

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

**Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
der RWTH Aachen University
zur Erlangung des akademischen Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation**

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin
Sabine Standfuß

aus Aachen

Berichter: Universitätsprofessor Dr. Jun Okuda
Universitätsprofessor Dr. A. Salzer

Tag der mündlichen Prüfung: 12.10.2012

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

Inhaltsverzeichnis

1. Allgemeine Einleitung	1
1.1. Kronenether	1
1.2. Heterocyclen	2
1.3. Aza-Makrocyclen und ihre Anwendungen	3
1.4. Aufgabenstellung	8
1.5. Literatur	9
2. Synthese und Charakterisierung von Leiterstrukturen	
dimerer Lithium-Me₃TACD-Komplexe^{1,2}	14
2.1. Einleitung	14
2.2. Synthese des Heterocyclus (Me ₃ TACD)H	17
2.2.1. Synthese von (Me ₃ TACD)H: Variante 1	18
2.2.2. Synthese von (Me ₃ TACD)H: Variante 2	19
2.2.3. Gegenüberstellung der Synthesemöglichkeiten	20
2.3. Synthese und Charakterisierung des Lithium-Me ₃ TACD-Komplexes	21
2.4. Einschub von einer Einheit ⁿ Butyllithium: Synthese und Charakterisierung	24
2.5. Einschub von zwei Einheiten ⁿ Butyllithium: Synthese und Charakterisierung	27
2.6. Synthese weiterer (Erd-)Alkali-(Me ₃ TACD)-Komplexe unter Verwendung von [Li ₂ (Me ₃ TACD) ₂]	29
2.7. Zusammenfassung	34
2.8. Experimenteller Teil	37
2.8.1. Synthese von (Me ₃ TACD)H	37
2.8.2. Synthese von [Li ₂ (Me ₃ TACD) ₂]	40
2.8.3. Synthese von [Li ₃ (ⁿ Butyl)(Me ₃ TACD) ₂]	41
2.8.4. Synthese von [Li ₄ (ⁿ Butyl) ₂ (Me ₃ TACD) ₂]	41
2.8.5. Synthese von [Ca(Me ₃ TACD) ₂]	42
2.8.6. Synthese von [K(Me ₃ TACD)] _n mittels [Li ₂ (Me ₃ TACD) ₂]	43
2.8.7. Versuchte Synthese von [(Me ₃ TACD)H · KI]	44
2.8.8. Synthese von [(Me ₃ TACD)H · NaI]	44
2.9. Literatur	45

3. Umsetzungen von Furanderivaten mittels Bis(alkyl)- oder Dihydrid-	
<u>Me₃TACD-Komplexen mit Phenylsilan oder Wasserstoff²</u>	50
3.1. Einleitung	50
3.2. Synthese verwendeter Katalysatoren	54
3.3. Umsetzung von Furanderivaten (I)	55
3.3.1. Hydrosilylierung von Furfural mit Phenylsilan	55
3.3.2. Hydrierungsversuche von Furanderivaten mit Phenylsilan	57
3.3.3. Hydrierungsversuche im Glas-Druckreaktor mit Yttrium-Komplexen	57
3.3.4. Hydrierungen in Druck-NMR Röhrrchen mit Bis(alkyl)- Me ₃ TACD-Komplexen von Yttrium bzw. Scandium	59
3.3.5. Wasserstoffübertragung von [Y(Me ₃ TACD)H ₂] ₃ auf Furfural	61
3.4. Zusammenfassung	63
3.5. Experimenteller Teil	65
3.5.1. Synthese verwendeter Katalysatoren inklusive Vorstufen	65
3.5.2. Umsetzung von Furanderivaten (I)	65
3.5.2.1. Hydrosilylierung von Furfural mit Phenylsilan	65
3.5.2.2. Hydrierungsversuche mit Phenylsilan	66
3.5.2.3. Hydrierungsversuche im Glas-Druckreaktor	67
3.5.2.4. Hydrierungen in Druck-NMR Röhrrchen mit Bis(alkyl)- Me ₃ TACD-Komplexen von Yttrium bzw. Scandium	69
3.5.2.5. Wasserstoffübertragung auf Furfural	72
3.6. Literatur	74
4. Hydrierung von Furanderivaten mit Bis(allyl)-Me₃TACD-Komplexen²	80
4.1. Einleitung	80
4.2. Synthese von Tris(allyl)lanthanoid-/ Bis(allyl)(Me₃TACD)- Komplexen	85
4.3. Umsetzung von Furanderivaten (II)	90
4.3.1. Hydrierung verschiedener Furanderivate in Druck-NMR-Röhrrchen mit [La(C ₃ H ₅) ₂ (Me ₃ TACD)]	90
4.3.2. Hydrierung verschiedener Furanderivate in Druck-NMR-Röhrrchen mit [Ce(C ₃ H ₅) ₂ (Me ₃ TACD)]	91
4.4. Zusammenfassung	93

