



1. Einleitung

1.1. Lanthanoide

Im Periodensystem der Elemente stellt die Reihe der fünfzehn Elemente von Lanthan ($Z = 57$) bis Lutetium ($Z = 71$) die Untergruppe der Lanthanoide (Ln) dar. Zusammen mit den Elementen Scandium ($Z = 21$) und Yttrium ($Z = 39$) werden sie auch als Seltenerdmetalle oder Metalle der Seltenen Erden bezeichnet.^[1] Dabei ist das Vorkommen dieser Metalle auf der Erde keinesfalls selten, sie sind nur weitläufig über die Erdoberfläche verteilt. Das seltenste Lanthanoid Thulium ist immer noch häufiger zu finden als die Edelmetalle Silber, Gold und Platin.^[2,3] Aufgrund der feineren Verteilung über die Erdoberfläche muss ein größerer wirtschaftlicher Aufwand betrieben werden, um die Seltenerdmetalle zu fördern. Obwohl dies im Moment hauptsächlich in China geschieht, gibt es auch geeignete Lagerstätten in den USA, Australien, Kanada, Grönland, Mongolei und Indien.^[4] Die beiden wichtigsten Mineralien die derzeit abgebaut werden sind Bastnäsit, ein Lanthanoid-Fluorocarbonat (LnFCO_3) und Monazit, ein Lanthanoid-Thorium-Phosphat ($\{\text{Ln,Th}\}\text{PO}_4$). Die Seltenerdmetalle liegen darin vergesellschaftet als Oxide vor und müssen aufwendig voneinander getrennt werden.^[5]

Die industrielle Verwendung der Seltenerdmetalle ist sehr vielseitig, wie z.B. in starken Permanentmagneten ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), als Legierungsbestandteil zur besseren Verarbeitung von Stahl, mit Ceroxid als Trägermaterial in der Abgaskatalyse oder als Europium-Verbindungen für Leuchtmittel in Displays und Bildschirmen und in den Sicherheitsmerkmalen der Eurobanknoten.^[3,6-8] Bei der Anwendung in katalytischen Reaktionen werden die Vorteile der geringen Kosten im Vergleich zu den Edelmetallen, der geringen Toxizität und der hohen Aktivität als Lewis-Säuren in der homogenen und heterogenen Katalyse miteinander verbunden.^[9,10]

Eine der vielen interessanten Eigenschaften der Lanthanoide ist die kontinuierliche Abnahme des Metall- und Ionenradius von Lanthan bis Lutetium (Tabelle 1.1), was



über den Atomaufbau erklärt werden kann. In der Reihe der Lanthanoide wird die dritt äußerste Schale (4f-Orbitale) sukzessive aufgefüllt. Aufgrund der diffusen Geometrie der 4f-Orbitale kann die steigende Kernladung schlecht abgeschirmt werden. Somit steigt die effektive Kernladung an und der Ionenradius nimmt vom leichten Lanthan zum schweren Lutetium ab, was als Lanthanoidenkontraktion bezeichnet wird.^[5] Zusätzlich liegen die 4f-Orbitale energetisch tiefer als die 5d- und die 6s-Orbitale und haben eine geringere radiale Ausdehnung. Die Anzahl der Elektronen in den 4f-Orbitalen hat deshalb kaum Auswirkung auf die Chemie der Lanthanoide. Durch die großen Ionenradien werden in der Regel hohe Koordinationszahlen (KZ) von 6–12 bevorzugt. Für sterisch sehr anspruchsvolle Liganden sind allerdings auch Verbindungen mit KZ = 2–4 bekannt.^[6]

Tabelle 1.1.: Ionenradien der dreiwertigen Seltenerdmetalle für KZ = 6.^[5]

Element	Ionenradius [Å]	Element	Ionenradius [Å]
La	1.172	Dy	1.052
Ce	1.15	Ho	1.041
Pr	1.13	Y	1.040
Nd	1.123	Er	1.030
Pm	1.11	Tm	1.02
Sm	1.098	Yb	1.008
Eu	1.087	Lu	1.001
Gd	1.078	Sc	0.885
Tb	1.063		

