

1 Einleitung

1.1 Lanthanoide

1.1.1 Allgemeines

Als Lanthanoide (lanthanähnliche Elemente, kurz Ln) werden nach IUPAC die Elemente von Lanthan ($Z = 57$) bis Lutetium ($Z = 71$) bezeichnet, welche zusammen mit den Elementen Scandium und Yttrium die Gruppe der Seltenerdmetalle bilden.^[1] Trotz der Implikation durch diesen Namen ist das Vorkommen der entsprechenden Elemente auf der Erde nicht gering, sondern sie sind lediglich sehr großflächig und in niedriger Konzentration über die Erdkruste verteilt. Insgesamt beträgt der Massenanteil der Lanthanoide in dieser 0.01 %. Hierbei kommt Lutetium als eines der seltensten Lanthanoide mit 0.8 ppm immer noch häufiger in der Erdkruste vor als Edelmetalle wie z.B. Silber oder die Platinoide.^[2-3] Darüber hinaus sind Elemente wie Blei, Cadmium oder Quecksilber seltener zu finden als das häufigste Lanthanoid Cer (66 ppm).^[2-3] Die relative Häufigkeit der Seltenerden untereinander kann durch die Harkin'sche Regel begründet werden. Diese besagt, dass Elemente mit einer geraden Ordnungszahl häufiger vorkommen als jene mit einer ungeraden.^[4]

Aufgrund ihrer ähnlichen chemischen Eigenschaften (siehe nächste Seite) liegen die Seltenerdmetalle in der Natur meist vergesellschaftet in Oxiden vor und müssen erst aufwendig getrennt werden. Die wichtigsten gefördertsten Mineralien sind Monazit, ein Lanthanoid-Thorium-Phosphat $((\text{Ln,Th})\text{PO}_4)$, Bastnäsit, ein Lanthanoid-Fluorocarbonat (LnFCO_3) und Xenotim $((\text{Y,Ln})\text{PO}_4)$.^[2] Eine zusätzliche Vergesellschaftung mit radioaktiven Elementen wie z.B. dem Actinoid Thorium im Monazit erschwert die Auftrennung, welche heutzutage mittels Ionenaustauschern oder Flüssig-Flüssig-Extraktion erfolgt, zusätzlich.^[2, 4] Bedeutende Lagerstätten der Seltenerdmetalle befinden sich in China, Australien, Brasilien, Vietnam, Russland und Indien. Aufgrund des großen wirtschaftlichen Aufwandes, welcher bei der Förderung und Auftrennung nötig ist, findet eine industrielle Gewinnung aktuell hauptsächlich in China statt.^[5]

In der Industrie finden die Seltenerden vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. So dienen sie zum Beispiel als Leuchtstoffe in Displays und Bildschirmen, als Sicherheitsmerkmal in Eurobanknoten, als Trägermaterial (CeO_2) in der Abgaskatalyse und als Material für Nd:YAG-Laser ($\text{YAG} = \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$).^[2-4, 6]

Eine weitere Anwendung der Lanthanoide stellen Magnete dar. Weil fast alle Lanthanoide paramagnetisch sind, können sie in Kombination mit ferromagnetischen Metallen wie Eisen äußerst starke Permanentmagnete bilden (z.B. Nd₂Fe₁₄B).^[2-3]

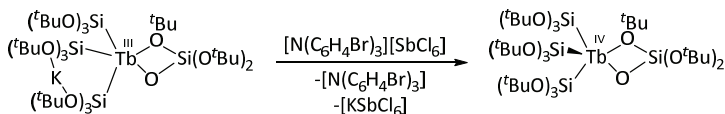
Für das Verständnis der chemischen Eigenschaften der Lanthanoide ist ihr Atomaufbau von entscheidender Bedeutung. Da die 4f-Orbitale nur eine geringe radiale Ausdehnung besitzen und zudem energetisch tiefer liegen als die 6s- und 5d-Orbitale, nehmen sie – mitsamt ihrer mit steigender Ordnungszahl sukzessive steigenden Besetzung – nur einen geringen Einfluss auf die Chemie der Lanthanoide.^[2, 4, 7] Als Konsequenz hieraus sind sich die Lanthanoide untereinander in ihren chemischen Eigenschaften (z.B. Oxidationsstufen, Koordinationschemie (siehe unten)) sehr ähnlich.

