

# Großvolumige Liganden und eingefangene Elektronen: Perspektiven für die Chemie zweiwertiger Lanthanide\*\*

Gerd Meyer\*

Elektronenlokalisierung · Großvolumige Liganden ·  
Lanthan · Lanthanoide · Samarium

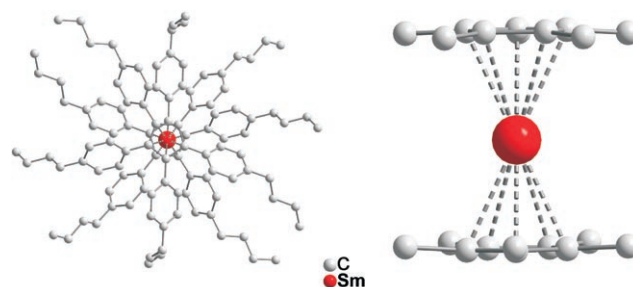
Halogenide der Seltenerdelemente in der Oxidationsstufe +2 sind seit den frühen Jahrzehnten des 20. Jahrhunderts bekannt; als erste wurden  $\text{EuCl}_2$ ,  $\text{SmCl}_2$  und  $\text{YbCl}_2$  entdeckt.<sup>[1,2]</sup> Man kennt alle zwölf möglichen Halogenide  $\text{MX}_2$  mit den drei Elementen Europium, Samarium und Ytterbium. Anders bei Thulium, Dysprosium und Neodym: Hier wurden lediglich die Halogenide der Triade Chlor, Brom und Iod hergestellt und kristallographisch charakterisiert. Diese zeigen große Strukturähnlichkeiten mit den entsprechenden Erdalkalimetallhalogeniden.<sup>[3,4]</sup> Die Elektronenkonfigurationen der  $\text{M}^{2+}$ -Ionen dieser sechs Elemente sind  $6s^0 5d^0 4f^n$  mit  $n = 4$  (Nd), 6 (Sm), 7 (Eu), 10 (Dy), 13 (Tm) und 14 (Yb).

Die Halogenide  $\text{MX}_2$  erhält man entweder durch Komproportionierung ( $2\text{MX}_3 + \text{M}$ )<sup>[4]</sup> oder mithilfe der Wöhler'schen Methode der metallothermischen Reduktion aus den Trihalogeniden mit Alkalimetallen.<sup>[4c]</sup> Die Reduktionspotentiale für die Reaktionen  $\text{M}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{M}^{2+}$  liegen zwischen  $-0.35 \text{ V}$  ( $\text{M} = \text{Eu}$ ) und  $-2.6 \text{ V}$  ( $\text{M} = \text{Nd}$ ),<sup>[5]</sup> die höchsten Werte sind jenem für die Halbzelle  $\text{K}/\text{K}^+$  ( $-2.92 \text{ V}$ )<sup>[6]</sup> bereits sehr nahe. Durch geeignete Wahl des Liganden sollte es also möglich sein, Verbindungen dieser sechs Lanthanide in der Oxidationsstufe +2 durch Reduktion mit einem Alkalimetall (Kalium) aus geeigneten dreiwertigen Vorstufen in Lösung herzustellen.

Zwei bedeutende Entdeckungen im ausgehenden 20. Jahrhundert haben die Lösungsschemie der zweiwertigen Lanthanide entscheidend vorangebracht: zum einen die Synthese von  $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ <sup>[7]</sup> und die Entdeckung, dass dieser Komplex in Lösung molekularen Stickstoff unter Bildung von dimerem  $[\text{Sm}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)_4\text{N}_2]$  zu reduzieren vermag;<sup>[8]</sup> zum anderen die Entdeckung, dass THF oder DME nicht von zweiwertigem Thulium reduziert werden.<sup>[9]</sup>  $[\text{TmI}_2(\text{dme})_3]$ ,<sup>[10]</sup> gefolgt von  $[\text{DyI}_2(\text{dme})_3]$ <sup>[11]</sup> und  $[\text{NdI}_2(\text{thf})_5]$ ,<sup>[12]</sup> waren die ersten Komplexe mit zweiwertigem Thulium, Dysprosium und Neodym, mit denen man in Lösung unter Argon umgehen

