

1 Einleitung

1.1 Lanthanoide

Als Lanthanoide (Ln) werden die fünfzehn Elemente von Lanthan bis Lutetium bezeichnet. In dieser Untergruppe des Periodensystems werden sukzessive die 4f-Orbitale mit Elektronen besetzt. Als Seltenerdmetalle - oder auch Metalle der Seltenen Erden - werden in diesem Zusammenhang die Lanthanoide einschließlich der Elemente Scandium und Yttrium zusammengefasst. Der ebenfalls häufig gebrauchte Begriff „Seltene Erden“ bezieht sich auf die Oxide der Seltenerdmetalle. Diese Nomenklatur ist nach heutigem Kenntnisstand irreführend, da die Seltenerdmetalle in der Erdkruste deutlich häufiger vorkommen als beispielsweise die Edelmetalle Gold und Platin. Selbst das seltenste stabile Element der Seltenerdmetalle - Europium - ist immer noch häufiger als beispielsweise Iod.^[1] Die Elemente der Seltenerdmetalle treten in der Natur in der Oxidationsstufe +3 auf, und zwar in Form verschiedener Mineralien, wie z. B. Bastnäsit [(Ln)(CO₃F)], Monazit [(Ln, Th)(PO₄)] und Xenotim [(Y, Ln)(PO₄)].^[2] Das gemeinsame Vorkommen der Seltenerdmetalle in den oben genannten Mineralien liegt an der Stabilität der Oxidationsstufe +3 und daran, dass sie sich in ihren Ionenradien kaum unterscheiden (Tabelle 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

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

Auch die übrigen Elemente Scandium, Yttrium und Lanthan passen mit ihren Ionenradien sehr gut in diese Reihe: Sc³⁺: 0.89 Å, Y³⁺: 1.04 Å, La³⁺: 1.17 Å. Die stetige Abnahme der Ionenradien - und auch der Radien des elementaren Metalls - liegt an der Lanthanoidenkontraktion (Abbildung 1).^[4] Da die 4f-Orbitale nicht in der Lage sind, die wachsende Kernladung hinreichend abzuschirmen, wächst mit steigender Ordnungszahl auch die effektive Kernladung. Dies wiederum führt zu einer stärkeren Anziehung der äußeren Elektronen durch den Kern und somit zu einer Verringerung des Ionen- und auch des Metallradius.

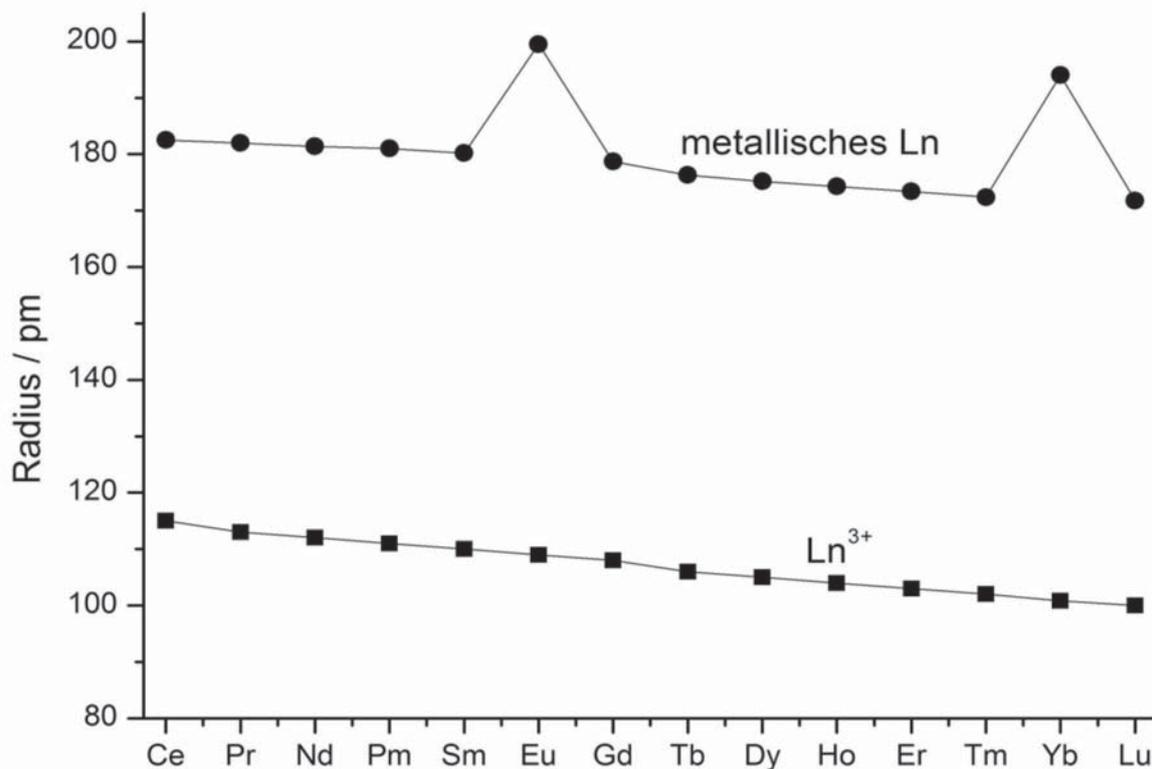


Abbildung 1: Verlauf der Ionen- bzw. Metallradien der Lanthanoide.^[1]

Beim Verlauf der Metallradien fallen die Elemente Europium und Ytterbium ins Auge, da hier ein sprunghafter Anstieg zu verzeichnen ist. Dies lässt sich anhand der elektronischen Situation der beiden Metalle erklären: beide stellen für Metallbindungen lediglich zwei Elektronen zur Verfügung, wohingegen bei allen anderen Lanthanoiden drei Elektronen involviert werden. Dies führt für Europium zu einer halbgefüllten 4f-Unterschale (Eu^{2+} , f^7) und für Ytterbium zu einer vollständig gefüllten 4f-Unterschale (Yb^{2+} , f^{14}); beide Konfigurationen sind besonders stabil. Die allgemeingültige Elektronenkonfiguration für elementare Lanthanoide lautet $[\text{Xe}]4f^n5d^06s^2$. Ausnahmen sind hier die Elemente Lanthan und Cer, da hier die 4f-Orbitale noch nicht hinreichend kontrahiert sind, sodass bei diesen die 5d-Orbitale mit jeweils einem Elektron populiert sind; ebenso die Elemente Gadolinium und Lutetium - bei Ersterem dominiert der Effekt der halbgefüllten Unterschale und bei Letzterem ist die 4f-Schale vollständig besetzt.^[2]

