

# Inhaltsverzeichnis

<b>Aufgabenstellung</b>	1
<b>1 Lanthanoide</b>	3
<b>1.1 Lanthanoide – Einführung</b>	3
<b>1.2 Lanthanoide – Eigene Ergebnisse und Diskussion</b>	7
<b>1.2.1 Aminotroponimin als Ligand in der Lanthanoidchemie</b>	7
<b>1.2.1.1</b> Synthese der chiralen Aminotroponiminliganden	10
<b>1.2.1.2</b> Synthese von $[\{\text{Li}(\text{THF})\}_2\{(S,S)\text{-}\{(i\text{PrATI})_2\text{diph}\})\}]$ <b>1a</b> , $[\{\text{Li}(\text{THF})\}_2\{(R,R)\text{-}\{(i\text{PrATI})_2\text{diph}\})\}]$ <b>1b</b> , $[\{\text{K}(\text{THF})\}_2\{(S,S)\text{-}\{(i\text{PrATI})_2\text{diph}\})\}]$ <b>2a</b> und $[\{\text{K}(\text{THF})\}_2\{(R,R)\text{-}\{(i\text{PrATI})_2\text{diph}\})\}]$ <b>2b</b>	12
<b>1.2.1.3</b> Synthese von $[(S,S)\text{-}\{(i\text{PrATI})_2\text{diph}\})\text{LnCl}(\text{THF})]$ ( $\text{Ln} = \text{Ho}$ <b>3a</b> , $\text{Er}$ <b>4a</b> , $\text{Yb}$ <b>5a</b> , $\text{Lu}$ <b>6</b> , $\text{Sc}$ <b>7</b> ), $[(R,R)\text{-}\{(i\text{PrATI})_2\text{diph}\})\text{LnCl}(\text{THF})]$ ( $\text{Ln} = \text{Ho}$ <b>3b</b> , $\text{Er}$ <b>4b</b> , $\text{Yb}$ <b>5b</b> ) und $[(S,S)\text{-}\{(i\text{PrATI})_2\text{diph}\})\text{YbCl}_2[\text{Li}(\text{THF})_4]$ <b>5c</b> .	14
<b>1.2.1.4</b> Synthese von $[(S,S)\text{-}\{(i\text{PrATI})_2\text{diph}\})\text{Yb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{THF})]$ <b>8</b>	18
<b>1.2.1.5</b> Synthese von $[(S,S)\text{-}\{(i\text{PrATI})_2\text{diph}\})\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})]$ <b>9</b>	19
<b>1.2.2 Hydroaminierung mit Lanthanoidkomplexen</b>	21
<b>1.2.2.1</b> Enantioselektive Hydroaminierung mit $[(S,S)\text{-}\{(i\text{PrATI})_2\text{diph}\})\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})]$ <b>9</b>	23
<b>1.2.3 Benzyl Komplexe von Scandium und Lutetium</b>	24
<b>1.2.3.1</b> Synthese von $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\text{THF})_3]$ ( $\text{Ln} = \text{Sc}$ <b>10</b> , $\text{Lu}$ <b>11</b> ) und $[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{Ph})_5\text{K}_2(\text{THF})_3]_n$ <b>12</b>	24
<b>1.2.3.2</b> $[(S,S)\text{-}\{(i\text{PrATI})_2\text{diph}\})\text{Lu}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{THF})]$ <b>13</b>	28
<b>1.2.4 Aminotropon als Ligand in der Lanthanoidchemie</b>	31
<b>1.2.4.1</b> Synthese von $[(i\text{PrAT})\text{Li}]_6$ <b>14</b>	31
<b>1.2.4.2</b> Synthese von $[(i\text{PrAT})_3\text{Li}_2\text{Cl}_2\text{Yb}]_2$ <b>15</b>	33
