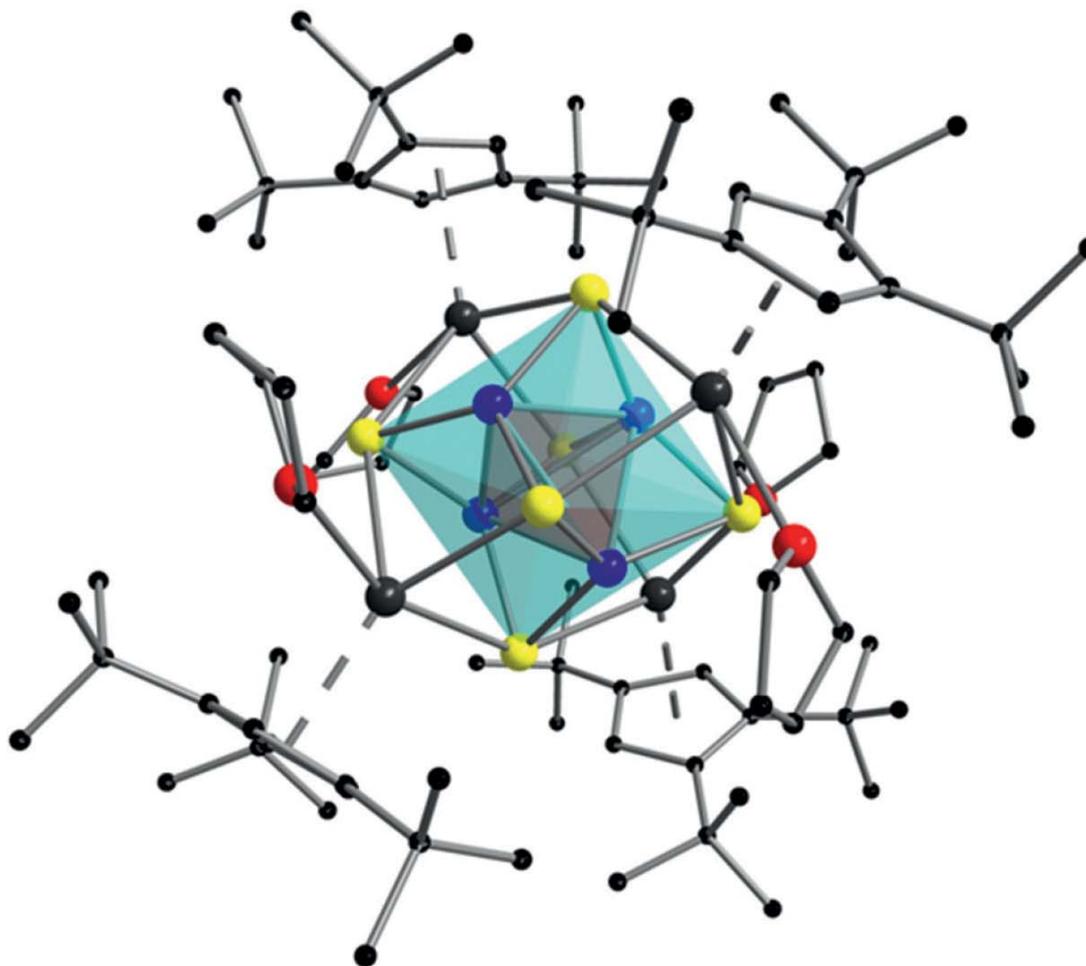


Nicholas Arleth

**Reduktion von Polyphosphiden und Fragmentierung von  
As<sub>4</sub>Sn durch zweiwertige Lanthanoide sowie Darstellung  
eines Sm(III)-Cu(I)-Clusters**



Cuvillier Verlag Göttingen  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag







# Reduktion von Polyphosphiden und Fragmentierung von $\text{As}_4\text{S}_n$ durch zweiwertige Lanthanoide sowie Darstellung eines Sm(III)-Cu(I)-Clusters

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
**DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN**

(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Universitätsbereich

genehmigte  
**DISSERTATION**

von

Dipl.-Chem. Nicholas Arleth

aus

Spaichingen

Dekan: Prof. Dr. P. W. Roesky

Referent: Prof. Dr. P. W. Roesky

Korreferent: Prof. Dr. F. Breher

Tag der mündlichen Prüfung: 18.07.2014



## **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2014

Zugl.: Karlsruhe, Univ., Diss., 2014

Die vorliegende Arbeit wurde von 2011 bis 2014 unter Anleitung von Prof. Dr. Peter W. Roesky am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Universitätsbereich angefertigt.

