

Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Dissertation sollten die Ligandensysteme 2,5-Bis{*N*-(2,6-diisopropylphenyl)iminomethyl}-pyrrol (DIP₂-pyr)H, 2-(*N*-Isopropylamino)tropon (*i*PrAT)H und die enantiomerenreinen Aminotroponimine (*S,S*)- bzw. (*R,R*)-H₂{(*i*PrATI)₂diph}, in denen zwei Isopropyltroponimin Einheiten durch eine chirale 1,2-Diamino-1,2-diphenylethan Brücke miteinander verknüpft sind, in die Komplexchemie der Seltenerdmetalle eingeführt werden (Abbildung 1). Während es sich bei (DIP₂-pyr)H und (*i*PrAT)H um bereits bekannte Ligandensysteme handelt, musste für (*S,S*)- bzw. (*R,R*)-H₂{(*i*PrATI)₂diph} zunächst eine Syntheseroute entwickelt werden. Für die drei sterisch und elektronisch unterschiedlichen Ligandensysteme sollte dann eine systematisch und möglichst umfassende Darstellung und Charakterisierung von Seltenerdmetallkomplexen erfolgen. Die Synthese der neuen Verbindungen erfolgte auf klassischem Wege über bereits bekannte Salzmetathesereaktionen als auch über neue Synthesestrategien ausgehend von homoleptischen Benzyl- und Borhydridkomplexen der Lanthanoide.

Neben den synthetischen Aspekten sollte auch immer eine mögliche Anwendung der neuen Verbindungen als homogene Katalysatoren für die intramolekulare Hydroaminierung berücksichtigt werden.

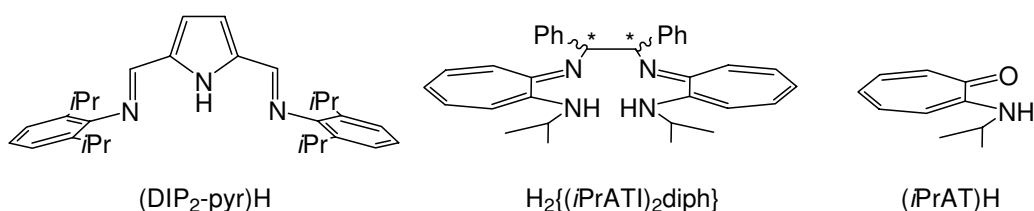


Abbildung 1 Übersicht über die verwendeten Liganden.

Das (*i*PrAT)H und der chirale Ligand H₂{(*i*PrATI)₂diph} sollten ebenfalls in die Koordinationschemie des Zinks eingeführt werden. Ausgehend von vorangehenden Arbeiten mit achiralen Aminotroponiminkomplexen von Zink stand hier insbesondere die Entwicklung eines aktiven chiralen Katalysatorsystems für die Hydroaminierung im Vordergrund.

Die vorliegende Doktorarbeit ist im Folgenden in zwei Teile gegliedert, wobei sich der erste Teil ausschließlich mit der Chemie der Seltenerdmetalle beschäftigt, während im zweiten Teil die des Zink behandelt wird. Den jeweiligen Themengebieten ist jeweils eine kurze Einleitung vorangestellt.

1. Lanthanoide

1.1 Lanthanoide - Einführung

Selbst gestandenen Chemikern sind die Begriffe „Seltenerdmetalle“ oder „Lanthanoide“ häufig nicht geläufig. Man weiß oft nur, dass es sich hierbei um die Elemente handelt die im Periodensystem in einer Extragruppe ganz unten stehen. Aus diesem Grunde soll im nun folgenden Abschnitt eine kurze Einführung gegeben werden.

