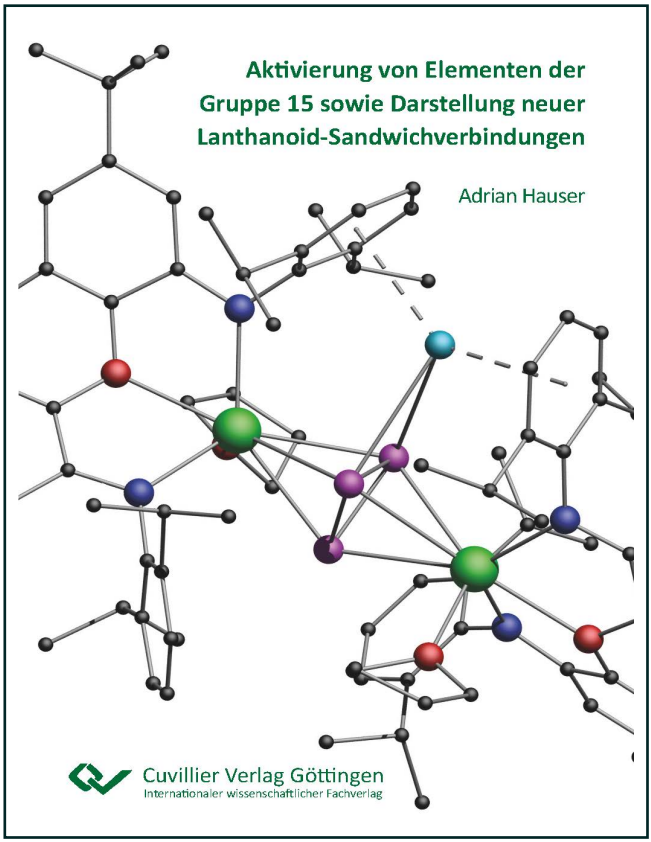
Adrian Hauser (Autor)

Aktivierung von Elementen der Gruppe 15 sowie Darstellung neuer Lanthanoid-Sandwichverbindungen



https://cuvillier.de/de/shop/publications/8750

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: https://cuvillier.de

1. Einleitung

1.1 Die Lanthanoide

Unter dem Begriff der Lanthanoide („dem Lanthan ähnlich“, Suffix -oid für „ähnlich“) werden ursprünglich die 14, im Periodensystem auf das Lanthan (La) folgenden, Elemente der Ordnungszahl 58-71 zusammengefasst. Hierzu zählen Cer (Ce), Praseodym (Pr), Neodym (Nd), Promethium (Pm), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm), Ytterbium (Yb) und Lutetium (Lu). Nach heutiger IUPAC Definition wird das Lanthan zweckmäßig zur Gruppe der Lanthanoide (Ln) hinzugezählt. Häufig werden diese Elemente aufgrund ihrer Elektronenkonfiguration und Anordnung im Periodensystem auch als 4f-Elemente bezeichnet. Darüber hinaus findet der Begriff Seltenerdmetalle Verwendung, wobei dieser zusätzlich die d-Block Elemente Scandium (Sc) und Yttrium (Y) mit einschließt.[1,2] Entgegen des durch den Namen suggerierten Eindrucks sind die Elemente der seltenen Erden mit einem Massenanteil von 0.01 % in der Erdkruste nicht nur in geringen Mengen vertreten. Die irreführende Namensgebung ist auf die Zeit ihrer Entdeckung zurückzuführen, da die Elemente zuerst aus seltenen Mineralien in Form von Oxiden (früher „Erden“) isoliert wurden.[1,3,4] Tatsächlich tritt das häufigste Element der Lanthanoide, das Cer, beispielsweise öfter in der Erdkruste auf als Blei, Arsen oder Antimon. Selbst Thulium, eines der seltensten Elemente der Gruppe, ist häufiger anzutreffen als Silber und Gold.[5] Allgemein folgt die Häufigkeit der Lanthanoide, wie auch die anderer Elemente, der Harkins‘schen Regel, wonach Elemente mit gerader Ordnungszahl häufiger vorkommen als solche mit ungerader.[1,6]

