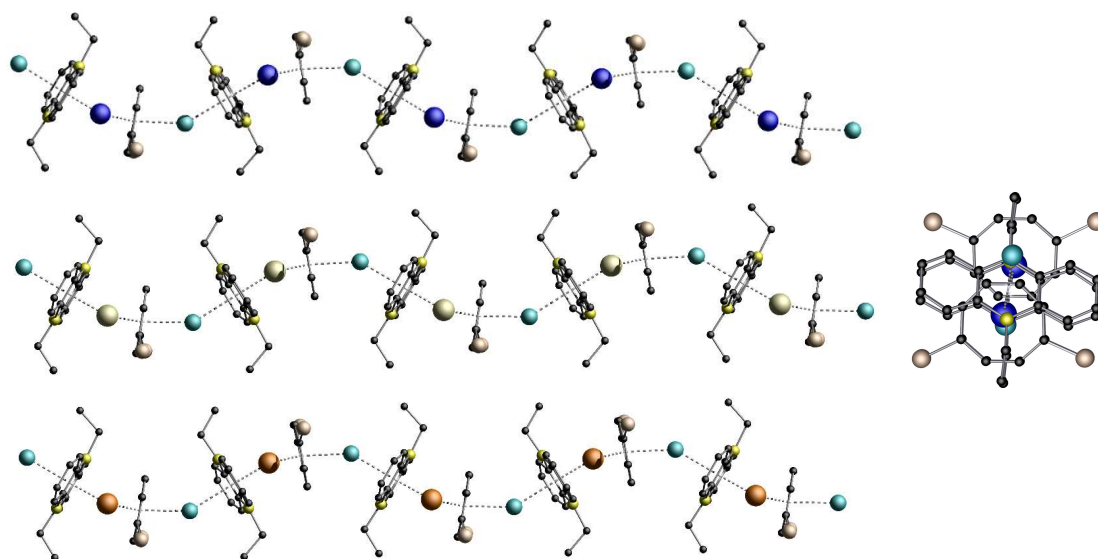
**Abbildung 3.8:** Strukturen der asymmetrischen Einheiten der Verbindungen  $[K(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^6\text{-DEDBA})]$  **8-Y** (links), **8-Dy** (mitte) und **8-Er** (rechts) im Festkörper. Wasserstoffatome und Toluolmoleküle sind zur besseren Übersicht nicht und TIPS-Gruppen transparent dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: **8-Y**: Y-Ct<sub>DEDBA</sub> 2.2362(5), Y-Ct<sub>Cot</sub> 1.7738(5), K-Ct<sub>Cot</sub> 2.647(1), K-Ct<sub>DEDBA</sub> 2.7233(11), Y-B1 2.675(5), Y-B2 2.721(5), Y-C<sub>Cot</sub> 2.504(6)-2.623(5), Y-C<sub>DEDBA</sub> 2.678(5)-2.702(6), K-B1 2.675(5), K-B2 2.721(5), K-C<sub>Cot</sub> 2.993(5)-3.443(5), K-C<sub>DEDBA</sub> 3.045(6)-3.155(6), Ct<sub>Cot</sub>-Y-Ct<sub>DEDBA</sub> 160.74(3), Ct<sub>Cot</sub>-K-Ct<sub>DEDBA</sub> 146.75(4), Y-Ct<sub>Cot</sub>-K 170.03 (3), Y-Ct<sub>DEDBA</sub>-K 177.75(3). **8-Dy**: Dy-Ct<sub>Cot</sub> 1.7906(3), Dy-Ct<sub>DEDBA</sub> 2.2619(3), K-Ct<sub>Cot</sub> 2.6617(7), K-Ct<sub>DEDBA</sub> 2.6617(7), Dy-B1 2.721(4), Dy-B2 2.744(3), Dy-C<sub>Cot</sub> 2.510(4)-2.643(4), Dy-C<sub>DEDBA</sub> 2.699(5)-2.728(5), K-B1 3.156(4), K-B2 3.148(4), K-C<sub>Cot</sub> 3.017(5)-3.442(5), K-C<sub>DEDBA</sub> 3.068(5)-3.168(5), Ct<sub>Cot</sub>-Dy-Ct<sub>DEDBA</sub> 159.75(2), Ct<sub>Cot</sub>-K-Ct<sub>DEDBA</sub> 146.81(3), Dy-Ct<sub>Cot</sub>-K 170.53(2), Dy-Ct<sub>DEDBA</sub>-K 178.15(2). **8-Er**: Er-Ct<sub>Cot</sub> 1.7463(4), Er-Ct<sub>DEDBA</sub> 2.2140(4), K-Ct<sub>Cot</sub> 2.682(2), K-Ct<sub>DEDBA</sub> 2.822(2), Er-B1 2.650(7), Er-B2 2.717(6), Er-C<sub>Cot</sub> 2.483(8)-2.609(7), Er-C<sub>DEDBA</sub> 2.643(8)-2.688(9), K-B1 3.128(7), K-B2 3.128(7), K-C<sub>Cot</sub> 2.991(9)-3.509(9), K-C<sub>DEDBA</sub> 3.034(9)-3.162(9), Ct<sub>Cot</sub>-Er-Ct<sub>DEDBA</sub> 161.98(2), Ct<sub>Cot</sub>-K-Ct<sub>DEDBA</sub> 147.24(6), Er-Ct<sub>Cot</sub>-K 169.06(3), Er-Ct<sub>DEDBA</sub>-K 177.38(3).<sup>[193]</sup>

Die Ausbildung der polymeren Struktur erfolgt durch Verbrückung zweier  $[(\eta^6\text{-DEDBA})\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ -Fragmente über ein Kaliumion in einem  $\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^6$  verbrückenden Koordinationsmodus. So entsteht eine eindimensionale Zickzackkette (Abbildung 3.9). Ein ähnliches Verhalten wurde unter anderem für das Lewis-Basen freie Koordinationspolymer  $[\text{KSm}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]_n$ <sup>[103]</sup> sowie für das von Edelmann *et al.* beschriebene, Lithium-verbrückte Polymer  $[\text{Li}(\text{dme})\text{Tb}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})_2]_n$ <sup>[218]</sup> beobachtet. Die Bindung an den  $\eta^6\text{-DEDBA}$ -Liganden erfolgt mit K-Ct<sub>DEDBA</sub>-Abständen von 2.7233(11) Å (**8-Y**), 2.7423(7) Å (**8-Dy**) und 2.722(2) Å (**8-Er**), während der  $\eta^8$ -koordinierte Cot<sup>TIPS</sup>-Ligand K-Ct<sub>Cot</sub>-Abstände von 2.647(1) Å (**8-Y**),

2.6617(7) Å (**8-Dy**) und 2.682(2) Å (**8-Er**) aufweist. Die Ausbildung der Zickzackstruktur resultiert hauptsächlich aus  $\text{Ct}_{\text{Cot}}\text{-K-Ct}_{\text{DEDBA}}$ -Winkeln von  $146.8^\circ$  (**8-Y**, **8-Dy**) und  $147.2^\circ$  (**8-Er**). Im Gegensatz dazu sind die  $\text{Cot}^{\text{TIPS}}\text{-Ln-DBA}$ -Fragmente mit  $\text{Ct}_{\text{Cot}}\text{-Ln-Ct}_{\text{DEDBA}}$ -Winkeln von  $160.7^\circ$  (**8-Y**),  $159.8^\circ$  (**8-Dy**) und  $162.0^\circ$  (**8-Er**) näher an einer koplanaren Ligandenorientierung. Wie erwartet, sind die Seltenerdionen durch den  $\text{Cot}^{\text{TIPS}}$ -Liganden  $\eta^8$ - und durch den DEDBA-Liganden  $\eta^6$ -koordiniert. Die  $\text{Ln-Ct}_{\text{Cot}}$ -Abstände betragen 1.7463(4) Å (**8-Er**), 1.7738(5) Å (**8-Y**) und 1.7906(3) Å (**8-Dy**), während für die  $\text{Ln-Ct}_{\text{DEDBA}}$ -Abstände die Werte von 2.2140(4) Å (**8-Er**), 2.2362(5) Å (**8-Y**) und 2.2619(3) Å (**8-Dy**) in Übereinstimmung mit den abnehmenden Ionenradien der Seltenerdmetalle ( $\text{Dy}^{\text{III}} > \text{Y}^{\text{III}} > \text{Er}^{\text{III}}$ , Tabelle 1.1) erhalten werden. Verglichen mit der Verbindungsklasse **4** sind die  $\text{Ln-Ct}_{\text{DEDBA}}$ -Abstände um 0.1082 Å (Y), 0.0615 Å (Dy) beziehungsweise 0.0684 Å (Er) verringert. Die  $\text{Er}^{\text{III}}\text{-Ct}_{\text{Cot}}$ -Abstände sind verglichen mit dem homoleptischen, Lewis-Basen freien Koordinationspolymer  $[\text{K}\{\text{Er}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})_2\}]_n$  verkürzt, welche dort 1.8679(6) Å und 1.9405(6) Å betragen.<sup>[219]</sup> Somit liegt die Schlussfolgerung nahe, dass der Cot-Ligand in diesem Falle der dominierende Ligand ist. Der  $\text{Ct}_{\text{Cot}}\text{-Er-Ct}_{\text{DEDBA}}$  Winkel des anionischen  $[(\eta^6\text{-DEDBA})\text{Er}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]^-$ -Fragments beträgt  $161.98(2)^\circ$  und weicht deutlich von einer koplanaren Koordination ab. Das rein auf dem  $\text{Cot}^{\text{TIPS}}$ -Liganden basierende Koordinationspolymer  $[\text{K}\{\text{Er}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})_2\}]_n$  weist mit einem  $\text{Ct}_{\text{Cot}}\text{-Er-Ct}_{\text{Cot}}$ -Winkel von  $173.62^\circ$  eine weniger stark ausgeprägte Biegung auf. Der Torsionswinkel ( $\text{K-Ln-K}'\text{-Ln}'$ ) innerhalb einer Kette beträgt  $173.20(4)^\circ$  (**8-Dy**),  $172.88(5)^\circ$  (**8-Y**) beziehungsweise  $172.70(6)^\circ$  (**8-Er**) und folgt ebenfalls dem abnehmenden Trend der Ionenradien. Somit sind Atome erst mit der übernächsten Wiederholungseinheit deckungsgleich. Die C-C- und C-B-Bindungslängen der zentralen  $\text{C}_4\text{B}_2$ -Einheit des Diborataanthracendiidliganden liegen zwischen 1.450(8) Å und 1.460(13) Å beziehungsweise 1.509(13) Å und 1.545(7) Å, was auf den Erhalt des aromatischen Charakters des Liganden bei der Koordination mit dem Lanthanoidion hinweist.<sup>[220]</sup>

Da für die Verbindungen **8-Dy** und **8-Er** aufgrund ihrer paramagnetischen Natur keine aussagekräftigen NMR-Spektren erhalten werden konnten, wurde die Verbindung **8-Y** als diamagnetische Modellverbindung mittels NMR spektroskopischer Methoden untersucht. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **8-Y** wurde eine Resonanz bei  $\delta = 30.6$  ppm nachgewiesen. Im Vergleich zum Kaliumsalz des Liganden ist diese Resonanz um etwa 3.6 ppm zu höheren Frequenzen verschoben.<sup>[202]</sup> Das  $^{89}\text{Y}$ -NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz bei  $\delta = -72.6$  ppm, welche im Vergleich zum Ausgangsmaterial  $[\text{Y}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\text{BH}_4)(\text{thf})]$  ( $\delta = 44.9$  ppm) und der

Verbindung **4-Y** ( $\delta = 135.3$  ppm) zu deutlich zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben ist. Die Verschiebungen in den  $^{11}\text{B}$ -NMR- und  $^{89}\text{Y}$ -NMR-Spektren können in beiden Fällen auf die erhöhte Elektronendichte am Seltenerdion in Verbindung **8-Y** durch die Koordination des DEDBA-Liganden relativ zu  $[\text{Y}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\text{BH}_4)(\text{thf})]$  beziehungsweise die Koordination des Cot-Liganden verglichen mit Verbindung **4-Y** zurückgeführt werden. Alle in den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Spektren detektierten Resonanzen können den DEDBA- und  $\text{Cot}^{\text{TIPS}}$ -Liganden zugeordnet werden.<sup>[202,221]</sup>

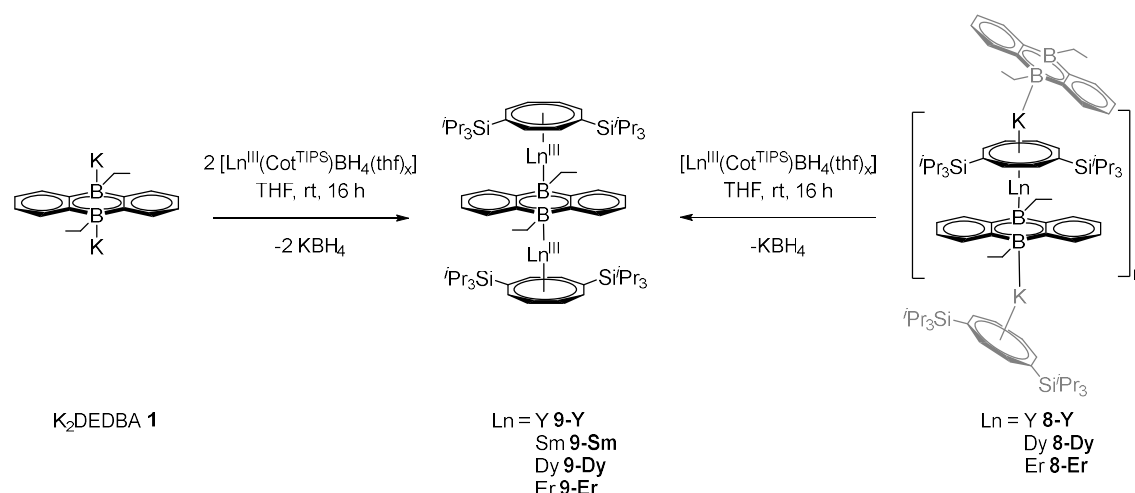


**Abbildung 3.9:** Ausschnitte aus den polymeren Strukturen der Verbindungen  $[\text{K}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^6\text{-DEDBA})]$  **8-Y** (oben), **8-Dy** (mitte links) und **8-Er** (unten) im Festkörper. Mitte rechts: Ansicht entlang der Polymerkette **8-Y**. Wasserstoffatome, Isopropylgruppen und Toluolmoleküle sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Torsionswinkel [°]: **8-Y**: Y-Y' 8.8892(9), Y-K 4.4048(12), Y-K' 4.958(12), K-K' 9.133(2), K-Y-K'-Y' 172.88(5). **8-Dy**: Dy-Dy' 8.9661(5), Dy-K 4.4379(7), Dy-K' 5.0036(8), K-K' 9.1998(10), K-Dy-K'-Dy' 173.20(4). **8-Er**: Er-Er' 8.807(7), Er-K 4.4092(14), Er-K' 4.936(2), K-K' 9.121(2), K-Er-K'-Er' 172.70(6).<sup>[193]</sup>

Verbindungsclassse **8** stellt eine Reihe heteroleptischer, eindimensionaler Koordinationspolymere dar, welche neben ihren interessanten Strukturparameter auch neue, fundamentale Einblicke auf das Themengebiet der Nanomaterialien mit Blickpunkt auf Nanodrähte bieten könnte. Durch eine Salzeliminierungsreaktion mit geeigneten Verbindungen wäre auch die Synthese multimetallischer Komplexe des Typs  $[(\eta^8\text{Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^1(\eta^6\text{-DEDBA})\text{Ln}^2(\text{L})]$  denkbar.

### 3.1.5 Heteroleptische Tripeldeckerkomplexe mit verbrückendem DEDBA-Mitteldeck

Die Umsetzung von zwei Äquivalenten  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\text{BH}_4)(\text{thf})_x]$  (**7-Ln**, Ln = Y, Sm, Dy, Er) mit einem Äquivalent  $[\text{K}_2(\text{DEDBA})]$  (**1**) resultiert in der Isolation der heteroleptischen Tripeldeckerkomplexe **9-Ln**  $[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$  (Ln = Y, Sm, Dy, Er<sup>III</sup>) (Schema 3.7).



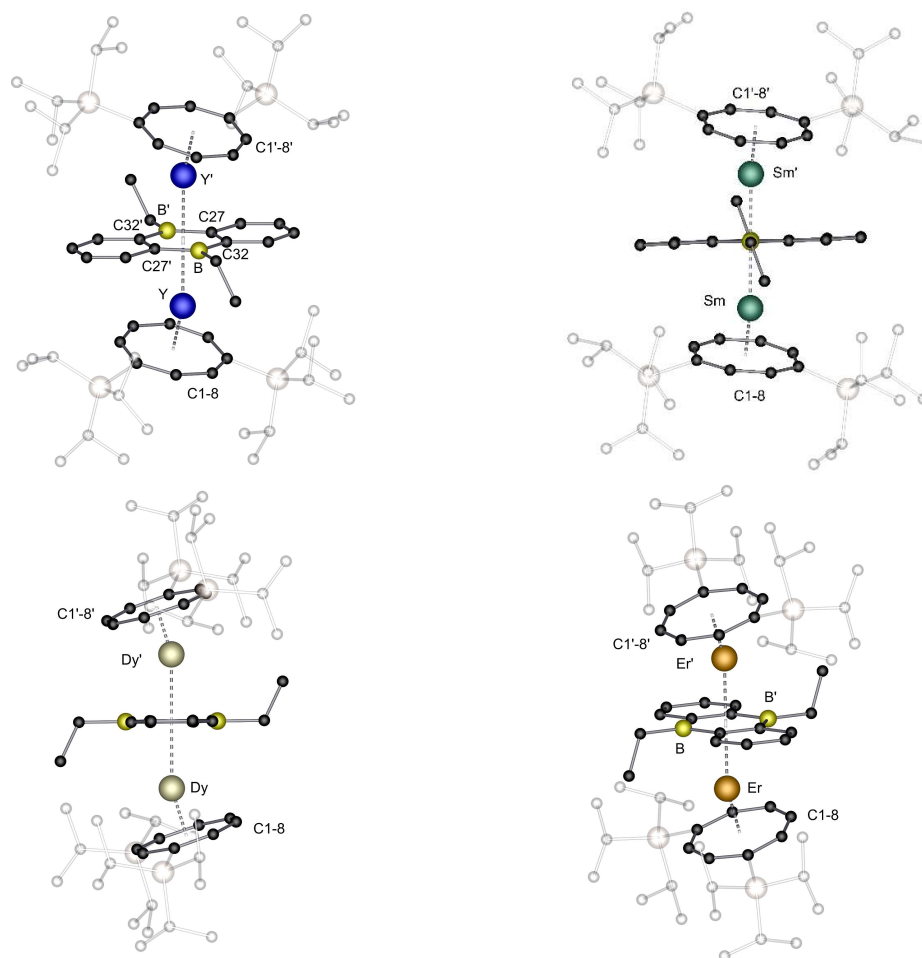
**Schema 3.7:** Synthese der DBA-verbrückten heteroleptischen Tripeldeckerkomplexe **9-Ln** (Ln = Y, Sm, Dy, Er).<sup>[193]</sup>

Nach Extraktion der Reaktionsmischung mit Toluol und Umkristallisation der Rohprodukte aus heißem Toluol konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindungsklasse **9** erhalten werden. Diese isostrukturellen Verbindungen kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit jeweils zwei kristallographisch nicht äquivalenten halben Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Verbindungen **9-Ln** enthalten zwei  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]^+$ -Einheiten, welche durch ein DEDBA-Mitteldeck in einem  $\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6$ -Koordinationsmodus verbrückt werden. Bei den Komplexen **9-Ln** handelt es sich somit um die ersten Lanthanoid-Tripeldeckerspezies auf der Basis eines sechsgliedrigen oder eines heterozyklischen Mitteldecks. Im weiter gefassten Falle der Seltenerdmetalle ist bisher nur ein Beispiel eines solchen Tripeldeckerkomplexes mit sechsgliedrigen Heterozyklen bekannt. Dabei handelt es sich um die Sc-Verbindung  $[(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2)\text{Sc}]_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-P}_3\text{C}_3^t\text{Bu}_3)$ , welche durch Kokondensation von Scandiumdampf mit einem Überschuss an *tert*-Butylphosphaethin hergestellt wurde.<sup>[222]</sup> Vergleicht man die Ln-Ct<sub>Cot</sub><sup>+</sup>- und Ln-Ct<sub>DEDBA</sub>-Abstände der Verbindungen **9** mit denen der Verbindungen **8**, so ergeben sich erhebliche Abweichungen. Durch die Koordination einer zweiten  $[(\text{Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{III}}]^+$ -Einheit an den DEDBA-Liganden verringern sich die

Ln-Ct<sub>Cot</sub>-Abstände im Durchschnitt um 0.047 Å (**9-Y**), 0.069 Å (**9-Dy**) und 0.049 Å (**9-Er**) für die beiden kristallographisch nicht äquivalent auftretenden Moleküle. Die beobachteten Abstände liegen in einem ähnlichen Bereich wie bei bereits bekannten Lanthanoid-Multideckerkomplexen auf Basis des Cot-Liganden,<sup>[87,127,192,223-224]</sup> beispielsweise 2.2157(4) Å im homoleptischen Quadrupeldecker [Sm<sup>III/II/III</sup><sub>3</sub>(η<sup>8</sup>-Cot<sup>TIPS</sup>)<sub>4</sub>].<sup>[103]</sup> Gleichzeitig sind die Ln-Ct<sub>DEDBA</sub>-Abstände im Vergleich zu Verbindungen **8-Ln** leicht vergrößert. Dies ist höchstwahrscheinlich auf die gleichmäßige Verteilung der Elektronendichte des DEDBA-Liganden auf die nun vorhandenen zwei Lanthanoidionen zurückzuführen, während bei Anwesenheit eines Kaliumions mehr Elektronendichte vom DEDBA-Liganden auf ein einzelnes Lanthanoidion übertragen wird und somit die Ln-Ct<sub>DEDBA</sub>-Bindung kürzer ausfällt. Infolgedessen rückt der Cot<sup>TIPS</sup>-Ligand näher an die Lanthanoidionen in den Tripeldeckerkomplexen **9-Ln** heran und dürfte die anisotropen Eigenschaften der Erbiumionen in **9-Er** verstärken, da der Cot<sup>TIPS</sup>-Ligand, aufgrund seines größeren Ringperimeters verglichen mit dem DEDBA-Liganden, ein stärker äquatorial geprägtes Ligandenfeld ausüben dürfte. Eine Diskussion der magnetischen Eigenschaften der Verbindungen **8-Er**, **8-Dy**, **9-Er** und **9-Dy** erfolgt im nachfolgenden Kapitel 3.1.6. Die Cot<sup>TIPS</sup>-Ln-DBA-Fragmente sind mit Ct<sub>Cot</sub>-Ln-Ct<sub>DEDBA</sub>-Winkeln von 162.3° (**9-Y**), 155.0° (**9-Sm**), 161.0° (**9-Dy**) und 162.9° (**9-Er**) leicht abgewinkelt und im Vergleich zu denen der Verbindungen **8-Ln** etwas näher an einer idealen koplanaren Koordinationsgeometrie gelegen (siehe Kapitel 3.1.4). Die beiden Cot<sup>TIPS</sup>-Liganden sind aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der TIPS-Einheiten zu entgegengesetzten Seiten geneigt und nehmen somit eine Art anti-periplanare Konformation an (Abbildung 3.10).

In NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Verbindung **9-Y** wurde die chemische Ungleichheit der beiden äußeren Cot<sup>TIPS</sup>-Liganden nachgewiesen. So kann für jeden Liganden ein separater Satz von Signalen in den <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren beobachtet werden. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum weist eine Resonanz bei δ = -13.2 ppm auf, was auf eine erhöhte Elektronendichte zwischen dem zentralen C<sub>4</sub>B<sub>2</sub>-Ring und den beiden Lanthanoidionen im Vergleich zum Kaliumsalz **1** (δ = 27.0 ppm)<sup>[202]</sup> und Verbindung **8-Y** (δ = 30.6 ppm) hinweist. Diese Beobachtung ist zudem mit der Interpretation der Bindungsabstände aus den Kristallstrukturdaten konsistent. Im <sup>89</sup>Y-NMR-Spektrum ist nur eine Resonanz bei δ = -10.5 ppm zu beobachten, die im Vergleich zu Verbindung **8-Y** (δ = -72.6 ppm) zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben ist.





**Abbildung 3.10:** Molekülstrukturen der Verbindungen **9-Y** (links oben), **9-Sm** (rechts oben), **9-Dy** (links unten) und **9-Er** (rechts unten) aus verschiedenen Blickwinkeln im Festkörper. Wasserstoffatome sowie Toluol-Moleküle sind zur besseren Übersicht nicht und TIPS-Gruppen transparent dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] Ln1/B1 beziehungsweise Ln2/B2 bezieht sich jeweils auf eines der beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit: **9-Y**: Y1-Ct<sub>Cot</sub> 1.7241(3), Y1-Ct<sub>DEDBA</sub> 2.2905(3), Y2-Ct<sub>Cot</sub> 1.7303(3), Y2-Ct<sub>DEDBA</sub> 2.3005(3), Y1-B1 2.776(3), Y2-B2 2.794(3), Y1-C<sub>Cot</sub> 2.493(3)-2.586(3), Y1-C<sub>DEDBA</sub> 2.719(3)-2.762(3), Y2-C<sub>Cot</sub> 2.481(3)-2.593(3), Y2-C<sub>DEDBA</sub> 2.712(3)-2.779(3), Ct<sub>Cot</sub>-Y1-Ct<sub>DEDBA</sub> 162.31(2), Ct<sub>Cot</sub>-Y2-Ct<sub>DEDBA</sub> 161.88(2), Y1-Ct<sub>DEDBA</sub>-Y1' 180.00, Y2-Ct<sub>DEDBA</sub>-Y2' 180.00. **9-Sm**: Sm1-Ct<sub>Cot</sub> 1.8164(3), Sm1-Ct<sub>DEDBA</sub> 2.3863(3), Sm2-Ct<sub>Cot</sub> 1.8190(3), Sm2-Ct<sub>DEDBA</sub> 2.3895(3), Sm1-B1 2.872(6), Sm2-B2 2.879(6), Sm1-C<sub>Cot</sub> 2.564(5)-2.645(5), Sm1-C<sub>DEDBA</sub> 2.794(4)-2.858(4), Sm2-C<sub>Cot</sub> 2.548(5)-2.654(5), Sm2-C<sub>DEDBA</sub> 2.782(4)-2.868(4), Ct<sub>Cot</sub>TIPS-Sm1-Ct<sub>DEDBA</sub> 162.23(2), Ct<sub>Cot</sub>-Sm2-Ct<sub>DEDBA</sub> 155.00(2), Sm1-Ct<sub>DEDBA</sub>-Sm1' 180.00, Sm2-Ct<sub>DEDBA</sub>-Sm2' 180.00. **9-Dy**: Dy1-Ct<sub>Cot</sub> 1.7183(5), Dy1-Ct<sub>DEDBA</sub> 2.2787(6), Dy2-Ct<sub>Cot</sub> 1.7254(5), Dy2-Ct<sub>DEDBA</sub> 2.2891(5), Dy1-B1 2.760(2), Dy2-B2 2.724(2), Dy1-C<sub>Cot</sub> 2.473(11)-2.572(9), Dy1-C<sub>DEDBA</sub> 2.759(11)-2.682(11), Dy2-C<sub>Cot</sub> 2.481(10)-2.593(11), Dy2-C<sub>DEDBA</sub> 2.688(10)-2.734(12), Ct<sub>Cot</sub>-Dy1-Ct<sub>DEDBA</sub> 161.01(3), Ct<sub>Cot</sub>-Dy2-Ct<sub>DEDBA</sub> 160.48(3), Dy1-Ct<sub>DEDBA</sub>-Dy1' 180.00, Dy2-Ct<sub>DEDBA</sub>-Dy2' 180.00. **9-Er**: Er1-Ct<sub>Cot</sub> 1.6941(3), Er1-Ct<sub>DEDBA</sub> 2.2577(3), Er2-Ct<sub>Cot</sub> 1.7012(3), Er2-Ct<sub>DEDBA</sub> 2.2709(3), Er1-B1 2.742(3), Er2-B2 2.745(3), Er1-C<sub>Cot</sub> 2.472(3)-2.575(3), Er1-C<sub>DEDBA</sub> 2.687(3)-2.722(3), Er2-C<sub>Cot</sub> 2.473(3)-2.572(3), Er2-C<sub>DEDBA</sub> 2.694(3)-2.726(3).<sup>[193]</sup>

Alternativ sind die Verbindungen **9-Ln** auch durch eine Salzeliminierungsreaktion zwischen den Verbindungen **8-Ln** und **7-Ln** zugänglich. Hierzu wurden äquimolare Mengen der beiden Verbindungen in THF gelöst und über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Extraktion des Rückstands mittels Toluol konnten so die jeweiligen Verbindungen **9-Ln** (Ln = Y, Dy, Er) erhalten werden. Allerdings ist hierbei anzumerken, dass die Ausbeute auf diesem Weg nur etwa 15-20 % beträgt, wohingegen sich die Ausbeuten der zuvor beschriebenen Route auf 46 % (**9-Y**), 39 % (**9-Dy**) beziehungsweise 42 % (**9-Er**) belaufen. Dies und der höhere präparative Aufwand führt dazu, dass die in Schema 3.7 beschriebene Route bevorzugt genutzt wurde. Versuche zur Synthese bimetallischer Tripeldeckerkomplexe der Art  $[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^1(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{Ln}^2(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$  ( $\text{Ln}^1 \neq \text{Ln}^2$ ) wurden auf dieser Route durchgeführt, allerdings war es nicht möglich diese Verbindungen zweifelsfrei zu charakterisieren.

### 3.1.6 Magnetische Eigenschaften der Lewis-Basen freien Koordinationspolymere **8-Dy** und **8-Er** sowie der heteroleptischen Tripeldeckerverbindungen **9-Dy** und **9-Er**

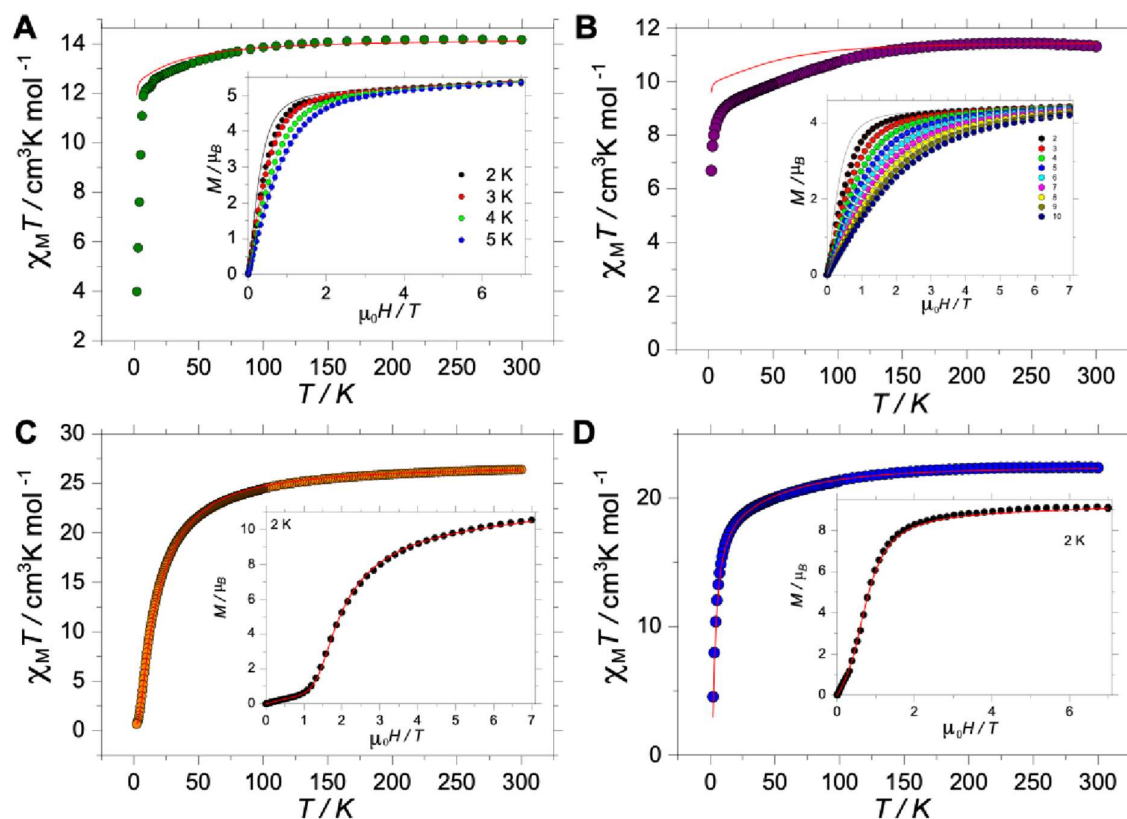
Die in den vorherigen Kapiteln 3.1.4 und 3.1.5 beschriebenen Verbindungen **8-Dy** und **8-Er** sowie **9-Dy** und **9-Er** bieten die Möglichkeit, den Einfluss des 9,10-Diethyl-9,10-diborataanthracendiidliganden (DEDBA) auf die magnetischen Eigenschaften der Dy<sup>III</sup>- und Er<sup>III</sup>-Ionen zu untersuchen. Im Falle der Verbindung **8-Er** kann durch Gegenüberstellung mit dem homoleptischen Koordinationspolymer  $[\text{K}\{\text{Er}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})_2\}]_n$ ,<sup>[219]</sup> der direkte Vergleich des Einflusses des vom Cot<sup>TIPS</sup>- beziehungsweise DEDBA-Liganden ausgeübten Ligandenfelds auf das dreiwertige Erbiumion getätigt werden. Dabei wird im homoleptischen Koordinationspolymer  $[\text{K}\{\text{Er}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})_2\}]_n$  keine magnetische Interaktion zwischen den aufeinanderfolgenden  $[\text{Er}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})_2]^-$  beobachtet, diese liegen somit magnetisch isoliert vor.<sup>[219]</sup> Zusätzlich können die Verbindungen **9-Dy** und **9-Er** auf das Vorliegen von Austauschwechselwirkungen untersucht werden, was je nach Art der Wechselwirkung zu verbesserten SMM Charakteristiken führen kann.<sup>[121,192]</sup>

Hierzu wurden SQUID-magnetometrische (*superconducting quantum interference device*) Messungen durchgeführt. Die Messung der temperaturabhängigen magnetischen DC-Suszeptibilität (*direct current*,  $\chi_{\text{M}}T$ ) wurde anhand einer polykristallinen Probe der

Koordinationspolymere **8-Dy** und **8-Er** sowie der Tripeldeckerkomplexe **9-Dy** und **9-Er** in einem angelegten DC-Magnetfeld von 1k Oe durchgeführt. Dabei werden folgende  $\chi_M T$  Werte gefunden: **8-Dy** (14.1 (cm<sup>3</sup>K)/mol), **8-Er** (11.3 (cm<sup>3</sup>K)/mol), **9-Dy** (27.8 (cm<sup>3</sup>K)/mol), und **9-Er** (22.4 (cm<sup>3</sup>K)/mol). Diese sind in guter Übereinstimmung mit den erwarteten Werten für ein beziehungsweise zwei Dy<sup>III</sup>- (14.2 (cm<sup>3</sup>K)/mol beziehungsweise 28.2 (cm<sup>3</sup>K)/mol) und Er<sup>III</sup>-Ionen (11.5 (cm<sup>3</sup>K)/mol beziehungsweise 22.9 (cm<sup>3</sup>K)/mol).<sup>[192,225-226]</sup> Das Abkühlen der Verbindungen **8-Dy** und **8-Er** resultiert in einer gleichmäßigen Abnahme der  $\chi_M T$ -Werte bis zu 50 K (**8-Dy**) beziehungsweise 150 K (**8-Er**), wonach ein abrupter (**8-Dy**) beziehungsweise erst stetiger gefolgt von einem abrupten (**8-Er**) Abfall der Werte beobachtet wurde. Bei 2 K werden  $\chi_M T$ -Werte von 4.0 (cm<sup>3</sup>K)/mol (**8-Dy**) und 6.7 (cm<sup>3</sup>K)/mol (**8-Er**) beobachtet (Abbildung 3.11). Die Abnahme der  $\chi_M T$ -Werte bei niedrigen Temperaturen wird im Allgemeinen auf die Depopulierung der angeregten Kristallfeld ( $m_J$ )-Niveaus und das Vorhandensein von magnetischer Anisotropie zurückgeführt. Für die Komplexe **9-Dy** und **9-Er** wurde ein ähnlicher allmählicher Rückgang der  $\chi_M T$ -Werte, gefolgt von einer stetigen Abnahme bei niedrigen Temperaturen beobachtet. Bei 2 K wurden für  $\chi_M T$ -Werte von 0.65 (cm<sup>3</sup>K)/mol (**9-Dy**) beziehungsweise 4.55 (cm<sup>3</sup>K)/mol (**9-Er**) ermittelt. In Anbetracht des bimetalischen Charakters dieser Komplexe könnten diese geringen Werte auf die intramolekularen antiferromagnetischen und/oder dipolaren Wechselwirkungen zwischen den Lanthanoidzentren sowie auf die Depopulierung angeregter Kristallfeldzustände ( $m_J$ ) zurückgeführt werden.

Anschließend wurde die Feldabhängigkeit der Magnetisierung ( $M(H)$ ) der Proben in einem Magnetfeld zwischen 0 und 7 T von 2 bis 5 K untersucht (siehe Einschübe in Abbildung 3.11). Bei den Verbindungen **8-Dy** und **8-Er** steigt der  $M(H)$ -Wert bis etwa 2 T schnell an und geht dann allmählich in eine Sättigung über. Bei 7 T wurden  $M(H)$ -Werte von 5.34  $\mu$ B (**8-Dy**) beziehungsweise 4.44  $\mu$ B (**8-Er**) ermittelt. Diese liegen im erwarteten Bereich. Im Gegensatz dazu wurde für **9-Dy** und **9-Er** ein auffälliges, feldabhängiges Verhalten bei 2 K beobachtet. Für **9-Dy** wird bis circa 1.1 T ein nahezu flacher Verlauf der  $M(H)$ -Werte beobachtet, was auf einen diamagnetischen Zustand hinweist. Oberhalb von 1.1 T steigt die Magnetisierung schnell an und erreicht bei 7 T einen Höchstwert von 10.5  $\mu$ B. Bei **3-Er** steigen die  $M(H)$ -Werte bis etwa 0.4 T fast linear an, um dann bis ca. 2 T sehr steil anzusteigen, wonach allmählich eine Sättigung von 9.2  $\mu$ B erreicht wird. In beiden Fällen ist dieses Verhalten bei niedrigen Feldern

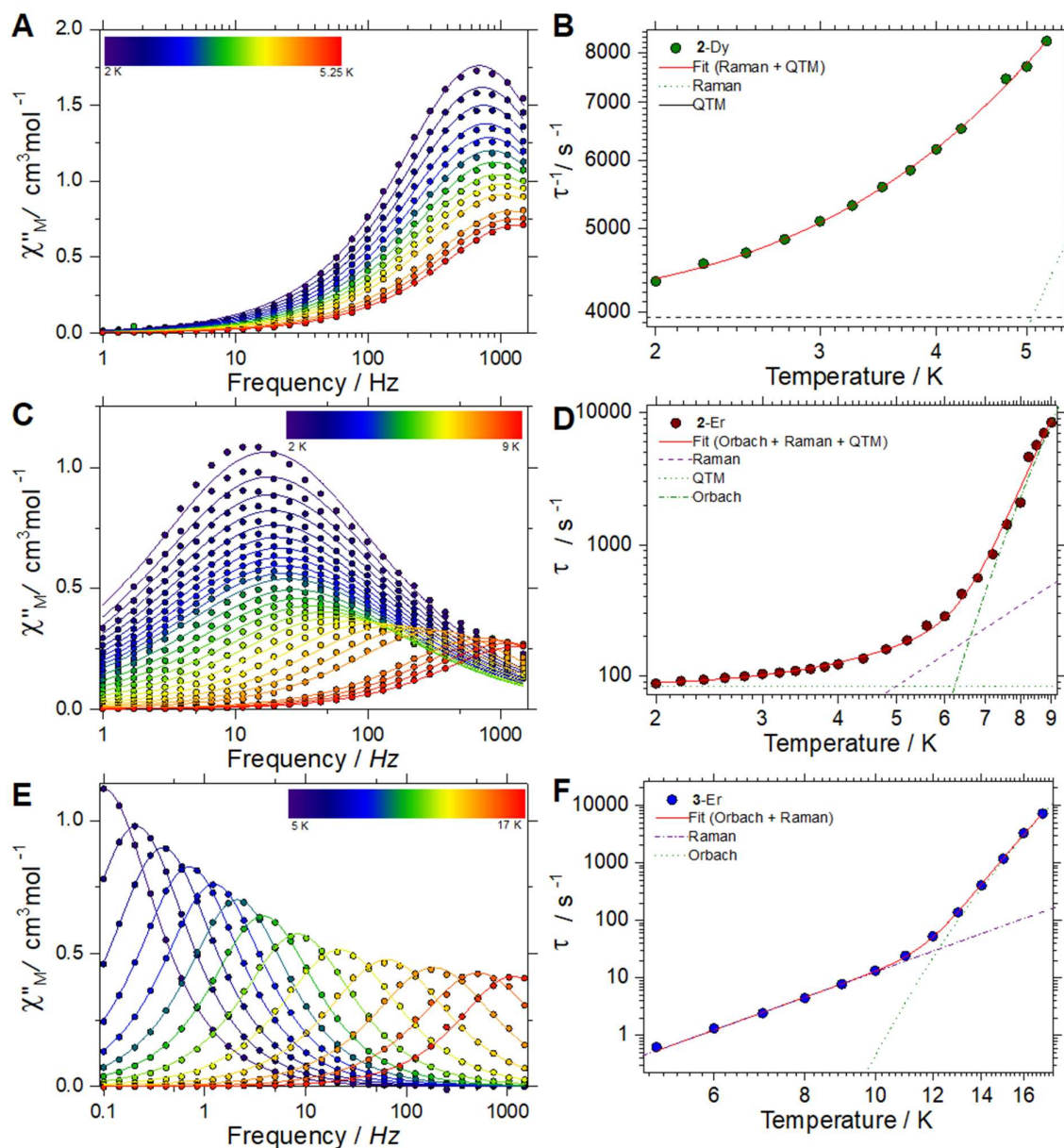
ein Hinweis auf eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den beiden Spinzentren.<sup>[192,227-228]</sup>



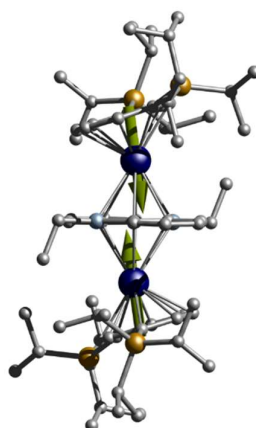
**Abbildung 3.11:** Magnetische Suszeptibilität ( $\chi_M T(T)$ ) der Verbindungen **8-Dy** (A), **8-Er** (B), **9-Dy** (C), and **9-Er** (D), sowie deren Magnetisierung ( $M(H)$ ), die in den Einschüben gezeigt ist.<sup>[193]</sup>

Darauffolgend wurde das dynamische Verhalten der Proben anhand von AC-Messungen (*alternating current*) mit und ohne angelegtem DC-Feld untersucht. Die frequenzabhängigen *out-of-phase* Suszeptibilitätsmessungen ( $\chi''_M(\nu)$ ) zeigen dabei ohne angelegtes DC-Feld, einzelne Maxima für die Verbindungen **8-Dy**, **8-Er** und **9-Er** auf (Abbildung 3.12, linke Spalte). Diese weisen somit bei Nullfeld Einzelmolekülmagnetverhalten auf. Für Verbindung **8-Dy** wird ein Maximum von  $\chi''_M(\nu)$  bei einer Temperatur von 2 K bei etwa 700 Hz beobachtet, welches sich langsam bei steigenden Temperaturen bis zu 5.25 K, zu höheren Frequenzen, wo das Maximum außerhalb der experimentellen Bedingungen liegt verschiebt. Im Gegensatz dazu liegt das für **8-Er** beobachtete Maximum bei 10 Hz und erstreckt sich über den Temperaturbereich von 2 bis 9 K, was auf ein langsames Relaxationsverhalten als bei **8-Dy** hinweist. Bei einer Temperaturerhöhung bleibt das Maximum bis circa 5 K konstant, wonach es sich rasch zu höheren Frequenzen verschiebt. Für **9-Dy** wurde weder ohne noch mit angelegten Gleichstromfeldern eine SMM-Signatur beobachtet. Interessanterweise wird bei

**9-Er** ein klares SMM-Verhalten beobachtet, welches ein deutliches Maximum zwischen 5 und 17 K aufweist. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass bei **9-Er** QTM-Prozesse weniger effizient ablaufen als bei den Verbindungen **8-Dy** und **8-Er**. Eine Analyse der temperaturabhängigen Relaxationszeiten ergibt für die Proben folgende Energiebarrieren: **8-Er**:  $U_{\text{eff}} = 64.6 \text{ cm}^{-1}$  und **9-Er**:  $U_{\text{eff}} = 163.3 \text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 3.12, rechte Spalte). Um die statischen und dynamischen magnetischen Eigenschaften der Komplexe zu verstehen, wurden für alle Komplexe *ab initio* CASSCF (*complete active space self consistent field*) Berechnungen durchgeführt, bei denen die experimentellen Kristallstrukturen verwendet und nur die Wasserstoffatome optimiert wurden.<sup>[229]</sup> Dabei werden anhand der g-Tensoren mit  $g_x \approx g_y \approx 0$  und  $g_z \approx 20$  für **8-Dy** und **9-Dy** und  $g_x \approx g_y \approx 0$  und  $g_z \approx 18$  für **8-Er** und **9-Er** stark axiale Grundzustände erhalten, welche charakteristisch für  $m_j = \pm 15/2$  Zustände sind. Im Falle der Erbiumverbindungen **8-Er** und **9-Er** liegt die gefundene Anisotropieachse entlang der  $\text{Ct}_{\text{Cot}}\text{-Er}$ -Achse (siehe Abbildung 3.13 für **9-Er**) wohingegen bei den Verbindungen **8-Dy** und **9-Dy** die gefundene Anisotropieachse um  $56^\circ$  beziehungsweise  $38^\circ$  gedreht, relativ zur DEDBA-Ebene vorliegt. Der erste angeregte Zustand von **8-Dy** wird mit einer relativen Energie von  $80 \text{ cm}^{-1}$  gefunden, der zweite und dritte angeregte Zustand bei Energien von  $98 \text{ cm}^{-1}$  beziehungsweise  $155 \text{ cm}^{-1}$ . Bei **8-Er** ist der Abstand zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand mit  $44 \text{ cm}^{-1}$  etwas geringer, der zweite und dritte angeregte Zustand liegt bei Energien von  $75$  beziehungsweise  $88 \text{ cm}^{-1}$ . Für **9-Dy** und **9-Er** liegen die ersten angeregten Zustände  $52 \text{ cm}^{-1}$  beziehungsweise  $100 \text{ cm}^{-1}$  über dem Grundzustand. Somit lässt sich sagen, dass sich der SMM-Charakter für die Koordinationspolymere **8-Dy** und **8-Er** aus den anisotropen Eigenschaften der Grundzustände ergibt, welche  $44 \text{ cm}^{-1}$  beziehungsweise  $80 \text{ cm}^{-1}$  unter dem ersten angeregten Zustand liegen. Außerdem kann festgestellt werden, dass die Relaxation über den ersten angeregten Zustand sowie durch QTM- und Raman-Prozesse wahrscheinlich sind. Dies wird durch die  $\tau(T)$ -Anpassungen (Abbildung 3.12 B und D) bestätigt. Dabei ist zu beobachten, dass die  $\chi''_{\text{M}}(\nu; T)$  für **8-Er** im Vergleich zu **8-Dy** zu niedrigeren Frequenzen und höheren Temperaturen verschoben ist, was auf einen stärkeren axialen Charakter von **8-Er** hinweist und auf die bessere Stabilisierung des prolaten Ions durch den dominierenden  $\text{Cot}^{\text{TIPS}}$ -Liganden zurückzuführen ist (siehe hierzu Abschnitt 3.1.4).



**Abbildung 3.12:** Frequenzabhängige *out-of-phase* Suszeptibilität ( $\chi''_M(\nu)$ ) der Verbindungen **8-Dy** (A), **8-Er** (C) und **9-Er** (E), sowie ihre temperaturabhängigen Relaxationszeiten ( $\tau(T)$ ) **8-Dy** (B), **8-Er** (D) und **9-Er** (F). Die durchgängigen Linien in  $\chi''_M(\nu)$  stellen die Fitlinien an ein generalisiertes Debye-Modell dar, während die durchgängigen Linien in  $\tau(T)$  Fitlinien verschiedener Relaxationsprozesse entsprechen.<sup>[193]</sup>



**Abbildung 3.13:** Anisotropieachsen aus CASOCI-Rechnungen für **9-Er**. Farbcode: Er, dunkelblau; C, grau; Si, orange; B, hellblau. Veränderte Darstellung mit Erlaubnis von Wiley (Lizenznummer: 1478748-1).<sup>[193]</sup>

Wird nun ein zweites Lanthanoidion hinzugefügt (**9-Dy** und **9-Er**), ergeben sich zwei Situationen. Im Falle der Tripeldeckerverbindung **9-Dy** wurden keine SMM-Eigenschaften beobachtet. Dieses Verhalten kann eine direkte Folge der Vermischung des nicht hochreinen Grundzustands sein. Dieser ist durch eine antiferromagnetische Wechselwirkung gekoppelt, wodurch das System schneller relaxiert als das Analogon **8-Dy** mit den isolierten Dy<sup>III</sup>-Ionen. Im Fall der Verbindung **9-Dy** führt die Wechselwirkung nicht zu einem „*exchange-bias*“ Verhalten bei welchem QTM-Prozesse im Nullfeld unterdrückt werden, sondern schafft weitere Relaxationspfade. Im Gegensatz dazu zeigt Verbindung **9-Er** klares SMM-Verhalten ohne externes Magnetfeld und ohne Anzeichen aktiven QTMs. Der SMM-Charakter lässt sich durch eine hochreine Grundzustandszusammensetzung erklären, die trotz der Wechselwirkung im Tripeldecker hochaxial bleibt. Darüber hinaus ist das Fehlen von QTM im Nullfeld eine direkte Folge des *exchange-bias* Verhaltens zwischen den Er<sup>III</sup>-Ionen, die eine Verschiebung des QTM-Übergangs zu höheren Feldern bewirkt.

### 3.1.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel ist die Einführung des 9,10-Diethyl-9,10-Diborataanthracenliganden (DEDBA) in die Koordinationssphäre verschiedener Lanthanoidionen beschrieben. Das DEDBA-System besitzt eine dianionische Natur und weist bezüglich seiner Koordinationschemie Ähnlichkeiten zum ubiquitären Cyclooctatetraendiidliganden (Cot) auf. So führt die Umsetzung des Kaliumsalzes  $[K_2(DEDBA)]$  (**1**) mit einem Äquivalent des dreiwertigen Lanthanborydridvorläufers  $[(La^{III}(BH_4)_3(thf)_3)]$  zur Ausbildung des Halbsandwichkomplexes  $[K(thf)_3(La^{III})(\eta^6-DEDBA)(\eta^3-BH_4)_2(thf)_2]$  (**2-La**). Hierbei wird im Gegensatz zur analogen  $Cot^{TIPS}$ -Verbindung<sup>[190]</sup> ein at-Komplex erhalten, was vermutlich auf die unzureichende koordinative Absättigung des Metallzentrums durch die geringere Ladungsdichte des DEDBA-Liganden zurückzuführen ist. Wird diese Reaktion stattdessen in einem stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 durchgeführt und der Kronenether 18-Krone-6 hinzugefügt, wird die Sandwichverbindung  $[K(18-Krone-6)(thf)_2][La^{III}(\eta^6-DEDBA)_2(thf)_2]$  (**3-La**) erhalten. Die geringe Löslichkeit der Verbindungen **2-La** und **3-La** in gängigen organischen Lösungsmitteln verhinderte die vollständige Charakterisierung dieser ersten Diborataanthracendiid-Lanthanoidkomplexe. Im nächsten Schritt sollten durch die Anpassung der stöchiometrischen Verhältnisse Komplexe mit besseren Lösungseigenschaften erhalten werden. So wurde durch Reaktion der Verbindung **1** mit  $[Ln^{III}(BH_4)_3(thf)_3]$  in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 die Komplexklasse  $[Ln^{III}(BH_4)_2(thf)(\eta-\eta^6:\eta^6-DEDBA)Ln^{III}(BH_4)_2(thf)]$  (**4-Ln**,  $Ln^{III} = Y, Dy, Er, Tm$ ) erhalten. Diese weist eine verbesserte Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln auf, was die Isolation sowie Kristallisation der Verbindungen ermöglichte. Die Verbindungsklasse **4** eignet sich als Ausgangsverbindung zum Aufbau neuartiger Lanthanoid-Multidecker mit einem verbrückendem sechsgliedrigen Heteroaromaten, welche durch die Interaktion des Heterozyklus mit den entsprechenden dreiwertigen Lanthanoidionen potenziell interessantes Einzelmolekülmagnetverhalten aufweisen. Die Umsetzung des Kaliumsalzes  $[K_2(DEDBA)]$  (**1**) mit divalenten Lanthanoidvorstufen in variierenden stöchiometrischen Verhältnissen führte zur Isolation der Halbsandwichverbindung  $[(\eta^6-DEDBA)Eu^{II}(thf)_4]$  **5-Eu** sowie den inversen Sandwichkomplexen  $[Ln^{II}(BH_4)(thf)_2(\mu-\eta^6:\eta^6-DEDBA)Ln^{II}(BH_4)(thf)_2]$  **6-Ln** ( $Ln = Eu, Sm$ ). Letztere bieten durch die Anwesenheit von apikalen Borhydridliganden eine Möglichkeit zur Folgefunktionalisierung, was Gegenstand aktueller Forschung in unserer Arbeitsgruppe ist.



Anschließend wurde der DEDBA-Ligand mit dem etablierten  $\text{Cot}^{\text{TIPS}}$ -Liganden ( $\text{Cot}^{\text{TIPS}} = 1,4\text{-}(\text{iPr}_3\text{Si})_2\text{C}_8\text{H}_6^{2-}$ ) kombiniert, um die Löslichkeit der synthetisierten Verbindungen in gängigen organischen Lösungsmitteln zu steigern. So konnten zwei Arten von Sandwichkomplexen isoliert werden. Zunächst wurden die anionischen Sandwichkomplexe  $[\text{K}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^6\text{-DEDBA})]$  (**8-Ln**) erhalten, welche nach Kristallisation aus Toluol Lewis-Basen freie, eindimensionale Koordinationspolymere bilden. Dabei können die monomeren  $[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^6\text{-DEDBA})]^-$  Einheiten, welche über ein Kaliumion verbrückt vorliegen, als isolierte Einheiten angesehen werden.<sup>[219]</sup> Anschließend wurden durch die Umsetzung von zwei Äquivalenten  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\text{BH}_4)(\text{thf})_x]$  (**7-Ln**) mit dem Kaliumsalz **1** die Tripeldeckerkomplexe  $[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$  (**9-Ln**) erhalten. Diese stellen nicht nur die ersten Tripeldeckerkomplexe der Lanthanoide mit einem sechsgliedrigen Ring dar, sondern auch die ersten Lanthanoidtripeldeckerkomplexe mit einem Heterozyklus in ihrer Koordinationssphäre.

Außerdem ermöglichen die Verbindungsklassen **8** und **9** die Evaluierung des DEDBA-Ligandeneinflusses auf etwaige Austauschwechselwirkungen in den entsprechenden Komplexen. Für diese Beurteilung wurden die Dysprosium und Erbium Kongenere **8-Dy**, **8-Er**, **9-Dy** und **9-Er** magnetometrischen Messungen unterzogen. Dabei zeigte die Verbindung **8-Er** SMM-Verhalten mit einer Energiebarriere von  $64.6\text{ cm}^{-1}$ . Durch den Aufbau der Tripeldeckerkomplexe **9-Dy** und **9-Er** konnten so Systeme mit isolierten Ionen (**8-Ln**) und Systeme mit potenziell gekoppelten Ionen (**9-Ln**) verglichen werden. Im Fall der Tripeldeckerverbindung **9-Dy** wurden keine SMM-Signaturen beobachtet. Im Gegensatz dazu zeigt Verbindung **9-Er** ein deutliches SMM-Verhalten mit einer Energiebarriere von  $163.3\text{ cm}^{-1}$ . Dies ist eine direkte Folge der *exchange-bias* Wechselwirkung zwischen den beiden  $\text{Er}^{\text{III}}$ -Ionen, was die Relaxationspfade über QTM unterdrückt.

