



1. Einleitung

1.1 Lanthanoide

Die Lanthanoide umfassen die größte Untergruppe des Periodensystems von La ($Z = 57$) in der 3. Gruppe bis Lutetium ($Z = 71$). Diese Metalle werden, zusammen mit Scandium ($Z = 21$) und Yttrium ($Z = 39$), als Seltenerdmetalle bezeichnet,^[1-2] wobei die Bezeichnung dieser Gruppe nicht gerecht wird, da die Seltenerdmetalle keineswegs selten vorkommen. Der Name stammt aus der Zeit um 1794, als sie aus seltenen Mineralien in nur wenigen Lagerstätten als Oxide gewonnen werden konnten.^[1,3] In Tabelle 1.1 ist die Häufigkeit der Seltenerdmetalle zusammengefasst dargestellt. Aus der Tabelle sind zwei Muster erkennbar: Zum einen kommen die leichteren Lanthanoide, im Gegensatz zu den Schweren, vermehrt vor, zum anderen treten die Elemente mit gerader Ordnungszahl häufiger in Erscheinung als diejenigen mit ungerader Ordnungszahl. Dies entspricht der Harkins-Regel (Abbildung 1.1).^[3-4]

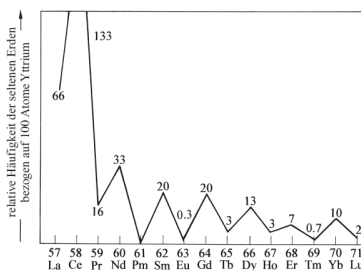


Abbildung 1.1. Relative Häufigkeit der Lanthanoide in der Erdkruste.^[1]

Das häufigste Lanthanoid ist Cer, welches in der Erdkruste einen vergleichbaren Anteil wie Nickel oder Kupfer einnimmt. Selbst Thulium und Lutetium kommen, als seltenste Lanthanoide, hingegen trotzdem häufiger vor als beispielsweise Bismut, Silber und Platin.^[3]


Tabelle 1.1. Die Häufigkeit der Lanthanoide.^[3]

Lanthanoide	Erdkruste (ppm)	Sonnensystem (In Bezug auf 10^7 Atom Si)
La	35	4.5
Ce	66	1.2
Pr	9.1	1.7
Nd	40	8.5
Pm	0.0	0.0
Sm	7	2.5
Eu	2.1	1.0
Gd	6.1	3.3
Tb	1.2	0.6
Dy	4.5	3.9
Ho	1.3	0.9
Er	3.5	2.5
Tm	0.5	0.4
Yb	3.1	2.4
Lu	0.8	0.4
Y	31	40.0

Der größere Ionenradius der Seltenerdmetalle im Vergleich zu anderen dreiwertigen Metallen führt dazu, dass eigenen Mineralien bilden, in denen sie wegen ihrer ähnlichen Ionenradien gemeinsam vorkommen, was zugleich die Trennung der Metalle voneinander schwierig macht.^[1,4] Die größten Vorkommen finden sich neben China auch in den USA, Australien, Kanada, Grönland, der Mongolei und Indien. Die leichteren Lanthanoide werden größtenteils aus Xenotim ((Y, Ln)PO₄) gewonnen, während die Schwereren hauptsächlich im Bastnäsit (LnFCO₃) und im Monazit ((Ln, Th)PO₄) auftreten.^[1,3] Außerdem ist zu erwähnen, dass Europium auch als zweiwertiges Kation vorkommen kann und als solches einen ähnlichen Ionenradius wie Sr²⁺ hat, weswegen beide in der Natur vergesellschaftet vorkommen.^[1]

Bei den Lanthanoiden werden, entsprechend ihrem Platz zwischen dem s- und d-Block im Periodensystem, die f-Orbitale aufgefüllt.^[5] Alle 15 Elemente besitzen die [Xe]6s² Konfiguration. Die weiteren Elektronen besetzen die 4f-Orbitale, mit Ausnahmen bei La, Ce, Gd und Lu (Tabelle 1.2). Da die Energiedifferenz zwischen den d- und f-Orbitalen hoch ist und bei Lanthan das 5d-Orbital energetisch tiefer als das 4f-Orbital liegt (Abbildung 1.2), wird das d-Orbital vor dem f-Orbital besetzt.^[5]



