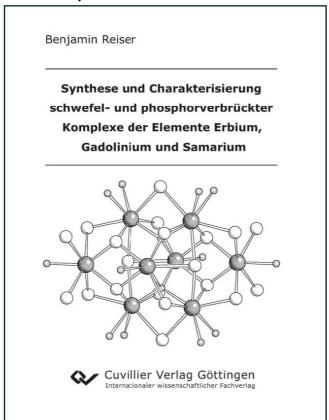


Benjamin Reiser (Autor)

Synthese und Charakterisierung schwefel- und phosphorverbrückter Komplexe der Elemente Erbium, Gadolinium und Samarium



https://cuvillier.de/de/shop/publications/1026

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

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung			1			
	1.1.	Die G	eschichte der Seltenerdmetalle	1			
	1.2.	Die Cl	hemie der Seltenerdmetalle	8			
2.	Auf	gabens	tellung	11			
3.	Ergebnisse und Diskussion						
	3.1.	Vorbe	merkungen zu den Abbildungen	12			
	3.2.	Synthe	esekonzepte zur Darstellung der Komplexverbindungen mit Sama-				
		rium,	Erbium und Gadolinium	13			
	3.3.	Umset	zungen mit $[CpSmCl_2]$	14			
		3.3.1.	$Molek \ddot{u}lstruktur\ von\ [(CpSm)_3(PPh)(HPPh)_3Cl(thf)_3]\ (\underline{\bf 1}) . . .$	14			
		3.3.2.	$Molek \ddot{u}lstruktur\ von\ [(CpSm)_4(PPh)(P_2Ph_2)Cl_4(thf)_4]\ (\underline{\textbf{2}}) . . .$	19			
		3.3.3.	$Molek \ddot{u}lstruktur\ von\ [(CpSm)_4Cl_2(SPh)_6]\ (\underline{\textbf{3}})\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .$	23			
		3.3.4.	$Molek \ddot{u}lstruktur \ von \ [(CpSm(thf))_4 Cl_4 (PhPO_3)_2] \ (\underline{\textbf{4}}) $	27			
	3.4.	Umset	zungen mit $[Cp_2SmCl]$	31			
		3.4.1.	$Molek \ddot{u}lstruktur\ von\ [(Cp_2Sm(thf)SPh)_2]\ (\underline{\bf 5})\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .$	31			
		3.4.2.	$Molek \ddot{u}lstruktur\ von\ [(Cp_2SmCl(thf))_2]\ (\underline{\bf 6})\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .$	33			
	3.5.	Umset	zungen mit $[CpErCl_2]$	35			
		3.5.1.	$Molek \ddot{u}lstruktur\ von\ [(CpEr)_3(PPh)(HPPh)_3Cl(thf)_3]\ (\underline{\textbf{7}})\ .\ .\ .\ .\ .$	35			
		3.5.2.	Molekülstruktur von [(CpEr) ₄ (μ_4 -O)Cl ₃ (PPh)(P ₂ Ph ₂)(P ₄ Ph ₄)] (<u>8</u>)	37			
	3.6.	Umset	zungen mit $[CpGdCl_2]$	41			
		3.6.1.	$Molek \ddot{u}lstruktur \ von \ [(CpGd)_3(PPh)(HPPh)_3Cl(thf)_3] \ (\underline{\bf 9}) . . .$	41			
		3.6.2.	Molekülstruktur von [(CpGd) ₆ (μ_6 -O)(μ_3 -O) ₂ (SPh) ₆] (<u>10</u>)	43			
	3.7.	Umset	zung mit $GdCl_3$	46			
		3.7.1.	$Molek \ddot{u}lstruktur\ von\ [Gd_8Cl_{20}O_2(thf)_{10}]\ (\underline{\bf 11})\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .$	46			
	3.8.	Synthe	esekonzept zur Darstellung heterodimetallischer Komplexe von				
		Eisen,	Kobalt und Kupfer	50			

