

Seltenerdkomplexe

Ungewöhnliche Komplexchemie der Seltenerdelemente: große Ionenradien – kleine Koordinationszahlen

Kurt Dehnicke* und Andreas Greiner

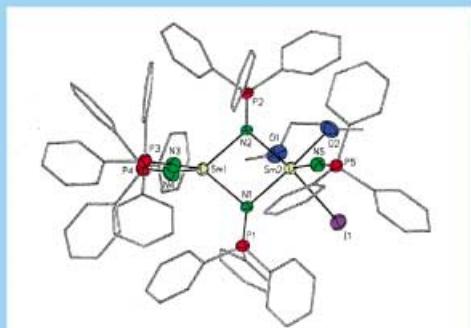
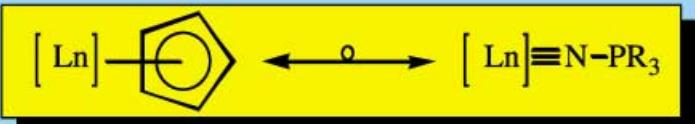
Stichwörter:

Koordinationschemie · Ligandeneffekte ·

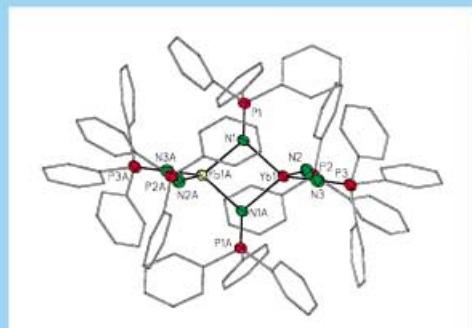
N-Liganden · Polymerisationen ·

Seltenerdmetalle

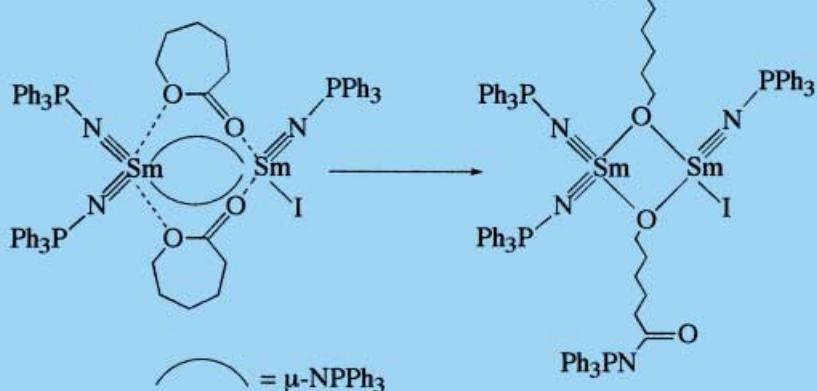
Funktionsanaloger Ersatz von $\eta^5\text{-Cp}$ -Liganden durch pseudoisolobale Phosphaniminatogruppen



Asymmetrische Koordination von
zweikernigen Seltenerdkomplexen



Homoleptische Phosphaniminato-Komplexe



Anwendung als Initiatoren für die lebende Ring-
öffnungspolymerisation von Lactonen

Seltenerdelemente weisen wegen ihrer großen Ionenradien bei relativ niedrigen Oxidationszahlen in ihren Komplexen im Allgemeinen große Koordinationszahlen mit schwachen Metall-Ligand-Bindungen auf. Die Instabilität der Konfiguration dieser Komplexe in Lösung macht sie für die homogene Katalyse vielfach ungeeignet. Abhilfe versprechen Komplexe mit niedrigen Koordinationszahlen an den Metallatomen. Diese lassen sich auf klassischem Weg durch Verwendung voluminöser Liganden oder neuerdings durch Ligandengruppen mit besonderen Metall-Ligand-Bindungseigenschaften herstellen. Anhand von Komplexen mit dem sperrigen Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden und mit den „schlanken“ Phosphaniminato-Liganden (NPR_3^-) wird dieses Konzept vorgestellt und die Eignung dieser Komplexe als Katalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation von Lactonen beschrieben.

1. Einleitung

Die Seltenerdelemente, zu denen neben den Lanthanoidelementen von Cer bis Lutetium (1–14 f-Elektronen) auch die Elemente Scandium, Yttrium und Lanthan gehören, realisieren wegen ihrer großen Ionenradien in ihrer Komplexchemie im Allgemeinen große Koordinationszahlen (CNs). Während bei Übergangsmetallen und auch bei Hauptgruppenelementen CNs von 2 bis 6 typisch sind, beobachtet man bei den Seltenerdelementen fast ausschließlich $CNs > 6$. Die dabei auftretenden Koordinationspolyeder sind das trigonale Prisma ($CN = 6$) und die schrittweise durch Besetzung der Prismenflächen aufgefüllten Varianten bis $CN = 9$. Daneben spielen aber auch das quadratische Antiprisma ($CN = 8$) und das Dodekaeder ($CN = 12$) eine Rolle. Darüber hinaus sind auch Komplexe mit Koordinationszahlen bis 16 bekannt.

In Tabelle 1 sind die effektiven Ionenradien der Seltenerdelemente nach Shannon^[1] für die dreiwertigen Metallionen sowie für ausgewählte Hauptgruppenelemente mit

Tabelle 1: Effektive Ionenradien [pm] dreiwertiger Metallionen für $CN = 6$ nach Shannon.^[1]

Sc^{3+}	88.5	Al^{3+}	67.5
Y^{3+}	104	Ga^{3+}	76.0
La^{3+}	117.2	Ce^{3+}	115
		Lu^{3+}	100
		In^{3+}	94.0
		Tl^{3+}	102.5

$CN = 6$ zusammengestellt. Man erkennt, dass selbst das kleinste der Seltenerdelemente, Scandium, einen größeren Ionenradius aufweist als das um zehn Einheiten im Periodensystem höher angeordnete Gallium. Fast alle übrigen Seltenerdmetallionen haben größere Ionenradien als Tl^{3+} . Die dadurch möglichen großen CNs führen in Abhängigkeit vom Ionenradius des Zentralions zu zunehmend langen und damit instabilen Metall-Ligand-Bindungen. Da zugleich der Beitrag der 4f-Elektronen zur Ligandenfeld-Stabilisierung gering ist, sind Strukturumwandlungen in Lösung sehr leicht möglich, z.B. oktaedrisch → trigonal-prismatisch. Dies macht Kom-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	1379
2. Komplexe der Seltenerdmetallionen Ln^{3+} mit niedrigen Koordinationszahlen	1380
3. Ausblick	1390

plexe dieser Art für Anwendungen in der homogenen Katalyse unspezifisch.

In Tabelle 2 sind Beispiele von Seltenerdkomplexen mit CNs von 3 bis 16 zusammengestellt. Die extrem niedrige Koordinationszahl 3 wird nur unter außergewöhnlichen Bedingungen realisiert, beispielsweise bei den Trichloriden und -bromiden bei hohen

Temperaturen in der Gasphase.^[2,3] Zur Koordinationszahl 3 kommt es auch in den Komplexen mit sehr voluminösen Liganden, wie die isoelektronischen $N(SiMe_3)_2^-$ und $CH(SiMe_3)_2^-$ -Liganden.^[4,5] Ähnlich sind die Verhältnisse bei $CN = 4$, die bei einigen Trihalogeniden wie $(ErBr_3)_2$ auftritt, das bei hohen Temperaturen in der Gasphase mit monomerem $ErBr_3$ im Gleichgewicht steht.^[3] Die Koordinationszahl 4 wurde unlängst auch in dem bei Raumtemperatur stabilen Phosphido-Komplex $[(Y[P(SiMe_3)_2]_3)_2]$ ^[7] beobachtet, dessen Phosphoratome bei ähnlicher Größe wie Chloro-Liganden die niedrigen CNs an den Yttriumatomen durch den Abschirmungseffekt der TMS-Gruppen erreichen. Darüber hinaus ist $CN = 4$ auch in Komplexen des Typs $[Ln(CMe_3)_4]^-$ ^[6] mit dem raumerfüllenden *tert*-Butyl-Liganden realisiert, während der Methyl-Ligand bei den $[LnMe_6]^{3-}$ -Ionen bereits zu oktaedrischer Koordination führt.^[10] Die Koordinationszahlen 8 und 9 werden in den kristallinen Trihalogeniden angetroffen, die zweifach- und dreifach überdachte trigonal-prismatische Koordinationspolyeder bilden.^[14,15] Noch größere CNs werden beispielsweise in den Nitrato-Komplexen angetroffen, in denen der NO_3^- -Ligand als Chelat fungiert.^[16,17,19,20] Große Koordinationszahlen charakterisieren auch die Seltenerd-Aren-Komplexe wie die Komplexe mit η^5 -gebundenen Cyclopentadienid-Liganden^[21] und mit η^8 -gebundenen Cyclooctadienid-Liganden^[22] zeigen. Eine ganz ähnliche Koordinationschemie wird auch vom dreiwertigen Bismut berichtet, dessen effektiver Ionenradius für Sechs-fach-Koordination mit 117 pm dem des La^{3+} -Ions entspricht. Da das s-Elektronenpaar von Bi^{3+} in den wenigsten Fällen sterisch wirksam ist, dienen die analogen Komplexe des Bismuts vielfach zu Vergleichszwecken.

[*] Prof. Dr. K. Dehncke, Prof. Dr. A. Greiner
Fachbereich Chemie
Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
Fax: (+49) 6421-282-5653
E-mail: greiner@mail.uni-marburg.de

Tabelle 2: Ausgewählte Komplexe der Seltenerdelemente für dreiwertige Zentralionen.

Komplex	CN	Koordinationspolyeder	Lit.
[ErCl ₃]	3	pyramidal, Gasphase	[2]
[ErBr ₃]	3	planar, Gasphase 1095 K	[3]
[Ln{N(SiMe ₃) ₂ } ₃]	3	pyramidal	[4]
[La{CH(SiMe ₃) ₂ } ₃]	3	pyramidal, agostische $\beta_{SiC} \cdots La$ -Wechselwirkung	[5]
[{ErBr ₃ } ₂]	4	tetraedrisch, Gasphase 1095 K, im Gleichgewicht mit [ErBr ₃]	[3]
[Lu(CMe ₃) ₄] ⁻	4	tetraedrisch	[6]
[{Y[P(SiMe ₃) ₂] ₃ } ₂]	4	tetraedrisch	[7]
[Ln(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (thf) ₂] (Ln = Sc, Y, Er, Tm, Yb, Lu)	5	trigonal-bipyramidal, THF in den Axial-Positionen	[8]
[Sm(Schiff-Base O,O'-N,N'){N(SiMe ₃) ₂ } ₂] ⁻	5	tetragonal-bipyramidal	[9]
[HoMe ₆] ³⁻	6	oktaedrisch	[10]
ScF ₃	6	oktaedrisch, ReO ₃ -Variante	[11]
[Gd ₂ Br ₄ (μ-NHPh) ₂ (thf) ₅]	6 und 7	oktaedrisch und pentagonal-bipyramidal; Br-Atome jeweils in Apical-Positionen	[12]
[EuCl ₃ (thf) ₄]	7	pentagonal-bipyramidal; zwei Cl-Atome in den Apical-Positionen	[13]
LaI ₃	8	PuBr ₃ -Typ; Schichtstruktur	[14]
LaCl ₃ , LaBr ₃	9	VCl ₃ -Typ; dreifach-überdachtes trigonales Prisma	[15]
[La(NO ₃) ₃ (bipy)]	10	unregelmäßiges Polyeder	[16]
[Sm{2.2.2}crypt(NO ₃)] ²⁺	10 und 12	Kation verzerrt antiprismatisch, überdacht durch zwei N-Atome; Anion komplex	[17]
[Sm(NO ₃) ₅ (H ₂ O)] ²⁻	12	trigonal-prismatisch, alle Flächen überdacht	[18]
LaF ₃	(7+2+2)		
[Gd(NO ₃) ₂ (18K-6)] ₃ [Gd(NO ₃) ₆]	10 und 12	Polyeder komplex	[19]
[(C ₄ H ₉) ₃ NH] ₃ [La(NO ₃) ₆]	12	ikosaedrisch mit zueinander gekippten O ₂ N-Ebenen	[20]
[{η ⁵ -C ₅ H ₅ } ₂ Sc(μ-Cl)] ₂	12	pseudo-tetraedrisch bei zentroider Ln-Cp-Bindung	[21]
[Li(thf) ₄][Ce(η ⁸ -C ₈ H ₈) ₂]	16	D _{8h} -Symmetrie des Anions	[23]

