

## Metall-Metall-Wechselwirkungen

DOI: 10.1002/ange.200600423

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

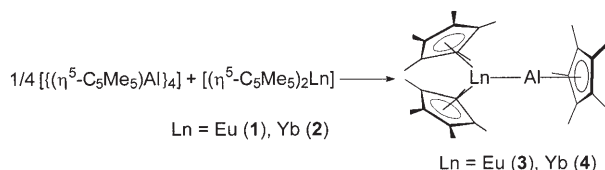
Michael T. Gamer, Peter W. Roesky,\*  
Sergey N. Konchenko, Paola Nava und  
Reinhard Ahlrichs

Metall-Metall-Bindungen sind in vielen naturwissenschaftlichen Gebieten von grundlegendem Interesse.<sup>[1]</sup> Seit Mitte der 1960er Jahre<sup>[2]</sup> sind Ein- und Mehrfachbindungen zwischen Metallen<sup>[3]</sup> 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 5s<sup>2</sup>- und 5p<sup>6</sup>-Orbitale abgeschirmt wird.<sup>[4]</sup> Soweit uns bekannt ist, gibt es nur ein Beispiel einer Metall-Metall-Bindung, die nicht durch Brückenliganden stabilisiert wird: [(thf)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Lu–Ru(CO)<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)].<sup>[5]</sup> Hier berichten wir nun über die Ko-

ordination von [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Al] an Komplexe zweiwertiger Lanthanoide.

Die niedervalente Al<sup>I</sup>-Verbindung [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Al]<sub>4</sub> ist bereits seit einigen Jahren bekannt.<sup>[6,7]</sup> Das Tetramer geht in Lösung und in der Gasphase in das monomere [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Al] über.<sup>[8,9]</sup> Im Rahmen der Chemie der späten Übergangsmetalle wurde bereits über mehrere Aluminium(I)-Verbindungen berichtet,<sup>[10–12]</sup> z. B. [Fe(CO)<sub>4</sub>[(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Al]].<sup>[13]</sup> Hierbei wurde das Fragment {(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Al} als isolobal zu CO und PR<sub>3</sub> betrachtet.<sup>[14]</sup> Rechnungen haben gezeigt, dass das HOMO von {(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Al} weitgehend den Charakter eines freien Elektronenpaares hat, wodurch das Alandiyl {(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Al} als Lewis-Base fungieren kann.<sup>[15]</sup> Erstmals fand man das {(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Al}-Fragment in der Hauptgruppenchemie als reinen Donorliganden ohne Rückbindung in Form des Aluminium-Bor-Donor-Acceptor-Addukts [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Al–B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>].<sup>[16]</sup> Auf der Basis dieser Ergebnisse erwarteten wir, dass die Koordination von {(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Al} an einen Lewis-sauren Lanthanoidkomplex zu einer Aluminium-Lanthanoid-Donor-Acceptor-Bindung führen würde.

Mehrtägiges Erhitzen eines 1:4-Gemisches von [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Al]<sub>4</sub> und solvensfreiem [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ln] (Ln = Eu (**1**), Yb (**2**))<sup>[17]</sup> in einer evakuierten Ampulle bei 120 °C ergab rote (Ln = Eu) bzw. grüne (Ln = Yb) Kristalle der Zusammensetzung [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ln–Al(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)] (Ln = 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 isoliert werden können. Die Strukturen beider Verbindungen wurden röntgenkristallographisch bestimmt (Abbildung 1).<sup>[18]</sup> Die Strukturen bestehen aus unabhängigen Lewis-Säure-Base-Addukten, die keine ungewöhnlich kurzen intermolekularen Abstände aufweisen. Alle drei C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Liganden eines Moleküls sind η<sup>5</sup>-gebunden. Der Winkel zwischen dem C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Zentrum (Cg), Al und Ln ist leicht verzerrt (161.82(1)° (**3**) und 171.79(1)° (**4**)). Diese Werte stimmen mit denen für [(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B–Al(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)] 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 [(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B–Al(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)] (2.171(3) Å), ist jedoch deutlich kleiner als in der Ausgangsverbindung [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Al]<sub>4</sub> (2.388(7) Å). Die Cg–Ln-Abstände (Cg<sub>1</sub>–Eu 2.524(8) Å, Cg<sub>2</sub>–Eu 2.528(2) Å und Cg<sub>1</sub>–Yb 2.3941(3) Å, Cg<sub>2</sub>–Yb 2.3892(1) Å) sind mit denen der Ausgangsverbindung [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ln] vergleichbar, sodass den Lanthanoidionen eindeutig die Oxidationsstufe +2 zugeordnet werden kann.<sup>[17]</sup> 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.