3.9.	Umset	zungen mit $FeCl_2$	50
	3.9.1.	${\rm Molek\"{u}lstruktur\ von\ [(CuPPh_3)_2FeCl(SPh)_3]\ (\underline{\bf 12})\ \dots\ \dots\ \dots\ }$	50
	3.9.2.	$\label{eq:control_form} {\rm Molek\"{u}lstruktur\ von\ [Fe_3Cl_4(dme)_5][(FeCl)_4(SPh)_6]\ (\underline{\bf 13})} $	54
	3.9.3.	Molekülstruktur von	
		$[(\mathrm{CuPPh_3})_4\mathrm{Fe_3}(\mathrm{SPh})_9\mathrm{Cl}][(\mathrm{CuPPh_3})_4\mathrm{Fe_3}(\mathrm{SPh})_{10}]\ (\underline{14}) $	59
3.10.	. Umset	zungen mit $CoCl_2$	66
	3.10.1.	$\label{eq:cocucl3} {\rm Molek\"{u}lstruktur\ von\ [CoCuCl_3(PPh_3)(dppm)]\ (\underline{\bf 15})} .\ .\ .\ .\ .\ .$	66
	3.10.2.	Molekülstruktur von $[Co_6(\mu_3-S)_8(PPh_3)_6]$ (<u>16</u>)	69
3.11.	. Umset	zung mit CuCl	73
	3.11.1.	Molekülstruktur von $[Cu_3(Ph_2P^nPrS)_3]$ (<u>17</u>)	73
Exp	erimen	teller Teil	76
4.1.	Allgen	neines	76
	4.1.1.	Arbeitstechnik	76
	4.1.2.	Lösungsmittel	76
	4.1.3.	Spektroskopische Untersuchungen und Elementaranalyse	76
4.2.	Darste	ellung der Ausgangsverbindungen	77
	4.2.1.	Reinigung von $SmCl_3 \cdot 6H_2O$	77
	4.2.2.	Cracken von Dicyclopentadien	78
	4.2.3.	Darstellung von NaCp	78
	4.2.4.	Darstellung von $[CpSmCl_2\cdot 3THF]$	78
	4.2.5.	Darstellung von Ph_2P^nPrSH	79
	4.2.6.	Darstellung von $S(SiMe_3)_2$	79
	4.2.7.	Darstellung von $PhSSiMe_3$	80
	4.2.8.	Darstellung von NaSPh	81
	4.2.9.	Reinigung von CuCl	81
	4.2.10.	Darstellung von [CuOAc]	81
	4.2.11.	Trocknen von FeCl ₂ ·5H ₂ O	82
4.3.	Darste	ellung der Komplexverbindungen	82
	4.3.1.	Darstellung von [(CpSm) ₃ (PPh)(HPPh) ₃ Cl(thf) ₃] ($\underline{1}$)·3THF	82
	3.10. 3.11. Exp. 4.1.	3.9.1. 3.9.2. 3.9.3. 3.10. Umset 3.10.1. 3.10.2. 3.11. Umset 3.11.1. Experiment 4.1. Allgem 4.1.1. 4.1.2. 4.1.3. 4.2.1 4.2.2. 4.2.3. 4.2.4. 4.2.5. 4.2.6. 4.2.7. 4.2.8. 4.2.9. 4.2.10. 4.2.11.	3.9.1. Molekülstruktur von [(CuPPh ₃) ₂ FeCl(SPh) ₃] (12) 3.9.2. Molekülstruktur von [Fe ₃ Cl ₄ (dme) ₅ (FeCl) ₄ (SPh) ₆ (13) 3.9.3. Molekülstruktur von [(CuPPh ₃) ₄ Fe ₃ (SPh) ₉ Cl (CuPPh ₃) ₄ Fe ₃ (SPh) ₁₀ (14) 3.10. Umsetzungen mit CoCl ₂ 3.10.1. Molekülstruktur von [CoCuCl ₃ (PPh ₃)(dppm)] (15) 3.10.2. Molekülstruktur von [Co ₆ (μ ₃ -S) ₈ (PPh ₃) ₆] (16) 3.11. Umsetzung mit CuCl 3.11.1. Molekülstruktur von [Cu ₃ (Ph ₂ P ⁿ PrS) ₃ (17) Experimenteller Teil 4.1. Allgemeines 4.1.1. Arbeitstechnik 4.1.2. Lösungsmittel 4.1.3. Spektroskopische Untersuchungen und Elementaranalyse 4.2.1 Reinigung von SmCl ₃ -6H ₂ O 4.2.2. Cracken von Dicyclopentadien 4.2.3. Darstellung von NaCp 4.2.4. Darstellung von [CpSmCl ₂ -3THF] 4.2.5. Darstellung von Ph ₂ P ⁿ PrSH 4.2.6. Darstellung von S(SiMe ₃) ₂ 4.2.7. Darstellung von PhSSiMe ₃ 4.2.8. Darstellung von CuCl 4.2.10. Darstellung von [CuOAc] 4.2.11. Trocknen von FeCl ₂ -5H ₂ O 4.3. Darstellung der Komplexverbindungen