und sie zu kristallisieren lernte.<sup>[13]</sup> Diese drei Komplexe sind zwar keine metallorganischen Verbindungen, haben aber einen entscheidenden Anstoß für die weitere Beschäftigung mit organischen Liganden auf diesem Gebiet geliefert, sodass in der Zwischenzeit Beispiele für metallorganische Verbindungen der sechs oben genannten Lanthanide in der Oxidationsstufe +2 bekannt sind.

Zwei Strategien erwiesen sich als erfolgreich: 1) Die Liganden sollten sterisch äußerst anspruchsvoll (großvolumig) sein. 2) Die Bildung eines anionischen Komplexes in Kombination mit einem sterisch anspruchsvollen Liganden erhöht die Stabilität durch den Gewinn an Gitterenergie. Zwei Beispiele für die erste Strategie wurden in Vorträgen auf den „Tagen der Seltenen Erden 2007“ vorgestellt: Das erste ist  $[\text{Sm}(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2]$ , hergestellt durch „spontane Reduktion“ der  $\text{Sm}^{\text{III}}$ -Spezies  $[\text{Sm}(\text{2-Me}_2\text{N-Benzyl})_3]$  mit  $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$   $[(4-n\text{-Bu-C}_6\text{H}_4)_5\text{C}_5\text{H}]$ .<sup>[15]</sup> Die dunkelbraunen Kristalle sind aus Molekülen mit parallelen Liganden entgegengesetzter Chiralität aufgebaut (Abbildung 1). Das zweite ist die  $\text{Yb}^{\text{II}}$ -Verbindung



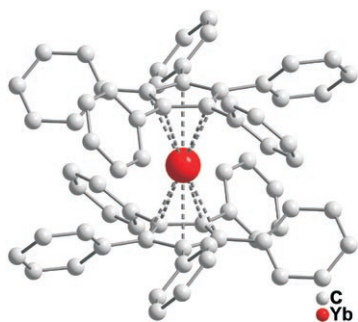
**Abbildung 1.**  $[\text{Sm}(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2]$  im Festkörper von oben und von der Seite. Der Abstand  $\text{Sm}-\text{Cp}^{\text{BIG}}_{\text{Zentrum}}$  beträgt  $250.50(8) \text{ pm}$ ; für das analoge  $[\text{Yb}(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2]$  ist er  $238.2(1) \text{ pm}$ .

$[\text{Yb}(\text{CpPh}_5)_2]$ , die auf verschiedenen Wegen aus  $\text{Yb}^{\text{II}}$ -Vorstufen zugänglich ist (Abbildung 2).<sup>[16]</sup>

Die „spontane Reduktion“ von  $[\text{Sm}^{\text{III}}(\text{2-Me}_2\text{N-Benzyl})_3]$  mit  $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$  unter Bildung von  $[\text{Sm}(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2]$  ist ein weiteres schönes Beispiel für die Anwendung des Konzepts der sterisch induzierten Reduktion (SIR), das von Evans<sup>[17]</sup> eingeführt wurde, um beispielsweise zu erklären, warum  $[\text{SmCp}^*_3]$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) als Reduktionsmittel wirken kann. Die durch die drei  $\text{Cp}^*$ -Liganden sterisch überbeanspruchte Umgebung von  $\text{Sm}^{\text{III}}$  wird für die hohe Reaktivität von  $[\text{SmCp}^*_3]$

[\*] Prof. Dr. G. Meyer  
Department für Chemie – Anorganische Chemie  
Universität zu Köln  
Greinstraße 6, 50939 Köln (Deutschland)  
Fax: (+49) 221-470-5083  
E-Mail: gerd.meyer@uni-koeln.de  
Homepage: <http://www.gerdmeyer.de>

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des SFB 608 und des SPP 1166 unterstützt.