Lanthanoide sind starke Lewis Säuren, die bevorzugt ionische Komplexe mit stark elektronegativen Bindungspartnern eingehen, was ihre hohe Affinität gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit erklärt. Das Konzept der Orbitalüberlappung zur Ausbildung von Hin- und Rückbindungen, wie es von den Nebengruppenelementen bekannt ist, kann für die Chemie der Lanthanoide nicht angewendet werden.^[5] Somit galt die Chemie der Lanthanoide lange Zeit als uninteressant, was aus heutiger Sicht eine große Fehleinschätzung dieses spannenden Forschungsgebietes ist.^[11,12]

Die ersten charakterisierten metallorganischen Verbindungen der Lanthanoide wurden 1954 von *Wilkinson* und *Birmingham* als homoleptische Triscyclopentadienyl-



Verbindungen dargestellt.^[13,14] Dabei handelt es sich weniger um geeignete Ausgangsverbindungen für Folgereaktionen als um die Begründung der Organolanthanoid-Chemie. Die starke Empfindlichkeit von Organometallverbindungen der Lanthanoide gegenüber Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit erforderte ein hohes Maß an präparativen Fähigkeiten. In den folgenden Jahren wurden viele neue Komplexe der Lanthanoide mit substituierten Cyclopentadienyl-Liganden vorgestellt, die in mehreren Übersichtsartikeln zusammengefasst sind.^[15–17]

Lanthanoide sind stark elektropositive Metalle, was an ihren großen Redoxpotentialen von -1.88 eV bis -2.37 eV deutlich wird.^[6] Die Chemie der Lanthanoide wird dominiert durch die bevorzugte Oxidationsstufe Ln^{3+} und die Redoxchemie in Lösung beschränkt sich hauptsächlich auf Cer (4+/3+), Samarium (3+/2+), Europium (3+/2+) und Ytterbium (3+/2+). Dies lässt sich durch die besondere Stabilität der halb- (Eu^{2+} , f^7) bzw. vollbesetzten (Yb^{2+} , f^{14}) 4f-Orbitale erklären. Mittlerweile ist von der Arbeitsgruppe *Evans* in Lösung von allen Lanthanoiden die zweiwertige Oxidationsstufe unter sehr stark reduktiven Bedingungen dargestellt worden. Aus den homoleptischen Verbindungen $\text{Cp}'_3\text{Ln}$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$) konnten in THF durch Reduktion mit Kalium-Graphit in Gegenwart von 18-Krone-6 bzw. [2.2.2]Kryptand die zweiwertigen Lanthanoide dargestellt und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden.^[18–21]

Bei der Verwendung als Katalysatoren zeigen Lanthanoid-Verbindungen eine außergewöhnlich hohe Aktivität. Bereits 1982 beschrieb *Watson* die Reaktion von Lutetium-Alkyl- und Hydrid-Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{LuCH}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}]$ als analoge Ziegler-Natta-Katalysatoren in der Polymerisation von Ethylen.^[22,23] Weitere Beispiele der katalytischen Aktivität sind vor allem Olefintransformationen wie die Hydrierung,^[9,10] Hydroaminierung,^[24–27] Hydrosilylierung^[28–30] und Polymerisationen.^[31,32] Auch auf dem Gebiet der enantioselektiven Katalyse werden Seltenerdmetalle als Katalysatoren sehr erfolgreich eingesetzt. Als Liganden kommen dabei unter anderem C_2 -chirale verbrückte Cyclopentadienyl- oder Indenyl-Derivate, Binaphthole, Pybox-Derivate, chirale Macrozyklen oder chirale β -Diketonate zum Einsatz.^[33–39]

Eine weitere, sehr interessante Verbindungsklasse sind Lanthanoid-Alkyl-Verbindungen. Schon früh wurde für relativ einfache Verbindungen wie $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{LnMe}]_2$ die Metallierung von C-H Bindungen mit verhältnismäßig aziden Kohlenwasserstoffen wie