4.5. Experimenteller Teil	95
4.5.1. Tris(allyl)lanthanoide und Bis(allyl)(Me ₃ TACD)-Komplexe	95
4.5.2. Umsetzung von Furanderivaten (II)	95
4.5.2.1. Hydrierung verschiedener Furanderivate in Druck-NMR-Röhrchen mit [La(C ₃ H ₅) ₂ (Me ₃ TACD)]	95
4.5.2.2. Hydrierung verschiedener Furanderivate in Druck-NMR-Röhrchen mit [Ce(C ₃ H ₅) ₂ (Me ₃ TACD)]	97
4.6. Literatur	99
<u>5. Neutrale, anionische und kationische Allyl-Komplexe von Scandium und Anwendung in der katalytischen Polymerisation von Styrol und 1,3-Butadien³</u>	103
5.1. Einleitung	103
5.2. Neutrale, anionische und kationische Allylscandium-Komplexe	105
5.2.1. Synthese von [NMe ₃ H][B(C ₆ H ₃ Cl ₂) ₄]	105
5.2.2. Neutrale Tris(allyl)scandium-Komplexe [Sc(C ₃ H ₅) ₃ (THF) _n]	105
5.2.3. Anionische Tetra(allyl)scandium-Komplexe	109
5.2.4. Kationische Bis(allyl)scandium-Komplexe	110
5.2.5. Synthese von [Sc(C ₃ H ₅) ₂ (Me ₃ TACD)]	113
5.2.6. CH-Bindungsaktivierung von Toluol	114
5.3. Polymerisationen mit [Sc(C₃H₅)₂(THF)_{2.25}][B(C₆F₅)₄] als Katalysator	116
5.3.1. Polymerisation von 1,3-Butadien	116
5.3.2. Polymerisation von Styrol bei 25 °C	118
5.3.3. Polymerisation von Styrol bei 50 °C	119
5.4. Zusammenfassung	120
5.5. Experimenteller Teil	122
5.5.1. Synthesevorschriften von Allylscandium-Komplexen	122
5.5.1.1. Startmaterialien	122
5.5.1.2. [Sc(C ₃ H ₅) ₃ (THF) _n]	122
5.5.1.3. [Sc(C ₃ H ₅) ₄] ⁻	124
5.5.1.4. [Sc(C ₃ H ₅) ₂ (THF) _n] ⁺	125
5.5.1.5. [Sc(C ₃ H ₅) ₂ (Me ₃ TACD)]	128
5.5.1.6. [Sc(η^3 -C ₃ H ₅)(η^1 -CH ₂ Ph)(Me ₃ TACD)]	128

5.5.2. Polymerisationen mit $[\text{Sc}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{THF})_{2,25}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	129
5.5.2.1. Polymerisation von 1,3-Butadien	129
5.5.2.2. Polymerisation von Styrol	129
5.6. Literatur	131
6. Allgemeine Zusammenfassung	134
7. Anhang	138
7.1. Allgemeine Arbeitstechniken und Analytik	138
7.1.1. Präparative Arbeiten	138
7.1.2. Apparaturen und Arbeitstechniken	138
7.1.3. Trocknung von Lösungsmitteln	139
7.1.4. Chemikalien	139
7.1.5. Kernresonanz-Spektroskopie	140
7.1.6. Gaschromatographie mit anschließender Massenspektroskopie	141
7.1.7. Gelpermeationschromatographie	141
7.1.8. Elementaranalyse	141
7.1.9. Einkristallstrukturanalyse	142
7.1.10. Kristalldaten/ Parameter von $[\text{Sc}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^1\text{-CH}_2\text{Ph})(\text{Me}_3\text{TACD})]$	143
7.2. Curriculum vitae	144
7.3. Index der Verbindungen	146

Auszüge sind publiziert:

¹ *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 2987–2991.

² *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 15014–15026.

³ *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 11441–11443.

