



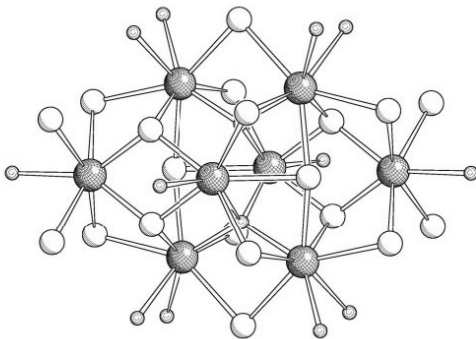
Benjamin Reiser (Autor)  
**Synthese und Charakterisierung schwefel- und  
phosphorverbrückter Komplexe der Elemente  
Erbium, Gadolinium und Samarium**

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 Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany  
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1. Vorbemerkungen zu den Abbildungen

Alle in dieser Arbeit dargestellten Strukturen im Kugel-Stab-Modell sowie Polyederdarstellungen wurden mit dem Programm DIAMOND Version 3.1f erstellt.<sup>[60]</sup> Die Schweratome wurden hierbei durch Kugeln entsprechend Tabelle 3-1 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome und teilweise der Kohlenstoffatome verzichtet.

**Tabelle 3-1: Darstellung der Schweratome**

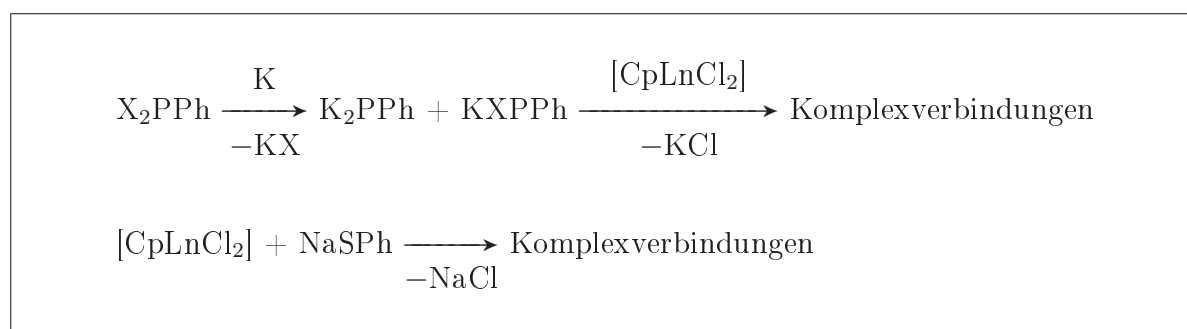
Erbium	
Gadolinium	
Samarium	
Kupfer	
Eisen	
Kobalt	
Phosphor	
Schwefel	
Chlor	
Sauerstoff	

In den Abbildungen der Molekülstrukturen bzw. Teilstrukturen sind Verbindungslinien zwischen den Metallatomen und den Ligandatomen eingezeichnet, welche zur Verdeutlichung der geometrischen Verhältnisse zwischen den Metall- und Ligandatomen dienen sollen.

Die in der vorliegenden Arbeit angegebenen Reaktionsgleichungen sind nicht im Sinne von stöchiometrischen Gleichungen zu verstehen, sondern als Formalismus, durch welchen die stöchiometrischen Verhältnisse der eingesetzten Edukte und die bei der Reaktion entstandenen und charakterisierten Produkte wiedergegeben sind.

### 3.2. Synthesekonzepte zur Darstellung der Komplexverbindungen mit Samarium, Erbium und Gadolinium

Wie eingangs erwähnt, lassen sich mehrkernige Komplexverbindungen der Seltenerdmetalle durch Umsetzung von Cyclopentadienyl-Seltenerdmetall-Halogeniden  $[\text{CpLnCl}_2]$  mit phosphinidenhaltigen Liganden  $\text{PhPM}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Gd}, \text{Sm}$ ;  $\text{M} = \text{H}, \text{K}$ ) darstellen. Hierbei hat sich die Reduktion der Phosphiniden-Liganden mit Kalium als erfolgreiches Synthesekonzept herausgestellt (vgl. Schema 3-1). Die Triebkraft der Reaktion bildet die Abspaltung von Kaliumchlorid, welches in den jeweils eingesetzten Lösungsmitteln schwerlöslich ist.