Die 4f-Orbitale liegen energetisch tiefer als die 5d- und 6s-Orbitale und da sie auch eine geringere radiale Ausdehnung besitzen (Abbildung 2), sind sie quasi keine Valenzelektronen im engeren Sinne. Als Folge der Lanthanoidenkontraktion besitzen sogar die 5s- und 5p-Orbitale eine höhere radiale Ausdehnung, obwohl diese keine

Valenzorbitale sind. Die 4f-Orbitale stehen also für kovalente Bindungen nicht zur Verfügung und werden auch durch ein Ligandenfeld kaum beeinflusst.^[5] Da die Lanthanoide - im Gegensatz zu den 3d-Elementen - nahezu identische chemische Eigenschaften besitzen, ist es möglich, den genauen Einfluss der Ionengröße auf die jeweilige Reaktivität zu untersuchen.^[2]

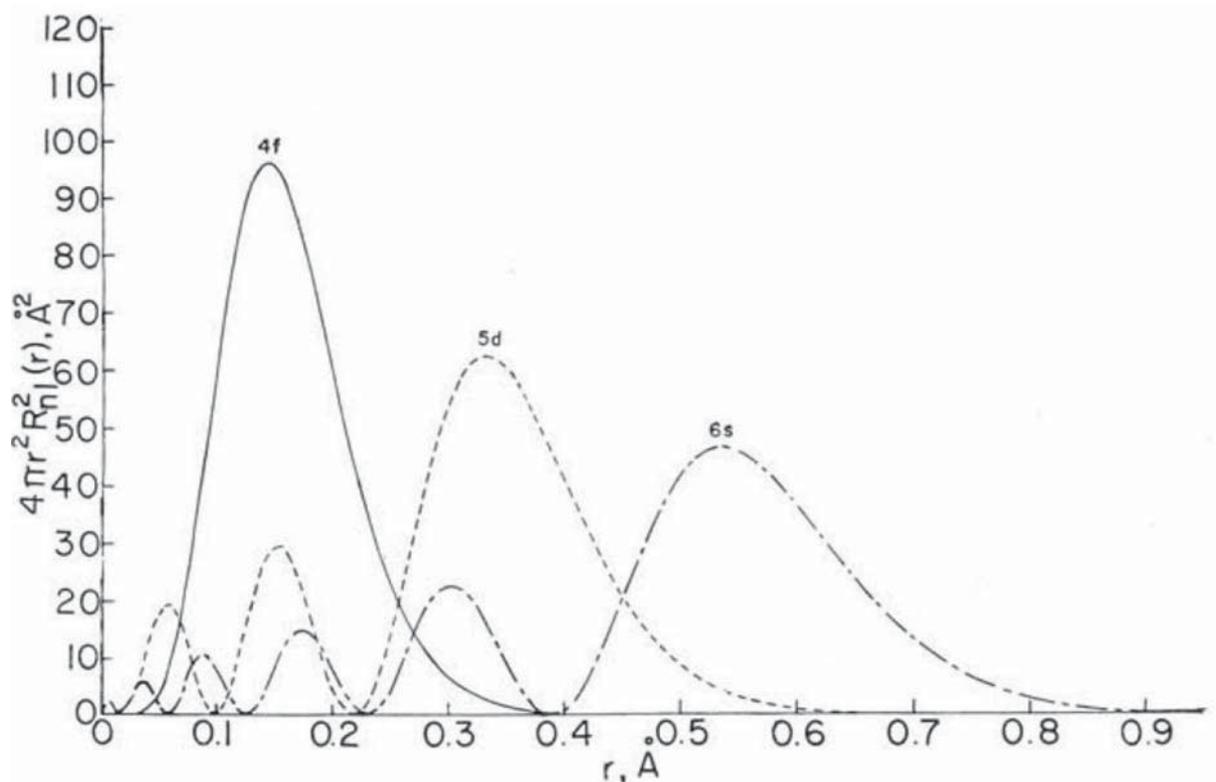


Abbildung 2: Radialteil der wasserstoffähnlichen Wellenfunktionen für die 4f-, 5d- und 6s-Orbitale des Cers aufgetragen gegen die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron im Abstand r vom Kern zu finden.^[5a]

Aufgrund dessen ist für alle Lanthanoide die bevorzugte Oxidationsstufe +3. Dies entspricht der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^x5d^06s^0$. Die Oxidationsstufen +2 und +4 sind relativ selten und nur bei den Elementen Nd, Sm, Eu, Dy, Tm, Yb (+2) und Ce, Pr, Nd, Tb, Dy (+4) bekannt. Lanthanoid-Kationen sind harte und starke Lewisäuren, welche deswegen nach dem HSAB-Prinzip^[6] sehr gut mit harten und starken Lewisbasen reagieren, wie z. B. Wasser oder Sauerstoff. Deswegen ist in der Organometallchemie der Lanthanoide ein strikter Ausschluss von Luft und Wasser unabdingbar.

Lanthanoide ähneln in ihrem chemischen Verhalten eher den Alkali- und Erdalkalimetallen als den Übergangsmetallen, da für die Bindungen hauptsächlich elektrostatische Wechselwirkungen von Bedeutung sind. Deswegen spielen die „klassischen“

Liganden der Nebengruppenchemie - wie z. B. der Carbonyl-Ligand - kaum eine Rolle, da den Lanthanoiden wegen der elektronischen Besonderheiten die Elektronen für eine stabilisierende π -Rückbindung fehlen.^[2] Wesentlich geeigneter sind sterisch anspruchsvolle anionische Liganden, welche in der Lage sind, das reaktive Metallzentrum abzuschirmen. Da der Cyclopentadienyl-Ligand (Cp) und dessen Derivate diesen Anforderungen in nahezu optimaler Weise entsprechen, war die Organometallchemie der Lanthanoide lange Zeit von den Cp-Verbindungen geprägt.^[7] Mittlerweile werden jedoch in immer größerer Anzahl andere Ligandensysteme verwendet, um so die elektronischen und sterischen Eigenschaften genauer und vielfältiger zu modifizieren.

1.2 Lanthanoide in der Katalyse

Ein nicht unwesentlicher Teil der Forschung bei der Darstellung neuer Organolanthanoidverbindungen geschieht häufig in der Absicht, neue Katalysatoren für diverse organische Transformationen zu entwickeln. Katalysatorsysteme auf Basis der 4f-Elemente haben sich in zahlreichen Reaktionen als äußerst effektiv erwiesen. Obwohl sie erst ab den späten 1980er Jahren in den engeren Fokus der Forschung gerückt sind,^[8] finden sie mittlerweile bei Transformationen von C-C-Mehrfachbindungen wie der Hydroaminierung,^[9] der Hydrosilylierung,^[10] der Hydroborierung,^[11] der Hydrophosphinierung,^[12] der Hydroalkoxylierung,^[13] der Hydrostanierung,^[14] der Hydrogenierung^[15] sowie bei verschiedenen Polymerisationsreaktionen^[16] Anwendung.