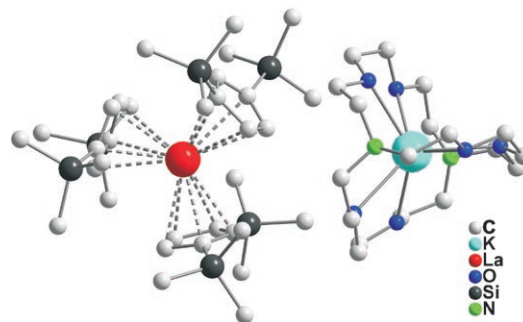
**Abbildung 2.**  $[\text{Yb}(\text{CpPh}_3)_2]$  im Festkörper,  $d(\text{Yb}-\text{Cp}_{\text{Zentrum}}) = 237.1 \text{ pm}$ .

verantwortlich gemacht. Entweder wird  $\text{Sm}^{\text{III}}$  durch einen  $(\text{Cp}^*)^-$ -Liganden zu einer  $\text{Sm}^{\text{II}}$ -Spezies reduziert, die dann ein Elektron auf den Reaktanten überträgt, oder aber der ohnehin nur schwach gebundene Ligand reduziert direkt (die  $(\text{Cp}^*)$ -Radikale dimerisieren in jedem Fall) unter Bildung einer  $\text{Sm}^{\text{II}}$ -Spezies.

Die Chemie der sechs zweiwertigen Lanthanide, deren Verbindungen denen der analogen Erdalkalimetalle strukturell und elektronisch in dem Sinne analog sind, dass nur 4f-Niveaus besetzt sind und quasi eine Edelgaskonfiguration vorliegt, ist nun etabliert, wenn auch auf keinen Fall vollständig bekannt. Es gibt jedoch zehn weitere Seltenerdelemente, die der Aufmerksamkeit bedürfen. Von vier dieser Elemente sind Diiodide bekannt; die Metallatome liegen also ebenfalls in der Oxidationsstufe +2 vor. Es sind dies  $\text{LaI}_2$ ,  $\text{CeI}_2$ ,  $\text{PrI}_2$  und  $\text{GdI}_2$ .<sup>[3]</sup>  $\text{LaI}_2$  verhält sich wie ein zweidimensionales 5d-Metall.<sup>[18]</sup>  $\text{CeI}_2$  zeigt antiferromagnetische Ordnung bei  $T_N = 10 \text{ K}$ .<sup>[19]</sup> Für  $\text{PrI}_2$  sind mindestens fünf Modifikationen nachgewiesen worden, deren Eigenschaften den Bereich zwischen metallischem über halbmetallisches bis zu isolierendem Verhalten abdecken; eine Modifikation zeichnet sich dadurch aus, dass sie tetraedrische Cluster enthält.<sup>[20]</sup>  $\text{GdI}_2$  ist ferromagnetisch unterhalb von 290 K und zeigt einen Riesenmagnetwiderstand (GMR).<sup>[21]</sup> Scandium-„Diiodid“ ist in Wirklichkeit  $\text{Sc}_{0.9}\text{I}_2$ .<sup>[22]</sup> Es verhält sich wie ein (zweidimensionales) Metall oberhalb von etwa 100 K, darunter wirkt es als Isolator. Der Phasenübergang ist mit dem Übergang von Elektronen aus einem 3d<sup>1</sup>-Band (hohe Temperaturen) in lokalisierte 3d<sup>1</sup>-Zustände (tiefe Temperaturen) verbunden. Die Elektronen werden also bei tiefen Temperaturen zunehmend „eingefangen“, Scandium ist dann zweiwertig. Auch  $\text{PrI}_2$ -IV verhält sich bei tiefen Temperaturen in diesem Sinne. Prasodym hat also nicht nur die Oxidationsstufe +2 (wie in allen Modifikationen von  $\text{PrI}_2$ ), sondern es ist bei tiefen Temperaturen in  $\text{PrI}_2$ -IV zweiwertig in dem Sinne, dass „ $\text{Pr}^{2+}$ “ die Elektronenkonfiguration  $6s^0 5d^1 4f^2$  aufweist.<sup>[20b]</sup> Der entscheidende Unterschied zu den oben genannten sechs Pseudo-Erdalkalimetall-Lanthaniden ist, dass ein Konfigurationsübergang stattgefunden hat: Ein Elektron befindet sich nun in einem 5d-Zustand, im Unterschied zu den sechs Pseudo-Erdalkalimetall-Lanthaniden, bei denen alle Elektronen in 4f-Zuständen lokalisiert sind.

