

## Von Ringen und Clustern: „Selbstorganisation“ in der Organolanthanoidchemie

Reiner Anwander\*

Der Cyclopentadienylligand gilt als allgegenwärtig in der Organolanthanoidchemie und wird wegen seiner sterischen Abschirmung, Starrheit und sowohl thermischen als auch chemischen Robustheit oft als stabilisierendes Rückgrat bezeichnet.<sup>[1]</sup> Durch Variation des Substitutionsmusters am Cyclopentadienylanion werden die Löslichkeit, die Reaktivität und die Struktur der resultierenden Molekülkomplexe gesteuert und vielversprechende Vorstufen für Anwendungen z.B. in der Katalyse<sup>[2]</sup> und den Materialwissenschaften<sup>[3]</sup> verfügbar. Die metallorganischen Verbindungen der *großen* und *harten* Seltenerdkationen weisen bekanntlich hohe ionische Bindungsanteile auf,<sup>[4]</sup> und als Folge davon erweitern die Metallzentren in Abwesenheit großer Liganden ihre Koordinationszahl über intermolekulare Ligand-Verbrückungen. Dies führt jedoch oft zu unerwünschten Oligomerisierungen und schlecht charakterisierbaren Produkten.

Als stete Herausforderung der präparativen Organolanthanoidchemie galt es deshalb, einkernige, gut lösliche Komplexe, wie es z.B. die Bereitstellung von Katalysatorvorstufen definierter Zusammensetzung verlangt, zu synthetisieren. Im Zuge dieser Jagd nach diskreten Molekülkomplexen hat man den „schwererlöslichen Rückständen“ selten die notwendige Aufmerksamkeit geschenkt. In jüngster Zeit findet man nun vermehrt Berichte über höher assoziierte Seltenerd-Cyclopentadienyl-Verbindungen mit zum Teil faszinierenden Strukturen. Die dabei auftretenden Strukturmotive reichen von unendlichen Ketten- und Bandstrukturen bis hin zu isolierten Ringen und Clustern.<sup>[5]</sup> Ein entscheidendes Kriterium für die Bildung von Ring- und Clusterstrukturen ist die Zahl der Cyclopentadienylliganden pro Metallzentrum, „Cp/Ln“ (Tabelle 1).

$Cp/Ln \geq 2$

Der ionische Charakter der Cyclopentadienyldeivate ist gut ablesbar in der Strukturchemie der homoleptischen Komplexe  $[Ln^{II}Cp_2]$  und  $[Ln^{III}Cp_3]$ . In Abhängigkeit von der Kationgröße und dem Substitutionsmuster am Cyclopentadienylliganden werden neben diskreten Molekülen auch oligomere Ringe oder polymere Kettenstrukturen beobachtet.<sup>[1]</sup> Größeres Interesse beanspruchen aber seit jeher die Biscyclopentadienyl- oder „Lanthanoidocen“-Derivate  $[Cp_2LnCl]$ , eine Verbindungsklasse, die sich inzwischen auch in der Homogenkatalyse etabliert hat.<sup>[2]</sup> Die Strukturchemie der in der Regel bei der Synthese gebildeten einkernigen oder Heteroligand-verbrückten zweikernigen Komplexe des Typs „ $[Cp_2LnXL]$ “ wird durch den Heteroliganden X (z. B.  $H^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NR_2^-$ ,  $OR^-$ ) und neutrale Donorliganden (z. B. THF,  $OEt_2$ )

Tabelle 1. Organolanthanoid-Ringe und -Cluster mit Cyclopentadienyl-Liganden.

