

Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinate:
Eine neue Generation von Lewis-sauren Katalysatoren

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Michaela Katharina Meyer
aus Krefeld

Düsseldorf, Juni 2013

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie,
Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematischen-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Walter Frank

Korreferent: Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 18.07.2013

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Januar 2009 bis Februar 2013 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von Prof. Dr. W. Frank durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Walter Frank danke ich für die interessante Aufgabenstellung, für die stete Unterstützung und für den mir gewährten Freiraum bei der Erstellung dieser Arbeit.

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile der vorliegenden Arbeit bereits veröffentlicht:

M. K. Meyer, P. Barthen, W. Frank, N. Ignetyev, *Synthese von Seltenerdmetall-bis(perfluoralkyl)phosphinaten und ihre Anwendung in der Katalyse*, **2013**, zum Patent angemeldet, Merck Patent GmbH, Darmstadt.

*„Geduld kann man erwerben, indem man auf
das Endziel blickt und erkennt, wie notwendig
die Zwischenstufen sein müssen.“*

Lord Robert Baden-Powell

Danksagung

Bei Herrn Prof. Dr. Walter Frank bedanke ich mich für die stete Unterstützung während meiner Promotion, seine Diskussionsbereitschaft, sowie den mir gewährten Freiraum bei der Erstellung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Christian Ganter danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Mein herzlicher Dank gilt Dr. Peter Barthen für seine lehrreiche und intensive Betreuung und seine stets offene Tür.

Bei Herrn Nikolai Ignat'ev bedanke ich mich für den Impuls zu dieser Arbeit, sowie die Anregungen im Verlauf der Arbeit.

Der Firma Merck KGaA danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Meinen aktuellen und ehemaligen Kollegen aus dem „Merck-Projekt“, Dr. Karsten Koppe, Dr. Christoph Breistenstein, Dr. Vural Bilir, Dr. Myroslav Vysotsky, Dr. Bozena Bittner, Dr. Alexander Jablonka, Dr. Jan Sprenger und Prof. Dr. Maik Finze danke ich für viele hilfreiche Diskussionen und Hilfestellungen bei der Laborarbeit, sowie die angenehme Atmosphäre im Labor und auf Tagungen.

Für die technische Beratung und Unterstützung, Hilfe bei Computerproblemen, die Durchführung von Elementaranalysen, Thermoanalysen, Röntgenbeugungsexperimenten, sowie die Aufnahme von Schwingungsspektren, danke ich E. Hammes, K. Skierkovska, P. Roloff, D. Dethmann und Dr. W. Poll. Mein Dank geht auch an Dr. Guido Reiß u.a. für die Hilfestellung bei kristallographischen Fragen.

Danke an alle Arbeitskollegen, die die Zeit mit einer tollen Atmosphäre gefüllt und mit schönen Gesprächen bereichert haben. Danke an die meine ehemaligen „Mitbewohner“ im „Mädchenzimmers“, Vivian Verheyen, und Sarah Wallus, meine derzeitigen und ehemaligen Mitbewohner im „Kinderzimmer“, Nne Meyer, Christos Nikolaou, Alexander Jablonka, Georgi Genchev, Sven Parizek und Daniel Buhl, sowie meinen Kollegen Melanie Seidemann, Bernd Bredenhagen, Nina van Gellecom, Cora Helmbrecht, Verena Breuers, Thomas Trella, Andreas Kühne, Alexander Himmelsbach, Christian Müller, Alexandra Atatrah, Alexandra Schaap, Julia Volk, Sascha Schloots, Martin van Megen, Jan van Megen, Stefan Jörgens, Sara Bajorat, Lukas Belter, Hülya Gün, Thomas Hahn, Thorsten Meier, Andre Schäfer, Szymon Konietzka und Gabriella Antonicelli.

Besonders möchte ich natürlich meiner Familie danken. Ihr habt mich stets unterstützt und an mich geglaubt. Danke!

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
1. Einleitung	1
1.1 Seltenerdmetalle und ihre Komplexchemie	1
1.2 Vom Trialkylphosphin zur Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure.....	3
1.3 Anwendungen von Phosphinsäuren und Phosphinaten	5
1.4 Bekannte Festkörperstrukturen und Bindungsmodi.....	5
1.5 Ionische Flüssigkeiten als Lösemittel für die homogene Katalyse	10
2. Problemstellung	13
3. Synthese und stoffliche Charakterisierung	14
3.1 Synthese und Charakterisierung der Seltenerdmetall(III)-tris[bis- (pentafluorethyl)phosphinate].....	14
3.1.1 Herstellung der Seltenerdmetall-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinate]	14
3.1.2 Löslichkeitseigenschaften der Seltenerdmetall(III)-tris[bis(pentafluorethyl)- phosphinate]	15
3.1.3 Der Verteilungskoeffizient im System <i>n</i> -Octanol-Wasser	16
3.1.4 Differenz-Thermo-Analyse (DTA)/ Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) ...	20
3.1.5 NMR-Spektroskopie.....	24
3.1.6 Infrarot- und Raman-Schwingungsspektroskopie	24
3.1.7 Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an Bis(pentafluorethyl)- phosphinaten	29
3.2 Überblick.....	36
4. Strukturelle Untersuchungen der Festkörper	38
4.1 Wasserfreie Seltenerdmetall-tris(μ_2 -bis(pentafluorethyl)phosphinate)	38
<i>catena-Poly[tris(μ_2-bis(pentafluorethyl)phosphinato($\kappa O:\kappa O'$))-seltenerdmetall(III)]</i>	38
4.2 Lösemittelhaltige Salze	46
4.2.1 Pentaqua-seltenerdmetall(III)-tris(bis(pentafluorethyl)phosphinat) – Wasser..	46
4.2.2 Pentaqua-yttrium(III)-tris(bis(pentafluorethyl)phosphinat) – Wasser – Acetonitril (1/1/1)	52
4.2.3 Triaqua-dysprosium(III)-tris(bis(pentafluorethyl)phosphinat)	58
4.2.4 Weitere Seltenerdmetall-Festkörperstrukturen	60
4.3 Überblick.....	61
5. Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften	63
5.1 Kondensation von Indol mit Benzaldehyd.....	65
5.2 Methanolyse	68

Inhaltsverzeichnis

5.3	Mukaiyama-Aldol-Reaktion	70
5.4	Friedel-Crafts-Alkylierung	73
5.5	Friedel-Crafts-Acylierung	78
5.6	Mannich-Reaktion	81
5.7	Diels-Alder-Reaktion	83
5.8	Aza-Diels-Alder-Reaktion	86
5.9	Michael-Reaktion	89
5.10	Überblick	91
6.	Abkürzungsverzeichnis.....	92
7.	Experimenteller Teil.....	93
7.1	Arbeitstechniken und Analyseverfahren	93
7.2	Ausgangsverbindungen	93
7.3	Analyseverfahren	96
7.3.1	NMR-Spektroskopie.....	96
7.3.2	Infrarot- und Raman-Spektroskopie	97
7.3.3	Dynamic scanning calorimetry (DSC)/Differenz-Thermo-Analyse (DTA).....	98
7.3.4	Schmelzpunktbestimmung	98
7.3.5	Elementaranalyse	99
7.3.6	Energiedispersive Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie (EDAX).....	99
7.3.7	Fluoreszenz-Spektroskopie.....	100
7.3.8	Massenspektrometrie	100
7.3.9	Röntgenstrukturanalyse	100
7.3.10	Geräte- und Programmverzeichnis	101
7.4	Synthesvorschriften.....	103
7.4.1	Herstellung von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure ^[35]	103
7.4.2	Herstellung und Charakterisierung von Kalium-[bis(pentafluorethyl)-phosphinat] 1 103	
7.4.3	Herstellung und Charakterisierung der Seltenerdmetall-tris[bis(pentafluor- ethyl)phosphinate].....	104
7.4.4	Kristallisation und Charakterisierung verschiedener Seltenerdmetall(III)- tris[bis(pentafluorethyl)phosphinate].....	126
7.5	Untersuchungen zum Lösungsverhalten	132
7.6	Der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient der Seltenerdmetall-phosphinate.....	133
7.7	Untersuchung der katalytischen Eigenschaften der Seltenerdmetall(III)- tris[bis(pentafluorethyl)phosphinate].....	138
7.7.1	Kondensationsreaktion von Indol mit Benzaldehyd	138
7.7.2	Methanolyse von Alkylacetaten.....	145

Inhaltsverzeichnis

7.7.3	Mukaiyama Aldol-Reaktion	153
7.7.4	Friedel-Crafts-Alkylierung an Anisol	166
7.7.5	Friedel-Crafts-Alkylierung an Durol	170
7.7.6	Friedel-Crafts-Acylierung mit Essigsäureanhydrid	172
7.7.7	Friedel-Crafts-Acylierung in [EMIM][(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂]	178
7.7.8	Friedel-Crafts-Acylierung mit Essigsäurechlorid	179
7.7.9	Hydrolyse von [EMIM][FAP]	180
7.7.10	Mannich-Reaktion	181
7.7.11	Diels-Alder-Reaktion mit Methylvinylketon	187
7.7.12	Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid	192
7.7.13	Aza-Diels-Alder-Reaktion	195
7.7.14	Michael-Reaktion	201
8.	Zusammenfassung	206
9.	Summary	209
10.	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	212
11.	Literaturverzeichnis	219
12.	Anhang	226

Einleitung

1. Einleitung

1.1 Seltenerdmetalle und ihre Komplexchemie

Die sogenannten Seltenerdmetalle umfassen die Lanthanoide, d.h. die Elemente Cer bis Lutetium, sowie die drei Elemente der 3. Gruppe des Periodensystems, Scandium, Yttrium und Lanthan. Die stabilste Oxidationsstufe dieser Elemente ist +III. Allerdings können die jeweils benachbarten Elemente zu den stabilsten Konfigurationen, wie Lanthan (nichtbesetzte f-Schale), Gadolinium (halbbesetzte f-Schale) und Lutetium (vollbesetzte f-Schale) durch Elektronenabgabe in der Oxidationsstufe +IV oder durch Elektronenaufnahme in der Oxidationsstufe +II vorliegen. Die Elektronenkonfigurationen der dreiwertigen Lanthanoidkationen ist $[Xe]4f^n$, die f-Orbitale sind durch die 5s- und 5p-Orbitale gegenüber Ligandeneinflüssen abgeschirmt. Diese Besonderheit der f-Orbitale beeinflusst sowohl die elektronischen als auch die koordinativen Eigenschaften der Lanthanoidkationen. Die steigende Kernladungszahl wird durch die 4f-Elektronen nur unzureichend abgeschirmt, wodurch die energetisch tiefer liegenden 5s- und 5p-Elektronen eine größere Kernanziehung erfahren. Dieser Effekt wird mit dem Begriff Lanthanoidenkontraktion benannt. Die Betrachtung der Radien der dreiwertigen Ionen der 3. Gruppe zeigt, dass die Ionenradien von Yttrium und Lanthan im Bereich der Ionenradien der Lanthanoide liegen. Dies zeigt sich auch in einer analogen chemischen Reaktivität. So ist die Reduktionswirkung der Metalle mit der des Magnesiums vergleichbar. Im weiteren Textverlauf werden hier die 17 Elemente (siehe Tabelle 1) unter dem Begriff Seltenerdmetall (SE) zusammengefasst.

Tabelle 1: Effektive Ionenradien für die dreiwertigen Seltenerdmetallkationen in der Koordinationszahl 6

SE ³⁺ /KZ 6	r [ppm]	SE ³⁺ /KZ 6	r [ppm]
Sc ³⁺	74.5	Gd ³⁺	93.8
Y ³⁺	90.0	Tb ³⁺	92.3
La ³⁺	103.2	Dy ³⁺	91.2
Ce ³⁺	101.0	Ho ³⁺	90.1
Pr ³⁺	99.0	Er ³⁺	89.0
Nd ³⁺	98.3	Tm ³⁺	88.0
Pm ³⁺	97.0	Yb ³⁺	86.8
Sm ³⁺	95.8	Lu ³⁺	86.1
Eu ³⁺	94.7		

Einleitung

Die ersten Untersuchungen zur Komplexchemie der Seltenerdmetalle fanden im Zusammenhang mit der Entwicklung von Trennungs- und Reinigungsverfahren in den 1950er Jahren statt. Die untersuchten Verbindungen besitzen in den meisten Fällen Liganden mit Sauerstoff- oder ein Stickstoff-Donoratomen. Die Arbeiten konzentrierten sich auf die Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten und Verteilungskoeffizienten. In den folgenden Jahrzehnten erlangten Seltenerdmetallkomplexe Bedeutung als Lasermaterialien und Fluorophore. Als Beispiel ist der lanthanoid-dotierte YAG-Laser (**Y**ttrium-**A**luminium-**G**ranat, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) zu nennen. Hierbei handelt es sich um Festkörperlaser. Im Wirtsgitter des YAG-Kristalls werden ca. 1% der Y^{3+} -Ionen durch dreiwertige Ionen des Neodyms, Holmiums oder Ytterbiums ersetzt. Durch die verschiedenen Dotanden ist es möglich die Emissionswellenlänge des Lasers zu verändern. Neodym-dotierte YAG-Laser-Kristalle emittieren infrarote Strahlung mit der Wellenlänge 1064 nm. Die Emissionswellenlänge für Holmium-dotierte YAG-Laser-Kristalle liegt bei 2123 nm und für Ytterbium-dotierte bei 1030 nm. Das am vielfältigsten verwendete Lasermaterial ist der Neodym-dotierte YAG-Kristall^[1]. Der Nd:YAG-Laser ist einer der wichtigsten Lasertypen für Wissenschaft und Technik speziell für Anwendungen in der Meßtechnik, Materialbearbeitung, Medizin und Spektroskopie. Eine weitere Anwendung finden Lanthanoide als NMR-Shift-Reagenzien^[2]. Diese Lanthanoid-Shift-Reagenzien, LSR, sind Komplexe dreiwertiger Lanthanoid-Ionen mit drei β -Dionaten. LSR sind harte Lewis-Säuren und besitzen in der Koordinationssphäre des Kations freie Koordinationsstellen, an die Lewis-basische Liganden gebunden werden können. Relativ zur NMR-Zeitskala besitzen die gebildeten Komplexe eine kurze Lebensdauer und zeigen einen schnellen Ligandenaustausch. Dadurch ist nur ein Durchschnittssignal zu ermitteln, dessen Position im Spektrum vom Unterschied der chemischen Verschiebung ($\Delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{frei}}$) und von der relativen molaren Zusammensetzung der Komponenten abhängt. Zwei der häufigsten eingesetzten Dionate sind dpm^[3] (dipivaloylmethanato) und fod^[4, 5] (1,1,1,2,2,3,3-heptafluor-7,7-dimethyl-4,6-octandionato). LSR werden zur Spektrenvereinfachung eingesetzt, d.b. durch die Komplexierung mit dem Shift-Reagenz kann bei überlappenden Signalen eine vollständige Separierung der Signale erreicht werden. Desweiteren lässt sich mit Hilfe von chiralen LSR, wie tfc-Komplexen^[6] (3-trifluoracetylcamphorato) feststellen, ob eine chirale Verbindung als Racemat oder nicht racemisches Gemisch vorliegt. Auch in biologischen Systemen können die Seltenerdmetalle durch die Ähnlichkeit in Größe und Bindungseigenschaften mit den Alkali- und Erdalkalimetalle diesen an Bindungsstellen ersetzen. Über die spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften der Seltenerdmetalle können Erkenntnisse über die Bindungsstellen erhalten werden. In neueren Techniken werden Lanthanoidkomplexe als Sonden eingesetzt. In der Kernspintomographie werden zum Beispiel die magnetischen

Einleitung

Eigenschaften genutzt und bei Fluorescence Resonance Energy Transfer sind die Fluorenzeigenschaften von Bedeutung.

1.2 Vom Trialkylphosphin zur Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure

Ausgangsverbindung für die Synthese der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren sind Difluor-tris(perfluoralkyl)phosphorane, welche durch elektrochemische Fluorierung (Simons Prozess) von Trialkylphosphinen in wasserfreier Fluorwasserstoffsäure hergestellt werden^[7-9]. Als Nebenprodukte fallen hauptsächlich Phosphorpentafluorid und Alkanfluoride an, die eine weitere Verwendung als Treibgase, Lösemittel oder Synthesebausteine finden. Die elektrochemische Fluorierung ist ein heterogener Prozess, welcher an der Nickel-Anode der Elektrochemischen Zelle stattfindet. Ein wichtiger Schritt ist die Oxidation von Ni⁰ an der Oberfläche der Anode mit aHF zu NiF₃. NiF₃ fungiert weiter als Fluorierungsmittel. Der Simons Prozess ist eine schrittweise Fluorierung bei der alle möglichen teilfluorierten Verbindungen auf dem Weg von der Ausgangsverbindung bis zum vollständig fluorierten Produkt erhalten werden können.

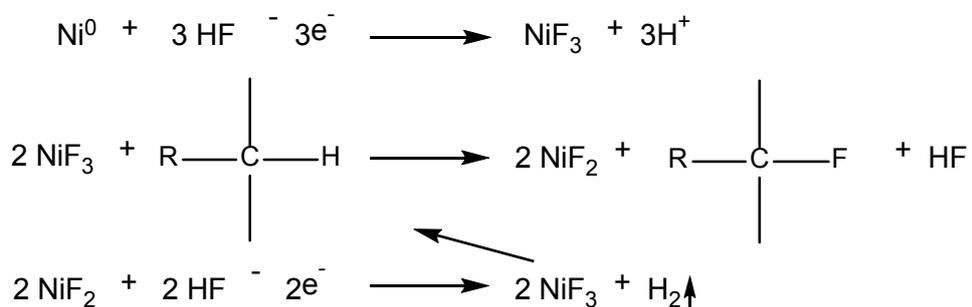


Abbildung 1: Allgemeines Reaktionsschema der elektrochemischen Fluorierung (Simons Prozess)

Die Zugabe von wässriger Fluorwasserstoffsäure zu Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran führt zur Bildung der Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphorsäure, H[(C₂F₅)₂PF₃]•5H₂O (HFAP, FAP=Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat). HFAP und MFAP (M=Metall), letzteres wird durch Umsetzung mit Alkalimetallfluoriden erhalten, sind Ausgangsverbindungen für die Synthese von ionischen Flüssigkeiten (siehe Kapitel 1.5) mit dem FAP-Anion.^[10, 11] Durch Reaktion mit Natriumtetrahydroborat oder Triethylsilan erhält man perfluorierte Alkylphosphine, die als Perfluoralkylierungsreagenzien von chemischen Substraten eingesetzt werden^[10]. Perfluoralkylphosphinoxid wird durch Reaktion von Difluortris(perfluoralkyl)phosphoran mit Hexamethyldisiloxan hergestellt^[12, 13]. Eine weitere

Einleitung

Umsetzung mit Alkoholen in Gegenwart einer geeigneten organischen Base führt zur Bildung von ionischen Flüssigkeiten mit dem Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anion^[14].

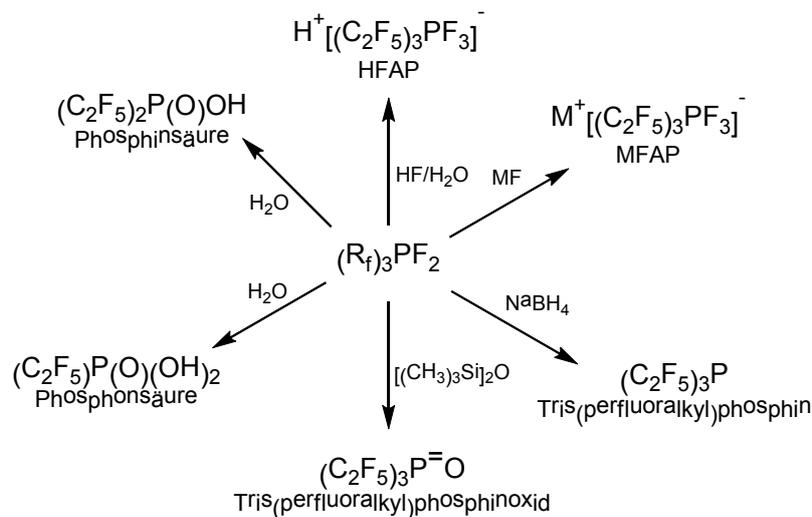


Abbildung 2: Darstellung der möglichen Reaktionswege ausgehend von Difluortris(perfluoralkyl)phosphoran. ^[15]

Die Herstellung von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure kann durch Hydrolyse von Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran mit einem Überschuss an Wasser erfolgen^[16-18].

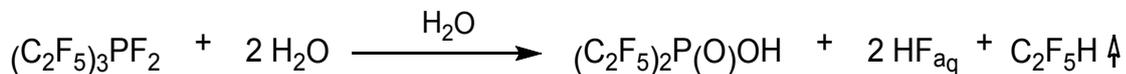


Abbildung 3: Reaktionsgleichung zur Synthese von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure.

Als Nebenprodukt entsteht durch weitere Hydrolyse Pentafluorethylphosphonsäure, $C_2F_5P(O)(OH)_2$. Die Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure kann nach mehreren Destillationen als Reinsubstanz isoliert werden. Die Bildung von wässriger Fluorwasserstoffsäure macht durch ihr hohes Gefährdungspotential zusätzliche Sicherheitsvorkehrungen und Arbeitsschritte notwendig.

Über einen zweistufigen alternativen Syntheseweg erhält man ebenfalls die Bis(pentafluorethyl)-phosphinsäure und vermeidet die Entstehung der wässrigen Fluorwasserstoffsäure. Im ersten Schritt wird Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran mit Hexamethyldisiloxan zu Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid^[12, 13] umgesetzt, welches im nächsten Schritt zu Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure hydrolysiert wird.

Einleitung

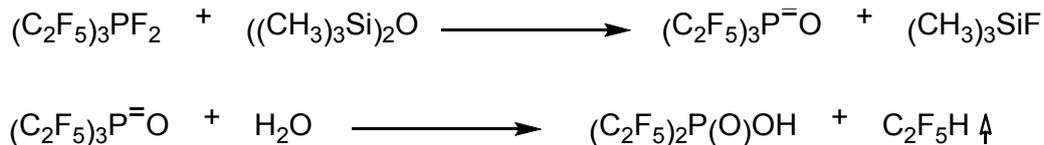


Abbildung 4: Zweistufige Synthese von $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ über Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid

1.3 Anwendungen von Phosphinsäuren und Phosphinaten

Zwei Hauptanwendungsgebiete der Di(alkyl)phosphinsäuren und der Phosphinate sind die Verwendung als Extraktionsmittel für die Trennung von Erzen und der Einsatz als Flammschutzmittel. Eine häufig verwendete Di(alkyl)phosphinsäure bei Extraktionsverfahren ist die Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinsäure, auch bekannt unter dem Markennamen Cyanex272^[19]. Cyanex 272 kann allein oder als Gemisch mit anderen Säuren, wie z.B. sec-Nonylphenoxyessigsäure^[20] oder 2-Ethylhexylphosphonsäure-mono-2-ethylhexylester^[21] eingesetzt werden. Auch Cyanex 301 und 302^[22, 23], die thiosubstituierten Derivate von Cyanex 272, werden erfolgreich als Extraktionsmittel eingesetzt. Wie vielfältig einsetzbar funktionalisierte Phosphinsäuren sind, kann am Beispiel der monocarboxyfunktionalisierten Phosphinsäuren^[24] gezeigt werden. Ihr Anwendungsspektrum umfasst den Einsatz als Vernetzungsreagenz, als Aushärtungsbeschleuniger in der Synthese von Harzen, als Pflanzenschutzmittel, als Flammschutzmittel für Hölzer und als Hilfsmittel bei der Herstellung von Beschichtungen und Polymeren. Metallphosphinate, wie Aluminium(III)-diethylphosphinat^[25] können ebenfalls als wirksame Flammschutzmittel eingesetzt werden. Eine weniger häufige Anwendung ist die Verwendung von Phosphinsäuren oder Verbindungen mit Phosphinat-Ligand als Katalysator. Natrium-Phosphinat^[26] (NaHRPO_2 , $\text{R}=\text{H}$ oder Alkyl) wird bei der Herstellung von Kunststoffschäumen eingesetzt. Als Verbindungen aus der Substanzklasse der perfluorierten Bis(alkyl)phosphinsäuren zeigen Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure und die homologe Bis(nonafluorbutyl)phosphinsäure^[27] hohe katalytische Aktivitäten. Als starke Brønsted-Säuren katalysieren diese beiden Säuren z.B. die Acylierung von β -Naphthol mit sehr guten Ausbeuten.

1.4 Bekannte Festkörperstrukturen und Bindungsmodi

Obwohl die Substanzklasse der Metaldialkylphosphinate seit über 50 Jahren bekannt ist, sind Untersuchungen durch Einkristallröntgenstrukturanalyse der korrespondierenden Säuren und der binären Salze ohne funktionelle Seitenketten oder funktionelle Reste auf einige wenige Beispiele beschränkt. Von den Dialkylphosphinsäuren sind Vertreter mit

Einleitung

Methyl-, *t*- bzw. *n*-Butyl-, *t*-Pentyl-, *n*-Hexyl- und *n*-Nonyl-Resten bekannt, sowie einige Metallsalze mit zweiwertigen Kupfer-^[28-31], Beryllium-^[32], Zink-^[33] oder Blei^[34]-Kationen. Bei den perfluorierten Dialkylphosphinsäuren sind bisher Kristallstrukturen der Säuren mit Kettenlängen von C₄ und C₆ bis C₉ untersucht. Die röntgenographische Untersuchung von Metallsalzen beschränkt sich auf die Bis(pentafluorethyl)phosphinate von Calcium^[35], Kupfer und Zink^[36]. Eine Übersicht ist in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Übersicht über die strukturell bekannten Dialkyl- und Diperfluoralkylphosphinsäuren und ihre bekannten Metallsalze

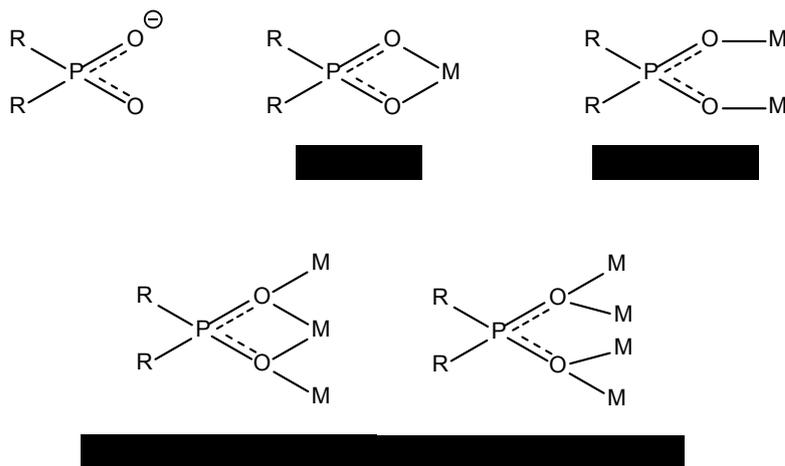
Dialkyl-phosphinsäuren	Dialkylphosphinate	Diperfluoralkylphosphinsäuren	Diperfluoralkylphosphinate
(CH ₃) ₂ P(O)OH ^[37]	Cu[(CH ₃) ₂ PO ₂] ₂ ^[28] Cu[(C ₂ H ₅) ₂ PO ₂] ₂ ^[29]		(Ca,Cu,Zn)[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₂ ^[35, 36]
<i>t</i> -(C ₄ H ₉) ₂ P(O)OH ^[38]	(Zn,Pb)[<i>t</i> -(C ₄ H ₉) ₂ PO ₂] ₂ ^[33, 34]		
<i>n</i> -(C ₄ H ₉) ₂ P(O)OH ^[39]	(Cu,Be)[<i>n</i> -(C ₄ H ₉) ₂ PO ₂] ₂ ^[30, 32]	[H ₃ O][(C ₄ F ₉) ₂ PO ₂] ^[35]	
<i>t</i> -(C ₅ H ₁₁) ₂ P(O)OH ^[40]			
<i>n</i> -(C ₆ H ₁₃) ₂ P(O)OH ^[39]	Cu[<i>n</i> -(C ₆ H ₁₃) ₂ PO ₂] ₂ ^[31]	[H ₃ O][(C ₆ F ₁₃) ₂ PO ₂] ^[41, 42] [H ₃ O][(C ₇ F ₁₅) ₂ PO ₂] ^[41, 42] [H ₃ O][(C ₈ F ₁₇) ₂ PO ₂]·(CH ₃) ₂ O ^[41, 42]	
<i>n</i> -(C ₉ H ₁₉) ₂ P(O)OH ^[39]			

Phosphinat-Anionen, R₂PO₂⁻, können eine große Vielzahl von unterschiedlichen Bindungsmodi eingehen. Die verschiedenen symmetrischen und unsymmetrischen Modi mit entsprechender Kappa-Notation sind in Abbildung 5 dargestellt.



Einleitung

symmetrische Bindungsmodi



asymmetrische Bindungsmodi

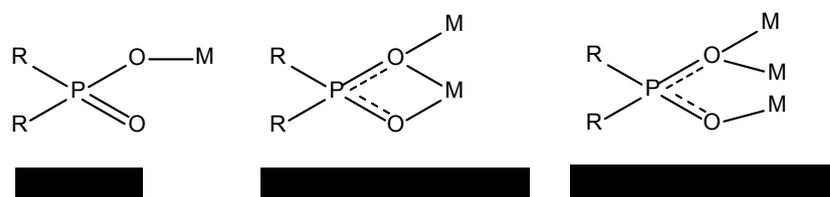
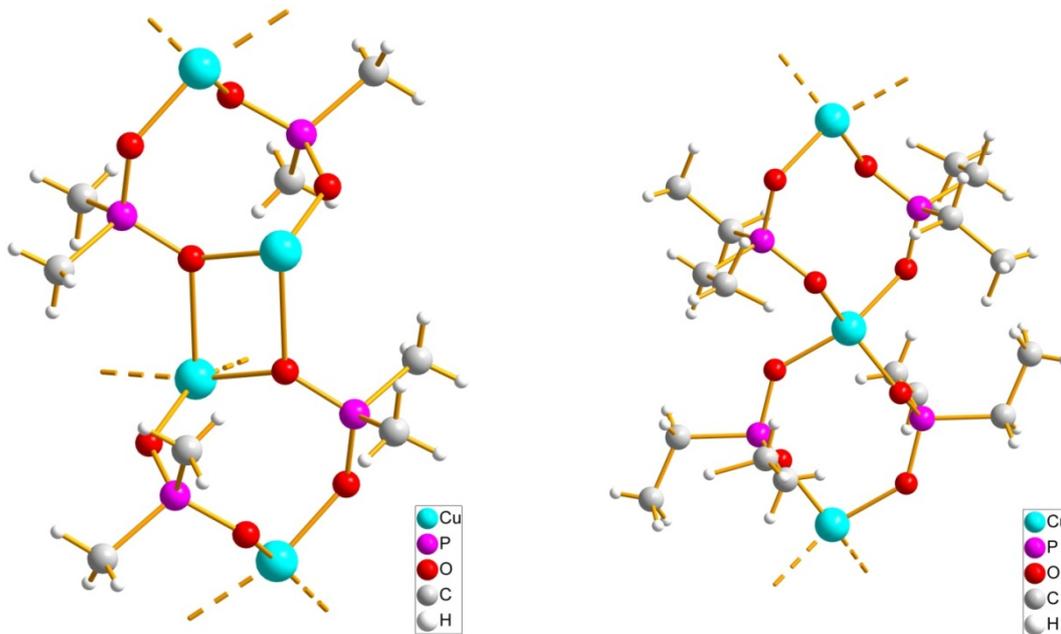


Abbildung 5: schematische Darstellung der symmetrischen und asymmetrischen Bindungsmodi des Phosphinat-Anions mit entsprechender Kappa-Notation

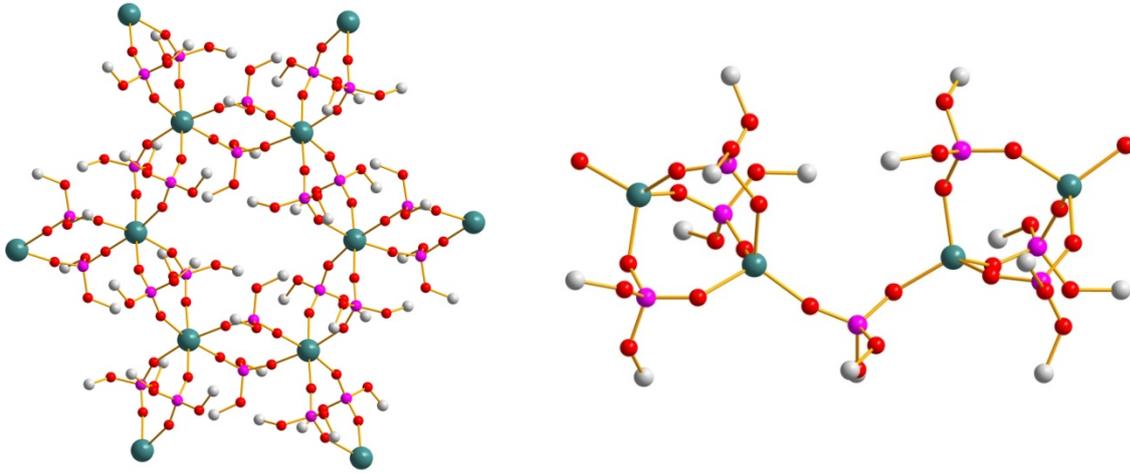
Der angegebene Modus wird von verschiedenen Faktoren bestimmt. Zum einen ist die Koordinationszahl und Geometrie des Metallzentrums maßgeblich, zum anderen beeinflusst der sterische Anspruch der Reste R die Art der Koordination. In den Komplexen des Phosphinat-Anions mit dem Rest -H und dem Dimethylphosphinat-Anion ist der symmetrische zweifach-verbrückende ($\kappa\text{O}:\kappa\text{O}'$) und der asymmetrisch dreifach-verbrückende ($1\kappa\text{O},2\kappa\text{O}:2\kappa\text{O}'$) Bindungsmodus überwiegend vertreten. Während in Dimethylphosphinato-Verbindungen die Sauerstoffatome der Phosphinat-Anionen symmetrisch-zweifach und asymmetrisch-dreifach verbrückend agieren, findet die Verbrückung ab einer Restkettenlänge von zwei Kohlenstoffatomen ausschließlich im symmetrischen $\kappa\text{O}:\kappa\text{O}'$ -Modus statt. Dieser Trend setzt sich bei allen bisher veröffentlichten Bis(alkyl)phosphinaten und Bis(perfluoralkyl)phosphinaten fort. In Abbildung 6 sind im direkten Vergleich die Verbindungen *catena*-(Bis(μ_3 -dimethylphosphinato)-tetrakis(μ_2 -dimethylphosphinato)-trikupfer(II)^[28] und *catena*-(Bis(μ_2 -diethylphosphinato)-kupfer(II)^[29] dargestellt. Der Strukturaufbau in den Bis(pentafluorethyl)phosphinaten von Zink, Kupfer und Calcium entspricht dem Aufbau in der Di(ethyl)phosphinat-Verbindung.

Einleitung

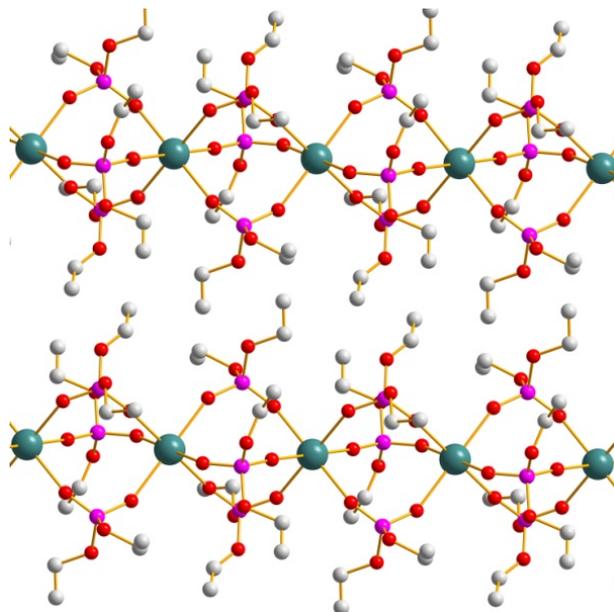


Bis(alkoxy)phosphate besitzen eine große strukturelle Ähnlichkeit mit den Bis(alkyl)phosphinaten. Durch die Alkoxy-Funktion tragen die Anionen ebenfalls eine negative Ladung und sind im Stande über zwei Sauerstoffatome an Metallkationen zu koordinieren. In den Festkörperstrukturen von Europium(III)-tris(di(methoxy)phosphat)^[43] und Praseodym(III)-tris(di(ethoxy)phosphat)^[44] ist ausschließlich die symmetrische $\kappa\text{O}:\kappa\text{O}'$ -Verbrückung zu finden. Während sich in Europium(III)-tris(di(methoxy)phosphat) ein zweidimensionales Netzwerk ausbildet, ist die bestimmende Struktur für Praseodym(III)-tris(di(ethoxy)phosphat) der polymere Strang. Bei Betrachtung der polymeren Stränge fällt auf, dass es bei Verbindungen mit zweiwertigen Metallkationen zur Ausbildung eines (2,2)-Polymers oder eines (3,1)-Polymers kommen kann. Alle bekannten Phosphinate zweiwertiger Metalle mit Resten größer als C_2H_5 bilden ausschließlich das (2,2)-Polymer. In den Strukturen der Bis(alkoxy)phosphaten hingegen werden bei den zweiwertigen Metallen sowohl die (2,2)- als auch die (3,1)-Verknüpfung gefunden. *catena*-(Tetrakis(μ_2 -di-*t*-butylphosphato)-di-mangan(II)^[45] ist ein Beispiel für ein (3,1)-Polymer.

Einleitung



Als exemplarisches Beispiel für Verbindungen mit dem Bis(alkoxy)phosphat-Anion und dreiwertigen Anionen kann die Struktur von Praseodym(III)-tris(diethoxy)phosphat angesehen werden. Hier werden je zwei Kationen von drei Anionen im $\kappa O:\kappa O'$ -Modus verknüpft. Die in Abbildung 8 dargestellte Verbindung ist ein (3,3)-Polymer. Bei polymeren Strängen dieser Art mit dreiwertigen Kationen ist kein anderes Verknüpfungsmuster bekannt.



Einleitung

1.5 Ionische Flüssigkeiten als Lösemittel für die homogene Katalyse

Das Interesse an ionischen Flüssigkeiten ist in den vergangenen 10 Jahren drastisch gestiegen. Während es im Jahr 2000 99 Veröffentlichungen zum Überbegriff „Ionische Flüssigkeiten“ (Quelle: Scifinder) gibt, so sind es im allein Jahr 2012 über 6000. Dieser drastische Anstieg hängt mit dem immer breiter werdenden Anwendungsspektrum der ionischen Flüssigkeiten zusammen. Viele grundlegende Ergebnisse zu diesem Thema sind in den Arbeiten von P. Wasserscheid^[46] zu finden. Als ionische Flüssigkeiten werden allgemein Salze bezeichnet, die einen Schmelzpunkt unter 100 °C besitzen^[47]. Viele ionische Flüssigkeiten sind bei Raumtemperatur flüssig und können als Ersatzstoffe für die klassischen organischen Lösemittel eingesetzt werden. Prinzipiell sind für den flüssigen Aggregatzustand große, asymmetrische Kationen und Anionen verantwortlich, da die Kristallisation so erschwert wird. Die Vielzahl der möglichen Kationen und Anionen lässt die Synthese ionischer Flüssigkeiten mit nahezu unbegrenzter Anzahl von Kombinationen zu.

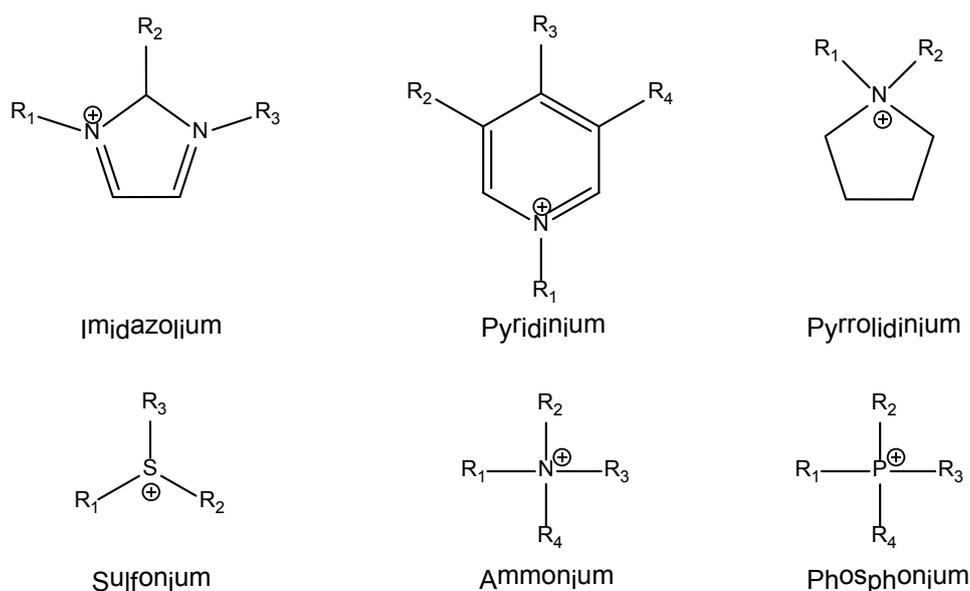


Abbildung 9: Beispiele von gebräuchlichen Kationenklassen bei der Synthese von ionischen Flüssigkeiten

Ein häufig verwendetes Kation ist das Imidazolium-Kation (IM). Durch unsymmetrische Substitution, z.B. durch Ethyl- und Methyl-Gruppen (EMIM) ist es möglich, den Schmelzpunkt der Verbindung herabzusetzen. Abbildungen 9 und 10 zeigen eine Auswahl von typischen Kationen und Anionen, aus denen ionische Flüssigkeiten häufig zusammengesetzt sind. Zu den typischen Anionen zählen Halogenide, Tetrafluoroborate und Aluminate, aber auch Anionen organischer Säuren wie den Alkansulfonsäuren, Carbonsäuren oder Bis(alkyl)-phosphinsäuren sowie deren perfluorierte Derivate. Gewisse Aufmerksamkeit erlangten in den letzten Jahren die Perfluoralkylfluorophosphate, $[\text{PF}_{6-n}(\text{R}_F)_n]$ mit $n=1-3$, da sie im

Einleitung

Vergleich zu anderen Anionen eine höhere Hydrolysestabilität zeigen. Die sogenannten FAP-ionischen Flüssigkeiten sind hydrophob. Sie sind nicht mit Wasser mischbar, aber beliebig mit polaren organischen Lösemitteln. Die Wasseraufnahme dieser IL ist 10 mal geringer im direkten Vergleich mit ionischen Flüssigkeiten mit dem $[\text{PF}_6]^-$ -Anion. Dadurch ist der Wasseranteil in FAP-ionischen Flüssigkeiten auf 10 -15 ppm reduzierbar^[11].

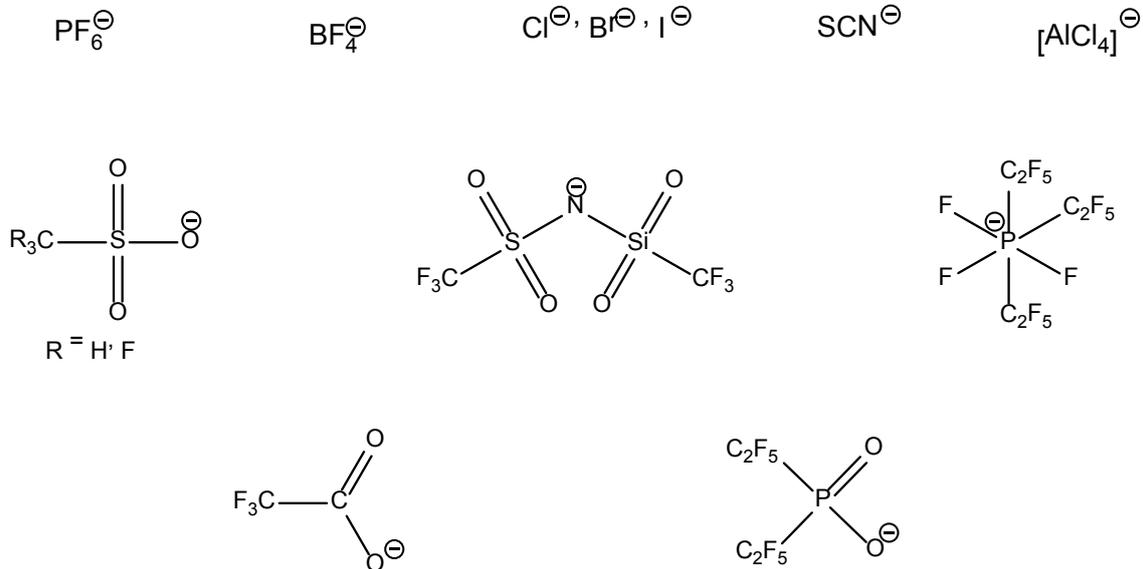


Abbildung 10: Typische Anionen in ionischen Flüssigkeiten

Die Herstellung von ionischen Flüssigkeiten kann auf mehreren Wegen geschehen. Eine Möglichkeit ist die Quarternisierung eines Amins, Phosphins oder eines N-Heterozyklus mit Hilfe eines Alkylierungsmittels. Ist die gewünschte ionische Flüssigkeit nicht durch diese Reaktion zu erhalten, so ist ein Anionenaustausch mit Hilfe eines Metallsalzes, einer Säure oder eines Ionenaustauschers eine weitere Möglichkeit. Eine weitere Umsetzung kann mit einer Lewis-Säure erfolgen.

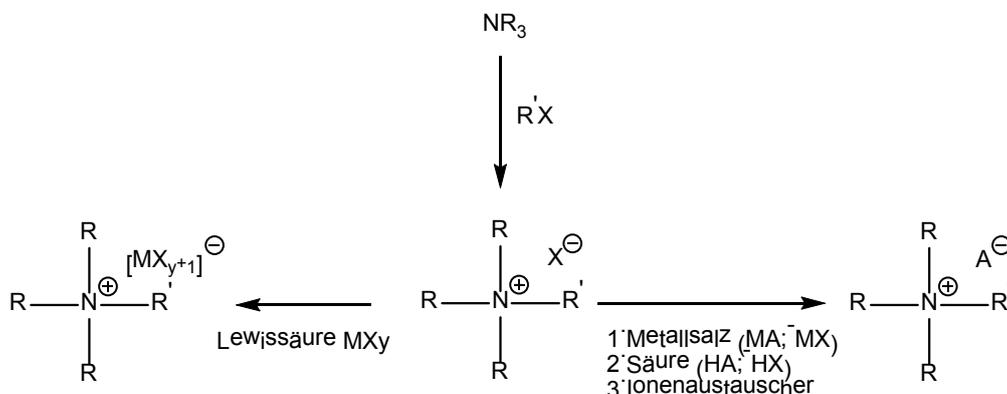
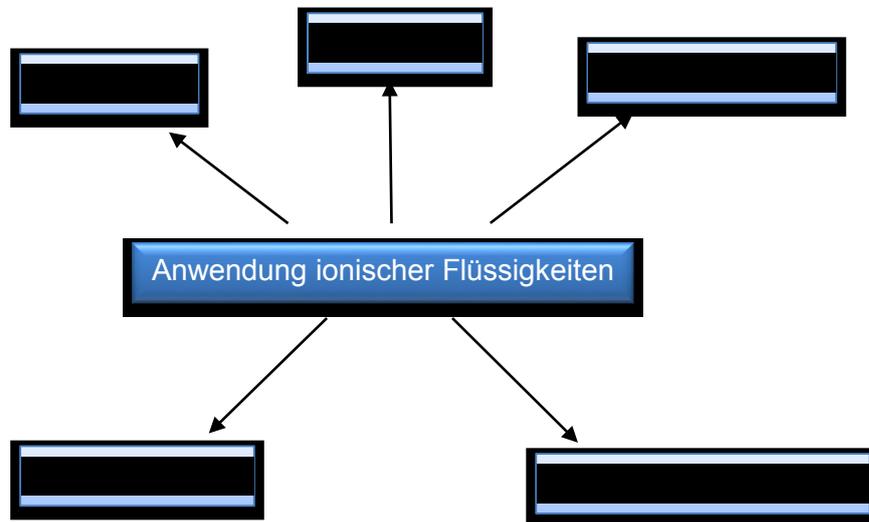


Abbildung 11: Syntheserouten für die Herstellung ionischer Flüssigkeiten (am Beispiel eines Ammonium-Kations).

Einleitung

Neben ihrem Attribut unter 100 °C in einem flüssigen Aggregatzustand vorzuliegen, besitzen ionische Flüssigkeiten weitere Eigenschaften^[48], welche sie zu guten Alternativen zu bisher genutzten Verbindungen, z.B. klassische Lösemittel für viele Anwendungsgebiete machen:



Ionische Flüssigkeiten besitzen eine gute elektrische Leitfähigkeit, wodurch sie für den Einsatz in Elektrolyten und Flüssigkristallen von Interesse sind. Weiterhin verfügen ionische Flüssigkeiten über einen nahezu vernachlässigbaren Dampfdruck, eine gute thermische Stabilität und eine hohe Wärmekapazität. Die variable Polarität und die Lösungseigenschaften, sowie die Solubilisierungskapazitäten machen jede ionische Flüssigkeit einzigartig in der Anwendung.

Bei den meisten Problemstellungen und den jeweils zugrundeliegenden Anforderungen wird zunächst auf einige wenige ionische Flüssigkeiten zurückgegriffen, weil sie kommerziell erhältlich oder physikochemisch gut charakterisiert sind. Hierzu gehören vor allem [EMIM][PF₆], [EMIM][BF₄] oder [EMIM][Cl] (oder analoge [BMIM]-Salze) und großtechnisch produzierte ionische Flüssigkeiten wie [EMIM][CH₃SO₃]. Erfüllen die erwähnten ionischen Flüssigkeiten nicht die Anforderungen der Anwendung, so können andere interessante, bekannte Strukturen durch IL-Datenbanken bzw. Literaturstellen identifiziert werden.