Trotz der geringen radialen Ausdehnung der 4f-Orbitale sind sie aufgrund ihrer Größe und diffusen Geometrie nur schlecht in der Lage, die Kernladung effektiv abzuschirmen. In der Folge kommt es mit steigender Ordnungszahl zu einer höheren effektiven Kernladung. Die dementsprechend stärkere Anziehung der Elektronen in den äußeren 6s- und 5d-Orbitalen resultiert in einer Kontraktion der Ionenradien (siehe Tabelle 1.1-1). Dieser Effekt wird als Lanthanoidenkontraktion bezeichnet.^[4]

Tabelle 1.1-1: Ionenradien der dreiwertigen Lanthanoide mit Koordinationszahl 6.^[4]

Kation	Ionenradius [Å]	Kation	Ionenradius [Å]
La ³⁺	1.172	Tb ³⁺	1.063
Ce ³⁺	1.15	Dy ³⁺	1.052
Pr ³⁺	1.13	Ho ³⁺	1.04
Nd ³⁺	1.123	Er ³⁺	1.03
Pm ³⁺	1.11	Tm ³⁺	1.02
Sm ³⁺	1.098	Yb ³⁺	1.008
Eu ³⁺	1.087	Lu ³⁺	1.001
Ga ³⁺	1.078		

Zusätzlich zu dem Effekt der Lanthanoidenkontraktion resultiert aus dem oben beschriebenen Atomaufbau auch ein starker Einfluss auf die Redoxchemie der Lanthanoide. So folgt aus der energetischen Lage der 4f-Orbitale und ihrer Kernnähe für diese eine höhere Ionisierungsenergie gegenüber den 6s- und 5d-Orbitalen, wodurch bei Oxidation zuerst die Elektronen aus den beiden letztgenannten Orbitalen entfernt werden. Dies führt dazu, dass für alle Lanthanoide die Oxidationsstufe +III (allgemeine Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^n$ ($n = 0-14$)) die häufigste und stabilste ist, womit sich auch die Zusammenlegung mit den Elementen der Gruppe 3 (Scandium, Yttrium und Lanthan, ($n = 0$)) zu den Seltenerdmetallen erklärt.^[2] Neben der Oxidationsstufe +III sind für die Chemie der Lanthanoide in Lösung noch die Oxidationsstufen +II (siehe Kapitel 1.1.2) und +IV relevant. Für die Oxidationsstufe +IV ist das Redoxpaar Ce(IV)/Ce(III) am längsten bekannt, da es als einziges in wässriger Lösung stabil ist.^[2] Es wird – neben der bereits erwähnten Anwendung als Trägermaterial in der Abgaskatalyse – zum Beispiel auch in der Cerimetrie verwendet.^[4] In molekularen Verbindungen konnte ebenfalls lange Zeit nur Ce(IV) mittels sterisch anspruchsvoller Liganden stabilisiert werden.^[8-9] Seit kurzem sind allerdings auch erste Beispiele für die Stabilisierung molekularer Verbindungen von Tb(IV) und Pr(IV) in organischen Lösungsmitteln bekannt (Schema 1.1-1).^[10-12]



Schema 1.1-1: Darstellung einer molekularen Tb(IV)-Verbindung nach Mazzanti *et al.*^[11]