Formel <sup>[a]</sup>	Cp/Ln (Ringglieder)	Lit.
<i>Ringe</i>		
$[(C_5H_5)_2Sc(\mu\text{-}F)]_3$ <b>1</b>	2(6)	[8]
$[(C_5H_4Bu)_2Sm(\mu\text{-}F)]_3$ <b>2</b>	2(6)	[9]
$[(C_5Me_5)_2Sm(\mu\text{-}Cl)]_3$ <b>3</b>	2(6)	[10]
$[(C_5Me_5)_2Sm(CNC_6H_{11})(\mu\text{-}CN)]_3$ <b>4</b>	2(9)	[11]
$[(C_5H_4Me_2\text{-}1,3)_2Y(\mu\text{-}H)]_3$ <b>5</b>	2(6)	[12a]
$[(C_5Me_5)_3Sm_3(\mu\text{-}SiH_3)(\mu_3\text{-}\eta^1,\eta^1,\eta^2\text{-}SiH_2\text{-}SiH_2)]$ <b>6</b>	2(6)	[13]
$[(C_5Me_5)_2Sm(\mu\text{-}SiH_3)]_3$ <b>7</b>	2(6)	[13]
$[(C_5Me_5)_3Yb(\mu\text{-}F)_4]$ <b>8</b>	1.5(8)	[14]
$[(C_5Me_5)_2Sm(\mu\text{-}CN)]_6$ <b>9</b>	2(18)	[16]
<i>Ringe mit zentralem Atom</i>		
$[(C_5H_5)_2Er]_3(\mu_3\text{-}H)(\mu\text{-}H)_2(\mu\text{-}Cl)][Li(thf)_4]$ <b>10</b>	2(6)	[12b]
$[(C_5H_5)_2Y(\mu\text{-}OCH_3)]_3(\mu_3\text{-}H)_2[Li(thf)_3]$ <b>11</b>	2(6)	[12c]
$[(C_5H_4)_2Lu]_3(\mu\text{-}H)_2(\mu_3\text{-}H)$ <b>12</b>	2	[15a]
<i>Cluster</i>		
$[(C_5H_3Bu_2\text{-}1,3)LuH]_4[AlH_4(OEt_2)]_2[AlH_4]_2$ <b>13</b>	1	[15b]
$[(C_5Me_5)_2Yb_5(\mu_4\text{-}F)(\mu_3\text{-}F)_2(\mu\text{-}F)_6]$ <b>14</b>	1.2	[17]
$[Nd_4(2,4-C_6H_{11})_6Cl_{12}(thf)_2]$ <b>15<sup>[b]</sup></b>	1	[18]
$[(C_5Me_5)_2SiMe_2Bu_6Yb_6(\mu_3\text{-}I)_8][Li(thf)_4]$ <b>16</b>	1	[19]
<i>Cluster mit zentralem Atom</i>		
$[(C_5H_5)_5Yb_5(\mu_5\text{-}O)(\mu_3\text{-}OCH_3)_4(\mu\text{-}OCH_3)_4]$ <b>17</b>	1	[20]
(Ln = Yb, <b>17a</b> ; Gd, <b>17b</b> )		
$[(C_5Me_5)_3Sm_6Se_{11}]$ <b>18</b>	1	[21]
$[(C_5H_5)_3Yb_3(\mu_3\text{-}Cl)_2(\mu\text{-}Cl)_3(thf)_3][(C_5H_5)_6Yb_6(\mu_6\text{-}Cl)(\mu\text{-}Cl)_{12}]$ <b>19</b>	1	[22]
$[(C_5H_5)_{12}Sm_{12}(\mu_3\text{-}Cl)_{24}]$ <b>20</b>	1	[22]

[a] Mit Ausnahme von **8** [ $Yb^{II}/Yb^{III}$ ] und **16** [ $Yb^{II}$ ] handelt es sich um  $Ln^{III}$ -Derivate. [b] 2,4- $C_7H_{11}$  = 2,4-Dimethylpentadienyl.