		4.3.2.	Darstellung von $[(CpSm)_4(PPh)(P_2Ph_2)Cl_4(thf)_4]$ (2)·2THF	83
		4.3.3.	Darstellung von $[(CpSm)_4Cl_2(SPh)_6]$ (3)·2THF	83
		4.3.4.	Darstellung von [(CpSm(thf)) ₄ Cl ₄ (PhPO ₃) ₂] ($\underline{\bf 4}$)·THF	84
		4.3.5.	Darstellung von $[(Cp_2Sm(thf)SPh)_2]$ ($\underline{\bf 5}$)·2THF	84
		4.3.6.	Darstellung von $[(Cp_2SmCl(thf))_2]$ ($\underline{\bf 6}$)·2THF	85
		4.3.7.	$ \ {\rm Darstellung \ von \ [(CpEr)_3(PPh)(HPPh)_3Cl(thf)_3]} \ (\underline{7}) \cdot {\rm Toluol} . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ .$	85
		4.3.8.	$ \text{Darstellung von} \left[(\text{CpEr})_4(\mu_4\text{-O})\text{Cl}_3(\text{PPh})(\text{P}_2\text{Ph}_2)(\text{P}_4\text{Ph}_4) \right] (\underline{\textbf{8}}) \cdot 6\text{THF} $	86
		4.3.9.	Darstellung von [(CpGd) ₃ (PPh)(HPPh) ₃ Cl(thf) ₃] ($\underline{9}$)·3THF	86
		4.3.10.	Darstellung von $[(CpGd)_6(\mu_6-O)(\mu_3-O)_2(SPh)_6]$ (<u>10</u>)	87
		4.3.11.	Darstellung von $[Gd_8Cl_{20}O_2(thf)_{10}]$ (<u>11</u>)	88
		4.3.12.	Darstellung von $[(CuPPh_3)_2FeCl(SPh)_3]$ (<u>12</u>)·4DME	88
		4.3.13.	Darstellung von $[Fe_3Cl_4(dme)_5][(FeCl)_4(SPh)_6]$ (13)	88
		4.3.14.	Darstellung von	
			$[(CuPPh_3)_4Fe_3(SPh)_9Cl][(CuPPh_3)_4Fe_3(SPh)_{10}] \ (\underline{\bf 14})\cdot 4DME . . .$	89
		4.3.15.	${\rm Darstellung\ von\ [CoCuCl_3(PPh_3)(dppm)]\ (\underline{\bf 15})\ \dots\ \dots\ \dots\ \dots}$	89
		4.3.16.	Darstellung von $[Co_6(\mu_3-S_8(PPh_3)_6]$ (<u>16</u>)	90
		4.3.17.	Darstellung von $[Cu_3(Ph_2P^nPrS)_3]$ (<u>17</u>)	90
5.	Kris	tallstru	kturuntersuchungen	91
	5.1.	Allgem	neines	91
	5.2.	Kristal	lographische Daten	94
		5.2.1.	$[(\mathrm{CpSm})_3(\mathrm{PPh})(\mathrm{HPPh})_3\mathrm{Cl}(\mathrm{thf})_3]\ (\underline{1})\cdot 3\mathrm{THF} \ldots \ldots \ldots$	94
		5.2.2.	$[(\mathrm{CpSm})_4(\mathrm{PPh})(\mathrm{P}_2\mathrm{Ph}_2)\mathrm{Cl}_4(\mathrm{thf})_4]\ (\underline{2})\cdot 2\mathrm{THF} \ldots \ldots \ldots$	97
		5.2.3.	$[(\mathrm{CpSm})_4\mathrm{Cl}_2(\mathrm{SPh})_6]\ (\underline{3}) \cdot 2\mathrm{THF}\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .$	100
		5.2.4.	$[(\mathrm{CpSm}(\mathrm{thf}))_4\mathrm{Cl}_4(\mathrm{PhPO}_3)_2]\ (\underline{4})\cdot\mathrm{THF}\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$	103
		5.2.5.	$[(\mathrm{Cp_2Sm}(\mathrm{thf})\mathrm{SPh})_2] \ (\underline{5}) \cdot 2\mathrm{THF} \ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	105
		5.2.6.	$[(\mathrm{Cp_2SmCl}(\mathrm{thf}))_2] \ (\underline{6}) \cdot 2\mathrm{THF} \ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	107
		5.2.7.	$[(\mathrm{CpEr})_3(\mathrm{PPh})(\mathrm{HPPh})_3\mathrm{Cl}(\mathrm{thf})_3]\ (\underline{7})\cdot 2\mathrm{Toluol}\ \ldots\ldots\ldots\ldots$	109
		5.2.8.	$[(\mathrm{CpEr})_4(\mu_4\text{-O})\mathrm{Cl}_3(\mathrm{PPh})(\mathrm{P}_2\mathrm{Ph}_2)(\mathrm{P}_4\mathrm{Ph}_4)]\ (\underline{8})\cdot6\mathrm{THF}\ \dots\dots\dots$	112
		5.2.9.	$[(CpGd)_3(PPh)(HPPh)_3Cl(thf)_3]$ (9)·3THF	116

