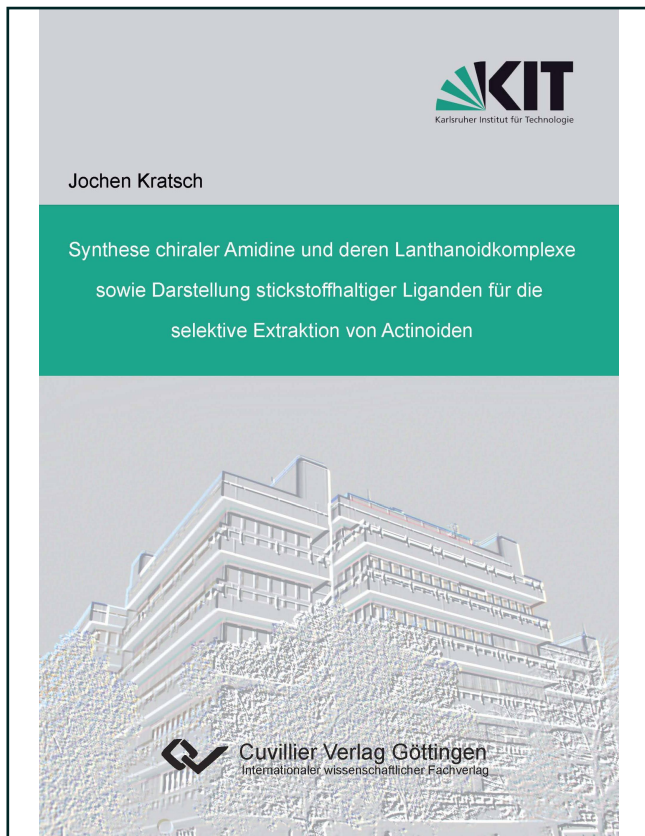




Jochen Kratsch (Autor)
Synthese chiraler Amidine und deren Lanthanoidkomplexe sowie Darstellung stickstoffhaltiger Liganden für die selektive Extraktion von Actinoiden



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/6229>

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>



1. Einleitung

1.1 Lanthanoide

1.1.1 Allgemeines

Die fünfzehn Elemente von Lanthan bis Lutetium stellen im Periodensystem die Untergruppe der Lanthanoide (Ln) dar. Bei diesen Elementen werden sukzessive die 4f-Orbitale mit Elektronen besetzt. Gemeinsam mit den Elementen der 3. Gruppe (Sc, Y) bilden sie die Selten-erdm-metalle, auch Metalle der Seltenen Erden genannt. Der Name stammt aus der Zeit ihrer Entdeckung im 18. Jahrhundert. Sie wurden damals in nur sehr selten vorkommenden Mineralien gefunden und aus diesen in Form ihrer Oxide isoliert. Der Begriff ist aus heutiger Sicht jedoch missverständlich, da alle stabilen Elemente der Seltenen Erden in der Erdkruste häufiger vorkommen als z.B. Gold und Platin. Das Seltenste dieser Elemente, Promethium, besitzt kein stabiles Isotop und kommt nur als Spaltprodukt des Urans vor.^[1] Die restlichen Lanthanoide kommen in der Erdkruste nur gemeinsam in diversen Mineralien vor. Die wichtigsten Mineralien sind Bastnäsit, (La, Ln)[CO₃F], und Monazit, (Ln, Th)[PO₄], für die frühen Lanthanoide sowie Xenotim, (Y, Ln)[PO₄], für die späten Lanthanoide.^[2] Das gemeinsame Auftreten in der Natur kann dadurch erklärt werden, dass die stabilste Oxidationsstufe in wässrigen Systemen in allen Fällen +3 beträgt und sich die Ionenradien nur geringfügig unterscheiden (1.15 (Ce) - 1.00 (Lu) Å, Tabelle 1). Auch die zusätzlichen Metalle der Seltenen Erden reihen sich in diesem Bereich ein (Sc³⁺: 0.89, Y³⁺: 1.04, La³⁺: 1.17 Å) und kommen daher mit den Lanthanoiden vergesellschaftet vor.^[1]

Tabelle 1: Ionenradien der Lanthanoide in der Oxidationsstufe +3 (KZ = 6).^[1]

	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ionenradius / Å	1.15	1.13	1.12	1.11	1.10	1.09	1.08	1.06	1.05	1.04	1.03	1.02	1.01	1.00

Die gleichmäßige Abnahme der Metallradien und Ionenradien innerhalb der Reihe der Lanthanoide wird meist als Lanthanoidenkontraktion bezeichnet (Abbildung 1).^[3] Diese Abnahme kann durch die nur unvollständige Abschirmung der zusätzlichen Ladung im Kern durch die 4f-Elektronen und die daraus bedingte Erhöhung der effektiven Kernladung erklärt werden. Dies führt zu einer stärkeren Anziehung der Elektronen durch den Kern und einer Abnahme des Atom- bzw. Ionenradius.

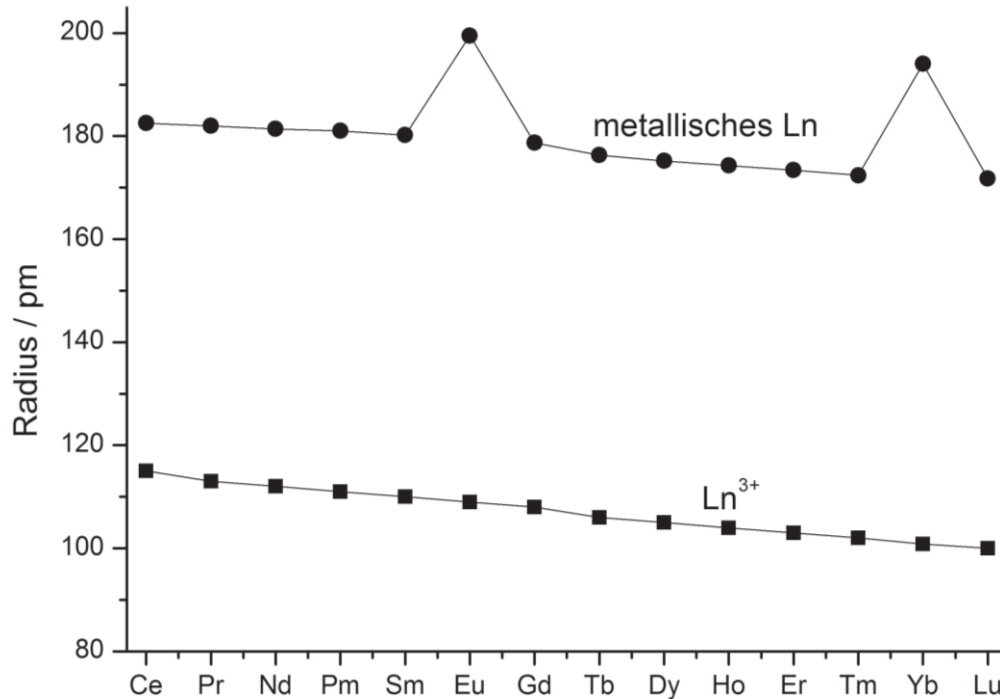


Abbildung 1: Änderung des Metallradius und Ionenradius (Ln^{3+} , KZ = 6) für die Reihe der Lanthanoide.^[1]

Bei Betrachtung der Metallradien fallen Europium und Ytterbium aus der Reihe, deren Radien um ungefähr 20 pm größer sind, als dies bei einer gleichmäßigen Abnahme zu erwarten wäre. Dies ist darauf zurückzuführen, dass beide Metalle nur zwei Elektronen für die Metallbindung zur Verfügung stellen, während bei den restlichen Lanthanoiden drei Elektronen involviert sind. Die besondere Stabilität der Oxidationsstufe +2 bei Europium und Ytterbium lässt sich dadurch erklären, dass diese im zweiwertigen Zustand halb- (Eu^{2+} , f^7) bzw. vollbesetzte (Yb^{2+} , f^{14}) f-Orbitale besitzen und diese Elektronenkonfigurationen besondere Stabilität aufweisen.

Die Abnahme der Radien mit steigender Ordnungszahl ist im Periodensystem nicht ungewöhnlich, z.B. tritt sie ebenfalls in der zweiten und dritten Periode sowie bei den 3d-Elementen (d-Blockkontraktion) auf. Jedoch unterscheiden sich die Elemente in diesen Reihen, im Gegensatz zu den Lanthanoiden, sehr stark in ihren Eigenschaften. Da die Lanthanoide nahezu identische chemische Eigenschaften aufweisen, lassen sie eine genaue Untersuchung des Einflusses der Ionengröße auf die Reaktivität zu.^[2]

Die Analogie der Eigenschaften bei den Lanthanoiden kommt durch die Besonderheit der 4f-Orbitale zustande (Abbildung 2). Diese befinden sich, verglichen mit den 5d- und 6s-Orbitalen, relativ nahe am Atomkern. Sogar die 5s- und 5p-Orbitale ragen über die 4f-Orbitale hinaus, dabei sind diese Orbitale keine Valenzorbitale der Lanthanoide. Die 4f-



Orbitale sind aufgrund ihrer räumlichen Lage nicht an Bindungen beteiligt und werden, wegen der Abschirmung durch die 5s- und 5p-Orbitale, nicht durch das Ligandenfeld beeinflusst.^[4]