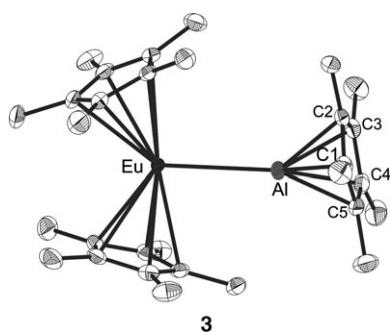
[\*] Dr. M. T. Gamer, Prof. Dr. P. W. Roesky  
Freie Universität Berlin  
Institut für Chemie und Biochemie  
Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 308-385-2440  
E-mail: roesky@chemie.fu-berlin.de

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 Auxiliär-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 (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: 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<sub>Al</sub>-Al 1.8987(10), Cg<sub>1</sub>-Eu 2.524(8), Cg<sub>2</sub>-Eu 2.528(2); Cg<sub>Al</sub>-Al-Eu 161.82(1), Cg<sub>1</sub>-Eu-Cg<sub>2</sub> 140.14(1), Cg<sub>1</sub>-Eu-Al 107.75(1), Cg<sub>2</sub>-Eu-Al 106.09(1). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] 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<sub>Al</sub>-Al 1.9047(5), Cg<sub>1</sub>-Yb 2.3941(3), Cg<sub>2</sub>-Yb 2.3892(1); Cg<sub>Al</sub>-Al-Yb 171.79(1), Cg<sub>1</sub>-Yb-Cg<sub>2</sub> 143.80(1), Cg<sub>1</sub>-Yb-Al 107.44(1), Cg<sub>2</sub>-Yb-Al 108.04(1). Cg = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-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 {(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Al}-Fragment zur Insertion in C-H-Bindungen tendiert,<sup>[19]</sup> haben wir dieses Problem mit besonderer Sorgfalt betrachtet. Das EI-Massenspektrum von **3** zeigt eine Zersetzung zu [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Al]<sup>+</sup>, [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Eu]<sup>+</sup> 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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht eindeutig zuordnen. Das Spektrum zeigt jedoch, dass ein diamagnetisches Produkt erhalten wurde. Dies belegt, dass kein oxidiertes [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Yb-H] vorliegt. Außerdem wurden im Negativbereich der ppm-Skala keine für Al-H erwarteten Signale beobachtet.<sup>[3]</sup>
- 2) Die qualitativ hochwertigen Einkristallröntgenstrukturen ermöglichten die freie Verfeinerung aller H-Atome. Dabei wurde kein Hinweis auf Hydridverbrückung gefunden.
- 3) Im IR-Spektrum von [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)AlH<sub>2</sub>] können die starken Signale bei 1795 und 1770 cm<sup>-1</sup> den ν(Al-H)-Streckschwingungen zugeordnet werden.<sup>[20]</sup> Die IR-Spektren der hydridverbrückten Komplexe [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>YbAlH<sub>3</sub>·L] (L = NEt<sub>3</sub>, thf, Et<sub>2</sub>O) zeigen starke Signale zwischen 1800 und 1660 cm<sup>-1</sup>.<sup>[21]</sup> Dagegen wurden weder in den Raman- noch in den IR-Spektren von **3** oder **4** Signale zwischen 2720 und 1420 cm<sup>-1</sup> 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.<sup>[22,23]</sup> Diskutiert werden hier nur die Ergebnisse von DFT-BP86,<sup>[24]</sup> da sie nahe bei denen

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

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

		BP86	XRD	ED
<b>5</b>	Cg <sub>Al</sub> -Al	2.003	2.015 <sup>[6]</sup>	2.063 <sup>[8]</sup>
<b>1</b>	Cg-Eu	2.478	2.53 <sup>[17c]</sup>	–
	Cg <sub>1</sub> -Eu-Cg <sub>2</sub>	151.3	140	–
<b>2</b>	Cg-Yb	2.338	2.38 <sup>[17a]</sup>	2.326 <sup>[17b]</sup>
	Cg <sub>1</sub> -Yb-Cg <sub>2</sub>	157.1	146	158
<b>3</b>	Al-Eu	3.384	3.365 <sup>[b]</sup>	–
	Cg <sub>Al</sub> -Al	1.947	1.899	–
	Cg <sub>1</sub> -Eu	2.513	2.524	–
	Cg <sub>1</sub> -Eu-Cg <sub>2</sub>	142.7	140.1	–
<b>4</b>	Al-Yb	3.226	3.198 <sup>[b]</sup>	–
	Cg <sub>Al</sub> -Al	1.953	1.905	–
	Cg <sub>1</sub> -Yb	2.385	2.394	–
	Cg <sub>1</sub> -Yb-Cg <sub>2</sub>	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<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Zentrum. Abstände in Å, Winkel in Grad. [b] Dieser Beitrag.