Tabelle 1.2. Elektronenkonfiguration von Lanthanoiden in Oxidationsstufe 0 und +3

Ordnungszahl	Element	Elektronenkonfiguration von Ln ⁰	Elektronenkonfiguration von Ln ³⁺
57	Lanthan	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]
58	Cer	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹
59	Praseodym	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ²
60	Neodym	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ³
61	Promethium	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁴
62	Samarium	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁵
63	Europium	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁶
64	Gadolinium	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷
65	Terbium	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁸
66	Dysprosium	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹
67	Holmium	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰
68	Erbium	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹¹
69	Thulium	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹²
70	Ytterbium	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹³
71	Lutetium	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴

Mit steigender Kernladung werden die 4f-Orbitale zunehmend kontrahiert, wodurch sie energetisch stabiler werden als die 5d-Orbitale. Deshalb besetzt das nächste Elektron bei Cer das f-Orbital.^[3] Bei Gadolinium und Lutetium ist die hohe Stabilität der halb- und vollgefüllte 4f-Orbitale der Grund für ihre abweichende Elektronenkonfiguration.^[5]

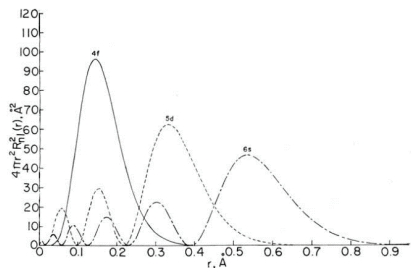


Abbildung 1.2. Der radiale Anteil der wasserstoffähnlichen 4f-, 5d-, und 6s-Orbitale des Cers, aufgetragen als Wahrscheinlichkeit $4\pi r^2 R_{n,l}^2$, ein Elektron im Abstand r vom Kern zu finden. (Übernommen von H. G. Friedman, G.R. Choppin, D. G. Feuerbacher, J. Chem. Educ. 1964, 41, 354).^[6]



Die stabilste Oxidationsstufe der Lanthanoide ist +III. Zudem treten auch die Oxidationsstufen +IV (hauptsächlich für Cer) und +II auf. Von Samarium, Europium und Ytterbium wurden vor circa 100 Jahren die ersten divalenten Halogenide dargestellt.^[7-8] Daraufhin konnten im Laufe der Zeit alle Elemente dieser Periode in Oxidationsstufe +II isoliert werden. Die zweiwertige Lanthanoide (Pr^{2+} , Gd^{2+} , Tb^{2+} und Lu^{2+}) wurden erst in jüngster Zeit durch Evans *et al.* kristallographisch charakterisiert.^[9] Neodym, Dysprosium, Praseodym und Terbium konnten auch als vierwertige Lanthanoide erhalten werden.^[5]

Innerhalb der Periode nimmt der Atomradius mit zunehmender Ordnungszahl von Lanthan zu Lutetium ab. Ausnahme bilden Europium und Ytterbium, welche einen um ca. 20 pm größeren Atomradius haben, da beide nur zwei Elektronen zum Elektronengas des Metallgitters abgeben müssen, um ihre stabilen halb- bzw. vollbesetzten f-Orbitale zu erreichen (Abbildung 1.3).^[4]

Der Ionenradius der dreiwertigen Lanthanoide nimmt dagegen kontinuierlich innerhalb der Periode von links nach rechts ab, was als Lanthanoidenkontraktion bezeichnet wird (Abbildung 1.3). Dieser Sachverhalt ist darauf zurückzuführen, dass die f-Orbitale aufgrund ihrer diffusen Gestalt die steigende Kernladung nicht abschirmen können und damit die außen liegenden 5s- und 5p-Orbitale verstärkt angezogen werden.^[5]