## 3.2 Lanthanoid-Sandwichkomplexe des Benzodiphosphaboroldiids

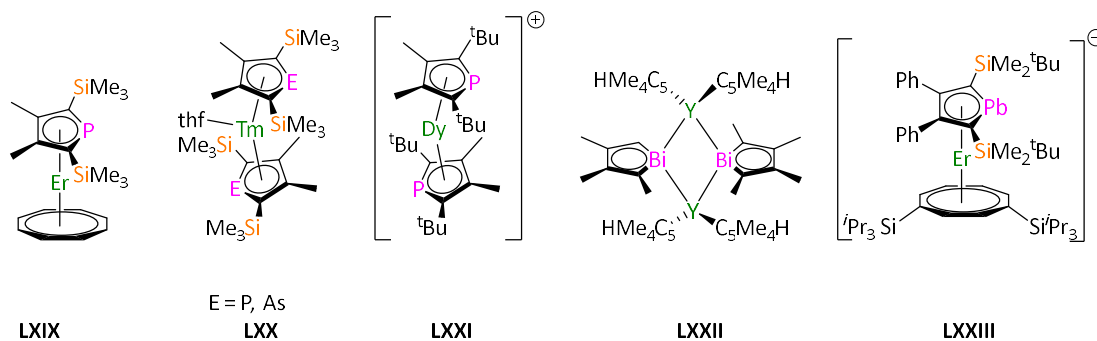
### 3.2.1 Einleitung

Einzelmolekülmagnete (SMMs) wecken aufgrund ihrer faszinierenden Eigenschaften ein Interesse hinsichtlich verschiedenster Anwendungen, darunter Datenspeicherung, Quantencomputer und Spintronik.<sup>[230-237]</sup> Dabei stehen unter anderem Erbium- und Dysprosiumverbindungen, als Kramer-Ionen mit großen magnetischen Momenten im Zentrum aktueller Forschung (siehe Kapitel 1.4).<sup>[180,182]</sup> Zwei strukturelle Ansätze hinsichtlich der Synthese leistungsstarker SMMs haben sich als besonders erfolgsversprechend erwiesen. Einerseits dreiwertige Dysprosiumkomplexe des allgemeinen Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{Dy}]^+$ . Diese erlauben durch das axiale Ligandenfeld der zwei Cp-Liganden bei gleichzeitiger Abwesenheit äquatorialer Liganden das Erreichen hoher *blocking temperatures* und beispielloser Energiebarrieren.<sup>[122,176,187-188]</sup> Andererseits  $\text{Er}^{\text{III}}$ -Cot-Komplexe, welche wesentliche Erkenntnisse über die Einflüsse des Ligandenfelds auf die magnetischen Eigenschaften lieferten.<sup>[190,192,238-241]</sup> Das aktuell wachsende Interesse am Austausch einer oder mehrerer {CR}-Einheiten durch isolobale Heteroatom-Fragmente, ist dabei auf das augenscheinliche Erreichen der Grenzen rein carbozyklischer SMMs zurückzuführen (siehe hierzu Kapitel 1.4).<sup>[176-178]</sup> Diese Substitution des Cp-Grundmotives ( $\text{C}_5\text{R}_5^-$ ) führt zu den sogenannten Metallolen, welche eine ähnliche Geometrie, allerdings deutlich veränderte elektronische Strukturen aufweisen.<sup>[242]</sup> Dabei induziert die abweichende elektronische Struktur Veränderungen im Kristallfeld der Metallolkomplexe.<sup>[189-190]</sup> Beispielsweise sorgt die Substitution eines {CR}-Fragments durch ein Phosphoratom für ein schwächeres  $\pi$ -Donorverhalten.<sup>[189]</sup> Dieses schwächere  $\pi$ -Donorverhalten resultiert im Falle der Sandwichverbindung

$$[\text{Er}^{\text{III}}(\eta^5\text{-Dsp})(\eta^5\text{-Cot})] \quad (\text{LXIX},$$

Dsp = 3,4-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)phospholid) in einer erhöhten Anisotropie vergleichen mit  $[\text{Er}^{\text{III}}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\eta^5\text{-Cot})]$  ( $\text{Cp}^*$  = Pentamethylcyclopentadienid) und lässt sich durch die Form der Elektronenverteilung der dreiwertigen Lanthanoidionen und der Liganden erklären.<sup>[189]</sup> Die Phospholid- oder auch Cyclopentadienidliganden sind axiale Liganden, deren Elektronenverteilung den Grundzustand von oblaten Ionen wie  $\text{Dy}^{\text{III}}$  stabilisieren, allerdings den Grundzustand von prolatten Ionen wie  $\text{Er}^{\text{III}}$  destabilisieren (siehe hierzu Kapitel 1.4).<sup>[182]</sup> Wird nun durch die schwächeren  $\pi$ -Donoreigenschaften des Phospholidliganden, der  $\text{Er}^{\text{III}}\text{-Ct}_{\text{Dsp}}$ -Abstand vergrößert, verringert sich gleichzeitig der  $\text{Er}^{\text{III}}\text{-Ct}_{\text{Cot}}$ -Abstand, was zur

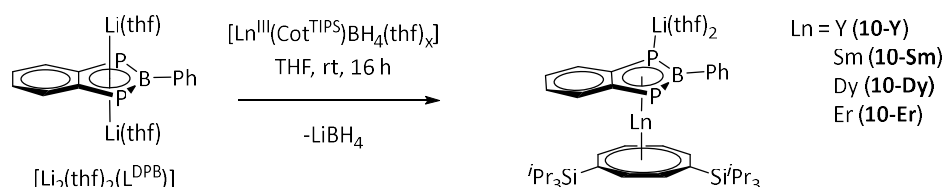
Stabilisierung des Grundzustands durch die äquatoriale Elektronendichteverteilung des Cot-Liganden führt. Man kann also sagen, dass das Ligandenfeld des  $[\text{Er}^{\text{III}}(\eta^5\text{-Dsp})(\eta^8\text{-Cot})]$ -Systems durch das schwache  $\pi$ -Donorverhalten des Phospholidliganden stärker durch den Cyclooctatetraendiidliganden dominiert wird als es in der Verbindung  $[\text{Er}^{\text{III}}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\eta^8\text{-Cot})]$  der Fall ist.<sup>[189]</sup> Neben den bereits im Kapitel 1.3.1 angesprochenen Borheterozyklen<sup>[174-175]</sup> wurden bereits verschiedenste Metallole der Gruppen 14 und 15 in die Koordinationssphäre von Lanthanoidionen eingebracht. Dazu gehören monoanionische Spezies wie Phospholide (**LXIX**, **LXX**, **LXXI**),<sup>[189,243-250]</sup> Arsolide (**LXX**),<sup>[243,248]</sup> Bismolide (**LXXII**)<sup>[251]</sup> aber auch dianionische Spezies wie Silolide,<sup>[174,252]</sup> Germolide<sup>[252-254]</sup> und Plumbolide (**LXXIII**)<sup>[190]</sup> (Abbildung 3.14). Bei all diesen Spezies handelt es sich um einfach heteroatomsubstituierte Derivate des Cyclopentadienids. Entsprechend ist die Substitution weiterer {CR}-Einheiten Cp-artiger Systeme in der Ligandensphäre von Lanthanoidionen von grundlegendem Interesse hinsichtlich der strukturellen sowie physikochemischen Eigenschaften solcher Verbindungen. Beispielsweise wird durch Substitution zweier {CR}-Einheiten eines Boroldiidliganden  $[\text{C}_4\text{R}_5\text{B}^{2-}]$  durch zwei Phosphoratome der kürzlich von Crossley *et al.* synthetisierte 2-Phenyl-1,3,2-benzodiphosphaboroldiidligand  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{P}_2\text{BPh}]^{2-}$  ( $\text{L}^{\text{DPb}}$ ) erhalten.<sup>[172]</sup> Dieser Ligand ist ein vielversprechender Kandidat für die Synthese neuartiger Sandwich- und Tripeldeckerkomplexe, welche im nächsten Abschnitt diskutiert werden sollen.



**Abbildung 3.14:** Ausgewählte Lanthanoidmetallolkomplexe  $[\text{Er}^{\text{III}}(\eta^5\text{-Dsp})(\eta^8\text{-Cot})]$  (**LXIX**),<sup>[189]</sup>  $[(\text{thf})\text{Tm}^{\text{II}}(\eta^5\text{-Dsp})(\text{Dsa})_2]$  (E = P/As) (**LXX**),<sup>[248]</sup>  $[\text{Dy}^{\text{III}}(\eta^5\text{-Dtp})_2]^+$  (**LXXI**),<sup>[249]</sup>  $[(\text{Cp}^{\text{tet}}_2\text{Y})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-Bi}^{\text{tet}})_2]$  (**LXXII**),<sup>[251]</sup>  $[\text{Er}^{\text{III}}(\eta^5\text{-L}^{\text{Pb}})(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$  (**LXXIII**).<sup>[190]</sup> Gegenionen sind aus Gründen der besseren Übersicht nicht abgebildet (Dsp = 3,4-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)phospholid, Das = 3,4-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)arsolid, Dtp = 3,4-dimethyl-2,5-bis(tert-butyl)phospholid,  $\text{Cp}^{\text{tet}} = \text{C}_4\text{Me}_4\text{H}$ ,  $\text{Bi}^{\text{tet}} = \text{tetramethylbismolid}$ ,  $\text{L}^{\text{Pb}} = 1,4\text{-bis-tert-butyl-dimethylsilyl-2,3-bis-phenyl-plumbolid}$ ).

### 3.2.2 Benzodiphosphaboroldiid-Sandwich- und Tripeldeckerkomplexe

Um die Einflüsse des 2-Phenyl-1,3,2-benzodiphosphaboroldiids  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{P}_2\text{BPh}]^{2-}$  ( $\text{L}^{\text{DPB}}$ ) auf die Eigenschaften von Lanthanoidionen zu untersuchen, sollten zunächst anionische homoleptische Komplexe der Form  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^5\text{-L}^{\text{DPB}})_2]^-$  synthetisiert werden. Zu diesem Zweck wurden Salzeliminierungsreaktionen zwischen verschiedenen dreiwertigen (Pseudo)halogenidvorstufen und  $[\text{Li}_2(\text{thf})_2(\text{L}^{\text{DPB}})]$  durchgeführt. Zusätzlich wurden äquimolare Mengen von  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{R}})(\text{BH}_4)_2]$  ( $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{C}_5\text{Me}_5, \text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3, \text{C}_5\text{H}_2^t\text{Bu}_3$ ;  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}$ ) mit  $[\text{Li}_2(\text{thf})_2(\text{L}^{\text{DPB}})]$  umgesetzt, um neutrale heteroleptische Komplexe des Typs  $[(\eta^5\text{-L}^{\text{DPB}})\text{Ln}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{R}})]$  zu erhalten. Jedoch war es bei all diesen Reaktionen nicht möglich definierte Produkte zu isolieren. In Anbetracht der erfolgreichen Nutzung des  $\text{Cot}^{\text{TIPS}}$ -Liganden zur Stabilisierung der im vorausgegangenen Kapitel beschriebenen Diborataanthracendiidkomplexe, wurden abermals die Halbsandwichkomplexe **7-Ln**  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\text{BH}_4)]^{[190,213]}$  als Ausgangsmaterial genutzt. Die Umsetzung von **7-Ln** mit  $[\text{Li}_2(\text{thf})_2(\text{L}^{\text{DPB}})]$  führte zur Bildung der heteroleptischen Sandwichverbindungen  $[\text{Li}(\text{thf})_2(\eta^5\text{-L}^{\text{DPB}})\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$  (**10-Y**), **Sm** (**10-Sm**), **Dy** (**10-Dy**), **Er** (**10-Er**)) (Schema 3.8).

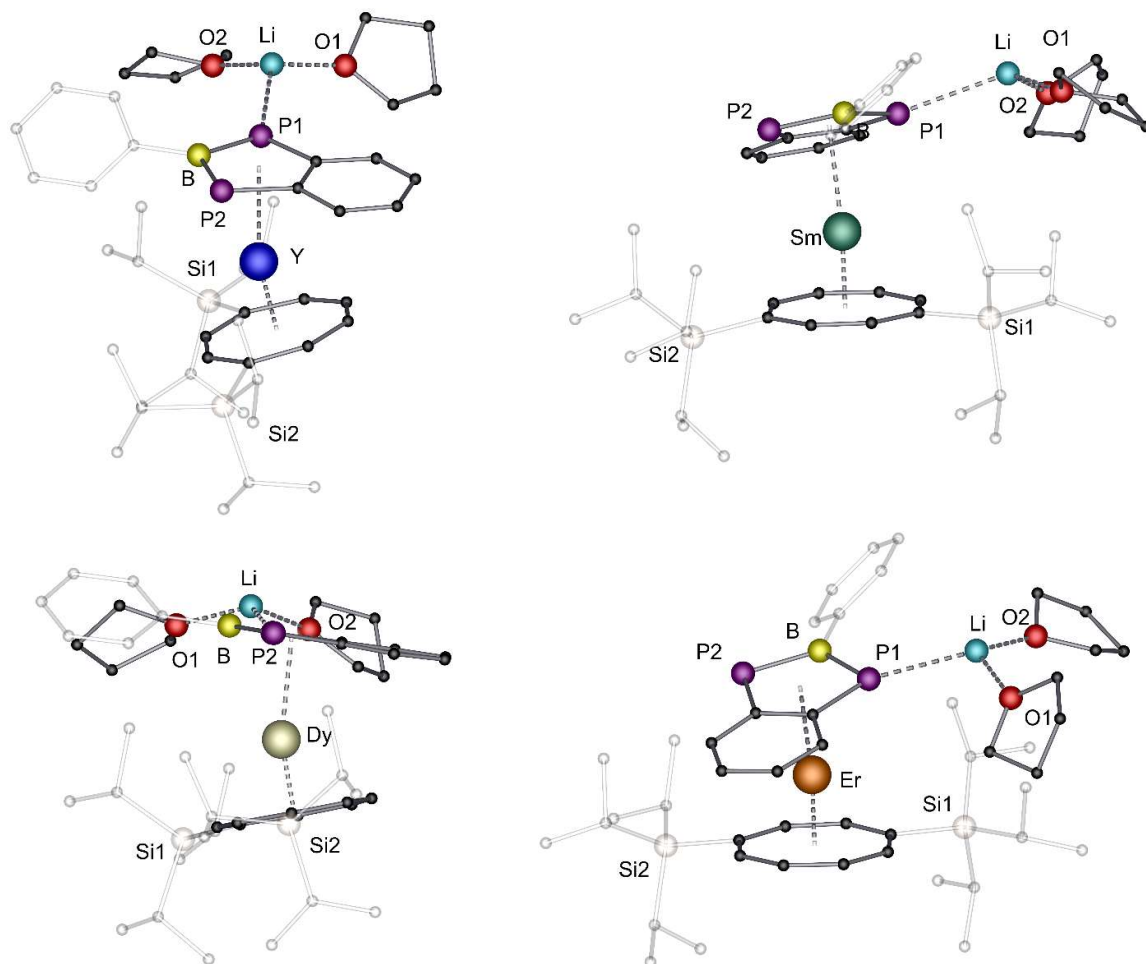


**Schema 3.8:** Synthese der Sandwichkomplexe  $[\text{Li}(\text{thf})_2(\eta^5\text{-L}^{\text{DPB}})\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$  **10-Ln** ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Er}$ ).

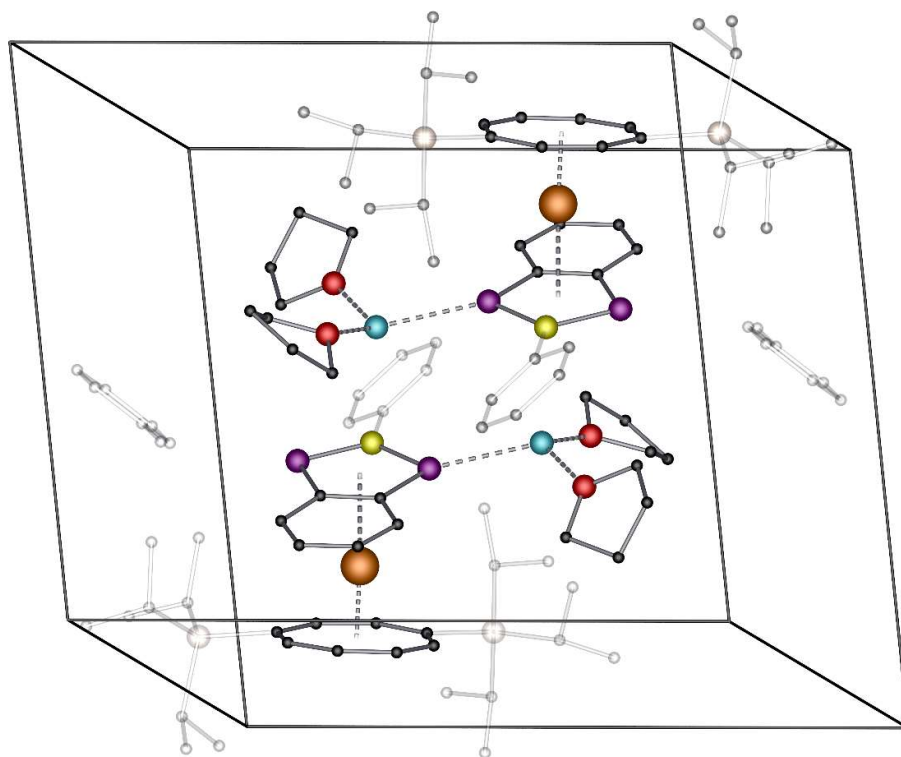
Nach Extraktion der Reaktionsmischung mit Toluol und Kristallisation durch langsames Verdampfen der entsprechenden gesättigten Lösungen bei Raumtemperatur wurden zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindungen **10-Ln** erhalten. Die isostrukturellen Verbindungen **10-Ln** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit jeweils einem Molekül **10-Ln** und einem Molekül Toluol in der asymmetrischen Einheit. Die Verbindungen **10-Ln** bilden im Festkörper *bent*-Metallocenartige Strukturen aus (Abbildung 3.15, siehe hierzu auch Kapitel 1.2). Hierbei weisen sowohl der  $\text{Cot}^{\text{TIPS}}$ - als auch der  $\text{L}^{\text{DPB}}$ -Ligand den erwarteten  $\eta^8$ - beziehungsweise  $\eta^5$ -Koordinationsmodus an die zentralen

Lanthanoidionen auf. Entgegen den Erfahrungen aus Synthesen von Sandwichkomplexen mit rein kohlenstoffbasierten Liganden, koordiniert das Lithiumkation nicht mit der zentralen C<sub>2</sub>P<sub>2</sub>B-Einheit in einem  $\eta^5$ -Modus.<sup>[218,255-257]</sup> Stattdessen wird es  $\eta^1$ - von dem Phosphoratom, welches sich auf der dem Cot<sup>TIPS</sup>-Liganden abgewandten Seite befindet und zwei THF-Molekülen trigonal pyramidal koordiniert (Abbildung 3.15, oben rechts). Diese Koordinationsgeometrie ist für Lithium recht ungewöhnlich und nur wenige Beispiele hierfür sind bekannt.<sup>[258-259]</sup> Eine mögliche Ursache für diese ungewöhnliche Koordination können Packungseffekte und somit eine Interaktion zwischen dem Lithium- und Boratom der benachbarten C<sub>2</sub>P<sub>2</sub>B-Einheit sein, wobei der Li-B'-Abstand 3.143 Å beträgt (Abbildung 3.16). Die Summe der internen Bindungswinkel der zentralen C<sub>2</sub>P<sub>2</sub>B-Einheit liegt bei allen Verbindungen nahe an 540°, was zusammen mit den nahezu unveränderten P-B-, P-C- und C-C-Bindungsabständen im Vergleich zum Lithiumsalz [Li<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>(L<sup>DPB</sup>)] auf die Beibehaltung der Aromatizität des Benzodiphosphaboroldiidliganden nach der Koordination an ein Lanthanoidion hinweist.<sup>[172]</sup> Die Ct<sub>Cot</sub>-Ln-Ct<sub>DPB</sub>-Winkel reichen von 161.63(2)° in **10-Sm** bis 165.76(2)° in **10-Er**. Diese Abnahme der Abwinkelung der Komplexe kann durch die sinkenden Ionenradien und die damit verbundene Verringerung der Ln-Ct-Abstände rationalisiert werden. Eben diese Annahme sinkender Ln-Ct-Abstände kann innerhalb der Reihe an Ln-Ct<sub>Cot</sub>-Abständen (1.8249(3) Å in **10-Sm**, 1.7470(3) Å in **10-Dy**, 1.7364(3) Å in **10-Y** und 1.7072(3) Å in **10-Er**) sowie Ln-Ct<sub>DPB</sub>-Abstände (2.5000(3) Å in **10-Sm**, 2.4247(3) Å in **10-Dy**, 2.4186(4) Å in **10-Y** und 2.3904(3) Å in **10-Er**) beobachtet werden. Bemerkenswert ist hierbei der Er<sup>III</sup>-Ct<sub>Cot</sub>-Abstand in **10-Er**, welcher 1.7072(3) Å beträgt, während die Er-C(Cot<sup>TIPS</sup>) Bindungslängen zwischen 2.480(4) Å und 2.588(4) Å liegen, und vergleichen mit der Verbindung [K(18-Krone-6)(Er<sup>III</sup>( $\eta^8$ -Cot)<sub>2</sub>), bei welcher der Er<sup>III</sup>-Ct<sub>Cot</sub>-Abstand 1.8835(3) Å beträgt,<sup>[191]</sup> sehr kurz ist. Tatsächlich gehört der hier beobachtete Ct<sub>Cot</sub>-Er-Abstand mit zu den kürzesten beschriebenen. Beispiele kürzerer Abstände sind in den Verbindungen [( $\eta^8$ -Cot)Er( $\eta^5$ -Cp\*)] (1.662 Å)<sup>[260]</sup> (Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), [( $\eta^8$ -Cot)Er( $\eta^6$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>BMe)] (1.674 Å)<sup>[165]</sup> und [( $\eta^8$ -Cot)Er( $\eta^5$ -dsp)] (1.686 Å)<sup>[189]</sup> (dsp = C<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P) zu finden. Vergleicht man den Er-Ct<sub>DPB</sub>-Abstand der Verbindung **10-Er** (2.3904(3) Å) mit dem Er-Ct<sub>Cp/dsp</sub>-Abstand der Verbindungen [( $\eta^8$ -Cot)Er<sup>III</sup>( $\eta^5$ -Cp\*)] (2.271 Å)<sup>[260]</sup> beziehungsweise [( $\eta^8$ -Cot)Er<sup>III</sup>( $\eta^5$ -dsp)] (2.321 Å)<sup>[189]</sup> fällt auf, dass dieser außergewöhnlich lang ist. Dabei betragen die Er-C(L<sup>DPB</sup>) Bindungslängen 2.664(4) Å und 2.735(4) Å während die Er-P(L<sup>DPB</sup>)-Bindungslängen 2.9380(12) Å und 2.8643(11) Å und die Er-B(L<sup>DPB</sup>)-Bindungslänge 2.885(5) Å beträgt.

Verglichen mit der Verbindung  $[(\eta^8\text{-Cot})\text{Er}(\eta^5\text{-dsp})]^{[189]}$  fallen die längeren Metall-Zentroidabstände zu beiden Liganden auf, was vermutlich unter anderem auf die sterische Repulsion der TIPS-Gruppen mit dem  $[\text{Li}(\text{thf})_2]^+$ -Fragment in den Verbindungen **10-Ln** zurückzuführen ist.



**Abbildung 3.15:** Molekülstrukturen der Verbindungen **10-Y** (links oben), **10-Sm** (rechts oben), **10-Dy** (links unten) und **10-Er** (rechts unten) aus verschiedenen Blickwinkeln im Festkörper. Wasserstoffatome sowie Toluol-Moleküle sind zur besseren Übersicht nicht und TIPS- und Phenylgruppen transparent dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: **10-Y**: Y-Ct<sub>Cot</sub> 1.7364(3), Y-C<sub>Cot</sub> 2.503(3)-2.600(3), Y-Ct<sub>DPB</sub> 2.4186(4), Y-B 2.912(4), Y-P1 2.9641(9), Y-P2 2.8903(9), Y-C27 2.755(3), Y-C32 2.682(3), Li-P1 2.740(7), Ct<sub>Cot</sub>-Y-Ct<sub>DPB</sub> 165.41(2). **10-Sm**: Sm-Ct<sub>Cot</sub> 1.8249(3), Sm-C<sub>Cot</sub> 2.564(3)-2.652(2), Sm-Ct<sub>DPB</sub> 2.5000(3), Sm-B 2.962(3), Sm-P1 3.0312(7), Sm-P2 2.9581(7), Sm-C27 2.830(2), Sm-C32 2.768(2), Li-P1 2.734(5), Ct<sub>Cot</sub>-Sm-Ct<sub>DPB</sub> 161.63(2). **10-Dy**: Dy-Ct<sub>Cot</sub> 2.4247(3), Dy-C<sub>Cot</sub> 2.505(5)-2.604(5), Dy-Ct<sub>DPB</sub> 1.7470(3), Dy-B 2.905(5), Dy-P1 2.9710(12), Dy-P2 2.8941(12), Dy-C27 2.770(4), Dy-C32 2.697(4), Li-P1 2.722(10), Ct<sub>Cot</sub>-Dy-Ct<sub>DPB</sub> 164.29(2). **10-Er**: Er-Ct<sub>Cot</sub> 1.7072(3), Er-C<sub>Cot</sub> 2.480(4)-2.588(4), Er-Ct<sub>DPB</sub> 2.3904(3), Er-B 2.885(5), Er-P1 2.9380(12), Er-P2 2.8643(11), Er-C27 2.735(4), Er-C32 2.664(4), Li-P1 2.694(9), Ct<sub>Cot</sub>-Er-Ct<sub>DPB</sub> 165.76(2).

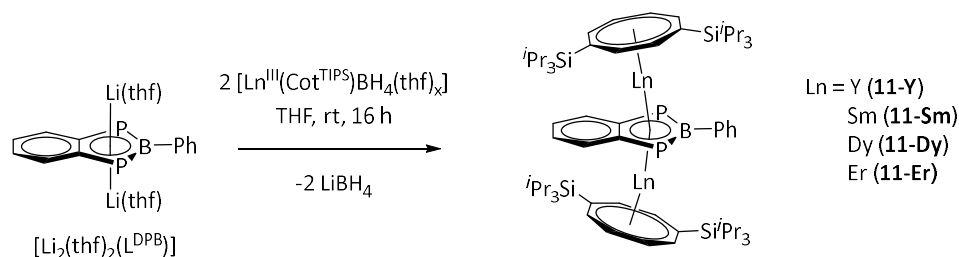


**Abbildung 3.16:** Elementarzelle der Verbindung  $[\text{Li}(\text{thf})_2(\eta^5\text{-L}^{\text{DPB}})\text{Er}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$  **10-Er** im Festkörper mit zwei vollständigen Molekülen. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht und TIPS-, Phenylgruppen und Toluol-Moleküle transparent dargestellt.

Zur NMR spektroskopischen Analyse wurde der Sandwichkomplex **10-Y** als diamagnetische Modellverbindung untersucht. Alle Spektren wurden in  $\text{THF-}d_8$  aufgenommen. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **10-Y** ist eine einzige Resonanz bei  $\delta = 94.2$  ppm zu beobachten, welche verglichen mit der Ausgangsverbindung  $[\text{Li}_2(\text{thf})_2(\text{L}^{\text{DPB}})]$  ( $\delta = 50.5$  ppm) zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben ist.<sup>[172]</sup> Diese chemische Äquivalenz der Phosphoratome deutet darauf hin, dass das Lithiumion in Lösung entweder vollständig vom  $\text{L}^{\text{DPB}}$ -Liganden dissoziiert als Ionenpaar des Typs  $[\text{Li}(\text{thf})_n][(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Y}^{\text{III}}(\eta^5\text{-L}^{\text{DPB}})]$  vorliegen könnte oder schneller zwischen den beiden Phosphorpositionen fluktuiert, als es auf der NMR-Zeitskala aufgelöst werden kann. Im  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum wird eine Resonanz bei  $\delta = -0.8$  ppm detektiert, welche im Vergleich zum Lithiumsalz  $[\text{Li}_2(\text{thf})_2(\text{L}^{\text{DPB}})]$  ( $\delta = -0.48$  ppm) geringfügig zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben ist. Im  $^{89}\text{Y}$ -NMR-Spektrum wurde eine Resonanz bei  $\delta = -22.3$  ppm detektiert, welche im Vergleich zum Ausgangsmaterial  $[\text{Y}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\text{BH}_4)(\text{thf})]$  ( $\delta = 44,9$  ppm) deutlich zu niedrigeren Resonanzfrequenzen

verschoben ist. Die Verschiebungen in den  $^{31}\text{P}$ - und  $^{89}\text{Y}$ -NMR-Spektren können auf die Übertragung der Elektronendichte vom Liganden auf das Yttriumion nach der Koordination zurückgeführt werden. Alle Resonanzen in den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren können den  $\text{L}^{\text{DPB}}$ - und  $\text{Cot}^{\text{TIPS}}$ -Liganden zugeordnet werden.<sup>[172,221]</sup> Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum konnte kein Signal detektiert werden.

Durch die Substitution des Alkalimetallfragments in den Verbindungen **10-Ln** mittels einer weiteren  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]^+$ -Einheit, sollten sich durch Ausbildung der Tripeldeckerkomplexe und der damit verbundenen Verteilung der Elektronendichte des verbrückenden Liganden über zwei Lanthanoidionen, die  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-Ct}_{\text{DPB}}$ -Abstände verlängern und die  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-Ct}_{\text{Cot}}$ -Abstände verringern, wie es auch in Kapitel 3.1.5 im Falle der Diborataanthracendiidkomplexe gefunden wurde. So könnte der kürzeste bisher berichtete  $\text{Er}^{\text{III}}\text{-Ct}_{\text{Cot}}$ -Abstand erhalten werden. Das dadurch auf das Erbiumion wirkende, vom Cot-Liganden dominierte, äquatorial geprägte Ligandenfeld sowie potenzielle Austauschwechselwirkung der beiden Erbiumionen durch den  $\text{L}^{\text{DPB}}$ -Liganden, machen diese Verbindung zu einem vielversprechenden SMM. Um dies zu untersuchen wurde durch die Reaktion von zwei Äquivalenten  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\text{BH}_4)]$  mit einem Äquivalent  $[\text{Li}_2(\text{thf})_2(\text{L}^{\text{DPB}})]$  die heteroleptischen Tripeldeckerkomplexe des Typs  $[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-L}^{\text{DPB}})\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$  (**11-Ln**, Ln = Y, Sm, Dy, Er) erhalten (Schema 3.9).



**Schema 3.9:** Synthese der Tripeldeckerkomplexe  $[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-L}^{\text{DPB}})\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$  **11-Ln** (Ln = Y, Sm, Dy, Er).

Nach der Extraktion der Reaktionsmischung mit Toluol konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindungen durch langsames Verdampfen der gesättigten Lösungen erhalten werden. Die isostrukturellen Verbindungen **11-Ln** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $\text{C2/c}$  mit jeweils einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 3.17). Im Falle der Verbindung **11-Sm** ist der an das Bor gebundene

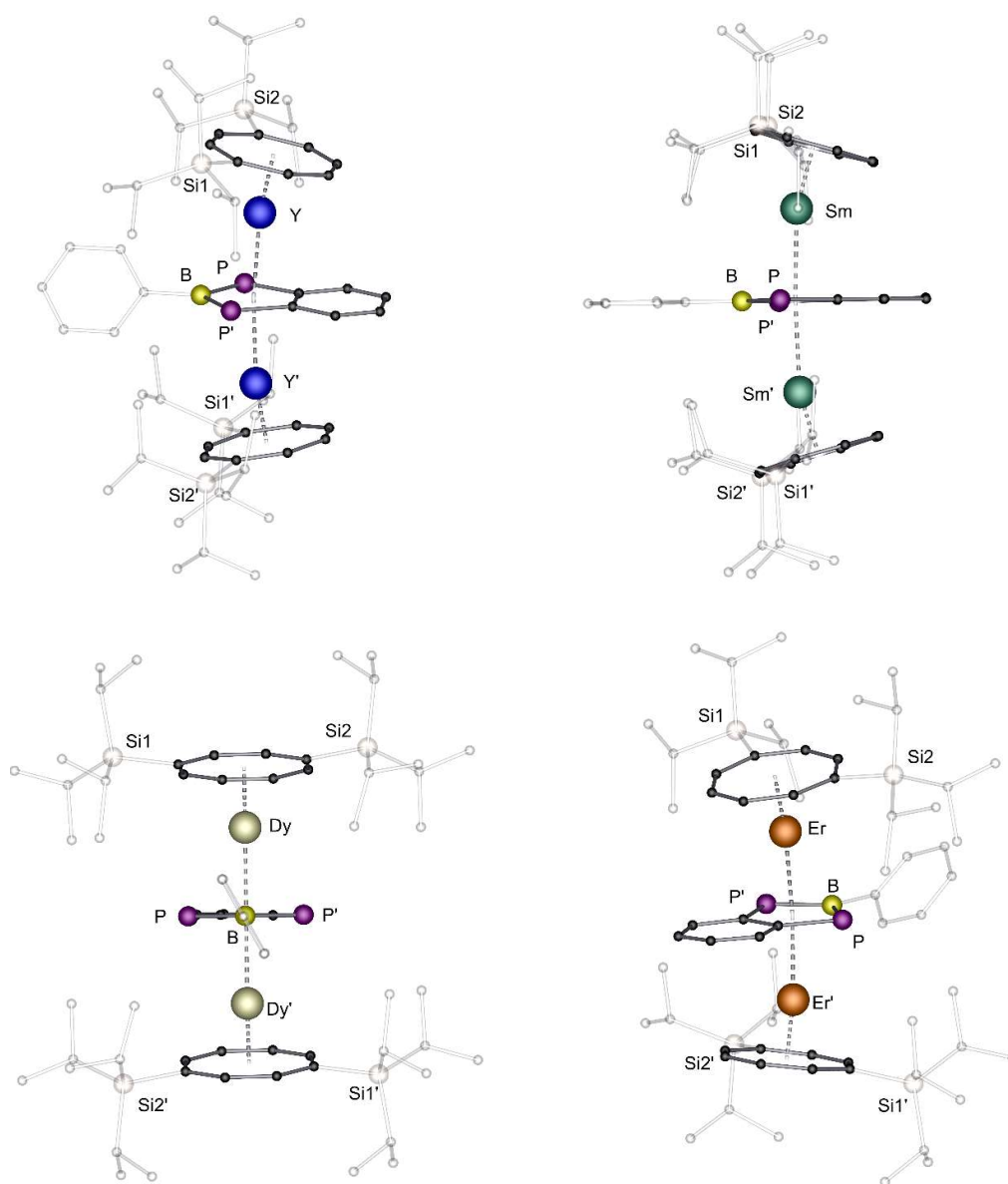


Phenylring über zwei Positionen statistisch fehlgeordnet. Die Verbindungsklasse **11** stellt die ersten f-Element-Tripeldeckerkomplexe dar, welche durch einen Benzodiphosphaboroldiidliganden verbrückt vorliegen. Die beiden Lanthanoidionen werden durch die  $\text{Cot}^{\text{TIPS}}$ -Liganden  $\eta^8$ - und durch den  $\text{L}^{\text{DPB}}$ -Liganden  $\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5$  koordiniert mit  $\text{Ct}_{\text{Cot}}\text{-Ln-Ct}_{\text{DPB}}$ -Winkel von 165.79(2) Å (**11-Sm**), 170.46(3) Å (**11-Dy**), 171.27(3) Å (**11-Y**) und 171.84(3) Å (**11-Er**). Verglichen mit den Verbindungen **10-Ln** sind die Metallionen der Tripeldeckerverbindungen somit um 4.16° (Sm) bis 6.17° (Dy) näher an einer ideal linearen Koordinationsgeometrie gelegen. Gleichzeitig wird ein Vergleich mit den Verbindungen **10-Ln**, geringerer  $\text{Ct}_{\text{Cot}}\text{-Ln}$ -Abstand (1.6862(6) Å in **11-Y**, 1.7756(4) Å in **11-Sm**, 1.6593(4) Å in **11-Er** und 1.6969(4) Å in **11-Dy**) beobachtet, was auf eine stärkere Wechselwirkung des  $\text{Cot}^{\text{TIPS}}$ -Liganden mit dem Lanthanoid und auf diesen als dominierenden Liganden im Komplex hindeutet. Besonders der  $\text{Ct}_{\text{Cot}}\text{-Er}$ -Abstand (1.6593(4) Å) ist hierbei hervorzuheben, dieser weist den geringsten bisher gefundenen Abstand zwischen einem dreiwertigen Erbiumion und einem Cot-Liganden auf (siehe oben). Gleichzeitig verringert sich auch der  $\text{Ln-Ct}_{\text{DPB}}$ -Abstand in den Verbindungen **11-Y**, **11-Dy** und **11-Er** (2.4096 Å in **11-Y**, 2.5170(4) Å in **11-Sm**, 2.4209(4) Å in **11-Dy** und 2.3689(4) Å in **11-Er**) wohin gegen sich der  $\text{Ln-Ct}_{\text{DPB}}$ -Abstand in Verbindung **11-Sm** verlängert (Tabelle 3.1). Dies ist vermutlich auf zwei gegenläufige Effekte zurückzuführen. Die Verlängerung der  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-Ct}_{\text{DPB}}$ -Abstände resultiert aus der Verteilung der Elektronendichte des verbrückenden Liganden auf zwei Lanthanoidionen in den Verbindungen **11-Ln** relativ zu den Sandwichverbindungen **10-Ln**. Gleichzeitig reduziert sich die sterische Repulsion zwischen den TIPS-Gruppen und dem  $\text{L}^{\text{DPB}}$ -Liganden in den Tripeldeckerkomplexen **11-Ln**, da das über die zentrale  $\text{C}_2\text{B}_2\text{P}$ -Einheit hinausragende  $[\text{Li}(\text{thf})_2]^+$ -Fragment entfernt wurde (vergleiche hierzu Abbildung 3.15 und Abbildung 3.17). Letzterer Effekt dominiert im Falle der kleineren Lanthanoide ( $\text{Y}^{\text{III}}$  und  $\text{Er}^{\text{III}}$ ), woraus die verkürzten  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-Ct}_{\text{DPB}}$ -Abstände in den Tripeldeckerverbindungen **11-Y** und **11-Er** gegenüber den Sandwichverbindungen **10-Y** und **10-Er** resultieren. Bei Betrachtung des trivalenten Samariums ist die sterische Abstoßung der TIPS-Gruppen und des  $[\text{Li}(\text{thf})_2]^+$ -Fragments im Sandwichkomplex **10-Sm** durch den größeren Ionenradius deutlich geringer ausgeprägt. Stattdessen ist die Verteilung der Elektronendichte auf zwei Lanthanoidzentren der vorherrschende Effekt, welcher zu einem verlängerten  $\text{Sm}^{\text{III}}\text{-Ct}_{\text{DPB}}$ -Abstand im Tripeldeckerkomplex **11-Sm** verglichen mit dem Sandwichkomplex **10-Sm** führt. Im Falle der Dysprosiumverbindungen **10-Dy** und **11-Dy** wird nahezu keine Änderung des

Dy<sup>III</sup>-Ct<sub>DPB</sub>-Abstands beobachtet. Hier scheinen sich die beiden Effekte gegenseitig zu kompensieren. Durch die Annäherung der Cot-Liganden an die Lanthanoidionen in den Tripeldeckerkomplexen **11-Ln** sollte das Ligandenfeld einen verstärkt äquatorialen Charakter erhalten, was sich positiv auf die Anisotropie des prolaten Erbiumions auswirkt (siehe hierzu auch Kapitel 1.4 und Abschnitt 3.2.1).

**Tabelle 3.1:** Vergleich der zentralen Bindungsparameter der Komplexklassen **10** und **11**. Die jeweils kürzeren Ln<sup>III</sup>-Ct-Abstände der miteinander verglichenen Komplexe **10-Ln** und **11-Ln** sind unterstrichen.

Verbindung	Ln <sup>III</sup> -Ct <sub>DPB</sub> [Å]	Ln <sup>III</sup> -Ct <sub>Cot</sub> [Å]
<b>10-Y</b>	2.4186(4)	1.7364(3)
<b>11-Y</b>	<u>2.4096(6)</u>	<u>1.6862(6)</u>
<b>10-Sm</b>	<u>2.5000(3)</u>	1.8249(3)
<b>11-Sm</b>	2.5170(4)	<u>1.7756(4)</u>
<b>10-Dy</b>	2.4247(3)	1.7470(3)
<b>11-Dy</b>	<u>2.4209(4)</u>	<u>1.6969(4)</u>
<b>10-Er</b>	2.3904(3)	1.7072(3)
<b>11-Er</b>	<u>2.3689(4)</u>	<u>1.6593(4)</u>



**Abbildung 3.17:** Molekülstrukturen der Verbindungen **11-Y** (links oben), **11-Sm** (rechts oben), **11-Dy** (links unten) und **11-Er** (rechts unten) aus verschiedenen Blickwinkeln im Festkörper. Wasserstoffatome sowie Toluol-Moleküle sind zur besseren Übersicht nicht und TIPS- und Phenylgruppen transparent dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: **10-Y**: Y-Ct<sub>Cot</sub> 1.6862(6), Y-C<sub>Cot</sub> 2.467(5)-2.533(5), Y-Ct<sub>DPB</sub> 2.4096(6), Y-B 2.877(5), Y-P 2.9307(14), Y-P' 2.9309(14), Y-C27 2.729(5), Y-C27' 2.714(5), Ct<sub>Cot</sub>-Y-Ct<sub>DPB</sub> 171.27(3), Y-Ct<sub>DPB</sub>-Y' 174.35(2). **10-Sm**: Sm-Ct<sub>Cot</sub> 1.7756(4), Sm-C<sub>Cot</sub> 2.533(4)-2.608(4), Sm-Ct<sub>DPB</sub> 2.5170(4), Sm-B 2.948(4), Sm-P 3.011(2), Sm-P' 3.012(2), Sm-C27 2.837(4), Sm-C27' 2.824(4), Ct<sub>Cot</sub>-Sm-Ct<sub>DPB</sub> 165.79(2), Sm-Ct<sub>DPB</sub>-Sm' 176.53(2). **10-Dy**: Dy-Ct<sub>Cot</sub> 1.6969(4), Dy-C<sub>Cot</sub> 2.489(5)-2.550(4), Dy-Ct<sub>DPB</sub> 2.4209(4), Dy-B 2.885(4), Dy-P 2.9359(14), Dy-P' 2.939(2), Dy-C27 2.748(5), Dy-C27' 2.721(4), Ct<sub>Cot</sub>-Dy-Ct<sub>DPB</sub> 170.46(3), Dy-Ct<sub>DPB</sub>-Dy' 174.87(2). **10-Er**: Er-Ct<sub>Cot</sub> 1.6593(4), Er-C<sub>Cot</sub> 2.459(4)-2.676(4), Er-Ct<sub>DPB</sub> 2.3689(4), Er-B 2.840(4), Er-P 2.8965(11), Er-P' 2.9019(12), Er-C27 2.676(4), Er-C27' 2.701(4), Ct<sub>Cot</sub>-Er-Ct<sub>DPB</sub> 171.84(3), Er-Ct<sub>DPB</sub>-Er' 174.44(2).

Erneut wurde das Yttrium Kongener **11-Y** aufgrund der diamagnetischen Eigenschaft als Modellverbindung einer NMR spektroskopischen Analyse unterzogen. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **11-Y** wurde eine singuläre Resonanz bei  $\delta = 102.8$  ppm beobachtet. Dieser Trend einer leichten Verschiebung zu höheren Resonanzfrequenzen im Vergleich zu Verbindung **10-Y** ( $\delta = 94.2$  ppm) ist ebenso im  $^{89}\text{Y}$ -NMR-Spektrum zu erkennen, in dem eine Resonanz bei  $\delta = -29.5$  ppm beobachtet wurde. Bei beiden Beobachtungen führt der Austausch des Lithiumkations durch ein  $[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Y}]^+$ -Fragment zu einer veränderten elektronischen Struktur und damit einer Veränderung der Resonanzfrequenzen. Die in den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren detektierten Resonanzen konnten alle den  $\text{L}^{\text{DPB}}$ - und  $\text{Cot}^{\text{TIPS}}$ -Liganden zugeordnet werden.<sup>[172,221]</sup> Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren wurden Signale von verbleibendem  $\text{LiBH}_4$  detektiert, welches sich auch nach mehreren Kristallisationszyklen aus Toluol nicht vollständig abtrennen ließ.

Magnetometrische Untersuchungen der Verbindungen **10-Er**, **10-Dy**, **11-Er** und **11-Dy** finden aktuell in Kooperation mit Dr. Serhiy Dmeshko und Prof. Franc Meyer (Institut für Anorganische Chemie, Georg-August Universität Göttingen, Durchführung der magnetometrischen Messungen), Dr. Eufemio Moreno Pineda (Universität Panamá, Auswertung der magnetometrischen Messungen und quantenchemischen Rechnungen) sowie Chengyu Jin und Prof. Karin Fink (Institut für Nanotechnologie (INT), KIT, quantenchemische Rechnungen) statt.

### 3.2.3 Zusammenfassung

Der kürzlich von Crossley *et al.* synthetisierte Benzodiphosphaboroldiidligand  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{P}_2\text{BPh}]^{2-}(\text{L}^{\text{DPB}})^{[172]}$  konnte erstmals in der Koordinationschemie der Lanthanoiden verwendet werden. Die Synthese homoleptischer Lanthanoid-Benzodiphosphaboroldiidkomplexe erwies sich als nicht erfolgreich, weshalb der im vorausgegangenen Kapitel etablierte  $\text{Cot}^{\text{TIPS}}$ -Ligand als Coligand eingesetzt wurde. Durch Umsetzung von äquimolaren Mengen an  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\text{BH}_4)(\text{thf})_x]$  mit  $[\text{Li}_2(\text{thf})_2(\text{L}^{\text{DPB}})]$  konnten die heteroleptischen Sandwichverbindungen  $[\text{Li}(\text{thf})_2(\eta^5\text{-L}^{\text{DPB}})\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$  **10-Ln** (Ln = Y, Sm, Dy, Er) erhalten werden. Innerhalb dieser Verbindungen ist der kurze  $\text{Er}^{\text{III}}\text{-Ct}_{\text{Cot}}$ -Abstand verglichen mit Beispielsweise der Verbindung  $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{Er}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot})_2)]$  zu erwähnen.<sup>[191]</sup> Trotz dieses kurzen Abstands sind einige Verbindungen mit geringeren  $\text{Er}^{\text{III}}\text{-Ct}_{\text{Cot}}$ -Abständen bekannt. Um den Abstand zwischen dem Erbiumion und dem Cyclooctatetraendiidliganden weiter zu verkürzen sollten durch die Substitution des Alkalimetallfragments in den Verbindungen **10-Ln** mittels einer weiteren  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]^+$ -Einheit Tripeldeckerkomplexe des Typs  $[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-L}^{\text{DPB}})\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$  **11-Ln** aufgebaut werden. Durch die Verteilung der Elektronendichte des verbrückenden Liganden über zwei Lanthanoidionen sollten sich so die  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-Ct}_{\text{DPB}}$ -Abstände verlängern und die  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-Ct}_{\text{Cot}}$ -Abstände verringern, wie es auch in Kapitel 3.1.5 im Falle der Diborataanthracendiidkomplexe gefunden wurde. Reaktionen zwischen zwei Äquivalenten der Verbindung  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\text{BH}_4)(\text{thf})_x]$  mit einem Äquivalent  $[\text{Li}_2(\text{thf})_2(\text{L}^{\text{DPB}})]$  führte zur Isolation eben jener Tripeldeckerkomplexe **11-Ln** (Ln = Y, Sm, Dy, Er). Diese stellen die ersten  $\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5$ -verbrückenden Tripeldeckerkomplexe des Diphosphaboroldiidliganden dar und weisen, wie aus den in Verbindungen **10-Ln** beobachteten Bindungsparametern abgeleitet, sehr kurze  $\text{Ln}\text{-Ct}_{\text{Cot}}$ -Abstände auf. Im Falle des Erbiumtripeldeckers **11-Er** entspricht dies dem kürzesten bisher beobachteten  $\text{Er}^{\text{III}}\text{-Ct}_{\text{Cot}}$ -Abstand. Insbesondere im Fall der Verbindungen **10-Er** und **11-Er** dürften die kurzen  $\text{Er}^{\text{III}}\text{-Ct}_{\text{Cot}}$ -Abstände ein stark äquatoriales Ligandenfeld erzeugen. Die Auswirkung dieser Eigenschaft auf das magnetische Verhalten dieser Verbindungen wird aktuell untersucht.

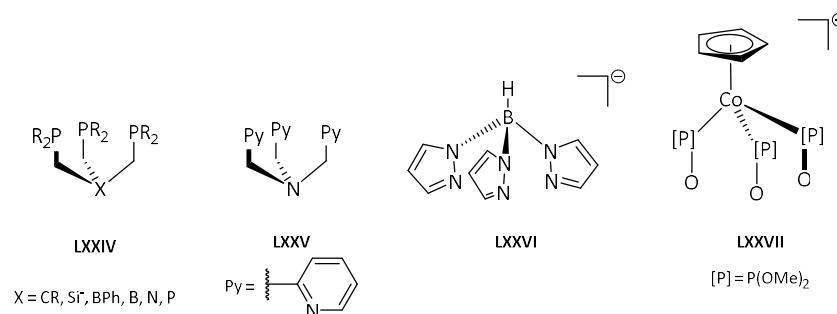
### 3.3 Komplexe auf Basis eines tripodalen Liganden mit Zinnrückrad

Die in Kapitel 3.3.2 und 3.3.3 diskutierten Ergebnisse sind in Zusammenarbeit mit Dr. Tim Seifert und Dr. Luca Münzfeld (Institut für Anorganische Chemie (AOC), KIT) entstanden. Die im folgenden Kapitel beschriebenen Verbindungen **13**, **14** und **16-Er** wurden von erstmals von Dr. Tim Seifert und Dr. Luca Münzfeld synthetisiert und teilweise charakterisiert. Zur Vollständigkeit findet eine ausführliche Diskussion der erhaltenen Ergebnisse im Folgenden statt.

Die in Kapitel 3.3.4 diskutierten Ergebnisse sind in Zusammenarbeit mit Dr. Da Jin (Institut für Anorganische Chemie (AOC), KIT) entstanden.

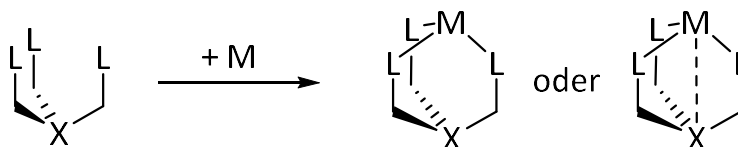
#### 3.3.1 Einleitung

Tripodale Liganden finden aufgrund ihrer Vielseitigkeit breite Anwendung in verschiedenen Bereichen der Katalyse, der organometallischen Chemie und den Materialwissenschaften.<sup>[261-262]</sup> Diese Liganden sind besonders vorteilhaft in Verbindung mit Übergangsmetallen, da sie die Komplexe wirksam stabilisieren und die Regulierung der Reaktivität am Metallzentrum erleichtern können.<sup>[261,263-264]</sup> In der Regel weisen die verwendeten Liganden drei identische oder ähnliche Seitengruppen auf, in die verschiedene Donoratome wie Stickstoff (Abbildung 3.18, **LXXV**, **LXXVI**),<sup>[265-266]</sup> Sauerstoff (Abbildung 3.18, **LXXVII**),<sup>[267]</sup> Schwefel<sup>[268]</sup> oder Phosphor (Abbildung 3.18, **LXXIV**),<sup>[264]</sup> eingebaut werden können und welche durch ein Zentralatom X (zum Beispiel C, B, N, P, Si, Co) verbunden sind (Abbildung 3.18).<sup>[264]</sup> Besitzt das Zentralatom ebenfalls Donor-Eigenschaften so können diese Liganden nicht nur eine dreizählige sondern eine vierzählige Koordination vorweisen (Schema 3.10 und Abbildung 3.18, **LXXV**).<sup>[265]</sup>



**Abbildung 3.18:** Ausgewählte tripodale Liganden ( $[\text{X}(\text{LPR}_2)_3]$ ,  $\text{X} = \text{CR}, \text{Si}, \text{B}, \text{BPh}, \text{N}, \text{P}$ ;  $\text{L} = \text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_4$ ;  $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}, \text{}^i\text{Pr}$ ) (**LXXIV**),<sup>[264]</sup> ( $[\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3]$ ) (**LXXV**),<sup>[265]</sup> ( $[\text{HB}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)_3]^-$ ) (**LXXVI**),<sup>[266]</sup> ( $[\text{C}_5\text{R}_5\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2\}_3]^-$ ) (**LXXVII**).<sup>[267]</sup>

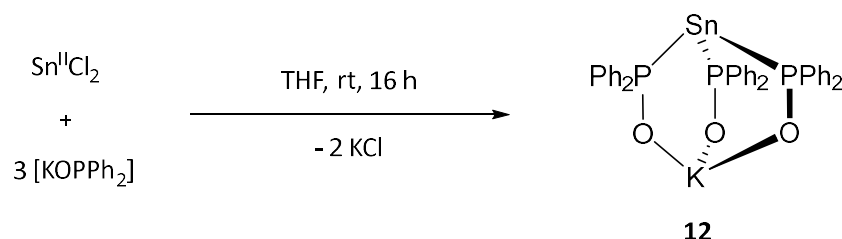
Tripodale Liganden mit Phosphoratomen als Donoren weisen aufgrund der vielseitigen Koordinationschemie des Phosphors besonders nützliche Eigenschaften auf. Dazu zählt ihre hohe Affinität zu Übergangsmetallen, ihre flexible Koordination und leichte Abstimmbbarkeit bezüglich ihrer elektronischen und sterischen Eigenschaften. Darüber hinaus sind phosphorhaltige Liganden mit mehreren Donorstellen oft chelatisierend, was die Stabilität und Reaktivität der resultierenden Metallkomplexe erhöhen kann.<sup>[261,263-264]</sup> Ein weit verbreitetes Beispiel ist der von Kläui *et al.* etablierte Ligand des Typs  $[\text{C}_5\text{R}_5\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2\}_3]^-$  ( $\text{L}^{\text{Co}}$ , (Abbildung 3.18, **LXXVII**) welcher sowohl in der Übergangsmetall- als auch Lanthanoidchemie weitläufig Anwendung findet.<sup>[267,269-275]</sup> Dabei sind Lanthanoidkomplexe mit einem beispielsweise  $[(\text{L}^{\text{Co}})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{por})]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Er}, \text{Yb}$ , por = verschiedene Porphyrinderivate) als auch zwei Kläui-Metalloliganden, wie beispielsweise  $(\text{L}^{\text{Co}})_2\text{Ln}^{\text{III}}(\text{X})$  ( $\text{X} = \text{acac}, \text{Cr}_2\text{O}_7, \text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ) oder  $[\{(\text{L}^{\text{Co}})_2\text{Ln}^{\text{III}}(\text{OH}_2)_n\}^+\text{X}^-]$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{La}$ ,  $n = 1, 2$ ,  $\text{X} = \text{BF}_4^-, \text{Cl}^-$ ), bekannt.<sup>[276]</sup>



**Schema 3.10:** Strukturmotive drei- und vierzähliger tripodaler Liganden nach Koordination an ein Metallatom.

### 3.3.2 Übergangsmetallkomplexe auf Basis eines tripodalen Zinnliganden

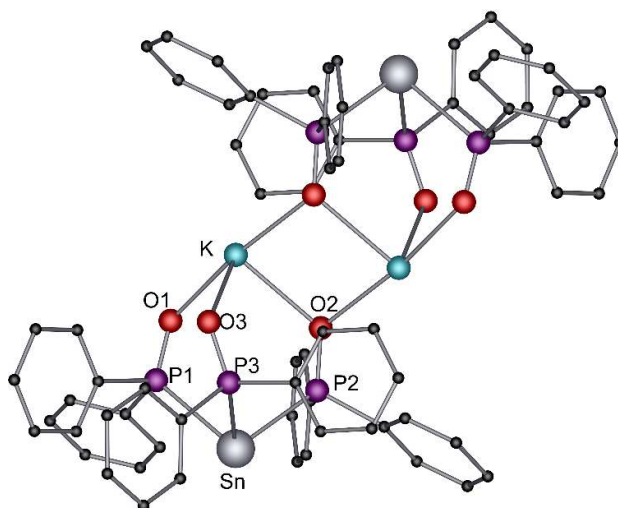
Der im Folgenden genutzte Ligand  $[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{K}]$  (**12**,  $\text{L}^{\text{Sn}}$ ), wurde mittels Salzeliminierungsreaktion zwischen drei Äquivalenten Kaliumdiphenylphosphinoxid  $[\text{KOPPh}_2]$  und einem Äquivalent  $\text{SnCl}_2$  in THF erhalten (Schema 3.11). Nachdem das als Nebenprodukt anfallende Kaliumchlorid durch Filtration abgetrennt wurde, konnte das Rohprodukt in Form eines beigen Feststoffs und zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle durch Umkristallisation aus heißem Toluol erhalten werden.



**Schema 3.11:** Synthese des tripodalen Zinnliganden  $[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{K}]$  **12** ( $\text{L}^{\text{Sn}}$ ).

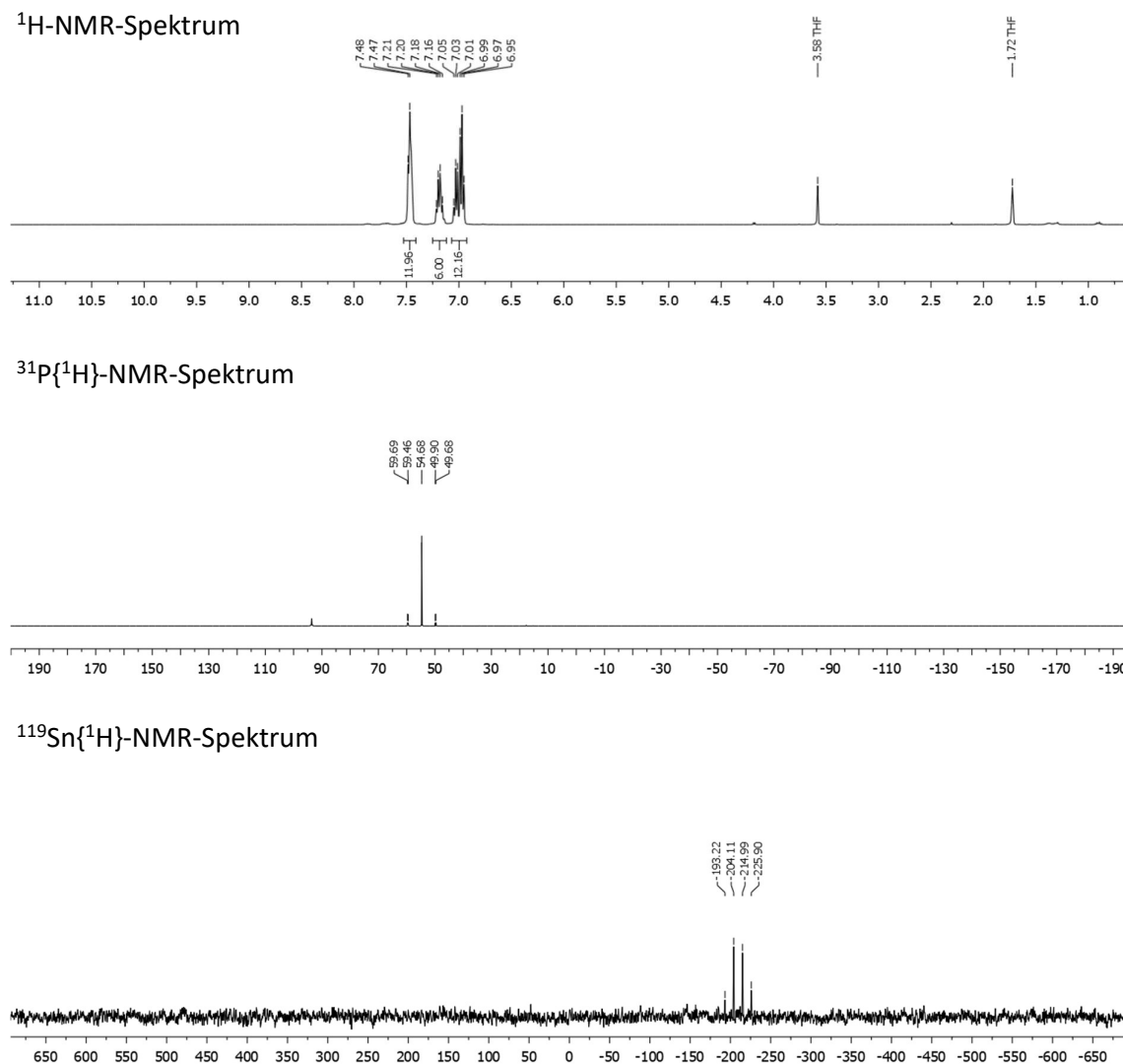
Verbindung **12** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Im Festkörper liegt die Verbindung **12** als dimere  $[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{K}]_2$  Struktur vor, welche durch die Koordination des O2-Atoms an K und K' verbrückt wird (Abbildung 3.19). Die Verbindung **12** entspricht einem tripodalen Liganden, welcher über vier Donorstellen verfügt. Davon stellen die Sauerstoffatome drei und das Zinnatom eine vierte dar. Die P-O-Bindungslängen liegen zwischen 1.473(3) Å und 1.504(3) Å und somit im Bereich von P=O-Doppelbindungen.<sup>[277]</sup> Der Sn-P-Abstand liegt zwischen 2.5806(11) Å und 2.6544(12) Å und die K-O-Bindungslängen im Bereich von 2.504(3) Å und 2.688(3) Å.





