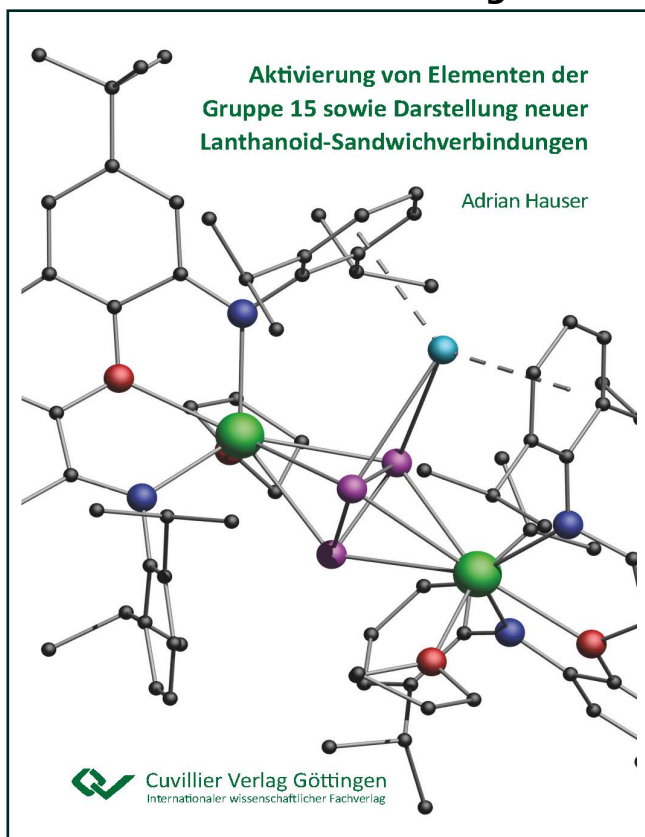




Adrian Hauser (Autor)
**Aktivierung von Elementen der Gruppe 15 sowie
Darstellung neuer Lanthanoid-
Sandwichverbindungen**



<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>

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Die Lanthanoide.....	1
1.1.1 Divalente Lanthanoidverbindungen.....	4
1.1.2 Sandwichverbindungen der Lanthanoide	7
1.2 Die Pnictogene.....	10
1.2.1 Polypnictogenide.....	11
1.2.2 f-Element Polypnictogenide.....	13
1.2.3 Arsen- und Antimon-Nanopartikel als Vorstufen in der metallorganischen Synthesechemie.....	16
2. Themenstellung	19
3. Ergebnisse und Diskussion.....	20
3.1 Reaktivität niedervalenter Aluminiumverbindungen gegenüber Arsen- und Antimon- Nanopartikel.....	20
3.1.1 Einleitung.....	20
3.1.2 Aktivierung von $\text{As}^0_{(\text{nano})}$ mit $[\text{Al}^{\text{I}}\text{Cp}^*]_4$	21
3.1.3 Aktivierung von $\text{Sb}^0_{(\text{nano})}$ mit $[\text{Al}^{\text{I}}\text{Cp}^*]_4$	25
3.1.4 Aktivierung von $\text{As}^0_{(\text{nano})}$ mit $[\text{Cp}^*\text{Al}^{\text{II}}\text{X}]_2$ (X = Br, I).....	26
3.1.5 Reduktion von elementarem Selen mit $[\text{Cp}^*\text{Al}^{\text{II}}\text{X}]_2$ (X = Br, I).....	29
3.1.6 Zusammenfassung.....	31
3.2 Synthese neuer f-Element-Polyarsenide aus der Reduktion von Arsen-Nanopartikeln 32	
3.2.1 Einleitung.....	32
3.2.2 Aktivierung von $\text{As}^0_{(\text{nano})}$ mittels nicht klassischer divalenter Lanthanoidverbindungen.....	33
3.2.3 Zusammenfassung.....	44

3.3	Darstellung molekularer <i>cyclo</i> -P ₃ und <i>cyclo</i> -P ₄ Komplexe der Lanthanoide durch Aktivierung von weißem Phosphor	45
3.3.1	Einleitung.....	45
3.3.2	Synthese divalenter Diamido-Lanthanoidkomplexe und ihre Anwendung in der Aktivierung von P ₄	46
3.3.3	Photolumineszenz von 11-Eu	52
3.3.4	Aktivierung von P ₄ ausgehend von trivalenten Diamido-Lanthanoidborhydridkomplexen	53
3.3.5	Magnetische Eigenschaften des <i>cyclo</i> -[P ₃] ³⁻ -verbrückten Dy ^{III} -Polyphosphids 14-Dy	61
3.3.6	Zusammenfassung.....	63
3.4	Koordinationspolymere der Lanthanoide auf Basis des Cot ^{TIPS} -Liganden.....	64
3.4.1	Einleitung.....	64
3.4.2	Lewis-basenfremie Koordinationspolymere der frühen Lanthanoide	65
3.4.3	Photolumineszenz von 15-Ce	74
3.4.4	Zusammenfassung.....	75
3.5	Das Cycloheptatrienyl-Trianiion als Baustein für heteroleptische Lanthanoid-Multideckerkomplexe.....	76
3.5.1	Einleitung.....	76
3.5.2	Inverse Cycloheptatrienyl Sandwichverbindungen der Lanthanoide	77
3.5.3	Borhydridverbrückte Lanthanoid-Multideckerkomplexe	81
3.5.4	Lanthanoid-Tripeldecker mit Cycloheptatrienyl-Mitteldeck.....	87
3.5.5	Magentische Eigenschaften des Er ^{III} -Tripeldeckers 19-Er	92
3.5.6	Zusammenfassung.....	94
4.	Experimentalteil	96
4.1	Allgemeine Bemerkungen	96
4.1.1	Arbeitstechnik	96

