

# 1 Inhaltsverzeichnis

|            |                                                                                                                               |           |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>   | <b>Einleitung .....</b>                                                                                                       | <b>1</b>  |
| <b>1.1</b> | <b>Lanthanoide .....</b>                                                                                                      | <b>1</b>  |
| 1.1.1      | Allgemeines .....                                                                                                             | 1         |
| 1.1.2      | Divalente Lanthanoidverbindungen .....                                                                                        | 5         |
| <b>1.2</b> | <b>Polypniktidverbindungen .....</b>                                                                                          | <b>9</b>  |
| 1.2.1      | Allgemeines .....                                                                                                             | 9         |
| 1.2.2      | d-Metall-Polypnictogene und d-Metall-Polypniktide .....                                                                       | 10        |
| 1.2.3      | f-Element-Polypniktide .....                                                                                                  | 14        |
| 1.2.4      | d/f-Element-Polypniktide .....                                                                                                | 16        |
| <b>1.3</b> | <b>Lanthanoid-Amidinat-Komplexe .....</b>                                                                                     | <b>18</b> |
| <b>2</b>   | <b>Aufgabenstellung .....</b>                                                                                                 | <b>20</b> |
| <b>3</b>   | <b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>                                                                                        | <b>22</b> |
| <b>3.1</b> | <b>Synthese neuartiger Samarium-d-Metall-Polypnictogenverbindungen der<br/>schwereren Gruppe 15 Homologen As und Sb .....</b> | <b>22</b> |
| 3.1.1      | Einführung und Motivation .....                                                                                               | 22        |
| 3.1.2      | Reduktion von $[\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{2,2}\text{-As}_2)\}]$ .....                              | 25        |
| 3.1.3      | Reduktion von $[\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{2,2}\text{-Sb}_2)\}]$ .....                              | 30        |
| 3.1.4      | Theoretische Betrachtungen .....                                                                                              | 34        |
| 3.1.5      | Zusammenfassung und Ausblick .....                                                                                            | 36        |
| <b>3.2</b> | <b>Untersuchungen des Ligandensystems Pentabenzylcyclopentadien in der Chemie<br/>divalenter Lanthanoidverbindungen .....</b> | <b>38</b> |
| 3.2.1      | Einführung und Motivation .....                                                                                               | 38        |
| 3.2.2      | Reduktion von Diphenyldichalkogeniden mit $[\text{Cp}^{\text{Big}}_2\text{Sm}]$ .....                                         | 39        |
| 3.2.3      | Reduktion von d-Metall-Carbonylkomplexen mit $[\text{Cp}^{\text{Big}}_2\text{Sm}]$ .....                                      | 42        |
| 3.2.4      | Übertragung auf Thulium und Dysprosium .....                                                                                  | 47        |
| 3.2.5      | Zusammenfassung und Ausblick .....                                                                                            | 49        |

|            |                                                                                                                                                              |            |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>3.3</b> | <b>Synthese neuartiger f- sowie d/f-Element-Polypniktide mittels nicht-klassischer divalenter Lanthanoidverbindungen .....</b>                               | <b>50</b>  |
| 3.3.1      | Einführung und Motivation .....                                                                                                                              | 50         |
| 3.3.2      | Synthese nicht-klassischer divalenter Lanthanoidverbindungen .....                                                                                           | 52         |
| 3.3.3      | Reduktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-E}_5)]$ ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) mit nicht-klassischen divalenten Lanthanoidverbindungen ..... | 57         |
| 3.3.4      | Aktivierung von Arsen-Nanopartikeln mit nicht-klassischen divalenten Lanthanoidverbindungen .....                                                            | 76         |
| 3.3.5      | Zusammenfassung und Ausblick .....                                                                                                                           | 86         |
| <b>3.4</b> | <b>Synthese heterobimetallischer Lanthanoid-Münzmetallkomplexe .....</b>                                                                                     | <b>88</b>  |