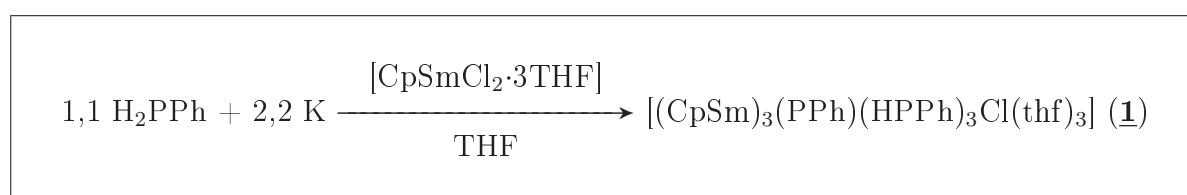


**Schema 3-1:** Synthesekonzepte zur Darstellung der Komplexverbindungen ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Er}, \text{Gd}$ ;  $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$ )

Zum Aufbau derartiger Komplexverbindungen werden einerseits Cyclopentadienyl-Liganden zur elektronischen Absättigung und sterischen Abschirmung der Metallatome eingesetzt; Phosphiniden- bzw. Thiolato-Liganden dienen andererseits zur Stabilisierung und Verknüpfung der Metallatome untereinander.

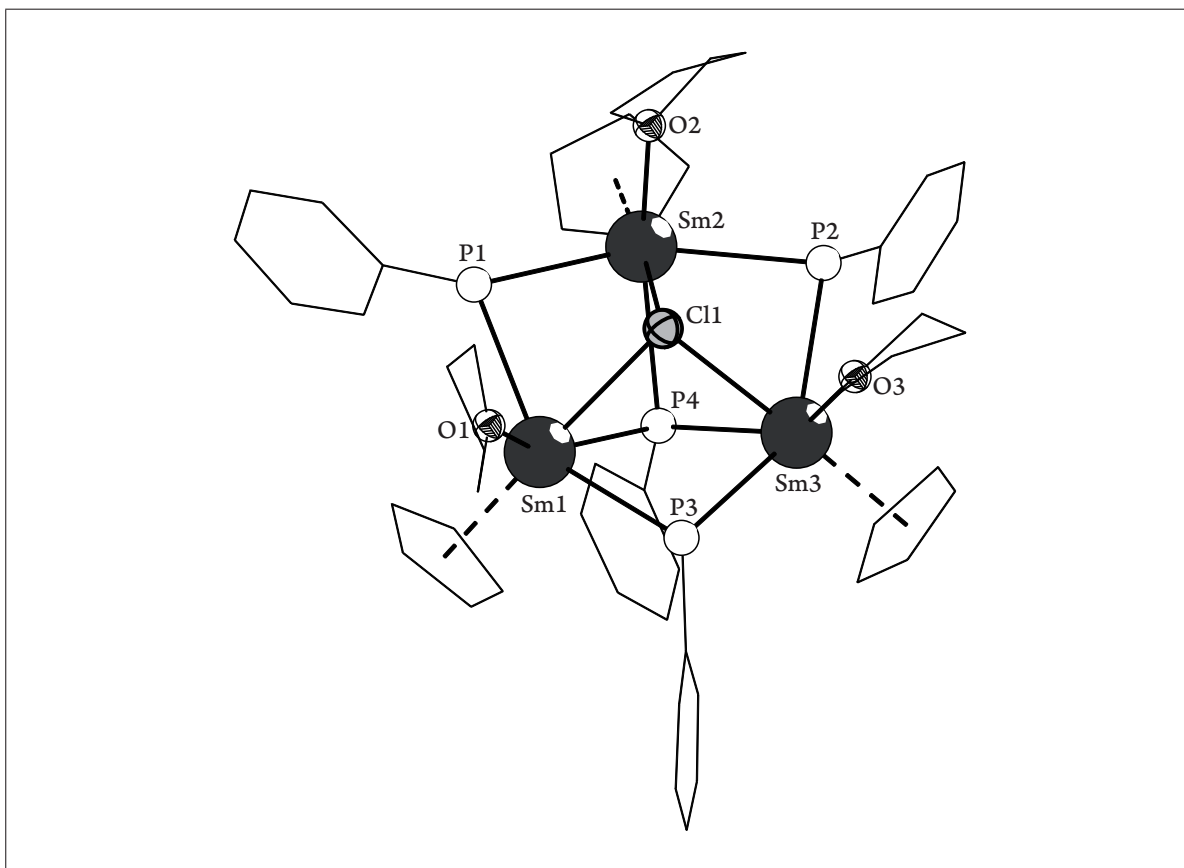
### 3.3. Umsetzungen mit $[\text{CpSmCl}_2]$