Da ionische Flüssigkeiten metallorganische Verbindungen lösen können, stehen sie als Lösemittel für homogen katalysierte Reaktionen zur Verfügung. In Abhängigkeit vom Anion können die ionischen Flüssigkeiten als Cokatalysator oder als inertes Lösemittel eingesetzt werden. Ionische Flüssigkeiten mit dem Tetrafluoroborat- und dem Hexafluorophosphat-Ion verhalten sich in den meisten Fällen als inertes Lösemittel und stellen für den Übergangsmetallkatalysator ein schwach koordinierendes, polares Medium dar^[47].

Problemstellung

2. Problemstellung

Seltenerdmetall-Komplexe mit Bis(alkoxy)phosphaten und Bis(alkyl)phosphinaten zeigen interessante gemeinsame strukturelle Merkmale hinsichtlich des Bindungsmodus der Anionen und der Koordination der Kationen. Weiterhin sind Seltenerdmetall(III)-bis(alkoxy)phosphate starke Fluorophore. Aufgrund ihrer hohen katalytischen Aktivität werden Seltenerdmetall-Komplexe mit dem Trifluormethansulfonat-Anion als Lewis-saure Katalysatoren in der organischen Synthese eingesetzt. Durch die Hydrolyse von Tris(pentafluorethyl)difluorophosphoran sind die Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure und damit auch ihre Salze gut zugänglich. Die Untersuchungen von Salzen mit dem Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anion beschränken sich bisher auf einige Beispiele aus dem Bereich der ionischen Flüssigkeiten und auf wenige Salze zweifach positivgeladener Metallkationen.

Die drei anstehenden Arbeitsfelder sind demnach wie folgt zu formulieren:

Primäres Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung und Charakterisierung der Bis(pentafluorethyl)phosphinate der sechzehn stabilen Seltenerdmetalle. Die hergestellten Feststoffe sollen insbesondere durch NMR- und Schwingungsspektroskopie charakterisiert werden. Weitere Untersuchungen gelten den Löslichkeitseigenschaften und der thermischen Stabilität, sowie gegebenenfalls der Fluoreszenz.

Als Zweites ist das Augenmerk auf die Kristallisation und die Bestimmung der Kristallstruktur zu richten. Angestrebt wird hier die Herstellung von Kristallen mit unterschiedlichem Solvatisierungsgrad. Von Interesse sind hier zum einen der Bindungsmodus der perfluorierten Bis(alkyl)phosphinatliganden und die Koordinationszahl der Seltenerdmetall-Kationen.

Als Drittes sollen Untersuchungen zur katalytischen Aktivität durchgeführt. Hierzu werden die Seltenerdmetall(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinate] in zehn verschiedenen Katalysereaktionen eingesetzt. Die Ergebnisse sollen mit Resultaten bei Reaktionen der bereits literaturbekannten Seltenerdmetall(III)-trifluormethansulfonate verglichen werden. Als Lösemittel sollen neben den organischen Lösemitteln auch ionische Flüssigkeiten eingesetzt werden.



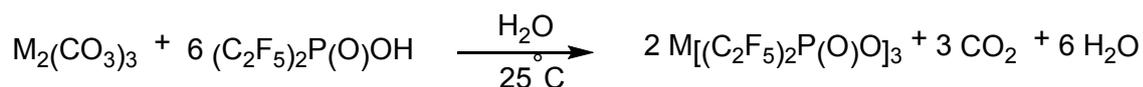
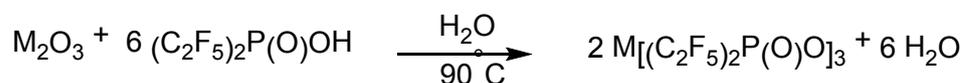
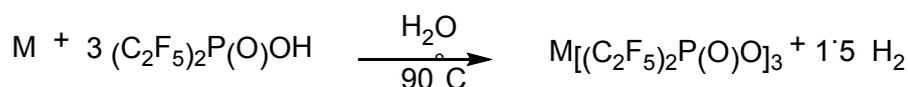
Synthese und stoffliche Charakterisierung

3. Synthese und stoffliche Charakterisierung

3.1 Synthese und Charakterisierung der Seltenerdmetall(III)-tris[bis-(pentafluorethyl)phosphinate]

3.1.1 Herstellung der Seltenerdmetall-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinate]

Die Bis(pentafluorethyl)phosphinate können durch die Reaktion der Metalle, Metallcarbonate oder -oxide mit Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure erhalten werden.



Die oben aufgezeigten Reaktionswege ermöglichen die Herstellung von Bis(pentafluorethyl)phosphinaten der Gruppe 3 des Periodensystems (Scandium, Yttrium und Lanthan bis Lutetium), sowie des Kalium- und des Calcium-bis(pentafluorethyl)phosphinats. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Bis(pentafluorethyl)phosphinate wurden vollständig charakterisiert.

Tabelle 3: Übersicht über die hergestellten Bis(pentafluorethyl)phosphinate. In Klammern die in dieser Arbeit verwendete Nummerierung der Verbindungen.

K 1	Ca 2	Sc 3														
		Y 4														
		La 5	Ce 6	Pr 7	Nd 8	Pm	Sm 9	Eu 10	Gd 11	Tb 12	Dy 13	Ho 14	Er 15	Tm 16	Yb 17	Lu 18

Synthese und stoffliche Charakterisierung

3.1.2 Löslichkeitseigenschaften der Seltenerdmetall(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinate]

Eine wichtige physikalische Eigenschaft eines Stoffes ist die Löslichkeit. Sie gibt an, in welchem Maß ein Reinstoff in einem Lösemittel löslich ist. Das Maß der Löslichkeit steht im Zusammenhang mit der Sättigungskonzentration des Reinstoffes und wird in Tabellenwerken in g/l (Lösung) oder in mol/l (Lösung) in Zusammenhang mit der Temperatur angegeben. Aus der Vielzahl von unterschiedlichen Konzentrationen folgt eine grobe Einteilung in leicht lösliche ($> 1 \text{ mol/l}$), mäßig lösliche ($0.1 - 1 \text{ mol/l}$) und schwer lösliche ($< 0.1 \text{ mol/l}$) Stoffe.^[49] Werden Seltenerdmetall-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinate] mit aprotischen Lösemitteln wie Chloroform oder *n*-Hexan vermischt, so ist das Ergebnis eine Suspension. Dieser optische Eindruck wird durch ^{19}F -NMR-Spektroskopie bestätigt. Im ^{19}F -Spektrum der Proben sind keine Signale des Anions zu ermitteln. Die Löslichkeit ist entsprechend kleiner als 0.1 mol/l einzustufen. Tabelle 4 zeigt einen Überblick über die verwendeten Lösemittel.

Tabelle 4: Überblick über die verwendeten Lösemittel

Schwer löslich in ($< 0.1 \text{ mol/l}$)		
Chloroform	<i>n</i> -Hexan	Tetrahydrofuran
Dichlormethan	Nitromethan	Toluol
Acetonitril	Diethylether	Ethylacetat
mäßig und leicht löslich in ($0.1 - 1 \text{ mol/l}$ und größer 1 mol/l)		
Aceton	Ethanol	
Wasser	1-Octanol	
Methanol		

In protischen Lösemitteln, wie Wasser und Alkoholen, sind Seltenerdmetall(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinate] mäßig bis leicht löslich. Mit den Lösemitteln Wasser und Methanol wird die Löslichkeit von fünf verschiedenen Seltenerdmetall(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinaten] quantitative bestimmt.

Tabelle 5: Löslichkeit in g/l verschiedener Salze in Wasser und Methanol; in Klammern Löslichkeit in mol/l

	Wasser in g/l (mol/l)	Methanol in g/l (mol/l)
Ce[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃ (6)	1550 (1.49)	515 (0.49)
Gd[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃ (11)	680 (0.64)	555 (0.52)
Ho[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃ (14)	1200 (1.12)	415 (0.39)
Tm[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃ (16)	800 (0.75)	300 (0.28)
Yb[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃ (17)	1375 (1.28)	540 (0.50)

Synthese und stoffliche Charakterisierung

Cer(III)-, Holmium(III)- und Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] besitzen mit >1 mol/l eine sehr gute Löslichkeit in Wasser. Dagegen sind die Salze von Gadolinium und Thulium nur mäßig löslich in Wasser mit Löslichkeiten von 0.64 und 0.75 mol/l. In Methanol hingegen weisen Gadolinium(III)-, Cer(III)- und Ytterbium(III)- tris[bis(pentafluorethyl)-phosphinate] nahezu vergleichbare Löslichkeiten auf, während Holmium(III)- und Thulium(III)- tris[bis(pentafluorethyl)phosphinate] etwas schlechter löslich sind.

Unterschiedliche Löslichkeiten von Seltenerdmetall-Salzen werden bei heute veralteten Trennmethoden wie der fraktionierten Kristallisation der Oxalate oder Doppelsulfate mit Na₂SO₄ ausgenutzt. Diese Methode erfordert eine große Anzahl an Arbeitsschritten (z.B. Umkristallisation) um eine sehr gute Auftrennung zu erreichen. Heutzutage werden bei Trennungen flüssig/flüssig Extraktionsmethoden eingesetzt. Hierbei wird die Verteilung eines Seltenerdmetall-Salzes in zwei nicht miteinander mischbaren Phasen zur Trennung verwendet. Als Extraktionsmittel dienen Organophosphorsäuren, der allgemeinen Formel R₂P(O)OH^[50] oder Kombinationen von Organophosphorsäuren und Carbonsäuren, wie Cyanex272 (Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinsäure) und CA-100 (Sec-Nonylphenoxyessigsäure)^[20].

3.1.3 Der Verteilungskoeffizient im System *n*-Octanol-Wasser

Die Eignung einer Organophosphorsäure wie der Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure als Extraktionsmittel für Seltenerdmetalle kann mit Hilfe eines Verteilungskoeffizienten abgeschätzt werden. Zu diesem Zweck wird der Verteilungskoeffizient der Verbindungen **1** bis **18** im System Octanol-Wasser bestimmt.

Der Verteilungskoeffizient ist ein experimentell bestimmbares Maß für die Löslichkeit einer Substanz in zwei verschiedenen, nicht mischbaren Lösemitteln und basiert auf dem Nernst'schen Verteilungssatz. Wenn ein Stoff in zwei nicht mischbaren Phasen (I und II, z.B. flüssig/flüssig) löslich ist, ohne dass es zu einer chemischen Reaktion kommt, so ist bei genügend verdünnter Lösung im Idealfall das Verhältnis der Molenbrüche χ in den beiden Phasen konstant: $\chi(\text{II})/\chi(\text{I}) = K$. Man kann auch die dem Molenbruch proportionale Stoffmengenkonzentration c verwenden: $c(\text{II})/c(\text{I}) = K$. Für den Fall, dass Gemischkomponenten verschiedene K-Werte besitzen, bildet der Nernst'sche Verteilungssatz die Grundlage zum Trennen von Stoffgemischen.

Für den Verteilungskoeffizienten P_{OW} ergibt sich:



Synthese und stoffliche Charakterisierung

P_{OW} = Verteilungskoeffizient; c_o = Konzentration im organischen Lösemittel; c_w = Konzentration im wässrigen Medium

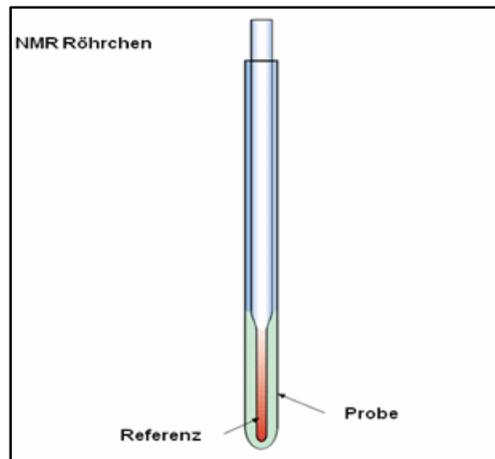
Die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten ist ein wesentlicher Schritt bei der Entwicklung pharmazeutischer Wirkstoffe. Hierzu können vier Modell-Systeme^[51] verwendet werden, die aus einer homogenen organischen Phase und Wasser bestehen. Jedes System verwendet ein organisches Lösemittel mit charakteristischen Merkmalen:

- *n*-Octanol (amphiphil/amphiprotisch)
- Propylenglycoldipelargonat (Wasserstoffbrücken-Akzeptor)
- Chloroform (Wasserstoffbrücken-Donor)
- Cyclohexan (rein hydrophob).

Die homogenen organischen Phasen unterscheiden sich durch ihre Dielektrizitätskonstanten und das Lösungsvermögen für Wasser. Mit Wasser gesättigtes *n*-Octanol besitzt eine nachweisbare Clusterstruktur, bei der vier zentrale Wassermoleküle von 16 Octanol-Molekülen mit nach innen gerichteten Hydroxylgruppen umgeben sind^[52, 53]. Das *n*-Octanol/Wasser System gilt als Methode der Wahl zur Bestimmung des Verteilungsverhaltens einer Verbindung. Abhängig vom verteilten Stoff kann der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient Werte zwischen 10^{-3} und 10^5 annehmen. Vereinfachend wird daher der dekadische Logarithmus des Verteilungskoeffizienten $\log P$ genutzt. Er gibt das Verhältnis eines Stoffes in den beiden Phasen des amphiphilen *n*-Octanol und des polaren Wassers an. Der P_{OW} steigt mit zunehmender Fettlöslichkeit und sinkender Wasserlöslichkeit. Somit besitzen hydrophile Verbindungen eher einen negativen $\log P$ -Wert und hydrophobe einen positiven $\log P$ -Wert.

Die Bestimmung des Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten erfolgt im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der ^{19}F -NMR-Spektroskopie. Dazu werden 0.1 g der Probe in 2 ml Octanol und 2 ml Wasser gelöst und die Probe wird anschließend mehrfach geschüttelt. Nach 24 Stunden wird aus jeder Phase eine Probe entnommen und mit Hilfe eines Evans-NMR-Röhrchens ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Als externe Referenz wird 2,2,2-Trifluorethanol in d_3 -Acetonitril verwendet.

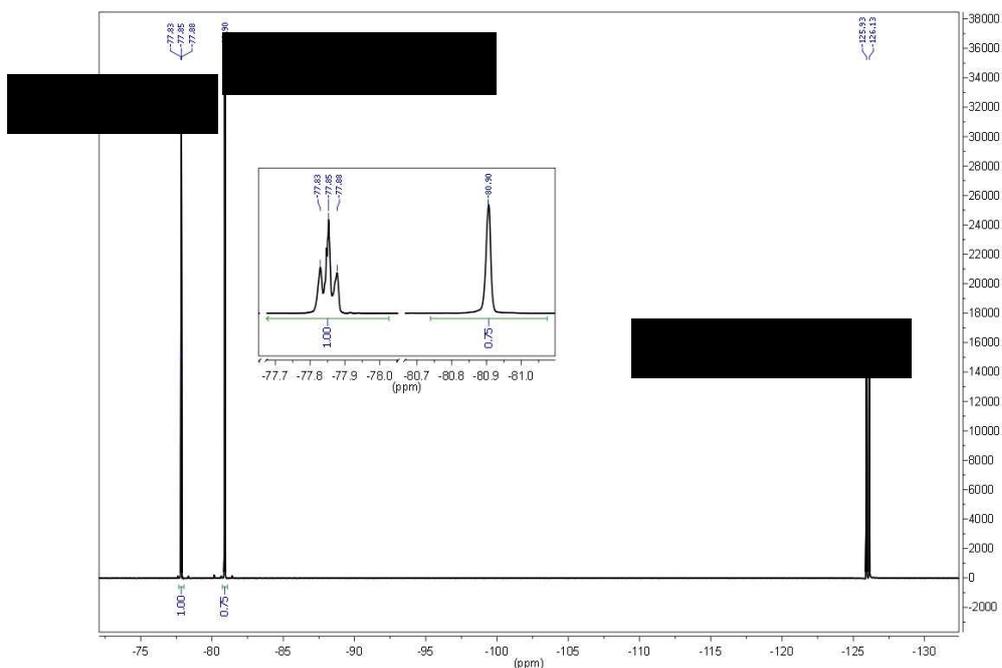
Synthese und stoffliche Charakterisierung



Diese Messmethode bietet folgende Vorteile:

- Die Probe wird nicht durch das NMR-Lösungsmittel verdünnt und das Lösungsverhalten des Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinates somit nicht beeinflusst.
- Das Verfahren ist für die *n*-Octanol-Phase und die Wasser-Phase verwendbar. Der Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient kann direkt durch den Quotient der Integrale aus den jeweiligen Spektren bestimmt werden.

Als Beispiel ist in Abbildung 15 das ^{19}F -NMR-Spektrum der Wasser-Phase mit Neodym(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinat abgebildet:



Synthese und stoffliche Charakterisierung

Aus dem ^{19}F -Spektrum kann das Integralverhältnis der CF_3 -Gruppen des 2,2,2-Trifluorethanol und des Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anions mit 1:0.75 ermittelt werden. Das Integralverhältnis im ^{19}F -NMR-Spektrums der Octanol-Phase beträgt 1:1.86. Der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient kann aus dem Quotient der Integrale mit 0.39 berechnet werden.

Tabelle 6: Integralwerte des Kalium-bis(pentafluorethyl)phosphinats und der Seltenerdmetall(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinate], sowie der berechneten *n*-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten

Verbindung	Integralwert Octanol	Integralwert Wasser	Log P_{OW}
K	0.72	5.24	-0.86
Sc	2.06	0.81	0.41
Y	2.09	0.67	0.49
La	1.70	0.64	0.42
Ce	1.91	0.70	0.44
Pr	1.02	0.50	0.31
Nd	1.86	0.75	0.39
Sm	1.06	0.50	0.33
Eu	1.03	0.50	0.31
Gd	--	0.99	--
Tb	1.81	1.00	0.26
Dy	1.39	1.03	0.13
Ho	1.74	1.11	0.19
Er	3.14	2.25	0.14
Tm	3.32	1.96	0.23
Yb	5.07	2.07	0.39
Lu	1.65	0.68	0.38

Kalium-bis(pentafluorethyl)phosphinat besitzt mit einem negativen Verteilungskoeffizienten von $\log P_{\text{OW}} = -0.86$ einen hydrophilen Charakter. Bei Betrachtung der Verteilungskoeffizienten der Seltenerdmetall(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinate] fällt auf, dass alle einen positiven Verteilungskoeffizient im System Octanol/Wasser aufweisen. Für Gadolinium-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] ist es nicht möglich, einen Verteilungskoeffizienten zu bestimmen, da die Verbindung in Octanol nicht löslich ist. Das ^{19}F -NMR-Spektrum der Octanol-Phase zeigt nur das Signal des externen Standards 2,2,2-Trifluorethanol.

Trotz der kristallchemischen Verwandtschaft und der isomorphen Austauschbarkeit der Seltenerdmetallkationen werden durch den Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten Unterschiede deutlich. Als Beispiel: Die Elemente Yttrium und Holmium sind wegen ihres identischen Ionenradius kaum voneinander zu trennen. Durch den Verteilungskoeffizienten wird deutlich, dass sich beide Salze im Beispielsystem Wasser/Octanol unterschiedlich verhalten. Während sich die Löslichkeit bei Yttrium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] in

Synthese und stoffliche Charakterisierung

Wasser und Octanol um den Faktor 3 unterscheidet, beträgt der Faktor bei Holmium(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinat 1.6. Gerade diese Unterschiede im Löseverhalten bilden die Grundlage für erfolgreiche Trennverfahren auf Basis der flüssig/flüssig Extraktion.

3.1.4 Differenz-Thermo-Analyse (DTA)/ Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die DTA- bzw. DSC-Messungen der Verbindungen **1** und **3** bis **18** in einem Bereich von 25 - 650 °C belegen eine hohe thermische Stabilität der Verbindungen. Alle Substanzen sind bis 300 °C thermisch stabil, der Zersetzungsprozess beginnt zwischen 350 - 400 °C und erstreckt sich über einen Temperaturbereich von 100 - 150 °C mit einem Massenverlust von 75 - 88 % je nach Verbindung.

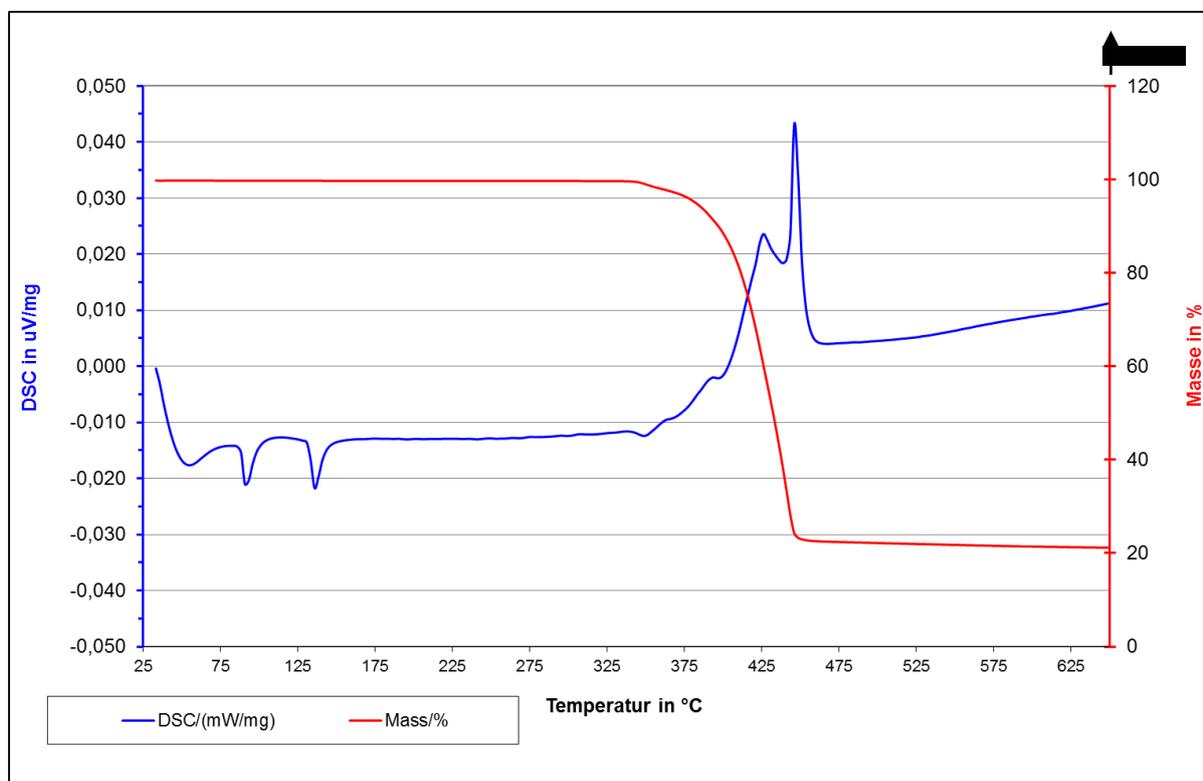


Abbildung 16: DSC/TG-Diagramm von Cer(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinat 6 (Messbereich 30 - 650 °C, Heizrate: 5K/min)

Eine Kopplung des DSC- bzw. DTA-Messgerätes mit einem Massenspektrometer ermöglicht die Detektierung der bei der Zersetzung entstehenden Massenfragmente. Eine Abspaltung der C_2F_5 -Gruppen und die Zersetzung erfolgt gleichzeitig über den oben genannten Temperaturbereich. Der Massenverlust in Prozent deutet auf die Bildung von Seltenerdmetall(III)-trifluorid hin, welches durch Röntgenpulverdiffraktometrie nachgewiesen werden kann.

Synthese und stoffliche Charakterisierung

Folgende Fragmente sind während des Zersetzungsprozesses durch Massenspektrometrie identifizierbar:

Tabelle 7: Zuordnung der Fragmente

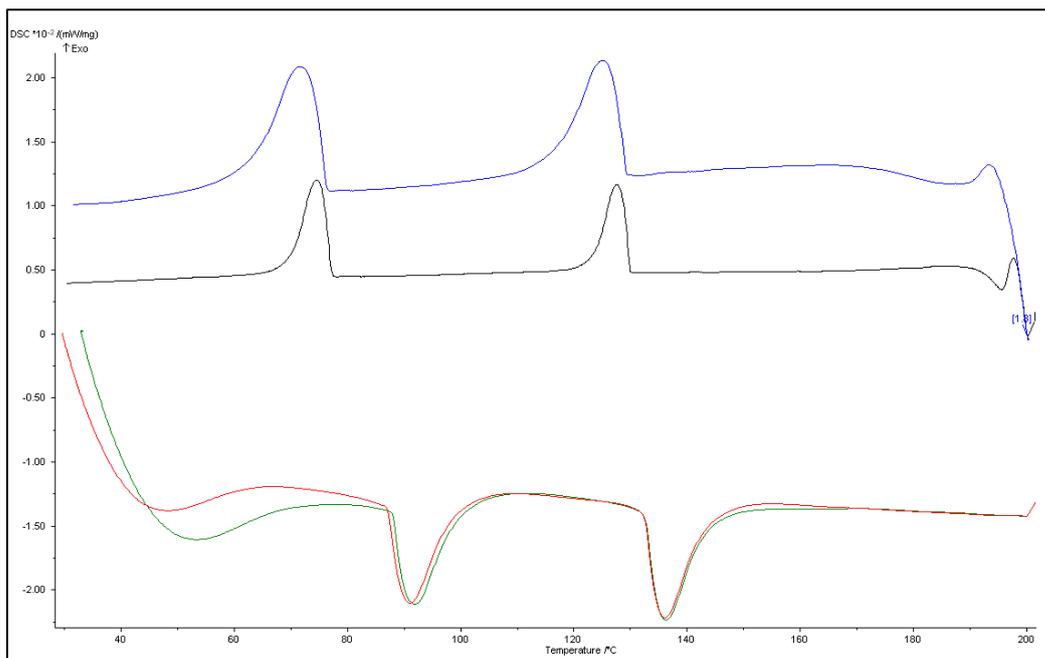
m/z	Fragment	m/z	Fragment
19	[F] ⁺	69	[CF ₃] ⁺
31	[CF] ⁺	81	[C ₂ F ₃] ⁺
47	[PO] ⁺	100	[C ₂ F ₄] ⁺
50	[CF ₂] ⁺	119	[C ₂ F ₅] ⁺

Somit ist der Zersetzungsprozess der Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinate dem der Seltenerdmetall(III)-trifluoracetate ähnlich. Die von Fujihara und Mitarbeitern^[54] durchgeführten Experimente zeigen eine Bildung der Metallfluoride durch das Erhitzen auf eine Temperatur von 300°C.

Am Beispiel von Praseodym(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinat kann folgende Zersetzungsreaktion zu Praseodymtrifluorid formuliert werden:



Der Temperaturbereich von 10 - 200°C bzw. 25 - 250°C wird mit einer Aufheiz- bzw. Abkühlrate von 5 K/min auf Phasenumwandlungen untersucht. Die Verbindungen 3 bis 18 durchlaufen substanzabhängig ein bis mehrere reversible Phasenumwandlungen. ¹⁹F- und ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchungen im Anschluss an die Messungen zeigen, dass die Substanzen unverändert vorliegen.



Synthese und stoffliche Charakterisierung

Tabelle 8: DTA-bzw. DSC-Ergebnisse nach Verbindung aufgeschlüsselt. (¹ 1.Heizen 25/5(K/min)/250; 2.Kühlen 250/5(K/min)/25; 3.Heizen 25/5(K/min)/250; 4.Kühlen 250/5(K/min)/25; ² 1.Heizen 10/5(K/min)/200; 2.Kühlen 200/5(K/min)/10; 3.Heizen 10/5(K/min)/200; 4.Kühlen 200/5(K/min)/10; ³ Heizen 20/5(K/min)/650; bei der Zersetzung ist der Gesamtmassenverlust in Prozent in Klammern angegeben)

Verb.	Methode ¹	Phasenumwandlungen (T _{Peak})	Methode ³	Zersetzung (T _{Peak})
1	DTA ³	198; 265	DTA	301 (58%)
3	DTA	192	DSC/TG	460 (88%)
4	DTA	159	DSC/TG	418; 451; 467 (85%)
5	DTA	52; 121	DTA/TG	432; 444 (80%)
6	DSC ²	92; 136	DSC/TG	349; 394; 426; 446 (79%)
7	DTA	75; 145	DSC/TG	434; 449 (81%)
8	DTA	64; 157	DSC/TG	441; 454 (79%)
9	DSC	49; 163; 172	DSC/TG	442; 457 (78%)
10	DTA	40; 181	DSC/TG	420; 441; 457 (76%)
11	DTA	168; 187	DSC/TG	379; 448; 462 (77%)
12	DTA	137; 177	DSC/TG	447; 462 (82%)
13	DTA	187	DSC/TG	361; 396; 448; 463 (78%)
14	DSC	108; 196	DSC/TG	386; 450; 466 (77%)
15	DTA	91; 143; 189	DSC/TG	453; 469 (83%)
16	DTA	59; 200	DSC/TG	354; 441; 465 (75%)
17	DTA	190	DSC/TG	347; 444; 467; 503 (78%)
18	DTA	57; 206	DSC/TG	452; 471 (76%)

Am Beispiel des Cer(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinats **6** werden die Phasenumwandlungen mittels temperaturabhängiger Pulverdiffraktometrie analysiert. Die Pulverdiffraktogramme werden bei 20 °C, 75 °C, 100 °C und 155 °C aufgenommen und mit einem durch das Programm Diamond^[55] simuliertem Pulverdiffraktogramm aus Daten der Einkristallstrukturbestimmung bei -150 °C verglichen. Bei 20 °C und 75 °C zeigen die gemessenen Diffraktogramme gute Übereinstimmung mit dem simulierten Diffraktogramm, bei 100 °C und 155 °C unterscheiden sich die gemessenen Pulverdiffraktogramme dahingehend, dass die Peaks mit hoher Intensität nahezu unverändert bleiben, jedoch ein Teil der schwächeren Peaks wegfällt.

Synthese und stoffliche Charakterisierung

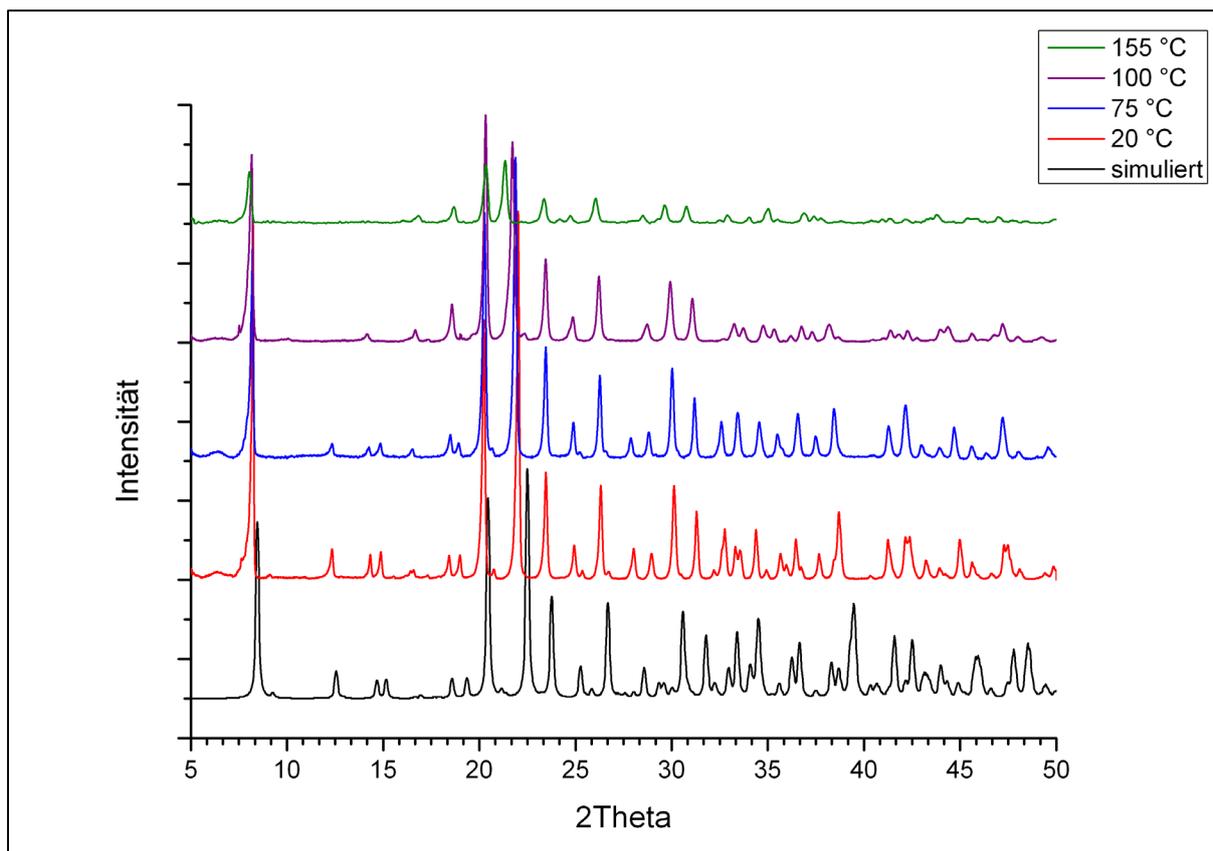


Abbildung 18: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme im Vergleich mit dem aus bei 150°C erhaltenen Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm.

Durch Indizierung der Pulverdiffraktogramme kann eine minimale Veränderung der Gitterparameter mit steigender Temperatur bestimmt werden (siehe Tabelle 9). Das Pulverdiffraktogramm bei 155°C lässt sich in guter Näherung allein mit den unveränderten Lagen der Cer-Atome erklären, welches eine Mobilität der Liganden im Festkörper nahelegt. Daher könnte es sich bei den Phasenumwandlungen um Umwandlungen in rotationsfehlgeordnete Modifikationen handeln. Ähnliche Phasenumwandlungen sind von Ionenkristallen der Alkalimetallkationen mit komplexen Anionen, z.B. vom Natriumtrifluormethansulfonat, bekannt^[56].

Tabelle 9: Durch Indizierung der Pulverdiffraktogramme ermittelte Gitterparameter

	Kristallstruktur bei -150	20	75	100	155
a=b [Å]	20.912	21.26	21.42	21.58	21.87
c [Å]	11.238	11.22	11.15	11.06	11.06

Synthese und stoffliche Charakterisierung

3.1.5 NMR-Spektroskopie

Die ^{19}F -NMR-Spektren der Verbindungen **1** bis **18** in D_2O zeigen für den perfluorierten Ethylrest bei -80 ppm ein Singulett für die CF_3 -Gruppen (Halbwertbreite 4-5 Hz) und bei -125 bis -126 ppm ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{F,P}} = 76$ Hz und einer Halbwertsbreite von 4-5 Hz für die CF_2 -Gruppen. Eine Feinstruktur der Signale, die durch $^3J_{\text{F,F}}$ -Kopplung innerhalb der perfluorierten Reste herbeigeführt wird, kann nicht aufgelöst werden. Für das Signal der CF_3 -Gruppe, einer solchen C_2F_5 -Gruppe ist eine Aufspaltung zum Triplet und für das Signal der CF_2 -Gruppe eine Aufspaltung zu einem Quartett zu erwarten. Diese $^3J_{\text{F,F}}$ -Kopplung liegt üblicherweise bei 1 Hz.^[57] In dem Temperaturfenster von -80 °C bis 25 °C variiert die chemische Verschiebung der C_2F_5 -Reste durch dynamische Prozesse in Lösung, so dass die $^3J_{\text{F,F}}$ -Kopplung nicht aufgelöst wird. Durch Kopplung mit den zwei äquivalenten CF_2 -Gruppen der perfluorierten Reste ist das Signal des Phosphoratoms im ^{31}P -NMR-Spektren in ein Quintett bei einer chemischen Verschiebung von 3 – 4 ppm mit $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz (Halbwertbreiten 3-4 Hz) aufgespalten. Die $^3J_{\text{P,F}}$ -Kopplung ist ebenfalls nicht aufgelöst. Für ähnliche Verbindungen mit C_2F_5 -Gruppen, wie Bis(pentafluorethyl)phosphinige Säure, beträgt die $^3J_{\text{P,F}} = 15$ Hz^[58]. Gadolinium(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinat zeigt als einzige Verbindung keine Aufspaltung zum Quintett im ^{31}P -Spektrum. Die Ursache liegt hier in der paramagnetischen Natur von Gadoliniumverbindungen. Bei einer Temperaturabnahme geht ab der Curie-Temperatur von $T_c = 16$ °C (289 K) Gadolinium vom paramagnetischen in den ferromagnetischen Zustand über. In ionogen aufgebauten Verbindungen sind die magnetischen Wechselwirkungen durch Austausch über die verbrückenden Liganden schwach. So liegt die Ordnungstemperatur von GdCl_3 bei $T_c = 2.2$ K.^[59] Bei einer ^{31}P -NMR-Messung bei einer Temperatur von -80 °C (in CD_3OD) ist keine Aufspaltung zum Quintett sichtbar.

3.1.6 Infrarot- und Raman-Schwingungsspektroskopie

Die Schwingungsspektren der Verbindungen **1** bis **18** sind nahezu identisch. Eine Zuordnung jeder einzelnen Schwingungsbande auf ist mangels Vergleichsspektren in der Literatur nicht direkt möglich. Die Zuordnung auf der Basis von bekannten Bis(alkyl)phosphinaten und anderen Verbindungen mit Perfluoralkyl-Gruppen ist unzureichend. Die Schwingungsbanden der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen des PO_2 -Fragments liegen in der Literatur innerhalb eines Bereichs von 1020-1070(sym) und 1100-1150(asym) Wellenzahlen. Die Wellenzahlendifferenz zwischen symmetrischer und asymmetrischer Streckschwingungen beträgt 70-120 cm^{-1} .^[29, 60, 61] Die Differenz ist abhängig vom

Synthese und stoffliche Charakterisierung

Bindungsmodus des Phosphinat-Anions. Mit zunehmender Gleichartigkeit der P-O-Bindungen verringert sich die Differenz zwischen den Schwingungsfrequenzen. In Anlehnung an die Untersuchungen zu den IR-Frequenzen der Carbonyl-Streckschwingungen von Metallcarboxylaten^[62, 63] wäre es möglich, eine Aussage über den Bindungsmodus in Bis(pentafluorethyl)phosphinaten zu treffen. Da die Banden für CF₃- und C₂F₅-Schwingungen bei literaturbekannten perfluoralkylhaltigen Verbindungen allerdings ebenfalls im Bereich von 1100-1300 cm⁻¹ liegen, ist die Zuordnung auf dieser Basis nicht möglich.^[64-66]

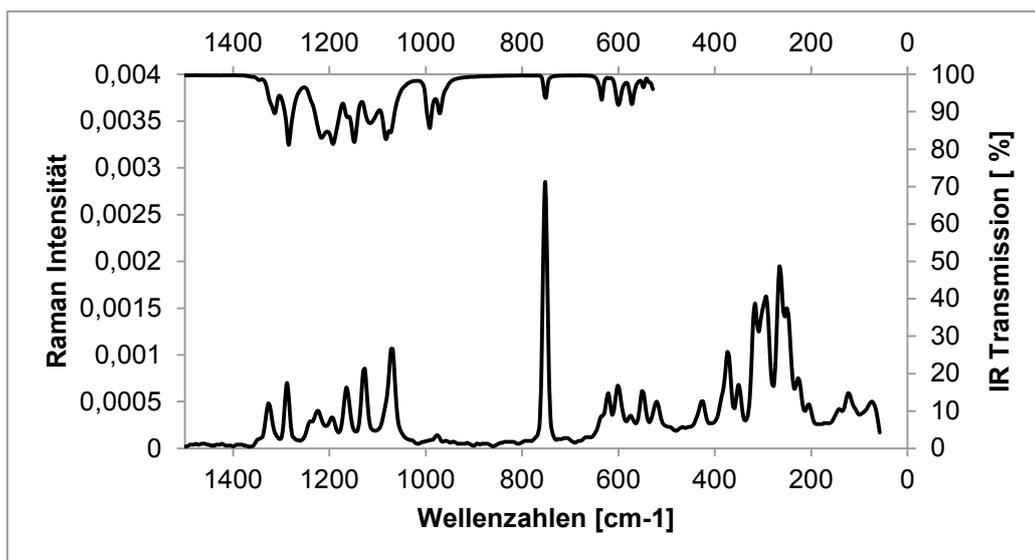


Abbildung 19: Raman- und IR-Spektrum von Kalium-bis(pentafluorethyl)phosphinat 1

In den Arbeiten von Singh und Shreeve^[41, 42] zu den perfluoralkylsubstituierten Phosphinsäuren ist die Lage der P-O-Schwingungsbande mit ~1365 cm⁻¹ dokumentiert. Als weitere Vergleichssubstanz ist Bispentafluorethylphosphinige-Säure^[67] verwendbar, da sie zwei Pentafluorethyl-Gruppen trägt und eine P-O-Funktion besitzt. Die Untersuchungen der Metallcarboxylate und freien Carbonsäuren, sowie experimentelle Daten perfluorierter Bis(alkyl)phosphinsäuren belegen, dass die EO-Schwingungsbande (E= C oder P) in den Säuren bei höheren Frequenzen zu messen ist.

Um eine vertiefte Interpretation der Ergebnisse vornehmen zu können werden für die Verbindung **1** DFT-Rechnungen (Dichte-Funktional-Theorie)^[68] mit dem Programmpaket Gaussian 03^[69] durchgeführt. Die Rechnungen sind unter Verwendung von einem Drei-Parameter-Funktional mit dem Lee-Yang-Parr-Korrelationsfunktional (B3-LYP)^[70-72] realisiert. Die Ergebnisse der mit dem Basissatz (6-311G(2d,p)) berechneten Schwingungsfrequenzen weisen eine weitgehende Übereinstimmungen mit den experimentellen schwingungsspektroskopischen Daten auf. Die Zuordnung der Schwingungsbanden zu den Schwingungsmodi der Verbindung geschieht auf Basis dieser theoretischen Rechnungen. In Verbindung **1** wird die symmetrische PO₂-Streckschwingung mit einer Frequenz von 1075 cm⁻¹ (exp. 1073 cm⁻¹) berechnet. Die asymmetrische Streckschwingung ist zu höheren

Synthese und stoffliche Charakterisierung

Wellenzahlen hin verschoben. Die Fluoratome am Perfluoralkyl-Rest üben wegen ihrer hohen Elektronegativität einen –I-Effekt aus. Dadurch ist die Elektronendichte am zentralen Phosphoratom erniedrigt und gleichzeitig die Phosphor-Sauerstoffbindung gestärkt. Die Differenz zwischen asymmetrischer und symmetrischer Streckschwingung beträgt 218 cm^{-1} . Dieser Wert lässt vermuten, dass das Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anion einen asymmetrischen Aufbau besitzt. Ein Vergleich und die weitere Zuordnung der experimentellen und berechneten IR- und Raman-Frequenzen erfolgt in Tabelle 10.

Tabelle 10: Experimentell bestimmte und quantenchemisch berechnete Schwingungsfrequenzen mit Zuordnung der einzelnen Schwingungsbanden für das Kalium-Phosphinat 1.

exp. $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{POH}^{[67]}$		exp. $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2] \mathbf{1}$		calc. ^b $\mathbf{1}$	Zuordnung
Raman	IR	Raman ^a	IR ^a		
85		74(17)		76(3)[<0.1]	$\delta (P-(\text{C}_2\text{F}_5)_2)$
		123(21)		130(2.6)[0.3]	$\delta (P-(\text{C}_2\text{F}_5)_2)$
		142(15)			
		205(17)		193(23.4)[1.5]	$\nu_s (O-K-O)$
258		227(27)		231(3.0) [0.6]	$\rho_t (CF_2)$
		250(56)		245(1.7) [1.0]	$\nu_a (O-K-O)$
		265(72)		267(9.5) [1.5]	$\rho_w (O-K-O)$
291		294(60)		291(3.8) [1.9]	$\delta (C_2F_5)$
		317(58)		331(13.8)[1.3]	$\nu (O-K-O)$
343		351(25)		359(3.2)[1.5]	$\nu (C_2F_5)$
371		373(38)		373(1.9)[0.7]	$\nu (C_2F_5)$
		436(17)		427(9.7)[0.3]	$\rho_{t+r} (C_2F_5)$
		521(17)		519(29.0)[1.0]	$\delta (O-P-O);$
545	547	550(22)	548(21)	545(36.7)[1.2]	$\rho_t (CF_3)$
594	592	575(12)	571(31)	581(5.8)[1.3]	$\delta (CF_3)$
614	608	601(24)	600(46)	591(29.5)[1.2]	$\delta (CF_3)$
		622(21)	635(37)	624(35.5)[1.8]	$\rho_r (C-P-C)$
641				628(12.6)[0.7]	$\delta (CF_2)$
750	749	752(100)	751(36)	737(3.8)[9.9]	$\delta (CF_3)$
976	968	976(4)	971(54)	955(33.1)[1.6]	$\delta (C-P-C)$
992	992		992(75)	990(13.9)[1.1]	$\delta (C-P-C)$
1047	1056	1070(39)	1073(81)	1075(62.0)[15.9]	$\nu_s (O-P-O)$
			1082(91)		
1132	1109	1128(31)	1115(68)	1130(252.2)[2.3]	$\rho_w (C-P-C)$
	1145		1148(61)	1153(184.9)[1.9]	$\nu_a (C-P-C)$
1140	1145	1164(23)	1162(94)	1179(75.6)[4.7]	$\rho_t (C_2F_5)$
		1194(11)	1193(98)	1204(137.3)[3.1]	$\rho_t (C_2F_5)$
1227	1230	1224(14)	1216(92)	1227(163.5)[3.4]	$\nu_s (CF_3)$
1276		1288(26)	1284(100)	1262(400.7)[2.4]	$\nu_{as} (O-P-O)$

Synthese und stoffliche Charakterisierung

			1314(61)	1307(237.3)[2.0]	$\nu(\text{C-C})$
1310	1306	1326(17)		1321(71.6)[3.5]	$\nu(\text{C-C})$
1339	1336		1346(7)		

a: Lage der IR- und Raman-Banden sind in cm^{-1} angegeben. Die Intensität in Klammern, in Prozent (%), wird in Bezug auf die stärkste Schwingungsbande bestimmt.

b: B3LYP/6-311G(2d,p); kalkulierte Infrarot-Intensitäten, in $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1[73]}$, werden in runden Klammern aufgeführt und Raman-Aktivitäten, in $\text{\AA}^4 \cdot \text{amu}^{-1}$, in eckigen Klammern.

Zusätzlich zu den quantenchemischen Berechnungen zum Kalium(I)-bis(pentafluorethyl)phosphinat und den experimentellen Werten der Bis(pentafluorethyl)phosphinigen Säure^[67] wird die Zuordnung der einzelnen Schwingungsbanden der Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinate durch quantenchemische Modell-Rechnungen zum Scandium-Salz **3** unterstützt. Der Einsatz von Scandium anstelle schwererer Seltenerdmetalle ermöglicht die Verwendung des identischen Basissatzes B3LYP/6-311G(2d,p). Die Rechnungen erfolgen auf Basis der in dieser Arbeit erhaltenen Kristallstrukturen der wasserfreien Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinate (siehe 4.1.1) für das $[\text{Sc}(\text{O}_2\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_2)_3]^{3+}$ -Ion und das neutrale quasimolekulare $\text{Sc}(\text{O}_2\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_2)_3$ mit unidentat gebundenen Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anionen.

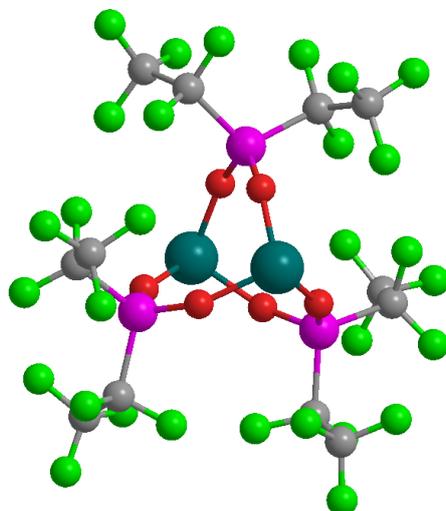


Abbildung 20: Optimierte Geometrie des $[\text{Sc}(\text{O}_2\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_2)_3]^{3+}$ -Ion gemäß DFT-Rechnung

Sowohl die kalkulierten Frequenzen der neutralen Verbindung, als auch die des Kations, zeigen Übereinstimmungen mit den experimentell erhaltenen Schwingungsfrequenzen. Es ist auf Grund der bekannten Bindungssituation aus Einkristallstrukturanalysen und auf Basis der Gleichartigkeit der Schwingungsspektren von Kristall- und Pulverproben davon auszugehen, dass die Bindungssituation der Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Ionen in Scandium(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinat und allen weiteren Bis(pentafluorethyl)phosphinaten mit der in dem berechneten dreiwertigen Kation übereinstimmt.

Synthese und stoffliche Charakterisierung

Tabelle 11: Experimentell bestimmte und quantenchemisch berechnete Schwingungsfrequenzen mit Zuordnung der einzelnen Schwingungsbanden für Scandium-bis(pentafluorethyl)phosphinat **3**. (Die berechneten Schwingungsfrequenzen besitzen als Grundlage die geometrische Struktur des dreiwertigen Kations.)

exp. Sc[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃ 3		kalk. ^b 3	Zuordnung
Raman ^a	IR ^a		
166(18)		166(6.7)[0.1]	δ Gerüst
216(21)		216(1.3)[0.4]	δ Gerüst
250(32)		258(0.5)[0.4]	δ (Sc-O)
282(36)		283(0.1)[1.2]	ρ _t (Sc-O)
296(34)		291(1.2)[0.1]	δ (Sc-O)
332(23)		309(27.0)[0.1]	δ (Sc-O)
366(41)		361(0.3)[1.8]	δ (C ₂ F ₅)
428(16)		426(<0.1)[0.6]	δ (Sc-O)
458(14)		453(1.1)[7.8]	ρ (Sc-O)
522(31)		523(<0.1)[2.5]	ρ _r (C ₂ F ₅)
548(15)		553(<0.1)[0.6]	δ (P-O)
572(13)	578(22)	566(35.8)[1.3]	δ (CF ₃)
598(20)	606(32)	597(72.2)[2.5]	ρ (O-P-O)
636(18)	644(23)	651(43.1)[0.1]	δ (CF ₂)
752(100)	756(16)	753(36.8)[0.5 9	δ (CF ₃)
	760(14)		δ (CF ₃)
970(3)	973(60)	967(142.6)[9.4]	v _{as} (P-C)
	1006(40)		δ (CF ₃)
1078(10)	1077(42)	1084(0.1)[12.2]	v _s (P-O)
1109(14)		1121(0.5)[13.7]	v (CF ₂)
	1124(72)	1127(18.5)[2.0]	v (CF ₂)
1137(17)	1142(75)	1147(1276.1)[<0.1]	v _{as} (P-O)
1178(20)	1169(33)	1184(144.0)[2.1]	v _{as} (CF ₃)
1210(27)	1218(100)	1218(4.3)[5.5]	δ (PC)
1281(10)		1271(3.7)[15.8]	δ (C ₂ F ₅)
	1317(25)	1335(380.0)[0.8]	δ (C ₂ F ₅)

a: Lage der IR- und Raman-Banden sind in cm⁻¹ angegeben. Die Intensität in Klammern, in Prozent (%), wird in Bezug auf die stärkste Schwingungsbande bestimmt.

