

Inhaltsverzeichnis

Inhalt	I
1. Einleitung	1
1.1 Eigenschaften der Lanthanoide	2
1.2 Koordinationschemie der Lanthanoide	4
1.2.1 Besonderheiten der Lanthanoidkoordinationschemie	5
1.2.2 Stickstoffbasierte Seltenerdkomplexe	5
1.2.2.1 Amin Liganden	6
1.2.2.2 Macrocyclische Liganden	6
1.2.2.3 <i>N</i> -Heterocyclische Liganden	7
1.3 Die Partitioning- und Transmutationsstrategie	9
1.3.1 DIAMEX-SANEX-Prozess	11
1.4 Tripodale Ligandensysteme	13
1.4.1 Poly(pyrazolyl)verbindungen	13
1.4.2 Tris(pyrazolyl)hydroborat- und Trispyrazolylmethan-Liganden in der f-Elementchemie	15
2. Aufgabenstellung	17
3. Thiophosphinsäuren der Tris(pyrazolyl)methylphosphane	19
3.1 Einleitung	20
3.1.1 Dithiophosphinat-Liganden	20
3.1.2 Darstellungsmöglichkeiten der Dithiophosphin-Verbindungen	22
3.1.2.1 Synthese aliphatischer Dithiophosphinsäuren	22
3.1.2.2 Synthese aromatischer Dithiophosphinsäuren	23
3.1.3 Skorpionate der dritten Generation	25
3.2 Entwicklung Tpm-basierter Dithiophosphinsäuren	26
3.2.1 Synthese und Charakterisierung der Vorläuferverbindung Tpm ^{PPhCl}	26
3.2.2 Untersuchungen zur Darstellung Tpm-basierter Dithiophosphinsäuren	27
3.2.2.1 Synthese und Charakterisierung von Tpm ^{PPhClS}	28
3.2.2.2 Reaktivitätsstudien an Tpm ^{PPhCl} und Tpm ^{PPhClS}	30

3.2.3 Tris(pyrazolyl)methylphosphane.....	31
3.2.3.1 Synthese der Tris(pyrazolyl)methylphosphane.....	31
3.2.3.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen	32
3.2.3.3. Kristallstrukturanalysen	36
3.2.4 Tris(pyrazolyl)methylphosphansulfide.....	37
3.2.4.1 Synthese der Tpm-Phosphansulfide.....	37
3.2.4.2 NMR-Spektroskopie	37
3.2.4.3 Molekülstruktur von Tpm ^{PiPr2S}	39
3.2.4.4 Vorversuche zu den Koordinationseigenschaften von Tpm ^{PiPr2S} ...	40
3.3 Zusammenfassung	42
4. Tripodale Ligandensysteme zur Koordination von f-Elementen	43
4.1 Einleitung	43
4.1.1 Hydrazonbasierte tripodale Liganden.....	44
4.2 Darstellung N-Heterocyclischer Tris(hydrazonyl)thiophosphan-Liganden	47
4.2.1 Synthese der Hydrazonliganden	47
4.2.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen	51
4.2.3 IR-Spektroskopie.....	54
4.2.4 Molekülstruktur von SP(py ₃)	55
4.3 Seltenerdmetallkomplexe der Tris(hydrazonyl)thiophosphan-Liganden	57
4.3.1 Darstellung der Koordinationsverbindungen	57
4.3.2 Molekülstrukturen	65
4.3.2.1 Allgemeine Beschreibung.....	65
4.3.2.2 Charakteristika der Seltenerdmetallkomplexstrukturen von SP(im) (L8)	66
4.3.2.3 Diskussion der Molekülstruktur von 9	72
4.3.2.4 Charakteristika der Seltenerdmetallkomplexstrukturen von SP(^{5-Me} p ₃) (L10).....	74
4.3.2.5 Diskussion der Molekülstruktur von 23	77
4.3.2.6 Strukturelle Besonderheiten	78
4.3.3 NMR-Spektroskopie.....	79
4.3.3.1 ⁸⁹ Y-NMR-Spektroskopie	84
4.3.3.2 NMR-Spektroskopische Untersuchungen an	