Alkinen beobachtet.^[40–42] Die Untersuchung von lösungsmittelfreien Bis(pentamethylcyclopentadienyl)methyl-Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{LnMe}]_n$ mit den kleinen Lanthanoiden $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}$ zeigt sogar die Reaktion mit sehr schwach aziden Kohlenwasserstoffen wie Methan.^[23,43–45]

Historisch gesehen waren Organometallverbindungen mit den größeren Lanthanoiden im Vergleich zu den kleineren Lanthanoiden präparativ immer schwieriger darzustellen und zu charakterisieren, da sie aufgrund des Ionenradius eine höhere Reaktivität zeigen. Durch die Einführung von sterisch größeren Alkylresten, wie der $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]^{1-}$ -Gruppe, gelang auch die Isolierung von lösungsmittelfreien Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ mit den größeren und kleineren Lanthanoiden $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Y}, \text{Lu}$.^[46–48] Diese Verbindungen mit der großen Trimethylsilyl-Alkylgruppe sind im Vergleich zu Verbindungen mit der kleinen Methylgruppe weniger reaktiv. Trotzdem gelingt damit, vor allem für die größeren Lanthanoide, die Reaktion der C-H Aktivierung. Diese lösungsmittelfreien Lanthanoid-Alkyle sind zudem ideale Ausgangsverbindungen für die Herstellung von Lanthanoid-Hydriden, die sonst mit Lösungsmitteln wie THF reagieren können.^[46,49,50]

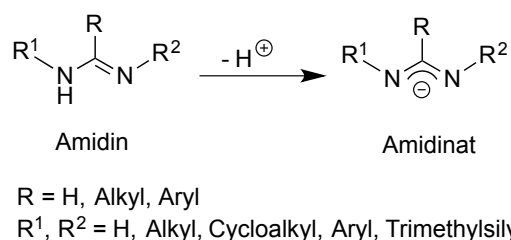
1.2. Amidinate

Über viele Jahre hinweg war die Organolanthanoid-Chemie geprägt von Cyclopentadienyl-Liganden und viele interessante Strukturen konnten dabei aufgeklärt werden. In den letzten beiden Jahrzehnten wurde auch viel Forschungsaufwand in die Entwicklung cyclopentadienylfreier Ligandensystem investiert, um flexiblere Liganden mit neuen sterischen und elektronischen Eigenschaften zur Stabilisierung monomerer Organolanthanoid-Verbindungen zu erhalten.^[51–53] Einige vielversprechende Alternativen beinhalten monoanionische *N,N*-Donoren wie Amidinate und Guanidinate,^[54] Aminotroponimate,^[55–57] Bis-oxazolimate,^[58] β -Diketimate,^[59] *N,O*-Donoren (Salicylaldimate),^[60] tridentate *N,N,N*-Donoren (Pyrrole, Triazacyclononane und Tris(pyrazolyl)borate)^[61–63] und *P,N,P*-Donoren (Amidodiphosphine).^[64]

Unsere Arbeitsgruppe beschäftigt sich unter anderem mit dem Ligandensystem der Amidinate, die als Stickstoffanaloge der Carboxylate angesehen werden können (Schema 1.1). Diese monoanionischen bidentaten Moleküle sind ein weit verbreitetes Ligandensystem das in der Lage ist, Komplexe mit Metallen der Haupt- und



Nebengruppen (frühe und späte Übergangsmetalle) sowie den Lanthanoiden und Actinoiden auszubilden. Des Weiteren können symmetrisch und unsymmetrisch substituierte Amidinate dargestellt sowie chirale Gruppen eingeführt werden.^[65]



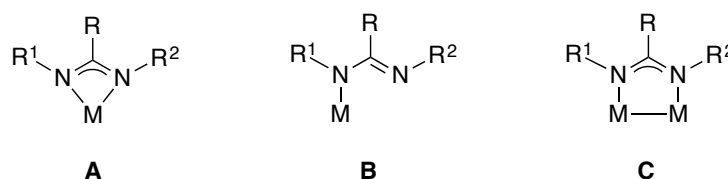
Schema 1.1.: Allgemeiner Aufbau von Amidinaten.