#### 3.3.1. Molekülstruktur von $[(\text{CpSm})_3(\text{PPh})(\text{HPPh})_3\text{Cl}(\text{thf})_3]$ (1)



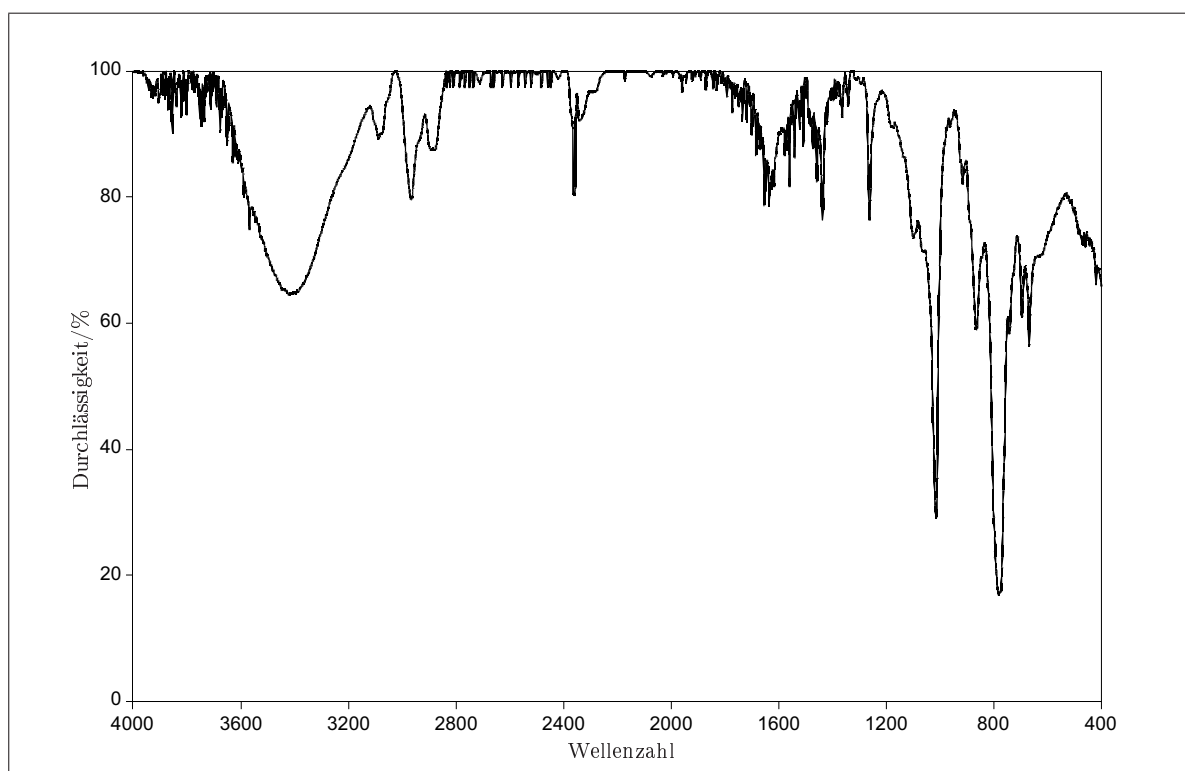
**Schema 3-2:** Darstellung von 1

Bei der Umsetzung von  $[\text{CpSmCl}_2 \cdot 3\text{THF}]$  mit K und  $\text{H}_2\text{PPh}$  im stöchiometrischen Verhältnis von 1:2,2:1,1 in THF entstehen bei  $-40^\circ\text{C}$  dunkelrote Kristalle der Zusammensetzung  $[(\text{CpSm})_3(\text{PPh})(\text{HPPh})_3\text{Cl}(\text{thf})_3]$  (1). Verbindung 1 kristallisiert in Form von dunkelroten Kristallen in der chiralen orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit vier Formeleinheiten und drei THF-Molekülen pro Elementarzelle. Abbildung 3-1 zeigt die Molekülstruktur von 1, in Abbildung 3-3 