| 3.4.1      | Einführung und Motivation .....                                                                                                                              | 88         |
| 3.4.2      | Synthese der Lanthanoidkomplexe .....                                                                                                                        | 90         |
| 3.4.3      | Synthese der heterobimetallischen Komplexe .....                                                                                                             | 94         |
| 3.4.4      | Optische Eigenschaften .....                                                                                                                                 | 101        |
| 3.4.5      | Zusammenfassung und Ausblick .....                                                                                                                           | 104        |
| <b>4</b>   | <b>Experimentaltteil .....</b>                                                                                                                               | <b>105</b> |
| <b>4.1</b> | <b>Allgemeines zur Durchführung und Analytische Methoden .....</b>                                                                                           | <b>105</b> |
| 4.1.1      | Allgemeine Arbeitstechniken .....                                                                                                                            | 105        |
| 4.1.2      | Trocknung von Lösungsmitteln .....                                                                                                                           | 105        |
| 4.1.3      | NMR-Spektroskopie .....                                                                                                                                      | 106        |
| 4.1.4      | IR-Spektroskopie .....                                                                                                                                       | 106        |
| 4.1.5      | Elementaranalyse .....                                                                                                                                       | 106        |
| 4.1.6      | Massenspektrometrie .....                                                                                                                                    | 106        |
| <b>4.2</b> | <b>Synthesevorschriften und Analytik .....</b>                                                                                                               | <b>107</b> |
| 4.2.1      | Synthese literaturbekannter Ausgangsverbindungen .....                                                                                                       | 107        |
| 4.2.2      | Synthese von $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_2\text{As}_2\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2]$ (1) .....                                                      | 108        |

|        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |     |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.2.3  | Synthese von $\{[(\text{Cp}^{\text{Me4nPr}})_2\text{Sm}]_2\text{As}_2\{\text{Cp}^t\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2\}$ <b>(2)</b> und $\{[(\text{Cp}^{\text{Me4nPr}})_2\text{Sm}]_2\text{As}_4\{\text{Cp}^t\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2\}$ <b>(3)</b> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 109 |
| 4.2.4  | Synthese von $[(\text{Cp}^*\text{-}_2\text{Sm})_2\text{Sb}_4\{\text{Cp}^t\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2]$ <b>(4)</b> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 109 |
| 4.2.5  | Synthese von $\{[(\text{Cp}^{\text{Me4nPr}})_2\text{Sm}]_2\text{Sb}_4\{\text{Cp}^t\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2\}$ <b>(5)</b> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 110 |
| 4.2.6  | Synthese von $[\text{Cp}^{\text{Bz5}}_2\text{Sm}(\text{SePh})]$ <b>(6)</b> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 111 |
| 4.2.7  | Synthese von $[\text{Cp}^{\text{Bz5}}_2\text{Sm}(\text{TePh})]$ <b>(7)</b> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 111 |
| 4.2.8  | Synthese von $[(\text{Cp}^{\text{Bz5}}_2\text{Sm})_2\{\mu\text{-CO}\}_2\text{Co}(\text{CO})_2\}_2]$ <b>(8)</b> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 112 |
| 4.2.9  | Synthese von $[(\text{Cp}^{\text{Bz5}}_2\text{Sm})_2\{\mu\text{-CO}\}_2\text{Mn}(\text{CO})_3\}_2]$ <b>(9)</b> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 112 |
| 4.2.10 | Synthese von $[\text{Cp}^{\text{Bz5}}_2\text{TmCl}]$ <b>(10)</b> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 113 |
| 4.2.11 | Synthese von $[\text{Cp}^{\text{Bz5}}_2\text{DyCl}]$ <b>(11)</b> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 113 |
| 4.2.12 | Synthese von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})][(\text{Cp}''_2\text{Ce})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ <b>(12, A (Ce))</b> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 114 |
| 4.2.13 | Synthese von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]_2[(\text{Cp}''_2\text{Ce})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ <b>(13, B (Ce))</b> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 115 |
| 4.2.14 | Synthese von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]_2[(\text{Cp}''_2\text{Nd})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ <b>(14, B (Nd))</b> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 115 |