**Abbildung 3.19:** Molekülstruktur der Verbindung  $[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{K}]$  (**12**) im Festkörper. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Sn-P1 2.6544(12), Sn-P2 2.5806(11), Sn-P3 2.6373(12), P1-O1 1.473(3), P2-O2 1.482(3), P3-O3 1.504(3), K-O1 2.504(3), K-O2 2.688(3), K-O3 2.651(3), K-K' 3.832(2), K-O2' 2.563(3), P1-Sn-P2 91.50(3), P1-Sn-P3 85.94(4), P2-Sn-P3 95.12(4), O1-K-O2 86.20(9), O1-K-O3 83.95(9), O2-K-O3 89.58(9).

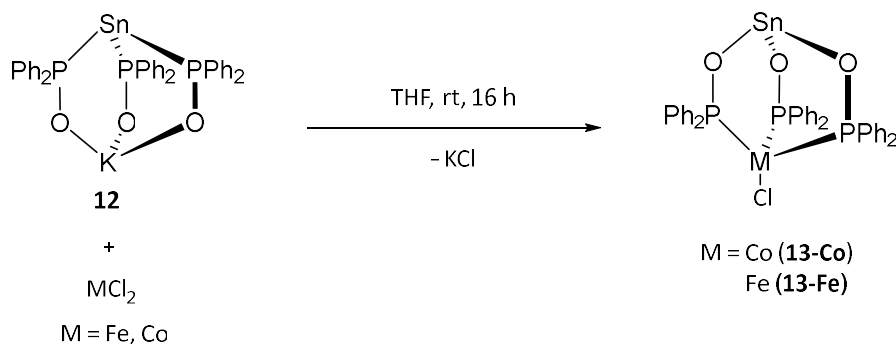
NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden in THF- $d_8$  durchgeführt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden drei Signale mit den Intensitäten 2:1:2 bei  $\delta = 7.48$  ppm,  $\delta = 7.19$  ppm und  $\delta = 7.00$  ppm beobachtet (Abbildung 3.20, oben). Diese konnten den Phenylprotonen in den entsprechenden ortho-, meta- und para-Positionen zum Phosphoratom zugeordnet werden. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ein Signal bei  $\delta = 54.7$  ppm beobachtet mit entsprechenden Satelliten durch die Kopplung mit den beiden Zinnisotopen  $^{117}\text{Sn}$  und  $^{119}\text{Sn}$  (Abbildung 3.20, mitte).<sup>[278]</sup> Das  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist durch die Kopplung mit den benachbarten Phosphoratomen zu einem Quartett bei  $\delta = -209.6$  ppm aufgespalten, mit einer  $^1J_{\text{PSn}}$  Kopplungskonstante von 1621 Hz (Abbildung 3.20, unten).



**Abbildung 3.20:** Ausgewählte NMR-Spektren der Verbindung **12** in THF-*d*<sub>8</sub>. Oben: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, mitte: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum, unten: <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum.

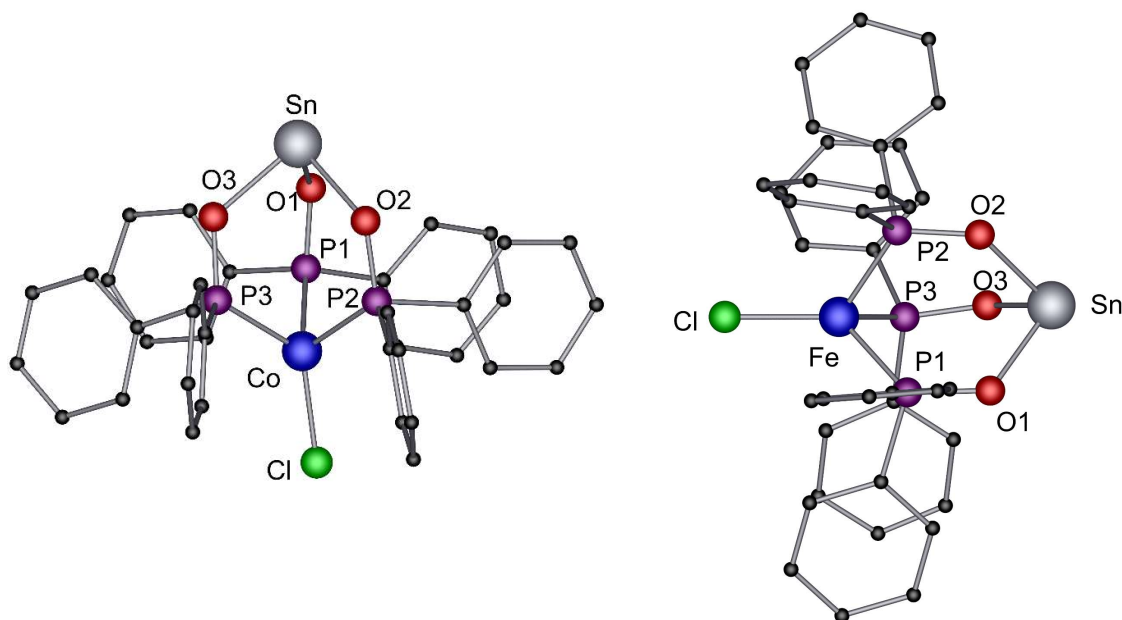
Der erhaltene Ligand soll im Folgenden mit Übergangsmetallchloriden in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen umgesetzt werden. Bei der Reaktion zwischen äquimolaren Mengen an M<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub> (M = Co, Fe) und **12** wurden die Verbindungen [ $\kappa^3$ -Sn(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>3</sub>M<sup>II</sup>Cl] (M = Co (**13-Co**), Fe (**13-Fe**)) erhalten (Schema 3.12). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindungen **13** konnten durch Umkristallisation aus heißem Toluol gewonnen werden. Die isostrukturellen Verbindungen **13** kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> mit jeweils einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 3.21). Hierbei liegt der Ligand im tridentaten Koordinationsmodus an die jeweiligen Metallatome koordiniert vor. Das Cobalt- beziehungsweise Eisenatom wird dabei leicht verzerrt tetraedrisch von drei Phosphoratomen und einem Chloratom koordiniert. Im

Vergleich mit Verbindung **12** sind die P-O-Bindungen in der Verbindungsklasse **13** etwas länger und liegen zwischen 1.550(7) Å und 1.569(3) Å. Dabei ist hervorzuheben, dass die Koordination des Übergangsmetallchlorids nicht wie beim Kaliumsalz **12** über die Sauerstoffatome, sondern über die Phosphoratome erfolgt. Bei der Reaktion findet also eine *in situ*-Ligandenumordnung statt, wobei sich die Anordnung der P(O)Ph<sub>2</sub>-Einheiten von Sn-P(Ph<sub>2</sub>)-O-K zu Sn-O-P(Ph<sub>2</sub>)-M invertiert.



**Schema 3.12:** Synthese der Verbindungen [ $\kappa^3$ -Sn(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>3</sub>MCl] **13-Co** und **13-Fe**.

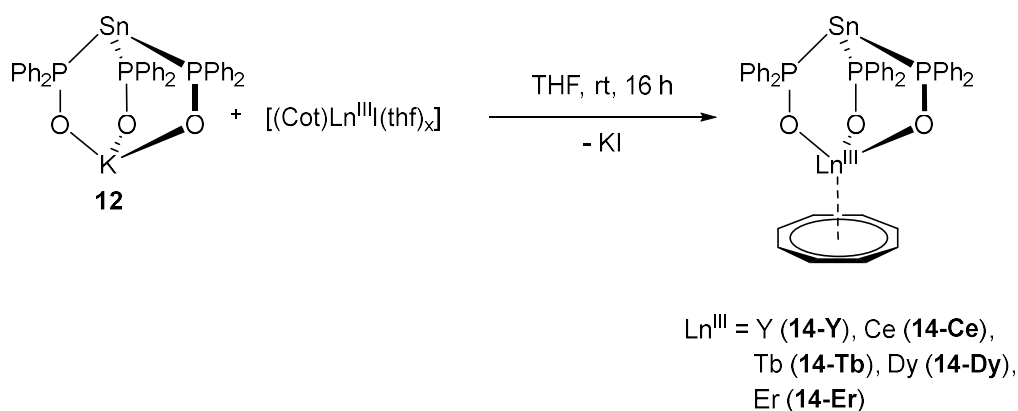
Die Reaktion von einem halben stöchiometrischen Äquivalent M<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub> (M = Co, Fe) mit Verbindung **12** resultierte nicht wie erwartet in den Verbindungen [( $\kappa^3$ -Sn(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>M], sondern führte ebenfalls zur Isolation der Verbindungen **13-Co** und **13-Fe**. Dies lässt sich vermutlich durch die sterische Repulsion der über das Metallatom hinausragenden Phenylringe, welche die Reaktion der Verbindungen **13-Co** und **13-Fe** mit einem weiteren Äquivalent der Verbindung **12** unterdrückt, zurückführen. Die genauen Ursachen für die Umordnung des Liganden konnten bisher nicht aufgeklärt werden.



**Abbildung 3.21:** Molekülstrukturen der Verbindungen  $[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{MCl}]$  **13-Co** (links) und **13-Fe** (rechts) im Festkörper aus verschiedenen Blickwinkeln. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: **13-Co**: Sn-O1 2.130(3), Sn-O2 2.115(4), Sn-O3 2.089(3), P1-O1 1.556(4), P2-O2 1.553(4), P3-O3 1.569(3), Co-P1 2.1372(14), Co-P2 2.1242(14), Co-P3 2.218(2), Co-Cl 2.1595(14), Sn-Co 3.9426(5), Sn-O1-P1 129.58(14), Sn-O2-P2 128.22(14), Sn-O3-P3 126.76(15), P1-Co-Cl 119.06(4), P2-Co-Cl 119.45(4), P3-Co-Cl 130.29(4). **13-Fe**: Sn1-O1 2.087(6), Sn1-O2 2.099(6), Sn1-O3 2.075(6), P1-O1 1.554(7), P2-O2 1.550(7), P3-O3 1.554(7), Fe1-P1 2.115(3), Fe1-P2 2.110(3), Fe1-P3 2.110(3), Fe1-Cl1 2.127(3), Sn1-Fe1 3.9588(14) Sn1-O1-P1 126.4(4), Sn1-O2-P2 127.7(4), Sn1-O3-P3 127.5(4), P1-Fe1-Cl1 128.44(11), P2-Fe1-Cl1 122.17(11), P3-Fe1-Cl1 122.50(11).

### 3.3.3 Lanthanoidkomplexe auf Basis eines tripodalen Zinnliganden

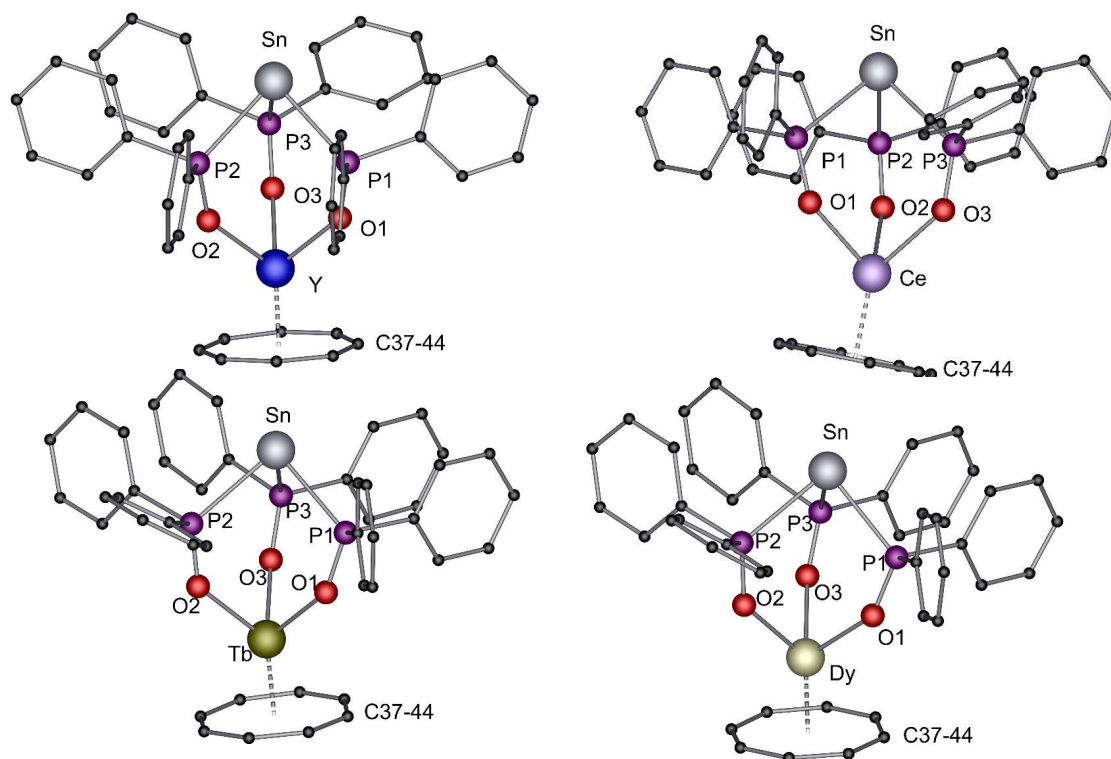
Nachdem im vorausgegangenen Kapitel die Synthese von Übergangsmetallkomplexen unter Verwendung des tripodalen Zinnliganden  $L^{\text{Sn}}$  diskutiert wurde, soll nun im Folgenden die Darstellung von Komplexen dieses Liganden mit Lanthanoidionen diskutiert werden. Bei Versuchen zur Synthese der Verbindungen des Typs  $[\{\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\}_2\text{Ln}^{\text{II}}]$  durch Umsetzung von zwei Äquivalenten  $[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{K}]$  (**12**) mit  $[\text{Ln}^{\text{II}}\text{X}_2(\text{thf})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Yb}$ ;  $\text{X} = \text{I}, \text{BH}_4$ ), konnten keine definierten Produkte erhalten werden, weshalb sich auf die dreiwertigen Ionen mit stabilisierendem Cot-Coliganden beschränkt wurde. Als Ausgangsverbindungen dienten die  $\text{Ln}^{\text{III}}$ -Cot-Bausteine  $[(\eta^8\text{-Cot})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{thf})_x]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Ce}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$ ), welche nach der von Mashima *et al.* etablierten Methode synthetisiert wurden.<sup>[279]</sup> Um nun Verbindungen des Typs  $[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot})]$  (**14-Ln**) zu erhalten, wurden äquimolare Mengen des Kaliumsalzes **12** und der Lanthanoidvorstufe  $[(\eta^8\text{-Cot})\text{Ln}^{\text{III}}\text{I}(\text{thf})_x]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Ce}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$ ) in einer Salzeliminierungsreaktion umgesetzt (Schema 3.13).



**Schema 3.13:** Synthese der Verbindungen  $[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{Ln}(\eta^8\text{-Cot})]$  **14-Ln** ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Ce}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$ ).

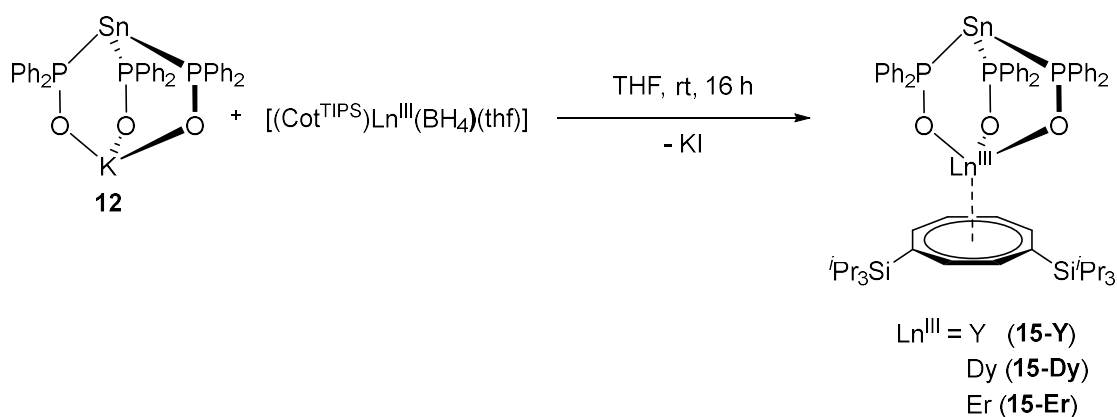
Nach Extraktion mit heißem Toluol und Abkühlen der gesättigten Lösung auf Raumtemperatur konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindungen **14-Ln** erhalten werden. Dabei kristallisieren die isomorphen Verbindungen in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit jeweils einem Molekül **14-Ln** und zwei Molekülen THF in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 3.22 und Abbildung 7.1). Die Verbindungen **14-Ln** enthalten ein zentrales Lanthanoidion, welches von einem Cot-Liganden  $\eta^8$ - und vom  $L^{\text{Sn}}$ -Liganden über die Sauerstoffatome  $\kappa^3$ -koordiniert wird. Die P-O Bindungslängen liegen zwischen 1.516(3) Å (**14-Tb**) und 1.532(2) Å (**14-Y**) und befinden sich somit im Bereich von P-O-Doppelbindungen.<sup>[277]</sup> Die Ln-Ct<sub>Cot</sub> Abstände liegen zwischen 2.0130(3) Å (**14-Ce**) und

1.8277(3) Å (**14-Er**), entsprechend der Abnahme der Ionenradien und sind mit den Ln-Ct<sub>Cot</sub>-Abständen ähnlicher Verbindungen vergleichbar.<sup>[190-191]</sup>

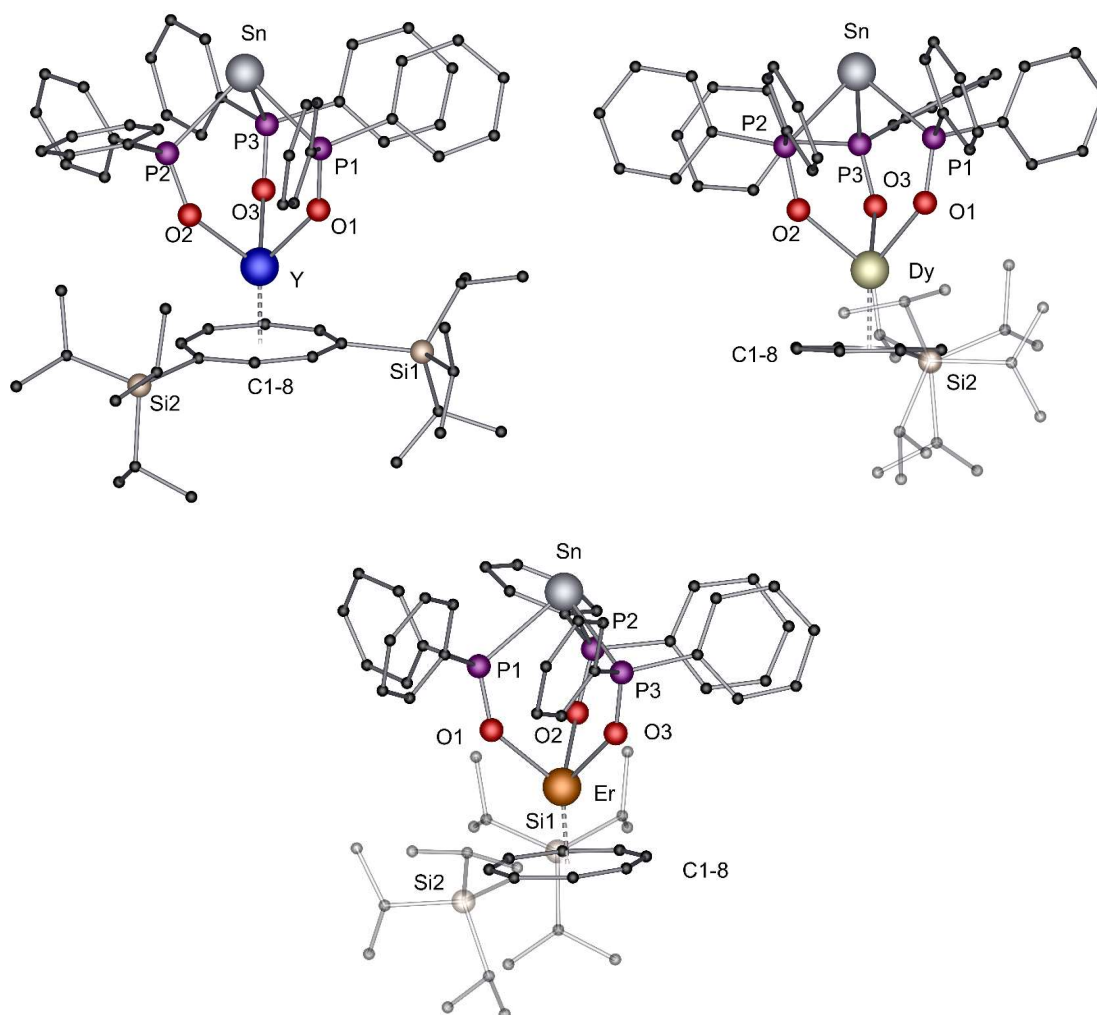


**Abbildung 3.22:** Molekülstrukturen der Verbindungen  $[k^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot})]$  **14-Y** (oben links), **14-Ce** (oben rechts), **14-Tb** (mitte links), **14-Dy** (mitte rechts) und **14-Er** (unten mitte) im Festkörper aus verschiedenen Blickwinkeln. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: **14-Y**: Sn-P1 2.6099(6), Sn-P2 2.6337(6), Sn-P3 2.6465(6), P1-O1 1.529(2), P2-O2 1.529(2), P3-O3 1.532(2), Y-O1 2.235(2), Y-O2 2.243(2), Y-O3 2.262(2), Y-Ct<sub>Cot</sub> 1.8557(3), Sn-Y 4.5815(4), Sn-P1-O1 115.08(7), Sn-P2-O2 116.32(7), Sn-P3-O3 121.19(7), Ct<sub>Cot</sub>-Y-O1 125.91(5), Ct<sub>Cot</sub>-Y-O2 127.96(5), Ct<sub>Cot</sub>-Y-O3 134.62(5). **14-Ce**: Sn-P1 2.6107(7), Sn-P2 2.6330(8), Sn-P3 2.6431(8), P1-O1 1.532(2), P2-O2 1.528(2), P3-O3 1.530(2), Ce-O1 2.362(2), Ce-O2 2.380(2), Ce-O3 2.392(2), Ce-Ct<sub>Cot</sub> 2.0130(3), Sn-Ce 4.6789(4), Sn-P1-O1 115.80(8), Sn-P2-O2 117.29(8), Sn-P3-O3 121.45(7), Ct<sub>Cot</sub>-Ce-O1 124.93(5), Ct<sub>Cot</sub>-Ce-O2 129.11(5), Ct<sub>Cot</sub>-Ce-O3 138.07(5). **14-Tb**: Sn-P1 2.5846(9), Sn-P2 2.6245(9), Sn-P3 2.6184(9), P1-O1 1.516(3), P2-O2 1.521(3), P3-O3 1.518(3), Tb-O1 2.248(2), Tb-O2 2.278(2), Tb-O3 2.259(2), Tb-Ct<sub>Cot</sub> 1.8626(3), Sn-Tb 4.5627(4), Sn-P1-O1 115.36(10), Sn-P2-O2 121.24(10), Sn-P3-O3 116.76(10), Ct<sub>Cot</sub>-Tb-O1 125.09(5), Ct<sub>Cot</sub>-Tb-O2 135.50(6), Ct<sub>Cot</sub>-Tb-O3 128.24(6). **14-Dy**: Sn-P1 2.5946(8), Sn-P2 2.6410(8), Sn-P3 2.6322(8), P1-O1 1.522(2), P2-O2 1.529(2), P3-O3 1.529(2), Dy-O1 2.245(2), Dy-O2 2.276(2), Dy-O3 2.251(2), Dy-Ct<sub>Cot</sub> 1.8568(3), Sn-Dy 4.5853(3), Sn-P1-O1 115.39(9), Sn-P2-O2 121.21(8), Sn-P3-O3 116.63(9), Ct<sub>Cot</sub>-Dy-O1 125.45(5), Ct<sub>Cot</sub>-Dy-O2 135.35(6), Ct<sub>Cot</sub>-Dy-O3 128.19(6).

Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindungsklasse **14** in gängigen organischen Lösungsmitteln war es nicht möglich, aussagekräftige NMR-Spektren zu erhalten. Um NMR-spektroskopische Untersuchungen dieser neuartigen Verbindungsklasse zu ermöglichen, wurden triisopropylsilylsubstituierte Ln-Cot-Bausteine durch Verwendung von  $[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{BH}_4)(\text{thf})]$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Y, Dy, Er}$ ) als Ausgangsverbindung eingeführt. Der Einfluss dieser sterisch anspruchsvollen Substituenten am Cyclooctatetraendiidgerüst begünstigt nicht nur eine bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, sondern kann auch zu neuen strukturellen Variationen führen (siehe hierzu auch Kapitel 3.1.4, 3.1.5 und 3.2.2).<sup>[103,135,190,219]</sup> Um die Synthese dieser Verbindungen zu bewerkstelligen wurden äquimolaren Mengen des Kaliumsalzes **12** und der Verbindung  $[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{BH}_4)(\text{thf})]$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Y, Dy, Er}$ ) in einer Salzeliminierungsreaktion umgesetzt (Schema 3.14). Nach anschließender Extraktion mittels Toluol konnten die Verbindungen  $[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{Ln}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$  **15-Ln** ( $\text{Ln} = \text{Y, Dy, Er}$ ) erhalten werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle dieser Komplexe wurden durch Lagerung einer gesättigten Toluollösung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten. Die Verbindungsklasse **15-Ln** kristallisiert isomorph in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit jeweils einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 3.23). Analog zur Verbindungsklasse **14-Ln** liegt das zentrale Lanthanoidion  $\eta^8\text{-}$  vom  $\text{Cot}^{\text{TIPS}}$ -Liganden und  $\kappa^3$ -koordiniert vom  $\text{L}^{\text{Sn}}$ -Liganden vor. In den Verbindungen **15-Ln** wird eine Aufweitung des  $\text{Ct}_{\text{Cot}}\text{-Ln-Sn}$ -Winkels gegenüber den Verbindungen **14-Ln** beobachtet, dabei bleiben die P-O- und  $\text{Ct}_{\text{CotTIPS}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ -Abstände nahezu unverändert.



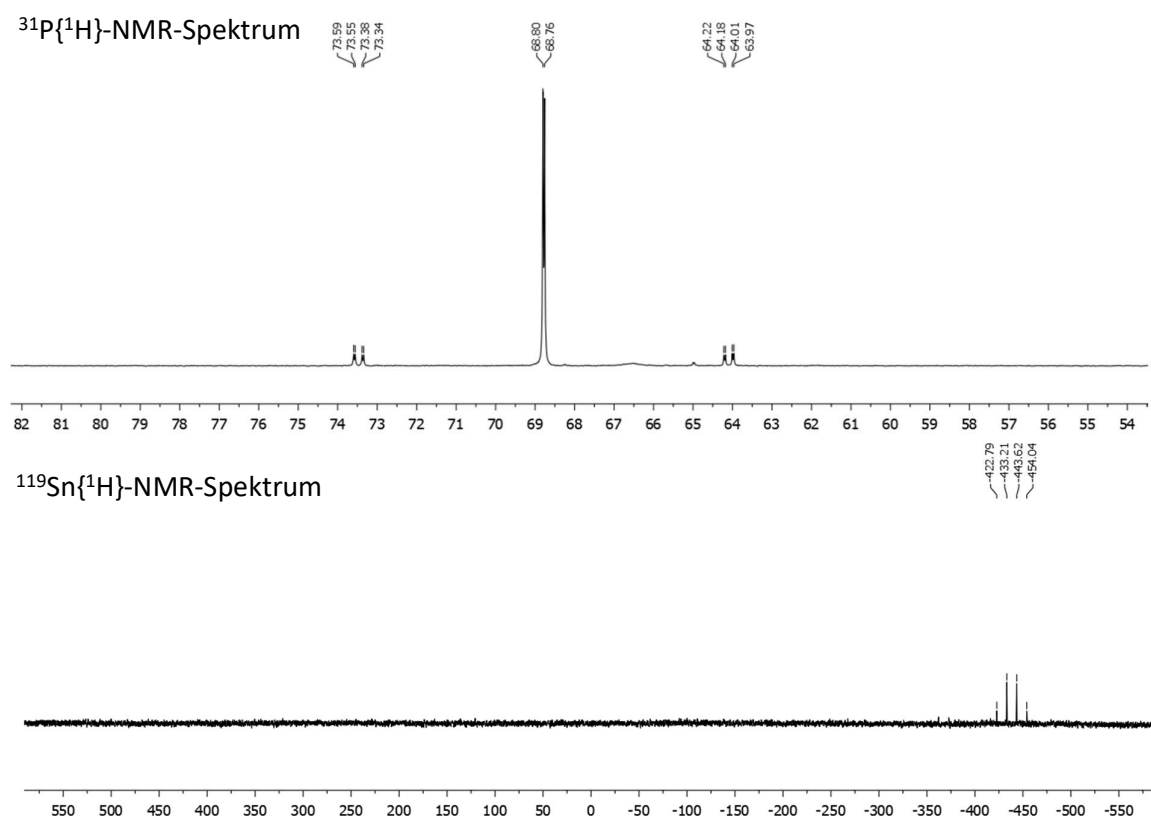
**Schema 3.14:** Synthese der Verbindungen  $[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$  **15-Ln** ( $\text{Ln} = \text{Y, Dy, Er}$ ).



**Abbildung 3.23:** Molekülstrukturen der Verbindungen  $[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$  **15-Y** (oben links), **15-Dy** (oben rechts) und **15-Er** (unten mitte) im Festkörper aus verschiedenen Blickwinkeln. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: **15-Y**: Sn-P1 2.6391(9), Sn-P2 2.6070(10), Sn-P3 2.6134(10), P1-O1 1.526(2), P2-O2 1.532(2), P3-O3 1.525(2), Y-O1 2.265(2), Y-O2 2.251(2), Y-O3 2.262(2), Y-Ct<sub>CotTIPS</sub> 1.8365(3), Sn-Y 4.5913(5), Sn-P1-O1 118.23(10), Sn-P2-O2 115.04(10), Sn-P3-O3 116.13(10), Ct<sub>CotTIPS</sub>-Y-O1 133.93(6), Ct<sub>CotTIPS</sub>-Y-O2 128.98(6), Ct<sub>CotTIPS</sub>-Y-O3 127.96(6). **15-Dy**: Sn-P1 2.6438(9), Sn-P2 2.6161(8), Sn-P3 2.6113(10), P1-O1 1.528(3), P2-O2 1.533(3), P3-O3 1.530(3), Dy-O1 2.285(2), Dy-O2 2.282(2), Dy-O3 2.275(2), Dy-Ct<sub>CotTIPS</sub> 1.8464(3), Sn-Dy 4.6154(5), Sn-P1-O1 118.48(9), Sn-P2-O2 116.68(9), Sn-P3-O3 115.41(10), Ct<sub>CotTIPS</sub>-Dy-O1 134.22(6), Ct<sub>CotTIPS</sub>-Dy-O2 127.74(6), Ct<sub>CotTIPS</sub>-Dy-O3 129.23(6). **15-Er**: Sn-P1 2.6457(8), Sn-P2 2.6118(9), Sn-P3 2.6157(8), P1-O1 1.527(2), P2-O2 1.530(2), P3-O3 1.528(2), Er-O1 2.260(2), Er-O2 2.251(2), Er-O3 2.258(2), Er-Ct<sub>CotTIPS</sub> 1.8188(3), Sn-Er 4.5933(5), Sn-P1-O1 118.33(9), Sn-P2-O2 115.37(9), Sn-P3-O3 116.22(8), Ct<sub>CotTIPS</sub>-Er-O1 133.60(6), Ct<sub>CotTIPS</sub>-Er-O2 128.93(6), Ct<sub>CotTIPS</sub>-Er-O3 127.91(6).



Das Yttrium Kongener **15-Y** wurde aufgrund seiner diamagnetischen Eigenschaften einer NMR-spektroskopischen Analyse unterzogen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurden die Signale der Phenylgruppen bei  $\delta = 7.17$  ppm und  $\delta = 7.04$  ppm beobachtet. Diese sind verglichen mit dem Kaliumsalz **12** zu geringeren Resonanzfrequenzen verschoben. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde eine Resonanz in Form eines Dubletts bei  $\delta = 68.8$  ppm durch Kopplung der Phosphorkerne mit dem Yttriumkern mit einer Kopplungskonstante von  $^2J_{\text{PY}} = 6.7$  Hz sowie die entsprechenden Satelliten durch die Kopplung mit den beiden Zinnisotopen  $^{117}\text{Sn}$  und  $^{119}\text{Sn}$  beobachtet (Abbildung 3.24, oben). Die Resonanz ist im Vergleich zum Kaliumsalz **12** ( $\delta = 54.7$  ppm) zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben. Das  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist ein Quartett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = -438.5$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{PSn}} = 1561$  Hz auf (Abbildung 3.24, unten), welche im Vergleich zum Kaliumsalz **12** ( $\delta = -209.6$  ppm) um 228.9 ppm zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben ist. Die Resonanz des  $^{89}\text{Y}$ -Kerns konnte durch zweidimensionale  $^1\text{H}/^{89}\text{Y}$ -HMBC-Experimente bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = -39.4$  ppm detektiert werden.



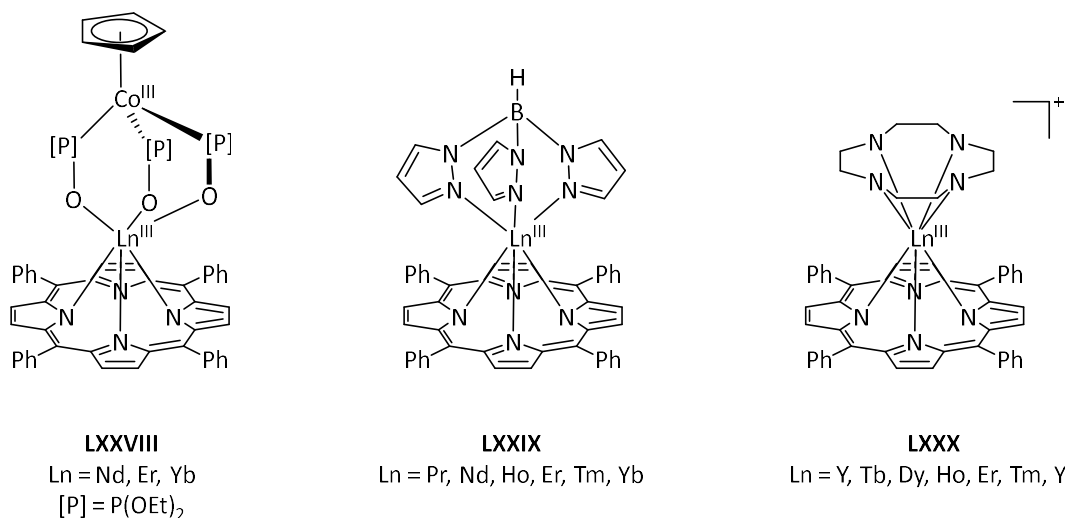
**Abbildung 3.24:** Ausgewählte NMR-Spektren der Verbindung  $[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{Y}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$  **15-Y** in  $\text{THF}-d_8$ . Oben:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, unten:  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

### 3.3.4 Lanthanoid-Porphyrinkomplexe auf Basis eines tripodalen Zinnliganden

Die lumineszenten Eigenschaften der freien, dreiwertigen Lanthanoide, mit der Ausnahme von La und Lu, sind ein seit geraumer Zeit intensiv erforschtes Themengebiet. Dabei decken die Lanthanoide einen breiten spektroskopischen Bereich ab. So emittieren  $\text{Eu}^{\text{III}}$ ,  $\text{Tb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sm}^{\text{III}}$ ,  $\text{Dy}^{\text{III}}$  und  $\text{Tm}^{\text{III}}$  im sichtbaren Bereichen des elektromagnetischen Spektrums (400 – 700 nm), während die Emission von  $\text{Ce}^{\text{III}}$  und  $\text{Gd}^{\text{III}}$  im nahen UV- (200 – 400 nm) und von  $\text{Yb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Er}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ho}^{\text{III}}$  und  $\text{Nd}^{\text{III}}$  im Nahinfrarot-Bereich (NIR, 700 – 3000 nm) stattfindet.<sup>[16,280-281]</sup> Besonders die Lumineszenz im NIR ist von hohem Interesse, da sie potenzielle Anwendung in der biologischen Bildgebung und in der Telekommunikation findet.<sup>[282]</sup> Aufgrund der paritätsverbotenen f-f-Übergänge müssen die  $\text{Ln}^{\text{III}}$ -Kationen erst durch ein Chromophor sensibilisiert werden.<sup>[283]</sup> Dieses dient als Antenne für die Lichtabsorption und transferiert die Energie auf das Metallatom. Als besonders effiziente Antennenliganden haben sich Porphyrinderivate herausgestellt.<sup>[284-286]</sup> Porphyrinderivate absorbieren sowohl im UV- als auch im sichtbaren Bereich und binden durch ihre Stickstofffunktionen stark an fast alle  $\text{Ln}^{\text{III}}$ -Kationen. Außerdem eignen sich die angeregten Zustandsniveaus ideal für die Sensibilisierung von  $\text{Ln}^{\text{III}}$ -NIR-Emittern.<sup>[282]</sup> Einige Beispiele für Lanthanoidporphyrinkomplexe sind

$[(\text{TPP})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{Co}})]$ 
(TPP = 5,10,15,20-tetraphenylporphyrinat,  
 $\text{L}^{\text{Co}} = (\text{cyclopentadienyl})\text{tris}-(\text{diethylphosphito})\text{cobaltat},$ 
Abbildung 3.25 **LXXVIII**),<sup>[273-275]</sup>  
 $[(\text{TPP})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{Tp})]$ 
(Tp = Hydrido(tri-1H-pyrazol-3-yl)borat,
Abbildung 3.25 **LXXIX**)<sup>[287-288]</sup> und  
 $[(\text{TPP})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{cyclen})]^+$ 
(Tp = Hydrido(tri-1H-pyrazol-3-yl)borat,  
cyclen = 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan,
Abbildung 3.25 **LXXX**).<sup>[289]</sup>

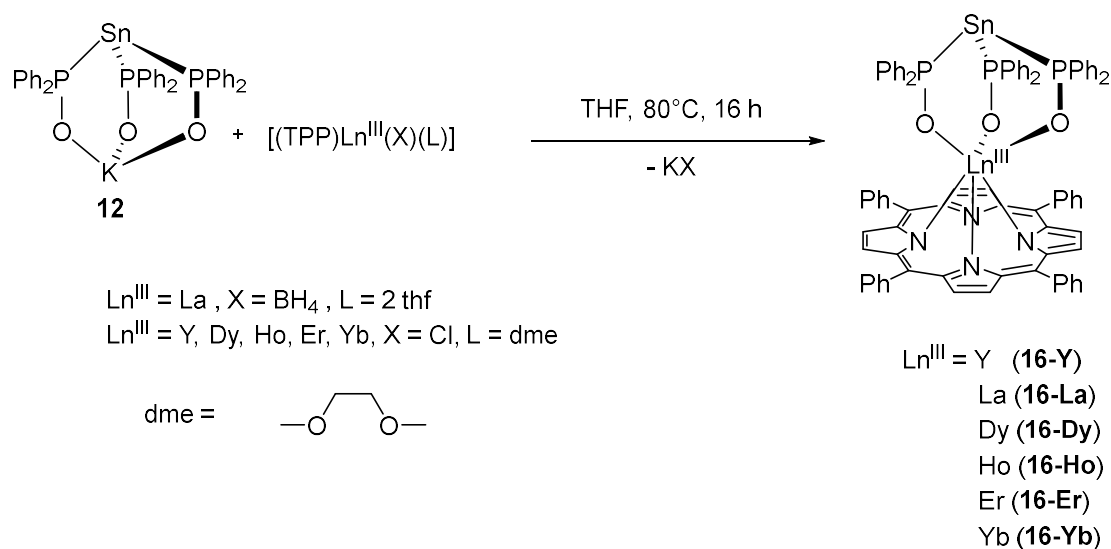
Da die Verbindungen **14-Ln** und **15-Ln** keine sichtbare Lumineszenz aufweisen soll im nun folgenden Abschnitt Lanthanoidporphyrinkomplexes zusammen mit dem zuvor diskutierten tripodalen Zinnliganden ( $\text{L}^{\text{Sn}}$ , siehe hierzu auch Kapitel 3.3.2 und 3.3.3) synthetisiert und die Auswirkungen auf die Lumineszenteneigenschaften untersucht werden.



**Abbildung 3.25:** Ausgewählte Lanthanoidtetraphenylporphyrinkomplexe [(TPP)Ln<sup>III</sup>(L<sup>Co</sup>)] (**LXXVIII**)<sup>[273-275]</sup>; [(TPP)Ln<sup>III</sup>(Tp)] (**LXXIX**)<sup>[287-288]</sup>; [(TPP)Ln<sup>III</sup>(cyclen)]<sup>+</sup> (**LXXX**)<sup>[289]</sup>. Gegenionen sind aus Gründen der besseren Übersicht nicht abgebildet (TPP = 5,10,15,20-tetraphenylporphyrinat, L<sup>Co</sup> = (cyclopentadienyl)tris-(diethylphosphito)cobaltat, Tp = Hydrido(tri-1H-pyrazol-3-yl)borat, cyclen = 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan).

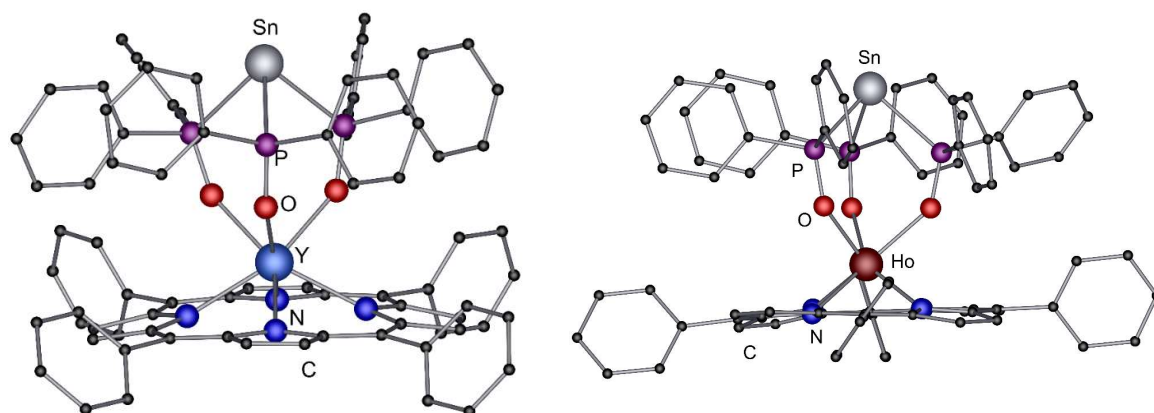
Die hierfür verwendeten Ausgangsverbindungen [(TPP)Ln<sup>III</sup>(Cl)(dme)] (Ln<sup>III</sup> = Y, Dy, Ho, Er, Yb) wurden nach literaturbekannten Verfahren dargestellt.<sup>[290-291]</sup> Die Verbindung [(TPP)La<sup>III</sup>(BH<sub>4</sub>)(thf)<sub>2</sub>] wurde von Dr. Da Jin synthetisiert und zur Verfügung gestellt. Äquimolare Mengen der Verbindungen [ $\kappa^3$ -Sn(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>3</sub>K] und [(TPP)Ln(X)(L)] (Ln<sup>III</sup> = Y, La, Dy, Ho, Er, Yb; X = BH<sub>4</sub> für La und Cl für Y, Dy, Ho, Er, Yb) wurden in THF refluxiert und nach Extraktion mit Dichlormethan (DCM) wurden die Lanthanoidmonoporphyrinkomplexe des Typs [ $\kappa^3$ -Sn(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Ln<sup>III</sup>(TPP)] **16-Ln** (Ln = Y, La, Dy, Ho, Er, Yb) erhalten (Schema 3.15).

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der isomorphen Verbindungen konnten durch Gasdiffusion von *n*-Pentan in eine entsprechende DCM-Lösung erhalten werden. Die Verbindungen **16-Ln** kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe *Pna*2<sub>1</sub> mit jeweils einer Formeleinheit und zwei Molekülen DCM in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 3.26 und Abbildung 7.2). Die Koordinationsgeometrie des Metallions in der Verbindungsklasse **16-Ln** kann als 4:3 Klavierstuhl beschrieben werden.<sup>[292-293]</sup> Dabei stellen die vier Stickstoffatome, welche innerhalb des Porphyrinrings liegen, eine quadratische Grundfläche und die Sauerstoffe des L<sup>Sn</sup>-Liganden eine Dreiecksfläche dar. Aufgrund der großen Ionenradien der Lanthanoide sitzen diese etwas oberhalb der Porphyrinebene, statt ideal äquatorial von diesen koordiniert zu werden.



**Schema 3.15:** Synthese der Verbindungen  $[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{Ln}(\text{TPP})]$  **16-Ln** (Ln = Y, La, Dy, Ho, Er, Yb; X = BH<sub>4</sub> für La und Cl für Y, Dy, Ho, Er, Yb).

Durch diese Koordinationsgeometrie wird das Lanthanoidion abgeschirmt und die Verbindungen sind gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit stabiler. Erwartungsgemäß nehmen die Abstände zwischen den Metall- und Ligandenatomen mit zunehmenden Ionenradien der Metallionen zu. Dabei liegt das Porphyringerüst in einer leicht gewölbten Geometrie vor (Abbildung 3.26, rechts). Die  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-Ct}_{\text{TPP}}$ -Abstände (1.2149(3) Å in **16-Y**, 1.4113(3) Å in **16-La**, 1.2276(3) Å in **16-Dy**, 1.2106(3) Å in **16-Ho**, 1.1949(3) Å in **16-Er** beziehungsweise 1.1700(3) Å in **16-Yb**) sind vergleichbar mit den  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-Ct}_{\text{TPP}}$ -Abständen in ähnlichen Komplexen des Typs  $[(\text{TPP})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{Co}})]$ .<sup>[273,294]</sup> Vergleicht man die  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-Ct}_{\text{TPP}}$ -Abstände mit den  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-Ct}_{\text{O}_3}$ -Abständen ( $\text{Ct}_{\text{O}_3}$  = Zentroid der Ebene, welche durch die Sauerstoffatome O1, O2 und O3 aufgespannt wird; 1.5107(3) Å in **16-Y**, 1.6075(4) Å in **16-La**, 1.5254(3) Å in **16-Dy**, 1.5169(3) Å in **16-Ho**, 1.5038(3) Å in **16-Er** und 1.4989(3) Å in **16-Yb**) fällt das näher am Zentroid des TPP-Liganden liegende Lanthanoidion auf. Dies ist vermutlich durch die sterische Repulsion der Phenylgruppen zurückzuführen, welche eine Abwinkelung des Systems unterbinden. Auch die  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-Ct}_{\text{O}_3}$ -Abstände sind mit denen in Komplexen des Typs  $[(\text{TPP})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{Co}})]$  vergleichbar.<sup>[273,294]</sup> Der TPP- sowie  $\text{L}^{\text{Sn}}$ -Ligand koordiniert das Metallatom nahezu ideal planar mit  $\text{Ct}_{\text{TPP}}\text{-Ln}^{\text{III}}\text{-Ct}_{\text{O}_3}$ -Winkeln abnehmend von 174.95(3)° in **16-La** zu 175.38(2)° in **16-Yb**, analog zur Abnahme der Ionenradien.



**Abbildung 3.26:** Molekülstrukturen der Verbindungen  $[\kappa^3\text{-Sn(P(O)Ph}_2)_3\text{Ln}^{\text{III}}(\text{TPP})]$  **16-Y** (links) und **16-Ho** (rechts) im Festkörper. Wasserstoffatome und nicht koordinierende Lösemittel sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: **16-Y**: Sn–P1 2.6221(11), Sn–P2 2.6100(10), Sn–P3 2.6167(11), P1–O1 1.524(3), P2–O2 1.521(3), P3–O3 1.528(3), Y–O1 2.287(3), Y–O2 2.300(3), Y–O3 2.283(3), Y–N1 2.379(3), Y–N2 2.392(3), Y–N3 2.396(3), Y–N4 2.390(3). **16-Ho**: Sn–P1 2.6044(14), Sn–P2 2.621(2), Sn–P3 2.616(2), P1–O1 1.517(4), P2–O2 1.525(4), P3–O3 1.528(4), Ho–O1 2.311(4), Ho–O2 2.289(4), Ho–O3 2.288(4), Ho–N1 2.379(5), Ho–N2 2.386(4), Ho–N3 2.396(5), Ho–N4 2.387(4).

Angeichts des ausgeprägten paramagnetischen Charakters der Verbindungen **16-Dy**, **16-Ho**, **16-Er** und **16-Yb** wurden nur die Verbindungen **16-Y** und **16-La** als diamagnetische Modellkomplexe NMR-spektroskopisch untersucht. Für Verbindung **16-Y** wurden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die Resonanzen des TPP-Liganden bei chemischen Verschiebungen von  $\delta = 8.73$  ppm und  $\delta = 7.91\text{--}7.40$  ppm detektiert, während die Resonanzen der Protonen des  $\text{L}^{\text{Sn}}$ -Liganden bei chemischen Verschiebungen zwischen  $\delta = 6.86$  ppm und  $\delta = 5.87$  ppm beobachtet wurden. Dagegen wurden in Verbindung **16-La** die Resonanzen des TPP-Liganden bei chemischen Verschiebungen zwischen  $\delta = 8.87$  ppm und  $\delta = 7.58$  ppm beobachtet sowie die Resonanzen des  $\text{L}^{\text{Sn}}$ -Liganden zwischen  $\delta = 6.90$  ppm und  $\delta = 6.05$  ppm. Verglichen mit dem Kaliumsalz **12** ist in beiden Fällen eine deutliche Verschiebung zu geringeren Resonanzfrequenzen zu beobachten. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **16-Y** wurde eine Resonanz bei  $\delta = 46.0$  ppm detektiert, welche im Vergleich zur Ausgangsverbindung **12** um 8.7 ppm zu geringeren Resonanzfrequenzen verschoben ist. Außerdem wurde im  $^1\text{H}/^{89}\text{Y}$ -HMBC-Spektrum bei  $\delta = 162.7$  ppm die Resonanz des Yttriumatoms beobachtet, welche im Vergleich zu Verbindung **15-Y** ( $\delta = -39.4$  ppm) deutlich zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben ist.

Der Einfluss des  $L^{Sn}$ -Liganden auf die photolumineszenten Eigenschaften der Verbindungen **16-Ln** werden aktuell in einer Kooperation mit Dr. Sergei Lebedkin und Prof. Manfred Kappes (Institut für Physikalische Chemie, Institut für Nanotechnologie, KIT) untersucht. Hierbei sollen Vergleiche zum strukturell ähnlichen System  $[(TPP)Ln^{III}(L^{Co})]$  (LXXVIII)<sup>[273-275]</sup> gezogen werden. Des Weiteren finden aktuell massenspektrometrische Untersuchungen in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Manfred Kappes (Institut für Physikalische Chemie, Institut für Nanotechnologie, KIT) statt.

### 3.3.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnten auf Basis der zuvor von Dr. Tim Seifert und Dr. Luca Münzfeld geleisteten Vorarbeit bezüglich des tripodalen Zinnliganden  $[\kappa^3-Sn(P(O)Ph_2)_3]^-$  ( $L^{Sn}$ ) eine Reihe von Übergangsmetall- sowie Lanthanoidkomplexe dargestellt werden. Durch Reaktion des Kaliumsalzes  $[\kappa^3-Sn(P(O)Ph_2)_3K]$  **12** mit Übergangsmetallchloriden wurden die Verbindungen  $[\kappa^3-Sn(P(O)Ph_2)_3CoCl]$  (**13-Co**) und  $[\kappa^3-Sn(P(O)Ph_2)_3FeCl]$  (**13-Fe**) erhalten. Reaktionen zwischen äquimolaren Mengen des Kaliumsalzes **12** und Lanthanoidkomplexen auf Basis des Cyclooctatetraendiidliganden führten zur Isolation der Verbindungen  $[\kappa^3-Sn(P(O)Ph_2)_3Ln^{III}(\eta^8-Cot)]$  (**14-Ln**, Ln = Y, Ce, Tb, Dy, Er) und  $[\kappa^3-Sn(P(O)Ph_2)_3Ln^{III}(\eta^8-Cot^{TIPS})]$  (**15-Ln**, Ln = Y, Dy, Er). Dabei zeigt der eingesetzte  $L^{Sn}$ -Ligand in Abhängigkeit des koordinierten Metallatoms eine *in situ* Ligandenanordnung, wobei sich die Anordnung der  $PPh_2(O)$ -Gruppen invertiert. So werden die Kalium- und Lanthanoidionen durch die Sauerstoffatome des Liganden koordiniert, während bei Cobalt und Eisen eine Koordination über die Phosphoratome stattfindet. Durch Reaktion des Kaliumsalzes **12** mit Lanthanoidporphyrinkomplexvorstufen  $[(TPP)Ln^{III}X(L)]$  (Ln = Y, La, Dy, Ho, Er, Yb; X =  $BH_4$  für La und X = Cl für Y, Dy, Ho, Er, Yb) konnten die Verbindungen  $[\kappa^3-Sn(P(O)Ph_2)_3Ln^{III}(\eta^8-Cot)]$  (**16-Ln**, Ln = Y, La, Dy, Ho, Er, Yb) erhalten werden. Diese zeigen besondere Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit und sollen in nachfolgenden Untersuchungen auf ihre Eignung als NIR-Emitter getestet werden.

### 3.4 Ein neuartiger Syntheseweg zum Aufbau von Lanthanoid-Multideckerkomplexen

Die in Kapitel 3.4 diskutierten Ergebnisse sind in Zusammenarbeit mit Dr. Luca Münzfeld (Institut für Anorganische Chemie (AOC), KIT) entstanden.

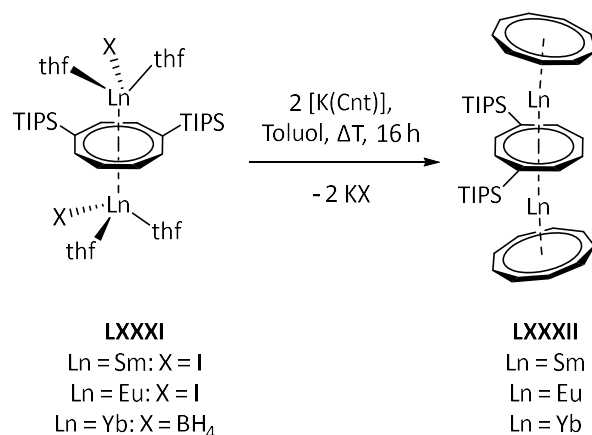
In Kooperation mit:

M. Sc. Sebastian Gillhuber (Institut für Anorganische Chemie (AOC), KIT) und Prof. Florian Weigend (Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg): Quantenchemische Rechnungen.

#### 3.4.1 Einleitung

Im Kontext der Organolanthanoidchemie sind sowohl Tripeldeckerkomplexe der dreiwertigen als auch zweiwertigen Lanthanoide intensiv untersucht worden.<sup>[127-130,132-133,223-224,295-296]</sup> Erwähnenswerte Beispiele sind die gebogenen und asymmetrischen Komplexe des Typs  $[(\eta^8\text{-Cot})\text{Ln}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^2\text{-Cot})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{thf})_2(\eta^8\text{-Cot})]$  (Ln = La, Ce, Nd, Er),<sup>[295]</sup> die linearen Komplexe des Typs  $[\text{Ln}^{\text{III}}_2(\eta^8\text{-Cot}')_3]$  (Ln = La, Ce, Nd, Sm, Tb, Ho, Er, Tm, Lu, siehe hierzu Kapitel 1.2 und Abbildung 1.3, **XVIII**),<sup>[127,132-133,223-224]</sup> sowie für die divalenten Lanthanoide die heteroleptischen Sandwiche des Typs  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^5\text{-Cp}^*)]$  (Ln = Sm, Eu, Yb, siehe hierzu Kapitel 1.2, Abbildung 1.3, **XVII**)<sup>[128-130]</sup> und  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^5\text{-Cp}^*)]$  (Ln = Sm, Eu, Yb).<sup>[296]</sup> Die Synthese dieser Verbindungen erfolgt herkömmlicherweise auf einem der folgenden Wege: 1) Salzeliminierungsreaktionen zwischen Lanthanoid-(pseudo)halogeniden und Alkalimetall-Cot-Derivaten<sup>[87]</sup> oder 2) reduktive Eliminierung eines Cot-Derivats aus einem Sandwichkomplex des Typs  $[\text{Ln}(\eta^8\text{-Cot}')_2]^-$ , mittels  $\text{CoCl}_2$ .<sup>[127]</sup> In diesem Abschnitt der Arbeit soll, aufbauend auf den Arbeiten von Dr. Luca Münzfeld, ein neuartiger Synthesansatz zum Aufbau von Lanthanoid-Multideckerkomplexen etabliert werden. Hierfür soll die Insertion einer 1/n Formeleinheit der Zyklocene  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\text{thf})_x]_n$  (für Ln = Sm, Eu: n = 18, x = 0; und für Ln = Yb: n = 4, x = 1, siehe hierzu auch Kapitel 1.2)<sup>[135]</sup> in den divalenten Sandwichkomplex  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})_2]$  erprobt werden, um so die von Dr. Luca Münzfeld im Rahmen seiner Dissertation klassischerweise durch Salzeliminierungsreaktionen hergestellten Tripeldeckerkomplexe des Typs  $[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]$  (Schema 3.16) zu erhalten.<sup>[297]</sup> Erste

Untersuchungen zu dieser Reaktivität mittels der entsprechenden Samariumverbindungen wurden bereits von Dr. Luca Münzfeld im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt.<sup>[297]</sup>



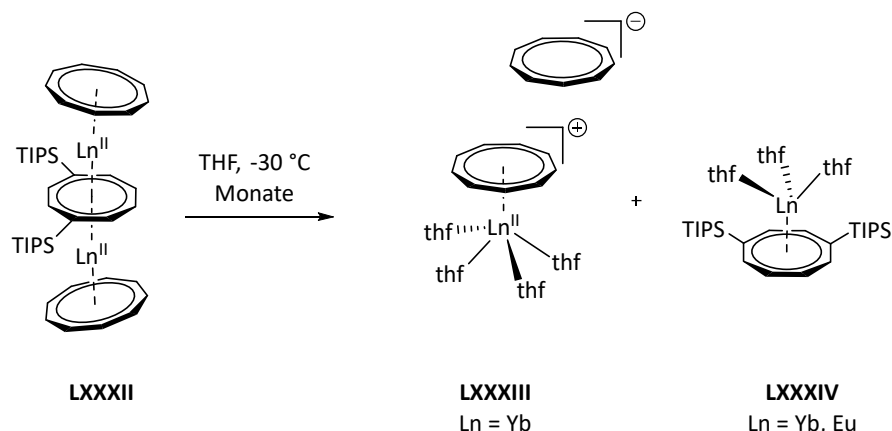
**Schema 3.16:** Synthese der Tripeldeckerverbindungen  $[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$ , **LXXXI**) via Salzeliminierungsreaktion in Toluol.<sup>[297]</sup>

### 3.4.2 Insertionsreaktion von Lanthanoid-Halbsandwichkomplexen zum Aufbau von Lanthanoid-Multideckerverbindungen

Bei der Lagerung einer NMR-Probe der Verbindung  $[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Yb}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Yb}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]$  in THF bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  über mehrere Monate wurde von Dr. Luca Münzfeld im Rahmen seiner Dissertation eine erstaunliche Entdeckung gemacht. Die zunächst gelbe Lösung entfärbte sich nahezu komplett unter der Bildung optisch differenzierbarer kristalliner Feststoffe. Durch Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle konnten die beiden Verbindungen  $[\text{Yb}^{\text{II}}(\text{thf})_4(\eta^9\text{-Cnt})][\text{Cnt}]$  (**LXXXIII**) und  $[\text{Yb}^{\text{II}}(\text{thf})_3(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$  (**LXXXIV**) nachgewiesen werden (Schema 3.17). Über die Synthese der Verbindung **LXXXIII** wurde vor einiger Zeit von Nocton *et al.* berichtet,<sup>[95]</sup> während die Verbindung **LXXXIV** das THF-solvatisierte Monomer des kürzlich beschriebenen  $\text{Yb}_4$ -Zyklocens darstellt.<sup>[135]</sup> Diese Zersetzungsreaktion, welche eine Ligandenumlagerung und die formale Spaltung zweier Metall-Ligandbindungen in einer Sandwichverbindung beinhaltet, ist bis zum heutigen Zeitpunkt völlig neuartig und nicht weiter beschrieben. Ähnliche Beobachtungen wurden von Dr. Luca Münzfeld im Falle der Verbindung  $[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Eu}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Eu}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]$  gemacht. Hierbei konnte das THF-solvatisierte Monomer des  $\text{Eu}_{18}$ -Zyklocens, die Verbindung  $[\text{Eu}^{\text{II}}(\text{thf})_3(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ , röntgenkristallographisch nachgewiesen werden. In Anbetracht des Potenzials dieses



Phänomens für weitere synthetische Anwendungen stellte sich die Frage, ob die umgekehrte Reaktion, also die Insertion eines Zyklocens in verschiedene zweiwertige Sandwichkomplexe, zum Aufbau höherer Multideckerkomplexe geeignet ist.

