

Metall-Metall-Wechselwirkungen

DOI: 10.1002/ange.200600423

Al-Eu- und Al-Yb-Donor-Acceptor-Bindungen**

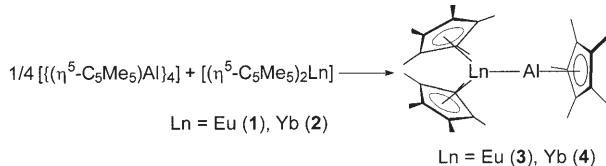
Michael T. Gamer, Peter W. Roesky,*
Sergey N. Konchenko, Paola Nava und
Reinhart Ahlrichs

Metall-Metall-Bindungen sind in vielen naturwissenschaftlichen Gebieten von grundlegendem Interesse.^[1] Seit Mitte der 1960er Jahre^[2] sind Ein- und Mehrfachbindungen zwischen Metallen^[3] in der Koordinationschemie der Übergangsmetalle bekannt. Während sich Metall-Metall-Bindungen in der Chemie der Hauptgruppen- und Übergangsmetalle schnell etablierten, sind entsprechende Bindungen in Komplexen von Seltenerdmetallen nahezu unbekannt, da die 4f-Valenzschale im Inneren des Ions liegt und gut durch die 5s²- und 5p⁶-Orbitale abgeschirmt wird.^[4] Soweit uns bekannt ist, gibt es nur ein Beispiel einer Metall-Metall-Bindung, die nicht durch Brückenliganden stabilisiert wird: [(thf)(η⁵-C₅H₅)₂Lu-Ru(CO)₂(η⁵-C₅H₅)].^[5] Hier berichten wir nun über die Ko-

ordination von [(η⁵-C₅Me₅)Al] an Komplexe zweiwertiger Lanthanoide.

Die niedervalente Al^I-Verbindung $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Al}\}_4$ ist bereits seit einigen Jahren bekannt.^[6,7] Das Tetramer geht in Lösung und in der Gasphase in das monomere $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Al}]$ über.^[8,9] Im Rahmen der Chemie der späten Übergangsmetalle wurde bereits über mehrere Aluminium(I)-Verbindungen berichtet,^[10–12] z. B. [Fe(CO)₄{(η⁵-C₅Me₅)Al}].^[13] Hierbei wurde das Fragment $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Al}\}$ als isolobal zu CO und PR₃ betrachtet.^[14] Rechnungen haben gezeigt, dass das HOMO von $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Al}\}$ weitgehend den Charakter eines freien Elektronenpaares hat, wodurch das Alandiy $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Al}\}$ als Lewis-Base fungieren kann.^[15] Erstmals fand man das $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Al}\}$ -Fragment in der Hauptgruppenchemie als reinen Donorliganden ohne Rückbindung in Form des Aluminium-Bor-Donor-Acceptor-Addukts $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Al}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$.^[16] Auf der Basis dieser Ergebnisse erwarteten wir, dass die Koordination von $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Al}\}$ an einen Lewis-sauren Lanthanoidkomplex zu einer Aluminium-Lanthanoid-Donor-Acceptor-Bindung führen würde.

Mehrtägiges Erhitzen eines 1:4-Gemisches von $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Al}\}_4$ und solvensfreiem $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (**1**), Yb (**2**))^[17] in einer evakuierten Ampulle bei 120°C ergab rote ($\text{Ln} = \text{Eu}$) bzw. grüne ($\text{Ln} = \text{Yb}$) Kristalle der Zusammensetzung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}-\text{Al}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (**3**), Yb (**4**)) in moderaten Ausbeuten (Schema 1). **3** und **4** sind sehr luft-



Schema 1.