Als weitere Folge des diffusen Charakters der 4f-Orbitale und deren schwacher Wechselwirkung mit potentiellen Liganden besitzen die Lanthanoide – im Gegensatz zu den Übergangsmetallen – nur eine sehr geringe Neigung zur Ausbildung von Rückbindungen bzw. kovalenten Bindungen im Allgemeinen, sodass es mit vielen Neutralliganden (z.B. CO, Phosphane) keine oder nur sehr wenige Komplexe gibt. Stattdessen wird die Chemie der stark elektropositiven Lanthanoide von deren Ionen geprägt, die als starke Lewis-Säuren nach Pearsons HSAB-Prinzip (hard and soft acids and bases)^[13-15] elektrostatische Wechselwirkungen und nicht gerichtete Bindungen präferieren, wodurch bevorzugt ionische Komplexe mit negativ geladenen Liganden ausgebildet werden.^[2] Aufgrund der vergleichsweise großen Ionenradien wird die Koordinationschemie der Lanthanoide dabei von

hohen Koordinationszahlen (6–12) geprägt, sodass nur durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Liganden auch geringere Koordinationszahlen (2–4) erreicht werden können.^[2-4]

Im Zuge der Entdeckung des Ferrocens im Jahr 1951 und der hierbei eingeführten Ligandenklasse der Cyclopentadienyl-Anionen (Cp), welche aufgrund ihres ionischen Charakters gut für die Umsetzung mit Lanthanoiden geeignet sind, gelang 1954 durch Wilkinson und Birmingham die Darstellung der ersten Organolanthanoidverbindung $[\text{Cp}_3\text{Ln}]$.^[16-17] Diese Entdeckung führte zur Synthese vieler weiterer Cyclopentadienyl-Lanthanoidverbindungen, welche die Chemie der Lanthanoidorganyle stark prägten.^[18] Andere häufig verwendete Liganden in der Organometallchemie der Lanthanoide sind z.B. Amidinate (siehe Kapitel 1.3), Amide oder Alkoholate. In Folge ihrer hohen Lewis-Azidität ist die Chemie der Lanthanoidorganyle durch eine hohe Luft- und Wasserempfindlichkeit sowie einer starken Neigung zur Adduktbildung mit harten Lewis-Basen (z.B. OH^- , Cl^- , O^{2-}) gekennzeichnet.^[2]

Die Synthese von Organolanthanoidverbindungen eröffnete zudem neue Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Katalyse. So wurden bereits 1982 durch Watson Lutetium-Alkyl- und Hydrid-Verbindungen als analoge Ziegler-Natta-Katalysatoren in der Polymerisation von Ethylen beschrieben.^[19] Aufgrund der im Vergleich zu den Edelmetallen geringen Kosten der Lanthanoide sowie ihrer hohen Aktivität als Lewis-Säuren und ihrer relativ geringen Toxizität ist die Verwendung in verschiedenen katalytischen Verfahren zu einer ihrer wichtigsten Anwendungen geworden.^[5, 20-30] Beispiele für aktuelle Forschungsthemen in diesem Bereich stellen unter anderem Hydrosilylierungen,^[31-33] Hydroaminierungen^[25-26, 34] sowie die hochaktuelle Photoredoxkatalyse mit Cer dar.^[35-36]