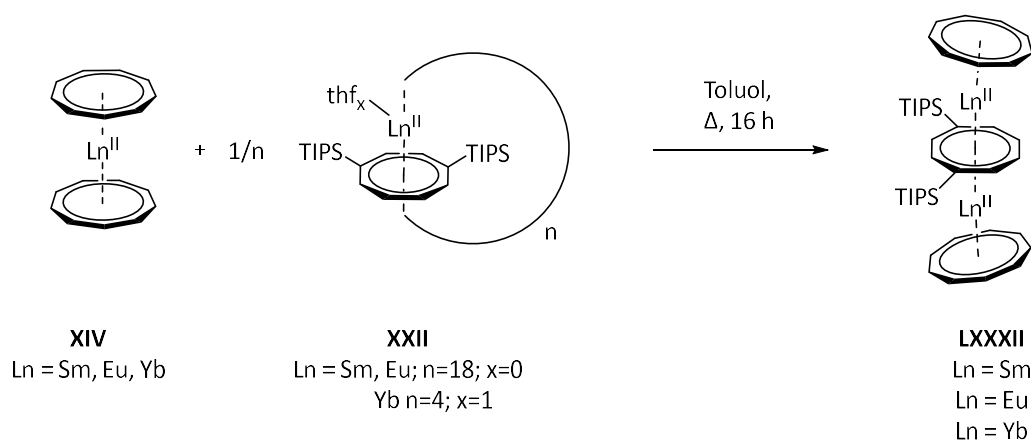


**Schema 3.17:** Ligandenumlagerungsreaktionen der Verbindungen  $[(\eta^9\text{-Cp}^*)\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cp}^*)]$  (**LXXXII**) (Ln = Eu, Yb) zu  $[\text{Yb}^{\text{II}}(\text{thf})_4(\eta^9\text{-Cp}^*)][\text{Cp}^*]$  (**LXXXIII**) und  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\text{thf})_3(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$  (**LXXXIV**) (Ln = Eu, Yb).<sup>[297]</sup>

Um dies zu untersuchen, wurden die Verbindungen  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cp}^*)_2]$  mit einem 1/n Äquivalent des entsprechenden Zyklocens  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]_n$  (Ln = Sm, Eu mit  $n = 18$  und Ln = Yb mit  $n = 4$ ) umgesetzt. Da die labile Koordination des Cp\*-Liganden in Gegenwart von THF schon mehrfach beobachtet wurde, erfolgte die Umsetzung in Toluol als Lösungsmittel (Schema 3.18).<sup>[92,95]</sup> Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindungen  $[(\eta^9\text{-Cp}^*)\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cp}^*)]$  (Ln = Sm, Eu, Yb, **LXXXII**) wurden durch Umkristallisation der Rohprodukte aus heißem Toluol erhalten. Für eine detaillierte Strukturdiskussion sei an dieser Stelle auf die Dissertation von Dr. Luca Münzfeld verwiesen.<sup>[297]</sup> Dies bestätigt, dass ein Halbsandwichkomplex des Typs  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$  zur Insertion in bereits bestehende Sandwichverbindungen in der Lage ist. Diese, bisher unbekannte Reaktivität auf dem Gebiet der Lanthanoidchemie erweitert die synthetischen Möglichkeiten für den Aufbau von Lanthanoid-Multideckerkomplexen.

Zum genaueren Verständnis der Bildung dieser Tripeldeckerkomplexe, durch Insertion einer Halbsandwichereinheit in einen bestehenden Sandwichkomplex, wurden dichtefunktionaltheoretische Berechnungen mit TURBOMOLE<sup>[298-299]</sup> auf dem PBE0/def2-TZVP Niveau von Prof. Florian Weigend und M. Sc. Sebastian Gillhuber durchgeführt.<sup>[300-302]</sup> Die Zyklocene, welche für die Synthese der Verbindungen **LXXXII** über den in Schema 3.18

dargestellten Weg verwendet werden, liegen gelöst in Toluol nicht als zyklische Strukturen, sondern als monomere Einheiten des Typs  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$  vor.<sup>[135]</sup> Für die Insertionsreaktion lassen sich zwei denkbare Produkte formulieren. Entweder die experimentell beobachteten Tripeldeckerverbindungen  $[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]$  (**LXXXII**), in denen ein  $\text{Cot}^{\text{TIPS}}$ -Ligand die zwei  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]$ -Fragmente verbrückt, oder Verbindungen des Typs  $[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^9\text{:}\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ , welche einen verbrückenden Cnt-Liganden zwischen einem  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]$ - und einem  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ -Fragment aufweisen.

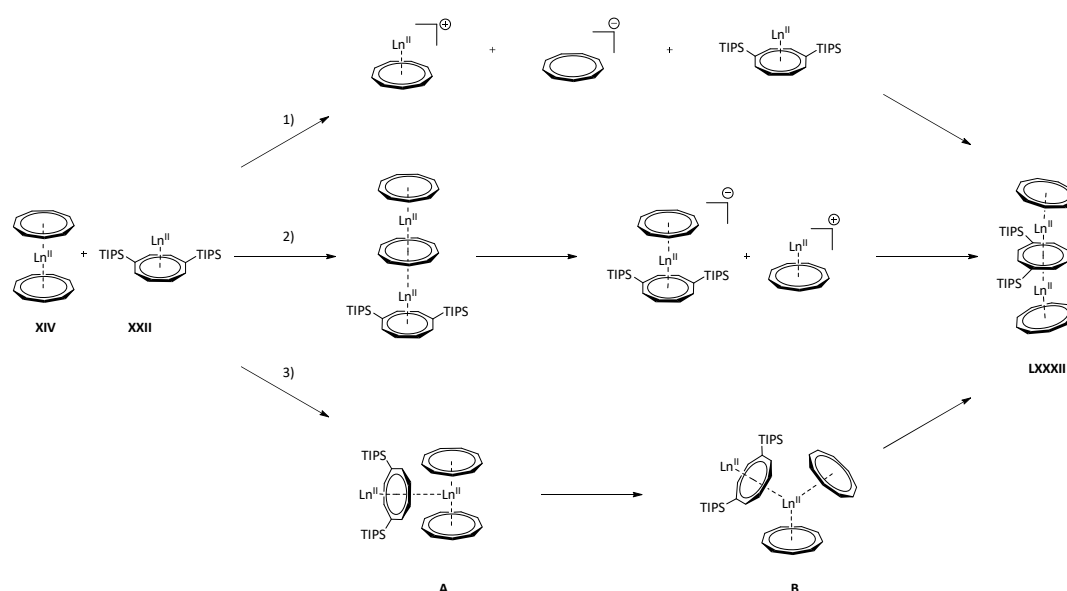


**Schema 3.18:** Synthese der Verbindungen **LXXXII** durch Insertion von  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\text{thf})_x]_n$  (**XXII**), für  $\text{Ln} = \text{Sm, Eu; } n = 18; x = 0$  und für  $\text{Ln} = \text{Yb; } n = 4; x = 1$  in die Sandwichkomplexe  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})_2]$  (**XIV**,  $\text{Ln} = \text{Sm, Eu, Yb}$ ).

Vergleicht man die Bildungsenergien der beiden möglichen Produkte ausgehend von  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})_2]$  und  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ , so erkennt man, dass die experimentell beobachteten Strukturen energetisch um 117 kJ/mol (Sm), 116 kJ/mol (Eu) beziehungsweise 112 kJ/mol (Yb) gegenüber den denkbaren Alternativen bevorzugt sind. Dieser Unterschied in der Bildungsenergie lässt sich durch eine vereinfachte Argumentation erklären, die ausschließlich auf dem Coulomb-Gesetz basiert. Betrachtet man die Ladungen der Ln-Ionen und der einzelnen Liganden aus der natürlichen Populationsanalyse (NPA)<sup>[303]</sup> als Punktladungen, die sich an den Positionen der Lanthanid-Ionen und im Ringschwerpunkt jedes zyklischen Liganden befinden, so ergibt sich eine Differenz der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie von 254 kJ/mol (Sm), 252 kJ/mol (Eu) beziehungsweise 150 kJ/mol (Yb) zugunsten der experimentell beobachteten Verbindungen  $[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]$  (**LXXXII**) gegenüber der ungünstigeren alternativen Verbindungen  $[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^9\text{:}\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$  (siehe Hierzu im Anhang Tabelle 7.1 und Tabelle 7.2). Neben den elektrostatischen Wechselwirkungen tragen auch

Dispersionswechselwirkungen zu den Unterschieden in den Bildungsenergien bei, die sich für die betrachteten Konstitutionsisomere ebenfalls leicht unterscheiden. Die Dispersionswechselwirkungen der Strukturen mit einem verbrückenden  $\text{Cot}^{\text{TIPS}}$ -Liganden sind um 32 kJ/mol (Sm), 33 kJ/mol (Eu) beziehungsweise 34 kJ/mol (Yb) höher als im Falle der Strukturen mit einem verbrückenden Cnt-Liganden. Für die Bildung des experimentell beobachteten Strukturmotivs scheinen mehrere grundsätzlich verschiedene Reaktionspfade denkbar (Schema 3.19):

- (1) Ein Cnt-Ligand dissoziiert von der Startverbindung, was in einer Mischung aus  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]^+$ ,  $\text{Cnt}^-$  und  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$  resultiert, woraus anschließend dann die thermodynamisch bevorzugte Anordnung  $[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]$  gebildet wird (Schema 3.19, Pfad 1).
- (2) Die Verbindungen  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})_2]$  und  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$  bilden zunächst die thermodynamisch weniger bevorzugte Verbindung  $[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^9\text{:}\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ , welche anschließend in die Fragmente  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\eta^9\text{-Cnt})]^-$  und  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]^+$  dissoziiert. Die resultierenden Fragmente rekombinieren anschließend zum thermodynamisch bevorzugten Produkt  $[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]$  (Schema 3.19, Pfad 2).
- (3) Das  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ -Fragment nähert sich dem Lanthanoidion der Verbindung  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})_2]$  mit dem negativ polarisierten  $\text{Cot}^{\text{TIPS}}$ -Liganden an und insertiert anschließend auf konzertierte Weise (Schema 3.19, Pfad 3).

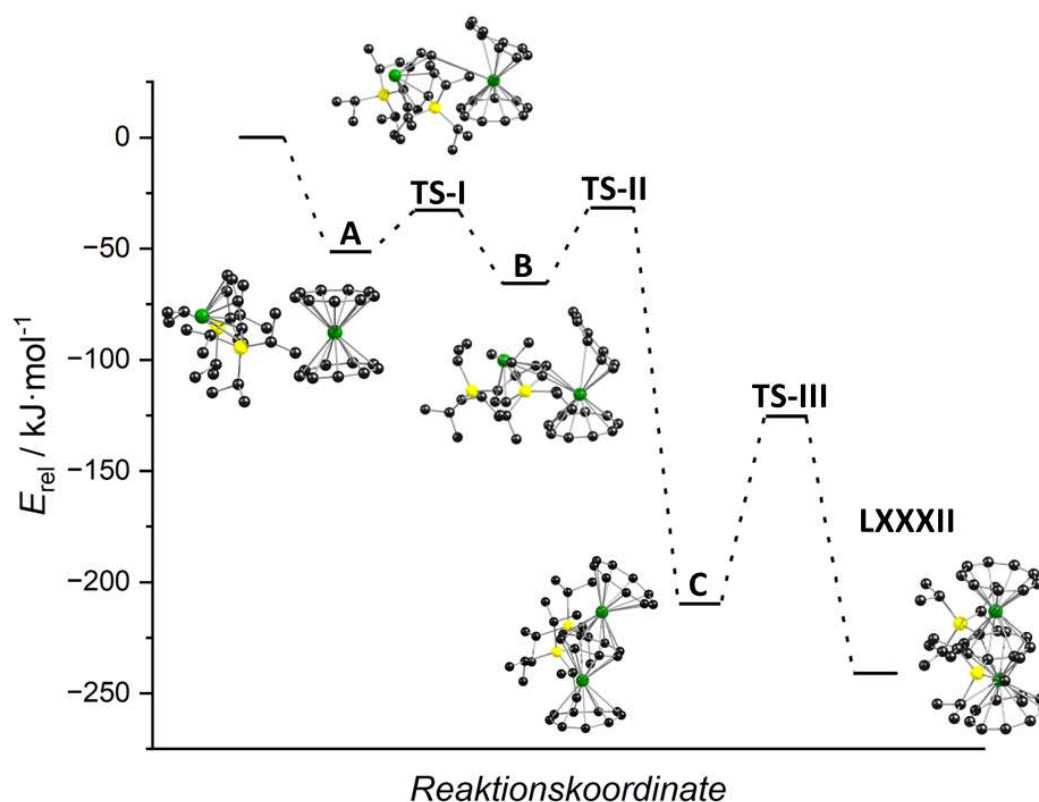


**Schema 3.19:** Vorgeschlagene Synthesewege der Tripeldeckerkomplexe **LXXXII** durch Insertion des Halbsandwichkomplexes **XXII** in den Sandwichkomplex **XIV**.

Für Option (1) ergeben Berechnungen der Dissoziationsenergie von  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})_2]$  zu  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]^+$  und  $[\text{Cnt}]^-$  unter Verwendung der Dielektrizitätskonstante von Toluol ( $\epsilon = 2.4$ ) 381 kJ/mol (Sm), 376 kJ/mol (Eu) beziehungsweise 389 kJ/mol (Yb), was diesen Weg thermodynamisch ungünstig erscheinen lässt. Auch für Option (2) ergibt die Berechnung der Dissoziationsenergie von  $[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^9\text{-}\eta^9\text{-Cnt)\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$  zu  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]^+$  und  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\eta^9\text{-Cnt})]^-$  277 kJ/mol (Sm), 273 kJ/mol (Eu) beziehungsweise 298 kJ/mol (Yb), sodass auch dieser Weg unplausibel scheint.

Um die Plausibilität von Option (3) zu bewerten, wird aktuell eine Optimierung des Reaktionspfads für  $\text{Ln} = \text{Yb}$  mit dem Reaktionspfadoptimierer woelfling<sup>[304]</sup> auf dem PBE0/def2-SV(P)<sup>[300-302]</sup> Niveau durchgeführt. Ausgehend von  $[\text{Yb}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})_2]$  und  $[\text{Yb}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$  erfolgt eine barrierelose *side-on* Koordination von  $[\text{Yb}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$  an  $[\text{Yb}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})_2]$  (**A**, Schema 3.19). Ein weiteres lokales Minimum konnte für eine Struktur mit einem gekippten Cnt-Ring sowie der teilweise insertierten  $[\text{Yb}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ -Einheit identifiziert werden (**B**, Schema 3.19). Zwischen diesen beiden lokalen Minima konnte ein definierter Übergangszustand (**TS-I**) identifiziert werden (Abbildung 3.27). Die imaginäre Frequenz entspricht einer Öffnung der Sandwichstruktur durch einen der Cnt-Liganden der  $[\text{Yb}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})_2]$ -Einheit bei gleichzeitiger Einschiebung der  $[\text{Yb}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ -Einheit. Ferner konnte ein weiteres lokales Minimum (**C**, Abbildung 3.27) auf der Potentialhyperfläche

identifiziert werden, welches weitestgehend der finalen Struktur  $[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]$  entspricht, allerdings mit um  $120^\circ$  verdrehten TIPS-Gruppen, was zu geringeren  $\text{Ct}_{\text{Cnt}}\text{-Yb-Ct}_{\text{CotTIPS}}$ -Winkeln führt. Die Übergangszustände zwischen den Minima **B** und **C** (**TS-II**) sowie **C** und **LXXXII** (**TS-III**), welche in Abbildung 3.27 dargestellt sind, weisen neben den für den Reaktionsfortschritt relevanten Moden aktuell zwei weitere imaginäre Schwingungsfrequenzen ( $< 10\text{ cm}^{-1}$ ) auf. Die weitergehende Optimierung ist Gegenstand aktueller Untersuchungen von Prof. Florian Weigend, was Jedoch die angegebenen energetischen Lagen der Übergangszustände lediglich geringfügig beeinflussen sollte (Abbildung 3.27).



**Abbildung 3.27:** Vorläufiger Reaktionspfad (PBE0/def2-SV(P)) für die Insertion eines  $[\text{Yb}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ -Fragments in den Sandwichkomplex  $[\text{Yb}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})_2]$ .  $E_{\text{rel}}$  bezeichnet die Energie relativ zur Summe der Energien der getrennten Fragmente (für weitere Informationen siehe Text oben).

Zusammenfassend verläuft die Reaktion über mehrere lokale Minima und Übergangszustände, welche energetisch tiefer liegen als die Edukte. Demnach erscheint somit ein spontaner Ablauf der Reaktion über diesen Pfad als plausibel.

### 3.4.3 Zusammenfassung

Im Abschnitt 3.4 wurde, in Zusammenarbeit mit Dr. Luca Münzfeld, erstmals die Synthese von Lanthanoid-Sandwichverbindungen des Typs  $[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]$  (**LXXXII**) durch Insertion eines Halbsandwichkomplexes des Typs  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$  (**XXII**) in einen bereits bestehenden Sandwichkomplex des Typs  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})_2]$  (**XIV**) erreicht. Zum genaueren Verständnis dieser neuartigen Reaktivität wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt. Dabei wurden drei mögliche Reaktionspfade postuliert: (1) die Dissoziation eines Cnt-Liganden, gefolgt vom Aufbau des Tripeldeckerkomplexes, (2) die Bildung eines über einen Cnt-Liganden verbrückten Tripeldeckerkomplexes, welcher anschließend durch Dissoziation und Ligandenumlagerung die Zielverbindung (**LXXXII**) bildet, oder (3) konzertierte Insertion eines formalen Halbsandwichfragments (**XXII**) in den bereits bestehenden Sandwichkomplex (**XIV**). Von diesen drei Reaktionspfaden erschienen die Wege (1) und (2) aufgrund der hohen Energiebarrieren der Dissoziationsprozesse weniger plausibel. Daher erscheint Reaktionspfad (3), die konzertierte Insertion, am plausibelsten. Dies stellt einen zuvor unbekannten synthetischen Ansatz zur Bildung von f-Element-Multideckerkomplexen dar und eröffnet neue Möglichkeiten für deren Aufbau, welche nicht ausschließlich durch Salzeliminierungs- oder reduktive Eliminierungsreaktionen umsetzbar sind.

## 4. Experimentalteil

### 4.1 Allgemeine Bemerkungen

#### 4.1.1 Arbeitstechnik

Alle Manipulationen an luftempfindlichen Materialien wurden unter striktem Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit in Schlenkgefäßen oder in Gloveboxen der Firma *MBraun* unter Schutzgasatmosphäre (Argon beziehungsweise Stickstoff) durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden vor der Nutzung mindestens zwölf Stunden bei 120 °C in Trockenöfen getrocknet, anschließend an Hochvakuumapparaturen mit Drehschieberpumpen und vorgeschalteten Kühlfallen mehrfach evakuiert und mit trockenem Argon/Stickstoff geflutet. Hierbei wurde ein Endvakuum von mindestens  $10^{-3}$  mbar erreicht. Die stöchiometrische Einwaage sowie Lagerung luftempfindlicher Verbindungen erfolgte in oben erwähnten Gloveboxen. PTFE-Filter und Kanülen wurden mehrere Tage bei 100 °C in Trockenöfen gelagert und vor der Nutzung mehrfach mit Argon/Stickstoff gespült.

#### 4.1.2 Lösungsmittel

Kohlenwasserstoff-basierte Lösungsmittel (*n*-Pentan, *n*-Heptan, Toluol) wurden durch ein Lösungsmittelaufreinigungssystem der Firma *MBraun* vorgetrocknet und vor Verwendung mindestens einen Tag über Molsieb 3 Å gelagert. Etherische Lösungsmittel (THF) wurden zusätzlich über Kalium/Benzophenon gelagert und vor der Verwendung frisch destilliert. Benzol wurde ebenfalls über Kalium/Benzophenon getrocknet und destilliert. Die Lagerung der Lösungsmittel erfolgte in verschlossenen Schlenkgefäßen unter Argonatmosphäre.

Lösungsmittel an Kondensationsapparaturen (*n*-Pentan, *n*-Heptan, Toluol, Diethylether, THF, Benzol) wurden nach den Trocknungsschritten in Kolben mit *J.Young*-Ventilen unter statischem Vakuum über LiAlH<sub>4</sub> gelagert und direkt in ein Schlenkgefäß kondensiert.

Deuterierte Lösungsmittel (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, THF-*d*<sub>8</sub>, Toluol-*d*<sub>8</sub>, Chloroform-*d*<sub>1</sub>) für NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden vor der Verwendung über Natrium-Kalium-Legierung (für C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, THF-*d*<sub>8</sub>, Toluol-*d*<sub>8</sub>) oder CaH<sub>2</sub> (für Chloroform-*d*<sub>1</sub>) gelagert, mehrfach entgast und direkt in NMR-Rohre kondensiert.

### 4.1.3 NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden auf *Bruker* FT-NMR-Spektrometern (*Avance III* 300 MHz, *Avance Neo* 400 MHz oder *Avance III* 400 MHz) gemessen. Die chemische Verschiebung  $\delta$  wird in *parts per million* [ppm] angegeben und extern auf Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ), 15 %-iges  $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$  in  $\text{CDCl}_3$  ( $^{11}\text{B}$ ), 85 %-ige Phosphorsäure ( $^{31}\text{P}$ ) oder  $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3]$  in  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  ( $^{89}\text{Y}$ ) referenziert. Hierbei werden die Signale des nicht vollständig deuterierten Lösungsmittels in  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Experimenten zur internen Referenzierung genutzt. Die Kopplungskonstante  $J$  wird in Hertz [Hz] angegeben. Alle Spektren wurden bei 298 K aufgenommen.

### 4.1.4 Raman- und IR-Spektroskopie

Raman-Spektren wurden im Bereich von  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $20\text{ cm}^{-1}$  auf einem *Bruker MultiRam* FT-Raman-Spektrometer mit einem Nd:YAG-Laser ( $\lambda = 1064\text{ nm}$ ) und einem Germanium-Detektor aufgenommen. Hierzu wurden die Probenmaterialien in Glaskapillaren unter statischem Vakuum eingeschmolzen und im Strahlengang des Spektrometers platziert. Anschließend wurde die Laserleistung zwischen 20 mW und 500 mW entsprechend der Fokussierung und erhaltenen FID-Amplitude eingestellt.

Infrarot-Spektren (IR) wurden im Bereich von  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $400\text{ cm}^{-1}$  auf einem *Bruker Tensor 37* FTIR-Spektrometer mit einem DLaTGS-Detektor und einer Diamant-ATR-Einheit (ATR: *attenuated total reflection*) aufgenommen. Vor der Messung luftempfindlicher Proben wurde die Messkammer eine Stunde mit Stickstoff gespült.

Alle relevanten Banden werden anhand ihrer relativen Intensität eingestuft und mit der jeweiligen Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ] angegeben (vs = very strong (76-100 %), s = strong (51-75 %), m = medium (26-50 %), w = weak (0-25 %)). Die Spektren wurden vor der Auswertung mittels Grundlinienkorrektur und dem Einsatz von Glättungspunkten bearbeitet.

### 4.1.5 Elementaranalyse

Elementaranalysen (C, H, N, S) wurden mit einem *Elementar Vario MICRO Cube* der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* durchgeführt.



#### 4.1.6 SQUID-Magnetometrie

Magnetische Suszeptibilitätsmessungen wurden mit *Quantum Design MPMS-3* und *MPMS-XL* SQUID-Magnetometern an polykristallinen Proben im Temperaturbereich von 2 K bis 300 K durchgeführt. Hierbei wurden 10-20 mg der polykristallinen Proben in Eikosan fixiert und in einer Glasröhre abgeschmolzen. Die Daten wurden um die diamagnetischen Beiträge des Eikosans und des Kerndiamagnetismus unter Verwendung der Pascalschen Konstanten korrigiert.<sup>[305]</sup>

SQUID-Messungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Mario Ruben am Institut für Nanotechnologie (INT), KIT durchgeführt und von Dr. Eufemio Moreno-Pineda (Universität Panama) ausgewertet.

#### 4.2 Synthesevorschriften und Analytik

Um die höchstmögliche Reinheit der isolierten Verbindungen zu gewährleisten, beziehen sich die im Folgenden angegebenen Ausbeuten, sofern nicht anders vermerkt, auf die kristallinen Feststoffe.

##### 4.2.1 Synthese literaturbekannter Verbindungen

$[(\text{thf})_2\text{Li}_2\text{L}^{\text{Dpb}}]$ ,<sup>[172]</sup>  $[\text{Ln}^{\text{III}}\text{Cot}^{\text{TIPS}}\text{BH}_4(\text{thf})_x]$ ,<sup>[190]</sup>  $[\text{K}_2\text{Cot}^{\text{TIPS}}]$ ,<sup>[190,221]</sup>  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_n]$ ,<sup>[213]</sup>  $[\text{LnI}_2(\text{thf})_2]$ ,<sup>[306]</sup>  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\text{BH}_4)_2(\text{thf})_2]$ ,<sup>[216]</sup>  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{Cot})\text{I}(\text{thf})_n]$ <sup>[94,279]</sup> wurden nach literaturbekannten Vorschriften dargestellt.

Die Synthese von 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol und  $[\text{K}_2(\text{DEDBA})]$  erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>[201-202]</sup>

Die Lanthanoidporphyrinkomplexe  $[(\text{TPP})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{X})(\text{L})]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$  mit  $\text{X} = \text{Cl}$  und  $\text{L} = \text{dme}$ ;  $\text{Ln} = \text{La}$  mit  $\text{X} = \text{BH}_4$  und  $\text{L} = 2 \text{ thf}$ ) wurden von Dr. Da Jin im Rahmen einer Kooperation synthetisiert und zur Verfügung gestellt.<sup>[290-291]</sup>

Alle weiteren verwendeten Ausgangsverbindungen wurden kommerziell erworben und direkt ohne weiter Aufreinigung verwendet.

#### 4.2.2 Synthese von 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol

Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von Wagner et al.<sup>[201]</sup> 7.75 g Mg-Späne (320 mmol, 3.00 eq.) wurden mit THF (500 mL) bedeckt und mit 108 mL frisch destilliertem Me<sub>3</sub>SiCl (849 mmol, 8.00 eq.) und 25.0 g 1,2-Dibrombenzol (106 mmol, 1.00 eq.) versetzt. Während der gesamten Reaktionszeit wird eine Temperatur von ca. 20 °C durch ein Wasserbad gehalten, da sich das Gemisch sonst stark erwärmt. Eine Lösung von 1.83 mL 1,2-Dibromethan (21.2 mmol, 0.20 eq.) in THF (50 mL) wurde tropfenweise zu der kräftig gerührten Aufschlämmung über 60 min zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht weiter gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der verbleibende feste Rückstand wurde mit n-Heptan (300 mL) und Wasser (300 mL) behandelt. Die beiden Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase erneut mit Hexan (300 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Schichten wurden mit Wasser (400 mL) gewaschen, über wasserfreiem MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile aus dem Filtrat im Vakuum entfernt. Das verbleibende orangefarbene Öl wurde unter vermindertem Druck (60-65 °C, 10<sup>-2</sup> mbar) fraktioniert destilliert.

**Ausbeute:** 17.3 g (77.8 mmol, 73 %).

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten stimmten mit den Literaturwerten überein.<sup>[201,307]</sup>

#### 4.2.3 Synthese von [K<sub>2</sub>(DEDBA)] (1)

Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von Wagner et al.<sup>[202]</sup> Zu einem Reaktionsgemisch aus 3.37 g Kaliummetall (86.2 mmol, 4.00 eq.) und 5.00 g des neutralen DBA (21.6 mmol, 1.00 eq.) wurden bei -78°C THF kondensiert, worauf die Reaktionsgemisch sofort eine rosa Farbe annahm und innerhalb von 30 min dunkelgrün wurde. Nach 60 min, wurde überschüssiges Kaliummetall durch Filtration über eine P4 Glasfritte abgetrennt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der so erhaltene rote Feststoff wurde anschließend für einige Stunden im Vakuum getrocknet, um jegliches koordinierendes THF zu entfernen

**Ausbeute (Pulver):** 6.16 g (19.9 mmol, 92 %).

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten stimmten mit der Literatur überein.<sup>[202]</sup>

#### 4.2.4 $[\text{K}(\text{thf})_3(\eta^6\text{-DEDBA})\text{La}^{\text{III}}(\eta^3\text{-BH}_4)_2(\text{thf})_2]$ (2-La)

THF (15 mL) wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu einer Mischung aus  $[\text{K}_2(\text{DEDBA})]$  (50 mg, 0.161 mmol, 1.00 eq.) und  $[\text{La}^{\text{III}}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_3]$  (64.4 mg, 0.161 mmol, 1.00 eq.) gegeben. Die resultierende dunkelrote Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der feste Rückstand wurde mit Toluol (20 mL) gewaschen und anschließend mit THF (20 mL) extrahiert. Einzelne zur Röntgenbeugungsanalyse geeignete Kristalle wurden erhalten, indem eine konzentrierte Lösung (1-2 mL) mehrere Wochen lang bei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert wurde. **Anmerkung:** Weitere Analytik der Verbindung konnte aufgrund der geringen isolierten Ausbeuten (<10 mg), der extremen Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit als auch aufgrund der bemerkenswert guten Löslichkeit in THF nicht erfolgen.

#### 4.2.5 $[\text{K}(\text{18c6})(\text{thf})_2][(\eta^6\text{-DEDBA})_2\text{La}^{\text{III}}(\text{thf})_2]$ (3-La)

THF (15 mL) wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu einer Mischung aus  $[\text{K}_2(\text{DEDBA})]$  (100 mg, 0.322 mmol, 2.00 eq.) und dem entsprechenden  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_3]$  (0.161 mmol, 1.00 eq., Ln = La: 64.4 mg, Ce: 64.6 mg, Nd: 65.2 mg) gegeben. Die resultierende dunkelrote Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der feste Rückstand wurde mit Toluol (20 mL) gewaschen, anschließend erneut in THF (6 mL) gelöst und durch einen PTFE-Filter direkt auf [18-Krone-6] (42.6 mg, 0.161 mmol, 1.00 eq.) filtriert. Die Lagerung dieser Mischung bei Raumtemperatur für mehrere Tage führte zur Bildung von Kristallen, die für die Röntgenbeugungsanalyse geeignet waren. **Anmerkung:** Sobald die Verbindung auskristallisiert war, konnte sie nicht mehr in THF gelöst werden, so dass keine aussagekräftigen NMR-Spektren erhalten werden konnten.

**(3-La):** kristalline Ausbeute: 68 mg (0.076 mmol), 47.0 %. **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3042 (w), 3027 (w), 2936 (m), 2894 (s), 2853 (s), 1579 (vw), 1470 (w), 1453 (w), 1422 (w), 1350 (w), 1317 (vw), 1273 (m), 1247 (w), 1200 (vw), 1177 (vw), 1103 (vs), 1061 (w), 1025 (w), 973 (w), 958 (m), 925 (w), 867 (w), 835 (w), 740 (m), 670 (vw), 615 (vw), 528 (vw), 442 (vw), 419 (vw).

#### 4.2.6 $[(\text{thf})(\eta^3\text{-BH}_4)_2\text{Ln}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^3\text{-BH}_4)_2(\text{thf})]$ (**4-Y**, **4-Dy**, **4-Er**, **4-Tm**)

THF (15 mL) wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  zu einer Mischung aus  $[\text{K}_2(\text{DEDBA})]$  (50 mg, 0.161 mmol, 1.00 eq.) und dem entsprechenden  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_3]$  (0.322 mmol, 2.00 eq., Ln = Y: 113 mg, Dy: 136 mg, Er: 138 mg, Tm: 138 mg) gegeben. Die resultierende dunkelrote Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der feste Rückstand wurde mit Toluol (2 x 20 mL) extrahiert. Die für die Röntgenbeugungsanalyse geeigneten Kristalle wurden durch langsames Abdampfen der Toluol-Lösungen bei Raumtemperatur gewonnen. Der Feststoff wurde mit kaltem Toluol gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet, um die Verbindungen als gelbes kristallines Material zu erhalten.

Die Elementaranalyse zeigt, dass das THF bei der Trocknung im Vakuum bei der Verbindung **4-Y** teilweise aus dem Komplex entfernt wurde. Somit spiegelt die obige Darstellung der Verbindungen **4-Ln** ihre Molekularstruktur im festen Zustand wider, wie sie durch Röntgenbeugungsanalyse bestimmt wurde, da die genaue Struktur der isolierten solvat-freien Verbindungen nicht untersucht wurde.

**(4-Y):** Ausbeute: 48 mg (0.078 mmol, 48 %). Elementaranalyse [%] berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{B}_6\text{OY}_2$  (541.23): C 44.38; H 7.82, gefunden: C 44.09; H 7.60.  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 8.60-8.57 (m, 4H, Ar-CH); 7.08-7.06 (m, 4H, Ar-CH); 3.16 (s, 10H,  $\text{CH}_2$  thf); 2.45 (q, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz,  $\text{CH}_2$ ); 1.89 (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 0.89 (s, 10H,  $\text{CH}_2$  thf); 0.26 (q, 16H,  $^1J_{\text{BH}} = 79.4$  Hz,  $\text{BH}_4$ ).  **$^{11}\text{B-NMR}$**  (128 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: -13.1 (s); -28.9 (p,  $^1J_{\text{BH}} = 79.7$  Hz).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 137.5 (Ar-CH); 126.0 (Ar-CH); 75.5 ( $\text{CH}_2$  thf); 24.9 ( $\text{CH}_2$  thf); 15.6 ( $\text{CH}_3$ ).

**Anmerkung:** Es wurde keine Resonanz für  $\text{C}_q$  und  $\text{CH}_2$  beobachtet.  **$^{89}\text{Y-NMR}$**  (14.7 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: 135.3\*. \*Nur im  $^1\text{H}/^{89}\text{Y}$ -HMBC Spektrum detektierbar. **Raman:**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3054 (vw), 2989 (vw), 2935 (vw), 2904 (vw), 2461 (vw), 2341 (vw), 1583 (vw), 1510 (vw), 1463 (w), 1431 (vw), 1368 (vw), 1317 (m), 1259 (vw), 1180 (vw), 1040 (vw), 1013 (vw), 926 (vw), 865 (vw), 648 (vw), 483 (vw), 403 (vw), 378 (vw), 347 (vw), 79 (vs). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3038 (vw), 2953 (s), 2930 (s), 2900 (s), 2872 (s), 2447 (m), 2401 (m), 2359 (m), 2299 (vs), 2224 (vs), 1579 (vw), 1457 (m), 1429 (m), 1372 (w), 1247 (s), 1181 (vs), 1117 (vs), 1043 (m), 1009 (s), 916 (w), 849 (s), 747 (m), 702 (w), 671 (w).

**(4-Dy):** Ausbeute: 58 mg (0.076 mmol, 47 %). Elementaranalyse [%] berechnet für  $C_{24}H_{50}B_6O_2Dy_2$  (760.52): C 37.90; H 6.63, gefunden: C 38.58; H 5.92. **Raman:**  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3056 (vw), 3031 (vw), 2984 (w), 2934 (w), 2902 (w), 2485 (vw), 2330 (vw), 2246 (vw), 2145 (vw), 1584 (vw), 1512 (vw), 1459 (vw), 1430 (vw), 1314 (w), 1267 (vw), 1202 (vw), 1179 (vw), 1164 (vw), 1037 (vw), 1015 (vw), 922 (vw), 897 (vw), 869 (vw), 765 (vw), 648 (vw), 620 (vw), 403 (vw), 375 (vw), 346 (vw), 86 (vs). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3052 (vw), 2953 (m), 2930 (m), 2900 (s), 2869 (m), 2445 (m), 2403 (w), 2297 (s), 2220 (s), 2155 (w), 2040 (vw), 1734 (vw), 1717 (vw), 1699 (vw), 1652 (vw), 1577 (vw), 1542 (vw), 1493 (vw), 1457 (m), 1429 (m), 1370 (vw), 1344 (vw), 1319 (vw), 1285 (vw), 1249 (w), 1178 (s), 1113 (s), 1042 (w), 1009 (vs), 922 (w), 847 (vs), 754 (w), 701 (vw), 672 (vw), 628 (vw), 577 (vw).

**(4-Er):** Ausbeute: 61 mg (0.079 mmol, 49 %). Elementaranalyse [%] berechnet für  $C_{24}H_{50}B_6O_2Er_2$  (770.04): C 37.43; H 6.55, gefunden: C 37.62; H 6.17. **Raman:**  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3026 (w), 2987 (w), 2935 (w), 2904 (w), 2490 (vw), 2472 (vw), 2450 (vw), 2400 (vw), 2265 (vw), 2250 (vw), 2159 (vw), 1580 (w), 1546 (vw), 1489 (vw), 1456 (w), 1366 (vw), 1316 (vw), 1283 (vw), 1250 (w), 1181 (vw), 1160 (vw), 1136 (vw), 1109 (vw), 1039 (w), 1014 (vw), 926 (w), 866 (vw), 651 (vw), 405 (vw), 328 (vw), 75 (vs). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3050 (vw), 3033 (vw), 2953 (m), 2930 (m), 2901 (s), 2445 (w), 2402 (w), 2349 (vw), 2290 (vw), 2225 (m), 2160 (m), 2039 (vw), 1578 (vw), 1543 (vw), 1457 (m), 1425 (w), 1367 (vw), 1287 (w), 1249 (w), 1179 (s), 1115 (w), 1040 (w), 1007 (vs), 956 (vw), 921 (w), 845 (vs), 741 (w), 704 (vw), 672 (vw), 578 (vw), 507 (vw), 380 (vw).

**(4-Tm):** Ausbeute: 52 mg (0.067 mmol, 42 %). Elementaranalyse [%] berechnet für  $C_{24}H_{50}B_6O_2Tm_2$  (773.39): C 37.27; H 6.52, gefunden: C 36.94; H 6.40. **Raman:**  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3057 (w), 2984 (w), 2928 (w), 2503 (m), 2258 (w), 2206 (w), 2140 (w), 1601 (vw), 1582 (vw), 1512 (vs), 1464 (vs), 1431 (s), 1266 (m), 1204 (w), 1181 (w), 1014 (w), 898 (w), 765 (vw), 647 (vw), 617 (vw), 482 (vw), 404 (vs), 376 (m), 346 (w), 151 (vs). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3853 (vw), 3819 (vw), 3803 (vw), 3748 (vw), 3689 (vw), 3649 (vw), 3566 (vw), 3052 (vw), 2951 (vw), 2869 (vw), 2477 (w), 2363 (vw), 2335 (vw), 2249 (vw), 2192 (w), 2151 (w), 2114 (w), 1974 (vw), 1940 (vw), 1844 (vw), 1828 (vw), 1699 (vw), 1651 (vw), 1604 (vw), 1578 (vw), 1558 (vw), 1541 (vw), 1494 (vw), 1455 (w), 1429 (m), 1369 (w), 1347 (w), 1286 (m), 1262 (m), 1188 (vs), 1101 (s), 1040 (w), 1001 (s), 927 (m), 846 (vs), 761 (s), 699 (w), 679 (w), 577 (vw), 510 (vw), 467 (vw), 426 (vw).

Aufgrund des paramagnetischen Charakters von **4-Dy**, **4-Er** und **4-Tm** konnten keine aussagekräftigen NMR-Spektren erhalten werden.

#### 4.2.7 $[(\eta^6\text{-DEDBA})\text{Ln}(\text{thf})_4]$ (**5-Eu**)

THF (15 mL) wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  zu einer Mischung aus  $[\text{K}_2(\text{DEDBA})]$  (50 mg, 0.161 mmol, 1.00 eq.) und  $[\text{Eu}^{\text{II}}\text{I}_2(\text{thf})_2]$  (88.5 mg, 0.161 mmol, 1.00 eq.) gegeben. Die resultierende dunkelrote Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der feste Rückstand wurde mit Toluol (20 mL) gewaschen und anschließend mit THF (20 mL) extrahiert. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Lagerung einer konzentrierten THF-Lösung für mehrere Tage bei  $-10^\circ\text{C}$  erhalten werden.

**(5-Eu)**: Ausbeute: 36.8 mg (0.055 mmol, 34 %).

#### 4.2.8 $[(\text{thf})_2(\text{BH}_4)\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{DEDBA})\text{Ln}^{\text{II}}(\text{BH}_4)(\text{thf})_2]$ (**6-Sm**, **6-Eu**)

THF (20 mL) wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  zu einer Mischung aus  $[\text{K}_2(\text{DEDBA})]$  (50.0 mg, 0.161 mmol, 1.00 eq) und dem entsprechenden  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\text{BH}_4)_2(\text{thf})_2]$  (0.322 mmol, 2.00 eq, Ln = Eu: 105 mg, Sm: 104 mg) gegeben. Die resultierende dunkelrote Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit bildete sich neben ausgefallenem  $\text{KBH}_4$  auch eine Menge Niederschlag (Eu: rot, Sm: dunkelviolett). Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der feste Rückstand wurde mit heißem THF (2 x 20 mL) extrahiert. Durch langsames Eindampfen der THF-Lösungen bei Raumtemperatur wurden für die Röntgenbeugungsanalyse geeignete Kristalle gewonnen. Nach Entfernung von etwa 5 mg kristallinem Material aus den Proben für SCXRD-Experimente wurden die restlichen Materialien mit kaltem Toluol gewaschen und 30 Minuten lang im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet, um die Verbindungen **6-Ln** als kristallines Material zu erhalten. Die Elementaranalyse zeigt, dass das koordinierende THF bei der Trocknung im Vakuum bei den Verbindungen **6-Ln** aus den Komplexen entfernt wurde. Somit spiegelt die obige Darstellung der Verbindungen **6-Ln** ihre Molekularstruktur im festen Zustand wider, wie

sie durch SCXRD bestimmt wurde, da die genaue Struktur der isolierten solvatreien Verbindungen nicht untersucht wurde.

**(6-Eu):** kristalline Ausbeute: 51 mg (0.091 mmol), 56.6 %. Elementaranalyse [%] berechnet für  $C_{16}H_{26}B_4Eu_2$  (565.55): C, 33.98; H, 4.63, gefunden: C, 33.35; H, 5.65. **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3040 (vw), 2974 (m), 2935 (s), 2885 (s), 2371 (s), 2299 (vs), 2256 (s), 1579 (vw), 1543 (vw), 1489 (vw), 1459 (w), 1424 (m), 1368 (vw), 1341 (vw), 1266 (m), 1199 (vw), 1177 (w), 1153 (w), 1107 (s), 1036 (vs), 974 (w), 917 (w), 875 (vs), 753 (m), 667 (vw), 423 (vw).

**(6-Sm):** kristalline Ausbeute: 53 mg (0.083 mmol), 51.6 %. Elementaranalyse [%] berechnet für  $C_{20}H_{34}B_4O_1Sm_2$  (634.45): C, 37.86; H, 5.40, gefunden: C, 38.03; H, 5.98. **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3040 (vw), 2974 (w), 2952 (w), 2935 (w), 2886 (w), 2365 (m), 2281 (vs), 2216 (s), 1489 (vw), 1458 (w), 1424 (w), 1265 (w), 1249 (w), 1176 (w), 1118 (s), 1039 (m), 975 (vw), 916 (w), 875 (s), 751 (w), 668 (vw), 421 (vw).

#### 4.2.9 $[Ln^{III}(\eta^8-Cot^{TIPS})BH_4(thf)]$ (7-Y, 7-Dy)

$[Ln^{III}(\eta^8-Cot^{TIPS})BH_4(thf)]$  (Ln = Y, Dy) wurde nach dem für  $[Ln^{III}(\eta^8-Cot^{TIPS})BH_4(thf)_x]$  (Ln = La, Ce, Sm, Er) beschriebenen allgemeinen Verfahren synthetisiert.<sup>[190]</sup> THF wurde bei  $-78^\circ C$  zu einer Mischung aus  $[K_2(Cot^{TIPS})]$  (1.00 g, 2.02 mmol, 1.00 eq.) und dem entsprechenden  $[Ln^{III}(BH_4)_3(thf)_3]$  (2.02 mmol, 1.00 eq., Ln = Y: 707 mg, Dy: 855 mg) kondensiert. Die resultierende Suspension wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 12 Stunden lang kräftig gerührt. Während dieser Zeit nahm das Reaktionsgemisch je nach dem entsprechenden Ion eine charakteristische Farbe an (Y: hellorange, Dy: gelb) und es bildete sich ein cremefarbener Feststoff. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der restliche Feststoff wurde mit heißem Toluol (40 mL) extrahiert und über Kieselgur auf einer mittelporösen Glasfritte filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen, bis die Waschlösung farblos blieb. Der verbleibende Feststoff wurde unter vermindertem Druck getrocknet und in heißem Toluol aufgelöst. Anschließend wurden die erhaltenen gesättigten Lösungen bei Raumtemperatur gelagert, wobei die Verbindungen **7-Y** und **7-Dy** als kristallines Material erhalten wurde, das zur Röntgenbeugungsanalyse geeignet war.

**(7-Y):** Ausbeute: 934 mg (1.58 mmol, 78 %). Elementaranalyse [%] berechnet für  $C_{30}H_{60}BOSi_2Y$  (592.69): C 60.80; H 10.20, gefunden: C 60.31; H 9.16.  **$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 7.13

(s, 2H,  $CH_{Cot}$ ); 6.90-6.87 (m, 2H,  $CH_{Cot}$ ); 6.61-6.58 (m, 2H,  $CH_{Cot}$ ); 3.23 (m, 4H,  $CH_2^{thf}$ ); 1.68 (sept, 6H,  $^3J_{HH} = 7.5$  Hz,  $Si(CH(CH_3)_2)_3$ ); 1.31 (dd, 36H,  $^3J_{HH} = 16.8, 7.5$  Hz,  $Si(CH(CH_3)_2)_3$ ); 0.35- -0.49 (m, 4H,  $BH_4$ ).  **$^{11}B$ -NMR** (128 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  [ppm]: -28.9 (p).  **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (101 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: 104.0 ( $C_{Cot}$ ); 100.3 ( $C_{Cot}$ ); 99.2 ( $C_{Cot}$ ); 96.4 ( $C_{Cot}$ ); 71.6 ( $CH_2^{thf}$ ); 25.2 ( $CH_2^{thf}$ ); 19.7 ( $Si(CH(CH_3)_2)_3$ ); 19.5 ( $Si(CH(CH_3)_2)_3$ ); 12.5 ( $Si(CH(CH_3)_2)_3$ ).  **$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR** (79 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: 10.3 ( $Si^iPr_3$ ).  **$^{89}Y$ -NMR** (14.7 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: 44.9 (Nur im  $^1H/^{89}Y$ -HMBC Spektrum detektierbar). **Raman**:  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3044 (w), 2943 (m), 2862 (vs), 2465 (w), 1485 (w), 1470 (w), 1446 (w), 1294 (w), 1231 (w), 1071 (w), 969 (w), 927 (w), 881 (m), 714 (m), 646 (w), 570 (w), 516 (w), 454 (w), 421 (w), 362 (w), 317 (m), 113 (s). **IR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 2940 (vs), 2887 (s), 2862 (vs), 2462 (w), 2139 (w), 1461 (m), 1212 (w), 1184 (w), 1037 (m), 1013 (m), 992 (w), 931 (w), 880 (m), 860 (m), 750 (w), 661 (s), 640 (s), 606 (w), 580 (m), 515 (w).

**(7-Dy)**: Ausbeute: 942 mg (1.41 mmol, 70 %). Elementaranalyse [%] berechnet für  $C_{30}H_{60}BDyOSi_2$  (666.29): C 54.08; H 9.08, gefunden: C 51.35; H 7.92. **Raman**:  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3043 (w), 2940 (m), 2863 (vs), 2710 (w), 2461 (w), 1485 (w), 1470 (w), 1071 (w), 969 (w), 879 (m), 759 (m), 645 (w), 570 (w), 517 (w), 454 (w), 312 (w), 277 (w), 243 (w), 115 (m), 73 (m). **IR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 2939 (s), 2887 (s), 2861 (vs), 2460 (m), 2200 (w), 2138 (w), 1461 (m), 1211 (w), 1180 (m), 1036 (m), 1013 (m), 992 (w), 931 (m), 879 (m), 861 (m), 752 (w), 667 (m), 641 (s), 580 (w), 515 (w).

Aufgrund des paramagnetischen Charakters von **7-Dy** konnten keine aussagekräftigen NMR-Spektren erhalten werden.

#### 4.2.10 $[K(\eta^8-Cot^{TIPS})Ln^{III}(\eta^6-DEDBA)]_n$ (8-Y, 8-Dy, 8-Er)

THF (15 mL) wurde bei  $-78^\circ C$  zu einer Mischung aus  $[K_2(DEDBA)]$  (100 mg, 0.322 mmol, 1.00 eq.) und dem entsprechenden  $[Ln(\eta^8-Cot^{TIPS})BH_4(thf)]$  (0.322 mmol, 1.00 eq., Ln = Y: 168 mg, Dy: 192 mg, Er: 193 mg) gegeben. Die resultierende bräunlich-rote Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der feste Rückstand wurde mit Toluol (20 mL) extrahiert. Die für die Röntgenbeugungsanalyse geeigneten Kristalle wurden durch langsames Eindampfen der Toluol-Lösungen bei Raumtemperatur gewonnen. Nach der Entfernung von etwa 5 mg kristallinem Material aus den Proben für SCXRD-Experimente wurden die restlichen Materialien mit kaltem Toluol gewaschen und 30 Minuten lang im



Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet, um die Verbindungen **9** als dunkelrotes kristallines Material zu erhalten.

**(8-Y):** Ausbeute: 117 mg (0.150 mmol, 47 %). Elementaranalyse [%] berechnet für  $C_{42}H_{66}B_2YKSi_2$  (776.78): C, 64.94; H, 8.56. gefunden: C, 64.86; H, 8.61.  **$^1H$ -NMR** (300 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: 8.07-7.98 (m, 2H,  $CH_{DBA}$ ); 7.23-7.04 (m, 3H,  $CH$  Toluol); 6.81-6.73 (m, 4H,  $CH_{DBA}$ ); 6.04 (s, 2H,  $CH_{Cot}$ ); 5.90 (m, 2H,  $CH_{Cot}$ ); 5.33 (m, 2H,  $CH_{Cot}$ ); 1.89 (q, 4H,  $^3J_{HH} = 7.9$  Hz,  $BCH_2CH_3$ ); 1.73 (s, 2H,  $CH_3$  Toluol); 1.39 (sept, 6H,  $^3J_{HH} = 7.4$  Hz,  $Si(CH(CH_3)_2)_3$ ); 1.07-1.00 (zwei Sätze an d,  $^3J_{HH} = 7.4$  Hz, 36H,  $Si(CH(CH_3)_2)_3$ ); 0.99 (t, 6H,  $^3J_{HH} = 7.9$  Hz,  $BCH_2CH_3$ ).  **$^{11}B$ -NMR** (96.3 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: 30.6 (bs).  **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (75.5 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: 138.6 ( $C_q$  Toluol); 137.0 ( $C_{DBA}$ ), 135.8 ( $CH_{DBA}$ ), 129.8 ( $C$  Toluol); 129.1 ( $C$  Toluol); 126.2 ( $C$  Toluol); 120.4 ( $C_{DBA}$ ); 99.9 ( $C_{Cot}$ ); 98.9 ( $C_{Cot}$ ); 97.9 ( $C_{Cot}$ ); 96.4 ( $C_{Cot}$ ); 21.7 ( $CH_3$  Toluol); 20.2 ( $Si(CH(CH_3)_2)_3$ ); 15.4 ( $BCH_2CH_3$ ); 12.9 ( $Si(CH(CH_3)_2)_3$ ); 9.57 ( $BCH_2CH_3$ ).  **$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR** (79.52 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: 8.19 ( $Si^iPr_3$ ).  **$^{89}Y$ -NMR** (14.7 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: -72.6. **Raman:**  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3055 (w), 2923 (m), 2864 (s), 1507 (m), 1465 (s), 1431 (m), 1316 (vs), 1258 (w), 1240 (m), 1201 (w), 1179 (m), 1160 (w), 1013 (w), 882 (w), 759 (w), 403 (w), 379 (w), 344 (w), 287 (w). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 2940 (vs), 2892 (m), 2861 (vs), 1459 (m), 1426 (w), 1381 (w), 1269 (w), 1248 (w), 1106 (w), 1034 (w), 1012 (w), 973 (w), 928 (w), 881 (m), 750 (m), 660 (m), 642 (m), 590 (w), 447 (w), 411 (w).

**(8-Dy):** Ausbeute: 130 mg (0.153 mmol, 48 %). Elementaranalyse [%] berechnet für  $C_{42}H_{66}B_2DyKSi_2$  (850.38): C, 59.32; H, 7.82. gefunden: C, 59.93; H, 7.04. **Raman:**  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3052 (w), 2926 (m), 2866 (vs), 1506 (w), 1463 (w), 1430 (w), 1314 (vs), 1256 (w), 1200 (w), 1178 (m), 1159 (w), 1012 (w), 956 (w), 881 (w), 757 (w), 377 (w), 344 (w), 277 (w), 248 (w). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3040 (w), 2940 (s), 2891 (m), 2862 (vs), 1459 (m), 1426 (w), 1382 (w), 1269 (w), 1200 (w), 1105 (w), 1033 (w), 998 (w), 973 (w), 929 (w), 881 (m), 826 (w), 751 (m), 660 (m), 644 (m), 590 (w).

**(8-Er):** Ausbeute: 121 mg (0.141 mmol, 44 %). Elementaranalyse [%] berechnet für  $C_{42}H_{66}B_2ErKSi_2$  (855.14): C, 58.99; H, 7.78. gefunden: C, 60.33; H, 7.14. **Raman:**  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3049 (w), 3022 (w), 2988 (m), 2931 (m), 2866 (s), 1506 (m), 1463 (s), 1430 (m), 1316 (vs), 1257 (s), 1179 (m), 1010 (w), 881 (w), 759 (m), 400 (w), 378 (w), 344 (m), 278 (w), 245 (m). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3044 (w), 2940 (s), 2893 (m), 2862 (vs), 1699 (w), 1652 (w), 1459 (m), 1426 (w), 1383 (w), 1268 (w), 1202 (w), 1104 (w), 1032 (w), 1011 (w), 971 (w), 927 (w), 881 (m), 750 (m), 644 (m), 587 (w).

Aufgrund des paramagnetischen Charakters von **8-Dy** und **8-Er** konnten keine aussagekräftigen NMR-Spektren erhalten werden.

#### 4.2.11 $[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ (9-Y, 9-Sm, 9-Dy, 9-Er)

THF (15 mL) wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu einer Mischung aus  $[\text{K}_2(\text{DEDBA})]$  (50 mg, 0.161 mmol, 1.00 eq.) und dem entsprechenden  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{BH}_4(\text{thf})]$  (0.322 mmol, 2.00 eq., Ln = Y: 168 mg, Dy: 192 mg, Er: 193 mg) gegeben. Die resultierende orange-rote Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der feste Rückstand wurde mit Toluol (20 mL) extrahiert. Die für die Röntgenbeugungsanalyse geeigneten Kristalle wurden durch langsames Eindampfen der Toluol-Lösungen bei Raumtemperatur gewonnen. Nach Entfernung von etwa 5 mg kristallinem Material aus den Proben für SCXRD-Experimente wurden die restlichen Materialien mit kaltem Toluol gewaschen und 30 Minuten lang im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet, um die Verbindungen **9-Ln** als kristallines Material zu erhalten (Y: gelb, Sm: schwarz, Er: orange, Dy: orange).