2. Komplexe der Seltenerdmetallionen Ln³⁺ mit niedrigen Koordinationszahlen

Das Interesse an der Entwicklung möglichst konfigurationsstabiler Komplexe der Seltenerdelemente beruht nicht nur auf ihren reizvollen Koordinations- und Bindungsprinzipien, sondern vor allem auf ihren Anwendungen in der homogenen Katalyse. Mehrere Arbeitsgruppen haben zweiwertige, vierzählige und starre Ligandengruppen entwickelt, mit denen stark anisotrope Komplexfragmente {L₄Ln}⁺



Kurt Dehnicke wurde 1931 in Köln geboren. Er studierte Chemie in Leipzig und Stuttgart, wo er 1957 mit einer von J. Goubeau angeleiteten Dissertation promoviert wurde. 1965 habilitierte er sich in Stuttgart und erhielt 1967 einen Ruf auf eine Professur für Anorganische Chemie an der Universität Marburg. Seine Hauptarbeitsgebiete sind die Chemie der Halogenazide sowie der Nitrido-, Phosphaniminato- und Polychalkogenido-Komplexe von Haupt- und Nebengruppenelementen. 1989 wurde er mit dem Wilhelm-Klemm-Preis der Gesellschaft Deutscher Chemiker ausgezeichnet.

gebildet werden, die als stabile Katalysatoren in Betracht kommen.^[9,23-26] Seltenerdkomplexe katalysieren nicht nur die Olefinpolymerisation, sondern auch die Ringöffnungspolymerisation von Lactonen wie ε-Caprolacton und Lactiden.^[27,28] Um möglichst einheitliche Molekülmassen zu erreichen, müssen die Katalysator-Komplexe neben einer hohen Konfigurationsstabilität auch den Primärschritt eines Lewis-Säure-Base-Angriffs zulassen. Hierzu sind Seltenerdkomplexe, deren Zentralionen nur niedrige CNs aufweisen, besonders gut geeignet.

Wir beschreiben im Folgenden zwei Wege, die zu Komplexen mit diesen Eigenschaften führen. Der erste Weg, gewissermaßen der klassische, bedient sich möglichst voluminöser Ligandengruppen, die bei geringer Ladung nicht nur einen Abschirmeffekt bieten, sondern auch die drei Ladungen der Ln³⁺-Ionen absättigen können. Als geeignet hat sich der Bis(trimethylsilyl)amido-Ligand, [N(SiMe₃)₂]⁻, erwiesen. Der zweite Weg bedient sich der weitaus schlankeren Phosphaniminato-Liganden, [NPR₃]⁻, die wie der Amido-Ligand einfach negativ geladen sind, deren abschirmende Wirkung auf die Seltenerdzentralionen aber durch die besonderen Verhältnisse der Ln-N-Bindungen bedingt ist. Dies macht Komplexe dieses

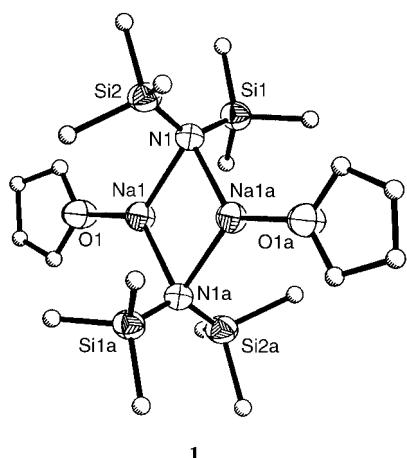
Typs für den Primärschritt der Koordination eines polymerisierbaren Monomers besonders geeignet.

2.1. Niedrige Koordinationszahlen durch voluminöse Ligandengruppen

Ähnlich wie der *tert*-Butyl-Ligand in den Komplexen [Ln(CMe₃)₄]⁻ sind auch Amido-Liganden mit großen organischen Resten zum Aufbau von Seltenerdkomplexen mit

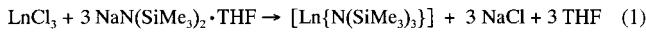


Andreas Greiner wurde 1959 in Hanau geboren. Er studierte Chemie in Marburg, wo er 1988 mit einer von W. Heitz angeleiteten Dissertation promoviert wurde. Nach einem Postdoc-Aufenthalt 1989 an der University of California, Santa Barbara, habilitierte er sich 1995 in Marburg und nahm 1999 einen Ruf an die Universität Mainz an. Im Jahr 2000 folgte er einem Ruf auf eine Professur für Makromolekulare Chemie und Technologie an der Universität Marburg. Seine Hauptarbeitsgebiete sind metallkatalysierte Polymerisationen und Polykondensationsreaktionen, Funktionspolymere für optische, elektrische und medizinische Anwendungen und nanostrukturierte Polymermaterialien. Er erhielt 2001 den Arthur Doolittle Award der ACS Division PMSE und war 2002 Steinhofer Lecturer an der Universität Freiburg.

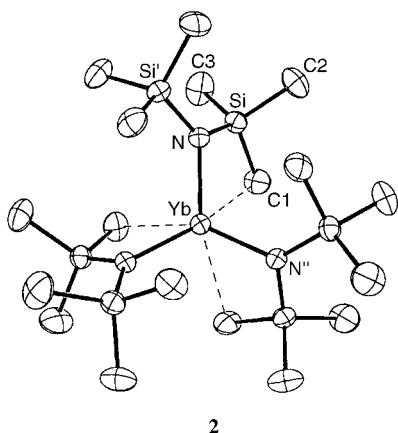
**1****Abbildung 1.** Struktur von $[\{\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{thf}]$ (**1**).

niedrigen CNs geeignet. Gut untersucht sind Komplexe mit dem Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden.^[29] Dessen Raumerfüllung wird bereits in der Struktur des häufig als Synthesereagens verwendeten Natriumderivates erkennbar, das als THF-Solvat **1** kristallisiert^[30] (Abbildung 1).

Die Natriumionen realisieren die extrem niedrige Koordinationszahl 3. Die Reaktion mit den wasserfreien Trihalogeniden von Seltenerdelementen LnX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)^[31] oder mit den Triflaten $\text{Ln}(\text{OTf})_3$ ^[9] führt zu den monomeren Trisamiden **2**, die solvatfrei kristallisieren [Gl. (1)].

**2**

Anders als die Trisamide dieses Typs der Übergangsmetalle, die ausschließlich die Metallatome in trigonal-planarer Koordination enthalten, haben alle Trisamide der Seltenerdelemente **2**, deren Strukturen im Kristall bekannt sind, trigonal-pyramidale Struktur.^[4, 32, 33] Als Beispiel ist in Abbildung 2 die unlängst ermittelte Struktur des Ytterbium-Komplexes $[\text{Yb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ wiedergegeben.^[33]

**2****Abbildung 2.** Struktur von $[\text{Yb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ^[33] mit Darstellung der agostischen Wechselwirkungen $\text{Yb} \cdots \text{C}$. Von den beiden Individuen mit fehlgeordneter Yb-Lage ist nur eines gezeichnet.

In allen Fällen ist dabei – kristallographisch bedingt – das Seltenerdatom entlang der dreizähligen Symmetriechse in zwei Positionen mit Besetzungs faktoren von 1:1 fehlgeordnet. Die Ursache für die Pyramidalisierung ist nicht sicher bekannt.^[34, 35] Nachdem sich eine Erklärung über stereochemisch aktive, nichtbindende Elektronen und auch ladungsinduzierte Dipol-Wechselwirkungen als nicht überzeugend erwiesen hatte, wurden später die auffällig kleinen $\text{Ln} \cdots \text{Si}$ -Abstände als Ursache diskutiert.^[32] Die Kristallstrukturanalyse an $[\text{Yb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ^[33] ergibt drei auffällig kleine $\text{Yb} \cdots \text{C}$ -Abstände von 297.6(6) pm zu je einem Kohlenstoffatom der drei Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden bei einem zugleich kleinen $\text{Yb-N-Si-C-Torsionswinkel}$ von nur 2.6° und entsprechend kleinem $\text{Yb-N-Si-Bindungswinkel}$ der betreffenden Gruppen von $107.4(1)^\circ$. Aber auch hierdurch ist eine Entscheidung über das Vorliegen einer $\text{Yb} \cdots \beta_{\text{SiC}}$ - oder einer $\text{Yb} \cdots \gamma_{\text{CH}}$ -Wechselwirkung nicht möglich.^[33] Dessen ungeachtet würden solche agostischen Wechselwirkungen einer (3+3)-Koordination an den Lanthanoidatomen entsprechen, wie sie auch durch agostische Wechselwirkungen in den analogen Komplexen $[\text{Ln}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ zustande kommt.^[5]

Nach einer Neutronenbeugungsanalyse am Komplex $[\text{Cp}^*\text{La}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ bei 15 K dominieren eindeutig agostische β_{SiC} -Wechselwirkungen mit dem Lanthanatom, während $\gamma_{\text{CH}} \cdots \text{La}$ -Bindungen auszuschließen sind; die $\text{La} \cdots \text{C}$ -Abstände betragen 296.4(8) und 297.3(9) pm.^[36]

Die pyramidale Struktur der Seltenerdtrisamide lässt Lewis-Acidität an den Metallatomen erwarten. Es gelingt aber nicht, einen vierten Amido-Liganden unter Bildung von „at“-Komplexen $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_4]^-$ einzuführen. Erst bei partieller Substitution der $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden durch die weniger raumerfüllenden NPh_2^- -Liganden lassen sich „at“-Komplexe vom Typ $[\text{Ln}(\text{NPh}_2)_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]^-$ herstellen (siehe unten). Dagegen sind die Seltenerdtrisamide gegenüber schlankeren Lewis-Basen zur Bildung von stabilen Donor-Acceptor-Komplexen befähigt. So vermag sich durch THF solvatisiertes Lithiumchlorid an das Trisamid des Yttriums unter Bildung eines Kontaktionenpaars $[(\text{thf})_3\text{LiClY}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ mit linearer Li-Cl-Y-Achse zu addieren.^[4] Auch mit Benzonitril lässt sich ein stabiler Donor-Acceptor-Komplex, $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})\text{Y}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$, mit tetraedrischer Koordination am Yttriumatom und linearer C-N-Y-Achse herstellen.^[4] Dagegen führt die Koordination des mit Benzonitril isoelektronischen (und isolobalen) Phenylacetylids in dem Samarium-Komplex **3** zu einem Abknicken des Bindungswinkels der C-C-Sm-Achse auf 151.4° , was mit der Koordination des solvatisierten Natriumions (Abbildung 3) an die C=C -Dreifachbindung zusammenhängt.^[30] Die Sm-C1-Bindung in **3** ist mit 248.5 pm noch etwas kürzer als die in dem Molekül-Komplex $[\text{Cp}_2^*\text{Sm}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})(\text{thf})]$ mit 250.1 pm.^[37]

Wählt man anstelle des Amids $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^-$, das wegen seiner Raumerfüllung an silylierte Trisamide **2** nicht addierbar ist, das um eine Silylgruppe ärmere Siloxy-Anion $[\text{OSiMe}_3]^-$, so lassen sich in solvatisierenden Lösungsmitteln die entsprechenden heteroleptischen „at“-Komplexe $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3(\text{OSiMe}_3)]^-$ glatt erhalten [Gl. (2), (3)].^[30, 38]

Für den Ablauf dieser Reaktionen sind die Solvat-Eigenschaften der verwendeten Donor-Lösungsmittel wohl wegen der assoziierten Strukturen der Alkalimetallsiloxane essentiell.

