

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Lanthanoide	1
1.2. Amidinate	4
1.3. Pyrrole	9
1.4. Hydroaminierung	11
2. Aufgabenstellung	19
3. Diskussion der Ergebnisse	21
3.1. Synthese chiraler Liganden	21
3.1.1. (R)-HCEBA	21
3.1.2. (R)-LiCEBA	24
3.1.3. (S)-LiPEAA	25
3.1.4. (S)-HBPEP	26
3.1.5. (S)-KBPEP	28
3.1.6. (S)-HTHNP	29
3.1.7. (S)-KTHNP	30
3.2. Synthese chiraler Amidinat-Lanthanoid-Komplexe	31
3.2.1. Synthese eines Monoamidinat-Lanthan-Komplexes	31
3.2.2. Synthese von Bisamidinat-Lanthanoid-Komplexen	34
3.2.2.1. $\left[\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{LnCl}\right]_n$ -Komplexe	34
3.2.2.2. $\left[\{(R)\text{-CEBA}\}_2\text{Ln}-\mu\text{-Cl}\right]_2$ -Komplexe	38
3.2.2.3. $\left[\{(S)\text{-PEAA}\}_2\text{LnCl}(\text{thf})\right]$ -Komplexe	41
3.2.3. Synthese eines Trisamidinat-Yttrium-Komplexes	44
3.3. Synthese funktionalisierter Bisamidinat-Lanthanoid-Komplexe	46
3.3.1. $\left[\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Ln}\{\text{BH}_4\}\right]$ -Komplexe	47
3.3.2. $\left[\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Y}\{\text{BTSA}\}\right]$ -Komplex	50
3.3.3. $\left[\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Ln}\{\text{CH}(\text{TMS})_2\}\right]$ -Komplexe	52
3.4. Untersuchungen zur Hydroaminierung	56
3.5. Synthese von Pyrrolyl-Komplexen	61
3.5.1. Synthese von $\left[\{(S)\text{-BPEP}\}_3\text{La}\right]$ (17)	62
3.5.2. Synthese von $\left[\{(S)\text{-BPEP}\}_2\text{Zr}\{\text{NMe}_2\}_2\right]$ (18)	65
4. Experimenteller Teil	69
4.1. Allgemeine Arbeitstechniken	69
4.2. Charakterisierung der Verbindungen	70

4.3. Synthesevorschriften und Analytik	70
4.3.1. Darstellung bekannter Verbindungen	70
4.3.2. Darstellung der chiralen Liganden	70
4.3.2.1. (R)-HCEBA	70
4.3.2.2. (R)-LiCEBA	72
4.3.2.3. (S)-LiPEAA	73
4.3.2.4. (S)-HBPEP	74
4.3.2.5. (S)-KBPEP	74
4.3.2.6. (S)-HTHNP	75
4.3.2.7. (S)-KTHNP	76
4.3.3. Darstellung des Monoamidinat-Lanthan-Komplexes	76
4.3.3.1. $\left[\{(S)\text{-PETA}\}\text{LaI}_4\text{Li}_2(\text{thf})_4\right]$ (1)	76
4.3.4. Darstellung der Bisamidinat-Lanthanoid-Komplexe	77
4.3.4.1. $\left[\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{ScCl}\right]$ (2)	77
4.3.4.2. $\left[\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Y}-\mu\text{-Cl}\right]_2$ (3)	78
4.3.4.3. $\left[\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Nd}-\mu\text{-Cl}\right]_2$ (4)	78
4.3.4.4. $\left[\{(R)\text{-CEBA}\}_2\text{Y}-\mu\text{-Cl}\right]_2$ (5)	79
4.3.4.5. $\left[\{(R)\text{-CEBA}\}_2\text{Lu}-\mu\text{-Cl}\right]_2$ (6)	80
4.3.4.6. $\left[\{(S)\text{-PEAA}\}_2\text{ScCl}\right]$ (7)	81
4.3.4.7. $\left[\{(S)\text{-PEAA}\}_2\text{YCl}(\text{thf})\right]$ (8)	81
4.3.4.8. $\left[\{(S)\text{-PEAA}\}_2\text{LuCl}(\text{thf})\right]$ (9)	82
4.3.5. Darstellung des Trisamidinat-Yttrium-Komplexes	82
4.3.5.1. $\left[\{(S)\text{-PETA}\}_3\text{Y}\right]$ (10)	82
4.3.6. Funktionalisierte Bisamidinat-Lanthanoid-Komplexe	83
4.3.6.1. $\left[\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Sc}\{\text{BH}_4\}\right]$ (11)	83
4.3.6.2. $\left[\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Lu}\{\text{BH}_4\}\right]$ (12)	84
4.3.6.3. $\left[\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Y}\{\text{BTSA}\}\right]$ (13)	84
4.3.6.4. $\left[\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Sc}\{\text{CH}(\text{TMS})_2\}\right]$ (14)	85
4.3.6.5. $\left[\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Y}\{\text{CH}(\text{TMS})_2\}\right]$ (15)	86
4.3.6.6. $\left[\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Lu}\{\text{CH}(\text{TMS})_2\}\right]$ (16)	87
4.3.7. Darstellung der Pyrrolyl-Komplexe	87
4.3.7.1. $\left[\{(S)\text{-BPEP}\}_3\text{La}\right]$ (17)	87
4.3.7.2. $\left[\{(S)\text{-BPEP}\}_2\text{Zr}\{\text{NMe}_2\}_2\right]$ (18)	88
4.4. Experimente zur Hydroaminierung	89
4.4.1. Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie	90
4.4.2. Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse mittels chiraler HPLC	90

4.5. Kristallographischer Anhang	92
4.5.1. Allgemeine Überlegungen	92
4.5.2. (<i>S</i>)-HBPEP	93
4.5.3. (<i>S</i>)-HTHNP	93
4.5.4. [{(S)}-PETA}LaI ₄ Li ₂ (thf) ₄] (1)	94
4.5.5. [{(S)}-PETA] ₂ ScCl] (2)	94
4.5.6. [{(S)}-PETA] ₂ Y- μ -Cl] ₂ (3)	95
4.5.7. [{(S)}-PETA] ₂ Nd- μ -Cl] ₂ (4)	95
4.5.8. [{(R)}-CEBA] ₂ Y- μ -Cl] ₂ (5)	96
4.5.9. [{(R)}-CEBA] ₂ Lu- μ -Cl] ₂ (6)	96
4.5.10. [{(S)}-PEAA] ₂ YCl(thf)] (8)	97
4.5.11. [{(S)}-PEAA] ₂ LuCl(thf)] (9)	97
4.5.12. [{(S)}-PETA] ₃ Y] (10)	98
4.5.13. [{(S)}-PETA] ₂ Sc{BH ₄ }] (11)	98
4.5.14. [{(S)}-PETA] ₂ Lu{BH ₄ }] (12)	99
4.5.15. [{(S)}-PETA] ₂ Y{BTSA}] (13)	99
4.5.16. [{(S)}-PETA] ₂ Lu{CH(TMS) ₂ }]) (16)	100
4.5.17. [{(S)}-BPEP] ₃ La] (17)	100
4.5.18. [{(S)}-BPEP] ₂ Zr{NMe ₂ }] ₂] (18)	101
5. Zusammenfassung	103
5.1. Zusammenfassung	103
5.2. Summary	107
Literaturverzeichnis	111
Anhang	119
A. Abkürzungen	119
B. Lebenslauf	121
C. Poster und Vorträge	122
D. Publikationen	124