Aufgrund ihrer ähnlichen chemischen Eigenschaften kommen die Lanthanoide in der Natur untereinander vergesellschaftet vor, wobei zwischen Cerit- und Yttererden unterschieden wird. Ähnliche Ionenradien der früheren Lanthanoide (Ce-Gd) begünstigen dabei eine Vergesellschaftung mit dem Lanthan (Ceriterden), die späteren (Gd-Lu) mit dem Yttrium (Yttererden). Die bedeutendsten Mineralien für die Gewinnung der Lanthanoide sind neben dem Monazit [(Th, Ln)((P, Si)O_4)] und dem Bastnäsit [(Ln)(CO_3F)] für die leichteren Lanthanoide, das Xenotim [(Y, Ln)(PO_4)] für die schwereren Elemente. Eine bis heute große Herausforderung bei der Gewinnung von Lanthanoiden stellt der schwierige Auftrennungsprozess dar, welcher heutzutage meist durch Flüssig-Flüssig-Extraktion oder

Ionenaustausch erfolgt. Hierbei liegen die wichtigsten Abbaustätten für die industrielle Gewinnung von Lanthanoiden in China.[1,3,7] Um aus der daraus folgenden Importabhängigkeit von China zu entkommen, soll laut wissenschaftlichem Dienst des Deutschen Bundestages in Zukunft mehr auf die Erschließung neuer Lagerstätten sowie das Recycling von Lanthanoiden gesetzt werden.[8] Gerade im Bereich des Recyclings besteht die Hoffnung den Aufreinigungsprozess durch effizientere Extraktion, beispielsweise mit Hilfe von Proteinen, wirtschaftlich rentabler zu gestalten und gleichzeitig die Umweltbelastung zu reduzieren.[7,9,10]

In unserer modernen und technologisierten Gesellschaft stoßen die seltenen Erden nicht nur aus wissenschaftlicher Sicht auf großes Interesse, sondern besitzen bereits heute einen breiten industriellen Anwendungsbereich. Oft unbemerkt sind sie in unserem täglichen Leben allgegenwertig. So sind sie beispielsweise für die Farbgebung im Smartphone Display mitverantwortlich, fungieren als Sicherheitsmerkmal auf Eurobanknoten oder werden als Permanentmagnete in Windkraftanlagen und in der Datenspeicherung eingesetzt.[7,11,12] Darüber hinaus finden sie Anwendung in der modernen medizinischen Diagnostik als Kontrastmittel für die Magnetresonanztomographie (MRT) und in der Lasertechnologie als Nd:YAG Laser (YAG: $Y_3Al_5O_{12}$).[13-15]

Das bereits erwähnte vergleichbare chemische Verhalten der Lanthanoide sowie das damit einhergehende vergesellschaftete Auftreten dieser, beruht auf dem Aufbau ihrer Elektronenhülle. Besonders die energetisch günstigere Lage der 4f-Orbitale, relativ zu den 6s- und 5d-Orbtialen, ist hierbei relevant. Die geringe radiale Ausdehnung der 4f-Orbitale, aufgrund des Fehlens einer Knotenebene, führt zudem zu einem Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der 4f-Elektronen näher am Atomkern als es bei den 6s- und 5d-Elektronen der Fall ist.[16] Dies wiederum hat zur Folge, dass die Elektronen in kernnahen 4f-Orbitalen wenig Einfluss auf die chemische Bindung der Lanthanoide besitzen und das Ligandenfeld kaum beeinflussen.[1,3] Eine weitere Folge der Kernnähe der 4f-Elektronen ist die besondere Stabilität der Oxidationsstufe +III mit der allgemeinen Elektronenkonfiguration $[Xe]4f^n$ (n = 1-14) (Tabelle 1.1). So werden im Zuge von Oxidationsprozessen die energetisch höher liegenden 6s- und 5d-Elektronen zuerst entfernt. Anhand der Stabilität des dreiwertigen Oxidationsszustands kann die chemische Verwandtschaft zu den dreiwertigen Kationen der Gruppe 3 (Sc, Y und La) rationalisiert werden.[3]

