

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1.1	<i>Seltenerdmetalle .....</i>	1
1.2	<i>Organometallchemie der Lanthanoide .....</i>	8
1.3	<i>Seltenerdamide .....</i>	11
1.3.1	Einleitung.....	11
1.3.2	Bis(trimethylsilyl)amid und Bis(dimethylsilyl)amid als Ligandsystem .....	14
1.3.3	Die Silylamid-Route .....	17
1.3.4	Bis(phosphinimino)methanid als Ligandsystem.....	19
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung .....</b>	<b>21</b>
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>23</b>
3.1	<i>Bis(phosphinimino)methanid-bis-dimethylsilylamid-Komplexe</i>	23
3.1.1	Bis(phosphinimino)methanid als Ligandsystem in der Katalyse.....	23
3.1.2	Synthese von $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{THF})_2]$ ( $\text{Ln} = \text{Y}$ ( <b>1a</b> ), $\text{La}$ ( <b>1b</b> ), $\text{Sm}$ ( <b>1c</b> ), $\text{Ho}$ ( <b>1d</b> ) und $\text{Lu}$ ( <b>1e</b> )).....	23
3.1.3	Synthese von $[\{\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2\}_2\text{CH}\}\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_2]$ ( $\text{Ln} = \text{Y}$ ( <b>2a</b> ), $\text{La}$ ( <b>2b</b> ), $\text{Sm}$ ( <b>2c</b> ), $\text{Ho}$ ( <b>2d</b> ) und $\text{Lu}$ ( <b>2e</b> )).....	25
3.1.4	Synthese von $[\{\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2\}_2\text{CH}\}\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ .....	30
3.1.5	Katalytische Eigenschaften der Seltenerdmetallkatalysatoren $[\{\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2\}_2\text{CH}\}\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_2]$ ( $\text{Ln} = \text{Y}$ ( <b>2a</b> ), $\text{La}$ ( <b>2b</b> ), $\text{Sm}$ ( <b>2c</b> ), $\text{Ho}$ ( <b>2d</b> ) und $\text{Lu}$ ( <b>2e</b> )).....	31
3.1.5.1	Allgemeiner Überblick zu der Hydroaminierung.....	31
3.1.5.2	Hydroaminierung und Hydrosilylierung in Abhängigkeit des Zentralmetalles .....	32
3.1.5.3	Sequentielle Hydroaminierung/Hydrosilylierung .....	35
3.2	<i>Bis(amido)cyclodiphosph(III)azan-Komplexe .....</i>	37
3.2.1	Überblick Bis(amido)cyclodiphosph(III)azane als Ligandsystem.....	37
3.2.2	Überblick Bis(amido)cyclodiphosph(III)azan-Komplexe .....	41
3.2.3	Bis( <i>t</i> -butylamido)cyclodiphosph(III)azan-Lanthanoid-Komplexe mit Lithiumchlorid in der Ligandsphäre .....	44

3.2.3.1	Synthese von <i>cis</i> -[ $\{(t\text{BuN})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2\}\text{Ln}(\text{Cl}_2)\{\text{Li}(\text{THF})_4\}$ ] ( $\text{Ln} = \text{Y}$ ( <b>3a</b> ), Ho ( <b>3b</b> ) und Er ( <b>3c</b> )) .....	44
3.2.3.2	Synthese von <i>cis</i> -[ $\{(t\text{BuN})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2\}\text{SmCl}_3\text{Li}_2\text{THF}_2$ ] ( <b>4</b> ) .....	47
3.2.3.3	Synthese von <i>cis</i> -[ $\{(t\text{BuN})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2\}\text{Y}\{(\text{NPh}_2)_2\}\{\text{Li}(\text{THF})_4\}$ ] ( <b>5</b> ) .....	49