Als Lanthanoide bezeichnet man gemeinhin die 14 Elemente die im Periodensystem auf das Lanthan folgen. Gemeinsam mit den Elementen der Gruppe 3 bilden sie die Familie der Seltenerdmetalle, wobei dieser Begriff die Elemente bezeichnet, während es sich bei den „Seltenern Erden“ um die entsprechenden Oxide handelt. Man sollte sich von der Bezeichnung „Seltenerdmetalle“ jedoch nicht täuschen lassen, denn diese Elemente sind keineswegs selten. So ist die relative Häufigkeit des seltensten Lanthanoid Europium ($0.99 \times 10^{-5} \%$) fast genau so groß wie die von Silber ($1 \times 10^{-5} \%$) und es ist zudem häufiger als z.B. Gold oder Platin (Tabelle 1). Insgesamt beträgt der Gehalt der festen Erdrinde an Lanthanoiden etwa 0.01 Gew.-%.^{1,2}

Tabelle 1: Relative Häufigkeit der Elemente (in Massen-% der Erdrinde einschließlich Wasser- und Lufthülle)¹

> 10 %:	O, Si
10 – 1 %:	Al, Fe, Ca, Na, K, Mg
1 – 10 ⁻¹ %:	H, Ti, Cl
10 ⁻¹ – 10 ⁻² %:	P, C, Mn, S, N, F, Ba, Zr, Cr, Ni, Sr, V, Zn, Cu
10 ⁻² – 10 ⁻³ %:	W, Li, Ce , Co, Sn, Rb, Y , Nd , Nb, Pb, La , Mo, Th
10 ⁻³ – 10 ⁻⁴ %:	Ta, Cs, Br, Sm , Gd , Ge, As, Pr , Sc , Be, Dy , Hf, Ar, U, Yb , Er , Ho
10 ⁻⁴ – 10 ⁻⁵ %:	Tb , Se, Lu , Sb, Hg, Cd, Tl, Bi, Tm , In, Ag
10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁶ %:	Eu , I, Ru, Os, Pd, Te
10 ⁻⁶ – 10 ⁻⁷ %:	Au, Ne, Pt, He, Ir, Re, Rh
10 ⁻⁷ – 10 ⁻⁹ %:	Kr, Xe
10 ⁻⁹ – 10 ⁻²⁰ %:	Ra, Pa, Ac, Po, Rn, Np, Pu, Pm
< 10 ⁻²⁰ %:	Fr, At, Am, Tc, Transamericum-Elemente

¹ A.F. Hollemann, E. Wiberg *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Berlin, De Gruyter **1995**.

² E. Riedel *Anorganische Chemie*, 2. Auflage, Berlin, De Gruyter **1990**.

Ein Grund für den relativ geringen Bekanntheitsgrad dieser Elemente liegt vermutlich in der Tatsache, dass ihre Gewinnung und Reindarstellung lange Zeit nur durch aufwändige und teure Trennverfahren möglich war,^{4,3} so dass ihre Chemie in vielen Lehrbüchern – auch anorganischen – teilweise übergangen oder nur kurz erwähnt wurde. Es gibt jedoch mittlerweile effiziente Produktionsprozesse^{1,4} zur Darstellung der einzelnen Lanthanoide, so dass ihrer Erforschung in dieser Beziehung keine Grenzen mehr gesetzt sind. Die Synthese von Festkörper- und Komplexverbindungen der Lanthanoide stellt heutzutage folgerichtig ein interessantes Forschungsgebiet dar, wobei bereits vielfältige Anwendungen in der Katalyse und Analytik beschrieben wurden. Wenig verwunderlich ist somit, dass die großen Fortschritte, die die Wissenschaftsgemeinde mit diesen Metallen erzielen konnte, 2002 in zwei Sonderausgaben der Zeitschriften *Chemical Reviews* („Frontiers in Lanthanide Chemistry“)⁵ und *Journal of Organometallic Chemistry*⁶ zusammengefasst wurden. Sie enthalten Rück- und Überblicke über den bis dahin aktuellen Stand der Forschung.