1.1.2 Divalente Lanthanoidverbindungen

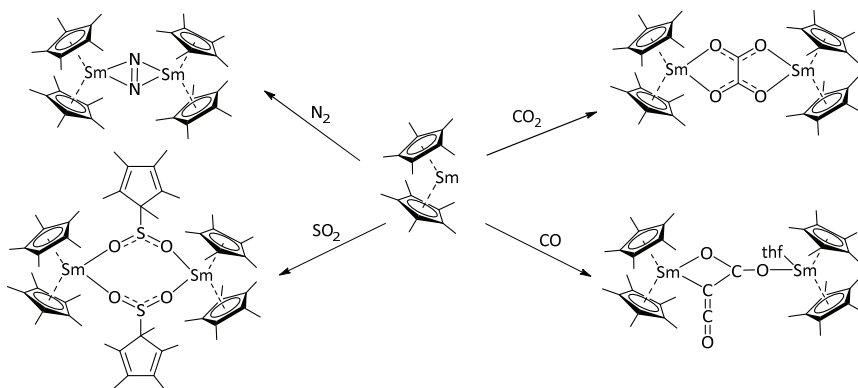
Außer in den beschriebenen Oxidationsstufen +III und +IV können alle Lanthanoide auch in der Oxidationsstufe +II vorliegen. Hierbei waren die seit den 1920er Jahren in Lösung und im Festkörper zugänglichen divalenten Lanthanoide Eu(II), Yb(II) und Sm(II) für lange Zeit die einzigen bekannten Beispiele und werden daher auch als klassische divalente Lanthanoide bezeichnet.^[37-38] Dies lässt sich mit den Reduktionspotentialen der Ln(III/II)-Redoxpaare erklären (siehe Tabelle 1.1-2). Während die drei oben genannten divalenten Ionen durch eine halb bzw. ganz (Eu: $4f^7$, Yb: $4f^{14}$) oder nahezu halb gefüllte (Sm: $4f^6$) 4f-Schale stabilisiert werden, wurde für die anderen divalenten Lanthanoide lange Zeit angenommen, dass sie aufgrund ihrer hohen Reaktivität als extrem starke Reduktionsmittel alle gängigen Lösungsmittel zersetzen und somit nur im Festkörper zugänglich sind.^[37]

Tabelle 1.1-2: Geschätzte Standardreduktionspotentiale (+/-0.2 V) für die Ln(III)/Ln(II)-Redoxpaare, basierend auf experimentellen, spektroskopischen und thermodynamischen Daten (SHE = Standardwasserstoffelektrode).^[37]

Ln	Potential (V vs SHE)	Ln	Potential (V vs SHE)
Eu	-0.35	Pr	-2.7
Yb	-1.15	Ho	-2.9
Sm	-1.55	Er	-3.1
Tm	-2.3	La	-3.1
Dy	-2.5	Ce	-3.2
Nd	-2.6	Tb	-3.7
Pm	-2.6	Gd	-3.9
Lu	-2.7		

Die klassischen divalenten Lanthanoide sind etablierte Reduktionsmittel für Eielektronen-Transfer-Reaktionen (single electron transfer, SET).^[39] Hierbei hat Sm(II), aufgrund des betragsmäßig höchsten Reduktionspotentials der entsprechenden Ln(III/II)-Redoxpaare, innerhalb der klassischen divalenten Lanthanoide die weitgefächertesten Anwendungen gefunden.^[38] Das prominenteste Beispiel in der organischen Chemie ist hierbei das Kagan-Reagenz (SmI_2).^[40-42] In der Organometallchemie ist die Vielfalt verwendeter SET-Reagenzien deutlich höher.^[43] Hervorzuheben ist hier die Sandwichverbindung Samarocen [$\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{thf})_2$]

(Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl-Anion), welche erstmals 1981 durch Evans *et al.* synthetisiert werden konnte und mittels Sublimation auch lösungsmittelfrei erhalten werden kann.^[44-46] Aufgrund der guten Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und der hohen Reaktivität als SET-Reagenz (durch die stärker Elektronen schiebenden Liganden Cp* gegenüber den Iodiden ist Samarocen ein stärkeres Reduktionsmittel als Samariumdiiodid)^[47] bei gleichzeitig noch guter Handhabbarkeit im Labor wurde Samarocen in den darauffolgenden Jahren in einer Vielzahl verschiedener Reaktionen verwendet.^[48] Besonders bemerkenswert ist hierbei die Aktivierung kleiner Moleküle wie CO₂,^[49] CO,^[50] SO₂^[51] und sogar N₂ (Schema 1.1-2).^[52]

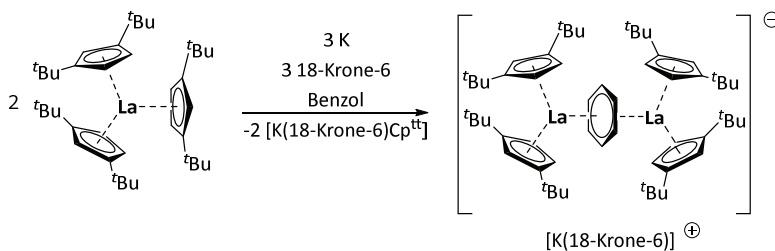


Schema 1.1-2: Übersicht über die Aktivierung kleiner, gasförmiger Moleküle mit Samarocen.

