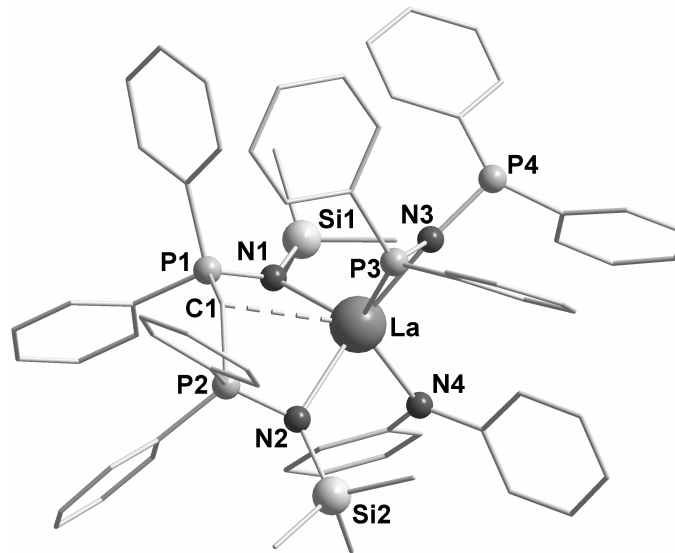


# P-N-Liganden in der Komplexchemie der Seltenerdmetalle

Synthese – Charakterisierung – Katalyse



Zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN  
(Dr. rer. nat.)

im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie

der Freien Universität Berlin

eingereichte

**DISSERTATION**

von

Dipl.-Chem. Michael Gamer

aus Stutensee

**2003**



Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 2000 bis Juli 2003 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) und am Institut für Chemie der Freien Universität Berlin (FU) unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. P. W. Roesky angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. P. W. Roesky

Zweitgutachter: Priv.-Doz. Dr. D. Lentz

Tag der mündlichen Prüfung: 15.07.2003



# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
1.1	Seltenerdmetalle .....	1
1.2	Amidkomplexe der Seltenerdmetalle.....	4
1.3	Polymerisationskatalyse .....	12
2	Aufgabenstellung.....	16
3	Ergebnisse und Diskussion.....	18
3.1	Bis(phosphanimino)methanid als Ligandensystem .....	18
3.1.1	{Bis(phosphanimino)methanid}alkalimetallkomplexe .....	18
3.1.2	{Bis(phosphanimino)methanid}lanthanoidkomplexe .....	24
3.1.2.1	Derivate mit Diphenylamidliganden .....	29
3.1.2.2	Derivate mit Cyclopentadienylliganden .....	32
3.1.2.3	Derivate mit Cyclooctatetraenidliganden .....	35
3.1.2.4	Derivate mit Pentamethylcyclopentadienylliganden .....	38
3.1.2.5	Derivate mit Bis(diphenylphosphan)amidliganden .....	45
3.2	Bis(diphenylphosphan)amid als Ligandensystem.....	54
3.2.1	{Bis(diphenylphosphan)amid}kaliumkomplexe .....	54
3.2.2	Mono{bis(diphenylphosphan)amid}lanthanoidkomplexe .....	58
3.2.2.1	Derivate mit Pentamethylcyclopentadienylliganden .....	60
3.2.2.2	Derivate mit Cyclooctatetraenidliganden .....	63
3.2.3	Bis{bis(diphenylphosphan)amid}lanthanoidkomplexe .....	68
3.2.3.1	Derivate mit Cyclopentadienylliganden .....	69
3.2.3.2	Derivate mit Pentamethylcyclopentadienylliganden .....	71
3.2.4	Tris{bis(diphenylphosphan)amid}lanthanoidkomplexe .....	74
3.3	Sonstiges.....	81
3.3.1	Vereinfachte Synthese von Cyclopentadienylalkalimetallkomplexen .....	81
4	Experimenteller Teil.....	83
4.1	Allgemeines .....	83
4.1.1	Arbeitstechnik.....	83
4.1.2	Lösungsmittel.....	83
4.1.3	Spektroskopie.....	84
4.2	Darstellung der bekannten Ausgangsverbindungen.....	84
4.2.1	(Me <sub>3</sub> SiNPPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> .....	84
4.2.2	[K <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> )] .....	85
4.2.3	[Na(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )] .....	85
4.2.4	[K(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )] .....	86
4.2.5	[{(Me <sub>3</sub> SiNPPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}Li(THF)] ( <b>1</b> ).....	86