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2014

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2014

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-95404-833-5

eISBN 978-3-7369-4833-4



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Lanthanoide</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2</b>	<b>Lanthanoid-Cluster</b> .....	<b>3</b>
<b>1.3</b>	<b>Lanthanoid-Phosphor-Verbindungen</b> .....	<b>5</b>
1.3.1	Lanthanoid-Phosphide .....	5
1.3.2	Lanthanoid-Phosphinide .....	6
1.3.3	Lanthanoid-Komplexe über Aktivierung von Phosphorverbindungen .....	7
1.3.4	Lanthanoid-Komplexe über Übergangsmetall-Polyphosphide .....	9
<b>1.4</b>	<b>Arsensulfid-Komplexe</b> .....	<b>11</b>
1.4.1	Arsensulfide und Kupfer(I)-Halogenide.....	16
<b>2</b>	<b>AUFGABENSTELLUNG</b> .....	<b>18</b>
<b>3</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b> .....	<b>19</b>
<b>3.1</b>	<b>Lanthanoid-Phosphor-Komplexe</b> .....	<b>19</b>
3.1.1	Darstellung von Samarium-Polyphosphid-Komplexen mit $[\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{P}]_2$ .....	19
3.1.2	Darstellung von $[(\text{Cp}^*\text{Yb})_2\text{P}_2(\text{CpMo}(\text{CO})_2)_4]$ ( <b>4</b> ) .....	29
3.1.3	Darstellung von $[(\text{Cp}^*\text{Ln})_2\text{P}_6(\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2)_2]$ .....	34
3.1.4	Magnetische Messungen von $[(\text{Cp}^*\text{Sm})_2\text{P}_6(\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2)_2]$ ( <b>5</b> ).....	40
<b>3.2</b>	<b>Lanthanoid-Arsensulfid-Cluster</b> .....	<b>42</b>
3.2.1	Lanthanoid-Cluster aus Realgar .....	42
3.2.1.1	Darstellung von $[(\text{Cp}^*\text{Sm})_2(\text{Cp}^*\text{Sm})_3\text{AsS}_3(\text{Cp}^*\text{AsS}_2)_2(\text{thf})_3]$ ( <b>7</b> ) .....	42
3.2.1.2	Darstellung von $[(\text{Cp}^*\text{Yb})_3(\text{As}_2\text{S}_4)(\text{Cp}^*\text{AsS}_2)(\text{thf})_2]$ ( <b>8</b> ).....	48
3.2.1.3	Darstellung von $[(\text{Cp}^*\text{Sm})_3(\text{AsS}_3)_2]$ ( <b>9</b> ) .....	52
3.2.2	Lanthanoid-Cluster aus Dimorphit .....	56
3.2.2.1	Darstellung von $[(\text{Cp}^*\text{Yb})_3(\text{AsS}_3)_2]$ ( <b>10</b> ).....	56
3.2.3	Photolumineszenzmessungen an den Komplexen <b>8</b> und <b>10</b> .....	60