	5.2.10. $[(CpGd)_6(\mu_6-O)(\mu_3-O)_2(SPh)_6]$ (<u>10</u>)	119
	5.2.11. $[Gd_8Cl_{20}O_2(thf)_{10}]$ (<u>11</u>)	121
	5.2.12. $[(CuPPh_3)_2FeCl(SPh)_3]$ (12)·4DME	123
	5.2.13. $[Fe_3Cl_4(dme)_5][(FeCl)_4(SPh)_6]$ (<u>13</u>)	127
	$5.2.14. \ [(CuPPh_3)_4Fe_3(SPh)_9Cl][(CuPPh_3)_4Fe_3(SPh)_{10}] \ (\underline{\bf 14})\cdot 4DME . . .$	131
	5.2.15. $[CoCuCl_3PPh_3(dppm)]$ (<u>15</u>)	140
	5.2.16. $[(CoPPh_3)_6S_8]$ (<u>16</u>)	143
	5.2.17. $[Cu_3(Ph_2P^nPrS)_3]$ (<u>17</u>)	148
6.	Zusammenfassung	150
Α.	Anhang	152
	A.1. Verwendete Abkürzungen	152
	A.2. Verzeichnis der Verbindungen	153
	A.3. Literaturverzeichnis	154
	A.4. Danksagung	161
	A.5. Publikationen	162

1. Einleitung

1.1. Die Geschichte der Seltenerdmetalle

Die Seltenerdmetalle waren bis vor circa dreißig Jahren eine Gruppe von Elementen, die für den Chemiker nur geringe Bedeutung hatte. Dies lag an ihrer relativ späten Entdeckung, denn erst 1794 stieß der finnische Forscher Johann Gadolin in einer Feldspatgrube bei Ytterby (Ytterby Gruva) auf einer schwedischen Insel nahe Stockholm auf ein bisher nicht bekanntes Mineral, [1] welches als Beimengung eine neue Erde¹ enthielt, die später den Namen "Yttererde" erhielt. Zehn Jahre später isolierten die schwedischen Chemiker Joens Jacob Berzelius und Wilhelm Hisinger aus einem von dem schwedischen Mineralogen Baron Axel Frederick von Cronstedt entdeckten schwedischen Mineral (schwerer Stein, später "Cerit" genannt) und — unabhängig von Berzelius und Hisinger — der deutsche Chemiker Martin Heinrich Klaproth in einem schwedischen "Schwerspat" eine weitere unbekannte Erde, welche später "Ceriterde" benannt wurde. Sowohl "Yttererde" als auch "Ceriterde" wurden zunächst für einheitliche Stoffe gehalten, bis es 35 Jahre später gelang, durch fraktionierende Fällung beziehungsweise Kristallisation² zunächst Elementgruppen und später einzelne Lanthanoidoxide zu isolieren.^[2] Auf Grund des ähnlichen Verhaltens der Lanthanoide untereinander waren zuvor des Öfteren fälschlicherweise neue Elemente entdeckt worden. Einen Überblick über den zeitlichen Ablauf der Entdeckung der verschiedenen Seltenerdoxide geben Schema 1-1 und Schema 1-2.^[3] Wie aus den beiden Schemata hervorgeht, kommen Seltenerdmetalle, welche im Periodischen System der Elemente nahe beieinander stehen, häufig im gleichen Mineral vor; so sind beispielsweise im Mineral "Yttererde" die Oxide der schweren Seltenerdmetalle oder im Mineral "Ceriterde" die Oxide der leichten Seltenerdmetalle miteinander vergesellschaftet. Auf Grund dieser Tatsache werden häufig die Elemente Lanthan bis Europium zu den leichten, die Elemente Gadolinium bis Lutetium hingegen

¹ Frühere Bezeichnung für Oxide. Während das betroffene Element die Endung -ium erhielt, wurde für das zugehörige Oxid die Endung -ia verwendet. So wurde das dem Element Yttrium zugehörige Oxid "Yttria" genannt, zu deutsch "Yttererde".

² Zur Isolierung der seltensten Lanthanoide sind bis zu 40.000 Kristallisations- bzw. Lösungsschritte erforderlich.