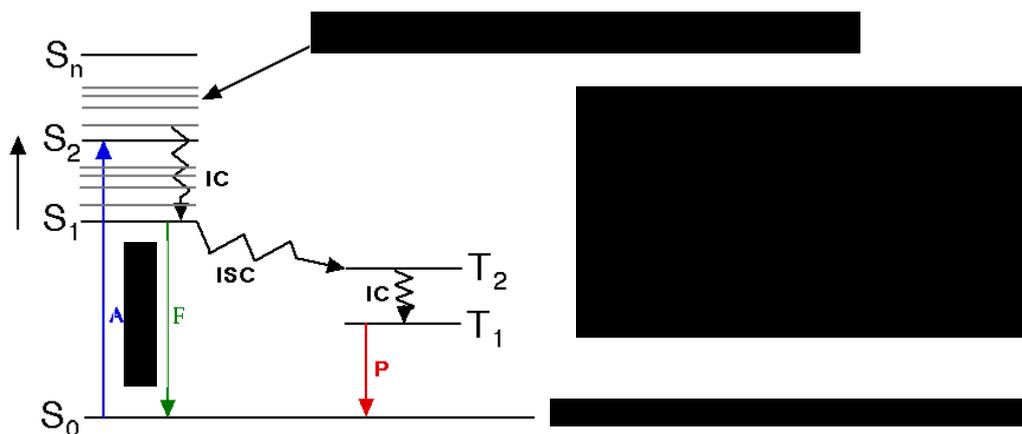
b: B3LYP/6-311G(2d,p); kalkulierte Infrarot-Intensitäten, in km²mol⁻¹[73], werden in runden Klammern aufgeführt und Raman-Aktivitäten, in Å⁴amu⁻¹, in eckigen Klammern.

Synthese und stoffliche Charakterisierung

Somit sind den Schwingungsfrequenzen bei 1078 cm^{-1} und 1137 cm^{-1} im Ramanspektrum die symmetrischen und asymmetrischen P-O-Schwingungen zuzuordnen (IR-Spektrum entsprechend 1077 cm^{-1} und 1142 cm^{-1}) und liegen im Bereich der Literaturwerte der Bis(alkyl)phosphinate. Die Wellenzahldifferenz zwischen den Schwingungen beträgt 59 cm^{-1} (Raman) bzw. 65 cm^{-1} (IR). Die stärkste Schwingungsbande im Raman-Spektrum wird durch die CF_3 -Deformationsschwingungen der perfluorierten Reste hervorgerufen. Die PC_2 -Deformationsschwingungsfrequenzen sind bei 1218 cm^{-1} die stärkste Bande im IR-Spektrum. Der meisten Banden im Bereich von 500 bis 1400 Wellenzahlen basieren auf Streck- und Deformationsschwingungen der Pentafluorethylreste, sowie auf den Scandium-Sauerstoff-Schwingungsbanden.

3.1.7 Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an Bis(pentafluorethyl)-phosphinaten

Bei Raumtemperatur befinden sich die meisten Moleküle im elektronischen Grundzustand S_0 . Durch Absorption eines Photons wird das System in einen angeregten elektronischen Zustand S_n gehoben. Bevor die Energie durch Emission oder strahlungslose Prozesse abgegeben werden kann, muss das System durch Relaxation in den niedrigsten angeregten Zustand S_1 gelangen. Das Jablonski-Termschema veranschaulicht die möglichen Prozesse,



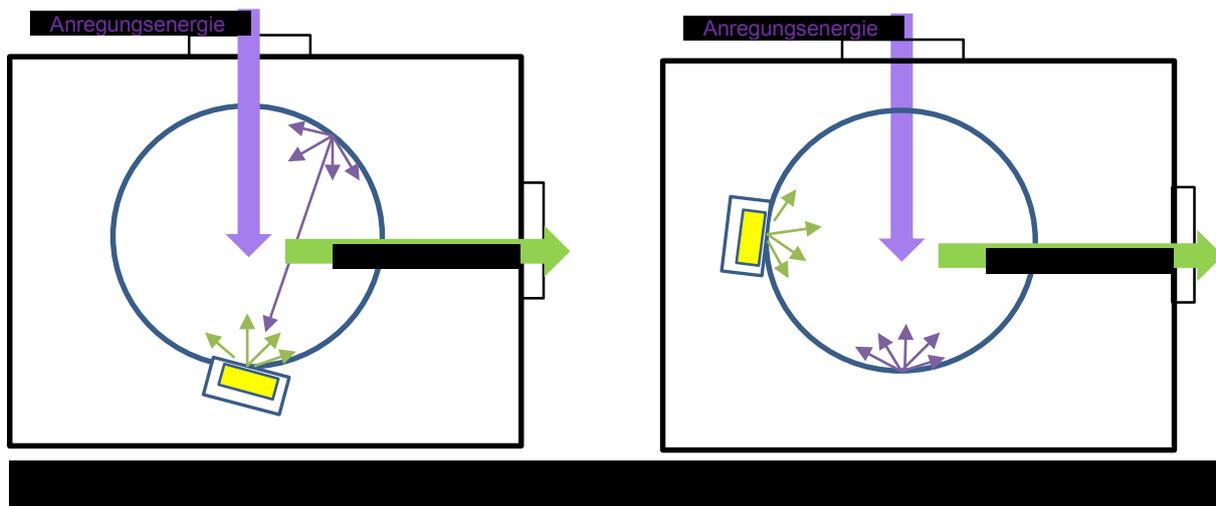
aus S_1 stattfinden können.

Über die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs zwischen verschiedenen Schwingungszuständen der elektronischen Zustände eines Moleküls lassen sich mit Hilfe des Franck-Condon-Prinzips^[74, 75] Aussagen treffen. Die Rückkehr in den elektronischen Grundzustand kann durch Emission eines Photons erfolgen. Hier spricht man von

Synthese und stoffliche Charakterisierung

Fluoreszenz. Geht das angeregte System durch Spinumkehr in einen metastabilen Triplett-Zustand über, aus dem es durch Spin-Inversion und Emission eines Photons nur langsam in den Grundzustand gelangt, wird dies als Phosphoreszenz bezeichnet. Beide Erscheinungen werden allgemein als Lumineszenz zusammengefasst. Bei den Übergängen in Seltenerdmetallen handelt es sich um d-f- und um f-f-Übergänge.

Die gängigsten Methoden zur Messung von Fluoreszenzintensität sind Relativmethoden bei denen Werte mit denen eines bekannten Standards verglichen werden. Für flüssige Proben ist diese Methode leicht zu verwenden, wenn die Konzentrationen beachtet werden. Bei Pulverproben ist eine Direktbestimmung sinnvoller, da probenspezifische Effekte und die Morphologie die Messung beeinflussen. Wird der Messaufbau durch eine Ulbrichtkugel ergänzt, ist es möglich die Fluoreszenz bei direkter und indirekter Einstrahlung der Anregungsenergie zu messen^[76].



Mit einer Referenzmessung (Referenz Al_2O_3) kann der Betrag der Anregungsenergie ermittelt werden und mit der Probenmessung erhält man den Wellenlängenbereich der Emission, sowie die Wellenlänge des Fluoreszenzmaximums.

Synthese und stoffliche Charakterisierung

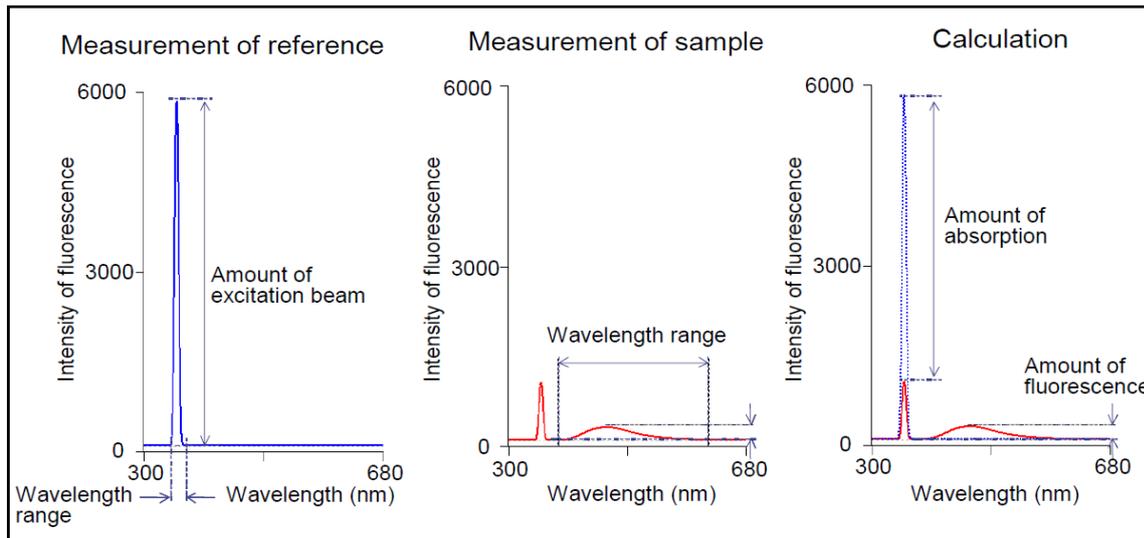


Abbildung 23: Schematisches Diagramm zur Quantenausbeutebestimmung [76]

Anhand der zwei aufgenommenen Spektren können die interne und die externe Quantenausbeute über folgende Zusammenhänge bestimmt werden:

$$\text{Interne Quantenausbeute} = \frac{|\text{Energienmenge der Fluoreszenzstrahlung}|}{|\text{absorbierte Anregungsenergie}|}$$

$$\text{Externe Quantenausbeute} = \frac{|\text{Energienmenge der Fluoreszenzstrahlung}|}{|\text{Anregungsenergie}|}$$

Bei Berücksichtigung der Wiederanregung durch Reflektion der Anregungsstrahlung können Werte der internen Quantenausbeute bestimmt werden. Hierbei werden die Absorption aus der direkten Messung und die interne Quantenausbeute der indirekten Messung in die Berechnung mit einbezogen. Die so korrigierte Quantenausbeute Φ_{korrr} kann mit folgender Formel errechnet werden:

$$\phi_{\text{korrr}} = \phi_d - (1 - A_d) * \phi_i$$

mit Φ_d = direkte interne Quantenausbeute, Φ_i = indirekte interne Quantenausbeute, A_d = Absorption (direkte Messung)

Untersuchungen zu Fluoreszenzeigenschaften werden an Bis(pentafluorethyl)phosphinaten der dreiwertigen Seltenerdmetalle durchgeführt. Bei den Übergängen in Seltenerdmetallen handelt es sich um d-f- und f-f-Übergänge. Die elektrischen Dipolübergänge der 4f-Schale sind paritätsverboten, d.h. die Elektronenwellenfunktion ändert bei diesen Übergängen nicht ihre Parität. Da die direkte Anregung in die Zustände, aus denen Fluoreszenz erfolgt, so nicht möglich ist, müssen alternative Wege verantwortlich sein. Ausschlaggebend für die Fluoreszenz eines Seltenerdmetall-Komplexes ist die Größe der Energielücke zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand. Im Folgenden ist das

Synthese und stoffliche Charakterisierung

Energieleveldiagramm der dreifach positiv geladenen Seltenerdmetall-Kationen gezeigt, welche in ein niedrig symmetrisches Kristallsystem (LaF_3) dotiert wurden.^[77]

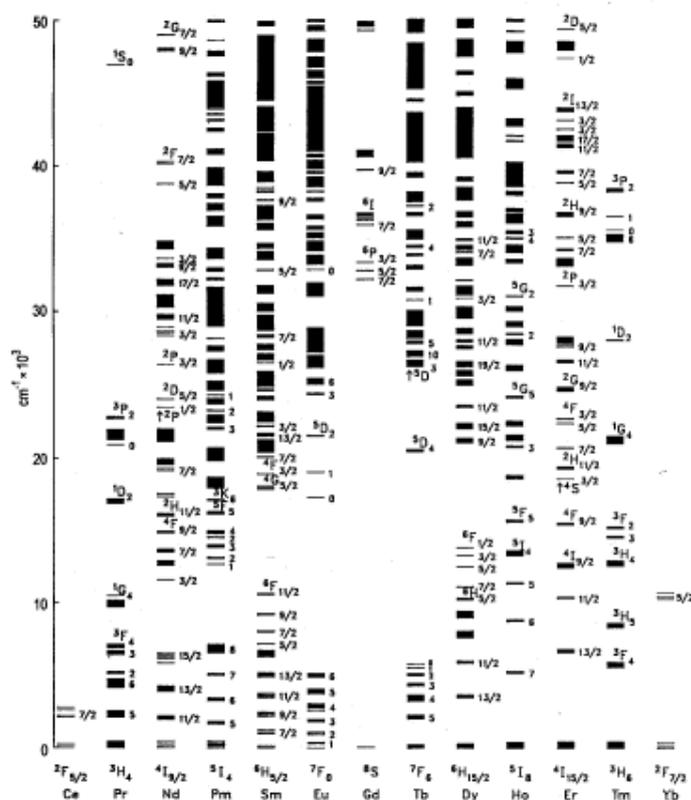


Abbildung 24: Energieniveaudiagramm der $4f^n$ -Konfigurationen der dreifach positiv geladenen Lanthanoid-Ionen

Ist die Anregungsenergie nicht ausreichend um die Energielücke zu überbrücken, findet keine Fluoreszenz statt. Wird das Seltenerdmetall-Kation von organischen Liganden koordiniert, so ist eine weitere Möglichkeit ein Energietransfer vom angeregten Zustand des Liganden auf den angeregten Zustand des Seltenerdmetall-Ions, wenn der Energiebetrag zwischen den angeregten Zuständen klein genug ist. Buono-Core und Mitarbeiter^[78] beschreiben diesen intramolekularen Energietransfer in dreiwertigen Seltenerdmetallkomplexen ausführlich. Generell können Seltenerdmetall-Komplexe nach ihrem Emissionsvermögen in 4 Gruppen unterteilt werden^[79].

1. Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} und Dy^{3+}
2. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} and Yb^{3+}
3. Ce^{3+}
4. Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+} und Lu^{3+}

Bei der ersten Gruppe beruht die Emission auf Übergängen der 4f-Elektronen vom niedrigsten angeregten Zustand in den Grundzustand. Die relativ starken Emissionsbanden liegen hier im sichtbaren Bereich. Die Ionen der zweiten Gruppe zeigen schwache

Synthese und stoffliche Charakterisierung

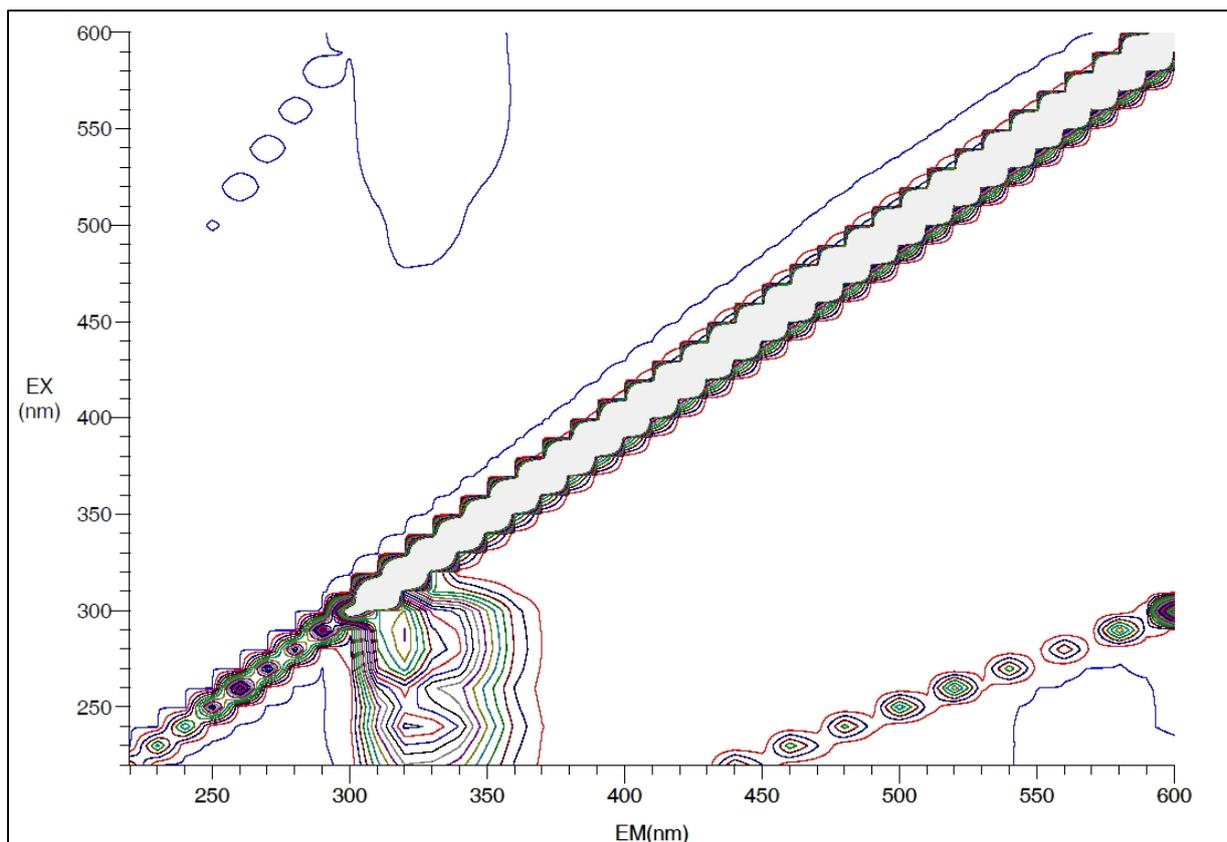
Fluoreszenz, da durch den geringen Abstand der Energieniveaus die Wahrscheinlichkeit für strahlungslose Prozesse erhöht wird. Die Übergänge des Cer-Kations basieren auf d-f-Übergängen. Die Ionen der letzten Gruppe besitzen entweder leere, halbgefüllte oder vollständig gefüllte 4f-Orbitale. Demnach finden keine f-f-Übergänge statt. Ausnahme ist hier das Gadolinium-Ion, welches Licht im ultravioletten Bereich emittieren kann.

Im Literaturvergleich zeigt sich, dass nur ein Bruchteil der Seltenerdmetall-Komplexe fluoresziert. Viele Seltenerdmetall-Verbindungen werden auf diese Eigenschaft untersucht, da bereits einige Verbindungen erfolgreich eingesetzt werden. Häufig wird ein Wirtsmaterial, wie Y_2O_3 oder auch $BaMgAl_{10}O_{17}$ mit Eu^{3+} - bzw. Eu^{2+} -Ionen dotiert und findet Anwendung z.B. als Leuchtstoff in Plasma-Bildschirmen^[80] oder die Komplexe werden als Leuchtstoff in Sicherheitsmerkmalen oder Sicherheitsdruckfarben^[81] eingesetzt.

Die spektroskopischen Untersuchungen von Seltenerdmetall-Komplexen mit phosphorhaltigen Liganden beschränken sich auf wenige Verbindungen. Als Beispiel seien hier die Untersuchungen an Europium(III)- und Terbium(III)-Komplexen mit Di-(2-ethylhexyl)phosphat-Anionen (DHEP) und 2-Ethylhexylhydrogen-2-ethylhexylphosphonat-Anionen (EHEP) genannt.^[82] Die Seltenerdmetall-Ionen in $Ln(DEHP)_3$ und $Ln(EHEP)_3$ sind sechsfach koordiniert und ausschließlich durch bidentate Anionen verbrückt. Somit werden polynukleare Komplexe erhalten, deren Rückgrat mit denen der Bis(alkyl)phosphinate (siehe 1.4) übereinstimmt.

Daher eignen sich diese Verbindungen für einen Vergleich mit den Fluoreszenzeigenschaften der Seltenerdmetall-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinate]. Die Untersuchungen erfolgen durch direkte und indirekte Messungen an Pulverproben von **3** bis **18** im Vergleich zu Aluminiumoxid im Messbereich von 220 bis 800 nm. Zur Ermittlung der Anregungsenergie der Verbindungen **3** bis **18** werden im ersten Schritt 3D-Spektren der entsprechenden Proben gemessen. Durch diese Messungen erhält man eine erste Aussage über die Lage der Fluoreszenzmaxima und deren entsprechender Anregungswellenlänge. Abbildung 25 zeigt das 3D-Fluoreszenz-Spektrum von Cer(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinat **6**.

Synthese und stoffliche Charakterisierung



Aus der Reihe der sechzehn untersuchten Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)-phosphinate zeigen vier Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinate Emissionsbanden im Anregungsbereich von 220 - 800 nm. Anregungs- und Emissionswellenlängen der Substanzen **6**, **10**, **11** und **12** sind in Tabelle 12 angeführt.

Tabelle 12: Auflistung der Anregungs- und Emissionswellenlängen von 6, 10, 11 und 12

6		10		11		12	
λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)						
240, 290	320	250, 390	590,610,700	240	310	240	490,540,580-600, 620

Die Emissionsbanden des Cer(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinats **6** und des Gadolinium(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinats **11** liegen mit 320 nm und 310 nm im ultravioletten Bereich und sind somit für das Auge nicht sichtbar. Während Gadolinium(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinat bei einer Anregungswellenlänge von 240 nm nur eine geringe Fluoreszenz aufweist, ergeben Anregungswellenlängen von 240 nm und 290 nm bei Cer(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinat starke Emissionsbanden bei 320 nm. Von Verbindungen mit Ce^{3+} -Kationen und Gd^{3+} -Kationen ist bekannt, dass sie sowohl als reine Salze oder als Dotierung im ultravioletten Bereich fluoreszieren.^[83, 84] Meist wird im Fall der Cer-

Synthese und stoffliche Charakterisierung

Verbindungen von schwachen Emissionen berichtet. Für Cer(III)-bis(pentafluorethyl)-phosphinat können jedoch starke Emissionsbanden beobachtet werden. Die aus den Messergebnissen ermittelten Quantenausbeuten Φ_{korrr} liegen bei 65 % ($\lambda_{\text{ex}}=240\text{nm}$) und 79 % ($\lambda_{\text{ex}}=290\text{nm}$). Die Quantenausbeute des Gadolinium(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinats beträgt $\Phi_{\text{korrr}} < 0.1 \%$ ($\lambda_{\text{ex}}=240\text{nm}$).

Die Pulverproben des Terbium(III)- **12** und Europium(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinats **10** fluoreszieren im VIS-Bereich. Die stärkste beobachtete Emissionsbande der Terbiumverbindung liegt im grün-gelben Bereich mit einem Maximum bei 540 nm. Der Vergleich mit den literaturbekannten Verbindungen des Terbium lässt hinsichtlich dieser Emissionsbande den Rückschluss zu, dass sie auf den $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ Übergang zurückzuführen ist. Terbium(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinat besitzt vier weitere schwache Emissionsbanden zwischen 490 und 800 nm. Sie können den $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ und $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ Übergängen zugeordnet werden.^[85-87] Europium(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinat besitzt drei Emissionsbanden zwischen 570-720 nm mit der stärksten Bande bei 610 nm und emittiert rotes Licht. Die Banden sind den drei charakteristischen Übergängen $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (J= 1,2,3) zuzuordnen^[88]. Ein Vergleich der Anregungsenergien und Emissionswellenlängen mit denen der von Kang *et al.* untersuchten Komplexe von Terbium und Europium mit DEHP und EHEP^[82] zeigt, dass die Emissionsbanden der sechs Komplexe nahezu im gleichen Wellenlängenbereich liegen. Allerdings wird für die Anregung der Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Komplexe eine deutlich geringe Anregungsenergie benötigt.

Tabelle 13: Vergleich der Anregungs- und Emissionswellenlängen

Verbindung	Anregungswellenlänge (nm)	Emissionswellenlänge (nm)
Tb[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃ 12	240	490, 540, 580-600, 619
Tb(DEHP) ₃	275, 488	553
Tb(EHEP) ₃	292, 488	553
Eu[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃ 10	250, 390	590, 610, 700
Eu(DEHP) ₃	303, 464	600, 612
Eu(EHEP) ₃	292, 464	612

Die Quantenausbeuten der Komplexe von Terbium und Europium mit DEHP- und EHEP-Anionen sind mit Werten unter 1 % für die Europium-Komplexe und unter 5 % für die Terbium-Verbindung sehr niedrig. Durch Dotierung mit 1,10-Phenantholin können hier Quantenausbeuten von maximal 50 % erzielt werden.^[82] Die Bis(pentafluorethyl)phosphinate liefern Quantenausbeuten Φ_{korrr} von 38 % für Terbium und 3 % für Europium.

Synthese und stoffliche Charakterisierung

Tabelle 14: Quantenausbeuten der Verbindungen 10 und 12 im Vergleich mit Ln(DEHP)₃ und Ln(EHEP)₃ (Ln=Eu, Tb) (Emissionswellenlänge in Klammern)

Verbindung	Quantenausbeuten Φ in %
Tb[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃ 12	38 (540nm)
Tb(DEHP) ₃	0.5 (553nm)
Tb(EHEP) ₃	3.9 (553 nm)
Eu[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃ 10	3 (610nm)
Eu(DEHP) ₃	0.05 (612nm)
Eu(EHEP) ₃	0.4 (612nm)

Es zeigt sich, dass Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Komplexe von Terbium und Europium höhere Quantenausbeuten erzielen, als die entsprechenden Komplexe mit DEHP und EHEP. Auch für das Cer(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinat werden hohe Quantenausbeuten ermittelt.

Da das Rückgrat der Bis(pentafluorethyl)phosphinate, bestehend aus Metallzentren, welche über bidentate Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anionen verknüpft sind, einen ähnlichen Aufbau aufweist wie die Komplexe mit DEHP und EHEP, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass die stärkere Fluoreszenz auf den Einfluss der perfluorierten Gruppen am Phosphor zurückzuführen ist. Durch die Bis(perfluoralkyl)phosphinate wird vermutlich der Energietransfer vom angeregten Zustand des Liganden in einen angeregten Zustand des Metallzentrums, aus dem Fluoreszenz erfolgt, begünstigt.

3.2 Überblick

Im ersten Teil dieser Arbeit konnten die Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinate mit Ausnahme der Promethium-Verbindung durch die Umsetzung der Oxide oder Carbonate mit der Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure erhalten werden. Die sechzehn Salze (Scandium bis Lutetium), sowie das Kalium-Salz werden vollständig charakterisiert. Einige der charakterisierenden Eigenschaften sind kennzeichnend für die Seltenerdmetall-Salze der Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure. In aprotischen Lösemitteln sind die Salze bis auf einige Ausnahmen nicht löslich. Dagegen sind die Bis(pentafluorethyl)phosphinate gut bis sehr gut in protischen Lösemitteln löslich. Diese spezifischen Eigenschaften zeigen sich bei der Bestimmung des Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten. So weisen die untersuchten Seltenerdmetall-Salze einen positiven Wert zwischen 0.1-0.5 auf, der auf den hydrophoben Charakter der Salze hinweist.

Synthese und stoffliche Charakterisierung

Weiterhin kann bei der thermischen Analyse der Salzen eine hohe Stabilität nachgewiesen werden. Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinate sind bis zu einer Temperatur von 300 °C stabil und zersetzen sich bis 450 °C unter Bildung des Trifluorids. Bis 350 °C durchlaufen die Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinate substanzabhängig ein bis mehrere Phasenumwandlungen. Nähere Untersuchungen dieser Phasenumwandlungen mittels temperaturabhängiger Pulverdiffraktometrie am Beispiel von Cer(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinat zeigen, dass sich die Reflexe der Diffraktogramme in guter Näherung allein mit den unveränderten Lagen der Cer-Atome erklären lassen, was eine Mobilität der Liganden im Festkörper nahelegt. Diese Untersuchungen deuten daher auf Umordnungsvorgänge in Bereich der Anionen beider Phasenumwandlungen hin.

Bei den fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen zeigen die Verbindungen **6**, **10**, **11** und **12** bei Anregungswellenlängen von 240 nm. Für die Bis(pentafluorethyl)phosphinate von Europium und Terbium können mit 3% (Eu) und 38 % (Tb) höhere Quantenausbeuten erzielt werden als für die literaturbekannten Verbindungen mit Di-(2-ethylhexyl)phosphat- (DHEP) und 2-Ethylhexyl-hydrogen-2-ethylhexylphosphonat-Anion (EHEP). Die Stärke der Emissionsbanden des Cer(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinats liegt deutlich über der bekannter Cer-Komplexe. In diesem Fall können Quantenausbeuten von 65 % (EX 240 nm) und 79 % (EX 290 nm) erhalten werden. Somit ergänzen diese vier Verbindungen die Klasse der fluorezierenden Seltenerdmetall-Komplexe mit phosphorhaltigen Liganden.



4. Strukturelle Untersuchungen der Festkörper

4.1 Wasserfreie Seltenerdmetall-tris(μ_2 -bis(pentafluorethyl)phosphinate)

catena-Poly[tris(μ_2 -bis(pentafluorethyl)phosphinato($\kappa O:\kappa O'$))]-seltenerdmetall(III)]

Ln[O₂P(C₂F₅)₂]₃ (Ln=Ce 6a, Pr 7a, Nd 8a)

Kristalle der Verbindungen **6** bis **8** werden nach Lösen von polykristallinen Proben der Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinate **6**, **7** und **8** in Bis(pentafluorethyl)-phosphinsäure und Zugabe geringer Mengen Wasser in einem Zeitraum von mehreren Monaten als farblose Nadeln erhalten. Die elementaranalytischen und schwingungsspektroskopischen Ergebnisse liefern eine sehr gute Kongruenz mit den polykristallinen Ausgangsmaterialien. Die Verbindungen **6** und **7** kristallisieren im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{3}$ und die Verbindung **8a** in der Raumgruppe $R\bar{3}$. Mit der Patterson Methode werden die Lagen der Schweratome ermittelt. Aus sukzessiven Differenzfouriersynthesen konnten die Positionen aller Atome erhalten und diese anschließend mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert werden. Die vollständigen Kristalldaten und Angaben zu den Strukturbestimmungen sind in Tab. 15 aufgelistet. Für **7** wurde eine ‚multiscan‘ Absorptionskorrektur realisiert.

Tabelle 15: Kristalldaten und Messdaten zur Strukturbestimmung von 6, 7 und 8

Verbindung Nr.	6	7	8
Empirische Formel	C ₁₂ CeF ₃₀ O ₁₂ P ₃	C ₁₂ F ₃₀ O ₁₂ P ₃ Pr	C ₁₂ F ₃₀ O ₁₂ NdP ₃
Molare Masse [g/mol]	1043.18	1043.97	1047.30
Kristallform, -farbe	Stäbchen, farblos	Stäbchen, farblos	Stäbchen, farblos
Kristallsystem	trigonal	trigonal	trigonal
Kristallgröße [mm ³]	0.05 x 0.05 x 0.1	0.05 x 0.05 x 0.1	0.05 x 0.05 x 0.1
Raumgruppe	$P\bar{3}$	$P\bar{3}$	$R\bar{3}$
Gitterkonstanten	$a = 20.912(3) \text{ \AA}$	$a = 20.8478(3) \text{ \AA}$	$a = 21.271(3) \text{ \AA}$
	$b = 20.912(3) \text{ \AA}$	$b = 20.8478(3) \text{ \AA}$	$b = 21.271(3) \text{ \AA}$
	$c = 11.238(2) \text{ \AA}$	$c = 11.1679(2) \text{ \AA}$	$c = 11.089(2) \text{ \AA}$
	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$
	$\gamma = 120^\circ$	$\gamma = 120^\circ$	$\gamma = 120^\circ$
Volumen der Elementarzelle	4256.1(11) Å ³	4203.61(11) Å ³	4344.8(12) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	3	3	6

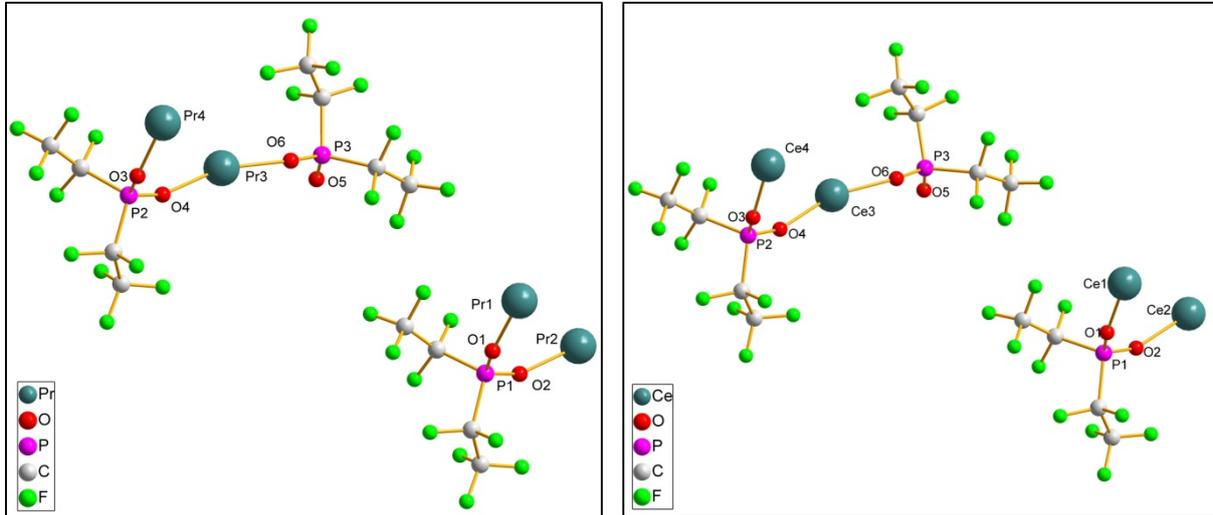
Strukturelle Untersuchungen der Festkörper

Berechnete Dichte [g/cm ³]	2.442	2.474	2.236
Messtemperatur [K]	173	193	298
Messgerät	STOE IPDS	Oxford CCD	STOE IPDS
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K α , $\lambda = 0.71073$	Mo-K α , $\lambda = 0.71073$	Mo-K α , $\lambda = 0.71073$
Absorptionskoeffizient [1/mm]	2.003	2.142	2.174
F(000)	2958	2964	2754
Absorptionskorrektur	keine	multiscan	keine
		T _{min} =0.86779; T _{max} =1.000	
Messbereich [°]	2.25 ≤ θ ≤ 28.10 (auf 25° bei den Rechnungen begrenzt)	3.39 ≤ θ ≤ 28.69 (auf 25° bei den Rechnungen begrenzt)	2.14 ≤ θ ≤ 29.21 (auf 25° bei den Rechnungen begrenzt)
Indexgrenzen	-27 ≤ h ≤ 27	-7 ≤ h ≤ 26	-29 ≤ h ≤ 29
	-27 ≤ k ≤ 27	-27 ≤ k ≤ 14	-29 ≤ k ≤ 29
	-13 ≤ l ≤ 13	-15 ≤ l ≤ 13	-15 ≤ l ≤ 14
Gemessene Reflexe	53830	15753	11834
Unabhängige Reflexe	6534 [R _(int) = 0.2299]	6414 [R _(int) = 0.0248]	2599 [R _(int) = 0.0974]
Beobachtete Reflexe	4651	4466	2338
Reflexe/Parameter/Restraints	6534/470/0	6414/470/0	2599/158/0
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadratsumme	kleinste Fehlerquadratsumme	kleinste Fehlerquadratsumme
GOOF	1.005	1.085	1.214
Endgültige R-Werte [>2sigma(I)]	R ₁ = 0.0552, wR ₂ = 0.1093 ¹⁾	R ₁ = 0.0235, wR ₂ = 0.0393 ¹⁾	R ₁ = 0.0414, wR ₂ = 0.1010 ¹⁾
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0678, wR ₂ = 0.1210	R ₁ = 0.0424, wR ₂ = 0.0408	R ₁ = 0.0466, wR ₂ = 0.1037
Max. shift/su	0.000	0.000	0.000
Restelektronendichte	0.687/-0.818 eÅ ⁻³	0.710/-0.444 eÅ ⁻³	1.174 /-0.770 eÅ ⁻³
Vollständigkeit	93.9 %	88.5%	99.0%

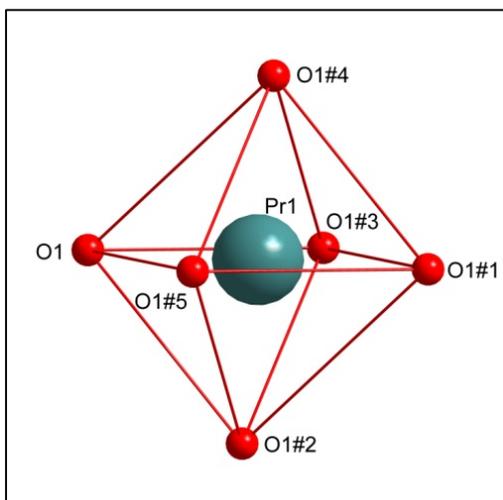
¹⁾ $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$

Strukturelle Untersuchungen der Festkörper

Die asymmetrische Einheit von **6** und **7** in $P3$ enthält vier Metall-Kationen auf speziellen Lagen mit den Besetzungsfaktoren $1/3$, $1/3$, $1/6$ und $1/6$ mit der Punktsymmetrie C_{3i} , sowie drei Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anionen. Die Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anionen verbrücken die Metallkationen in einem $\kappa O:\kappa O'$ -Modus. Zwei Kationen sind je über drei Anionen miteinander verbunden, so dass eine polymere Struktur resultiert, in der die Metallatome zu Ketten verknüpft sind.

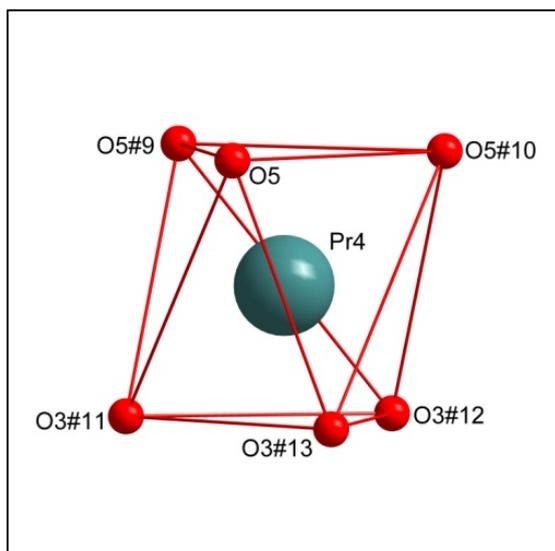


Beide Verbindungen sind isotyp, d.h. sie gehören den gleichen Raumgruppentypen, haben eine analoge chemische Summenformel und Gestalt und Verband der Koordinationspolyeder sind identisch. Jedes Metallatom ist von sechs Sauerstoffatomen koordiniert, die Form der vier Koordinationspolyeder unterscheidet sich jedoch.



Während die Polyeder für Pr(1) und Pr(2), sowie Ce(1) und Ce(2) einen leicht verzerrten Oktaeder darstellen, sind die Koordinationspolyeder der Atome Pr(3) und Pr(4) ebenso wie die von Ce(3) und Ce(4) stark verzerrt und ähneln eher einem trigonalen Antiprisma. Die abweichende Koordination wird bei Betrachtung der Praseodym-Sauerstoff-Bindungs-winkel (Tab. 16) deutlich. In den Koordinationspolyedern um die Kationen Pr(1) und Pr(2) weichen die Bindungswinkel mit Werten von $82.41(5)^\circ$ und $97.59(6)^\circ$ bzw. $85.14(6)^\circ$ und $94.86(6)^\circ$ für die axialen und 180.0° für die äquatorialen Sauerstoffatome deutlich von einer idealen oktaedrischen Koordination ab.

Strukturelle Untersuchungen der Festkörper



Die antiprismatische Koordination der Kationen Pr(3) und Pr(4) wird durch eine trigonale Streckung entlang einer 3-zähligen Achse bewirkt. Der Abstand der von O5-O5#9-O5#10 und O3#11-O3#12-O3#13 aufgespannten Dreiecke ist mit 3 Å um 0.5 Å größer als die Abstände zwischen den anderen Dreiecksflächen des Polyeders. Die zwei oben genannten Dreiecke sind um einen Betrag von 36° gegeneinander verdreht, was deutlich vom Wert eines idealen Antiprismas abweicht, der 60° beträgt.

Tabelle 16: Sauerstoff-Praseodym-Sauerstoff-Bindungswinkel der Verbindung 7 in [°]

O(1)-Pr(1)-O(1)#2	82.41(6)	O(2)#2-Pr(2)-O(2)	85.14(6)
O(1)-Pr(1)-O(1)#4	97.59(6)	O(2)#7-Pr(2)-O(2)	94.86(6)
O(1)#1-Pr(1)-O(1)	180.00(9)	O(2)#8-Pr(2)-O(2)	180.00(7)
O(6)-Pr(3)-O(6)#9	83.98(6)	O(3)#11-Pr(4)-O(3)#12	83.10(6)
O(4)-Pr(3)-O(4)#9	83.94(6)	O(5)-Pr(4)-O(3)#9	83.63(5)
O(4)-Pr(3)-O(6)#10	85.74(5)	O(3)#11-Pr(4)-O(5)#9	86.30(5)
O(6)-Pr(3)-O(4)#10	109.45(6)	O(5)-Pr(4)-O(3)#11	110.19(6)
O(6)-Pr(3)-O(4)	162.12(6)	O(5)-Pr(4)-O(3)#12	161.89(6)

Symmetriecodierung: #1 -x,-y,-z; #2 -x+y,-x,z; #3 -y,x-y,z; #4 x-y,x,-z; #5 y,-x+y,-z; #6 x-y,x,-z+1; #7 y,-x+y,-z+1; #8 -x,-y,-z+1; #9 -x+y,-x+1,z; #10 -y+1,x-y+1,z; #11 -y+1,x-y+1,z-1; #12 x,y,z-1; #13 -x+y,-x+1,z-1; #14 x,y,z+1.

Die Bindungslängen zwischen den Metallatomen und den Sauerstoffatomen liegen für **7** zwischen 2.355(2) und 2.367(2) Å und für Verbindung **6** zwischen 2.371(3) und 2.389(3) Å. Die unterschiedliche Koordination wird bei der Betrachtung der Bindungswinkel O-Pr-O im Polyeder in Tabelle 16 deutlich. Die Bindungswinkel O-Ce-O von Verbindung **6** entsprechen denen der isotypen Praseodymverbindung. Die Abstände und Winkel der Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Gruppen entsprechen den Erwartungen.^[36, 41, 42]

Strukturelle Untersuchungen der Festkörper

Beim homöotypen Neodym(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinat **8** besteht die asym-metrische Einheit entsprechend der Raumgruppe R3 aus zwei Neodym-Atomen mit einer Besetzung von 1/6 und einem Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anion. Die Verknüpfung zwischen den Kationen erfolgt über je drei Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anionen in einem $\kappa\text{O}:\kappa\text{O}'$ -Modus. Die Neodym-Kationen werden von sechs Sauerstoffatomen verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Bindungslängen betragen für Nd1-O1 2.337(3) Å und für Nd2-O2 2.338(3) Å. Die Bindungswinkel O-Nd-O der Verbindung **7** sind den entsprechenden Winkeln der Metallatome Pr2 und Ce2 ähnlich. Die Abstände und Winkel der Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Gruppe liegen im Bereich der Werte literatur-bekannter Verbindungen.^[36, 41, 42]

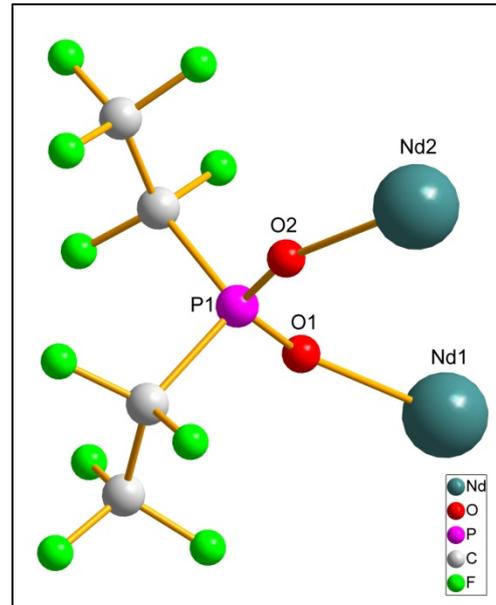
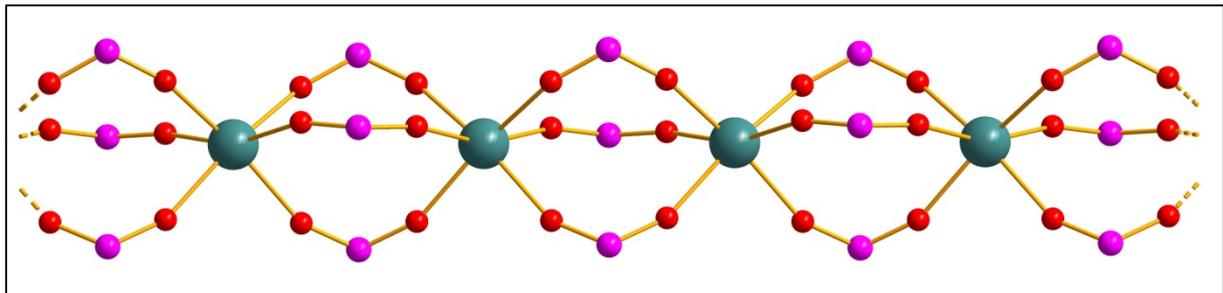


Tabelle 17: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **8** in [°]

O(1)-Nd(1)-O(1)#1	83.49(11)	O(2)-Nd(2)-O(2)#6	84.49(11)
O(1)-Nd(1)-O(1)#3	96.50(11)	O(2)-Nd(2)-O(2)#3	96.51(11)
O(1)-Nd(1)-O(1)#4	180.00(1)	O(2)-Nd(2)-O(2)#8	179.998(1)

Symmetriecodierung: #1 $x-y+2/3, x+1/3, -z-2/3$; #3 $-x+y, -x+1, z$; #4 $-x+2/3, -y+4/3, -z-2/3$; #6 $y-1/3, -x+y+1/3, -z+1/3$; #8 $-x+2/3, -y+4/3, -z+1/3$

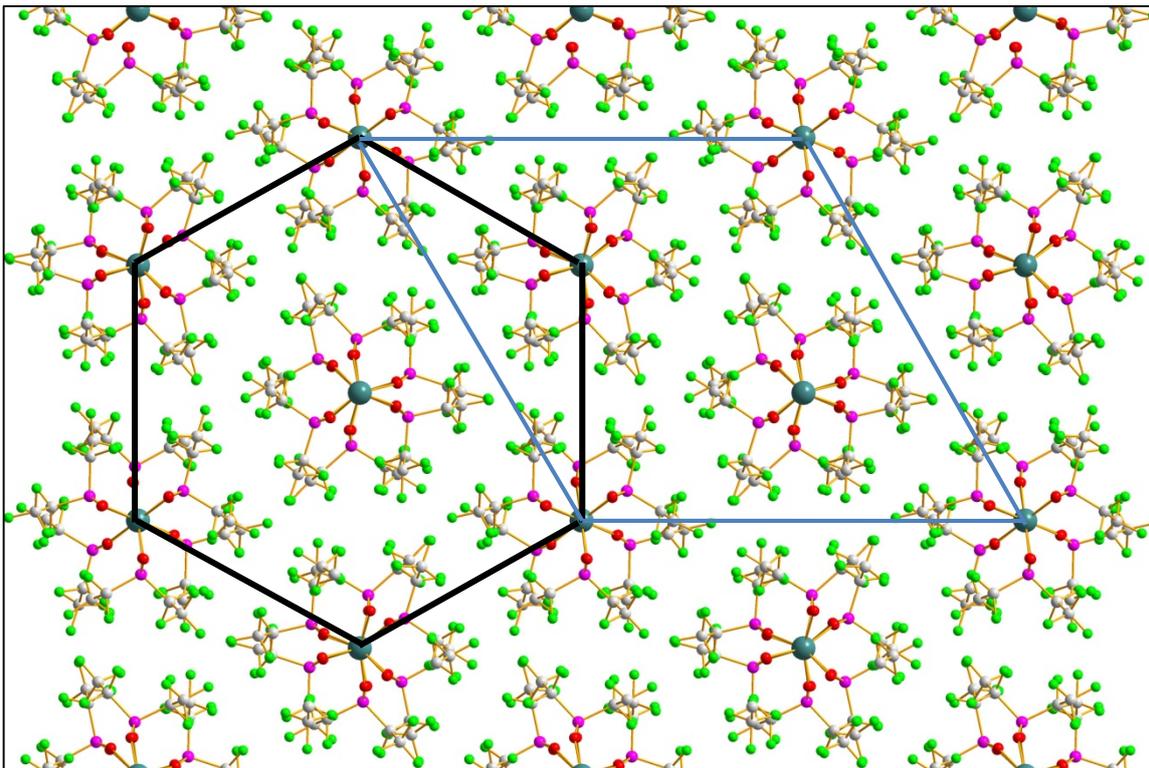


Das Rückgrat der Praseodym-, Cer- und Neodym-Verbindungen **6**, **7** und **8** wird durch die Seltenerdmetall-Kationen und die drei verbrückenden Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anionen gebildet. Diese Rückgratstruktur ist charakteristisch für wasserfreie Metallsalze mit Di(alkyl)phosphinat-Anionen. Wie in der Einleitung beschrieben, bildet sich diese

Strukturelle Untersuchungen der Festkörper

Rückgratstruktur und somit die eindimensionale polymere Struktur ab einer Alkylkettenlänge von C_2 aus. Bei den Salzen mit zweiwertigen Kationen wie dem *catena*-Poly[bis(μ_2 -bis(pentafluorethyl)phosphinato($\kappa O:\kappa O'$))zink(II)]^[36], $Zn[(C_2F_5)_2PO_2]_2$, besteht die Verbrückung entsprechend aus zwei Anionen. Seltenerdmetall-Salze mit Di(alkyl)phosphat-Anion, z.B. Europium-tris[di-(2-ethylhexyl)phosphat]^[82, 89], $Eu[(C_2H_5O)(C_6H_{13}O)PO_2]_3$, prägt ab einer Alkylkette von zwei Kohlenstoffen die Ausbildung dieser typischen Rückgrat-Struktur.