Liste der verwendeten Abkürzungen

δ	chemische Verschiebung
\emptyset	durchschnittlich
acac	Acetylacetonat-Anion, $[\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]^-$
$^n\text{BuLi}$	Butyllithium
$^t\text{BuLi}$	<i>tertiäres</i> Butyllithium
C_6D_6	deutერიertes Benzol
CN	Koordinationszahl (engl.: <i>coordination number</i>)
Cp	Cyclopentadienyl, (C_5H_5)
Cp^*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl, (C_5Me_5)
Cp'	1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadienyl, ($\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$)
Cp''	2,3,4,5-Tetramethyl-1-(trimethylsilyl)cyclopentadienyl, ($\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3$)
Cp'''	2,3,4,5-Tetramethyl-1-(pyridyl)cyclopentadienyl ($\text{C}_5\text{Me}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$)
$\text{Cp}^{t\text{Bu}}$	t Butylcyclopentadienyl, (C_5^tBuH_4)
Cyclam	1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (rationell: [14]aneN ₄)
Cyclen	1,4,7,10-Tetraazacyclododecan (rationell: [12]aneN ₄): TACD
d	Dublett
DCM	Dichlormethan, CH_2Cl_2
DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl.: <i>density functional theory</i>)
DMA	Dimethylacetamid, $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{NC}(\text{O})\text{CH}_3]$
equiv.	Äquivalent(e) (engl.: <i>equivalents</i>)
EtOH	Ethanol
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
H ₄ DOTA	1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-1,4,7,10-tetraessigsäure
H ₆ PrP9	1,4,7-Triazacyclononan-1,4,7-tri(2-carboxyethyl)methylphosphin-säure
HMF	5-Hydroxymethylfurfural
IL	ionische Verbindungen (reine Substanzen), die als Lösungsmittel fungieren können, da deren Schmelzpunkte unter 100 °C (meist unter 25 °C) liegen (engl.: <i>ionic liquids</i>)
$^nJ_{\text{AB}}$	J = Kopplungskonstante, n = Anzahl der Bindungen zwischen den Kopplungspartnern, AB = Natur der Kopplungspartner
KO^tBu	Kalium- <i>tert</i> -butanolat

$[\text{Li}(\text{Pr}_2\text{TACN})]_2$	1,4-Di(<i>iso</i> -propyl)-1,4,7-triazacyclononan
Ln	Seltenerdmetall (Gruppe 3, <i>f</i> -Block-Metall; Sc, Y, La; Ce–Lu)
Lsg.	Lösung
M	mol/ L
M	Metall
\bar{M}_n	zahlengemittelte molare Masse
\bar{M}_p	Maximum der Molekulargewichtsverteilung
\bar{M}_w	massengemittelte molare Masse
m	Multipllett
MAO	Methylaluminoxan, $[\text{Al}(\text{CH}_3)_x\text{O}_y]_n$
Me	Methyl, $-\text{CH}_3$
(Me_3TACD)H	1,4,7-Trimethyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan
$\text{Me}_3\text{Ts-TACD}$	1,4,7-Trimethyl-10-tosyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan
MP2	Møller-Plesset Störungstheorie, 2. Ordnung (engl.: <i>perturbation theory</i>)
MS	Massenspektroskopie/ Massenspektrum
NEt_3	Triethylamin, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$
PDI	Polydispersität = \bar{M}_w / \bar{M}_n , (engl.: <i>polydispersity index</i>)
Ph	Phenyl, $-\text{C}_6\text{H}_5$
PLA	Polylactid
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
q	Quartett
quint	Quintett
rpm	Umdrehungen pro Minute, (engl.: <i>rounds per minute</i>)
s	Singulett
sept	Septett
t	Triplett
TACD	Cyclen
TACN	1,4,7-Triazacyclononan (rationell: $[\text{9}]_{\text{aneN}_3}$)
$\text{THF}(-d_8)$	(deutiertes) Tetrahydrofuran
TIBA	Tris(<i>iso</i> -butyl)aluminium, $[\text{Al}(\text{CH}_2\text{CHMe}_2)_3]$
TMEDA	<i>N, N, N', N'</i> -Tetramethylethylendiamin
$\text{Tol-}d_8$	deutiertes Toluol
TsCl	<i>para</i> -Toluolsulfonsäurechlorid
Ts-TACD	1-Tosyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan
TMS	Tetramethylsilan
VR	Versuchsreihe