[La{SP(^{1-Me} im)}(OTf) ₃]	87
4.3.4 Dynamik in Lösung	90
4.3.4.1 Theoretischer Hintergrund	90
4.3.4.2 PGSE-Messungen	93
4.3.4.3 ¹⁹ F- Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie.....	99
4.3.5 UV/Vis-Spektroskopie	101
4.4 Seltenerdmetallkomplexe der Tris(hydrazonyl)methan-Liganden	104
4.4.1 Synthese	105
4.4.2 Molekülstrukturen	106
4.4.2.1 Molekülstruktur von 26	106
4.4.2.2 Molekülstruktur von 29	108
4.4.2.3 Molekülstruktur von 30	109
4.4.3 NMR-Spektroskopie.....	111
4.4.4 Hydrolyse der Seltenerdmetallkomplexe von L13 am Beispiel von 27 ...	114
4.5 Studien zur selektiven Komplexierung von Seltenerdmetalltriflats.....	117
4.5.1 Kompetitivität verschiedener Seltenerdmetalltriflate.....	117
4.5.2 Kompetitivität der Tris(hydrazonyl)thiophosphan-Liganden.....	119
4.5.3 Qualitative Abschätzung der Reaktivität.....	121
4.5.3.1 DFT-Rechnungen.....	122
4.5.3.2 Polarisierbarkeit der <i>N</i> -Heterocyclen.....	124
4.5.3.3 Basizität der <i>N</i> -Heterocyclen	126
4.8 Zusammenfassung	128
5. Zusammenfassung	130
6. Experimenteller Teil	135
6.1 Arbeitstechniken	136
6.1.1 Allgemeines.....	136
6.1.2 Lösungsmittel	136
6.1.3 Reagenzien	137
6.2 Methoden der Charakterisierung	137
6.2.1 Kernresonanzspektroskopie.....	137
6.2.2 Elementaranalyse.....	138
6.2.3 Infrarotspektroskopie.....	138

6.2.5 UV/Vis-Spektroskopie	138
6.2.4 Massenspektrometrie	139
6.2.6 Schmelzpunktbestimmung	139
6.2.8 Quantenchemische Berechnungen.....	139
6.2.9 Kristallstrukturbestimmung.....	139
6.3 Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	140
6.4 Darstellungen der Tris(pyrazolyl)methylphosphanverbindungen	141
6.4.1 Tpm ^{PPhCl} (L1)	141
6.4.2 Tpm ^{PPhCl(S)} (L2)	143
6.4.3 Tpm ^{PBu2} (L3)	144
6.5.4 Tpm ^{PiPr2} (L4)	146
6.5.5 Tpm ^{PPh2} (L5).....	148
6.5.6 Tpm ^{PBu2(S)} (L6)	150
6.5.7 Tpm ^{PiPr2(S)} (L7)	152
6.5 Darstellungen der Schiffsche-Basenverbindungen.....	154
6.5.1 SP(im) (L8)	154
6.5.2 [Y{SP(im)}(OTf) ₃] (1)	156
6.5.3 [La{SP(im)}(OTf) ₃] (2).....	158
6.5.4 [Sm{SP(im)}(OTf) ₃] (3).....	159
6.5.5 [Eu{SP(im)}(OTf) ₃] (4)	161
6.5.6 [Lu{SP(im)}(OTf) ₃] (5)	163
6.5.7 [Y{SP(^{1-Me} im)}(OTf) ₃] (6)	165
6.5.8 [La{SP(^{1-Me} im)}(OTf) ₃] (7)	166
6.5.9 [Eu{SP(^{1-Me} im)}(OTf) ₃] (9).....	168
6.5.10 [Lu{SP(^{1-Me} im)}(OTf) ₃] (10).....	169
6.5.11 [Y{SP(^{5-Me} pz)}(OTf) ₃] (11).....	170
6.5.12 [La{SP(^{5-Me} pz)}(OTf) ₃] (12)	172
6.5.13 [Eu{SP(^{5-Me} pz)}(OTf) ₃] (14)	174
6.5.14 [Lu{SP(^{5-Me} pz)}(OTf) ₃] (15)	175
6.5.15 SP(pydz) (L11).....	177
6.5.16 [Y{SP(pydz)}(OTf) ₃] (16)	179
6.5.17 [La{SP(pydz)}(OTf) ₃] (17)	180

6.5.18 [Sm{SP(pydz)}(OTf) ₃] (18)	181
6.5.19 [Eu{SP(pydz)}(OTf) ₃] (19)	182
6.5.20 [Lu{SP(pydz)}(OTf) ₃] (20)	183
6.5.21 SP(pydz) (L12)	184
6.5.22 [Y{SP(pydz)}(OTf) ₃] (21)	186
6.5.23 [Sm{SP(pydz)}(OTf) ₃] (23)	187
6.5.24 [Eu{SP(pydz)}(OTf) ₃] (24)	188
6.5.25 [Y{CH(py)}(OTf) ₃] (26)	190
6.5.27 [La{CH(py)}(OTf) ₃] (27)	192
6.5.28 [Sm{CH(py)}(OTf) ₃] (28)	193
6.5.29 [Eu{CH(py)}(OTf) ₃] (29)	194
6.5.30 [Lu{CH(py)}(OTf) ₃] (30)	195
7. Anhang	199
A Kristallstrukturdaten	200
B Abkürzungsverzeichnis	216
Literaturverzeichnis	218
Danksagung	235
Lebenslauf	239
Publikationsliste	241