Die Struktur kann als Kolumnarstruktur charakterisiert werden. Die Säulen sind entlang [001] parallel ausgerichtet und zu einer hexagonalen Stabpackung angeordnet.



Diese Anordnung wird ebenfalls beim literaturbekannten $Sc(CH_3COO)_3$ ^[90] gefunden. Hier erfolgt die Verknüpfung zwischen den Metallzentren über drei verbrückende zweizählige Acetat-Liganden. Diese Kettenstruktur wird als Typ 0 bezeichnet. Wasserfreie Seltenerdmetall-Acetate des Typs 1 und 2^[91, 92] durchlaufen bei steigender Temperatur Phasenumwandlungen, wobei die Hochtemperaturphase der Kettenstruktur des $Sc(CH_3COO)_3$ (Typ 0) entspricht.

Strukturelle Untersuchungen der Festkörper

Das Bindungslängen-/Bindungsstärken-Konzept erlaubt die Bewertung und Deutung von Bindungslängen in Kristallstrukturen. Basierend auf dem Bindungsgrad, der nach Pauling ^[93] meist nur auf Metalle und intermetallische Phasen angewendet wurde, wurde das Konzept von Byström und Wilhelmi ^[94] auf Oxide ausgeweitet, bis es Brown^[95] bzw. Brese und O'Keeffe ^[96] für viele Verbindungsklassen allgemeingültig machten. Mit der Hilfe von Bindungslängen können somit Valenzsummen berechnet werden, welche zur Überprüfung und Interpretation einer Kristallstruktur verwendet werden können. Die Berechnung der Bindungswalenz zwischen den Atomen i und j nach Brese und O'Keeffe erfolgt mit nachfolgender Formel:

$$v_{ij} = \exp\left[\frac{R_{ij}-d_{ij}}{b}\right]$$

mit v_{ij} : Bindungsordnung ; R_{ij} : Standard-einfachbindungslänge^[96, 97]; d_{ij} : experimentell Bindungslänge zwischen benachbarten Atomen (i-j); b = empirische Konstante ($b= 0.37 \text{ \AA}$).

Die Konstante b wurde von Brown und Altermatt auf einen Wert von 0.37 \AA bestimmt. Die Standard-einfachbindungslängen werden empirisch aus bekannten Verbindungen bestimmt und sind für jede Elementkombination charakteristisch. Die Standard-einfachbindungslängen unterscheiden sich zum Teil in ihren Betrag, unter Einbeziehung der Koordination des Seltenerdmetalls. Die Bindungsordnungssumme ergibt sich aus der Summe der Valenzen v_{ij} aller von Atom i ausgehenden Bindungen.

Somit lassen sich für jedes Kation die Bindungsordnungssummen der drei wasserfreien Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinate bestimmen. Für die Berechnung werden die folgenden Standard-einfachbindungslängen R_{ij} für die Koordinationszahl 6 verwendet:

Ce 2.016 Å (1/1)* Pr 2.094 (14) Å (2/2)* Nd 2.094 Å (7/12)*

*(Anzahl der bekannten Strukturen/Größe des in der Berechnung verwendeten Satzes (Anzahl der bindungsbildenden Lanthanoide))

Tabelle 18: Berechnete Bindungswalenzsummen von 6, 7 und 8

Bindungsabstände	Bindungswalenz	Σ Bindungswalenz	KZ
Ce(1)-O(1) 2.381(3)	0.537	3.222	6
Ce(2)-O(2) 2.377(3)	0.543	3.257	6
Ce(3)-O(4) 2.377(3)	0.543		
Ce(3)-O(6) 2.383(3)	0.534	3.231	6
Ce(4)-O(3) 2.389(3)	0.526		6
Ce(4)-O(5) 2.371(3)	0.551	3.232	6



Strukturelle Untersuchungen der Festkörper

Pr(1)-O(1)	2.3643(16)	0.482	2.890	6
Pr(2)-O(2)	2.3566(16)	0.492	2.951	6
Pr(3)-O(4)	2.3633(15)	0.483		
Pr(3)-O(6)	2.3549(15)	0.494	2.931	6
Pr(4)-O(3)#11	2.3565(15)	0.492		
Pr(4)-O(5)	2.3665(15)	0.494	2.912	6
Nd(1)-O(1)	2.337(3)	0.519	3.111	6
Nd(2)-O(2)	2.338(3)	0.517	3.102	6

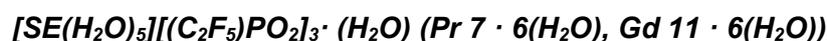
Die Abweichungen der berechneten Werte von 3-9 Prozent vom idealen Wert 3 kann dadurch begründet werden, dass die verwendeten Standardeinfachbindungslängen^[96-98] Mittelwerte über alle bekannten M-O-Bindungslängen eines Metalls darstellen.



Strukturelle Untersuchungen der Festkörper

4.2 Lösemittelhaltige Salze

4.2.1 Pentaqua-seltenerdmetall(III)-tris(bis(pentafluorethyl)phosphinat) – Wasser



Einkristalle der Verbindung $7 \cdot 6(H_2O)$ und $11 \cdot 6(H_2O)$ konnten aus wässrigen Bis(pentafluorethyl)phosphinsäurehaltigen Lösungen der Tris[(bis(pentafluorethyl)phosphinate) **7** und **11** als hexagonale Plättchen erhalten werden. Die erhaltenen Ergebnisse aus elementaranalytischen und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem folgenden Strukturvorschlag der Verbindungen $7 \cdot 6(H_2O)$ und $11 \cdot 6(H_2O)$. Verbindungen $7 \cdot 6(H_2O)$ und $11 \cdot 6(H_2O)$ kristallisieren im monoklinen Raumgruppentyp $P2_1/c$. Die Kristallstrukturen wurden mittels Direkter Methoden gelöst und aus sukzessiven Differenzfouriersynthesen ergeben sich die Positionen fehlender Atome. Die Struktur wurde zu Beginn mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Aufgrund der bestehenden Fehlordnung der C_2F_5 -Gruppen wurden diese mit jeweils 50%-iger Besetzung gesplittet und unter Verwendung von starren Gruppen („constraints“) idealisiert. Anschließend wurden die Positionen des Metall-Kations, der Sauerstoff- und Phosphoratome mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Zur anisotropen Verfeinerung der fehlgeordneten Gruppen wurden ISOR-Restraints mit einer effektiven Standardabweichung von 0.05 bzw. 0.02 verwendet, um die U_{ij} -Komponenten dem isotropen Verhalten anzunähern. Die Positionen der Wasserstoffatome der koordinierten Wassermoleküle sowie des freien Wassers wurden in der ΔF -Synthese bestimmt und die Wasserstoff-Sauerstoff-Abstände mit Hilfe von geometrischen Einschränkungen („restraints“) behandelt. Es erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur über optimierte Flächen $h k l$.

Tabelle 19: Kristalldaten und Messdaten zur Strukturbestimmung von $7 \cdot 6(H_2O)$ und $11 \cdot 6(H_2O)$

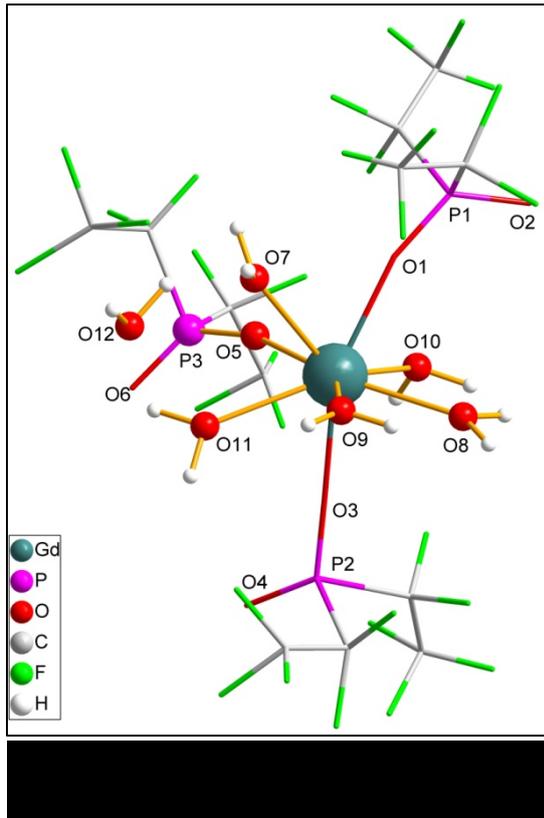
Verbindung Nr.	$7 \cdot 6(H_2O)$	$11 \cdot 6(H_2O)$
Empirische Formel	$C_{12}H_{12}F_{30}O_{12}P_3Pr$	$C_{12}H_{12}F_{30}GdO_{12}P_3$
Molare Masse [g/mol]	1152.04	1168.38
Kristallform, -farbe	Hexagonales Prisma, grün	Hexagonales Prisma, farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Kristallgröße [mm ³]	0.03 x 0.15 x 0.3	0.05 x 0.17 x 0.28
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 12.8280(5) \text{ \AA}$ $b = 21.2494(11) \text{ \AA}$	$a = 12.874(3) \text{ \AA}$ $b = 20.904(4) \text{ \AA}$

Strukturelle Untersuchungen der Festkörper

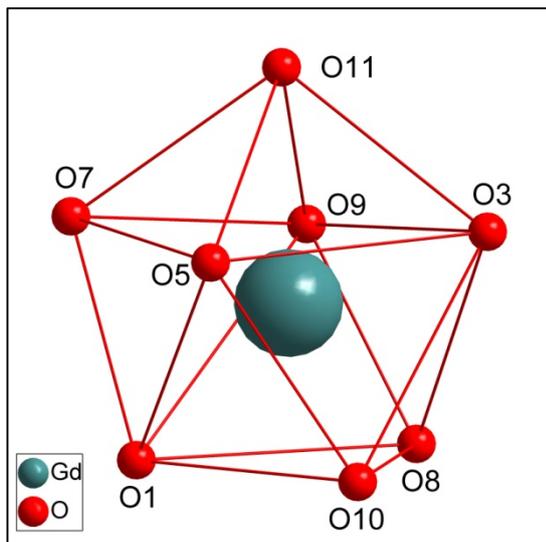
	$c = 14.0386(6) \text{ \AA}$	$c = 13.910(3) \text{ \AA}$
	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 107.544(3)^\circ$	$\beta = 107.72(3)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$3648.7(3) \text{ \AA}^3$	$3565.9(12) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten	4	4
Berechnete Dichte [g/cm^3]	2.097	2.176
Messtemperatur [K]	298(2)	298(2)
Messgerät	STOE IPDS 2	STOE IPDS 2
Strahlung und Wellenlänge [cm^{-1}]	Mo-K α , $\lambda = 0.71073$	Mo-K α , $\lambda = 0.71073$
Absorptionskoeffizient [$1/\text{mm}$]	1.667	2.176
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
	$T_{\min}=0.8921$; $T_{\max}=0.9402$	$T_{\min}=0.7201$; $T_{\max}=0.8378$
F(000)	2216	2236
Messbereich [$^\circ$]	$2.12 \leq \theta \leq 25.00$ (auf 25° bei den Rechnungen begrenzt)	$2.13 \leq \theta \leq 25.00$ (auf 25° bei den Rechnungen begrenzt)
Indexgrenzen	$-15 \leq h \leq 13$	$-15 \leq h \leq 15$
	$-25 \leq k \leq 25$	$-24 \leq k \leq 21$
	$-16 \leq l \leq 16$	$-16 \leq l \leq 16$
Gemessene Reflexe	27014	26116
Unabhängige Reflexe	6423 [$R_{\text{int}} = 0.0424$]	6275 [$R_{\text{int}} = 0.0840$]
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5608	5368
Reflexe/Parameter/Restraints	6423/768/606	6275/975/688
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadratsummen	kleinste Fehlerquadratsummen
GOOF (GOOF _{restrain})	1.026 (1.051)	1.053 (1.028)
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0549$, $wR_2 = 0.1380^{1)}$	$R_1 = 0.0704$, $wR_2 = 0.1813^{1)}$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0639$, $wR_2 = 0.1430$	$R_1 = 0.0803$, $wR_2 = 0.1891$
Max. shift/su	0.000	0.001
Restelektronendichte	$0.584/-0.613 \text{ e-\AA}^{-3}$	$2.150/-0.809 \text{ e-\AA}^{-3}$
Vollständigkeit	99.9 %	99.8 %

¹⁾ $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$

Strukturelle Untersuchungen der Festkörper



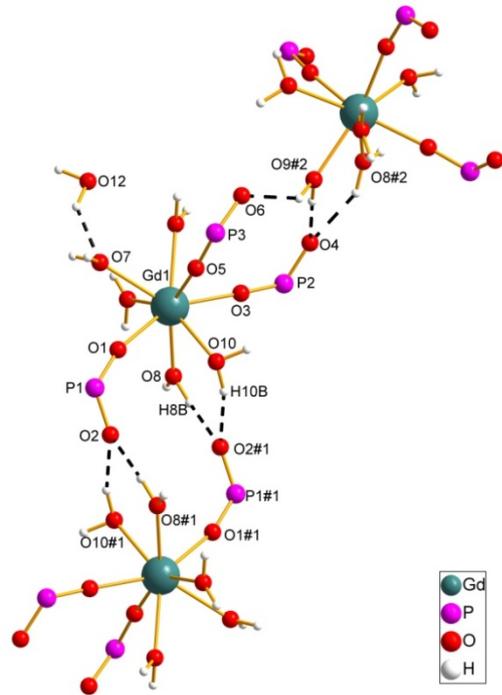
Die asymmetrischen Einheiten der isotypen Verbindungen $7 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ und $11 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ bestehen jeweils aus einem Seltenerdmetall-Kation, drei perfluorierten Phosphinat-Anionen und sechs Wassermolekülen. Abbildung 33 zeigt die gewählte asymmetrische Einheit von $11 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$. Das Praseodym-Kation ist von drei Sauerstoff-Atomen der Bis(pentafluorethyl)-phosphinat-Anionen und fünf Sauerstoff-Atomen der Wassermoleküle achtfach koordiniert. Das sechste Wassermolekül mit dem Atom O12 ist durch eine Wasserstoffbrückenbindung an das Wassermolekül mit dem Atom O11 in der ersten Koordinationssphäre gebunden. Die Strukturbeschreibung erfolgt am Beispiel der Gadoliniumverbindung $11 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$.



Das Koordinationspolyeder ist ein Dodecaeder, welcher durch den Verlust der Planarität des O3-O5-O7-O9-Trapezes leicht verzerrt ist. Die Bindungslängen zu den Sauerstoff-Atomen des Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anions sind mit 2.389(11) Å - 2.400(11) Å kürzer als die Abstände der Sauerstoffatome der Wassermoleküle zum Praseodym-Zentrum mit 2.442(12) Å - 2.553(15) Å und entsprechen somit den in $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{PO}_2)(\text{HPO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})^{[99]}$ ermittelten Werten von 2.395(5) - 2.570(5) Å. Die P-O-Bindungslängen von 1.439(12) - 1.468(11) Å liegen im Bereich der Werte von bekannten Bis(pentafluorethyl)phosphinaten.^[36, 41, 42]

Die nach dem Konzept von I. D. Brown berechneten Bindungsordnungssumme von 2.99 für die Praseodym-Verbindung und 3.03 für die Gadolinium-Verbindung weichen nur geringfügig von dem idealen Wert 3 ab. Durch Betrachtung der Bindungsordnungen der einzelnen Metall-Sauerstoff-Bindungslängen kann die Koordinationszahl von KZ=8 zu KZ=4+2+2 konkretisiert werden. Hierbei werden die verschiedenen Koordinationssphären ausgehend vom zentralen Metallatom in der Angabe der Koordinationszahl berücksichtigt.

Strukturelle Untersuchungen der Festkörper



Die Verknüpfung der Bausteine im Festkörper von $7 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ und $11 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ zu zweidimensionalen Schichten erfolgt durch Wasserstoffbrückenbindungen. Bei genauer Betrachtung der Verknüpfungsmuster zeigt sich, dass zwei unterschiedliche Verknüpfungsarten vorliegen (Abbildung 34). Die Sauerstoff-Atome der Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anionen dienen als Akzeptoren von ein oder zwei Wasserstoffbrückenbindungen. Die Donor-Akzeptor-Abstände zwischen den Sauerstoffatomen der Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anionen und den Sauerstoffatomen der benachbarten Wassermoleküle betragen zwischen 2.682(11) und 2.780(9) Å und alle O-H-O-Winkel liegen im Bereich von 134° und 174°. Diese Wasserstoffbrückenbindungen sind von etwa gleicher Stärke und als mäßig stark einzustufen.^[100, 101] Detaillierte Informationen zu den Wasserstoffbrückenbindungssystemen von

$7 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ und $11 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ sind den Tabellen 21 und 22 zu entnehmen. Die durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildeten Ringe können mit der Etter-Nomenklatur^[102] für Wasserstoffbrückenbindungssysteme klassifiziert (Tabelle 20) werden.

Tabelle 20: Etter-Klassifizierung für das Wasserstoffbrückenbindungssystem in $11 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$

Donoratome	Wasserstoffatome	Akzeptoratome	Klassifizierung
O8, O10	H8B, H10B	O2#1	$R_2^1(6)$
O8#1, O10#1	H8B#1, H10B#1	O2	$R_2^1(6)$
O8#2, O9#2	H8A#2, H9A#2	O4	$R_2^1(6)$
O9#2	H9B#2, H9A#2	O4, O6	$R_2^2(10)$
O8, O8#1	H8B, H8B#1	O2, O2#1	$R_2^2(12)$

Symmetriecodierung: #1 1-x, 1-y, -1-z; #2 x, 0.5-y, 0.5+z

Tabelle 21: Daten und Geometrien der Wasserstoffbrückenbindungen in $7 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ in (Å) und (°)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(10)-H(10A)...O(2)#1	0.980(11)	1.91(7)	2.751(7)	143(10)
O(8)-H(8B)...O(2)#1	0.980(11)	1.89(7)	2.767(7)	148(12)
O(9)-H(9B)...O(6)#2	0.978(11)	1.81(3)	2.758(9)	163(8)

Strukturelle Untersuchungen der Festkörper

O(9)-H(9A)...O(4)#2	0.979(11)	1.79(4)	2.719(8)	156(7)
O(7)-H(7A)...O(12)	0.980(11)	2.01(7)	2.677(14)	124(6)
O(8)-H(8A)...O(4)#2	0.980(11)	1.95(6)	2.842(8)	150(10)

Symmetriecodierung: #1 -x, -y+2, -z-1 #2 x, -y+1.5, z-0.5

Tabelle 22: Daten und Geometrien der Wasserstoffbrückenbindungen in $11 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ in (Å) und (°)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(10)-H(10B)...O(2)#1	0.977(11)	1.83(3)	2.780(9)	163(9)
O(8)-H(8B)...O(2)#1	0.978(11)	1.80(1)	2.769(9)	171(5)
O(9)-H(9A)...O(4)#2	0.980(11)	1.71(1)	2.682(11)	174(6)
O(9)-H(9B)...O(6)#2	0.984(10)	1.96(12)	2.753(13)	136(14)
O(8)-H(8A)...O(4)#2	0.978(10)	2.05(6)	2.854(9)	138(7)
O(12)-H(12B)...O(7)	0.984(11)	1.84(13)	2.62(2)	134(15)

Symmetriecodierung: #1 -x+1, -y+1, -z-1 #2 x, -y+0.5, z-0.5

Durch die Wasserstoffbrückenbindungen ergeben sich parallel zur kristallographischen *bc*-Ebene aus je sechs „asymmetrischen Einheiten“ Ringe durch die der zweidimensionale Verband in einer Art „Fischgrätenmuster“ aufgebaut wird. Die Pentafluorethyl-Gruppen der Phosphinat-Anionen füllen die einzelnen Ringe vollständig aus.

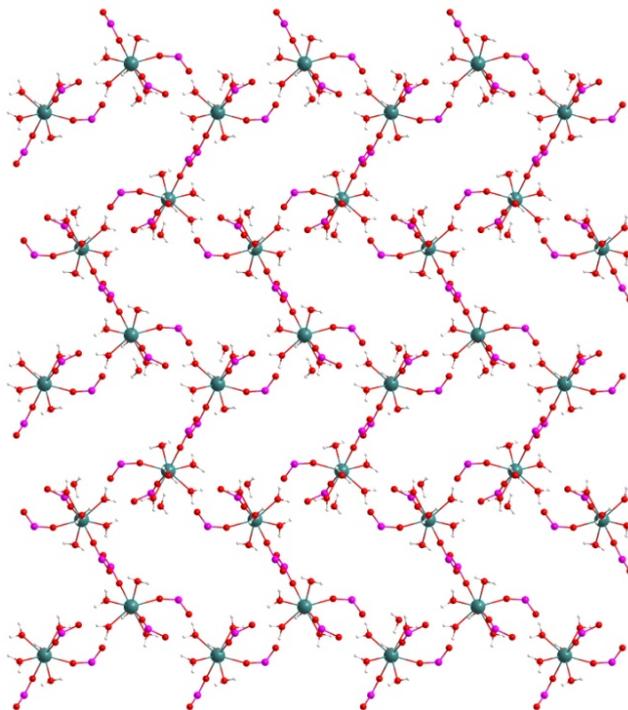


Abbildung 35: Ausschnitt der Schichtstruktur in Blickrichtung der kristallographischen *a*-Achse. Aus Übersichtgründen sind die C_2F_5 -Gruppen nicht dargestellt.

Strukturelle Untersuchungen der Festkörper

Abbildung 36 zeigt einen Ausschnitt der Schichtstruktur in der kristallographischen Blickrichtung c . Der zweidimensionale Verband ist in der b -Richtung deutlich gewellt und in $[100]$ übereinander gestapelt.

Die C_2F_5 -Gruppen grenzen die einzelnen Schichten voneinander ab, so dass der Zusammenhalt durch van-der-Waals-Wechselwirkungen bestimmt ist. Der Abstand der Metallatome entspricht einer Achsenlänge a und der Abstand beträgt zwischen den Schichten ungefähr 4 \AA .

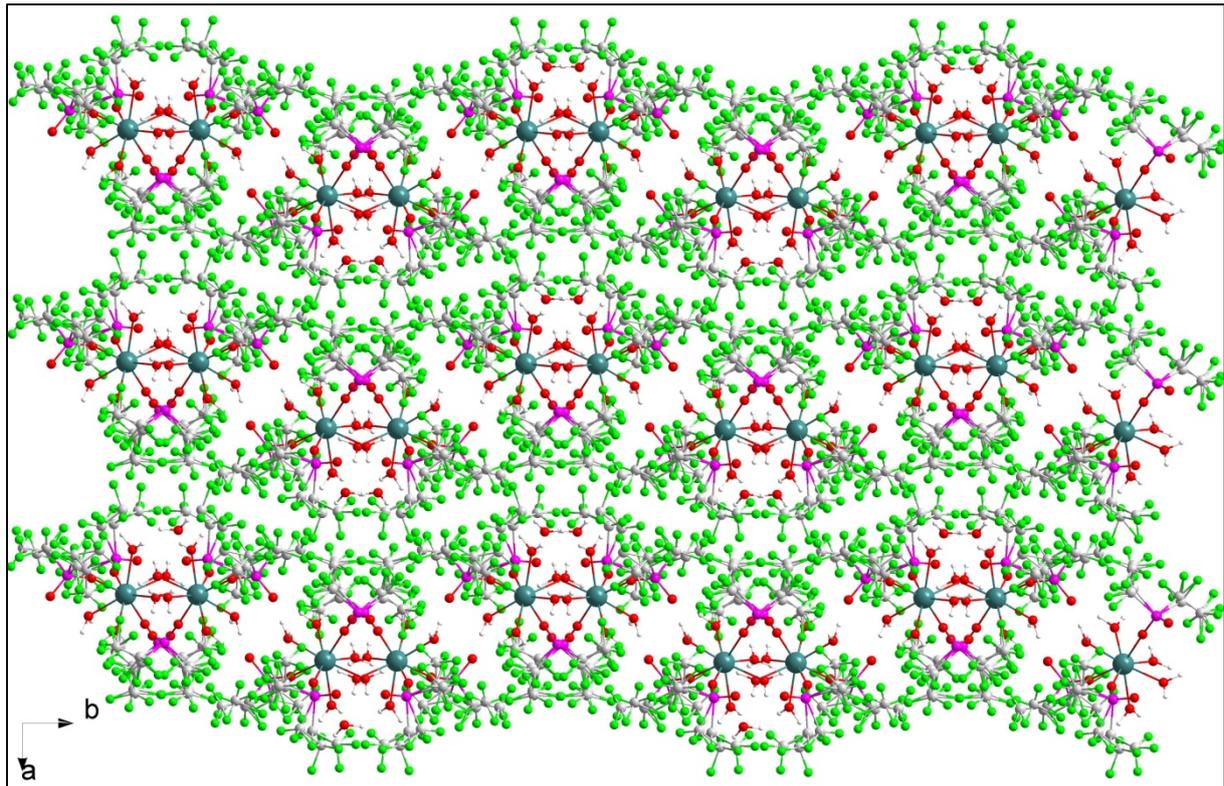


Abbildung 36: Schichten von $11 \cdot 6(H_2O)$ in Blickrichtung $[001]$.

Strukturelle Untersuchungen der Festkörper

4.2.2 Pentaqua-yttrium(III)-tris(bis(pentafluorethyl)phosphinat) – Wasser – Acetonitril (1/1/1)



Zum Erhalt von Einkristallen der Verbindung $4 \cdot 6(H_2O) \cdot CH_3CN$ wird unsolvatisiertes $Y[(C_2F_5)PO_2]_3$ **4** unter Zugabe von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure in Acetonitril und geringen Mengen Wasser gelöst. Aus dem Gemisch kristallisieren farblose Nadeln der Zusammensetzung $Y[(C_2F_5)PO_2]_3(H_2O)_5 \cdot (H_2O) \cdot (CH_3CN)$. Die Kristallstruktur wird mittels Direkter Methoden gelöst. Aus sukzessiven Differenzfourier-synthesen können die Positionen aller noch fehlender Atome erhalten. Anisotropen Auslenkungsparametern werden für alle Atome verfeinert. Aufgrund einer bestehenden Fehlordnung der C_2F_5 -Gruppen eines der Anionen werden diese mit jeweils 50%-iger Besetzung gesplittet und starre Gruppen („constraints“) idealisiert. Die Wasserstoffatome der Methylgruppe des Acetonitrils wurden in ideal-geometrischer Position eingefügt. In die Verfeinerung wurden die Wasserstoffatome mit dem Reitermodell und dem 1.5 fachen der äquivalenten isotropen Auslenkungsfaktoren des zugehörigen C-Atoms einbezogen. Die Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturanalyse sind in Tabelle 23 aufgelistet.

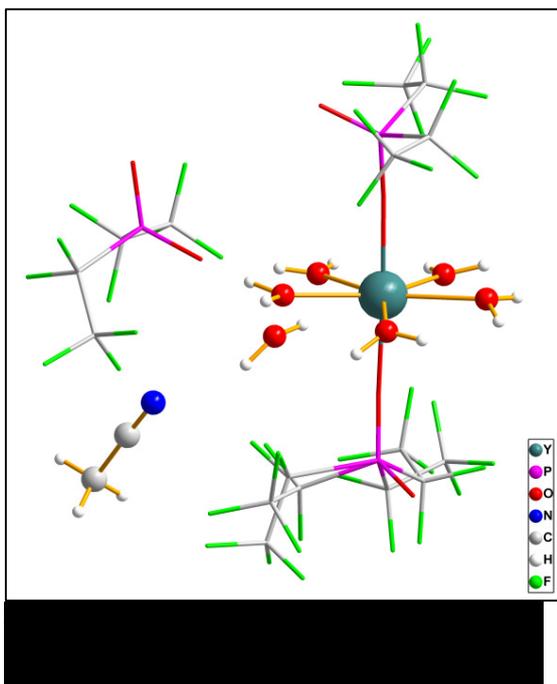
Tabelle 23: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von $4 \cdot 6(H_2O) \cdot CH_3CN$

Verbindung Nr.	$4 \cdot 6(H_2O) \cdot CH_3CN$
Empirische Formel	$C_{12}H_{15}F_{30}NO_{12}P_3Y$
Molare Masse [g/mol]	1141.09
Kristallform, -farbe	Nadel, farblos
Kristallsystem	monoklin
Kristallgröße [mm ³]	0.05 x 0.05 x 0.1
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 13.692(3) \text{ \AA}$
	$b = 22.231(4) \text{ \AA}$
	$c = 12.825(3) \text{ \AA}$
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 102.37(3)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$3813.1(14) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.988
Messtemperatur [K]	148(2)

Strukturelle Untersuchungen der Festkörper

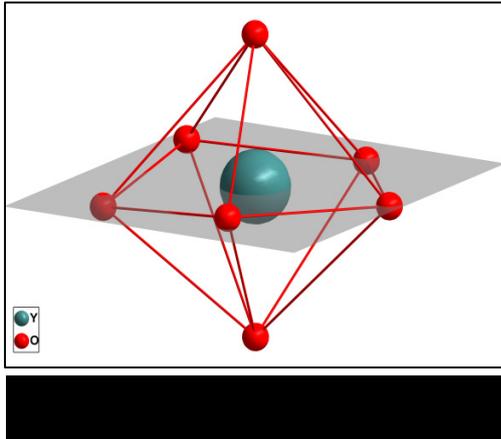
Messgerät	STOE IPDS 1
Strahlung und Wellenlänge [cm ⁻¹]	Mo-K α , $\lambda = 0.71073$
Absorptionskoeffizient [1/mm]	1.852
Absorptionskorrektur	numerisch
	$T_{\min} = 0.2050$; $T_{\max} = 0.5715$
F(000)	2224
Messbereich [°]	$2.18 \leq \theta \leq 25.00$ (auf 25° bei den Rechnungen begrenzt)
Indexgrenzen	$-16 \leq h \leq 16$
	$-26 \leq k \leq 26$
	$-15 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe	48949
Unabhängige Reflexe	6611 [$R_{\text{int}} = 0.1321$]
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4443
Reflexe/Parameter/Restraints	6611/668/21
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadratsummen
GOOF (GOOF _{restrain})	0.902 (0.898)
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0516$, $wR_2 = 0.1214^{1)}$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0762$, $wR_2 = 0.1276$
Max. shift/su	0.000
Restelektronendichte	0.976/-0.675 e $\cdot\text{\AA}^{-3}$
Vollständigkeit	98.5 %

¹⁾ $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; $wR_2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]]^{1/2}}{[\sum (wF_o^2)]^{1/2}}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$



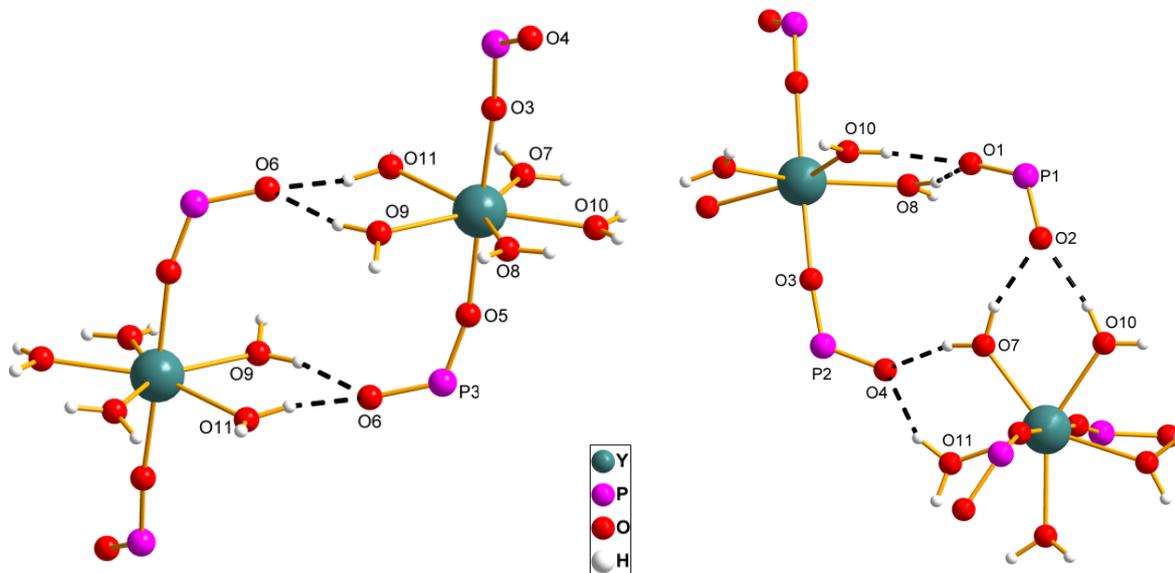
Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur beinhaltet wie bei den zuvor diskutierten Strukturen von $7 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ und $11 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ ein zentrales Yttrium-Atom, drei Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anionen, fünf an Yttrium koordinierende Wassermoleküle und ein über Wasserstoffbrückenbindungen gebundenes Wassermolekül. Zusätzlich befindet sich ein Acetonitrilmolekül in der asymmetrischen Einheit, welches durch O-H \cdots N-Wasserstoffbrückenbindungen zur Stabilität des Festkörpers beiträgt.

Strukturelle Untersuchungen der Festkörper



Das Yttriumatom ist von zwei Sauerstoffatomen der Phosphinat-Anionen und von Sauerstoffatomen der fünf Wassermoleküle pentagonal-bipyramidal koordiniert. Bei einem der koordinierten Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anionen sind die C_2F_5 -Gruppen fehlgeordnet. Die Sauerstoffatome der Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anionen koordinieren an den Pyramidenspitzen, während die Sauerstoffatome der fünf Wassermoleküle in der pentagonalen Ebene liegen. Die Abstände der

Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Sauerstoffatome zum Metallzentrum betragen 2.234(3) Å (O3) und 2.227(4) Å (O5), während die Abstände der Sauerstoffatome der Wassermoleküle zwischen 2.303(3) und 2.338(3) Å liegen. Die Bindungslängen und -winkel der Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anionen entsprechen bekannten Werten^[36, 41, 42].



Der Festkörperverband ist durch ein System von Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt. Wie bei Verbindung $7 \cdot 6(H_2O)$ und $11 \cdot 6(H_2O)$ fungiert ein Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Sauerstoffatom als Akzeptor für zwei Wasserstoffbrückenbindungen. Die Donor-Akzeptor-Sauerstoffatom-Abstände von O6 zu den Wassermolekülen der benachbarten Einheiten betragen 2.695(5) Å zu O9 und 2.703(5) Å zu O11. Die zweite Verknüpfung erfolgt auf der entgegengesetzten Spitze der Bipyramide durch das koordinierte Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anion und über das freie Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anion mit Donor-Akzeptorabständen von 2.664(5) Å bis 2.735(5) Å. Die Ringe, die durch zwei Wassermoleküle und ein Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Sauerstoffatom gebildet werden, können mit dem Graph-Set-Symbol $R_2^1(6)$ bezeichnet werden und die größeren

Strukturelle Untersuchungen der Festkörper

Ringe mit $R_4^2(12)$ (Abb. 39 rechts) und $R_3^3(12)$ (Abb. 39 links). Für Informationen zu Abständen und Winkeln im Wasserstoffbrückenbindungssystem siehe Tabelle 24.

Tabelle 24: Wasserstoffbrückenbindungen in $4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ in (Å) und (°)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(11)-H(11A)...O(6)#1	0.978(11)	1.78(4)	2.703(5)	156(8)
O(7)-H(7A)...O(2)#2	0.977(11)	1.78(3)	2.708(5)	158(7)
O(8)-H(8A)...O(1)	0.978(11)	1.80(3)	2.695(5)	150(5)
O(10)-H(10B)...O(2)#2	0.977(11)	1.82(5)	2.687(5)	146(8)
O(8)-H(8B)...O(12)	0.976(10)	1.85(3)	2.756(5)	154(6)
O(12)-H(12A)...N(1)	0.976(11)	2.13(4)	3.032(7)	152(6)
O(12)-H(12B)...N(1)#3	0.980(12)	2.05(7)	2.927(7)	148(10)
O(9)-H(9A)...O(6)#1	0.979(11)	1.76(6)	2.695(5)	158(15)
O(7)-H(7B)...O(4)#2	0.981(11)	1.87(6)	2.715(5)	143(8)
O(11)-H(11B)...O(4)#2	0.977(11)	1.82(4)	2.735(5)	155(8)
O(9)-H(9B)...O(12)	0.979(11)	1.76(2)	2.735(5)	171(13)
O(10)-H(10A)...O(1)	0.976(11)	1.76(6)	2.664(5)	152(12)

Symmetriecodierung: #1 1-x, -y, 1-z; #2 x, 0.5-y, 0.5+z; #3 -x, -y, -z.

Der durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildete Schichtverband ist parallel zur *bc*-Ebene aufgespannt. In den Schichten werden die Koordinationspolyeder von je sechs Metallatome über die Wasserstoffbrückenbindungen zu Ringen verbunden (Abbildung 40). Der Hohlraum innerhalb dieser Ringe bietet mit Abmessungen von ca. 5 x 9 x 15 Å ausreichend Raum für zwei Wassermoleküle und zwei Acetonitrilmoleküle. Die Wassermoleküle und die Acetonitrilmoleküle sind durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander und mit dem Ringsystem verbunden. Die Donor-Akzeptor-Abstände zwischen dem Stickstoffatom des Acetonitrilmoleküls und dem O12-Atom des Wassermoleküls betragen 2.927(7) und 3.032(7) Å und zwischen dem Wassermolekül und den Wassermolekülen des Ringsystems 2.735(5) und 2.756(6) Å.

Die Bindungsordnungsumme am Yttrium-Atom wird nach Brown zu 3.29 berechnet werden. Auf Basis der berechneten Bindungsordnungen der einzelnen Bindungsabstände ist die Koordinationszahl entsprechend der Koordinationsphären mit KZ=2+5 anzugeben.

mit $Y = 2.014 \text{ \AA} (1/1)^* [96]$

*(Anzahl der bekannten Strukturen/Größe des in der Berechnung verwendeten Satzes (Anzahl der bindungsbildenden Lanthanoide))

Strukturelle Untersuchungen der Festkörper

Tabelle 25: Berechnete Bindungswertsummen von $4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Bindungsabstände	Bindungswert	Σ Bindungswert	KZ
Y(1)-O(3)	2.234(3)	0.551	2+5
Y(1)-O(5)	2.227(4)	0.562	
Y(1)-O(7)	2.313(3)	0.446	
Y(1)-O(8)	2.336(3)	0.419	
Y(1)-O(9)	2.320(3)	0.437	
Y(1)-O(10)	2.306(3)	0.454	
Y(1)-O(11)	2.340(3)	0.414	

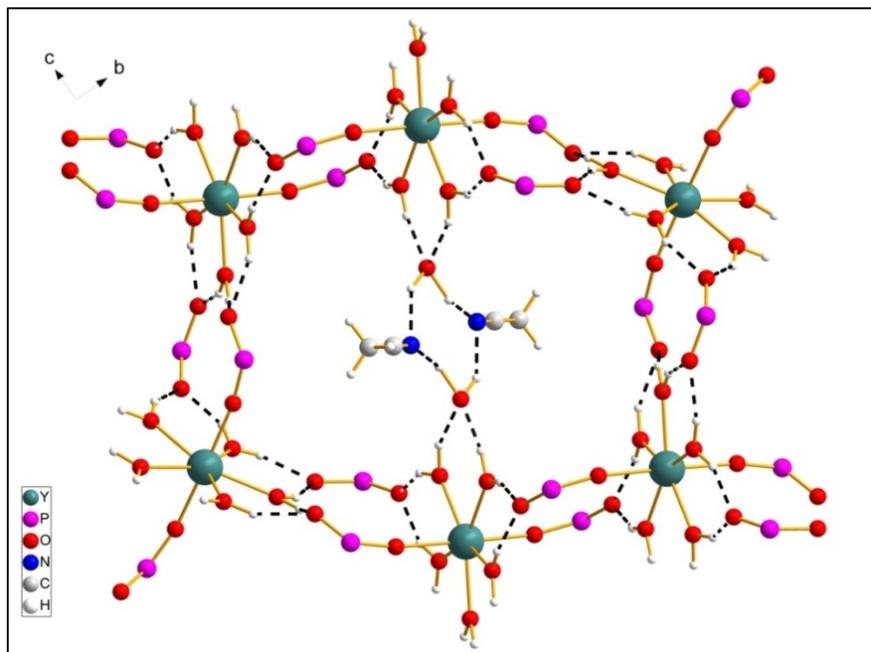
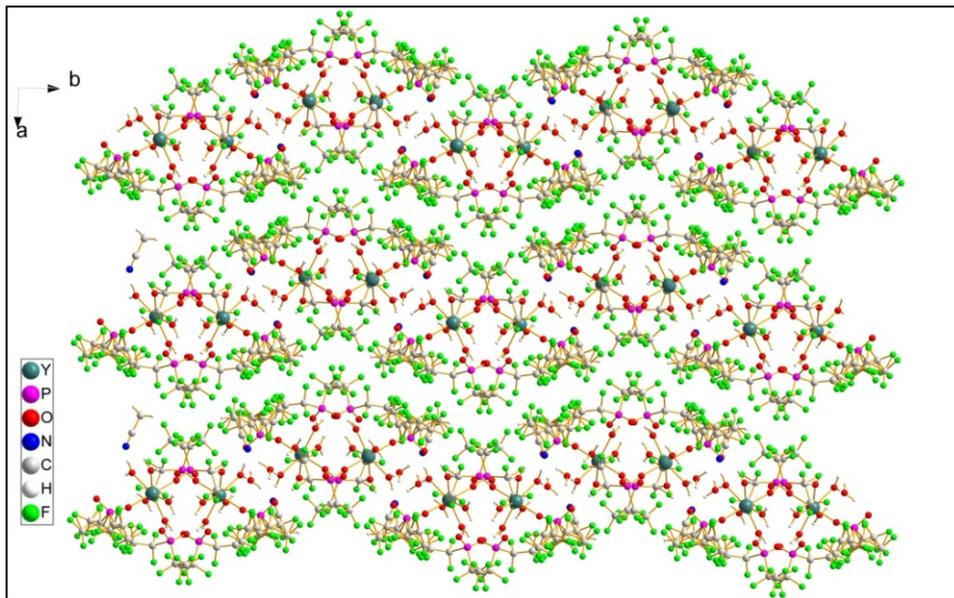


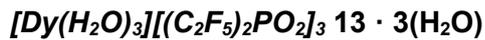
Abbildung 41 zeigt die Packung im Festkörper von $4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Die zweidimensionalen Verbände sind parallel zur bc -Ebene aufgespannt. Die Schichten sind deutlich gewellt und in $[100]$ -Richtung übereinander gestapelt. Interaktionen zwischen einzelnen Schichten beschränken sich auf van der Waals-Wechselwirkungen unter den C_2F_5 -Gruppen und den Methylgruppen der Acetonitrilmoleküle. Der kürzeste Abstand zwischen den Fluoratomen beträgt 2.98 \AA und zwischen den Wasserstoffatomen des Acetonitrilmolekül und den Fluoratomen der nächsten Schicht 2.48 \AA .

Strukturelle Untersuchungen der Festkörper

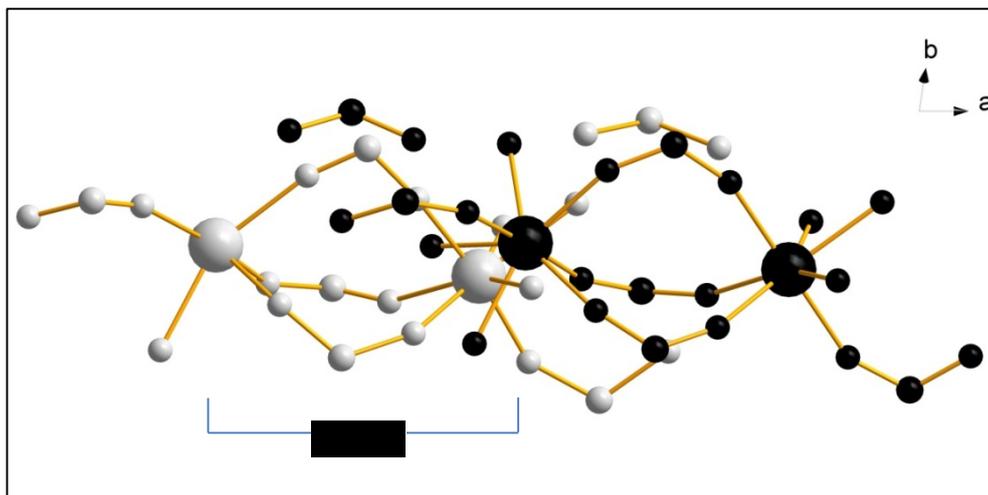


Strukturelle Untersuchungen der Festkörper

4.2.3 Triaqua-dysprosium(III)-tris(bis(pentafluorethyl)phosphinat)



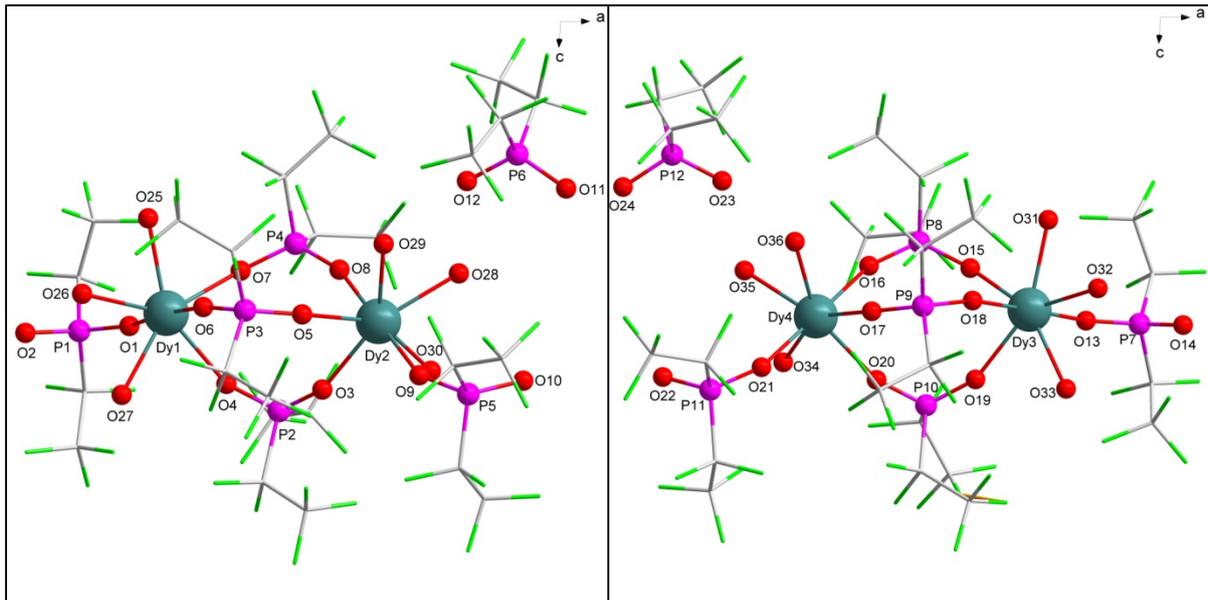
Aus einer Lösung von Dy_2O_3 mit Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure in Wasser können farblose, nadelförmige Kristalle der Verbindung $\mathbf{13} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ erhalten werden. Die Lösung der Kristallstruktur mit den Gitterparametern $a = 12.527(3) \text{ \AA}$, $b = 24.071(5) \text{ \AA}$, $c = 24.874(5) \text{ \AA}$, den Winkeln $\alpha = 63.38(3)^\circ$, $\beta = 89.92(3)^\circ$, $\gamma = 82.21(3)^\circ$ und $Z = 2$ ist durch Anwendung Direkter Methoden in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ möglich. Aus sukzessiven Differenzfouriersynthesen sind die Lagen aller Nichtwasserstoffatome ermittelbar. Die Auswertung der Daten aus dem Einkristallbeugungsexperiment ist erheblich durch Kristallbaufehler erschwert. Die Problematik könnte als Stapelfehlordnung der Ketten im Besetzungsverhältnis 90 zu 10 im Festkörperverband bezeichnet werden. Die asymmetrischen Einheiten sind entlang der Kette um ca. 6 \AA gegeneinander verschoben.



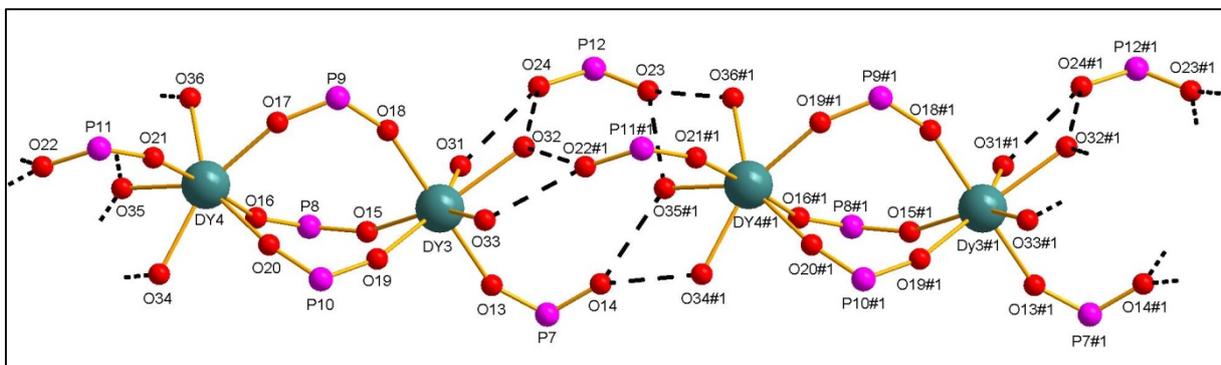
Für eine vorläufige Strukturbeschreibung werden die Bindungslängen der P-C- und C-C-Bindungen mittels zusätzlicher geometrischer Einschränkungen idealisiert. Die C_2F_5 -Gruppen werden als starre Gruppen („constraints“) idealisiert. Aufgrund der Datenlage ist es nicht möglich, die Positionen der Wasserstoffatome an den Wassermolekülen zu lokalisieren.