Amidinate sind eine interessante Alternative zu den allgegenwärtigen Cyclopentadienyl-Liganden und können als deren sterische Analoga angesehen werden.^[66–68] Alle drei Substituenten der heteroallylischen NCN-Einheit können fast beliebig variiert und an die jeweiligen sterischen und elektronischen Bedürfnisse angepasst werden. Die dafür eingesetzten Chemikalien sind kommerziell relativ preiswert verfügbar. Außerdem können Amidinat-Liganden Lanthanoide in allen drei Oxidationsstufen (+II, +III, +IV) stabilisieren und sowohl Mono- als auch Bis- und Trisamidinat-Komplexe ausbilden.^[54,69,70] Nur wenige Ligandensysteme zeigen solch eine Vielseitigkeit. Ausgehend von Lanthanoid-Amidinat-Alkyl-Komplexen^[71–74] gelang es den Arbeitsgruppen *Hessen* und *Hou* kationische Monoamidinat-Alkyl-Verbindungen darzustellen und als Katalysatoren in der Polymerisation von Olefinen und der intramolekularen Hydroaminierung einzusetzen.^[75–77]

Prinzipiell können Amidinate unterschiedliche Bindungsmodi ausbilden, welche in Schema 1.2 dargestellt sind.^[78] Am häufigsten ist der chelatisierende Bindungsmodus (**A**). Bei großer sterischer Hinderung im Amidinat-Liganden tritt auch der einzähnige Bindungsmodus (**B**) auf, dies ist jedoch seltener der Fall. Bei zweikernigen Übergangsmetallkomplexen tritt häufig der verbrückte Bindungsmodus (**C**) auf, sofern der Metall-Metall Abstand nicht zu groß ist. Der verbrückende Koordinationsmodus, der häufig für Nebengruppenverbindungen beobachtet wird,^[79] ist für die Chemie der Lanthanoide bis jetzt vollkommen unbekannt. Die Synthese von zweikernigen Komplexen mit jeglicher Art von direkter Lanthanoid-Lanthanoid Bindung (Einfach- oder Mehrfachbindung) stellt eine der großen Herausforderungen

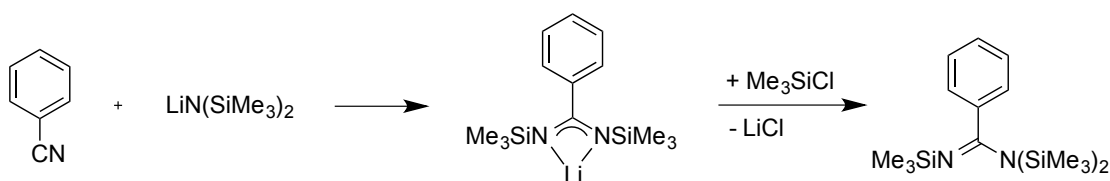


der Organolanthanoid-Chemie dar. Es gibt nur wenige wohl definierte Verbindungen mit einer nicht unterstützten Lanthanoid-Übergangsmetall Bindung.^[80]



