



Paul Benndorf (Autor)

# **Chirale Amidinat-Liganden in der Koordinationschemie der Lanthanoide, des Zinks und des Rheniums und Lanthanoid-Komplexe mit Triazacyclononan-verbrückten Trisarylhydroxid-Liganden**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/642>

Copyright:  
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany  
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1. Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Lanthanoide</b> .....	<b>1</b>
1.1.1 Einführung .....	1
1.1.2 Lanthanoide in der Katalyse .....	2
<b>1.2 Amidinate</b> .....	<b>5</b>
<b>1.3 Zink</b> .....	<b>7</b>
<b>1.4 Organorhenium(VII)oxid</b> .....	<b>7</b>
<b>1.5 Triazacyclononan-verbrückte Trisarylhydroxid-Liganden ((<sup>R</sup>ArOH)<sub>3</sub>tacn)</b> .....	<b>9</b>
<b>2. Aufgabenstellung</b> .....	<b>10</b>
<b>3. Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>11</b>
<b>3.1 Synthese der chiralen Amidine und Amidinate</b> .....	<b>11</b>
3.1.1 Synthese von ( <i>S,S</i> )- bzw. ( <i>R,R</i> )- <i>N,N'</i> -Bis-(1-phenylethyl)benzamidin (( <i>S</i> )- bzw. ( <i>R</i> )-PEBA) .....	11
3.1.2 Synthese von <i>N,N'</i> -Bis-(( <i>S</i> )-1-phenylethyl) <i>tert</i> -butylamidin (( <i>S</i> )-HPETA).....	14
3.1.3 Synthese von Lithium- <i>N,N'</i> -Bis-(( <i>S</i> )-1-phenylethyl) <i>tert</i> -butylamidinat (( <i>S</i> )-LiPETA).....	15
3.1.4 Synthese von Lithium- <i>N,N'</i> -Bis-(( <i>S</i> )-1-phenylethyl)benzamidinat (( <i>S</i> )-LiPEBA) .....	17
3.1.5 Synthese von Kalium- <i>N,N'</i> -Bis-(1-phenylethyl)benzamidinat (( <i>S</i> )-KPEBA) .....	18
<b>3.2 Chirale Amidinat-Komplexe der Lanthanoide</b> .....	<b>21</b>
3.2.1 Monoamidinat-Lanthanoid-Komplexe .....	21
3.2.2 Trisamidinat-Lanthanoid-Komplexe .....	25
3.2.3 Bisamidinat-Lanthanoid-Komplexe .....	27
3.2.3.1 [(PEBA) <sub>2</sub> LnCl] <sub>2</sub> -Komplexe.....	27
3.2.3.2 [{( <i>S</i> )-PETA} <sub>2</sub> LnCl]-Komplexe.....	31
3.2.3.3 Derivatisierung der Bisamidinat-Lanthanoid-Komplexe .....	35
<b>3.3 Amidinat-Zink-Komplexe</b> .....	<b>38</b>
<b>3.4 Amidinat-Rhenium(VII)oxid-Komplexe</b> .....	<b>48</b>
<b>3.5 Triazacyclononan-verbrückte Trisarylhydroxid-Liganden in der Lanthanoid-Chemie</b>	<b>51</b>
<b>4. Experimenteller Teil</b> .....	<b>57</b>
<b>4.1. Allgemeines</b> .....	<b>57</b>
<b>4.2 Synthesevorschriften und Analytik</b> .....	<b>59</b>
4.2.1. Darstellung der Liganden .....	59
4.2.1.1 ( <i>R,R</i> )- bzw. ( <i>S,S</i> )- <i>N,N'</i> -Bis-(1-phenylethyl)benzamidin (( <i>R</i> )- bzw. ( <i>S</i> )-HPEBA) ..	59
4.2.1.2 <i>N,N'</i> -Bis-(( <i>S</i> )-1-phenylethyl) <i>tert</i> -butylamidin (( <i>S</i> )-HPETA) .....	60
4.2.1.3 Bis-(mesityl)benzamidin (HMBA) .....	62
4.2.1.4 (( <i>S</i> )-1-Phenylethyl)carbodiimid (( <i>S</i> )-PEC) .....	62
4.2.2. Darstellung der Lithium- und Kaliumverbindungen.....	63
4.2.2.1 Lithium- <i>N,N'</i> -Bis-(( <i>S</i> )-1-phenylethyl)benzamidinat (( <i>S</i> )-LiPEBA).....	63
4.2.2.2 Kalium- <i>N,N'</i> -Bis-(( <i>S</i> )-1-phenylethyl)benzamidinat (( <i>S</i> )-KPEBA) .....	64