**(9-Y):** Ausbeute: 91 mg (0.073 mmol, 46 %). Elementaranalyse [%] berechnet für  $\text{C}_{68}\text{H}_{114}\text{B}_2\text{Si}_4\text{Y}_2$  (1243.43): C, 65.68; H, 9.24. gefunden: C, 66.10; H, 8.81.  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: 7.94-7.92 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{DBA}}$ ); 6.72 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Cot}}$ ); 6.67-6.56 (m, 8H,  $\text{CH}_{\text{DBA}} + \text{CH}_{\text{Cot}}$ ); 5.95 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Cot}}$ ); 5.81-5.84 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Cot}}$ ); 5.48-5.45 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Cot}}$ ); 1.80 (q, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8\text{ Hz}$ ,  $\text{BCH}_2\text{CH}_3$ ); 1.52 (sept, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$ ,  $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ); 1.36 (sept, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$ ,  $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ); 1.11-0.96 (m, 72H,  $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ); 0.93 (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8\text{ Hz}$ ,  $\text{BCH}_2\text{CH}_3$ ).  **$^{11}\text{B-NMR}$**  (128 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: -13.2.  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (101 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: 135.9 ( $\text{C}_{\text{DBA}}$ ), 134.2 ( $\text{C}_{\text{DBA}}$ ), 133.0 ( $\text{C}_{\text{DBA}}$ ), 128.7 ( $\text{C}_{\text{DBA}}$ ), 120.7 ( $\text{C}_{\text{DBA}}$ ), 119.3 ( $\text{C}_{\text{DBA}}$ ), 102.7 ( $\text{C}_{\text{Cot}}$ ), 102.1 ( $\text{C}_{\text{Cot}}$ ), 101.5 ( $\text{C}_{\text{Cot}}$ ), 100.4 ( $\text{C}_{\text{Cot}}$ ), 99.2 ( $\text{C}_{\text{Cot}}$ ), 97.6 ( $\text{C}_{\text{Cot}}$ ), 95.0 ( $\text{C}_{\text{Cot}}$ ), 90.4 ( $\text{C}_{\text{Cot}}$ ), 20.3 ( $\text{BCH}_2\text{CH}_3$ ), 20.1 ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ), 20.0 ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ), 19.9 ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ), 19.8 ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ); 13.5 ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ); 13.3 ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ); 12.9 ( $\text{BCH}_2\text{CH}_3$ ).  **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (79 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: 9.62 ( $\text{Si}^i\text{Pr}_3$ ); 7.28 ( $\text{Si}^i\text{Pr}_3$ ).  **$^{89}\text{Y-NMR}$**  (14.7 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: -10.5 (Nur im  $^1\text{H}/^{89}\text{Y}$ -HMBC Spektrum detektierbar). **Raman:**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3061 (w), 2940 (m), 2921 (m), 2863 (vs), 1511 (w), 1467 (m), 1432 (w), 1313 (m), 1260 (w), 1237 (w), 884 (w), 761 (m), 493 (w), 412 (w), 345 (w), 303 (m), 284 (s), 213 (w), 107 (m), 71 (m). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3051 (w), 2939 (vs), 2887 (s), 2860 (vs), 1458 (m), 1432 (m), 1381 (w), 1363 (w), 1278 (w), 1241 (w), 1207 (w), 1102 (w),

1076 (w), 1032 (m), 1014 (w), 996 (w), 976 (w), 961 (w), 933 (m), 882 (m), 813 (w), 758 (w), 760 (w), 743 (s), 658 (m), 639 (m), 590 (m), 514 (w), 463 (w), 429 (w).

**(9-Sm):** Ausbeute: 44 mg (0.032 mmol, 20 %). Elementaranalyse [%] berechnet für  $C_{68}H_{114}B_2Si_4Sm_2$  (1366.34): C, 59.78; H, 8.41. gefunden: C, 59.69; H, 7.72. **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3047 (w), 2938 (vs), 2887 (s), 2860 (vs), 2717 (w), 1459 (m), 1429 (m), 1381 (w), 1363 (w), 1273 (w), 1252 (w), 1209 (w), 1109 (w), 1075 (w), 1033 (w), 1015 (w), 998 (m), 960 (w), 934 (w), 882 (m), 816 (l), 745 (m), 671 (w), 658 (m), 640 (m), 592 (m), 526 (w), 466 (w), 427 (w).

**(9-Dy):** Ausbeute: 88 mg (0.063 mmol, 39 %). Elementaranalyse [%] berechnet für  $C_{68}H_{114}B_2Si_4Dy_2$  (1390.62): C, 58.73; H, 8.26. gefunden: C, 58.94; H, 8.39. **Raman:**  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3061 (w), 2939 (m), 2920 (m), 2863 (vs), 1466 (w), 1312 (m), 1258 (w), 1235 (w), 1179 (w), 1163 (w), 1013 (w), 883 (w), 760 (w), 411 (w), 256 (m), 205 (m), 142 (m), 121 (m), 100 (s), 67 (m). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3049 (w), 2940 (vs), 2888 (m), 2862 (vs), 1581 (w), 1460 (m), 1430 (w), 1381 (w), 1365 (w), 1272 (w), 1208 (w), 1105 (w), 1072 (w), 1033 (w), 1015 (w), 995 (w), 933 (w), 882 (m), 815 (w), 745 (m), 640 (m), 590 (w), 512 (w), 465 (w), 427 (w).

**(9-Er):** Ausbeute: 95 mg (0.068 mmol, 42 %). Elementaranalyse [%] berechnet für  $C_{68}H_{114}B_2Si_4Dy_2$  (1390.62): C, 58.33; H, 8.21. gefunden: C, 58.13; H, 7.48. **Raman:**  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3000 (w), 2941 (m), 2921 (m), 2886 (m), 2862 (m), 1511 (w), 1481 (w), 1466 (m), 1431 (w), 1313 (s), 1260 (w), 884 (w), 762 (m), 409 (w), 298 (w), 255 (s), 204 (w), 122 (s), 101 (vs), 67 (s). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3051 (w), 2939 (vs), 287 (m), 2861 (vs), 1459 (m), 1432 (m), 1381 (w), 1364 (w), 1278 (w), 1242 (w), 1207 (w), 1101 (w), 1075 (w), 1031 (w), 1015 (m), 996 (w), 976 (w), 960 (w), 933 (m), 882 (m), 814 (w), 784 (w), 760 (w), 745 (s), 657 (m), 639 (m), 589 (m), 513 (w), 462 (w), 428 (w).

#### 4.2.12 $[Li(thf)_2(\eta^5-L^{DPB})Ln^{III}(\eta^8-Cot^{TIPS})]$ (10-Y, 10-Sm, 10-Er, 10-Dy)

THF (15 mL) wurde bei  $-78^\circ C$  zu  $[Li_2(C_6H_4P_2BPh)(thf)_2]$  (65 mg, 0.169 mmol, 1.00 eq) und dem entsprechenden  $[Ln^{III}(\eta^8-Cot^{TIPS})BH_4(thf)]$  (0.169 mmol, 1.00 eq, Ln = Y: 100 mg, Sm 111 mg, Dy: 113 mg, Er: 114 mg) kondensiert. Die resultierende farbige Lösung (Y: gelb, Sm: rot, Dy: gelb, Er: hellrot) wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der feste Rückstand mit Toluol (20 mL) extrahiert. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch langsames Abdampfen bei

Raumtemperatur der entsprechenden Toluol-Lösung erhalten werden. Nachdem etwa 5 mg kristallines Material zur Einkristallstrukturanalyse entfernt wurde, konnte das restliche kristalline Material mit etwas kaltem Toluol gewaschen und für 30 Minuten im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet werden um die Verbindungen **10-Ln** als kristallines Material zu erhalten (Y: farblos, Sm: dunkellila, Dy: gelb, Er: pink).

**(10-Y):** Ausbeute: 65 mg (0.074 mmol), 44%. Elementaranalyse [%] berechnet für  $C_{46}H_{73}BLiO_2P_2Si_2Y$  (882.86): C, 62.58; H, 8.33, gefunden: C, 62.18; H, 7.82.  **$^1H$ -NMR** (300 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: 7.96-7.94 (m, 2H, HCCP), 7.69-7.68 (d, 2H, B-Ar<sup>m</sup>), 7.20-7.06 (m, 2H, CH toluol), 7.01-6.98 (m, 2H, B-Ar<sup>o</sup>), 6.94-6.89 (m, 1H, B-Ar<sup>p</sup>), 6.78-6.76 (m, 2H, HCCCP), 6.25 (s, 2H, CH<sub>Cot</sub>), 6.22-6.19 (m, 2H, CH<sub>Cot</sub>), 5.50-5.47 (m, 2H, CH<sub>Cot</sub>), 3.63-3.60 (m, 8H, CH<sub>2</sub> thf), 1.73 (s, 2H, CH<sub>3</sub> toluol), 1.79-1.76 (m, 8H, CH<sub>2</sub> thf), 1.51 (sept, 6H,  $^3J_{HH} = 7.4$  Hz, Si(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 1.07-1.00 (zwei Sätze an d,  $^3J_{HH} = 7.5$  Hz, 36H, Si(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>).  **$^7Li$ -NMR** (117 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: -0.8 (s).  **$^{11}B$ -NMR** (96.3 MHz, THF- $d_8$ ): es wurde kein Signal detektiert.  **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (75.5 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: 160.9 (CP), 138.6 (C<sub>q</sub> toluol), 135.9 (CCP), 134.3 (B-Ar<sup>m</sup>), 129.8 (CH toluol), 129.1 (CH toluol), 127.2 (B-Ar<sup>o</sup>), 126.2 (CH toluol), 125.9 (B-Ar<sup>p</sup>), 120.4 (CCCP), 99.9 (CH<sub>Cot</sub>), 99.8 (CH<sub>Cot</sub>), 98.5 (CH<sub>Cot</sub>), 93.9 (C<sub>qCot</sub>), 68.4 (CH<sub>2</sub> thf), 26.6 (CH<sub>2</sub> thf), 21.7 (CH<sub>3</sub> toluol), 20.3 (CH<sub>3</sub>), 13.1 (CH).  **$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR** (79.52 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: 8.4 (Si/Pr<sub>3</sub>).  **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (121 MHz, THF- $d_8$ ): 94.2.  **$^{89}Y$ -NMR** (14.7 MHz, THF- $d_8$ ): -22.3 (Nur im  $^1H/^{89}Y$ -HMBC Spektrum detektierbar). **Raman:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3040 (vw), 2961 (vw), 2944 (vw), 2919 (vw), 2863 (w), 2863 (w), 1588 (w), 1514 (vw), 1483 (vw), 1471 (vw), 1446 (vw), 1422 (vw), 1269 (w), 1218 (vw), 1203 (w), 1155 (vw), 1075 (vw), 1054 (vw), 1032 (vw), 1000 (w), 971 (vw), 918 (vw), 885 (vw), 788 (vw), 759 (vw), 662 (vw), 642 (vw), 625 (vw), 573 (vw), 520 (vw), 457 (vw), 430 (vw), 310 (vw), 280 (vw), 222 (vw), 75 (vs). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3046 (vw), 2941 (vs), 2888 (m), 2863 (vs), 1461 (w), 1431 (vw), 1382 (vw), 1365 (vw), 1252 (vw), 1205 (vw), 1072 (vw), 1036 (w), 1016 (w), 993 (vw), 932 (vw), 917 (vw), 882 (m), 738 (w), 702 (vw), 669 (w), 640 (w), 586 (vw), 518 (vw), 446 (vw).

**(10-Sm):** Ausbeute: 82 mg (0.087 mmol), 51%. Elementaranalyse [%] berechnet für  $C_{46}H_{73}BLiO_2P_2Si_2Sm$  (944.32): C, 58.51; H, 7.79, gefunden: C, 58.14; H, 7.43. **Raman:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3044 (vw), 2940 (vw), 2864 (w), 2710 (vw), 1587 (vw), 1514 (vw), 1484 (vw), 1470 (vw), 1448 (vw), 1420 (vw), 1268 (w), 1201 (w), 1156 (vw), 1073 (vw), 1056 (vw), 1031 (vw), 1000 (w), 971 (vw), 917 (vw), 883 (vw), 788 (vw), 757 (w), 662 (vw), 624 (vw), 572 (vw), 520 (vw), 455

(vw), 250 (w), 223 (vw), 187 (vw), 72 (vs). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3046 (vw), 2940 (vs), 2887 (m), 2863 (vs), 1588 (vw), 1461 (w), 1420 (vw), 1380 (vw), 1365 (vw), 1252 (vw), 1226 (vw), 1207 (vw), 1073 (vw), 1034 (m), 1016 (w), 993 (vw), 931 (vw), 917 (vw), 882 (m), 738 (m), 702 (vw), 670 (w), 640 (w), 587 (vw), 518 (vw), 446 (vw).

**(10-Dy):** Ausbeute: 65 mg (0.068 mmol), 40%. Elementaranalyse [%] berechnet für C<sub>46</sub>H<sub>73</sub>BLiO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Dy (956.46): C, 57.77; H, 7.69, gefunden: C, 57.66; H, 7.45. **Raman:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3045 (vw), 2943 (w), 2864 (m), 2710 (vw), 2299 (vw), 1588 (vw), 1514 (vw), 1484 (vw), 1470 (vw), 1447 (vw), 1421 (vw), 1383 (vw), 1367 (vw), 1295 (vw), 1269 (vw), 1233 (vw), 1203 (vw), 1156 (vw), 1074 (vw), 1074 (vw), 1054 (vw), 1032 (vw), 1000 (w), 972 (vw), 918 (vw), 884 (vw), 778 (vw), 758 (vw), 662 (vw), 624 (vw), 572 (vw), 520 (vw), 455 (vw), 246 (w), 223 (w), 73 (vs). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3045 (vw), 2941 (vs), 2887 (s), 2863 (vs), 2721 (vw), 2359 (vw), 2286 (vw), 2114 (vw), 1461 (w), 1430 (w), 1381 (vw), 1365 (vw), 1250 (w), 1207 (vw), 1154 (vw), 1072 (w), 1036 (m), 1016 (w), 993 (vw), 932 (w), 917 (vw), 882 (m), 739 (w), 702 (w), 669 (w), 640 (m), 585 (w), 519 (vw), 445 (vw).

**(10-Er):** Ausbeute: 80 mg (0.083 mmol), 49%. Elementaranalyse [%] berechnet für C<sub>46</sub>H<sub>73</sub>BLiO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Er (961.21): C, 57.48; H, 7.66, gefunden: C, 58.02; H, 7.88. **Raman:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3040 (vw), 2963 (w), 2943 (w), 2925 (w), 2864 (m), 1588 (m), 1514 (vw), 1483 (vw), 1471 (vw), 1447 (vw), 1422 (vw), 1269 (w), 1203 (w), 1155 (vw), 1075 (vw), 1053 (vw), 1033 (vw), 1000 (w), 918 (vw), 885 (vw), 788 (vw), 760 (w), 662 (vw), 642 (vw), 624 (vw), 574 (vw), 520 (vw), 456 (vw), 430 (vw), 246 (w), 223 (w), 74 (vs). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3045 (vw), 2940 (vs), 2885 (m), 2861 (vs), 1460 (w), 1421 (vw), 1380 (vw), 1365 (vw), 1268 (vw), 1205 (vw), 1073 (vw), 1035 (m), 1016 (w), 992 (vw), 992 (vw), 960 (vw), 932 (w), 917 (vw), 883 (m), 809 (vw), 781 (vw), 740 (m), 701 (w), 670 (w), 639 (m), 587 (w), 519 (vw), 446 (vw), 430 (vw), 246 (vw), 223 (vw), 74 (vw).

#### 4.2.13 [( $\eta^8$ -Cot<sup>TIPS</sup>)Ln<sup>III</sup>( $\mu$ - $\eta^5$ : $\eta^5$ -L<sup>DPB</sup>)Ln<sup>III</sup>( $\eta^8$ -Cot<sup>TIPS</sup>)] (11-Y, 11-Sm, 11-Er, 11-Dy)

THF (15 mL) wurde bei -78 °C zu [Li<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>BPh)(thf)<sub>2</sub>] (50 mg, 0.130 mmol, 1.00 eq) und dem entsprechenden [Ln<sup>III</sup>( $\eta^8$ -Cot<sup>TIPS</sup>)BH<sub>4</sub>(thf)] (0.260 mmol, 2.00 eq, Ln = Y: 154 mg, Sm 170 mg, Dy: 173 mg, Er: 175 mg) kondensiert. Die resultierende farbige (Y: gelb, Sm: lila, Dy: gelb, Er: hellrot) Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck

entfernt und der feste Rückstand mit Toluol (20 mL) extrahiert. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch langsames Abdampfen bei Raumtemperatur der entsprechenden Toluol-Lösung erhalten werden. Nachdem etwa 5 mg kristallines Material entfernt wurde, konnte das restliche kristalline Material mit etwas kaltem Toluol gewaschen und für 30 Minuten im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet werden um die Verbindungen **11-Ln** zu erhalten (Y: gelb, Sm: dunkellila, Dy: gelb, Er: pink).

**(11-Y):** Ausbeute: 141 mg (0.114 mmol), 87%. Elementaranalyse [%] berechnet für  $C_{64}H_{105}BP_2Si_4Y_2$  (1237.45): C, 62.12; H, 8.55, gefunden: C, 62.78; H, 9.19.  **$^1H$ -NMR** (300 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: 7.92-7.90 (m, 2H, HCCP), 7.63 (d, 2H, B-Ar<sup>m</sup>), 7.01-6.91 (m, 4H, B-Ar<sup>o</sup>/HCCCP), 6.79-6.77 (m, 2H, CH<sub>Cot</sub>), 6.72 (s, 1H, B-Ar<sup>p</sup>), 6.60-6.49 (m, 4H, CH<sub>Cot</sub>), 6.23 (bs, 4H, CH<sub>Cot</sub>), 5.47 (bs, 2H, CH<sub>Cot</sub>), 1.63 (sept, 3H,  $^3J_{HH} = 7.9$  Hz, Si(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 1.50 (sept, 9H,  $^3J_{HH} = 7.5$  Hz, Si(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 1.20 (d, 12H,  $^3J_{HH} = 7.5$  Hz, Si(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 1.15 (d, 24H,  $^3J_{HH} = 7.5$  Hz, Si(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 1.07 (d, 36H,  $^3J_{HH} = 7.5$  Hz, Si(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>).  **$^{11}B$ -NMR** (96.3 MHz, THF- $d_8$ ): Keine Resonanzen des Produkts detektiert; **Anmerkung:** nur Spuren von vermutlich LiBH<sub>4</sub> wurden bei  $\delta = -32.6$  ppm beobachtet.  **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (75.5 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: 160.0, 135.9 (q), 134.2 (t), 127.4, 126.2, 120.6 (t), 103.1 (d, Cot), 100.4 (d, Cot), 99.9 (bs), 96.1 (d, Cot), 95.2 (d, Cot), 20.1 (CH<sub>3</sub>), 19.9(CH<sub>3</sub>), 13.4(CH), 13.1(CH).  **$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR** (79.52 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: 8.0 (Si<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>).  **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (121 MHz, THF- $d_8$ ): 102.8.  **$^{89}Y$ -NMR** (14.7 MHz, THF- $d_8$ ): -29.5\*. \*Nur im  $^1H/^{89}Y$ -HMBC Spektrum detektierbar. **Raman:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3038 (vw), 2948 (m), 2864 (vs), 2752 (vw), 2711 (vw), 1591 (w), 1511 (vw), 1483 (w), 1473 (w), 1446 (vw), 1421 (vw), 1293 (vw), 1262 (w), 1232 (vw), 1201 (vw), 1074 (vw), 1032 (vw), 1016 (vw), 1000 (vw), 970 (vw), 882 (w), 760 (m), 645 (vw), 622 (vw), 573 (vw), 520 (w), 460 (w), 448 (vw), 425 (vw), 368 (vw), 312 (m), 276 (s), 220 (vw), 73 (s). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2941 (m), 2890 (w), 2863 (s), 1461 (m), 1382 (vw), 1364 (vw), 1292 (vw), 1250 (vw), 1208 (vw), 1071 (vw), 1035 (w), 1014 (w), 994 (w), 932 (w), 919 (w), 881 (s), 786 (vw), 738 (m), 699 (vw), 667 (vs), 641 (vs), 583 (m), 518 (w), 463 (vw), 419 (vw).

**(11-Sm):** Ausbeute: 133 mg (0.098 mmol), 75%. Elementaranalyse [%] berechnet für  $C_{64}H_{105}BSm_2P_2Si_4$  (1360.36): C, 56.51; H, 7.78, gefunden: C, 55.42; H, 7.53. **Raman:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3203 (vw), 3047 (vw), 2945 (w), 2925 (w), 2864 (m), 1590 (vw), 1486 (vw), 1471 (vw), 1448 (vw), 1261 (w), 1230 (vw), 1200 (w), 1072 (vw), 1015 (vw), 1001 (w), 881 (w), 757 (m), 644 (vw), 621 (vw), 519 (vw), 457 (vw), 445 (vw), 423 (vw), 296 (w), 246 (vs), 122 (m), 83 (vs).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3048 (vw), 2941 (m), 2889 (w), 2862 (s), 1632 (vw), 1576 (vw), 1461 (m), 1436 (w), 1383 (vw), 1363 (vw), 1299 (vw), 1250 (vw), 1198 (vw), 1132 (vw), 1071 (w), 1032 (w), 1014 (w), 994 (w), 933 (w), 919 (w), 880 (s), 790 (vw), 739 (s), 695 (w), 667 (vs), 641 (vs), 583 (m), 520 (m), 457 (w), 419 (vw).

**(11-Er):** Ausbeute: 76 mg (0.054 mmol), 42%. Elementaranalyse [%] berechnet für C<sub>64</sub>H<sub>105</sub>BEr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> (1394.16): C, 55.14; H, 7.59, gefunden: C, 54.39; H, 7.61. **Raman:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3039 (vw), 2947 (vw), 2862 (vw), 1589 (vw), 1510 (vw), 1474 (vw), 1445 (vw), 1420 (vw), 1263 (vw), 1232 (vw), 1200 (vw), 1157 (vw), 1074 (vw), 1032 (vw), 1000 (vw), 970 (vw), 883 (vw), 812 (vw), 760 (vw), 645 (vw), 621 (vw), 573 (vw), 520 (vw), 459 (vw), 447 (vw), 299 (w), 278 (w), 243 (m), 220 (w), 76 (vs), 223 (vw), 74 (w). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3045 (vw), 2943 (vs), 2887 (m), 2862 (vs), 1461 (m), 1420 (vw), 1381 (vw), 1363 (vw), 1250 (vw), 1208 (vw), 1072 (vw), 1033 (w), 1014 (w), 994 (vw), 932 (w), 918 (vw), 880 (m), 788 (vw), 739 (m), 699 (vw), 669 (m), 641 (m), 585 (w), 518 (vw), 463 (vw).

**(11-Dy):** Ausbeute: 79 mg (0.058 mmol), 45%. Elementaranalyse [%] berechnet für C<sub>64</sub>H<sub>105</sub>BDy<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> (1384.64): C, 55.52; H, 7.64, gefunden: C, 53.24; H, 7.45. **Raman:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3039 (vw), 2945 (m), 2924 (m), 2864 (vs), 2755 (vw), 2713 (vw), 2315 (vw), 1589 (vw), 1472 (vw), 1384 (vw), 1321 (vw), 1321 (vw), 1321 (vw), 1321 (vw), 1290 (vw), 1261 (vw), 1200 (vw), 1158 (vw), 1073 (vw), 1032 (vw), 1000 (w), 970 (vw), 932 (vw), 881 (w), 813 (vw), 788 (vw), 759 (m), 690 (vw), 643 (vw), 643 (vw), 621 (vw), 573 (vw), 519 (vw), 459 (vw), 445 (vw), 425 (vw), 300 (w), 245 (m), 74 (vs). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3045 (vw), 2942 (m), 2888 (w), 2862 (m), 2720 (vw), 1580 (vw), 1461 (m), 1382 (vw), 1364 (vw), 1250 (vw), 1209 (vw), 1071 (vw), 1034 (m), 1014 (w), 994 (w), 962 (vw), 932 (w), 918 (w), 881 (s), 788 (vw), 739 (s), 700 (vw), 668 (s), 640 (vs), 584 (s), 517 (w), 461 (vw), 418 (vw).

#### 4.2.14 [ $\kappa^3$ -Sn(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>3</sub>K] (**12**)

Ein Gemisch aus 5.00 g [K(OPPh<sub>2</sub>)] (20.8 mmol, 3.00 eq.) und 1.32 g (6.94 mmol, 1.00 eq.) SnCl<sub>2</sub> wurde in 300 mL THF suspendiert und über Nacht gerührt. Anschließend wurde das Gemisch über Kieselgur filtriert. Danach wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff in heißem Toluol wieder aufgelöst. Anschließend wurde die erhaltene gesättigte Lösung bei Raumtemperatur gelagert, bis die Bildung von kristallinem Material zu beobachten war.

**(12):** Kristalline Ausbeute: 4.29 g (5.63 mmol), 81 %. Elementaranalyse [%] berechnet für C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>KO<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Sn (761.36): C, 56.79; H, 3.97, gefunden: C, 56.65; H, 3.73. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, THF-d<sub>8</sub>): δ [ppm]: 7.48-7.47 (m, 12H, CH<sub>Ph</sub>), 7.21-7.16 (m, 6H, p-CH<sub>Ph</sub>), 7.05-6.95 (m, 12H, CH<sub>Ph</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, THF-d<sub>8</sub>): δ [ppm]: 144.9 (q), 131.0 (d), 130.5 (t), 129.4 (s), 128.7 (d), 128.4 (m). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, THF-d<sub>8</sub>): δ [ppm]: 54.7 (s). <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR (149 MHz, THF-d<sub>8</sub>): δ [ppm]: -209.6 (q, <sup>1</sup>J<sub>PSn</sub> = 1621 Hz). **Raman:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3054 (vw), 1588 (w), 1572 (vw), 1179 (vw), 1158 (vw), 1139 (vw), 1104 (vw), 1089 (vw), 1028 (vw), 1000 (s), 913 (vw), 689 (vw), 618 (vw), 546 (vw), 530 (vw), 429 (vw), 299 (vw), 247 (vw), 195 (vw), 169 (w), 71 (vs). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3052 (vw), 2942 (vw), 2858 (vw), 1572 (vw), 1478 (vw), 1433 (w), 1381 (vw), 1304 (vw), 1242 (vw), 1194 (vw), 1128 (m), 1064 (m), 1023 (vw), 996 (vw), 933 (vw), 880 (vw), 848 (vw), 738 (m), 690 (vs), 639 (vw), 613 (vw), 594 (vw), 564 (w), 524 (vs), 487 (s), 460 (w), 424 (vw).

#### 4.2.15 [ $\kappa^3$ -Sn(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>3</sub>M<sup>II</sup>Cl] (**13-Fe**, **13-Co**)

Ein Gemisch aus 200 mg [ $\kappa^3$ -Sn(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>3</sub>K] (0.26 mmol, 1.00 eq.) und MCl<sub>2</sub> (0.26 mmol, 1.00 eq, M = Co 34.1 mg, Fe 33.3 mg) wurde in 20 mL THF gelöst und über Nacht gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 mL heißem Toluol extrahiert. Die so erhaltene gesättigte Lösung wurde bei Raumtemperatur gelagert, bis die Bildung von kristallinem Material zu beobachten war. Aufgrund des paramagnetischen Verhaltens von **13-Co** wurden keine anderen aussagekräftigen NMR-Spektren erhalten, mit der Ausnahme von einem <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} Spektrum.

**(13-Co):** Kristalline Ausbeute: 140 mg (0.172 mmol), 66 %. Elementaranalyse [%] berechnet für C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>ClCoO<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Sn (816.65): C, 52.95; H, 3.70, gefunden: C, 52.82; H, 3.58. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, THF-d<sub>8</sub>): δ [ppm]: -14.9 (s). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3137 (vw), 3071 (vw), 3048 (m), 3001



(vw), 2923 (vw), 2853 (vw), 2674 (vw), 2117 (vw), 1949 (vw), 1893 (vw), 1814 (vw), 1654 (vw), 1571 (vw), 1477 (w), 1433 (s), 1330 (vw), 1302 (vw), 1271 (vw), 1182 (vw), 1157 (vw), 1128 (vw), 1093 (m), 1027 (w), 1006 (vs), 991 (vs), 918 (w), 851 (vw), 745 (vw), 733 (m), 687 (vs), 617 (vw), 536 (vs), 497 (m), 478 (m), 414 (w).

**(13-Fe):** Kristalline Ausbeute: 150 mg (185 mmol), 71 %. Elementaranalyse [%] berechnet für  $C_{36}H_{30}ClFeO_3P_3Sn$  (813.56): C, 53.15; H, 3.72, gefunden: C, 53.46; H, 3.64.  **$^1H$ -NMR** (400 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: 7.42 (d, 12H,  $CH_{Ph}$ ), 6.93-6.83 (m, 18H,  $CH_{Ph}$ ),  **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (101 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: 140.1, 130.6 (s), 129.5 (s), 128.5 (t).  **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (162 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: 144.9 (s).  **$^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR** (149 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: -466.6 (s). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3071 (vw), 3049 (w), 3002 (vw), 1572 (vw), 1478 (w), 1434 (s), 1181 (vw), 1157 (vw), 1128 (vw), 1093 (s), 1028 (vw), 1005 (vs), 990 (vs), 923 (w), 851 (vw), 735 (w), 688 (vs), 617 (vw), 543 (vs), 503 (s), 410 (m).

#### 4.2.16 [ $\kappa^3$ -Sn(P(O)Ph $_2$ ) $_3$ Ln<sup>III</sup>( $\eta^8$ -Cot)] (14-Y, 14-Ce, 14-Tb, 14-Dy, 14-Er)

200 mg [ $\kappa^3$ -Sn(P(O)Ph $_2$ ) $_3$ K] (0.260 mmol, 1.00 eq.) und das entsprechende [Ln( $\eta^8$ -Cot)I(thf) $_2$ ] (0.260 mmol, 1.00 eq., Ln = Y: 121 mg, Ce: 134 mg, Tb: 139 mg, Dy: 140 mg, Er: 141 mg) wurden in 20 mL THF gelöst. Die Mischung wurde über Nacht gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der wachsartige Rückstand wurde in 20 mL Toluol gelöst und für 1h gerührt. Danach wurden erneut das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 60 mL heißem THF extrahiert. Die anschließende Lagerung dieser Lösung bei Raumtemperatur führte zur Bildung von kristallinem Material. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindungen konnten keine Aussagekräftigen NMR-Spektren aufgenommen werden.

**(14-Y):** Ausbeute: 81 mg (0.0885 mmol), 34 %. Elementaranalyse [%] berechnet für  $C_{44}H_{38}O_3P_3SnY$  (915.32): C, 57.74; H, 4.18. Found: C, 58.85; H, 5.12. **Raman:**  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3053 (vw), 1587 (vw), 1185 (vw), 1160 (vw), 1027 (vw), 999 (m), 748 (vw), 697 (vw), 618 (vw), 550 (vw), 533 (vw), 476 (vw), 419 (vw), 245 (vw), 74 (vs).

**(14-Ce):** Ausbeute: 74 mg (0.0766 mmol), 29 %. Elementaranalyse [%] berechnet für  $C_{44}H_{38}CeO_3P_3Sn$  (966.53): C, 54.68; H, 3.96. Found: C, 54.29; H, 4.20. **Raman:**  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3053 (vw), 1587 (w), 1574 (vw), 1497 (vw), 1185 (vw), 1161 (vw), 1114 (w), 1055 (vw), 1026 (vw),

998 (s), 744 (w), 693 (vw), 618 (vw), 547 (vw), 533 (vw), 485 (vw), 467 (vw), 380 (vw), 261 (vw), 223 (s), 174 (w), 165 (w), 146 (w), 77 (vs). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3853 (vw), 3802 (vw), 3050 (vw), 3008 (vw), 1700 (vw), 1651 (vw), 1559 (vw), 1477 (vw), 1433 (w), 1303 (vw), 1158 (vw), 1109 (m), 1052 (m), 1022 (w), 996 (vw), 944 (vw), 891 (vw), 844 (vw), 739 (w), 686 (vs), 524 (vs), 487 (vs), 420 (vs), 77 (vw).

**(14-Tb):** Ausbeute: 90 mg (0.0913 mmol), 35 %. Elementaranalyse [%] berechnet für C<sub>44</sub>H<sub>38</sub>O<sub>3</sub>P<sub>3</sub>SnTb (985.34): C, 53.63; H, 3.89. Found: C, 53.69; H, 4.11. **Raman:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3053 (w), 2985 (vw), 2955 (vw), 2867 (vw), 1587 (w), 1498 (vw), 1436 (vw), 1184 (vw), 1162 (vw), 1116 (w), 1062 (vw), 1026 (vw), 999 (s), 915 (vw), 902 (vw), 749 (w), 696 (vw), 617 (vw), 549 (vw), 533 (vw), 487 (vw), 396 (vw), 376 (vw), 282 (vw), 258 (vw), 219 (m), 184 (vw), 152 (w), 128 (w), 72 (vs). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3047 (w), 3015 (w), 2970 (vw), 2853 (vw), 1955 (vw), 1887 (vw), 1813 (vw), 1703 (vw), 1653 (vw), 1586 (vw), 1572 (vw), 1479 (w), 1434 (s), 1381 (vw), 1327 (vw), 1305 (vw), 1282 (vw), 1179 (vw), 1158 (vw), 1111 (s), 1058 (vs), 1022 (m), 996 (w), 967 (vw), 895 (w), 846 (vw), 738 (w), 688 (vs), 617 (vw), 560 (vw), 527 (vs), 487 (m), 408 (vw).

**(14-Dy):** Ausbeute: 88 mg (0.0890 mmol), 34 %. **Raman:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3052 (vw), 1587 (w), 1436 (vw), 1186 (vw), 1159 (vw), 1127 (vw), 1027 (vw), 999 (s), 748 (vw), 695 (vw), 617 (vw), 551 (vw), 532 (vw), 394 (vw), 244 (vw), 215 (vw), 75 (vs).

**(14-Er):** Ausbeute: 65 mg (0.0654 mmol), 25 %. Elementaranalyse [%] berechnet für C<sub>44</sub>H<sub>38</sub>ErO<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Sn (993.68): C, 53.18; H, 3.85. Found: C, 52.76; H, 4.03. **Raman:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3052 (vw), 2951 (vw), 2927 (vw), 2899 (vw), 2880 (vw), 1588 (w), 1574 (vw), 1436 (vw), 1186 (vw), 1159 (vw), 1128 (vw), 1105 (vw), 1083 (vw), 1027 (vw), 999 (s), 748 (vw), 695 (vw), 617 (vw), 552 (vw), 533 (vw), 395 (vw), 241 (vw), 213 (vw), 164 (w), 77 (vs). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3855 (vw), 3049 (vw), 1700 (vw), 1652 (vw), 1563 (vw), 1477 (vw), 1432 (w), 1306 (vw), 1242 (vw), 1158 (vw), 1106 (w), 1039 (m), 994 (vw), 845 (vw), 739 (w), 689 (s), 559 (vw), 527 (vs), 487 (m).

#### 4.2.17 [ $\kappa^3$ -Sn(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Ln( $\eta^8$ -Cot<sup>TIPS</sup>)] (15-Y, 15-Dy, 15-Er)

200 mg [ $\kappa^3$ -Sn(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>3</sub>K] (0.26 mmol, 1.00 eq.) and das entsprechende [Ln<sup>III</sup>( $\eta^8$ -Cot<sup>TIPS</sup>)BH<sub>4</sub>(thf)] (0.26 mmol, 1.00 eq., Ln = Y: 154 mg, Dy: 173 mg, Er: 174 mg) wurden in 20 mL THF gelöst. Die Mischung wurde über Nacht gerührt und anschließend das Lösemittel

im Vakuum entfernt. Der so erhaltene Feststoff wurde mit 20 mL Toluol extrahiert. Die so erhaltene Lösung eingeeengt, bis die Ausbildung von mikrokristallinem Material sichtbar war. Anschließende Lagerung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  über Nacht führte zur Ausbildung von zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle.

**(15-Y):** kristalline Ausbeute: 165 mg (0.134 mmol), 52 %.  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: 7.21-7.12 (m, 18H,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.06-7.02 (m, 12H,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 6.86-6.83 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Cot}}$ ), 6.72-6.69 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Cot}}$ ), 1.64 (sept, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$ ,  $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ), 1.09 (dd, 36H,  $^3J_{\text{HH}} = 17.1, 7.5\text{ Hz}$ ,  $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (101 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: 139.2-138.7 (q), 131.2 (s), 130.5-130.3 (m), 129.3-129.2 (m), 100.6 (d), 99.3 (d), 96.0 (d), 94.2 (d), 20.4 (d), 13.2 (s).  **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (79.5 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: 7.49 (s).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (162 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: 68.8 (d,  $^2J_{\text{PY}} = 6.7\text{ Hz}$ ).  **$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (149 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: -438.5 (q,  $^1J_{\text{PSn}} = 1561\text{ Hz}$ ).  **$^{89}\text{Y-NMR}$**  (14.7 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm]: -39.4 (Nur im  $^1\text{H}/^{89}\text{Y}$ -HMBC-Spektrum detektierbar). **Raman:**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3055 (vw), 2946 (vw), 2918 (vw), 2866 (vw), 1588 (w), 1488 (vw), 1472 (vw), 1449 (vw), 1438 (vw), 1229 (vw), 1185 (vw), 1160 (vw), 1120 (vw), 1077 (vw), 1029 (vw), 999 (m), 883 (vw), 758 (vw), 710 (vw), 695 (vw), 618 (vw), 550 (vw), 531 (vw), 494 (vw), 461 (vw), 393 (vw), 281 (vw), 253 (vw), 204 (vw), 167 (w), 80 (vs). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3054 (vw), 3006 (vw), 2941 (vw), 2888 (vw), 2859 (w), 1574 (vw), 1478 (vw), 1462 (vw), 1434 (w), 1381 (vw), 1363 (vw), 1326 (vw), 1303 (vw), 1213 (vw), 1160 (vw), 1116 (m), 1062 (m), 1041 (w), 1023 (vw), 995 (vw), 965 (vw), 932 (w), 880 (w), 769 (vw), 740 (w), 720 (w), 690 (s), 661 (w), 638 (m), 611 (vw), 594 (w), 565 (vw), 526 (vs), 492 (s), 466 (m), 423 (m).

**(15-Dy):** kristalline Ausbeute: 132 mg (0.101 mmol), 39 %. **Raman:**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3056 (w), 2945 (vw), 2905 (vw), 2866 (w), 1588 (w), 1487 (vw), 1185 (vw), 1160 (vw), 1119 (vw), 1076 (vw), 1028 (vw), 999 (m), 883 (vw), 758 (vw), 695 (vw), 618 (vw), 549 (vw), 530 (vw), 492 (vw), 462 (vw), 400 (vw), 200 (vw), 181 (vw), 165 (w), 152 (vw), 77 (vs). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3054 (vw), 2941 (vw), 2859 (w), 1461 (vw), 1434 (w), 1381 (vw), 1326 (vw), 1242 (vw), 1160 (vw), 1116 (m), 1063 (m), 1040 (w), 995 (vw), 965 (vw), 932 (w), 880 (w), 826 (vw), 740 (w), 723 (w), 690 (s), 662 (w), 639 (m), 611 (vw), 594 (w), 564 (vw), 526 (vs), 493 (m), 467 (w), 423 (vw).

**(15-Er):** kristalline Ausbeute: 159 mg (0.122 mmol), 47 %. Elementaranalyse [%] berechnet für  $\text{C}_{62}\text{H}_{78}\text{ErO}_3\text{P}_3\text{Si}_2\text{Sn}$  (1306.36): C, 57.00; H, 6.02. gefunden: C, 56.13; H, 5.85. **Raman:**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3057 (vw), 3007 (vw), 2947 (vw), 2925 (vw), 2864 (vw), 1625 (vw), 1589 (w), 1488 (vw), 1472

(vw), 1447 (vw), 1233 (vw), 1185 (vw), 1159 (vw), 1121 (vw), 1028 (vw), 1000 (m), 884 (vw), 759 (vw), 696 (vw), 618 (vw), 550 (vw), 531 (vw), 166 (w), 79 (vs).

#### 4.2.18 [ $\kappa^3$ -Sn(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Ln( $\kappa^4$ -TPP)] (16-Y, 16-La, 16-Yb, 16-Dy, 16-Ho, 16-Er)

THF (10 mL) wurde zu [ $\kappa^3$ -Sn(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>3</sub>K] (152 mg, 0.200 mmol) und TPPLnCl(dme) (Ln = Y, Dy, Er, Ho, Yb) beziehungsweise [(TPP)La(BH<sub>4</sub>)(thf)<sub>2</sub>] (0.200 mmol) gegeben und die resultierende Mischung für 8 h refluxiert. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand mit 40 mL DCM extrahiert. Gasdiffusion von *n*-Pentan in die DCM-Lösung führte zur Bildung von dunkelvioletten Einkristallen, welche zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Mutterlauge wurde abdekantiert und die Kristalle für 1 h im Vakuum getrocknet und Verbindungen **16-Ln** in Form violetter Kristalle zu erhalten.

**(16-Y):** kristalline Ausbeute: 0.117 g (0.082 mmol), 41 %. Elementaranalyse [%] berechnet für C<sub>80</sub>H<sub>58</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>P<sub>3</sub>SnY (1423.91): C, 67.48; H, 4.11; N, 3.93, gefunden: C, 67.35; H, 4.19; N, 4.51. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8.73 (s, 8H, *H*-Pyrrol), 7.91 (d, 4H, *J* = 7.3 Hz, Ph (ortho)), 7.77 (d, 4H, *J* = 7.4 Hz, Ph (ortho)), 7.63-7.55 (m, 8H, Ph (meta)), 7.40 (t, 4H, *J* = 7.3 Hz, Ph (para)), 6.86 (t, 6H, *J* = 7.6 Hz, PPh (para)), 6.45 (t, 12H, *J* = 7.8 Hz, PPh (meta)), 5.87 (br, 12H, PPh (ortho)). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 150.8 (C<sub>ipso</sub>-Pyrrol), 144.3 (C<sub>ipso</sub>-(Ph und PPh)), 135.1 (C<sub>ortho</sub>-Ph), 134.9 (C<sub>ortho</sub>-Ph), 131.2 (C-Pyrrol), 129.7 (C<sub>para</sub>-PPh), 129.2 (C<sub>ortho</sub>-PPh), 127.7 (C<sub>meta</sub>-PPh), 126.8 (C<sub>meta</sub>-Ph), 126.2 (C<sub>meta</sub>-Ph), 125.7 (C<sub>para</sub>-Ph), 123.2 (-C=C-C-). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3049 (w), 1593 (w), 1514 (w), 1476 (m), 1434 (w), 1326 (w), 1197 (w), 1122 (w), 1178 (m), 1109 (sh), 1081 (m), 1064 (m), 1025 (w), 1003 (w), 981 (s), 845 (w), 794 (m), 749 (m), 734 (m), 723 (m), 690 (s), 658 (sh), 620 (w), 576 (w), 526 (vs), 489 (m), 423 (w).

**(16-La):** kristalline Ausbeute: 0.162 g (0.108 mmol), 54 %. Elementaranalyse [%] berechnet für C<sub>80</sub>H<sub>58</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>P<sub>3</sub>SnLa (1473.91): C, 65.19; H, 3.97; N, 3.80, gefunden: C, 65.49; H, 3.80; N, 3.76. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8.87 (s, 8H, *H*-Pyrrol), 8.25 (bs, 4H, Ph (ortho)), 8.15 (bs, 4H, Ph (ortho)), 7.70 (m, 8H, Ph (meta)), 7.58 (m, 4H, Ph (para)), 6.90 (t, 6H, *J* = 7.4 Hz, PPh (para)), 6.76 (t, 12H, *J* = 7.3 Hz, PPh (meta)), 6.05 (bs, 12H, PPh (ortho)). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 150.2 (C<sub>ipso</sub>-Pyrrol), 144.7 (C<sub>ipso</sub>-(Ph and PPh)), 135.2 (C<sub>ortho</sub>-Ph), 135.1 (C<sub>ortho</sub>-Ph), 131.4 (C-Pyrrole), 129.5 (C<sub>para</sub>-PPh), 128.0 (C<sub>ortho</sub>-PPh), 127.9 (C<sub>meta</sub>-PPh),

126.9 ( $C_{\text{meta}}\text{-Ph}$ ), 126.4 ( $C_{\text{meta}}\text{-Ph}$ ), 125.9 ( $C_{\text{para}}\text{-Ph}$ ), 122.9 ( $-\text{C}=\text{C}-$ ). **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3069 (vw), 3021 (vw), 1573 (vw), 1508 (w), 1468 (w), 1433 (vs), 1322 (m), 1196 (w), 1177 (w), 1156 (vw), 1114 (vs), 1074 (s), 1061 (vs), 1025 (w), 1002 (w), 976 (vs), 877 (vw), 845 (vw), 792 (s), 748 (m), 723 (m), 690 (vs), 657 (m), 576 (w), 524 (vs), 487 (m), 305 (w), 217 (vw), 195 (vw), 189 (vw), 180 (vw), 159 (w).

**(16-Dy):** kristalline Ausbeute: 0.162 g (0.108 mmol), 54 %. Elementaranalyse [%] berechnet für  $\text{C}_{80}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_3\text{P}_3\text{SnDy}$  (1497.50): C, 64.17; H, 3.90; N, 3.74, gefunden: C, 64.06; H, 3.88; N, 3.75. **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3049 (w), 1593 (w), 1514 (w), 1475 (w), 1434 (m), 1326 (w), 1197 (w), 1120 (s), 1080 (m), 1064 (s), 1025 (w), 1003 (w), 981 (s), 845 (w), 793 (s), 748 (m), 723 (m), 690 (vs), 657 (m), 620 (m), 577 (w), 525 (vs), 488 (s), 422 (w).

**(16-Ho):** kristalline Ausbeute: 0.120 g (0.080 mmol), 40 %. Elementaranalyse [%] berechnet für  $\text{C}_{80}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_3\text{P}_3\text{SnHo}$  (1499.93): C, 64.06; H, 3.90; N, 3.74, gefunden: C, 63.69; H, 3.84; N, 3.75. **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3049 (w), 1592 (w), 1515 (w), 1476 (w), 1434 (m), 1326 (w), 1196 (w), 1176 (w), 1121 (s), 1109 (sh), 1080 (m), 1064 (m), 1025 (w), 1003 (w), 981 (s), 845 (w), 828 (w), 794 (s), 751 (m), 723 (m), 690 (vs), 658 (m), 575 (w), 526 (vs), 489 (m), 472 (m), 423 (w).

**(16-Yb):** kristalline Ausbeute: 0.142 g (0.094 mmol), 47 %. Elementaranalyse [%] berechnet für  $\text{C}_{80}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_3\text{P}_3\text{SnYb}$  (1508.05): C, 63.72; H, 3.88; N, 3.72, gefunden: C, 63.82; H, 3.84; N, 3.75. **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3050 (w), 1593 (w), 1517 (w), 1478 (w), 1434 (m), 1327 (w), 1197 (w), 1122 (s), 1109 (sh), 1081 (m), 1064 (m), 1025 (w), 1003 (w), 982 (s), 845 (w), 794 (s), 734 (m), 689 (vs), 658 (m), 620 (m), 577 (w), 525 (vs), 489 (m), 424 (w).

**(16-Er):** kristalline Ausbeute: 0.132 g (0.088 mmol), 44 %. Elementaranalyse [%] berechnet für  $\text{C}_{80}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_3\text{P}_3\text{SnEr}$  (1502.26): C, 63.96; H, 3.89; N, 3.73, gefunden: C, 64.45; H, 3.81; N, 4.43. **IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3049 (w), 1592 (w), 1515 (w), 1476 (w), 1434 (m), 1326 (w), 1196 (w), 1121 (m), 1109 (sh), 1080 (m), 1064 (s), 1025 (w), 1003 (w), 981 (s), 845 (w), 794 (s), 747 (m), 723 (m), 689 (vs), 657 (m), 620 (w), 577 (w), 524 (vs), 488 (m), 423 (w).

**4.2.19  $[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]$  (LXXXII, Ln = Sm, Eu, Yb)**

Toluol (20 mL) wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  zu einer Mischung aus  $[\text{K}(\text{Cnt})]$  (50 mg, 0.320 mmol, 2.00 eq.) und dem entsprechenden  $[\text{Ln}^{\text{II}}\text{I}_2(\text{thf})_2]$  (0.160 mmol, 1.00 eq., Ln = Sm: 87.7 mg, Eu: 88.0 mg, Yb: 91.4 mg) gegeben. Die resultierende Suspension wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h bei  $100^\circ\text{C}$  refluxiert. Anschließend wurde die noch heiße Reaktionsmischung auf  $1/n$   $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]_n$  (0.160 mmol, 1.00 eq., Ln = Sm: 90.8 mg, Eu: 91.0 mg, Yb: 94.4 mg) filtriert. Die so erhaltene Lösung wurde für 12 h bei  $100^\circ\text{C}$  refluxiert und anschließend erneut filtriert um etwaige unlösliche Rückstände zu entfernen. Zur Röntgenbeugungsanalyse geeigneten Kristalle wurden durch langsames Eindampfen der Toluol-Lösungen bei Raumtemperatur und anschließender Lagerung bei  $-10^\circ\text{C}$  gewonnen.

**(Sm):** kristalline Ausbeute: 0.069 g (0.072 mmol), 45 %.

**(Eu):** kristalline Ausbeute: 0.71 g (0.074 mmol), 46 %.

**(Yb):** kristalline Ausbeute: 0.066 g (0.066 mmol), 41 %.

Verbindungen **LXXXII** wurden bereits von Dr. Luca Münzfeld im Rahmen seiner Dissertation (Sm, Eu und Yb durch Salzmetathese und Sm durch Insertion) dargestellt und charakterisiert. Für die analytischen Daten sei an dieser Stelle auf diese Dissertation verwiesen.<sup>[297]</sup>

### 4.3 Kristallographischer Anhang

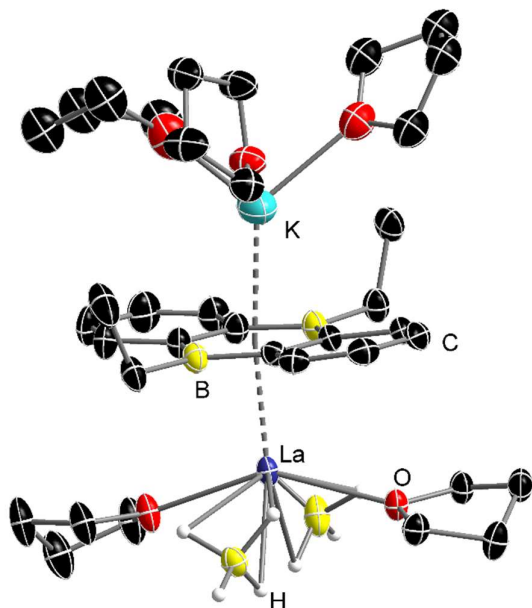
#### 4.3.1 Datensammlung und Verfeinerung

Geeignete Einkristalle unter Mineralöl wurden unter einem Polarisationsmikroskop (*Olympus SZ61*) selektiert und auf einem *MiTeGen-Holder* befestigt. Die Kristalle wurden direkt in den *Cryostream* eines *STOE IPDS 2* (150 K) oder *STOE StadiVari* (zwischen 100 K bis 110 K) Diffraktometers überführt, welche mit einer *Mo-sealed tube* oder einer *MoGenix 3D HF* Röntgenquelle ausgestattet waren (Mo-K $\alpha$ -Strahlung:  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ).

Zunächst erfolgte die Bestimmung der Orientierungsmatrix und der Gitterkonstanten anhand der Orientierungsparameter von 100-1000 Reflexen im gesamten Messbereich aus mehreren Aufnahmen. Hiermit wurde eine geeignete Messstrategie zur Sammlung der nötigen Daten erstellt. Nach erfolgter Messung wurden die Reflexintensitäten durch Anpassung der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil bestimmt und alle Aufnahmen ausgelesen. Die erhaltenen Daten wurden mittels Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur reduziert. Die anschließende Strukturbestimmung erfolgte für alle Strukturen mit den Programmen SHELXS/T und Olex<sup>2</sup> 1.5 mittels *Direct*-, *Patterson*- oder *Intrinsic-Phasing*-Methoden.<sup>[308-310]</sup> Die verbleibenden Nicht-Wasserstoffatome wurden durch aufeinanderfolgende Differenzfouriersynthesen lokalisiert. Die Verfeinerungen wurden mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate gegen  $F_o^2$  für die gesamte Matrix verfeinert. In jedem Fall war die Größe der verbleibenden Restelektronendichten von keiner chemischen Bedeutung.

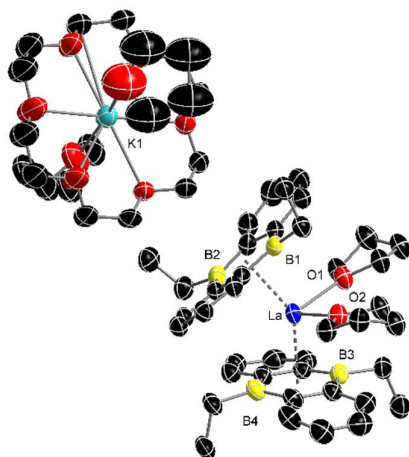
Bilder der Festkörperstrukturen wurden mit dem Programm *Diamond 4.6.5* erstellt und mittels *PovRay 3.7.0* gerendert.<sup>[311]</sup>

Die thermischen Auslenkungsellipsoide der folgenden molekularen Festkörperstrukturen sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Wasserstoffatome – außer frei verfeinerte hydridische – sowie nicht koordinierende Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Bei fehlgeordneten Strukturen wird jeweils nur ein Part (50:50) oder der anteilig wichtigste (ungleich 50:50) gezeigt.