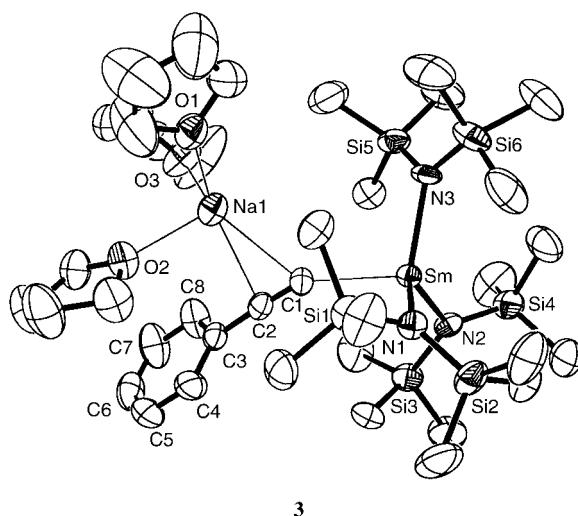
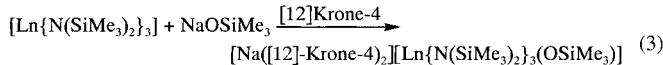
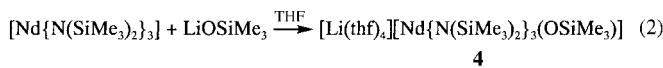


Abbildung 3. Struktur von $[(\text{thf})_3\text{Na}] [(\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C})\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$.



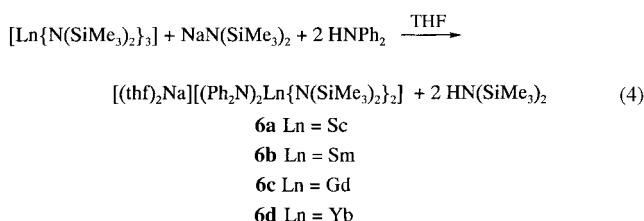
- 5a Ln = Sm
- 5b Ln = Eu
- 5c Ln = Yb
- 5d Ln = Lu

ell. So findet z.B. in Toluol zwischen den Trisamiden und $[(\text{NaOSiMe}_3)_4]$ keinerlei Reaktion statt; die Umsetzungen setzen aber spontan bei Zugabe des Kronenethers ein. Strukturuntersuchungen belegen in den komplexen Anionen die ungewöhnliche Koordination des OSiMe_3^- -Liganden mit nahezu linearen Ln-O-Si-Bindungssachsen,^[38,39] was offensichtlich durch die sterischen Verhältnisse erzwungen wird (Abbildung 4).

Die ungewöhnliche lineare Ln-O-Si-Anordnung ist zwar auch von einigen Übergangsmetallen bekannt, jedoch wird

dort die Ursache auf M-O-Mehrfachbindungsanteile zurückgeführt.^[39] Entsprechend dem unterschiedlichen Raumbedarf der beiden Ligandengruppen sind die O-Sm-N-Bindungswinkel in **5a** im Mittel mit 104.9° nahezu gleich dem idealen Tetraederwinkel, während die N-Sm-N-Bindungswinkel mit einem Mittelwert von 113.9° deutlich größer sind. Von Interesse ist, dass sich die N-Ln-N-Bindungswinkel aller hier besprochenen Komplexe gegenüber den Parametern der Trisamide **2** nur marginal unterscheiden. Dies kann als ein zusätzliches Kriterium für die beschriebene Ursache der pyramidalen Struktur der Trisamide $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ (**2**) gelten.

Obwohl die silylierten Trisamide der Seltenerdelemente nicht zur homoleptischen „at“-Komplexbildung befähigt sind, lassen sich Tetrakisamido-Komplexe herstellen, wenn der Raumsanspruch auch nur geringfügig verringert wird. Das Synthesekonzept besteht in der Protonenübertragung von Diphenylamin auf das stark basische Natrium-bis(trimethyl-



silyl)amid [Gl. (4)].^[40,41] Alle Komplexe dieses Typs kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Sie haben die Struktur von Ionenpaaren, die durch sandwichartige Koordination der Natriumionen mit zwei Phenylringen der beiden Diphenylamido-Liganden der Anionen $[(\text{Ph}_2\text{N})_2\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]^-$ in **6** zustandekommen (Abbildung 5).^[40,41] Als Folge der Brückenfunktion der beiden Diphenylamidogruppen sind ihre Ln-N-Abstände 5 bis 6 pm größer als die der silylierten Amidogruppen. Die N-Ln-N-Bindungswinkel der Diphenylamido-Liganden sind mit etwa

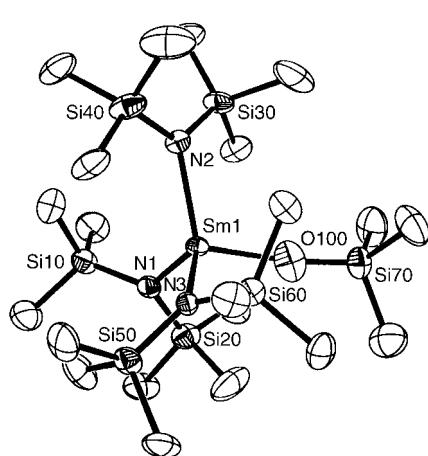


Abbildung 4. Struktur des Anions $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3(\text{OSiMe}_3)]^-$ in **5a**.

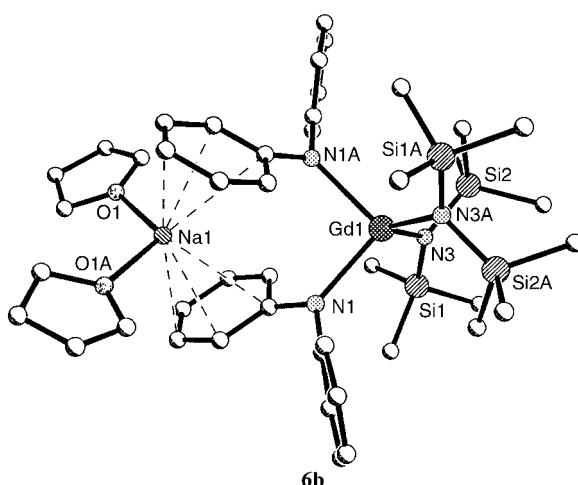
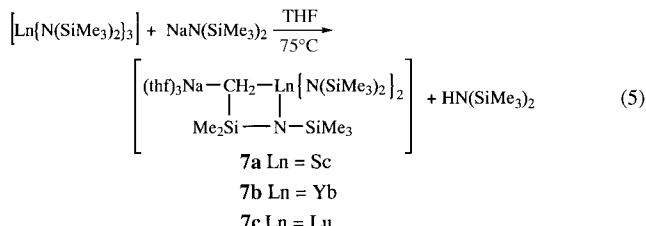


Abbildung 5. Struktur des Ionenpaares **6b**.

95° viel kleiner als die der silylierten Amido-Liganden, worin sich vor allem die unterschiedliche Raumerfüllung beider Ligandengruppen widerspiegelt.

Durch seine starke Basizität wird $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$, unter allerdings drastischeren Bedingungen, zum Deprotonierungsreagens gegenüber den silylierten Trisamiden. In siedendem Tetrahydrofuran reagieren die Trisamide **2** der kleineren Seltenerdelemente Scandium, Ytterbium und Lutetium gemäß Gleichung (5) unter Bildung der Cyclisierungsprodukte **7** (Abbildung 6).^[42]



Nach Kristallstrukturanalysen weisen die Komplexe **7** lineare Na-C-Ln-Achsen mit verzerrt trigonal-bipyramidaler Umgebung am CH_2 -Kohlenstoffatom auf. Wegen der unterschiedlich großen Abstände von 227.1 ($\text{Sc}-\text{CH}_2$) und 238.6 pm ($\text{Yb}-\text{CH}_2$) sind die Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppe im Ytterbium-Komplex **7b** etwas weniger aus der trigonalen

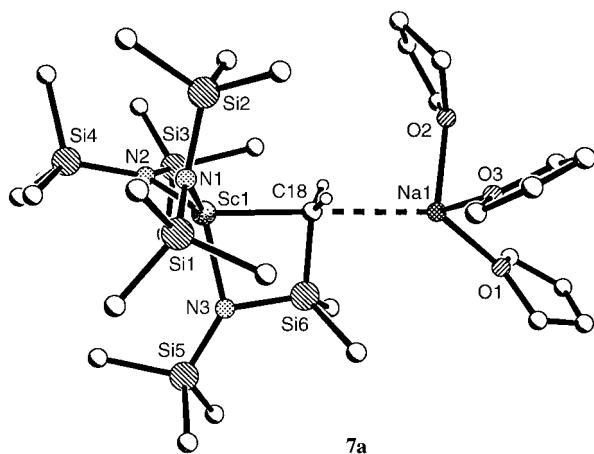
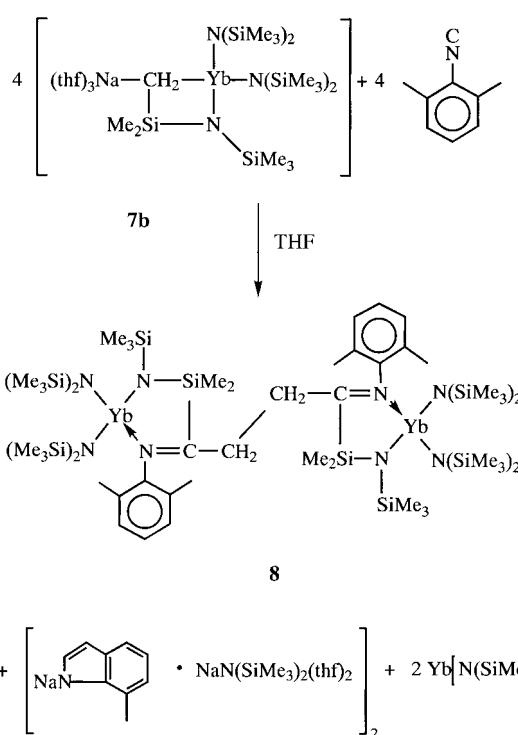


Abbildung 6. Struktur des Cyclisierungsproduktes **7a**.

Ebene ausgelenkt als die des Scandium-Komplexes **7a**. Das präparative Potenzial dieser sehr reaktionsfähigen Komplexe ist noch nicht erschlossen, doch lässt sich wegen der Möglichkeit zur Einstellung unterschiedlich langer Ln-C-Bindungen durch Variation des Seltenerdelements ein differenziertes Reaktionsverhalten erwarten. Beispielsweise lässt sich 2,6-Dimethylbenzoisocyanid in die $\text{Yb}-\text{CH}_2$ -Bindung einschieben, wobei unter partieller Reduktion des Yb^{III} zu Yb^{II} C-C-Verknüpfung unter Bildung des zweikernigen Yb^{III} -Komplexes **8** stattfindet^[41] (Schema 1).



Schema 1. Verlauf der Reaktion des Cyclisierungsproduktes **7b** mit 2,6-Dimethylbenzoisocyanid.