3.2.4	Synthese von <i>cis</i> -[ $\{(t\text{BuN})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2\}\text{LnCl}\cdot\text{THF}$ ] ( $\text{Ln} = \text{Y}$ ( <b>6a</b> ), La ( <b>6b</b> ) und Sm ( <b>6c</b> )) .....	51
3.3	<i>Bis(t-butylamido)cyclodiphosph(III)azan-Aluminiumalkyl- Addukte</i> .....	53
3.3.1	Aluminiumalkyle als Lewis-Säure.....	53
3.3.2	Synthese von <i>cis</i> -[ $(t\text{BuNH})_2(\text{PN}t\text{Bu})(\text{P}(\cdot\text{AlMe}_2\text{X})\text{N}t\text{Bu})$ ] ( $\text{X} = \text{Me}$ ( <b>7a</b> ), Cl ( <b>7b</b> ) und Br ( <b>7c</b> )) .....	56
3.3.3	Isomerisierung von <i>cis</i> -[ $(t\text{BuNH})_2(\text{PN}t\text{Bu})(\text{P}(\cdot\text{AlMe}_2\text{Cl})\text{N}t\text{Bu})$ ] ( <b>7b</b> ) .....	59
3.3.4	Synthese von <i>cis</i> -[ $(t\text{BuNH})(\text{PN}t\text{Bu})(t\text{BuN}\cdot\text{AlXCl}_2)(\text{P}(\text{H})\text{N}t\text{Bu})$ ] ( $\text{X} = \text{Me}$ ( <b>7d</b> ) und Cl ( <b>7e</b> )) .....	60
3.4	<i>Bis(amido)cyclodiphosph(III)azan-Derivate</i> .....	63
3.4.1	Überblick Bis(amido)cyclodiphosph(III)azane .....	63
3.4.2	Synthese von <i>cis</i> -[ $(\text{PhMeHC}(R)^*\text{NH})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2$ ] ( <b>8a</b> ) und <i>cis</i> -[ $(\text{PhMeHC}(S)^*\text{NH})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2$ ] ( <b>8b</b> ).....	64
3.4.3	Synthese von <i>cis</i> -[ $(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2$ ] ( <b>9</b> ).....	66
3.4.4	Synthese von <i>cis</i> -[ $(2,6\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_3\text{NH})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2$ ] ( <b>10</b> ) .....	68
3.5	<i>Chirale Zirkoniumverbindungen</i> .....	70
3.5.1	$\text{HN}(R,S\text{-*CHMePh})(\text{PPh}_2)$ als Ligandsystem .....	70
3.5.2	$\text{HN}(R,S\text{-*CHMePh})(\text{PPh}_2)$ als Ligandsystem in der Zirkoniumchemie .....	71
3.5.2.1	Synthese von $\text{HN}(R\text{-*CHMePh})(\text{P}(=\text{O})\text{Ph}_2)$ ( <b>11a</b> ) und $\text{HN}(S\text{-*CHMePh})(\text{P}(=\text{O})\text{Ph}_2)$ ( <b>11b</b> ).....	71
3.5.2.2	Synthese von $\text{LiN}(R\text{-*CHMePh})(\text{PPh}_2)$ ( <b>12a</b> ) und $\text{LiN}(S\text{-*CHMePh})(\text{PPh}_2)$ ( <b>12b</b> ).....	73
3.5.2.3	Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-N}(R\text{-*CHMePh})(\text{PPh}_2)\}]$ ( <b>13a</b> ) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-N}(S\text{-*CHMePh})(\text{PPh}_2)\}]$ ( <b>13b</b> ).....	73
3.5.2.4	Synthese von $[(\text{PhCH}_2)_3\text{Zr}\{\eta^2\text{-N}(S\text{-*CHMePh})(\text{PPh}_2)\}]$ ( <b>14</b> ) .....	75
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>79</b>
4.1	<i>Allgemeines</i> .....	79

4.1.1	Arbeitstechnik.....	79
4.1.2	Lösungsmittel.....	79
4.1.3	Spektroskopie.....	80
4.2	<i>Darstellung der bekannten Ausgangsverbindungen</i> .....	80
4.3	<i>Darstellung der neuen Verbindungen</i> .....	81
4.3.1	Bis(phosphinimino)methanid-bis-dimethylsilylamid-Komplexe .....	81