empfindlich und zersetzen sich in aromatischen Lösungsmitteln schnell, wobei die Ausgangsverbindungen teilweise reisoliert werden können. Die Strukturen beider Verbindungen wurden röntgenkristallographisch bestimmt (Abbildung 1).^[18] Die Strukturen bestehen aus unabhängigen Lewis-Säure-Base-Addukten, die keine ungewöhnlich kurzen intermolekularen Abstände aufweisen. Alle drei C₅Me₅-Liganden eines Moleküls sind η⁵-gebunden. Der Winkel zwischen dem C₅Me₅-Zentrum (Cg), Al und Ln ist leicht verzerrt (161.82(1)[°] (**3**) und 171.79(1)[°] (**4**)). Diese Werte stimmen mit denen für $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}-\text{Al}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$ überein, das einen Cg-Al-B-Winkel von 172.9(1)[°] aufweist. Der mittlere Al-C-Abstand von 2.251(2) Å (**3**) bzw. 2.257(3) Å (**4**) liegt im Bereich desjenigen von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}-\text{Al}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$ (2.171(3) Å), ist jedoch deutlich kleiner als in der Ausgangsverbindung $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Al}\}_4$ (2.388(7) Å). Die Cg-Ln-Abstände (Cg₁-Eu 2.524(8) Å, Cg₂-Eu 2.528(2) Å und Cg₁-Yb 2.3941(3) Å, Cg₂-Yb 2.3892(1) Å) sind mit denen der Ausgangsverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}]$ vergleichbar, sodass den Lanthanoidionen eindeutig die Oxidationsstufe + 2 zugeordnet werden kann.^[17] Da dies die erste untersuchte Metall-Metall-Bindung zwischen Aluminium und einem 4f-Metall ist, können die Al-Ln-Abstände von 3.3652(10) Å (**3**) und 3.1981(11) Å (**4**) nicht mit anderen Daten verglichen werden.

[*] Dr. M. T. Gamer, Prof. Dr. P. W. Roesky

Freie Universität Berlin
Institut für Chemie und Biochemie
Fabrikstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+ 49) 308-385-2440
E-mail: roesky@chemie.fu-berlin.de

Dr. S. N. Konchenko
Institute of Inorganic Chemistry
Siberian Division of RAS
Acad. Lavrentyev str. 3, Novosibirsk 630090 (Russland)
Fax: (+ 7) 3833-309-489
E-mail: konch@che.nsk.su

Dr. P. Nava, Prof. Dr. R. Ahlrichs
Institut für Physikalische Chemie
Lehrstuhl für Theoretische Chemie
Universität Karlsruhe (TH)
Kaiserstraße 12, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+ 49) 721-608-7225
E-mail: reinhart.ahlrichs@chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Wir danken Arnim Hellweg und Florian Weigend für die Überlassung der Auxiliar-Basisätze für Yb und Eu. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt (Center for Functional Nanostructures).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

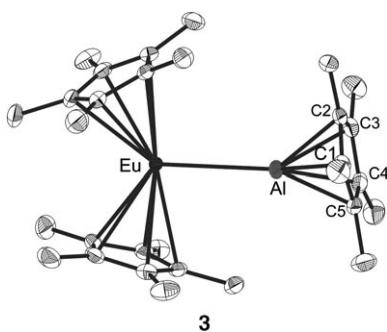


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3** im Festkörper (ORTEP-Darstellung) ohne Wasserstoffatome (Schwingsellipsoide bei 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: Al-Eu 3.3652(10), Al-C1 2.249(2), Al-C2 2.257(2), Al-C3 2.257(2), Al-C4 2.248(2), Al-C5 2.247(2), Cg_{Al} -Al 1.8987(10), Cg_1 -Eu 2.524(8), Cg_2 -Eu 2.528(2); Cg_{Al} -Al-Eu 161.82(1), Cg_1 -Eu- Cg_2 140.14(1), Cg_1 -Eu-Al 107.75(1), Cg_2 -Eu-Al 106.09(1). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$] für die isostrukturelle Verbindung **4** (nicht gezeigt): Al-Yb 3.1981(11), Al-C1 2.258(3), Al-C2 2.265(3), Al-C3 2.259(3), Al-C4 2.248(3), Al-C5 2.254(3), Cg_{Al} -Al 1.9047(5), Cg_1 -Yb 2.3941(3), Cg_2 -Yb 2.3892(1); Cg_{Al} -Al-Yb 171.79(1), Cg_1 -Yb- Cg_2 143.80(1), Cg_1 -Yb-Al 107.44(1), Cg_2 -Yb-Al 108.04(1). $Cg = C_5Me_5$ -Zentrum.

Die Oxidationsstufen von **3** und **4** stimmen mit denen der entsprechenden Ausgangsverbindungen überein. Mit den üblichen Mitteln der Röntgenstrukturanalyse ist es allerdings sehr schwierig, das Vorhandensein eines verbrückenden Hydridliganden auszuschließen. Da das $[(\eta^5-C_5Me_5)Al]$ -Fragment zur Insertion in C-H-Bindungen tendiert,^[19] haben wir dieses Problem mit besonderer Sorgfalt betrachtet. Das EI-Massenspektrum von **3** zeigt eine Zersetzung zu $[(\eta^5-C_5Me_5)Al]^+$, $[(\eta^5-C_5Me_5)_2Eu]^+$ und anderen Fragment-Ionen. Um eine Hydrid-Spezies auszuschließen, wurden folgende Experimente durchgeführt:

- 1) Da sich **4** in Lösung schnell zersetzt, lassen sich die Signale im 1H -NMR-Spektrum nicht eindeutig zuordnen. Das Spektrum zeigt jedoch, dass ein diamagnetisches Produkt erhalten wurde. Dies belegt, dass kein oxidiertes $[(\eta^5-C_5Me_5)_2Yb-H]$ vorliegt. Außerdem wurden im Negativbereich der ppm-Skala keine für Al-H erwarteten Signale beobachtet.^[3]
- 2) Die qualitativ hochwertigen Einkristallröntgenstrukturen ermöglichen die freie Verfeinerung aller H-Atome. Dabei wurde kein Hinweis auf Hydridverbrückung gefunden.
- 3) Im IR-Spektrum von $[(\eta^5-C_5Me_5)AlH_2]$ können die starken Signale bei 1795 und 1770 cm^{-1} den $\nu(\text{Al}-\text{H})$ -Streckschwingungen zugeordnet werden.^[20] Die IR-Spektren der hydridverbrückten Komplexe $[(\eta^5-C_5Me_5)_2YbAlH_3\cdot L]$ ($L = \text{NEt}_3, \text{thf}, \text{Et}_2\text{O}$) zeigen starke Signale zwischen 1800 und 1660 cm^{-1} .^[21] Dagegen wurden weder in den Raman- noch in den IR-Spektren von **3** oder **4** Signale zwischen 2720 und 1420 cm^{-1} detektiert.

Unsere Interpretation wird auch durch die folgenden theoretischen Betrachtungen gestützt. Für eine noch genauere Charakterisierung von **3** und **4** wurde die molekulare elektronische Struktur berechnet.^[22,23] Diskutiert werden hier nur die Ergebnisse von DFT-BP86,^[24] da sie nahe bei denen

von DFT-TPSS^[25] liegen, während Hartree-Fock-, MP2- und Hybridfunktionale starke Abweichungen von den experimentellen Ergebnissen aufweisen.^[26] In Tabelle 1 sind die wichtigsten Strukturparameter von **3/4** sowie ihren Bausteinen **1/2** und $[(\eta^5-C_5Me_5)Al]$ (**5**) zusammen mit den experimentell ermittelten Daten aufgeführt.^[6,8,17,27]

Tabelle 1: Berechnete (BP86) und experimentell ermittelte (XRD, ED) Strukturparameter von **1–5**.^[a]

		BP86	XRD	ED
5	Cg_{Al} -Al	2.003	2.015 ^[6]	2.063 ^[8]
1	Cg -Eu	2.478	2.53 ^[17c]	—
	Cg_1 -Eu- Cg_2	151.3	140	—
2	Cg -Yb	2.338	2.38 ^[17a]	2.326 ^[17b]
	Cg_1 -Yb- Cg_2	157.1	146	158
3	Al-Eu	3.384	3.365 ^[b]	—
	Cg_{Al} -Al	1.947	1.899	—
	Cg_1 -Eu	2.513	2.524	—
	Cg_1 -Eu- Cg_2	142.7	140.1	—
4	Al-Yb	3.226	3.198 ^[b]	—
	Cg_{Al} -Al	1.953	1.905	—
	Cg_1 -Yb	2.385	2.394	—
	Cg_1 -Yb- Cg_2	144.7	143.8	—

[a] XRD = Daten aus Einkristallröntgenstrukturanalysen, ED = Elektronenbeugungsdaten in der Gasphase. Bei den experimentellen Abständen von **1**, **2** und **5** handelt es sich um Mittelwerte. $Cg = C_5Me_5$ -Zentrum. Abstände in Å, Winkel in Grad. [b] Dieser Beitrag.

