

1 Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Lanthanoide	1
1.1.1	Allgemeines	1
1.1.2	Divalente Lanthanoidverbindungen	5
1.2	Polypnictidverbindungen	9
1.2.1	Allgemeines	9
1.2.2	d-Metall-Polypnictogene und d-Metall-Polypnictide	10
1.2.3	f-Element-Polypnictide	14
1.2.4	d/f-Element-Polypnictide	16
1.3	Lanthanoid-Amidinat-Komplexe	18
2	Aufgabenstellung	20
3	Ergebnisse und Diskussion	22
3.1	Synthese neuartiger Samarium-d-Metall-Polypnictogenverbindungen der schwereren Gruppe 15 Homologen As und Sb	22
3.1.1	Einführung und Motivation	22
3.1.2	Reduktion von $[\{\text{Cp}^{\text{I}}\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-As}_2)]$	25
3.1.3	Reduktion von $[\{\text{Cp}^{\text{I}}\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-Sb}_2)]$	30
3.1.4	Theoretische Betrachtungen	34
3.1.5	Zusammenfassung und Ausblick	36
3.2	Untersuchungen des Ligandensystems Pentabenzylcyclopentadien in der Chemie divalenter Lanthanoidverbindungen	38
3.2.1	Einführung und Motivation	38
3.2.2	Reduktion von Diphenyldichalkogeniden mit $[\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Sm}]$	39
3.2.3	Reduktion von d-Metall-Carbonylkomplexen mit $[\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Sm}]$	42
3.2.4	Übertragung auf Thulium und Dysprosium	47
3.2.5	Zusammenfassung und Ausblick	49

3.3	Synthese neuartiger f- sowie d/f-Element-Polypniktide mittels nicht-klassischer divalenter Lanthanoidverbindungen	50
3.3.1	Einführung und Motivation	50
3.3.2	Synthese nicht-klassischer divalenter Lanthanoidverbindungen	52
3.3.3	Reduktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-E}_5)]$ (E = P, As) mit nicht-klassischen divalenten Lanthanoidverbindungen	57
3.3.4	Aktivierung von Arsen-Nanopartikeln mit nicht-klassischen divalenten Lanthanoidverbindungen	76
3.3.5	Zusammenfassung und Ausblick	86
3.4	Synthese heterobimetallischer Lanthanoid-Münzmetallkomplexe	88
3.4.1	Einführung und Motivation	88
3.4.2	Synthese der Lanthanoidkomplexe	90
3.4.3	Synthese der heterobimetallischen Komplexe	94
3.4.4	Optische Eigenschaften	101
3.4.5	Zusammenfassung und Ausblick	104
4	Experimentalteil	105
4.1	Allgemeines zur Durchführung und Analytische Methoden	105
4.1.1	Allgemeine Arbeitstechniken	105
4.1.2	Trocknung von Lösungsmitteln	105
4.1.3	NMR-Spektroskopie	106
4.1.4	IR-Spektroskopie	106
4.1.5	Elementaranalyse	106
4.1.6	Massenspektrometrie	106
4.2	Synthesevorschriften und Analytik	107
4.2.1	Synthese literaturbekannter Ausgangsverbindungen	107
4.2.2	Synthese von $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_2\text{As}_2\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2]$ (1)	108