Eine weitere Besonderheit der 4f-Elemente ist die Lanthanoidenkontraktion, welche die Abnahme der Ionenradien der dreiwertigen Lanthanoide mit steigender Ordnungszahl beschreibt. Die diffuse Form der 4f-Orbitale führt dazu, dass f-Elektronen die Kernladung nur beschränkt abschirmen. Mit steigender Ordnungszahl steigt somit auch die effektive Kernladung überdurchschnittlich an, was eine stärkere Anziehung der äußeren 6s- und 5d-Orbitale mit sich bringt und in einer Kontraktion der Ionenradien resultiert (Tabelle 1.1).[1,16] Dieser Effekt wird zusätzlich durch relativistische Kontraktion der 6s- und 5p-Orbitale verstärkt.[17]

Tabelle 1.1: Elektronenkonfiguration sowie Ionenradien bei Koordinationszahl (KZ) 6 der Seltenen Erden.[1]

Element	Elektronen-konfiguration Ln^0	Elektronen-konfiguration Ln^{III}	Ionenradius Ln^{III} in [Å] KZ = 6
Sc	$[Ar]3d^14s^2$	[Ar]	0.89
Y	$[Kr]4d^15s^2$	[Kr]	1.04
La	$[Xe]5d^16s^2$	[Xe]	1.17
Ce	$[Xe]4f^15d^16s^2$	$[Xe]4f^1$	1.15
Pr	$[Xe]4f^36s^2$	$[Xe]4f^2$	1.13
Nd	$[Xe]4f^46s^2$	$[Xe]4f^3$	1.12
Pm	$[Xe]4f^56s^2$	$[Xe]4f^4$	1.11
Sm	$[Xe]4f^66s^2$	$[Xe]4f^5$	1.10
Eu	$[Xe]4f^76s^2$	$[Xe]4f^6$	1.09
Gd	$[Xe]4f^75d^16s^2$	$[Xe]4f^7$	1.08
Tb	$[Xe]4f^96s^2$	$[Xe]4f^8$	1.06
Dy	$[Xe]4f^{10}6s^2$	$[Xe]4f^9$	1.05
Ho	$[Xe]4f^{11}6s^2$	$[Xe]4f^{10}$	1.04
Er	$[Xe]4f^{12}6s^2$	$[Xe]4f^{11}$	1.03
Tm	$[Xe]4f^{13}6s^2$	$[Xe]4f^{12}$	1.02
Yb	$[Xe]4f^{14}6s^2$	$[Xe]4f^{13}$	1.01
Lu	$[Xe]4f^{14}5d^16s^2$	$[Xe]4f^{14}$	1.00

Die Oxidationsstufe +III stellt für alle Lanthanoide die stabilste dar, ist aber keinesfalls die einzig zugängliche. Molekulare Verbindungen in höherer Oxidationsstufe wie beispielsweise

+IV waren jedoch bis ins Jahr 2019 auf Ce^{IV} beschränkt.[18,19] Dies ist vor allem auf die Elektronenkonfiguration ([Xe]$4f^0$) des vierwertigen Cers und der hieraus resultierenden Stabilität in wässriger Lösung zurückzuführen.[3] Durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Liganden gelang es La Pierre und Mazzanti *et al.* das Spektrum molekularer Ln^{IV}-Verbindungen in den letzten Jahren auf Tb^{IV} und Pr^{IV} zu erweitert.[20-24] Höher oxidierte Spezies der Oxidationsstufe +V konnten bisher lediglich in der Gasphase und in fester Edelgasmatrix in Form oxidischer Pr^{V}-Verbindungen beobachtet werden.[25,26]Auf niedervalente Verbindungen der Lanthanoide soll in Kapitel 1.1.1 genauer eingegangen werden.