Die gewählte asymmetrische Einheit der Verbindung $\mathbf{13} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ besteht aus vier Dysprosium-Kationen, zwölf Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anionen und zwölf Wassermolekülen. Zur besseren Übersichtlichkeit ist die gewählte asymmetrische Einheit in zwei Teilbildern in der Abbildungen 43 gezeigt.

Strukturelle Untersuchungen der Festkörper



In Abbildung 44 ist das Grundmotiv des Strukturaufbaus zu erkennen: Es liegen zweikernige Dysprosiumeinheiten vor, in denen die kristallographisch unabhängigen Dysprosiumatome durch drei Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anionen verbrückt sind. Jedes Dysprosium-Kation ist von insgesamt vier Sauerstoffatomen der Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anionen und drei Sauerstoffatomen von Wassermolekülen pentagonal-bipyramidal koordiniert. Das sechste Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anion ist nicht an ein Dysprosiumatom koordiniert. Aufgrund der Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände von 2.5 bis 2.7 Å zwischen den Sauerstoffatomen der Einheiten und den Sauerstoffatomen des nicht koordinierten Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anions ist davon auszugehen, dass der Zusammenhalt innerhalb der Kette durch Wasserstoffbrücken-bindungen bestimmt wird.



Strukturelle Untersuchungen der Festkörper

4.2.4 Weitere Seltenerdmetall-Festkörperstrukturen

Im Rahmen von Kristallisationsversuchen war es möglich, ausgehend von der Verbindung **9** plättchenförmige und von **10** und **11** nadelförmige Kristalle zu erhalten. Eine genaue Betrachtung unter dem Polarisationsmikroskop zeigt, dass sich diese Kristalle nicht zur Einkristallröntgenstruktur-analyse eignen. Dennoch können durch Röntgenbeugung Gitterparameter bestimmt werden. Auf Basis der durchgeführten Analysen, der Kristallform und durch Bestimmung der Gitterparameter ist es möglich, eine grobe Einordnung in die bisher bekannten Kategorien Anhydrat, Trihydrat und Hexahydrat vorzunehmen.

Kategorie	Wasserfrei		Trihydrat		Hexahydrat	
Kristallhabitus	nadelförmig		nadelförmig		plättchenförmig	
Kristallsystem	Trigonal		Triklin		Monoklin	
Verbindung	11 (O956_150)		10 · 3(H ₂ O) (No_14)		9 · 6(H ₂ O) (No_13)	
Gitterparameter	a=21.3721	α=90	a=5.365	α=61.002	a=13.972	α=90.114
	b=21.3721	β=90	b=21.302	β=89.082	b=21.065	β=103.950
	c=5.3381	γ=120	c=21.283	γ=88.790	c=25.245	γ=90.155

Strukturelle Untersuchungen der Festkörper

4.3 Überblick

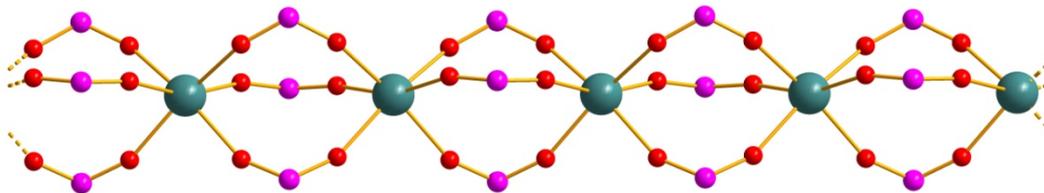
Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen widmen sich der strukturellen Analyse der Tris(bis(pentafluorethyl)phosphinate) der Seltenerdmetalle. Es konnten zehn Verbindungen kristallisiert (Tabelle 28) und an sieben davon konnte die Bestimmung der Einkristallstruktur vorgenommen werden.

Tabelle 26: Chemische Formeln und Nummerierungen der Kristallstrukturanalytisch untersuchten Verbindungen

Verbindung	Nr.
$\text{Ce}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	6
$\text{Pr}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	7
$\text{Nd}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	8
$\text{Dy}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3(\text{H}_2\text{O})_3$	13 · 3(H₂O)
$\text{Pr}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})$	7 · 6(H₂O)
$\text{Gd}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})$	11 · 6(H₂O)
$\text{Y}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{CH}_3\text{CN})$	4 · 6(H₂O) · CH₃CN

Die sieben synthetisierten Verbindungen können in die Kategorien wasserfrei, Trihydrat und Hexahydrat eingeteilt werden. Mit den Verbindungen **6**, **7** und **8** werden drei wasserfreie „binäre“ Seltenerdmetall-tris(bis(pentafluorethyl)phosphinate) erhalten. In diesen polymeren Verbindungen werden die Seltenerdmetall-Kationen durch die Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anionen im $\kappa\text{O}:\kappa\text{O}'$ -Modus verbrückt. Das dadurch gebildete Rückgrat ist charakteristisch für wasserfreie Bis(pentafluorethyl)phosphinate mit Resten größer als CH_3 bzw. CF_3 .

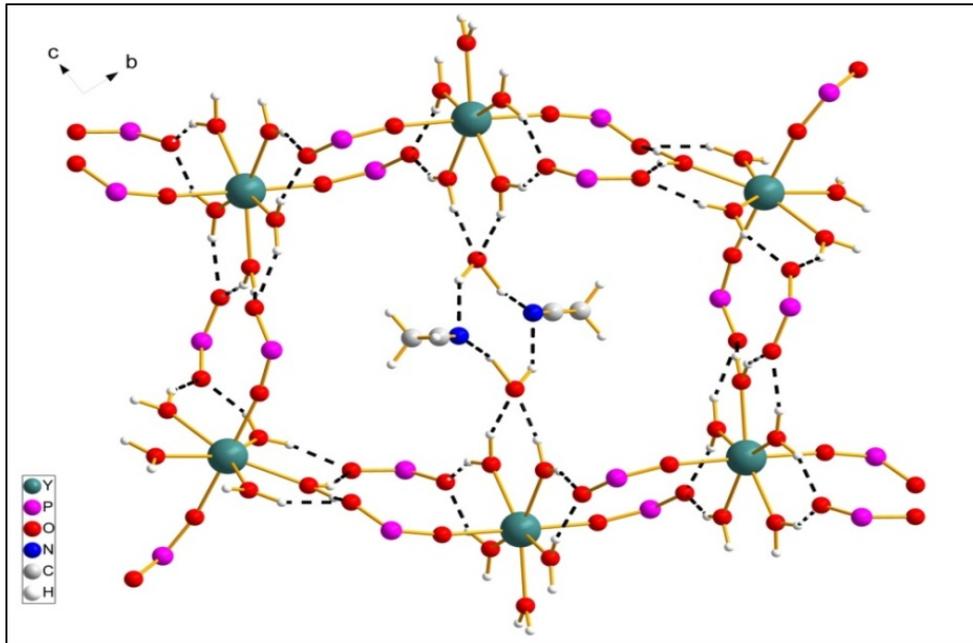
Die Verbindungen **7 · 6 (H₂O)**, **11 · 6 (H₂O)** und **4 · 6(H₂O) · CH₃CN** sind in die Kategorie der Hexahydrate einzustufen, wobei **4 · 6(H₂O) · CH₃CN** ein zusätzliches Acetonitrilmolekül



enthält. **7 · 6 (H₂O)** und **11 · 6 (H₂O)** sind isotype Verbindungen in denen die Verknüpfung ausschließlich über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoff-Atomen der Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anionen und den an das Metallzentrum koordinierten

Strukturelle Untersuchungen der Festkörper

Wassermolekülen erfolgt. Hierdurch werden in den Schichten der Struktur aus sechs Einheiten Ringe gebildet. Verbindung $4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ unterscheidet sich durch eine unterschiedliche Koordination am Metallzentrum und durch das zusätzliche Solvatmolekül von den vorherigen zwei Festkörperstrukturen. Auch hier werden durch Wasserstoffbrückenbindungen in den Ebenen Ringe aus je sechs Einheiten gebildet. Das Acetonitrilmolekül ist innerhalb der Ringe in einem Hohlraum von $5 \times 9 \times 15 \text{ \AA}$ über Wasserstoffbrückenbindungen fixiert.

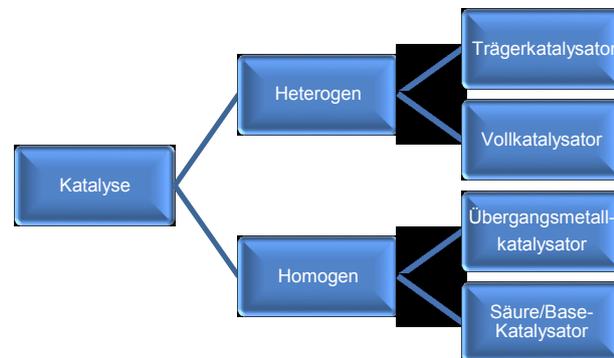


Die Struktur im Festkörper des Triaqua-dysprosium(III)-tris(bis(pentafluorethyl)phosphinates) $13 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ ist wie im Fall der wasserfreien Verbindungen durch eine Anordnung zu Ketten bestimmt. Die Verknüpfung der Metallzentren innerhalb der Ketten erfolgt über $\kappa\text{O}:\kappa\text{O}'$ -Bindungen der Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anionen und über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoff-Atomen der Anionen und den Wassermolekülen. Aufgrund der schlechten Datenlage durch Kristallbaufehler können die Positionen der Wasserstoffatome nicht bestimmt werden.

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

5. Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

Katalysatoren können entsprechend ihrer Eigenschaften und Anwendungsgebiete in heterogene, homogene und Bio-Katalysatoren unterschieden werden und sind ein wichtiger Bestandteil in der Synthesechemie. 80 % aller chemischen Prozesse beinhalten den Einsatz eines Katalysators und der Warenwert der jährlich produzierten Produkte beläuft sich auf 400 Billionen Euro.^[48] Von den



vier Hauptanwendungsbereichen entfällt ungefähr ein Viertel aller Anwendungen auf die Synthese von Basischemikalien, Feinchemikalien und Spezialchemikalien.

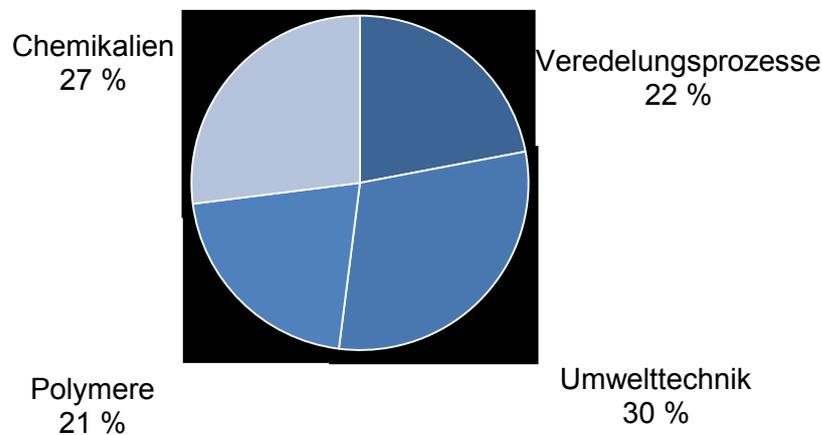


Abbildung 48: Anwendungsbereiche von Katalysatoren (weltweit, 2004)

Bei der heterogenen Katalyse liegen der Katalysator und die Edukte in unterschiedlichen Phasen vor. Heterogen-katalytische Verfahren werden hauptsächlich zur Herstellung von Basischemikalien verwendet. Als Beispiele sind hier das Kontaktverfahren zur Schwefelsäureherstellung^[103] und das Haber-Bosch-Verfahren^[104] zur Ammoniaksynthese zu nennen. Die Katalysatoren können in Trägerkatalysatoren und Vollkatalysatoren unterteilt werden. Bei der homogenen Katalyse befinden sich die katalytisch-aktive Spezies und die reagierenden Stoffe in derselben Phase. Die homogene Katalyse kann grob in Säure-Base-Katalyse und Metallkomplekkatalyse unterteilt werden.

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

Um die katalytische Wirkung der dargestellten Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinate zu testen, werden einige Vertreter der Substanzklasse in verschiedenen Katalysereaktionen eingesetzt. Hierbei wird ein Vergleich zwischen den Reaktionen mit Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinaten und bereits literaturbekannten Reaktionen mit Seltenerdmetall(III)-trifluormethansulfonaten (triflate) gezogen.

Aufgrund der spezifischen Lösungseigenschaften der Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinate ist gegenüber den Seltenerdmetall(III)-trifluormethansulfonaten die Wahl des Lösemittels eingeschränkt. Als Lösemittel wird hauptsächlich die ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat [EMIM][FAP] eingesetzt. Bei einigen Beispielen wird neben [EMIM][FAP] auch 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-bis(pentafluorethyl)phosphinat [EMIM][(C₂F₅)₂PO₂] und 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-trifluormethansulfonat [EMIM][OTf] verwendet. Die ionischen Flüssigkeiten dienen als Alternativen zu den organischen Lösemitteln, in denen die Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinate nicht löslich sind. Neben den ionischen Flüssigkeiten erfolgt die Synthese in protischen Lösemitteln, wie Ethanol, Methanol, und aprotischen, wie Acetonitril und 1,2-Dichlorethan, wobei hier die Edukte bzw. Nebenprodukte oder geringe Mengen Wasser als Lösevermittler agieren.

Die Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinate werden in den folgenden Reaktionen als Katalysator eingesetzt:

1. Kondensation von Indol mit Benzaldehyd
2. Methanolyse von Alkylacetaten
3. Mukaiyama-Aldol-Reaktion
4. Friedel-Crafts-Alkylierung
5. Friedel-Crafts-Acylierung
6. Mannich-Reaktion
7. Diels-Alder-Reaktion
8. Aza-Diels-Alder-Reaktion
9. Michael-Reaktion

Klassische Katalysatoren für diese Reaktionen sind Lewis-Säuren wie AlCl₃ und BF₃ • O(C₂H₅)₂. Eine nachteilige Eigenschaft dieser Katalysatoren ist, dass es durch Koordination an Lösemittel oder Edukte zu einer Inaktivierung des Katalysators kommt und daher stöchiometrische Mengen eingesetzt werden müssen um eine vollständige Umsetzung zu erzielen. Ein weiterer Nachteil dieser Katalysatoren ist die große Hygroskopie und die daraus folgenden strengen Reaktionsbedingungen. Bei der Aufarbeitung und zur Abtrennung des Katalysators wird häufig Wasser verwendet, welches zur Hydrolyse führt, so dass der

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

Katalysator nicht wiederverwendet werden kann. Die Entsorgung der so entstehenden Salzabfälle ist mit hohem Aufwand und zusätzlichen Kosten verbunden. Die von Kobayashi und Mitarbeitern^[105-107] vorgestellten Arbeiten zur Anwendung von Seltenerdmetall(III)-trifluormethansulfonaten (Seltenerdmetall-Triflate, $\text{Ln}(\text{OTf})_3$) bieten eine Alternative zu den klassischen Lewis-Säuren AlCl_3 oder BF_3 . Von diesen Triflatsen werden nur katalytische Mengen benötigt, sie sind hydrolysestabil und können nach der Aufarbeitung für weitere Katalysezyklen eingesetzt werden.

5.1 Kondensation von Indol mit Benzaldehyd

Als Modellsystem für eine Kondensationsreaktion wird die Umsetzung von Indol mit Benzaldehyd zu 3,3'-Phenylmetylen-bis(indol) ausgewählt. Chen et al. haben bei dieser Modell-Reaktion bereits Seltenerdmetall(III)-trifluormethansulfonate in protischen Medien benutzt. ^[108] Bei den durchgeführten Reaktionen im Lösemittelgemisch Ethanol/Wasser konnten für $\text{Pr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 87 % und für $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 64 % isolierte Ausbeute bei einer Katalysatoreinsatzmenge von 10 mol% erreicht werden.

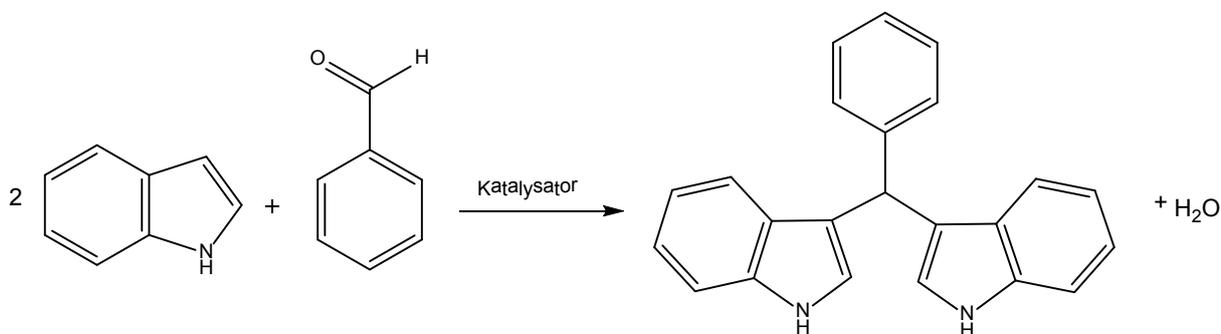


Abbildung 49: Reaktionsgleichung der Lanthanoid-katalysierten Kondensation von Indol mit Benzaldehyd

Analog zu der von Chen beschriebenen Durchführung werden hier die Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinate als Katalysatoren im Lösemittel Ethanol eingesetzt. Zu Vergleichszwecken und zur Bestimmung der Reaktionszeit wird die Reaktion mit Praseodym(III)-trifluormethansulfonat und Praseodym(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinat mit Katalysatormengen von 10 mol% und 1 mol% bei Raumtemperatur durchgeführt. Die durch ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelten Umsätze nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

Tabelle 27: Vergleich der ermittelten Umsätze von $\text{Pr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ und $\text{Pr}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$ nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden.

	$\text{Pr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$		$\text{Pr}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	
Katalysatormenge in mol%	10	1	10	1
Umsatz in %	95 ^a	94 ^a	98 ^a	93 ^a

^a :mittels ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt

Durch den Einsatz der Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinate unter den identischen Reaktionsbedingungen können sehr gute Ausbeuten bei kurzen Reaktionszeiten erzielt werden. So führt der Einsatz von 10 mol % Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] bereits nach 6 Stunden zu einem ¹H-NMR-detektierten Umsatz von 93 %. Wird die Katalysatormenge auf 1 mol% verringert, verläuft die Reaktion mit guten Umsätzen von ca. 80 % (¹H-NMR-spektroskopisch detektiert) innerhalb von 5 - 6 Stunden. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 24 Stunden führt hier nicht zu einem vollständigen Umsatz.

Tabelle 28: Übersicht über die durchgeführten Kondensationsreaktionen bei Raumtemperatur in Ethanol

$\text{Ce}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	10 mol%	6 Stunden	93 % ^a
$\text{Ce}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	1 mol%	6 Stunden	82 % ^a
$\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	1 mol%	5 Stunden	79 % ^a
$\text{Gd}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	1 mol%	24 Stunden	81 % ^a
$\text{Y}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	1 mol%	72 Stunden	96 % ^b
$\text{Gd}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	1 mol%	72 Stunden	98 % ^b
$\text{Gd}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	1 mol%	4 Stunden	80 % ^c

^a :durch ¹H-NMR-Spektroskopie detektierte Umsätze; ^b isolierte Ausbeuten; ^c : Lösemittel: Acetonitril/Wasser

Zur Erzielung von isolierten Ausbeuten über 90 % sind Reaktionszeiten von 72 Stunden notwendig. Mit den Katalysatoren Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] und Gadolinium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] können isolierte Ausbeuten bei 1 mol% Katalysatoreinsatzmenge von 93 % bzw. 96% ermittelt werden. Das hier verwendete Gadolinium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] katalysiert die Reaktion bei gleichen Bedingungen deutlich besser (Ausbeute 98 %) als der literaturbekannt Katalysator Gadolinium(III)-triflat (Ausbeute 64%). Acetonitril ist als Lösemittel für diese Reaktion nicht geeignet, da die Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinate nicht in Acetonitril löslich sind. Durch Zugabe von Wasser als Lösevermittler verläuft die Reaktion bei 0.5 mol% Gadolinium(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinat nach 4 Stunden mit einem Umsatz von 82 %.

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

In Anlehnung an die Chemie des Pyrrols^[109] und bekannter Reaktionen des Indols^[110] wird von Chen *et al.*^[108] ein Reaktionsmechanismus (siehe Abb. 56) postuliert. Im ersten Schritt wird der Aldehyd durch die Koordination an das Seltenerdmetall-Ion aktiviert und es erfolgt eine elektrophile Substitution am C3 des Indols. Durch Abspaltung eines Äquivalents Wasser bildet sich ein Intermediat, welches ebenfalls durch ein Seltenerdmetall-Kation aktiviert werden kann. Hierdurch dient es als Elektrophil um ein zweites Molekül Indol anzugreifen und bildet die entsprechende Endverbindung. Dieser Mechanismus ist ebenfalls für die Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinat-katalysierte Reaktion denkbar.

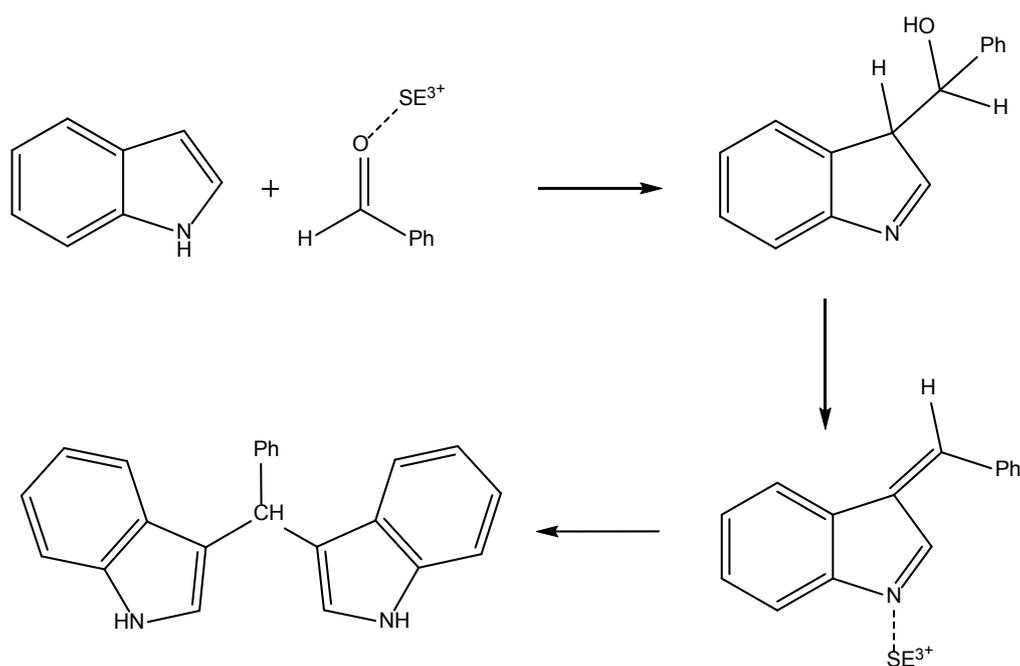


Abbildung 50: postulierter Reaktionsmechanismus der Kondensationsreaktion

Aufgrund der stark unterschiedlichen Löslichkeitseigenschaften der Edukte/Produkte und des Katalysators wird als weitere Möglichkeit die Katalyse an der Phasengrenzfläche in Betracht gezogen. Benzaldehyd und Indol, sowie 3,3'-Phenylmethylen-bis(indol) sind sehr gut in Dichlormethan und mäßig (~3 g/) in Wasser löslich. Der Katalysator löst sich dagegen sehr gut in Wasser und nicht in Dichlormethan. Trotz dieser für die Katalyse an der Grenzfläche günstigen Parameter findet hier keine Umsetzung nach 24 h Reaktionszeit statt. Aufgrund der sehr guten Löslichkeit der Edukte in Dichlormethan ist davon auszugehen, dass die Konzentration der Edukte in Wasser sehr viel geringer ist, als in Wasser als einzigem Lösemittel (Verteilungskoeffizient). Die Wahrscheinlichkeit einer Koordination der Edukte an ein Seltenerdmetall-tris[(bispentafluorethyl)phosphinat] ist damit deutlich herabgesetzt, sodass auch die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion abnimmt.

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

Die erhaltenen Ergebnisse der Kondensationsreaktionen mit Seltenerdmetall-bis(pentafluorethyl)phosphinaten zeigen, dass die Praseodym-Salze der Triflate und der Bis(pentafluorethyl)phosphinate eine vergleichbare katalytische Aktivität aufweisen. Allerdings deuten die erhaltenen Ergebnisse darauf hin, dass durch die Katalyse mit Seltenerdmetall-bis(pentafluorethyl)phosphinate generell höhere Umsätze und Ausbeute mit deutlich geringerer Katalysatormenge erhalten werden können.

5.2 Methanolyse

In der organischen Synthesechemie sollen Schutzgruppen funktionelle Gruppen vor Zerstörung als auch vor unerwünschten Reaktionen mit anderen funktionellen Gruppen schützen. Je nach Anforderung können Alkohole mit diesen Gruppen geschützt werden:

- Silylether: z.B. TMS (Trimethyl~), TBDMS (*t*-Butyl-dimethyl~), TES (Triethyl~), TBDPS (*t*-Butyl-diphenyl~), TIPS (Triisopropyl~).
- Ether: z.B. Me, Bn, PMB (*p*-Methoxybenzyl~), MOM (Methoxy-methyl~), Trityl (Triphenylmethyl~).
- Ester: z.B. Acetyl, Pivaloyl, Benzoyl
- [Carbonate]
- [Sulfonate: Tosyl (*p*-Toluensulfonat), Mesyl (Methylsulfonat)].

Seit 1968 werden Esterschutzgruppen bereits in der Chemie der Ribonukleoside^[111] eingesetzt. Carbonsäureester zählen zu den klassischen Schutzgruppen für Alkohole. Die Einführung von Esterschutzgruppen geschieht über Reagenzien wie Säurechloride oder Anhydride durch eine Schotten-Baumann-Reaktion oder durch Umesterung. Die Spaltung der Ester kann durch die Umsetzung mit Nucleophilen, wie Alkalihydroxiden, Magnesiumorganischen Verbindungen oder reduktiv durch Umsetzung mit komplexen Hydriden erfolgen. Eine weitere Möglichkeit bietet die Alkoholyse dieser Schutzgruppen.

Als Beispielreaktion wird die von Hanamoto *et al.*^[112] veröffentlichte, mit Ytterbium(III)-trifluormethansulfonat katalysierte Methanolyse von Octylacetat zu Octanol zugrunde gelegt.

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

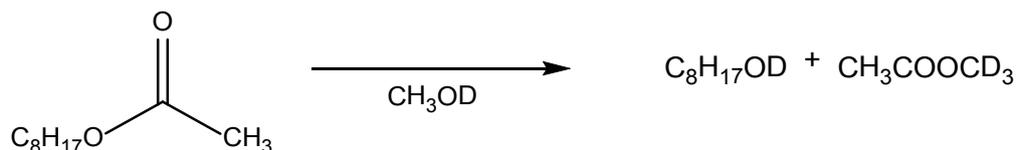


Abbildung 51: Reaktionsgleichung für die Reaktion von Octylacetat mit Methanol

Die katalytischen Aktivitäten der Seltenerdmetall(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinate] werden durch ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt, daher werden die Umsetzungen unter Verwendung von deuteriertem Methanol (CD₃OD) durchgeführt. Bei der literaturbekannten Reaktion werden 10 mol% Ytterbium(III)-trifluormethansulfonat bei Raumtemperatur eingesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 30 h wird ¹H-NMR-spektroskopisch eine Ausbeute von 80 % ermittelt.

Zum Vergleich wird diese Reaktion mit Yb(CF₃SO₃)₃ mit 10 mol% sowie 1 mol% reproduziert. Die Katalysereaktionen werden ebenfalls im NMR-Maßstab in Methanol-d₄ durchgeführt. Zur Ermittlung der katalytischen Aktivität wird ein direkter Vergleich zwischen Ytterbium(III)-trifluormethansulfonat und Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] durchgeführt (Tab 30). Bei identischer Katalysatorstoffmenge und unter gleichen Bedingungen verlaufen die Reaktionen mit Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] nach 20 Stunden bei Raumtemperatur mit 10 mol% Katalysatorstoffmenge mit doppelt so großem Umsatz ab wie mit Ytterbium(III)-trifluormethansulfonat. Bei einer Katalysatormenge von 1 mol% erhält man beim Einsatz von Ytterbium-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] im Vergleich zum Trifluormethansulfonat einen 1.5-fach höheren Umsatz.

Tabelle 29: Vergleich der Katalysatoren Ytterbium(III)-triflat und Ytterbium-bis(pentafluorethyl)phosphinat bei 20 Stunden Reaktionszeit

Yb(OTf) ₃	10 mol%	49 % ^a
	1 mol%	24 % ^a
Yb[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	10 mol%	98 % ^a
	1 mol%	33 % ^a

^a :durch ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt

Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 50 °C kann die Reaktion beschleunigt werden, so dass bereits nach 20 h Reaktionszeit bei 1.3 mol% bzw. 1.4 mol% Katalysatormenge mit den Bis(pentafluorethyl)phosphinaten von Yttrium, Scandium und Ytterbium als Katalysator ¹H-NMR-spektroskopisch sehr gute Ausbeuten ermittelt werden können. Die ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelten Umsätze bei der Reaktionstemperatur von 50 °C sind in Tabelle

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

31 zusammengestellt. Ohne Katalysator verläuft die Umsetzung zu Octanol sehr langsam. So kann nach 20 Stunden Reaktionszeit ein Umsatz von weniger als 1 % detektiert werden.

Tabelle 30: Vergleich von Bis(pentafluorethyl)phosphinate von Ytterbium, Scandium und Yttrium bei 50 °C

$\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	1.4 mol%	20 Stunden	98 % ^a
$\text{Sc}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	1.3 mol%	20 Stunden	99 % ^a
$\text{Y}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	1.4 mol%	20 Stunden	85 % ^a
Ohne Katalysator		20 Stunden	<1 % ^a

^a :¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die katalytische Aktivität des Ytterbium(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinat bei der Methanolyse-Reaktion von Octylacetat deutlich größer ist, als die des Ytterbium-trifluormethansulfonat. Ebenso zeigen die Bis(pentafluorethyl)phosphinate von Scandium und Yttrium eine vergleichbar hohe katalytische Aktivität.

5.3 Mukaiyama-Aldol-Reaktion

Die Aldol-Reaktion zählt zu den bedeutendsten Methoden zur C-C-Bindungsknüpfung und ist ein wichtiger Schritt in der Naturstoffsynthese. Als Aldol-Reaktion wird die Addition des α -Kohlenstoffatom eines enolisierbaren Aldehyds oder Ketons an die Carbonylgruppe eines weiteren Aldehyds oder Ketons bezeichnet. Die Reaktion kann sowohl base- als auch säurekatalysiert werden.

Die lewissäurekatalysierte Aldol-Reaktion zwischen Silylenolethern und Aldehyden wird als Mukaiyama-Aldol-Reaktion bezeichnet und ist eine gezielte Addition zur Bildung von β -Hydroxycarbonylverbindungen. Titan(IV)chlorid oder Bortrifluorid-Etherat^[113] erweisen sich als geeignete lewisacide Katalysatoren und erreichen die Aktivierung des Carbonyl-Kohlenstoffatoms. Die Arbeiten von Kobayashi und Mitarbeitern^[114-116] zur Anwendung von Seltenerdmetall(III)-trifluormethansulfonaten ermöglichen die Mukaiyama-Aldol-Reaktion in wässrigen Medien. So führt die Reaktion von Benzaldehyd mit 1-Trimethylsilyoxy-1-cyclohexen durch Zugabe von 10 mol% $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ als Katalysator im Reaktionsmedium THF-H₂O (4:1) zu einer Ausbeute von 91 % 2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon nach chromatographischer Aufarbeitung mit einem Isomerenverhältnis von 73 / 27 (syn / anti).

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

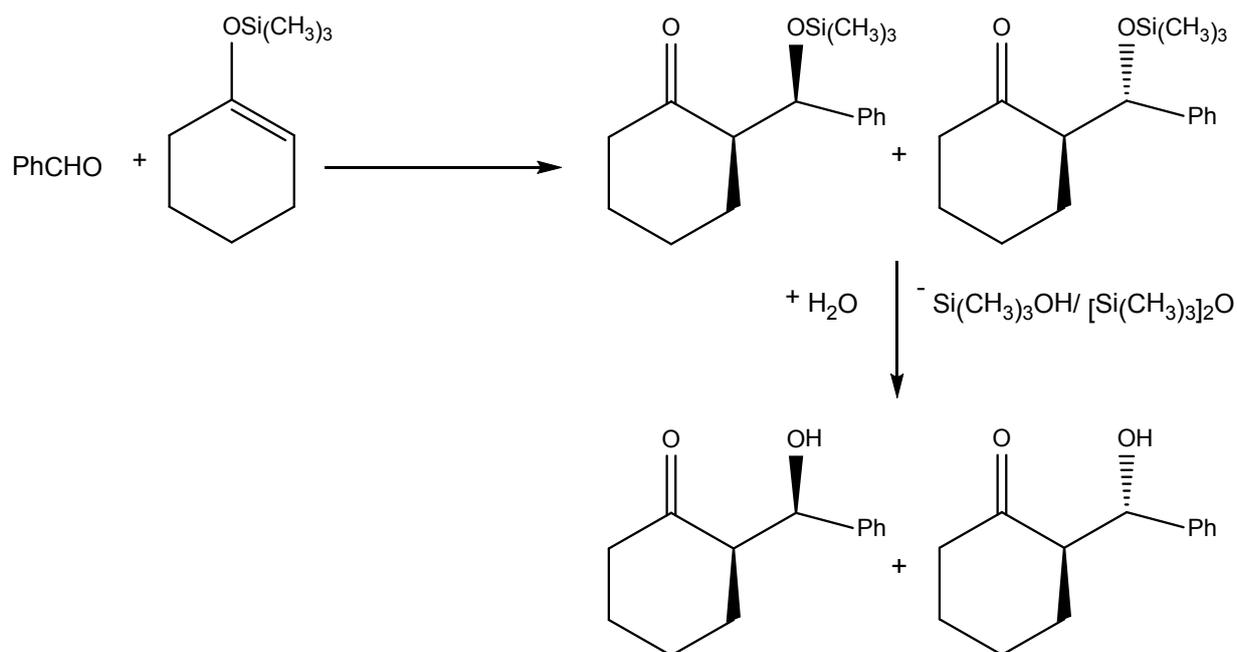


Abbildung 52: Darstellung des Reaktionsschemas der Mukaiyama-Aldolreaktion

Bei der oben dargestellten Reaktion werden im ersten Schritt die Isomere der silylierten Verbindung erhalten. Diese können im zweiten Schritt durch Hydrolyse vollständig in die Isomere der Endverbindung 2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon umgewandelt werden. In der folgenden Versuchsreihe (siehe Tabelle 30) werden verschiedene Seltenerdmetall-bis(pentafluorethyl)phosphinate und -trifluormethansulfonate in einer Menge von 0.5 mol% in [EMIM][FAP] als Lösemittel eingesetzt. Die Reaktionen werden bei 25 °C und 50 °C durchgeführt, die Umsätze der silylierten Verbindung werden durch 1H -NMR-Spektrometrie in den Reaktionsgemischen ermittelt. In einigen Fällen erfolgt die Isolierung der hydrolysierten Verbindungen mit guten bis sehr guten Ausbeuten. In den Reaktionen mit Lanthan(III)- und Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] werden nach 22 Stunden Reaktionszeit sehr gute Umsätze und gute Ausbeuten erhalten. Für die Reaktion mit Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] kann gezeigt werden, dass das Reaktionssystem von ionischer Flüssigkeit und Katalysator ohne Verlust der katalytischen Aktivität für einen zweiten Zyklus eingesetzt werden kann. Die Reaktion mit Ytterbium(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinat mit einem Umsatz von über 99 % nach 4 Stunden verläuft deutlich schneller als die Katalysen mit Lanthan(III)- und Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat].

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

Tabelle 31: Übersicht über die mit Seltenerdmetall-bis(pentafluorethyl)phosphinaten und -triflaten durchgeführten Mukaiyama-Aldol-Reaktionen.

Katalysator ^b	Temperatur °C	Zeit in Stunden	Umsatz ^a (Ausbeute) %
La[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	25	22	91
Ce[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	25	22	96 (90)
Durchgang 2	25	22	98.5 (80)
Yb[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	25	4	99
Y[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	50	0.75	88
Verlängerung der Reaktionszeit		2	97 (95)
Sc[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	50	0.75	97
Verlängerung der Reaktionszeit		1.75	99 (87.5)
La[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	50	0.75	97
Verlängerung der Reaktionszeit		1.75	99 (89)
Ce[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	50	0.75	79
Verlängerung der Reaktionszeit		2	87 (86)
Yb[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	50	0.5	98 (90)
Yb[O ₃ SCF ₃] ₃	50	0.5	89
Pr[O ₃ SCF ₃] ₃	50	3.5	85

^a durch ¹H-NMR-Spektroskopie detektiert; ^b:Katalysatorbeladung 0.5 mol%

Durch Steigerung der Reaktionstemperatur auf 50 °C verkürzt sich die Reaktionszeit auf unter 2 Stunden und die Katalysen verlaufen mit sehr guten Ausbeuten. Reaktionszeiten und Umsätze sind in Tabelle 32 zusammengestellt. Hervorzuheben ist die Katalyse mit Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], welche bereits nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten zu einer nahezu vollständigen Umsetzung führt. Für Vergleichszwecke wird die Katalyse mit den üblicherweise genutzten Katalysatoren Ytterbium(III)-trifluormethansulfonat und Praseodym(III)-trifluormethansulfonat durchgeführt. Im direkten Vergleich zwischen Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] und –trifluormethansulfonat zeigt das Bis(pentafluorethyl)phosphinat unter identischen Bedingungen eine höhere katalytische Aktivität als das Trifluormethansulfonat. Ohne Zugabe eines Katalysators verläuft die Reaktion ebenfalls mit einem Umsatz von 95 % nach einer Reaktionszeit von 8 Tagen.

Es zeigt sich, dass die Umsätze der Katalysatoren Ytterbium-trifluormethansulfonat und Praseodym-trifluormethansulfonat in [EMIM][FAP] bei einer Katalysatormenge von 0.5 mol% gegenüber der literaturbekannten Vorschrift ^[114] mit 10 mol% bei geringerer Reaktionszeit höher sind. Im direkten Vergleich aber ist die Reaktivität der Seltenerdmetall-bis(pentafluorethyl)phosphinate unter identischen Bedingungen deutlich besser. Eine

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

Anwendung der Seltenerdmetall-bis(pentafluorethyl)phosphinate als Katalysator in verschiedensten Aldol-Reaktion birgt großes Potenzial.

5.4 Friedel-Crafts-Alkylierung

Seit der Entdeckung im Jahre 1877 ist die Friedel-Crafts-Alkylierung eine der meist verwendeten Reaktionen zur Einführung einer Alkyl-Gruppe in ein aromatisches Ringsystem. Für diese Reaktionen finden eine Vielzahl an Alkylierungsmitteln und Katalysatoren Anwendung. Die klassischen Katalysatoren, wie AlCl_3 oder $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ^[117] welche bislang eingesetzt wurden, werden mittlerweile von einer neuen Generation von Katalysatoren abgelöst. AlCl_3 und $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ sind extrem hydrolyseempfindlich und werden daher oft in einem großen Überschuss eingesetzt. Zudem besitzen sie auch hier den Nachteil, dass eine Wiedergewinnung des Katalysators nach der Reaktion nicht möglich ist und große Mengen an Salzabfällen anfallen. Zu der neuen Generation von lewis-sauren Katalysatoren zählen die Seltenerdmetall(III)-trifluormethansulfonate, da sie hydrolysestabile Katalysatoren sind und ihre Rückgewinnung nahezu verlustfrei möglich ist. Seltenerdmetall(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] sind, wie die bisherigen Ergebnisse gezeigt haben, in der katalytischen Aktivität mit den Seltenerdmetall-trifluormethansulfonaten vergleichbar. Daher wird die katalytische Aktivität der Phosphinate in der Friedel-Crafts-Alkylierung untersucht. Hierzu dienen als Beispielreaktionen die Alkylierung an Anisol (1-Methoxy-benzol) und Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) mit dem Alkylierungsmittel Cyclohexylmethansulfonat. Bei der Alkylierung von Anisol erhält man als Hauptprodukte *para*- und *ortho*-substituiertes 1-Cyclohexyl-Anisol.

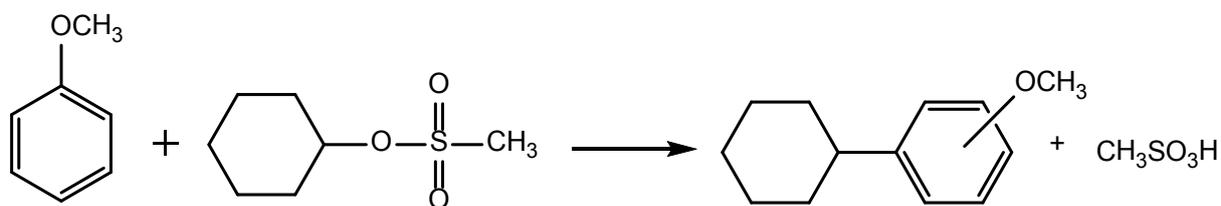


Abbildung 53: Reaktionsgleichung der Friedel-Crafts-Alkylierung von Anisol

Die Arbeiten von Kotsuki *et al.*^[118] belegen, dass $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ für die Friedel-Crafts-Alkylierung gute katalytische Aktivität zeigt. Die Ausbeute der Reaktion von Cyclohexylmethansulfonat mit Anisol beträgt bei einer Katalysatormenge von 10 mol% und 80 °C Reaktionstemperatur 60 %. Bei der Durchführung der Reaktion unter gleichen

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

Bedingungen mit $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ als Katalysator ist ein Umsatz von 61 % anhand von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelbar.

Durch Mehrfachalkylierungen findet die Bildung von zwei- und dreifachsubstituierten Produkten statt. Die Verbindungen 1,3-Dicyclohexyl-6-methoxy-benzol und 1,3-Dicyclohexyl-2-methoxy-benzol sowie die dreifach substituierte Verbindung 1,3,5-tricyclohexyl-2-methoxy-benzol können eindeutig charakterisiert werden.

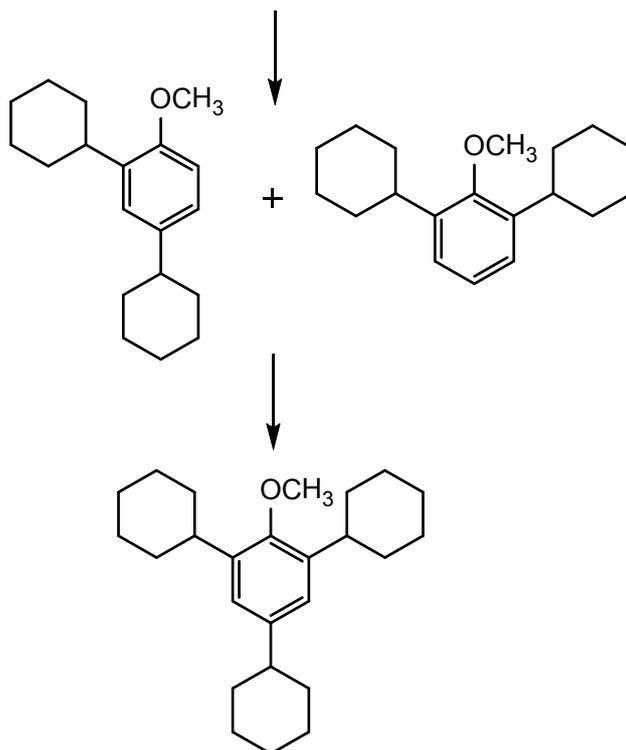


Abbildung 54: schematische Darstellung der Mehrfachalkylierung

Als Lösemittel für die Friedel-Crafts-Alkylierung mit Seltenerdmetall-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinaten] kann 1,2-Dichlorethan oder $[\text{EMIM}][\text{FAP}]$ eingesetzt werden, da die Bis(pentafluorethyl)phosphinate sowohl in Cyclohexylmethansulfonat, als auch in der als Nebenprodukt entstehenden Methansulfonsäure löslich sind. Aus demselben Grund gelingt die Reaktion auch ohne Lösemittel. Durch Zugabe von Anisol im Überschuss kann der Anteil der Mehrfachalkylierung reduziert werden, wohingegen eine Zugabe des Alkylierungsmittels Cyclohexylmethansulfonat im Verhältnis 3:1 zu Anisol quantitativ die dreifach alkylierte Verbindung ergibt. Tabelle 33 enthält eine Zusammenstellung der erhaltenen Ergebnisse der Friedel-Crafts-Alkylierung.

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

Tabelle 32: Übersicht über die mit den eingesetzten Phosphinaten erhaltenen Umsätze in der Friedel-Crafts-Alkylierung

Katalysator	Lösemittel	Zeit [min]	Umsatz ^a	Verhältnis o/p
Yb(CF ₃ SO ₃) ₃	1,2-Dichlorethan	180	99	1:2
La[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	1,2-Dichlorethan	180	99	3:1
Y[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃ ^b	[EMIM][FAP]	60	99	2:1
Gd[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	Ohne Lösemittel	180	99	1:1

a: ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt; b: 5-facher Überschuss Anisol; 10 mol% Katalysatormenge

Bei allen durchgeführten Friedel-Crafts-Alkylierungen kann nach einer Reaktionszeit von eins bis drei Stunden bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C ein vollständiger Umsatz des Cyclohexylmethansulfonats ermittelt werden. Der Anteil beider (*ortho*- und *para*-) einfach substituierten Verbindungen beträgt zwischen 70 und 75 %. Das Verhältnis von *ortho*- zu *para*-substituierter Verbindung ist abhängig vom eingesetzten Katalysator und vom verwendeten Lösemittel. So wird bei den Katalysen mit Yb(CF₃SO₃)₃ und Sc(CF₃SO₃)₃^[118] in 1,2-Dichlorethan bevorzugt *para*-1-Cyclohexyl-anisol und mit den Bis(pentafluorethyl)phosphinaten in der ionischen Flüssigkeit die *ortho*-Verbindung gebildet. Bei der Reaktion mit Gadolinium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] ohne Lösemittel erhält man beide Isomere zu gleichen Teilen.

Lanthan(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] und Ytterbium(III)-triflat besitzen bei identischer Reaktionszeit in 1,2-Dichlorethan eine vergleichbare katalytische Aktivität. Während bei der Reaktion mit Ytterbium(III)-triflat die Bildung der *para*-substituierten Verbindung bevorzugt wird, ist das Verhältnis bei der Phosphinat-katalysierten Reaktion zugunsten der *ortho*-Verbindung verschoben. Dieser Trend ist ebenfalls bei der Reaktion in [EMIM][FAP] erkennbar. Allerdings kann für die Reaktion mit Yttrium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] bereits nach 60 Minuten ein vollständiger Umsatz bestimmt werden. Durch die Katalysereaktion mit Gadolinium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] ohne Verwendung eines Lösemittels ist belegt, dass die Reaktion mit der gleichen Geschwindigkeit und dem identischen Umsatz verläuft wie die Triflat-katalysierte.

Durch den Wechsel von Triflaten zu den in dieser Arbeit untersuchten Bis(pentafluorethyl)phosphinaten ist das Verhältnis von *ortho*- zu *para*-substituierter Verbindung beeinflussbar. Des Weiteren kann durch die Verwendung der ionischen Flüssigkeit [EMIM][FAP] die Reaktionszeit deutlich verkürzt werden. Ebenso ist es möglich auf ein Lösemittel vollständig zu verzichten, was zu Kostenersparnis und zu Vereinfachung der Aufarbeitung führt.

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

Die Friedel-Crafts-Alkylierung an Naphthalin reagiert in der Literatur mit $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ zu den Alkylierungsprodukten α/β -Cyclohexylnaphthalin. Nach einer Reaktionszeit von 4 h beträgt die isolierte Ausbeute 71 % bezogen auf das eingesetzte Cyclohexylmethansulfonat.

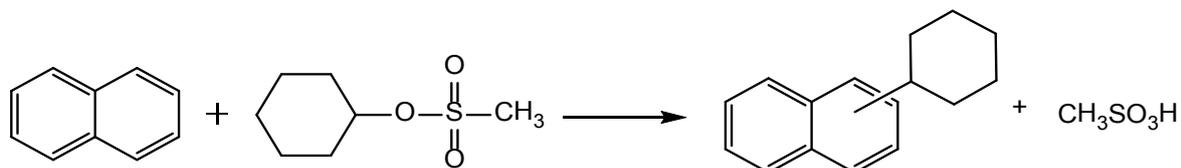


Abbildung 55: Reaktionsschema der F-C-Alkylierung an Naphthalin

In den ersten Reaktionsansätzen wird die katalytische Aktivität der Bis(pentafluorethyl)phosphinate beispielhaft mit Yttrium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] ermittelt. Analog zu den Reaktionsparametern aus der Literatur wird die Reaktion in 1,2-Dichlorethan durchgeführt. Nach vier Stunden Reaktionszeit ist ein Umsatz des Cyclohexylmethansulfonats zu 25 % zu ermitteln. Anhand der Vielzahl der Produktsignale ist eine Mehrfachalkylierung auch hier zu vermuten. Durch eine Durchführung in der ionischen Flüssigkeit [EMIM][FAP] ist für diese Reaktion eine Umsatzsteigerung auf 75 % zu erhalten. Das Isomerenverhältnis von α - zu β -substituierten Isomer beträgt 56 zu 44. Auch bei diesem Versuchsdurchlauf konnten Protonensignale der zweifach-alkylierten Verbindungen identifiziert werden.