4.3 Darstellung der neuen Verbindungen .....	86
4.3.1 [ {(Me <sub>3</sub> SiNPPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}K] ( <b>2</b> ) .....	86
4.3.2 [ {(Me <sub>3</sub> SiNPPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}K(Diglyme)] ( <b>3</b> ).....	87
4.3.3 [ {(Me <sub>3</sub> SiNPPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}LnCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (Ln = Y ( <b>4a</b> ), Sm ( <b>4b</b> ), Dy ( <b>4c</b> ), Er ( <b>4d</b> ), Yb ( <b>4e</b> ), Lu ( <b>4f</b> )).....	87
4.3.4 [ {(Me <sub>3</sub> SiNPPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}Ln(NPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (Ln = Y ( <b>5a</b> ), Sm ( <b>5b</b> )). .....	89
4.3.5 [ {(Me <sub>3</sub> SiNPPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}Ln(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] (Ln = Y ( <b>6a</b> ), Sm ( <b>6b</b> ), Er ( <b>6c</b> )).....	90
4.3.6 [ {(Me <sub>3</sub> SiNPPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}Sm(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> )] ( <b>7</b> ) .....	91
4.3.7 [ {(Me <sub>3</sub> SiNPPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}Ln(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Cl] (Ln = Y ( <b>8a</b> ), Sm ( <b>8b</b> ), Er ( <b>8c</b> )).....	91
4.3.8 [ {(Me <sub>3</sub> SiNPPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}Sm(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )(NPh <sub>2</sub> )] ( <b>9</b> ).....	93
4.3.9 [ {(Me <sub>3</sub> SiNPPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}Ln{N(PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }Cl] (Ln = Y ( <b>10a</b> ), La ( <b>10b</b> ), Nd ( <b>10c</b> ), Yb ( <b>10d</b> )).....	93
4.3.10 [ {(Me <sub>3</sub> SiNPPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}La{N(PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }(NPh <sub>2</sub> )] ( <b>11</b> ).....	94
4.3.11 [ {(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N} <sub>2</sub> K(THF) <sub>2</sub> K] ( <b>12a</b> ) und [ {(PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N}K(THF)] ( <b>12b</b> ).....	95
4.3.12 [ {(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N}LnCl <sub>2</sub> (THF) <sub>3</sub> ] (Ln = Y ( <b>13a</b> ), Er ( <b>13b</b> ), Yb ( <b>13c</b> )).....	95
4.3.13 [ {(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N}Sm(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>14</b> ).....	96
4.3.14 [ {(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N}Ln(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> )(THF) <sub>2</sub> ] (Ln = La ( <b>15a</b> ), Sm ( <b>15b</b> )).....	96
4.3.15 [ {(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N}Y(1,4-(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> )(THF) <sub>2</sub> ] ( <b>15c</b> ).....	97
4.3.16 [ {(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N} <sub>2</sub> YbCl(THF) <sub>2</sub> ] ( <b>16</b> ) .....	98
4.3.17 [ {(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N} <sub>2</sub> Sm(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(THF)] ( <b>17</b> ) .....	98
4.3.18 [ {(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N} <sub>2</sub> Yb(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )] ( <b>18</b> ) .....	99
4.3.19 [ {(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N} <sub>3</sub> Ln] (Ln = Y ( <b>19a</b> ), La ( <b>19b</b> ), Nd ( <b>19c</b> ), Sm ( <b>19d</b> ), Er ( <b>19e</b> )).....	99
4.3.20 [ {(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N} <sub>3</sub> Lu(THF)] ( <b>20</b> ).....	100
5 Kristallstrukturuntersuchungen .....	101
5.1 Datensammlung und Verfeinerung.....	101
5.2 Daten zu den Kristallstrukturanalysen.....	103
5.2.1 [ {(Me <sub>3</sub> SiNPPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}Li(THF)] ( <b>1</b> ).....	103
5.2.2 [ {(Me <sub>3</sub> SiNPPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}K] ( <b>2</b> ) .....	104
5.2.3 [ {(Me <sub>3</sub> SiNPPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}K(Diglyme)] ( <b>3</b> ).....	104
5.2.4 [ {(Me <sub>3</sub> SiNPPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}YCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>4a</b> ) · 2 Toluol.....	105
5.2.5 [ {(Me <sub>3</sub> SiNPPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}SmCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>4b</b> ) · 2 Toluol.....	105
5.2.6 [ {(Me <sub>3</sub> SiNPPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}DyCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>4c</b> ) · 2 Toluol.....	106
5.2.7 [ {(Me <sub>3</sub> SiNPPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}ErCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>4d</b> ) · 2 Toluol .....	106
5.2.8 [ {(Me <sub>3</sub> SiNPPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}YbCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>4e</b> ) · 2 Toluol.....	107
5.2.9 [ {(Me <sub>3</sub> SiNPPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}LuCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>4f</b> ) · 2 Toluol.....	107
5.2.10 [ {(Me <sub>3</sub> SiNPPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}Y(NPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>5a</b> ) · Toluol.....	108
5.2.11 [ {(Me <sub>3</sub> SiNPPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}Y(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>6a</b> ) .....	108
5.2.12 [ {(Me <sub>3</sub> SiNPPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}Sm(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>6b</b> ).....	109
5.2.13 [ {(Me <sub>3</sub> SiNPPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}Er(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>6c</b> ).....	109
5.2.14 [ {(Me <sub>3</sub> SiNPPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}Sm(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> )] ( <b>7</b> ) .....	110