<b>1.2.5 2,5-Bis(<i>N</i>-(2,6-diisopropylphenyl)iminomethyl)pyrrol als Ligand in der Lanthanoidchemie</b>	35
<b>1.2.5.1</b> Synthese von $[(\text{DIP}_2\text{-pyr})\text{Li}]$ <b>16</b> und $[(\text{DIP}_2\text{-pyr})\text{K}]$ <b>17</b>	35
<b>1.2.5.2</b> Synthese von $[(\text{DIP}_2\text{-pyr})\text{YCl}_3\text{Li}(\text{THF})_3]$ <b>18</b> und $[(\text{DIP}_2\text{-pyr})\text{LnCl}_2(\text{THF})_2]$ ( $\text{Ln} = \text{Y}$ <b>19</b> , $\text{Lu}$ <b>20</b> )	36
<b>1.2.5.3</b> Synthese von $[(\text{DIP}_2\text{-pyr})\text{Y}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ <b>21</b>	39
<b>1.2.6 Die „Borhydrid/Alkyl Route“ zur Synthese neuer Lanthanoidkomplexe</b>	41
<b>1.2.6.1</b> Synthese von $[(\text{DIP}_2\text{-pyr})\text{Ln}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2]$ ( $\text{Ln} = \text{La}$ <b>22</b> , $\text{Nd}$ <b>23</b> ) und $[\text{DIP}(\text{DIP-BH}_3)\text{-pyr})\text{Lu}(\text{BH}_4)(\text{THF})_2]$ <b>24</b>	42
<b>2 Zink</b>	47
<b>2.1 Zink – Einführung</b>	47
<b>2.2 Zink – Eigene Ergebnisse und Diskussion</b>	49
<b>2.2.1 Aminotropon als Ligand in der Zinkchemie</b>	49
<b>2.2.1.1</b> Synthese von $[(i\text{PrAT})\text{ZnR}]_2$ ( $\text{R} = \text{Me}$ <b>27</b> , $\text{Et}$ <b>28</b> ) und $[(i\text{PrAT})_2\text{Zn}]$ <b>29</b>	50
<b>2.2.2 Chirales Aminotroponimin als Ligand in der Zinkchemie</b>	53
<b>2.2.2.1</b> Synthese von $[(S,S)\text{-}\{(i\text{PrATI})_2\text{diph}\})\text{ZnR}]_2$ ( $\text{R} = \text{Me}$ <b>30</b> , $\text{Et}$ <b>31</b> , $\text{Ph}$ <b>32</b> )	53
<b>2.2.2.2</b> Synthese von $[(S,S)\text{-}\{(R)\text{-PhCHCH}_3\text{ATI})_2\text{diph}\})\text{ZnMe}]_2]$ <b>33</b> und $[(R,R)\text{-}\{(R)\text{-PhCHCH}_3\text{ATI})_2\text{diph}\})\text{ZnMe}]_2]$ <b>34</b>	55

<b>2.2.3</b>	<b>Hydroaminierungen mit Zinkkomplexen</b>	58
2.2.3.1	Hydroaminierung mit [( <i>i</i> PrAT)ZnR] <sub>2</sub>	59
2.2.3.1	Enantioselektive Hydroaminierung mit [( <i>S,S</i> )-{( <i>i</i> PrATI) <sub>2</sub> diph}(ZnR) <sub>2</sub> ]	60
<b>2.2.4</b>	<b>Enantiomerenreine auf Salen basierende Zinkkomplexe</b>	62
2.2.4.1	Synthese von [{( <i>R,R</i> )-Salphen}Zn] <sub>2</sub> <b>35</b> und [{( <i>R,R</i> )- <i>t</i> BuSalphen}Zn(Et <sub>2</sub> O)] <b>36</b>	62
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	67
<b>3.1</b>	<b>Allgemeines</b>	67
<b>3.2</b>	<b>Darstellung der neuen Verbindungen</b>	69
<b>3.2.1</b>	<b>Darstellung der Liganden</b>	69