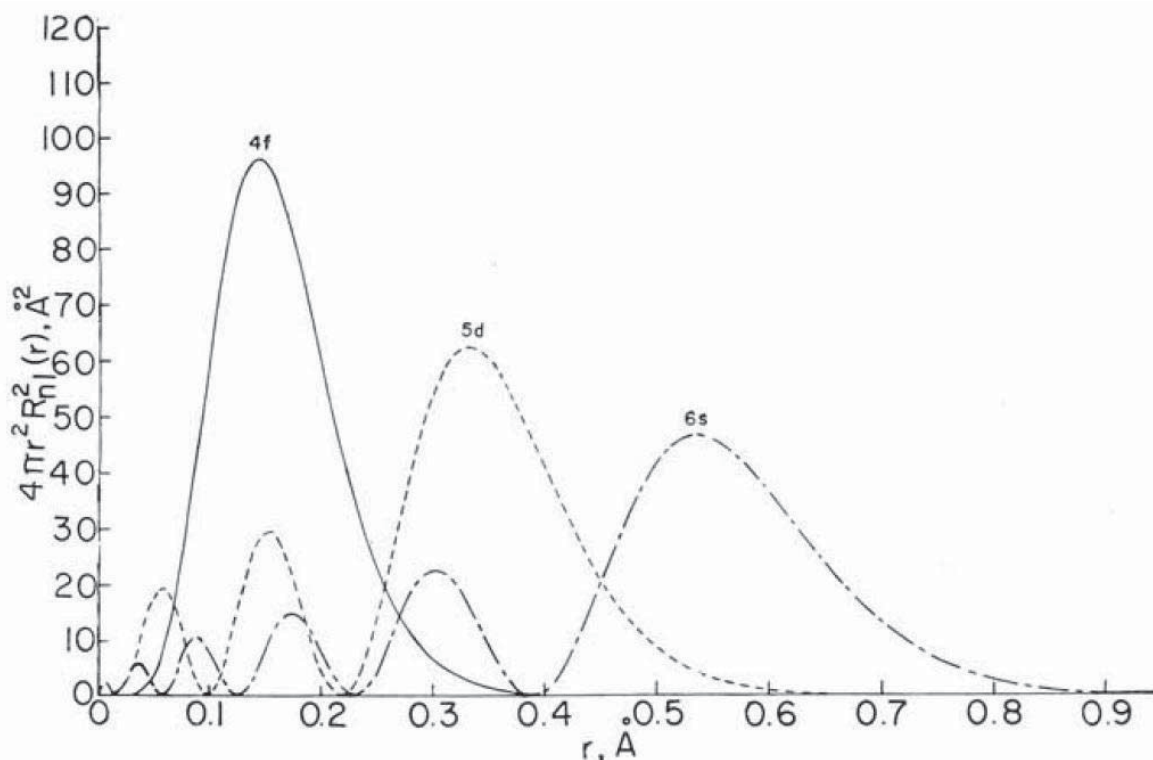


Abbildung 2: Der Radialanteil der wasserstoffähnlichen 4f-, 5d- und 6s-Orbitale des Cers, aufgetragen als die Wahrscheinlichkeit ($4\pi r^2 R_{n,l}^2$) ein Elektron im Abstand r vom Kern zu finden. Durch die Annahme wasserstoffähnlicher Radialfunktionen ($R_{n,l}(r)$) ist das Schaubild nur qualitativ aussagekräftig.^[4]

Daher ist die Oxidationsstufe +3 (Elektronenkonfiguration: $[\text{Xe}]6s^0 5d^0 4f^x$) bei den Lanthanoiden besonders stabil, es sind jedoch auch die Oxidationsstufen +2 (Nd, Sm, Eu, Dy, Tm, Yb) und +4 (Ce, Pr, Nd, Tb, Dy) bekannt. Die dreiwertigen Lanthanoide sind starke, harte Lewis-säuren und bevorzugen hohe Koordinationszahlen. Sie reagieren daher besonders gut mit starken, harten Lewisbasen, weswegen sie eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff und Wasser aufweisen.

Da in ionischem Zustand nur die 4f-Orbitale besetzt sind und diese nicht weit genug nach außen ragen, um an Bindungen beteiligt zu sein, sind für die Lanthanoide hauptsächlich elektrostatische Wechselwirkungen für Bindungen von Bedeutung. Daher unterscheiden sie sich sehr stark von den Nebengruppenelementen. Ihre Chemie ist somit hauptsächlich von anionischen Liganden, die in der Lage sind das große Metallzentrum sterisch gut abzuschirmen, geprägt. So war die Organometallchemie der Lanthanoide lange Zeit von Cyclopentadienylliganden bestimmt.



1.1.2 Anwendungen in der Katalyse

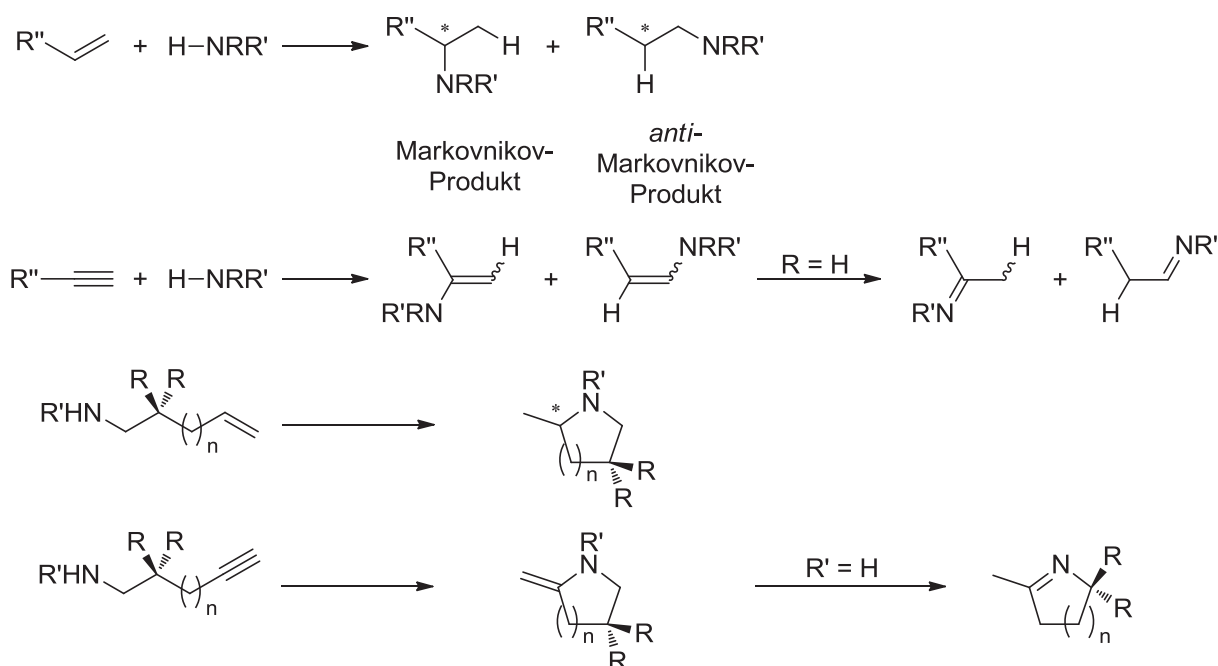
Die Organometallchemie entwickelte sich nach der Entdeckung der ersten Tris(cyclopentadienyl)lanthanoidkomplexe durch Birmingham und Wilkinson^[5] aufgrund der hohen Empfindlichkeit dieser Verbindungen gegenüber Luftsauerstoff und Wasser nur sehr langsam. Erst in den späten 1980er Jahren, als man das Potential dieser Verbindungen in der homogenen Katalyse und als Reagenzien in der organischen Synthese entdeckte, wurde dieses Forschungsgebiet stärker untersucht.^[6] Mittlerweile konnte eine Vielzahl homogener Lanthanoidkatalysatoren für organische Transformationen entwickelt werden. Anwendung finden diese unter anderem in der Hydroaminierung,^[7] der Hydrosilylierung^[8] und bei Polymerisationsreaktionen.^[9]

1.1.2.1 Hydroaminierung

Amine sind wichtige Bausteine in einer Vielzahl organischer Verbindungen und von besonderem Interesse für physiologisch wirksame Substanzen. In der organischen Synthese wurde daher eine Vielzahl an Methoden zur Darstellung von Aminen entwickelt, wie z.B. die Gabriel-Synthese oder die Schmidt-Reaktion.

