

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1 Die Lanthanoide	3
2.2 Sandwichkomplexe der Lanthanoide	9
2.3 Das Cyclononatetraenidanion	14
2.4 Magnetismus der dreiwertigen Lanthanoide	18
2.5 Lanthanoidbasierte Einzelmolekülmagnete	19
2.6 Lumineszenz der Lanthanoide	24
3. Themenstellung	27
4. Ergebnisse und Diskussion	28
4.1 Heteroleptische $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^n\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})]$ -Sandwichkomplexe	28
4.1.1 Einleitung	29
4.1.2 Ergänzung der Reihe der $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot})(\text{thf})_n]$ -Halbsandwichkomplexe	30
4.1.3 Die Molekülstruktur im Festkörper des $[\text{K}(\eta^9\text{-Cnt})(\text{dme})_2]$	35
4.1.4 Synthese der $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^n\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})]$ -Sandwichkomplexe	37
4.1.5 Raman-spektroskopische Untersuchungen der heteroleptischen Sandwichkomplexe	47
4.1.6 Magnetische Eigenschaften der heteroleptischen Sandwichkomplexe	50
4.1.7 Zusammenfassung	57
4.2 Schaltbare funktionelle Materialien durch reversible Solvatisierung der $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^n\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})]$ -Sandwichkomplexe	58
4.2.1 Einleitung	58
4.2.2 Solvatisierung der $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^n\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})]$ -Komplexe	60
4.2.3 Raman-spektroskopische Untersuchungen der Solvatisierung	66
4.2.4 Lumineszenz der solvatisierten Spezies	71
4.2.5 Magnetische Eigenschaften der solvatisierten Spezies	74
4.2.6 Zusammenfassung	77

4.3	Einführung eines silylierten Cot-Liganden hin zu Komplexen des Typs $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\eta^9\text{-Cnt})]$	78
4.3.1	Einleitung.....	78
4.3.2	Modifizierte Synthese und Molekülstruktur im Festkörper des $[\text{K}_2(\text{Cot}^{\text{TIPS}})]$..	79
4.3.3	Silylsubstituierte $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\eta^3\text{-BH}_4)(\text{thf})_n]$ -Halbsandwichkomplexe..	81
4.3.4	Silylsubstituierte $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\eta^9\text{-Cnt})]$ -Sandwichkomplexe.....	84
4.3.5	Zusammenfassung.....	89
4.4	Mono- und Bis-Cnt-Komplexe der dreiwertigen Lanthanoide	90
4.4.1	Einleitung.....	90
4.4.2	Umsetzung von Lanthanoidiodiden mit $[\text{K}(\text{Cnt})]$	91
4.4.3	Die strukturelle Vielfalt von Mono-Cnt- $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^9\text{-Cnt})(\eta^3\text{-BH}_4)_2(\text{thf})]$ -Komplexen .	93
4.4.4	Versuche zur Synthese von Bis-Cnt-Komplexen der dreiwertigen Lanthanoide .	101
4.4.5	Zusammenfassung.....	103
4.5	Lanthanoid-Sandwichkomplexe auf Basis des Cot^{TIPS} -Liganden	105
4.5.1	Einleitung.....	105
4.5.2	Lewis-basenfreie $[\text{K}(\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})_2)]_n$ -Koordinationspolymere	107
4.5.3	Molekulare Hexadecker des Typs $[(\text{tol})\text{K}(\text{Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{II}}(\text{Cot}^{\text{TIPS}})\text{K}]_2$	115
4.5.4	Anti-bimetallische $[\text{Ln}^{\text{II}}\text{X}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})_2\text{Ln}^{\text{II}}\text{X}]$ -Komplexe	120
4.5.5	Zusammenfassung.....	127
4.6	Multidecker-Sandwichkomplexe auf Basis des Cot^{TIPS} -Liganden.....	129
