

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. $[\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{LnCl}]_n$ -Komplexe	34
3.2.2.2. $[\{(R)\text{-CEBA}\}_2\text{Ln-}\mu\text{-Cl}]_2$ -Komplexe	38
3.2.2.3. $[\{(S)\text{-PEAA}\}_2\text{LnCl(thf)}]$ -Komplexe	41
3.2.3. Synthese eines Trisamidinat-Yttrium-Komplexes	44
3.3. Synthese funktionalisierter Bisamidinat-Lanthanoid-Komplexe	46
3.3.1. $[\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Ln}\{\text{BH}_4\}]$ -Komplexe	47
3.3.2. $[\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Y}\{\text{BTSA}\}]$ -Komplex	50
3.3.3. $[\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Ln}\{\text{CH(TMS)}_2\}]$ -Komplexe	52
3.4. Untersuchungen zur Hydroaminierung	56
3.5. Synthese von Pyrrolyl-Komplexen	61
3.5.1. Synthese von $[\{(S)\text{-BPEP}\}_3\text{La}]$ (17)	62
3.5.2. Synthese von $[\{(S)\text{-BPEP}\}_2\text{Zr}\{\text{NMe}_2\}_2]$ (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. [$\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{LaLi}_2(\text{thf})_4$] (1)	76
4.3.4. Darstellung der Bisamidinat-Lanthanoid-Komplexe	77
4.3.4.1. [$\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{ScCl}$] (2)	77
4.3.4.2. [$\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Y-}\mu\text{-Cl}$] ₂ (3)	78
4.3.4.3. [$\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Nd-}\mu\text{-Cl}$] ₂ (4)	78
4.3.4.4. [$\{(R)\text{-CEBA}\}_2\text{Y-}\mu\text{-Cl}$] ₂ (5)	79
4.3.4.5. [$\{(R)\text{-CEBA}\}_2\text{Lu-}\mu\text{-Cl}$] ₂ (6)	80
4.3.4.6. [$\{(S)\text{-PEAA}\}_2\text{ScCl}$] (7)	81
4.3.4.7. [$\{(S)\text{-PEAA}\}_2\text{YCl}(\text{thf})$] (8)	81
4.3.4.8. [$\{(S)\text{-PEAA}\}_2\text{LuCl}(\text{thf})$] (9)	82
4.3.5. Darstellung des Trisamidinat-Yttrium-Komplexes	82
4.3.5.1. [$\{(S)\text{-PETA}\}_3\text{Y}$] (10)	82
4.3.6. Funktionalisierte Bisamidinat-Lanthanoid-Komplexe	83
4.3.6.1. [$\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Sc}\{\text{BH}_4\}$] (11)	83
4.3.6.2. [$\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Lu}\{\text{BH}_4\}$] (12)	84
4.3.6.3. [$\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Y}\{\text{BTSA}\}$] (13)	84
4.3.6.4. [$\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Sc}\{\text{CH}(\text{TMS})_2\}$] (14)	85
4.3.6.5. [$\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Y}\{\text{CH}(\text{TMS})_2\}$] (15)	86
4.3.6.6. [$\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Lu}\{\text{CH}(\text{TMS})_2\}$] (16)	87
4.3.7. Darstellung der Pyrrolyl-Komplexe	87
4.3.7.1. [$\{(S)\text{-BPEP}\}_3\text{La}$] (17)	87
4.3.7.2. [$\{(S)\text{-BPEP}\}_2\text{Zr}\{\text{NMe}_2\}_2$] (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. (S)-HBPEP	93
4.5.3. (S)-HTHNP	93
4.5.4. [$\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{LaI}_2(\text{thf})_4$] (1)	94
4.5.5. [$\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{ScCl}$] (2)	94
4.5.6. [$\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Y-}\mu\text{-Cl}$] (3)	95
4.5.7. [$\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Nd-}\mu\text{-Cl}$] (4)	95
4.5.8. [$\{(R)\text{-CEBA}\}_2\text{Y-}\mu\text{-Cl}$] (5)	96
4.5.9. [$\{(R)\text{-CEBA}\}_2\text{Lu-}\mu\text{-Cl}$] (6)	96
4.5.10. [$\{(S)\text{-PEAA}\}_2\text{YCl(thf)}$] (8)	97
4.5.11. [$\{(S)\text{-PEAA}\}_2\text{LuCl(thf)}$] (9)	97
4.5.12. [$\{(S)\text{-PETA}\}_3\text{Y}$] (10)	98
4.5.13. [$\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Sc}\{\text{BH}_4\}$] (11)	98
4.5.14. [$\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Lu}\{\text{BH}_4\}$] (12)	99
4.5.15. [$\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Y}\{\text{BTSA}\}$] (13)	99
4.5.16. [$\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Lu}\{\text{CH(TMS)}_2\}$] (16)	100
4.5.17. [$\{(S)\text{-BPEP}\}_3\text{La}$] (17)	100
4.5.18. [$\{(S)\text{-BPEP}\}_2\text{Zr}\{\text{NMe}_2\}_2$] (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