Eine katalytische, hoch atomökonomische Variante zum Aufbau von C-N-Bindungen stellt die Hydroaminierung dar. Als Hydroaminierung bezeichnet man die direkte Addition von Aminen an eine C-C-Mehrfachbindung, die sowohl inter- als auch intramolekular durchgeführt werden kann (Schema 1).^[10]

Thermodynamisch ist die direkte Addition von Aminen an Alkene begünstigt. So beträgt die Reaktionsenthalpie für die Addition von Ammoniak an Ethen ungefähr $-52.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, jedoch wird in der Regel ein Katalysator für die Reaktionsführung benötigt. Dies liegt daran, dass zum Einen die elektrostatische Abstoßung zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms und der π -Bindung des Olefins zu einer hohen Aktivierungsbarriere führt. Zum Anderen ist die konzertierte [2+2]-Cycloaddition der N-H-Bindung an Alkene orbitalverboten und aufgrund der Energiedifferenz zwischen der C-C- π -Bindung und der N-H- σ -Bindung ungünstig. Zudem wird wegen der negativen Entropie ($\Delta S^\ominus \approx -127.3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ für die Addition von Ammoniak an Ethen) das Reaktionsgleichgewicht bei hohen Temperaturen in Richtung der Edukte verschoben.^[10]



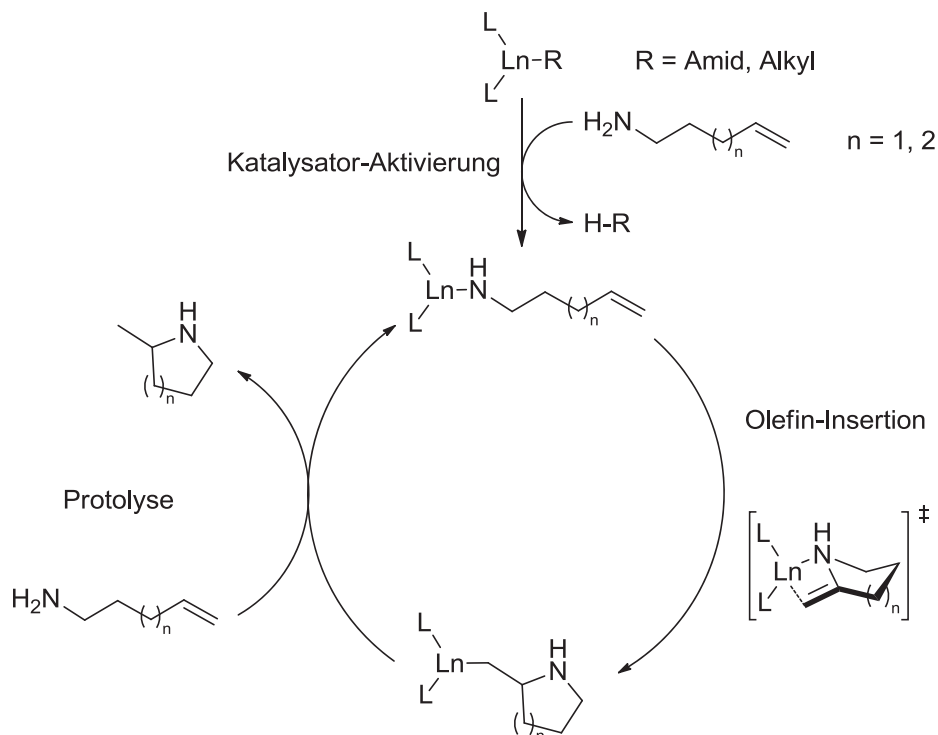
Schema 1: Inter- und intramolekulare Hydroaminierung von Alkenen und Alkinen.

Während die intermolekulare Hydroaminierung zu zwei Regioisomeren, dem Markovnikov- und dem *anti*-Markovnikov-Produkt, führen kann, werden im Falle der intramolekularen Reaktion im Allgemeinen die exocyclischen Produkte erhalten (Schema 1).^[7b] Aufgrund der höheren Reaktivität und Elektronendichte reagieren Dreifachbindungen schneller als Doppelbindungen, bei der intramolekularen Hydroaminierung sinkt zudem die Reaktionsgeschwindigkeit üblicherweise mit steigender Ringgröße.^[11] Weiterhin spielen bei der intramolekularen Hydroaminierung die Substituenten in β -Position zur Aminogruppe eine entscheidende Rolle, durch sterisch anspruchsvolle Reste werden die beiden reaktiven Gruppen in räumliche Nähe gebracht und die Cyclisierung beschleunigt (*gem*-Dialkyl- bzw. Thorpe-Ingold-Effekt).^[12]

Als Katalysatoren für die Hydroaminierung eignen sich sowohl frühe als auch späte Übergangsmetalle sowie Lanthanoide, Actinoide und Erdalkalimetalle. Seltenerdmetallkatalysatoren sind hocheffiziente Katalysatoren für die intramolekulare Hydroaminierung von zahlreichen C-C-Mehrfachbindungen wie Alkenen, Alkinen, Allenen und Dienen und besitzen hohe Aktivitäten. Damit Seltenerdmetallverbindungen in der Hydroaminierung aktiv sind, benötigen sie mindestens eine Amido- oder Alkylgruppe, die als Abgangsgruppe fungiert.^[7b] Im Schritt der Katalysatoraktivierung wird diese durch Protolyse gegen das Substrat ausgetauscht und ein Amidokomplex gebildet (Schema 2). Danach erfolgt die Insertion der C-C-Mehrfachbindung in die Ln-N-Bindung über einen sesselförmigen Übergangszustand, welche den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt im Katalysezyklus darstellt. Dies führt zu einer Kinetik nullter Ordnung bezogen auf das Substrat sowie zu einer Kinetik erster Ordnung in Bezug

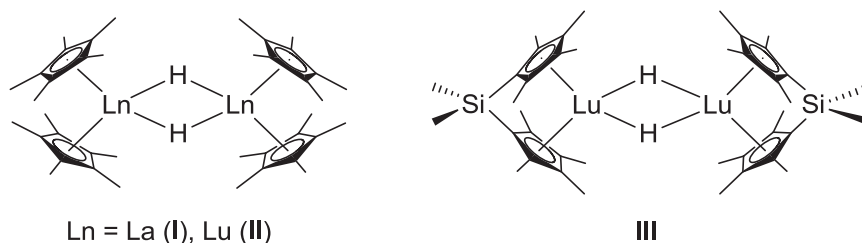


auf den Katalysator. Im letzten Schritt erfolgt die Protolyse des Ln-Substrat-Komplexes, wobei wieder der katalytisch aktive Amidokomplex erhalten wird und der Zyklus von vorne beginnt.^[7a, 11a, 11b]



Schema 2: Vereinfachter Mechanismus der seltenerdmetallkatalysierten intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalkenen.^[7a, 11a, 11b]

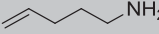



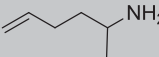
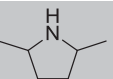
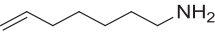

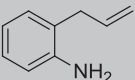
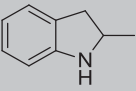
Die erste lanthanoidkatalysierte Hydroaminierung wurde 1989 von *Marks et al.* unter Verwendung von $[\text{Cp}^*_2\text{LnH}]_2$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (I), Lu (II)) und $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)_2\text{LuH}]$ (III) durchgeführt (Schema 3), die Ergebnisse in der Cyclisierung verschiedener Aminoalkene sind in Tabelle 2 aufgeführt.

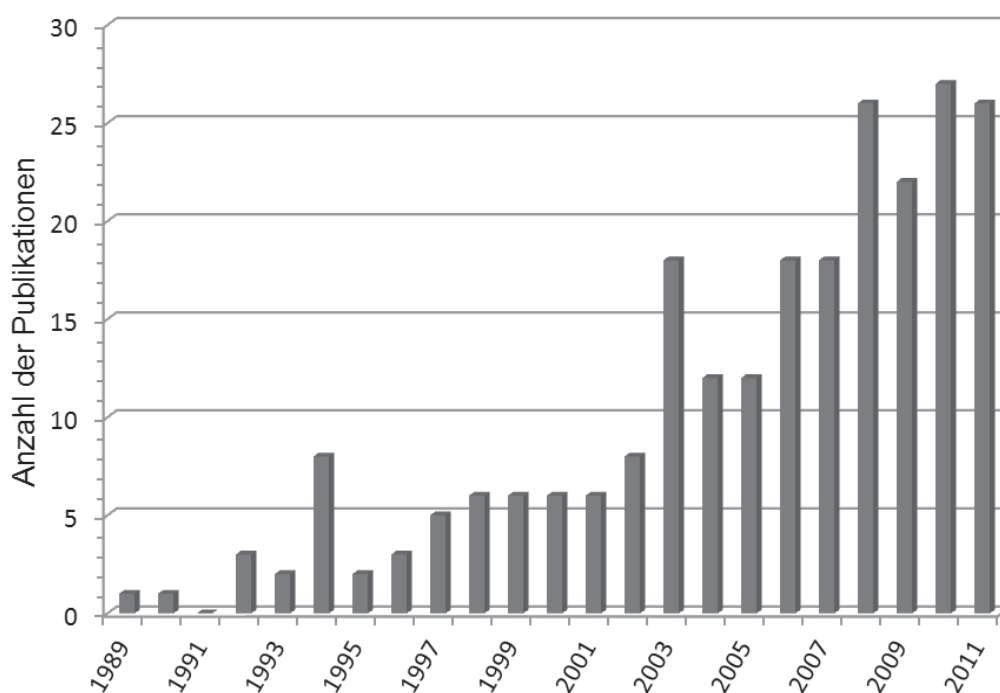


Schema 3: Hydroaminierungskatalysatoren I - III der Arbeitsgruppe *Marks*.^[11a]

Seit den ersten Ergebnissen von *Marks et al.* wurden zahlreiche weitere Lanthanoidkatalysatoren für die Hydroaminierung entwickelt, die Anzahl der Publikationen stieg in den letzten Jahren kontinuierlich an (Abbildung 3).