Eine Besonderheit der Lanthanoide ist, dass bei ihnen die 4f-Niveaus mit Elektronen aufgefüllt werden. Da die 6s-, 5d- und 4f-Niveaus sehr ähnliche Energien haben, ist die Auffüllung unregelmäßig, wobei die halbgefüllte ($4f^7$) und vollständig aufgefüllte ($4f^{14}$) 4f Unterschale bevorzugt wird (Tabelle 2). Da es sich bei der N-Schale um die drittäußerste Schale handelt, ändert ein neu hinzukommendes Elektron die Eigenschaften nur wenig, so dass sich die Lanthanoide untereinander stark ähneln. Sie bilden fast ausschließlich Ln^{3+} -Ionen,⁷ wobei die Ionenradien auf Grund der schrittweisen Zunahme der Kernladung mit zunehmender Ordnungszahl kontinuierlich abnehmen (Lanthanoid-Kontraktion). Durch die Lanthanoidkationen Ln^{3+} liegt somit eine Reihe vor, in der bei konstanter Ionenladung eine graduelle Kontraktion des Radius vorliegt. Dies kann in stöchiometrischen und katalytischen Reaktionsfolgen geschickt ausgenutzt werden.

Die, verglichen mit Haupt- und Nebengruppenkationen ($r(\text{Al}^{3+}) = 67 \text{ pm}$, $r(\text{Fe}^{3+}) = 69 \text{ pm}$), relativ großen Kationen Ln^{3+} ($r(\text{Lu}^{3+}) = 100 \text{ pm}$, $r(\text{La}^{3+}) = 117 \text{ pm}$) besitzen eine hohe Lewis-Acidität und eine Neigung zu hohen Koordinationszahlen. Somit ist schon ersichtlich, dass die Beherrschung der Chemie der Lanthanoide darin besteht, gleichzeitig elektrostatische Wechselwirkungen zu optimieren und die großen Ionen vor nukleophilen Angriffen sterisch

³ S. Cotton *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley 2006.

⁴ K. Reinhardt *Chem. uns. Zeit* 1984, 18, 24.

⁵ „Frontiers in Lanthanide Chemistry“ – Ed.: H. B. Kagan *Chem. Rev.* 2002, 102, 1805.

⁶ Special Issue – Eds.: M. F. Lappert, W. J. Evans *J. Organomet. Chem.* 2002, 647, 1.

⁷ Neben der Oxidationsstufe +III spielt heutzutage auch die Oxidationsstufe +II eine immer größere Rolle. Lange Zeit glaubte man, dass nur wenige Lanthanoide diese Oxidationsstufe erreichen können (Sm, Eu, Yb). Wie W. J. Evans jedoch in einem Übersichtsartikel (W. J. Evans *Inorg. Chem.* 2007, 46, 3435) eindrucksvoll zeigt ist dies ein Irrtum. Für einige Lanthanoide ist ebenfalls die Oxidationsstufe +IV bekannt (Ce, Pr, Tb).

abzuschirmen. Derartige Angriffe erfolgen vor allem durch harte Basen. Hieraus resultiert eine starke Oxophilie der Lanthanoide, wobei als solvolysierendes Medium insbesondere Tetrahydrofuran zu nennen ist, welches in der Steuerung der Reaktivität von Organolanthanoiden eine bedeutende Rolle spielt.

Eine vielgestellte Fragestellung war und ist die nach der Natur der f-Element-Ligand Bindung: Ist diese ionisch oder kovalent? Fakt ist, dass die 4f-Orbitale der Lanthanoidkationen der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^n$ durch ihre geringe radiale Ausdehnung relativ stark von gefüllten 5s- und 5p-Orbitalen extern abgeschirmt werden und demnach nur unwesentliche Wechselwirkungen mit Ligandenorbitalen aufweisen. In einer drastischen Formulierung könnte das Kation Ln^{3+} auch als ein dreifach positiv geladenes Edelgas beschrieben werden, was auch durch zahlreiche Befunde der Spektroskopie und Koordinationschemie bestätigt wird.