BP86 zeigt eine zufriedenstellende Genauigkeit für **1** und **2**: Der entscheidende Cg -Yb-Abstand stimmt mit dem in der Gasphase ermittelten bis auf 0.01 Å überein, der Cg -Yb- Cg -Winkel bis auf 1° .^[28] **5** wird mit etwas geringerer Genauigkeit beschrieben: BP86 ergibt einen Al- Cg -Abstand, der um 0.06 Å kleiner ist als der anhand von Elektronenbeugungsdaten ermittelte. Letzterer könnte jedoch zu hoch ausgefallen sein.^[8] Ein ähnliches Bild ergibt sich beim Vergleich der berechneten Strukturen von **3** und **4** mit den jeweiligen Röntgenstrukturdaten. Die Ln- Cg -Abstände und Cg -Ln- Cg -Winkel sowie die Al- Cg -Abstände werden mit praktisch identischen Abweichungen bestimmt wie im Falle von **1**, **2** und **5**. Die berechneten und experimentellen Ln-Al-Abstände stimmen ebenfalls mit einer Abweichung von 0.03 Å miteinander überein.^[29] Da die Strukturkonstanten beispielsweise auf das Hinzufügen eines oder mehrerer Wasserstoffatome sehr empfindlich reagieren, bestätigen die BP86-Rechnungen die chemische Zusammensetzung von **3** und **4**.

Die Dissoziationsenergie von **3/4** zu **1/2** und **5** ist der wohl interessanteste bislang experimentell nicht zugängliche Wert. Aus BP86 ergeben sich die Gleichungen (1) und (2) (TPSS-Werte: 37 kJ mol⁻¹ für Yb und 35 kJ mol⁻¹ für Eu). Die relativ niedrige Bindungsentnergie ΔE ist in Einklang mit der Instabilität von **3** und **4** in Lösung (siehe oben).

$$\mathbf{3} \rightarrow \mathbf{1} + \mathbf{5} \quad \Delta E = 29.7 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (1)$$

$$\mathbf{4} \rightarrow \mathbf{2} + \mathbf{5} \quad \Delta E = 30.0 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (2)$$

Die elektronischen Strukturen von **3** und **4** sind sich sehr ähnlich (Abbildung 2). Das HOMO ist immer das 4f-Orbital des Ln-Atoms, das über einen Bereich von nur 0.2 eV verteilt ist (BP86).^[30] Die Besetzungen 4f¹⁴ für Yb und 4f⁷ (alle Spins parallel) für Eu beweisen das Vorliegen der Oxidationsstufe

≡	-2.4 eV	f (Ln)
≡	-4.3 eV	$\pi[C_5Me_5](Ln)$
—	-5.7 eV	freies Elektronenpaar (Al)
—	-6.0 eV	$\pi[C_5Me_5](Al)$
—	-7.1 eV	$\pi[C_5Me_5](Ln)$

Abbildung 2. Molekülorbitaldiagramm der höchsten besetzten Orbitale von **3** und **4**. Die angegebenen Energien beziehen sich auf **4**.

+ 2 für Ln und entsprechend + 1 für Al. Auf die f-Elektronen folgt das π -HOMO der an Ln gebundenen C₅Me₅-Liganden. Das π -HOMO des C₅Me₅-Liganden am Al-Zentrum liegt energetisch etwa 1.7 eV darunter, was für eine deutlich stärkere Wechselwirkung von C₅Me₅ mit Al spricht als von C₅Me₅ mit Ln. Zwischen diesen π -MOs befindet sich das freie Elektronenpaar von {(C₅Me₅)Al} (Abbildung 3), das relativ gut von höher oder tiefer liegenden Orbitalen separiert ist.

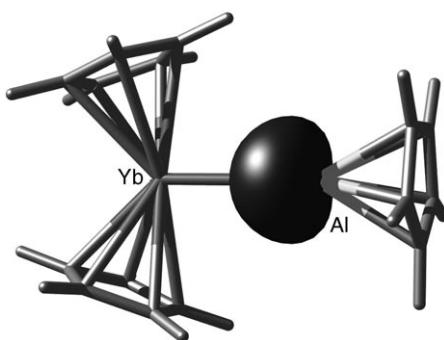


Abbildung 3. Orbital des freien Elektronenpaares am Al-Atom für die zu **4** analoge C₅H₅-Verbindung. Die Oberfläche entspricht 0.075 atomaren Einheiten (des Molekülorbitals).

Wie aus Abbildung 3 ersichtlich ist, tragen Ln-Orbitale kaum zu diesem MO bei.^[31] Die Wechselwirkung von **1** oder **2** mit **5** resultiert daher vorwiegend aus elektrostatischen Effekten (berechnete BP86-Dipolmomente: 1.5 D für **2**, Ausrichtung Yb^{δ+}; 1.7 D für **5**, Ausrichtung Al^{δ-}), während die Beiträge von Ladungstransfer oder kovalenten Anteilen gering sind.