[\*] Dr. R. Anwander  
Anorganisch-chemisches Institut der  
Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching  
Telefax: Int. + 89/2891-3473  
E-mail:  
anwander@arthur.anorg.chemie.tu-muenchen.de

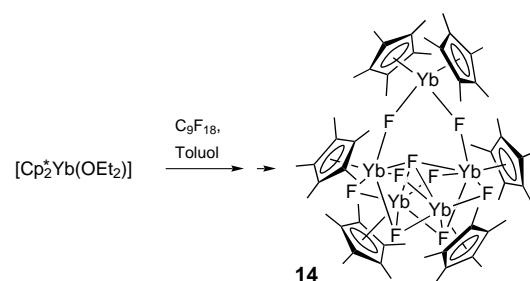
beeinflußt. Die Abspaltung der Donorliganden wird bei den thermostabilen Seltenerd-Cyclopentadienyl-Derivaten bevorzugt durch die „Toluol-Methode“ erreicht<sup>[6]</sup> und führt oft zur Bildung von höher assoziierten Komplexen. In Gegenwart sterisch sehr anspruchsvoller Cp-Liganden, wie des Pentamethylcyclopentadienyliganden Cp\*, werden routinemäßig zweikernige X-verbrückte Komplexe erhalten.<sup>[7]</sup> Dagegen begünstigen unsubstituierte Cp-Liganden auch die Bildung polymerer X-verbrückter Ketten- und Bandstrukturen und in Einzelfällen auch begrenzter Leitermotive.<sup>[1]</sup>

Die thermische Abspaltung von L oder der „sterische Abbau“ des Heteroliganden X können nun auch die Selbstorganisation zu Ringsystemen bewirken. Die Bildung einer Ringstruktur mit mehr als zwei Seltenerdmetallen und ohne Zentralatom wurde 1985 erstmals von Bottomley et al. für  $[(Cp_2Sc(\mu-F))_3] \mathbf{1}$  beschrieben<sup>[8]</sup> und später für  $Cp/Ln = 2$  noch mehrmals beobachtet (z. B. **2–7**, Tabelle 1).<sup>[9–13]</sup> Einzige Ausnahme ist die 8-Ring-Anordnung in **8** mit  $Cp/Ln = 1.5$ .<sup>[14]</sup> Kleine und harte Liganden wie  $H^-$  und  $F^-$  scheinen die Ringbildung zu begünstigen. Ringstabilisierend wirken zudem zentral positionierte Atome wie im Falle des ( $\mu_3$ -H)-Atoms in den Komplexen **10** und **11**, was sogar den Austausch verbrückender Liganden ermöglicht.<sup>[12, 15]</sup> Das bislang größte Ringsystem wurde kürzlich in der Arbeitsgruppe von Marks isoliert. Der 18gliedrige  $[Sm(CN)]_6$ -Ring in **9**, der eine  $S_6$ -symmetrische Sesselkonformation einnimmt, entsteht durch thermischen Heteroligandenabbau gemäß Schema 1.<sup>[16]</sup> Evans et al. haben bereits früher einen 9gliedrigen

$[Sm(CN)]_3$ -Ring isoliert, der durch zusätzlich koordinierte Isonitrilliganden stabilisiert wird (**4**, Schema 1).<sup>[11]</sup>

## $Cp/Ln < 2$

Eine Erniedrigung des  $Cp/Ln$ -Verhältnisses stellt zwangsläufig weitere Koordinationsstellen am Metallzentrum zur Verfügung und begünstigt die Bildung mehrkerniger Metall-Ligand-Cluster-Verbindungen, bevorzugt bei völliger Abwesenheit oder zumindest einem erheblichen Unterschluß an denucleierenden Donor-Liganden (**13–20**, Tabelle 1).<sup>[15, 17–22]</sup> Ein 1989 von Watson et al. isoliertes Nebenprodukt **14** (Schema 2) entpuppte sich als ein „Ring-Cluster-Hybrid“