Darüber hinaus wurde auch die Reaktivität gegenüber organischen Molekülen wie zum Beispiel Styrol und Ethen oder Chalkogenen wie S₈ untersucht.^[53-54] In jüngster Zeit wurde Samarocen ebenfalls für die reduktive Synthese von neuartigen Polypniktidverbindungen genutzt, auf welche in den folgenden Kapiteln (1.2.3 und 1.2.4) näher eingegangen werden soll. Ein zusätzliches aktuelles Forschungsgebiet im Bereich der klassischen divalenten Lanthanoidverbindungen ist ihre Anwendung als Photokatalysatoren, da sich ihre Reaktivität durch Bestrahlung mit UV-Licht erhöhen lässt.^[55-56]

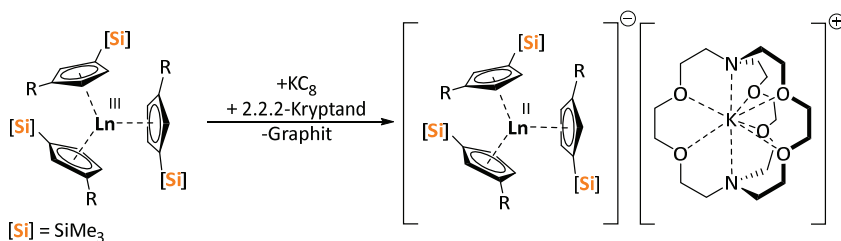
Vor ungefähr 25 Jahren konnte die Reihe der divalenten Lanthanoide schließlich durch die Synthese und Anwendung der Diiodide von Tm(II), Dy(II) und Nd(II) erweitert werden.^[57-59] So konnte zum Beispiel für TmI₂ und DyI₂ gezeigt werden, dass sie, wie SmI₂, auch in der organischen Synthese genutzt werden können.^[59-60] Aufgrund der hohen Reaktivität dieser

drei Diiodide ist die Anzahl der hieraus (zum Beispiel über Salzmetathese) erhaltenen molekularen divalenten Verbindungen allerdings begrenzt.^[38] Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist $[\text{Cp}^{\text{ttt}}_2\text{Tm}]$ ($\text{Cp}^{\text{ttt}} = \eta^5\text{-1,2,4-(tBu)}_3\text{C}_5\text{H}_2$).^[38, 61] Analog zum Samarocen konnte auch für diese hochreaktiven Verbindungen Folgechemie wie zum Beispiel die Aktivierung von N_2 oder die Reduktion einfacher organischer Substrate gezeigt werden.^[38] Lappert *et al.* gelang es schließlich 1998 den ersten divalenten Lanthanokomplex zu synthetisieren und kristallographisch zu charakterisieren (Schema 1.1-3).^[62]



Schema 1.1-3: Synthese der ersten molekularen Verbindung von La(II) durch Lappert *et al.* ($\text{tBu} = \text{tert-Butyl}$).^[62]

Der dabei verfolgte Ansatz, zuerst trivalente Verbindungen der Lanthanoide darzustellen, in welchen diese von drei sterisch anspruchsvollen Liganden koordiniert werden, um bei der anschließenden Reduktion eine erhöhte sterische Abschirmung und Stabilisierung der hochreaktiven Metallzentren zu erhalten, erwies sich im Anschluss als deutlich effektiver als die Darstellung über die Diiodide und ermöglichte den Zugang zu den nicht-klassischen divalenten Lanthanoidverbindungen abseits von Tm(II), Dy(II) und Nd(II). So gelang Evans *et al.* aufbauend darauf die Synthese von molekularen divalenten Verbindungen aller nicht-klassischen Lanthanoide (Schema 1.1-4).^[37, 63]