4.6.1	Einleitung.....	129
4.6.2	Cyclo-octadeca-lanthanoidocene	132
4.6.3	Der archetypische homoleptische Lanthanoid-Quadrupeldecker	142
4.6.4	Cnt-Tripeldecker der zweiwertigen Lanthanoide	150
4.6.5	Zusammenfassung.....	158
4.7	Plumboldiyligierte Lanthanoid-Sandwichkomplexe	160
4.7.1	Einleitung.....	160
4.7.2	Synthese der Plumboldiyl-Sandwichkomplexe	163
4.7.3	Magnetische Eigenschaften der Er^{III} -Komplexe	170

4.7.4 Zusammenfassung	174
5. Experimentaltteil	175
5.1 Allgemeine Bemerkungen	175
5.1.1 Arbeitstechnik	175
5.1.2 Lösungsmittel	175
5.1.3 NMR-Spektroskopie	176
5.1.4 Raman- und IR-Spektroskopie	176
5.1.5 Massenspektrometrie	177
5.1.6 Elementaranalyse	177
5.1.7 Fluoreszenzspektroskopie	177
5.1.8 SQUID-Magnetometrie	178
5.2 Synthesevorschriften und Analytik	179
5.2.1 Synthese literaturbekannter Verbindungen	179
5.2.2 $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot})(\text{thf})_2]$ (1-Tb, 1-Y, 1-Ho, 1-Lu)	179
5.2.3 $[\text{K}(\text{Cnt})]$ (2)	181
5.2.4 $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^n\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})]$ (3-La, 3-Ce, 3-Nd, 3-Sm, 3-Tb, 3-Dy, 3-Ho, 3-Er) ...	182
5.2.5 Präparative Solvatisierung und Desolvatisierung der Komplexe 3 zur Komplex- klasse 4 (4-La, 4-Ce, 4-Nd, 4-Tb, 4-Er)	184
5.2.6 Modifizierte Synthese von $[\text{K}_2(\text{Cot}^{\text{TIPS}})]$ (5)	186
5.2.7 $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\eta^3\text{-BH}_4)(\text{thf})_n]$ (6-La, 6-Ce, 6-Sm, 6-Er)	186
5.2.8 $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^9\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ (7-La, 7-Ce, 7-Sm)	189
5.2.9 Umsetzung von zwei Äquivalenten $[\text{K}(\text{Cnt})]$ (2) mit $\text{La}^{\text{III}}\text{I}_3$ und $\text{Dy}^{\text{III}}\text{I}_3$	191
5.2.10 $[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^9\text{-Cnt})(\eta^3\text{-BH}_4)_2(\text{thf})]$ (9-La, 9-Ce)	192
5.2.11 Umsetzung von zwei Äquivalenten $[\text{K}(\text{Cnt})]$ (2) mit $[\text{La}^{\text{III}}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_3]$ und $[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_3]$	193
5.2.12 $\text{K}[\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})_2]_n$ (11-La, 11-Sm, 11-Er)	194
5.2.13 $[(\text{tol})\text{K}(\text{Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{II}}(\text{Cot}^{\text{TIPS}})\text{K}]_2$ (12-Eu, 12-Sm)	195
5.2.14 $[\text{Ln}^{\text{II}}(\text{X})(\text{thf})_2(\mu\text{-}\eta^8\text{-}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{II}}(\text{X})(\text{thf})_2]$ (13-Sm, 13-Eu, 13-Yb)	197
5.2.15 $[\text{M}^{\text{II}}(\text{Cot}^{\text{TIPS}})]_{18}$ (14-Sr, 14-Sm, 14-Eu) und $[\text{Yb}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\text{thf})_4]$ (14-Yb)	198

5.2.16	$[\text{Sm}^{\text{III}}/\text{II}/\text{III}_3(\text{Cot}^{\text{TIPS}})_4] \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (15)	201
5.2.17	$[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Ln}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})] \cdot (\text{Tol})_{0.5}$ (16-Sm , 16-Eu , 16-Yb)	202
5.2.18	$[\text{Li}(\text{Sol})(\eta^5\text{-L}^{\text{Pb}})\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ (17-La , 17-Ce , 17-Sm , 17-Er , 17-ErEt₂O , 17-Er₁₂O₄)	204
5.3	Kristallographischer Anhang	208