Tabelle 2 Elektronenkonfiguration von Ln^0 und Ln^{3+}

Z	Name	Symbol	Elektronenkonfiguration	
			Ln^0	Ln^{3+}
21	Scandium	Sc	$[\text{Ar}]3d^14s^2$	$[\text{Ar}]$
39	Yttrium	Y	$[\text{Kr}]4d^15s^2$	$[\text{Kr}]$
57	Lanthan	La	$[\text{Xe}]5d^16s^2$	$[\text{Xe}]$
58	Cer	Ce	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^1$
59	Praesodym	Pr	$[\text{Xe}]4f^36s^2$	$[\text{Xe}]f^2$
60	Neodym	Nd	$[\text{Xe}]4f^46s^2$	$[\text{Xe}]4f^3$
61	Promethium	Pr	$[\text{Xe}]4f^56s^2$	$[\text{Xe}]4f^4$
62	Samarium	Sm	$[\text{Xe}]4f^66s^2$	$[\text{Xe}]4f^5$
63	Europium	Eu	$[\text{Xe}]4f^76s^2$	$[\text{Xe}]4f^6$
64	Gadolinium	Gd	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^7$
65	Terbium	Tb	$[\text{Xe}]4f^96s^2$	$[\text{Xe}]4f^8$
66	Dysprosium	Dy	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^9$
67	Holmium	Ho	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{10}$
68	Erbium	Er	$[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{11}$
69	Thulium	Tm	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{12}$
70	Ytterbium	Yb	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{13}$
71	Lutetium	Lu	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}$

Die Koordinationschemie der Lanthanoide war lange Zeit von dem Cyclopentadienylliganden (Cp) bestimmt, da er hervorragend dazu geeignet schien hochreaktive Alkyl- und Hydridkomplexe zu stabilisieren.⁸ In neuerer Zeit geht der Trend jedoch verstärkt dahin, Cyclopentadienyl durch andere Ligandensysteme zu ersetzen. Einerseits um das durch Patente

⁸ H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser *Chem. Rev.* **1995**, 95, 865.

und zahlreiche Veröffentlichungen zugespaltene Gebiet der Lanthanocene zu umgehen, als auch um elektronisch und sterisch leichter modifizierbare Ligandensysteme zu entwickeln. Hierzu gehören zahlreiche σ -Alkyl- und Allylliganden, neutrale Arene, anionische Heterocyclen und η^8 -Cyclooctatetraenylliganden.^{9,10,12} Von großer Bedeutung sind mittlerweile auch neutrale oder anionische Liganden mit N-, O-, S- oder P-Donoratomen.^{11,12,13} Aufgrund der Vielzahl an Übersichtsartikeln soll hier auf eine eingehende Diskussion der einzelnen Ligandentypen verzichtet werden und es sei auf die entsprechenden zusammenfassenden Veröffentlichungen verwiesen.^{5,6,8,9,11,12,13}

⁹ F. T. Edelmann *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2647.

¹⁰ F. Nief *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 891.

¹¹ W. E. Piers, D. J. H. Emslie *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233-234*, 131.

¹² F. T. Edelmann, D. M. M. Freckmann, H. Schumann *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1851.

¹³ K. Dehnicke, A. Greiner *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1378.

