

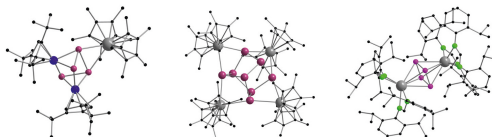


Christoph Schoo (Autor)  
**Reaktivität zweiwertiger Lanthanoidkomplexe gegenüber  
Elementen der Gruppe 15/16 und ihren Verbindungen**



Christoph Schoo

Reaktivität zweiwertiger Lanthanoidkomplexe  
gegenüber Elementen der Gruppe 15/16  
und ihren Verbindungen



Cuvillier Verlag Göttingen  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/7823>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany  
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>



# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Lanthanoide .....	1
1.2	Zintl-Ionen.....	5
1.2.1	Allgemeines .....	5
1.2.2	Zintl-Ionen der Pnicogene aus binären Phasen.....	6
1.2.3	Polypnicogene der d-Elemente .....	7
1.2.4	Polypnicogene der Seltenenerdelemente.....	11
1.3	Amidinate.....	13
2	Aufgabenstellung .....	15
3	Ergebnisse und Diskussion .....	17
3.1	Aktivierung kleiner Moleküle an Samarocenoxid.....	17
3.2	Synthese und Reaktivität von divalenten Samariumamid-Komplexen .....	27
3.3	Synthese von btd-Lanthanoidverbindungen .....	35
3.4	Reaktivität von $[(\text{DippForm})_2\text{Ln}(\text{THF})_2]$ .....	42
3.5	Synthese von d/f Polypnicogenverbindungen.....	52
3.5.1	Arsen–Arsen Bindungsknüpfung induziert durch zweiwertige Lanthanoid-komplexe.....	52
3.5.2	Untersuchung zum sterischen Einfluss auf die Bildung von Polypnicogenen .....	56
3.5.3	Reaktion von $[(\text{DippForm})_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$ mit $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ .....	64
3.6	Umsetzungen von divalenten Samariumverbindungen mit nanopartikulären Hauptgruppenelementen .....	67
3.6.1	Reaktionen von Antimon-Nanopartikeln mit Samarocen.....	67
3.6.2	Reaktionen von Arsen-Nanopartikeln mit Samarocen.....	77



4	Experimenteller Teil .....	81
4.1	Allgemeine Bemerkungen.....	81
4.1.1	Inertgastechnik .....	81
4.1.2	Verwendete Lösungsmittel.....	81
4.1.3	Analyse der Verbindungen .....	82
4.2	Synthese und Analytik.....	83
4.2.1	Darstellung bekannter Verbindungen .....	83
4.2.2	Darstellung bekannter Verbindungen durch modifizierte Synthsevorschriften.....	83
4.2.2.1	Modifizierte Synthese von $[(\text{DippForm})_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$ .....	83
4.2.2.2	Modifizierte Synthese von $[(^t\text{Bu})\text{C}(\text{NDipp})_2\text{K}]$ .....	83
4.2.3	Umsetzungen von Samarocenoxid .....	84
4.2.3.1	Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\mu\text{-CO}_2\text{S})\text{-SmCp}^*_2]$ ( <b>2</b> ) .....	84
4.2.3.2	Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\mu\text{-COS}_2)\text{-SmCp}^*_2]$ ( <b>3</b> ) .....	85
4.2.3.3	Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\mu\text{-SO}_3)\text{-SmCp}^*_2]$ ( <b>4</b> ) .....	85
4.2.3.4	Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{py})\text{-}(\mu\text{-SO}_4)\text{-Sm}(\text{py})\text{Cp}^*_2]$ ( <b>5</b> ) .....	86
4.2.3.5	Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{MeCN})\text{-}(\mu\text{-ReO}_4)_2\text{-}(\text{MeCN})\text{SmCp}^*_2]$ ( <b>6</b> ) .....	87
4.2.3.6	Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\mu\text{-PhCO}_2)_2\text{-SmCp}^*_2]$ ( <b>7</b> ) .....	87
4.2.4	Darstellung und Reaktivität von divalenten Samariumamidkomplexen.....	88
4.2.4.1	Synthese von $[\text{K}(\text{NAdTMS})]$ .....	88
4.2.4.2	Synthese von $[(\text{DippTMSN})_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$ ( <b>8</b> ) .....	88
4.2.4.3	Synthese von $[(\text{AdTMSN})_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$ ( <b>9</b> ) .....	88
4.2.4.4	Synthese von $[(\text{DippTMSN})_2\text{Sm}(\text{SePh})(\text{THF})]$ ( <b>10</b> ) .....	89
4.2.4.5	Synthese von $[(\text{DippTMSN})_2\text{Sm}(\text{TePh})(\text{THF})]$ ( <b>11</b> ) .....	89
4.2.4.6	Synthese von $[(\text{DippTMSN})_2\text{Sm}(\text{BPh}_4)(\text{THF}_2)]$ ( <b>12</b> ) .....	90
4.2.4.7	Reaktion von $[(\text{AdTMSN})_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$ mit bst ( <b>13</b> ) .....	90