4.2.2.3 Lithium- <i>N,N'</i> -Bis-(( <i>S</i> )-1-phenylethyl) <i>tert</i> -butylamidinat (( <i>S</i> )-LiPETA) .....	64
4.2.3. Darstellung der Monoamidinat-Lanthanoid-Komplexe .....	65
4.2.3.1 Allgemeine Synthesevorschrift für [(PEBA) <sub>2</sub> LnCl <sub>2</sub> (THF) <sub><i>n</i></sub> ] .....	65
4.2.3.2 [{( <i>S</i> )-PEBA} <sub>2</sub> LuCl <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub> ] ( <b>1</b> ) .....	65
4.2.3.3 [{( <i>S</i> )-PEBA} <sub>2</sub> YbCl <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub> ] ( <b>2</b> ) .....	65
4.2.3.4 [(PEBA)SmCl <sub>2</sub> (THF) <sub>3</sub> ] ( <b>3</b> ) .....	66
4.2.4. Darstellung des Trisamidinat-Lanthanoid-Komplexes .....	66
4.2.4.1 [{( <i>S</i> )-PEBA} <sub>3</sub> Sm] ( <b>4</b> ) .....	66
4.2.5. Darstellung der Bisamidinat-Lanthanoid-Komplexe .....	66
4.2.5.1 Allgemeine Synthesevorschrift für [(PEBA) <sub>2</sub> LnCl] <sub>2</sub> .....	66
4.2.5.2 [{( <i>S</i> )-PEBA} <sub>2</sub> LuCl] <sub>2</sub> ( <b>5</b> ) .....	67
4.2.5.3 [{( <i>S</i> )-PEBA} <sub>2</sub> YbCl] <sub>2</sub> ( <b>6</b> ) .....	67
4.2.5.4 [(PEBA) <sub>2</sub> ErCl] <sub>2</sub> ( <b>7</b> ) .....	67
4.2.5.5 [{( <i>S</i> )-PEBA} <sub>2</sub> SmCl] <sub>2</sub> ( <b>8</b> ) .....	68
4.2.5.6 [{( <i>S</i> )-PETA} <sub>2</sub> LuCl] <sub>2</sub> ( <b>9</b> ) .....	68
4.2.5.7 [{( <i>S</i> )-PETA} <sub>2</sub> Sm(μ-Cl) <sub>2</sub> Li(THF) <sub>2</sub> ] ( <b>10</b> ) .....	69
4.2.5.8 [{( <i>S</i> )-PEBA} <sub>2</sub> Lu(BTSA)] ( <b>11</b> ) .....	69
4.2.6. Darstellung der Amidinat-Zink-Komplexe .....	70
4.2.6.1 [( <i>S</i> )-(PEBA) <sub>2</sub> (μ- <i>S</i> )-PEBA)Zn <sub>2</sub> (μ-OH)] ( <b>12</b> ) .....	70
4.2.6.2 [( <i>S</i> )-(PEBA) <sub>2</sub> (μ- <i>S</i> )-PEBA)Zn <sub>2</sub> (μ-Cl)] ( <b>13</b> ) .....	70
4.2.6.3 [(MBA) <sub>2</sub> Zn] ( <b>14</b> ) .....	71
4.2.7. Darstellung der Amidinat-Rhenium-Komplexe .....	71
4.2.7.1 [(MBA)ReO <sub>3</sub> ] ( <b>15</b> ) .....	71
4.2.7.2 [( <i>S</i> )-PEBA)ReO <sub>3</sub> ] ( <b>16</b> ) .....	72
4.2.8. Darstellung der [( <sup><i>R</i></sup> ArO) <sub>3</sub> tacn]Ln]-Verbindungen .....	73
4.2.8.1 Allgemeine Synthesevorschrift für [{( <sup><i>t</i>Bu</sup> ArO) <sub>3</sub> tacn}Ln] .....	73
4.2.8.2 [{( <sup><i>t</i>Bu</sup> ArO) <sub>3</sub> tacn}Lu] ( <b>17</b> ) .....	73
4.2.8.3 [{( <sup><i>t</i>Bu</sup> ArO) <sub>3</sub> tacn}Sm] ( <b>18</b> ) .....	73
4.2.8.4 [{( <sup><i>t</i>Bu</sup> ArO) <sub>3</sub> tacn}Eu] ( <b>19</b> ) .....	74
4.2.8.5 [{( <sup><i>t</i>Bu</sup> ArO) <sub>3</sub> tacn}Sm(NCCH <sub>3</sub> )] ( <b>20</b> ) .....	74
4.2.8.6 [{( <sup><i>Ad</i></sup> ArO) <sub>3</sub> tacn}Sm] ( <b>21</b> ) .....	75
<b>4.3. Kristallstrukturuntersuchungen .....</b>	<b>76</b>
4.3.1. Datensammlung und Verfeinerung .....	76
4.3.2 Daten zu den Kristallstrukturanalysen .....	77
4.3.2.1 <i>N,N'</i> -Bis-(( <i>R</i> )-1-phenylethyl)benzamidin ( <i>R</i> )- HPEBA .....	77
4.3.2.2 <i>N,N'</i> -Bis-(( <i>S</i> )-1-phenylethyl) <i>tert</i> -butylamidinhydrochlorid (( <i>S</i> )-HPETA·HCl) .....	77
4.3.2.3 Bis(mesityl)benzamidin (HMBA) .....	78
4.3.2.4 Kalium- <i>N,N'</i> -Bis-(1-phenylethyl)benzamidinat (KPEBA) .....	78
4.3.2.5 [{( <i>S</i> )-PEBA} <sub>2</sub> LuCl <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub> ] ( <b>1</b> ) .....	79
4.3.2.6 [{( <i>S</i> )-PEBA} <sub>2</sub> YbCl <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub> ] ( <b>2</b> ) .....	79
4.3.2.7 [(PEBA)SmCl <sub>2</sub> (THF) <sub>3</sub> ] ( <b>3</b> ) .....	80
4.3.2.8 [{( <i>S</i> )-PEBA} <sub>3</sub> Sm] ( <b>4</b> ) .....	80
4.3.2.9 [{( <i>S</i> )-PEBA} <sub>2</sub> LuCl] <sub>2</sub> ( <b>5</b> ) .....	81
4.3.2.10 [{( <i>S</i> )-PEBA} <sub>2</sub> YbCl] <sub>2</sub> ( <b>6</b> ) .....	81
4.3.2.11 [(PEBA) <sub>2</sub> ErCl] <sub>2</sub> ( <b>7</b> ) .....	82
4.3.2.12 [{( <i>S</i> )-PEBA} <sub>2</sub> SmCl] <sub>2</sub> ( <b>8</b> ) .....	82