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit die Kohlenstoffatome in Verbindung 1 nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in 1 sind in Tabelle 3-2 bzw. Tabelle 3-3 aufgeführt.



**Abbildung 3-1:** Molekülstruktur von 1 im Kristall.

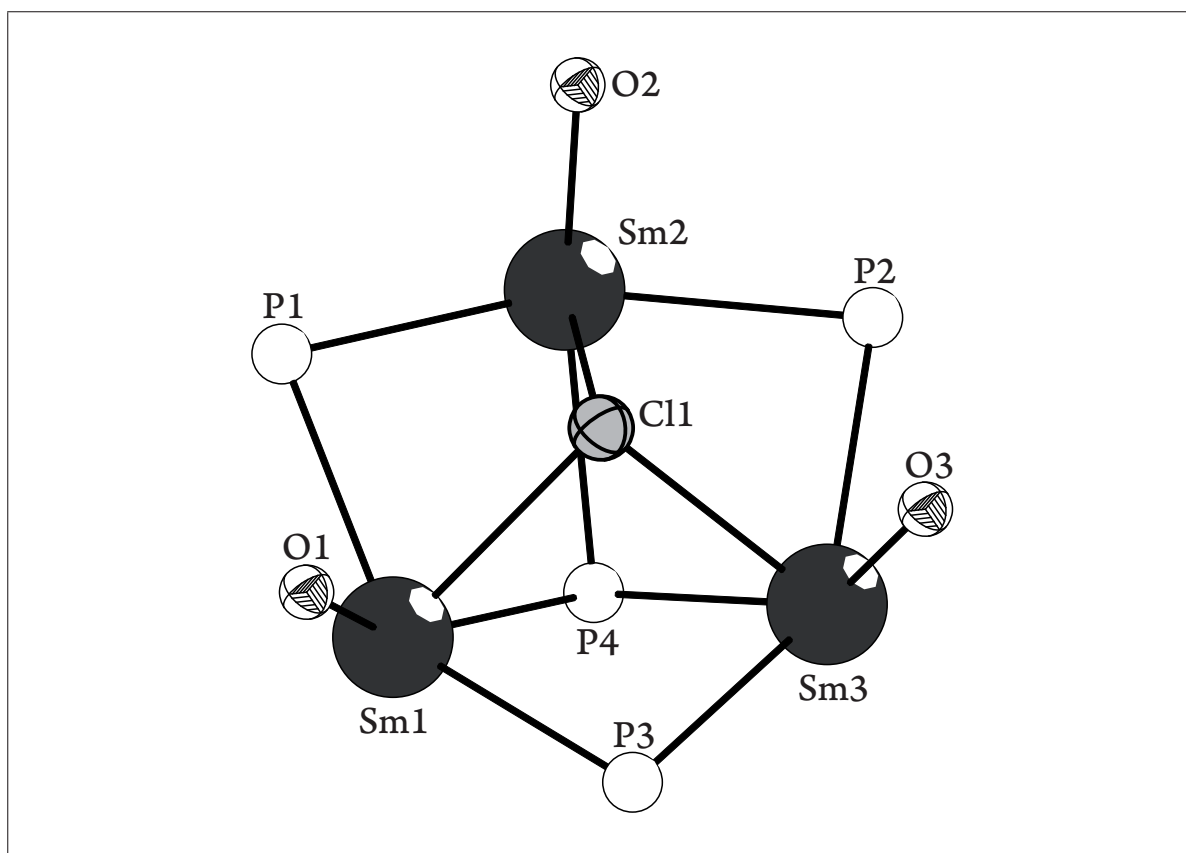
Die Struktur von 1 ist aus einem Samariumdreieck aufgebaut, dessen Kanten jeweils durch das Phosphoratom eines  $\mu_2$ -PPh-Liganden verbrückt sind. Die an die Phosphor- atome gebundenen Wasserstoffatome konnten in der Differenz-Fourier-Synthese nicht zugeordnet werden. Im IR-Spektrum von 1 erkennt man aber bei  $\nu = 2360 \text{ cm}^{-1}$  deutlich eine für die (P–H)-Valenzschwingung charakteristische Bande. In Abbildung 3-2 ist das IR-Spektrum von 1 dargestellt.