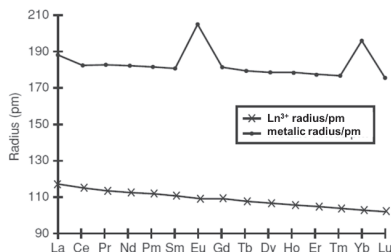


Abbildung 1.3. Metall- und Ionenradius der Lanthanoiden innerhalb der Periode.^[3]

Die Bindungen zwischen den Lanthanoiden und Liganden haben einen überwiegend ionischen, mit Erdalkalimetallen vergleichbaren, Charakter. Da die 5s- und 5p-Orbitale die 4f-Orbitale nach außen hin durchdringen, sind die Valenzelektronen abgeschirmt und können so an der Bindung nicht teilnehmen. Dies bewirkt, dass die magnetischen und spektroskopischen Eigenschaften der Lanthanoide durch die Liganden kaum beeinflusst werden.^[3,5,10]



Lanthanoide können wegen der fehlenden Valenzorbitalüberlappung keine π -Bindungen bilden und unterscheiden sich deswegen stark von der Chemie der Übergangsmetalle. Als Beispiel seien hier das σ -Donor- π -Akzeptor-Konzept und die 18-Elektronen-Regel angeführt, die in der Chemie der Lanthanoide keine Anwendung finden. Aus diesem Grund spielen die typischen Akzeptor-Liganden, wie Carbonyle, CNR und PR_3 in der Lanthanoid-Chemie keine große Rolle.^[5,11-12]

Die Organolanthanoid-Chemie begann erst im Jahr 1954 mit dem ersten, durch *Birmingham* und *Wilkinson*, Tris(cyclopentadienyl)lanthanoiden ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$).^[2,13-15] Diese homoleptischen Lanthanoidcyclopentadienyl-Komplexe waren zwar ein Durchbruch in der Organolanthanoid-Chemie, jedoch sind sie uninteressant für Folgereaktionen oder als Katalysatoren, da sie unlösliche Oligomere unterschiedlicher Struktur bilden, um die Koordinationssphäre des Metalls zu füllen.^[16-19] Die nicht homoleptischen Verbindungen mit Summenformel $[\text{Cp}_2\text{LnL}]$ ($\text{L} =$ ein anionischer Ligand außer Cp), die über einen aktiven Ligand verfügen, können nur für die kleineren Lanthanoide ($\text{Ln} = \text{Sm}-\text{Lu}$) dargestellt werden. Hingegen können mit sterisch anspruchsvollen Cp -Derivaten, wie Pentamethylcyclopentadienyl (Cp^*) oder 1,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl (Cp'') sowohl homoleptische Komplexe mit besserer Löslichkeit als auch heteroleptische Verbindungen ($[\text{Cp}'_2\text{LnL}]$ ($\text{Cp}' = \text{Cp}''$, Cp^* ; $\text{L} = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Amido}$)) mit katalytischer Aktivität dargestellt werden.^[11,16,20]

Nachdem diese neuen Cp -Derivat-Komplexe $[\text{Cp}'_2\text{LnX}]$ in den früheren Achtzigern dargestellt wurden, konnte ihre katalytische Aktivität in verschiedenen Bereichen, wie Hydrierung,^[21-22] Hydrosilylierung,^[23-24] Hydroaminierung,^[25-27] Hydroborierung,^[28-29] Polymerisation^[30-32] und Hydrophosphinierung^[33] beschrieben werden. Seit den 1990er Jahren fokussierte sich das große Interesse auf neue Ersatzliganden für Cyclopentadienyle, die ähnlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften wie die Cp -Liganden besitzen und dazu günstiger und einfacher in der Herstellung sind. Diese neuartigen Liganden sollen Folgereaktionen mit entsprechenden Komplexen ermöglichen bzw. die katalytischen Eigenschaften verbessern und auf andere Gebiete ausweiten.^[11,34]