Die beispielhaft durchgeführten Reaktionen mit Yttrium-bis(pentafluorethyl)phosphinat zeigen, dass die Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinate das Potenzial besitzen diese Reaktion zu katalysieren.

Die Friedel-Crafts-Alkylierung mit dem Katalysator AlCl_3 mit Cyclohexen an Aromaten der allgemeinen Formel $\text{C}^n\text{H}^{2n-6}$ wurde bereits von M. D. Bodroux^[19] im Jahre 1929 veröffentlicht. Eine Reaktion mit 1,2,4,5-Tetramethylbenzol ist nicht als Beispiel enthalten. Weder $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ noch Trifluormethansulfonsäure^[18] katalysieren die Reaktion zu 1-Cyclohexyl-2,3,5,6-tetramethylbenzol. In der Literatur wird als Grund die große sterische Hinderung diskutiert.

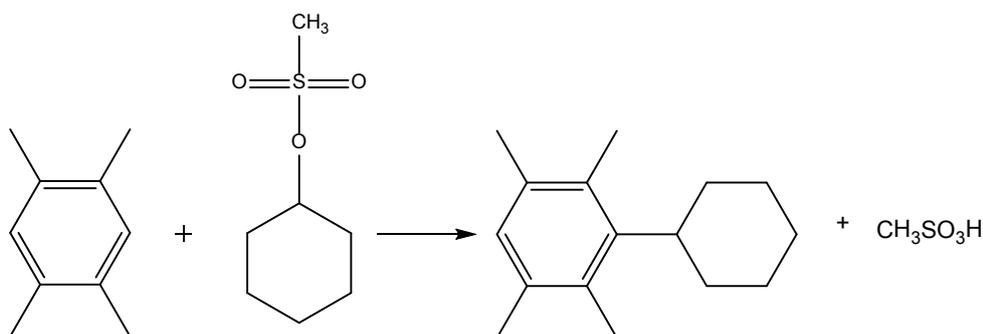


Abbildung 56: Reaktionsgleichung der Friedel-Crafts-Alkylierung an 1,2,4,5-Tetramethylbenzol.

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

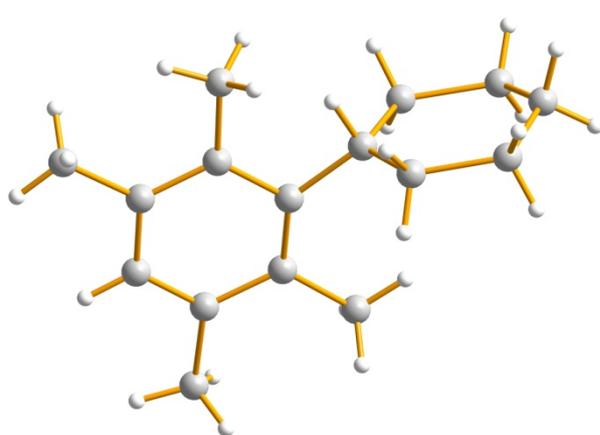
Bei Verwendung von Scandium- und Yttrium-bis(pentafluorethyl)phosphinat als Katalysator ist die Friedel-Crafts-Alkylierung an Durol mit dem Alkylierungsmittel Cyclohexylmethansulfonat durchführbar. Die F-C-Alkylierung an Durol verläuft in dem aprotischen Lösemittel 1,2-Dichlorethan mit Yttrium-bis(pentafluorethyl)phosphinat mit einem Umsatz von 65 % (bezogen auf Cyclohexylmethansulfonat) nach einer Reaktionszeit von 15 Stunden. Durch die Verwendung von [EMIM][FAP] als Lösemittel kann der Umsatz auf 81 % in 6 Stunden erhöht werden. Der Umsatz wird anhand des Verhältnisses von Cyclohexylmethansulfonat zu Methansulfonsäure im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ermittelt. Wegen der Sublimationsneigung von Durol und 1-Cyclohexyl-2,3,5,6-tetramethylbenzol bei der Reaktion ist eine Umsatzbestimmung anhand der Protonensignale dieser Verbindungen ungenau.

Tabelle 33: Ergebnisse der Friedel-Crafts-Alkylierung an Durol

Katalysator	Lösemittel	Zeit [h]	Umsatz ^a
$\text{Sc}(\text{OTf})_3$ ^[118]	1,2-Dichlorethan	4	0
$\text{Y}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	1,2-Dichlorethan	15	65
$\text{Sc}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	[EMIM][FAP]	6	81

a: $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt; b: 5-facher Überschuss Anisol; 10 mol% Katalysatormenge

Das isolierte Produkt, die bis dato unbekannte Verbindung 1-Cyclohexyl-2,3,5,6-Tetramethylbenzol, wurde vollständig charakterisiert. Durch Sublimation ist es möglich geeignete Einkristalle für eine Einkristallstrukturanalyse zu erhalten.



Raumgruppe $Pnma$

$a = 21.4050(5)$ $\alpha = 90$

$b = 8.8104(2)$ $\beta = 90$

$c = 7.6440(17)$ $\gamma = 90$

$V = 1351.11(6)$ $Z = 4$

$R_1 = 0.0505$, $wR_2 = 0.1452$

Abbildung 57: Struktur des 1-Cyclohexyl-2,3,5,6-tetramethylbenzol-Moleküls im Einkristall. Die Fehlordnung des Cyclohexylrestes ist aus Übersichtsgründen nicht dargestellt.

Die Ergebnisse der Friedel-Crafts-Alkylierung an Anisol belegen, dass Seltenerdmetall(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] eine vergleichbare, bzw. in manchen Fällen höhere katalytische Aktivität besitzen, wie die schon bekannten Triflate. Der Unterschied zwischen diesen Katalysatoren scheint zu sein, dass bei den Triflat-Salzen bevorzugt die *para*-

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

substituierte Verbindung gebildet wird, wohingegen mit den Bis(pentafluorethyl)phosphinaten die Präferenz auf der *ortho*-substituierten Verbindung liegt. Die Mehrfachalkylierung kann auch durch die Seltenerdmetall-bis(pentafluorethyl)phosphinate nicht unterbunden werden. In den untersuchten Friedel-Crafts-Alkylierung an Durol stellen sich die eingesetzten Seltenerdmetall-bis(pentafluorethyl)phosphinate im Gegensatz zu den Triflatsen als aktive Katalysatoren heraus. Die Reaktion wird trotz der sterischen Hinderung der Methylgruppen katalysiert. Möglicherweise sind hier primär Solvatationseffekte, sowie die Stärke der Ligandenkoordination, und deren Einfluss auf die Lewisacidität ausschlaggebend.

5.5 Friedel-Crafts-Acylierung

Friedel-Crafts-Acylierungen repräsentieren wichtige und essentielle Reaktionen in der chemischen Industrie. Durch die Friedel-Crafts-Acylierung ist die Darstellung aromatischer Ketone möglich, welche als Zwischenprodukte für weitere Synthesen dienen. 4-Hydroxybenzoesäure zum Beispiel ist ein Zwischenprodukt für die Herstellung von Konservierungsmitteln, Farbstoffen und Fungiziden. Bei der Friedel-Crafts-Acylierung werden aromatische Verbindungen typischerweise mit Säurechloriden oder Anhydriden umgesetzt.

Als Beispielreaktion dient hier die Lewis-säurekatalysierte Acylierung von Anisol zu 4-Methoxyacetophenon. 4-Methoxyacetophenon wird als Nebenbestandteil von Medikamenten oder als Riechstoff in Deodorants eingesetzt.

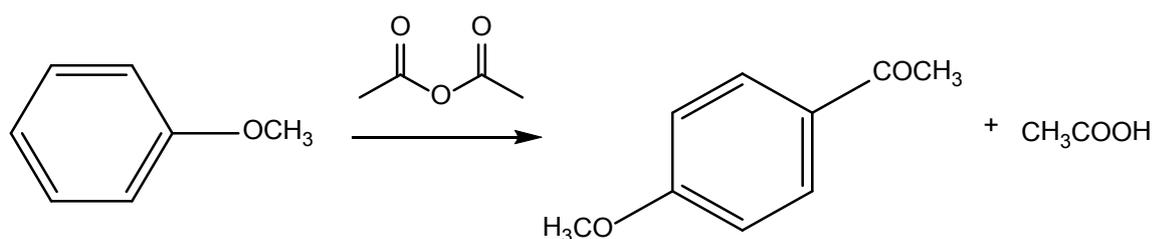


Abbildung 58: Reaktionsschema der Friedel-Crafts-Acylierung mit Essigsäureanhydrid an Anisol

Bei der von Kawada, Mitamura und Kobayashi^[105] vorgestellte Reaktion wird Anisol mit zwei Äquivalenten Essigsäureanhydrid in Gegenwart von 20 mol% Yb(OTf)₃ in Nitromethan zu 4-Methoxyacetophenon umgesetzt. Die Reaktion verläuft bei einer Temperatur von 50 °C mit einer Ausbeute von 99 % nach 18 Stunden Reaktionszeit. Die Ausbeute wird mit GLC (Gas-liquid chromatography) über eine Methode mit internem Standard ermittelt.

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

Als Lösemittel für die Reaktion mit den Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinaten wird die ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat [EMIM][FAP] eingesetzt und der Umsatz durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometrie bestimmt. Der Wechsel des Lösemittels ist durch die Unlöslichkeit der Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinate in Nitromethan und den Edukten bedingt. Zur Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen wird die Reaktion mit 2 mol% $\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$ bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von 26 h wird ein Umsatz von 25 % ermittelt. Durch Erhöhung der Katalysatormenge auf 5 mol% kann nach 7 Tagen ein Umsatz von 42 % im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum detektiert werden. Im Fall der Reaktion mit 5 mol% $\text{Ce}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$ -Katalysatormenge und Rühren bei einer Temperatur von 60 °C ist eine Erhöhung des Umsatzes auf 61 % erreichbar. Bei der identischen Konzentration des $\text{Ce}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$ ist durch Erhöhung der Reaktionstemperatur um weitere 20 °C und reduzieren des Drucks ein deutlich höherer Umsatz von 78 % zu ermitteln. Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur und eine Druckminderung steigen die Umsätze. Durch diese Veränderung der Versuchsparameter kann die als Nebenprodukt entstehende Essigsäure aus dem System abkondensiert werden und so eine Komplexierung der Seltenerdmetall-Kationen vermindert werden. Ein Temperaturbereich von 100-120 °C und eine Druckminderung auf 600 mbar können als beste Parameter ermittelt werden. Der Einsatz von Bis(pentafluorethyl)phosphinaten des Yttriums, Scandiums und Ytterbiums in einer Menge von 2 mol% sind so Umsätze von 89 %, 83 % und 79% ermittelbar.

Zum Erhalt eines direkten Vergleiches zwischen den Seltenerdmetall-trifluormethansulfonaten und Seltenerdmetall-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] werden als Reaktionsparameter eine Temperatur von 120 °C (Ölbad) und eine Reaktionszeit von 3 h gewählt. Als Katalysator in der ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat [EMIM][FAP] werden je 2 mol% der entsprechenden wasserfreien Ytterbium-Salze eingesetzt. Die Reproduktion der Reaktion mit $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ in [EMIM][FAP] liefert bei einer Reaktionszeit von 3 Stunden einen Umsatz von 91 % und die Reaktion mit $\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$ einen $^1\text{H-NMR}$ detektierten Umsatz von 73 %.

Tabelle 34: Übersicht über die durchgeführten Katalysereaktionen mit den Reaktionsparametern und Umsätzen für die verschiedenen Seltenerdmetall-bis(pentafluorethyl)phosphinate

Katalysator	Menge (mol%)	Temperatur (°C)	Druck (mbar)	Zeit (h)	Umsatz ^a (Ausbeute) (%)
$\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	2 / 5	25	1013	26 / 7 d	25 / 42
$\text{Ce}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	5	80	< 1013	21	78
$\text{Y}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	2	100	600	24	89
$\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	2	120	600	24	79
$\text{Sc}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	2	120	600	27	83 (36)

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

Yb[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	2	120	1013	3	73
Yb[CF ₃ SO ₃] ₃	2	120	1013	3	92

^a ¹H-NMR-spektroskopisch detektiert

In Tabelle 35 sind die durchgeführten Reaktionen inklusive der Reaktionsparameter und ermittelten Umsätze aufgelistet. Durch Einsatz der Seltenerdmetall(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] als Katalysator können bei 2 mol% Katalysatormenge gute Umsätze im ¹H-NMR-Spektrum ermittelt werden. In allen durchgeführten Reaktionen wird ausschließlich 4-Methoxyacetophenon gebildet und es sind keine Nebenprodukte der Acylierung detektierbar. Die Stagnation der Umsetzung findet durch Hydrolyse der eingesetzten ionischen Flüssigkeit statt (siehe Abb. 65). Parallel durchgeführte Untersuchungen zeigen, dass nach Zugabe von 40 mol% Wasser in [EMIM][FAP] über einen Zeitraum von 10 Stunden bei 120 °C das Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat-Anion zu 8 % zum Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anion hydrolysiert wird. Bei Wiederholung der Reaktion mit Zugabe von 2 mol % Yttrium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] ist die Hydrolyse bereits nach 10 Stunden zu 27 % abgelaufen. In den ¹⁹F-NMR-Spektren beider Ansätze können Signale des FAP-Anions, des Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anions, von Pentafluorethan und von Fluorid-Anionen ermittelt werden. Seltenerdmetall-Kationen bilden mit Fluorid-Anionen schwerlösliches Seltenerdmetalltrifluorid, wodurch letztlich der Katalysator deaktiviert wird.

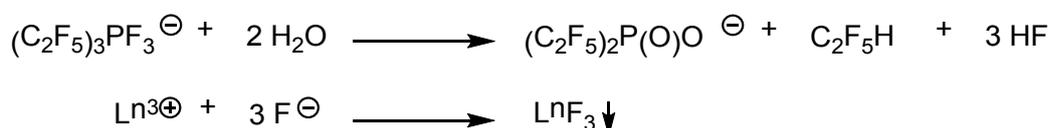


Abbildung 59: Reaktionsgleichungen der Katalysatordeaktivierung durch die stattfindende Hydrolyse der ionischen Flüssigkeit und der dadurch resultierenden Bildung des schwerlöslichen Seltenerdmetall(III)trifluorids.

Ein Wechsel des Acylierungsmittels zu Acetylchlorid führt zu keinem besseren Ergebnis. Nach 13.5 Stunden Reaktionszeit bei 50 °C kann lediglich ein Umsatz von 6.6 % bestimmt werden. Durch Verwendung der ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-bis(pentafluorethyl)phosphinat kann die Deaktivierung des Katalysators verhindert werden. Für die Katalyse mit 2.5 mol% Yttrium(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinat in [EMIM]-bis(pentafluorethyl)phosphinat ist ein Umsatz von 59 % durch ¹H-NMR-Spektrometrie ermittelbar.

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

Das Reaktionssystem [EMIM][FAP]/Seltenerdmetall-bis(pentafluorethyl)phosphinat ist nur bedingt zur Durchführung der Friedel-Crafts-Acylierung geeignet. Es können durch Variierung der Parameter gute Umsätze erreicht werden und es bildet sich ausschließlich das *para*-substituierte Acylierungsprodukt. Aber durch die stattfindende Deaktivierung des Katalysators ist es nicht möglich höhere Umsätze zu erreichen oder das Reaktionssystem für weitere Katalysezyklen wiederzuverwenden. Bei Verwendung der ionischen Flüssigkeit [EMIM][(C₂F₅)₂PO₂] findet keine Hydrolyse der ionischen Flüssigkeit und somit keine Passivierung des Katalysators statt. Trotz der hohen Reaktionstemperatur von 120 °C sind längere Reaktionszeiten erforderlich.

5.6 Mannich-Reaktion

Allgemein ermöglicht die Mannich-Reaktion die Aminomethylierung mit Aldehyden und primären oder sekundären Aminen. Dieser Reaktionstyp kann zu den Kondensationsreaktionen gezählt werden, da während der Reaktion Wasser abgespalten wird. Im ersten Schritt wird aus einem Aldehyd und einem primären Amin ein Aldimin gebildet. Aldimine sind N-Analoga Verbindungen der Aldehyde, d.h. =O ist durch =NR ersetzt. Im zweiten Schritt folgt der nukleophile Angriff des Enolat zur β -Aminocarbonylverbindung.

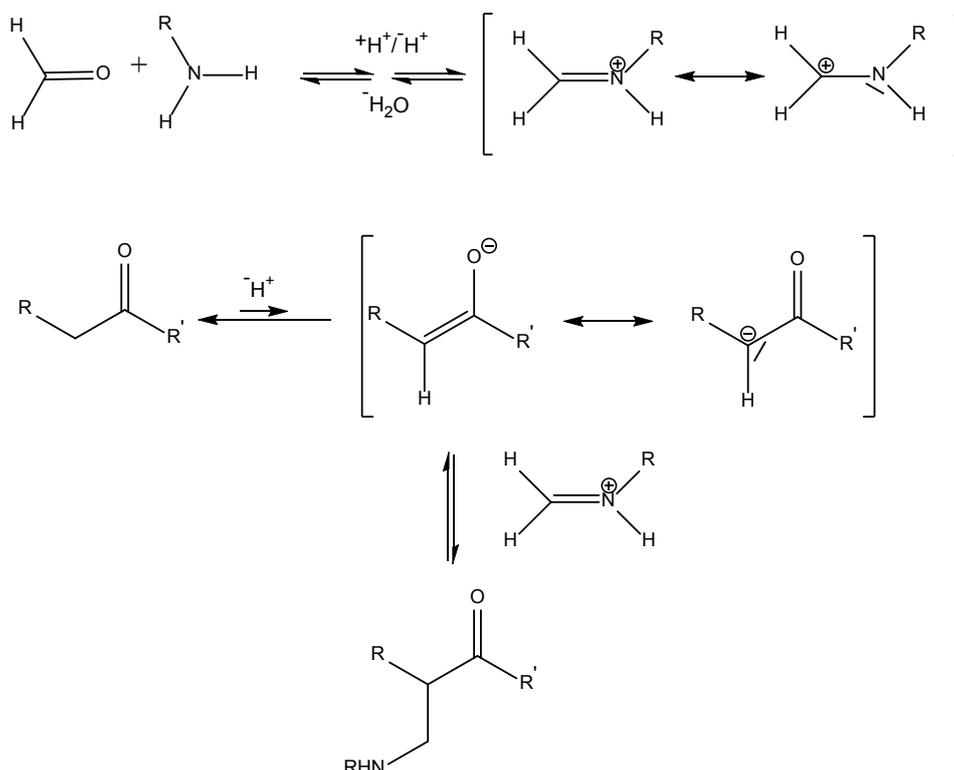


Abbildung 60: verallgemeinerte Darstellung einer Mannich-Reaktion mit Formaldehyd

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

Aldimine weisen eine geringere Reaktivität auf als Aldehyde. Daher kann es bei einer Eintopf-Synthese zu einer konkurrierenden Aldol-Reaktion kommen. Kobayashi und Nagayama^[120] untersuchten den Einfluss verschiedener Katalysatoren und Enolate auf die Reaktion. Mit typischen Lewisäuren wie TiCl_4 oder SnCl_4 führte die Reaktion fast ausschließlich zum Aldol-Produkt. Durch den Einsatz von Silylenolethern und Seltenerdmetalltrifluormethansulfonaten entstehen ausschließlich die β -Aminocarbonylverbindungen.

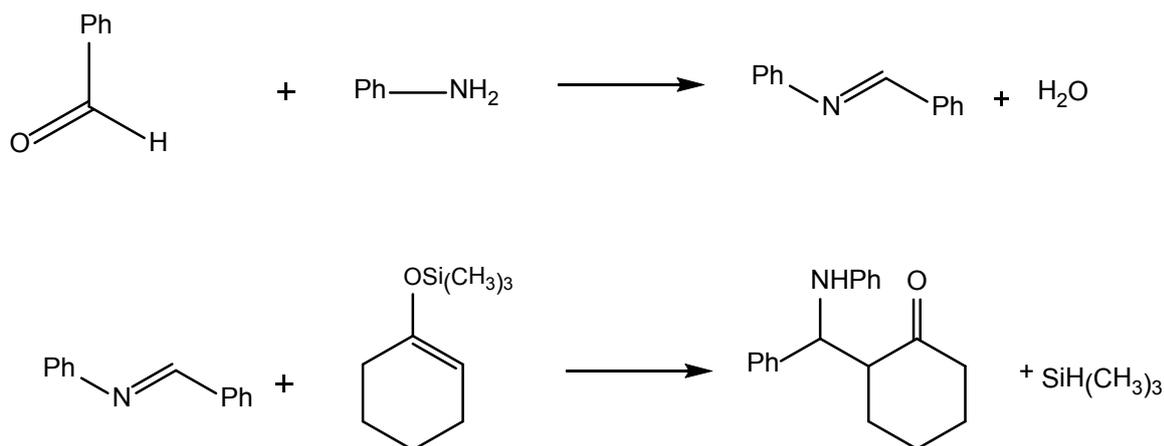


Abbildung 61: Reaktionsschema der zweistufigen Mannich-Reaktion zu 2-(Phenyl(phenylamino)methyl)-cyclohexanon

Als Beispielreaktion für die Mannichreaktion wird die Reaktion von Benzaldehyd mit Anilin und 1-(Trimethylsilyloxy)cyclohexen gewählt. Als Mannich-Produkt wird 2-(Phenyl(phenylamino)-methyl)cyclohexanon erhalten. Bei der literaturbeschriebenen Reaktion mit 20 mol% $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ ^[121] wurde eine Ausbeute von 83 % nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden ermittelt.

Tabelle 35: Übersicht über die durchgeführten Mannich-Reaktionen

Katalysator	Menge (mol%)	Lösemittel	Zeit (h)	Umsatz ^a (%) (Ausbeute)	Isomerenverhältnis syn/anti
$\text{Sc}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	1	[EMIM][FAP]	72	93	55/45
$\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	1	[EMIM][FAP]	20	93 (24)	66/34
$\text{Y}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	2	[EMIM][FAP]	65	95	74/26
$\text{La}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	2	[EMIM][FAP]	16.5	95 (68)	63/37

^a durch ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt; Raumtemperatur

In der Mannich-Reaktion in [EMIM][FAP] werden vier Seltenerdmetall-Salze (Tabelle 36) als Katalysator eingesetzt. Durch Untersuchungen mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektrometrie kann gezeigt werden, dass die Reaktion zu *N*-Benzylidenanilin bereits nach 10 min einen Umsatz von 80 % erreicht. Die Gesamtreaktion verläuft mit ermittelten Umsätzen von 93 bzw. 95 %

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

nach Reaktionszeiten von ca. 20 h. Die Katalysatormenge ist in den durchgeführten Reaktionen 1 und 2 mol% deutlich geringer als in der mit $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$.

Ein direkter Vergleich zwischen den Trifluormethansulfonat- und Bis(pentafluorethyl)-phosphinaten in [EMIM][FAP] wurde hier nicht durchgeführt. Trotz der guten Umsätze ist die Isolierung der Zielverbindung nur in geringen bis moderaten Ausbeute möglich. Aufgrund der Eigenschaften der ionischen Flüssigkeit und der Löslichkeitseigenschaften der Zielverbindung ist die Anzahl der Extraktionsmittel eingeschränkt. Mit den organischen Lösemitteln Chloroform, Dichlormethan und Ethylacetat sowie Gemischen dieser Lösemittel mit *n*-Hexan kann das Produkt extrahiert werden, jedoch ist die ionische Flüssigkeit zu einem geringen Teil ebenfalls löslich. Eine Isolierung durch Sublimation aus dem Reaktionsgemisch kann wegen der Zersetzung des Produktes nicht durchgeführt werden. Die Höhe der Ausbeute könnte durch einen Austausch der ionischen Flüssigkeit verbessert werden, da hierdurch andere organische Lösemittel als Extraktionsmittel in Frage kommen.

5.7 Diels-Alder-Reaktion

Die Diels-Alder-Reaktion zählt ebenfalls zu den C-C-Knüpfungsreaktionen und ist nach ihren Entdeckern Otto Diels und Kurt Alder benannt, welche im Jahre 1950 für ihre Arbeiten mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden.^[122] Die Diels-Alder-Reaktion ist eine [4+2]-Cycloaddition, bei der ein elektronenreiches Dien mit einem elektronenarmen Dienophil zu einem Cyclohexen-Derivat reagiert. Der Mechanismus der Reaktion wird durch eine pericyclische Reaktion mit aromatischem Übergangszustand erklärt. Eine Besonderheit dieser Reaktion ist die hohe Selektivität in Bezug auf die C-C-Bindung. Die Diels-Alder-Reaktion ist eine Schlüsselreaktion in zahlreichen Naturstoffsynthesen, wie z.B. beim Aufbau von Steroiden. Gewöhnlich werden die Komponenten als Gemisch oder in einem Lösemittel erhitzt oder durch Licht zur Reaktion gebracht. Bei Verwendung von temperaturempfindlichen Edukten oder Zwischenprodukten können drastische Reaktionsbedingungen von Nachteil sein. Der Einsatz von lewis-sauren Katalysatoren ist bei Raumtemperatur möglich, allerdings besitzen die klassischen Katalysatoren, wie Halogenide von Aluminium^[123], Bor oder Zinn^[124, 125], den Nachteil, dass sie sehr wasserempfindlich sind. Da dies zur Inaktivierung des Katalysators führt, müssen hohe Katalysatormengen von 10 bis 100 mol% eingesetzt werden. Häufig tritt als Nebenreaktion die Polymerisation des Diens auf. Durch die Verwendung von Seltenerdmetall-trifluormethansulfonaten^[106] als wassertolerante Katalysatoren konnten viele dieser Probleme verringert werden. Seltenerdmetall-trifluormethansulfonate können aus wässrigen Lösungen zurückgewonnen werden und auch für mehrere Katalyse-Durchläufe verwendet werden. Im Vergleich zu den

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

Trifluormethansulfonaten werden die Seltenerdmetall-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinate in zwei literaturbekannten Diels-Alder-Reaktionen eingesetzt. Als Beispielreaktion dienen die Diels-Alder-Reaktionen mit $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, den Dienophilen Methylvinylketon und Maleinsäureanhydrid und dem Dien 2,3-Dimethylbutadien in der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ ^[126]. Die Reaktion mit Methylvinylketon zu 1-(3,4-Dimethylcyclohex-3-enyl)ethanon verläuft nach 4 Stunden bei Raumtemperatur mit einer isolierten Ausbeute von 88 %. Der Einsatz an $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ beträgt 0.2 mol%. In der analogen Reaktion mit Maleinsäureanhydrid zu 5,6-Dimethyl-3a,4,7,7a-tetrahydroisobenzofuran-1,3-dion ($\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 0.2 mol%) ist eine isolierte Ausbeute von 80 % nach 4 Stunden Reaktionszeit angegeben.

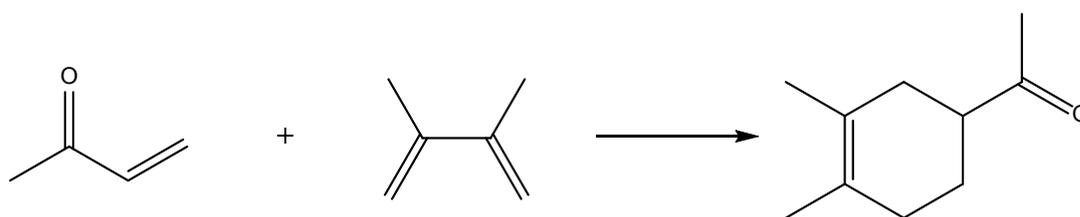


Abbildung 62: Reaktionsschema der [4+2]Cycloaddition von Methylvinylketon mit 2,3-Dimethylbutadien

Aufgrund der geringen Löslichkeit der Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinate in organischen Lösemitteln, wird hier, wie auch schon in anderen Reaktionen, die ionische Flüssigkeit $[\text{EMIM}][\text{FAP}]$ verwendet. Die Reaktion in 1,2-Dichlorethan ist ebenfalls möglich, da die Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinate in Kombination mit Methylvinylketon und dem entstehenden Produkt im Reaktionsgemisch löslich sind.

Die Reaktion wird zunächst bei Raumtemperatur mit 0.2 mol% Katalysatormenge in $[\text{EMIM}][\text{FAP}]$, 1,2-Dichlorethan und ohne Lösemittel untersucht. Mit dem Katalysator Cer(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinat kann der höchste Umsatz von 75 % mit der ionischen Flüssigkeit als Lösemittel ermittelt werden. Bei den Reaktionen ohne Lösemittel und in 1,2-Dichlorethan wird trotz längerer Reaktionszeiten ein geringerer Umsatz erreicht.

Tabelle 36: Übersicht über die durchgeführten Katalysereaktionen

Katalysator	Lösemittel	Temp. (°C)	Zeit	Umsatz ^a (Ausbeute) (%)
$\text{Ce}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	$[\text{EMIM}][\text{FAP}]$	25	19 h	75
“	ohne	25	48 h	56
“	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	25	48 h	26
“	$[\text{EMIM}][\text{FAP}]$	50	2 h	89 (83)
“	$[\text{EMIM}][\text{FAP}]$	70	4 h	99 (68)

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

“	CH ₂ ClCH ₂ Cl	70	10 h	93 (83)
Yb[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	[EMIM][FAP]	50	4 h	84
Yb[CF ₃ SO ₃] ₃	[EMIM][FAP]	50	4 h	80

^a durch ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt

Mit dem Katalysator Cer(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinat (0.2 mol%) werden die Reaktionsparameter dieser Reaktion optimiert. Durch eine Temperaturerhöhung auf 50 °C kann die Reaktionszeit auf zwei Stunden reduziert werden. Der Umsatz beträgt nach zwei Stunden 89 % (5 Stunden 99%) und die Zielverbindung kann in 83 %iger Ausbeute isoliert werden. Eine weitere Temperaturerhöhung auf 70 °C führt zu einem vollständigen Umsatz des Methylvinylketons, jedoch beträgt die isolierte Ausbeute nur 68 %. Die Reaktion ist in 1,2-Dichlorethan bei gleicher Katalysatorkonzentration nach einer längeren Reaktionszeit zu 93 % umgesetzt. Es kann nach 10 Stunden Reaktionszeit 1-(3,4-Dimethylcyclohex-3-enyl)ethanon in 83 %-iger Ausbeute isoliert werden. Als optimale Reaktionsparameter kann eine Temperatur von 50 °C (Olbad) und das Reaktionsmedium [EMIM][FAP] ermittelt werden. Für einen besseren Vergleich der Wirksamkeit der Trifluormethansulfonate und der Bis(pentafluorethyl)phosphinate wird die Reaktion mit Yb(CF₃SO₃)₃ als Katalysator unter identischen Bedingungen reproduziert und nach 4 h bei 50 °C wird ein Umsatz von 80 mol% ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt.

Für die Reaktion mit Maleinsäureanhydrid werden die Bis(pentafluorethyl)phosphinate von Scandium, Lanthan, Cer und Ytterbium mit einer Katalysatormenge von 0.1 mol% in [EMIM][FAP] eingesetzt.

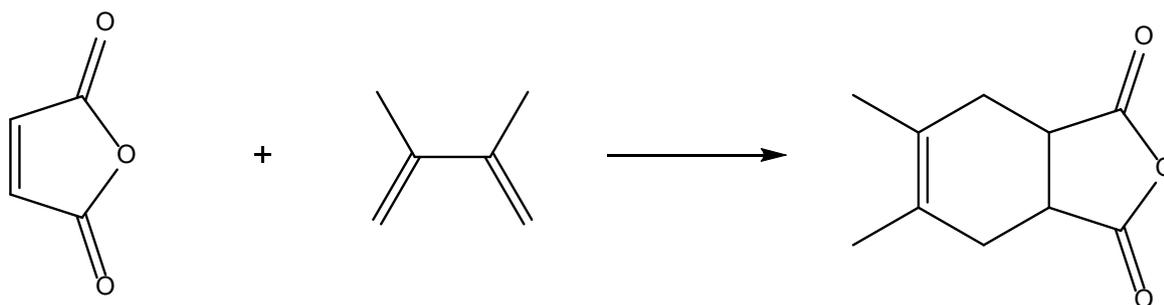


Abbildung 63: Reaktionsschema der Diels-Alder-Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit 2,3-Dimethylbutadien

Die Cer-katalysierte Reaktion verläuft bei Raumtemperatur mit sehr gutem Umsatz und einer isolierten Ausbeute von 80 % nach 2 Stunden Reaktionszeit. Die ionische Flüssigkeit mit dem Katalysator kann nach Trocknung für einen zweiten Katalysedurchgang ohne Verlust der katalytischen Aktivität eingesetzt werden. Durch eine Reduzierung der Reaktionstemperatur auf 0 °C kann gezeigt werden, dass diese Reaktion auch bei niedrigen

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

Temperaturen mit guten bis sehr guten Umsätzen nach 4 Stunden verläuft. Die Isolierung erfolgt im Fall des Cer(III)- und des Scandium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinats] im Anschluss an die Umsatzbestimmung mit guten isolierten Ausbeuten. Bei den Reaktionen mit Lanthan(III)- und Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] können am Folgetag isolierte Ausbeuten von 94 % (La) und 95 % (Yb) erhalten werden.

Tabelle 37: Zusammenstellung der durchgeführten Diels-Alder-Reaktionen mit Maleinsäureanhydrid

Katalysator	Lösemittel	Temp. [°C]	Zeit	Umsatz ^a (Ausbeute) (%)
Ce[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	[EMIM][FAP]	25	2 h	99 (80)
2. Durchgang			2 h	99 (80 ^b)
Sc[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	[EMIM][FAP]	0	4 h	97 (71)
La[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	[EMIM][FAP]	0	4 h	85 (94 ^b)
Yb[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	[EMIM][FAP]	0	4 h	91 (95 ^b)

^a ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt; ^b Gesamtausbeute inkl. hydrolysiertes Form; 0,2 mol%

Bei der Aufarbeitung einiger Reaktionsgemische ist durch Wasserspuren die Verbindung 5,6-Dimethyl-3a,4,7,7a-tetrahydroisobenzofuran-1,3-dion zu 4,5-Dimethylcyclohex-4-en-1,2-dicarboxylsäure hydrolysiert. Im Fall des Ytterbium(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinats beträgt der Hydrolysegrad wegen einer undichten Verbindung im Versuchsaufbau über 50 %. Da der Umsatz bereits bestimmt war, wurde von einer Wiederholung des Versuchs abgesehen.

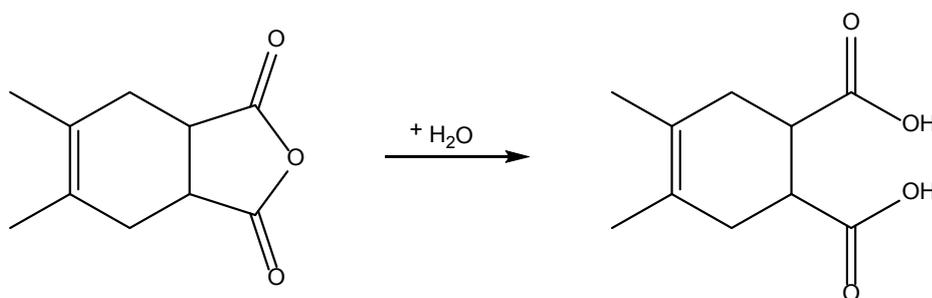


Abbildung 64: Hydrolyse von 5,6-Dimethyl-3a,4,7,7a-tetrahydroisobenzofuran-1,3-dion zu 4,5-Dimethylcyclohex-4-en-1,2-dicarboxylsäure

5.8 Aza-Diels-Alder-Reaktion

Die Aza-Diels-Alder-Reaktion zählt ebenfalls zu den [4+2]-Cycloadditionen. Anstelle eines Alkens wird hier ein Imin als Dienophil eingesetzt. Auf diese Weise ist es möglich Sechsring-Heterozyklen mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung zu synthetisieren. Bei der ausgewählten Reaktion wird als Dienophil die Schiff'sche Base^[127-129] (E)-N-Benzylidenanilin

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

eingesetzt, welches durch die Reaktion von Benzaldehyd mit Anilin hergestellt werden kann. In der Aza-Diels-Alder-Reaktion bietet das Danishefsky-Dien^[130] (*trans*-1-Methoxy-3-trimethylsilyloxy-1,3-butadien) zudem die Möglichkeit eine Carbonylfunktion in die Zielverbindung einzuführen.

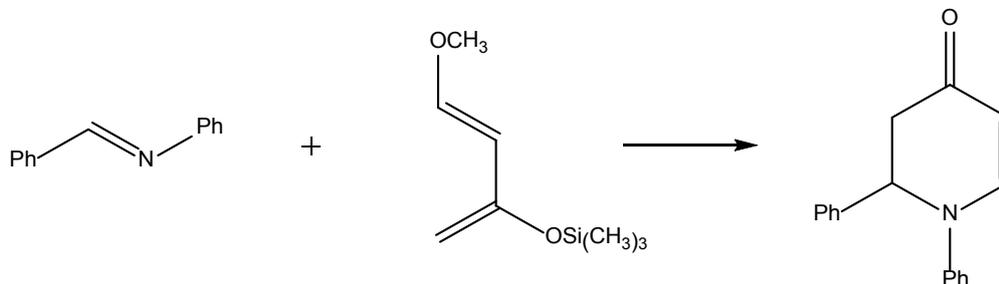


Abbildung 65: schematische Darstellung der aza-Diels-Alder-Reaktion zu 1,2-Diphenyl-2,3-dihydropyridin-4(1H)-on

Für die obige Reaktion sind Lewis-Säuren als Katalysator in organischen Lösemitteln einsetzbar. Die Bandbreite der Katalysatoren reicht von $\text{BF}_3 \cdot \text{EtO}_2$ ^[131] über ZnCl_2 ^[132] bis zu Seltenerdmetall(III)-trifluormethansulfonaten^[133]. Bei der Reaktion von Ytterbium- und Scandium-Trifluormethansulfonat als Katalysator (10 mol%) können sehr gute Ausbeuten von 93% ($\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$) bzw. 99 % ($\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$) nach 5 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur erreicht werden. Der vielfältige Einsatz von ionischen Flüssigkeiten als Reaktionsmedium veranlasste Zulfiqar und Kitazume^[134] zu Untersuchungen zur Eignung von ionischen Flüssigkeiten in Kombination mit Scandium-trifluormethansulfonat. Bei Verwendung von $[\text{EMIM}][\text{OTf}]$ als Lösemittel und „mikro-verkapseltem“ Scandium(III)-trifluormethansulfonat als Katalysator werden bei der obigen Reaktion 67 % Ausbeute bei einer Reaktionszeit von 20 Stunden (RT) erhalten. Die Katalysatormenge des „mikro-verkapseltem“ Scandium-trifluormethansulfonat (10-15 % $\text{Sc}(\text{OTf})_3$) auf 50 mg Gesamtmenge Katalysator beträgt 0.5 mol%

Die Seltenerdmetall(III)-tris[[bis(pentafluorethyl)phosphinate] werden analog den Seltenerdmetall-trifluormethansulfonaten in $[\text{EMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ und $[\text{EMIM}][\text{FAP}]$ eingesetzt und die Ergebnisse verglichen. In der Reaktionsmischung können Spuren des Mannich-typ Intermediates^[135] beobachtet werden, welches sich durch Einwirkung von Säure (z.B. HCl) vollständig in die Zielverbindung umwandeln lässt.

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

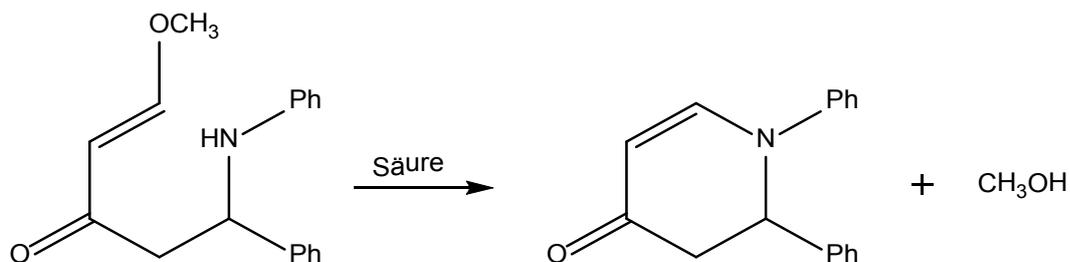


Abbildung 66: säureunterstützte Umwandlung des Mannich-typ Intermediats in die Zielverbindung

Ytterbium(III)-trifluormethansulfonat und Ytterbium(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinat besitzen unter den identischen Reaktionsbedingungen vergleichbare katalytische Aktivitäten und mit beiden Katalysatoren erreicht man in [EMIM][CF₃SO₃] nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten einen Umsatz von 98 %. Die Bis(pentafluorethyl)phosphinate des Scandium und Cer katalysieren die Reaktion ebenfalls vollständig in der ionischen Flüssigkeit [EMIM][CF₃SO₃]. Durch den Wechsel der ionischen Flüssigkeit von [EMIM][CF₃SO₃] zu [EMIM][FAP] ist eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten. So ist nach 2 Stunden bei Raumtemperatur und einer Katalysatormenge von 0.5 mol% Ytterbium-bis(pentafluorethyl)phosphinat ein Umsatz von 86 % zu verzeichnen. Bei Verringerung der Katalysatormenge auf 0.01 mol% verläuft die Reaktion in [EMIM][FAP] mit guten Ausbeuten von ungefähr 80 % innerhalb von 24 Stunden. In Tabelle 39 sind die verschiedenen Katalysereaktionen zusammengestellt.

Tabelle 38: Übersicht über die durchgeführten aza-Diels-Alder-Reaktionen

Katalysator	Menge (mol%)	Lösemittel	Zeit	Umsatz ^a (Ausbeute) (%)
Sc[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	0.5	[EMIM][CF ₃ SO ₃]	10 min	99 (63)
Ce[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	0.5	[EMIM][CF ₃ SO ₃]	10 min	99
Yb[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	0.5	[EMIM][CF ₃ SO ₃]	10 min	98 (30)
Yb[O ₃ SCF ₃] ₃	0.5	[EMIM][CF ₃ SO ₃]	10 min	98 (61)
Yb[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	0.5	[EMIM][FAP]	30 min	86
Ce[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	0.01	[EMIM][FAP]	24 h	99(79)
Yb[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	0.01	[EMIM][FAP]	27 h	83 (36)

^a mittels ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt

Durch den Einsatz der ionischen Flüssigkeit [EMIM][CF₃SO₃] kann die Reaktionszeit gegenüber Katalysereaktionen in klassischen organischen Lösemitteln von 5 h^[133] bzw. 20 h^[134] auf 10 min verkürzt werden. Seltenerdmetall(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] und Seltenerdmetall(III)-trifluormethansulfonate zeigen eine vergleichbare katalytische Aktivität in

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

[EMIM][CF₃SO₃]. Durch die Verwendung der ionischen Flüssigkeit [EMIM][FAP] verlängert sich die Reaktionszeit deutlich, aber es sind gute Umsätze erreichbar.

5.9 Michael-Reaktion

Die Michael-Reaktion eignet sich zur Knüpfung von C-C, C-S, C-O und C-N-Bindungen und die jährliche Produktion liegt bei 10⁶ t. Allgemein handelt es sich um eine Addition an eine α,β -ungesättigte Carbonylverbindung, den sogenannten Michael-Akzeptor. Als Michael-Donatoren eignen sich nukleophile Verbindungen, wie deprotonierte Carbonylverbindungen, Amine oder Silylenolether. Exemplarisch wird im Folgenden die Michael-Addition von Silylenolethern an eine α,β -ungesättigte Carbonylverbindung verwendet. Beim Einsatz von Lewis-sauren Katalysatoren wie SmI₂(THF)₂ oder Seltenerdmetall(III)-trifluormethansulfonaten^[106, 136] wird sie bei moderaten Reaktionsbedingungen durchführbar.

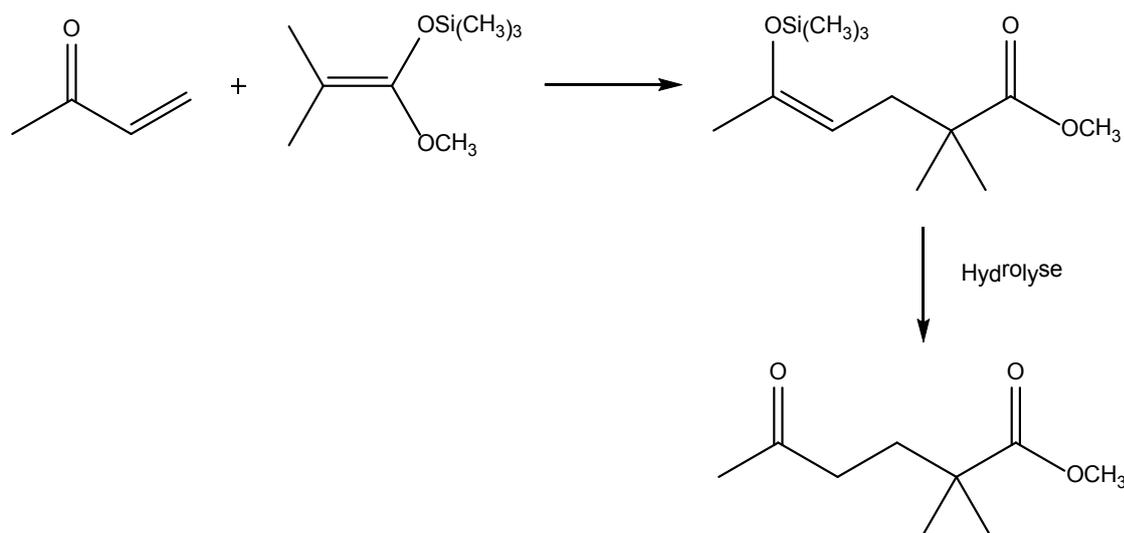


Abbildung 67: Michael-Addition von Methoxymethyl(trimethylsiloxy)propen an Methylvinylketon

Durch den Einsatz von Seltenerdmetall(III)-trifluormethansulfonaten konnten die Reaktionsbedingungen und die Aufarbeitung verbessert werden. Zum einen ist die Reaktion unter milden Reaktionsbedingungen durchführbar und zum anderen kommt es zu keiner Bildung der unerwünschten 1,2-Additionsverbindung. Bei den bekannten Verwendungen von Lewis-sauren Katalysatoren wie TiCl₄ oder SnCl₄^[137, 138] kann der Katalysator nach der Aufarbeitung des Produktes nicht wiederverwendet werden. Katalysereaktionen mit

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

Seltenerdmetall(III)-trifluormethansulfonaten besitzen diesen Nachteil nicht. Hier ist es möglich den Katalysator für weitere Katalysedurchläufe einzusetzen.

Im Vergleich zu den Seltenerdmetall(III)-trifluormethansulfonaten und zu $\text{SmI}_2(\text{THF})_2$ werden im Folgenden die Ergebnisse der Katalysen mit Seltenerdmetall(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinaten] vorgestellt. Als α,β -ungesättigte Carbonylverbindung wird Methylvinylketon eingesetzt. Durch Addition von Methoxymethyl(trimethylsiloxy)propen an Methylvinylketon erhält man im ersten Schritt die (E)- und (Z)-Isomere des silylierten Zwischenprodukten Methyl-2,2-dimethyl-5-(trimethylsiloxy)hex-4-enoat, welches durch Hydrolyse in die Zielverbindung Methyl-dimethyl-oxohexenoat überführt werden kann. Bei den literaturbeschriebenen Reaktionen werden die Katalysatoren $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ und $\text{SmI}_2(\text{THF})_2$ mit 10 mol% Katalysatormenge in Dichlormethan als Lösemittel eingesetzt. Da Dichlormethan als Reaktionsmedium für die Seltenerdmetall(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinate] nicht geeignet ist, wird [EMIM][FAP] als Lösemittel verwendet.

Tabelle 39: Übersicht über die durchgeführten Michael-Reaktionen

Katalysator	Menge (mol%)	Lösemittel	Zeit	Umsatz ^a (Ausbeute) (%)	E/Z ^a
$\text{Y}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	0.5	[EMIM][FAP]	10 min	99 (72)	62/38
2. Durchgang	0.5	[EMIM][FAP]	10 min	99 (64)	61/39
$\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	0.5	[EMIM][FAP]	10 min	99 (39 ^b)	63/37
$\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	0.5	[EMIM][FAP]	10 min	99 (83 ^b)	61/39
$\text{Yb}[\text{CF}_3\text{SO}_3]_3$	0.5	[EMIM][FAP]	10 min	--	
$\text{Ce}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	0.05	[EMIM][FAP]	20 h	96(35)	66/34

^a durch ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt; ^b Methoxy-dimethyl-oxohexenoat; Raumtemperatur

Zur Vergleichbarkeit wird die Katalysereaktion mit $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ in [EMIM][FAP] reproduziert. Mit einer Katalysatormenge von 0.5 mol % kann nach 10 min ein vollständiger Verbrauch des Methylvinylketons bestimmt werden. Im Unterschied zu der Reaktion mit Ytterbium(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinat tritt bei Zugabe des Methoxymethyl(trimethylsiloxy)propen zu dem Reaktionsgemisch neben einer Gasentwicklung eine deutliche Gelbfärbung der Lösung auf. Nach Auswertung der ¹H-NMR-Spektren der Reaktionsgemische und der CHCl_3 -Extrakte, ist zu vermuten, dass es unter den gegebenen Bedingungen zu einer Polymerisation der Edukte kommt. Obwohl eine Umsatzermittlung anhand der Protonensignale von Edukten und Produkt und ein direkter Vergleich zwischen den zwei Ytterbium-Salzen nicht möglich ist, kann der Anteil an entstandenem Produkt anhand des Signales der ionischen Flüssigkeit abgeschätzt werden. Der Anteil an entstandenem Produkt kann für die Reaktion mit $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ mit 30 % angenommen werden. Damit wäre der Umsatz in [EMIM][FAP] deutlich geringer als in der literaturbekannten Reaktion in

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften

Dichlormethan mit 66 %. In den Reaktionen der Bis(pentafluorethyl)phosphinate von Yttrium und Ytterbium sind gute isolierte Ausbeuten von 64 bzw. 72 % der silylierten Verbindungen und 58 % der hydrolysierten Verbindung zu erhalten.