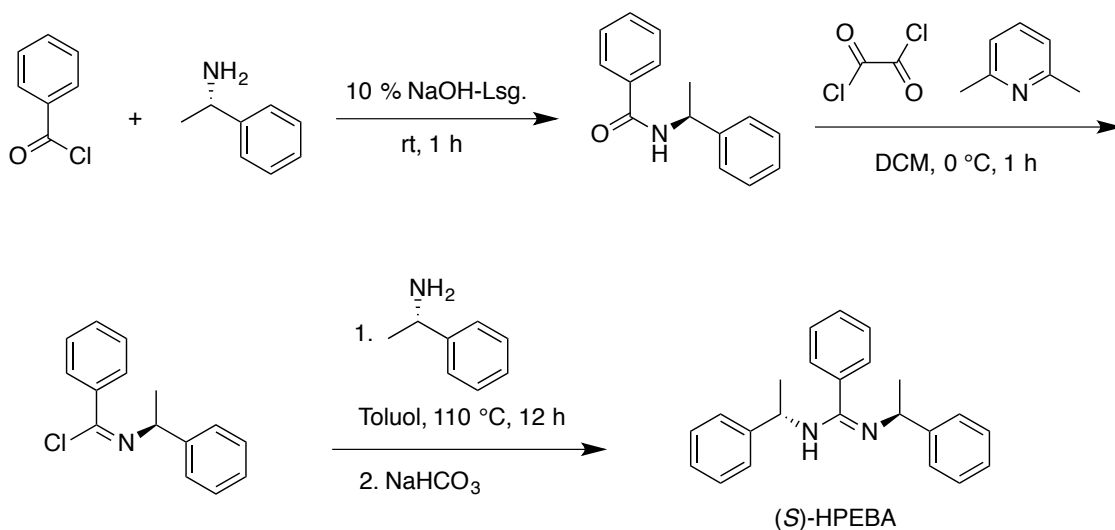
Schema 1.2.: Bindungsmodi der Amidinate.

Historisch begann die Chemie der Amidinate 1973 mit der Publikation von *N,N,N'*-Tris(trimethylsilyl)benzamidin von der Arbeitsgruppe *Sanger* und wurde stetig weiter entwickelt.^[81,82] Dabei wurde die Verbindung mit kommerziell verfügbaren Ausgangsverbindungen durch die Reaktion von Benzonitril mit Lithium(bis(trimethylsilyl))amid und anschließender Umsetzung mit Chlorotrimethylsilan dargestellt (Schema 1.3).



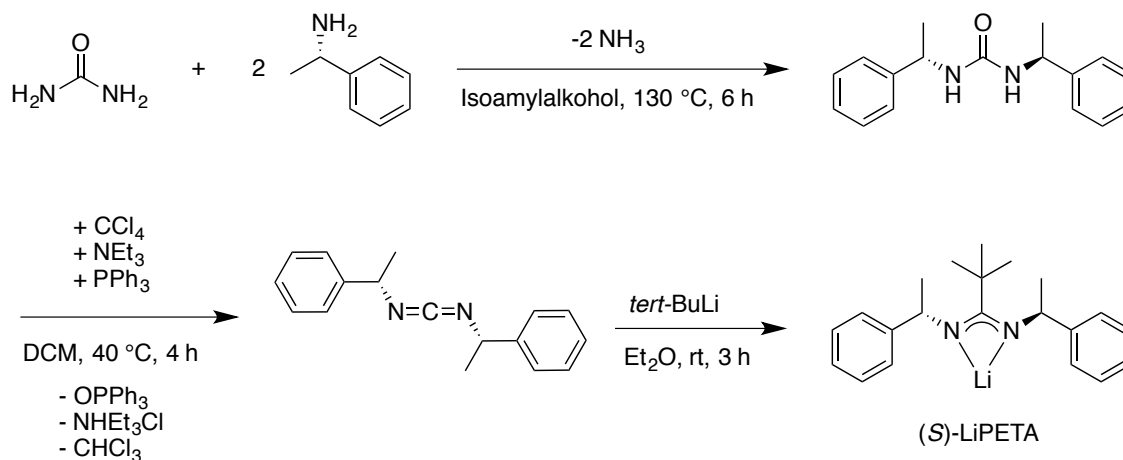
Schema 1.3.: Syntheseroute der ersten Amidine von *Sanger et al.*

Im Allgemeinen sind Amidine über mehrere verschiedene Syntheserouten zugänglich. Das in unserem Arbeitskreis verwendete chirale Amidin (*S,S*)-*N,N'*-Bis-(1-phenylethyl)benzamidin (*(S)*-HPEBA) wird über die Imidoylchlorid-Route (Schema 1.4) und das Lithium-*N,N'*-Bis-((*S*)-1-phenylethyl)*tert*-butylamidinat (*(S)*-LiPETA) über die Carbodiimid-Route (Schema 1.5) dargestellt.^[83,84]



Schema 1.4.: Synthese des Amidins (S)-HPEBA über die Imidoylchlorid-Route.