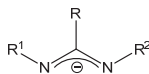
In den letzten Jahren wurden einige neue Ersatzliganden publiziert, welche mit Selten-erdmetallen Verbindungen eingehen und die in homogene Katalyse eingesetzt werden können. Die Erwähnenswertesten darunter sind die Silylamide^[35], Amidinate^[36-37], Bis(phosphanamino)-methanide^[38-40] und Aminotroponimate.^[41-43]

1.2 Amidinate

Amidinate mit der allgemeinen Summenformel $[\text{RC}(\text{NR}')_2]^-$ (Schema 1.1) sind Stickstoffanaloga der Carboxylate, die als Liganden für Hauptgruppenmetallen, frühe sowie



späte Übergangsmetalle und für die Lanthanoide und Actinoide benutzt werden.^[44] Die sterischen und elektronischen Eigenschaften dieser monoanionischen Liganden können sehr einfach durch das variieren der Substituenten R, R¹ und R² verändert und angepasst werden.^[44]

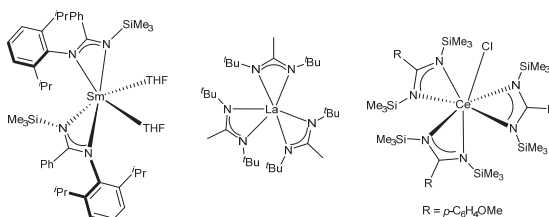


R' = H, Alkyl, Aryl

R¹, R² = H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Trimethylsilyl

Schema 1.1. Allgemeiner Aufbau der Amidinate.

Außerdem können die Amidinate einfach und preiswert über vielfältige Syntheserouten hergestellt werden.^[11,36] Mit Lanthanoiden können sie Mono-, Bis- bzw. Trisamidinatverbindungen in allen drei Oxidationsstufen bilden (Schema 1.2).^[36-37,45] Alle diese Eigenschaften machen diese Liganden zu einer idealen Alternative für Cp-Liganden.^[46]



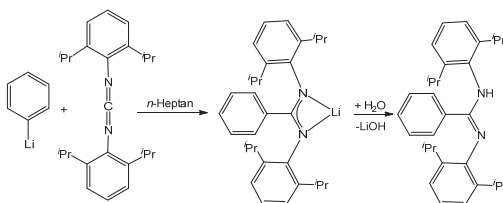
Schema 1.2. Beispiele für Lanthanoidamidinatverbindungen in Oxidationsstufen II (links),^[47] III (in der mitte)^[48] und IV (rechts).^[45]

Die Geschichte der Amidine und Amidinate geht bis ins Jahr 1973 zurück, als Sanger *et al.* das erste Amidinate (Schema 1.3) publizierten. Die Darstellung des ersten Amidinats lief über die Reaktion von Benzonitril mit LiN(SiMe₃)₂ und einer anschließender Aufarbeitung mit Chloromethylsilan zum Amidin.^[49]

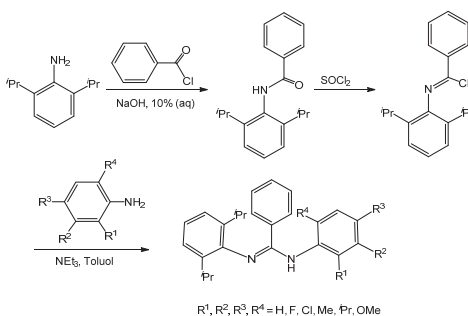


Schema 1.3. Darstellung des erste Amidinats und Amidins durch *Sanger* im Jahr 1973.^[49]

Allgemein werden Amidinate heute häufiger durch Insertion von Carbodiimiden in C–M-Bindungen hergestellt (Schema 1.4).^[36] Ein weiterer Syntheseweg, über die Imidoylchloridroute, ist in Schema 1.5 gezeigt, wobei über diesen Syntheseweg auch die Darstellung asymmetrischer Amidinate möglich ist.^[50]



Schema 1.4. Synthese von *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)benzamidin über die Carbodiimidroute.^[51]

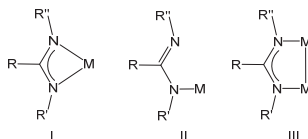


Schema 1.5. Darstellung von Amidinaten über die Imidoylchloridroute.^[50]