1.2 Lanthanoide – Eigene Ergebnisse und Diskussion

1.2.1 Aminotroponimin als Ligand in der Lanthanoidchemie

Ein alternativer Ligand zum Cp ist das Aminotroponimin (ATI)H, das sich leicht ausgehend von Tropolon¹⁴ in einer dreistufigen Synthese darstellen und z.B. mit Kaliumhydrid deprotonieren lässt (Abbildung 2). Aminotroponimate sind zweizählige und im deprotonierten Zustand einfach negativ geladene Liganden mit einem planaren delokalisierten 10π -Elektronensystem und relativ hoher Stabilität gegenüber elektrophilen und nukleophilen Angriffen. Der organische Rest an den Stickstoffatomen lässt sich leicht variieren. Abbildung 3 zeigt beispielhaft den mit zwei Isopropylgruppen substituierten Liganden $\{(iPr)_2ATI\}^-$ und das $\{(iPr)TP\}^{2-}$, in dem zwei ATI-Einheiten über eine Trimethylenbrücke miteinander verbunden sind.^{15,20} Es existiert eine reichhaltige Koordinationschemie des ATI mit zahlreichen Haupt-, Nebengruppen- und f-Blockelementen weshalb der Stand der Forschung bis 2000 in einem Übersichtsartikel von P. W. Roesky zusammengefasst wurde.¹⁶

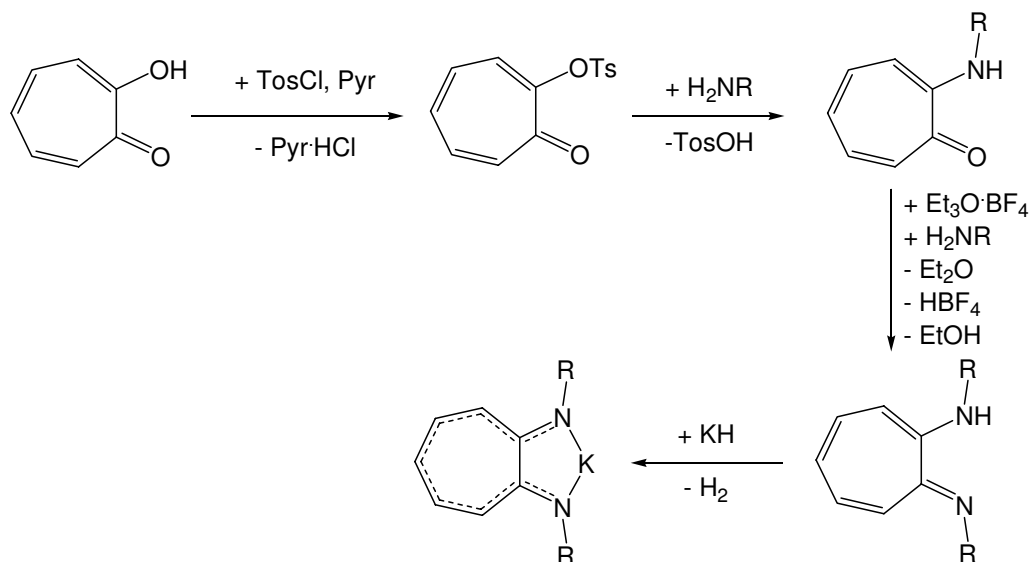


Abbildung 2 Darstellung von Aminotroponimin und Deprotonierung (R ist ein organischer Rest, z.B. *i*Pr, Me)

¹⁴ M. Baya, P. Soulonganga, E. Gelhaye, P. Gerardin *Pest Manage. Sci.* **2001**, 57, 833.

¹⁵ H. V. R. Dias, W. Jin, R. E. Ratcliff *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 6100.

¹⁶ P. W. Roesky *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 335.