Je nachdem welche chiralen Substituenten verwendet werden und wie hoch deren Siedepunkte liegen eignet sich die Imidoylchlorid-Route, bei der eine Destillation auf der Stufe des Imidoylchlorids erforderlich ist. Für sterisch anspruchsvolle Amine mit hohen Siedepunkten kann dies unter Umständen schwierig werden, da sich solche Verbindungen, beim Versuch zu destillieren, zersetzen können. Bei der Carbodiimid-Route ist die Verfügbarkeit an Lithium-Organyle ein limitierender Faktor.



Schema 1.5.: Synthese des Amidinats (S)-LiPETA über die Carbodiimid-Route.

Zur Einführung der Amidinate in die Koordinationssphäre der Metalle gibt es verschiedene Möglichkeiten:

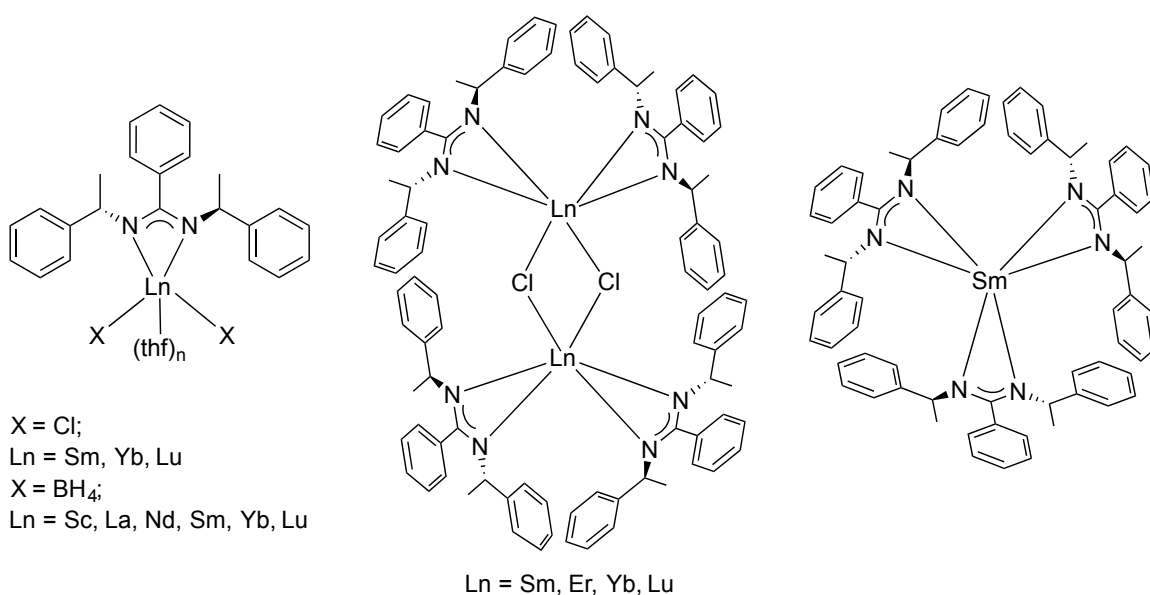
- Insertion eines Carbodiimids (R-N=C=N-R) in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung



- Deprotonierung eines Amidins mit einem Metall-Alkyl oder -Amid
- Salzmetathese mit einem Metallhalogenid und einem Alkalimetall-Amidinat

Allerdings ist nicht jede dieser Syntheserouten für jedes Metall und jeden Amidinat-Liganden verfügbar, sondern muss den Anforderungen entsprechend angepasst werden.^[54]