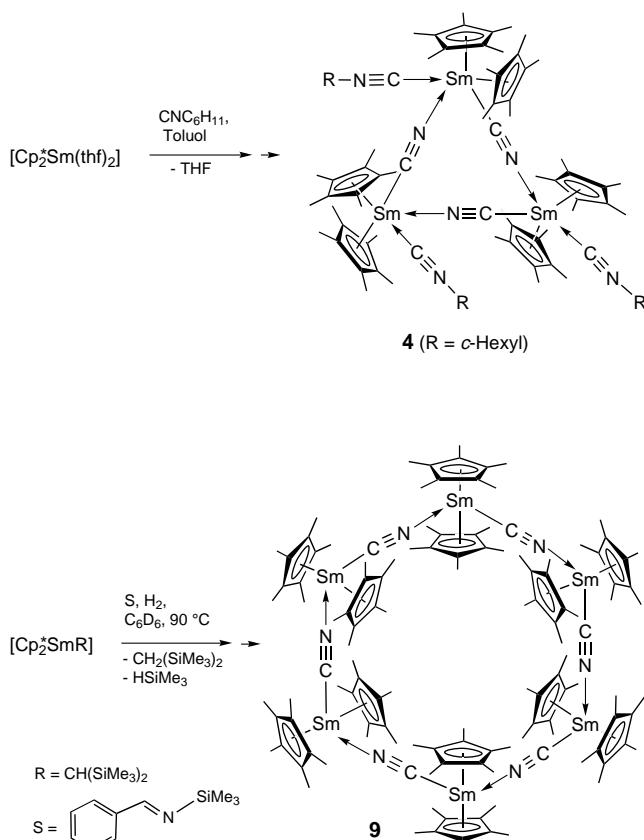
Schema 2. Aufbau eines  $Yb^{III}$ -Ring-Cluster-Hydrides durch Fluorierung eines  $Yb^{II}$ -Komplexes ( $C_9F_{18}$  = Perfluor-2,4-dimethyl-3-ethylpent-2-en).

mit  $Cp/Ln = 1.2$ , welches sehr schön diesen Trend unterstreicht.<sup>[17]</sup> Während die „ $Cp^*Yb$ “-Einheit Teil eines 6gliedrigen Rings ist, sind die „ $Cp^*Yb$ “-Einheiten Bausteine eines „Schmetterlings-Clusters“.<sup>[23]</sup>

Die Klasse der Monocyclopentadienylkomplexe ( $Cp/Ln = 1$ ) wurde aufgrund der scheinbaren „sterischen Untersättigung“ lange Zeit eher stiefmütterlich behandelt.<sup>[24]</sup> Inzwischen konnte nachgewiesen werden, daß auch diese Seltenerd-Derivate katalytisch aktiv sind.<sup>[25]</sup>

Die Bildung von Clustern mit  $Cp/Ln = 1$  wurde erstmals für die oxozentrierten, heteroleptischen Alkoxid-Cluster **17** ( $Ln = Yb, Gd$ ) beschrieben.<sup>[20]</sup> Der kürzlich isolierte „ $Sm_6Se_{11}$ “-Cluster **18** belegt die stabilisierende Wirkung von zentral positionierten Heteroatomen in  $Ln^{III}$ -Clustern,<sup>[21]</sup> analog den interstitiellen Atomen, deren Auftreten in metallreichen Seltenerdhalogenden schon oft beschrieben wurde.<sup>[26]</sup> Dagegen wird im dianionischen, hochsymmetrischen „ $Yb_6I_8$ “-Cluster **16** die niedrigere Ladungsdichte am weicheren  $Yb^{II}$ -Zentrum anscheinend schon sehr gut von der äußeren Ligandenhülle kompensiert.<sup>[19]</sup> Die kürzlich erschienene Publikation von Kretschmer, Teuben und Troyanov rückt die „Organolanthanoid-Cluster-Thematik“ endgültig ins Rampenlicht,<sup>[22]</sup> man darf diese Verbindungen nicht länger als „Zufallsprodukte“ oder als das „Resultat unzureichender Arbeitstechniken“ begreifen. Ausgehend von einer verbesserten Synthese der Komplexe vom Typ  $[CpLnCl_2(thf)_x]$ ,<sup>[27]</sup> die unter schonenden Bedingungen at-Komplex-freie Verbindungen liefern (Schema 3), werden durch Desolvatisierung/Umkristallisation schwerelösliche Produkte erhalten, die röntgenstrukturanalytisch als hochsymmetrische Cyclopentadienyl-Cluster identifiziert wurden (Abb. 1).