Tabelle 2: Hydroaminierungsergebnisse von Marks *et al.*^[11a]

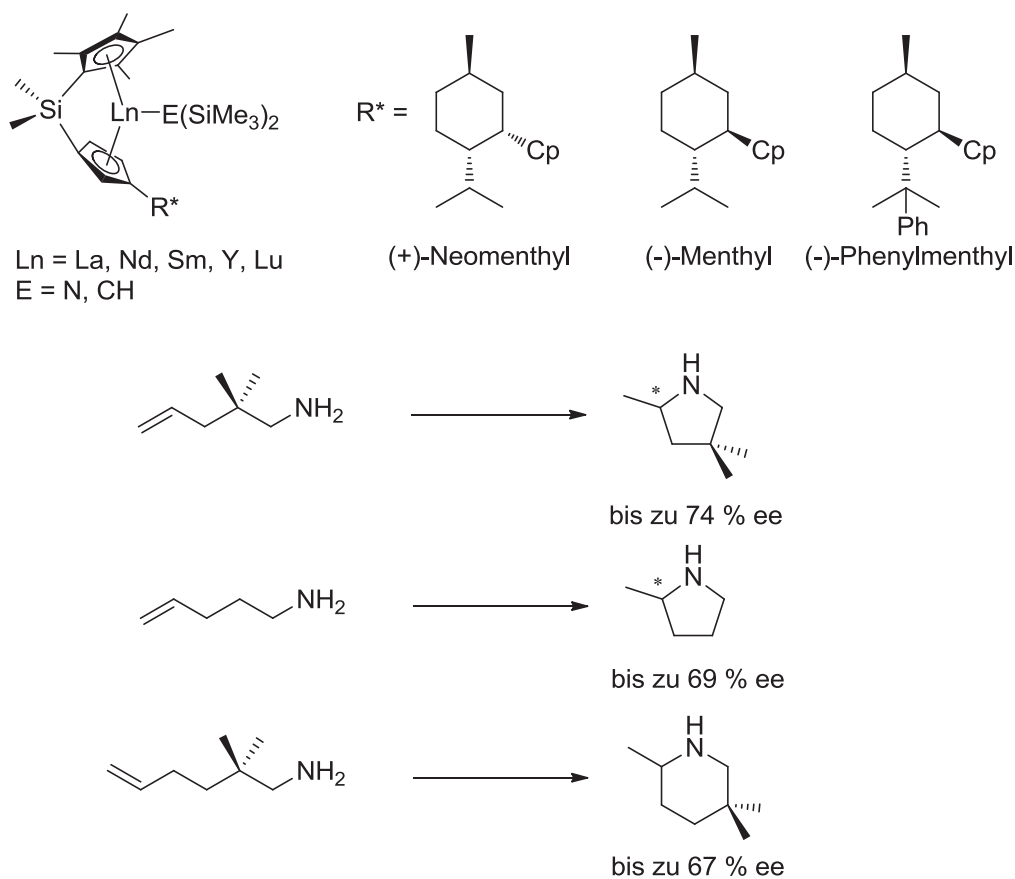
Eintrag	Substrat	Produkt	Katalysator	Temperatur / °C	TOF / h ⁻¹
1			I	25	13
			I	60	140
2			I	25	125
			II	80	75
			III	80	<1
3			I	25	84
4			I	60	5
5			I	80	13


Abbildung 3: Anzahl der Publikationen auf dem Gebiet der seltenerdmetallkatalysierten Hydroaminierung.



Als Liganden wurden dazu, neben den in der Lanthanoidchemie etablierten Cyclopentadienylliganden, vor allem Stickstoff- und Sauerstoffdonorliganden, wie z. B. Aminotroponimate,^[13] β -Diketimate,^[14] Bis(phosphinimino)methanide^[8b, 15] und Imidazolin-2-imate^[16] verwendet.

Von der ersten lanthanoidkatalysierten asymmetrischen Hydroaminierung berichteten 1992 *Marks et al.*^[17] Sie verwendeten ein C_7 -symmetrisches *ansa*-Lanthanocen mit einem Neomenthyl-, Menthyl- oder Phenylmenthylsubstituenten an einem der Cyclopentadienylringe. Bei der intramolekularen Hydroaminierung von 2,2-Dimethylpent-4-enylamin, Pent-4-enylamin und 2,2-Dimethylhex-5-enamin konnten Enantiomerenüberschüsse von bis zu 74 % erhalten werden (Schema 4).^[17]



Schema 4: Chirale *ansa*-Lanthanocenkatalysatoren von *Marks et al.* für die asymmetrische Hydroaminierung von 2,2-Dimethylpent-4-enamin, Pent-4-enamin und 2,2-Dimethylhex-5-enamin.^[17]

Seit diesen Arbeiten wurden viele unterschiedliche Katalysatoren der Seltenen Erden für die asymmetrische Hydroaminierung entwickelt, wobei am häufigsten chirale Liganden auf Basis von Cyclopentadien^[17-18] und Binaphthalen^[19] verwendet wurden.



1.1.2.2 Polymerisation von Lactid

Polylactid (PLA), das Polymer der Milchsäure, steht seit einigen Jahren im Interesse der akademischen und industriellen Forschung. PLA zeichnet sich vor allem durch seine Biokompatibilität und biologische Abbaubarkeit aus und kann aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden.^[20]

Das Monomer des PLA ist die Milchsäure (2-Hydroxypropansäure), wobei diese Verbindung die einfachste chirale Hydroxycarbonsäure darstellt. Sie wird technisch aus Fermentation von Kohlenhydraten gewonnen und kann durch Kondensation direkt zu PLA polymerisiert werden. Die direkte Kondensation von Milchsäure zum PLA führt jedoch zu geringen Molekulargewichten ($M_w = 1000 - 5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und zu einem spröden, glasigen Polymer, welches für Anwendungen ungeeignet ist. Um Polymerstränge mit höheren Molekulargewichten ($M_w > 100\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) zu erhalten, wird als Ausgangsverbindung Lactid verwendet, welches über eine Ringöffnungspolymerisation (ROP) in PLA überführt wird.^[21] Zudem ermöglicht die PLA-Synthese durch Ringöffnungspolymerisation eine höhere Kontrolle über die molekularen Eigenschaften des Polymers, wie z.B. die Polydispersität (PDI).^[22] Lactid (LA) ist der cyclische Diester der Milchsäure und wird technisch durch katalytische Depolymerisation von kurzen PLA-Ketten erhalten.^[23] Lactid besitzt zwei Stereozentren, weshalb drei unterschiedliche Diastereomere, LL- (LLA), DD- (DLA) und DL- (*meso*-LA) Lactid existieren (Abbildung 4). Eine Mischung aus gleichen Teilen DLA und LLA wird als racemisches Lactid (*rac*-LA) bezeichnet.

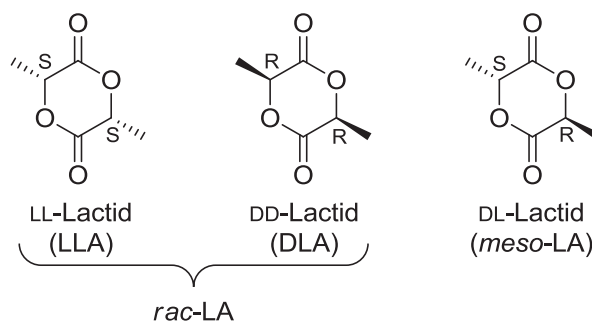


Abbildung 4: Stereoisomere des Lactids.

Eine wichtige Eigenschaft von PLA ist dessen Stereochemie, die Taktizität. Man unterscheidet dabei ataktische, isotaktische, syndiotaktische, heterotaktische sowie Stereoblockpolymere (Abbildung 5). Bei ataktischen Polymeren ist die absolute Konfiguration an den Methylkohlenstoffatomen statistisch verteilt und besitzt keine feste Abfolge. In isotaktischen Polymeren besitzen alle Stereozentren die gleiche Konfiguration (-SSSS- (PLLA); -RRRR- (PDLA)). Ein Sonderfall sind die Stereoblockpolymere, bei denen sich kürzere isotaktische Einheiten unterschiedlicher Konfiguration abwechseln. Syndiotaktische Polymere besitzen



alternierende (-SRSRSR-) und heterotaktische Polymere doppelt alternierende Stereozentren (-SSRRSSRR-).