4.3.1.1	Synthese von $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{THF})_2]$ ( $\text{Ln} = \text{Y}$ ( <b>1a</b> ), $\text{La}$ ( <b>1b</b> ), $\text{Sm}$ ( <b>1c</b> ), $\text{Ho}$ ( <b>1d</b> ) und $\text{Lu}$ ( <b>1e</b> )).....	81
4.3.1.2	Synthese von $[\{\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2\}_2\text{CH}\}\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_2]$ ( $\text{Ln} = \text{Y}$ ( <b>2a</b> ), $\text{La}$ ( <b>2b</b> ), $\text{Sm}$ ( <b>2c</b> ), $\text{Ho}$ ( <b>2d</b> ) und $\text{Lu}$ ( <b>2e</b> )).....	83
4.3.2	Bis( <i>t</i> -butylamido)cyclodiphosph(III)azan-Komplexe.....	86
4.3.2.1	Synthese von <i>cis</i> - $[\{(t\text{BuN})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2\}\text{Ln}(\text{Cl}_2)\{\text{Li}(\text{THF})_4\}]$ ( $\text{Ln} = \text{Y}$ ( <b>3a</b> ), $\text{Ho}$ ( <b>3b</b> ) und $\text{Er}$ ( <b>3c</b> )) .....	86
4.3.2.2	Synthese von $[\{(t\text{BuN})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2\}\text{SmCl}_3\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ ( <b>4</b> ).....	87
4.3.2.3	Synthese von $[\{(t\text{BuN})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2\}\text{Y}\{\text{NPh}_2\}_2\{\text{Li}(\text{THF})_4\}]$ ( <b>5</b> ).....	87
4.3.2.4	Synthese von <i>cis</i> - $[\{(t\text{BuN})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2\}\text{LnCl}\cdot\text{THF}]$ ( $\text{Ln} = \text{Y}$ ( <b>6a</b> ), $\text{La}$ ( <b>6b</b> ) und $\text{Sm}$ ( <b>6c</b> )).....	88
4.3.3	Bis( <i>t</i> -butylamido)cyclodiphosph(III)azan-Aluminiumalkyl-Addukte.....	89
4.3.3.1	Synthese von <i>cis</i> - $[(t\text{BuNH})_2(\text{PN}t\text{Bu})(\text{P}\cdot\text{AlMe}_2\text{X})\text{N}t\text{Bu}]$ ( $\text{X} = \text{Me}$ ( <b>7a</b> ), $\text{Cl}$ ( <b>7b</b> ) und $\text{Br}$ ( <b>7c</b> )) .....	89
4.3.3.2	Synthese von <i>cis</i> - $[(t\text{BuNH})(\text{PN}t\text{Bu}_2)(t\text{BuN}\cdot\text{AlMeCl}_2)(\text{P}(\text{H})\text{N}t\text{Bu})]$ ( <b>7d</b> ) .....	90
4.3.3.3	Synthese von <i>cis</i> - $[(t\text{BuNH})(\text{PN}t\text{Bu})(t\text{BuN}\cdot\text{AlCl}_3)(\text{P}(\text{H})\text{N}t\text{Bu})]$ ( <b>7e</b> ) .....	91
4.3.4	Bis(amido)cyclodiphosph(III)azan-Derivate .....	91
4.3.4.1	Synthese von <i>cis</i> - $[(\text{PhMeHC}(R)^*\text{NH})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2]$ ( <b>8a</b> ) und <i>cis</i> - $[(\text{PhMeHC}(S)^*\text{NH})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2]$ ( <b>8b</b> ) .....	92
4.3.4.2	Synthese von <i>cis</i> - $[(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2]$ ( <b>9</b> ).....	92
4.3.4.3	Synthese von <i>cis</i> - $[(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2]$ ( <b>10</b> ) .....	93
4.3.5	$\text{HN}(R,S\text{-}^*\text{CHMePh})(\text{PPh}_2)$ als Ligandsystem in der Zirkoniumchemie .....	93
4.3.5.1	Synthese von $\text{HN}(R\text{-}^*\text{CHMePh})(\text{P}(=\text{O})\text{Ph}_2)$ ( <b>11a</b> ) und $\text{HN}(S\text{-}^*\text{CHMePh})(\text{P}(=\text{O})\text{Ph}_2)$ ( <b>11b</b> ).....	93