R = H; Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu
 R = SiMe₃ Ln = La, Ce, Pr, Nd

Schema 1.1-4: Synthese molekularer divalenter Verbindungen aller Lanthanoide nach Evans *et al.*^[64]

Neben der Kategorisierung in klassisch und nicht-klassisch lassen sich die divalenten Lanthanoide heutzutage auch nach ihren elektronischen Grundzuständen einteilen: hierbei kann unterschieden werden zwischen solchen mit einem $4f^{n+1}$ Grundzustand (Eu(II), Yb(II), Sm(II), Tm(II), Dy(II) und Nd(II)) und solchen mit einem $4f^n5d^1$ Grundzustand.^[65-66] Kürzlich konnte allerdings nachgewiesen werden, dass der Grundzustand für Dy und Nd in Abhängigkeit vom Ligandensystem wechseln kann.^[67]

Wie gezeigt wurde, hat sich die Synthese von Verbindungen der nicht-klassischen divalenten Lanthanoide sowie die Untersuchung ihrer Eigenschaften in den letzten Jahren rasant entwickelt. So sind inzwischen zum Beispiel Einzelmolekülmagnete mit diesen bekannt.^[68] Im Gegensatz hierzu ist die Folgechemie mit solchen nicht-klassischen Verbindungen allerdings noch sehr begrenzt und, abgesehen von der bereits erwähnten Aktivierung kleiner anorganische Moleküle wie N_2 , auf einfache organische Moleküle wie zum Beispiel Naphthalin beschränkt.^[69]

1.2 Polypniktidverbindungen

1.2.1 Allgemeines

Als Polypniktide oder Polypnictogenide werden die Polyanionen der Gruppe 15 Elemente (E = P, As, Sb, Bi) bezeichnet. Diese stellen, neben den Polyanionen der Gruppen 14 und 16, prominente Beispiele für Vertreter der Verbindungsklasse der Zintl-Anionen dar.^[70]

Zintl-Anionen wurden erstmals durch Joannis im Jahr 1891 beobachtet, als dieser Blei bzw. Antimon mit Natrium in flüssigem Ammoniak unter starker Grün- bzw. Rotfärbung löste.^[71] 1931 erkannte Zintl nach weiteren Arbeiten von Peck und Smyth zur Stöchiometrie der erhaltenen Verbindungen,^[72-73] dass das Lösen binärer intermetallischer Phasen wie Na_4Pb_9 in flüssigem Ammoniak zu den gleichen Resultaten führt, was eine starke Verwandtschaft von löslichen Polyanionen zu salzartigen, intermetallischen Phasen nahelegte.^[74-75] Für den ersten strukturellen Nachweis von Polyanionen ($[\text{Sn}_9]^{4-}$ und $[\text{Sb}_7]^{3-}$) mittels Röntgenkristallographie bedurfte es weiterer 45 Jahre.^[76-78] Ausgehend davon rückte die Untersuchung solcher Verbindungen zunehmend in den Fokus und entwickelte sich zu einem schnell wachsenden Forschungsgebiet.^[79-81] Im Verlauf der Zeit konnte so eine große Anzahl verschiedener Struktur motive für die Polyanionen der Gruppe 15 (siehe Abb. 1.2-1) charakterisiert werden, welche zumeist durch die Reduktion der entsprechenden Pnictogene mit Alkalimetallen erhalten wurden. Während für die Beschreibung der Clusterstrukturen der Gruppe 14 Polyanionen meist die Wade'schen Regeln verwendet werden,^[82-83] lassen sich die Bindungssituationen der Polypniktide aufgrund ihrer höheren Tendenz zur Ausbildung lokalisierter Bindungen oftmals mit der 8-N-Regel beschreiben (falls gegeben unter Einbeziehung von Mehrfachbindungen).^[70] In weiterer Folge dieser Tendenz kann für die Polypniktide zudem vermehrt die Bildung kleiner polyanionischer Ringe und Ketten (bis hin zum hantelförmigen $[\text{Bi}_2]^{2-}$) beobachtet werden.^[70, 84]