3.2.1.1	( <i>S,S</i> )-H <sub>2</sub> {( <i>i</i> PrATI) <sub>2</sub> diph} und ( <i>R,R</i> )-H <sub>2</sub> {( <i>i</i> PrATI) <sub>2</sub> diph}	69
3.2.1.2	( <i>S,S</i> )-H <sub>2</sub> {( <i>t</i> BuATI) <sub>2</sub> diph}	69
3.2.1.3	( <i>S,S</i> )-H <sub>2</sub> {( <i>R</i> )-PhCHCH <sub>3</sub> ATI) <sub>2</sub> diph} und ( <i>R,R</i> )-H <sub>2</sub> {( <i>R</i> )-PhCHCH <sub>3</sub> ATI) <sub>2</sub> diph}	70
<b>3.2.2</b>	<b>Darstellung der Lithium- und Kaliumverbindungen</b>	71
3.2.2.1	[Li(THF)] <sub>2</sub> [( <i>S,S</i> )-{( <i>i</i> PrATI) <sub>2</sub> diph}] <b>1a</b> und [Li(THF)] <sub>2</sub> [( <i>R,R</i> )-{( <i>i</i> PrATI) <sub>2</sub> diph}] <b>1b</b>	71
3.2.2.2	[K(THF)] <sub>2</sub> [( <i>S,S</i> )-{( <i>i</i> PrATI) <sub>2</sub> diph}] <b>2a</b> und [K(THF)] <sub>2</sub> [( <i>R,R</i> )-{( <i>i</i> PrATI) <sub>2</sub> diph}] <b>2b</b>	71
3.2.2.3	[( <i>i</i> PrAT)Li] <b>14</b>	72
3.2.2.4	[(DIP <sub>2</sub> -pyr)Li] <b>16</b>	72
3.2.2.5	[(DIP <sub>2</sub> -pyr)K] <b>17</b>	73
<b>3.2.3</b>	<b>Darstellung der Lanthanoidkomplexe</b>	74
3.2.3.1	[( <i>S,S</i> )-{( <i>i</i> PrATI) <sub>2</sub> diph}LnCl(THF)] (Ln = Ho <b>3a</b> , Er <b>4a</b> , Lu <b>6</b> , Sc <b>7</b> ) und [( <i>R,R</i> )-{( <i>i</i> PrATI) <sub>2</sub> diph}LnCl(THF)] (Ln = Ho <b>3b</b> , Er <b>4b</b> , Yb <b>5b</b> )	74
3.2.3.2	[( <i>S,S</i> )-{( <i>i</i> PrATI) <sub>2</sub> diph}YbCl(THF)] <b>5a</b>	75
3.2.3.3	[( <i>S,S</i> )-{( <i>i</i> PrATI) <sub>2</sub> diph}YbCl <sub>2</sub> ][Li(THF) <sub>4</sub> ] <b>5c</b>	75
3.2.3.4	[( <i>S,S</i> )-{( <i>i</i> PrATI) <sub>2</sub> diph}Yb(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(THF)] <b>8</b>	76
3.2.3.5	[( <i>S,S</i> )-{( <i>i</i> PrATI) <sub>2</sub> diph}Lu(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> )(THF)] <b>9</b>	76
3.2.3.6	[Lu(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub> (THF) <sub>3</sub> ] <b>11</b>	77
3.2.3.7	[Sc(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>5</sub> K <sub>2</sub> (THF) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> <b>12</b>	78
3.2.3.8	[( <i>S,S</i> )-{( <i>i</i> PrATI) <sub>2</sub> diph}Lu(CH <sub>2</sub> Ph)(THF)] <b>13</b>	78
3.2.3.9	[( <i>i</i> PrAT) <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Yb] <sub>2</sub> <b>15</b>	79
3.2.3.10	[(DIP <sub>2</sub> -pyr)YCl <sub>3</sub> Li(THF) <sub>3</sub> ] <b>18</b>	79
3.2.3.11	[(DIP <sub>2</sub> -pyr)LnCl <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub> ] (Ln = Y <b>19</b> , Lu <b>20</b> )	80