Abbildung 3-2: IR-Spektrum von 1.

Die Flächen des  $\text{Sm}_3$ -Dreiecks sind auf der einen Seite von einem  $\mu_3$ -Chloroliganden, auf der anderen Seite von dem Phosphoratom P4 einer  $\mu_3$ -PPh-Gruppe überdacht. Die Samariumatome nehmen in dieser Struktur die für die Oxidationsstufe +III typische oktaedrische Koordination ein, welche auf Grund der voluminösen THF- und Cp-Liganden verzerrt ist. Die Samarium- $\mu_2$ -Phosphor-Abstände von 2,931(2) Å bis 2,955(3) Å liegen im erwarteten Bereich für vergleichbare Abstände wie zum Beispiel in  $[\text{Sm}(\eta^3\text{-Ph}_2\text{PC(H)PPh}_2)_3]$  (2,845(3) bis 2,903(3) Å).<sup>[61]</sup> Auffällig sind dagegen die deutlich kürzeren Abstände von  $\mu_3$ -P4-Sm. Sie betragen 2,852(2) bis 2,872(2) Å. Dies spricht dafür, dass die  $\mu_2$ -Phosphoratome zu den PhPH-Gruppen gehören. Außerdem sind alle Phosphoratome tetraedrisch umgeben. Der  $\mu_3$ -Cl-Sm-Abstand von 2,885(2) bis 2,922(2) Å liegt im Bereich des  $\mu_2$ -Cl-Sm-Abstandes von  $[\text{Cp}_{12}\text{Sm}_{12}(\mu_3\text{-Cl})_{24}]$ .<sup>[62]</sup> In dieser Ver-

bindung beträgt der Sm–Cl-Abstand 2,67 bis 3,09 Å. Nimmt man an, dass in **1** Cl<sup>-</sup>, Cp<sup>-</sup>, μ<sub>2</sub>-PPhH<sup>-</sup>, und μ<sub>3</sub>-PPh<sup>2-</sup>-Liganden vorliegen, kann man den Samariumatomen die formale Oxidationsstufe +III zuordnen.

Die Komplexverbindung **1** kann allgemein als [M<sub>3</sub>X<sub>11</sub>]-Struktur aufgefasst werden. Dieses Strukturmotiv wird in der Chemie der Lanthanoide und Actinoide recht häufig beschrieben wie zum Beispiel in [Y<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-OCMe<sub>3</sub>)(μ<sub>3</sub>-Cl)(μ-OCMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OMe<sub>3</sub>)(THF)<sub>2</sub>]<sup>[63]</sup> bzw. in [(Cp\*)<sub>3</sub>U<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-I)(μ<sub>3</sub>-S)(μ<sub>2</sub>-I)<sub>3</sub>I<sub>3</sub>].<sup>[64]</sup>