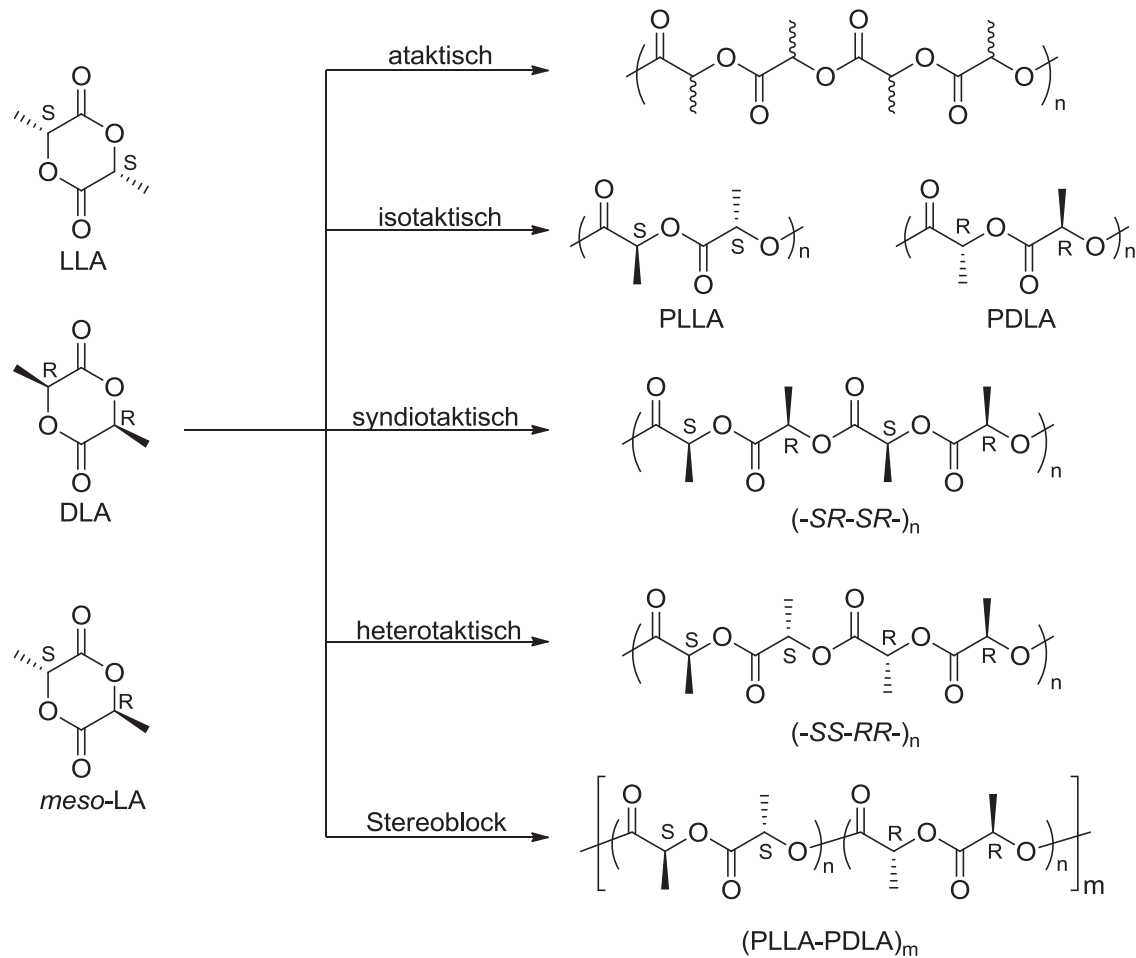


Abbildung 5: Mögliche Stereoisomere von PLA.

Die Stereochemie von PLA spielt eine besondere Rolle, da durch diese die physikalischen Eigenschaften des Polymers stark beeinflusst werden, z.B. führt sie zu starken Unterschieden bei der Schmelz- (T_m) und Glasübergangstemperatur (T_g) (Tabelle 3).^[24]

Tabelle 3: Glasübergangs- und Schmelztemperatur von PLA in Abhängigkeit der Taktizität.^[24]

Taktizität	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$
ataktisch	45 - 55	-
isotaktisch	55 - 60	170
syndiotaktisch	34	151
heterotaktisch	<45	-



Die Stereochemie der Polymere wird hauptsächlich von den verwendeten Monomeren beeinflusst. Während man isotaktisches PLA durch ROP von enantiomerenreinem Lactid erhalten kann, so sind die anderen Stereoisomere nur durch entsprechende stereokontrollierte Reaktionsführung darstellbar. Verwendet man als Ausgangsverbindung *rac*-LA so kann bei einer stereokontrollierten Reaktion iso- oder heterotaktisches Polymer erhalten werden, wogegen bei der ROP von *meso*-LA syndio- oder heterotaktisches Polymer dargestellt werden kann.^[22]

Zur Bestimmung der Stereochemie des Polymers wurde anfangs die optische Aktivität verwendet. Als Referenz diente bei dieser Methode der Drehwert von PLLA mit einem $M_w > 6000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, da sich ab dieser Kettenlänge der Drehwert nicht mehr ändert, sondern mit $[\alpha]_D^{22} = 142^\circ$ konstant bleibt.^[25] Im Jahr 2002 konnten *Munson et al.* zeigen, dass sich die Taktizität des Polymers über $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und homonuklear entkoppelte ^1H -NMR-Analysen bestimmen lässt.^[26] Aus den NMR-Daten können dann direkt die Wahrscheinlichkeiten für eine *racemische* oder eine *meso*-Verknüpfung der Stereozentren, P_r und P_m , bestimmt werden.^[27] Diese stellen ein Maß für die Taktizität des Polymers dar. Sowohl für die Polymerisation von *rac*-LA als auch für *meso*-LA beschreibt ein P_r bzw. P_m von 0.5 ein vollständig ataktisches Polymer. Bei der Polymerisation von *rac*-LA beschreibt ein $P_r = 1.00$ bzw. ein $P_m = 0.00$ ein perfektes heterotaktisches Polymer, während ein $P_r = 0.00$ bzw. ein $P_m = 1.00$ ein perfektes isotaktisches Polymer beschreibt. Im Falle der ROP von *meso*-Lactid wird für ein reines syndiotaktisches Polymer ein $P_r = 1.00$ bzw. $P_m = 0.00$ und für ein rein heterotaktisches Polymer ein $P_r = 0.00$ bzw. $P_m = 1.00$ erhalten.^[22]

Als effektive Initiatoren für die Polymerisation von polaren Monomeren, wie z.B. Lactone oder Lactide, haben sich unter anderem Verbindungen der Seltenerdmetalle herausgestellt. Als Abgangsgruppen können beispielsweise Alkoxide,^[28] Amide^[29] und Borhydride^[30] verwendet werden.

Die ersten Seltenerdmetallborhydride, die als Initiatoren in der Polymerisation von polaren Monomeren eingesetzt wurden, waren die homoleptischen Trisborhydride $[\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_3]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$). Diese wurden von *Guillaume et al.* hinsichtlich ihrer Aktivität in der Polymerisation von ϵ -Caprolacton untersucht.^[30], 31]

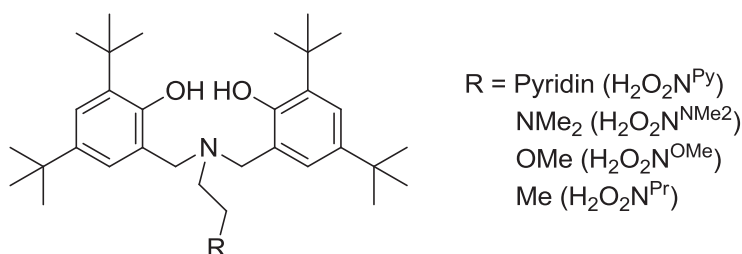
Der erste Einsatz von Seltenerdmetallborhydriden in der Polymerisation von Lactiden wurde 2005 von *Mountford et al.* publiziert. Sie verwendeten einen Diaminobis(phenoxid)liganden ($\text{H}_2\text{O}_2\text{NN}'$) und konnten damit Verbindungen des Typs $[\text{Ln}(\text{O}_2\text{NN}')(\mu\text{-BH}_4)(\text{thf})_n]_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}$) darstellen, welche sowohl als Initiatoren für die Polymerisation von ϵ -Caprolacton sowie von L- und *rac*-Lactid eingesetzt wurden. Bei der Polymerisation des Lactids wurden Aus-



beuten von bis zu 95 % erreicht und die PDIs variieren zwischen 1.30 und 1.97. Bei der Polymerisation von *rac*-Lactid in THF lag der P_r zwischen 0.61 und 0.87.^[30b]

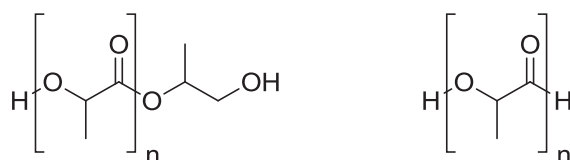
Die homoleptischen Trisborhydride der Metalle der Seltenen Erden $[\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_3]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Yb}$) wurden von *Nakayama* und *Shiono et al.* auf ihre Eignung als Initiatoren für die Lactid-Polymerisation untersucht. Sie konnten dabei zeigen, dass die Aktivität der homoleptischen Trisborhydride von der Ionengröße des Metalls ($\text{La} \geq \text{Pr} \geq \text{Nd} > \text{Sm} > \text{Y} > \text{Yb}$) sowie der Polarität des Lösungsmittels (Toluol $>$ THF) abhängt.^[32]

Erste mechanistische Untersuchungen der Polymerisation von Lactid mit Seltenerdmetallborhydridverbindungen wurden 2010 von *Moutford et al.* durchgeführt, die dazu Samariumkomplexe mit unterschiedlich substituierten Bis(phenolat)aminliganden verwendeten (Schema 5). Sie erhielten nach Umsetzung der Natriumsalze der Liganden mit $[\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_3]$ die Verbindungen des Typs $[\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{R}})(\text{BH}_4)(\text{thf})_n]$, welche in der Polymerisation von ϵ -Caprolacton und *rac*-Lactid eingesetzt wurden. Der Samariumkomplex mit dem alkylsubstituierten Liganden $[\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{Pr}})(\text{BH}_4)(\text{thf})_2]$ zeigte dabei keine Aktivität in der Polymerisation von *rac*-Lactid, während mit den anderen Verbindungen nach fünf Minuten Umsätze zwischen 63 und 80 % (P_r zwischen 0.82 und 0.84) bzw. nach 30 Minuten Umsätze zwischen 79 und 92 % (P_r zwischen 0.78 und 0.81) erhalten wurden.^[33]



Schema 5: Von *Moutford et al.* verwendete Bis(phenolat)aminliganden.^[33]

Da bei der Seltenerdmetallborhydrid-katalysierten Polymerisation von Lactid sowohl hydroxyl- als auch aldehydfunktionalisierte Kettenenden (Schema 6) gebildet werden können,^[30k, 32b, 34] wurden massenspektrometrische Untersuchungen mit kurzkettigen Polymeren durchgeführt. Bei Verwendung von $[\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}})(\text{BH}_4)(\text{thf})]$ und $[\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{Py}})(\text{BH}_4)(\text{thf})]$ wurden α,ω -dihydroxyl-terminierte Polymere erhalten, während mit $[\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{NMe}_2})(\text{BH}_4)(\text{thf})]$ auch Polymere gebildet wurden, welche eine Aldehyd-Endgruppe besitzen. Zudem wurden in den Massenspektren auch cyclische Strukturen $[\text{OCH}(\text{Me})\text{C}(\text{O})]_x$ nachgewiesen, die entweder durch eine intramolekulare Umesterung oder durch sogenanntes „backbiting“ entstehen können.^[33]



Schema 6: α,ω -hydroxylterminiertes (links) und aldehydterminiertes PLA (rechts).