3.2.3.12	[(DIP <sub>2</sub> -pyr)Y(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <b>21</b>	81
3.2.3.13	[(DIP <sub>2</sub> -pyr)Ln(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub> ] (Ln = La <b>22</b> , Nd <b>23</b> )	81
3.2.3.14	[{(DIP)(DIP-BH <sub>3</sub> )-pyr}Lu(BH <sub>4</sub> )(THF) <sub>2</sub> ] <b>24</b>	82
<b>3.2.4</b>	<b>Darstellung der Zinkkomplexe</b>	84
3.2.4.1	[( <i>i</i> PrAT)ZnR] <sub>2</sub> (R = Me <b>27</b> , Et <b>28</b> )	84
3.2.4.2	[( <i>i</i> PrAT) <sub>2</sub> Zn] <b>29</b>	85
3.2.4.3	[( <i>S,S</i> )-{( <i>i</i> PrATI) <sub>2</sub> diph}(ZnR) <sub>2</sub> ] (R = Me <b>30</b> , Et <b>31</b> )	86
3.2.4.4	[( <i>S,S</i> )-{( <i>i</i> PrATI) <sub>2</sub> diph}(ZnPh) <sub>2</sub> ] <b>32</b>	87
3.2.4.5	[( <i>S,S</i> )-{( ( <i>R</i> )-PhCHCH <sub>3</sub> ATI) <sub>2</sub> diph}(ZnMe) <sub>2</sub> ] <b>33</b> und [( <i>S,S</i> )-{( ( <i>R</i> )-PhCHCH <sub>3</sub> ATI) <sub>2</sub> diph}(ZnMe) <sub>2</sub> ] <b>34</b>	88

3.2.4.6	[(Salphen)Zn] <sub>2</sub> <b>35</b>	88
3.2.4.7	[( <i>t</i> Bu-Salphen)Zn(Et <sub>2</sub> O)] <b>36</b>	89
3.3	<b>Kristallstrukturuntersuchungen</b>	91
3.3.1	<b>Datensammlung und Verfeinerung</b>	91
3.3.2	<b>Daten zu den Kristallstrukturanalysen</b>	93
3.3.2.1	Kristallstruktur von ( <i>S,S</i> )-H <sub>2</sub> {( <i>i</i> PrATI) <sub>2</sub> diph}	93
3.3.2.2	Kristallstruktur von ( <i>S,S</i> )-H <sub>2</sub> {( <i>t</i> BuATI) <sub>2</sub> diph}	93
3.3.2.3	Kristallstruktur von [Li(THF)] <sub>2</sub> [( <i>S,S</i> )-{(iPrATI) <sub>2</sub> diph}] <b>1a</b>	94
3.3.2.4	Kristallstruktur von [( <i>S,S</i> )-{(iPrATI) <sub>2</sub> diph}]HoCl(THF)] <b>3a</b>	94
3.3.2.5	Kristallstruktur von [( <i>S,S</i> )-{(iPrATI) <sub>2</sub> diph}]ErCl(THF)] <b>4a</b>	95
3.3.2.6	Kristallstruktur von [( <i>S,S</i> )-{(iPrATI) <sub>2</sub> diph}]YbCl(THF)] <b>5a</b>	95
3.3.2.7	Kristallstruktur von [( <i>R,R</i> )-{(iPrATI) <sub>2</sub> diph}]YbCl(THF)] <b>5b</b>	96
3.3.2.8	Kristallstruktur von [( <i>S,S</i> )-{(iPrATI) <sub>2</sub> diph}]YbCl <sub>2</sub> [Li(THF) <sub>4</sub> ] <b>5c</b>	96
3.3.2.9	Kristallstruktur von [( <i>S,S</i> )-{(iPrATI) <sub>2</sub> diph}]LuCl(THF)] <b>6</b>	97
3.3.2.10	Kristallstruktur von [( <i>S,S</i> )-{(iPrATI) <sub>2</sub> diph}]ScCl(THF)] <b>7</b>	97
3.3.2.11	Kristallstruktur von [( <i>S,S</i> )-{(iPrATI) <sub>2</sub> diph}]Yb(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(THF)] <b>8</b>	98