**Abbildung 3-3:** Molekülstruktur von **1** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

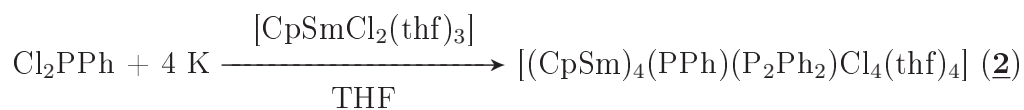
**Tabelle 3-2: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in 1.**

Cl1–Sm2	2,921(2)	Cl1–Sm3	2,897(2)
Cl1–Sm1	2,884(2)	Sm1–Sm3	4,099(8)
Sm1–P3	2,951(2)	Sm1–Sm2	4,062(7)
Sm1–P1	2,948(2)	Sm1–O1	2,477(6)
Sm2–P4	2,872(2)	Sm2–P1	2,931(2)
Sm2–P2	2,936(2)	Sm2–O2	2,470(6)
Sm3–O3	2,457(6)	Sm3–P4	2,864(2)
Sm3–P2	2,955(2)	Sm3–P3	2,945(2)
Sm1–P4	2,852(2)		

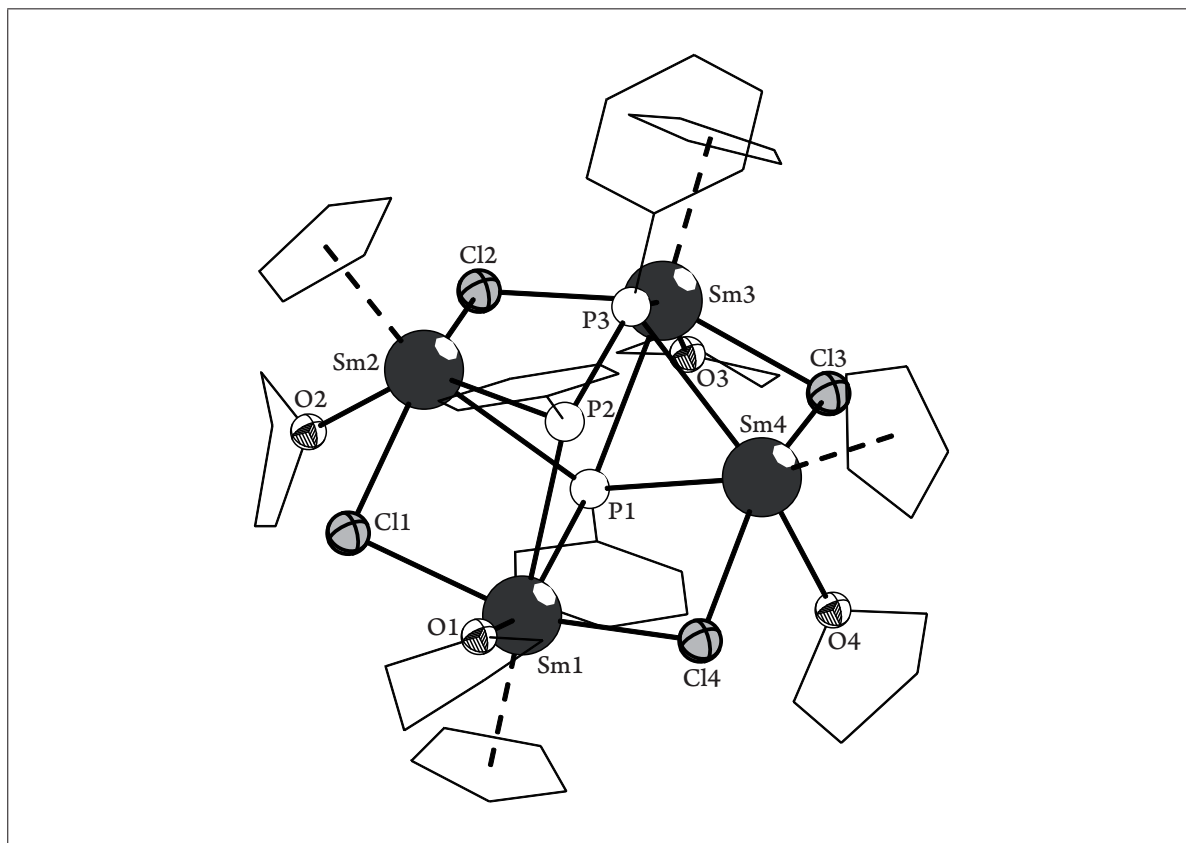
**Tabelle 3-3: Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in 1.**