Die ersten Organometallverbindungen der Lanthanoide konnten in Form von [Cp_3Ln^{III}] (Cp = Cyclopentadienyl) von Birmingham und Wilkinson dargestellt werden.[27] Die Verwendung des Cp-Liganden war hierbei kein Zufall. Aufgrund der beschriebenen schwachen radialen Ausdehnung und der damit einhergehenden schwachen Wechselwirkung der 4f-Orbitale mit Ligandenorbitalen bilden Lanthanoidionen kaum kovalente Bindungen aus. Stattdessen gehen die Lanthanoide, welche nach Pearsons HSAB Prinzip (*hard and soft acids and bases*) als harte Lewis-Säuren eingestuft werden, bevorzugt elektrostatische Wechselwirkungen mit harten Lewis-Basen (z.B. OH^-, Cl^-, O^{2-}) ein und bilden stabile Lewis-Säure-Base-Addukte.[3,28-30] Dies führt zur Bevorzugung ionischer Ligandensysteme wie Cp-Derivaten, Amidinaten, Amiden und Alkoholaten.[1,31] Verbindungen mit weichen Neutralliganden (Phosphane, Carbonyle, N-Heterocyclische Carbene), wie sie in der Chemie der d-Metalle weit verbreitet sind, sind für Lanthanoide kaum bekannt bzw. instabil.[1,3] Zudem bevorzugen Verbindungen der Lanthanoide, aufgrund der relativ großen Ionenradien ihrer Kationen, meist große Koordinationszahlen (KZ = 6-12 oder höher) und chelatisierende Ligandensysteme. Für kleinere Koordinationszahlen (KZ = 2-4) ist die Verwendung sterisch anspruchsvoller Systeme zwingend notwendig, da entsprechende Verbindungen ansonsten sehr instabil gegenüber nukleophilen Angriffen sind.[1,3,32]

1.1.1 Divalente Lanthanoidverbindungen

Eine große Anzahl an Lanthanoidhalogeniden in der Oxidationsstufe +II sind im Festkörper schon seit vielen Jahren bekannt.[33-37] In Lösung hingegen wurde lange Zeit davon ausgegangen, dass die Chemie der zweiwertigen Lanthanoide auf die „klassischen“ divalenten Lanthanoide Sm^{II}, Eu^{II} und Yb^{II} begrenzt ist.[38-40] Grund hierfür ist der synthetisch relativ leichte Zugang und die einfache Handhabung der jeweiligen Diiodide, was auf der

Elektronenkonfiguration dieser drei zweiwertigen Lanthanoide beruht. Durch nahezu halb gefüllte (Sm^{II}: $4f^6$) sowie halb und vollständig gefüllte (Eu^{II}: $4f^7$, Yb^{II}: $4f^{14}$) 4f-Schalen wird die Oxidationsstufe +II stabilisiert. Dieser Effekt spiegelt sich auch in den Reduktionpotentialen der Ln^{III}/Ln^{II}-Redoxpaare wider (Tabelle 1.2).[41] Die wohl am weitesten verbreitete divalente Lanthanoidverbindung ist das $Sm^{II}I_2$, auch Kagan-Reagenz genannt.[42,43] Aufgrund des höchsten Reduktionspotentials innerhalb der Reihe der „klassischen“ Lanthanoide findet sie breite Anwendung als SET-Reagenz (*single electron transfer*) in der organischen Synthese.[44]

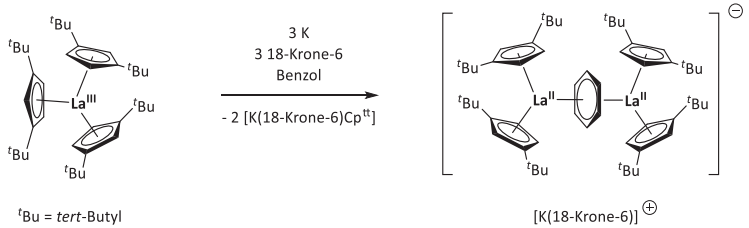
Tabelle 1.2: Elektronenkonfiguration zweiwertiger Seltenen Erden[45-47] sowie geschätzte Ln^{III}/Ln^{II} Standardreduktionspotentiale basierend auf experimentellen, spektroskopischen und thermodynamischen Daten (SHE = Standardwasserstoffelektrode).[41]