Zur Klärung des Reaktionsmechanismus wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Dazu wurde als Initiator der Modellkomplex $[\text{Eu}(\text{O}_2'\text{N}^{\text{NMe}_2})(\text{BH}_4)]$ verwendet, bei dem die *tert*-Butylgruppen des Liganden durch Wasserstoffatome ersetzt wurden und aus technischen Gründen mit Europium als Zentralatom gerechnet wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind vereinfacht in Schema 7 abgebildet.^[33]

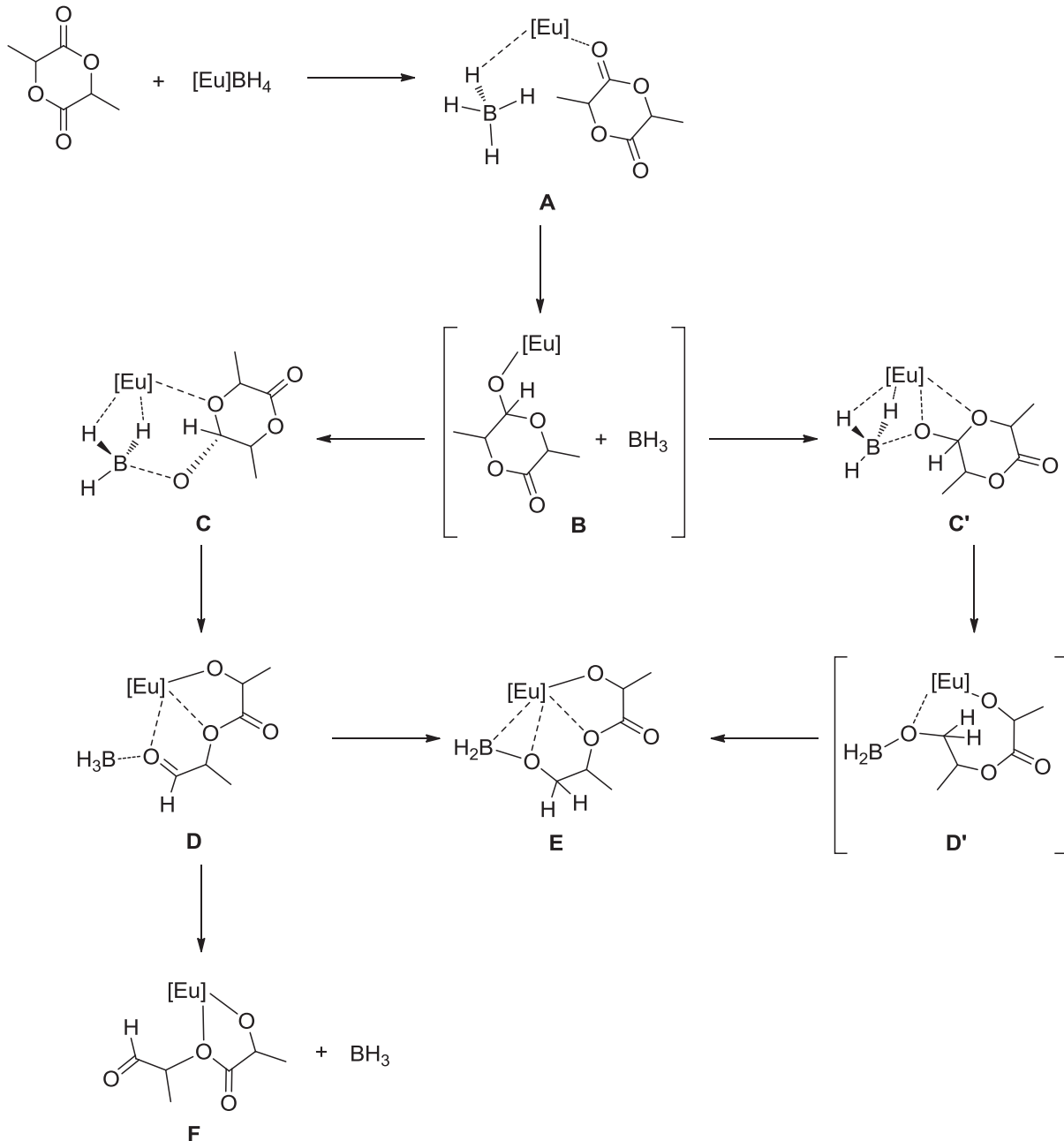
Zunächst erfolgt die Koordination des Lactids an das Lanthanoid (**A**), bevor die BH_4 -Gruppe die Carbonylgruppe nucleophil angreift und nach einem Hydridtransfer das thermodynamisch instabile Intermediat **B** gebildet wird. Dieses kann anschließend zu zwei unterschiedlichen Verbindungen **C** und **C'** weiterreagieren, in denen das in **B** entstandene BH_3 durch das exocyclische Sauerstoffatom O_e abgefangen wurde. **C'** ist die thermodynamisch stabilere Verbindung und entspricht einer Zwischenstufe, die auch bei der Polymerisation von ϵ -Caprolacton auftritt. In **C'** binden sowohl das BH_3 als auch O_e an das Metall, die BH_3 -Gruppe ist κ^2 an das Europium koordiniert und der intracyclische Sauerstoff O_i wechselwirkt mit Eu. Die Zwischenstufe **C** ist ähnlich aufgebaut, jedoch besteht zwischen Eu und O_e keine signifikante Wechselwirkung.^[33]

Ausgehend von **C'** kann es nun zu einem weiteren Hydridtransfer und zur Ringöffnung kommen, was ebenfalls bereits aus dem Mechanismus des ϵ -Caprolacton bekannt ist. Es wird das Alkoholat **D'** gebildet, wodurch die Bildung der $\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{OH}$ -Endgruppen erklärt werden kann. Durch Isomerisierung kommt es zur Bildung von **E**, in dem die BH_2 -Gruppe, im Vergleich zu **D'**, noch zusätzlich über eine Wechselwirkung mit dem Liganden stabilisiert wird.^[33]

Ein weiterer Reaktionsweg ist über die Zwischenstufe **C** möglich, welche auch nach Umlagerung von **C'** gebildet werden kann. Dieser Reaktionsweg ist im berechneten Beispiel aufgrund der geringeren Reaktionsbarriere zwischen **C** und **D** kinetisch bevorzugt. Beim Übergang von **C** zu **D** erfolgt zuerst die Ringöffnung des Lactids ohne gleichzeitigen Hydridtransfer. Man erhält ein BH_3 -Aldehyd-Addukt ($\text{CHO}\cdot\text{BH}_3$), in dem beide intracyclischen Sauerstoffe an das Europium koordinieren, während O_e eine etwas schwächere Wechselwirkung mit Eu zeigt. Ausgehend von Komplex **D** kann nun Verbindung **E** oder durch BH_3 -



Eliminierung des aldehydfunktionalisierten Polymer (**F**) gebildet werden, wobei **E** thermodynamisch jedoch deutlich stabiler ist.^[33]

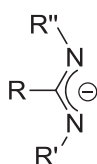


Schema 7: Vereinfachte Darstellung des Mechanismus der Seltenerdmetallborhydrid-initiierten Polymerisation von Lactid. Gezeigt werden die beiden Reaktionspfade, die zum alkoholfunktionalisierten (**E**) sowie zum aldehydfunktionalisierten Kettenende (**F**) führen. Die Darstellung erfolgte nach den DFT-Ergebnissen von *Maron et al.* die für Polymerisation von L-Lactid mit $[\text{Eu}(\text{O}_2\text{N}^{\text{NMe}_2})(\text{BH}_4)]$ erhalten wurden.^[33]



1.2 Amidinate

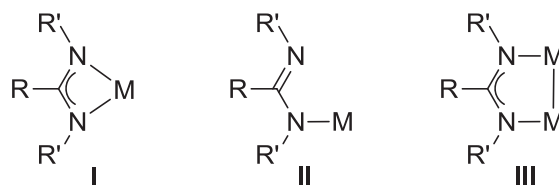
Amidinate spielen eine große Rolle als anionische Liganden in der Koordinationschemie der Hauptgruppen- und Übergangsmetalle. Dabei können sie als Liganden für die frühen und die späten Übergangsmetalle sowie für die Lanthanoide und Actinoide genutzt werden.^[35] Sie besitzen die allgemeine Formel $[\text{RC}(\text{NR}')_2]^-$ und sind damit die Stickstoffanaloga der Carboxylate (Schema 8). Amidinate sind über mehrere Reaktionswege einfach zugänglich und können durch Variation der Reste R, R' und R'' an der N-C-N-Heteroallyleinheit sehr einfach sterisch und elektronisch angepasst werden.^[6, 36] Zudem können sie meist aus kommerziell erhältlichen oder einfach darzustellenden Ausgangsverbindungen hergestellt werden.



