

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-basenfreie Koordinationspolymere der frühen Lanthanoide	65
3.4.3	Photolumineszenz von 15-Ce	74
3.4.4	Zusammenfassung.....	75
3.5	Das Cycloheptatrienyl-Trianion 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	Magnetische 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 $[\text{Al}^{\text{I}}\text{Cp}^*\text{X}]_2 (\text{X} = \text{Br}, \text{I})$	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 $[\{(\text{NON})\text{Sm}^{\text{III}}(\text{thf})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-P}_4)]$ (12-Sm)	108
4.2.15	Synthese von $[\{(\text{NON})\text{Yb}^{\text{III}}(\text{thf})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-P}_4)]$ (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 $[\{(\text{NON})\text{Sm}^{\text{III}}(\text{thf})_2\}_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-P}_4)]$ (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 $[(\text{Cp}^*\text{Al}^{\text{III}}\text{I})_3\text{As}]$ (5)	132
4.3.7 $[(\text{Cp}^*\text{Al}^{\text{III}})_2(\text{Al}^{\text{III}}\text{I}_2)_2\text{Se}_3]$ (6)	133
4.3.8 $[\{\text{K}(18\text{-Krone-6})\}(\text{Cp}^*\text{La}^{\text{III}})_2(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_7)]$ (7-La).....	134
4.3.9 $[\{\text{K}(18\text{-Krone-6})\}(\text{Cp}^*\text{Nd}^{\text{III}})_2(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_7)]$ (7-Nd).....	135
4.3.10 $[\{\text{K}(18\text{-Krone-6})\}(\text{Cp}^*\text{Ce}^{\text{III}})_2(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-As}_7)]$ (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_{Etzo})	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