Die Selbstorganisation von zwölf „ $CpSmCl_2$ “-Einheiten in **20** zu einem hochsymmetrischen, ikosaedrischen Cluster mit



Schema 1. Aufbau von  $[Sm(CN)]_n$ -Ringstrukturen über Ligandenabbau.



### Schema 3. Verbesserte Synthese von Monocyclopentadienyl-Seltenerdkomplexen.

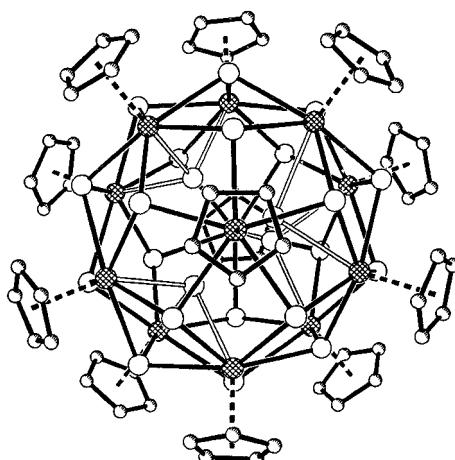


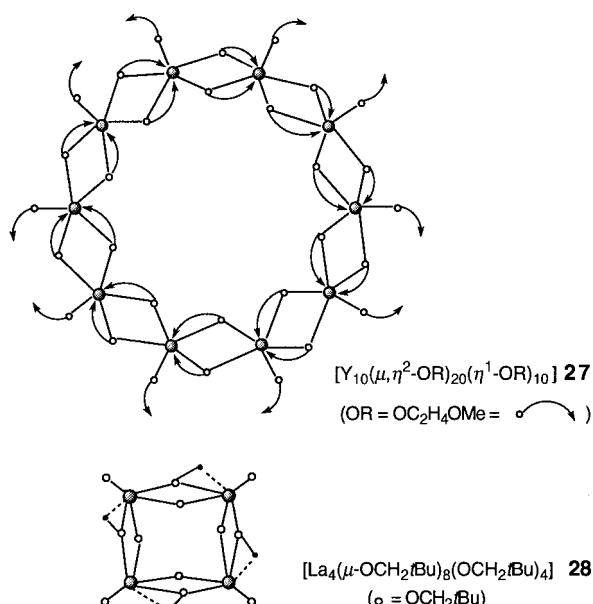
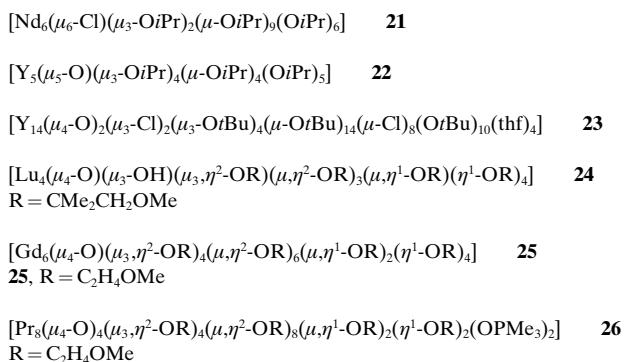
Abb. 1. Molekülstruktur von  $[Cp_{12}Sm_{12}Cl_{24}]$  20.