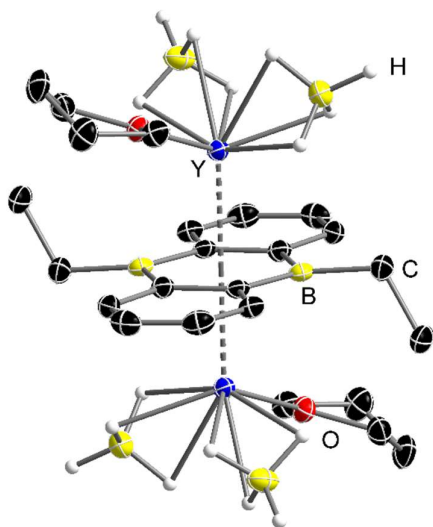
4.3.2  $[\text{K}(\text{thf})_3(\eta^6\text{-DEDBA})\text{La}^{\text{III}}(\eta^3\text{-BH}_4)_2(\text{thf})_2]$ 

Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>66</sub> B <sub>4</sub> KLaO <sub>5</sub>
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.332
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.212
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	800.13
Farbe	rot
Form	Prisma
Größe/ $\text{mm}^3$	0.53×0.47×0.43
Temperatur/K	110
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	9.3755(5)
<i>b</i> /Å	12.5882(7)
<i>c</i> /Å	17.7592(10)
$\alpha/^\circ$	97.351(5)
$\beta/^\circ$	101.009(5)
$\gamma/^\circ$	100.377(4)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	1994.9(2)
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	1
Wellenlänge/Å	0.71073
Strahlungstyp	Mo K $\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	1.877
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	25.995
Gemessene Reflexe	43941
Unabhängige Reflexe	7848
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	7350
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0359
Parameter	530
Beschränkungen	150
Größter Peak	0.771
Tiefstes Loch	-1.524
GooF	1.071
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0985
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0957
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0.0389
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0360
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

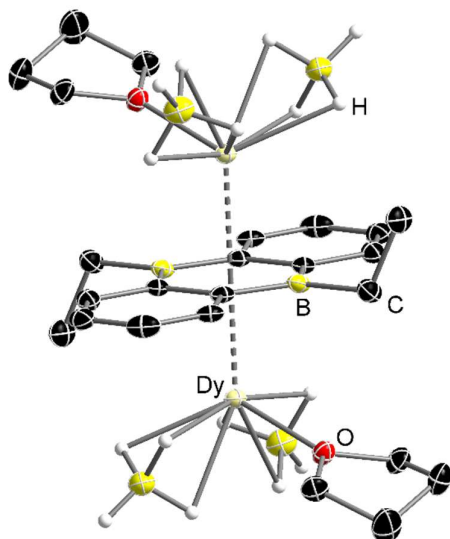


4.3.3  $[\text{K}(\text{18c6})(\text{thf})_2][(\eta^6\text{-DEDBA})_2\text{La}^{\text{III}}(\text{thf})_2]$ 

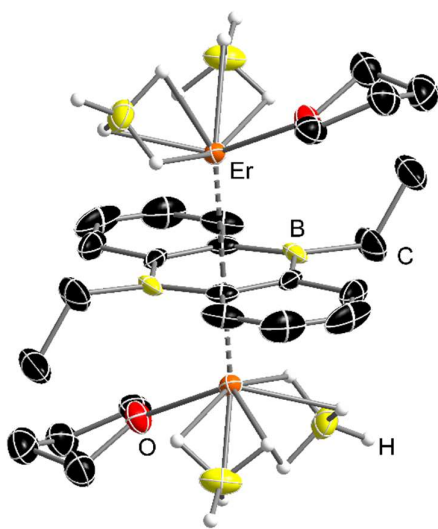
Summenformel	$\text{C}_{60}\text{H}_{93}\text{B}_4\text{KLaO}_{10}$
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.309
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.827
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1195.59
Farbe	rot
Form	block
Größe/ $\text{mm}^3$	$0.24\times 0.14\times 0.02$
Temperatur/K	100
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
$a/\text{\AA}$	21.1191(4)
$b/\text{\AA}$	28.8916(5)
$c/\text{\AA}$	19.8913(6)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	12137.0(5)
<i>Z</i>	8
<i>Z'</i>	1
Wellenlänge/ $\text{\AA}$	0.71073
Strahlungstyp	Mo $\text{K}\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	2.813
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	30.534
Gemessene Reflexe	82624
Unabhängige Reflexe	16437
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	7606
$R_{\text{int}}$	0.0972
Parameter	818
Beschränkungen	643
Größter Peak	1.470
Tiefstes Loch	-1.461
GooF	1.026
$wR_2$ (alle Daten)	0.2894
$wR_2$	0.2208
$R_1$ (alle Daten)	0.2126
$R_1$	0.0969
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

4.3.4  $[(\text{thf})(\eta^3\text{-BH}_4)_2\text{Y}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{Y}^{\text{III}}(\eta^3\text{-BH}_4)_2(\text{thf})]$ 

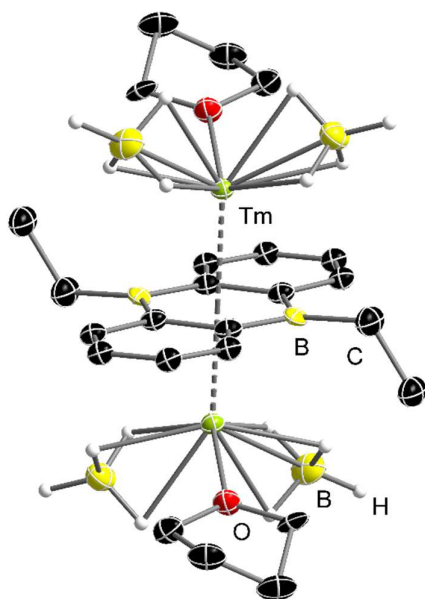
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> B <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Y <sub>2</sub>
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.347
$\mu/\text{mm}^{-1}$	3.836
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	613.32
Farbe	gelb
Form	Block
Größe/ $\text{mm}^3$	0.15×0.10×0.08
Temperatur/K	100
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	9.3968(5)
<i>b</i> /Å	10.7443(6)
<i>c</i> /Å	17.0509(9)
$\alpha/^\circ$	77.561(4)
$\beta/^\circ$	87.548(4)
$\gamma/^\circ$	64.328(4)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	1512.64(15)
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	1
Wellenlänge/Å	0.71073
Strahlungstyp	Mo K $\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	2.888
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	29.934
Gemessene Reflexe	25537
Unabhängige Reflexe	7644
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	5282
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0390
Parameter	373
Beschränkungen	12
Größter Peak	0.502
Tiefstes Loch	-0.858
GooF	1.021
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0836
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0720
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0.0811
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0394
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

4.3.5  $[(\text{thf})(\eta^3\text{-BH}_4)_2\text{Dy}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{Dy}^{\text{III}}(\eta^3\text{-BH}_4)_2(\text{thf})]$ 

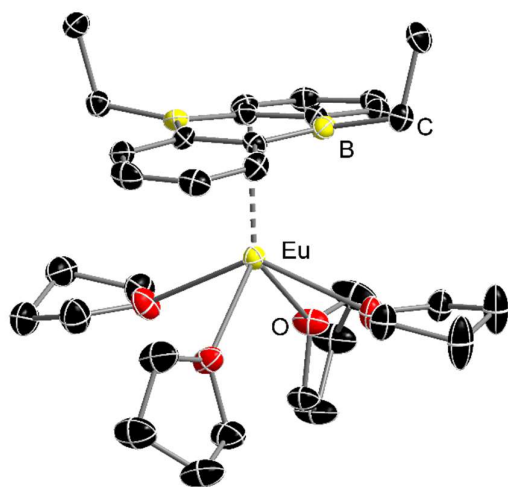
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> B <sub>6</sub> Dy <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.661
$\mu/\text{mm}^{-1}$	4.894
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	760.50
Farbe	orange
Form	Block
Größe/ $\text{mm}^3$	0.43×0.34×0.24
Temperatur/K	110
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	9.4124(4)
<i>b</i> /Å	10.7821(5)
<i>c</i> /Å	17.0546(7)
$\alpha/^\circ$	77.575(4)
$\beta/^\circ$	87.552(3)
$\gamma/^\circ$	64.311(3)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	1520.68(12)
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	1
Wellenlänge/Å	0.71073
Strahlungstyp	Mo K $\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	2.148
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	31.115
Gemessene Reflexe	19612
Unabhängige Reflexe	8182
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	6479
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0300
Parameter	373
Beschränkungen	24
Größter Peak	1.196
Tiefstes Loch	-1.601
GooF	0.987
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0778
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0742
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0.0443
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0329
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

4.3.6  $[(\text{thf})(\eta^3\text{-BH}_4)_2\text{Er}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{Er}^{\text{III}}(\eta^3\text{-BH}_4)_2(\text{thf})]$ 

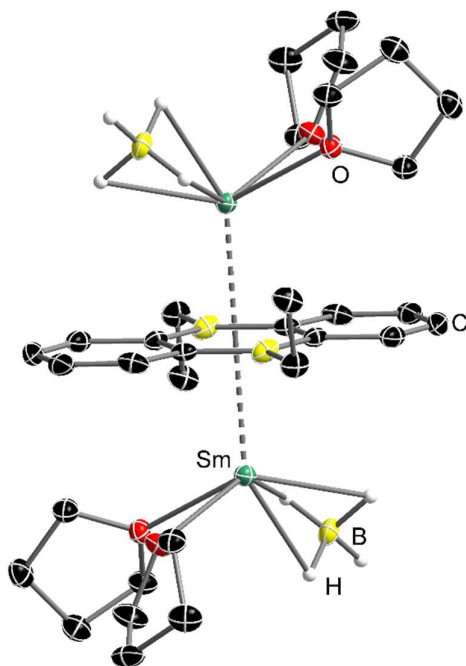
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> B <sub>6</sub> Er <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.719
$\mu/\text{mm}^{-1}$	5.620
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	770.02
Farbe	orange
Form	Rhombus
Größe/ $\text{mm}^3$	$0.80\times 0.60\times 0.40$
Temperatur/K	100
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
$a/\text{\AA}$	11.4865(13)
$b/\text{\AA}$	9.9575(9)
$c/\text{\AA}$	13.0128(15)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	91.384(9)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	1487.9(3)
Z	2
Z'	0.5
Wellenlänge/ $\text{\AA}$	0.71073
Strahlungstyp	Mo K $\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	2.337
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	31.700
Gemessene Reflexe	21802
Unabhängige Reflexe	4287
Reflexe mit $I\geq 2\sigma(I)$	3187
$R_{\text{int}}$	0.0550
Parameter	224
Beschränkungen	56
Größter Peak	1.566
Tiefstes Loch	-2.617
GooF	1.156
$wR_2$ (alle Daten)	0.1265
$wR_2$	0.1042
$R_1$ (alle Daten)	0.0658
$R_1$	0.0420
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

4.3.7  $[(\text{thf})(\eta^3\text{-BH}_4)_2\text{Tm}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{Tm}^{\text{III}}(\eta^3\text{-BH}_4)_2(\text{thf})]$ 

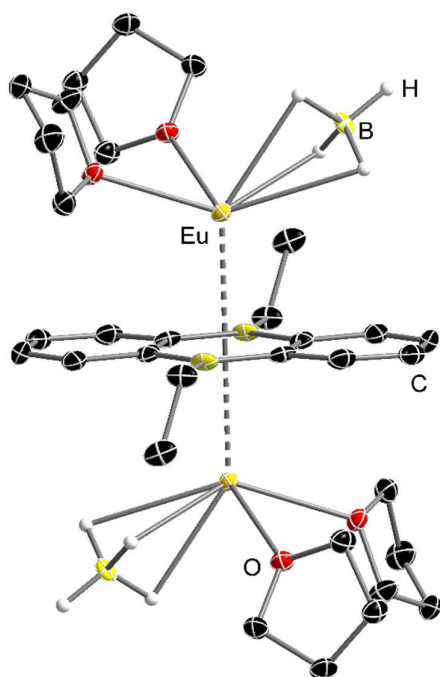
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> B <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Tm <sub>2</sub>
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.686
$\mu/\text{mm}^{-1}$	5.805
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	773.36
Farbe	rot
Form	Block
Größe/ $\text{mm}^3$	0.50×0.25×0.07
Temperatur/K	110
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
$a/\text{\AA}$	11.6038(9)
$b/\text{\AA}$	10.0085(4)
$c/\text{\AA}$	13.1187(9)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	91.237(6)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	1523.21(17)
$Z$	2
$Z'$	0.5
Wellenlänge/ $\text{\AA}$	0.71073
Strahlungstyp	Mo $K_\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	2.319
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	31.378
Gemessene Reflexe	10003
Unabhängige Reflexe	4145
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	3082
$R_{\text{int}}$	0.0302
Parameter	278
Beschränkungen	147
Größter Peak	0.927
Tiefstes Loch	-0.943
GooF	0.934
$wR_2$ (alle Daten)	0.0616
$wR_2$	0.0592
$R_1$ (alle Daten)	0.0455
$R_1$	0.0299
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

4.3.8  $[(\eta^6\text{-DEDBA})\text{Eu}^{\text{II}}(\text{thf})_4]$ 

Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>50</sub> B <sub>2</sub> EuO <sub>4</sub>
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.415
$\mu/\text{mm}^{-1}$	2.021
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	672.30
Farbe	gelb
Form	Bruchstück
Größe/ $\text{mm}^3$	0.24×0.16×0.06
Temperatur/K	110
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
$a/\text{\AA}$	9.1712(4)
$b/\text{\AA}$	18.6694(6)
$c/\text{\AA}$	18.5224(8)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	95.841(3)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	3155.0(2)
$Z$	4
$Z'$	1
Wellenlänge/ $\text{\AA}$	0.71073
Strahlungstyp	Mo $K_\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	2.182
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	31.318
Gemessene Reflexe	18998
Unabhängige Reflexe	8475
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	5808
$R_{\text{int}}$	0.0374
Parameter	354
Beschränkungen	0
Größter Peak	1.334
Tiefstes Loch	-0.875
GooF	1.001
$wR_2$ (alle Daten)	0.1006
$wR_2$	0.0886
$R_1$ (alle Daten)	0.0829
$R_1$	0.0436
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

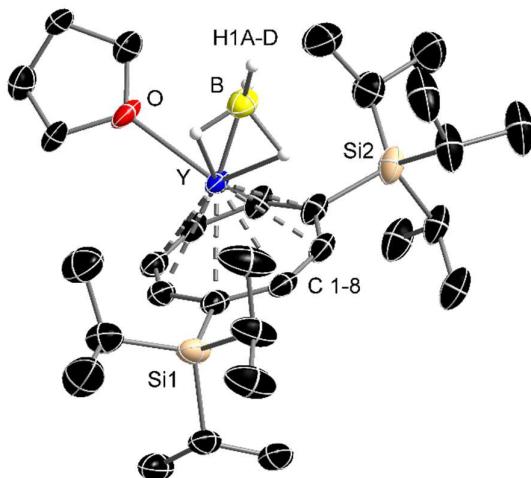
4.3.9  $[(\text{thf})_2(\text{BH}_4)\text{Sm}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{DEDBA})\text{Sm}^{\text{II}}(\text{BH}_4)(\text{thf})_2]$ 

Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>58</sub> B <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Sm <sub>2</sub>
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.606
$\mu/\text{mm}^{-1}$	3.338
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	850.72
Farbe	rot
Form	Fragment
Größe/ $\text{mm}^3$	0.06×0.05×0.03
Temperatur/K	100
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	8.5683(4)
<i>b</i> /Å	9.8588(5)
<i>c</i> /Å	11.8140(7)
$\alpha/^\circ$	66.743(4)
$\beta/^\circ$	73.863(4)
$\gamma/^\circ$	86.175(4)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	879.70(9)
<i>Z</i>	1
<i>Z'</i>	0.5
Wellenlänge/Å	0.71073
Strahlungstyp	Mo K $\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	3.075
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	25.994
Gemessene Reflexe	16293
Unabhängige Reflexe	3460
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	2797
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0663
Parameter	207
Beschränkungen	6
Größter Peak	0.824
Tiefstes Loch	-1.183
GooF	0.977
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0761
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0713
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0.0552
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0370
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

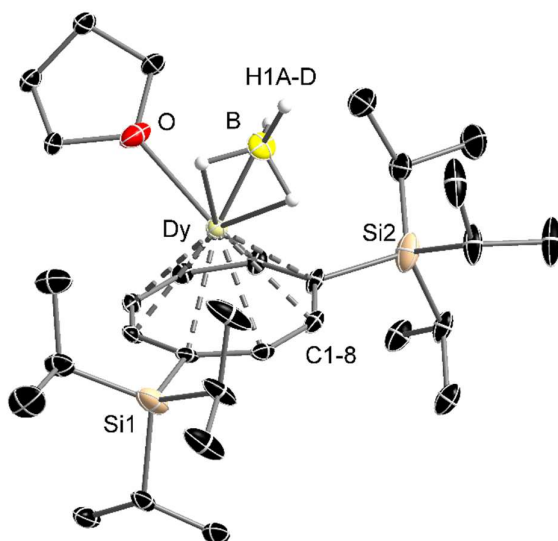
4.3.10  $[(\text{thf})_2(\text{BH}_4)\text{Eu}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{DEDBA})\text{Eu}^{\text{II}}(\text{BH}_4)(\text{thf})_2]$ 

Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{B}_4\text{Eu}_2\text{O}_4$
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.652
$\mu/\text{mm}^{-1}$	3.653
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	853.94
Farbe	rot
Form	block
Größe/ $\text{mm}^3$	$0.12\times 0.09\times 0.06$
Temperatur/K	100
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	8.4953(9)
$b/\text{\AA}$	9.7832(11)
$c/\text{\AA}$	11.7107(13)
$\alpha/^\circ$	66.724(8)
$\beta/^\circ$	74.092(8)
$\gamma/^\circ$	86.545(9)
$V/\text{\AA}^3$	858.56(17)
$Z$	1
$Z'$	0.5
Wellenlänge/ $\text{\AA}$	0.71073
Strahlungstyp	Mo $\text{K}\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	1.968
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	31.344
Gemessene Reflexe	13747
Unabhängige Reflexe	4577
Reflexe mit $I\geq 2\sigma(I)$	3935
$R_{\text{int}}$	0.0319
Parameter	207
Beschränkungen	9
Größter Peak	1.656
Tiefstes Loch	-1.566
GooF	1.126
$wR_2$ (alle Daten)	0.0928
$wR_2$	0.0752
$R_1$ (alle Daten)	0.0500
$R_1$	0.0341
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

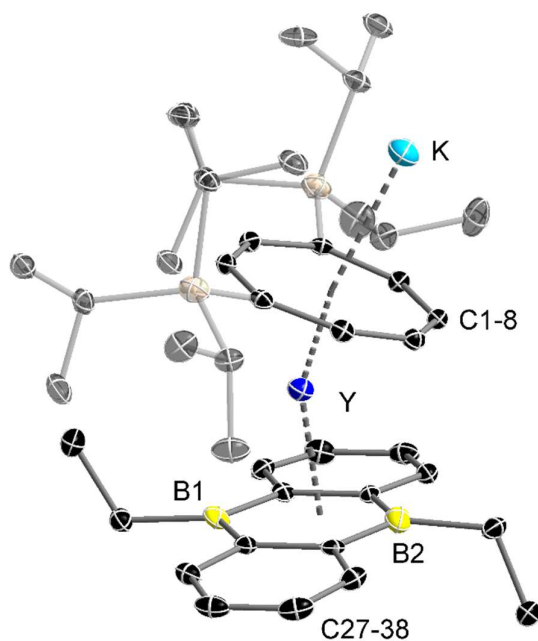


4.3.11  $[\text{Y}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{BH}_4(\text{thf})]$ 

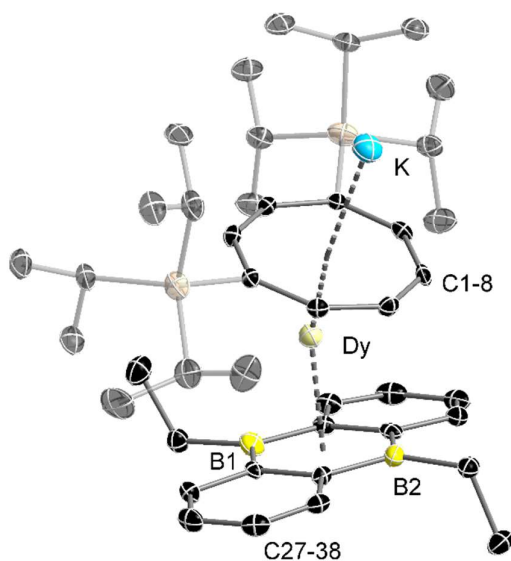
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>60</sub> BOSi <sub>2</sub> Y
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.185
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.848
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	592.68
Farbe	farblos
Form	Plättchen
Größe/ $\text{mm}^3$	0.50×0.25×0.10
Temperatur/K	110
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
$a/\text{\AA}$	15.8107(14)
$b/\text{\AA}$	24.8331(19)
$c/\text{\AA}$	8.4596(6)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	3321.5(5)
$Z$	4
$Z'$	0.5
Wellenlänge/ $\text{\AA}$	0.71073
Strahlungstyp	Mo K $\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	2.543
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	30.279
Gemessene Reflexe	17900
Unabhängige Reflexe	4579
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	3299
$R_{\text{int}}$	0.0968
Parameter	198
Beschränkungen	3
Größter Peak	0.993
Tiefstes Loch	-1.374
GooF	1.033
$wR_2$ (alle Daten)	0.2199
$wR_2$	0.1890
$R_1$ (alle Daten)	0.1103
$R_1$	0.0765
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

4.3.12  $[\text{Dy}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{BH}_4(\text{thf})]$ 

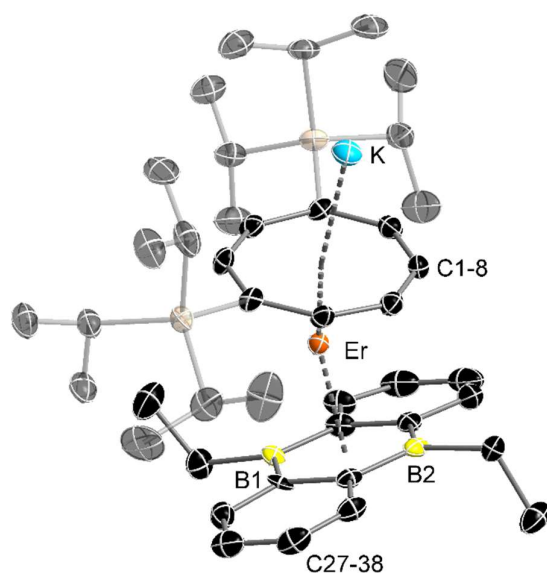
Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{BDyOSi}_2$
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.332
$\mu/\text{mm}^{-1}$	2.341
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	666.27
Farbe	gelb
Form	Plättchen
Größe/ $\text{mm}^3$	$0.27 \times 0.10 \times 0.02$
Temperatur/K	100
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
$a/\text{\AA}$	15.7988(6)
$b/\text{\AA}$	24.8290(11)
$c/\text{\AA}$	8.4683(3)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	3321.8(2)
$Z$	4
$Z'$	0.5
Wellenlänge/ $\text{\AA}$	0.71073
Strahlungstyp	Mo $K_\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	2.541
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	25.995
Gemessene Reflexe	22072
Unabhängige Reflexe	3343
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	2778
$R_{\text{int}}$	0.0416
Parameter	197
Beschränkungen	4
Größter Peak	0.588
Tiefstes Loch	-0.913
GooF	0.985
$wR_2$ (alle Daten)	0.0644
$wR_2$	0.0619
$R_1$ (alle Daten)	0.0361
$R_1$	0.0262
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

4.3.13  $[\text{K}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Y}^{\text{III}}(\eta^6\text{-DEDBA})]_n$ 

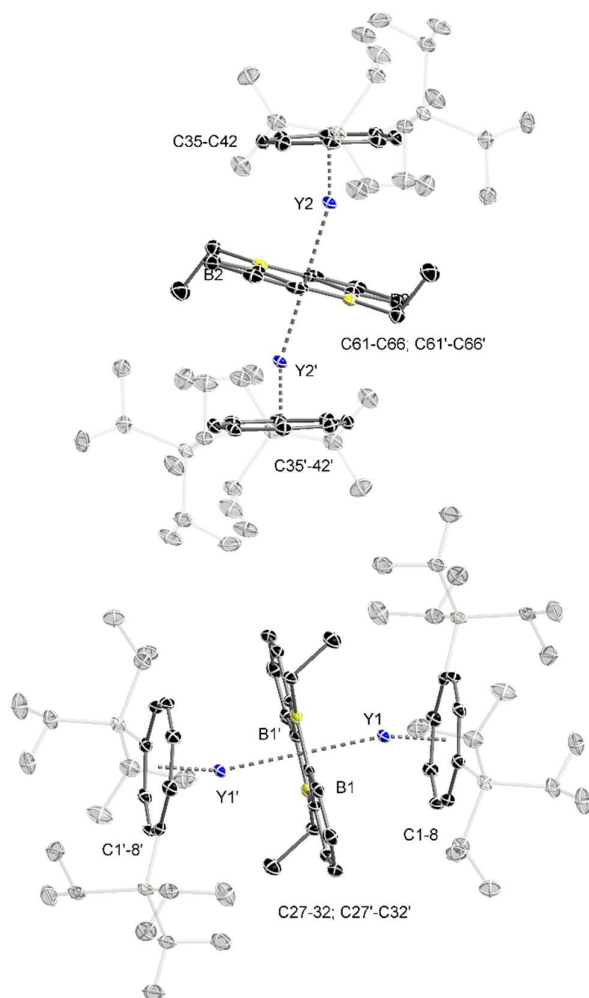
Summenformel	C <sub>49</sub> H <sub>74</sub> B <sub>2</sub> KSi <sub>2</sub> Y
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.247
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.435
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	868.89
Farbe	orange
Form	Block
Größe/ $\text{mm}^3$	0.50×0.30×0.10
Temperatur/K	110
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
$a/\text{\AA}$	15.9586(11)
$b/\text{\AA}$	16.7973(9)
$c/\text{\AA}$	17.2598(10)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	4626.7(5)
Z	4
Z'	1
Wellenlänge/ $\text{\AA}$	0.71073
Strahlungstyp	Mo K $\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	2.119
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	31.912
Gemessene Reflexe	134497
Unabhängige Reflexe	14467
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	10909
$R_{\text{int}}$	0.0568
Parameter	511
Beschränkungen	0
Größter Peak	1.074
Tiefstes Loch	-2.148
GooF	1.161
$wR_2$ (alle Daten)	0.1347
$wR_2$	0.0902
$R_1$ (alle Daten)	0.1044
$R_1$	0.0478
Flack Parameter	-0.019(2)
Hooft Parameter	-0.0141(9)

4.3.14  $[\text{K}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Dy}^{\text{III}}(\eta^6\text{-DEDBA})]_n$ 

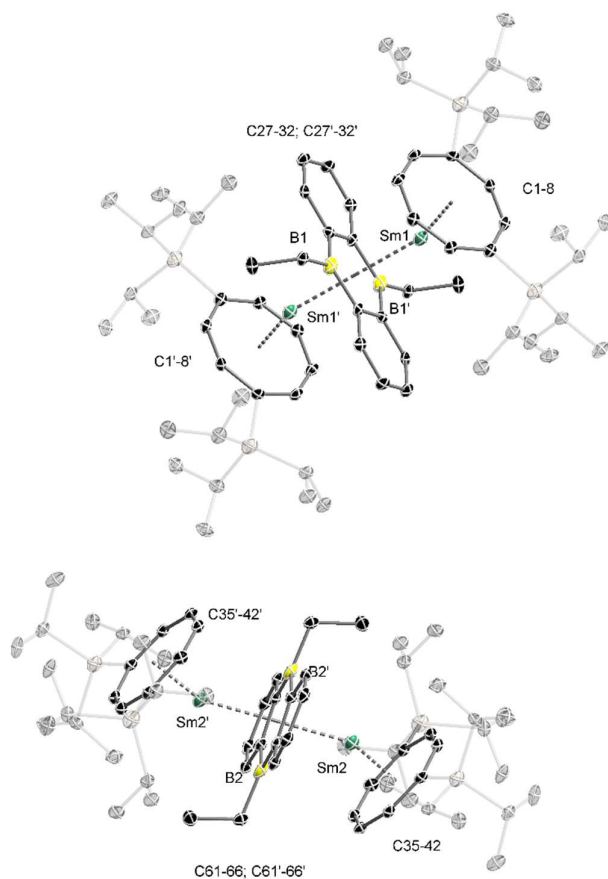
Summenformel	C <sub>49</sub> H <sub>74</sub> B <sub>2</sub> DyKSi <sub>2</sub>
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.326
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.753
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	942.48
Farbe	rot
Form	block
Größe/ $\text{mm}^3$	0.16×0.13×0.09
Temperatur/K	100
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
$a/\text{\AA}$	16.0065(6)
$b/\text{\AA}$	16.9684(4)
$c/\text{\AA}$	17.3881(4)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	4722.7(2)
$Z$	4
$Z'$	1
Wellenlänge/ $\text{\AA}$	0.71073
Strahlungstyp	Mo K $\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	2.105
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	29.870
Gemessene Reflexe	64282
Unabhängige Reflexe	12390
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	9189
$R_{\text{int}}$	0.0451
Parameter	512
Beschränkungen	0
Größter Peak	1.144
Tiefstes Loch	-1.871
GooF	0.896
$wR_2$ (alle Daten)	0.0525
$wR_2$	0.0495
$R_1$ (alle Daten)	0.0526
$R_1$	0.0288
Flack Parameter	0.351(8)
Hooft Parameter	0.005(4)

4.3.15  $[\text{K}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Er}^{\text{III}}(\eta^6\text{-DEDBA})]_n$ 

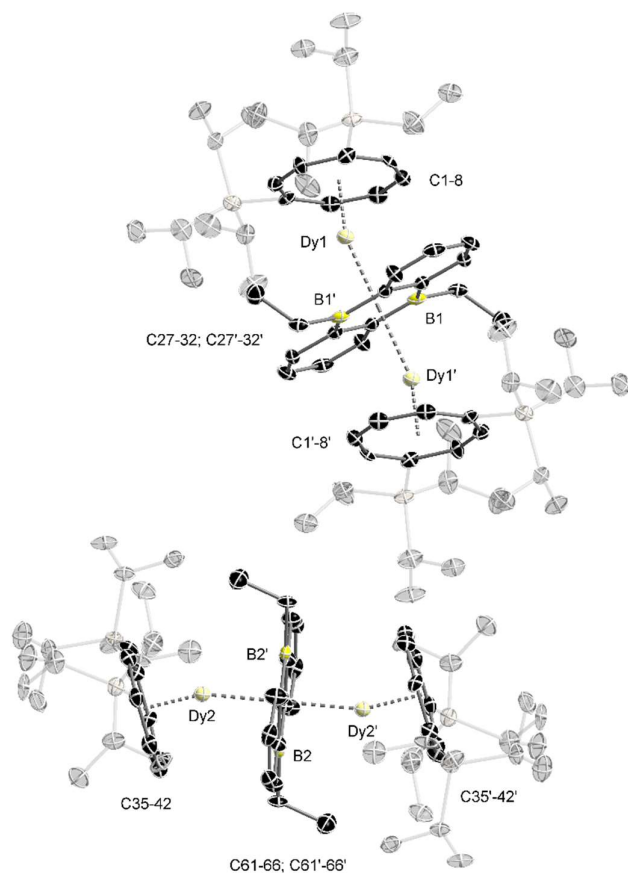
Summenformel	C <sub>49</sub> H <sub>74</sub> B <sub>2</sub> ErKSi <sub>2</sub>
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.360
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.988
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	947.24
Farbe	rot
Form	Stab
Größe/ $\text{mm}^3$	0.89×0.63×0.44
Temperatur/K	100
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
$a/\text{\AA}$	15.9586(11)
$b/\text{\AA}$	16.7973(9)
$c/\text{\AA}$	17.2598(10)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	4626.7(5)
$Z$	4
$Z'$	1
Wellenlänge/ $\text{\AA}$	0.71073
Strahlungstyp	Mo $K_\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	2.119
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	31.760
Gemessene Reflexe	35134
Unabhängige Reflexe	13221
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	11046
$R_{\text{int}}$	0.0372
Parameter	512
Beschränkungen	0
Größter Peak	2.471
Tiefstes Loch	-1.924
GooF	1.153
$wR_2$ (alle Daten)	0.1195
$wR_2$	0.0892
$R_1$ (alle Daten)	0.0631
$R_1$	0.0394
Flack Parameter	0.484(15)
Hooft Parameter	0.007(4)

4.3.16  $[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Y}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{Y}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ 

Summenformel	C <sub>68</sub> H <sub>114</sub> B <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> Y <sub>2</sub>
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.217
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.810
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1243.39
Farbe	gelb
Form	Bruchstück
Größe/ $\text{mm}^3$	0.25×0.18×0.14
Temperatur/K	100
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	13.6421(5)
<i>b</i> /Å	13.9102(5)
<i>c</i> /Å	17.9368(7)
$\alpha/^\circ$	88.895(3)
$\beta/^\circ$	88.081(3)
$\gamma/^\circ$	85.999(3)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	3393.1(2)
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	1
Wellenlänge/Å	0.71073
Strahlungstyp	Mo K $\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	1.841
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	27.926
Gemessene Reflexe	49191
Unabhängige Reflexe	15205
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	10562
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0437
Parameter	711
Beschränkungen	0
Größter Peak	0.699
Tiefstes Loch	-0.517
GooF	0.963
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0974
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0891
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0.0740
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0403
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

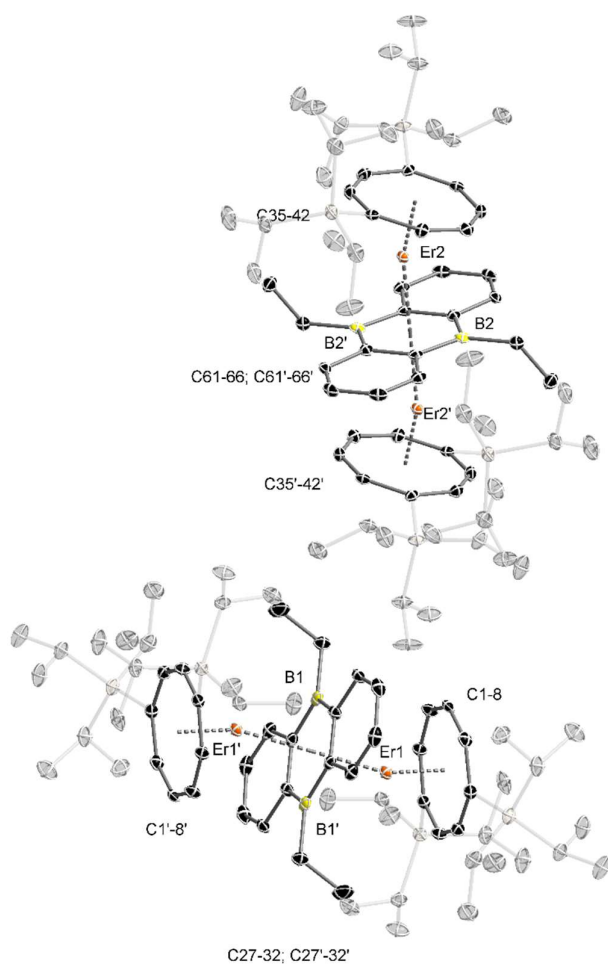
4.3.17  $[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Sm}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{Sm}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ 

Summenformel	C <sub>68</sub> H <sub>114</sub> B <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> Sm <sub>2</sub>
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.321
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.799
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1366.27
Farbe	schwarz
Form	Block
Größe/ $\text{mm}^3$	0.56×0.41×0.37
Temperatur/K	100
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	13.7781(5)
<i>b</i> /Å	13.9583(5)
<i>c</i> /Å	17.9111(6)
$\alpha/^\circ$	89.139(3)
$\beta/^\circ$	87.884(3)
$\gamma/^\circ$	86.427(3)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	3435.3(2)
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	1
Wellenlänge/Å	0.71073
Strahlungstyp	Mo K $\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	1.841
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	25.999
Gemessene Reflexe	34828
Unabhängige Reflexe	13355
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	11175
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0446
Parameter	711
Beschränkungen	0
Größter Peak	3.680
Tiefstes Loch	-1.411
GooF	1.015
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1584
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.1538
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0.0636
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0569
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

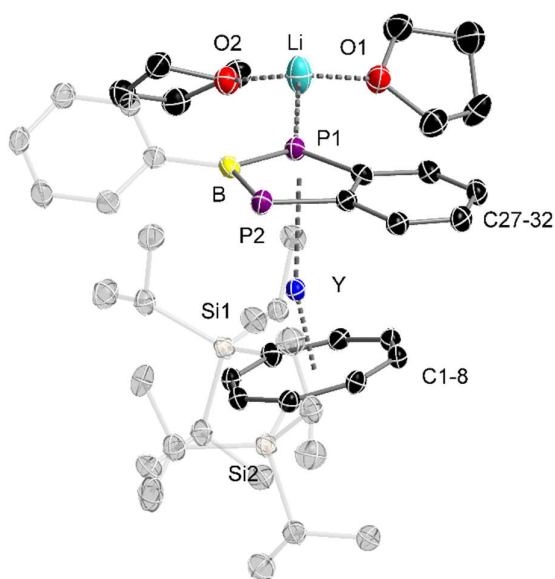
4.3.18  $[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Dy}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{Dy}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ 

Summenformel	C <sub>68</sub> H <sub>114</sub> B <sub>2</sub> Dy <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.392
$\mu/\text{mm}^{-1}$	2.345
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1390.57
Farbe	rot
Form	Bruchstück
Größe/ $\text{mm}^3$	0.66×0.59×0.53
Temperatur/K	100
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	13.5427(12)
<i>b</i> /Å	13.8121(12)
<i>c</i> /Å	17.7912(14)
$\alpha/^\circ$	89.016(7)
$\beta/^\circ$	88.305(7)
$\gamma/^\circ$	85.998(7)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	3318.0(5)
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	1
Wellenlänge/Å	0.71073
Strahlungstyp	Mo K $\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	1.856
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	26.000
Gemessene Reflexe	39774
Unabhängige Reflexe	13020
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	9876
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0758
Parameter	711
Beschränkungen	6
Größter Peak	4.821
Tiefstes Loch	-2.561
GooF	1.076
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.2051
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.1842
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0.1083
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0800
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

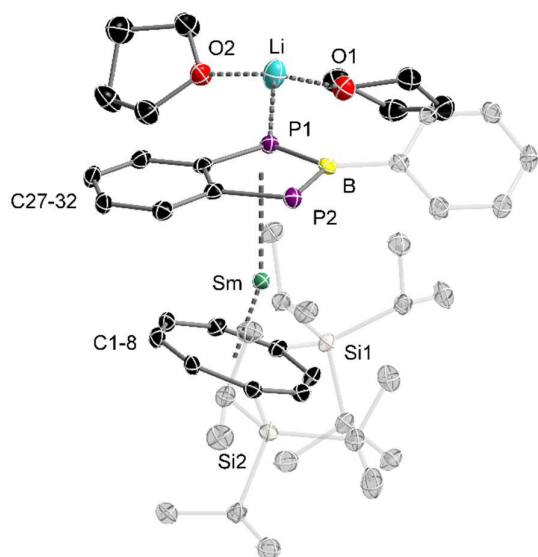


4.3.19  $[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Er}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DEDBA})\text{Er}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ 

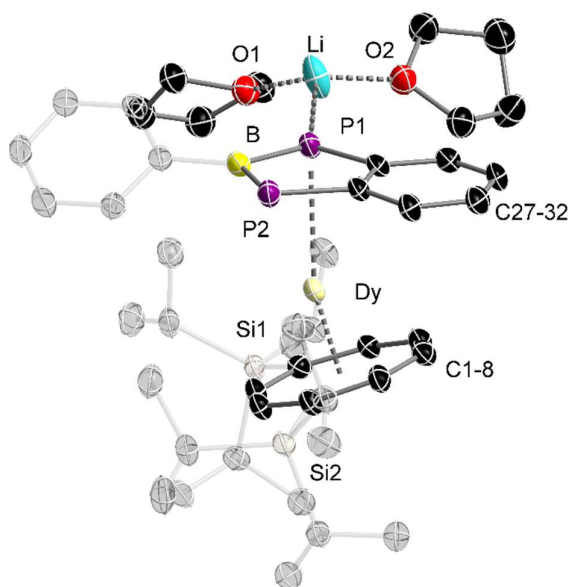
Summenformel	C <sub>68</sub> H <sub>114</sub> B <sub>2</sub> Er <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.376
$\mu/\text{mm}^{-1}$	2.576
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1400.09
Farbe	gelb
Form	Bruchstück
Größe/ $\text{mm}^3$	0.26×0.18×0.12
Temperatur/K	100
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	13.6060(4)
<i>b</i> /Å	13.8900(4)
<i>c</i> /Å	17.9347(6)
$\alpha/^\circ$	88.914(2)
$\beta/^\circ$	88.203(2)
$\gamma/^\circ$	85.803(2)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	3378.21(18)
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	1
Wellenlänge/Å	0.71073
Strahlungstyp	Mo K $\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	1.470
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	27.948
Gemessene Reflexe	50350
Unabhängige Reflexe	15085
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	11128
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0284
Parameter	711
Beschränkungen	0
Größter Peak	0.992
Tiefstes Loch	-1.050
GooF	0.943
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0545
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0520
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0.0408
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0265
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

4.3.20  $[\text{Li}(\text{thf})_2(\eta^5\text{-L}^{\text{DPB}})\text{Y}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ 

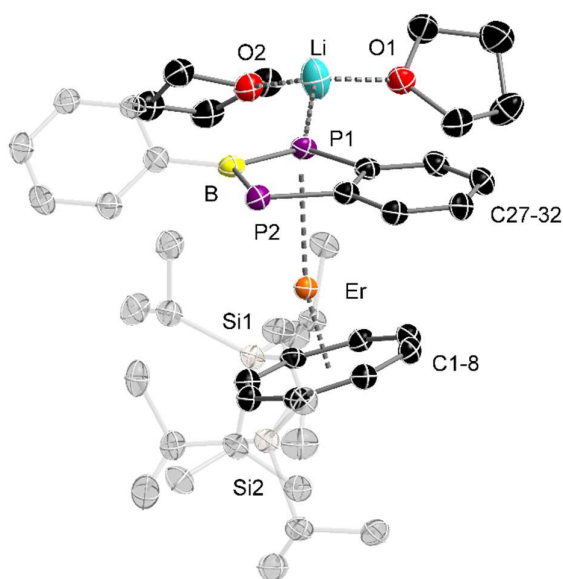
Summenformel	$\text{C}_{53}\text{H}_{81}\text{BLiO}_2\text{P}_2\text{Si}_2\text{Y}$
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.252
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.274
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	974.95
Farbe	farblos
Form	Bruchstück
Größe/ $\text{mm}^3$	$0.38\times 0.24\times 0.12$
Temperatur/K	100
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	13.1868(8)
$b/\text{\AA}$	13.5566(8)
$c/\text{\AA}$	15.4010(10)
$\alpha/^\circ$	84.033(5)
$\beta/^\circ$	71.954(5)
$\gamma/^\circ$	81.965(5)
$V/\text{\AA}^3$	2586.7(3)
$Z$	2
$Z'$	1
Wellenlänge/ $\text{\AA}$	0.71073
Strahlungstyp	Mo $K_\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	2.931
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	25.999
Gemessene Reflexe	33619
Unabhängige Reflexe	10148
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	7205
$R_{\text{int}}$	0.0578
Parameter	572
Beschränkungen	0
Größter Peak	0.689
Tiefstes Loch	-0.810
GooF	1.030
$wR_2$ (alle Daten)	0.1225
$wR_2$	0.1044
$R_1$ (alle Daten)	0.0887
$R_1$	0.0488
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

4.3.21 [Li(thf)<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-L<sup>DPB</sup>)Sm<sup>III</sup>(η<sup>8</sup>-Cot<sup>TIPS</sup>)]

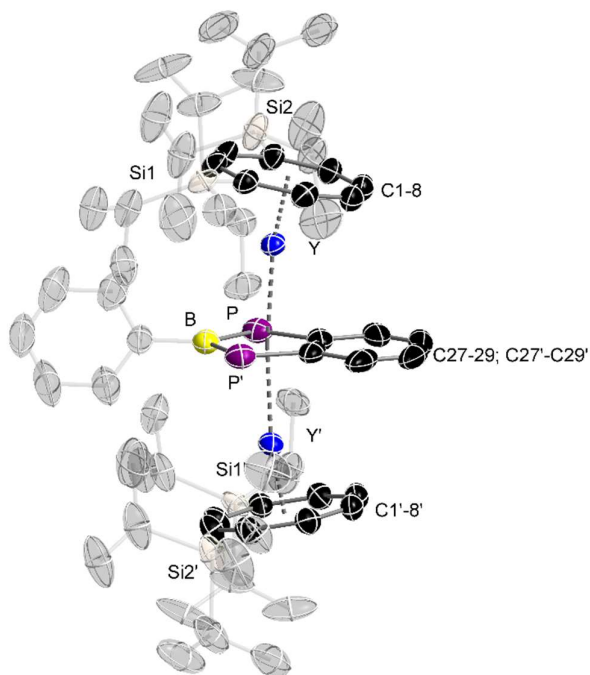
Summenformel	C <sub>53</sub> H <sub>81</sub> BLiO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Sm
ρ <sub>calc</sub> /g·cm <sup>-3</sup>	1.324
μ/mm <sup>-1</sup>	1.275
Molare Masse/g·mol <sup>-1</sup>	1036.39
Farbe	rot
Form	Stab
Größe/mm <sup>3</sup>	0.34×0.16×0.06
Temperatur/K	100
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a/Å	13.2065(6)
b/Å	13.6177(6)
c/Å	15.4274(7)
α/°	83.888(4)
β/°	71.686(4)
γ/°	81.557(4)
V/Å <sup>3</sup>	2600.0(2)
Z	2
Z'	1
Wellenlänge/Å	0.71073
Strahlungstyp	Mo K <sub>α</sub>
θ <sub>min</sub> /°	3.031
θ <sub>max</sub> /°	29.869
Gemessene Reflexe	33792
Unabhängige Reflexe	12847
Reflexe mit I ≥ 2 σ(I)	9083
R <sub>int</sub>	0.0373
Parameter	572
Beschränkungen	0
Größter Peak	0.944
Tiefstes Loch	-1.697
GooF	0.888
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0664
wR <sub>2</sub>	0.0623
R <sub>1</sub> (alle Daten)	0.0567
R <sub>1</sub>	0.0333
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

4.3.22  $[\text{Li}(\text{thf})_2(\eta^5\text{-L}^{\text{DPB}})\text{Dy}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ 

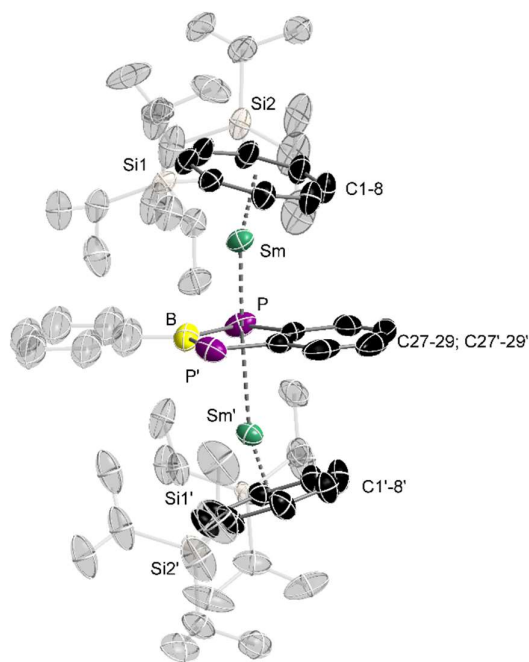
Summenformel	C <sub>53</sub> H <sub>81</sub> BDyLiO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.344
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.588
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1048.54
Farbe	gelb
Form	Stab
Größe/ $\text{mm}^3$	0.27×0.15×0.06
Temperatur/K	100
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
$a/\text{\AA}$	13.2007(7)
$b/\text{\AA}$	13.5632(6)
$c/\text{\AA}$	15.4163(8)
$\alpha/^\circ$	84.026(4)
$\beta/^\circ$	71.830(4)
$\gamma/^\circ$	81.964(4)
$V/\text{\AA}^3$	2591.4(2)
Z	2
Z'	1
Wellenlänge/ $\text{\AA}$	0.71073
Strahlungstyp	Mo K $\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	2.931
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	29.909
Gemessene Reflexe	40918
Unabhängige Reflexe	13062
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	10127
$R_{\text{int}}$	0.0429
Parameter	572
Beschränkungen	0
Größter Peak	1.805
Tiefstes Loch	-3.695
GooF	1.191
$wR_2$ (alle Daten)	0.1644
$wR_2$	0.1436
$R_1$ (alle Daten)	0.0813
$R_1$	0.0552
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

4.3.23 [Li(thf)<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-L<sup>DPB</sup>)Er<sup>III</sup>(η<sup>8</sup>-Cot<sup>TIPS</sup>)]

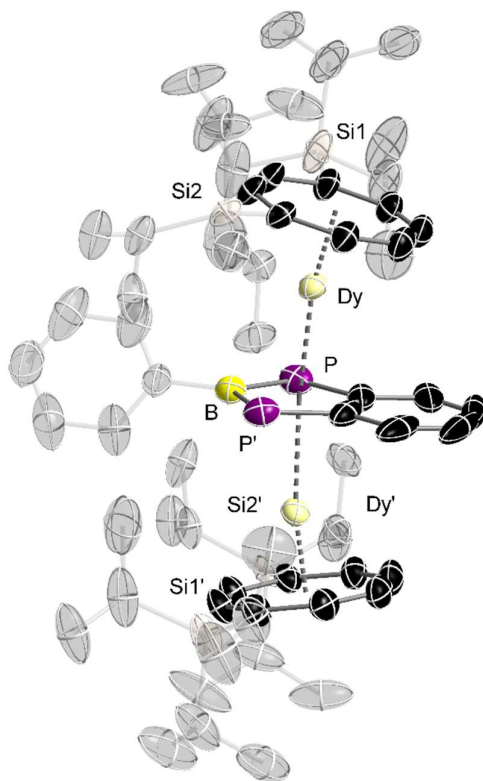
Summenformel	C <sub>53</sub> H <sub>81</sub> BErLiO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
ρ <sub>calc</sub> /g·cm <sup>-3</sup>	1.354
μ/mm <sup>-1</sup>	1.771
Molare Masse/g·mol <sup>-1</sup>	1053.30
Farbe	farblos
Form	Plättchen
Größe/mm <sup>3</sup>	0.15×0.09×0.05
Temperatur/K	100
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a/Å	13.1834(6)
b/Å	13.5538(6)
c/Å	15.3816(6)
α/°	84.123(3)
β/°	71.917(3)
γ/°	82.148(3)
V/Å <sup>3</sup>	2583.0(2)
Z	2
Z'	1
Wellenlänge/Å	0.71073
Strahlungstyp	Mo K <sub>α</sub>
θ <sub>min</sub> /°	2.990
θ <sub>max</sub> /°	29.858
Gemessene Reflexe	39314
Unabhängige Reflexe	12967
Reflexe mit I ≥ 2 σ(I)	9133
R <sub>int</sub>	0.0526
Parameter	572
Beschränkungen	0
Größter Peak	1.798
Tiefstes Loch	-3.157
GooF	0.978
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1234
wR <sub>2</sub>	0.1116
R <sub>1</sub> (alle Daten)	0.0806
R <sub>1</sub>	0.0502
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

4.3.24  $[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Y}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-L}^{\text{DPB}})\text{Y}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ 

Summenformel	C <sub>64</sub> H <sub>105</sub> BP <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> Y <sub>2</sub>
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.227
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.879
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1237.40
Farbe	gelb
Form	Block
Größe/ $\text{mm}^3$	0.41×0.37×0.32
Temperatur/K	110
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
$a/\text{\AA}$	18.0379(10)
$b/\text{\AA}$	15.1667(6)
$c/\text{\AA}$	25.7568(14)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	108.094(4)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	6698.0(6)
Z	4
Z'	0.5
Wellenlänge/ $\text{\AA}$	0.71073
Strahlungstyp	Mo K $\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	2.126
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	30.156
Gemessene Reflexe	18488
Unabhängige Reflexe	8016
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	4986
$R_{\text{int}}$	0.0449
Parameter	343
Beschränkungen	0
Größter Peak	0.667
Tiefstes Loch	-0.662
GooF	1.075
$wR_2$ (alle Daten)	0.1677
$wR_2$	0.1444
$R_1$ (alle Daten)	0.1311
$R_1$	0.0707
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

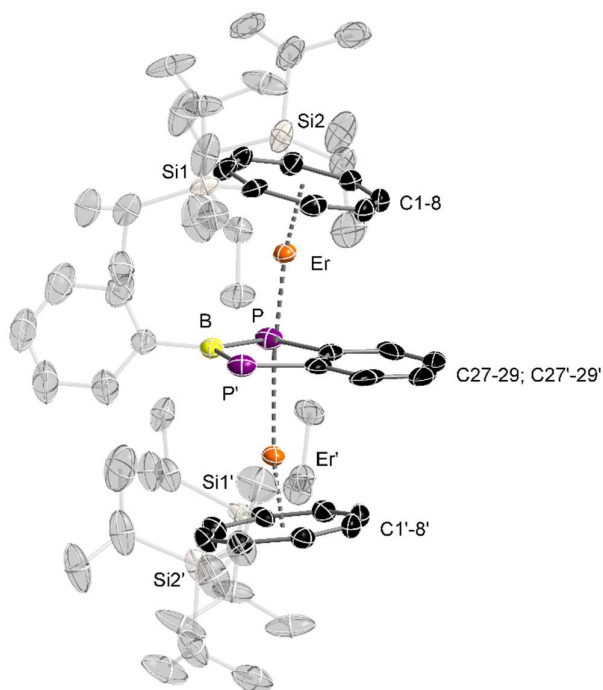
4.3.25  $[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Sm}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-L}^{\text{DPB}})\text{Sm}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ 

Summenformel	C <sub>64</sub> H <sub>106</sub> BP <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> Sm <sub>2</sub>
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.332
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.866
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1361.29
Farbe	blau
Form	Block
Größe/ $\text{mm}^3$	0.21×0.14×0.08
Temperatur/K	110
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
$a/\text{\AA}$	18.6180(7)
$b/\text{\AA}$	15.0861(5)
$c/\text{\AA}$	25.6580(9)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	109.637(3)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	6787.5(4)
Z	4
Z'	0.5
Wellenlänge/ $\text{\AA}$	0.71073
Strahlungstyp	Mo K $\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	1.795
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	30.124
Gemessene Reflexe	21576
Unabhängige Reflexe	8442
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	6106
$R_{\text{int}}$	0.0237
Parameter	438
Beschränkungen	76
Größter Peak	1.356
Tiefstes Loch	-1.230
GooF	1.066
$wR_2$ (alle Daten)	0.1135
$wR_2$	0.0974
$R_1$ (alle Daten)	0.0705
$R_1$	0.0420
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

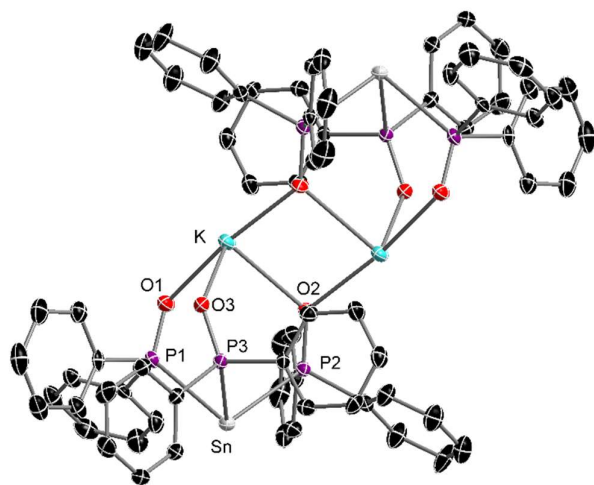
4.3.26  $[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Dy}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-L}^{\text{DPB}})\text{Dy}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ 

Summenformel	C <sub>64</sub> H <sub>105</sub> BDy <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.366
$\mu/\text{mm}^{-1}$	2.358
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1384.58
Farbe	gelb
Form	Bruchstück
Größe/ $\text{mm}^3$	0.46×0.33×0.23
Temperatur/K	100
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
$a/\text{\AA}$	18.0901(5)
$b/\text{\AA}$	15.1818(5)
$c/\text{\AA}$	25.8045(7)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	108.253(2)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	6730.4(3)
Z	4
Z'	0.5
Wellenlänge/ $\text{\AA}$	0.71073
Strahlungstyp	Mo K $\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	1.790
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	29.062
Gemessene Reflexe	25169
Unabhängige Reflexe	8005
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	6223
$R_{\text{int}}$	0.0298
Parameter	343
Beschränkungen	0
Größter Peak	2.721
Tiefstes Loch	-1.185
GooF	1.106
$wR_2$ (alle Daten)	0.1163
$wR_2$	0.1125
$R_1$ (alle Daten)	0.0580
$R_1$	0.0448
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

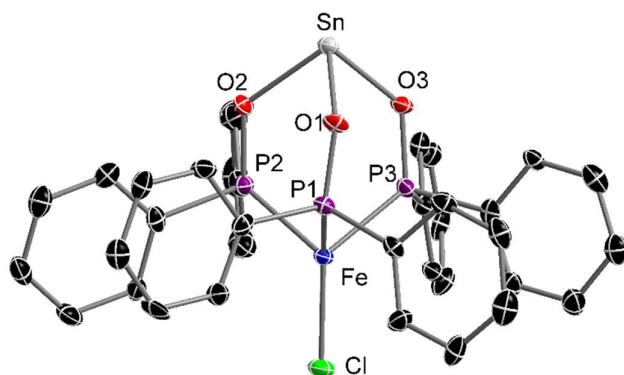


4.3.27  $[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Er}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-L}^{\text{DPB}})\text{Er}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ 

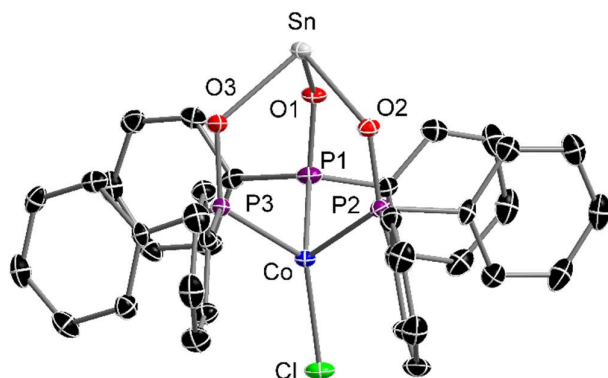
Summenformel	C <sub>64</sub> H <sub>105</sub> BEr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.396
$\mu/\text{mm}^{-1}$	2.669
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1394.10
Farbe	gelb
Form	Bruchstück
Größe/ $\text{mm}^3$	0.11×0.07×0.04
Temperatur/K	100
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
$a/\text{\AA}$	17.8320(5)
$b/\text{\AA}$	15.2094(5)
$c/\text{\AA}$	25.6831(7)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	107.755(2)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	6633.8(3)
$Z$	4
$Z'$	0.5
Wellenlänge/ $\text{\AA}$	0.71073
Strahlungstyp	Mo K $\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	1.821
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	30.118
Gemessene Reflexe	41160
Unabhängige Reflexe	8600
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	5383
$R_{\text{int}}$	0.0557
Parameter	343
Beschränkungen	0
Größter Peak	0.905
Tiefstes Loch	-1.164
GooF	1.007
$wR_2$ (alle Daten)	0.0860
$wR_2$	0.0739
$R_1$ (alle Daten)	0.0925
$R_1$	0.0387
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

4.3.28 [ $\kappa^3$ -Sn(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>3</sub>K]

Summenformel	C <sub>72</sub> H <sub>60</sub> K <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub>
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.515
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.069
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1522.60
Farbe	gelb
Form	Plättchen
Größe/ $\text{mm}^3$	0.20×0.12×0.03
Temperatur/K	150
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	16.3589(14)
<i>b</i> /Å	13.5107(7)
<i>c</i> /Å	16.8465(17)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	116.335(8)
$\gamma/^\circ$	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	3337.0(5)
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	0.5
Wellenlänge/Å	0.71073
Strahlungstyp	Mo K $\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	2.023
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	30.436
Gemessene Reflexe	17013
Unabhängige Reflexe	9132
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	5292
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0702
Parameter	397
Beschränkungen	0
Größter Peak	0.651
Tiefstes Loch	-0.682
GooF	1.002
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0998
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0834
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0.1227
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0510
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

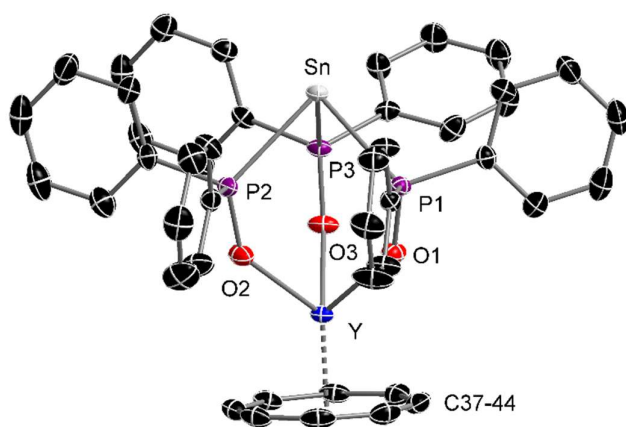
4.3.29 [ $\kappa^3$ -Sn(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Fe<sup>II</sup>Cl]

Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> ClFeO <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Sn
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.660
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.479
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	813.50
Farbe	blau
Form	Plättchen
Größe/ $\text{mm}^3$	0.31×0.16×0.06
Temperatur/K	100
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
$a/\text{\AA}$	8.7227(8)
$b/\text{\AA}$	17.7470(16)
$c/\text{\AA}$	21.028(3)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	3255.1(6)
$Z$	4
$Z'$	1
Wellenlänge/ $\text{\AA}$	0.71073
Strahlungstyp	Mo $K_\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	2.251
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	31.567
Gemessene Reflexe	19108
Unabhängige Reflexe	8800
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	6254
$R_{\text{int}}$	0.0588
Parameter	406
Beschränkungen	0
Größter Peak	1.571
Tiefstes Loch	-2.374
GooF	1.159
$wR_2$ (alle Daten)	0.1641
$wR_2$	0.1158
$R_1$ (alle Daten)	0.0995
$R_1$	0.0508
Flack Parameter	-0.06(2)
Hooft Parameter	-0.064(13)

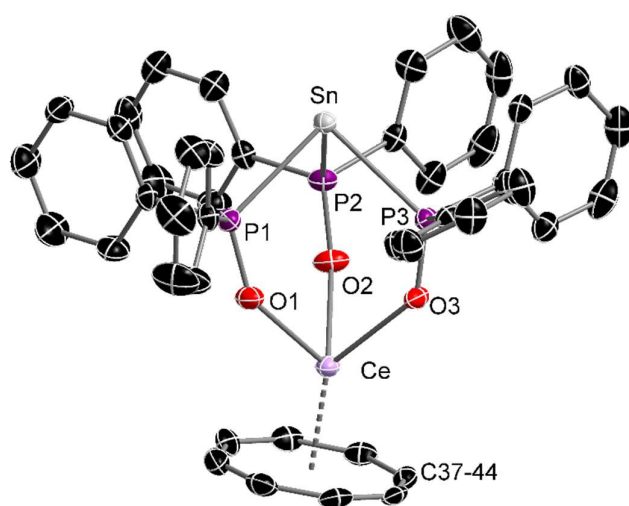
4.3.30 [ $\kappa^3$ -Sn(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Co<sup>II</sup>Cl]

Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> CoClSnP <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.628
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.507
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	816.58
Farbe	schwarz
Form	Prisma
Größe/ $\text{mm}^3$	0.63×0.27×0.05
Temperatur/K	100
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
$a/\text{\AA}$	8.8306(4)
$b/\text{\AA}$	18.0939(10)
$c/\text{\AA}$	20.8550(9)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	3332.2(3)
$Z$	4
$Z'$	1
Wellenlänge/ $\text{\AA}$	0.71073
Strahlungstyp	Mo $K_\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	1.490
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	31.312
Gemessene Reflexe	18660
Unabhängige Reflexe	8786
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	6458
$R_{\text{int}}$	0.0411
Parameter	406
Beschränkungen	0
Größter Peak	0.652
Tiefstes Loch	-0.460
GooF	0.881
$wR_2$ (alle Daten)	0.0665
$wR_2$	0.0620
$R_1$ (alle Daten)	0.0646
$R_1$	0.0386
Flack Parameter	-0.022(16)
Hooft Parameter	-0.029(13)

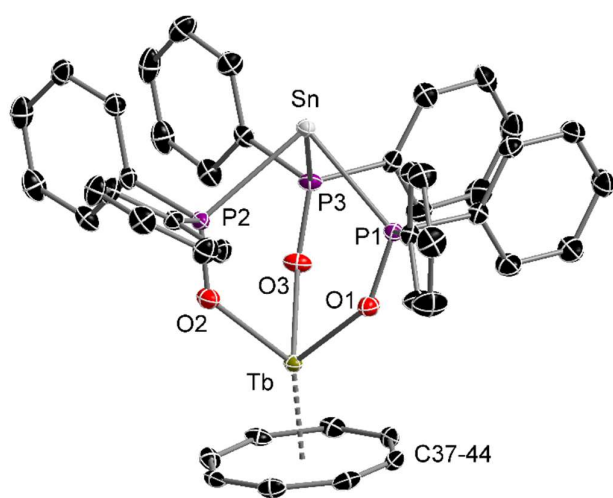
#### 4.3.31 [ $\kappa^3$ -Sn(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Y<sup>III</sup>( $\eta^8$ -Cot)]