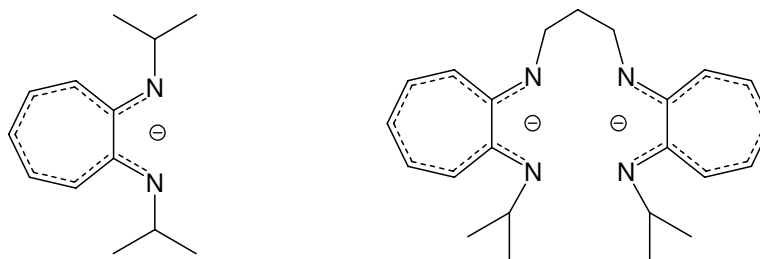


Abbildung 3 Die ATI-Liganden $\{(iPr)_2ATI\}^-$ und $\{(iPr)TP\}^{2-}$

Abbildung 4 zeigt, wie der ATI-Ligand *N*-Isopropyl-2-(isopropylamino)troponimin ($\{(iPr)_2ATI\}H$) in einer Salzmetathesereaktion in die Koordinationssphäre des Yttriums eingeführt werden kann. Die Reaktion des mit KH deprotonierten ATI-Liganden mit einem Überschuss wasserfreiem YCl_3 in THF führt hierbei zu der zweikernigen Verbindung $[\{(iPr)_2ATI\}YCl_2(THF)_2]_2$ ¹⁷ in der zwei Yttriumatome über zwei Chlorliganden miteinander verbrückt sind. Weiterreaktion mit $K(N(SiMe_3)_2)$ ergibt den einkernigen THF-freien Komplex $[\{(iPr)_2ATI\}_2Y(N(SiMe_3)_2)_2]$.¹⁸ Beide Verbindungen wurden strukturell charakterisiert (Abbildung 5). Es wurde ebenfalls beobachtet, dass die Zielverbindung $[\{(iPr)_2ATI\}_2Y(N(SiMe_3)_2)_2]$ einen aktiven Hydroaminierungskatalysator darstellt und somit der erste Cp-freie Lanthanoidkomplex für diese Reaktion ist.

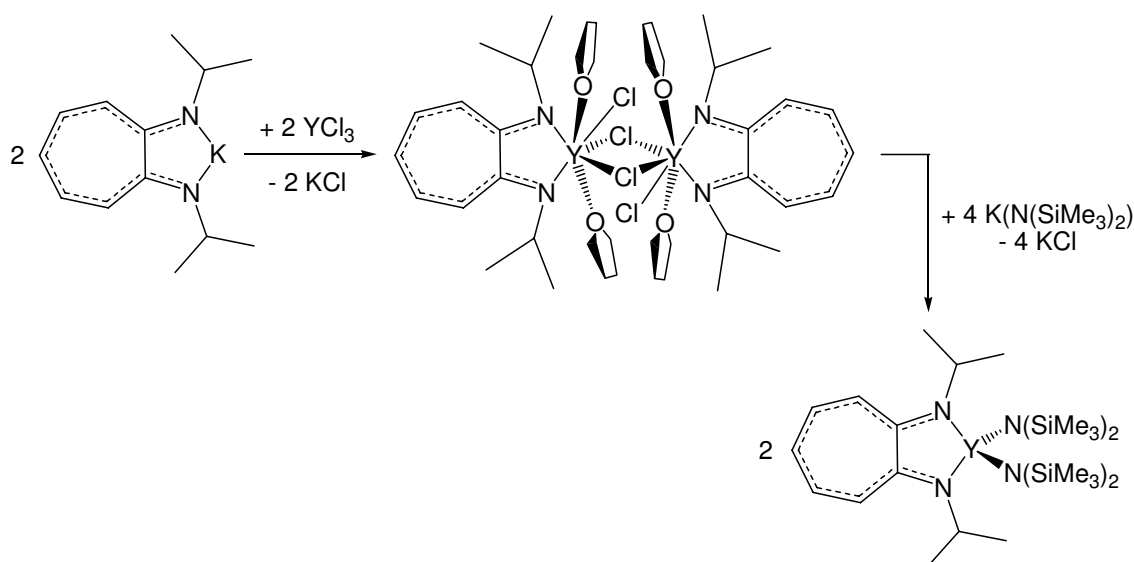


Abbildung 4 Synthese von $[\{(iPr)_2ATI\}YCl_2(THF)_2]_2$ und $[\{(iPr)_2ATI\}_2Y(N(SiMe_3)_2)_2]$.

¹⁷ P. W. Roesky *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 859.

¹⁸ M. R. Bürgstein, H. Berberich, P. W. Roesky. *Organometallics* **1998**, *17*, 1452.