DFT-Rechnungen zur Scandium-Modellverbindung **9** ergeben eine hohe negative Ladung am fünffach koordinierten Kohlenstoffatom des Vierringes von -1.50. Es weist ein fast „reines“ p-Orbital auf und ist durch eine starke Coulomb-Wechselwirkung mit dem positiv geladenen Scandiumatom (+1.63) verbunden.^[42]

Die Koordinationszahl 4 wird auch an den Metallatomen des zweikernigen, über eine Amido- und eine Imidobrücke verknüpften anionischen Lutetium-Komplexes **10** beibehalten (Abbildung 7). Er ist durch Reaktion von LuBr_3 mit vier Äquivalenten $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in siedendem THF mit dem Gegenion $[\text{Na}(\text{thf})_6]^+$ zugänglich. In **10** sind die Lutetiumatome zu einem planaren Lu_2N_2 -Vierring mit spitzen Innenwinkeln an den Lanthanoidatomen von etwa 81° verknüpft.^[30]

Entlastet man den sterischen Druck auf die Metallatome, indem man einen der drei silylierten Amido-Liganden in den

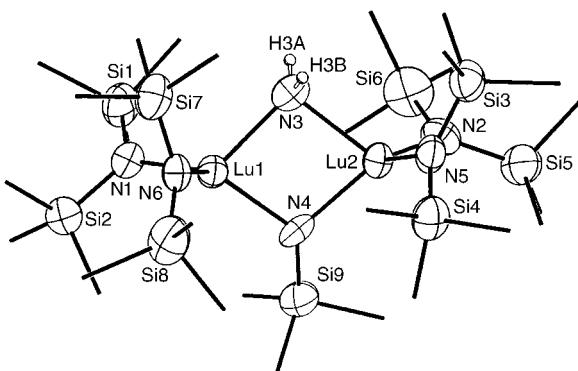
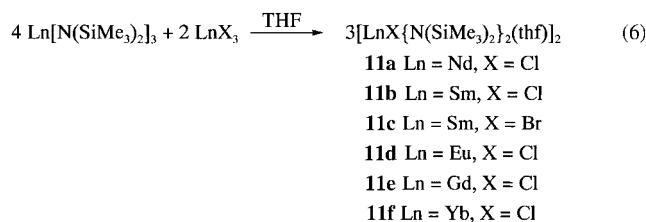


Abbildung 7. Struktur des Anions $[\text{Lu}_2(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-NSiMe}_3)\{ \text{N}(\text{SiMe}_3)_2 \}_4]^-$ in **10**.

Trisamiden **2** durch einen Halogeno-Liganden ersetzt, so steigt die CN wegen der Dimerisierung über die Halogenobrücke und durch Solvatation auf 5. Verbindungen dieses Typs lassen sich leicht durch Komproportionierung in Tetrahydrofuran herstellen [Gl. (6)].^[43]



Das Chlorid **11b** und das Bromid **11c** kristallisieren zwar nicht isotop miteinander, doch sind ihre Molekülstrukturen sehr ähnlich. In Abbildung 8 ist die Struktur des Bromoderivates **11c** wiedergegeben. Die Samariumatome sind über

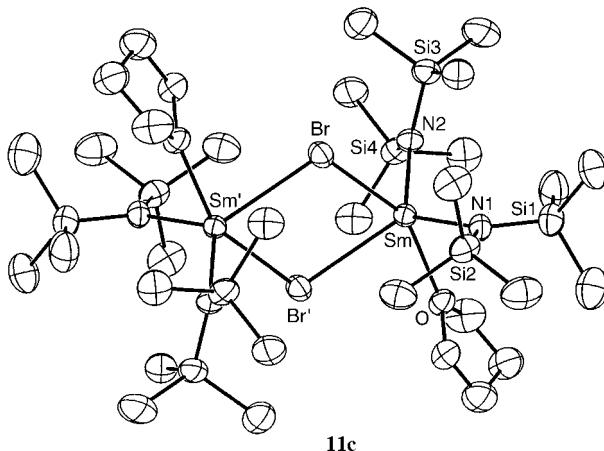


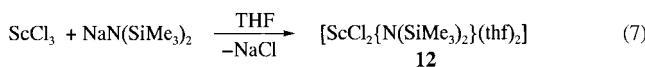
Abbildung 8. Struktur von $[\text{Sm}(\mu\text{-Br})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$ (**11c**).

zwei μ_2 -Halogenobücken zu zentrosymmetrischen Dimeren mit nahezu gleich langen Sm-X-Bindungen verknüpft. Die ungewöhnliche Fünffachkoordination führt zu einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Umgebung an den Samariumatomen mit einem der Halogenatome (Br) und mit dem Sauerstoffatom in den Apikalpositionen, entsprechend mit Br', N1 und N2 in den Äquatorialpositionen. Der große Raumanspruch der Amido-Liganden führt zu einer Orientierung der THF-Moleküle in Richtung der Sm_2X_2 -Ringmitten. Eine weitere Verringerung des Raumanspruchs der Liganden führt zur Erhöhung der CN auf 7, wie das Beispiel $[\text{SmCl}_3(\text{thf})_4]$ zeigt.^[44]

Die dimeren Samarium-Komplexe **11** eignen sich als Katalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation (ROP) von ϵ -Caprolacton und δ -Valerolacton.^[28] Die entsprechenden Homopolymeren werden in hohen Ausbeuten innerhalb kurzer Reaktionszeiten erreicht. Obwohl diese Polymerisationen im strengen Sinne der Definition nicht lebend sind, sind die Kettenenden aktiv, sodass kontrolliert Blockcopoly-

mere mit anderen Lactonen oder Lactiden synthetisiert werden können.^[45] Die experimentellen Molekülmassen weichen deutlich von den theoretischen ab, was sehr wahrscheinlich auf Nebenreaktionen zurückzuführen ist.

Ein weiteres Beispiel mit $\text{CN} = 5$ am Metallatom ist der Monoamido-Komplex **12**, dessen Synthese aus Scandiumtrichlorid gemäß Gleichung (7) in THF-Suspension gelingt;^[46] die Reaktion lässt sich nicht auf andere Lanthanoidchloride



übertragen. Alle anderen Seltenerdtrichloride mit größeren Metallionen-Radien als Sc^{3+} reagieren unter diesen Bedingungen unter Bildung der Bis(amido)halogenokomplexe vom Typ **11**.^[43]

12 ist im Kristall monomer mit verzerrt trigonal-bipyramidaler Koordination am Scandiumatom (Abbildung 9). Die axial angeordneten THF-Moleküle weichen infolge des Raumanspruchs des Amido-Liganden mit einem O-Sc-O-Bindungswinkel von 170.9° deutlich von der Linearität ab. Mit der Cl1-Sc-Cl2 -Ebene bildet die Si1-N1-Si2 -Ebene einen Diederwinkel von 22° , was einen kleinen Sc-N-Abstand von

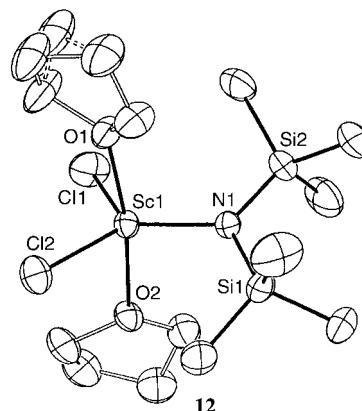
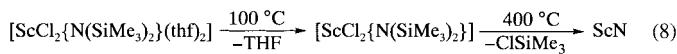


Abbildung 9. Struktur von $[\text{ScCl}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{thf})_2]$ (**12**).

203.9 pm erlaubt, der sogar noch geringfügig kleiner ist als die Sc-N-Abstände in $[\text{Sc}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ ^[47] mit 204.9 pm und $\text{CN} = 3$ am Scandiumatom.

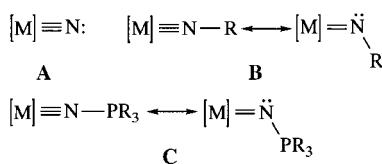
Substitution des Amido-Liganden in **12** gegen einen weiteren Chloro-Liganden führt zu $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ mit oktaedrischer Struktur und meridionaler Ligandenanordnung.^[48] In **12** entspricht die Zahl der Chloro-Liganden der der SiMe_3 -Abgangsgruppen, sodass dieser Komplex eine ideale Vorstufe zur Herstellung von Scandiumnitrid ist. Die Thermolyse im Vakuum verläuft in zwei Schritten. Zunächst werden bei 100°C die beiden THF-Moleküle abgespalten, bei 400°C bereits erfolgt Trimethylchlorsilan-Abspaltung [Gl. (8)].



Gegenüber den bekannten Verfahren zur Herstellung von Scandiumnitrid durch direkte Nitridierung des Metalls mit Stickstoff ($700\text{--}1500^\circ\text{C}$), Ammoniak oder Alkalimetallaziden sowie durch Ammonolyse von ScCl_3 oder der Trisamide **2** ($500\text{--}900^\circ\text{C}$)^[49] bietet Reaktion (8) einen erheblichen Vorteil etwa bei der Abscheidung auf wärmeempfindlichen Oberflächen.

2.2. Niedrige Koordinationszahlen durch Metall-Stickstoff-Mehrfachbindungen

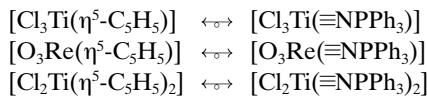
Metall-Stickstoff-Mehrfachbindungen sind von Übergangsmetallkomplexen mit Metallzentren in hohen Oxidationsstufen in zahlreichen Varianten bekannt.^[50\text{--}55] Sie lassen sich in drei Gruppen vom Nitrido-Typ **A**, vom Imido-Typ **B** und vom Phosphaniminato-Typ **C** zusammenfassen (Schema 2). Die Reste R sind in weiten Grenzen variierbar. In allen



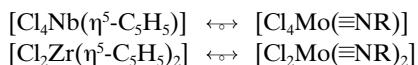
Schema 2. Formale Bindungsbeschreibung von Nitrido- (**A**), Imido- (**B**) und Phosphaniminato-Liganden (**C**).

Fällen verursachen die kurzen M-N-Bindungen, die durch Überlappung unbesetzter d-Orbitale an den Metallatomen mit s- und p-Elektronen an den Stickstoffatomen zustande kommen, infolge ihres Mehrfachbindungscharakters einen auffällig großen Raumanspruch. Neben dem bekannten *trans*-Einfluss führt diese Situation zugleich zu einem Abdrängen *cis*-ständiger Ligandenatome aus der idealen Polyederanordnung.

Der Effekt ist so groß, dass er nahezu den des sperrigen η^5 -gebundenen Cyclopentadienid-Liganden erreicht. Mit diesem besteht auch eine bindungstheoretische Parallel, da der C_5H_5^- -Ligand ebenso wie der NPR_3^- -Ligand bei gleicher Ladung einen (σ , 2π)-Orbitalsatz aufweist, den man als Pseudo-Iisolobal-Phänomen beschreiben kann.^[56,57] Unter diesem Gesichtspunkt zeigen Paare von Verbindungen beider Ligandentypen bei dem jeweils gleichen Metallatom verblüffende Analogien von Struktur und Bindungsmodus:

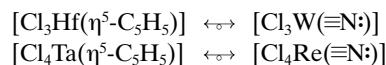


Dieser Gedanke wurde zuerst für den Vergleich des $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$ -Liganden mit den zweifach negativ geladenen Imido-Liganden NR^{2-} geäußert,^[58] der für den direkten Vergleich allerdings eine Verschiebung des Übergangsmetallatoms im Periodensystem erfordert:



Letztlich muss dieses Prinzip aber auch für das Bindungspaar $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$ und N^3- gelten, zu dessen direktem Vergleich

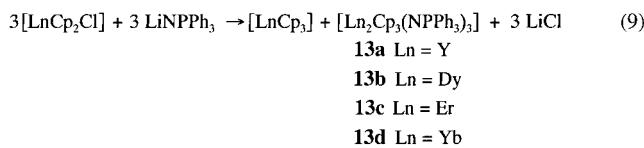
dann jedoch eine Verschiebung des Metallatoms um zwei Positionen erforderlich ist:



Alle Erfahrungen zeigen, dass für die Realisierung von M-Dreifachbindungen in den Verbindungstypen **A**, **B** und **C** die Metallatome möglichst hohe Oxidationszahlen aufweisen müssen, weshalb hierfür nur die relativ kleine Auswahl von Übergangsmetallen der 5.–8. Gruppe des Periodensystems geeignet ist.^[50\text{--}55] Überraschenderweise zeigt sich jedoch, dass der Bindungsmodus $[\text{M}] \equiv \text{N} - \text{PR}_3$ **C** auch bei Phosphaniminato-Komplexen der dreiwertigen Seltenerdelemente auftritt.