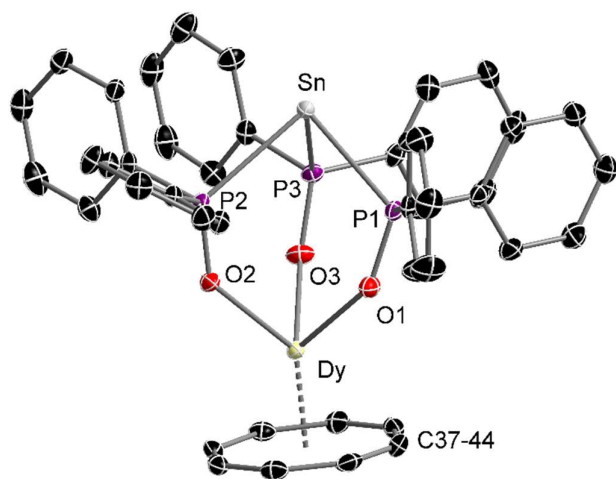
Summenformel	C <sub>52</sub> H <sub>54</sub> O <sub>5</sub> P <sub>3</sub> SnY
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.485
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.894
Molare Masse/g·mol <sup>-1</sup>	1059.46
Farbe	gelb
Form	Block
Größe/mm <sup>3</sup>	0.72×0.49×0.29
Temperatur/K	150
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	20.2852(8)
<i>b</i> /Å	10.3090(2)
<i>c</i> /Å	24.7923(8)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	113.958(3)
$\gamma/^\circ$	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	4737.9(3)
<i>Z</i>	4
<i>Z'</i>	1
Wellenlänge/Å	0.71073
Strahlungstyp	Mo K $\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	1.678
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	29.310
Gemessene Reflexe	69281
Unabhängige Reflexe	12764
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	10875
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0270
Parameter	559
Beschränkungen	0
Größter Peak	0.899
Tiefstes Loch	-0.689
GooF	1.060
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0764
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0707
<i>R</i> <sub>I</sub> (alle Daten)	0.0423
<i>R</i> <sub>I</sub>	0.0310
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

4.3.32 [ $\kappa^3$ -Sn(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Ce<sup>III</sup>( $\eta^8$ -Cot)]

Summenformel	C <sub>52</sub> H <sub>54</sub> CeO <sub>5</sub> P <sub>3</sub> Sn
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.530
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.595
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1110.67
Farbe	orange
Form	Block
Größe/ $\text{mm}^3$	0.38×0.29×0.19
Temperatur/K	150
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	20.0589(9)
<i>b</i> /Å	10.5999(4)
<i>c</i> /Å	24.7307(12)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	113.485(3)
$\gamma/^\circ$	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	4822.7(4)
<i>Z</i>	4
<i>Z'</i>	1
Wellenlänge/Å	0.71073
Strahlungstyp	Mo K $\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	1.796
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	26.000
Gemessene Reflexe	23923
Unabhängige Reflexe	9461
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	6045
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0306
Parameter	604
Beschränkungen	150
Größter Peak	0.858
Tiefstes Loch	-0.569
GooF	0.835
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0434
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0417
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0.0518
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0255
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

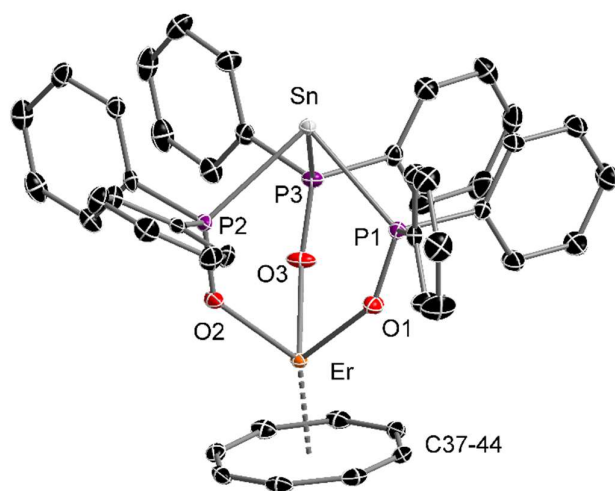
4.3.33 [ $\kappa^3$ -Sn(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Tb<sup>III</sup>( $\eta^8$ -Cot)]

Summenformel	C <sub>52</sub> H <sub>53</sub> O <sub>5</sub> P <sub>3</sub> SnTb
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.631
$\mu/\text{mm}^{-1}$	2.223
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1128.46
Farbe	gelb
Form	Block
Größe/ $\text{mm}^3$	0.45×0.10×0.10
Temperatur/K	100
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	19.8118(13)
$b/\text{\AA}$	10.2764(5)
$c/\text{\AA}$	24.5722(18)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	113.281(5)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	4595.4(5)
$Z$	4
$Z'$	1
Wellenlänge/ $\text{\AA}$	0.71073
Strahlungstyp	Mo $K_\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	2.178
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	31.835
Gemessene Reflexe	67399
Unabhängige Reflexe	13488
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	10569
$R_{\text{int}}$	0.0389
Parameter	604
Beschränkungen	0
Größter Peak	1.461
Tiefstes Loch	-1.527
GooF	1.115
$wR_2$ (alle Daten)	0.0906
$wR_2$	0.0718
$R_1$ (alle Daten)	0.0541
$R_1$	0.0314
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

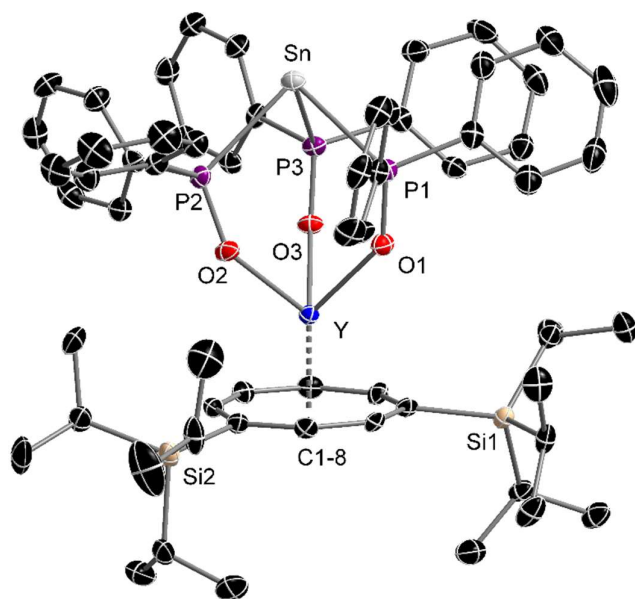
4.3.34 [ $\kappa^3$ -Sn(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Dy<sup>III</sup>( $\eta^8$ -Cot)]

Summenformel	C <sub>52</sub> H <sub>53</sub> DyO <sub>5</sub> P <sub>3</sub> Sn
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.616
$\mu/\text{mm}^{-1}$	2.281
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1132.04
Farbe	gelb
Form	Prisma
Größe/ $\text{mm}^3$	0.50×0.45×0.35
Temperatur/K	100
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	19.8913(12)
$b/\text{\AA}$	10.3151(3)
$c/\text{\AA}$	24.6707(15)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	113.161(4)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	4654.0(4)
$Z$	4
$Z'$	1
Wellenlänge/ $\text{\AA}$	0.71073
Strahlungstyp	Mo $K_\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	2.169
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	30.115
Gemessene Reflexe	28021
Unabhängige Reflexe	11990
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	10358
$R_{\text{int}}$	0.0325
Parameter	604
Beschränkungen	0
Größter Peak	0.854
Tiefstes Loch	-1.900
GooF	1.044
$wR_2$ (alle Daten)	0.0922
$wR_2$	0.0895
$R_1$ (alle Daten)	0.0408
$R_1$	0.0342
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

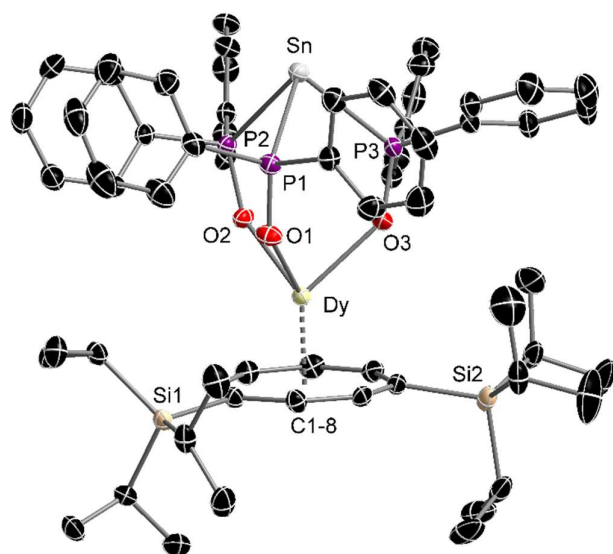


4.3.35  $[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{Er}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot})]$ 

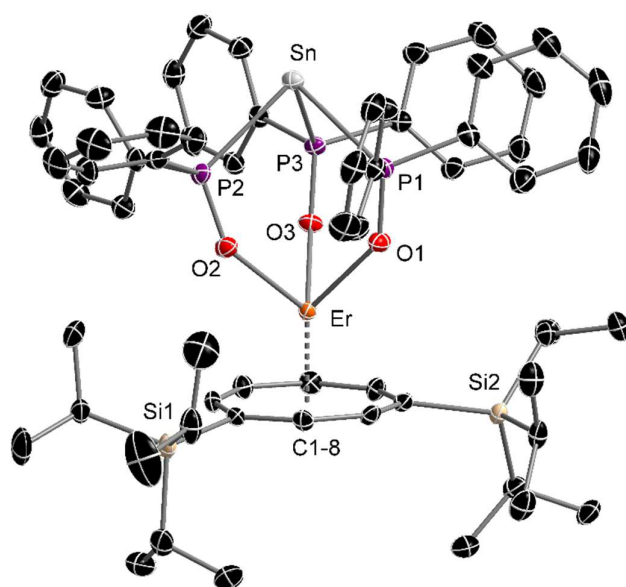
Summenformel	C <sub>52</sub> H <sub>54</sub> ErO <sub>5</sub> P <sub>3</sub> Sn
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.631
$\mu/\text{mm}^{-1}$	2.488
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1137.81
Farbe	gelb
Form	Prisma
Größe/ $\text{mm}^3$	0.41×0.34×0.25
Temperatur/K	100
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	19.9767(8)
$b/\text{\AA}$	10.2479(3)
$c/\text{\AA}$	24.7034(10)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	113.581(3)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	4635.0(3)
$Z$	4
$Z'$	1
Wellenlänge/ $\text{\AA}$	0.71073
Strahlungstyp	Mo $K_\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	1.799
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	30.098
Gemessene Reflexe	47385
Unabhängige Reflexe	12258
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	10695
$R_{\text{int}}$	0.0276
Parameter	604
Beschränkungen	0
Größter Peak	0.931
Tiefstes Loch	-1.312
GooF	1.066
$wR_2$ (alle Daten)	0.0668
$wR_2$	0.0651
$R_1$ (alle Daten)	0.0322
$R_1$	0.0264
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

4.3.36  $[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{Y}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ 

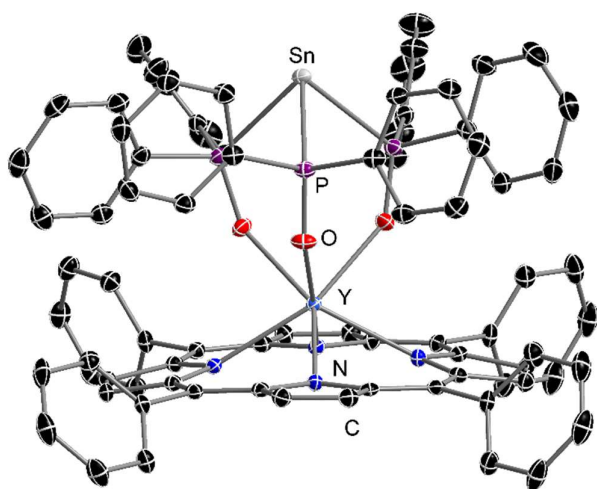
Summenformel	C <sub>62</sub> H <sub>78</sub> O <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> SnY
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.377
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.561
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1227.93
Farbe	gelb
Form	Bruchstück
Größe/ $\text{mm}^3$	0.47×0.27×0.22
Temperatur/K	100
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	13.8503(8)
<i>b</i> /Å	14.4078(7)
<i>c</i> /Å	16.8626(9)
$\alpha/^\circ$	97.082(4)
$\beta/^\circ$	107.348(4)
$\gamma/^\circ$	108.229(4)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	2962.4(3)
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	1
Wellenlänge/Å	0.71073
Strahlungstyp	Mo K $\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	2.081
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	25.998
Gemessene Reflexe	34711
Unabhängige Reflexe	11599
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	7624
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0595
Parameter	661
Beschränkungen	0
Größter Peak	0.455
Tiefstes Loch	-0.551
GooF	0.929
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0792
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0705
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0.0812
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0389
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

4.3.37 [ $\kappa^3$ -Sn(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Dy<sup>III</sup>( $\eta^8$ -Cot<sup>TIPS</sup>)]

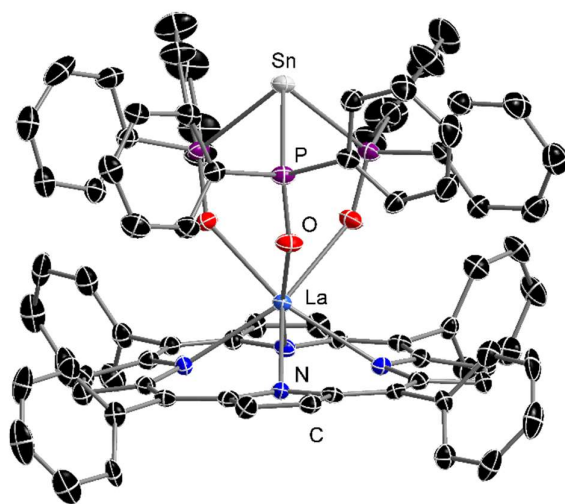
Summenformel	C <sub>62</sub> H <sub>78</sub> DyO <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> Sn
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.452
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.829
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1301.52
Farbe	gelb
Form	Block
Größe/ $\text{mm}^3$	0.34×0.18×0.06
Temperatur/K	110
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	13.8702(5)
<i>b</i> /Å	14.4454(6)
<i>c</i> /Å	16.8822(6)
$\alpha/^\circ$	97.221(3)
$\beta/^\circ$	107.249(3)
$\gamma/^\circ$	108.294(3)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	2976.5(2)
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	1
Wellenlänge/Å	0.71073
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> <sub>α</sub>
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	1.655
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	31.482
Gemessene Reflexe	39315
Unabhängige Reflexe	16333
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	11816
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0403
Parameter	661
Beschränkungen	0
Größter Peak	1.556
Tiefstes Loch	-1.331
GooF	0.996
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0920
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0836
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0.0687
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0409
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

4.3.38  $[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{Er}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ 

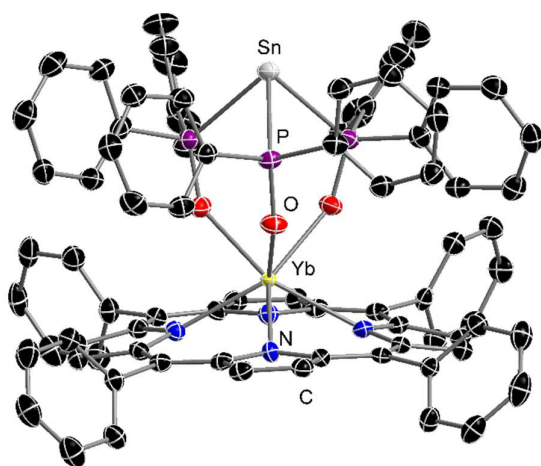
Summenformel	C <sub>62</sub> H <sub>78</sub> ErO <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> Sn
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.459
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.986
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1306.28
Farbe	gelb
Form	Bruchstück
Größe/ $\text{mm}^3$	0.12×0.09×0.06
Temperatur/K	110
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	13.8812(4)
<i>b</i> /Å	14.4158(4)
<i>c</i> /Å	16.8890(5)
$\alpha/^\circ$	97.078(2)
$\beta/^\circ$	107.466(2)
$\gamma/^\circ$	108.237(2)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	2972.63(16)
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	1
Wellenlänge/Å	0.71073
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> <sub>α</sub>
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	1.532
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	31.534
Gemessene Reflexe	69519
Unabhängige Reflexe	17149
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	12535
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0455
Parameter	661
Beschränkungen	0
Größter Peak	1.138
Tiefstes Loch	-0.794
GooF	0.984
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0826
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0743
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0.0680
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0377
Flack Parameter	-
Hooft Parameter	-

4.3.39 [ $\kappa^3$ -Sn(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Y<sup>III</sup>( $\kappa^4$ -TPP)]

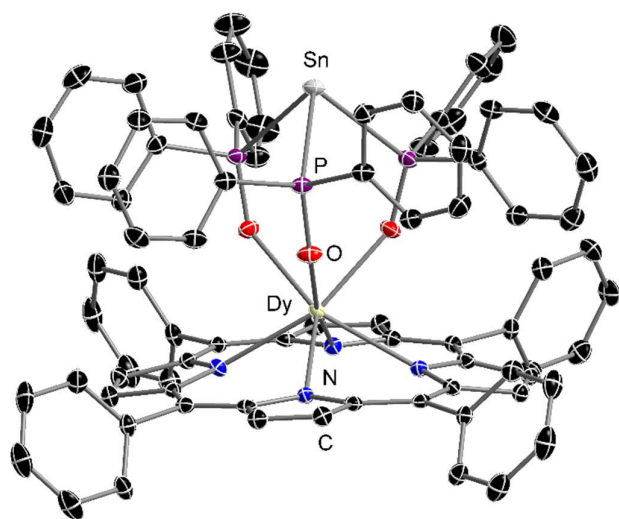
Summenformel	C <sub>82</sub> H <sub>62</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> P <sub>3</sub> SnY
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.485
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.432
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1593.66
Farbe	rot
Form	Stäbchen
Größe/ $\text{mm}^3$	0.34×0.20×0.13
Temperatur/K	100
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> /Å	25.3807(5)
<i>b</i> /Å	10.24250(10)
<i>c</i> /Å	27.4115(3)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	7125.94(18)
<i>Z</i>	4
<i>Z'</i>	1
Wellenlänge/Å	0.71073
Strahlungstyp	Mo K $\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	2.747
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	27.915
Gemessene Reflexe	76009
Unabhängige Reflexe	16104
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	14919
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0201
Parameter	883
Beschränkungen	1
Größter Peak	0.764
Tiefstes Loch	-0.759
Goof	1.067
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0756
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0724
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0.0365
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0306
Flack Parameter	-0.020(4)
Hooft Parameter	-0.0202(7)

4.3.40 [ $\kappa^3$ -Sn(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>3</sub>La<sup>III</sup>( $\kappa^4$ -TPP)]

Summenformel	C <sub>82</sub> H <sub>62</sub> Cl <sub>4</sub> LaN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Sn
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.493
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.182
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1643.66
Farbe	rot
Form	Stäbchen
Größe/ $\text{mm}^3$	0.38×0.17×0.07
Temperatur/K	110
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> /Å	25.3205(8)
<i>b</i> /Å	10.5049(2)
<i>c</i> /Å	27.4918(6)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	7312.5(3)
<i>Z</i>	4
<i>Z'</i>	1
Wellenlänge/Å	0.71073
Strahlungstyp	Mo K $\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	1.771
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	28.971
Gemessene Reflexe	41819
Unabhängige Reflexe	15678
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	12190
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0337
Parameter	883
Beschränkungen	1
Größter Peak	1.032
Tiefstes Loch	-0.996
Goof	0.952
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0780
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0753
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0.0512
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0354
Flack Parameter	-0.023(9)
Hooft Parameter	-0.006(5)

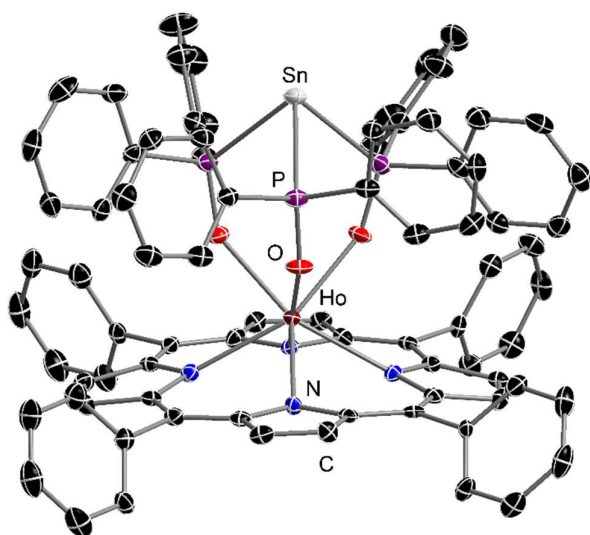
4.3.41 [ $\kappa^3$ -Sn(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Yb<sup>III</sup>]( $\kappa^4$ -TPP)]

Summenformel	C <sub>82</sub> H <sub>62</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> P <sub>3</sub> SnYb
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.572
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.936
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1677.79
Farbe	rot
Form	block
Größe/ $\text{mm}^3$	0.13×0.10×0.05
Temperatur/K	110
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> /Å	25.3772(4)
<i>b</i> /Å	10.19340(10)
<i>c</i> /Å	27.4059(3)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	7089.36(15)
<i>Z</i>	4
<i>Z'</i>	1
Wellenlänge/Å	0.71073
Strahlungstyp	Mo K $\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	1.605
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	25.999
Gemessene Reflexe	71999
Unabhängige Reflexe	13914
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	12549
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0322
Parameter	883
Beschränkungen	1
Größter Peak	0.904
Tiefstes Loch	-0.420
Goof	1.021
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0569
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0547
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0.0346
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0270
Flack Parameter	-0.022(3)
Hooft Parameter	-0.027(2)

4.3.42 [ $\kappa^3$ -Sn(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Dy<sup>III</sup>( $\kappa^4$ -TPP)]

Summenformel	C <sub>82</sub> H <sub>62</sub> Cl <sub>4</sub> DyN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Sn
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.552
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.660
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1667.25
Farbe	rot
Form	Plättchen
Größe/ $\text{mm}^3$	0.13×0.09×0.05
Temperatur/K	100
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>
$a/\text{\AA}$	25.3513(3)
$b/\text{\AA}$	10.2667(2)
$c/\text{\AA}$	27.4131(4)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	7134.92(19)
$Z$	4
$Z'$	1
Wellenlänge/ $\text{\AA}$	0.71073
Strahlungstyp	Mo K $\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	2.606
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	28.007
Gemessene Reflexe	72769
Unabhängige Reflexe	16077
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	15091
$R_{\text{int}}$	0.0176
Parameter	883
Beschränkungen	1
Größter Peak	0.856
Tiefstes Loch	-0.686
Goof	1.032
$wR_2$ (alle Daten)	0.0533
$wR_2$	0.0527
$R_1$ (alle Daten)	0.0246
$R_1$	0.0219
Flack Parameter	-0.0169(19)
Hooft Parameter	-0.0205(12)



4.3.43 [ $\kappa^3$ -Sn(P(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Ho<sup>III</sup>( $\kappa^4$ -TPP)]

Summenformel	C <sub>82</sub> H <sub>62</sub> Cl <sub>4</sub> HoN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Sn
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.557
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.724
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1669.68
Farbe	rot
Form	Block
Größe/ $\text{mm}^3$	0.19×0.13×0.09
Temperatur/K	110
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> /Å	25.3447(4)
<i>b</i> /Å	10.2515(2)
<i>c</i> /Å	27.4164(6)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	7123.4(2)
<i>Z</i>	4
<i>Z'</i>	1
Wellenlänge/Å	0.71073
Strahlungstyp	Mo K $\alpha$
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	1.770
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	29.376
Gemessene Reflexe	50539
Unabhängige Reflexe	16862
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	13424
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0378
Parameter	883
Beschränkungen	1
Größter Peak	0.899
Tiefstes Loch	-0.615
Goof	0.929
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0644
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0614
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0.0518
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0356
Flack Parameter	-0.022(5)
Hooft Parameter	0.024(3)

[illegible]

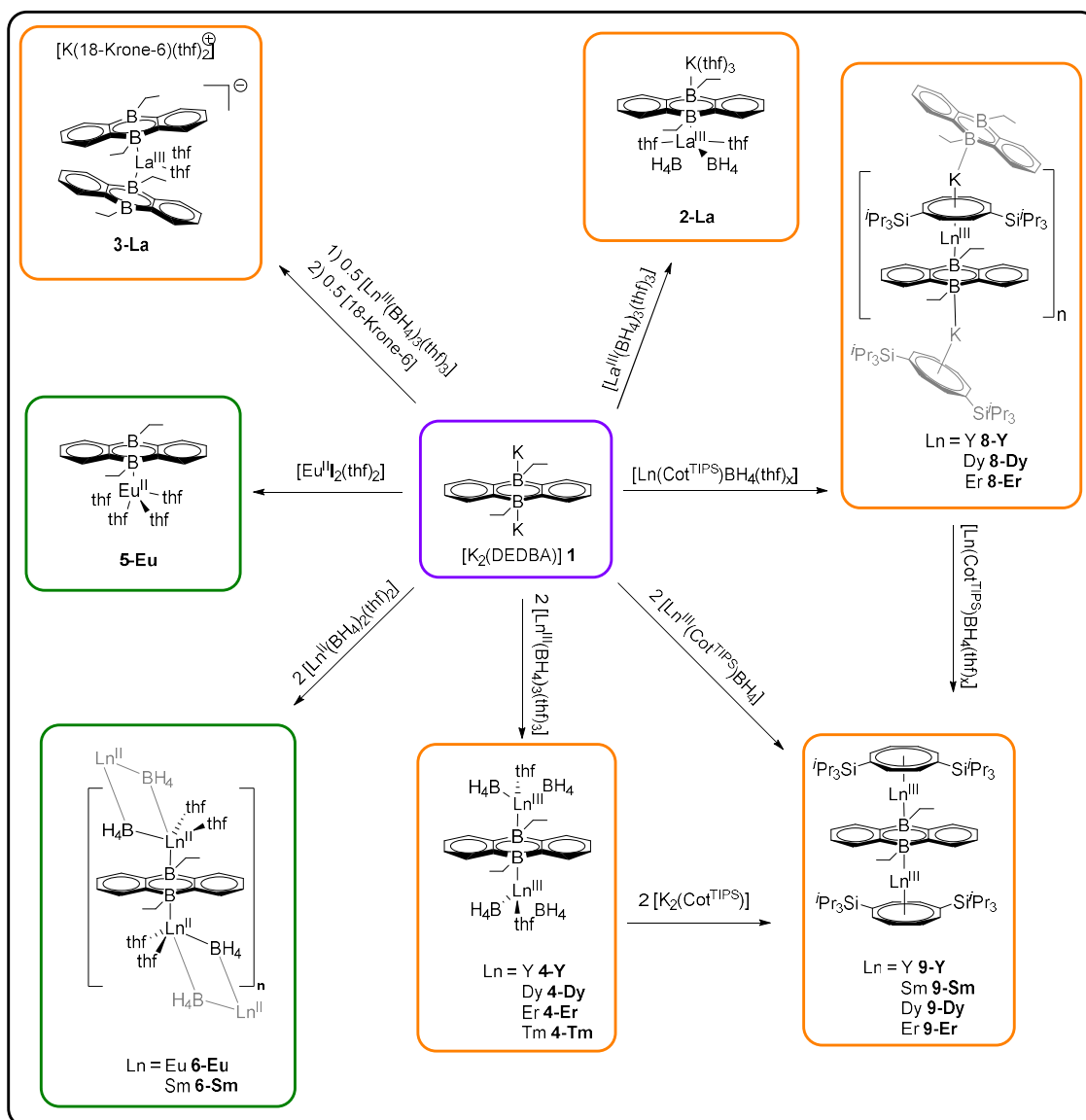
Summenformel	C <sub>82</sub> H <sub>62</sub> Cl <sub>4</sub> ErN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Sn
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.565
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.799
Molare Masse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1672.01
Farbe	Rot/violett
Form	Block
Größe/ $\text{mm}^3$	0.21×0.11×0.02
Temperatur/K	100
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>
$a/\text{\AA}$	25.4004(12)
$b/\text{\AA}$	10.1802(3)
$c/\text{\AA}$	27.4375(9)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	7094.8(5)
<i>Z</i>	4
<i>Z'</i>	1
Wellenlänge/ $\text{\AA}$	0.71073
Strahlungstyp	Mo K $\alpha$
$\Theta_{\text{min}}/^\circ$	2.617
$\Theta_{\text{max}}/^\circ$	26.000
Gemessene Reflexe	58151
Unabhängige Reflexe	13915
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	12396
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0396
Parameter	883
Beschränkungen	1
Größter Peak	0.759
Tiefstes Loch	-1.654
GooF	0.994
$wR_2$ (alle Daten)	0.0766
$wR_2$	0.0733
$R_1$ (alle Daten)	0.0409
$R_1$	0.0321
Flack Parameter	-0.016(5)
Hooft Parameter	-0.0058(19)

## 5. Zusammenfassung (Summary)

### 5.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von neuartigen Lanthanoid-Sandwich- und -multideckerverbindungen mit heterozyklischen Liganden sowie eines tripodalen Zinnliganden. Zudem konnte ein neuer Syntheseweg zum Aufbau von heteroleptischen Lanthanoid-Multideckerkomplexen etabliert werden, welcher eine bisher gänzlich unbekannte Reaktivität von Lanthanoid-Sandwichverbindungen ausnutzt.

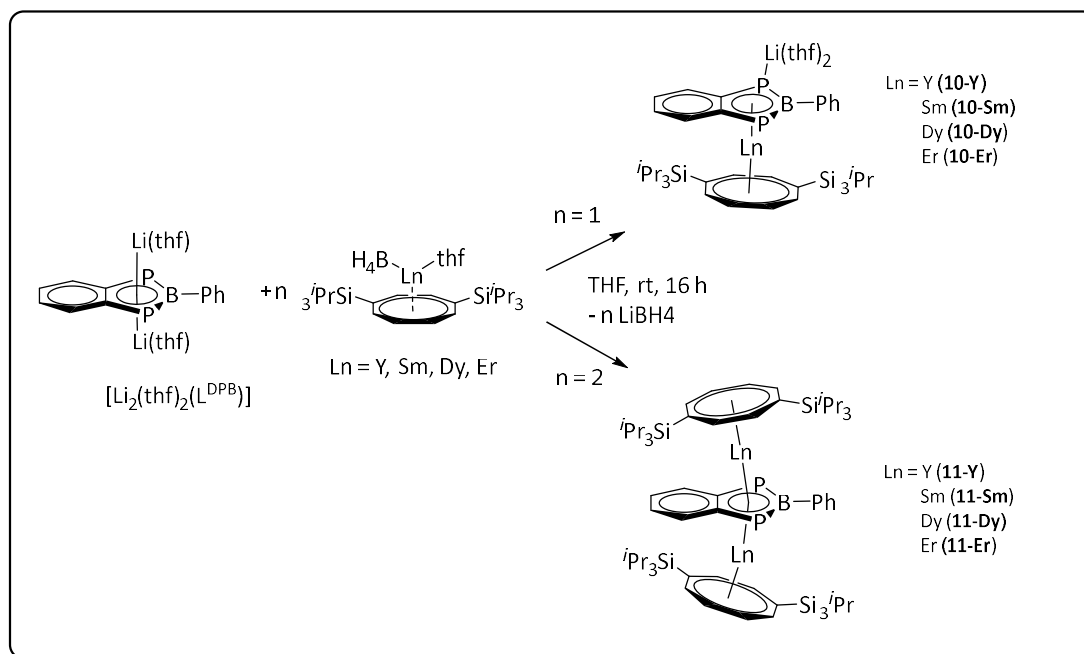
Der erste Abschnitt dieser Arbeit behandelt die Synthese von Lanthanoid-Sandwich- und -multideckerkomplexen auf Basis des 9,10-Diethyl-9,10-Diborataanthracendiidliganden (DEDBA). Dabei wurde eine Vielzahl an strukturell unterschiedlichen Verbindungen erhalten (Schema 5.1). Für die dreiwertigen Lanthanoiden wurden so Halb- (**2-La**), Sandwich- (**3-La**) und inverse Sandwichstrukturen (**4-Ln**) dargestellt und für die divalenten Lanthanoide konnten Halbsandwich (**5-Eu**) und inverse Sandwichverbindungen (**6-Ln**) synthetisiert werden. Im nächsten Schritt wurde der DEDBA-Ligand zusammen mit dem etablierten  $\text{Co}^{\text{TIPS}}$ -Liganden ( $\text{Co}^{\text{TIPS}} = 1,4-(^i\text{Pr}_3\text{Si})_2\text{C}_8\text{H}_6^{2-}$ ) kombiniert, um die Löslichkeit der so erhaltenen Verbindungen in unpolaren Lösungsmitteln zu steigern. Dies führte zur Isolation von zwei Arten von Sandwichkomplexen: einerseits den anionischen Sandwichkomplexen **8-Ln**, welche im Festkörper Lewis-Basen freie, eindimensionale Koordinationspolymere bilden und andererseits den Tripeldeckerverbindungen **9-Ln**, welche die ersten Lanthanoid-Tripeldeckerkomplexe mit sowohl einem sechsgliedrigen Ring, als auch einem Heterozyklus darstellen. Anschließend wurden die magnetischen Eigenschaften der Dysprosium- und Erbium-Kongenere untersucht, um den Einfluss des Heterozyklus auf diese zu bestimmen. Dabei wurden für die beiden anionischen Sandwichverbindungen **8-Dy** und **8-Er** SMM-Charakteristiken beobachtet. Im Falle der Tripeldeckerkomplexe **9-Dy** und **9-Er** wurde durch die Einbringung eines zweiten Lanthanoids ein unterschiedliches Verhalten beobachtet. Für die Dysprosiumverbindung **9-Dy** wurde kein SMM-Verhalten beobachtet, während die Erbiumverbindung **9-Er** deutliches SMM-Verhalten mit einer Energiebarriere von 235 K zeigte.



**Schema 5.1:** Übersicht über alle DEDBA-Komplexe, welche im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden sowie die möglichen Transformationen untereinander. Die Ausgangsverbindung  $[K_2(DEDBA)]$  (**1**) ist lila, die trivalenten Lanthanoidkomplexe orange und die divalenten Lanthanoidkomplexe grün umrandet.

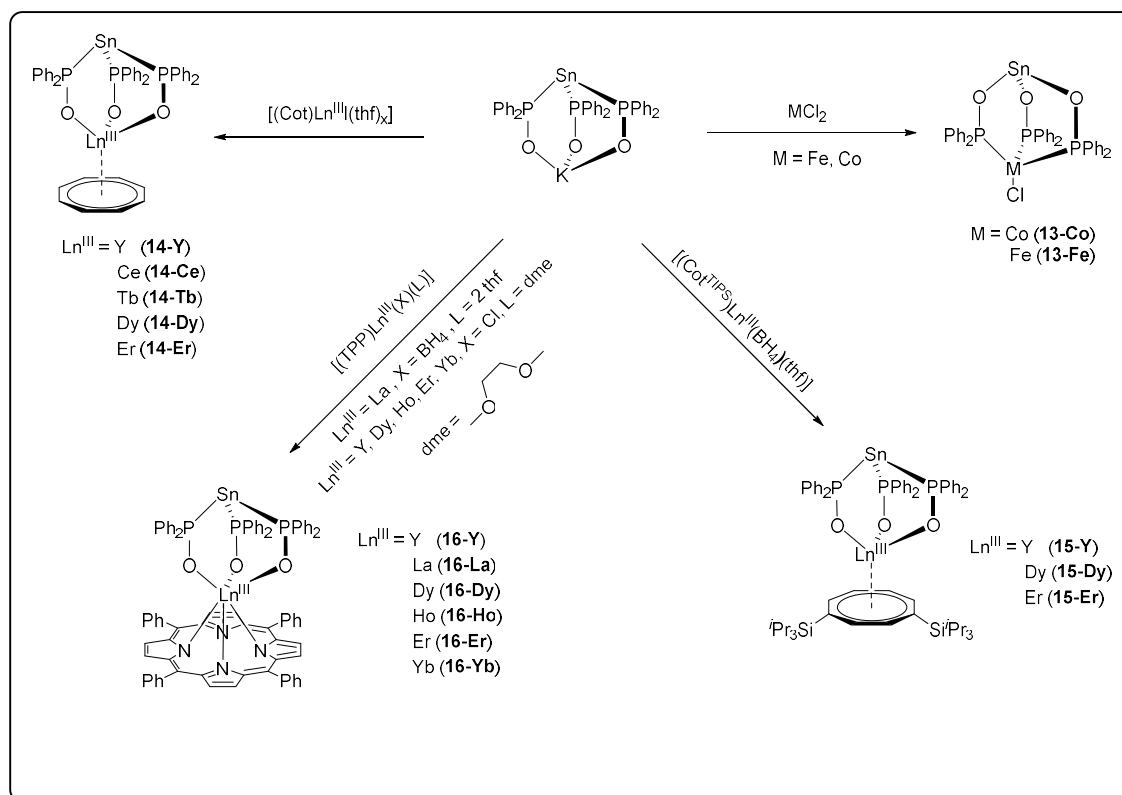
Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde der kürzlich von Crossley *et al.* synthetisierte Benzodiphosphaboroldiidligand ( $L^{DPB}$ )  $[C_6H_4P_2BPh]^{2-}$  erstmals in die Koordinationssphäre von Lanthanoidionen eingeführt. Die Umsetzung von äquimolaren Mengen  $[Ln^{III}(\eta^8\text{-Cot}^{TIPS})(BH_4)(thf)_x]$  mit  $[Li_2(thf)_2(L^{DPB})]$  lieferte die heteroleptischen Sandwichverbindungen **10-Ln** (Schema 5.2, oben). Diese weisen neben einem  $\eta^1$ -koordinierten Lithiumion auch äußerst kurze  $Ln\text{-Ct}_{Cot}$ -Abstände auf. Außerdem wurden durch die Reaktion von zwei Äquivalenten  $[Ln^{III}(\eta^8\text{-Cot}^{TIPS})(BH_4)(thf)_x]$  mit  $[Li_2(thf)_2(L^{DPB})]$  die

ersten f-Element-Tripeldeckerverbindungen erhalten, welche durch einen Benzodiphosphaboroldiidliganden  $\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5$  verbrückt werden (Schema 5.2, unten). Im Falle der Erbiumverbindung **11-Er** rückt der  $\text{Cot}^{\text{TIPS}}$ -Ligand sehr dicht an das Metallion, woraus der bisher kürzeste gefundene Er-Ct<sub>Cot</sub> Abstand resultiert.



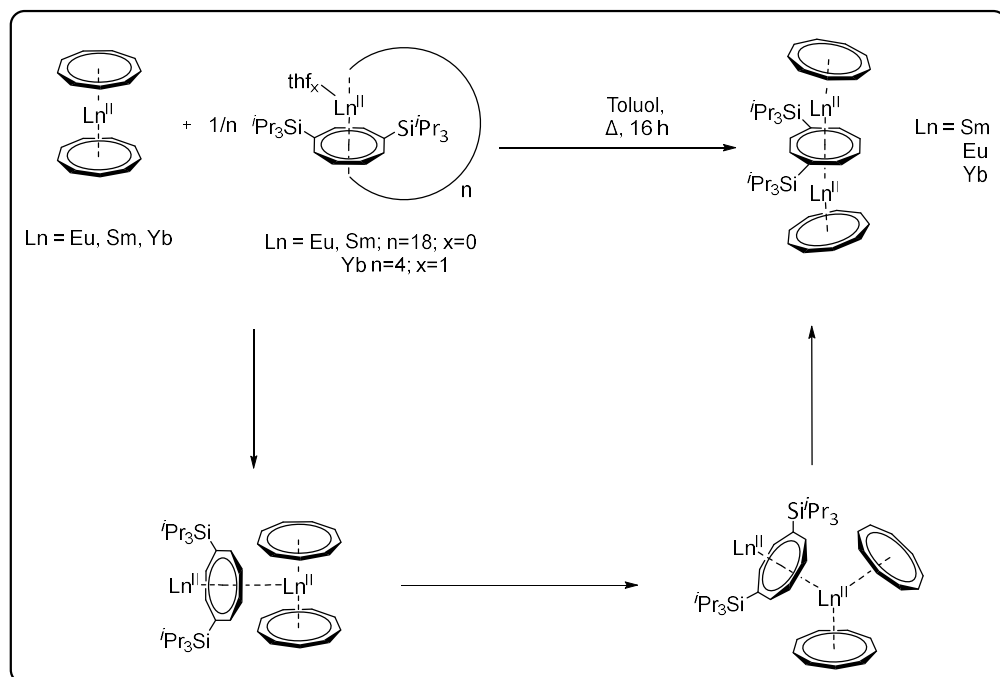
**Schema 5.2:** Synthese der Lanthanoid- $\text{L}^{\text{DPB}}$ -Komplexe **10-Ln** und **11-Ln**.

Im dritten Kapitel dieser Arbeit wurde eine Reihe an Übergangsmetall- sowie Lanthanoidkomplexe auf Basis des tripodalen Zinnliganden  $[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3]^-$  synthetisiert (Schema 5.3). Im Falle der Übergangsmetallelemente Cobalt und Eisen konnten so die Verbindungen **13-Co** und **13-Fe** erhalten werden. Interessanterweise zeigt der tripodale Zinnligand in Abhängigkeit vom koordinierten Metallatom eine *in situ* Ligandenumordnung, wobei sich die Anordnung der  $\text{PPh}_2(\text{O})$ -Arme invertiert. So werden die Ionen  $\text{K}^+$  und  $\text{Ln}^{\text{III}}$  von den Sauerstoffatomen des Liganden koordiniert, während bei  $\text{Co}^{\text{II}}$  und  $\text{Fe}^{\text{II}}$  eine Koordination über die Phosphoratome stattfindet. Die Reaktion zwischen äquimolaren Mengen  $[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{K}]$  und verschieden substituierten Lanthanoid-Cot-Komplexen führte zur Isolation der Verbindungen **14-Ln** und **15-Ln**. Des Weiteren wurde eine Reihe von Lanthanoid-Porphyrinkomplexen **16-Ln** mit  $[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3]^-$ -Liganden dargestellt welche, aufgrund der Funktion des TPP als Antennenligand, potenziell als NIR-Emitter einzusetzen sind. Untersuchungen hierzu finden aktuell statt.



**Schema 5.3:** Übersicht über die in dieser Arbeit synthetisierten Komplexe auf Basis des  $[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3]^-$ -Liganden.

Im letzten Kapitel dieser Arbeit wurde erstmals die Synthese von Lanthanoid-Sandwichkomplexen durch Insertion eines Halbsandwichkomplexes in einen bereits bestehenden Sandwichkomplex erzielt. Dazu wurden die elektrophilen Eigenschaften der formal monomeren Zyklocene  $1/n [\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]_n$  ausgenutzt, um in die Verbindung  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})_2]$  zu insertieren. Außerdem wurde auf der Grundlage von quantenchemischen Rechnungen ein potenzieller Reaktionsmechanismus postuliert (Schema 5.4). Dieser geht nicht von einem dissoziativen Schritt aus, sondern von einer konzertierten Insertion des Halbsandwichfragments in die bereits bestehenden Sandwichverbindungen. Dies stellt einen zuvor unbekannten synthetischen Ansatz zur Bildung von f-Element-Multideckerkomplexen dar und eröffnet neue Möglichkeiten für deren Aufbau, welche nicht ausschließlich durch Salzeliminierungs- oder reduktive Eliminierungsreaktionen umsetzbar sind.



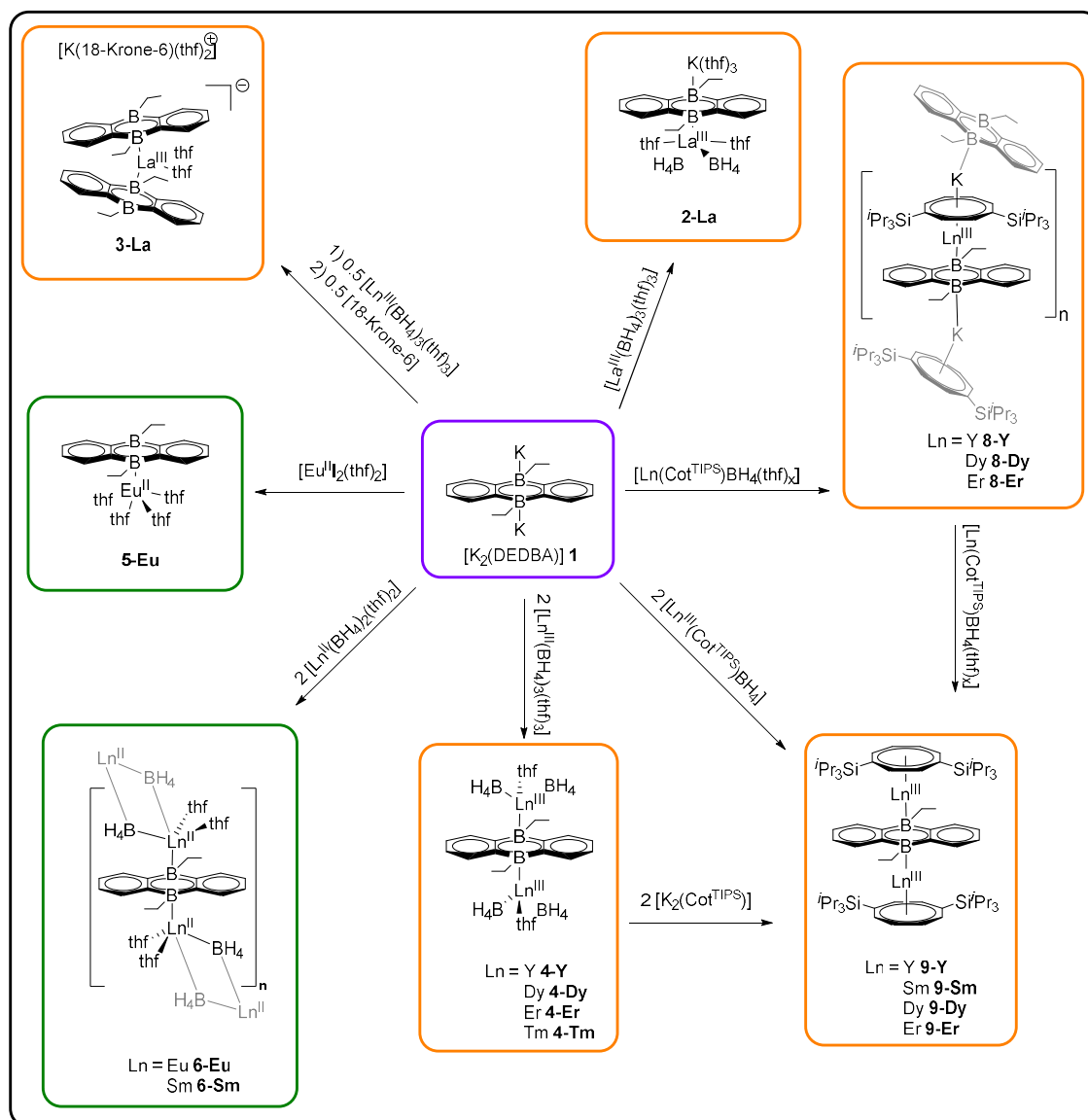
**Schema 5.4:** Synthese der Tripeldeckerkomplexe  $[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]$  durch Insertion von  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\text{thf})_x]_n$  ( $\text{Ln} = \text{Eu, Sm; } n = 18; x = 0$  und für  $\text{Ln} = \text{Yb; } n = 4; x = 1$ ) in die Sandwichkomplexe  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Eu, Sm, Yb}$ ) sowie der postulierte Mechanismus der konzertierten Insertion.

## 5.2 Summary

The present work deals with the synthesis and characterization of novel lanthanide sandwich and multi-decker compounds using heterocyclic ligands and a tripodal tin ligand. In addition, a new synthetic route for the construction of heteroleptic lanthanide multi-decker complexes was established which shows a completely unknown reactivity of lanthanide sandwich compounds.

The first section of this work deals with the synthesis of lanthanide sandwich and multi-decker complexes based on the 9,10-diethyl-9,10-diborataanthracenediide ligand (DEDBA). Many structurally different compounds were obtained. Half (**2-La**), sandwich (**3-La**) and inverse sandwich (**4-Ln**) structures were obtained for the trivalent lanthanides. In the case of the divalent lanthanide half (**5 Eu**) and inverse sandwich (**6-Ln**) compounds were obtained. For the compound class **4-Ln** there are no analogous Cot compounds thus, they represent a special feature of the DEDBA ligand described here. In the next step, the DEDBA ligand was combined with the established Cot<sup>TIPS</sup> ligand (Cot<sup>TIPS</sup> = 1,4-(<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>6</sub><sup>2-</sup>) to increase the solubility of the resulting compounds in non-polar solvents, leading to the isolation of two types of sandwich complexes. On the one hand, the anionic sandwich complexes **8-Ln** which form lewis-base free, one-dimensional coordination polymers in the solid state. On the other hand, the triple decker compounds **9-Ln** which represent the first lanthanide triple-decker complexes containing a six-membered ring as well as a heterocycle. Subsequently, the magnetic properties of the dysprosium and erbium congeners were investigated to determine the influence of the heterocycle. Single-molecule magnetic behavior was observed for the two anionic sandwich compounds **8-Dy** and **8-Er**. In case of the triple decker complexes, different behavior was observed by the introduction of a second lanthanide. No SMM behavior was observed for the dysprosium compound while the erbium compound showed clear SMM behavior with an energy barrier of 235 K.

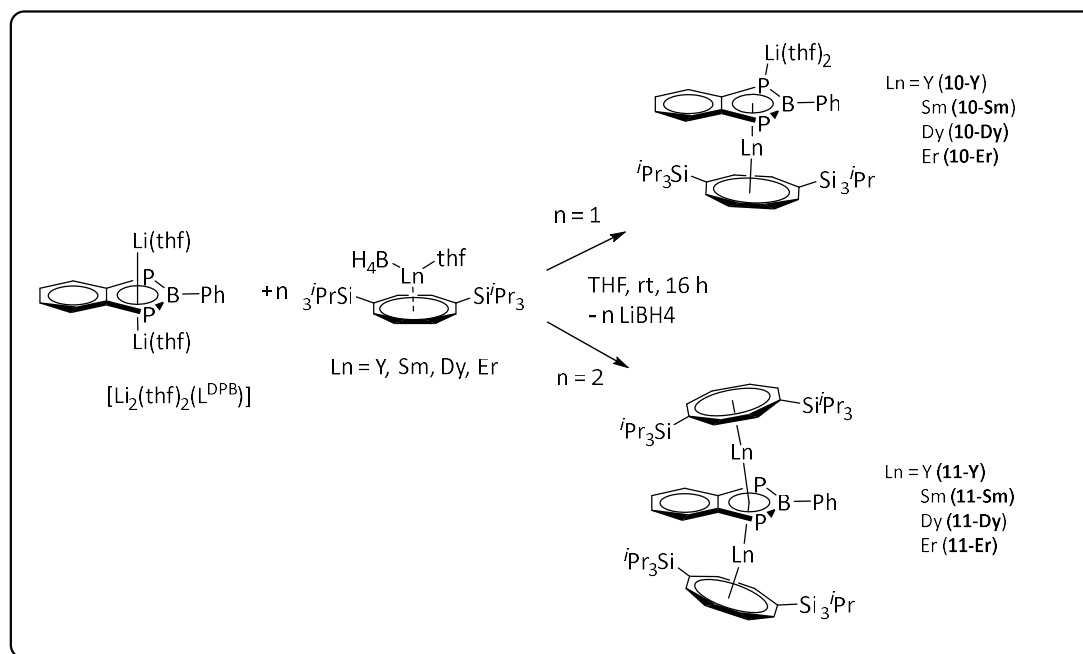




**Scheme 5.1:** Overview of all DEDBA complexes synthesized in this work and the possible transformations among them. The starting compound  $[K_2(DEDBA)]$  (**1**) is outlined in purple, the trivalent lanthanide complexes in orange and the divalent lanthanide complexes in green.

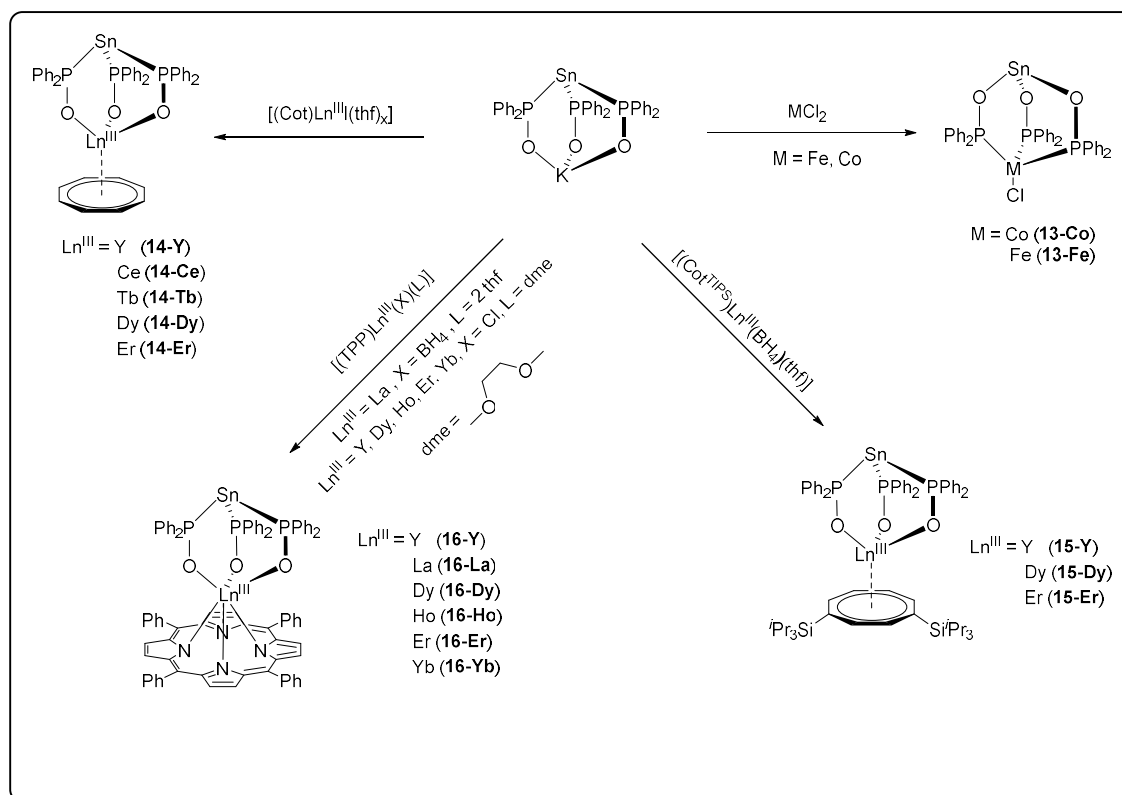
In the second part of this work the benzodiphosphaboroldiide ( $L^{DPB}$ ) ligand  $[C_6H_4P_2BPh]^{2-}$  which was recently reported by Crossley *et al.*, was introduced into the coordination sphere of lanthanide ions for the first time. The reaction of equimolar amounts of  $[Ln^{III}(\eta^8-Cot^{TIPS})(BH_4)(thf)_x]$  with  $[Li_2(thf)_2(L^{DPB})]$  afforded the heteroleptic sandwich compounds **10-Ln**. In addition to an  $\eta^1$ -coordinated lithium ion, these also exhibit extremely short  $Ln-Ct_{CotTIPS}$  distances. Moreover, by reacting two equivalents of

$[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\text{BH}_4)(\text{thf})_x]$  with  $[\text{Li}_2(\text{thf})_2(\text{L}^{\text{DPB}})]$  the first f-element triple-decker compounds bridged in a  $\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5$  mode by a benzodiphosphaborole diid ligand were obtained. In the case of the erbium compound **11-Er** the  $\text{Cot}^{\text{TIPS}}$  ligand moves very close to the metal ion resulting in the shortest Er-Ct<sub>Cot</sub> distance found to date.



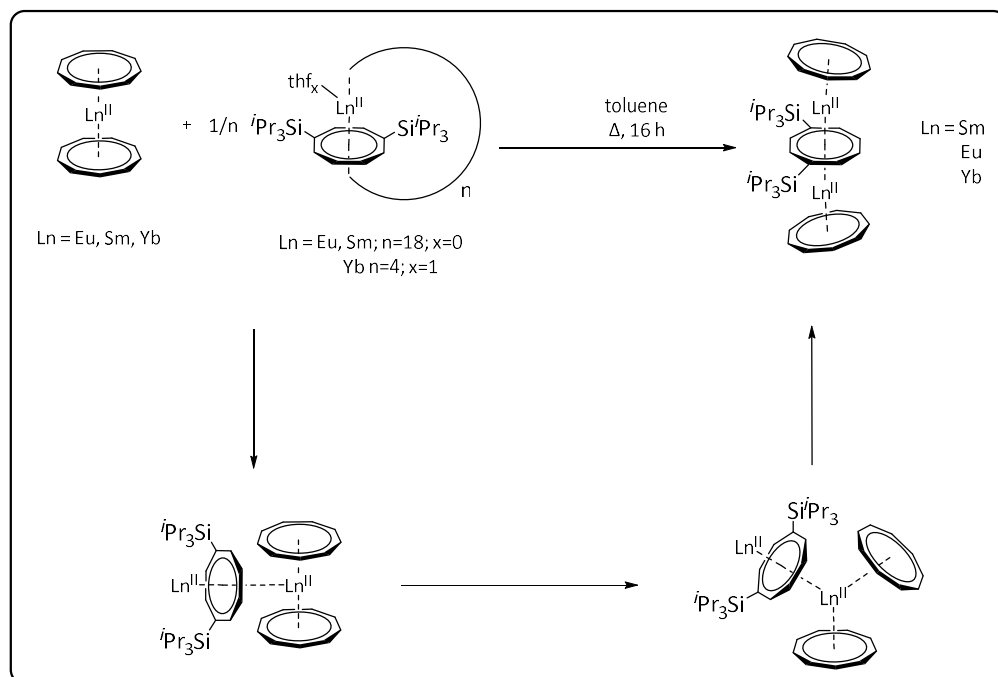
**Scheme 5.2:** Synthesis of the lanthanide-DPB complexes **10-Ln** and **11-Ln**.

In the third chapter of this thesis a series of transition metal and lanthanide complexes were synthesized based on the tripodal  $[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3]^-$  ligand. In the case of the transition metal elements cobalt and iron the compounds **13-Co** and **13-Fe** were obtained. Interestingly, the tripodal tin ligand shows an *in situ* ligand rearrangement depending on the coordinated metal atom, whereby the arrangement of the  $\text{PPh}_2(\text{O})$  arms is inverted. Finally, the  $\text{K}^+$  and  $\text{Ln}^{\text{III}}$  ions are coordinated by the oxygen atoms of the ligand while  $\text{Co}^{\text{II}}$  and  $\text{Fe}^{\text{II}}$  are coordinated by the phosphorus atoms. The reaction between equimolar amounts of  $[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{K}]$  and various substituted lanthanide-Cot complexes led to the isolation of the compounds **14-Ln** and **15-Ln**. In addition, a series of lanthanide-porphyrin complexes **16-Ln** with  $[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3]$  ligands were presented which, due to the function of TPP as an antenna ligand, are potential NIR emitters. Investigations are currently undergoing.



**Scheme 5.3** Overview of the complexes synthesized in this work based on the  $[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3]^-$  ligand.

In the last chapter of this thesis the synthesis of lanthanide sandwich complexes was achieved for the first time by insertion of a half-sandwich complex into an already existing sandwich complex. For this purpose, the electrophilic properties of the formally monomeric cyclocenes  $1/n [\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]_n$  were utilized to insert into the compound  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})_2]$ . In addition, a potential reaction mechanism was postulated by quantum chemical calculations. This is not based on a dissociative step but on a concerted insertion of the half-sandwich fragment into the already existing sandwich compound. This route represents a previously unknown synthetic approach to the formation of f-element multi-decker complexes and opens up new possibilities for their construction which cannot be realized exclusively by salt elimination or reductive elimination reactions.