Element	Elektronen-konfiguration Ln^{II}	Potential Ln^{III}/Ln^{II} [V] vs SHE
Sc	$[Ar]3d^1$	-2.09[48]
Y	$[Kr]4d^1$	-2.8
La	$[Xe]5d^1$	-3.1
Ce	$[Xe]4f^2/4f^15d^1$	-3.2
Pr	$[Xe]4f^25d^1$	-2.7
Nd	$[Xe]4f^4/4f^35d^1$	-2.6
Pm		-2.6
Sm	$[Xe]4f^6$	-1.55
Eu	$[Xe]4f^7$	-0.35
Gd	$[Xe]4f^75d^1$	-3.9
Tb	$[Xe]4f^9/4f^85d^1$	-3.7
Dy	$[Xe]4f^{10}/4f^95d^1$	-2.5
Ho	$[Xe]4f^{10}5d^1$	-2.9
Er	$[Xe]4f^{11}5d^1$	-3.1
Tm	$[Xe]4f^{13}$	-2.3
Yb	$[Xe]4f^{14}$	-1.15
Lu	$[Xe]4f^{14}5d^1$	-2.7

In der metallorganischen Chemie werden darüber hinaus eine Vielzahl an SET-Reagenzien basierend auf einem divalenten Sm^{II}-Zentrum verwendet.[49-51] Prominentestes Beispiel in

diesem Zusammenhang ist das Samarocen [$(Cp^*)_2Sm^{II}$] (Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl), welches aufgrund stärker elektronenschiebender Liganden im Vergleich zu Samariumdiiodid ein höheres Reduktionspotential aufweist.[38,52,53] Die vielseitige Anwendung von [$(Cp^*)_2Sm^{II}$] als Reduktionsmittel zur Aktivierung kleiner Moleküle und Elemente ist in der Literatur ausführlich beschrieben.[54-59] Ziel aktueller Forschung ist es, das Reduktionspotential von Eu^{II}, dem mildesten Reduktionsmittel aller zweiwertigen Lanthanoide, durch Anregung mit sichtbarem Licht zu erhöhen und so photokatalytische Reaktionen zu ermöglichen.[60]

Durch Arbeiten von Evans und Bochkarev *et al.*, welche die Synthese der Diiodide des Nd^{II}, Dy^{II} und Tm^{II} in Lösung ermöglichten, wurde die Bandbreite an zweiwertigen Lanthanoiddiiodiden in kondensierter Phase verdoppelt. Diese zeigten sich in Folgereaktionen jedoch aufgrund ihrer hohen Reaktivität oftmals ungeeignet zur Synthese metallorganischer Verbindungen.[61-64] In späteren Arbeiten konnte durch Reduktion einer dreiwertigen Tm^{III}-Vorstufe die molekulare Verbindung [$(Cp^{ttt})_2Tm^{II}$] (Cp^{ttt} = 1,2,4-Tris(*tert*-butyl)cyclopentadienyl) erhalten werden, welche erst kürzlich zur reduktiven Oligomerisierung von Kohlenstoffmonoxid verwendet wurde.[65,66] Der größte Meilenstein in der Synthese „nicht-klassischer“ divalenter Lanthanoidverbindungen war jedoch die von Lappert *et al.* demonstrierte Synthese des ersten divalenten La^{II}-Komplexes (**I**) mit Cp^{tt}-Liganden (Cp^{tt} = 1,3-Bis(*tert*-butyl)cyclopentadienyl) (Schema 1.1).[67]



I

Schema 1.1: Von Lappert *et al.* beschriebene Synthese des ersten divalenten Organolanthankomplexes (**I**). Später erfolgte durch Evans *et al.* die kristallographische Charakterisierung der Verbindung mit Cp‘‘ Liganden (Cp‘‘ = 1,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl).[67,68]