3.3.2.12	Kristallstruktur von [Lu(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub> (THF) <sub>3</sub> ] <b>11</b>	98
3.3.2.13	Kristallstruktur von [Sc(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>5</sub> K <sub>2</sub> (THF) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> <b>12</b>	99
3.3.2.14	Kristallstruktur von [( <i>S,S</i> )-{(iPrATI) <sub>2</sub> diph}]LuCH <sub>2</sub> Ph(THF)] <b>13</b>	99
3.3.2.15	Kristallstruktur von [(iPrAT)Li] <sub>6</sub> <b>14</b>	100
3.3.2.16	Kristallstruktur von [(iPrAT) <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Yb] <sub>2</sub> <b>15</b>	100
3.3.2.17	Kristallstruktur von [(DIP <sub>2</sub> -pyr)YCl <sub>3</sub> Li(THF) <sub>3</sub> ] <b>18</b>	101
3.3.2.18	Kristallstruktur von [(DIP <sub>2</sub> -pyr)YCl <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub> ] <b>19</b>	101
3.3.2.19	Kristallstruktur von [(DIP <sub>2</sub> -pyr)Y(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <b>21</b>	102
3.3.2.20	Kristallstruktur von [(DIP <sub>2</sub> -pyr)La(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub> ] <b>22</b>	102
3.3.2.21	Kristallstruktur von [(DIP <sub>2</sub> -pyr)Nd(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub> ] <b>23</b>	103
3.3.2.22	Kristallstruktur von [(DIP(DIP-BH <sub>3</sub> -pyr)Lu(BH <sub>4</sub> )(THF) <sub>2</sub> ] <b>24</b>	103
3.3.2.23	Kristallstruktur von [(iPrAT)ZnMe] <sub>2</sub> <b>27</b>	104
3.3.2.24	Kristallstruktur von [(iPrAT)ZnEt] <sub>2</sub> <b>28</b>	104
3.3.2.25	Kristallstruktur von [( <i>S,S</i> )-{(iPrATI) <sub>2</sub> diph}](ZnMe) <sub>2</sub> ] <b>30</b>	105
3.3.2.26	Kristallstruktur von [( <i>S,S</i> )-{(iPrATI) <sub>2</sub> diph}](ZnEt) <sub>2</sub> ] <b>31</b>	105
3.3.2.27	Kristallstruktur von [( <i>S,S</i> )-{(iPrATI) <sub>2</sub> diph}](ZnPh) <sub>2</sub> ] <b>32</b>	106
3.3.2.28	Kristallstruktur von [( <i>S,S</i> )-{(( <i>R</i> )-PhCHCH <sub>3</sub> ATI) <sub>2</sub> diph}](ZnMe) <sub>2</sub> ] <b>33</b>	106
3.3.2.29	Kristallstruktur von [( <i>R,R</i> )-{(( <i>R</i> )-PhCHCH <sub>3</sub> ATI) <sub>2</sub> diph}](ZnMe) <sub>2</sub> ] <b>34</b>	107
3.3.2.30	Kristallstruktur von [{( <i>R,R</i> )-Salphen}Zn] <sub>2</sub> <b>35</b>	107
3.3.2.31	Kristallstruktur von [{( <i>R,R</i> )- <i>t</i> BuSalphen}Zn(Et <sub>2</sub> O)] <b>36</b>	108
4.	<b>Zusammenfassung/Summary</b>	109
4.1	<b>Zusammenfassung</b>	109
4.2	<b>Summary</b>	114
5.	<b>Verwendete Abkürzungen</b>	117
	<b>Publikationen – Vorträge – Posterpräsentationen – Lebenslauf</b>	119