Die notwendige Voraussetzung für die katalytische Aktivität eines Seltenerdmetallkomplexes ist eine freie Koordinationsstelle am Metallzentrum. Diese ist entweder schon vorhanden oder wird zu Beginn des Katalyseprozesses gebildet - meist durch Abstraktion bzw. Migration einer sogenannten Abgangsgruppe. Im Falle der Lanthanoidkatalysatoren trägt der katalytisch aktive Komplex einen oder mehrere Zuschauerliganden, welche das reaktive Metallzentrum von einer Seite abschirmen, allerdings nicht selbst an der Reaktion teilnehmen. Auf der anderen Seite befindet sich dann die Abgangsgruppe. Das Ligandensystem muss so gewählt werden, dass es bevorzugt ionische Wechselwirkungen mit dem Lanthanoid ausbilden kann; hierfür bieten sich Liganden in anionischer Form - meist durch Deprotonierung erzeugt - an,

um in die Koordinationssphäre des Metalls eingeführt zu werden. Häufig wird dies mit Stickstoff- oder Sauerstoffdonorliganden realisiert, welche zudem noch in der Lage sind, das Metall über mehrere Donorfunktionen zu chelatisieren und dadurch dem gebildeten Komplex zusätzliche Stabilität verleihen (Abbildung 3).

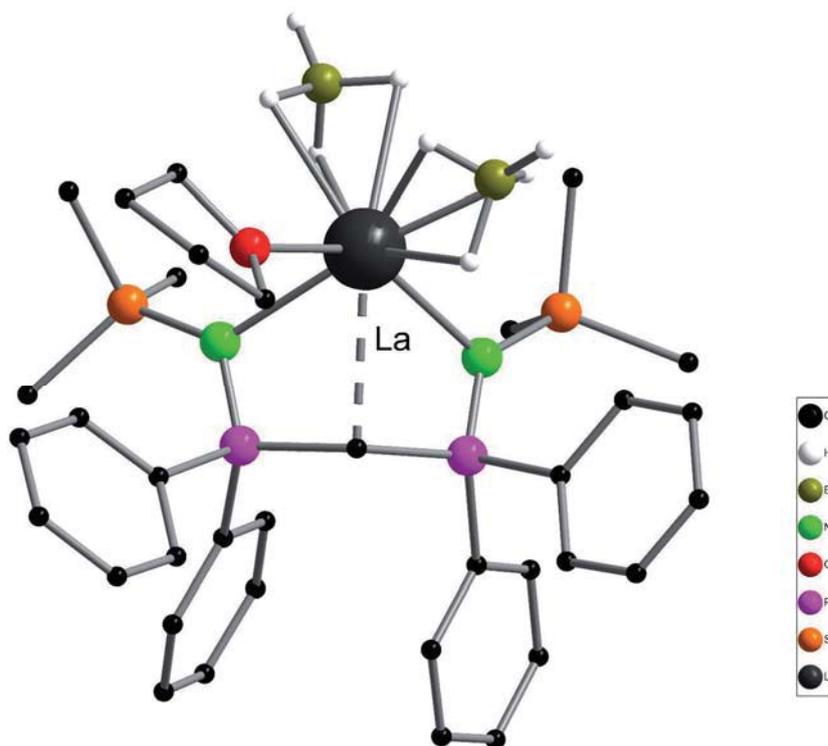


Abbildung 3: Beispiel eines typischen Lanthanoid-Katalysatorsystems.^[17]

Bei obigem Lanthan-Komplex ist deutlich zu erkennen, dass der „untere“ Halbraum von einem sterisch anspruchsvollen bidentaten, monoanionischen Stickstoffdonorliganden ausgefüllt wird, während das Metallzentrum auf der anderen Seite zwei reaktive Borhydridgruppen trägt, welche in der Lage sind, als Abgangsgruppen zu fungieren und somit Polymerisationsreaktionen zu katalysieren.^[17] Neben dem gezeigten Bis(phosphinimino)methanid-Ligandensystem^[18] (Abbildung 3) dienen auch andere monoanionische Systeme, wie Cyclopentadienyle,^[19] Amidinate,^[8a] β -Diketimate,^[20] Bisoxazolate^[21] und Aminotroponimate^[22] als Zuschauerliganden. Dianionische Liganden sind ebenfalls in der Lage, Lanthanoide auf die gewünschte Art zu komplexieren, so beispielsweise Diamide,^[23] Biphenolate,^[24] Binaphtholate^[25] und Binaphthylamide^[26]. Gute Abgangsgruppen für Transformationen von C-C-Mehrfachbindungen sind vor allem Hydride,^[27] Alkyle^[9a] und Amide^[28] (z. B. Bistri-methylsilylamid). Für Polymerisationsreaktionen haben sich hauptsächlich

Alkoxide,^[29] Borhydride^[17, 30] und - deutlich seltener - Halogenide^[31] (mit Co-Katalysator) als Abgangsgruppen etabliert.

Bei der Hydroaminierung wird formal ein Amin an eine C-C-Mehrfachbindung addiert, um ein höher substituiertes Amin darzustellen.^[9a, 24] Hierbei ist die hohe Atomeffizienz das herausstellende Merkmal der katalysierten Hydroaminierung im Vergleich zur Darstellung substituierter Amine auf anderem Wege, beispielsweise über die Gabriel-Synthese, die Schmidt-Reaktion oder die Staudinger-Reaktion.^[24] Es entstehen kaum Abfall- und Nebenprodukte, was das Interesse an dieser Art der Aminsynthese stark erhöht. Besonders bei der intramolekularen Variante der Hydroaminierung haben sich Lanthanoidkatalysatoren als wirkungsvoll herausgestellt.^[9a, 9b] Die mechanistischen Details der intramolekularen Hydroaminierung wurden von der Arbeitsgruppe um *T. J. Marks* untersucht.^[19b]

Bei der Hydrosilylierung wird formal ein Silan an eine C-C-Mehrfachbindung addiert, wobei in diesem Fall ein höher substituiertes Silan entsteht. Auch hier trug die Arbeitsgruppe um *T. J. Marks* erheblich zum mechanistischen Verständnis des Katalysezyklus bei.^[10c]