P1–Sm1–Sm3	105,61(4)	P1–Sm1–P3	142,95(6)
P1–Sm2–P2	145,53(6)	P3–Sm3–P2	144,61(7)
P3–Sm1–Sm2	105,60(5)	P3–Sm1–Sm3	45,89(4)
P4–Sm2–P2	80,40(6)	P4–Sm1–P1	85,47(6)
P4–Sm3–P2	80,20(6)	P4–Sm2–P1	85,43(6)
P4–Sm1–P3	84,02(6)	P4–Sm3–P3	83,92(6)
P4–Sm1–Sm3	44,30(4)	Sm–Cl1–Sm3	90,32(5)
Sm2–Sm1–Sm3	61,08(2)		



3.3.2. Molekülstruktur von  $[(\text{CpSm})_4(\text{PPh})(\text{P}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_4(\text{thf})_4]$  (2)Schema 3-3: Darstellung von 2

$[(\text{CpSm})_4(\text{PPh})(\text{P}_2\text{Ph}_2)\text{Cl}_4(\text{thf})_4]$  (2) wird bei der Reaktion von  $[\text{CpSmCl}_2(\text{thf})_3]$  mit  $\text{Cl}_2\text{PPh}$  und Kalium im Verhältnis 1:4 in THF gebildet. Verbindung 2 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  in Form von dunkelroten Kristallen mit zwei Formeleinheiten und drei THF-Molekülen pro Elementarzelle.

Abbildung 3-4: Molekülstruktur von 2 im Kristall.

Die Molekülstruktur von **2** ist in Abbildung 3-4 wiedergegeben, ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3-4 bzw. Tabelle 3-5 zusammengefasst. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde in Abbildung 3-5 die Molekülstruktur von **2** ohne Kohlenstoffatome dargestellt.

**Tabelle 3-4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **2**.**

P2–P3	2,175(4)	Sm1–P1	2,874(3)
Sm1–Cl4	2,752(3)	Sm1–P2	2,972(3)
Sm1–O1	2,449(7)	Sm1–Sm4	3,967(1)
Sm1–Cl1	2,760(3)	Sm1–Sm2	3,968(1)
Sm2–Cl1	2,811(2)	Sm2–O2	2,551(7)
Sm2–Cl2	2,801(3)	Sm2–Sm3	3,962(1)
Sm2–P2	2,998(3)	Sm2–P3	3,265(3)
Sm2–P1	3,029(3)	Sm3–P1	3,037(3)
Sm3–P3	2,827(3)	Sm3–Sm4	3,950(1)
Sm3–O3	2,486(7)	Sm3–Cl2	2,724(3)
Sm3–Cl3	2,730(3)	Sm4–Cl4	2,802(2)
Sm4–P2	3,150(3)	Sm4–P1	3,018(3)
Sm4–P3	3,072(3)	Sm4–Cl3	2,797(3)

**Tabelle 3-5: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **2**.**

Cl3–Sm4–Cl4	147,78(8)	Cl1–Sm1–Sm4	124,47(6)
Cl2–Sm2–Cl1	142,48(8)	Cl4–Sm1–Cl1	153,99(8)
Sm4–Sm1–Sm2	81,01(3)	Sm4–Sm3–Sm2	81,29(3)
Cl4–Sm1–Sm2	123,42(6)	Cl2–Sm3–Cl3	153,47(8)
Cl1–Sm2–Sm3	135,99(6)	Cl3–Sm3–Sm2	124,70(6)
Cl4–Sm4–Sm3	136,61(6)		