der Summenformel  $Cp_{12}Sm_{12}Cl_{24}$  ist bislang einzigartig in der Übergangsmetallchemie. Die elektrostatische Stabilisierung des  $Sm_{12}$ -Ikosaeders durch einen  $Cl_4$ -Tetraeder im „Innenraum“ veranlaßt zur Spekulation über ein eventuelles Einschleusen noch größerer Anion-Cluster in noch größere Metallkationen-Cluster. Bemerkenswert ist, daß das kleinere, Lewis-acidere Seltenerdkation  $Yb^{III}$  unter analogen Kristallisationsbedingungen ein Kation-Anion-Paar **19** von insgesamt geringerem Aggregationsgrad gibt. Dieses Verhalten wird sicherlich durch die Kationengröße dirigiert. Doch ist wegen der erhöhten Affinität des  $Yb^{III}$ -Kations zu THF die Desolvatisierung nicht vollständig, so daß ein auf Größeneffekten basierender Vergleich nicht sehr aussagekräftig ist. Auffallend ist wiederum die zusätzliche Stabilisierung des anionischen  $[Cp_6Yb_6Cl_{13}]^-$ -Clusters durch ein zentrales  $\mu_6$ - $Cl$ -Ion.

„Selbstorganisation“ anderer metallorganischer Seltenerd-Verbindungen

Während bisher recht wenige Ring- und Cluster-Verbände mit Cp-Liganden isoliert werden konnten, ist die Clusterbildung längst fester Bestandteil der Seltenerd-Alkoxid-Chemie.<sup>[28]</sup> Im Unterschied zum bisher rein akademischen Interesse an Cyclopentadienyl-Cluster-Verbindungen ist das Studium der Alkoxid-Cluster von Bedeutung für die Sol-Gel-Technologie (Modelle für Zwischenstufen, Vorstufen).<sup>[29]</sup> Alkoxidliganden werden wegen ihrer Ladungs- und sterischen Äquivalenz zum Cyclopentadienylliganden häufig als alternative Hilfsliganden diskutiert.<sup>[30]</sup> Sowohl in homoleptischen als auch in heteroleptischen Alkoxid-Komplexen gilt oft die Anwesenheit „zentraler, sphärischer Ladungsdichten“ in Form von Chlorid-, Oxo- und Hydroxo-Funktionalitäten als die treibende Kraft der Clusterbildung. Aber auch der

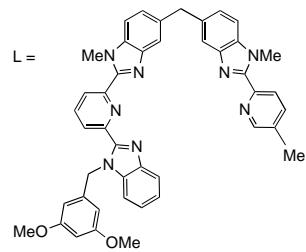
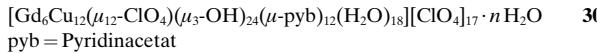
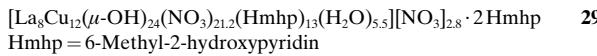
Desolvatisierung wird eine entscheidende Rolle beigemessen.<sup>[30]</sup> Die Selbstorganisation zu Clustern bestimmter Größe, wie in **21 – 26**, scheint auch durch intra- sowie intermolekulare Koordination von neutralen Zusatzliganden geprägt zu werden.<sup>[29–33]</sup> Unter thermodynamischen und strukturchemischen Aspekten beeindruckt in der Alkoxidchemie vor allem die Selbstorganisation zu Ringen, z.B. zum faszinierenden 20gliedrigen Ring im Decamer **27**<sup>[33]</sup> und zur über agostische Wechselwirkungen stabilisierten 8-Ring-Struktur von **28**<sup>[34]</sup> (Schema 4).



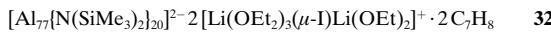
Schema 4. Ringbildung in der Seltenerd-Alkoxidchemie.