1.2.1 Polymerisation von ϵ -Caprolacton

Polycaprolacton (PCL) ist ein aliphatischer Polyester, welcher in der Anwendung besonders hinsichtlich seiner Biokompatibilität und seiner biologischen Abbaubarkeit großes Interesse weckt.^[32] Dargestellt wird PCL durch ringöffnende Polymerisation (ROP) von ϵ -Caprolacton (CL),^[16c, 17, 18b, 28h-j, 29b-g, 29i, 29j, 30b, 30c, 30f-h, 30j, 30l, 31b, 31d, 33] welches sich als Monomer in der Synthese besonders eignet, da es sich leicht polymerisieren lässt und gleichzeitig einfach zugänglich ist. PCL ist ein teilkristallines Polymer mit einem Schmelzpunkt von etwa 60°C und einer Glasübergangstemperatur von ca. -60°C und zählt, wegen des linearen Kettenaufbaus ohne Quervernetzungen, zu den Thermoplasten. PCL ist mit anderen Polymeren zu sogenannten Polymerblends mischbar und erreicht in der Anwendung (besonders in der Biomedizin und der Pharmazie) gerade durch Mischung mit beispielsweise Polylactiden die gewünschten Eigenschaften.^[32e, 32k]

Ebenfalls vielversprechend ist die Copolymerisation von CL mit anderen Monomeren, um so Blockcopolymere verschiedener Zusammensetzung zu erhalten.^{[30e, 31c, 32c, 32g,}

Die ersten ringöffnenden Polymerisationen von CL unter Verwendung von lanthanoidbasierten Borhydridverbindungen wurden von *Guillaume et al.* durchgeführt.^[30f, 33p] Auch ein zugehöriger Reaktionsmechanismus wurde formuliert (Abbildung 4).

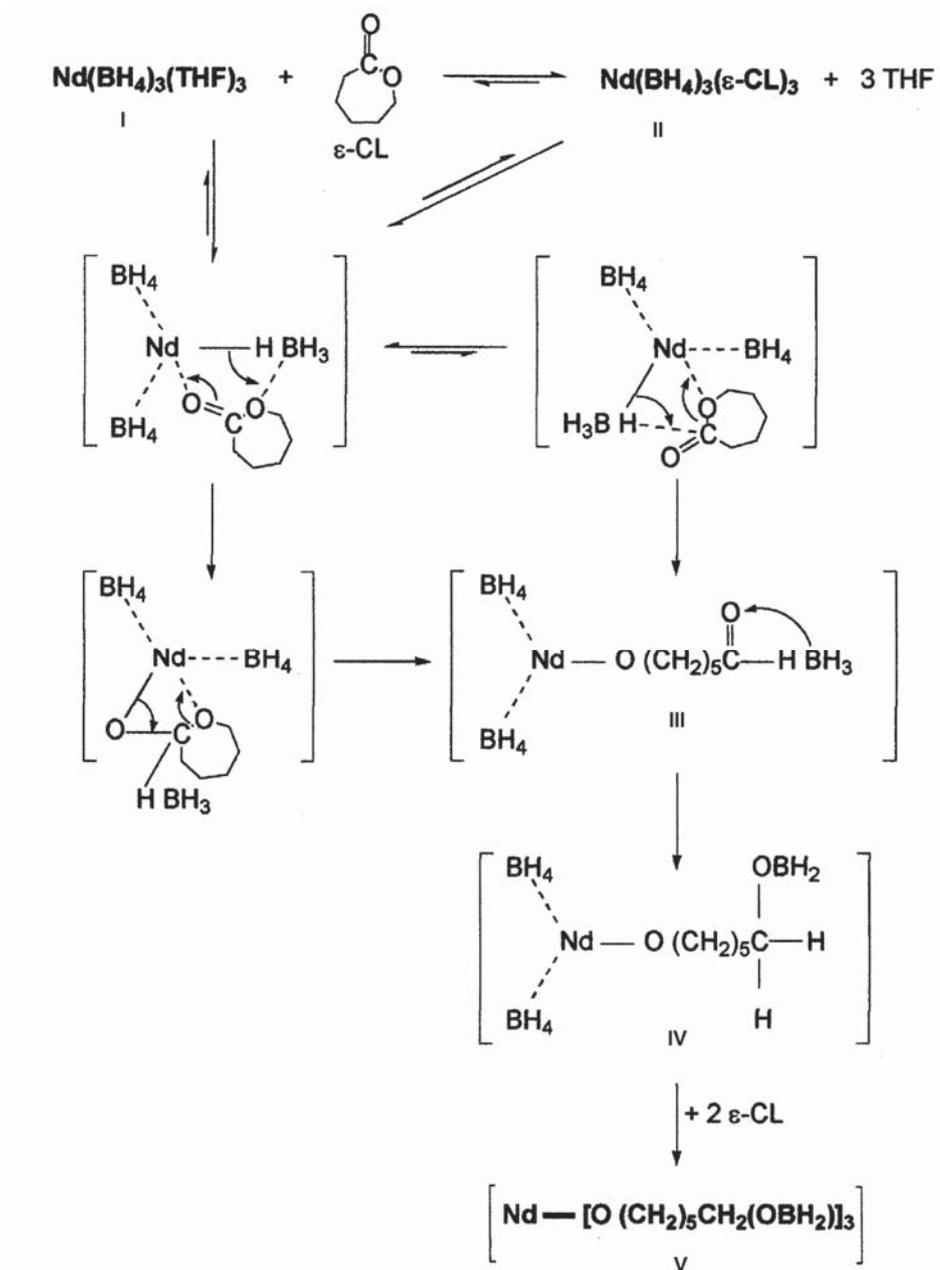


Abbildung 4: Postulierter Mechanismus für den ersten Schritt der ringöffnenden Polymerisation von ε-Caprolacton.^[33p]

Am Anfang des postulierten Mechanismus steht die Bildung eines Metallkomplex-CL-Adduktes durch die Verdrängung eines oder mehrerer THF-Moleküle durch das Monomer, da die Wechselwirkungen zwischen Seltenerdmetallen und CL stärker sind als diejenigen mit THF.^[35] Dem folgt die Koordination des CL über die Carbonylfunk-

tion an das Metallzentrum mit anschließender Insertion in eine Metall-H-Bindung (III). Schließlich wandert die BH_3 -Einheit an die benachbarte Carbonylfunktion am Ende des insertierten CL, um so reduktiv ein Alkoxid-derivat zu bilden (IV). Durch zweimalige Wiederholung dieser Schritte entsteht dann Verbindung V.