<b>3.3</b>	<b>Darstellung des Sm-Cu-Clusters [(Cp*Sm(thf))<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>S<sub>6</sub>] (11)</b>	<b>62</b>
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>70</b>
<b>4.1</b>	<b>Allgemeines zur Durchführung</b>	<b>70</b>
<b>4.2</b>	<b>Synthesevorschriften und Analytik</b>	<b>71</b>
4.2.1	Darstellung der Lanthanoid-Phosphor-Cluster	72
4.2.1.1	[(Cp* <sub>2</sub> Sm) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (CpMo(CO) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] (1)	72
4.2.1.2	[(Cp* <sub>2</sub> Sm) <sub>2</sub> P <sub>4</sub> (CpMo(CO) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (2) und [(Cp* <sub>2</sub> Sm) <sub>3</sub> P <sub>5</sub> (CpMo(CO) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] (3)	72
4.2.1.3	[(Cp* <sub>2</sub> Yb) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (CpMo(CO) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] (4)	72
4.2.1.4	[(Cp* <sub>2</sub> Sm) <sub>2</sub> P <sub>6</sub> (Cp*Mo(CO) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (5)	73
4.2.1.5	[(Cp* <sub>2</sub> Yb) <sub>2</sub> P <sub>6</sub> (Cp*Mo(CO) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (6)	73
4.2.2	Darstellung der Lanthanoid-Arsensulfid-Cluster	73
4.2.2.1	[(Cp* <sub>2</sub> Sm)(Cp*Sm) <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub> (Cp*AsS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (thf) <sub>3</sub> ] (7)	73
4.2.2.2	[(Cp*Yb) <sub>3</sub> (As <sub>2</sub> S <sub>4</sub> )(Cp*AsS <sub>2</sub> )(thf) <sub>2</sub> ] (8)	74
4.2.2.3	[(Cp``Sm) <sub>3</sub> (AsS <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (9)	74
4.2.2.4	[(Cp*Yb) <sub>3</sub> (AsS <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (10)	75
4.2.3	Darstellung des Lanthanoid-Kupfer-Clusters	75
4.2.3.1	[(Cp``Sm(thf)) <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> S <sub>6</sub> ] (11)	76
<b>4.3</b>	<b>Kristallstrukturuntersuchungen</b>	<b>77</b>
4.3.1	Datensammlung und Verfeinerung	77
4.3.2	Daten zu den Kristallstrukturanalysen	78
4.3.2.1	[(Cp* <sub>2</sub> Sm) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (CpMo(CO) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] (1)	78
4.3.2.2	[(Cp* <sub>2</sub> Sm) <sub>2</sub> P <sub>4</sub> (CpMo(CO) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (2)	79
4.3.2.3	[(Cp* <sub>2</sub> Sm) <sub>3</sub> P <sub>5</sub> (CpMo(CO) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] (3)	80
4.3.2.4	[(Cp* <sub>2</sub> Yb) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (CpMo(CO) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] (4)	81
4.3.2.5	[(Cp* <sub>2</sub> Sm) <sub>2</sub> P <sub>6</sub> (Cp*Mo(CO) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (5)	82
4.3.2.6	[(Cp* <sub>2</sub> Yb) <sub>2</sub> P <sub>6</sub> (Cp*Mo(CO) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (6)	83
4.3.2.7	[(Cp* <sub>2</sub> Sm)(SmCp*) <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub> (Cp*AsS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (thf) <sub>3</sub> ] (7)	84
4.3.2.8	[(Cp* <sub>2</sub> Sm)(SmCp*) <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub> (Cp*AsS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (thf) <sub>3</sub> ] (7a)	85
4.3.2.9	[(Cp*Yb) <sub>3</sub> (As <sub>2</sub> S <sub>4</sub> )(Cp*AsS <sub>2</sub> )(thf) <sub>2</sub> ] (8)	86
4.3.2.10	[(Cp``Sm) <sub>3</sub> (AsS <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (9)	87



4.3.2.11	$[(Cp^*Yb)_3(AsS_3)_2]$ ( <b>10</b> ) .....	88
4.3.2.12	$[(Cp^*Sm(thf))_4Cu_4S_6]$ ( <b>11</b> ) .....	89
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>90</b>
<b>5.1</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>90</b>
<b>5.2</b>	<b>Summary</b> .....	<b>93</b>
<b>6</b>	<b>LITERATUR</b> .....	<b>98</b>
<b>7</b>	<b>ANHANG</b> .....	<b>104</b>
<b>7.1</b>	<b>Verwendete Abkürzungen</b> .....	<b>104</b>
<b>7.2</b>	<b>Persönliche Angaben</b> .....	<b>106</b>
7.2.1	Lebenslauf .....	106
7.2.2	Publikationen, Poster und Vorträge .....	107