5.3.1	Datensammlung und Verfeinerung	208
5.3.2	$[\text{Tb}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot})\text{I}(\text{thf})_2]$ (1-Tb)	209
5.3.3	$[\text{Y}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot})\text{I}(\text{thf})_2]$ (1-Y)	210
5.3.4	$[\text{Ho}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot})\text{I}(\text{thf})_2]$ (1-Ho)	211
5.3.5	$[\text{Lu}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot})\text{I}(\text{thf})_2]$ (1-Lu)	212
5.3.6	$[\text{K}(\eta^9\text{-Cnt})(\text{dme})_2]$ (2-dme)	213
5.3.7	$[\text{La}^{\text{III}}(\eta^9\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})]$ (3-La)	214
5.3.8	$[\text{Ce}^{\text{III}}(\eta^9\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})]$ (3-Ce)	215
5.3.9	$[\text{Nd}^{\text{III}}(\eta^9\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})]$ (3-Nd)	216
5.3.10	$[\text{Sm}^{\text{III}}(\eta^9\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})]$ (3-Sm)	217
5.3.11	$[\text{Tb}^{\text{III}}(\eta^{8/9}\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})]$ (3-Tb)	218
5.3.12	$[\text{Dy}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})]$ (3-Dy)	219
5.3.13	$[\text{Ho}^{\text{III}}(\eta^6\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})]$ (3-Ho)	220
5.3.14	$[\text{Er}^{\text{III}}(\eta^6\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})]$ (3-Er)	221
5.3.15	$[\text{La}^{\text{III}}(\eta^4\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})(\text{thf})_2]$ (4-La)	222
5.3.16	$[\text{Ce}^{\text{III}}(\eta^4\text{-Cnt})(\eta^8\text{-Cot})(\text{thf})_2]$ (4-Ce_{II})	223
5.3.17	$[\text{Ce}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot})(\text{thf})_4][\text{Cnt}]$ (4-Ce_{II})	224
5.3.18	$[\text{Nd}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot})(\text{thf})_4][\text{Cnt}]$ (4-Nd)	225
5.3.19	$[\text{Tb}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot})(\text{thf})_4][\text{Cnt}]$ (4-Tb)	226
5.3.20	$[\text{Er}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot})(\text{thf})_3][\text{Cnt}]$ (4-Er)	227
5.3.21	$[\text{K}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\text{thf})_n]$ (5-thf)	228
5.3.22	$[\text{La}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\eta^3\text{-BH}_4)(\text{thf})_2] \cdot (\text{THF})$ (6-La)	229
5.3.23	$[\text{Ce}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\eta^3\text{-BH}_4)(\text{thf})_2]$ (6-Ce)	230
5.3.24	$[\text{Sm}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\eta^3\text{-BH}_4)(\text{thf})_2]$ (6-Sm)	231
5.3.25	$[\text{Er}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})(\eta^3\text{-BH}_4)(\text{thf})]$ (6-Er)	232

5.3.26 [La ^{III} (η^8 -Cot ^{TIPS})(η^9 -Cnt)] (7-La)	233
5.3.27 [Ce ^{III} (η^8 -Cot ^{TIPS})(η^9 -Cnt)] (7-Ce)	234
5.3.28 [Sm ^{III} (η^8 -Cot ^{TIPS})(η^9 -Cnt)] (7-Sm)	235
5.3.29 [La ^{III} (η^5 -Ind)(η^9 -Cnt)(μ -I)] ₂ (8-La)	236
5.3.30 [Dy ^{III} ₂ (η^6 -Cnt) ₂ (μ - η^8 : η^8 -endo-Cnt ₂)] (8-Dy)	237
5.3.31 [La ^{III} (η^9 -Cnt)(η^3 -BH ₄) ₂ (thf)] (9-La)	238
5.3.32 [Ce ^{III} (η^9 -Cnt)(η^3 -BH ₄) ₂ (thf)] (9-Ce)	239
5.3.33 [La ^{III} (η^3 -BH ₄) ₂ (thf) ₅][Cnt] (9-La_{thf})	240
5.3.34 [Ce ^{III} (η^3 -BH ₄) ₂ (thf) ₅][Cnt] (9-Ce_{thf})	241
5.3.35 [La ^{III} (μ - η^2 : η^2 -BH ₄) ₂ (η^3 -BH ₄)(η^9 -Cnt)] _n (9-La_{poly})	242