4.2.5	Synthese von btd-Lanthanoidverbindungen .....	91
4.2.5.1	Synthese von $[(\text{DippForm}_2\text{Sm})_2(\text{btd})_2]$ ( <b>14</b> ) .....	91
4.2.5.2	Synthese von $[(\text{DippForm}_2\text{Sm})_2\text{Se}]$ ( <b>15</b> ).....	91
4.2.5.3	Synthese von $[(\text{DippForm}_2\text{Yb})(\text{btd})]$ ( <b>16</b> ).....	92
4.2.5.4	Synthese von $[(\text{DippForm}_2\text{Yb})(\text{btd})_2]$ ( <b>17</b> ).....	92
4.2.6	Reaktivität von $[(\text{DippForm})_2\text{Ln}(\text{THF})_2]$ .....	92
4.2.6.1	Synthese von $[(\text{DippForm}_2\text{Sm})_2\text{P}_4]$ ( <b>18</b> ).....	92
4.2.6.2	Synthese von $[(\text{DippForm}_2\text{Sm})_2\text{As}_4]$ ( <b>19</b> ).....	93
4.2.6.3	Reaktion von $[(\text{DippForm})_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$ mit $\text{As}_4\text{S}_4$ ( <b>20</b> ) .....	93
4.2.6.4	Reaktion von $[(\text{DippForm})_2\text{Yb}(\text{THF})_2]$ mit $\text{As}_4\text{S}_4$ ( <b>21</b> ) .....	94
4.2.7	Synthese von d/f Element Komplexen .....	94
4.2.7.1	Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{SmAs}_4(\text{CoCp}''')_2]$ ( <b>22</b> ).....	94
4.2.7.2	Synthese von $[(\text{C}_5\text{Me}_4^{\text{Pr}})_2\text{SmAs}_4(\text{CoCp}''')_2]$ ( <b>23</b> ).....	95
4.2.7.3	Synthese von $[(\text{DippForm})_2\text{Sm}(\text{Cp}^*\text{Fe})\text{P}_5\{(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{(\text{DippForm})_2\text{Sm}(\text{THF})\}]$ ( <b>24</b> ) .....	95
4.2.7.4	Synthese von $[(\text{DippForm})_2\text{Sm}(\text{Cp}^*\text{Fe})\text{As}_5\{(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{(\text{DippForm})_2\text{Sm}(\text{THF})\}]$ ( <b>25</b> ) ...	96
4.2.7.5	Synthese von $[(\text{DippForm})_2\text{Sm}]\text{TEMPO}$ ( <b>26</b> ) .....	97
4.2.7.6	Synthese von $[(\text{DippForm})_2\text{Sm}]\text{P}_3(\text{Cp}'''\text{Ni})$ ( <b>27</b> ) .....	97
4.2.8	Umsetzungen von divalenten Samariumverbindungen mit Nanopartikeln.....	97
4.2.8.1	Synthese von Sb-Amalgam.....	98
4.2.8.2	Synthese von Sb-Nanopartikeln .....	98
4.2.8.3	Synthese von $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_2\text{Sb}_2]$ ( <b>29</b> ) und $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_4\text{Sb}_4\text{Hg}]$ ( <b>30</b> ).....	98
4.2.8.4	Synthese von $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_2\text{Sb}_2]$ ( <b>39</b> ).....	99
4.2.8.5	Synthese von $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_6(\text{Sb}_4)_2\text{Hg}]$ ( <b>31</b> ).....	99
4.2.8.6	Synthese von $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_4\text{Sb}_8]$ ( <b>28</b> ).....	99