Die Bindungsmodi zwischen Metallen und Amidinaten können in drei verschiedenen Formen vorkommen (Schema 1.6). Am häufigsten bilden die Amidinate mit Metallen den chelatisierenden Bindungstyp (**I**) aus. Weniger häufige Bindungsmodi sind unter anderem der monodentate Bindungstyp (**II**), der normalerweise bei hohem sterischen Anspruch der Substituenten am Stickstoffatom vorkommt. Der verbrückende Bin-



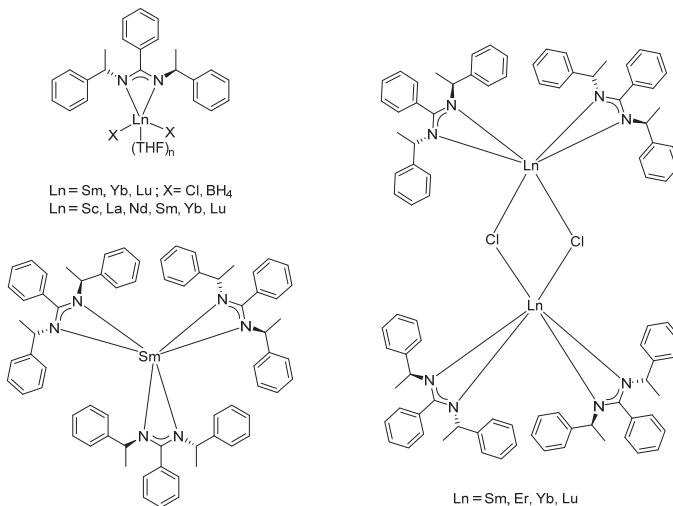
dungstyp (**III**), der bei zweikernige Übergangsmetallverbindungen mit kurzen Metall-Metall-Abständen sehr häufig auftritt,^[52] ist für Lanthanoide bis heute noch unbekannt.^[44]



Schema 1.6. Typische Koordinationsmodi der Amidinaten.

Die Seltenerdmetallamidinatkomplexe wurden in den 90er Jahren von *Edelmann* und seiner Gruppe sehr intensiv erforscht.^[36,53] Das Interesse an der Weiterentwicklung der Seltenerdmetallamidinate stieg sehr rasch^[36,54] an, seit dem die katalytische Aktivität dieser Komplexe^[36,55-58] und deren Einsatz in der Werkstoffkunde^[36] entdeckt wurden. Insbesondere wurden diese Komplexe in homogenen Katalyse-Reaktionen, wie der Hydrosilylierung,^[59] Polymerisationen von Ethenen^[57,60] und Isoprenen,^[61] der intramolekularen Hydroaminierung/Cyclisierung^[62] und in ROP-Reaktionen (*ring-opening polymerisation*) von polaren Monomeren, wie ϵ -Caprolactam und Trimethylcarbonat, eingesetzt.^[36,62-63]

Von großer Bedeutung sind auch Verbindungen der chiralen Amidinate, da sie in asymmetrischen, homogenen katalytischen Reaktionen Verwendung finden können und dadurch eine enantioselektive Kontrolle der Reaktion ermöglichen.^[64-66] Trotz dieses großen Vorteils ist die Anzahl der bis heute berichteten chiralen Bisamidinatkomplexe gering. In der Übergangsmetallchemie sind chirale Metallamidinatverbindungen für Metalle der 4. Gruppe,^[67-70] Molybdän,^[71] Nickel,^[72] Rhodium^[73-74] und Zink^[75] bekannt. Die ersten chiralen Lanthanoidamidinatverbindungen wurden von Roesky *et al.* dargestellt (Schema 1.7).^[66,76-78]



Schema 1.7. Mono-, Bis- und Trisamidinate, hergestellt in unsere Arbeitsgruppe.^[66,76-78]

