

Berichte aus der Chemie

Sabine Standfuß

**Alkali- und Seltenerd-Metall-Komplexe
eines Tetraaza-Makrocyclus als
homogene Katalysatoren**

Shaker Verlag
Aachen 2012

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2012)

Copyright Shaker Verlag 2012

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-1567-6

ISSN 0945-070X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Route für die Synthese des Aza-Makrocyclus (Me₃TACD)H entwickelt, verschiedene (Erd-)Alkali-(Me₃TACD)-Komplexe erhalten und die dargestellten Allyl/Alkyl-Seltenerd-(Me₃TACD)-Komplexe (Ln = Sc, Y, La und Ce) auf ihre katalytische Wirksamkeit bezüglich der Umsetzung von Furanderivaten sowie der Polymerisation von Olefinen getestet.

Über zwei Stufen (Formylierung und Reduktion) kann (Me₃TACD)H nach drei Tagen in einer Gesamtausbeute von mindestens 60% (hohe Reinheit) erhalten werden. Die Umsetzung mit dem Lithierungsmittel ⁿButyllithium liefert durch Variation des Stoffmengenverhältnisses (1 : 1, 2 : 3 und 1 : 2) die Produkte [Li(Me₃TACD)]₂, [Li₃(μ²-ⁿButyl)(Me₃TACD)₂] und [Li₄(μ²-ⁿButyl)₂(Me₃TACD)₂]. Sowohl das Vorliegen einer dimeren Struktur als auch Einlagerungen überschüssiger Lithierungsmittel konnten mittels Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden. Es handelt sich hierbei um bis zu viersprossige Leiterstrukturen mit den Zentren Li_{2+x}N₂C_x (x = 0–2).

Im Rahmen des Exzellenzclusters *Tailor-Made Fuels from Biomass* (TMFB, „Maßgeschneiderte Kraftstoffe aus Biomasse“) wurde die Umsetzung der Furan-derivate 2-Methylfuran, 2,5-Dimethylfuran, Furan und Furfural sowohl mit Phenylsilan als auch mit Wasserstoff unter Verwendung katalytischer Mengen von [MR₂(Me₃TACD)] (M = Sc, Y, La, Ce; R = CH₂SiMe₃, C₃H₅) und [Y(Me₃TACD)H₂]₃ untersucht. Die Hydrosilylierung von Furfural lieferte nach 7 min bei 25 °C die Additionsprodukte Bis(furan-2-methoxy)phenylsilan und Tris(furan-2-methoxy)phenylsilan, wobei das Produktverhältnis katalysatorabhängig ist. Die Hydrierung (5–7 bar) von Furfural lieferte eine unvollständige Reaktion zu den Produkten Furfurylalkohol und Furfuryl-2-furoat, wobei Umsatz und Produktverhältnis an den verwendeten Katalysator gebunden sind. Die Hydrierung von Furan bzw. 2-Methylfuran führte je zu Spuren (≤ 2%) von 2-Buten bzw. 2-Penten (*cis* : *trans*: ~ 1 : 1).

Die Synthesen von Tris(allyl)scandium, anionischer Tetra(allyl)scandium-Komplexe und kationischer Bis(allyl)scandium-Komplexe sind aufgeführt. Die Kristallstruktur von Tris(allyl)scandium weist zwei η³-koordinierte und einen η¹-koordinierten Allylliganden auf. In [Sc(C₃H₅)₂(THF)₃][BPh₄] sind die beide Allylliganden η³-koordiniert. Die katalytische Wirksamkeit (bezüglich der Polymerisation von Olefinen) eines kationischen Bis(allyl)scandium-Komplexes sowie die Umsetzung von Tris(allyl)scandium mit (Me₃TACD)H zu den Produkten [Sc(C₃H₅)₂(Me₃TACD)] und [Sc(η³-C₃H₅)(η¹-CH₂Ph)(Me₃TACD)] sind beschrieben.