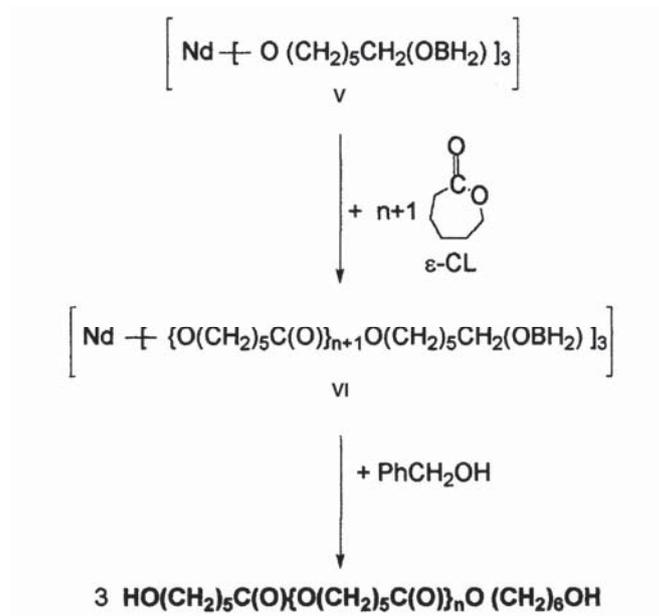


Abbildung 5: Postulierter Mechanismus für die Bildung von α,ω -dihydroxy-funktionalisiertem PCL.^[33p]

Der oben gezeigte postulierte Mechanismus wurde im Laufe der Zeit durch zahlreiche theoretische Studien und mechanistische Untersuchungen untermauert.^[17, 30f, 30h, 33b, 33c, 33k]

Durch Addition weiterer Monomereinheiten werden ausgehend von **V** drei wachsende Polymerketten generiert, welche am Metallzentrum fixiert sind (**VI**). Bricht man die Reaktion schließlich ab, werden die Metall-O-Bindungen ebenso wie die Bor-O-Bindungen hydrolysiert und es entsteht das in Abbildung 5 gezeigte Polymer.

Auch bei Verwendung von ligandstabilisierten Lanthanoid-Borhydridkomplexen wird ein ähnlicher Mechanismus vorgeschlagen und sowohl mit experimentellen Befunden, als auch mit theoretischen Rechnungen untermauert.^[17]

Da sich CL sehr leicht polymerisieren lässt, werden die Reaktionen häufig bei Umgebungstemperatur durchgeführt und erreichen meist einen vollständigen Monomerumsatz.

Die Polydispersität (PD) der auf diesem Wege dargestellten Polycaprolactone liegt - bei einem Molekulargewicht von $\bar{M}_n \approx 20000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ - in der Regel zwischen 1.06 und 1.84.^[17] Der PD-Wert ist der Quotient gebildet aus dem Gewichtsmittel der Molmasse \bar{M}_w und dem Zahlenmittel der Molmasse \bar{M}_n ; er ist ein Maß für die Breite der

Molmassenverteilung. Für anionische Polymerisationen (sehr enge Molmassenverteilung) liegt der PD-Wert typischerweise zwischen 1 und 1.05, wohingegen er für radikalische Polymerisationen (relativ breite Molmassenverteilung) deutlich höher liegt.

1.2.2 Polymerisation von Trimethylencarbonat

Poly-trimethylencarbonat (PTMC) ist ebenfalls ein biokompatibler und bioabbaubarer Kunststoff, der erst in jüngster Zeit in den Fokus des wissenschaftlichen Interesses gerückt ist, nämlich durch die Etablierung einer Darstellungsmethode des Monomers Trimethylencarbonat (TMC) aus Biomasse.^[36] Auch PTMC ist über ROP zugänglich, wobei in der Literatur weit weniger seltenerdmetallbasierte Katalysatoren für die ROP von TMC bekannt sind als für CL.^[30a, 30e, 31e, 34d, 37]

Die unter Seltenerdmetallkatalyse dargestellten Polymere haben bei einem Molekulargewicht $\bar{M}_n \approx 25000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ einen PD-Wert, welcher im Bereich von 1.23^[30e] bis 2.45^[37] liegt und somit tendenziell höher ist als der von PCL.

Der Mechanismus für die ROP von TMC basiert, im Gegensatz zu dem für die ROP von CL oder LA, bislang lediglich auf NMR- und MALDI-TOF-Untersuchungen und wurde noch nicht durch weiterführende Untersuchungen oder DFT-Rechnungen untermauert.^[30a, 30e] In der Diskussion sind zwei Reaktionspfade: der erste ist sehr ähnlich dem für CL und liefert mit denselben postulierten Elementarschritten α,ω -dihydroxy-funktionalisiertes PTMC; der andere enthält keine Reduktion des Carbonyl-Kohlenstoffatoms durch die Borhydrid-Gruppe, sodass es hier zu einer Bildung von α -hydroxyterminiertem, ω -aldehydterminiertem PTMC kommt (Abbildung 6).

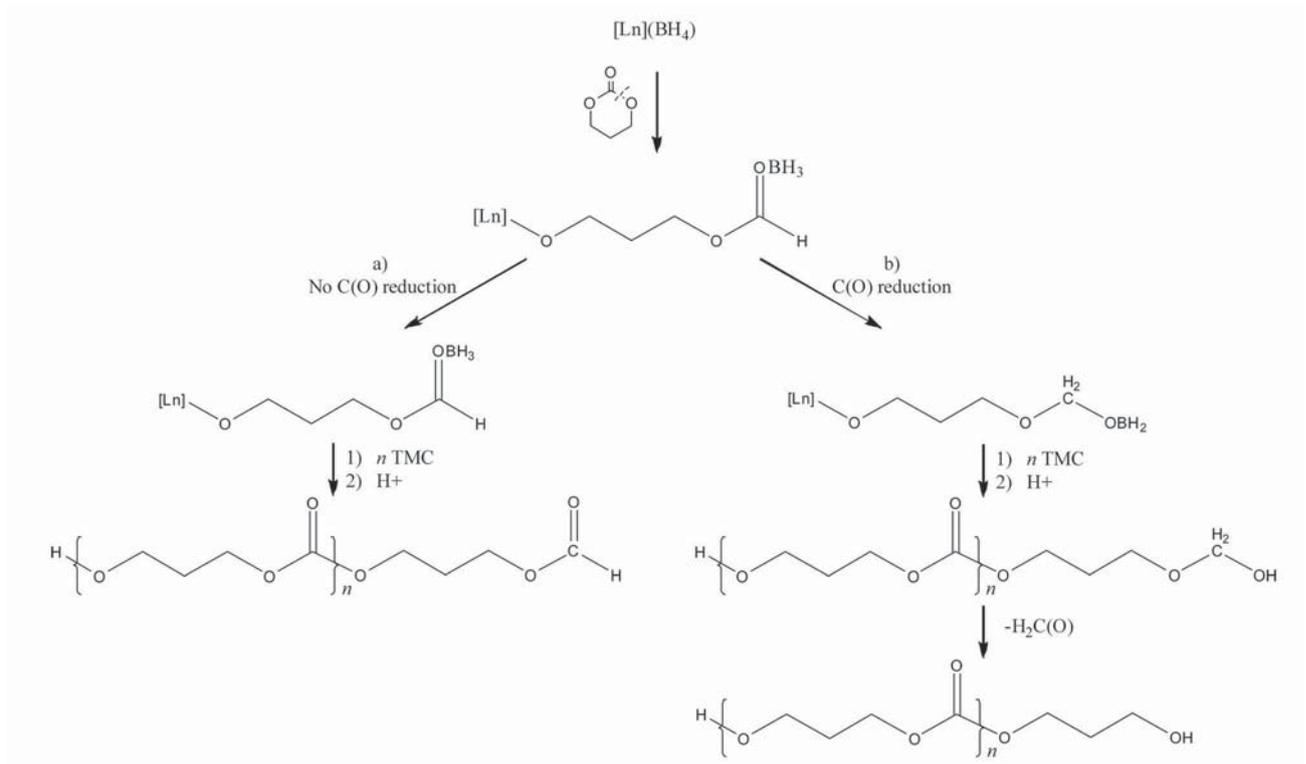


Abbildung 6: Postulierter Mechanismus für die ROP von TMC.^[30a]