Nicht unerwähnt bleiben sollten die neuesten Entwicklungen in der klassischen Seltenerd-Koordinationschemie im Hinblick auf „Selbstorganisationsprozesse“. Aus großen, mehrkernigen Heterodimetall-Ligand-Clustern des Typs **29**<sup>[35a]</sup> und **30** (mit zentralem  $\mu_{12}$ - $\text{ClO}_4^-$ -Anion)<sup>[35b]</sup> hofft man nicht nur magnetische Nanomaterialien herstellen zu können. Das Studium der intermetallischen, magnetischen Wechselwirkungen könnte z. B. auch wichtige Hinweise zur Natur der Hochtemperatur-Supraleitfähigkeit in den entsprechenden Metalloxiden geben. Die Selbstorganisation von Heterodimetallkomplexen des Typs **31** basiert auf polyfunktionalisierten Podatliganden, deren einzelne Ligandsegmente unter-

schiedliche Metallkationen kodieren.<sup>[36]</sup> Dieses Konzept eröffnet faszinierende Möglichkeiten zur Entwicklung von sowohl programmierbaren, molekularen Leuchtsonden als auch biologischen und analytischen Sensoren.



Als Fazit bleibt anzumerken, daß im Bereich der Organolanthanoidchemie Clustersynthesen (noch) nicht planbar sind, und daher großer Freiraum für zufällige Selbstorganisationsprozesse besteht. Einen alternativen Weg zur Synthese metallorganischer Cluster haben kürzlich Schnöckel et al. beschritten: Die Reaktion von Al<sup>1</sup>-Iodid mit Li[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] lieferte den außergewöhnlichen Cluster **32**.<sup>[37]</sup> Die chemische



Verwandtschaft der Seltenen Erden mit Aluminium ist sicherlich diskussionsfähig, und die reduzierten Halogenide sind insbesondere in der Seltenerdchemie sehr gut untersucht.<sup>[26]</sup> Sie bilden neben Ketten-, Schicht- und Netzstrukturen auch isolierte Cluster, die oft interstitielle Hauptgruppenatome oder elektronenreiche Übergangsmetalle enthalten. Könnte es möglich sein, diese Clusterverbände z. B. durch Umsetzung mit Li[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] in eine lösliche, molekulare Form zu überführen?