In weiteren Arbeiten, welche hauptsächlich auf Evans *et al.* zurückgehen, konnten in den folgenden Jahren sämtliche „nicht-klassischen“ Lanthanoide, abgesehen vom radioaktiven Promethium, in Form divalenter molekularer Verbindungen erhalten werden. Dies gelang

ebenfalls über einen reduktiven Ansatz ausgehend von dreiwertigen Lanthanoidkomplexen mit sterisch anspruchsvollen Liganden.[47,69-71] Kürzlich konnten durch Verwendung solcher „nicht-klassischer“ divalenter Lanthanoidverbindungen eine Serie an gemischten d/f-Polypnictogenide (Kapitel 1.2.2) dargestellt werden.[72]

Neben der historisch gewachsenen Einteilung in „klassische“ und „nicht-klassische“ Lanthanoide ist heutzutage auch eine Klassifizierung nach der Elektronenkonfiguration des Grundzustands gebräuchlich. Wie in Tabelle 1.2 gezeigt, kann in Relation zu den dreiwertigen Kationen zwischen Lanthanoiden mit zusätzlichem Elektron in einem der 5d-Orbitale und solchen ohne unterschieden werden. Daraus ergibt sich für die zweiwertigen Lanthanoidionen Nd^{II}, Sm^{II}, Eu^{II}, Dy^{II}, Tm^{II} und Yb^{II} ein allgemeiner $4f^{n+1}$ Grundzustand, während die Übrigen mit einem $4f^n5d^1$ Grundzustand zusammengefasst werden können.[73,74] Hier gilt zu beachten, dass für Nd^{II} und Dy^{II} der Grundzustand vom jeweiligen Ligandensystem abhängig ist und bei Ce^{II} und Tb^{II} keine eindeutige Aussage getroffen werden kann (Tabelle 1.2).[46,47]

1.1.2 Sandwichverbindungen der Lanthanoide

In der metallorganischen Chemie werden Verbindungen, in welchen ein Zentralatom oder -ion von zwei planaren, aromatischen und zyklischen Ligandensystemen koordiniert wird, als Sandwichverbindungen bezeichnet. Handelt es sich bei den Liganden um zwei Cp-Einheiten, wird klassischerweise von Metallocenen gesprochen.[1] Das erste und weit verbreitetste Metallocen stellt das von Kealy und Pauson im Jahr 1951 synthetisierte Ferrocen $[Fe^{II}(Cp)_2]$ dar.[75] Kurz darauf gelang es Fischer und Wilkinson die Struktur dieser archetypischen Verbindung aufzuklären, was die Tür zur modernen Organometallchemie öffnete.[76,77] Die strenge Definition der Metallocene gilt heutzutage im wissenschaftlichen Sprachgebrauch nicht verbindlich. So werden unter anderem auch Sandwichverbindungen mit größeren zyklischen Liganden wie beispielsweise dem Cyclononatetraenid (Cnt^-) ($[(\eta^9\text{-Cnt})_2Ln^{II}]$, Lanthanidocene, Abbildung 1.1, **II**) oder dem Cyclooctatetraendiid (Cot^{2-}) der Form $[(\eta^8\text{-Cot})_2Ln^{III/IV}/An^{IV}]$ (An = Actinoide) (z.B. Uranocen und Cerocen, Abbildung 1.1, **III**) als Metallocene bezeichnet.[78-81] Homoleptische, rein auf Kohlenstoff basierte Sandwichkomplexe der Lanthanoide konnten bisher mit Ringen der Größe neun[80,82], acht[81,83-88], sechs[89,90] und fünf[52,53,91-93] synthetisiert werden. Lanthanoidverbindungen mit zwei sechsgliedringen, neutralen Ringen wie beispielsweise $[\{\eta^6\text{-1,3,5-}C_6H_3(^tBu)_3\}_2Gd^0]$ (Abbildung 1.1, **IV**) sind, aufgrund der nullwertigen Oxidationsstufe des Lanthanoids,

