

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhalt</b>	I
<b>1. Einleitung</b>	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 <i>f</i> -Elementchemie .....	15
<b>2. Aufgabenstellung</b>	17
<b>3. Thiophosphinsäuren der Tris(pyrazolyl)methylphosphane</b>	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 $\text{Tpm}^{\text{PPhCl}}$ .....	26
3.2.2 Untersuchungen zur Darstellung Tpm-basierter Dithiophosphinsäuren ....	27
3.2.2.1 Synthese und Charakterisierung von $\text{Tpm}^{\text{PPhClS}}$ .....	28
3.2.2.2 Reaktivitätsstudien an $\text{Tpm}^{\text{PPhCl}}$ und $\text{Tpm}^{\text{PPhClS}}$ .....	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 <sup>PiPr2S</sup> .....	39
3.2.4.4 Vorversuche zu den Koordinationseigenschaften von Tpm <sup>PiPr2S</sup> ...	40
3.3 Zusammenfassung .....	42
<b>4. Tripodale Ligandensysteme zur Koordination von <i>f</i>-Elementen</b>	<b>43</b>
4.1 Einleitung .....	43
4.1.1 Hydrazonbasierte tripodale Liganden.....	44
4.2 Darstellung <i>N</i> -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 <sub>3</sub> ) .....	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) ( <b>L8</b> ) .....	66
4.3.2.3 Diskussion der Molekülstruktur von <b>9</b> .....	72
4.3.2.4 Charakteristika der Seltenerdmetallkomplexstrukturen von SP( <sup>5</sup> -Me <sub>5</sub> pz) ( <b>L10</b> ).....	74
4.3.2.5 Diskussion der Molekülstruktur von <b>23</b> .....	77
4.3.2.6 Strukturelle Besonderheiten .....	78
4.3.3 NMR-Spektroskopie.....	79
4.3.3.1 <sup>89</sup> Y-NMR-Spektroskopie .....	84
4.3.3.2 NMR-Spektroskopische Untersuchungen an	

---

[La{SP( <sup>1</sup> -Me <sub>im</sub> )}(OTf) <sub>3</sub> ] .....	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 <sup>19</sup> 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 <b>26</b> .....	106
4.4.2.2 Molekülstruktur von <b>29</b> .....	108
4.4.2.3 Molekülstruktur von <b>30</b> .....	109
4.4.3 NMR-Spektroskopie .....	111
4.4.4 Hydrolyse der Seltenerdmetallkomplexe von <b>L13</b> am Beispiel von <b>27</b> ...	114
4.5 Studien zur selektiven Komplexierung von Seltenerdmetalltriflaten .....	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
<b>5. Zusammenfassung</b> .....	<b>130</b>
<b>6. Experimenteller Teil</b> .....	<b>135</b>
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 <sup>PPhCl</sup> ( <b>L1</b> ) .....	141
6.4.2 Tpm <sup>PPhCl(S)</sup> ( <b>L2</b> ) .....	143
6.4.3 Tpm <sup>PBu2</sup> ( <b>L3</b> ) .....	144
6.5.4 Tpm <sup>PiPr2</sup> ( <b>L4</b> ) .....	146
6.5.5 Tpm <sup>PPh2</sup> ( <b>L5</b> ).....	148
6.5.6 Tpm <sup>PBu2(S)</sup> ( <b>L6</b> ).....	150
6.5.7 Tpm <sup>PiPr2(S)</sup> ( <b>L7</b> ).....	152
6.5 Darstellungen der Schiffsche-Basenverbindungen.....	154
6.5.1 SP(im) ( <b>L8</b> ) .....	154
6.5.2 [Y{SP(im)}(OTf) <sub>3</sub> ] ( <b>1</b> ) .....	156
6.5.3 [La{SP(im)}(OTf) <sub>3</sub> ] ( <b>2</b> ).....	158
6.5.4 [Sm{SP(im)}(OTf) <sub>3</sub> ] ( <b>3</b> ).....	159
6.5.5 [Eu{SP(im)}(OTf) <sub>3</sub> ] ( <b>4</b> ) .....	161
6.5.6 [Lu{SP(im)}(OTf) <sub>3</sub> ] ( <b>5</b> ) .....	163
6.5.7 [Y{SP( <sup>1-Me</sup> im)}(OTf) <sub>3</sub> ] ( <b>6</b> ) .....	165
6.5.8 [La{SP( <sup>1-Me</sup> im)}(OTf) <sub>3</sub> ] ( <b>7</b> ).....	166
6.5.9 [Eu{SP( <sup>1-Me</sup> im)}(OTf) <sub>3</sub> ] ( <b>9</b> ).....	168
6.5.10 [Lu{SP( <sup>1-Me</sup> im)}(OTf) <sub>3</sub> ] ( <b>10</b> ).....	169
6.5.11 [Y{SP( <sup>5-Me</sup> pz)}(OTf) <sub>3</sub> ] ( <b>11</b> ).....	170
6.5.12 [La{SP( <sup>5-Me</sup> pz)}(OTf) <sub>3</sub> ] ( <b>12</b> ) .....	172
6.5.13 [Eu{SP( <sup>5-Me</sup> pz)}(OTf) <sub>3</sub> ] ( <b>14</b> ) .....	174
6.5.14 [Lu{SP( <sup>5-Me</sup> pz)}(OTf) <sub>3</sub> ] ( <b>15</b> ) .....	175
6.5.15 SP(pydz) ( <b>L11</b> ).....	177
6.5.16 [Y{SP(pydz)}(OTf) <sub>3</sub> ] ( <b>16</b> ) .....	179
6.5.17 [La{SP(pydz)}(OTf) <sub>3</sub> ] ( <b>17</b> ) .....	180

---

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