4.2.3	Synthese von $[\{(\text{Cp}^{\text{Me}4\text{nPr}})_2\text{Sm}\}_2\text{As}_2\{\text{Cp}^t\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2]$ (2) und $[\{(\text{Cp}^{\text{Me}4\text{nPr}})_2\text{Sm}\}_2\text{As}_4\{\text{Cp}^t\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2]$ (3)	109
4.2.4	Synthese von $[(\text{Cp}^*\text{Sm})_2\text{Sb}_4\{\text{Cp}^t\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2]$ (4)	109
4.2.5	Synthese von $[\{(\text{Cp}^{\text{Me}4\text{nPr}})_2\text{Sm}\}_2\text{Sb}_4\{\text{Cp}^t\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2]$ (5)	110
4.2.6	Synthese von $[\text{Cp}^{\text{Bz}5}_2\text{Sm}(\text{SePh})]$ (6)	111
4.2.7	Synthese von $[\text{Cp}^{\text{Bz}5}_2\text{Sm}(\text{TePh})]$ (7)	111
4.2.8	Synthese von $[(\text{Cp}^{\text{Bz}5}_2\text{Sm})_2\{(\mu\text{-CO})_2\text{Co}(\text{CO})_2\}_2]$ (8)	112
4.2.9	Synthese von $[(\text{Cp}^{\text{Bz}5}_2\text{Sm})_2\{(\mu\text{-CO})_2\text{Mn}(\text{CO})_3\}_2]$ (9)	112
4.2.10	Synthese von $[\text{Cp}^{\text{Bz}5}_2\text{TmCl}]$ (10)	113
4.2.11	Synthese von $[\text{Cp}^{\text{Bz}5}_2\text{DyCl}]$ (11)	113
4.2.12	Synthese von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})][(\text{Cp}''_2\text{Ce})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (12, A (Ce))	114
4.2.13	Synthese von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]_2[(\text{Cp}''_2\text{Ce})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (13, B (Ce))	115
4.2.14	Synthese von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]_2[(\text{Cp}''_2\text{Nd})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (14, B (Nd))	115
4.2.15	Allgemeine Vorschrift für die Reduktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (15, 16, 17)	116
4.2.16	Allgemeine Vorschrift für die Reduktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ (18, 19, 20)	117
4.2.17	Synthese von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})][\text{Cp}''_2\text{La}(\text{P}_7)\text{FeCp}^*]$ (21)	119
4.2.18	Synthese von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{toluol})][\text{Cp}''_2\text{Nd}(\text{P}_7)\text{FeCp}^*]$ (22)	120
4.2.19	Synthese von $[\{\text{K}(18\text{-Krone-6})\}(\text{Cp}''_2\text{Ce})_2(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_7)]$ (23)	120
4.2.20	Synthese von $[\{\text{K}(18\text{-Krone-6})\}(\text{Cp}''_2\text{Ce})_2(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_7)]$ (23) und $[\{\text{K}(18\text{-Krone-6})\}_2(\text{Cp}''_2\text{Ce})_2(\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_{14})]$ (24)	121
4.2.21	Synthese von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})][(\text{Cp}''_2\text{Nd})_2(\mu\text{-}\eta^3\text{-}\eta^3\text{-As}_3)]$ (25) , $[\{\text{K}(18\text{-Krone-6})\}(\text{Cp}''_2\text{Nd})_2(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_7)]$ (26) , $[\{\text{K}(18\text{-Krone-6})\}_2(\text{Cp}''_2\text{Nd})_2(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_7)]$ (27) und $[\{\text{K}(18\text{-Krone-6})\}_2(\text{Cp}''_2\text{Nd})_2(\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_{14})]$ (28)	122
4.2.22	Synthese von $[\{\text{K}(18\text{-Krone-6})\}_2(\text{Cp}''_2\text{Nd})_2(\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_{14})]$ (28)	122
4.2.23	Allgemeine Vorschrift für die Synthese von $[(\text{dpfam})_3\text{Ln}]$ mit Ln = Tb (29) , La (30) , Nd (31)	123
4.2.24	$[(\text{dpfam})_3\text{LaAg}][\text{OTf}]$ (32)	125