**Scheme 5.4:** Synthesis of the triple-decker complexes  $[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]$  by insertion of  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\text{thf})_x]_n$  (Ln = Eu, Sm; n = 18; x = 0 and for Ln = Yb; n = 4; x = 1) into the sandwich complexes  $[\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})_2]$  (Ln = Eu, Sm, Yb) as well as the postulated mechanism of a concerted insertion.

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] J. Gadolin in *Von einer schwarzen, schweren Steinart aus Ytterby Steinbruch in Roslagen in Schweden. in Crelles Chemische Annalen, Vol. I* **1796**, pp. 313-329.
- [2] T. Moeller, *The Chemistry of the Lanthanides: Pergamon Texts in Inorganic Chemistry*, **1975**.
- [3] M. E. Weeks, *J. Chem. Educ.* **1932**, 9, 1751.
- [4] P. Pykkö und O. Orama in *What did Johan Gadolin Actually do?*, (Ed. C. H. Evans), Springer Netherlands, Dordrecht, **1996**, pp. 1-12.
- [5] *Chem. Int.* **2005**, 27, 25-26.
- [6] *Wissenschaftliche Dienste des deutschen Bundestags* **2022**, WD 5 - 3000 - 3003/3022.
- [7] S. Cotton, *Lanthanide and actinide chemistry*, John Wiley & Sons, **2006**.
- [8] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2008**.
- [9] K. Hans Wedepohl, *Geochim. Cosmochim. Acta, GCA* **1995**, 59, 1217-1232.
- [10] A. M. Nikanorov, *Dokl. Earth Sci.* **2009**, 426, 600-604.
- [11] V. Balaram, *Geosci Front.* **2019**, 10, 1285-1303.
- [12] *Mineral commodity summaries 2023*, Reston, VA, **2023**.
- [13] J. A. Cotruvo, Jr., *ACS Cent. Sci.* **2019**, 5, 1496-1506.
- [14] Z. Dong, J. A. Mattocks, G. J. P. Deblonde, D. Hu, Y. Jiao, J. A. Cotruvo, Jr. und D. M. Park, *ACS Cent. Sci.* **2021**, 7, 1798-1808.
- [15] E. Riedel und C. Janiak, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, New York, **2011**.
- [16] S. V. Eliseeva und J.-C. G. Bünzli, *New J Chem* **2011**, 35, 1165-1176.
- [17] J. E. Geusic, H. M. Marcos und L. G. Van Uitert, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 4, 182-184.
- [18] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Vieweg+Teubner Verlag, **2009**.
- [19] H. G. Friedman, Jr., G. R. Choppin und D. G. Feuerbacher, *J. Chem. Educ.* **1964**, 41, 354.
- [20] J. Huheey, E. Keiter und R. Keiter, De Gruyter, Berlin, Boston, **2014**.
- [21] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press. , **2016**.
- [22] M. R. MacDonald, J. E. Bates, J. W. Ziller, F. Furche und W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 9857-9868.
- [23] M. E. Fieser, M. R. MacDonald, B. T. Krull, J. E. Bates, J. W. Ziller, F. Furche und W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 369-382.
- [24] W. J. Evans, *Organometallics* **2016**, 35, 3088-3100.
- [25] S. G. Bratsch, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, 18, 1-21.
- [26] P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563-594.
- [27] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533-3539.
- [28] R. G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 100, 403-425.
- [29] R. G. Pearson, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 240, 93-98.
- [30] T. D. Tilley, R. A. Andersen und A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 856-859.
- [31] G. Wilkinson und J. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 6210-6210.
- [32] H. Schumann, J. Mueller, N. Bruncks, H. Lauke, J. Pickardt, H. Schwarz und K. Eckart, *Organometallics* **1984**, 3, 69-74.
- [33] G. Meyer, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 93-107.
- [34] M. D. Taylor, *Chem. Rev.* **1962**, 62, 503-511.
- [35] G. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.* **2007**, 633, 2537-2552.
- [36] S. Mishra, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1996-2025.
- [37] K. Stöwe, S. Tratzky, H. P. Beck, A. Jungmann, R. Claessen, R. Zimmermann, G. Meng, P. Steiner und S. Hüfner, *J. Alloys Compd.* **1997**, 246, 101-110.
- [38] W. J. Evans, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206-207, 263-283.
- [39] W. J. Evans, *J. Alloys Compd.* **2009**, 488, 493-510.
- [40] F. Nief, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 6589-6598.
- [41] T. F. Jenkins, D. H. Woen, L. N. Mohanam, J. W. Ziller, F. Furche und W. J. Evans, *Organometallics* **2018**, 37, 3863-3873.
- [42] G. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3550-3551.

- [43] M. R. MacDonald, J. E. Bates, M. E. Fieser, J. W. Ziller, F. Furche und W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8420-8423.
- [44] M. R. MacDonald, J. W. Ziller und W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15914-15917.
- [45] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. Maron und A. V. Protchenko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1488-1491.
- [46] M. Szostak und D. J. Procter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9238-9256.
- [47] P. Girard, J. Namy und H. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2693-2698.
- [48] J. M. Veauthier, E. J. Schelter, C. N. Carlson, B. L. Scott, R. E. D. Re, J. D. Thompson, J. L. Kiplinger, D. E. Morris und K. D. John, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5841-5849.
- [49] W. J. Evans, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206*, 263-283.
- [50] C. Jones, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0059.
- [51] W. J. Evans, T. A. Ulibarri und J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6877-6879.
- [52] W. J. Evans, L. A. Hughes und T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4270-4272.
- [53] W. J. Evans, C. A. Seibel und J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 770-776.
- [54] W. J. Evans, J. W. Grate, L. A. Hughes, H. Zhang und J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3728-3730.
- [55] S. V. Klementyeva, N. Arleth, K. Meyer, S. N. Konchenko und P. W. Roesky, *New J Chem* **2015**, *39*, 7589-7594.
- [56] S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky, M. T. Gamer, R. Köppe, H. Schnöckel und P. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5740-5741.
- [57] T. C. Jenks, M. D. Bailey, Jessica L. Hovey, S. Fernando, G. Basnayake, M. E. Cross, W. Li und M. J. Allen, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 1273-1278.
- [58] Y.-M. So und W.-H. Leung, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *340*, 172-197.
- [59] R. Anwender, M. Dolg und F. T. Edelmann, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 6697-6709.
- [60] N. T. Rice, I. A. Popov, D. R. Russo, J. Bacsá, E. R. Batista, P. Yang, J. Telser und H. S. La Pierre, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 13222-13233.
- [61] A. R. Willauer, C. T. Palumbo, F. Fadaei-Tirani, I. Zivkovic, I. Douair, L. Maron und M. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5538-5542.
- [62] C. T. Palumbo, I. Zivkovic, R. Scopelliti und M. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9827-9831.
- [63] A. R. Willauer, I. Douair, A.-S. Chauvin, F. Fadaei-Tirani, J.-C. G. Bünzli, L. Maron und M. Mazzanti, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 681-691.
- [64] T. P. Gomba, A. Ramanathan, N. T. Rice und H. S. La Pierre, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 15945-15987.
- [65] S. G. Minasian, E. R. Batista, C. H. Booth, D. L. Clark, J. M. Keith, S. A. Kozimor, W. W. Lukens, R. L. Martin, D. K. Shuh und S. C. E. Stieber, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18052-18064.
- [66] D. Han, T. Uda, Y. Nose, T. Okajima, H. Murata, I. Tanaka und K. Shinoda, *Adv Mater* **2012**, *24*, 2051-2053.
- [67] Y. Doi, K. Ninomiya, Y. Hinatsu und K. Ohoyama, *J. Condens. Matter Phys.* **2005**, *17*, 4393.
- [68] Q. Zhang, S.-X. Hu, H. Qu, J. Su, G. Wang, J.-B. Lu, M. Chen, M. Zhou und J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6896-6900.
- [69] S.-X. Hu, J. Jian, J. Su, X. Wu, J. Li und M. Zhou, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 4035-4043.
- [70] T. J. Kealy und P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039-1040.
- [71] E. O. Fischer und W. Pfab, *Z. Naturforsch. B* **1952**, *7*, 377-379.
- [72] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting und R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125-2126.
- [73] in *nobelprice.org*, *The Nobel Prize in Chemistry 1973*, abgerufen am 30.10.2023, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1973/press-release/>, Vol.
- [74] F. L. Aachmann, I. Abe, R. J. Abergel, D. Abt, M. E. Achard, J. F. Acheson, J.-L. Adam, M. W. Adams, M. Adams und E. T. Adman in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, Vol. Wiley Online Library, **2015**.
- [75] B. M. Day, F.-S. Guo und R. A. Layfield, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1880-1889.
- [76] W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter und J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6507-6508.
- [77] J. G. Brennan, F. G. N. Cloke, A. A. Sameh und A. Zalkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1668-1669.

- [78] W. A. King, T. J. Marks, D. M. Anderson, D. J. Duncalf und F. G. N. Cloke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9221-9223.
- [79] F. Geoffrey N áCloke, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 17-24.
- [80] M. C. Cassani, D. J. Duncalf und M. F. Lappert, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12958-12959.
- [81] R. P. Kelly, D. Toniolo, F. F. Tirani, L. Maron und M. Mazzanti, *ChemComm* **2018**, *54*, 10268-10271.
- [82] R. P. Kelly, L. Maron, R. Scopelliti und M. Mazzanti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15663-15666.
- [83] N. Reinfandt, N. Michenfelder, C. Schoo, R. Yadav, S. Reichl, S. N. Konchenko, A. N. Unterreiner, M. Scheer und P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 7862-7871.
- [84] C. A. Gould, J. Marbey, V. Vieru, D. A. Marchiori, R. David Britt, L. F. Chibotaru, S. Hill und J. R. Long, *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 1001-1005.
- [85] A. Hauser, L. Münzfeld, S. Schlittenhardt, C. Uhlmann, L. Leyen, E. Moreno-Pineda, M. Ruben und P. W. Roesky, *Cycloheptatrienyl-bridged triple-decker complexes, manuscript submitted for publication*.
- [86] A. Hauser, *Aktivierung von Elementen der Gruppe 15 sowie Darstellung neuer Lanthanoid-Sandwichverbindungen*, Cuvillier Verlag, **2023**.
- [87] F. T. Edelmann, *New J Chem* **2011**, *35*, 517-528.
- [88] J. Rausch, C. Apostolidis, O. Walter, V. Lorenz, C. G. Hrib, L. Hilfert, M. Kühling, S. Busse und F. T. Edelmann, *New J Chem* **2015**, *39*, 7656-7666.
- [89] F. T. Edelmann, D. M. Freckmann und H. Schumann, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1851-1896.
- [90] K. Hodgson, F. Mares, D. Starks und A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8650-8658.
- [91] F. Mares, K. Hodgson und A. Streitwieser, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, C68-C70.
- [92] L. Münzfeld, M. Dahlen, A. Hauser, N. Mahieu, S. K. Kuppasamy, J. Moutet, M. Tricoire, R. Köppe, L. La Droitte, O. Cador, B. Le Guennic, G. Nocton, E. Moreno-Pineda, M. Ruben und P. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202218107.
- [93] K. Kawasaki, R. Sugiyama, T. Tsuji, T. Iwasa, H. Tsunoyama, Y. Mizuhata, N. Tokitoh und A. Nakajima, *ChemComm* **2017**, *53*, 6557-6560.
- [94] L. Münzfeld, C. Schoo, S. Bestgen, E. Moreno-Pineda, R. Köppe, M. Ruben und P. W. Roesky, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3135.
- [95] M. Xémard, S. Zimmer, M. Cordier, V. Goudy, L. Ricard, C. Clavaguéra und G. Nocton, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 14433-14439.
- [96] P. L. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, *14*, 652-653.
- [97] T. D. Tilley, R. A. Andersen, B. Spencer, H. Ruben, A. Zalkin und D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **2002**, *19*, 2999-3003.
- [98] W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter und J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6507-6508.
- [99] F. G. N. Cloke, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 17-24.
- [100] J. G. Brennan, F. G. N. Cloke, A. A. Sameh und A. Zalkin, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1987**, 1668-1669.
- [101] K. O. Hodgson, F. Mares, D. F. Starks und A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8650-8658.
- [102] S. A. Kinsley, A. Streitwieser und A. Zalkin, *Organometallics* **1985**, *4*, 52-57.
- [103] L. Münzfeld, A. Hauser, P. Hädinger, F. Weigend und P. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 24493-24499.
- [104] A. Greco, S. Cesca und W. Bertolini, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, 321-330.
- [105] K. Kawasaki, R. Sugiyama, T. Tsuji, T. Iwasa, H. Tsunoyama, Y. Mizuhata, N. Tokitoh und A. Nakajima, *Chemical Communications* **2017**, *53*, 6557-6560.
- [106] J. D. Jamerson, A. P. Masino und J. Takats, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, C33-C36.
- [107] A. Westerhof und H. J. de Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *116*, 319-322.
- [108] M. Tricoire, L. Münzfeld, J. Moutet, N. Mahieu, L. La Droitte, E. Moreno-Pineda, F. Gendron, J. D. Hilgar, J. D. Rinehart, M. Ruben, B. Le Guennic, O. Cador, P. W. Roesky und G. Nocton, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 13558-13567.
- [109] P. L. Arnold, F. Geoffrey N. Cloke und P. B. Hitchcock, *ChemComm* **1997**, 481-482.
- [110] G. Wilkinson und J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6210-6210.
- [111] F. T. Edelmann in *Lanthanide metallocenes in homogeneous catalysis*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1996**, pp. 247-276.

- [112] B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller und R. Paciello, *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds: a comprehensive handbook in four volumes*, John Wiley & Sons, **2017**.
- [113] T. E. Muller, K. C. Hultsch, M. Yus, F. Foubelo und M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795-3892.
- [114] P. W. Roesky und T. E. Müller, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2812-2814.
- [115] S. Hong und T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673-686.
- [116] M. Rastätter, A. Zulys und P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3606-3616.
- [117] P.-F. Fu, L. Brard, Y. Li und T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7157-7168.
- [118] Z. Hou und Y. Wakatsuki, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 1-22.
- [119] J. Gromada, J.-F. Carpentier und A. Mortreux, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 397-410.
- [120] S. Arndt und J. Okuda, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1953-1976.
- [121] C. A. Gould, K. R. McClain, D. Reta, J. G. C. Kragoskow, D. A. Marchiori, E. Lachman, E.-S. Choi, J. G. Analytis, R. D. Britt, N. F. Chilton, B. G. Harvey und J. R. Long, *Science* **2022**, *375*, 198-202.
- [122] F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki und R. A. Layfield, *Science* **2018**, *362*, 1400-1403.
- [123] L. Barluzzi, S. R. Giblin, A. Mansikkamäki und R. A. Layfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 18229-18233.
- [124] C. H. Booth, M. D. Walter, M. Daniel, W. W. Lukens und R. A. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 267202.
- [125] M. D. Walter, C. H. Booth, W. W. Lukens und R. A. Andersen, *Organometallics* **2009**, *28*, 698-707.
- [126] M. Tricoire, N. Mahieu, T. Simler und G. Nocton, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 6860-6879.
- [127] V. Lorenz, S. Blaurock, C. G. Hrib und F. T. Edelman, *Organometallics* **2010**, *29*, 4787-4789.
- [128] W. J. Evans, R. D. Clark, M. A. Ansari und J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9555-9563.
- [129] W. J. Evans, M. A. Johnston, M. A. Greci und J. W. Ziller, *Organometallics* **1999**, *18*, 1460-1464.
- [130] W. J. Evans, M. A. Johnston, R. D. Clark und J. W. Ziller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1609-1612.
- [131] F. T. Edelman, *New J Chem* **1995**, *19*, 535-550.
- [132] P. Poremba und F. T. Edelman, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 393-395.
- [133] V. Lorenz, P. Liebing, A. Bathelier, F. Engelhardt, L. Maron, L. Hilfert, S. Busse und F. T. Edelman, *ChemComm* **2018**, *54*, 10280-10283.
- [134] A. Edelman, S. Blaurock, V. Lorenz, L. Hilfert und F. T. Edelman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6732-6734.
- [135] L. Münzfeld, S. Gillhuber, A. Hauser, S. Lebedkin, P. Hädinger, N. D. Knöfel, C. Zovko, M. T. Gamer, F. Weigend, M. M. Kappes und P. W. Roesky, *Nature* **2023**, *620*, 92-96.
- [136] N. C. Burton, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, H. C. de Lemos und A. A. Sameh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1462-1464.
- [137] N. C. Burton, F. G. N. Cloke, S. C. P. Joseph, H. Karamallakis und A. A. Sameh, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 39-43.
- [138] F. Huttman, N. Schleheck, N. Atodiresei und T. Michely, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9895-9900.
- [139] T. Tsuji, N. Hosoya, S. Fukazawa, R. Sugiyama, T. Iwasa, H. Tsunoyama, H. Hamaki, N. Tokitoh und A. Nakajima, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 5896-5907.
- [140] T. Kurikawa, Y. Negishi, F. Hayakawa, S. Nagao, K. Miyajima, A. Nakajima und K. Kaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11766-11772.
- [141] N. Hosoya, R. Takegami, J.-i. Suzumura, K. Yada, K. Koyasu, K. Miyajima, M. Mitsui, M. B. Knickelbein, S. Yabushita und A. Nakajima, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9-12.
- [142] K. Miyajima, M. B. Knickelbein und A. Nakajima, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 366-375.
- [143] G. P. Moss, P. A. S. Smith und D. Tavernier, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1307-1375.
- [144] J. R. Bleake, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1205-1228.
- [145] O. Köhl, *Organische Chemie: für Biochemiker, Lebenswissenschaftler, Mediziner, Pharmazeuten*, John Wiley & Sons, **2012**.
- [146] M. F. Hawthorne, D. C. Young und P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1818-1819.
- [147] A. K. Saxena und N. S. Hosmane, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1081-1124.
- [148] B. Su und R. Kinjo, *Synth.* **2017**, *49*, 2985-3034.



- [149] C. Fan, L. G. Mercier, W. E. Piers, H. M. Tuononen und M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9604-9606.
- [150] J. J. Eisch, J. E. Galle, B. Shafii und A. L. Rheingold, *Organometallics* **1990**, *9*, 2342-2349.
- [151] J. J. Baker, K. H. M. Al Furajji, O. T. Liyanage, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton und C. D. Martin, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 1581-1587.
- [152] K. Huang und C. D. Martin, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 330-337.
- [153] K. Huang und C. D. Martin, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1869-1875.
- [154] K. Huang, S. A. Couchman, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton und C. D. Martin, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8957-8968.
- [155] J. J. Eisch und J. E. Galle, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4436-4437.
- [156] K. Ansorg, H. Braunschweig, C.-W. Chiu, B. Engels, D. Gamon, M. Hügel, T. Kupfer und K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2833-2836.
- [157] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, T. Kupfer und K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4247-4249.
- [158] B. C. Caputo, Z. J. Manning, J. H. Barnard und C. D. Martin, *Polyhedron* **2016**, *114*, 273-277.
- [159] A. Y. Houghton, V. A. Karttunen, C. Fan, W. E. Piers und H. M. Tuononen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 941-947.
- [160] H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, T. Kupfer und J. Wahler, *Organometallics* **2013**, *32*, 6800-6803.
- [161] G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, M. Hostalek, D. P. J. Köffer und M. Negele, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*, 311-326.
- [162] J. J. Eisch, N. K. Hota und S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4575-4577.
- [163] G. E. Herberich, B. Buller, B. Hessner und W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 253-259.
- [164] G. E. Herberich, G. Greiss und H. F. Heil, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 805-806.
- [165] Y.-S. Meng, C.-H. Wang, Y.-Q. Zhang, X.-B. Leng, B.-W. Wang, Y.-F. Chen und S. Gao, *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 828-835.
- [166] G. E. Herberich und H. Ohst in *Borabenzene Metal Complexes*, Vol. 25 Eds.: F. G. A. Stone and R. West), Academic Press, **1986**, pp. 199-236.
- [167] P. Cui und Y. Chen, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *314*, 2-13.
- [168] G. C. Fu in *The chemistry of borabenzenes (1986-2000)*, Vol. 47 Academic Press, **2001**, pp. 101-119.
- [169] X. Zheng, B. Wang, U. Englert und G. E. Herberich, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3117-3123.
- [170] G. E. Herberich, U. Englert, A. Fischer, J. Ni und A. Schmitz, *Organometallics* **1999**, *18*, 5496-5501.
- [171] Y. Yuan, Y. Chen, G. Li und W. Xia, *Organometallics* **2010**, *29*, 3722-3728.
- [172] K. G. Pearce, E. P. F. Canham, J. F. Nixon und I. R. Crossley, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 16342-16346.
- [173] D. Zhu, M. Wang, L. Guo, W. Shi, J. Li und C. Cui, *Organometallics* **2021**, *40*, 2394-2399.
- [174] A. H. Vincent, Y. L. Whyatt, N. F. Chilton und J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 1572-1579.
- [175] J. C. Vanjak, B. O. Wilkins, V. Vieru, N. S. Bhuvanesh, J. H. Reibenspies, C. D. Martin, L. F. Chibotaru und M. Nippe, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 17743-17747.
- [176] C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton und D. P. Mills, *Nature* **2017**, *548*, 439-442.
- [177] M. Briganti, F. Santanni, L. Tesi, F. Totti, R. Sessoli und A. Lunghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 13633-13645.
- [178] D. Reta, J. G. C. Kragoskow und N. F. Chilton, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 5943-5950.
- [179] C.-H. Huang, *Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, **2011**.
- [180] J. D. Rinehart und J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078-2085.
- [181] R. A. Layfield, *Organometallics* **2014**, *33*, 1084-1099.
- [182] C. A. P. Goodwin, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 14320-14337.
- [183] T. Lis, *Acta Crystallogr. B* **1980**, *36*, 2042-2046.
- [184] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi und M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141-143.
- [185] F. Neese und D. A. Pantazis, *Faraday Discuss.* **2011**, *148*, 229-238.
- [186] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara und Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694-8695.

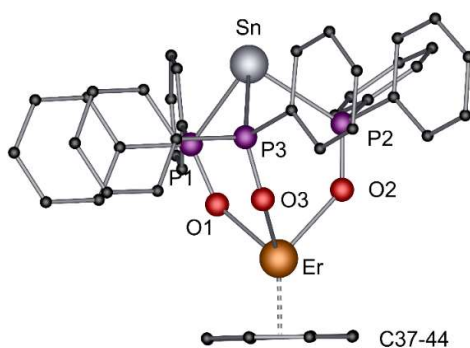
- [187] K. Randall McClain, C. A. Gould, K. Chakarawet, S. J. Teat, T. J. Groshens, J. R. Long und B. G. Harvey, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 8492-8503.
- [188] F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki und R. A. Layfield, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11445-11449.
- [189] S.-M. Chen, J. Xiong, Y.-Q. Zhang, Q. Yuan, B.-W. Wang und S. Gao, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 7540-7545.
- [190] L. Münzfeld, X. Sun, S. Schlittenhardt, C. Schoo, A. Hauser, S. Gillhuber, F. Weigend, M. Ruben und P. W. Roesky, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 945-954.
- [191] K. R. Meihaus und J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17952-17957.
- [192] J. J. Le Roy, L. Ungur, I. Korobkov, L. F. Chibotaru und M. Murugesu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8003-8010.
- [193] C. Uhlmann, L. Münzfeld, A. Hauser, T.-T. Ruan, S. K. Kuppusamy, C. Jin, M. Ruben, K. Fink, E. Moreno-Pineda und P. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* *n/a*, e202401372.
- [194] S. Palloks in *Synthese borfunktionalisierter Anthracenliganden und Koordination an Lanthanoide*, Vol. Vertieferarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (Karlsruhe), **2021**.
- [195] H. Schulz, H. Pritzkow und W. Siebert, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2203-2207.
- [196] W. Siebert in *Di- and Trinuclear Metal Complexes of Diboraheterocycles*, Vol. 35 Eds.: F. G. A. Stone and R. West), Academic Press, **1993**, pp. 187-210.
- [197] P. Müller, B. Gangnus, H. Pritzkow, H. Schulz, M. Stephan und W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *487*, 235-243.
- [198] P. Müller, S. Huck, H. Köppel, H. Pritzkow und W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 1476-1484.
- [199] C. Reus, S. Weidlich, M. Bolte, H.-W. Lerner und M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12892-12907.
- [200] W. Schacht und D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *331*, 139-152.
- [201] A. Lorbach, C. Reus, M. Bolte, H.-W. Lerner und M. Wagner, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 3443-3449.
- [202] E. von Grotthuss, S. E. Prey, M. Bolte, H.-W. Lerner und M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6082-6091.
- [203] C. Hoffend, M. Diefenbach, E. Januszewski, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen und M. Wagner, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13826-13837.
- [204] P. Müller, H. Pritzkow und W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *524*, 41-47.
- [205] A. Lorbach, M. Bolte, H.-W. Lerner und M. Wagner, *Organometallics* **2010**, *29*, 5762-5765.
- [206] E. von Grotthuss, M. Diefenbach, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen und M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14067-14071.
- [207] E. von Grotthuss, S. E. Prey, M. Bolte, H.-W. Lerner und M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16491-16495.
- [208] S. E. Prey, C. Herok, F. Fantuzzi, M. Bolte, H.-W. Lerner, B. Engels und M. Wagner, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 849-860.
- [209] D. E. Kaufmann und W. Schacht, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 383-386.
- [210] C. Wang, X. Leng und Y. Chen, *Organometallics* **2015**, *34*, 3216-3221.
- [211] M. Visseaux und F. Bonnet, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 374-420.
- [212] L. R. Morss, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 827-841.
- [213] S. M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich und M. Ephritikhine, *Organometallics* **2000**, *19*, 5654-5660.
- [214] T. Arliguie, M. Lance, M. Nierlich und M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2501-2504.
- [215] A. L. Wayda, I. Mukerji, J. L. Dye und R. D. Rogers, *Organometallics* **1987**, *6*, 1328-1332.
- [216] S. Marks, J. G. Heck, M. H. Habicht, P. Oña-Burgos, C. Feldmann und P. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16983-16986.
- [217] P.-B. Jin, Q.-C. Luo, G. K. Gransbury, I. J. Vitorica-Yrezabal, T. Hajdu, I. Strashnov, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, N. F. Chilton, D. P. Mills und Y.-Z. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 27993-28009.
- [218] V. Lorenz, A. Edelmann, S. Blaurock, F. Freise und F. T. Edelmann, *Organometallics* **2007**, *26*, 6681-6683.

- [219] A. Hauser, L. Münzfeld, C. Uhlmann, S. Lebedkin, S. Schlittenhardt, T.-T. Ruan, M. M. Kappes, M. Ruben und P. W. Roesky, *Chem. Sci.* **2024**.
- [220] A. Lorbach, M. Bolte, H.-W. Lerner und M. Wagner, *Organometallics* **2010**, *29*, 5762-5765.
- [221] O. T. Summerscales, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. C. Green und N. Hazari, *Science* **2006**, *311*, 829-831.
- [222] P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock und J. F. Nixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7630-7631.
- [223] A. Edelmann, V. Lorenz, C. G. Hrib, L. Hilfert, S. Blaurock und F. T. Edelmann, *Organometallics* **2013**, *32*, 1435-1444.
- [224] J. J. Le Roy, M. Jeletic, S. I. Gorelsky, I. Korobkov, L. Ungur, L. F. Chibotaru und M. Murugesu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3502-3510.
- [225] C. Benelli und D. Gatteschi, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2369-2388.
- [226] P.-H. Lin, T. J. Burchell, R. Clérac und M. Murugesu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8848-8851.
- [227] F. Habib, P.-H. Lin, J. Long, I. Korobkov, W. Wernsdorfer und M. Murugesu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8830-8833.
- [228] L. Lecren, W. Wernsdorfer, Y.-G. Li, A. Vindigni, H. Miyasaka und R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5045-5051.
- [229] T. Bodenstern, A. Heimermann, K. Fink und C. van Wüllen, *Chemphyschem* **2022**, *23*, e202100648.
- [230] M. Slota und L. Bogani, *Appl. Magn. Reson.* **2020**, *51*, 1357-1409.
- [231] Y. Shen, H. Ito, H. Zhang, H. Yamochi, G. Cosquer, C. Herrmann, T. Ina, S. K. Yoshina, B. K. Breedlove, A. Otsuka, M. Ishikawa, T. Yoshida und M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4891-4895.
- [232] G. Serrano, L. Poggini, M. Briganti, A. L. Sorrentino, G. Cucinotta, L. Malavolti, B. Cortigiani, E. Otero, P. Saintavit, S. Loth, F. Parenti, A.-L. Barra, A. Vindigni, A. Cornia, F. Totti, M. Mannini und R. Sessoli, *Nat. Mater.* **2020**, *19*, 546-551.
- [233] E. Moreno-Pineda, C. Godfrin, F. Balestro, W. Wernsdorfer und M. Ruben, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 501-513.
- [234] R. Vincent, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer und F. Balestro, *Nature* **2012**, *488*, 357-360.
- [235] A. Gaita-Ariño, F. Luis, S. Hill und E. Coronado, *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 301-309.
- [236] F. Troiani und M. Affronte, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3119-3129.
- [237] S. G. McAdams, A.-M. Ariciu, A. K. Kostopoulos, J. P. S. Walsh und F. Tuna, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *346*, 216-239.
- [238] J. D. Hilgar, B. S. Flores und J. D. Rinehart, *ChemComm* **2017**, *53*, 7322-7324.
- [239] L. Ungur, J. J. Le Roy, I. Korobkov, M. Murugesu und L. F. Chibotaru, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4413-4417.
- [240] J. D. Hilgar, M. G. Bernbeck und J. D. Rinehart, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1913-1917.
- [241] J. J. Le Roy, I. Korobkov und M. Murugesu, *ChemComm* **2014**, *50*, 1602-1604.
- [242] X. Sun und P. W. Roesky, *Inorg. Chem. Front.* **2023**, *10*, 5509-5516.
- [243] R. J. Kahan, F. G. N. Cloke, S. M. Roe und F. Nief, *New J Chem* **2015**, *39*, 7602-7607.
- [244] J. Liu, L. E. Nodarak, P. J. Cobb, M. J. Giansiracusa, F. Ortu, F. Tuna und D. P. Mills, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 6504-6511.
- [245] F. Jaroschik, T. Shima, X. Li, K. Mori, L. Ricard, X.-F. Le Goff, F. Nief und Z. Hou, *Organometallics* **2007**, *26*, 5654-5660.
- [246] F. Nief, B. Tayart de Borms, L. Ricard und D. Carmichael, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 621-621.
- [247] D. Turcitu, F. Nief und L. Ricard, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4916-4923.
- [248] F. Nief, D. Turcitu und L. Ricard, *ChemComm* **2002**, 1646-1647.
- [249] P. Evans, D. Reta, G. F. S. Whitehead, N. F. Chilton und D. P. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19935-19940.
- [250] F.-S. Guo, M. He, G.-Z. Huang, S. R. Giblin, D. Billington, F. W. Heinemann, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki und R. A. Layfield, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 6017-6025.
- [251] E. R. Pugliese, F. Benner und S. Demir, *Chem. Eur. J. n/a*, e202302687.
- [252] X. Sun, L. Münzfeld, D. Jin, A. Hauser und P. W. Roesky, *ChemComm* **2022**, *58*, 7976-7979.

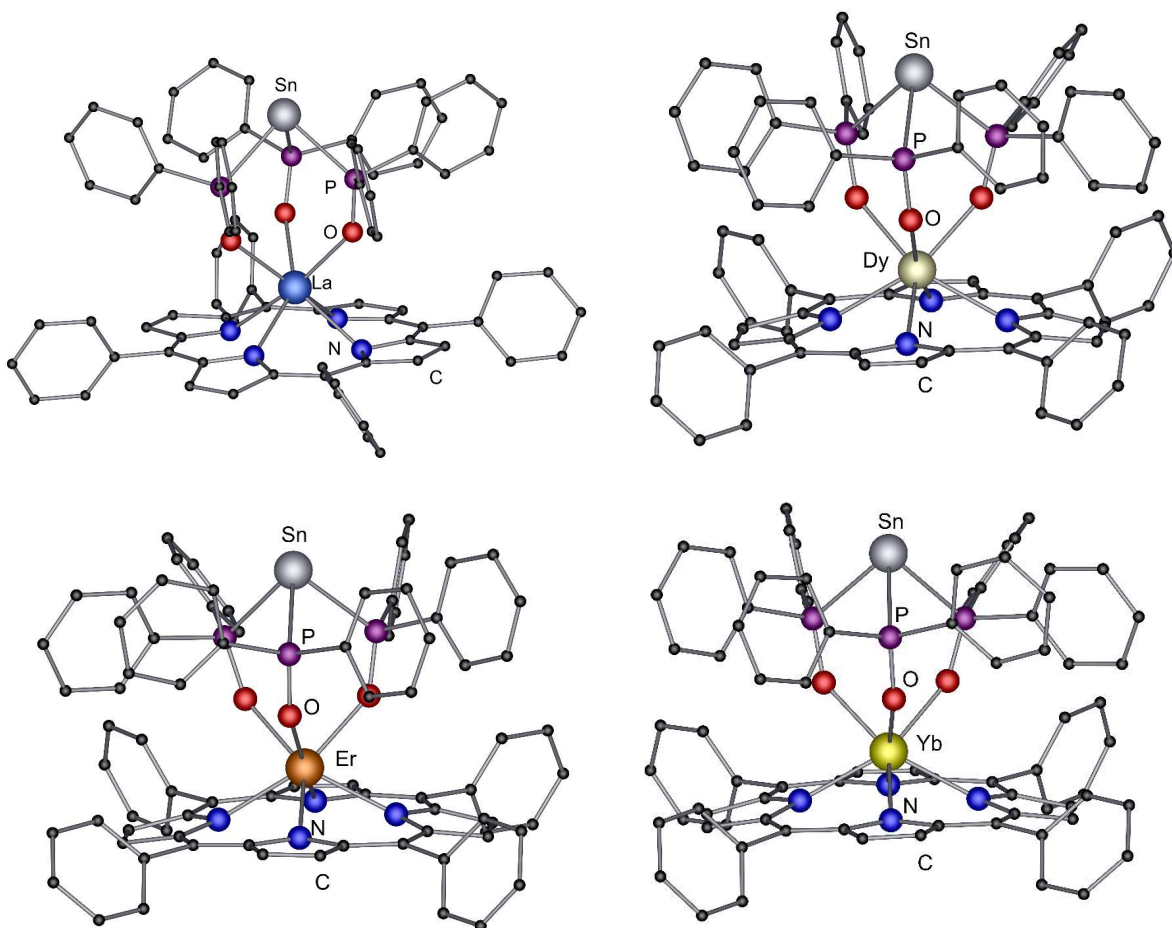
- [253] S. De, A. Mondal, Z.-Y. Ruan, M.-L. Tong und R. A. Layfield, *Chem. Eur. J.* **2023**, 29, e202300567.
- [254] J. Liu, K. Singh, S. Dutta, Z. Feng, D. Koley, G. Tan und X. Wang, *Dalton Trans.* **2021**, 50, 5552-5556.
- [255] P. B. Hitchcock, Q. Huang, M. F. Lappert, X.-H. Wei und M. Zhou, *Dalton Trans.* **2006**, 2991-2997.
- [256] Alexander T. Trifonov, Thomas P. Spaniol und J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003, 926-935.
- [257] E. Kirillov, L. Toupet, C. W. Lehmann, A. Razavi, S. Kahlal, J.-Y. Saillard und J.-F. Carpentier, *Organometallics* **2003**, 22, 4038-4046.
- [258] U. Olsher, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw und N. K. Dalley, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 137-164.
- [259] N. Chakrabarti, W. Sattler und G. Parkin, *Polyhedron* **2013**, 58, 235-246.
- [260] S.-D. Jiang, B.-W. Wang, H.-L. Sun, Z.-M. Wang und S. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4730-4733.
- [261] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza und F. Zanobini, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 120, 193-208.
- [262] X. Hu und K. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5474-5484.
- [263] A. Aloisi, J.-C. Berthet, C. Genre, P. Thuéry und T. Cantat, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 14774-14788.
- [264] C. T. Saouma und J. C. Peters, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 920-937.
- [265] A. G. Blackman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 2633-2647.
- [266] G. Parkin, *ChemComm* **2000**, 1971-1985.
- [267] W. Kläui, H. Otto, W. Eberspach und E. Buchholz, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 1922-1933.
- [268] B. Boardman, M. J. Hanton, H. van Rensburg und R. P. Tooze, *ChemComm* **2006**, 2289-2291.
- [269] L.-C. Kang, M.-X. Yao, X. Chen, Y.-Z. Li, Y. Song, J.-L. Zuo und X.-Z. You, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 2204-2212.
- [270] W. Kläui, *Z. Naturforsch. B* **1979**, 34, 1403-1407.
- [271] W. Kläui, H. Neukomm, H. Werner und G. Huttner, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 2283-2289.
- [272] X. Riart-Ferrer, A. E. Anderson, B. M. Nelson, F. Hao und C. C. McLauchlan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 4585-4592.
- [273] W.-K. Wong, A. Hou, J. Guo, H. He, L. Zhang, W.-Y. Wong, K.-F. Li, K.-W. Cheah, F. Xue und T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3092-3098.
- [274] H. S. He, W.-K. Wong, K.-F. Li und K.-W. Cheah, *Synth. Met.* **2004**, 143, 81-87.
- [275] H. He, W.-K. Wong, J. Guo, K.-F. Li, W.-Y. Wong, W.-K. Lo und K.-W. Cheah, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 4379-4388.
- [276] K. J. H. Allen, E. C. Nicholls-Allison, K. R. D. Johnson, R. S. Nirwan, D. J. Berg, D. Wester und B. Twamley, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 12436-12443.
- [277] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen und R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1987**, S1-S19.
- [278] K. H. O. Starzewski, P. S. Pregosin und H. Rügger, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 785-797.
- [279] K. Mashima, Y. Nakayama, A. Nakamura, N. Kanehisa, Y. Kai und H. Takaya, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 473, 85-91.
- [280] J. Norgard und G. L. Best, *National Association of Broadcasters Engineering Handbook*: **2017**.
- [281] J.-C. G. Bünzli und S. V. Eliseeva, *J. Rare Earths* **2010**, 28, 824-842.
- [282] V. Bulach, F. Sguerra und M. W. Hosseini, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 1468-1478.
- [283] S. F. Mason, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 94, 88.
- [284] G. F. de Sá, O. L. Malta, C. de Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz und E. F. da Silva, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 196, 165-195.
- [285] L. Armelao, S. Quici, F. Barigelletti, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini und E. Tondello, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 487-505.
- [286] U. Hyoungsoo und P. Stéphane, *C R Chim* **2010**, 13, 668-680.
- [287] T. J. Foley, B. S. Harrison, A. S. Knefely, K. A. Abboud, J. R. Reynolds, K. S. Schanze und J. M. Boncella, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5023-5032.
- [288] H. He, J. Guo, Z. Zhao, W.-K. Wong, W.-Y. Wong, W.-K. Lo, K.-F. Li, L. Luo und K.-W. Cheah, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 837-845.
- [289] A. Santria, A. Fuyuhiko, T. Fukuda und N. Ishikawa, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 10625-10632.
- [290] J. Arnold, D. Y. Dawson und C. G. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2707-2713.

- [291] T. J. Foley, K. A. Abboud und J. M. Boncella, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1704-1706.
- [292] G. S. Girolami, S. N. Milam und K. S. Suslick, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 343-344.
- [293] H. J. Kim, D. Whang, K. Kim und Y. Do, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 360-362.
- [294] F. Gao, M.-X. Yao, Y.-Y. Li, Y.-Z. Li, Y. Song und J.-L. Zuo, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6407-6416.
- [295] C. W. DeKock, S. R. Ely, T. E. Hopkins und M. A. Brault, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 625-631.
- [296] O. T. Summerscales, S. C. Jones, F. G. N. Cloke und P. B. Hitchcock, *Organometallics* **2009**, *28*, 5896-5908.
- [297] L. Münzfeld, *Beiträge zur Chemie der Lanthanoid-Sandwichverbindungen im Kontext funktioneller Materialien*, Cuvillier Verlag, **2022**.
- [298] Y. J. Franzke, C. Holzer, J. H. Andersen, T. Begušić, F. Bruder, S. Coriani, F. Della Sala, E. Fabiano, D. A. Fedotov, S. Fürst, S. Gillhuber, R. Grotjahn, M. Kaupp, M. Kehry, M. Krstić, F. Mack, S. Majumdar, B. D. Nguyen, S. M. Parker, F. Pauly, A. Pausch, E. Perlt, G. S. Phun, A. Rajabi, D. Rappoport, B. Samal, T. Schrader, M. Sharma, E. Tapavicza, R. S. Treß, V. Voora, A. Wodyński, J. M. Yu, B. Zerulla, F. Furche, C. Hättig, M. Sierka, D. P. Tew und F. Weigend, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2023**, *19*, 6859-6890.
- [299] TURBOMOLE V. 7.7 (University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH 1989-2007. TURBOMOLE GmbH since 2007. Available from <https://turbomole.org> 2021).
- [300] J. P. Perdew, M. Ernzerhof und K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982-9985.
- [301] C. Adamo und V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158-6170.
- [302] F. Weigend und R. Ahlrichs, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [303] M. Dolg, H. Stoll und H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1730-1734.
- [304] P. Plessow, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, *9*, 1305-1310.
- [305] G. A. Bain und J. F. Berry, *Journal of Chemical Education* **2008**, *85*, 532.
- [306] P. L. Watson, T. H. Tulip und I. Williams, *Organometallics* **1990**, *9*, 1999-2009.
- [307] G. E. Herberich und B. Heßner, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3115-3127.
- [308] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard und H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.
- [309] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2015**, *71*, 3-8.
- [310] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 3-8.
- [311] K. Brandenburg, *Diamond 4.6.8, Visual Structure Information System*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2014**.

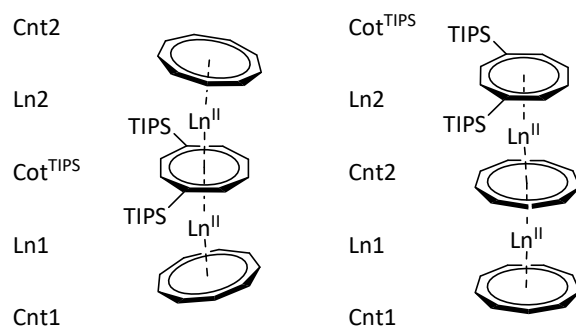
## 7. Anhang



**Abbildung 7.1:** Molekülstruktur der Verbindung  $[\kappa^3\text{-Sn(P(O)Ph}_2)_3\text{Er}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot})]$  **14-Er** im Festkörper aus verschiedenen Blickwinkeln. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: **14-Er:** Sn-P1 2.5996(6), Sn-P2 2.6381(6), Sn-P3 2.6280(6), P1-O1 1.524(2), P2-O2 1.530(2), P3-O3 1.525(2), Er-O1 2.219(2), Er-O2 2.247(2), Er-O3 2.231(2), Er-Ct<sub>Cot</sub> 1.8277(3), Sn-Er 4.5608(3), Sn-P1-O1 115.24(7), Sn-P2-O2 121.14(7), Sn-P3-O3 116.65(7), Ct<sub>Cot</sub>-Er-O1 125.30(4), Ct<sub>Cot</sub>-Er-O2 134.57(5), Ct<sub>Cot</sub>-Er-O3 127.99(4).



**Abbildung 7.2:** Molekülstrukturen der Verbindungen  $[\kappa^3\text{-Sn}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_3\text{Ln}^{\text{III}}(\text{TPP})]$ , **17-La** (oben links), **17-Dy** (oben rechts), **17-Er** (unten links) und **17-Yb** (unten rechts) im Festkörper. Wasserstoffatome und nicht koordinierende Lösemittel sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: **17-La**: Sn–P1 2.6325(17), Sn–P2 2.6233(16), Sn–P3 2.6177(15), P1–O1 1.528(4), P2–O2 1.530(4), P3–O3 1.520(4), La–O1 2.421(4), La–O2 2.427(4), La–O3 2.445(4), La–N1 2.506(4), La–N2 2.513(5), La–N3 2.512(5), La–N4 2.522(5). **17-Dy**: Sn–P1 2.6228(11), Sn–P2 2.6169(10), Sn–P3 2.6083(10), P1–O1 1.523(3), P2–O2 1.526(3), P3–O3 1.517(3), Dy–O1 2.303(3), Dy–O2 2.304(3), Dy–O3 2.322(3), Dy–N1 2.402(3), Dy–N2 2.398(3), Dy–N3 2.397(3), Dy–N4 2.395(3). **17-Er**: Sn–P1 2.608(2), Sn–P2 2.612(2), Sn–P3 2.610(2), P1–O1 1.512(5), P2–O2 1.522(5), P3–O3 1.521(5), Er–O1 2.293(4), Er–O2 2.278(4), Er–O3 2.286(4), Er–N1 2.385(5), Er–N2 2.381(5), Er–N3 2.375(5), Er–N4 2.372(5). **17-Yb**: Sn–P1 2.619(2), Sn–P2 2.615(2), Sn–P3 2.605(2), P1–O1 1.519(5), P2–O2 1.525(5), P3–O3 1.514(5), Yb–O1 2.271(5), Yb–O2 2.262(5), Yb–O3 2.285(4), Yb–N1 2.366(5), Yb–N2 2.366(6), Yb–N3 2.360(6), Yb–N4 2.347(6).



**Abbildung 7.3:** Bezeichnung der Fragmente der Verbindungen  $[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]$  (links) und  $[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^9\text{:}\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$  (rechts) auf die sich die Tabelle 7.1 und Tabelle 7.2 beziehen.

**Tabelle 7.1:** Natürliche Populationsanalyse (NPA) Ladungen (PBE0/def2-TZVP/D4) der Ln-Ionen und der zyklischen Liganden in  $[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]$  und  $[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^9\text{:}\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ .

	$[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]$			$[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^9\text{:}\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$		
	Sm	Eu	Yb	Sm	Eu	Yb
Ln1	1.22	1.23	1.13	1.25	1.25	1.15
Ln2	1.22	1.23	1.13	1.16	1.16	1.11
Cnt1	-0.63	-0.63	-0.57	-0.56	-0.56	-0.50
Cnt2	-0.63	-0.63	-0.57	-0.64	-0.63	-0.57
Cot <sup>TIPS</sup>	-1.19	-1.19	-1.11	-1.21	-1.22	-1.19

**Tabelle 7.2:** Ausgewählte Bindungslängen (in a.u.) in  $[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]$  und  $[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^9\text{:}\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$  (PBE0/def2-TZVP/D4). Für die zyklischen Liganden beziehen sich die Entfernungen auf den Ringzentroid.

	$[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]$			$[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^9\text{:}\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$		
	Sm	Eu	Yb	Sm	Eu	Yb
Cnt1-Ln1	4.00	4.02	3.74	3.81	3.83	3.50
Cnt1-Cot <sup>TIPS</sup>	8.01	8.02	7.52	16.45	16.52	15.49
Cnt1-Ln2	12.02	12.03	11.30	13.05	13.12	12.28
Cnt1-Cnt2	15.99	16.01	14.99	7.88	7.92	7.39
Ln1-Cot <sup>TIPS</sup>	4.018	4.02	3.79	12.75	12.80	12.14
Ln1-Ln2	8.03	8.03	7.59	9.31	9.37	8.91
Ln1-Cnt2	12.02	12.03	11.30	4.07	4.08	3.89
Cot <sup>TIPS</sup> -Ln2	4.016	4.01	3.79	3.62	3.61	3.33
Cot <sup>TIPS</sup> -Cnt2	8.01	8.02	7.52	8.87	8.92	8.55
Ln2-Cnt2	4.01	4.02	3.74	5.40	5.46	5.34



## 8. Abkürzungsverzeichnis

Allgemein:

12-Krone-4	12-Krone-4 (1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan)
18-Krone-6	18-Krone-6 (1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan)
Å	Ångström ( $10^{-10}$ m)
AC	Wechselstrom (engl.: <i>alternating current</i> )
Bi <sup>tet</sup>	Tetramethylbismolid
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
°C	Grad Celsius
cm <sup>-1</sup>	Inverse Zentimeter, Einheit der Wellenzahl
cm <sup>3</sup>	Kubikzentimeter
Cht	Cycloheptatrientriid
Cnt	Cyclononatetraenid
Cod	Cyclooctadien
Cot	Cyclooctatetraendiid
Cot <sup>TIPS</sup>	1,4-bis-Triisopropylsilylcyclooctatetraendiid
Cot''	1,4-bis-Trimethylsilylcyclooctatetraendiid
Ct	Zentroid
Cp	Cyclopentadienid
Cp'	Trimethylsilylcyclopentadienid
Cp*	Pentamethylcyclopentadienid
Cp <sup>tet</sup>	Tetramethylcyclopentadienid
Cp <sup>ttt</sup>	Tris- <sup>t</sup> Bu-cyclopentadienid
cyclen	1,4,7,10-Tetraazacyclododecan).
D (Kristallfeld)	Axialer Nullfeldaufspaltungsparameter
DC	Gleichstrom (engl.: <i>direct current</i> )
DBA	9,19-Diborataanthracendiid
DEDBA	9,10-Diethyl-9,19-Diborataanthracendiid
DMDBA	9,10-Dimethyl-9,19-Diborataanthracendiid
dme	Koordiniertes Dimethoxyethan
Dsa	3,4-Dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)arsolid

Dsp	3,4-Dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)phospholid
Dtp	3,4-Dimethyl-2,5-bis(tert-butyl)phospholid
eq	Äquivalente
<i>et al.</i>	und andere
FT	Fourier-Transformation
g	Gramm
mg	Milligramm
HSAB	<i>Hard and Soft Acids and Bases</i>
Hz	Hertz
h	Stunde
$\eta^x$	Haptizität in Koordinationsverbindungen
<i>i</i> Pr	iso-Propyl
K	Kelvin
KC <sub>8</sub>	Kaliumgraphit
KZ	Koordinationszahl
/	Nebenquantenzahl
L	Ligand
L <sup>Co</sup>	(cyclopentadienyl)tris-(diethylphosphito)cobaltat
L <sup>DPB</sup>	Benzodiphosphaboroldiid ([C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> BPh] <sup>2-</sup> )
$\lambda$	Wellenlänge
$m_J$	Magnetische Drehimpulsquantenzahl
mbar	Millibar
Me	Methyl
min	Minute
ml	Milliliter
mol	Mol (6.023·10 <sup>23</sup> Teilchen)
mmol	Millimol
$\mu_B$	Bohrsches Magneton
$\mu_{\text{eff}}$	Magnetisches Moment
Nd:YAG	Neodym-dotiertes Yttrium-Aluminium-Granat
NEt <sub>2</sub>	Di-Ethylamid
NIR	Nahes Infrarotlicht ( $\lambda$ = 780 nm – 3000 nm)

nm	Nanometer
NMR	Kernspinresonanz (engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i> )
ns	Nanosekunden
OAc	Acetat ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )
Pc	Phthalocyanin
Ph	Phenyl
phen	Phenanthrolin
PL	Photolumineszenz
Ppb	1,2,3,4,5-pentaphenylborolid
ppm	<i>parts per million</i>
PTFE	Polytetrafluoroethylen
Ptpb	1-piperidino-2,3,4,5-tetraphenylborolid
Py	Pyridyl
QTM	<i>quantum tunneling of the magnetization</i>
rt	Raumtemperatur
S	Gesamtspin-Quantenzahl
SHE	Standardwasserstoffelektrode
SET	<i>single-electron-transfer</i>
SMM	Einzelmolekülmagnet (engl.: <i>single molecule magnet</i> )
$T_b$	<i>blocking temperature</i>
THF	Tetrahydrofuran
thf	Koordiniertes Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl
tmeda	Tetramethylethyldiamin
TMS	Trimethylsilyl
TP	Hydrido(tri-1H-pyrazol-3-yl)borat
TPP	5,10,15,20-tetraphenylporphyrinat
tol	Koordiniertes Toluol
$U_{\text{eff}}$	Thermische Anisotropiebarriere
UV	Ultraviolettes Licht ( $\lambda = 100 \text{ nm} - 380 \text{ nm}$ )
V	Volt
vs.	versus

$\chi_M$  Molare magnetische Suszeptibilität

Seltenerdmetalle:

Ln	Lanthanoid
Sc	Scandium
Y	Yttrium
La	Lanthan
Ce	Cer
Pr	Praseodym
Nd	Neodym
Pm	Promethium
Sm	Samarium
Eu	Europium
Gd	Gadolinium
Tb	Terbium
Dy	Dysprosium
Ho	Holmium
Er	Erbium
Tm	Thulium
Yb	Ytterbium
Lu	Lutetium

NMR-Spektroskopie:

$\delta$	Chemische Verschiebung
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
m	Multiplett
q	Quartett

hept

Heptett

 $J$ 

Kopplungskonstante

IR-/Raman-Spektroskopie:

ATR

*attenuated total reflection*

m

Mittel (engl.: *medium*)

s

Stark (engl.: *strong*)

vs

Sehr stark (engl.: *very strong*)

w

Schwach (engl.: *weak*) $\tilde{\nu}$ 

Wellenzahl

## **9. Persönliche Angaben**

### **9.1.1 Lebenslauf**

Name: Cedric Uhlmann

### 9.1.2 Konferenzbesuche

**RERC29**, Philadelphia, 2022

Poster: *The arcetypal homoleptic lanthanide quadruple-decker*

**EUCOMC2023**, Alcalá de Henares (Madrid), 2023

Poster: *Coinage Metal Bis(amidinate) Complexes as Building Blocks for Self-Assembled One-Dimensional Coordination Polymers*

### 9.1.3 Publikationsliste

- [1] Cedric Uhlmann, Thomas J. Feuerstein, Tim P. Seifert, André P. Jung, Michael T. Gamer, Ralf Köppe, Sergei Lebedkin, Manfred M. Kappes, Peter W. Roesky, *Dalton Trans.*, **2022**, 51, 10357-10360.

*Luminescent early-late-hetero-tetranuclear group IV – Au(I) bisamidinate complexes*

- [2] Cedric Uhlmann, Thomas J. Feuerstein, Michael T. Gamer, Peter W. Roesky, *Chem. Eur. J.*, **2023**, 29, e202300289.

*Coinage Metal Bis(amidinate) Complexes as Building Blocks for Self-Assembled One-Dimensional Coordination Polymers*

- [3] Adrian Hauser, Luca Münzfeld, Sören Schlittenhardt, Ralf Köppe, Cedric Uhlmann, Ulf-Christian Rauska, Mario Ruben, Peter W. Roesky, *Chem. Sci.*, **2023**, 14, 2149-2158.

*Molecular cyclo-P3 complexes of the rare-earth elements via a one-pot reaction and selective reduction*

- [4] Adrian Hauser, Luca Münzfeld, Cedric Uhlmann, Sergei Lebedkin, Sören Schlittenhardt, Ting-Ting Ruan, Manfred M. Kappes, Mario Ruben, Peter W. Roesky, *Chem. Sci.*, **2024**, 15, 1338-1347.

*It's not just the size that matters: crystal engineering of lanthanide-based coordination polymers*

- [5] Cedric Uhlmann, Luca Münzfeld, Adrian Hauser, Ting-Ting Ruan, Senthil Kumar Kuppusamy, Chengyu Jin, Mario Ruben, Karin Fink, Eufemio Moreno-Pineda und Peter Werner Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, e202401372.

*Unique Double and Triple Decker Arrangements of Rare-Earth 9,10-Diborataanthracene Complexes Featuring Single-Molecule Magnet Characteristic*



## Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei Prof. Dr. Peter W. Roesky für die Möglichkeit bedanken, meine Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können. Die fachliche Betreuung, freie Themenstellung, exzellente Ausstattung sowie der angenehme menschliche Umgang haben meine Promotion zu einer sehr schönen Zeit werden lassen.

Weiterhin möchte ich mich bei Prof. Dr. Annie Powell für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Besonders bedanke ich mich auch bei meinen externen Kooperationspartnern Dr. Eufemio Moreno Pineda, Dr. Senthil Kumar Kuppusamy, Dr. Ting-Ting Ruan, Prof. Mario Ruben, Chengyu Jin, Prof. Karin Fink, Dr. Serhiy Dmeshko, Prof. Franc Meyer und Prof. Florian Weigend.

Außerdem möchte ich mich bei Dr. Michael Gamer für die Unterstützung während meiner Promotion, die vielen langen Gespräche sowie die großzügige Verwaltung an Glasgeräten und sein ruhiges Gemüt in allen Lebenslagen bedanken. Du hast mir viel erklärt, auch wenn es nicht immer genau die Frage beantwortet hat.

Bei Sibylle Schneider möchte ich mich für die herzliche Aufnahme an den Diffraktometern, die netten Unterhaltungen abseits der Chemie und üppige Ausstattung am Materialschränk sowie die gute Laune bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich bei Monika Kayas, Angie Pendl, Cornelia Weber für die Abwicklung etlicher bürokratischer Aufgaben innerhalb des KITs bedanken. Ihr habt mir viele Kopfschmerzen erspart.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Ralf Köppe für die Unterstützung in der optischen Spektroskopie, Dr. Anna Stößer für die Bestellungen und die Verwaltung des Inventars, Petra Smie für das ein oder andere Massenspektrum, Nicole Klaasen für die unzähligen Elementaranalysen, Helga Berberich für die Aufnahme etlicher sehr schwieriger NMR-Spektren, Kalam Munshi für das Reparieren des Berges an Glasbruch und der Werkstatt für diverse Reparaturarbeiten.

Bei meinen Vertiefenstudenten Sarah Palloks und Louis Leyen möchte ich mich für die schöne Zusammenarbeit bedanken.

Auch allen ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Roesky: Tim Seifert, Christoph Schoo, Nicolai Knöfel, Sebastian Kaufmann, Niklas Reinfandt, Lukas Tendera und David Schrader möchte ich für die herzliche Aufnahme und die schöne Zeit danken. Allen voraus Thomas Feuerstein, der mich als seinen Vertieferstudenten aufgenommen und schnell im AK integriert hat. Ein besonderer Dank gilt auch Luca Münzfeld und Adrian Hauser, welche mich in ihren dualen Elitekreis aufgenommen haben und er somit zu einer Triade wurde. Ihr habt mir chemisch und menschlich viel beigebracht und ich bin dankbar für die gute Freundschaft, die sich zwischen uns entwickelt hat. Bei Frederic Krätschmer möchte ich mich für die etlichen Brettspieleabende, Stadionbesuche und enge Freundschaft über die Jahre bedanken.

Auch bei den aktuellen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, allen voran David Frick, Maxim Leskov und Elena Pross möchte ich mich bedanken. Außerdem gilt ein sehr großes Dankeschön Schirin Hanf. Vielen Dank für die gute Laune und alternativen Ansichten in vielen Diskussionen, sowie die schöne Zeit die wir zusammen hatten.

Mein größter Dank gilt meiner Freundin Pauline und meiner Familie, die mich immer unterstützt haben, allen voran mein Opa Toni. Ihr alle habt euren Anteil an dieser Arbeit geleistet und es mir ermöglicht diese anzufertigen. Danke!