5.2.15	[{(Me <sub>3</sub> SiNPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}Y(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Cl] ( <b>8a</b> ) · ½ Toluol	112
5.2.16	[{(Me <sub>3</sub> SiNPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}Sm(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Cl] ( <b>8b</b> ) · ½ Toluol	115
5.2.17	[{(Me <sub>3</sub> SiNPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}Er(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Cl] ( <b>8c</b> )	117
5.2.18	[{(Me <sub>3</sub> SiNPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}Sm(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )(NPh <sub>2</sub> )] ( <b>9</b> )	120
5.2.19	[{(Me <sub>3</sub> SiNPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}Y{N(PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }Cl] ( <b>10a</b> )	123
5.2.20	[{(Me <sub>3</sub> SiNPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}La{N(PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }Cl] ( <b>10b</b> ) · THF	126
5.2.21	[{(Me <sub>3</sub> SiNPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}Nd{N(PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }Cl] ( <b>10c</b> ) · Toluol	129
5.2.22	[{(Me <sub>3</sub> SiNPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}Yb{N(PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }Cl] ( <b>10d</b> )	132
5.2.23	[{(Me <sub>3</sub> SiNPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH}La{N(PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }(NPh <sub>2</sub> )] ( <b>11</b> )	135
5.2.24	[{(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N} <sub>2</sub> K(THF) <sub>2</sub> K] ( <b>12a</b> ) · ¼ THF	139
5.2.25	[{(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N}K(THF)] ( <b>12b</b> ) · ½ THF	139
5.2.26	[{(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N}YCl <sub>2</sub> (THF) <sub>3</sub> ] ( <b>13a</b> )	140
5.2.27	[{(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N}ErCl <sub>2</sub> (THF) <sub>3</sub> ] ( <b>13b</b> )	142
5.2.28	[{(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N}YbCl <sub>2</sub> (THF) <sub>3</sub> ] ( <b>13c</b> )	145
5.2.29	[{(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N}Sm(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>14</b> )	148
5.2.30	[{(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N}La(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> )(THF) <sub>2</sub> ] ( <b>15a</b> )	150
5.2.31	[{(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N}Sm(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> )(THF) <sub>2</sub> ] ( <b>15b</b> )	153
5.2.32	[{(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N} <sub>2</sub> YbCl(THF) <sub>2</sub> ] ( <b>16</b> )	155
5.2.33	[{(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N} <sub>2</sub> Sm(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )THF] ( <b>17</b> )	157
5.2.34	[{(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N} <sub>2</sub> Yb(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )] ( <b>18</b> )	160
5.2.35	[{(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N} <sub>3</sub> Y] ( <b>19a</b> ) · Toluol	163
5.2.36	[{(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N} <sub>3</sub> La] ( <b>19b</b> ) · Toluol	164
5.2.37	[{(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N} <sub>3</sub> Nd] ( <b>19c</b> ) · Toluol	164
5.2.38	[{(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N} <sub>3</sub> Sm] ( <b>19d</b> ) · Toluol	165
5.2.39	[{(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N} <sub>3</sub> Er] ( <b>19e</b> ) · Toluol	169
5.2.40	[{(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> N} <sub>3</sub> Lu(THF)] ( <b>20</b> ) · ½ Toluol	169
6	Zusammenfassung / Summary	170
6.1	Zusammenfassung	170
6.2	Summary	175
7	Anhang	180
7.1	Verwendete Abkürzungen	180
7.2	Literatur	182