R = H, Alkyl, Aryl
R', R'' = H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Trimethylsilyl

Schema 8: Allgemeiner Aufbau von Amidinaten.

Amidinate besitzen drei typische Koordinationsmodi, welche in Schema 9 abgebildet sind. Der häufigste Koordinationsmodus ist die chelatisierende Koordination (Schema 9, I). Die monodentate Koordination (Schema 9, II) ist dagegen viel seltener und tritt nur bei sterisch sehr anspruchsvoll substituierten Amidinaten auf. Der verbrückende Koordinationsmodus (Schema 9, III) wird oft bei Übergangsmetallkomplexen mit sehr kurzen Metall-Metall-Abständen, z.B. durch Mehrfachbindungen zwischen den Metallen, beobachtet.^[6]



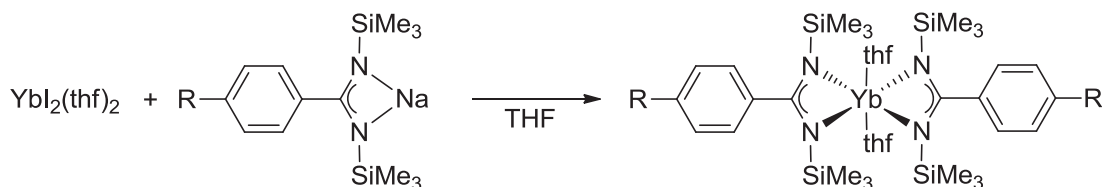
Schema 9: Typische Koordinationsmodi der Amidinate.

Dargestellt werden können Amidinatokomplexe auf mehreren Reaktionswegen, wie die Insertion von Carbodiimiden ($\text{R-N}=\text{C}=\text{N-R}$) in eine M-C-Bindung, die Deprotonierung eines Amidins durch eine Metallalkyl- oder -amidospezies sowie über Salzmetathese zwischen einem Metallhalogenid und einem Alkalimetallamidinat. Da nur wenige Lanthanoidalkyl-



spezies einfach zugänglich sind, ist die Synthese der Lanthanoidamidinatoverbindungen über die Carbodiimidinsertion nur eingeschränkt geeignet.^[6]

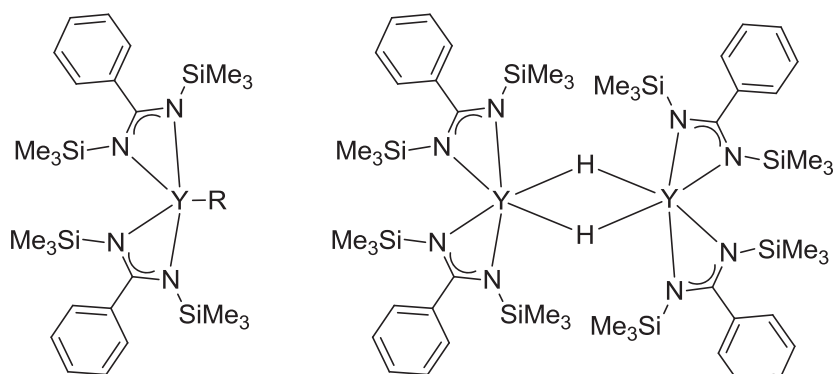
Der erste Seltenerdmetallamidinatokomplex $[\text{Yb}\{\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\}]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{OMe}$) wurde 1990 von der Arbeitsgruppe *Edelmann* publiziert, welcher aus der Umsetzung von $[\text{YbI}_2(\text{thf})_2]$ mit $\text{Na}\{\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\}$ erhalten wurde (Schema 10).^[37]



$\text{R} = \text{H}, \text{OMe}$

Schema 10: Synthese von $[\text{Yb}\{\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\}]$ von *Edelmann et al.*^[37]

Seitdem konnten zahlreiche homo- und heteroleptische Amidinatokomplexe mit den zwei-, drei- und vierwertigen Lanthanoiden dargestellt werden.^[6] Den ersten Einsatz von Lanthanoidamidinatoverbindungen in der Katalyse berichtete 1996 die Arbeitsgruppe von *Duchateau*, die Yttriumbisamidinatokomplexe (Schema 11) auf ihre Aktivität in der Polymerisation von Ethen, in der Hydroborierung von Olefinen und Dimerisierung von Alkinen untersuchten.^[38]



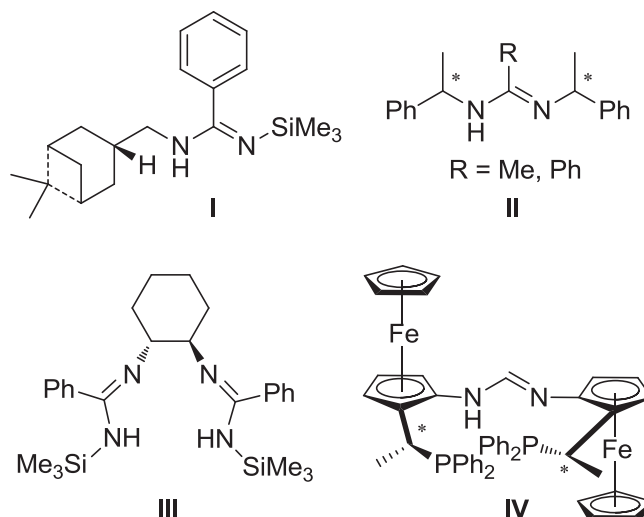
$\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}, \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$

Schema 11: Von *Duchateau et al.* verwendete Yttriumbisamidinatokomplexe.^[38]

Seitdem wurde eine Reihe katalytisch aktiver Seltenerdmetallamidinatokomplexe dargestellt und unter anderem in der Polymerisation von polaren^[29e, 30f, 30m, 39] und unpolaren^[40] Monomeren, in der Addition von Aminen an Aldehyde,^[41] Nitrile^[42] und Carbodiimide^[43] sowie in der Hydroaminierung^[44] eingesetzt.



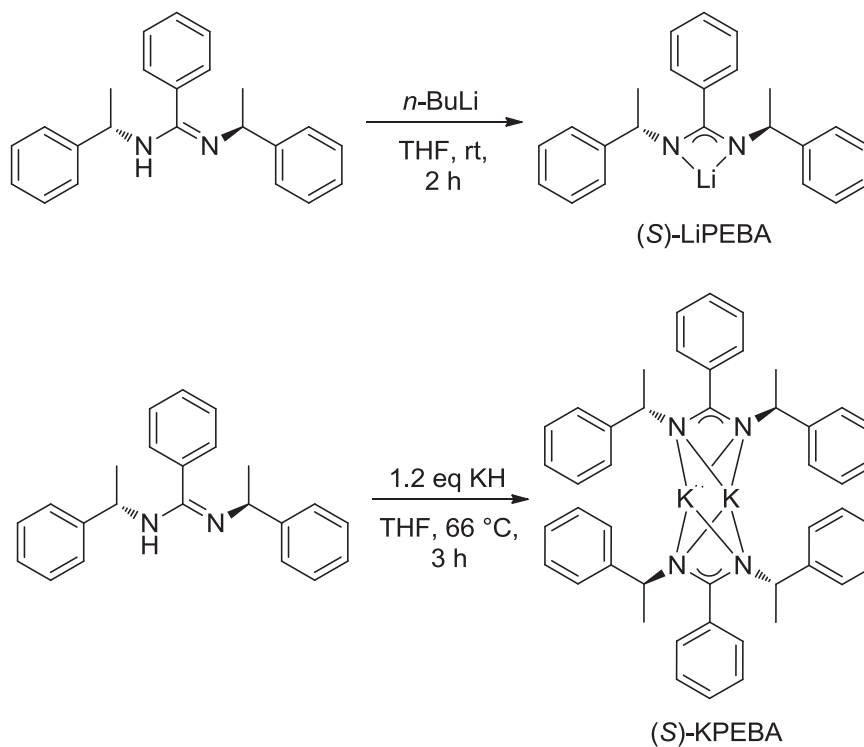
Trotz der vielen bisher dargestellten Amidinatokomplexe und deren Potential in der homogenen Katalyse wurden kaum Verbindungen mit chiralen Amidinaten dargestellt. In der Übergangsmetallchemie sind nur einige wenige chirale Amidinatokomplexe mit Metallen der Gruppe 4,^[45] Molybdän,^[46] Nickel^[46-47] und Rhodium^[48] bekannt, wobei die in Schema 12 dargestellten Amidine verwendet wurden.