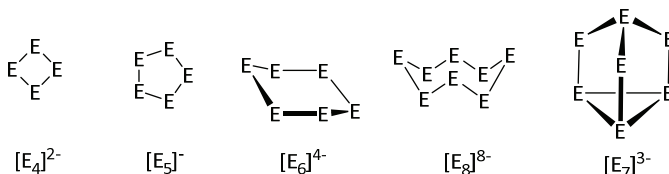


Abbildung 1.2-1: Auswahl von Strukturmotiven einiger Zintl-Anionen der Gruppe 15.^[85] Sowohl $[\text{E}_5]^{-}$ als auch $[\text{E}_6]^{4-}$ können dabei planar oder aber nicht-planar vorliegen.

Hierbei ist vor allem die 6π -Aromatizität der Anionen $[E_4]^{2-}$ und $[E_5]^-$ bemerkenswert, welche als "lone-pair"-Aromatizität bezeichnet wird. Im Gegensatz zu Kohlenwasserstoffen findet die Delokalisierung hier hauptsächlich außerhalb des Ringes über die Bindungen und freien Elektronenpaare statt.^[70] Aufgrund ihrer großen strukturellen Vielfalt sowie ihrer Löslichkeit und der damit verbundenen vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten bieten die Polypnictide ein enormes Synthesepotential in der Organometallchemie. Im Rahmen dieser Arbeit soll der Fokus auf die Verwendung von Polypnictiden als Liganden in der d- und 4f-Element-Organometallchemie gelegt werden. Für eine ausführlichere Betrachtung anderer Gebiete – wie die Verwendung im Bereich der Clusterchemie oder die Funktionalisierung und Stabilisierung mit organischen Liganden – sei deshalb auf die Literatur verwiesen.^[70, 81]

1.2.2 d-Metall-Polypnictogene und d-Metall-Polypnictide

In der Chemie der Übergangsmetalle hat die Untersuchung von molekularen Verbindungen, die Polypnictogene (neutrale E_x -Moleküle) und Polypnictide als Liganden verwenden, bereits eine lange Tradition und ist ein etabliertes Forschungsgebiet. Aufgrund des Umfangs und der Anzahl der verschiedenen Verbindungen sollen im Folgenden nur einzelne ausgewählte Beispiele exemplarisch erläutert werden.

1.2.2.1 Verbindungen der leichteren Pnictogene Phosphor und Arsen

Bei der Synthese von d-Metall-Verbindungen der Polypnictogene und Polypnictide dienen die E_4 -Tetraeder von Phosphor (weißer Phosphor) und Arsen (gelbes Arsen) oftmals als wichtige Ausgangsverbindungen.^[86-88] Unter milden Bedingungen agieren diese als Zwei-Elektronen-Donorliganden.^[89-90] Beispielhaft hierfür sind die 2015 durch Scheer *et al.* dargestellten Verbindungen $[(\text{NacNacCu})_2(E_4)]$ ($E = \text{P, As}$; $\text{NacNac} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(2,6\text{-isopropyl-C}_6\text{H}_3)]_2$), welche zugleich als E_4 -Transfer-Reagenz dienen können.^[91] Unter weniger milden Bedingungen (reaktivere Verbindungen, erhöhte Temperaturen, Photolyse) kommt es meist zu einer Aktivierung der tetraedrischen Einheiten durch E-E-Bindungsbrüche mit eventuell anschließenden Umlagerungen oder Folgereaktionen, was wiederum in einer großen strukturellen Vielfalt verschiedener Polypnictogene und Polypnictide mündet.^[86-87, 92-93] So können unter anderem neben kleineren E_2 - und E_3 -Einheiten ebenfalls schmetterlingsartige E_4 -Struktur motive oder planare E_4 -Einheiten erhalten werden (siehe Abbildung 1.2-2).