4.1.2	Lösungsmittel	96
4.1.3	NMR-Spektroskopie	97
4.1.4	Raman- und IR-Spektroskopie.....	97
4.1.5	Elementaranalyse	97
4.1.6	SQUID-Magnetometrie.....	98
4.1.7	Photolumineszenzspektroskopie	98
4.2	Synthesevorschriften und Analytik.....	99
4.2.1	Synthese literaturbekannter Verbindungen	99
4.2.2	Synthese von $[\text{Al}^{\text{Cp}^*}\text{X}]_2$ (X = Br, I).....	100
4.2.3	Synthese von $[(\text{Cp}^*\text{Al}^{\text{III}})_6\text{As}_4]$ (1) and $[(\text{Cp}^*\text{Al}^{\text{III}})_6\text{As}_5\text{Al}^{\text{III}}]$ (2).....	100
4.2.4	Synthese von $[(\text{Cp}^*\text{Al}^{\text{III}})_3\text{Sb}]$ (3)	101
4.2.5	Synthese von $[(\text{Cp}^*\text{Al}^{\text{III}}\text{Br})_3\text{As}]$ (4).....	102
4.2.6	Synthese von $[(\text{Cp}^*\text{Al}^{\text{III}})_3\text{As}]$ (5)	102
4.2.7	Synthese von $[(\text{Cp}^*\text{Al}^{\text{III}})_2(\text{Al}^{\text{III}}\text{I}_2)_2\text{Se}_3]$ (6).....	103
4.2.8	Synthese von $[\{\text{K}(18\text{-Krone-6})\}(\text{Cp}''_2\text{La}^{\text{III}})_2(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_7)]$ (7-La)	104
4.2.9	Synthese von $[\{\text{K}(18\text{-Krone-6})\}(\text{Cp}''_2\text{Nd}^{\text{III}})_2(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_7)]$ (7-Nd), $[\{\text{K}(18\text{-Krone-6})\}_2(\text{Cp}''_2\text{Nd}^{\text{III}})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_7)]$ (8), $[\text{K}(18\text{-Krone-6})][\{\text{Cp}''\text{Nd}^{\text{III}}\}_2(\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-As}_3)]$ (9) und $[\{\text{K}(18\text{-Krone-6})\}_2\{(\text{Cp}''\text{Nd}^{\text{III}})_2(\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_{14})\}]$ (10-Nd).....	104
4.2.10	Synthese von $[\{\text{K}(18\text{-Krone-6})\}_2\{(\text{Cp}''\text{Nd}^{\text{III}})_2(\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_{14})\}]$ (10-Nd)	105
4.2.11	Synthese von $[\{\text{K}(18\text{-Krone-6})\}(\text{Cp}''_2\text{Ce}^{\text{III}})_2(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_7)]$ (7-Ce) und $[\{\text{K}(18\text{-Krone-6})\}_2\{(\text{Cp}''\text{Ce}^{\text{III}})_2(\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_{14})\}]$ (10-Ce).....	105
4.2.12	Synthese von $[\text{K}_2(\text{NON})]$	106
4.2.13	Allgemeine Vorschrift zur Synthese von $[(\text{NON})\text{Ln}^{\text{II}}(\text{thf})_2]$ (11-Sm, 11-Eu, 11-Yb)	106
4.2.14	Synthese von $[\{(\text{NON})\text{Sm}^{\text{III}}(\text{thf})_2\}_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-P}_4)]$ (12-Sm)	108
4.2.15	Synthese von $[\{(\text{NON})\text{Yb}^{\text{III}}(\text{thf})_2\}_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-P}_4)]$ (12-Yb)	109

