



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Lanthanoide	1
1.2	Zintl-Ionen.....	5
1.2.1	Allgemeines	5
1.2.2	Zintl-Ionen der Pnicogene aus binären Phasen.....	6
1.2.3	Polypnicogene der d-Elemente	7
1.2.4	Polypnicogene der Seltenenerdelemente.....	11
1.3	Amidinate.....	13
2	Aufgabenstellung	15
3	Ergebnisse und Diskussion	17
3.1	Aktivierung kleiner Moleküle an Samarocenoxid.....	17
3.2	Synthese und Reaktivität von divalenten Samariumamid-Komplexen	27
3.3	Synthese von btd-Lanthanoidverbindungen	35
3.4	Reaktivität von [(DippForm) ₂ Ln(THF) ₂]	42
3.5	Synthese von d/f Polypnicogenverbindungen.....	52
3.5.1	Arsen–Arsen Bindungsknüpfung induziert durch zweiwertige Lanthanoid-komplexe.....	52
3.5.2	Untersuchung zum sterischen Einfluss auf die Bildung von Polypnicogenen	56
3.5.3	Reaktion von [(DippForm) ₂ Sm(THF) ₂] mit [Cp ^{'''} Ni(η ³ -P ₃)].....	64
3.6	Umsetzungen von divalenten Samariumverbindungen mit nanopartikulären Hauptgruppenelementen	67
3.6.1	Reaktionen von Antimon-Nanopartikeln mit Samarocen	67
3.6.2	Reaktionen von Arsen-Nanopartikeln mit Samarocen.....	77



4	Experimenteller Teil	81
4.1	Allgemeine Bemerkungen.....	81
4.1.1	Inertgastechnik	81
4.1.2	Verwendete Lösungsmittel.....	81
4.1.3	Analyse der Verbindungen	82
4.2	Synthese und Analytik.....	83
4.2.1	Darstellung bekannter Verbindungen	83
4.2.2	Darstellung bekannter Verbindungen durch modifizierte Synthsevorschriften.....	83
4.2.2.1	Modifizierte Synthese von $[(\text{DippForm})_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$	83
4.2.2.2	Modifizierte Synthese von $[(^t\text{Bu})\text{C}(\text{NDipp})_2\text{K}]$	83
4.2.3	Umsetzungen von Samarocenoxid	84
4.2.3.1	Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}-(\mu\text{-CO}_2\text{S})\text{-SmCp}^*_2]$ (2)	84
4.2.3.2	Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}-(\mu\text{-COS}_2)\text{-SmCp}^*_2]$ (3)	85
4.2.3.3	Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}-(\mu\text{-SO}_3)\text{-SmCp}^*_2]$ (4)	85
4.2.3.4	Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{py})-(\mu\text{-SO}_4)\text{-Sm}(\text{py})\text{Cp}^*_2]$ (5)	86
4.2.3.5	Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{MeCN})-(\mu\text{-ReO}_4)_2\text{-(MeCN)SmCp}^*_2]$ (6)	87
4.2.3.6	Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}-(\mu\text{-PhCO}_2)_2\text{-SmCp}^*_2]$ (7)	87
4.2.4	Darstellung und Reaktivität von divalenten Samariumamidkomplexen.....	88
4.2.4.1	Synthese von $[\text{K}(\text{NAdTMS})]$	88
4.2.4.2	Synthese von $[(\text{DippTMSN})_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$ (8)	88
4.2.4.3	Synthese von $[(\text{AdTMSN})_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$ (9)	88
4.2.4.4	Synthese von $[(\text{DippTMSN})_2\text{Sm}(\text{SePh})(\text{THF})]$ (10)	89
4.2.4.5	Synthese von $[(\text{DippTMSN})_2\text{Sm}(\text{TePh})(\text{THF})]$ (11)	89
4.2.4.6	Synthese von $[(\text{DippTMSN})_2\text{Sm}(\text{BPh}_4)(\text{THF}_2)]$ (12)	90
4.2.4.7	Reaktion von $[(\text{AdTMSN})_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$ mit bst (13)	90



4.2.5	Synthese von btd-Lanthanoidverbindungen	91
4.2.5.1	Synthese von $[(\text{DippForm}_2\text{Sm})_2(\text{btd})_2]$ (14)	91
4.2.5.2	Synthese von $[(\text{DippForm}_2\text{Sm})_2\text{Se}]$ (15)	91
4.2.5.3	Synthese von $[(\text{DippForm}_2\text{Yb})(\text{btd})]$ (16)	92
4.2.5.4	Synthese von $[(\text{DippForm}_2\text{Yb})(\text{btd})_2]$ (17)	92
4.2.6	Reaktivität von $[(\text{DippForm})_2\text{Ln}(\text{THF})_2]$	92
4.2.6.1	Synthese von $[(\text{DippForm}_2\text{Sm})_2\text{P}_4]$ (18)	92
4.2.6.2	Synthese von $[(\text{DippForm}_2\text{Sm})_2\text{As}_4]$ (19)	93
4.2.6.3	Reaktion von $[(\text{DippForm})_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$ mit As_4S_4 (20)	93
4.2.6.4	Reaktion von $[(\text{DippForm})_2\text{Yb}(\text{THF})_2]$ mit As_4S_4 (21)	94
4.2.7	Synthese von d/f Element Komplexen	94
4.2.7.1	Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{SmAs}_4(\text{CoCp}''')_2]$ (22)	94
4.2.7.2	Synthese von $[(\text{C}_5\text{Me}_4^{\text{n}}\text{Pr})_2\text{SmAs}_4(\text{CoCp}''')_2]$ (23)	95
4.2.7.3	Synthese von $[(\text{DippForm})_2\text{Sm}(\text{Cp}^*\text{Fe})\text{P}_5\{(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{(\text{DippForm})_2\text{Sm}(\text{THF})\}]$ (24)	95
4.2.7.4	Synthese von $[(\text{DippForm})_2\text{Sm}(\text{Cp}^*\text{Fe})\text{As}_5\{(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{(\text{DippForm})_2\text{Sm}(\text{THF})\}]$ (25) ...	96
4.2.7.5	Synthese von $[((\text{DippForm})_2\text{Sm})\text{TEMPO}]$ (26)	97
4.2.7.6	Synthese von $[((\text{DippForm})_2\text{Sm})\text{P}_3(\text{Cp}''' \text{Ni})]$ (27)	97
4.2.8	Umsetzungen von divalenten Samariumverbindungen mit Nanopartikeln	97
4.2.8.1	Synthese von Sb-Amalgam	98
4.2.8.2	Synthese von Sb-Nanopartikeln	98
4.2.8.3	Synthese von $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_2\text{Sb}_2]$ (29) und $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_4\text{Sb}_4\text{Hg}]$ (30)	98
4.2.8.4	Synthese von $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_2\text{Sb}_2]$ (39)	99
4.2.8.5	Synthese von $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_6(\text{Sb}_4)_2\text{Hg}]$ (31)	99
4.2.8.6	Synthese von $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_4\text{Sb}_8]$ (28)	99



