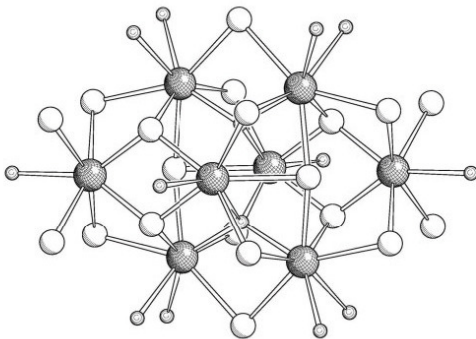




Benjamin Reiser (Autor)
**Synthese und Charakterisierung schwefel- und
phosphorverbrückter Komplexe der Elemente
Erbium, Gadolinium und Samarium**

Benjamin Reiser

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



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

<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 Geschichte der Seltenerdmetalle	1
1.2. Die Chemie der Seltenerdmetalle	8
2. Aufgabenstellung	11
3. Ergebnisse und Diskussion	12
3.1. Vorbemerkungen zu den Abbildungen	12
3.2. Synthesekonzepte zur Darstellung der Komplexverbindungen mit Samarium, Erbium und Gadolinium	13
3.3. Umsetzungen mit $[\text{CpSmCl}_2]$	14
3.3.1. Molekülstruktur von $[(\text{CpSm})_3(\text{PPh})(\text{HPPh})_3\text{Cl}(\text{thf})_3]$ (1)	14
3.3.2. Molekülstruktur von $[(\text{CpSm})_4(\text{PPh})(\text{P}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_4(\text{thf})_4]$ (2)	19
3.3.3. Molekülstruktur von $[(\text{CpSm})_4\text{Cl}_2(\text{SPh})_6]$ (3)	23
3.3.4. Molekülstruktur von $[(\text{CpSm}(\text{thf}))_4\text{Cl}_4(\text{PhPO}_3)_2]$ (4)	27
3.4. Umsetzungen mit $[\text{Cp}_2\text{SmCl}]$	31
3.4.1. Molekülstruktur von $[(\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{thf})\text{SPh})_2]$ (5)	31
3.4.2. Molekülstruktur von $[(\text{Cp}_2\text{SmCl}(\text{thf}))_2]$ (6)	33
3.5. Umsetzungen mit $[\text{CpErCl}_2]$	35
3.5.1. Molekülstruktur von $[(\text{CpEr})_3(\text{PPh})(\text{HPPh})_3\text{Cl}(\text{thf})_3]$ (7)	35
3.5.2. Molekülstruktur von $[(\text{CpEr})_4(\mu_4\text{-O})\text{Cl}_3(\text{PPh})(\text{P}_2\text{Ph}_2)(\text{P}_4\text{Ph}_4)]$ (8)	37
3.6. Umsetzungen mit $[\text{CpGdCl}_2]$	41
3.6.1. Molekülstruktur von $[(\text{CpGd})_3(\text{PPh})(\text{HPPh})_3\text{Cl}(\text{thf})_3]$ (9)	41
3.6.2. Molekülstruktur von $[(\text{CpGd})_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-O})_2(\text{SPh})_6]$ (10)	43
3.7. Umsetzung mit GdCl_3	46
3.7.1. Molekülstruktur von $[\text{Gd}_8\text{Cl}_{20}\text{O}_2(\text{thf})_{10}]$ (11)	46
3.8. Synthesekonzept zur Darstellung heterodimetallischer Komplexe von Eisen, Kobalt und Kupfer	50

3.9. Umsetzungen mit FeCl ₂	50
3.9.1. Molekülstruktur von [(CuPPh ₃) ₂ FeCl(SPh) ₃] (12)	50
3.9.2. Molekülstruktur von [Fe ₃ Cl ₄ (dme) ₅][(FeCl) ₄ (SPh) ₆] (13)	54
3.9.3. Molekülstruktur von [(CuPPh ₃) ₄ Fe ₃ (SPh) ₉ Cl][(CuPPh ₃) ₄ Fe ₃ (SPh) ₁₀] (14)	59
3.10. Umsetzungen mit CoCl ₂	66
3.10.1. Molekülstruktur von [CoCuCl ₃ (PPh ₃)(dppm)] (15)	66
3.10.2. Molekülstruktur von [Co ₆ (μ ₃ -S) ₈ (PPh ₃) ₆] (16)	69
3.11. Umsetzung mit CuCl	73
3.11.1. Molekülstruktur von [Cu ₃ (Ph ₂ P ⁿ PrS) ₃] (17)	73
4. Experimenteller Teil	76
4.1. Allgemeines	76
4.1.1. Arbeitstechnik	76
4.1.2. Lösungsmittel	76
4.1.3. Spektroskopische Untersuchungen und Elementaranalyse	76
4.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen	77
4.2.1. Reinigung von SmCl ₃ ·6H ₂ O	77
4.2.2. Cracken von Dicyclopentadien	78
4.2.3. Darstellung von NaCp	78
4.2.4. Darstellung von [CpSmCl ₂ ·3THF]	78
4.2.5. Darstellung von Ph ₂ P ⁿ PrSH	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. Darstellung der Komplexverbindungen	82
4.3.1. Darstellung von [(CpSm) ₃ (PPh)(HPPh) ₃ Cl(thf) ₃] (1)·3THF	82