2.2.1. Seltenerdkomplexe mit den Liganden $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$ und NPR_3^-

Überzeugende Beispiele für das Pseudo-Iisolobal-Prinzip $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-/\text{NPR}_3^-$ bei Seltenerdkomplexen sind die dimeren Verbindungen **13**, die von den Elementen Yttrium, Dysprosium, Erbium und Ytterbium bekannt sind und isotyp miteinander kristallisieren. Sie entstehen nach Gleichung (9) in siedendem Toluol in praktisch vollständigem Stoffumsetz.^[59,60]



In Abbildung 10 ist als Beispiel die Struktur der Dysprosiumverbindung **13b** wiedergegeben. Die beiden Metallatome sind über $\mu_2\text{-N}$ -Brücken zweier NPPPh_3^- -Gruppen zu nicht planaren Ln_2N_2 -Vierringen mit Butterfly-Anordnung verknüpft. Diese Anordnung erlaubt den Metallatomen relativ kleine $\text{Ln}\cdots\text{Ln}$ -Abstände von z.B. 347.4 pm für **13b**. Dennoch zeigen Messungen der magnetischen Suszeptibilität zwischen 1.7 und 300 K sowie 0.01 und 5 T keine nennenswerte Spin-Spin-Kopplung zwischen den Metallatomen.^[59] Direkte $\text{Ln}\cdots\text{Ln}$ -Wechselwirkungen sind daher auszuschließen. Eines der Lanthanoidatome ist terminal mit zwei Cp-

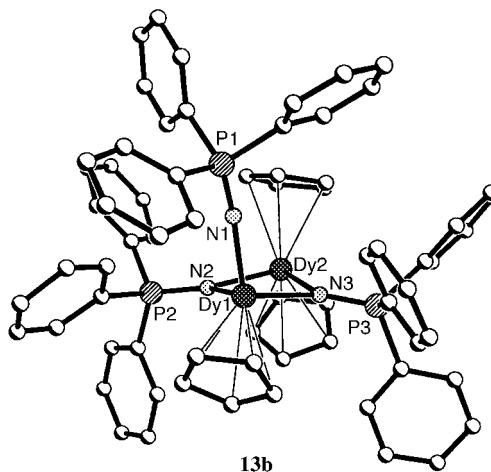


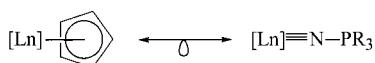
Abbildung 10. Struktur der zweikernigen Dysprosiumverbindung $[\text{Dy}_2\text{Cp}_3(\text{NPPPh}_3)_3]$ (**13b**).

Liganden koordiniert, während das zweite Lanthanoidatom anstelle eines der Cp-Liganden einen terminal gebundenen Phosphaniminato-Liganden trägt. Dessen Besonderheiten sind die lineare Ln-N-P-Anordnung und der sehr kleine Ln-N-Abstand, der kleiner ist als alle anderen bisher beobachteten Ln-N-Abstände. In Tabelle 3 sind diese Parameter für

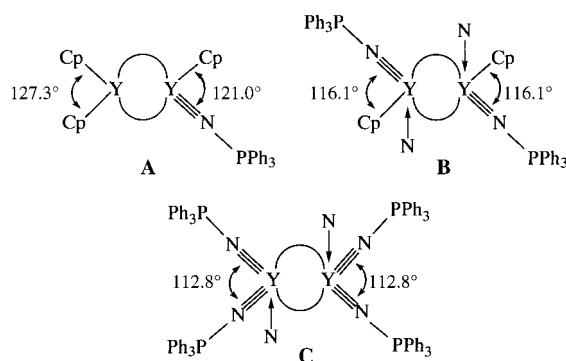
Tabelle 3: Vergleich von Strukturparametern der Komplexe **13**.

	Y	Dy	Er	Yb
Ln-N-P-Winkel [°]	168.0(6)	167.9(5)	169.6(7)	171.2(4)
Ln-N-Abstand [pm]	213.9(9)	215.4(7)	215.1(9)	214.2(6)

die Komplexe **13** zusammengestellt. Sie erlauben die pseudo-isolobale Schreibweise von η^5 -gebundenen Cyclopentadienid- und Phosphaniminato-Liganden:



Zweifellos sind an der Ln-N-Dreifachbindung auch Coulomb-Wechselwirkungen beteiligt, wie es allerdings auch in Cyclopentadienid-Komplexen der Fall ist. Die Analyse im Bindungsverhalten der beiden Ligandengruppen wird auch durch die magnetochemische Analyse des Dysprosium-Komplexes **13b** gestützt, die keinerlei Unterschiede zwischen den beiden Dysprosiumatomen erkennen lässt.^[59] Strukturell spiegelt sich das ähnliche Bindungsverhalten auch in den Bindungswinkeln der beteiligten Ligandengruppen wider, die trotz sehr verschiedener räumlicher Ansprüche nur wenig verschieden voneinander sind (Schema 3).



Schema 3. Cp-Y-Cp-, Cp-Y≡N-PPh₃- und Ph₃P-N≡Y≡N-PPh₃-Bindungswinkel (jeweils centroid) am Beispiel der Yttrium-Komplexe **13** (A), **19** (B) und **18a** (C). N → symbolisiert ein N-Donoratom einer OSiMe₂-NPPH₃-Gruppe.

Zugleich zeigen aber auch die in der Reihe CpLnCp – CpLnNPPH₃ – Ph₃PNLnNPPH₃ abnehmenden Bindungswinkel an den Lanthanoidatomen die Verringerung des räumlichen Anspruchs beim Wechsel von Cyclopentadienid- und Phosphaniminato-Liganden an. Dieses Verhalten hat insbesondere Bedeutung beim Einsatz von Phosphaniminato-Komplexen als Katalysatoren bei der ROP von Lactonen,

da mit abnehmender sterischer Abschirmung der Primär-schritt einer Donor-Acceptor-Wechselwirkung begünstigt wird. Vergleichende Untersuchungen von [YbCp₃] und [{Yb(NPPH₃)₃}₂] belegen dies eindrucksvoll.^[61] Die Reaktionszeiten zur quantitativen Polymerisation von ε-Caprolacton sind mit [{Yb(NPPH₃)₃}₂] deutlich kürzer als mit [YbCp₃], jedoch verlaufen die Polymerisationen weder mit den Phosphaniminato-Komplexen noch mit den analogen Cp-Komplexen im Sinne einer lebenden Polymerisation.

2.2.2. Homoleptische Phosphaniminato-Komplexe der Seltenerdelemente

Der Zugang zu diesen äußerst effizienten Initiator-Systemen für die ROP des Typs [Ln(NPPH₃)₃]₂ gelingt durch Umsatz der wasserfreien Trichloride der Seltenerdelemente mit den neuerdings in reiner Form zugänglichen Phosphanimaten der schweren Alkalimetalle (Na, K, Rb, Cs).^[59,62] Wegen ihrer assoziierten Strukturen sind diese Verbindungen peripher durch die organischen Reste ideal abgeschirmt, was zu guten Löslichkeiten selbst in nicht solvatisierenden Lösungsmitteln führt. So lösen sich z.B. die Phenyllderivate in Toluol, das Cyclohexylderivat [{KNPCy₃}₄] sogar in n-Pentan. Diese Eigenschaften erlauben relativ rasch verlaufende Umsetzungen mit den schwer löslichen Seltenerdhalogeniden. Die Alkalimetallphosphaniminate sind auch strukturchemisch interessant. So bilden die Metall- und die Stickstoffatome in [{LiNPPH₃}₆] (**14a**)^[59] und in [{NaNPPH₃}₆] (**14b**)^[62a] hexagonal-prismatische Gerüste, in [{KNPPH₃}₆] (**14c**)^[62b] und in [{RbNPPH₃}₆] (**14d**)^[62c] Doppelwürfel mit einer gemeinsamen M₂N₂-Fläche (Abbildung 11) und [{CsNPPH₃}₆] (**14e**)^[62c] wie auch [{KNPCy₃}₄] (**14f**)^[62d] schließlich M₄N₄-Heterocubangerüste.

Die Umsetzungen der Lanthanoidtrichloride oder -triflate mit den Alkalimetallphosphanimaten vollziehen sich in THF-Suspension mit praktisch vollständigem Stoffumsatz [Gl. (10)].^[63] Die aus THF-Lösungen solvatfrei kristallisie-

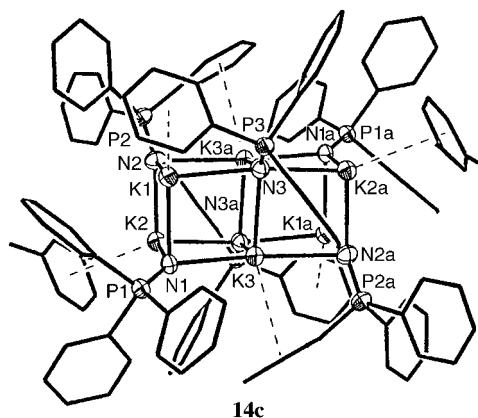
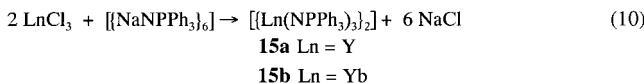


Abbildung 11. Struktur von [KNPPH₃]₆·4C₇H₈ (**14c**). Zwei der vier Toluolmoleküle koordinieren über ihr π-System mit K2 und K2a, die übrigen Kaliumionen koordinieren mit je einem Phenylring.

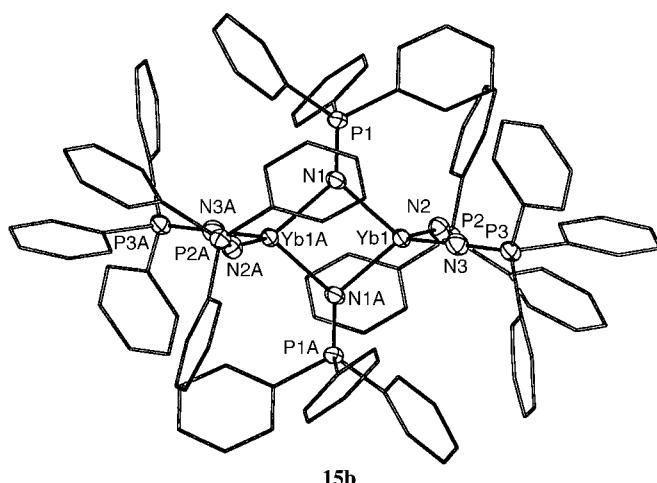


Abbildung 12. Struktur von $[\{\text{Yb}(\text{NPPPh}_3)_3\}_2]$ (**15 b**).

renden Komplexe **15** bilden im kristallinen Zustand zentrosymmetrische Dimere (Abbildung 12) mit nur wenig verschiedenen langen Ln-N -Bindungen des Ln_2N_2 -Vierrings (für **15b** 225.0 und 226.2(4) pm), die wegen der μ_2 -N-Brückefunktion naturgemäß deutlich länger sind als die der terminal gebundenen NPPPh_3^- -Liganden mit Yb-N -Abständen von 210.7 und 213.7(4) pm. Diese sind nochmals etwas kleiner als in dem Gemischligandkomplex **13d** mit 214.2(6) pm.

Anders als bei den solvatfrei kristallisierenden Komplexen **15** bildet der Komplex mit dem größeren Lanthan-Ion das THF-Solvat $[\{\text{La}(\text{NPPPh}_3)_3\}_2(\text{thf})]$ (**16**), in dem das Sauerstoffatom des THF-Moleküls die beiden Lanthan-Ionen zusätzlich überbrückt, sodass diese trigonal-bipyramidal Koordination mit $\text{O}1$ und $\text{N}1$ bzw. $\text{N}1\text{A}$ in den Axialpositionen erreichen (Abbildung 13).^[63] Auch in **16** sind die La-N -Abstände der terminalen NPPPh_3^- -Gruppen bei nahezu gestreckten La-N-P -Bindungssachsen von 163.9 und 168.1° mit Längen von 228.4 und 231.6 pm kürzer als alle bisher beobachteten La-N -Bindungen.