synthetisch nur durch Kokondensation des entsprechenden Metalldampfs mit dem Liganden zugänglich.[89,94] Bei der Betrachtung des basenfreien Samarocens [$(Cp^*)_2Sm^{II}$] (Abbildung 1.1, **V**), fällt im Vergleich zu den anderen gezeigten Beispielen die Abweichung der erwarteten linearen Geometrie auf. Diese *bent*-Metallocen Struktur mit einem Ct-Sm^{II}-Ct (Ct = Zentroid) Winkel von 140.1° beruht auf dipolaren Wechselwirkungen zu benachbarten Molekülen und van-der-Waals-Anziehungen zwischen den Methylsubstituenten der Cp-Liganden. Ein ähnlicher Effekt ist bei den abgewinkelten Strukturen der Erdalkalimetallocene zu beobachten.[95]

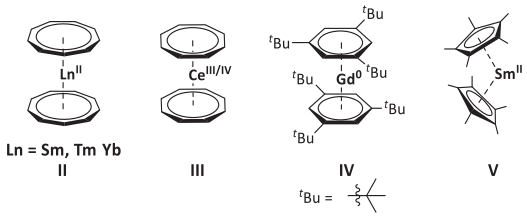


Abbildung 1.1: Exemplarische Darstellung kohlenstoffbasierter, homoleptischer Sandwichverbindungen der Lanthanoide.[53,80,81,89] Unterschiedliche Studien über die Oxidationsstufe des Cers in Cerocen **III** schlagen die Oxidationsstufe +III mit formalen $(Cot)^{1.5-}$-Liganden, ein Ce^{IV}-Ion mit formalen $(Cot)^{2-}$-Liganden oder aber intervalente Zustände vor.[96,97]

Komplexe mit zwei viergliedrigen Kohlenstoffringen sind für Lanthanoide ebenfalls bekannt, zählen jedoch im klassischen Sinne nicht zu den Sandwichkomplexen, da es aufgrund interner Protonentransferprozesse zur Cyclometallierung der Trimethylsilylgruppen der verwendeten Cyclobutadienyl Ligandensysteme kommt.[98,99] Für Verbindungen der Lanthanoide mit dem siebengliedrigen, dreifach negativ geladenen Cycloheptatrienyl-Liganden sind bisher nur zwei strukturelle Beispiele bekannt, welche jedoch nicht als klassische Sandwichkomplexe bezeichnet werden können. Hierbei handelt es sich um anti-bimetallische bzw. inverse Sandwichverbindungen.[100,101]

Neben den gezeigten homoleptischen Beispielen sind nur wenige heteroleptische Sandwichverbindungen mit rein kohlenstoffbasierten Liganden bekannt.[102-104] Ein Beispiel aus der jüngeren Vergangenheit sind die sogenannten „Supersandwich“ Verbindungen, bestehend aus einem neungliedrigen $(Cnt)^-$ und einem achtgliedrigen $(Cot)^-$ Liganden, welche 2019 von der Gruppe um P. W. Roesky *et al.* dargestellt wurden.[105] Darüber hinaus entwickelte sich die Forschung der letzten Jahre im Bereich der Sandwichkomplex der

4f-Elemente hin zur Synthese immer größerer Multidecker.[106-114] Einige Beispiele für solche hetero- und homoleptischen Lanthanoid-Multidecker sind in Abbildung 1.2 gezeigt.

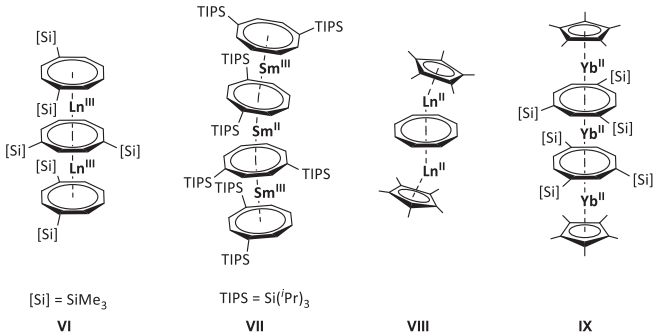


Abbildung 1.2: Beispiele homo- und heteroleptischer Lanthanoid-Multidecker.[106,111,112,114]