# 1 Einleitung

## 1.1 Lanthanoide

Die fünfzehn Elemente von Lanthan bis Lutetium stellen im Periodensystem die Untergruppe der Lanthanoide (Ln) dar. Der Begriff Lanthanoid bedeutet "Lanthan ähnlich", weshalb Lanthan nicht zu den Lanthanoiden gezählt werden sollte. Im allgemeinen Gebrauch ist es jedoch üblich Lanthan in die Lanthanoide einzubeziehen.<sup>[1]</sup> Weiterhin ist für diese Elemente die Bezeichnung Seltenerdmetalle oder Metalle der Seltenen Erden gebräuchlich. Neben den Lanthanoiden werden auch Yttrium (Y) und Scandium (Sc) zu den Metallen der Seltenen Erden gezählt. Die Bezeichnung "Seltene Erden" bezieht sich auf die Elementoxide und stammt aus der Zeit ihrer Entdeckung im 18. Jahrhundert in seltenen Mineralien. Der Begriff ist aus heutiger Sicht irreführend, denn insgesamt beträgt der Gehalt der Lanthanoide an der festen Erdrinde 0,01 Gew.-%. Das häufigste Lanthanoid Cer ist weitaus häufiger anzufinden als z.B. Blei und Arsen und selbst das seltenste stabile Lanthanoid Thulium ist immer noch häufiger als Gold oder Platin.<sup>[2-3]</sup>

Für die Gewinnung der leichteren Lanthanoide (Ordnungszahl 57-64), auch Ceriterden genannt, sind vor allem die Mineralien Monazit und Bastnäsit von Bedeutung. Lagerstätten von Bastnäsit finden sich im Kongo und New Mexico. Neben den Elementen der Ceriterden findet sich im Monazit auch das Actinoid Thorium, wobei die Elemente mit gerader Ordnungszahl (OZ), in Übereinstimmung mit der Harkinschen Regel, den Hauptteil der enthaltenen Lanthanoide darstellen.<sup>[3]</sup> Für die schwereren Lanthanoide (Ordnungszahl 65-71), auch Yttererden genannt, sind die wichtigsten Mineralien Thalenit, Thortveitit, Gadolinit und Xenotim.<sup>[4]</sup>

Die ähnlichen chemischen Eigenschaften der Lanthanoide lassen sich durch ihre Elektronenkonfiguration erklären. Bei den Lanthanoiden wird mit steigender Ordnungszahl die drittäußerste Elektronenschale ( $4f$ -Orbitale) von Cer ( $[\text{Xe}]4f^1 5d^1 6s^2$ ) bis hin zu Lutetium ( $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^1 6s^2$ ) aufgefüllt. Die  $4f$ -Orbitale liegen im Vergleich zu den  $5d$  und  $6s$  Orbitalen energetisch niedriger und haben außerdem eine kleinere radiale Ausdehnung. Dadurch besitzen die  $5d$  und  $6s$  Elektronen eine niedrigere Ionisierungsenergie und werden bei der Bildung von Ionen zuerst



entfernt, was zu der stabilsten Oxidationsstufe +III und der Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}]4f^n$  führt.<sup>[4]</sup> Es sind jedoch auch die Oxidationsstufen +II (Nd, Sm, Eu, Dy, Tm, Yb) sowie +IV (Ce, Pr, Nd, Tb, Dy) zugänglich.<sup>[5]</sup>

Die unzureichende Abschirmung der Kernladung durch die  $4f$ -Elektronen führt bei steigender Ordnungszahl zu einem Anstieg der effektiven Kernladung, welche auf alle Valenzelektronen wirkt, und somit die Elektronenhülle des Ions bzw. des Atoms kontrahiert. Dadurch nehmen bei steigender Ordnungszahl sowohl die Atom- als auch die Ionenradien ab (Lanthanoidenkontraktion). Deshalb bilden die Lanthanoide eine Reihe von 15 Elementen mit ähnlichen chemischen Eigenschaften, jedoch stark unterschiedlichen Ionenradien (Tabelle 1.1).<sup>[3-4]</sup>