Versuche zur Synthese eines homoleptischen „at“-Komplexes $[\text{Ln}(\text{NPPPh}_3)_4]^-$ waren nur bei $\text{Ln} = \text{Yb}$ erfolgreich,

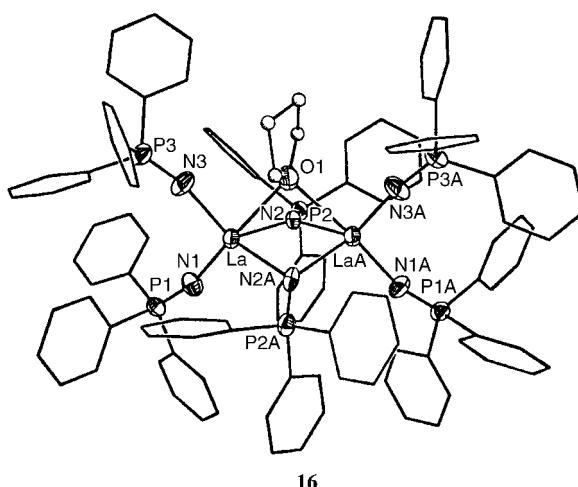
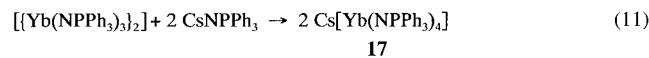


Abbildung 13. Struktur von $[\text{La}_2(\text{NPPPh}_3)_6(\text{thf})]$ (**16**).

nicht aber bei $\text{Ln} = \text{La}$, was vermutlich durch die weitaus geringere Lewis-Acidität von La^{3+} (Ionenradius 117.2 pm) gegenüber Yb^{3+} (100.8 pm) bedingt ist. Die Synthese gelingt nach Gleichung (11) durch Umsetzung mit Ca-



siumphosphaniminat in THF.^[64] **17** hat die Struktur eines dimeren zentrosymmetrischen Ionenensembles, in dem die beiden $[\text{Yb}(\text{NPPPh}_3)_4]^-$ -Ionen durch zwei Caesiumionen verbunden sind (Abbildung 14).

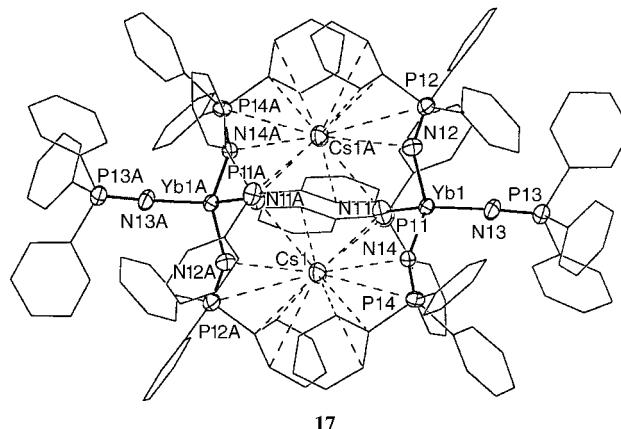


Abbildung 14. Struktur von $\text{Cs}[\text{Yb}(\text{NPPPh}_3)_4]$ (**17**).

Diese bilden zu drei der vier NPPPh_3^- -Liganden bindende $\text{Cs} \cdots \text{N}$ -Kontakte aus, die zu einem Abknicken der Yb-N-P -Achsen auf (im Mittel) 147.0° führen, während die vierte, terminale Yb-N-P -Achse ihre Linearität mit 170.2° im Wesentlichen beibehält. Entsprechend bleibt auch der Yb-N -Abstand dieser Gruppe mit 213.7 pm nahezu unverändert, während die gewinkelt angeordneten NPPPh_3^- -Gruppen im Mittel etwas größere Abstände von 215.9 pm aufweisen. Dennoch sind alle Yb-N -Bindungen in **17** noch deutlich kürzer als in dem homoleptischen Amido-Komplex $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Yb}(\text{NPh}_2)_4]$ ^[65] mit Yb-N -Abständen von 218.8 bis 224.1 pm. Die perfekte Abschirmung der Ytterbiumatome in **17** erklärt die katalytische Unwirksamkeit bei ROPs von Lactonen, im Gegensatz zu den hochaktiven Molekül-Komplexen **15** und **16**.

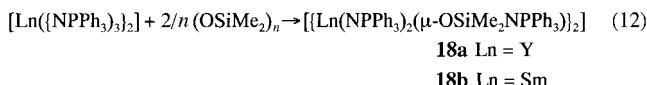
Mit der Synthese des „at“-Komplexes $[\text{Yb}(\text{NPPPh}_3)_4]^-$ wird die Palette der valenzisoelektronischen Reihe der homoleptischen Phosphaniminato-Komplexe durch Vertreter der Seltenerdverbindungen erweitert:

M-N-Abstand [pm] (jeweils Mittelwerte)
$[\text{Yb}(\text{NPPPh}_3)_4]^-$ ^[64] 214.6
$[\text{Hf}(\text{NPPPh}_3)_4]^{[66]}$ 200.9
$[\text{Ta}(\text{NPPPh}_3)_4]^+$ ^[67] 185.0
$[\text{W}(\text{NPPPh}_3)_4]^{2+}$ ^[68] 180.9

Allen Spezies dieser Reihe kommt qualitativ dasselbe Mehrfachbindungsmodus für die M-N-Bindung zu, obwohl sich die M-N-Abstände beträchtlich unterscheiden. Hierbei

ist aber die von Ytterbium(III) bis zu Wolfram(VI) mit dem Anstieg der Oxidationszahl des Zentralatoms verbundene Schrumpfung des Atomradius zu berücksichtigen. Die Zunahme der positiven Ladung in gleicher Richtung wirkt sich ebenfalls auf die Verkleinerung der M-N-Abstände aus, sodass sich beide Effekte verstärken.

Die Phosphaniminato-Komplexe der Seltenerdelemente erweisen sich als ungewöhnlich reaktionsfähig. Sie vermögen sogar lineare Silicone ($\text{OSiMe}_2)_n$ oder Hexamethyltrisiloxan ($\text{OSiMe}_2)_3$ unter Insertion monomerer OSiMe_2 -Gruppen in die Ln-N-Bindung abzubauen [Gl. (12)].^[60]



Die Ln_2N_2 -Brückenfunktionen der Edukte werden nun durch die stärker elektronegativen Sauerstoffatome der $\text{OSiMe}_2\text{NPPPh}_3^-$ -Gruppen abgelöst, wobei zentrosymmetrische planare Ln_2O_2 -Vierringe mit verschiedenen langen Ln-O-Bindungen resultieren. Die Ursache hierfür ist die zusätzliche N-Donorfunktion des Phosphaniminrestes der $\text{OSiMe}_2\text{NPPPh}_3^-$ -Gruppe, die unter Bildung zweier LnOSiN -Vierringe zur Fünffach-Koordination an den Metallatomen führt (Abbildung 15). Aus dieser Konstellation ergeben sich

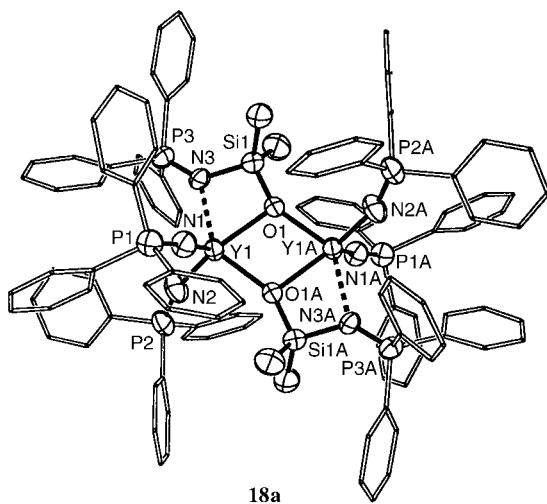


Abbildung 15. Struktur von $[\{\text{Y}(\text{NPPPh}_3)_2(\mu-\text{OSiMe}_2\text{NPPPh}_3)\}_2]$ (18a).

zweifellos interessante Anwendungsmöglichkeiten für die homogene Katalyse. Da die Ln-N-Bindungen dieser Gruppe entsprechend ihrem Donor-Acceptor-Charakter mit 250.3 (**18a**) und 259.8 pm (**18b**) lang sind, sollten sie sich leicht öffnen und schließen lassen, sodass sie für den Primärschritt einer Substratbindung reversibel verfügbar sind.

Ganz entsprechend zu Reaktion (12) ist auch der mit den Komplexen **18** pseudo-isolobale Gemischligandkomplex $[\text{YCp}(\text{NPPPh}_3)_2]$ zur Insertion einer $(-\text{OSiMe}_2)$ -Einheit in eine der Y-N-Bindungen befähigt. Das Reaktionsprodukt $[\text{YCp}(\text{NPPPh}_3)(\mu-\text{OSiMe}_2\text{NPPPh}_3)]_2$ (**19**) entsteht bei der Ein-topfreaktion aus $[\text{YCpCl}_2]$ und $[(\text{LiNPPPh}_3)_6]$ mit $(\text{OSiMe}_2)_3$ in

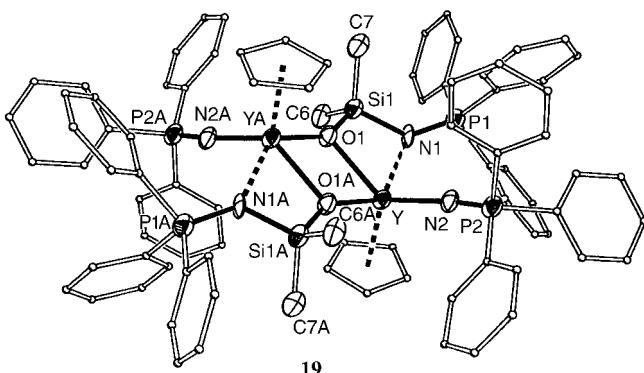
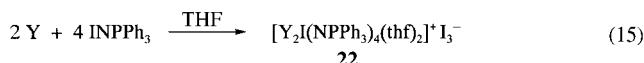
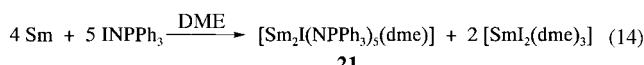
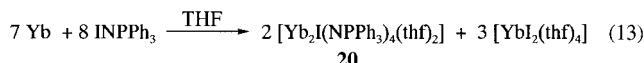


Abbildung 16. Struktur von $[\{\text{YCp}(\text{NPPPh}_3)(\mu-\text{OSiMe}_2\text{NPPPh}_3)\}_2]$ (19).

siedendem Toluol.^[60] Seine Struktur (Abbildung 16) entspricht mit einem planaren Y_2O_2 -Vierring und der (4+1)-Koordination an den Yttriumatomen völlig dem pseudo-isolobalen Komplex **18a**. Es dürfte reizvoll sein, die katalytischen Eigenschaften der Verbindungen **18** und **19** zu vergleichen, da sie sich nur durch die sterische Nuance einer NPPPh_3^- - und einer $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$ -Gruppe unterscheiden.

2.2.3. Iodo-Phosphaniminato-Komplexe der Seltenerdelemente

Eine Alternative zu den Synthesen von Phosphanimatomkomplexen durch Metathesereaktionen von Seltenerdhoden mit Alkalimetallphosphanimaten [Gl. (9),(10)] bieten Umsetzungen von INPPPh_3 mit feinverteilten Metallpulvern in Suspensionen solvatisierender Lösungsmittel unter Ultraschallbedingungen. INPPPh_3 , das leicht aus $\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$ und Iod in Dichlormethan in Gegenwart von Caesiumfluorid zugänglich ist und dessen Redoxverhalten etwa dem von Iod entspricht,^[69] reagiert je nach Metall, Suspensionsmittel und den gewählten Verhältnissen der Reaktanten gemäß den Beispielen der Gleichungen (13)–(15).