4.2.25	[(dpfam) ₃ LaAu][OTf] (33)	126
4.2.26	[(dpfam) ₃ NdAg][OTf] (34).....	127
4.2.27	[(dpfam) ₃ NdAu][OTf] (35)	127
5	Kristallographischer Anhang.....	129
5.1	Datensammlung und Verfeinerung	129
5.2	Anmerkungen zu den kristallographischen Verfeinerungen.....	130
5.3	Kristallographische Daten der Verbindungen	133
5.3.1	[(Cp* ₂ Sm) ₂ As ₂ {Cp ^t Mo(CO) ₂ }] ₂ (1)	133
5.3.2	[{(Cp ^{Me4nPr}) ₂ Sm] ₂ As ₂ {Cp ^t Mo(CO) ₂ }] ₂ (2)	134
5.3.3	[{(Cp ^{Me4nPr}) ₂ Sm] ₂ As ₄ {Cp ^t Mo(CO) ₂ }] ₂ (3)	135
5.3.4	[(Cp* ₂ Sm) ₂ Sb ₄ {Cp ^t Mo(CO) ₂ }] ₂ (4)	136
5.3.5	[{(Cp ^{Me4nPr}) ₂ Sm] ₂ Sb ₄ {Cp ^t Mo(CO) ₂ }] ₂ (5)	137
5.3.6	[Cp ^{Bz5} ₂ Sm(SePh)] (6)	138
5.3.7	[Cp ^{Bz5} ₂ Sm(TePh)] (7)	139
5.3.8	[(Cp ^{Bz5} ₂ Sm) ₂ {(μ-CO) ₂ Co(CO) ₂ }] (8)	140
5.3.9	[(Cp ^{Bz5} ₂ Sm) ₂ {(μ-CO) ₂ Mn(CO) ₃ }] (9)	141
5.3.10	[Cp ^{Bz5} ₂ TmCl] (10)	142
5.3.11	[Cp ^{Bz5} ₂ DyCl] (11)	143
5.3.12	[K(18-Krone-6)(thf)] ₂ [(Cp ^{''} ₂ Ce) ₂ (μ-η ⁶ :η ⁶ -C ₆ H ₆)] (13, B (Ce))	144
5.3.13	[K(18-Krone-6)(thf)] ₂ [(Cp ^{''} ₂ Nd) ₂ (μ-η ⁶ :η ⁶ -C ₆ H ₆)] (14, B (Nd))	145
5.3.14	[K(18-Krone-6)][Cp ^{''} ₂ La(μ-η ⁴ :η ⁴ -P ₅)FeCp*] (15)	146
5.3.15	[K(18-Krone-6)][Cp ^{''} ₂ Ce(μ-η ⁴ :η ⁴ -P ₅)FeCp*] (16)	147
5.3.16	[K(18-Krone-6)][Cp ^{''} ₂ Nd(μ-η ⁴ :η ⁴ -P ₅)FeCp*] (17)	148
5.3.17	[K(18-Krone-6)][Cp ^{''} ₂ La(μ-η ⁴ :η ⁴ -As ₅)FeCp*] (18).....	149
5.3.18	[K(18-Krone-6)][Cp ^{''} ₂ Ce(μ-η ⁴ :η ⁴ -As ₅)FeCp*] (19)	150
5.3.19	[K(18-Krone-6)][Cp ^{''} ₂ Nd(μ-η ⁴ :η ⁴ -As ₅)FeCp*] (20).....	151
5.3.20	[K(18-Krone-6)(thf)][Cp ^{''} ₂ La(P ₇)FeCp*] (21)	152

5.3.21	[K(18-Krone-6)(toluol)][Cp'' ₂ Nd(P ₇)FeCp*] (22)	153
5.3.22	[[K(18-Krone-6)](Cp'' ₂ Ce) ₂ (μ ₃ -η ² :η ² :η ² -As ₇)] (23)	154
5.3.23	[[K(18-Krone-6)] ₂ (Cp'' ₂ Ce) ₂ (μ ₄ -η ² :η ² :η ² -As ₁₄)] (24)	155
5.3.24	[K(18-Krone-6)][(Cp'' ₂ Nd)(μ-η ³ :η ³ -As ₃)] (25)	156
5.3.25	[[K(18-Krone-6)](Cp'' ₂ Nd) ₂ (μ ₃ -η ² :η ² :η ² -As ₇)] (26)	157
5.3.26	[[K(18-Krone-6)] ₂ (Cp'' ₂ Nd)(μ ₃ -η ² :η ² :η ² -As ₇)] (27)	158
5.3.27	[[K(18-Krone-6)] ₂ (Cp'' ₂ Nd) ₂ (μ ₄ -η ² :η ² :η ² -As ₁₄)] (28)	159
5.3.28	[(dpfam) ₃ Tb] (29)	160
5.3.29	[(dpfam) ₃ La] (30)	161
5.3.30	[(dpfam) ₃ Nd] (31)	162
5.3.31	[(dpfam) ₃ LaAg][OTf] (32)	163
5.3.32	[(dpfam) ₃ LaAu][OTf] (33)	164
5.3.33	[(dpfam) ₃ NdAg][OTf] (34)	165
5.3.34	[(dpfam) ₃ NdAu][OTf] (35)	166
5.3.35	[(dpfam) ₃ NdOAU][OTf] (35a)	167
6	Zusammenfassung (Summary)	168
6.1	Zusammenfassung	168
6.2	Summary	176
7	Literaturverzeichnis	184
8	Anhang	194
8.1	Abkürzungsverzeichnis	194
8.2	Persönliche Angaben	198
8.2.1	Lebenslauf	198
8.2.2	Konferenzbesuche	199
8.2.3	Publikationen	199
	Danksagung	201