4.3.2.13 [{{(S)-PETA}} <sub>2</sub> LuCl] <sub>2</sub> ( <b>9</b> ) .....	83
4.3.2.14 [{{(S)-PETA}} <sub>2</sub> Sm(μ-Cl) <sub>2</sub> Li(THF) <sub>2</sub> ] ( <b>10</b> ) .....	83
4.3.2.15 [{{(S)-PETA}} <sub>2</sub> Lu(BTSA)] ( <b>11</b> ) .....	84
4.3.2.16 [{{(S)-PEBA}} <sub>2</sub> {{(S)-μ-PEBA}}Zn <sub>2</sub> (μ-OH)] ( <b>12</b> ) .....	84
4.3.2.17 [{{(S)-PEBA}} <sub>2</sub> {{(S)-μ-PEBA}}Zn <sub>2</sub> (μ-Cl)] ( <b>13</b> ) .....	85
4.3.2.18 [(MBA) <sub>2</sub> Zn] ( <b>14</b> ) .....	85
4.3.2.19 [(MBA)ReO <sub>3</sub> ] ( <b>15</b> ) .....	86
4.3.2.20 [{{ <sup>t</sup> Bu}ArO} <sub>3</sub> tacn}Lu] ( <b>17</b> ) .....	86
4.3.2.21 [{{ <sup>t</sup> Bu}ArO} <sub>3</sub> tacn}Sm] ( <b>18</b> ) .....	87
4.3.2.22 [{{ <sup>t</sup> Bu}ArO} <sub>3</sub> tacn}Eu] ( <b>19</b> ) .....	87
4.3.2.23 [{{ <sup>t</sup> Bu}ArO} <sub>3</sub> tacn}Sm(NCCH <sub>3</sub> )] ( <b>20</b> ) .....	88
4.3.2.24 [{{ <sup>Ad</sup> }ArO} <sub>3</sub> tacn}Sm] ( <b>21</b> ) .....	88
<b>5. Zusammenfassung (Summary) .....</b>	<b>89</b>
<b>5.1. Zusammenfassung .....</b>	<b>89</b>
<b>5.2. Summary .....</b>	<b>92</b>
<b>6. Literatur .....</b>	<b>95</b>
<b>7. Anhang .....</b>	<b>100</b>
<b>7.1. Verwendete Abkürzungen .....</b>	<b>100</b>
<b>7.2. Persönliche Angaben .....</b>	<b>102</b>
7.2.1. Lebenslauf .....	102
7.2.2. Publikationen .....	104