Der nach Gleichung (13) zugängliche gemischvalente Ytterbium-Komplex **20**^[70] ist koordinationschemisch interessant. Nach seiner Struktur im Kristall (Abbildung 17) lässt er sich als Ionenpaar beschreiben, das aus dem stark anisotropen Kation $[\text{IYb}^{\text{II}}(\text{thf})_2]^+$ und dem „at“-Komplex $[\text{Yb}^{\text{III}}(\text{NPPPh}_3)_4]^-$ besteht, wie er auch in dem oben beschriebenen Ionenensemble $[(\text{Cs}[\text{Yb}(\text{NPPPh}_3)_4])_2]$ (**17**) vorliegt. Das Yb^{II} -Atom des Kations koordiniert mit relativ großen Yb-N-Abständen (im Mittel 241.6 pm) an zwei der Stickstoffatome des Anions, sodass eine verzerrt trigonal-bipyramidal Umgebung mit den THF-Molekülen in den Axialpositionen resultiert.

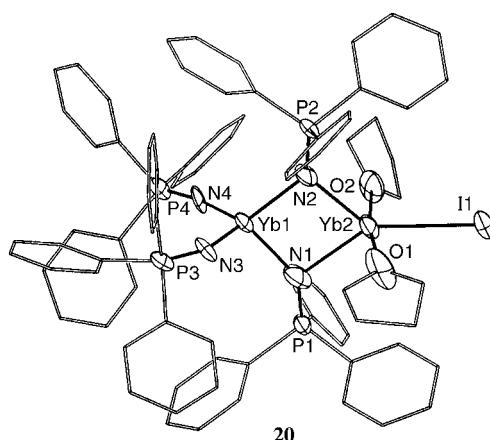
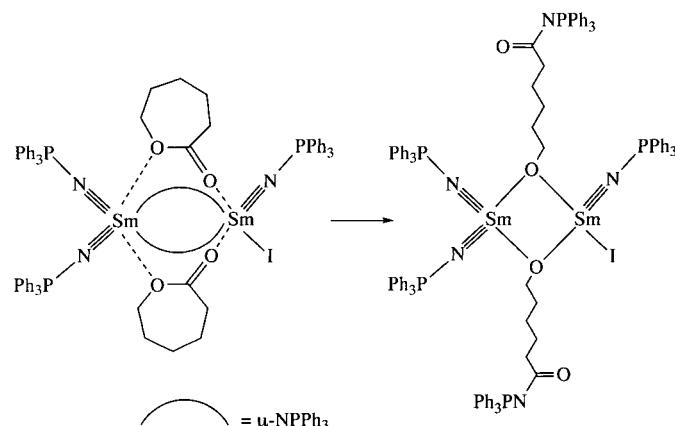


Abbildung 17. Struktur von $[\text{Yb}_2\text{I}(\text{NPPPh}_3)_4(\text{thf})_2]$ (20).

Als besonders effizienter Initiator für die ROP von Lactonen wie ϵ -Caprolacton und δ -Valerolacton erwies sich der nach Gleichung (14) zugängliche zweikernige Samarium-Komplex **21** (Abbildung 18).^[71,72] Seine ausgezeichneten Katalysatoreigenschaften lassen sich auf die unsymmetrische Koordination der beiden Samariumatome zurückführen. Sie erlauben nach Verdrängen des solvatisierenden DME-Moleküls einen dem unsymmetrischen Donorverhalten von Lactonen angepassten Primärschritt, in dem die Lactone überbrückend koordiniert sind (Schema 4).

Ringöffnungspolymerisationen von ϵ -Caprolacton und δ -Valerolacton verlaufen über einen weiten Bereich $[\text{Monomer}]_0/[21]_0$ im Sinne einer lebenden Polymerisation. Die experimentellen und theoretischen Molekulmassen stimmen gut überein, und durch sequentielle Monomerzugabe können Blockcopolymere durch ROP aufgebaut werden. Durch die Anwesenheit koordinierender Lösungsmittelmoleküle wird die Polymerisationsgeschwindigkeit im Verhältnis zur Initiierungsgeschwindigkeit offensichtlich so weit herabgesetzt, dass entsprechende Polymere mit relativ engen Molekulmassenverteilungen ($M_w/M_n = 1.09\text{--}1.35$) resultieren.

Die sich anschließende Ringöffnung setzt wie bei der Si-O-Bindungsspaltung von Siliconen (siehe oben) an den μ_2 -N-



Schema 4. Koordination von ϵ -Caprolacton nach Verdrängen von DME aus **21** und Ringöffnungsprimärschritt der Polymerisation.

verbrückenden Phosphaniminatgruppen ein, was zur Ablösung des Sm_2N_2 -Vierringes durch einen Sm_2O_2 -Ring führt. Die gebildeten $\text{C}(\text{O})\text{NPPPh}_3$ -Endgruppen erweisen sich auch im Polymer als aktiv, sodass Copolymerisation und die Herstellung von Blockcopolymeren möglich sind.^[72]

Der nach Gleichung (15) zugängliche Yttrium-Komplex **22** hat ionischen Aufbau (Abbildung 19).^[73] Da pro Metallatom nur zwei NPPPh_3 -Gruppen verfügbar sind, steigt die Koordinationszahl auf 6, was durch Solvatation erreicht wird. Typischerweise befinden sich die beiden terminalen Phosphaniminatgruppen, von deren Y-N-Mehrachsfachbindungen ein starker Transeinfluss ausgeht, in den Transpositionen des μ -Iodo-Liganden, dessen Y-I-Abstände mit im Mittel 328.7 pm entsprechend groß sind. Das komplexe Kation $[\text{Y}_2\text{I}(\text{NPPPh}_3)_4(\text{dme})]^+$ hat eine auffällige Verwandtschaft mit dem Kation des Bismut-Komplexes $[\text{Bi}_2\text{I}(\text{NPPPh}_3)_4]^+\text{I}_3^-$ (**23**, Abbildung 20).^[74] Auch hier befinden sich die terminalen NPPPh_3 -Gruppen in Transposition zum μ -Iodo-Liganden. Interessanterweise werden die im Yttrium-Komplex durch THF-Moleküle besetzten Koordinationsstellen in der Bismutverbindung durch das sterisch wirksame freie Elektronenpaar am Bismutatom ersetzt, was zu pseudo-trigonally-bipyramidaler Anordnung führt.^[74]

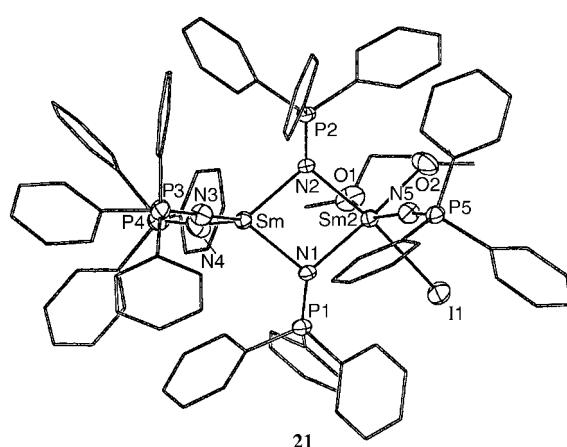


Abbildung 18. Struktur von $[\text{Sm}_2\text{I}(\text{NPPPh}_3)_5(\text{dme})]$ (21).

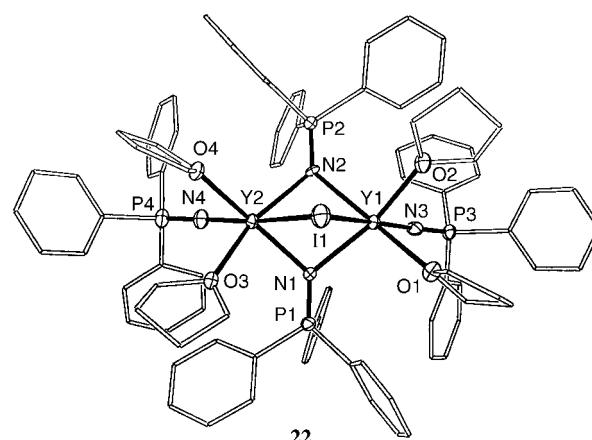


Abbildung 19. Struktur des $[\text{Y}_2\text{I}(\text{NPPPh}_3)_4]^+$ -Ions aus **22** (ohne I_3^- -Gegenion).

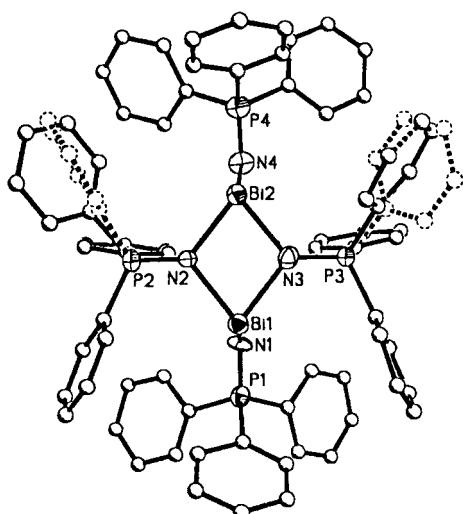


Abbildung 20. Struktur der $[Bi_2(NPPPh_3)_4]^{2+}$ -Einheit im Kristall von $[Bi_2I(NPPPh_3)_4]^{+}I_3^-$ (**23**, oben) und Gerüstatome des Kations $[Bi_2I(NPPPh_3)_4]^{2+}$ (unten).

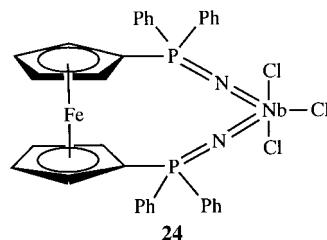
3. Ausblick

Phosphaniminato-Komplexe sind zweifellos aussichtsreiche Kandidaten für die Katalyse der Polymerisationsreaktionen von Olefinen und Lactonen. Aus dem Pseudo-Isolobalcharakter von Cyclopentadienido-Komplexen mit Komplexen des terminal gebundenen Phosphaniminato-Liganden

($[M-Cp \longleftrightarrow M \equiv N-PR_3]$) ergeben sich interessante Parallelen zu zahlreichen Anwendungen in der Katalyse. Obwohl deutlich schlanker, erfüllt der R_3PN^- -Ligand nahezu den Raumanspruch des η^5 -gebundenen Cp^- -Liganden. Bei hoher Konfigurationsstabilität bietet er zugleich einen leichteren Zugang für den Primärschritt einer Metallatom-Substrat-Wechselwirkung. Wie bei den Cp -Komplexen sind Phosphaniminato-Komplexe außer von den hier beschriebenen Derivaten der Seltenerdelemente auch von zahlreichen Übergangsmetallen bekannt.^[75] Durch Variation der organischen Reste bis hin zur Chiralität an den Phosphoratomen, durch die Gestaltung der übrigen Ligandsphäre und durch die Wahl des Metallatoms sollten sich beliebig viele Katalysatoren herstellen lassen. Um die richtigen und effizientesten unter ihnen schnell und mit vertretbarem Aufwand zu finden, werden quantenchemische Rechnungen unerlässlich sein. Insbesondere bieten die Seltenerdelemente

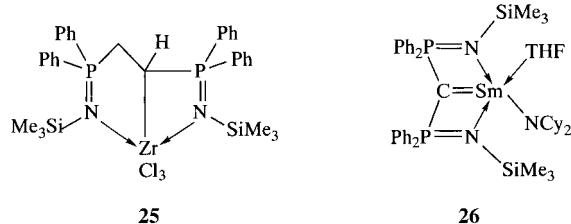
wegen ihrer abgestuften Ionenradien die Möglichkeit, Katalysatoren optimal zu entwerfen.

Dies trifft auch auf die außerordentlich wirksamen Katalysatoren des Metallocen-Typs^[76] von Zirconium und Hafnium zu, für die nun auch die entsprechenden Bis(phosphaniminato)-Komplexe zugänglich sind. Mit der erst unlängst beschriebenen Synthese des ersten ferrocenylsubstituierten Bis(phosphaniminato)-Chelatkomplexes **24**^[77] öffnet



sich auch in dieser Reihe die Parallelität zu den *ansa*-verknüpften Metallocenen von Titan, Zirconium und Hafnium.