Wir haben hier erstmals eine Bindung zwischen Aluminium und einem 4f-Metall vorgestellt. Diese Bindung setzt sich vorwiegend aus elektrostatischen Anteilen zusammen; Ladungstransfer oder kovalente Anteile liefern nur sehr geringe Beiträge. Die Bindungsenergien der Komplexe sind schwach (ca. 30 kJ mol⁻¹), mit nur geringen Verzerrungen der Strukturen der einzelnen Bausteine.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Ein festes Gemisch aus solvensfreiem [(η⁵-C₅Me₅)₂Ln] (0.4 mmol) und gelbem [{(η⁵-C₅Me₅)Al}]₄] (65 mg; 0.1 mmol) wurde in eine Ampulle eingebracht (ca. 10 × 100 mm). Diese wurde evakuiert (10⁻² mbar) und abgeschmolzen. Nach etwa zweitägigem Erhitzen auf 120°C wurde die Bildung von Kristallen beobachtet. Nach zwei Wochen Erhitzen wurde die Ampulle geöffnet, und die Kristalle wurden entnommen. **3:** Ausb. 20 mg (36%), rote Kristalle; Schmp. 200°C (Zers.); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 460 (s), 593 (s), 1030 (w), 1178 (m), 1198 (w), 1385 (s), 1417 (s), 2722 (w), 2901 cm⁻¹ (m). **4:** 34 mg (56%), grüne Kristalle; Schmp. 145°C (Zers.); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 460 (s), 668 (m), 1030 (w), 1178 (m), 1379 (s), 1440 (s), 2720 (w), 2852 (s), 2905 cm⁻¹ (s).

Eingegangen am 1. Februar 2006
Online veröffentlicht am 7. Juni 2006

Stichwörter: Aluminium · Clusterverbindungen · Lanthanoide · Metall-Metall-Wechselwirkungen · Seltenerdmetalle

- [1] „Physics and Chemistry of Metal Cluster Compounds“: *Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures, Vol. 18* (Hrsg.: F. Lévy, E. Mooser, L. J. de Jongh), Springer, Heidelberg, **1994**.
- [2] F. A. Cotton, N. F. Curtis, C. B. Harris, B. F. G. Johnson, S. J. Lippard, J. T. Mague, W. R. Robinson, J. S. Wood, *Science* **1964**, 145, 1305.
- [3] *The Chemistry of Metal Cluster Complexes* (Hrsg.: D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams), Wiley, New York, **1990**.
- [4] A. J. Freeman, R. E. Watson, *Phys. Rev.* **1962**, 127, 2058–2075.
- [5] I. P. Beletskaya, A. Z. Voskoboynikov, E. B. Chukanova, N. I. Kirillova, A. K. Shestakova, I. P. Parshina, A. I. Gusev, G. K.-I. Magomedov, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3156–3166.
- [6] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 594–595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 564–565.
- [7] S. Schulz, H. W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1828–1830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1729–1731.
- [8] A. Haaland, K.-G. Martinsen, S. A. Shlykov, H. V. Volden, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *Organometallics* **1995**, 14, 3116–3119. Die Messungen wurden bei 139°C durchgeführt und ergaben eine Al-C-Schwingungsamplitude von 0.12 Å.
- [9] J. Gauss, U. Schneider, R. Ahlrichs, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2402–2408.
- [10] C. Gemel, T. Steinke, M. Cokoja, A. Kempter, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4161–4176.
- [11] T. Steinke, C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 1636–1646.
- [12] T. Steinke, C. Gemel, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2349–2352; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2299–2302.
- [13] J. Weiss, D. Stetzkamp, B. Nuber, R. A. Fischer, C. Boehme, G. Frenking, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 95–97; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 70–72.
- [14] J. Uddin, C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **2000**, 19, 571–582.
- [15] A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2004**, 2369–2375.
- [16] J. D. Gordon, A. Voigt, C. L. B. Macdonald, J. S. Silverman, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 950–951.
- [17] a) M. Schultz, C. J. Burns, D. J. Schwarz, R. A. Andersen, *Organometallics* **2000**, 19, 781–789; b) R. A. Andersen, R. Blom, J. M. Boncella, C. J. Burns, H. V. Volden, *Acta Chem. Scand. Ser.*