BP86 zeigt eine zufrieden stellende 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°. <sup>[28]</sup> **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.<sup>[8]</sup> 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.<sup>[29]</sup> 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<sup>-1</sup> für Yb und 35 kJ mol<sup>-1</sup> für Eu). Die relativ niedrige Bindungsenergie ΔE ist in Einklang mit der Instabilität von **3** und **4** in Lösung (siehe oben).

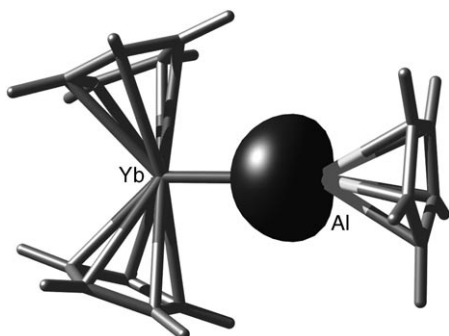


Die elektronischen Strukturen von **3** und **4** sind sich sehr ähnlich (Abbildung 2). Das HOMO ist immer das 4f-Orbital des Ln-Atoms, das über einen Bereich von nur 0.2 eV verteilt ist (BP86).<sup>[30]</sup> Die Besetzungen 4f<sup>14</sup> für Yb und 4f<sup>7</sup> (alle Spins parallel) für Eu beweisen das Vorliegen der Oxidationsstufe

≡	-2.4 eV	f (Ln)
≡	-4.3 eV	$\pi$ [C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> (Ln)]
—	-5.7 eV	freies Elektronenpaar (Al)
—	-6.0 eV	$\pi$ [C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> (Al)]
—	-7.1 eV	$\pi$ [C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> (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  $\pi$ -HOMO der an Ln gebundenen C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Liganden. Das  $\pi$ -HOMO des C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Liganden am Al-Zentrum liegt energetisch etwa 1.7 eV darunter, was für eine deutlich stärkere Wechselwirkung von C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> mit Al spricht als von C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> mit Ln. Zwischen diesen  $\pi$ -MOs befindet sich das freie Elektronenpaar von {(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)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 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Verbindung. Die Oberfläche entspricht 0.075 atomaren Einheiten (des Molekülorbitals).

Wie aus Abbildung 3 ersichtlich ist, tragen Ln-Orbitale kaum zu diesem MO bei.<sup>[31]</sup> Die Wechselwirkung von **1** oder **2** mit **5** resultiert daher vorwiegend aus elektrostatischen Effekten (berechnete BP86-Dipolmomente: 1.5 D für **2**, Ausrichtung Yb<sup>δ+</sup>; 1.7 D für **5**, Ausrichtung Al<sup>δ-</sup>), 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<sup>-1</sup>), mit nur geringen Verzerrungen der Strukturen der einzelnen Bausteine.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsschluss durchgeführt. Ein festes Gemisch aus solvensfreiem [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ln] (0.4 mmol) und gelbem [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Al]<sub>4</sub> (65 mg; 0.1 mmol) wurde in eine Ampulle eingebracht (ca. 10 × 100 mm). Diese wurde evakuiert (10<sup>-2</sup> 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<sup>-1</sup> (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<sup>-1</sup> (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. Chuklanova, 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. Kemper, 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 MoK $\alpha$ -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,  $Z = 2$ ,  $V = 1414.3(4) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho = 1.373 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 61^\circ$ , 17 545 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 MoK $\alpha$ -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,  $Z = 2$ ,  $V = 1416.4(6) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho = 1.420 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 61^\circ$ , 17 380 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [19] T. Steinke, M. Cokoja, C. Gemel, A. Kempter, 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. Kijazhanski, 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 Programmpaket 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-Basisätze („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 Basisätze von M. Dolg, siehe EMSL <http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html>, mit einem Satz g-Funktionen (Exponent 0.306). Auxiliar-Basisätze 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 (energieärmere) 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<sup>[17]</sup> (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 ( $179^\circ$ ). Die Abweichung kann durch Packungseffekte im Kristall in Verbindung mit einer entsprechenden weichen Schwingungsmoden 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  $\{(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Al}\}$  auf  $\{(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}\}$  hin.