1.2.3 Polymerisation von Lactid

Polylactid (PLA) - ein Polyester gebildet aus Milchsäure - besitzt ebenfalls eine hohe Biokompatibilität und kann sehr effektiv biologisch abgebaut werden. PLA kann aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden und genau das macht es für die Wissenschaft überaus interessant.^[38]

Ausgangsstoff für PLA ist die Milchsäure (2-Hydroxypropansäure), welche durch Kondensation direkt den gewünschten Polyester liefert. Da auf diesem Wege nur sehr geringe Molmassen erreicht werden, verwendet man statt Milchsäure den cyclischen Diester der Milchsäure: Lactid. Dieser wird dann mittels ROP zum PLA transformiert und kann Molekulargewichte von $\bar{M}_w > 100000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ liefern.^[28d, 30d, 30g, 33h, 34c, 38-39]

Da die Milchsäure als einfachste chirale Hydroxycarbonsäure ein Stereozentrum besitzt, führt dies zu drei verschiedenen Diastereomeren im cyclischen Lactid: *LL*- (LLA), *DD*- (DLA) und *DL*-(*meso*-LA)-Lactid (Abbildung 7).

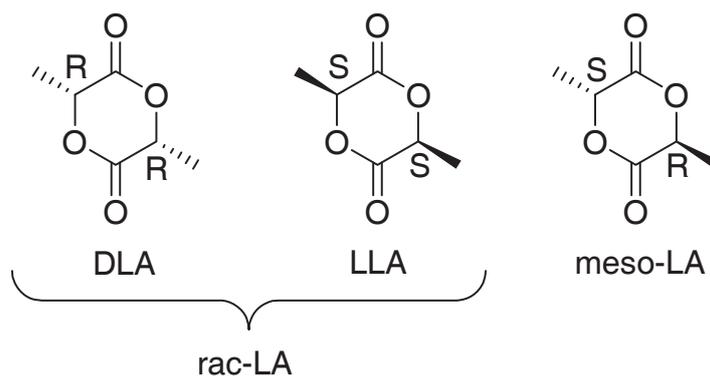


Abbildung 7: Stereoisomere des Lactid.

Als racemisches Lactid (*rac-LA*) bezeichnet man eine Mischung, welche zu gleichen Teilen aus LLA und DLA besteht.

Die physikalischen Eigenschaften, wie beispielsweise die Schmelz- (T_m) oder die Glasübergangstemperatur (T_g) von PLA werden in erheblichem Maße durch die Taktizität bestimmt.^[40] Dadurch dass pro Monomereinheit zwei Stereozentren existieren, sind folgende Polylactide zugänglich: ataktische, isotaktische, syndiotaktische und heterotaktische PLAs, sowie Stereoblockpolymere. Bei ataktischen Polymeren sind die Konfigurationen der jeweiligen Stereozentren statistisch verteilt, bei isotaktischen Polymeren besitzen alle Stereozentren dieselbe Konfiguration, bei syndiotaktischen Polymeren sind die Konfigurationen alternierend und bei heterotaktischen Polymeren sind sie doppelt alternierend. Bei Stereoblockpolymeren wechseln sich kleinere isotaktische Einheiten der einen Konfiguration mit denen der jeweils anderen Konfiguration ab.

Die Stereochemie des Polymers wird hauptsächlich vom eingesetzten Monomer bestimmt; so erhält man etwa isotaktisches PLA aus enantiomerenreinem Lactid, wohingegen die anderen Stereoisomere durch entsprechende Stereokontrolle bei der Reaktionsführung darstellbar sind. Ähnliches gilt für die ROP von *rac-LA* und *meso-LA* - so erhält man bei der stereokontrollierten ROP von ersterem iso- oder heterotaktisches PLA und bei letzterem syndio- oder heterotaktisches PLA.^[41]

Die ersten Seltenerdmetallborhydridkatalysatoren für die ROP von Lactid wurden von *Mountford et al.* veröffentlicht, welche einen Diaminobis(phenoxid)liganden zur Komplexierung eines Yttrium(III)-, Neodym(III)- und Samarium(III)-Zentrums verwendeten.^[30g] Die PD-Werte der erhaltenen Polymere variieren zwischen 1.31 und 1.97. Ebenfalls von der Arbeitsgruppe *Mountford* wurden die ersten mechanistischen Untersuchungen sowie quantenchemischen Rechnungen für die Polymerisation von

Lactid durch Seltenerdmetallborhydridkatalyse durchgeführt.^[39c] Der auf diese Art validierte Reaktionsmechanismus ähnelt dem für die Polymerisation von CL und liefert als Produkte sowohl α,ω -hydroxylterminiertes als auch α -hydroxylterminiertes, ω -aldehydterminiertes PLA (Abbildung 8).^[30d, 33g, 33h, 39c]

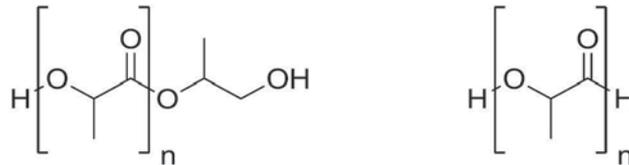


Abbildung 8: α,ω -hydroxylterminiertes und α -hydroxylterminiertes, ω -aldehydterminiertes PLA.