| 4.2.15 | Allgemeine Vorschrift für die Reduktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ <b>(15, 16, 17)</b> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 116 |
| 4.2.16 | Allgemeine Vorschrift für die Reduktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ <b>(18, 19, 20)</b> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 117 |
| 4.2.17 | Synthese von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})][\text{Cp}''_2\text{La}(\text{P}_7)\text{FeCp}^*]$ <b>(21)</b> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 119 |
| 4.2.18 | Synthese von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{toluol})][\text{Cp}''_2\text{Nd}(\text{P}_7)\text{FeCp}^*]$ <b>(22)</b> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 120 |
| 4.2.19 | Synthese von $[\{\text{K}(18\text{-Krone-6})\}(\text{Cp}''_2\text{Ce})_2(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_7)]$ <b>(23)</b> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 120 |
| 4.2.20 | Synthese von $[\{\text{K}(18\text{-Krone-6})\}(\text{Cp}''_2\text{Ce})_2(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_7)]$ <b>(23)</b> und $[\{\text{K}(18\text{-Krone-6})\}_2(\text{Cp}''_2\text{Ce})_2(\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_{14})]$ <b>(24)</b> .....                                                                                                                                                                                                                                                                   | 121 |
| 4.2.21 | Synthese von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})][(\text{Cp}''_2\text{Nd})_2(\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-As}_3)]$ <b>(25)</b> , $[\{\text{K}(18\text{-Krone-6})\}(\text{Cp}''_2\text{Nd})_2(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_7)]$ <b>(26)</b> , $[\{\text{K}(18\text{-Krone-6})\}_2(\text{Cp}''_2\text{Nd})_2(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_7)]$ <b>(27)</b> und $[\{\text{K}(18\text{-Krone-6})\}_2(\text{Cp}''_2\text{Nd})_2(\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_{14})]$ <b>(28)</b> ..... | 122 |
| 4.2.22 | Synthese von $[\{\text{K}(18\text{-Krone-6})\}_2(\text{Cp}''_2\text{Nd})_2(\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_{14})]$ <b>(28)</b> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 122 |
| 4.2.23 | Allgemeine Vorschrift für die Synthese von $[(\text{dpfam})_3\text{Ln}]$ mit Ln = Tb <b>(29)</b> , La <b>(30)</b> , Nd <b>(31)</b> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 123 |
| 4.2.24 | $[(\text{dpfam})_3\text{LaAg}][\text{OTf}]$ <b>(32)</b> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 125 |

|            |                                                                               |            |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.2.25     | $[(dpfam)_3LaAu][OTf]$ (33)                                                   | 126        |
| 4.2.26     | $[(dpfam)_3NdAg][OTf]$ (34)                                                   | 127        |
| 4.2.27     | $[(dpfam)_3NdAu][OTf]$ (35)                                                   | 127        |
| <b>5</b>   | <b>Kristallographischer Anhang</b>                                            | <b>129</b> |
| <b>5.1</b> | <b>Datensammlung und Verfeinerung</b>                                         | <b>129</b> |
| <b>5.2</b> | <b>Anmerkungen zu den kristallographischen Verfeinerungen</b>                 | <b>130</b> |
| <b>5.3</b> | <b>Kristallographische Daten der Verbindungen</b>                             | <b>133</b> |
| 5.3.1      | $[(Cp^*_2Sm)_2As_2\{Cp^iMo(CO)_2\}_2]$ (1)                                    | 133        |
| 5.3.2      | $[\{(Cp^{Me_4nPr})_2Sm\}_2As_2\{Cp^iMo(CO)_2\}_2]$ (2)                        | 134        |
| 5.3.3      | $[\{(Cp^{Me_4nPr})_2Sm\}_2As_4\{Cp^iMo(CO)_2\}_2]$ (3)                        | 135        |
| 5.3.4      | $[(Cp^*_2Sm)_2Sb_4\{Cp^iMo(CO)_2\}_2]$ (4)                                    | 136        |
| 5.3.5      | $[\{(Cp^{Me_4nPr})_2Sm\}_2Sb_4\{Cp^iMo(CO)_2\}_2]$ (5)                        | 137        |
| 5.3.6      | $[Cp^{Bz_5}_2Sm\{SePh\}]$ (6)                                                 | 138        |
| 5.3.7      | $[Cp^{Bz_5}_2Sm\{TePh\}]$ (7)                                                 | 139        |
| 5.3.8      | $[(Cp^{Bz_5}_2Sm)_2\{(\mu-CO)_2Co(CO)_2\}_2]$ (8)                             | 140        |
| 5.3.9      | $[(Cp^{Bz_5}_2Sm)_2\{(\mu-CO)_2Mn(CO)_3\}_2]$ (9)                             | 141        |
| 5.3.10     | $[Cp^{Bz_5}_2TmCl]$ (10)                                                      | 142        |
| 5.3.11     | $[Cp^{Bz_5}_2DyCl]$ (11)                                                      | 143        |
| 5.3.12     | $[K(18-Krone-6)(thf)]_2[(Cp''_2Ce)_2(\mu-\eta^6:\eta^6-C_6H_6)]$ (13, B (Ce)) | 144        |
| 5.3.13     | $[K(18-Krone-6)(thf)]_2[(Cp''_2Nd)_2(\mu-\eta^6:\eta^6-C_6H_6)]$ (14, B (Nd)) | 145        |
| 5.3.14     | $[K(18-Krone-6)][Cp''_2La(\mu-\eta^4:P_5)FeCp^*]$ (15)                        | 146        |
| 5.3.15     | $[K(18-Krone-6)][Cp''_2Ce(\mu-\eta^4:P_5)FeCp^*]$ (16)                        | 147        |
| 5.3.16     | $[K(18-Krone-6)][Cp''_2Nd(\mu-\eta^4:P_5)FeCp^*]$ (17)                        | 148        |
| 5.3.17     | $[K(18-Krone-6)][Cp''_2La(\mu-\eta^4:As_5)FeCp^*]$ (18)                       | 149        |
| 5.3.18     | $[K(18-Krone-6)][Cp''_2Ce(\mu-\eta^4:As_5)FeCp^*]$ (19)                       | 150        |