**Stichwörter:** Cluster • Cyclopentadienylkomplexe • Lanthanoide • Mehrkernkomplexe • Ringstrukturen

- [1] a) H. Schumann, J. A. Meese-Markscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865–986; b) F. T. Edelmann in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 4 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, Kap. 2.
- [2] F. T. Edelmann, *Top. Curr. Chem.* **1996**, *179*, 247–276.
- [3] Y. K. Gun'ko, F. T. Edelmann, *Comm. Inorg. Chem.* **1997**, *19*, 153–184.
- [4] K. N. Raymond, C. W. Eigenbrot, Jr., *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 276–283.
- [5] Organolanthanoid-Cluster wurden auch schon als katalytisch aktive Spezies in Dienoligomerisierungsreaktionen isoliert, wie im Falle von  $[(\text{Al}_3\text{Nd}_6(\mu_5\text{-Cl})_6(\mu\text{-Cl})_6(\mu\text{-Et})_9\text{Et}_5(\text{O}i\text{Pr})_2]$ : C. Shan, Y. Lin, J. Ouyang, Y. Fan, G. Yang, *Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 629–635.
- [6] C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *325*, 31–37.
- [7] W. J. Evans, S. E. Foster, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *433*, 79–94.
- [8] F. Bottomley, D. E. Paez, P. S. White, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291*, 35–41.
- [9] H. Schumann, M. R. Keitsch, J. Winterfeld, J. Demtschuk, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *525*, 279–281.
- [10] W. J. Evans, D. K. Drummond, J. W. Grate, H. Zhang, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3928–3936.
- [11] W. J. Evans, D. K. Drummond, *Organometallics* **1988**, *7*, 797–802.
- [12] a) W. J. Evans, D. K. Drummond, T. P. Hanusa, R. J. Doedens, *Organometallics* **1987**, *6*, 2279–2285; b) W. J. Evans, J. H. Meadows, A. L. Wayda, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2015–2017; c) W. J. Evans, M. S. Sollberger, S. I. Khan, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 439–446.
- [13] a) S. Ya. Knjazhanskij, B. M. Bulychev, O. K. Kireeva, V. K. Belsky, G. L. Soloveichik, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 11–22; b) S. Ya. Knjazhanskij, E. B. Lobkovsky, B. M. Bulychev, V. K. Belsky, G. L. Soloveichik, *ibid.* **1991**, *419*, 311–324.
- [14] N. S. Radu, F. J. Hollander, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *Chem. Commun.* **1996**, 2459–2460.
- [15] C. J. Burns, D. J. Berg, R. A. Andersen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 272–273.
- [16] Y. Obora, T. Ohta, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3745–3755.
- [17] P. L. Watson, T. H. Tulip, I. Williams, *Organometallics* **1990**, *9*, 1999–2009.
- [18] J. Sieler, A. Simon, K. Peters, R. Taube, M. Geitner, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 297–303.
- [19] S. P. Constantine, G. M. De Lima, P. B. Hitchcock, J. M. Keates, G. A. Lawless, *Chem. Commun.* **1996**, 2421–2422.
- [20] a) W. J. Evans, M. S. Sollberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6095–6096; b) H. Schumann, G. Kociok-Köhne, J. Loebel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *581*, 69–81.
- [21] W. J. Evans, G. W. Rabe, M. A. Ansari, J. W. Ziller, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2200–2201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2110–2111.
- [22] W. P. Kretschmer, J. H. Teuben, S. I. Troyanov, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 92–94; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 88–90.
- [23] Die Strukturchemie oxozentrierter Cyclopentadienyl-Cluster unterstreicht zusätzlich diesen Trend: a) A. Zalkin, D. J. Berg, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1989**, *45*, 1630–1631; b) X. Zhou, H. Ma, Z. Wu, X. You, Z. Xu, X. Huang, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 11–13.
- [24] R. Poli, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 509–551.
- [25] R. Taube, H. Windisch, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 71–77.
- [26] Übersichten: a) J. D. Corbett, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 1527–1543; b) G. Meyer, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 93–107; c) A. Simon, H.-J. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 15 (Hrsg.: K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring), Elsevier, **1991**, S. 191–285.
- [27] a) S. Manastyrskyj, R. E. Maginn, M. Dubcek, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 904–905; b) C. S. Day, V. W. Day, R. D. Ernst, S. H. Vollmer, *Organometallics* **1982**, *1*, 998–1003; c) M. Adam, X.-F. Li, W. Oroschin, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, C19–C22; d) P. N. Hazin, J. C. Huffman, J. W. Bruno, *Organometallics* **1987**, *6*, 23–27.
- [28] R. C. Mehrotra, A. Singh, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 1–13.
- [29] L. G. Hubert-Pfalzgraf, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 727–750.
- [30] W. J. Evans, M. S. Sollberger, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4417–4423.
- [31] R. A. Andersen, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1962–1965.
- [32] R. Anwander, F. C. Munck, T. Priermeier, W. Scherer, O. Runte, W. A. Herrmann, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3545–3552.
- [33] O. Poncelet, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J.-C. Daran, R. Astier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1846–1848.
- [34] D. M. Barnhart, D. L. Clark, J. C. Gordon, J. C. Huffman, J. G. Watkin, B. D. Zwick, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8461–8462.
- [35] a) A. J. Blake, R. O. Gould, C. M. Grant, P. E. Y. Milne, S. Parsons, R. E. Winpenny, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 485–495; b) X.-M. Chen, S. M. J. Aubin, Y.-L. Wu, Y.-S. Yang, T. C. W. Mak, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9600–9601.
- [36] C. Piguet, *Chimia* **1996**, *50*, 144–153.
- [37] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, *387*, 379–381.