1.3 Borhydridverbindungen der Lanthanoide

Im Jahr 1960 wurden zum ersten Mal Borhydride der dreiwertigen Lanthanoide $[\text{Ln}(\text{BH}_4)_3]$ von *Egon Zange* dargestellt und zwar durch die Umsetzung der Lanthanoid-Alkoxide $[\text{Ln}(\text{OCH}_3)_3]$ mit Diboran (B_2H_6).^[42] Eine synthetisch praktikablere Route wurde in den 1980er Jahren von *Mirsaidov et al.* publiziert, welche Zugang zu den solvatisierten Tris-Borhydridverbindungen $[\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3]$ über eine Salzmetathesereaktion ausgehend von den Trichloriden LnCl_3 und NaBH_4 lieferte.^[43] Im Gegensatz zu den übrigen Seltenerdmetall-Borhydriden besitzt die Scandium-Borhydridverbindung $[\text{Sc}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_2]$ im Festkörper lediglich zwei koordinierende THF-Moleküle.^[44] Diese Syntheseroute wurde schließlich durch Reduzierung der eingesetzten Menge an NaBH_4 , sowie durch Erhöhung der Reaktionszeit und -temperatur im Jahr 2000 von *Cendrowski-Guillaume et al.* optimiert.^[45] Die einfache Darstellung zweiwertiger Borhydridverbindungen der Lanthanoide $[\text{Ln}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Yb}$)^[33e, 46] und $[\text{Tm}(\text{BH}_4)_2(\text{DME})_2]$ ^[30b] gelang erst in den letzten beiden Jahren. Hierbei spiegelt sich die Schwierigkeit bei der Stabilisierung der Oxidationsstufe +2 von den wenigen zugänglichen Lanthanoidverbindungen wider. Derzeit werden Borhydrid-Verbindungen auf ihre Anwendbarkeit als Wasserstoff-Speicher getestet.^[47]

Die trivalenten Borhydride der Seltenerdmetalle $[\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_x]$ sind mittlerweile als Ausgangssubstanzen für die Darstellung einer großen Zahl von Organometallverbindungen etabliert worden.^[16a] Meistens wird hierbei das große Metallkation von einem sterisch anspruchsvollen organischen Liganden auf einer Seite abgeschirmt, wäh-

rend es an der reaktiven Seite eine oder auch zwei Borhydrideinheiten trägt (Abbildung 9). Die Koordinationssphäre wird von Solvensmolekülen abgesättigt.

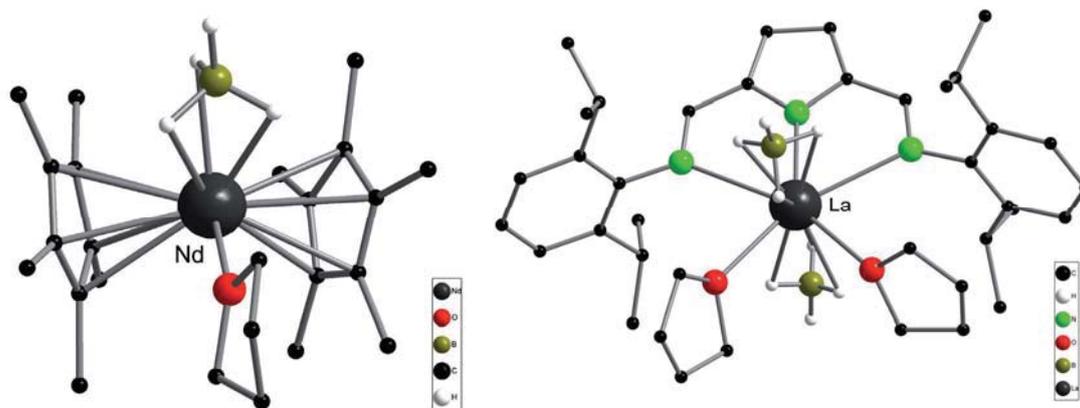


Abbildung 9: Borhydridkomplexe des Neodyms^[48] und des Lanthans.^[49]

Die Darstellung von Verbindungen des Typs $[(L)Ln(BH_4)_x(\text{Solvens})_y]$ verläuft über eine Salzmetathesereaktion (Abbildung 10) ausgehend von den Alkalimetallsalzen des jeweiligen Liganden und den entsprechenden homoleptischen Lanthanoid-Borhydriden unter Abspaltung von MBH_4 ($M = Li, Na, K$), wobei die BH_4^- -Einheit als Abgangsgruppe fungiert.^[27]

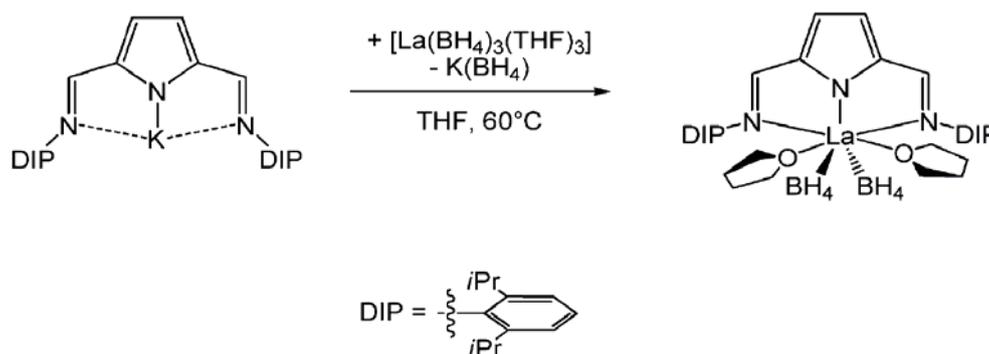


Abbildung 10: Schematische Darstellung einer Salzmetathesereaktion.^[49a]

Die BH_4^- -Gruppe reagiert also meistens wie ein pseudo-Halogenid.^[30d, 30g-i, 31a, 33h, 45, 48, 50] Sie besitzt einen ähnlichen sterischen Anspruch wie ein Chlorid-Ion aber gleichzeitig eine deutlich höhere Tendenz, Elektronen in ein System „hineinzuschieben“. ^[51] Die Bildung von π -Komplexen wird - im Gegensatz zu den Halogenidanaloga - nicht oder nur selten beobachtet. Aufgrund dieser Beobachtungen konnten Cyc-

lopentadienyl-Verbindungen, wie beispielsweise mono-Cyclopentadienylkomplexe^[30i, 31a, 50a-c, 50g] oder Metallocene^[30h, 48, 50g, 50h] erfolgreich dargestellt werden (Abbildung 11).