Sowohl einfache Sandwichverbindungen der Lanthanoide als auch ihre Multidecker haben in den letzten Jahren großes Aufsehen in der aktuellen Forschung erregt. Neben den einzigartigen Strukturmotiven sind vor allem die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen von großem Interesse. Auf der Suche nach immer leistungsfähigeren Einzelmolekülmagneten (*single molecule magnets*, SMMs), also Moleküle, welche nach initialer Magnetisierung ihr magnetisches Moment für eine gewisse Zeit beibehalten, sind gerade Erbium und Dysprosium Sandwichverbindungen in den Blickpunkt der synthetischen Organometallchemie geraten.[103,115-120]

1.2 Die Pnictogene

Zu den Pnictogenen (Pn) (pniktos (griech.) = erstickt) gehören die Elemente der 15. Gruppe des Periodensystems. Neben dem Stickstoff (N) zählen hierzu Phosphor (P), Arsen (As), Antimon (Sb) und Bismut (Bi).[1,2] Das künstlich erzeugte, äußerst instabile Moscovium (Mc) bleibt außenvor.[121,122] Die allgemeine Valenzelektronenkonfiguration s^2p^3 begünstigt die häufigsten Oxidationsstufen -3, +3 und +5.[4] Stickstoff nimmt nicht nur wegen seiner namensgebenden Eigenschaft (Stickstoffgruppe), sondern auch wegen seines Vorkommens unter Normalbedingungen als gasförmiger Distickstoff (N_2) und seiner relativen Häufigkeit auf der Erde eine besondere Rolle ein. So besteht ein Großteil unserer Atemluft mit 78.09 Vol.-% aus N_2, was mehr als 99 % des auf der Erde vorkommenden Stickstoffs entspricht.[1,123] Das schwerere Homolog Phosphor kommt aufgrund seiner höheren Reaktivität im Vergleich zu Stickstoff in der Natur nur in gebundener Form, hauptsächlich in Phosphaten, vor und zählt zu einem der sechs biogenen Elementen.[4,124] In seiner elementaren Form tritt Phosphor in verschiedensten Konfigurationen auf. Hierzu zählen unter anderem der weiße Phosphor (P_4), welcher die reaktivste und giftigste Modifikation darstellt und durch Erhitzen unter Ausschluss von Sauerstoff in den luftstabilen, roten Phosphor umgewandelt werden kann. Bei katalytischer Umwandlung von weißem Phosphor oder Umwandlung bei hohem Druck entsteht schwarzer Phosphor, die thermodynamisch stabilste Modifikation.[4] Beim nächstschwereren Element der Pnictogene handelt es sich um das Arsen, welches zu den klassischen Halbleitern zählt und somit dem Trend innerhalb der Gruppe folgt, nachdem der metallische Charakter mit steigender Ordnungszahl zunimmt.[4] Arsen tritt ebenfalls in verschiedenen Modifikationen auf, von welchen das graue, metallische Arsen, die stabilste darstellt. Diese besteht aus dicht gepackten, kondensierten As_6-Ringen in Sesselkonformation (Schema 1.2).[125,126] Durch Kondensation von Arsendampf (Sublimationspunkt graues Arsen: 616 °C) wird das metastabile gelbe Arsen erhalten, welches isostrukturell zu weißem Phosphor als As_4 Tetraeder vorliegt.[4,126,127] Bei Temperaturen über 20 °C oder der Einwirkung von Licht findet eine Umwandlung zurück zum grauen Arsen statt (Schema 1.2).[128] Aufgrund seiner hohen Reaktivität wird das gelbe Arsen in der anorganischen Synthesechemie häufig zur Darstellung verschiedenster Polyarsenide verwendet.[126] Die Herausforderungen und Problematiken in der Verwendung von As_4 werden in Kapitel 1.2.3 genauer erläutert.