5.3.36 [La ^{III} (η^9 -Cnt)(η^3 -Cnt)(η^3 -BH ₄)(thf)] (10-La)	243
5.3.37 K[La ^{III} (η^8 -Cot ^{TIPS}) ₂] _n (11-La_{tol})	244
5.3.38 K[La ^{III} (η^8 -Cot ^{TIPS}) ₂] _n (11-La_{Et2O})	245
5.3.39 K[Sm ^{III} (η^8 -Cot ^{TIPS}) ₂] _n (11-Sm_{tol})	246
5.3.40 Zellbestimmung K[Sm ^{III} (η^8 -Cot ^{TIPS}) ₂] _n (11-Sm_{Et2O})	247
5.3.41 K[Er ^{III} (η^8 -Cot ^{TIPS}) ₂] _n (11-Er_{tol})	248
5.3.42 [(tol)K(Cot ^{TIPS})Sm ^{II} (Cot ^{TIPS})K] ₂ (12-Sm)	249
5.3.43 [(tol)K(Cot ^{TIPS})Eu ^{II} (Cot ^{TIPS})K] ₂ (12-Eu)	250
5.3.44 [Sm ^{II} (thf) ₂ (μ - η^8 : η^8 -Cot ^{TIPS})Sm ^{II} (thf) ₂] (13-Sm)	251
5.3.45 [Eu ^{II} (thf) ₂ (μ - η^8 : η^8 -Cot ^{TIPS})Eu ^{II} (thf) ₂] (13-Eu)	252
5.3.46 [Yb ^{II} (BH ₄)(thf) ₂ (μ - η^8 : η^8 -Cot ^{TIPS})Yb ^{II} (BH ₄)(thf) ₂] (13-Yb)	253
5.3.47 [Sr ^{II} (η^8 -Cot ^{TIPS})(thf) ₃] (14-Sr_{thf})	254
5.3.48 [Eu ^{II} (η^8 -Cot ^{TIPS})(thf) ₃] (14-Eu_{thf})	255
5.3.49 [Yb ^{II} (η^8 -Cot ^{TIPS})(thf) ₃] (14-Yb_{thf})	256
5.3.50 [Eu ^{II} (μ - η^8 : η^8 -Cot ^{TIPS})] ₁₈ (14-Eu)	257
5.3.51 Zellbestimmung [Sr ^{II} (Cot ^{TIPS})] ₁₈ (14-Sr)	258
5.3.52 Zellbestimmung [Sm ^{II} (Cot ^{TIPS})] ₁₈ (14-Sm)	258
5.3.53 [Yb ^{II} (μ - η^2 : η^8 -Cot ^{TIPS})(thf) ₄] (14-Yb)	259
5.3.54 [Sm ^{III/II/III} ₃ (Cot ^{TIPS}) ₄ ·Et ₂ O] (15)	260

5.3.55	$[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Sm}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Sm}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]\cdot(\text{Tol})_{0.5}$ (16-Sm)	261
5.3.56	$[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Eu}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Eu}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]\cdot(\text{Tol})_{0.5}$ (16-Eu)	262
5.3.57	$[(\eta^9\text{-Cnt})\text{Yb}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Yb}^{\text{II}}(\eta^9\text{-Cnt})]\cdot(\text{Tol})_{0.5}$ (16-Yb)	263
5.3.58	$[\text{Li}(\text{thf})(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-L}^{\text{Pb}})\text{La}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ (17-La)	264
5.3.59	$[\text{Li}(\text{thf})(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-L}^{\text{Pb}})\text{Ce}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ (17-Ce)	265
5.3.60	$[\text{Li}(\text{thf})(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-L}^{\text{Pb}})\text{Sm}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]\cdot(\text{Tol})$ (17-Sm)	266
5.3.61	$[\text{Li}(\text{thf})(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-L}^{\text{Pb}})\text{Er}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ (17-Er)	267
5.3.62	$[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_{3.4}(\text{thf})_{0.6}][(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-L}^{\text{Pb}})\text{Er}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]$ (17-Er_{Et2O})	268
5.3.63	$[\text{Li}(12\text{-c-4})_2][(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-L}^{\text{Pb}})\text{Er}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})]\cdot(\text{Tol})_{0.5}$ (17-Er_{12c4})	269
6.	Zusammenfassung (Summary)	270
6.1	Zusammenfassung	270
6.2	Summary	275
7.	Literaturverzeichnis	281
8.	Anhang	292
9.	Abkürzungsverzeichnis	300
10.	Persönliche Angaben	305
10.1	Lebenslauf	305
10.2	Konferenzbesuche	305
10.3	Publikationsliste	306