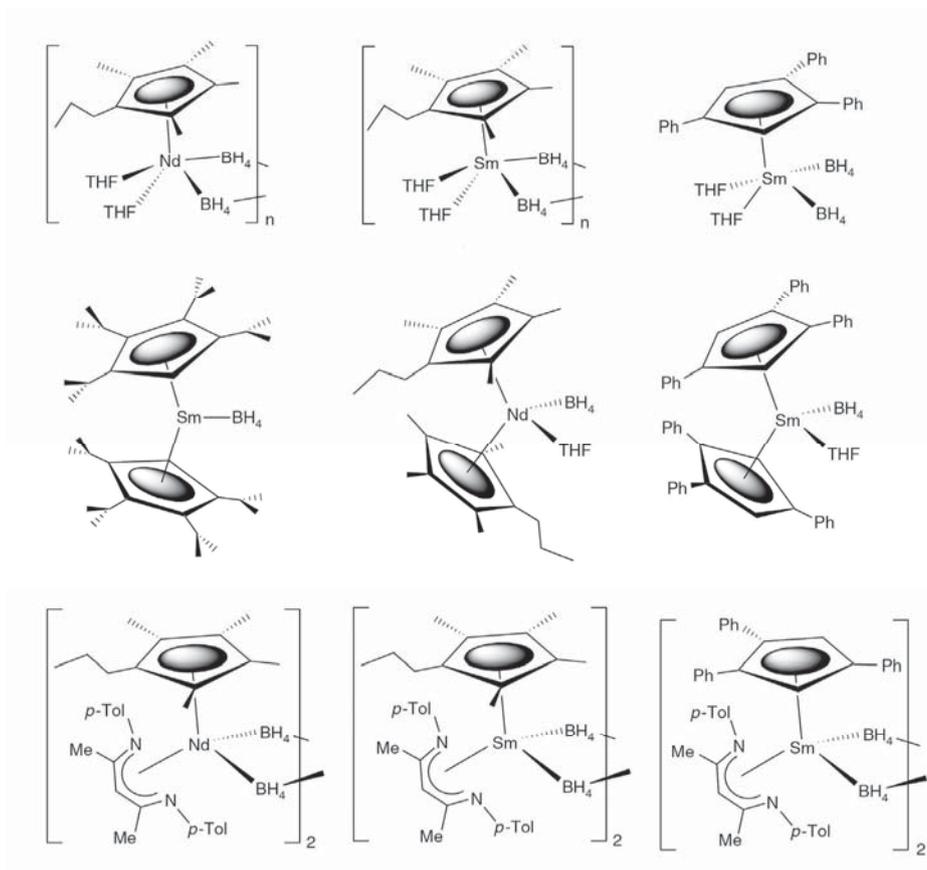


Abbildung 11: Ausgewählte mono-Cp-Verbindungen und Metallocene.^[50g]

In den vergangenen Jahren ist eine äußerst vielfältige Bandbreite an post-Metallocen-Verbindungen dargestellt worden, welche hauptsächlich auf Sauerstoff- und Stickstoffdonor-Hilfsliganden basieren (Abbildung 3, Abbildung 9, Abbildung 10).^[17, 30b, 30d, 30g, 33h, 39b, 39c, 50d-f, 52]

Bei allen Organometall-Borhydridverbindungen besitzt die BH_4^- -Gruppe hydridischen Charakter - entweder über den $\kappa^1(\text{H})^-$ -, den $\kappa^2(\text{H})^-$ - oder den $\kappa^3(\text{H})^-$ -Modus, wobei die beiden letzteren Bindungsmodi bei weitem am häufigsten auftreten (Abbildung 12).^{[27,}

48, 53]

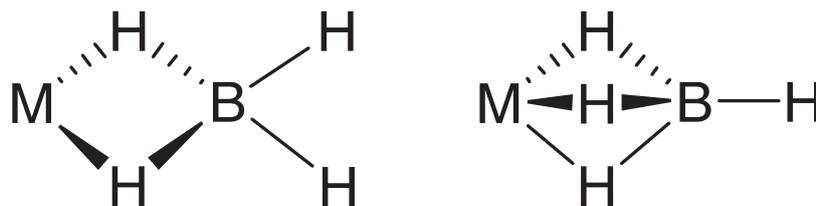


Abbildung 12: $\kappa^2(\text{H})$ - und $\kappa^3(\text{H})$ -Bindungsmodi der Borhydrid-Gruppe.^[53b]

Die unterschiedlichen Verbrückungen lassen sich besonders gut durch Infrarot-Spektroskopie untersuchen, welche - neben der Röntgenstrukturanalyse - in diesem Zusammenhang einen großen Erkenntnisgewinn bei der Strukturaufklärung liefert.^[27, 53b] Bei den meisten Seltenerdmetall-Borhydridkomplexen bindet die BH_4^- -Einheit über zwei oder drei Wasserstoffatome an ein einziges Metall (terminal), allerdings sind auch Beispiele bekannt, in denen das Borhydrid in verschiedenen Bindungsmodi zwei Metallzentren verbrückt: $\mu\text{-}\kappa^2(\text{H})\text{:}\kappa^1(\text{H})$,^[30d] $\mu\text{-}\kappa^2(\text{H})\text{:}\kappa^2(\text{H})$,^[30d] $\mu\text{-}\kappa^3(\text{H})\text{:}\kappa^2(\text{H})$ ^[30d] und $\mu\text{-}\kappa^3(\text{H})\text{:}\kappa^3(\text{H})$.^[33e, 50h]

Ein weiterer großer Vorteil des monoanionischen Borhydridliganden liegt in der einfachen Detektierbarkeit über ^1H - und ^{11}B -NMR Spektroskopie. Aufgrund eines Kernspins des Boratoms von $3/2$ ergibt sich im Protonen-NMR ein Quartett mit Kopplungskonstanten im Bereich von $J_{\text{B-H}} = 80 - 90$ Hz.

Der zuvor erwähnte Hydridcharakter der BH_4^- -Gruppe in organometallischen Komplexen prädestiniert diese Verbindungsklasse für den Einsatz als Katalysatoren bei der Polymerisation von polaren Monomeren, um so Zugang zu α,ω -dihydroxyfunktionalisierten Polymeren zu erhalten.^[16a, 17, 27, 30c, 30f, 30h, 33g, 33l, 33m, 33p, 34c, 39c, 52]

Die Borhydridkomplexe der Seltenerdmetalle haben sich als effektive Katalysatoren bei der ringöffnenden Polymerisation (ROP) von cyclischen Estern, wie ϵ -Caprolacton (CL),^[30c, 30e-g, 33g, 33k-m, 33p, 34c] δ -Valerolacton,^[33g] β -Butyrolacton (BBL)^[54] oder Lactid (LA),^[16a, 30d, 30g, 33g, 33h, 34c, 39b, 39c] aber auch bei der Polymerisation von anderen polaren Monomeren wie Trimethylencarbonat (TMC)^[30a, 30e] und Methylmethacrylat (MMA)^[50e, 50g, 55] bewährt. Für die Polymerisation unpolarer Monomere benötigen die Lanthanoid-Borhydridverbindungen einen Co-Katalysator, wie beispielsweise bei der Darstellung von Polystyrol (PS),^[33e, 50a, 50b, 56] Polyethylen (PE)^[48, 57] oder Polyisopren.^[48, 50a, 50c, 58]