Anhand der Umsätze ist die Reaktivität der Seltenerdmetall-bis(pentafluorethyl)phosphinate in der Diels-Alder-Reaktion mit Methylvinylketon durchaus mit der der Triflat-Salze zu vergleichen. Die schwankenden isolierten Ausbeuten machen eine weitere Optimierung der Parameter denkbar. Eine Austausch der ionischen Flüssigkeit und eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur wären ein möglicher Ansatz zur Verbesserung der Ausbeuten.

5.10 Überblick

Im vorangegangenen Kapitel wird die katalytische Aktivität der Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinate in verschiedenen Katalysereaktionen beschrieben. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Salze werden primär ionische Flüssigkeiten eingesetzt. In einigen Fällen ist es möglich, auch organische Lösemittel zu verwenden oder ganz auf die Verwendung von Lösemitteln zu verzichten, wenn ein Edukt als Lösevermittler fungiert.

In allen durchgeführten Katalysereaktionen ist eine hohe katalytische Aktivität der Bis(pentafluorethyl)phosphinate feststellbar, die mit der Aktivität der entsprechenden Triflate vergleichbar ist. In einigen Reaktionen zeichnen sich die Seltenerdmetall(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinate] dadurch aus, dass niedrigere Katalysatormengen und/oder kürzere Reaktionszeiten zu hohen Umsätzen führen. Weiterhin kann der Wechsel von Triflat-Katalysatoren zu Bis(pentafluorethyl)phosphinaten die Selektivität bezüglich der Produkte beeinflussen. Mit Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Seltenerdmetallen sind zudem sterisch anspruchsvolle Reaktionen zu realisieren, wie die Friedel-Crafts-Alkylierung an Durol zeigt.

Abkürzungsverzeichnis

6. Abkürzungsverzeichnis

<i>a, b, c</i>	Gitterparameter der Elementarzelle
α, β, γ	Winkel der Elementarzelle
Abb.	Abbildung
BMIM	1-Butyl-3-methyl-imidazolium-
br	breit
d	Duplett
δ	chemische Verschiebung
DFT	Dichte Funktional Theorie
DHEP	Di-(2-ethylhexyl)phosphat-
d. Th.	der Theorie
EHEP	2-Ethylhexyl-hydrogen-2-ethylhexyl-
EM	Emissionswellenlänge
EMIM	1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-
EX	Anregungswellenlänge
FAP	Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat
g	gesetztes Signal (NMR)
hPa	Hektopascal
IR	Infrarot
$\times J$	Kopplungskonstante über x Bindungen
LSR	Lanthanoid-Shift-Reagenzien
m	Multiplett
M	Metall
NMR	nuclear magnetic resonance
<i>o</i>	ortho
OTf	Trifluormethansulfonat (Triflat)
<i>p</i>	para
ppm	parts per million
q	Quartett
quin	Quintett
R _F	perfluorierte Alkylgruppe
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SE	Seltenerdmetall
t	Triplett
Tab.	Tabelle
tr	Retentionszeit
ü	überlappendes Signal (NMR)



Experimenteller Teil

7. Experimenteller Teil

7.1 Arbeitstechniken und Analyseverfahren

Die experimentellen Arbeiten werden, wenn nötig, unter Ausschluss von Feuchtigkeit und unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Als Schutzgas wird Argon 5.0 (Air Liquide) verwendet. Hydrolyseempfindliche Feststoffe werden in einer Glovebox (Firma GS Glovebox Systemtechnik GmbH) unter Argonatmosphäre gelagert und gehandhabt. Für Reaktionen, bei denen die eingesetzten Chemikalien mit Glas reagieren, wird Laborequipment aus fluoriertem Kunststoff^[139] verwendet. Folgende fluorierte Kunststoffe finden Anwendung:

- FEP, ein Blockcopolymer aus Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen, $[(CF_2CF_2)_n-(CF_2-CF(CF_3))_m]_x$, (Schmp.: 260 °C; max. Arbeitstemperatur: 205 °C)
- PFA, ein Blockcopolymer aus Tetrafluorethylen und (Perfluoralkoxy)trifluorethylen, $[(CF_2CF_2)_n-(CF_2CF(ORF))_m]_x$, (Schmp.: 305 °C; max. Arbeitstemperatur: 260 °C)
- PTFE (Teflon[®]), Polytetrafluorethylen, $[CF_2CF_2]_x$ (Schmp.: 327 °C; max. Arbeitstemperatur: 260 °C).

Das Entfernen von Lösemitteln und das Trocknen von Substanzen erfolgt an einer Glasvakuumlíne im Feinvakuum (10^{-1} bis $1 \cdot 10^{-3}$ hPa). Der Druckausgleich der GefáÙe erfolgt mit trockenem Argon.

Zur Wágung der Ausgangsverbindungen und Produkte werden folgende Waagenmodelle verwendet:

Ohaus Explorer[®]Pro Analytical Balances; max=610 g; d=1 mg

Sartorius BP121 S; max=120 g; d=0.1 mg

KERN ABT 220-5DM; max 220/82 g; d=0.1mg/0.01 mg

Sartorius M2P; max=2 g; d=0.001 mg.

7.2 Ausgangsverbindungen

Die meisten Ausgangsverbindungen für die Synthesen sind kommerziell erhältlich, werden im Regelfall nach Reinheitskontrolle durch NMR und Karl-Fischer-Titration wie erhalten eingesetzt oder mit Hilfe der angegebenen Literaturvorschriften hergestellt.

Experimenteller Teil

Tabelle 40: Verwendete Chemikalien

<u>Chemikalien</u>	<u>Reinheitsgrad</u>	<u>Bezugsquelle/Literatur</u>
Acetylchlorid	rein	ZCL
Anilin	p.a.	Sigma Aldrich
Anisol	99 %	Sigma Aldrich
Benzaldehyd	z.S.	ZCL
Benzylidenanilin		Lit. ^[140-142]
Calciumcarbonat		Merck
Cer(III)-carbonat-Hydrat	99.9 %	Sigma Aldrich
Cyclohexanol		Sigma Aldrich
Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran		Lit. ^[8, 9]
2,3-Dimethylbutadien		Sigma Aldrich
Dysprosium(III)-oxid	99.9 %	Alfa Aesar
Erbium(III)-oxid		Sigma Aldrich
Essigsäureanhydrid	p.a	ZCL
1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-bis(pentafluorethyl)phosphinat		Lit. ^[14]
1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-trifluormethansulfonat		Lit. ^[143]
1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat		Lit. ^[144]
Europium(III)-oxid	99.9 %	chempur
Gadolinium(III)-oxid	99.9 %	Alfa Aesar
Holmium(III)-oxid	99.9 %	Sigma Aldrich
Indol	99+ %	Sigma Aldrich
Kaliumcarbonat		Laborbestand
Lanthan(III)-oxid	99.999 %	chempur
Lutetium(III)-oxid	99.9 %	Sigma Aldrich
Magnesiumsulfat	99 %	Grüssing
Maleinsäureanhydrid	99 %	ZCL
Mesylchlorid	99 %	Aldrich
(E)-(4-Methoxybuta-1,3-dien-2-yloxy)trimethylsilan	94 %	Alfa Aesar
(1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan	95 %	Alfa Aesar
Methylvinylketon	95 %	Merck
Neodym(III)-oxid	99.9 %	chempur

Experimenteller Teil

1-Octanol	99 %	Sigma Aldrich
Octylacetat	99+ %	Sigma Aldrich
Praseodym(III)-oxid	99.9 %	Sigma Aldrich
1M Salzsäure		ZCL
Samarium(III)-oxid	99.9 %	Alfa Aesar
Sc-Späne		Laborbestand
Terbium(III)-oxid	99.9 %	Sigma Aldrich
1,2,4,5-Tetramethylbenzol		Riedel-de Haën
Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid		Lit. ^[12]
Thulium(III)-oxid	99.9 %	Sigma Aldrich
Triethylamin		Sigma Aldrich
2,2,2-Trifluorethanol		Solvay
Ytterbium(III)-oxid	99.9 %	Alfa Aesar
Yttrium(III)-oxid	99.999 %	chempur

Deuterierte Lösungsmittel

Acetonitril-d3	euriso-top
Deuteriumoxid	euriso-top
Methanol-d4	Deutero GmbH
Chloroform-d1	euriso-top
1,4-Dioxan-d8	Deutero GmbH

Verwendete Lösemittel

<u>Verwendete Lösemittel</u>	<u>Reinheitsgrad</u>	<u>Bezugsquelle</u>
Acetonitril	p.a.	VWR
Chloroform	p.a.	VWR
1,2-Dichlorethan	99.8 %	Sigma Aldrich
Dichlormethan	p.a.	VWR
Diethylether	p.a.	VWR
Ethanol absolut	p.a.	VWR
Methanol	p.a.	VWR
<i>n</i> -Hexan	p.a.	VWR
Tetrahydrofuran	p.a.	VWR



Experimenteller Teil

Molekularsieb (3 Å)

Molekularsieb (3 Å) wird einen Tag bei 80 °C vorgetrocknet. Anschließend wird das Molekularsieb im dynamischen Feinvakuum langsam (50 °C/h) auf 350 °C erhitzt und weitere 4 Stunden bei 350 °C getrocknet. Die Aufbewahrung erfolgt unter Argonschutzgas.

Folgende Behandlung der Lösemittel und ionischen Flüssigkeiten werden vorgenommen:

Acetonitril

Acetonitril wird über CaH_2 destilliert und über Molekularsieb unter Argon aufbewahrt.

Chloroform, Diethylether, *n*-Hexan und Tetrahydrofuran

Chloroform, Diethylether, *n*-Hexan und Tetrahydrofuran werden über Molekularsieb (3 Å) und unter Argon gelagert.

Methanol

Methanol wird mit Natrium versetzt, anschließend destilliert und über Molekularsieb (3 Å) unter Argon gelagert.

Ionische Flüssigkeiten

Die ionischen Flüssigkeiten werden nach den entsprechenden Patentvorschriften hergestellt und unter Argon gelagert. Vor Gebrauch werden diese bei 0.1 hPa und 50 °C Ölbadtemperatur getrocknet.

7.3 Analyseverfahren

7.3.1 NMR-Spektroskopie

^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren werden mit einem Bruker Avance III 400 MHz Spektrometer aufgenommen. Zur Aufnahme der Spektren werden die Proben in einem 5 mm-NMR-Röhrchen in den jeweils angegebenen deuterierten Lösemitteln gelöst. Für perfluorierte Verbindungen werden in Einzelfällen die NMR-Spektren unter Verwendung eines FEP-Inliners in einem dünnwandigen NMR-Röhrchen (Wilmad 537 PPT) mit einem CD_3CN -Film als Lockmittel gemessen. Zur Bestimmung des Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten wird ein Evans-NMR-Röhrchen mit 2,2,2-Trifluorethanol in Acetonitril- d_3 als externen Standard verwendet. Die NMR-Spektren werden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die chemische Verschiebung (δ) wird angegeben in parts per million (ppm). Als externe Standards werden TMS (^1H , ^{13}C), CFCl_3 (^{19}F) und H_3PO_4

Experimenteller Teil

(85%ig) (^{31}P) verwendet. Die Angabe der Kopplungskonstanten erfolgt in Hertz (Hz). NMR-Resonanzen, welche zu tieferen Frequenzen relativ zum Standard ($\delta = 0$ ppm) verschoben scheinen, sind mit einem negativen Vorzeichen versehen. Die Multiplizität der NMR-Signale wird mit folgenden Abkürzungen bezeichnet: s = Singulett, d = Duplett, t = Triplett, q = Quartett, qui = Quintett, m = Multipllett, J = Kopplungskonstante.

Für die einzelnen Kernsorten werden folgende Messfrequenzen verwendet:

^1H -NMR-Spektroskopie:	400.13 MHz
^{19}F -NMR-Spektroskopie:	376.49 MHz
^{13}C -NMR-Spektroskopie:	100.61 MHz
^{31}P -NMR-Spektroskopie:	161.97 MHz.

Die Bestimmung von ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelten Umsätzen erfolgt über das Intensitätsverhältniss von jeweils einem nicht überlagerten Signals der Edukte und der Produkte. Bei mehreren Edukten dient das Edukt im Unterschuss als Ermittlungsbasis. Bei Reaktionsgemischen wird das Integral eines nicht überlagerten Signals eines Produktes mit festem Wert gesetzt. (Kennzeichnung g). Überlagerte Signale mehrerer Substanzen erhalten die zusätzliche Kennzeichnung ü.

7.3.2 Infrarot- und Raman-Spektroskopie

Alle Infrarotspektren werden bei Raumtemperatur mit einem Excalibur FT-IR-Spektrometer FTS 3500, Fa. Digilab aufgenommen. Das Gerät verfügt über einen peltiergekühlten DTGS-Detektor aus deuteriertem Triglycinsulfat. Gemessen werden die Spektren im Wellenzahlenbereich von 4000 cm^{-1} bis 500 cm^{-1} unter Verwendung der ATR-Technik (abgeschwächte Totalreflexion)^[145] mit dem ATR-Zubehör MIRacle™, Pike Technologies, welches mit einem Diamant-Kristall ausgestattet ist. Die Auflösung beträgt 4 cm^{-1} , wenn nicht anders vermerkt.

Zur Messung der Ramanspektren werden zwei verschiedene Geräte verwendet. Das Excalibur FT-IR-Spektrometer FTS 3500 ermöglicht durch ein spezielles Raman-Accessory die Aufnahme von Ramanspektren. Als Laserquelle verfügt das Gerät über einen diodengepumpten, neodymdotierten Yttrium-Aluminium-Granat-Kristall (Nd-YAG) mit dem Strahlung einer Wellenlänge von 1064 nm mit einer maximalen Leistung von 2 Watt erzeugt wird. Der Messbereich der Raman-Spektren erstreckt sich von 70 bis 3600 cm^{-1} (Stokes) bzw. -120 bis -3600 cm^{-1} (Anti-Stokes). Weitere Raman-Messungen erfolgen an einem Raman-Spektrometer des Typs Multi Ram der Firma Bruker, ausgestattet mit einer Nd-YAG (neodymdotierten Yttrium-Aluminium-Granat-Kristall) Laserquelle mit dem Strahlung einer

Experimenteller Teil

Wellenlänge von 1064 nm mit einer maximalen Leistung von 500 mW erzeugt werden kann. Bei diesem Gerät wird ein unterkühlter Indium-Gallium-Arsenid-Detektor verwendet. Die Auflösung der Raman-Messungen beträgt 8 cm^{-1} , wenn nicht anders vermerkt. Die Angabe der Linien erfolgt in Wellenzahlen. Zur Beschreibung der Banden der IR- und Ramanspektren werden die Schwingungsbanden auf die stärksten Bande (100 %) normiert und folgende Abkürzungen verwendet: br = breit, ν = Valenzschwingung, δ = Deformationsschwingung.

7.3.3 Dynamic scanning calorimetry (DSC)/Differenz-Thermo-Analyse (DTA)

Die dynamisch-kalorimetrische oder differenzthermoanalytische Untersuchung der Probe bzw. die Erfassung der bei Thermolyse entstehenden Fragmente erfolgt mit einem Netzsch STA 449C Jupiter[®] (Simultane Themische Analyse). Dieses Gerät ermöglicht thermogravimetrische Messungen über der gesamten Messbereich. Für die Messungen werden Probenmengen zwischen 40 – 80 mg in einen Aluminiumtiegel eingewogen. Der Messbereich erstreckt sich über einen Temperaturbereich von 25 °C bis 650 °C, welcher mit einer Heizrate von $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ abgefahren wird. Die Untersuchungen der Phasenumwandlungen werden in einem Bereich von 10 °C bis 250 °C mit einer Heizrate von $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ durchgeführt. Alle Messungen werden unter inerten Bedingungen in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Das verwendete Massenspektrometer ist ein Gerät vom Typ Pfeiffer ThermoStar. Es ermöglicht die qualitative Analyse aller bei der thermogravimetrischen Analyse entstehenden Gase in einem Bereich von 1-300 amu. Für die Auswertung wird die Software Proteus[®] 4.3 benutzt.

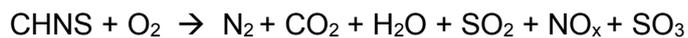
7.3.4 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte von Substanzen, die bei Raumtemperatur fest sind, werden mit einem Mettler-Toledo MP90 Melting Point System bestimmt, die Proben dabei gemörsert, in eine Glaskapillare gefüllt, verdichtet und die Kapillare mit Vinyl-Plastik-Kit verschlossen. Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgt durch automatische Durchlichtmessung mit einem Schwellenwert von 30 %. Die Heizrate beträgt 1 bis 10 °C. In der Regel wird der Schmelzpunkt einer Probe zweimal bestimmt und der Mittelwert beider Messungen angegeben.

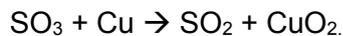
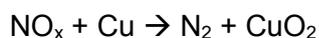
Experimenteller Teil

7.3.5 Elementaranalyse

Zur Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehaltes werden Verbrennungsanalysen mit dem Gerät HEKAtech Elementaranalysator EA 3000 durchgeführt. Als Kalibriersubstanz wird Sulfanilamid verwendet. Zur Probeneinwaage wird eine elektronische Mikrowaage (Sartorius M2P) verwendet. Die eingewogenen Stoffmengen betragen 0.5 – 3 mg. Die Technik des Euro-EA basiert auf dem Prinzip der dynamischen Spontanverbrennung gekoppelt mit gaschromatographischer Trennung. Als Trägergas wird Sauerstoff (mit einer konstanten Durchflussgeschwindigkeit) verwendet. Die Füllung des Reaktorrohres besteht aus einer Schicht fein gemahlenem Wolframoxid und einer Schicht Kupfergranulat. An der oberen Wolframoxidschicht erfolgt die dynamische Spontanverbrennung. Bei Temperaturen von 1600-1800 °C, welche durch exotherme Oxidation der Zinnkapsel erreicht werden, erfolgt die quantitative Umsetzung zu N₂, CO₂, H₂O und SO₂.



An der unteren Schicht des Kupfergranulats werden NO_x und SO₃ zu N₂ und SO₂ reduziert.



Die Auftrennung der Reaktionsgase erfolgt durch das gaschromatographische System, die Detektion erfolgt an einem hochempfindlichen Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

7.3.6 Energiedispersive Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie (EDAX)

Die röntgenfluoreszenzanalytischen Messungen werden an einem Röntgenfluoreszenzspektrometer der Typs Eagle II µ-Probe der Firma Röntgenanalytik Messtechnik GmbH (Tausnusstein, Deutschland) durchgeführt. Bei den Messungen wird ein stickstoffgekühlter Silicium-Lithium-Detektor der Firma EDAX (Mahwah, USA) verwendet. Durch eine Monokapillare wird die anregende Strahlung der Rhodium-Röhre auf die Probe gelenkt, um eine punktuelle Strahlung zu ermöglichen. Die Probe kann unter dem fixen Anregungsstrahl bewegt werden, so dass mehrere Bereiche der Probe untersucht werden können.

Experimenteller Teil

7.3.7 Fluoreszenz-Spektroskopie

Die Fluoreszenz-Spektren werden mit einem Hitachi-F-2700 Fluoreszenz-Spektrophotometer aufgenommen. Das Gerät verfügt über eine Xenonlampe (150 W) mit Ozon abbauendem Lampengehäuse. Die Messungen werden im Wellenlängenbereich von 220 bis 800 nm mit einer Wellenlängenauflösung von 2.5 nm ermöglicht. Für die Auswertung der Spektren wird die Software FL Solutions 4.1 verwendet. Für die Bestimmung der Quantenausbeuten kann das Messgerät mit einer Ulbricht-Kugel mit BaSO₄-Innenbeschichtung zur Messung mit direkter und indirekter Einstrahlung der Anregungsenergie ausgerüstet werden. Die Ermittlung der optimalen Anregungswellenlänge für jede Probe erfolgt durch Aufnahme eines 3D-Fluoreszenzspektrums. Alle Messungen erfolgen mit Al₂O₃ als Vergleichsubstanz.

7.3.8 Massenspektrometrie

Die Massenspektren werden mittels GC/MS (gas chromatography/massspectroscopy) mit einem Thermo Finnigan Trace DSQ (m/z bis 1050) erhalten. Als Ionisierungsmethoden wird die Elektronenstoßionisation (EI) benutzt. Das Gerät verfügt über ein Quadrupoltrennsystem und einen automatischen Probenwechsler. Das Datensystem Xcalibur ermöglicht die Auswertung der Probe und verfügt über eine NIST Spektrenbibliothek zur Auswertung von Proben unbekannter Zusammensetzung. Die notwendige Probenkonzentration beträgt 1 mg pro 1 ml Lösemittel. Als Lösemittel dient *n*-Hexan.

7.3.9 Röntgenstrukturanalyse

Die Einkristall-Röntgenbeugungsexperimente werden an drei verschiedenen Diffraktometern durchgeführt. Die verwendete Röntgenstrahlung ist eine graphitmonochromatisierte MoK α -Strahlung der Wellenlänge $\lambda=0.71073$ Å.

Verwendete Geräte:

- Stoe IPDS 1 Diffraktometer (STOE&CIE GmbH, Darmstadt), Kühlanlage der Firma Oxford Cryostream.
- Vierkreisdiffractometer XCalibur Diffraktometer (Oxford Diffraction), mit Tieftemperaturzusatz Oxford Instruments Cryojet XL
- Stoe IPDS 2 Diffraktometer (STOE&CIE GmbH, Darmstadt)

Experimenteller Teil

Für die Röntgenstrukturanalyse werden geeignete Kristalle nach Betrachtung unter einem Polarisationsmikroskop ausgewählt. Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen erfolgt mit dem Programmpaket SHELX-97. Die Kristallstrukturen werden mittels Direkter Methoden oder Patterson-Methoden gelöst. Die Positionen der Atome ergeben sich aus sukzessiven Differenzfouriersynthesen. Weitergehende Details zur Strukturlösung und Verfeinerung finden sich bei den Strukturdiskussionen. Abschließende numerische Absorptionskorrekturen und Kristallgestaltoptimierungen werden mit den Programmen X-RED^[146] und X-SHAPE^[147] erstellt. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Abbildungen von Kristallstrukturen wurden unter Verwendung eines Grafikhilfsprogramms erstellt.

Zur Durchführung der Röntgenbeugungsexperimente an Pulverproben wird ein Pulverdiffraktometer des Typs StadiP der Firma STOE verwendet. Das Gerät arbeitet im Transmissionsmodus mit Debye-Scherrer-Geometrie. Bei der verwendeten Strahlung handelt es sich um mittels eines Ge(111)-Monochromators erhaltene $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung. Die Diffraktogramme werden mit einem positionsempfindlichen Szintillationszähler aufgezeichnet und können mit dem zugehörigen Softwarepaket WinXPOW der Firma STOE ausgewertet werden. Die Probenpräparation erfolgt in einer Glaskapillare. Die Röntgenbeugungsexperimente an Pulverproben in verschiedenen Temperaturbereichen werden auf einem PANalytical X'Pert Pro Diffraktometer durchgeführt. Das Gerät arbeitet mit Bragg-Brentano-Geometrie, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung und einem Proportionalitätszähler.

7.3.10 Geräte- und Programmverzeichnis

Geräteverzeichnis

Spektrometer

Infrarot-,	Excalibur FT-IR Spektrometer FTS 3500, Digilab
Raman-,	Excalibur FT-IR Spektrometer FTS 3500 mit Raman-Accessory
Nuclear Magnetic Resonance	Bruker Avance III 400 MHz
Fluoreszenz-,	Hitachi-F-2700
Massen-	Thermo Finnigan Trace DSQ

Diffraktometer

Pulver-, $\theta/2\theta$ STADI P	Stoe & Cie, Darmstadt /D
Imaging-Plate-System-, IPDS I	Stoe & Cie, Darmstadt /D
Imaging-Plate-System-, IPDS II	Stoe & Cie, Darmstadt /D
Differenz-Thermo-Analyse (DTA)/ Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	Netsch STA 449C Jupiter

Experimenteller Teil

Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse, EDAX	Eagle II μ -Probe, Röntgenanalytik Messtechnik GmbH
Elementaranalyse	Elementar-Analyser Euro-EA 240, Perkin Elmer
Schmelzpunktbestimmung	Mettler Toledo, MP90 Melting Point System

Programmverzeichnis

SHELXS-97	Kristallstrukturlösung
SHELXL-97	Kristallstrukturverfeinerung
X-RED, X-SHAPE	Kristallgestaltoptimierung bei numerischer Absorptionskorrektur
STOE Win XPOW	Auswertung und Indizierung von Pulverdiffraktogrammen
PLATON 32	Überprüfung der Kristallstrukturlösung
Diamond 3.0	Visualisierung von Kristallstrukturen
Origin 8.1 Erstellung von Graphiken	Erstellung von Graphiken
ChemDraw Ultra 11.0	Visualisierung von organischen Molekülen sowie von Reaktionsgleichungen



Experimenteller Teil

7.4 Synthesevorschriften

7.4.1 Herstellung von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure^[35]

236.8 g (0.56 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran, $(C_2F_5)_3PF_2$, werden in einem 500 ml Teflon-Rundkolben vorgelegt. Bei 0 °C werden unter Rühren 162 g Wasser innerhalb einer Stunde tropfenweise zugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird 12 Stunden auf 120 °C Ölbadtemperatur erwärmt und die entstandene wässrige HF abdestilliert. Durch Destillation bei 0.8 hPa und 120 °C Ölbadtemperatur werden 94.5 g (0.31 mmol) einer klaren farblosen Flüssigkeit erhalten. Die Ausbeute der Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure, $(C_2F_5)_2P(O)OH$, beträgt 55 % bezogen auf die eingesetzte Menge Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran.

NMR-Spektren

1H -NMR (Lösemittel: CD_3CN -Film; δ in ppm): 11.84 (s, OH).

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN -Film; δ in ppm): -83.09 (s, CF_3), -126.87 (d, $^2J_{P,F} = 95$ Hz, CF_2).

^{31}P -NMR (Lösemittel: CD_3CN -Film; δ in ppm): 5.20 (quin, $^2J_{P,F} = 95$ Hz).

7.4.2 Herstellung und Charakterisierung von Kalium-[bis(pentafluorethyl)-phosphinat] 1

0.50 g (3.62 mmol) Kaliumcarbonat, $K_2(CO_3)$, werden im Reaktionsgefäß in 20 ml Wasser aufgeschlämmt. Zu der Suspension werden 1.20 g (3.97 mmol) Bis(pentafluorethyl)-phosphinsäure, $(C_2F_5)_2P(O)OH$, unter Rühren tropfenweise zugegeben. Ungelöstes Kaliumcarbonat wird abfiltriert und die Reaktionslösung wird bis zur Trockne eingengt. 0.87 g (2.72 mmol, 68.5 % d.Th.) Kalium-bis(pentafluorethyl)phosphinat, $K[(C_2F_5)_2PO_2]$, können als weißer, feinpulvriger Feststoff isoliert werden.

Röntgenfluoreszenzanalyse

Theoretisch: K (50 Atom-%), P (50 Atom-%).

Experimentell: K (47.9 Atom-%), P (52.1 Atom-%).

Experimenteller Teil

NMR-Spektren

^{19}F -NMR (Lösemittel: D_2O , δ in ppm): -80.6 (s, CF_3), -125.7 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz, CF_2).

^{31}P -NMR (Lösemittel: D_2O , δ in ppm): 3.4 (quin, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz).

Elementaranalyse

Theoretisch (%): C (14.13).

Experimentell (%): C (14.18).

$\text{C}_4\text{F}_{10}\text{KO}_2\text{P}_1$.

IR-Spektrum / cm^{-1}

1346(7), 1314(61), 1284(100), 1216(92), 1193(98), 1162(94), 1148(61), 1115(68), 1082(91), 1073(81), 992(75), 971(54), 751(36), 635(37), 600(46), 571(31), 548(21).

Raman-Spektrum / cm^{-1}

1326(17), 1288(26), 1224(14), 1194(11), 1164(23), 1128(31), 1070(39), 976(4), 752(100), 622(21), 601(24), 575(12), 550(22), 521(17), 426(17), 373(38), 351(25), 317(58), 294(60), 265(72), 250(56), 227(27), 205(17), 142(15), 123(21), 74(17).

7.4.3 Herstellung und Charakterisierung der Seltenerdmetall-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinate]

7.4.3.1 Herstellung und Charakterisierung von Scandium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] 3

In einem 100 ml Einhalsrundkolben werden 0.098 g (2.18 mmol) Scandium-Späne mit 20 ml Wasser vorgelegt. Hierzu werden 1.54 g (5.10 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, tropfenweise zugegeben. Dabei wird eine Gasentwicklung beobachtet. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden auf 70 °C erwärmt. Ungelöste Scandium-Späne werden abfiltriert und die Reaktionslösung wird bei 50 °C bis zur Trockne eingeeengt. Der verbleibende Feststoff wird 20 Stunden bei 100 °C und 80 hPa getrocknet. 1.38 g (1.46 mmol, 85.9 % d.Th.) Scandium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{Sc}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$, werden als weißer, feinpulvriger Feststoff isoliert.

Röntgenfluoreszenzanalyse

Theoretisch: Sc (25 Atom-%), P (75 Atom-%).

Experimentell: Sc (25.1 Atom-%), P (74.4 Atom-%).

Experimenteller Teil

NMR-Spektren

^{19}F -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): -80.6 (s, CF_3), -125.7 (d, $^2J_{\text{F,P}} = 76$ Hz, CF_2).

^{31}P -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): 3.4 (quin, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz).

Elementaranalyse

Theoretisch (%): C (15.20).

Experimentell (%): C (15.09).

Entspricht: $\text{C}_{12}\text{F}_{30}\text{O}_6\text{P}_3\text{Sc}$.

DSC/TG

$T_{\text{Onset}} = 188$ °C ($T_{\text{Peak}} = 192$ °C), endotherm

$T_{\text{Onset}} = 442$ °C ($T_{\text{Peak}} = 460$ °C), exotherm (Massenverlust 88 %).

IR-Spektrum / cm^{-1}

1317(25), 1218(100), 1169(33), 1142(75), 1124(72), 1077(42), 1006(40), 973(60), 760(14), 755(16), 644(23), 606(32), 578(22).

Raman-Spektrum / cm^{-1}

1325(12), 1281(10), 1210(27), 1178(20), 1137(17), 1109(14), 1078(10), 970(3), 752(100), 636(18), 598(20), 548(15), 522(31), 458(14), 428(16), 366(41), 332(23), 296(34), 282(36), 250(32), 216(21), 166(18).

7.4.3.2 Herstellung und Charakterisierung von Yttrium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] 4

In einem 100 ml Einhalsrundkolben werden 0.50 g (2.21 mmol) Yttrium(III)-oxid, Y_2O_3 , in 15 ml Wasser suspendiert. Zur Suspension werden 4.03 g (13.34 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 1.5 Stunden lang auf 80 °C erwärmt. Ungelöstes Yttrium(III)-oxid wird abfiltriert und die Reaktionslösung bei 50 °C bis zur Trockne eingeeengt. Der verbleibende Feststoff wird 24 Stunden bei 100 °C und 80 hPa getrocknet. 3.74 g (3.77 mmol, 86.1 % d.Th.) Yttrium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{Y}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$, können als weißer, feinpulvriger Feststoff isoliert werden.

Experimenteller Teil

Röntgenfluoreszenzanalyse

Theoretisch: Y (25 Atom-%), P (75 Atom-%).

Experimentell: Y (23 Atom-%), P (77 Atom-%).

NMR-Spektren

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): -82.1 (s, CF_3), -126.1 (d, $^2J_{\text{F,P}} = 76$ Hz, CF_2).

^{31}P -NMR (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 0.1 (quin, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz).

Elementaranalyse

Theoretisch (%): C(14.53).

Experimentell (%): C (14.18).

Entspricht: $\text{C}_{12}\text{F}_{30}\text{O}_6\text{P}_3\text{Y}$.

DSC/TG

$T_{\text{Onset}} = 150$ °C ($T_{\text{Peak}} = 158$ °C), endotherm

$T_{\text{Onset}} = 386$ °C ($T_{\text{Peak}} = 418$ °C), exotherm

$T_{\text{Onset}} = 420$ °C ($T_{\text{Peak}} = 451$ °C), exotherm

$T_{\text{Onset}} = 460$ °C ($T_{\text{Peak}} = 467$ °C), exotherm (Massenverlust 85 %).

IR-Spektrum / cm^{-1}

1318(23), 1220(100), 1170(21), 1142(73), 1123(65), 1079(32), 1005(35), 975(49), 759(11), 755(14), 644(20), 606(25), 576(17).

Raman-Spektrum / cm^{-1}

1329(16), 1230(14), 1208(44), 1178(32), 1149(10), 1126(9), 1104(20), 1082(7), 759(100), 646(7), 626(14), 611(12), 579(10), 557(16), 526(10), 496(5), 433(16), 412(11), 375(27), 364(24), 343(15), 306(18), 296(24), 266(28), 216(13), 175(18), 132(15), 91(19), 71(21).

7.4.3.3 Herstellung und Charakterisierung von Lanthan(III)-tris[bis(pentafluorethyl)-phosphinat] 5

In einem 100 ml Einhalsrundkolben werden 0.54 g (1.65 mmol) Lanthan(III)-oxid, La_2O_3 , in 15 ml Wasser suspendiert. Zur Suspension werden 3.07 g (10.16 mmol) Bis(pentafluorethyl)-phosphinsäure, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 1.5 Stunden lang auf 80 °C erwärmt. Ungelöstes Lanthan(III)-oxid wird abfiltriert und die Reaktionslösung wird bei 50 °C bis zur Trockne eingengt. Der verbleibende Feststoff wird

Experimenteller Teil

24 Stunden bei 100 °C bei 80 hPa getrocknet. 3.27 g (3.14 mmol, 95.1 % d.Th.) Lanthan(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{La}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$, können als weißer, feinpulvriger Feststoff isoliert werden.

Röntgenfluoreszenzanalyse

Theoretisch: La (25 Atom-%), P (75 Atom-%).

Experimentell: La (26.8 Atom-%), P (73.2 Atom-%).

NMR-Spektren

^{19}F -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): -80.6 (s, CF_3), -125.7 (d, $^2J_{\text{F,P}} = 76$ Hz, CF_2).

^{31}P -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): 3.4 quin, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz.

Elementaranalyse

Theoretisch (%): C (13.83).

Experimentell (%): C (13.82).

Entspricht: $\text{C}_{12}\text{F}_{30}\text{LaO}_6\text{P}_3$.

DTA/TG

$T_{\text{Onset}} = 47$ °C ($T_{\text{Peak}} = 52$ °C), endotherm

$T_{\text{Onset}} = 118$ °C ($T_{\text{Peak}} = 121$ °C), endotherm

$T_{\text{Onset}} = 435$ °C ($T_{\text{Peak}} = 444$ °C), exotherm

$T_{\text{Onset}} = 400$ °C ($T_{\text{Peak}} = 432$ °C), exotherm (Massenverlust 80 %).

IR-Spektrum / cm^{-1}

1317(26), 1211(100), 1142(70), 1121(67), 1077(53), 1003(55), 970(56), 757(14), 752(13), 642(23), 602(30), 575(21).

Raman-Spektrum / cm^{-1}

1319(12), 1264(12), 1231(36), 1167(29), 1119(18), 1092(31), 748(100), 630(17), 597(20), 550(18), 521(14), 461(14), 426(16), 388(21), 367(33), 324(26), 282(46), 258(38), 168(16).

Experimenteller Teil

7.4.3.4 Herstellung und Charakterisierung von Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] 6

In einem 50 ml Einhalsrundkolben werden 0.54 g (1.17 mmol) Cer(III)-carbonat-Hydrat, $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, in 100 ml Wasser suspendiert und 2.06 g (6.82 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, werden tropfenweise zugegeben. Die Reaktionslösung wird bis zur Trockne eingengt und 1.55 g (1.49 mmol, 65.6 % d.Th.) Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{Ce}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$, können als weißer, feinpulvriger Feststoff isoliert werden.

Röntgenfluoreszenzanalyse

Theoretisch: Ce (25 Atom-%), P (75 Atom-%).

Experimentell: Ce (26.11 Atom-%), P (73.89 Atom-%).

NMR-Spektren

^{19}F -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): -80.6 (s, CF_3), -125.7 (d, $^2J_{\text{F,P}} = 76$ Hz, CF_2).

^{31}P -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): 3.4 (quin, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz).

Elementaranalyse

Theoretisch (%): C (13.82).

Experimentell (%): C (13.81).

Entspricht: $\text{C}_{12}\text{CeF}_{30}\text{O}_6\text{P}_3$.

DSC/TG

$T_{\text{Onset}} = 88$ °C ($T_{\text{Peak}} = 92$ °C), endotherm

$T_{\text{Onset}} = 120$ °C ($T_{\text{Peak}} = 136$ °C), endotherm

$T_{\text{Onset}} = 340$ °C ($T_{\text{Peak}} = 349$ °C), endotherm

$T_{\text{Onset}} = 370$ °C ($T_{\text{Peak}} = 394$ °C), exotherm

$T_{\text{Onset}} = 400$ °C ($T_{\text{Peak}} = 426$ °C), exotherm

$T_{\text{Onset}} = 440$ °C ($T_{\text{Peak}} = 446$ °C), exotherm (Massenverlust 79%).

IR-Spektrum / cm^{-1}

1316(27), 1211(100), 1143(65), 1125(62), 1076(52), 1005(48), 969(52), 758(13), 752(12), 642(21), 604(27), 575(21).

Experimenteller Teil

Raman-Spektrum / cm^{-1}

1327(14), 1242(16), 1207(42), 1168(29), 1126(15), 1102(24), 751(100), 625(14), 598(17), 574(11), 549(14), 522(11), 465(11), 425(15), 405(19), 368(27), 328(20), 284(36), 262(37), 209(17), 159(20).

Tabelle 41: temperaturabhängige Diffraktogramme von 6.

20 °C					
2 θ	d	I(rel)	2 θ	d	I(rel)
8.1983	10.785	70.48	32.7513	2.73446	11.59
12.314	7.18803	6.98	33.2647	2.69342	5.72
14.2991	6.19428	4.97	33.5423	2.67176	6.13
14.8551	5.96365	5.79	34.3481	2.61091	12.38
16.5378	5.36046	13.88	34.928	2.56888	0.91
18.3893	4.82473	5	35.6393	2.51922	4.63
18.9685	4.67868	5.27	35.968	2.49695	15.28
20.2117	4.39362	64.2	36.4187	2.46708	8.51
20.728	4.28534	1.77	37.6528	2.38901	5.59
21.994	4.04144	100	38.689	2.32737	15.71
23.4416	3.79505	25.32	41.1833	2.192	6.96
24.9143	3.57397	7.56	42.1184	2.14547	8.91
25.3677	3.5111	14.01	43.1999	2.09423	3.68
26.2927	3.38964	23.47	43.9878	2.05853	2.19
28.0267	3.18374	8.01	44.9607	2.01622	9.06
28.9423	3.08507	5.02	45.6297	1.98821	3.18
30.1031	2.96871	21.47	46.664	1.94652	1.47
31.2695	2.86058	15.89	47.2848	1.92241	6.56
75 °C					
2 θ	d	I(rel)	2 θ	d	I(rel)
8.2048	10.77639	69.58	32.5812	2.74835	11.55
12.3627	7.15978	3.6	33.41	2.68204	14.22
14.248	6.21637	2.98	34.5489	2.59619	11.76
14.8542	5.96402	4.17	35.4774	2.53035	7.72
16.5185	5.36668	2.47	32.5812	2.74835	11.55
18.4999	4.79612	7.57	36.5638	2.45762	14.16

Experimenteller Teil

18.9298	4.68815	5	37.4649	2.40055	6.53
20.2725	4.38059	81.9	38.424	2.34282	15.48
21.8805	4.06216	100	41.2824	2.18696	10.74
23.4637	3.79153	36.3	42.1737	2.14279	17.92
24.919	3.57329	10.35	42.9726	2.10478	5.12
25.248	3.52748	1.66	43.9192	2.06159	4.24
26.2702	3.39249	26.99	44.649	2.02957	10.16
26.568	3.35514	1.9	45.5885	1.98991	4.67
27.8783	3.20035	5.85	46.3393	1.9594	2.23
28.8205	3.09783	7.65	47.2044	1.92549	13.66
30.0101	2.9777	28.42	48.0234	1.89455	2.28
31.1854	2.8681	19.33	49.5695	1.83902	3.49

100 °C

2θ	d	I(rel)	2θ	d	I(rel)
8.1729	10.8184	76.77	35.3249	2.54092	6.62
14.166	6.25218	3	36.1947	2.48183	3.9
16.6605	5.32128	5.33	36.7363	2.44648	7.98
18.5762	4.7766	17.5	37.2846	2.41175	5.27
19.0189	4.6664	4.55	38.1983	2.35614	7.78
20.3337	4.36754	100	38.69	2.32732	2.06
21.7307	4.08981	87.21	41.3699	2.18254	7.08
22.3703	3.9743	4.61	41.8249	2.15985	6.32
23.4441	3.79465	35.9	42.2571	2.13875	7.38
24.8364	3.58499	9.93	42.7905	2.11332	4.15
26.2268	3.398	27.45	43.9202	2.06154	6.09
28.7435	3.10596	7.31	44.3778	2.04135	7.13
29.9104	2.9874	25.93	45.6051	1.98922	4.82
31.1138	2.87454	17.63	46.7964	1.94132	3.68
33.2328	2.69594	8.45	47.1914	1.92599	8.12
33.7138	2.65857	6.83	48.0058	1.89521	2.19
34.7667	2.58043	8.09	49.2039	1.85183	1.11

155 °C

2θ	d	I(rel)	2θ	d	I(rel)
----	---	--------	----	---	--------

Experimenteller Teil

8.099	10.91695	73.73	32.9352	2.71962	10.56
16.7834	5.28256	10.5	34.0275	2.63477	62.73
18.6882	4.74823	27.86	35.0005	2.56373	21.4
20.3662	4.36064	99.31	36.8401	2.43982	13.08
21.3883	4.15451	100	37.3897	2.40521	62.64
23.3808	3.80477	39.12	37.876	2.37544	15.43
24.1697	3.68234	60.1	40.936	2.20467	5.69
24.7274	3.60055	10.68	41.429	2.17956	5.04
26.0519	3.42042	37.25	42.262	2.13851	7.62
28.493	3.13269	66	43.7906	2.06735	10.67
29.6222	3.01579	26.11	45.5486	1.98991	5.18
30.7618	2.90662	24.67	47.0265	1.93236	5.34

7.4.3.5 Herstellung und Charakterisierung von Praseodym(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] 7

In einem 50 ml Einhalsrundkolben werden 0.38 g (1.15 mmol) Praseodym(III)-oxid, Pr_2O_3 , in 20 ml Wasser suspendiert. Zur Suspension werden 2.08 g (6.88 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden lang auf 100 °C erwärmt. Ungelöstes Praseodym(III)-oxid wird abfiltriert und die Reaktionslösung bei 50 °C wird bis zur Trockne eingeeengt. Der entstandene Feststoff wird 20 Stunden bei 100 °C bei 80 hPa getrocknet. 2.35 g (2.25 mmol, 97.8 % d.Th.) Praseodym(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{Pr}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$, können als grünlicher, feinpulvriger Feststoff isoliert werden.

Röntgenfluoreszenzanalyse

Theoretisch: Pr (25 Atom-%), P (75 Atom-%).

Experimentell: Pr (30.1 Atom-%), P (69.9 Atom-%).

NMR-Spektren

^{19}F -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): -80.6 (s, CF_3), -125.7 (d, $^2J_{\text{F,P}} = 76$ Hz, CF_2).

^{31}P -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): 3.5 (quin, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz).

Elementaranalyse

Theoretisch (%): C (13.81).

Experimenteller Teil

Experimentell (%): C (13.85).

Entspricht: $C_{12}F_{30}O_6P_3Pr$.

DSC/TG

$T_{Onset} = 69\text{ °C}$ ($T_{Peak} = 75\text{ °C}$), endotherm

$T_{Onset} = 138\text{ °C}$ ($T_{Peak} = 145\text{ °C}$), endotherm

$T_{Onset} = 400\text{ °C}$ ($T_{Peak} = 434\text{ °C}$), exotherm

$T_{Onset} = 443\text{ °C}$ ($T_{Peak} = 449\text{ °C}$), exotherm (Massenverlust 81 %).

IR-Spektrum / cm^{-1}

1317(28), 1207(100), 1143(70), 1074(71), 1005(52), 968(58), 758(15), 752(15), 642(21), 603(30), 575(25).

Raman-Spektrum / cm^{-1}

1326(14), 1242(18), 1205(59), 1169(31), 1104(26), 1079(9), 752(100), 639(11), 624(15), 600(17), 574(11), 551(16), 522(12), 466(9), 424(21), 406(24), 372(26), 353(23), 329(20), 288(30), 262(40), 209(16), 161(24).

7.4.3.6 Herstellung und Charakterisierung von Neodym(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] 8

In einem 50 ml Einhalsrundkolben werden 0.52 g (1.54 mmol) Neodym(III)-oxid, Nd_2O_3 , in 15 ml Wasser suspendiert. Zur Suspension werden 3.04 g (10.06 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure, $(C_2F_5)_2P(O)OH$, tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden lang auf 60 °C erwärmt. Ungelöstes Neodym(III)-oxid wird abfiltriert und die Reaktionslösung wird bei 50 °C bis zur Trockne eingeeengt. Der entstandene Feststoff wird 20 Stunden bei 100 °C und 80 hPa getrocknet. 1.82 g (1.74 mmol, 56.5 % d.Th.) Neodym(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $Nd[(C_2F_5)_2PO_2]_3$, können als violetter, feinpulvriger Feststoff isoliert werden.

Röntgenfluoreszenzanalyse

Theoretisch: Nd (25 Atom-%), P (75 Atom-%).

Experimenteller Teil

Experimentell: Nd (25.7 Atom-%), P (74.3 Atom-%).

NMR-Spektren

^{19}F -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): -80.6 (s, CF_3), -125.7 (d, $^2J_{\text{F,P}} = 76$ Hz, CF_2).

^{31}P -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): 3.5 (quin, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz).

Elementaranalyse

Theoretisch (%): C (13.76).

Experimentell (%): C (13.41).

Entspricht: $\text{C}_{12}\text{F}_{30}\text{NdO}_6\text{P}_3$.

DSC/TG

$T_{\text{Onset}} = 59$ °C ($T_{\text{Peak}} = 64$ °C), endotherm

$T_{\text{Onset}} = 153$ °C ($T_{\text{Peak}} = 157$ °C), endotherm

$T_{\text{Onset}} = 405$ °C ($T_{\text{Peak}} = 441$ °C), exotherm

$T_{\text{Onset}} = 445$ °C ($T_{\text{Peak}} = 454$ °C), exotherm (Massenverlust 79 %).

IR-Spektrum / cm^{-1}

1302(33), 1275(100), 1207(92), 1165(52), 1150(59), 1125(61), 1079(53), 998(36), 970(44), 756(10), 751(11), 641(20), 634(22), 602(32), 571(31).

Raman-Spektrum / cm^{-1}

1327(21), 1263(16), 1225(15), 1167(18), 1130(19), 1091(23), 748(100), 633(16), 595(14), 544(13), 460(13), 427(10), 384(18), 364(29), 321(20), 279(43), 217(12).

7.4.3.7 Herstellung und Charakterisierung von Samarium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] 9

In einem 50 ml Einhalsrundkolben werden 0.30 g (0.86 mmol) Samarium(III)-oxid, Sm_2O_3 , in 10 ml Wasser suspendiert. Zu der Suspension werden 1.60 g (5.30 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden lang unter Rühren auf 80 °C erwärmt. Ungelöstes Samarium(III)-oxid wird abfiltriert und die Reaktionslösung wird bei 50 °C bis zur Trockne eingengt. Der verbleibende Feststoff wird 24 Stunden bei 100 °C und 80 hPa getrocknet. 1.74 g (1.65 mmol, 95.9 % d.Th.) Samarium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{Sm}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$, können als weißer, feinpulvriger Feststoff isoliert werden.

Experimenteller Teil

Röntgenfluoreszenzanalyse

Theoretisch: Sm (25 Atom-%), P (75 Atom-%).

Experimentell: Sm (25.3 Atom-%), P (74.7 Atom-%).

NMR-Spektren

^{19}F -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): -80.6 (s, CF_3), -125.7 (d, $^2J_{\text{F,P}} = 76$ Hz, CF_2).

^{31}P -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): 3.4 (quin, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz).

Elementaranalyse

Theoretisch (%): C (13.68).

Experimentell (%): C (13.63).

Entspricht: $\text{C}_{12}\text{F}_{30}\text{O}_6\text{P}_3\text{Sm}$.

DSC/TG

$T_{\text{Onset}} = 40$ °C ($T_{\text{Peak}} = 49$ °C), endotherm

$T_{\text{Onset}} = 147$ °C ($T_{\text{Peak}} = 163$ °C), endotherm

$T_{\text{Onset}} = 166$ °C ($T_{\text{Peak}} = 172$ °C), endotherm

$T_{\text{Onset}} = 405$ °C ($T_{\text{Peak}} = 442$ °C), exotherm

$T_{\text{Onset}} = 445$ °C ($T_{\text{Peak}} = 457$ °C), exotherm (Massenverlust 78 %).

IR-Spektrum / cm^{-1}

1318(25), 1211(100), 1144(61), 1126(54), 1076(46), 1007(43), 971(48), 758(12), 753(9),
643(18), 604 (25), 576 (17).

Raman-Spektrum / cm^{-1}

1321(9), 1199(45), 1168(31), 1096(23), 752(100), 624(16), 599(19), 551(22), 521(16),
427(21), 400(21), 369(25), 358(36), 335(26), 288(36), 261(40), 169(28).

7.4.3.8 Herstellung und Charakterisierung von Europium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)-phosphinat] 10

In einem 50 ml Einhalsrundkolben werden 0.25 g (0.71 mmol) Europium(III)-oxid, Eu_2O_3 , in 10 ml Wasser suspendiert. Zu der Suspension werden 1.14 g (3.77 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden lang unter Rühren auf 80 °C erwärmt. Ungelöstes Europium(III)-oxid wird abfiltriert

Experimenteller Teil

und die Reaktionslösung wird bei 50 °C bis zur Trockne eingengt. Der verbleibende Feststoff wird 20 Stunden bei 100 °C und 80 hPa getrocknet. 1.21 g (1.15 mmol, 91.3 % d.Th.) Europium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{Eu}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$, können als weißer, feinpulvriger Feststoff isoliert werden.