4.2.8.7	Synthese von As-Nanopartikeln	100
4.2.8.8	Synthese von $[(Cp^*_2Sm)_2As_2]$ (32)	100
4.2.8.9	Synthese von $[(Cp^*_2Sm)_4As_8]$ (33)	100
5	Kristallographischer Anhang	101
5.1	Datensammlung und Verfeinerung	101
5.2	Daten zu den Kristallstrukturanalysen.....	102
5.2.1	$[Cp^*_2Sm-(\mu-CO_2S)-SmCp^*_2]$ (2)	102
5.2.2	$[Cp^*_2Sm-(\mu-COS_2)-SmCp^*_2]$ (3)	103
5.2.3	$[Cp^*_2Sm-(\mu-SO_3)-SmCp^*_2]$ (4)	104
5.2.4	$[Cp^*_2Sm(py)-(\mu-SO_4)-Sm(py)Cp^*_2]$ (5).....	105
5.2.5	$[Cp^*_2Sm(MeCN)(\mu-ReO_4)(MeCN)SmCp^*_2]$ (6)	106
5.2.6	$[Cp^*_2Sm(\mu-PhCO_2)SmCp^*_2]$ (7)	107
5.2.7	$[{(Ad)N(SiMe_3)}_2Sm(THF)_2]$ (9)	108
5.2.8	$[(DippTMSN)_2Sm(SePh)(THF)]$ (10)	109
5.2.9	$[(DippTMSN)_2Sm(TePh)(THF)]$ (11)	110
5.2.10	$[(DippTMSN)_2Sm(THF)_2(BPh_4)]$ (12)	111
5.2.11	$[{(AdN(SiMe_3)(AdN(SiMe_2CH_2)bst)Sm)}_2(bst)_2]$ (13)	112
5.2.12	$[(DippForm_2Sm)_2(btd)_2]$ (14)	113
5.2.13	$[(DippForm_2Sm)_2Se]$ (15).....	114
5.2.14	$[(DippForm)_2Yb(THF)(btd)] \cdot 2[(DippForm)_2Yb(THF)]$ (16).....	115
5.2.15	$[(DippForm_2Yb)(btd)_2]$ (17)	116
5.2.16	$[(DippForm_2Sm)_2P_4]$ (18).....	117
5.2.17	$[(DippForm_2Sm)_2As_4]$ (19)	118
5.2.18	$[{(DippForm)(DippForm-AsS_2)Sm(THF)}]$ (20)	119
5.2.19	$[{(DippForm)(DippForm-AsS_2)Yb(THF)}]$ (21)	120
5.2.20	$[(Cp'''Co)_2As_4Sm(\eta^5-C_5Me_5)_2]$ (22)	121



5.2.21	$[(\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{Co})_2\text{As}_4\text{Sm}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\eta^{\prime\prime}\text{Pr})_2]$ (23)	122
5.2.22	$[(\text{DippForm})_2\text{Sm}(\text{Cp}^*\text{Fe})\text{P}_5\{(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{(\text{DippForm})_2\text{Sm}(\text{THF})\}]$ (24)	123
5.2.23	$[(\text{DippForm})_2\text{Sm}(\text{Cp}^*\text{Fe})\text{As}_5\{(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{(\text{DippForm})_2\text{Sm}(\text{THF})\}]$ (25)	124
5.2.24	$[(\text{DippForm})_2\text{Sm}]\text{TEMPO}$ (26)	125
5.2.25	$[(\text{DippForm})_2\text{Sm}]\text{P}_3(\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{Ni})$ (27)	126
5.2.26	$(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_2\text{Sb}_2$ (29)	127
5.2.27	$(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_4\text{Sb}_4\text{Hg}$ (30)	128
5.2.28	$(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_6(\text{Sb}_4)_2\text{Hg}$ (31)	129
5.2.29	$(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_4\text{Sb}_8$ (28)	130
5.2.30	$(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_2\text{As}_2$ (32)	131
5.2.31	$(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_4\text{As}_8$ (33)	132
6	Zusammenfassung (Summary)	133
6.1	Zusammenfassung	133
6.2	Summary	141
7	Literaturverzeichnis	149
8	Anhang	161
8.1	Abkürzungsverzeichnis	161
8.2	Vorträge und Poster	163
8.3	Publikationen	165
8.4	Lebenslauf	166
9	Danksagung	167