4.3.2.	Darstellung von $[(\text{CpSm})_4(\text{PPh})(\text{P}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_4(\text{thf})_4]$ (2)·2THF	83
4.3.3.	Darstellung von $[(\text{CpSm})_4\text{Cl}_2(\text{SPh})_6]$ (3)·2THF	83
4.3.4.	Darstellung von $[(\text{CpSm}(\text{thf}))_4\text{Cl}_4(\text{PhPO}_3)_2]$ (4)·THF	84
4.3.5.	Darstellung von $[(\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{thf})\text{SPh})_2]$ (5)·2THF	84
4.3.6.	Darstellung von $[(\text{Cp}_2\text{SmCl}(\text{thf}))_2]$ (6)·2THF	85
4.3.7.	Darstellung von $[(\text{CpEr})_3(\text{PPh})(\text{HPPh})_3\text{Cl}(\text{thf})_3]$ (7)·Toluol	85
4.3.8.	Darstellung von $[(\text{CpEr})_4(\mu_4\text{-O})\text{Cl}_3(\text{PPh})(\text{P}_2\text{Ph}_2)(\text{P}_4\text{Ph}_4)]$ (8)·6THF	86
4.3.9.	Darstellung von $[(\text{CpGd})_3(\text{PPh})(\text{HPPh})_3\text{Cl}(\text{thf})_3]$ (9)·3THF	86
4.3.10.	Darstellung von $[(\text{CpGd})_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-O})_2(\text{SPh})_6]$ (10)	87
4.3.11.	Darstellung von $[\text{Gd}_8\text{Cl}_{20}\text{O}_2(\text{thf})_{10}]$ (11)	88
4.3.12.	Darstellung von $[(\text{CuPPh}_3)_2\text{FeCl}(\text{SPh})_3]$ (12)·4DME	88
4.3.13.	Darstellung von $[\text{Fe}_3\text{Cl}_4(\text{dme})_5][(\text{FeCl})_4(\text{SPh})_6]$ (13)	88
4.3.14.	Darstellung von $[(\text{CuPPh}_3)_4\text{Fe}_3(\text{SPh})_9\text{Cl}][(\text{CuPPh}_3)_4\text{Fe}_3(\text{SPh})_{10}]$ (14)·4DME	89
4.3.15.	Darstellung von $[\text{CoCuCl}_3(\text{PPh}_3)(\text{dppm})]$ (15)	89
4.3.16.	Darstellung von $[\text{Co}_6(\mu_3\text{-S}_8(\text{PPh}_3)_6)]$ (16)	90
4.3.17.	Darstellung von $[\text{Cu}_3(\text{Ph}_2\text{P}^n\text{PrS})_3]$ (17)	90
5.	Kristallstrukturuntersuchungen	91
5.1.	Allgemeines	91
5.2.	Kristallographische Daten	94
5.2.1.	$[(\text{CpSm})_3(\text{PPh})(\text{HPPh})_3\text{Cl}(\text{thf})_3]$ (1)·3THF	94
5.2.2.	$[(\text{CpSm})_4(\text{PPh})(\text{P}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_4(\text{thf})_4]$ (2)·2THF	97
5.2.3.	$[(\text{CpSm})_4\text{Cl}_2(\text{SPh})_6]$ (3)·2THF	100
5.2.4.	$[(\text{CpSm}(\text{thf}))_4\text{Cl}_4(\text{PhPO}_3)_2]$ (4)·THF	103
5.2.5.	$[(\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{thf})\text{SPh})_2]$ (5)·2THF	105
5.2.6.	$[(\text{Cp}_2\text{SmCl}(\text{thf}))_2]$ (6)·2THF	107
5.2.7.	$[(\text{CpEr})_3(\text{PPh})(\text{HPPh})_3\text{Cl}(\text{thf})_3]$ (7)·2Toluol	109
5.2.8.	$[(\text{CpEr})_4(\mu_4\text{-O})\text{Cl}_3(\text{PPh})(\text{P}_2\text{Ph}_2)(\text{P}_4\text{Ph}_4)]$ (8)·6THF	112
5.2.9.	$[(\text{CpGd})_3(\text{PPh})(\text{HPPh})_3\text{Cl}(\text{thf})_3]$ (9)·3THF	116

5.2.10. [(CpGd) ₆ (μ ₆ -O)(μ ₃ -O) ₂ (SPh) ₆] (10)	119
5.2.11. [Gd ₈ Cl ₂₀ O ₂ (thf) ₁₀] (11)	121
5.2.12. [(CuPPh ₃) ₂ FeCl(SPh) ₃] (12)·4DME	123
5.2.13. [Fe ₃ Cl ₄ (dme) ₅][(FeCl) ₄ (SPh) ₆] (13)	127
5.2.14. [(CuPPh ₃) ₄ Fe ₃ (SPh) ₉ Cl][(CuPPh ₃) ₄ Fe ₃ (SPh) ₁₀] (14)·4DME	131
5.2.15. [CoCuCl ₃ PPh ₃ (dppm)] (15)	140
5.2.16. [(CoPPh ₃) ₆ S ₈] (16)	143
5.2.17. [Cu ₃ (Ph ₂ P ⁿ PrS) ₃] (17)	148
6. Zusammenfassung	150
A. 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
A.6. Lebenslauf	163

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 Lanthanoxidoxide 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.