- A** **1987**, **41**, 24–35; c) W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1986**, **5**, 1285–1291.
- [18] Kristallstrukturdaten von **3** (Bruker-SMART-1000-Diffraktometer mit Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)): Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit $a = 9.899(2)$, $b = 10.934(2)$, $c = 14.878(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 75.228(11)$, $\beta = 71.74(2)$, $\gamma = 69.631(12)^\circ$ bei 133 K, $Z = 2$, $V = 1414.3(4) \text{ \AA}^3$, $\rho = 1.373 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\max} = 61^\circ$, 17545 gemessene Reflexe, 8433 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0206$). Strukturlösung mit Patterson-Methoden, verfeinert gegen F^2 unter Verwendung von 7551 Reflexen mit $I > 2\sigma(I)$ zu $R_1 = 0.0237$ und $wR_2 = 0.0659$. Kristallstrukturdaten von **4** (Bruker-SMART-1000-Diffraktometer mit Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)): Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit $a = 9.904(2)$, $b = 10.682(2)$, $c = 14.915(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 76.583(5)$, $\beta = 74.427(5)$, $\gamma = 70.670(4)^\circ$ bei 133 K, $Z = 2$, $V = 1416.4(6) \text{ \AA}^3$, $\rho = 1.420 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\max} = 61^\circ$, 17380 gemessene Reflexe, 8375 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0249$). Strukturlösung mit Patterson-Methoden, verfeinert gegen F^2 unter Verwendung von 7394 Reflexen mit $I > 2\sigma(I)$ zu $R_1 = 0.0331$ und $wR_2 = 0.0763$. CCDC 296933 und CCDC 296934 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [19] T. Steinke, M. Cokoja, C. Gemel, A. Kempfer, A. Krapp, G. Frenking, U. Zenneck, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2005**, **117**, 3003–3007; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, **44**, 2943–2946.
- [20] H.-J. Himmel, J. Vollet, *Organometallics* **2002**, **21**, 5972–5977.
- [21] S. Y. Kjazhanski, E. S. Kalyuzhnaya, L. E. E. Herrera, B. M. Bulychev, A. V. Khvostov, A. I. Sizov, *J. Organomet. Chem.* **1997**, **531**, 19–25.
- [22] Alle Rechnungen wurden mit dem Programm paket TURBO-MOLE durchgeführt; a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, **162**, 165–169; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, **102**, 346–354.
- [23] Wir verwendeten die neu entwickelten def2-TZVP-Basissätze („triple zeta valence augmented by polarization functions“, z. B. 2d1f für Al und C); a) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, **7**, 3297–3305. Für Yb und Eu nutzten wir ECPs und segmentierte Basissätze von M. Dolg, siehe EMSL <http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html>, mit einem Satz g-Funktionen (Exponent 0.306). Auxiliar-Basissätze wurden von F. Weigend für DFT und A. Hellweg für MP2 zur Verfügung gestellt; b) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, **8**, 1057–1065.
- [24] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, **38**, 3098–3100; b) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, **58**, 1200–1211; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, **33**, 8822–8824; Berichtigung: J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, **34**, 7406.
- [25] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, **91**, 146401.
- [26] Details finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [27] Die berechneten Strukturdaten beziehen sich auf das stabilste Konformer. Die Strukturoptimierung wurde durch die Verwendung analytischer Gradienten zusammen mit geometrischen Relaxationsmethoden durchgeführt; a) M. von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1999**, **111**, 9183–9190. Wir untersuchten eine mögliche Rotation der Methylgruppen sowie eine gestaffelte (energiärmer) und eine ekliptische Konformation der $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}\}$ -Fragmente. Abschließende Rechnungen wurden in einer C_s -Symmetrie für **1–4** und einer C_{5v} -Symmetrie für **5** durchgeführt.
- [28] Einkristallröntgenstrukturdaten im Festkörper sind hier nicht direkt vergleichbar. Diese deuten auf eine Wechselwirkung der monomeren Einheit mit einer Nachbareinheit hin, deren Methylgruppen sich nahe am Lanthanoidatom befinden^[17] (schwache „dative Bindung“). Dies verringert den Cg-Ln-Cg-Winkel und vergrößert (geringfügig) den Ln-Cg-Abstand.
- [29] Der einzige bemerkbare Unterschied zwischen Theorie und Experiment ist der Ln-Al-Cg-Winkel. Dieser ist gemäß den Rechnungen fast linear (179°). Die Abweichung kann durch Packungseffekte im Kristall in Verbindung mit einer entsprechenden weichen Schwingungsmodus erklärt werden.
- [30] Die kleinsten berechneten vertikalen Ionisierungspotentiale (Energie zwischen Molekül und Kation) sind 5.3 eV für **3** und **4**.
- [31] Mulliken-Analysen und natürliche Populationsanalysen deuten auf einen Elektronentransfer von weniger als 0.2 Elektronen von $\{(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Al}\}$ auf $\{(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}\}$ hin.