4.3.5.2	Synthese von $\text{LiN}(R\text{-}^*\text{CHMePh})(\text{PPh}_2)$ ( <b>12a</b> ) und $\text{LiN}(S\text{-}^*\text{CHMePh})(\text{PPh}_2)$ ( <b>12b</b> ).....	94
4.3.5.3	Synthese von $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Zr}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-N}(R\text{-}^*\text{CHMePh})(\text{PPh}_2)\}]$ ( <b>13a</b> ) und $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Zr}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-N}(S\text{-}^*\text{CHMePh})(\text{PPh}_2)\}]$ ( <b>13b</b> ).....	94
4.3.5.4	Synthese von $[(\text{PhCH}_2)_3\text{Zr}\{\eta^2\text{-N}(S\text{-}^*\text{CHMePh})(\text{PPh}_2)\}]$ ( <b>14</b> ).....	95

<b>5</b>	<b>Kristallstrukturuntersuchungen .....</b>	<b>97</b>
5.1	<i>Datensammlung und Verfeinerung .....</i>	97
5.2	<i>Daten zu den Kristallstrukturanalysen .....</i>	99
5.2.1	Kristallstruktur von $[\text{Ho}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{THF})_2]$ ( <b>1d</b> ) .....	100
5.2.2	Kristallstruktur von $[\{( \text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}\text{Y}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_2]$ ( <b>2a</b> ) .....	101
5.2.3	Kristallstruktur von $[\{( \text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}\text{La}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_2]$ ( <b>2b</b> ) .....	102
5.2.4	Kristallstruktur von $[\{( \text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_2]$ ( <b>2c</b> ) .....	103
5.2.5	Kristallstruktur von $[\{( \text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}\text{Ho}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_2]$ ( <b>2d</b> ) .....	104
5.2.6	Kristallstruktur von $[\{( \text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}\text{Lu}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_2]$ ( <b>2e</b> ) .....	105
5.2.7	Kristallstruktur von <i>cis</i> - $[\{(t\text{BuN})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2)\text{Y}(\text{Cl}_2)\{\text{Li}(\text{THF})_4\}]$ ( <b>3a</b> ) .....	106
5.2.8	Kristallstruktur von <i>cis</i> - $[\{(t\text{BuN})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2)\text{Ho}(\text{Cl}_2)\{\text{Li}(\text{THF})_4\}]$ ( <b>3b</b> ) .....	109
5.2.9	Kristallstruktur von <i>cis</i> - $[\{(t\text{BuN})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2)\text{Er}(\text{Cl}_2)\{\text{Li}(\text{THF})_4\}]$ ( <b>3c</b> ) .....	113
5.2.10	Kristallstruktur von <i>cis</i> - $[\{(t\text{BuN})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2)\text{SmCl}_3\text{Li}_2\text{THF}_2]$ ( <b>4</b> ) .....	117
5.2.11	Kristallstruktur von <i>cis</i> - $[\{(t\text{BuN})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2)\text{Y}\{\text{NPh}_2\}_2\{\text{Li}(\text{THF})_4\}]$ ( <b>5</b> ) .....	120