Erste erfolgversprechende Ergebnisse von Phosphaniminato-Komplexen als Präkatalysatoren (zusammen mit MAO oder Boranen) für die Olefinpolymerisation^[78,79] zeigen den Beginn einer aufregenden neuen Entwicklung an. Aussichtsreiche Varianten sind auch Metallkomplexe mit Phosphaniminato-substituierten carbanionischen Liganden, wie die Beispiele **25**^[80] und **26**^[81] zeigen. Schließlich eignen sich



Phosphaniminato-Komplexe der Seltenerdelemente wegen ihrer ausgeprägten Oxophilie in Analogie zu Insertionsreaktionen von Siliconfragmenten (R_2SiO) in die $Ln-N$ -Bindungen^[60] als Ankergruppen zur Immobilisierung auf SiO_2 -Trägern, sodass sie auch in der heterogenen Katalyse Anwendung finden dürfen.

Die Autoren danken herzlich den Mitarbeitern für ihre Beiträge bei den zitierten eigenen Arbeiten und Edith Schmidt für die wertvolle Unterstützung bei der schriftlichen Abfassung des Manuskriptes.

Eingegangen am 17. Juni 2002 [A543]

[1] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 925–946; R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751–767.

- [2] N. I. Giricheva, G. V. Girichev, S. A. Shlykov, O. V. Pelipets, *J. Struct. Chem.* **2000**, *41*, 231–237.
- [3] A. V. Zakharov, N. I. Giricheva, N. Vogt, S. A. Shlykov, J. Vogt, G. V. Girichev, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3160–3162.
- [4] Übersicht: M. Westerhausen, M. Hartmann, A. Pfitzner, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 837–850.
- [5] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1007–1009; M. Niemeyer, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2001**, *57*, m553–m555; H. Schumann, D. M. M. Freckmann, S. Dechert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2422–2426.
- [6] H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, J. Pickardt, H. Schwarz, K. Eckart, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 215–225.
- [7] M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, M. Hartmann, M. Warchhold, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 330–332.
- [8] H. Schumann, J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *169*, C1–C4; M. F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 126–127.
- [9] S. A. Schuetz, V. W. Day, R. D. Sommer, A. L. Rheingold, J. A. Belot, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5292–5295.
- [10] H. Schumann, J. Müller, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 307–308; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 276–277; H. Schumann, J. Müller, N. Bruncks, H. Lauke, J. Pickardt, H. Schwarz, K. Eckart, *Organometallics* **1984**, *3*, 69–74.
- [11] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon, Oxford, **1984**.
- [12] S. Kraut, J. Magull, V. Schaller, M. Karl, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1193–1201.
- [13] S.-H. Lin, Z.-C. Dong, J.-S. Huang, Q.-E. Zhang, X.-L. Lu, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 426–427.
- [14] L. B. Asprey, T. K. Keenan, F. H. Kruse, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1137–1140.
- [15] J. D. Forrester, A. Zalkin, D. H. Templeton, J. C. Wallmann, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 185–188.
- [16] A. R. Al-Karaghouli, J. S. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6548–6549.
- [17] J. H. Burns, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3044–3047.
- [18] R. E. Thoma, G. D. Brunton, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1937–1939.
- [19] F. Nicolò, J.-C. G. Bünzli, G. Chapuis, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, *44*, 1733–1738.
- [20] C. Yan, Y. Zhang, S. Gao, B. Li, C. Huang, G. Xu, *J. Alloys Compd.* **1995**, *225*, 385–389.
- [21] H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865–986; K. D. Smith, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 593–594; J. L. Atwood, K. D. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2487–2490.
- [22] V. Kilimann, M. Schäfer, R. Herbst-Irmer, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *469*, C15–C18.
- [23] H. W. Görlitzer, M. Spiegler, R. Anwander, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 4287–4288; R. Anwander, O. Runte, J. Eppinger, G. Gerstberger, E. Herdtweck, M. Spiegler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 847–858; O. Runte, T. Priermeier, R. Anwander, *Chem. Commun.* **1996**, 1385–1386.
- [24] P. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 335–345, zit. Lit.
- [25] Q. Liu, M. Ding, Y. Lin, Y. Xing, *Polyhedron* **1998**, *17*, 2327–2330; Q. Liu, M. Ding, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 179–181; Q. Liu, M. Ding, Y. Lin, Y. Xing, *Polyhedron* **1998**, *17*, 555–559; Q. Liu, M. Ding, Y. Lin, Y. Xing, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *548*, 139–142.
- [26] W. J. Evans, C. H. Fujimoto, J. W. Ziller, *Chem. Commun.* **1999**, 311–312.
- [27] H. Yasuda, E. Ihara, *Adv. Polym. Sci.* **1997**, *133*, 53–101.
- [28] S. Agarwal, C. Mast, K. Dehnicke, A. Greiner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 195–212.
- [29] W. J. Evans, M. A. Johnston, R. D. Clark, R. Anwander, J. W. Ziller, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2483–2490, zit. Lit.; R. Anwander, *Top. Curr. Chem.* **1996**, *179*, 33–122, zit. Lit.
- [30] M. Karl, G. Seybert, W. Massa, K. Harms, S. Agarwal, R. Maleika, W. Stelter, A. Greiner, W. Heitz, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1301–1309.
- [31] P. G. Eller, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, D. W. Meek, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *24*, 1–95.
- [32] W. A. Herrmann, R. Anwander, F. C. Munck, W. Scherer, V. Dufaud, N. W. Huber, G. R. J. Artus, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 1789–1797.
- [33] M. Niemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 647–657.
- [34] T. Fjeldberg, R. A. Andersen, *J. Mol. Struct.* **1985**, *129*, 93–105.
- [35] K. N. Raymond, C. W. Eigenbrot, Jr., *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 276–283.
- [36] W. T. Kloster, L. Brammer, C. J. Schaverien, P. H. M. Budzelaar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1381–1382.
- [37] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, L. R. Chamberlain, J. W. Ziller, D. Alvarez, Jr., *Organometallics* **1990**, *9*, 2124–2130.
- [38] F. T. Edelmann, A. Steiner, D. Stalke, *Polyhedron* **1994**, *13*, 539–546.
- [39] W. G. Klemperer, V. V. Mainz, R.-C. Wang, W. Shum, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1968–1970; F. J. Feher, J. F. Walzer, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1689–1694; B. Stensland, P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 211–220; W. H. Leung, A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2051–2061; E. A. Babaian, D. C. Hrnčir, S. G. Bott, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4818–4821; W. M. P. B. Menge, J. G. Kerkade, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4628–4631; D. Wolff von Gudenberg, H.-C. Kang, W. Massa, K. Dehnicke, C. Maichle-Mössmer, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1719–1724.
- [40] M. Karl, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1774–1776.
- [41] M. Karl, A. Dashti-Mommertz, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 355–356.
- [42] M. Karl, K. Harms, G. Seybert, W. Massa, S. Fau, G. Frenking, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2055–2063.
- [43] **11a**: D. J. Berg, R. A. L. Gendron, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 454–458; **11b**, **11c**: M. Karl, G. Seybert, W. Massa, S. Agarwal, A. Greiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1405–1407; **11d**: T. D. Tilley, A. Zalkin, R. A. Andersen, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 551–554; **11d–f**: H. C. Aspinall, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, K. D. Sales, N. P. C. Walker, B. Hussain, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 623–626.
- [44] W. J. Evans, I. Bloom, J. W. Grate, L. A. Hughes, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4620–4623; S. Anfang, M. Karl, N. Faza, W. Massa, J. Magull, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1425–1432.
- [45] S. Agarwal, M. Karl, K. Dehnicke, A. Greiner, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1998**, *39*, 361–362.
- [46] M. Karl, G. Seybert, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 375–376.
- [47] J. S. Ghota, M. B. Hoursthause, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 669–670.
- [48] J. L. Atwood, K. D. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 921–923.
- [49] B. Hajek, V. Brozek, P. H. Duvigneaud, *J. Less-Common Met.* **1973**, *33*, 385–386; M. D. Lyutaya, A. B. Goucharuk, I. I. Timofeeva, *Zh. Prikl. Khim.* **1975**, *48*, 721–724; W. Lengauer, *J. Solid State Chem.* **1988**, *76*, 412–415; J. P. Dismukes, W. M. Yim, V. S. Ban, *J. Cryst. Growth* **1972**, *13–14*, 365–370; R. L. LaDuca, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1311–1313.
- [50] W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, **1988**.
- [51] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 451–464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 413–426.
- [52] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 978–1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 955–978.
- [53] P. Mountford, *Chem. Commun.* **1997**, 2127–2134.

- [54] K. Dehnicke, J. Strähle, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 981–994.
- [55] K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron* **1989**, *8*, 707–726; K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 19–65.
- [56] T. Rübenstahl, F. Weller, S. Wocadlo, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 953–958.
- [57] A. Diefenbach, F. M. Bickelhaupt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 892–900.
- [58] D. S. Williams, M. H. Schofield, J. T. Anhaus, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6728–6729; D. S. Williams, J. T. Anhaus, M. H. Schofield, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5480–5481.
- [59] S. Anfang, K. Harms, F. Weller, O. Borgmeier, H. Lueken, H. Schilder, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 159–166.
- [60] S. Anfang, T. Gröb, K. Harms, G. Seybert, W. Massa, A. Greiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1853–1859.
- [61] P. Ravi, T. Gröb, K. Dehnicke, A. Greiner, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 2641–2647.
- [62] a) T. Gröb, C. Müller, W. Massa, T. Miekisch, G. Seybert, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2191–2197; b) S. Chitsaz, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 9–10; c) T. Gröb, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1065–1072; d) T. Gröb, S. Chitsaz, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 473–479.
- [63] T. Gröb, G. Seybert, W. Massa, F. Weller, P. Ravi, A. Greiner, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4542–4544; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4373–4375.
- [64] T. Gröb, G. Seybert, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 304–306.
- [65] W. K. Wong, L. Zhang, F. Xue, T. C. W. Mak, *Polyhedron* **1997**, *16*, 345–347.
- [66] T. Gröb, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1801–1806.
- [67] D. Nußhär, F. Weller, A. Neuhaus, G. Frenking, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *615*, 86–92.
- [68] E. Rentschler, D. Nußhär, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 999–1003.
- [69] J. Grebe, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 1739–1743.
- [70] T. Gröb, G. Seybert, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 349–353.
- [71] T. Gröb, G. Seybert, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1897–1903.
- [72] P. Ravi, T. Gröb, K. Dehnicke, A. Greiner, *Macromolecules* **2001**, *34*, 8649–8653.
- [73] T. Gröb, G. Seybert, W. Massa, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1361–1366.
- [74] S. Chitsaz, K. Harms, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 939–944.
- [75] K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 19–65.
- [76] Eine Auswahl neuerer Übersichtsartikel: a) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1181; b) W. Kaminsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1413–1418; c) C. Janiak in *Metallocenes* (Hrsg.: A. Togni, R. L. Halterman), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, Kap. 9, S. 547–624; d) G. G. Hlatky, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 243–296; e) H. G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205–1222; f) G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1377–1390; g) L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253–1346; h) K. Angermann, G. Fink, V. R. Jensen, R. Kleinschmidt, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1457–1470; i) C. Janiak, P. G. Lassahn, *J. Mol. Catal. A* **2001**, *166*, 193–209.
- [77] U. Siemeling, B. Neumann, H.-G. Stammler, O. Kuhnert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 825–826.
- [78] D. W. Stephan, J. C. Stewart, F. Guérin, R. E. v. H. Spence, W. Xu, D. G. Harrison, *Organometallics* **1999**, *18*, 1116–1118.
- [79] D. W. Stephan, F. Guérin, R. E. v. H. Spence, L. Koch, X. Gao, S. J. Brown, J. W. Swabey, Q. Wang, W. Xu, P. Zoricak, D. G. Harrison, *Organometallics* **1999**, *18*, 2046–2048.
- [80] M. J. Sarsfield, M. Said, M. Thornton-Pett, L. A. Gerrard, M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 822–827.
- [81] K. Aparna, M. Ferguson, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 726–727.