$\text{Ln}^{3+}$	OZ	Ionenradius [Å]	$\text{Ln}^{3+}$	OZ	Ionenradius [Å]
La	57	1.032	Tb	65	0.923
Ce	58	1.010	Dy	66	0.912
Pr	59	0.990	Ho	67	0.901
Nd	60	0.983	Er	68	0.890
Pm	61	0.970	Tm	69	0.880
Sm	62	0.958	Yb	70	0.868
Eu	63	0.947	Lu	71	0.861
Gd	64	0.938			

**Tabelle 1.1.** Ionenradien der dreiwertigen Lanthanide (KZ = 6).<sup>[6]</sup>

Durch die elektronischen Eigenschaften der Lanthanoide, sind für Bindungen vor allem elektrostatische Wechselwirkungen von Bedeutung. Lediglich ein sehr kleiner Anteil ist auf kovalente Bindungskräfte zurückzuführen. So spielen klassische Liganden, wie  $\text{C}\equiv\text{O}$ , im Gegensatz zur Übergangsmetallchemie, so gut wie keine Rolle.<sup>[4]</sup> Vorteilhafter sind sterisch anspruchsvolle anionische Liganden, die das Lanthanoidkation gut abschirmen können. Solche Liganden sind z.B. das Cyclopentadienyl-Anion und seine Derivate. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit dieser Verbindungen gegenüber Wasser und Luftsauerstoff entwickelte sich die Organolanthanoidchemie nach der Darstellung der ersten Tris(cyclopentadienyl)lanthanoidkomplexe durch Birmingham und Wilkinson zunächst sehr langsam.<sup>[7]</sup> Erst als man in den späten 1980er Jahren das Potenzial dieser Verbindungen entdeckte, wurde dieses Forschungsgebiet stärker bearbeitet.<sup>[8]</sup>



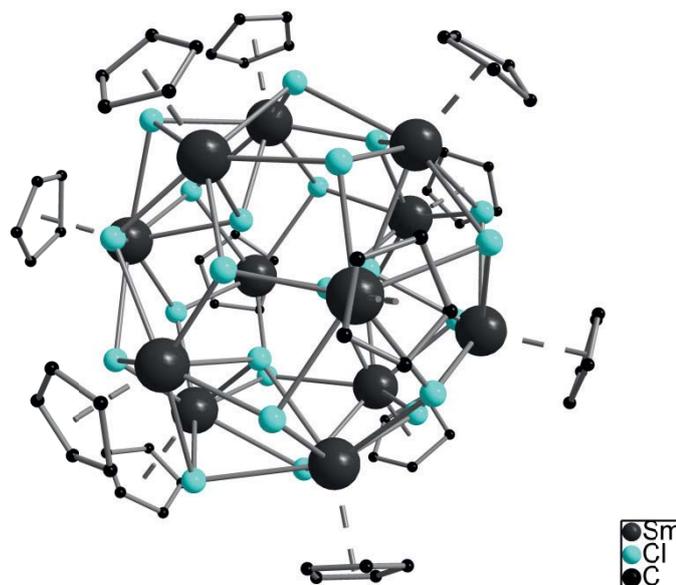
## 1.2 Lanthanoid-Cluster

Aufgrund ihres elektronischen Aufbaus sind keine Lanthanoidverbindungen, die über eine Ln-Ln-Bindung verfügen oder in denen das Lanthanoid Elektronen zu einer kovalenten Bindung beisteuert, bekannt. Aus diesem Grund werden Cluster, im Sinne der Definition von Cotton aus dem Jahr 1966, von Lanthanoiden in der Regel nicht gebildet.<sup>[9]</sup>

"Metal cluster compounds can be defined as those containing a finite group of metal atoms which are held together, mainly or at least to a significant extent, by bonds directly between the metal atoms."<sup>[9]</sup>