5.2.12	Kristallstruktur von <i>cis</i> - $[\{(t\text{BuN})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2)\text{YCl}\cdot\text{THF}]$ ( <b>6a</b> ) .....	124
5.2.13	Kristallstruktur von <i>cis</i> - $[\{(t\text{BuN})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2)\text{LaCl}\cdot\text{THF}]$ ( <b>6b</b> ) .....	127
5.2.14	Kristallstruktur von <i>cis</i> - $[\{(t\text{BuN})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2)\text{SmCl}\cdot\text{THF}]$ ( <b>6c</b> ) .....	130
5.2.15	Kristallstruktur von <i>cis</i> - $[(t\text{BuNH})_2(\text{PN}t\text{Bu})(\text{P}(\cdot\text{AlMe}_3)\text{N}t\text{Bu})]$ ( <b>7a</b> ) .....	133
5.2.16	Kristallstruktur von <i>cis</i> - $[(t\text{BuNH})_2(\text{PN}t\text{Bu})(\text{P}(\cdot\text{AlMe}_2\text{Cl})\text{N}t\text{Bu})]$ ( <b>7b</b> ) .....	136
5.2.17	Kristallstruktur von <i>cis</i> - $[(t\text{BuNH})_2(\text{PN}t\text{Bu})(\text{P}(\cdot\text{AlMe}_2\text{Br})\text{N}t\text{Bu})_2]$ ( <b>7c</b> ) .....	139
5.2.18	Kristallstruktur von <i>cis</i> - $[(t\text{BuNH})(\text{PN}t\text{Bu})(t\text{BuN}\cdot\text{AlMeCl}_2)(\text{P}(\text{H})\text{N}t\text{Bu})]$ ( <b>7d</b> ) .....	141
5.2.19	Kristallstruktur von <i>cis</i> - $[(t\text{BuNH})(\text{PN}t\text{Bu})(t\text{BuN}\cdot\text{AlCl}_3)(\text{P}(\text{H})\text{N}t\text{Bu})]$ ( <b>7e</b> ) .....	144
5.2.20	Kristallstruktur von <i>cis</i> - $[(\text{PhMeHC}(R)^*\text{NH})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2]$ ( <b>8a</b> ) .....	147
5.2.21	Kristallstruktur von <i>cis</i> - $[(\text{PhMeHC}(S)^*\text{NH})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2]$ ( <b>8b</b> ) .....	150
5.2.22	Kristallstruktur von <i>cis</i> - $[(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2]$ ( <b>9</b> ) .....	153
5.2.23	Kristallstruktur von <i>cis</i> - $[(2,6\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_3\text{NH})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2]$ ( <b>10</b> ) .....	155
5.2.24	Kristallstruktur von $\text{HN}(R\text{-}^*\text{CHMePh})(\text{P}(=\text{O})\text{Ph}_2)$ ( <b>11a</b> ) .....	158
5.2.25	Kristallstruktur von $\text{HN}(S\text{-}^*\text{CHMePh})(\text{P}(=\text{O})\text{Ph}_2)$ ( <b>11b</b> ) .....	160
5.2.26	Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Zr}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-N}(R\text{-}^*\text{CHMePh})(\text{PPh}_2)\}]$ ( <b>13a</b> ) .....	161
5.2.27	Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Zr}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-N}(S\text{-}^*\text{CHMePh})(\text{PPh}_2)\}]$ ( <b>13b</b> ) .....	162
5.2.28	Kristallstruktur von $[(\text{PhCH}_2)_3\text{Zr}\{\eta^2\text{-N}(S\text{-}^*\text{CHMePh})(\text{PPh}_2)\}]$ ( <b>14</b> ) .....	163

<b>6</b>	<b>Zusammenfassung/Summary .....</b>	<b>165</b>
6.1	<i>Zusammenfassung</i> .....	165
6.2	<i>Summary</i> .....	170
<b>7</b>	<b>Verwendete Abkürzungen .....</b>	<b>177</b>
<b>8</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>179</b>