| 5.3.19     | $[K(18-Krone-6)][Cp''_2Nd(\mu-\eta^4:As_5)FeCp^*]$ (20)                       | 151        |
| 5.3.20     | $[K(18-Krone-6)(thf)][Cp''_2La(P_7)FeCp^*]$ (21)                              | 152        |

|            |                                                                                                                                                                   |            |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.3.21     | [K(18-Krone-6)(toluol)][Cp'' <sub>2</sub> Nd(P <sub>7</sub> )FeCp*] (22) .....                                                                                    | 153        |
| 5.3.22     | [[K(18-Krone-6)](Cp'' <sub>2</sub> Ce) <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -η <sup>2</sup> :η <sup>2</sup> :η <sup>2</sup> -As <sub>7</sub> )] (23) .....                | 154        |
| 5.3.23     | [[K(18-Krone-6)] <sub>2</sub> (Cp'' <sub>2</sub> Ce) <sub>2</sub> (μ <sub>4</sub> -η <sup>2</sup> :η <sup>2</sup> :η <sup>2</sup> -As <sub>14</sub> )] (24) ..... | 155        |
| 5.3.24     | [K(18-Krone-6)][(Cp'' <sub>2</sub> Nd)(μ-η <sup>3</sup> :η <sup>3</sup> -As <sub>3</sub> )] (25) .....                                                            | 156        |
| 5.3.25     | [[K(18-Krone-6)](Cp'' <sub>2</sub> Nd) <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -η <sup>2</sup> :η <sup>2</sup> :η <sup>2</sup> -As <sub>7</sub> )] (26) .....                | 157        |
| 5.3.26     | [[K(18-Krone-6)] <sub>2</sub> (Cp'' <sub>2</sub> Nd) <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -η <sup>2</sup> :η <sup>2</sup> :η <sup>2</sup> -As <sub>7</sub> )] (27) .....  | 158        |
| 5.3.27     | [[K(18-Krone-6)] <sub>2</sub> (Cp'' <sub>2</sub> Nd) <sub>2</sub> (μ <sub>4</sub> -η <sup>2</sup> :η <sup>2</sup> :η <sup>2</sup> -As <sub>14</sub> )] (28) ..... | 159        |
| 5.3.28     | [(dpfam) <sub>3</sub> Tb] (29) .....                                                                                                                              | 160        |
| 5.3.29     | [(dpfam) <sub>3</sub> La] (30) .....                                                                                                                              | 161        |
| 5.3.30     | [(dpfam) <sub>3</sub> Nd] (31) .....                                                                                                                              | 162        |
| 5.3.31     | [(dpfam) <sub>3</sub> LaAg][OTf] (32) .....                                                                                                                       | 163        |
| 5.3.32     | [(dpfam) <sub>3</sub> LaAu][OTf] (33) .....                                                                                                                       | 164        |
| 5.3.33     | [(dpfam) <sub>3</sub> NdAg][OTf] (34) .....                                                                                                                       | 165        |
| 5.3.34     | [(dpfam) <sub>3</sub> NdAu][OTf] (35) .....                                                                                                                       | 166        |
| 5.3.35     | [(dpfam) <sub>3</sub> NdOAu][OTf] (35a) .....                                                                                                                     | 167        |
| <b>6</b>   | <b>Zusammenfassung (Summary) .....</b>                                                                                                                            | <b>168</b> |
| <b>6.1</b> | <b>Zusammenfassung .....</b>                                                                                                                                      | <b>168</b> |
| <b>6.2</b> | <b>Summary .....</b>                                                                                                                                              | <b>176</b> |
| <b>7</b>   | <b>Literaturverzeichnis .....</b>                                                                                                                                 | <b>184</b> |
| <b>8</b>   | <b>Anhang .....</b>                                                                                                                                               | <b>194</b> |
| <b>8.1</b> | <b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>                                                                                                                                | <b>194</b> |
| <b>8.2</b> | <b>Persönliche Angaben .....</b>                                                                                                                                  | <b>198</b> |
| 8.2.1      | Lebenslauf .....                                                                                                                                                  | 198        |
| 8.2.2      | Konferenzbesuche .....                                                                                                                                            | 199        |
| 8.2.3      | Publikationen .....                                                                                                                                               | 199        |
|            | <b>Danksagung .....</b>                                                                                                                                           | <b>201</b> |