Versuche, festes  $\text{LaI}_2$  in kontrollierter (nicht zersetzender) Weise in Lösung zu bringen, waren nicht erfolgreich. Die Anwendung der oben genannten Strategien (sterisch äußerst

anspruchsvolle Liganden, Bildung eines Salzes) haben kürzlich zu  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})][\text{LaCp}''_3]$  ( $\text{Cp}'' = 1,3-(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3$ ,  $[2.2.2]\text{crypt} = 4,7,13,16,21,24\text{-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo-[8.8.8]hexacosan}$ ) geführt, einem blauvioletten, paramagnetischen Festkörper, hergestellt aus der farblosen Vorstufe  $[\text{LaCp}''_3]$  durch Reduktion mit Kalium in THF in Gegenwart von  $[2.2.2]\text{crypt}$  (Abbildung 3).<sup>[23]</sup> Das Anion  $[\text{LaCp}''_3]^-$  ist nahezu trigonal-planar, der mittlere Abstand  $\text{La}-\text{Cp}''_{\text{Zentrum}}$

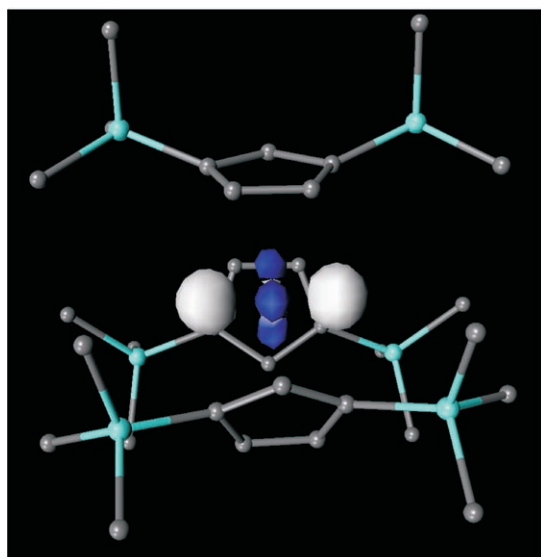


**Abbildung 3.** Kation und Anion von  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})][\text{LaCp}''_3]$  in der Molekülstruktur.

beträgt 262.0 pm und ist damit nur wenig größer als der analoge Abstand in  $[\text{LaCp}''_3]$  (260.0 pm).<sup>[24]</sup>

Messungen der magnetischen Suszeptibilität zeigen, dass ein Elektron in  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})][\text{LaCp}''_3]$  ungepaart ist. EPR-Spektren am Festkörper, aber besonders auch der Lösung zeigen, dass dieses ungepaarte Elektron am  $^{139}\text{La}$ -Kern lokalisiert (eingefangen) ist und sich nicht an einem der drei Liganden befindet, die dann zweifach negativ geladen sein müssten. Es liegt also zweiwertiges Lanthan vor. Im Prinzip könnte Lanthan(II) die Elektronenkonfiguration  $6s^0 5d^1 4f^0$  oder  $6s^0 5d^0 4f^1$  haben. Die letztgenannte Konfiguration würde bedeuten, dass die Wechselwirkung zwischen  $\text{La}^{2+}$  und den drei  $(\text{Cp}'')^-$ -Liganden ausschließlich elektrostatischer (ionischer) Natur sein könnte. Die erstgenannte Möglichkeit würde hingegen die Bildung eines Drei-Zentren-Ein-Elektronen-Orbitals ermöglichen. In der Tat zeigen DFT-Rechnungen, dass das energetisch höchstliegende, einfach besetzte Molekülorbital (SOMO) am Lanthanatom lokalisiert ist, was für die Konfiguration  $6s^0 5d^1 4f^0$  spricht (Abbildung 4).