4.2.16	Allgemeine Vorschrift zur Synthese von $[(\text{NON})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{BH}_4)(\text{thf})_2]$ (13-Y, 13-La, 13-Sm, 13-Dy)	110
4.2.17	Allgemeine Vorschrift zur Synthese von $[\text{K}\{(\text{NON})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{thf})\}_2(\mu_3\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-P}_3)]$ (14-Y, 14-La, 14-Sm, 14-Dy)	113
4.2.18	Synthese von $[\text{K}\{(\text{NON})\text{Sm}^{\text{III}}(\text{thf})\}_2(\mu_3\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-P}_3)]$ (14-Sm) ausgehend von $[\{(\text{NON})\text{Sm}^{\text{III}}(\text{thf})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-P}_4)]$ (12-Sm)	116
4.2.19	Allgemeine Vorschrift zur Synthese von $[\text{K}\{\text{Ln}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})_2\}]_n$ (15-Ce, 15-Pr, 15-Nd)	116
4.2.20	Allgemeine Vorschrift zur Synthese von $[(\text{thf})(\text{BH}_4)_2\text{Ln}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^7\text{:}\eta^7\text{-Cht})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{BH}_4)(\text{thf})_2]$ (16-Y, 16-Dy, 16-Er)	119
4.2.21	Allgemeine Vorschrift zur Synthese von $[(\text{Cp}^*\text{Ln}^{\text{III}})_2(\mu\text{-}\eta^7\text{:}\eta^7\text{-Cht})(\mu\text{-BH}_4)_3]$ (17-Y, 17-Dy)	120
4.2.22	Allgemeine Vorschrift zur Synthese von $[(\text{Cp}'''\text{Ln}^{\text{III}})_2(\mu\text{-}\eta^7\text{:}\eta^7\text{-Cht})(\mu\text{-BH}_4)_3]$ (18-Y, 18-Dy)	122
4.2.23	Allgemeine Vorschrift zur Synthese von $[(\text{thf})_3\text{K}\{(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})\text{Ln}^{\text{III}}\}_2(\mu\text{-}\eta^7\text{:}\eta^7\text{-Cht})]$ (19-Y, 19-Er)	123
4.2.24	Synthese von $[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}}\text{Y}^{\text{III}})_2(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot})]$ (20)	125
4.3	Kristallographischer Anhang.....	127
4.3.1	Datensammlung und Verfeinerung.....	127
4.3.2	$[(\text{Cp}^*\text{Al}^{\text{III}})_6\text{As}_4]$ (1).....	128
4.3.3	$[(\text{Cp}^*\text{Al}^{\text{III}})_6\text{As}_5\text{Al}^{\text{III}}]$ (2)	129
4.3.4	$[(\text{Cp}^*\text{Al}^{\text{III}})_3\text{Sb}]$ (3)	130
4.3.5	$[(\text{Cp}^*\text{Al}^{\text{III}}\text{Br})_3\text{As}]$ (4)	131
4.3.6	$[(\text{Cp}^*\text{Al}^{\text{III}})_3\text{As}]$ (5)	132
4.3.7	$[(\text{Cp}^*\text{Al}^{\text{III}})_2(\text{Al}^{\text{III}})_2\text{Se}_3]$ (6)	133
4.3.8	$[\{\text{K}(18\text{-Krone-6})\}(\text{Cp}''_2\text{La}^{\text{III}})_2(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_7)]$ (7-La)	134
4.3.9	$[\{\text{K}(18\text{-Krone-6})\}(\text{Cp}''_2\text{Nd}^{\text{III}})_2(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_7)]$ (7-Nd)	135
4.3.10	$[\{\text{K}(18\text{-Krone-6})\}(\text{Cp}''_2\text{Ce}^{\text{III}})_2(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_7)]$ (7-Ce)	136