1.3 Bisamidinate

Enzyme sind in der Natur vorkommende Katalysatoren, die für mehrere chemische Transformationen in biologischen Systemen zuständig sind. Viele Enzyme besitzen mehrere aktive Zentren, die kooperative Effekte zeigen. Die Position reaktiver Gruppen kann so kontrolliert und in räumlicher Nähe ausgerichtet werden, damit wird in Summe die Reaktion effizienter beschleunigt als bei Katalysatoren mit nur einem aktiven Zentrum.^[79-80] Die Entdeckung dieses Prinzips führte Wissenschaftlern zu der Vermutung, dass die Metallzentren in mehrkernigen Katalysatoren vermutlich in der Lage wären, ebenfalls einen derart kooperativen Effekt aufeinander auszuüben. Es wurde erwartet, dass multimetallische Verbindungen mit elektronischen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Metallen bessere Eigenschaften für den Einsatz in Oxidations- und Reduktionsreaktionen besitzen. Diese Erwartung förderte das Interesse an der Entwicklung neuer Liganden. Diese sollten eine geeignete Struktur besitzen um mehrere Metalle gleichzeitig zu koordinieren und sie in einen gut definierten Abstand zueinander anzuordnen.^[81]

In den letzten Jahren konnten diverse mehrkernige homo- und heterometallische Komplexe mit Übergangsmetallen dargestellt werden, die sich in verschiedenen Bereichen der Katalyse nicht nur als sehr vorteilhaft erwiesen, sondern auch bessere Ergebnisse als ihre entsprechenden monometallischen Komplexe lieferten.^[75,82-86] Beispiel-



haft ist hierbei eine mögliche Darstellung dianionischer Liganden durch Verknüpfung zweier monoanionischer Liganden über einen Spacer.^[87] Solche Liganden lassen im Vergleich zum entsprechenden monoanionischen Liganden eine größere Koordinationssphäre um das Metallzentrum zu, die von Substraten in einer homogenen Katalyse einfacher und schneller besetzt werden kann und dadurch die Eignung des Komplexes für katalytische Aktivitäten fördert.^[88]

Nachdem Amidinate in den letzten Jahren als sehr gute Liganden für Hauptgruppen-, Übergangsmetalle und Lanthanoide etabliert^[89] wurden und gezeigt wurde, dass Metallamidinat-Komplexe verschiedene Reaktionen erfolgreich katalysieren können, kam der Gedanke auf, diese Liganden miteinander zu verknüpfen. Die daraus resultierend Bisamidinate wurden für die Darstellung bimetallischer Komplexe genutzt. In den letzten 20 Jahren wurden einige Bisamidine vorgestellt, die in Schema 1.8 aufgezeigt sind.

Bei dem einfachsten Bisamidin (**i**), genannt Oxalamidin, wurden die Kohlenstoffatome der Amidinine direkt miteinander verknüpft.^[90] Das Oxalamidin wurde im Jahr 2001 von *Green et al.* vorgestellt und zur Herstellung bimetallischer Komplexe mit Zirkonium und Titan bzw. monometallischer Komplexe mit Zirkonium und Tantal eingesetzt, die in Ethylen-Polymerisationsreaktionen Verwendung fanden.^[90] Hexakis(trimethylsilyl)-1,4-benzdiamidin (**ii**) wurde zum ersten Mal im Jahr 1987 von der Arbeitsgruppe *Reed* hergestellt.^[91] Bei (**iii**) und (**iv**) wurden die Amidine über polyzyklische Aromaten, die dem gesamten System ein starres Rückgrat bieten, verbunden. Damit sind die strukturellen Eigenschaften wie Abstände, sterischer Anspruch und Symmetrie der Komplexe besser steuerbar. Ebenso können die Metalle durch starre Spacer in eine definierte räumliche Nähe gebracht werden.^[92-93] So ist es Hagadorn *et al.* gelungen, mit diesen Ligandensystemen, die unterschiedliche Substituenten besitzen, mehrere mono- und bimetallische Zirkonium,^[92] sowie bimetallische Titan-^[93] und Aluminium-Komplexe^[94] darzustellen.