Die erstmalige Beobachtung von Lanthan(II) in den Salzen  $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})][\text{LaCp}''_3]$  und  $[\text{K}([18]\text{Krone-6})(\text{Et}_2\text{O})][\text{LaCp}''_3]$  sowie von Cer(II) im Cokristall  $[\text{K}([18]\text{Krone-6})(\text{Et}_2\text{O})][\text{CeCp}''_3] \cdot [\text{CeCp}''_3]$ <sup>[23]</sup> eröffnet ein vollständig neues Forschungsgebiet im Bereich der Seltenerdelemente in niederen Oxidationsstufen. Nun ist es an der Zeit, auch von jenen Elementen (Y, Tb, Ho, Er, Lu) zweiwertige Verbindungen herzustellen, für die es bislang keine Beispiele in der Festkörperchemie gibt. Nimmt man die kürzlich hergestellten  $\text{Mg}^{\text{I}}$ -Verbindungen  $\text{RMg}-\text{MgR}$  ( $\text{R} = (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N})_2\text{CNiPr}_2$ ) hinzu,<sup>[25]</sup> so dürfte es möglich sein, unter Anwendung der nun etablierten Synthesemethoden auch zu zweikernigen Verbindungen des Scandiums und der Lanthanide mit Metall-Metall- $\sigma$ -Bindung zu gelangen. Bedenkt man, dass Lanthan(I) im Festkörper in  $\text{LaI}$  bekannt ist,<sup>[26]</sup> warum sollten dann nicht auch molekulare  $\text{La}^{\text{I}}$ -Verbindungen in Lösung



**Abbildung 4.** Das einfach besetzte, energetisch höchstliegende Molekülorbital (singly occupied molecular orbital, SOMO) im Anion  $[\text{LaCp}''_3]^-$ ; cyan Si, grau C. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung von Prof. M. Lappert (University of Sussex).

realisierbar sein? Und da Cer nun wie Lanthan in zweiwertiger Form hergestellt wurde und  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ -Verbindungen bekannt sind, müssten doch auch Zwei-Elektronen-Prozesse, die von so großer Bedeutung in der Übergangsmetallchemie sind, mit einem inneren Übergangsmetall (Lanthanid) möglich sein.