4.3.11	$[\{K(18\text{-Krone-6})\}_2(\text{Cp}''_2\text{Nd}^{\text{III}})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_7)]$ (8)	137
4.3.12	$[K(18\text{-Krone-6})][(\text{Cp}''\text{Nd}^{\text{III}})_2(\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-As}_3)]$ (9)	138
4.3.13	und $[\{K(18\text{-Krone-6})\}_2[(\text{Cp}''\text{Nd}^{\text{III}})_2(\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_{14})]$ (10-Nd)	139
4.3.14	$[\{K(18\text{-Krone-6})\}_2[(\text{Cp}''\text{Ce}^{\text{III}})_2(\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_{14})]$ (10-Ce)	140
4.3.15	$[(\text{NON})\text{Sm}^{\text{II}}(\text{thf})_2]$ (11-Sm)	141
4.3.16	$[(\text{NON})\text{Eu}^{\text{II}}(\text{thf})_2]$ (11-Eu)	142
4.3.17	$[(\text{NON})\text{Yb}^{\text{II}}(\text{thf})_2]$ (11-Yb)	143
4.3.18	$[\{(\text{NON})\text{Sm}^{\text{III}}(\text{thf})_2\}_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-P}_4)]$ (12-Sm)	144
4.3.19	$[\{(\text{NON})\text{Yb}^{\text{III}}(\text{thf})_2\}_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-P}_4)]$ (12-Yb)	145
4.3.20	$[(\text{NON})\text{Y}^{\text{III}}(\text{BH}_4)(\text{thf})_2]$ (13-Y)	146
4.3.21	$[(\text{NON})\text{La}^{\text{III}}(\text{BH}_4)(\text{thf})_2]$ (13-La)	147
4.3.22	$[(\text{NON})\text{Sm}^{\text{III}}(\text{BH}_4)(\text{thf})_2]$ (13-Sm)	148
4.3.23	$[(\text{NON})\text{Dy}^{\text{III}}(\text{BH}_4)(\text{thf})_2]$ (13-Dy)	149
4.3.24	$[K\{(\text{NON})\text{Y}^{\text{III}}(\text{thf})_2(\mu_3\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-P}_3)]$ (14-Y)	150
4.3.25	$[K\{(\text{NON})\text{La}^{\text{III}}(\text{thf})_2(\mu_3\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-P}_3)]$ (14-La)	151
4.3.26	$[K\{(\text{NON})\text{Sm}^{\text{III}}(\text{thf})_2(\mu_3\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-P}_3)]$ (14-Sm)	152
4.3.27	$[K\{(\text{NON})\text{Dy}^{\text{III}}(\text{thf})_2(\mu_3\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-P}_3)]$ (14-Dy)	153
4.3.28	$[K\{\text{Ce}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})_2\}]_n$ (15-Ce_{Tol})	154
4.3.29	$[K\{\text{Ce}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})_2\}]_n$ (15-Ce_{Et2o})	155
4.3.30	$[K\{\text{Pr}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})_2\}]_n$ (15-Pr_{Helix})	156
4.3.31	$[K\{\text{Pr}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})_2\}]_n$ (15-Pr_{Zickzack})	157
4.3.32	$[K\{\text{Nd}^{\text{III}}(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}})_2\}]_n$ (15-Nd)	158
4.3.33	$[(\text{thf})(\text{BH}_4)_2\text{Y}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^7\text{:}\eta^7\text{-Cht})\text{Y}^{\text{III}}(\text{BH}_4)(\text{thf})_2]$ (16-Y)	159
4.3.34	$[(\text{thf})(\text{BH}_4)_2\text{Dy}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^7\text{:}\eta^7\text{-Cht})\text{Dy}^{\text{III}}(\text{BH}_4)(\text{thf})_2]$ (16-Dy)	160
4.3.35	$[(\text{thf})(\text{BH}_4)_2\text{Er}^{\text{III}}(\mu\text{-}\eta^7\text{:}\eta^7\text{-Cht})\text{Er}^{\text{III}}(\text{BH}_4)(\text{thf})_2]$ (16-Er)	161
4.3.36	$[(\text{Cp}^*\text{Y}^{\text{III}})_2(\mu\text{-}\eta^7\text{:}\eta^7\text{-Cht})(\mu\text{-BH}_4)]_3$ (17-Y)	162

4.3.37	$[(\text{Cp}^*\text{Dy}^{\text{III}})_2(\mu\text{-}\eta^7\text{:}\eta^7\text{-Cht})(\mu\text{-BH}_4)]_3$ (17-Dy)	163
4.3.38	$[(\text{Cp}^*\text{Y}^{\text{III}})_2(\mu\text{-}\eta^7\text{:}\eta^7\text{-Cht})(\mu\text{-BH}_4)]_3$ (18-Y)	164
4.3.39	$[(\text{Cp}^*\text{Dy}^{\text{III}})_2(\mu\text{-}\eta^7\text{:}\eta^7\text{-Cht})(\mu\text{-BH}_4)]_3$ (18-Dy)	165
4.3.40	$[(\text{thf})_3\text{K}\{(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}}\text{Y}^{\text{III}})_2(\mu\text{-}\eta^7\text{:}\eta^7\text{-Cht})\}]$ (19-Y).....	166
4.3.41	$[(\text{thf})_3\text{K}\{(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}}\text{Er}^{\text{III}})_2(\mu\text{-}\eta^7\text{:}\eta^7\text{-Cht})\}]$ (19-Er)	167
4.3.42	$[(\eta^8\text{-Cot}^{\text{TIPS}}\text{Y}^{\text{III}})_2(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-Cot})]$ (20)	168
5.	Zusammenfassung (Summary).....	169
5.1	Zusammenfassung.....	169
5.2	Summary.....	174
6.	Literaturverzeichnis	179
7.	Anhang	188
8.	Abkürzungsverzeichnis.....	190
9.	Persönliche Angaben	194
9.1	Lebenslauf.....	194
9.2	Konferenzbesuche	195
9.3	Publikationsliste.....	195
	Danksagung	197