4.2.8.7	Synthese von As-Nanopartikeln .....	100
4.2.8.8	Synthese von $[(Cp^*_2Sm)_2As_2]$ ( <b>32</b> ) .....	100
4.2.8.9	Synthese von $[(Cp^*_2Sm)_4As_8]$ ( <b>33</b> ) .....	100
5	Kristallographischer Anhang .....	101
5.1	Datensammlung und Verfeinerung .....	101
5.2	Daten zu den Kristallstrukturanalysen.....	102
5.2.1	$[Cp^*_2Sm-(\mu-CO_2S)-SmCp^*_2]$ ( <b>2</b> ) .....	102
5.2.2	$[Cp^*_2Sm-(\mu-COS_2)-SmCp^*_2]$ ( <b>3</b> ) .....	103
5.2.3	$[Cp^*_2Sm-(\mu-SO_3)-SmCp^*_2]$ ( <b>4</b> ) .....	104
5.2.4	$[Cp^*_2Sm(py)-(\mu-SO_4)-Sm(py)Cp^*_2]$ ( <b>5</b> ).....	105
5.2.5	$[Cp^*_2Sm(MeCN)(\mu-ReO_4)(MeCN)SmCp^*_2]$ ( <b>6</b> ) .....	106
5.2.6	$[Cp^*_2Sm(\mu-PhCO_2)SmCp^*_2]$ ( <b>7</b> ) .....	107
5.2.7	$[{(Ad)N(SiMe_3)}_2Sm(THF)_2]$ ( <b>9</b> ) .....	108
5.2.8	$[(DippTMSN)_2Sm(SePh)(THF)]$ ( <b>10</b> ) .....	109
5.2.9	$[(DippTMSN)_2Sm(TePh)(THF)]$ ( <b>11</b> ) .....	110
5.2.10	$[(DippTMSN)_2Sm(THF)_2(BPh_4)]$ ( <b>12</b> ) .....	111
5.2.11	$[{(AdN(SiMe_3)(AdN(SiMe_2CH_2)bst)Sm)}_2(bst)_2]$ ( <b>13</b> ) .....	112
5.2.12	$[(DippForm_2Sm)_2(btd)_2]$ ( <b>14</b> ) .....	113
5.2.13	$[(DippForm_2Sm)_2Se]$ ( <b>15</b> ).....	114
5.2.14	$[(DippForm)_2Yb(THF)(btd)] \cdot 2[(DippForm)_2Yb(THF)]$ ( <b>16</b> ).....	115
5.2.15	$[(DippForm_2Yb)(btd)_2]$ ( <b>17</b> ) .....	116
5.2.16	$[(DippForm_2Sm)_2P_4]$ ( <b>18</b> ).....	117
5.2.17	$[(DippForm_2Sm)_2As_4]$ ( <b>19</b> ) .....	118
5.2.18	$[{(DippForm)(DippForm-AsS_2)Sm(THF)}]$ ( <b>20</b> ) .....	119
5.2.19	$[{(DippForm)(DippForm-AsS_2)Yb(THF)}]$ ( <b>21</b> ) .....	120
5.2.20	$[(Cp'''Co)_2As_4Sm(\eta^5-C_5Me_5)_2]$ ( <b>22</b> ) .....	121



5.2.21	$[(Cp'''Co)_2As_4Sm(\eta^5-C_5Me_4^nPr)_2]$ <b>(23)</b> .....	122
5.2.22	$[(DippForm)_2Sm(Cp^*Fe)P_5\{(CH_2)_4O\}\{(DippForm)_2Sm(THF)\}]$ <b>(24)</b> .....	123
5.2.23	$[(DippForm)_2Sm(Cp^*Fe)As_5\{(CH_2)_4O\}\{(DippForm)_2Sm(THF)\}]$ <b>(25)</b> .....	124
5.2.24	$[\{(DippForm)_2Sm\}TEMPO]$ <b>(26)</b> .....	125
5.2.25	$[\{(DippForm)_2Sm\}P_3(Cp'''Ni)]$ <b>(27)</b> .....	126
5.2.26	$[(Cp^*_2Sm)_2Sb_2]$ <b>(29)</b> .....	127
5.2.27	$[(Cp^*_2Sm)_4Sb_4Hg]$ <b>(30)</b> .....	128
5.2.28	$[(Cp^*_2Sm)_6(Sb_4)_2Hg]$ <b>(31)</b> .....	129
5.2.29	$[(Cp^*_2Sm)_4Sb_8]$ <b>(28)</b> .....	130
5.2.30	$[(Cp^*_2Sm)_2As_2]$ <b>(32)</b> .....	131
5.2.31	$[(Cp^*_2Sm)_4As_8]$ <b>(33)</b> .....	132
6	Zusammenfassung (Summary).....	133
6.1	Zusammenfassung .....	133
6.2	Summary .....	141
7	Literaturverzeichnis.....	149
8	Anhang .....	161
8.1	Abkürzungsverzeichnis .....	161
8.2	Vorträge und Poster.....	163
8.3	Publikationen .....	165
8.4	Lebenslauf.....	166
9	Danksagung .....	167