Von besonderem Interesse sind Verbindungen der Lanthanoide mit chiralen Amidinaten, da diese bei der Anwendung als homogene Katalysatoren eine enantioselektive Kontrolle der Reaktion ermöglichen. Erstaunlicherweise sind jedoch nur wenige Komplexe mit chiralen Amidinat-Liganden bekannt, wie z.B. mit Metallen der Gruppe 4,^[85–88] Molybdän,^[89,90] Rhodium^[91,92] und Nickel.^[93] Von unserer Arbeitsgruppe konnten erstmals chirale Lanthanoid-Amidinat-Komplexe dargestellt werden. Mit dem (*S*)-PEBA-Liganden konnten von *Dr. Paul Benndorf* Mono-, Bis- und Trisamidinat-Komplexe der Lanthanoide und von *Dr. Jochen Kratsch* Monoamidinat-Borhydrid-Komplexe dargestellt werden (Schema 1.6). Mit Yttrium und Lutetium konnten auch Bisamidinat-Amid-Verbindungen hergestellt und als Katalysatoren in der intramolekularen Hydroaminierung untersucht werden (Kapitel 1.4 Schema 1.16).^[84,94–96]

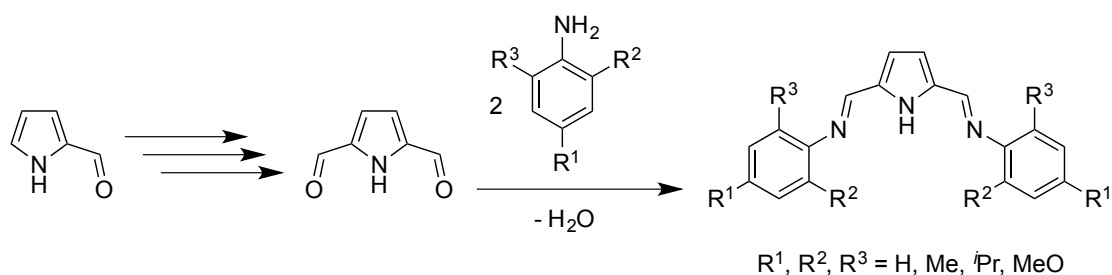


Schema 1.6.: In unserem Arbeitskreis dargestellte Mono-, Bis- und Trisamidinat-Lanthanoid-Verbindungen.



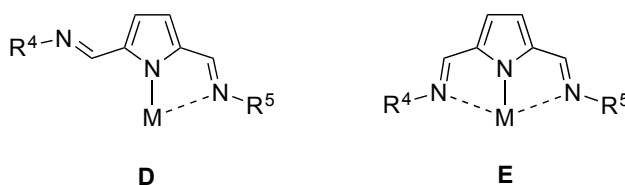
1.3. Pyrrole

Ein weiteres, sehr vielseitiges und flexibles Ligandensystem, als Alternative zu den Cyclopentadienylen, beruht auf dem Pyrrol-Grundgerüst, an das in der 2,5-Position verschiedene Seitengruppen angeknüpft werden können. Die Synthese von 2,5-Diformylpyrrol erfolgt, ausgehend von kommerziell erhältlichem Pyrrol-2-carboxaldehyd, in drei Stufen und ist in der Literatur mehrfach optimiert worden.^[97] In der letzten Stufe können durch Kondensation von 2,5-Diformylpyrrol mit verschiedenen Aryl- oder Alkylaminen die gewünschten Liganden erhalten werden (Schema 1.7).^[63]



Schema 1.7.: Synthese von tridentaten Bis(iminomethyl)pyrrolyl-Liganden.