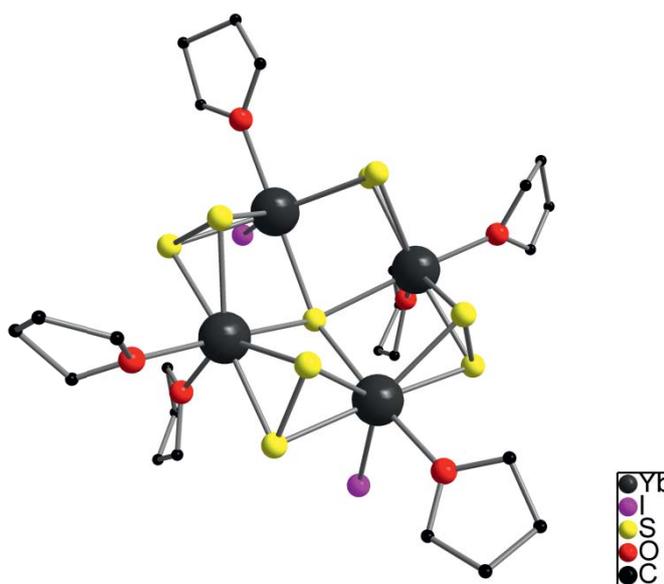
Daher bilden sich Lanthanoid-"Cluster" nur in Anwesenheit von kleinen Lewis-basischen Liganden, die eine oder mehrere Lanthanoid-Einheiten zusammenfügen oder verbrücken. Trotzdem hat sich die Bezeichnung Cluster, um solche Lanthanoid-Verbindungen zu beschreiben, international durchgesetzt.

Solch ein Lewis-basischer Ligand ist z.B. das Chloridion, welches in der Lage ist CpSm-Einheiten zu verbrücken. Teuben *et al.* gelang so die Darstellung von  $[\text{Cp}_{12}\text{Sm}_{12}\text{Cl}_{24}]$  (Abbildung 1.1).<sup>[10]</sup> Der Cluster besteht aus zwölf  $\text{CpSmCl}_2$ -Einheiten, die zu einem Molekül vereinigt sind, wobei die Sm-Atome ikosaedrisch angeordnet sind. Jedes Sm-Atom weist eine stark verzerrte pentagonal-bipyramidale Koordinationssphäre bestehend aus sechs Cl-Atomen und einem Cp-Liganden auf. Jedes Cl-Atom überspannt eine Sm-Dreiecksfläche, wobei 20 Cl-Atome eine "äußere" pentagonal-dodekaedrische Hülle bilden, während vier weitere Cl-Atome ein "inneres" Tetraeder ergeben, welches sich innerhalb des Sm-Ikosaeders befindet. Die 60 C-Atome der zwölf Cp-Liganden bilden eine Anordnung die einem abgestumpften Ikosaeder entspricht und damit eine Analogie zum  $\text{C}_{60}$ -Fulleren aufweist.



**Abbildung 1.1.** Struktur von  $[\text{Cp}_{12}\text{Sm}_{12}\text{Cl}_{24}]$ .<sup>[10]</sup>

Mit dem Cluster  $[\text{Yb}_4\text{S}_9\text{I}_2(\text{thf})_6]$  konnte durch Brennan *et al.* gezeigt werden, dass Sulfid- und auch Disulfidbrücken die Bildung von Lanthanoid-Clustern ermöglichen (Abbildung 1.2). Ebenso konnte das Selen-Homologe dargestellt werden. In diesen Clusterverbindungen sind die Lanthanoide quadratisch-planar von  $\mu_4$ -verbrückenden Chalkogenid-Einheiten umgeben. Die vier Kanten des Quadrats sind jeweils von einer  $\mu_2$ -verbrückenden Dichalkogenid-Einheit überkappt.<sup>[11]</sup>



**Abbildung 1.2.** Struktur von  $[\text{Yb}_4\text{S}_9\text{I}_2(\text{thf})_6]$ .<sup>[11]</sup>