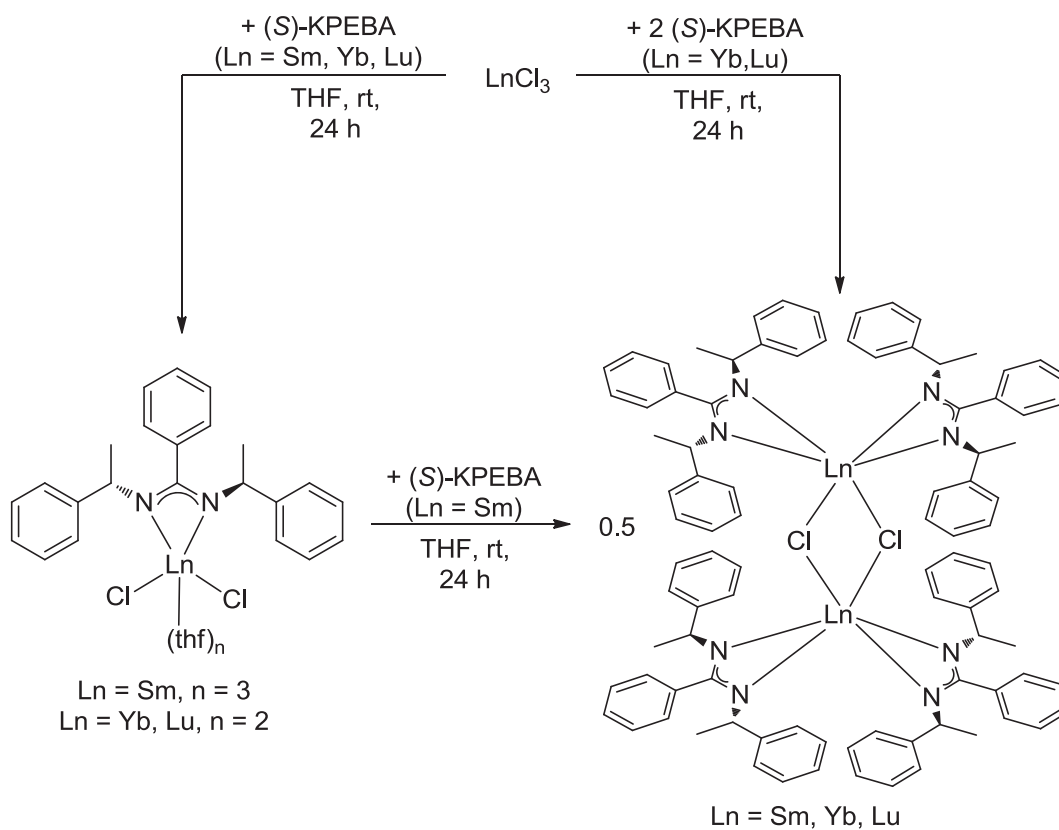
Schema 12: Bekannte chirale Amidine, die bereits als Liganden in der Koordinationschemie verwendet wurden.^[45-48]

Die ersten chiralen Seltenerdmetallamidinatokomplexe wurden 2010 in unserer Arbeitsgruppe von *Dr. Paul Benndorf* dargestellt.^[44d, 49] Als chirales Amidin wurde das *N,N'*-Bis((*S*)-1-phenylethyl)benzamidin ((*S*)-HPEBA, Schema 12, II) verwendet, welches 1980 von *Brunner et al.* erstmals dargestellt^[46, 48b] und dessen Synthesevorschrift in unserer Arbeitsgruppe stark modifiziert wurde.^[49a, 50] Durch Umsetzung von (*S*)-HPEBA mit Kaliumhydrid bzw. *n*-Butyllithium konnten die Alkalimetallsalze (*S*)-KPEBA und (*S*)-LiPEBA erhalten werden (Schema 13).^[49a, 50]

Die chiralen Lanthanoidamidinatokomplexe wurden anschließend durch Salzmetathese der Lanthanoidtrichloride mit (*S*)-KPEBA dargestellt, wobei die Darstellung von Mono-, Bis- und Trisamidinatokomplexen möglich war. Die Synthese der chiralen Mono- und Bisamidinatochlorokomplexe konnte für Sm, Yb und Lu erfolgreich durchgeführt werden (Schema 14). Die Darstellung von $[\text{Sm}\{(\text{S})\text{-PEBA}\}_2\text{Cl}]_2$ konnte nicht durch Salzmetathese mit zwei Äquivalenten (*S*)-KPEBA durchgeführt werden, sondern musste aufgrund der höheren Reaktivität des Samariumchlorids in zwei Stufen erfolgen (Schema 14). Verbindungen der beiden größten Lanthanoide, La und Ce, konnten nicht dargestellt werden.^[49]



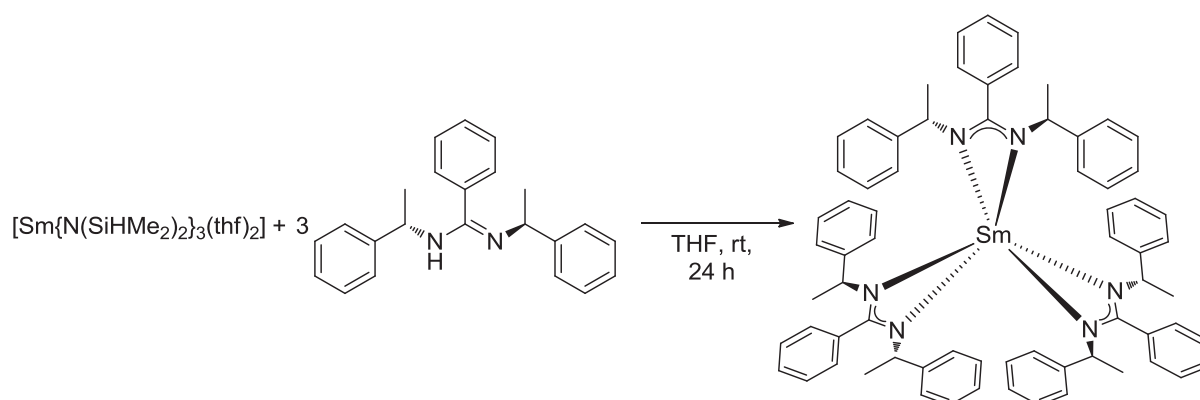
Schema 13: Synthese von (S)-LiPEBA und (S)-KPEBA.^[49a, 50]



Schema 14: Synthese der chiralen Mono- und Bisamidinatochlorokomplexe.^[49]

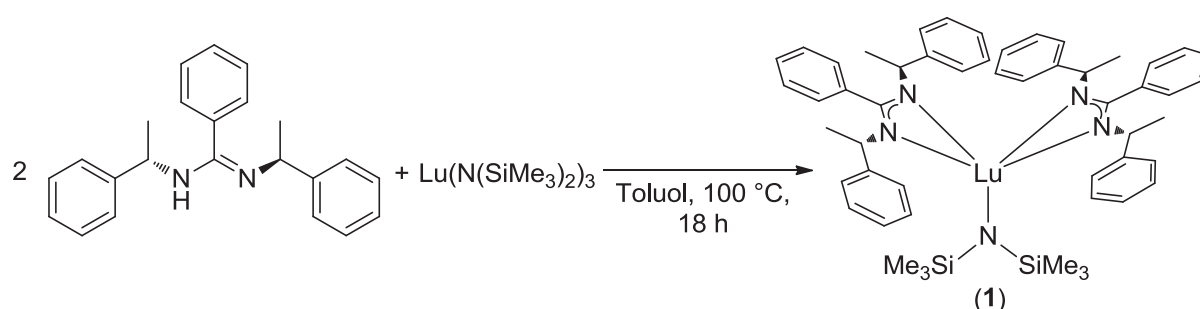


Der Samariumtrisamidinatokomplex $[\text{Sm}\{(S)\text{-PEBA}\}_3]$ konnte durch Umsetzung von $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{thf})_2]$ mit drei Äquivalenten des Neutralliganden (S)-HPEBA erhalten werden (Schema 15). Durch die Koordination dreier Chelatliganden besitzt der Komplex helikale Chiralität, durch die Verwendung der enantiomerenreinen Amidinate können daher zwei Diastereomere gebildet werden. Im Festkörper konnte nur ein Diastereomer mit Λ -Konfiguration an der helikalen Achse beobachtet werden.^[49]



Schema 15: Synthese des chiralen Trisamidinatosamariumkomplexes.^[49]

Um eine katalytisch aktive Verbindung zu erhalten, wurde $[\text{Lu}\{(S)\text{-PEBA}\}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**1**) durch Umsetzung von $[\text{Lu}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ mit zwei Äquivalenten (S)-HPEBA dargestellt (Schema 16), auch die Synthese aus $[\text{Lu}\{(S)\text{-PEBA}\}_2\text{Cl}]_2$ und $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ ist möglich.^[44d, 49a]



Schema 16: Synthese von $[\text{Lu}\{(S)\text{-PEBA}\}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**1**).^[44d]

Zudem wurde die katalytische Aktivität von **1** in der intramolekularen Hydroaminierung untersucht (Tabelle 4). Alle Substrate konnten unter milden Bedingungen und in moderaten Reaktionszeiten regiospezifisch cyclisiert werden. Zur Cyclisierung der Aminoalkene war eine Reaktionstemperatur von 60 °C nötig, während die reaktiveren Aminoalkyne bereits bei Raumtemperatur cyclisiert werden konnten.^[44d] Die erhaltenen Enantiomerenüberschüsse variieren bei den cyclisierten Fünfringen zwischen 61 und 75 % (Einträge 1 - 3), während der cyclisierte Sechsering nur einen Enantiomerenüberschuss von 33 % aufweist. Zudem ändert



sich die erhaltene absolute Konfiguration am asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatom (Eintrag 4).^[28a, 44d]

Tabelle 4: Hydroaminierung von Aminoalkenen und -alkinen mit **1**.^[44d]

Eintrag	Substrat	Produkt	$T / ^\circ\text{C}$	t / h	Ausbeute [%]	ee [%]
1			60	9	92	61 (S)
2			60	9	quant.	69 (S)
3			60	35	92	75 (S)
4			60	35	quant.	33 (R)
5			25	108	92	-
6			25	85	quant.	-