Bis(iminomethyl)pyrrolyl-Liganden besitzen über ihre Stickstoffatome drei mögliche Koordinationsstellen und können wie in Schema 1.8 gezeigt als bidentater (**D**) oder tridentater (**E**) chelatisierender Ligand an ein Metallatom koordinieren. Verbindungen mit diesem Strukturmotiv werden in der Literatur auch als Pincer-Liganden bezeichnet, da das Metallatom wie bei einer Zange von dem Liganden eingeklemmt bzw. koordiniert wird. Der Bindungsmodus des Liganden wird von verschiedenen Faktoren wie dem sterischen Anspruch des Arylsubstituenten, der Anzahl an koordinieren Liganden insgesamt und der Größe des Metallatoms beeinflusst. Mit diesem monoanionischen Ligandensystem wird durch die Koordination an das Metallzentrum ein fünfgliedriger Metallzyklus ausgebildet.



Schema 1.8.: Bindungsmodi des Bis(iminomethyl)pyrrolyl-Liganden.



Für den 2,5-Bis(*N*-aryliminomethyl)pyrrolyl-Liganden (DIP₂pyr mit R¹ = H, R² = R³ = ⁱPr, Schema 1.7) ist schon eine Vielzahl an Verbindungen mit Metallen der Haupt- und Nebengruppen wie Aluminium,^[98] Zirconium und Hafnium,^[99,100] Chrom,^[101] Eisen, Kobalt und Nickel^[100,102] bekannt. Die ersten Seltenerdmetall-Verbindungen wurden von *Mashima et al.* 2001 via Amineliminierung durch die Reaktion mit Y{N(SiMe₃)₂}₃ dargestellt.^[63] In Abhängigkeit des sterischen Anspruchs der Imino-Seitengruppen werden Mono-, Bis- oder Trispyrrolyl-Verbindungen erhalten und die Liganden zeigen eine bidentate oder tridentate Koordination. Von der Arbeitsgruppe *Arnold* wurden 2003 mit den Metallen Samarium und Yttrium Bispyrrolylaldiminato-Alkyl-Komplexe mit einer *tert*-Butyl-Gruppe in der 5-Position des Pyrrol-Rings publiziert. Diese Verbindungen wurden als Katalysatoren in der Polymerisation von Methyl-methacrylat untersucht und generierten sehr hohe Molekulargewichte (M_n = 1.41 × 10⁶ und PDI = 1.31).^[103]

Bochmann et al. konnten 2000 durch Amineliminierung mit Zr(NMe₂)₄ eine Bis(iminopyrrol)zirconium-Verbindung darstellen, bei der nur ein DIP₂pyr-Ligand an das Zirconiumatom bidentat koordiniert, unabhängig von den eingesetzten stöchiometrischen Verhältnissen der Reaktanden.^[100] Das ¹H-NMR-Spektrum von (DIP₂pyr)Zr(NMe₂)₃ zeigt in Lösung bei -80°C zwei Signalsätze, die für einen bidentaten Bindungsmodus sprechen und bei -16°C zu einem Signalsatz koaleszieren.

Der DIP₂pyr-Ligand konnte durch die Darstellung der Alkalimetallsalze DIP₂pyrM (M = Li, Na, K) via Salzmetathese in die Koordinationssphäre der Lanthanoide eingeführt werden und in unserer Arbeitsgruppe konnten darüber hinaus Chloro-Komplexe mit Yttrium, Neodym und Lutetium dargestellt werden.^[104-106] Außerdem konnte die Chemie mit diesem Liganden auf die zweiwertigen Lanthanoide Samarium, Europium, Ytterbium,^[107] die Erdalkalimetalle Calcium, Strontium, Barium^[108] sowie auf Borhydrid-Komplexe von Scandium, Lanthan, Neodym und Lutetium ausgeweitet werden.^[105,109]

Bis heute sind sehr wenige Metallkomplexe mit chiralen Pyrrolyl-Liganden in der Literatur bekannt. Allein 1984 wurde ein homoleptischer Zink Komplex mit zwei chiralen Mono(iminomethyl)pyrrolyl-Liganden im Massenspektrum und via ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen.^[110] Erst 2008 wurde ein Platin-Komplex publiziert, bei dem als Ligand zwei Pyrrole über eine chirale 1,2-Diaminocyclohexan-