Online veröffentlicht am 26. Mai 2008

- [1] a) C. Matignon, E. Cazes, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1906**, 142, 83, 176; b) G. Urbain, F. Bourion, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1911**, 1153, 1155.
- [2] W. Klemm, W. Schütt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1929**, 184, 352.
- [3] J. D. Corbett, *Rev. Chim. Miner.* **1973**, 10, 289.
- [4] a) J. D. Corbett in *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds* (Hrsg.: G. Meyer, L. R. Morss), Kluwer, Dordrecht, **1991**, S. 175; b) G. Meyer, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 93–107; c) G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2537–2552.
- [5] a) D. Johnson, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1525; D. Johnson, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1529; D. Johnson, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2578; b) *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, 2. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge, **1982**; c) in *Inorganic Chemistry in Focus III* (Hrsg.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, Kap. 1; d) L. R. Morss, *Standard Potentials in Aqueous Solutions* (Hrsg.: A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan), Marcel Dekker, New York, **1985**, S. 587; e) *Chem. Rev.* **1976**, 76, 827; f) siehe auch [4b,c].
- [6] Diese Werte beziehen sich auf die Standard-Wasserstoff-Elektrode und wässrige Lösungen und sind fast ausnahmslos berechnet. In anderen Lösungsmitteln werden meist viel niedrigere Werte gefunden. Cyclovoltammetrische Messungen der Reduktion von  $\text{Sm}^{3+}$  zu  $\text{Sm}^{2+}$  zeigen Werte von  $-1.51$  V in THF sowie  $-0.22$  V in der ionischen Flüssigkeit (mppy $^+$ )( $\text{TF}_2\text{N}$ )[1-Methyl-1-propylpyrrolidinium-bis(trifluormethansulfonyl)-amid]. A.-V. Mudring, persönliche Mitteilung, **2008**.
- [7] W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4270; W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1986**, 5, 1285.
- [8] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6877.
- [9] M. N. Bochkarev, A. A. Fagin, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2990.
- [10] M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, A. A. Fagin, T. W. Petrovskaya, J. W. Ziller, R. N. R. Broomhall-Dillard, W. J. Evans, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 133.
- [11] W. J. Evans, N. T. Allen, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11749.
- [12] M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, S. Dechert, A. A. Fagin, H. Schumann, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3268; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3176.
- [13] Der Begriff „Wertigkeit“ (im Englischen „valence“) wird hier verwendet, obwohl es für ihn keine allgemein akzeptierte Definition gibt. Paulings Definition: „...valence...determines the number of other atoms with which an atom of the element can combine.“<sup>[14]</sup> kann im strikten Sinne nur auf Moleküle angewendet werden. Die Oxidationsstufe (-zahl) eines Atoms in einer Verbindung ist hingegen klar definiert als „the number which represents the electrical charge which the atom would have if the electrons in a compound were assigned to the atoms“, und es werden zu ihrer Berechnung klare Regeln angegeben.<sup>[14]</sup> Die Elektronenkonfiguration eines bestimmten Atoms in einer Verbindung wird oft nicht behandelt, sie ist aber die einzige physikalische Realität.
- [14] L. Pauling, *General Chemistry*, Freeman, San Francisco, **1947**, Kap. 8.
- [15] C. Ruspig, S. Harder, *XX. Tage der Seltenen Erden, Terrae Rarae 2007*, Bonn-Röttgen, 29.11.–1.12.2007, Vortrag O 04; C. Ruspig, J. R. Moss, M. Schürmann, S. Harder, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2151–2156; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2121–2126.
- [16] G. B. Deacon, *XX. Tage der Seltenen Erden, Terrae Rarae 2007*, Bonn-Röttgen, 29.11.–1.12.2007, Vortrag K 01; G. B. Deacon, L. D. Field, C. M. Forsyth, F. Jaroschik, P. C. Junk, D. L. Kay, A. F. Masters, J. Wang, unveröffentlichte Ergebnisse; D. L. Kay, Dissertation, University of Sydney, **2007**.
- [17] W. J. Evans, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206, 263; W. J. Evans, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3435–3449.
- [18] J. H. Burrow, C. H. Maule, P. Strange, J. N. Tothill, J. A. Wilson, *J. Phys. C* **1987**, 20, 4155–4133.
- [19] K. Krämer, H. U. Güdel, P. Fischer, L. Keller, *Appl. Phys. A* **2002**, 74, S595–S597.
- [20] a) E. Warkentin, H. Bärnighausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 459, 187; b) G. Meyer, A. Palasyuk in *Inorganic Chemistry in Focus III* (Hrsg.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, S. 45.
- [21] C. Felser, K. Ahn, R. K. Kremer, R. Seshadri, A. Simon, *J. Solid State Chem.* **1999**, 147, 19.
- [22] G. Meyer, L. Jongen, A.-V. Mudring, A. Möller in *Inorganic Chemistry in Focus II* (Hrsg.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, 105.
- [23] P. Hitchcock, M. F. Lappert, L. Maron, A. V. Protchenko, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1510–1513; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1488–1491.
- [24] Z. Xie, K. Chui, Z. Liu, F. Xue, Z. Zhang, T. C. W. Mak, J. Sun, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 549, 239–244; S. D. Stults, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics* **1990**, 9, 115–122.
- [25] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, 318, 1754–1757; M. Westerhausen, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2215–2217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2185–2187.
- [26] a) J. D. Martin, J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 233; b) M. Ryazanov, L. Kienle, A. Simon, H. Mattausch, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2068.