Röntgenfluoreszenzanalyse

Theoretisch: Eu (25 Atom-%), P (75 Atom-%).

Experimentell: Eu (23.1 Atom-%), P (74.4 Atom-%).

NMR-Spektren

^{19}F -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): -80.6 (s, CF_3), -125.7 (d, $^2J_{\text{F,P}} = 76$ Hz, CF_2).

^{31}P -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): 3.4 (quin, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz).

Elementaranalyse

Theoretisch (%): C (13.66).

Experimentell (%): C (13.10).

Entspricht: $\text{C}_{12}\text{EuF}_{30}\text{O}_6\text{P}_3$.

DSC/TG

$T_{\text{Onset}} = 32$ °C ($T_{\text{Peak}} = 40$ °C), endotherm

$T_{\text{Onset}} = 170$ °C ($T_{\text{Peak}} = 181$ °C), endotherm

$T_{\text{Onset}} = 390$ ($T_{\text{Peak}} = 442$ °C), exotherm

$T_{\text{Onset}} = 450$ ($T_{\text{Peak}} = 457$ °C), exotherm (Massenverlust 76%).

IR-Spektrum / cm^{-1}

1318 (32), 1213 (100), 1171 (27), 1143 (81), 1124 (73), 1078 (56), 1005 (51), 972 (61), 758 (13), 754 (16), 644 (23), 604 (31), 576 (24).

Raman-Spektrum / cm^{-1}

1325 (15), 1226 (24), 1205 (48), 1171 (35), 1147 (17), 1121 (16), 1096 (28), 752 (100), 624 (18), 598 (21), 551 (22), 522 (18), 428 (23), 405 (22), 369 (39), 359 (39), 336 (29), 288 (41), 262 (46), 216 (21), 169 (29).

Experimenteller Teil

7.4.3.9 Herstellung und Charakterisierung von Gadolinium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] 11

In einem 50 ml Einhalsrundkolben werden 0.82 g (2.26 mmol) Gadolinium(III)-oxid, Gd_2O_3 , in 20 ml Wasser suspendiert. Zu der Suspension werden 3.04 g (10.06 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure, $(C_2F_5)_2P(O)OH$, tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden lang unter Rühren auf 60 °C erwärmt. Ungelöstes Gadolinium(III)-oxid wird abfiltriert und die Reaktionslösung wird bei 50 °C bis zur Trockne eingengt. Der verbleibende Feststoff wird 20 Stunden bei 100 °C und 80 hPa getrocknet. 2.07 g (1.95 mmol, 54.8 % d.Th.) Gadolinium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $Gd[(C_2F_5)_2PO_2]_3$, können als weißer, feinpulvriger Feststoff isoliert werden.

Röntgenfluoreszenzanalyse

Theoretisch: Gd (25 Atom-%), P (75 Atom-%).

Experimentell: Gd (26.0 Atom-%), P (74.0 Atom-%).

NMR-Spektren

^{19}F -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): -80.6 (s, CF_3), -125.7 (d, $^2J_{F,P} = 76$ Hz, CF_2).

^{31}P -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): 2.3 (m).

Elementaranalyse

Theoretisch (%): C (13.59).

Experimentell (%): C (13.11).

Entspricht: $C_{12}F_{30}GdO_6P_3$.

DSC/TG

$T_{Onset} = 127$ °C ($T_{Peak} = 168$ °C), endotherm

$T_{Onset} = 180$ °C ($T_{Peak} = 187$ °C), endotherm

$T_{Onset} = 363$ °C ($T_{Peak} = 379$ °C), exotherm

$T_{Onset} = 412$ ($T_{Peak} = 448$ °C), exotherm

$T_{Onset} = 452$ ($T_{Peak} = 462$ °C), exotherm (Massenverlust 77%).

IR-Spektrum / cm^{-1}

1318(26), 1218(100), 1206(85), 1170(24), 1143(78), 1123(66), 1078(41), 1006(39), 974(57), 759(12), 754(15), 644(21), 606(28), 577(18).

Experimenteller Teil

Raman-Spektrum / cm^{-1}

1323(17), 1253(19), 1205(38), 1171(26), 1129(19), 1098(23), 1065(22), 752(100), 622(22), 596(23), 549(23), 520(21), 428(28), 368(43), 336(30), 292(52), 260(58), 171(33).

7.4.3.10 Herstellung und Charakterisierung von Terbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)-phosphinat] 12

In einem 50 ml Einhalsrundkolben werden 0.20 g (0.55 mmol) Terbium(III)-oxid, Tb_2O_3 , in 10 ml Wasser suspendiert. Zu der Suspension wird 1.00 g (3.31 mmol) Bis(pentafluorethyl)-phosphinsäure, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3.5 Stunden lang unter Rühren auf 100 °C erwärmt. Ungelöste Bestandteile werden abfiltriert und die Reaktionslösung wird bei 50 °C bis zur Trockne eingengt. Der verbleibende Feststoff wird 20 Stunden bei 100 °C und 80 hPa getrocknet. 1.08 g (1.02 mmol, 87.2% d.Th.) Terbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{Tb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$, können als weißer, feinpulvriger Feststoff isoliert werden.

Röntgenfluoreszenzanalyse

Theoretisch: Tb (25 Atom-%), P (75 Atom-%).

Experimentell: Tb (21.6 Atom-%), P (78.4 Atom-%).

NMR-Spektren

^{19}F -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): -80.9 (s, CF_3), -125.9 (d, $^2J_{\text{F,P}} = 76$ Hz, CF_2).

^{31}P -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): 2.68 quin, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz).

Elementaranalyse

Theoretisch (%): C (13.57).

Experimentell (%): C (13.31).

Entspricht: $\text{C}_{12}\text{F}_{30}\text{O}_6\text{P}_3\text{Tb}$.

DSC/TG

$T_{\text{Onset}} = 113$ °C ($T_{\text{Peak}} = 137$ °C), endotherm

$T_{\text{Onset}} = 162$ °C ($T_{\text{Peak}} = 177$ °C), endotherm

$T_{\text{Onset}} = 411$ °C ($T_{\text{Peak}} = 447$ °C), exotherm

$T_{\text{Onset}} = 458$ °C ($T_{\text{Peak}} = 462$ °C), exotherm (Massenverlust 82%).

Experimenteller Teil

IR-Spektrum / cm^{-1}

1317(21), 1214(100), 1204(97), 1168(28), 1140(81), 1120(79), 1077(51), 1004(43), 972(58), 754(17), 644(19), 605(24), 575(19), 549(4).

Raman-Spektrum / cm^{-1}

1323(16), 1220(24), 1204(51), 1173(34), 1147(14), 1123(11), 1097(22), 754(100), 637(13), 623(17), 597(19), 575(16), 552(21), 521(17), 428(24), 406(20), 370(41), 338(29), 289(41), 263(51), 215(21), 170(31).

7.4.3.11 Herstellung und Charakterisierung von Dysprosium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] 13

In einem 50 ml Einhalsrundkolben werden 1.00 g (2.68 mmol) Dysprosium(III)-oxid, Dy_2O_3 , in 25 ml Wasser suspendiert. Zu der Suspension werden 3.62 g (11.98 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden lang unter Rühren auf 100 °C erwärmt. Ungelöstes Dysprosium(III)-oxid wird abfiltriert und die Reaktionslösung wird bei 50 °C bis zur Trockne eingeeengt. Der verbleibende Feststoff wird 24 Stunden bei 100 °C und 80 hPa getrocknet. 3.73 g (3.50 mmol, 87.6 % d.Th.) Dysprosium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{Dy}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$, können als weißer, feinpulvriger Feststoff isoliert werden.

Röntgenfluoreszenzanalyse

Theoretisch: Dy (25 Atom-%), P (75 Atom-%).

Experimentell: Dy (26.9 Atom-%), P (73.1 Atom-%).

NMR-Spektren

^{19}F -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): -80.7 (s, CF_3), -125.8 (d, $^2J_{\text{F,P}} = 76$ Hz, CF_2).

^{31}P -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): 2.68 quin, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz).

Elementaranalyse

Theoretisch (%): C (13.53).

Experimentell (%): C (13.23).

Entspricht: $\text{C}_{12}\text{F}_{30}\text{O}_6\text{P}_3\text{Dy}$.

Experimenteller Teil

DSC/TG

$T_{\text{Onset}} = 181 \text{ °C}$ ($T_{\text{Peak}} = 187 \text{ °C}$), endotherm

$T_{\text{Onset}} = 358 \text{ °C}$ ($T_{\text{Peak}} = 361 \text{ °C}$), exotherm

$T_{\text{Onset}} = 386 \text{ °C}$ ($T_{\text{Peak}} = 396 \text{ °C}$), endotherm

$T_{\text{Onset}} = 412 \text{ °C}$ ($T_{\text{Peak}} = 448 \text{ °C}$), exotherm

$T_{\text{Onset}} = 459 \text{ °C}$ ($T_{\text{Peak}} = 463 \text{ °C}$), exotherm (Massenverlust 78 %).

IR-Spektrum / cm^{-1}

1319(23), 1223(100), 1206(69), 1170(21), 1143 (70), 1123(55), 1079(32), 1006(36), 975(44), 759(12), 755(14), 644(20), 607(24), 577(16).

Raman-Spektrum / cm^{-1} (Auflösung 4 cm^{-1})

1329(10), 1207(42), 1177(30), 1149(9), 1124(8), 1102(17), 1081(7), 758(100), 645(7), 626(13), 611(12), 601(10), 578(9), 556(16), 524(7), 431(16), 412(12), 375(23), 362(19), 343(14), 306(16), 293(18), 266(26), 249(14), 212(12), 173(25), 131(16), 91(18).

7.4.3.12 Herstellung und Charakterisierung von Holmium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] 14

In einem 50 ml Einhalsrundkolben werden 0.25 g (0.66 mmol) Holmium(III)-oxid, Ho_2O_3 , in 10 ml Wasser suspendiert. Zu der Suspension werden 1.19 g (3.94 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden lang unter Rühren auf 70 °C erwärmt. Ungelöstes Holmium(III)-oxid wird abfiltriert und die Reaktionslösung wird bei 50 °C bis zur Trockne eingengt. Der entstandene Feststoff wird 20 Stunden bei 100 °C und 80 hPa getrocknet. 1.37 g (1.28 mmol, 91.4 % d.Th.) Holmium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{Ho}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$, können als weißer, fein-pulvriger Feststoff isoliert werden.

Röntgenfluoreszenzanalyse

Theoretisch: Ho (25 Atom-%), P (75 Atom-%).

Experimentell: Ho (29.2 Atom-%), P (70.8 Atom-%).

NMR-Spektren

^{19}F -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): -80.7 (s, CF_3), -125.8 (d, $^2J_{\text{F,P}} = 76 \text{ Hz}$, CF_2).

^{31}P -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): 3.2 (quin, $^2J_{\text{P,F}} = 76 \text{ Hz}$).

Experimenteller Teil

Elementaranalyse

Theoretisch (%): C (13.50).

Experimentell (%): C (13.43).

Entspricht: $C_{12}F_{30}HoO_6P_3$.

DSC/TG

$T_{Onset} = 92\text{ °C}$ ($T_{Peak} = 108\text{ °C}$), endotherm

$T_{Onset} = 188\text{ °C}$ ($T_{Peak} = 196\text{ °C}$), endotherm

$T_{Onset} = 362\text{ °C}$ ($T_{Peak} = 386\text{ °C}$), endotherm

$T_{Onset} = 413\text{ °C}$ ($T_{Peak} = 450\text{ °C}$), exotherm

$T_{Onset} = 460\text{ °C}$ ($T_{Peak} = 466\text{ °C}$), exotherm (Massenverlust 77 %).

IR-Spektrum / cm^{-1}

1318(26), 1221(100), 1206(78), 1170(24), 1143(76), 1123(s), 1079(36), 1006(39), 975(50), 759(14), 755(16), 644(22), 607(26), 577(14), 550(5).

Raman-Spektrum / cm^{-1}

1325(15), 1224(22), 1204(56), 1173(39), 1144(15), 1099(26), 1006(7), 756(100), 641(10), 623(16), 606(17), 575(13), 553(20), 522(13), 428(22), 408(16), 369(36), 340(25), 291(32), 263(43), 210(16), 171(30).

7.4.3.13 Herstellung und Charakterisierung von Erbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)-phosphinat] 15

In einem 50 ml Einhalsrundkolben werden 0.20 g (0.52 mmol) Erbium(III)-oxid, Er_2O_3 , in 10 ml Wasser suspendiert. Zu der Suspension werden 0.96 g (3.18 mmol) Bis(pentafluorethyl)-phosphinsäure, $(C_2F_5)_2P(O)OH$, tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren auf 70 °C erwärmt. Ungelöste Bestandteile werden abfiltriert und die Reaktionslösung wird bei 50 °C bis zur Trockne eingengt und der entstandene Feststoff 24 Stunden bei 100 °C und 80 hPa getrocknet. 1.08 g (1.01 mmol, 97.1 % d.Th.) Erbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $Er[(C_2F_5)_2PO_2]_3$, können als weißer, feinpulvriger Feststoff isoliert werden.

Röntgenfluoreszenzanalyse

Theoretisch: Er (25 Atom-%), P (75 Atom-%).

Experimentell: Er (21.7 Atom-%), P (78.3 Atom-%).

Experimenteller Teil

NMR-Spektren

^{19}F -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): -80.5 (s, CF_3), -125.6 (d, $^2J_{\text{F,P}} = 76$ Hz, CF_2).

^{31}P -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): 3.4 (quin, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz).

Elementaranalyse

Theoretisch (%): C (13.47).

Experimentell (%): C (13.23).

Entspricht: $\text{C}_{12}\text{ErF}_{30}\text{O}_6\text{P}_3$.

DSC/TG

$T_{\text{Onset}} = 62$ °C ($T_{\text{Peak}} = 91$ °C), endotherm

$T_{\text{Onset}} = 117$ °C ($T_{\text{Peak}} = 143$ °C), endotherm

$T_{\text{Onset}} = 175$ °C ($T_{\text{Peak}} = 189$ °C), endotherm

$T_{\text{Onset}} = 415$ °C ($T_{\text{Peak}} = 453$ °C), exotherm

$T_{\text{Onset}} = 460$ °C ($T_{\text{Peak}} = 469$ °C), exotherm (Massenverlust 83 %).

IR-Spektrum / cm^{-1}

1319(21), 1223(100), 1208(64), 1171(19), 1143(69), 1124(51), 1080(26), 1006(32), 976(41), 759(11), 755(11), 645(16), 607(21), 578(14).

Raman-Spektrum / cm^{-1}

1325(22), 1206(48), 1175(39), 1099(22), 755(100), 552(22), 429(22), 369(39), 290(30), 264(43), 210(17), 171(30).

7.4.3.14 Herstellung und Charakterisierung von Thulium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] 16

In einem 50 ml Einhalsrundkolben werden 0.20 g (0.52 mmol) Thulium(III)-oxid, Tm_2O_3 , in 10 ml Wasser suspendiert. Zu der Suspension werden 0.98 g (3.24 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden lang unter Rühren auf 80 °C erwärmt. Die Reaktionslösung wird bei 50 °C bis zur Trockne eingeeengt und der verbleibende Feststoff wird 24 Stunden bei 100 °C und 80 hPa getrocknet. 0.98 g (0.91 mmol, 87.5 % d.Th.) Thulium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{Tm}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$, können als weißer, feinpulvriger Feststoff isoliert werden.

Experimenteller Teil

Röntgenfluoreszenzanalyse

Theoretisch: Tm (25 Atom-%), P (75 Atom-%).

Experimentell: Tm (28.5 Atom-%), P (71.5 Atom-%).

NMR-Spektrum

^{19}F -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): -80.4(s, CF_3), -125.5 (d, $^2J_{\text{F,P}} = 76$ Hz, CF_2).

^{31}P -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): 3.5 (quin, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz).

Elementaranalyse

Theoretisch (%): C (13.45).

Experimentell (%): C (13.34).

Entspricht: $\text{C}_{12}\text{F}_{30}\text{O}_6\text{P}_3\text{Tm}$.

DSC/TG

$T_{\text{Onset}} = 30$ °C ($T_{\text{Peak}} = 59$ °C), endotherm

$T_{\text{Onset}} = 184$ °C ($T_{\text{Peak}} = 200$ °C), endotherm

$T_{\text{Onset}} = 345$ °C ($T_{\text{Peak}} = 354$ °C), exotherm

$T_{\text{Onset}} = 402$ °C ($T_{\text{Peak}} = 441$ °C), exotherm

$T_{\text{Onset}} = 460$ °C ($T_{\text{Peak}} = 465$ °C), exotherm (Massenverlust 75 %).

IR-Spektrum / cm^{-1}

1318(28), 1220(100), 1207(81), 1170(28), 1143(79), 1123(69), 1080(41), 1006(47), 975(55), 759(16), 755(17), 644(24), 607(28), 577(18).

Raman-Spektrum / cm^{-1}

1325(15), 1248(15), 1225(20), 1206(39), 1175(31), 1100(22), 755(100), 624(17), 599(19), 553(22), 522(16), 430(24), 369(43), 342(28), 292(38), 263(47), 212(19), 171(31).

7.4.3.15 Herstellung und Charakterisierung von Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] 17

In einem 50 ml Einhalsrundkolben werden 0.45 g (1.14 mmol) Ytterbium(III)-oxid, Yb_2O_3 , in 15 ml Wasser suspendiert. Zu der Suspension werden 2.04 g (6.75 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, tropfenweise zugegeben. Ungelöstes Ytterbium(III)-oxid wird abfiltriert und das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden lang unter Rühren auf 90 °C erwärmt. Ungelöste Bestandteile werden abfiltriert und die Reaktionslösung wird bei 50 °C

Experimenteller Teil

und 5 hPa bis zur Trockne eingeengt. 2.24 g (2.08 mmol, 92.4 % d.Th.) Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$, können als weißer, feinpulvriger Feststoff isoliert werden.

Röntgenfluoreszenzanalyse

Theoretisch: Yb (25 Atom-%), P (75 Atom-%).

Experimentell: Yb (24.3 Atom-%), P (75.7 Atom-%).

NMR-Spektren

^{19}F -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): -80.5 (s, CF_3), -125.6 (d, $^2J_{\text{F,P}} = 76$ Hz, CF_2).

^{31}P -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): 3.5 (quin, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz).

Elementaranalyse

Theoretisch (%): C (13.39).

Experimentell (%): C (13.81).

Entspricht: $\text{C}_{12}\text{F}_{30}\text{O}_6\text{P}_3\text{Yb}$.

DSC/TG

$T_{\text{Onset}} = 181$ °C ($T_{\text{Peak}} = 190$ °C), endotherm

$T_{\text{Onset}} = 334$ °C ($T_{\text{Peak}} = 347$ °C), exotherm

$T_{\text{Onset}} = 410$ °C ($T_{\text{Peak}} = 444$ °C), exotherm

$T_{\text{Onset}} = 460$ °C ($T_{\text{Peak}} = 467$ °C), exotherm

$T_{\text{Onset}} = 490$ °C ($T_{\text{Peak}} = 503$ °C), exotherm (Massenverlust 78%).

IR-Spektrum / cm^{-1}

1318(22), 1218(100), 1206(87), 1169(35), 1142(78), 1123(74), 1079(46), 1005(41), 975(59), 814(4), 755(17), 644(20), 607(26), 577(19), 550(5).

Raman-Spektrum / cm^{-1}

Spektrum nicht auswertbar.

Experimenteller Teil

7.4.3.16 Herstellung und Charakterisierung von Lutetium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] 18

In einem 50 ml Zweihalsrundkolben, ausgestattet mit Rückflusskühler, werden 0.783 g (1.97 mmol, 15%iger Überschuss) Lutetium(III)-oxid, Lu_2O_3 , mit 9.90 g Wasser suspendiert. Zu der Suspension werden 2.974 g (9.85 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 6 Stunden unter Rühren auf 90 °C erwärmt. Ungelöstes Lutetium(III)-oxid wird abfiltriert und die Reaktionslösung wird bei 50 °C und 0.1 hPa bis zur Trockne eingengt. 3.57 g (3.32 mmol, 94 % d.Th.) Lutetium(III)-tris[bis(pentafluorethyl) phosphinat], $\text{Lu}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$, können als weißer, feinpulvriger Feststoff isoliert werden.

Röntgenfluoreszenzanalyse

Theoretisch: Lu (25 Atom-%), P (75 Atom-%).

Experimentell: Lu (27.3 Atom-%), P (72.7 Atom-%).

NMR-Spektren

^{19}F -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): -80.6 (s, CF_3), -125.7 (d, $^2J_{\text{F,P}} = 76$ Hz, CF_2).

^{31}P -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): 3.4 (quin, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz).

Elementaranalyse

Theoretisch (%): C (13.37).

Experimentell (%): C (13.09).

Entspricht: $\text{C}_{12}\text{F}_{30}\text{O}_6\text{P}_3\text{Lu}$.

DSC/TG

$T_{\text{Onset}} = 38$ °C ($T_{\text{Peak}} = 57$ °C), endotherm

$T_{\text{Onset}} = 200$ °C ($T_{\text{Peak}} = 206$ °C), endotherm

$T_{\text{Onset}} = 406$ °C ($T_{\text{Peak}} = 452$ °C), exotherm

$T_{\text{Onset}} = 464$ °C ($T_{\text{Peak}} = 471$ °C), exotherm (Massenverlust 76%).

IR-Spektrum / cm^{-1}

3681(6), 3344(17), 1686(1), 1614(1), 1313(26), 1255(43), 1220(100), 1168(37), 1142(73), 1124(68), 1081(46), 1005(35), 975(50), 755(15), 644(21), 608(26), 575(19).

Experimenteller Teil

Raman-Spektrum / cm^{-1}

1325(15), 1246(13), 1226(20), 1206(42), 1176(39), 1145(14), 1123(12), 1101(22), 756(100),
641(8), 623(14), 606(13), 575(11), 553(13), 522(10), 430(17), 410(10), 370(34), 343(20),
292(25), 263(35), 210(12), 172(25).



Experimenteller Teil

7.4.4 Kristallisation und Charakterisierung verschiedener Seltenerdmetall(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinate]

7.4.4.1 Seltenerdmetall(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat]

7.4.4.1.1 Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] **6**

0.2 g (0.19 mmol) Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Ce}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$ werden in 1.42 g (4.70 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ unter Rühren in einer Kristallisierschale suspensiert. Zu der Suspension wird unter Rühren tropfenweise H_2O gegeben bis das $\text{Ce}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$ vollständig gelöst ist. Durch isothermales Verdampfen werden nach einer Woche aus der Lösung farblose Nadeln erhalten.

Röntgenfluoreszenz

Theoretisch: Ce (25 Atom-%), P (75 Atom-%)

Experimentell: Ce (24.7 Atom-%), P (75.3 Atom-%)

NMR-Spektren

^{19}F -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): -80,58 (s, CF_3), -125.69 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz, CF_2).

^{31}P -NMR (Lösemittel: D_2O , δ in ppm): 3.41 (quin, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz).

Elementaranalyse

Theoretisch (%): C (13.82)

Experimentell (%): C (13.76)

$\text{C}_{12}\text{CeF}_{30}\text{O}_6\text{P}_3$.

IR-Spektrum / cm^{-1}

3684(1), 3383(6), 2222(7), 1753(7), 1314(21), 1204(100), 1142(71), 1122(72), 1072(60), 1004(45), 968(54), 756(12), 752(14), 642(15), 600(22), 571(17), 544(4).

Raman-Spektrum / cm^{-1}

1328(10), 1244(21), 1209(67), 1170(38), 1107(38), 754(100), 642(19), 626(23), 602(26), 576(18), 554(24), 525(22), 427(28), 409(36), 374(37), 355(34), 332(30), 295(41), 265(47), 212(25), 163(37), 131(34).

Experimenteller Teil

7.4.4.1.2 Praseodym(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] **7**

Ein Teil der Mutterlauge aus **7** · **6(H₂O)** wird abgetrennt. Nach einigen Monaten erhält man aus der Lösung farblose nadelförmige Kristalle der Verbindung **7**.

Elementaranalyse

Theoretisch (%): C (13.81)

Experimentell (%): C (13.85)

C₁₂F₃₀O₆P₃Pr.

NMR-Spektren

¹⁹F-NMR (Lösemittel: CD₃OD; δ in ppm): -81.97 (s, CF₃), -125.79 (d, ²J_{P,F} = 76 Hz, CF₂).

³¹P-NMR (Lösemittel: CD₃OD, δ in ppm): 17.45 (quin, ²J_{P,F} = 76 Hz).

IR-Spektrum / cm⁻¹

3675(4), 3398(10), 1755(5), 1316(27), 1205(100), 1142(74), 1123(77), 1072(68), 1004(50), 968(61), 757(13), 752(15), 642(21), 602(27), 575(24).

Raman-Spektrum / cm⁻¹

1326(15), 1242(18), 1203(58), 1168(33), 1104(28), 1079(13), 980(2), 752(100), 639(7), 624(15), 601(16), 573(11), 551(15), 523(11), 424(19), 406(23), 372(26), 354(23), 328(18), 288(28), 262(38), 209(15), 161(21).

7.4.4.1.3 Neodym(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] **8**

0.39 g (3.72 mmol) Neodym(III)-tris(bis(pentafluorethyl)phosphinat) Nd[(C₂F₅)₂PO₂]₃ werden in 2.07 g (6.85 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure (C₂F₅)₂P(O)OH unter Rühren in einer Kristallisierschale suspendiert. Zu der Suspension wird unter Rühren tropfenweise H₂O gegeben bis das Nd[(C₂F₅)₂PO₂]₃ vollständig gelöst ist. Nach Monaten unter isothermaletem Verdampfen werden nadelförmige Kristalle erhalten.

NMR-Spektren

¹⁹F-NMR (Lösemittel: D₂O; δ in ppm): -80.58 (s, CF₃), -125.69 (d, ²J_{P,F} = 76 Hz, CF₂).

³¹P-NMR (Lösemittel: D₂O, δ in ppm): 3.41 (quin, ²J_{P,F} = 76 Hz).

Experimenteller Teil

Elementaranalyse

Theoretisch (%): C (13.76)

Experimentell (%): C (13.57)

$C_{12}F_{30}O_6P_3Nd$.

IR-Spektrum / cm^{-1}

3678(5), 3406(13,br), 1648(4), 1615(3), 1314(21), 1300(19), 1263(33), 1204(100), 1143(66), 1123(72), 1075(64), 1003(38), 968(53), 756(12), 752(10), 643(17), 601(24), 572(22).

Raman-Spektrum / cm^{-1}

1330(15), 1245(22), 1209(52), 1171(37), 1084(19), 754(100), 627(11), 603(19), 552(15), 526(11), 466(8), 427(11), 409(15), 373(19), 358(19), 330(8), 264(74).

7.4.4.2 Seltenerdmetall(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat]-Hexahydrat

7.4.4.2.1 Pentaqua-praseodym(III)-tris(bis(pentafluorethyl)phosphinat) – Wasser 7 · 6(H₂O)

In einem Reaktionsgefäß werden 0.20 g (0.61 mmol) Praseodym(III)-oxid Pr_2O_3 in 25 ml Wasser suspendiert. Zu der Suspension werden 1.14 g (3.77 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure $(C_2F_5)_2P(O)OH$ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren auf 90° erhitzt. Es entsteht eine klare hellgrüne Lösung. Das Wasser wird bis zum Erhalt eines Feststoffs verdampft. Der Feststoff wird in erneut in Wasser gelöst und man erhält nach einigen Tagen durch isothermales Verdampfen hellgrüne prismatische Kristalle mit hexagonaler Grundfläche.

NMR-Spektren

¹⁹F-NMR (Lösemittel: D₂O; δ in ppm): -80.59 (s, CF₃), -125.71 (d, ²J_{P,F} = 76 Hz, CF₂).

³¹P-NMR (Lösemittel: D₂O, δ in ppm): 3.44 (q, ²J_{P,F} = 76 Hz).

Elementaranalyse

Theoretisch (%): C (12.51) und H (1.05).

Experimentell (%): C (12.67) und H (0.77).

$C_{12}H_{12}F_{30}O_{12}P_3Pr$.

IR-Spektrum / cm^{-1}

3678(40), 3406(47), 1690(8), 1643(13), 1609(13), 1300(41), 1271(94), 1204(100), 1164(69), 1150(74), 1122(73), 1078(73), 995(50), 969(52), 750(17), 633(29), 600(35), 567(38).

Experimenteller Teil

Raman-Spektrum / cm^{-1}

1330(13), 1266(14), 1209(34), 1170(27), 1129(19), 1097(27), 977(4), 753(100), 636(19), 600(19), 552(16), 524(13), 466(15), 429(17), 409(19), 368(33), 328(25), 284(50), 266(42), 216(23), 160(30), 130(26), 79(27).

7.4.4.2 Pentaqua-gadolinium(III)-tris(bis(pentafluorethyl)phosphinat) – Wasser **11 · 6(H₂O)**

In einem Reaktionsgefäß werden 0.10 g (0.27 mmol) Gadolinium(III)-oxid Gd_2O_3 in 2.00 g (6.62 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ suspendiert. Zu der Suspension wird unter Erwärmen und Rühren Wasser tropfenweise zugegeben bis eine klare Lösung entsteht. Nach einigen Tagen können bei isothermaletem Verdampfen farblose prismatische Kristalle mit hexagonaler Grundfläche isoliert werden.

NMR-Spektren

^{19}F -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): -80.59 (s, CF_3), -125.71 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 75 \text{ Hz}$, CF_2).

^{31}P -NMR (Lösemittel: D_2O , δ in ppm): 3.18 (m).

Elementaranalyse

Theoretisch (%): C (12.33) und H (1.03)

Experimentell (%): C (12.46) und H (0.59)

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{F}_{30}\text{GdO}_{12}\text{P}_3$.

IR-Spektrum / cm^{-1}

3679(26), 3403(36), 1762(3), 1695(6), 1651(11), 1613(10), 1272(82), 1204(100), 1164(66), 1150(72), 1122(71), 1080(68), 995(45), 970(46), 750(16), 631(26), 600(32), 565(33).

Raman-Spektrum / cm^{-1}

1327(16), 1229(23), 1208(41), 1174(33), 1149(19), 1128(18), 1099(30), 755(100), 632(19), 601(21), 576(15), 554(20), 523(14), 465(14), 432(21), 409(17), 369(41), 339(26), 288(47), 266(49), 217(21), 171(31), 130(21), 79(32).

Experimenteller Teil

7.4.4.2.3 Pentaqua-yttrium(III)-tris(bis(pentafluorethyl)phosphinat) – Wasser – Acetonitril (1/1/1)

In einem 25 ml Glaskolben werden 0.14 g (0.14 mmol) Yttrium(III)-tris(bis(pentafluorethyl)phosphinat) $Y[(C_2F_5)_2PO_2]_3$ und 0.22 g (0.73 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure $(C_2F_5)_2P(O)OH$ unter Rühren mit 1 ml Acetonitril und 0.2 ml Wasser versetzt und unter Rühren bei 60 °C gelöst. Nach Abkühlen werden nach einigen Tagen aus der Lösung farblose Nadeln der Verbindung **4c** erhalten.

Röntgenfluoreszenzanalyse

Theoretisch: Y (25 Atom-%), P (75 Atom-%)

Experimentell: Y (25.1 Atom-%), P (78.9 Atom-%)

Elementaranalyse

Theoretisch (%): N (1.23), C (14.74) und H (1.32)

Experimentell (%): N (0.27), C (13.83) und H (1.14)

$C_{14}H_{15}F_{30}NO_{12}P_3Y$.

IR-Spektrum / cm^{-1}

3672(5), 3649(4), 3340(44, br), 2301(5), 2267(8), 1686(7), 1628(8), 1310(24), 1296(35), 1268(69), 1210(100), 1164(57), 1151(60), 1133(63), 1122(61), 1101(53), 1081(64), 991(46), 969(39), 924(5), 750(18), 714(23), 633(25), 599(26), 563(30).

Raman-Spektrum / cm^{-1}

3395(6), 2956(21), 2267(22), 1404(2), 1379(6), 1331(12), 1275(21), 1226(15), 1171(21), 1135(19), 1104(20), 977(4), 925(7), 877(3), 752(100), 637(19), 598(21), 549(19), 524(15), 466(18), 430(15), 368(40), 327(30), 285(53), 217(21), 146(32), 76(53).

7.4.4.3 Seltenerdmetall(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat]Trihydrat

7.4.4.3.1 Triaqua-dysprosium(III)-tris(bis(pentafluorethyl)phosphinat) **13** · 3(H₂O)

0.51 g (1.37 mmol) Dysprosium(III)-oxid Dy_2O_3 werden im Reaktionsgefäß in 3.36 g H₂O aufgeschlämmt. Zu der Suspension werden 2.54 g (8.41 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure $(C_2F_5)_2P(O)OH$ unter Rühren tropfenweise zugegeben. Man erhält nach einem Tag dünne farblose Plättchen. Umkristallisation aus einem Gemisch aus Phosphinsäure und Wasser liefert nach 4 Tagen farblose Nadeln.

Experimenteller Teil

Röntgenfluoreszenzanalyse

Theoretisch: Dy (25 Atom-%), P (75 Atom-%)

Experimentell: Dy (26.9 Atom-%), P (73.1 Atom-%)

NMR-Spektren

^{19}F -NMR (Lösemittel: D_2O ; δ in ppm): -80.65 (s, CF_3), -125.76 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz, CF_2).

^{31}P -NMR (Lösemittel: D_2O , δ in ppm): 3.23 (q, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz).

IR-Spektrum / cm^{-1}

3678(22), 3377(21, br), 3306(20, br), 3193(13), 1630(6), 1307(23), 1301(25), 1255(52), 1208(100), 1166(51), 1134(68), 1114(60), 1081(61), 996(34), 971(45), 752(15), 642(16), 631(19), 600(27), 569(26).

Raman-Spektrum / cm^{-1}

1327(10), 1250(18), 1231(18), 1209(16), 1174(25), 1137(15), 1101(23), 1014(2), 976(5), 919(2), 754(100), 637(15), 600(15), 553(11), 430(9), 368(24), 285(30), 140(10), 79(9).

7.4.4.4 Weitere Seltenerdmetall(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinate]

7.4.4.4.1 Europium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $10 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$

0.20 g (0.19 mmol) Europium(III)-tris(bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Eu}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$ werden in 1.28 g (4.24 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ unter Rühren suspensiert. Zu der Suspension wird unter Rühren Wasser tropfenweise zugegeben bis das $\text{Eu}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$ vollständig gelöst ist. Nach einigen Monaten bei isothermalen Verdampfen erhält man aus der Lösung farblose Nadeln.

IR-Spektrum / cm^{-1}

3676(7), 3386(20,br), 1748(10), 1635(7), 1311(24), 1299(29), 1210(100), 1163(61), 1144(68), 1124(69), 1076(63), 1004(37), 968(50), 752(12), 642(15), 600(21), 572(20).

Raman-Spektrum / cm^{-1}

3496(7), 2984(6), 1561(11), 1332(17), 1247(29), 1212(57), 1172(63), 1110(62), 1029(28), 755(100), 625(57), 606(63), 555(68), 530(62), 507(64), 465(63), 427(75), 414(77), 377(86), 333(70), 299(83), 268(79), 232(70), 212(72), 164(79), 132(83), 95(94), 77(90).

Gitterparameter

Experimenteller Teil

$a = 5.365$, $b = 21.302$, $c = 21.283$, $\alpha = 61.002$, $\beta = 89.082$, $\gamma = 88.790$

7.4.4.4.2 Samarium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] **9** · **6(H₂O)**

0.31 g (0.29 mmol) Samarium(III)-tris(bis(pentafluorethyl)phosphinat) $\text{Sm}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$ werden in 1.02 g (3.38 mmol) Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ unter Rühren suspendiert. Zu der Suspension wird unter Rühren Wasser tropfenweise zugegeben bis eine klare Lösung entsteht. Nach einigen Monaten erhält man aus der Lösung farblose Nadeln.

NMR-Spektren

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3OD , δ in ppm): -82.1 (s, CF_3), -125.4 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 75$ Hz, CF_2)

^{31}P -NMR (Lösemittel: CD_3OD , δ in ppm): 0.11 (q, $^2J_{\text{P,F}} = 75$ Hz).

Elementaranalyse

Theoretisch (%): C (13.68)

Experimentell (%): C (13.70)

$\text{C}_{12}\text{F}_{30}\text{O}_{12}\text{P}_3\text{Sm}$.

IR-Spektrum / cm^{-1}

3679(3), 1315(28), 1204(100), 1142(77), 1124(76), 1074(59), 1005(51), 970(53), 757(15), 753(16), 642(24), 602(24), 575(22).

Raman-Spektrum / cm^{-1}

1327(13), 1204(49), 1173(37), 1150(18), 1126(16), 1100(32), 757(100), 627(20), 602(22), 576(18), 555(25), 524(20), 431(25), 408(22), 371(34), 362(33), 339(29), 292(40), 266(46), 216(20), 171(32), 130(24), 88(30).

Gitterparameter

$a = 13.972$, $b = 21.065$, $c = 25.245$, $\alpha = 90.114$, $\beta = 103.950$, $\gamma = 90.155$

7.5 Untersuchungen zum Lösungsverhalten

Allgemeine Durchführung:

In einem NMR-Röhrchen wird eine bestimmte Menge des Seltenerdmetall(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinats] eingewogen. Mit Hilfe einer mechanischen Einkanalpipette

Experimenteller Teil

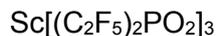
werden Lösemittelmengen von 0.01 ml bzw. 0.02 ml zupipettiert und das NMR-Röhrchen geschüttelt bis der Feststoff vollständig gelöst ist. Einwaagen und Gesamtlösemittelmengen sind in Tabelle 42 aufgelistet.

Tabelle 42: Einwaagen und Lösemittelmenge

	Einwaage in g	Wasser in ml	Einwaage in g	Methanol in ml
Ce[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	0.098	0.06	0.103	0.20
Gd[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	0.082	0.12	0.066	0.12
Ho[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	0.024	0.02	0.025	0.06
Tm[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	0.016	0.02	0.018	0.06
Yb[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	0.055	0.04	0.054	0.10

7.6 Der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient der Seltenerdmetall-phosphinate

Zur Bestimmung des 1-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten wurde 0.10 g des zu bestimmenden Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinates in einem definierten Volumen Wasser gelöst und mit dem identischen Volumen an Octanol versetzt und 24 Stunden gerührt. Aus beiden Phasen werden Proben entnommen und der Verteilungskoeffizient bestimmt. Die Bestimmung erfolgt NMR-spektroskopisch mit Hilfe eines Evans-NMR-Röhrchen und 2,2,2-Trifluorethanol als externen Standard.

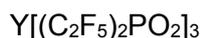


Wasser-Phase:

¹⁹F-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): -77.9 (t, ²J_{F,F}=9 Hz, CF₃CH₂OH, 1 F), -81.2 (s, -CF₃, 0.81 F), -126.3 (d, ²J_{P,F}=76 Hz, -CF₂⁻, 0.55 F).

1-Octanol-Phase:

¹⁹F-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): -77.9 (m, CF₃CH₂OH, 1 F), -81.5 (s, -CF₃, 2.06 F), -126.2 (d, ²J_{P,F} =76 Hz, -CF₂⁻, 1.35 F).



Wasser-Phase:

¹⁹F-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): -77.9 (m, CF₃CH₂OH, 1 F), -81.2 (m, -CF₃, 0.67 F), -126.3 (d, ²J_{P,F} =76 Hz, -CF₂⁻, 0.52 F).

Experimenteller Teil

1-Octanol-Phase:

^{19}F -NMR (Lösungsmittel: CD_3CN ; δ in ppm): -77.9 (m, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F), -81.5 (s, $-\text{CF}_3$, 2.09 F), -126.4 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 1.41 F).

$\text{La}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$

Wasser-Phase:

^{19}F -NMR (Lösungsmittel: CD_3CN ; δ in ppm): -77.9 (m, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F), -81.2 (s, $-\text{CF}_3$, 0.64 F), -126.3 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 0.52 F).

1-Octanol-Phase:

^{19}F -NMR (Lösungsmittel: CD_3CN ; δ in ppm): -77.9 (m, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F), -81.5 (s, $-\text{CF}_3$, 1.70 F), -126.3 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 1.15 F).

$\text{Ce}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$

Wasser-Phase:

^{19}F -NMR (Lösungsmittel: CD_3CN ; δ in ppm): -77.9 (m, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F), -81.3 (s, $-\text{CF}_3$, 0.70 F), -126.1 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 0.55 F).

1-Octanol-Phase:

^{19}F -NMR (Lösungsmittel: CD_3CN ; δ in ppm): -77.9 (m, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F), -81.3 (s, $-\text{CF}_3$, 1.91 F), -126.1 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 1.26 F).

$\text{Pr}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$

Wasser-Phase:

^{19}F -NMR (Lösungsmittel: CD_3CN ; δ in ppm): -72.6 (t, $^2J_{\text{F,F}} = 9$ Hz, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F), -75.6 (s, $-\text{CF}_3$, 0.50 F), -120.7 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 0.38 F).

1-Octanol-Phase:

^{19}F -NMR (Lösungsmittel: CD_3CN ; δ in ppm): -72.6 (m, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F), -75.7 (s, $-\text{CF}_3$, 1.02 F), -120.5 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 0.70 F).

$\text{Nd}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$

Wasser-Phase:

^{19}F -NMR (Lösungsmittel: CD_3CN ; δ in ppm): -77.9 (m, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F), -80.9 (s, $-\text{CF}_3$, 0.75 F), -126.0 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 0.57 F).

Experimenteller Teil

1-Octanol-Phase:

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -77.9 (m, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F), -80.9 (s, $-\text{CF}_3$, 1.86 F), -125.7 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 1.22 F).

$\text{Sm}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$

Wasser-Phase:

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -72.6 (m, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F), -75.8 (s, $-\text{CF}_3$, 0.50 F), -121.0 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 0.41 F).

1-Octanol-Phase:

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -72.6 (m, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F), -76.0 (s, $-\text{CF}_3$, 1.06 F), -120.9 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 0.69 F).

$\text{Eu}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$

Wasser-Phase:

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -72.6 (m, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F), -75.5 (m, $-\text{CF}_3$, 0.50 F), -120.7 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 0.37 F).

1-Octanol-Phase:

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -72.6 (m, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F), -75.5 (s, $-\text{CF}_3$, 1.03 F), -120.4 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 0.68 F).

$\text{Gd}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$

Wasser-Phase:

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): = -77.9 (m, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F), -79.3 (s, $-\text{CF}_3$, 0.99 F), -124.4 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 74$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 0.66 F).

1-Octanol-Phase:

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -77.9 (m, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F).

$\text{Tb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$

Wasser-Phase:

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -77.9 (m, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F), -79.6 (s, $-\text{CF}_3$, 1.00 F), -124.7 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 0.66 F).

Experimenteller Teil

1-Octanol-Phase:

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -77.9 (m, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F), -78.9 (s, $-\text{CF}_3$, 1.81 F), -123.3 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 74$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 1.18 F).

$\text{Dy}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$

Wasser-Phase:

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -77.9 (m, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F), -78.8 (s, $-\text{CF}_3$, 1.03 F), -123.9 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 0.69 F)

1-Octanol-Phase:

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -77.6 (s, $-\text{CF}_3$, 1.39 F), -77.9 (m, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F), -122.2 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 72$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 1.01 F).

$\text{Ho}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$

Wasser-Phase:

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -77.9 (m, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F), -78.6 (s, $-\text{CF}_3$, 1.11 F), -123.7 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 0.72 F).

1-Octanol-Phase:

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -76.5 (s, $-\text{CF}_3$, 1.74 F), -77.9 (m, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F), -121.0 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 72$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 1.17 F).

$\text{Er}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$

Wasser-Phase:

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -75.0 (m, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F), -76.0 (s, $-\text{CF}_3$, 2.25 F), -121.2 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 75$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 1.44 F).

1-Octanol-Phase:

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -77.2 (s, $-\text{CF}_3$, 3.14 F), -77.8 (m, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F), -122.3 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 73$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 2.23 F).

$\text{Tm}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$

Wasser-Phase:

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -77.8 (m, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F), -80.8 (s, CF_3 , 1.96 F), -125.9 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 1.38 F).

Experimenteller Teil

1-Octanol-Phase:

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -77.8 (m, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F), -80.5 (s, $-\text{CF}_3$, 3.32 F), -125.4 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 75$ Hz, $-\text{CF}_2-$, 2.17 F).

$\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$

Wasser-Phase:

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -77.8 (m, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F), -79.7 (s, $-\text{CF}_3$, 2.63 F), -124.9 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz, $-\text{CF}_2-$, 1.73 F).

1-Octanol-Phase:

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -77.8 (m, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F), -78.2 (s, $-\text{CF}_3$, 2.94 F), -123.7 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 75$ Hz, $-\text{CF}_2-$, 1.99 F).

$\text{Lu}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$

Wasser-Phase:

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -77.9 (m, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F), -81.2 (s, $-\text{CF}_3$, 0.68 F), -126.4 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 72$ Hz, $-\text{CF}_2-$, 0.55 F).

1-Octanol-Phase:

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -77.9 (m, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 F), -81.5 (s, $-\text{CF}_3$, 0.50 F), -126.3 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz, $-\text{CF}_2-$, 0.68 F).

Experimenteller Teil

7.7 Untersuchung der katalytischen Eigenschaften der Seltenerdmetall(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinate]

7.7.1 Kondensationsreaktion von Indol mit Benzaldehyd

7.7.1.1 Katalyse mit Praseodym(III)-tris[trifluormethylsulfonat] (10 mol%)

0.058 g (0.099 mmol) Praseodym(III)-trifluormethylsulfonat, $\text{Pr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, werden im Reaktionsgefäß vorgelegt. 0.105 g (0.98 mmol) Benzaldehyd und 0.23 g (1.96 mmol) Indol werden in 2 ml Ethanol gelöst und ins Reaktionsgefäß gegeben. Die erhaltene Lösung wird 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelte Umsatz zu 3,3'-Phenylmethylen-bis(indol) beträgt 95 %. Das molare Verhältnis von Indol zu 3,3'-Phenylmethylen-bis(indol) beträgt: 1 : 8.7. Die zum Endpunkt $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch detektierten Verbindungen sind 3,3'-Phenylmethylen-bis(indol), Benzaldehyd, Indol und Ethanol mit den angegebenen Verschiebungswerten:

3,3'-Phenylmethylen-bis(indol)

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 9.13 (s, 2 -NH-CH=, 1.93 H), 7.40 (m, 4-CH=, 3.96 H), 7.32 (m, 4 -CH=, 3.94 H), 7.22 (m, -CH=, 1.09 H), 7.11 (m, 2 -CH=, 2.05 H), 6.94 (m, 2 -CH=, 2.00 H), 6.79 (s, 2 -NH-CH=, 1.88 H), 5.92 (s, g, -CH, 1 H).

Benzaldehyd

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 10.03 (s, -CH=O, 0.05 H), 7.92 (m, 2 -CH=, 0.09 H), 7.71 (m, -CH=, 0.04 H), 7.61 (m, 3 -CH=, 0.13 H).

Indol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.45 (m, -CH=, 0.11 H), 7.29 (m, 4 -CH=, 0.60 H), 6.57 (m, -CH, 0.14 H).

Ethanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 3.59 (s, -CH₂-, 73.4 H), 2.75 (m, -OH, 43.0 H), 1.14 (m, -CH₃, 93.8 H).

7.7.1.2 Katalyse mit Praseodym(III)-tris[trifluormethylsulfonat] (1 mol%)

0.00574* g (0.0097 mmol) Praseodym(III)-trifluormethylsulfonat, $\text{Pr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, werden im Reaktionsgefäß vorgelegt. 0.105 g (0.98 mmol) Benzaldehyd und 0.23 g (1.96 mmol) Indol

Experimenteller Teil

werden in 2 ml Ethanol gelöst und ins Reaktionsgefäß gegeben. Die erhaltene Lösung wird 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Umsatz wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt und beträgt 89 mol %. *(Waage: Sartorius M2P; max = 2 g; d = 0.001 mg) Das molare Verhältnis von Indol zu 3,3'-Phenylmethylen-bis(indol) beträgt: 1 : 4.2. Die zum Endpunkt $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch detektierten Verbindungen sind 3,3'-Phenylmethylen-bis(indol), Benzaldehyd, Indol und Ethanol mit den angegebenen Verschiebungswerten:

3,3'-Phenylmethylen-bis(indol)

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 9.14 (s, $-\text{NH}-\text{CH}=\text{}$, 1.85 H), 7.40 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 3.90 H), 7.31 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 4.47 H), 7.23 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 1.04 H), 7.11 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 2.07 H), 6.94 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 1.99 H), 6.79 (s, $-\text{NH}-\text{CH}=\text{}$, 1.89 H), 5.92 (s, g, $-\text{CH}$, 1 H).

Benzaldehyd

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 10.03 (s, $-\text{CH}=\text{O}$, 0.06 H), 7.71 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 0.07 H), 7.60 (m, ü, $-\text{CH}=\text{}$, 0.42 H).

Indol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 9.34 (s, $-\text{NH}-\text{CH}=\text{}$, 0.22 H), 7.60 (m, ü, $-\text{CH}=\text{}$, 0.42 H), 7.40 (m, $\text{CH}=\text{}$, 0.35 H), 6.49 (m, $-\text{CH}$, 0.24 H).

Ethanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 3.55 (s, $-\text{CH}_2-$, 73.4 H), 2.50 (m, $-\text{OH}$, 52.51 H), 1.14 (m, CH_3- , 105.2 H).

7.7.1.3 Katalyse mit Praseodym(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (10 mol%)

0.104 g (0.099 mmol) Praseodym(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{Pr}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$, werden im Reaktionsgefäß vorgelegt. 0.105 g (0.98 mmol) Benzaldehyd und 0.23 g (1.96 mmol) Indol werden in 2 ml Ethanol gelöst und ins Reaktionsgefäß gegeben. Die erhaltene Lösung wird 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelte Umsatz beträgt 95 mol %. Das molare Verhältnis von Indol zu 3,3'-Phenylmethylen-bis(indol) beträgt: 1 : 9. Die zum Endpunkt $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch detektierten Verbindungen sind 3,3'-Phenylmethylen-bis(indol), Benzaldehyd, Indol und Ethanol mit den angegebenen Verschiebungswerten:

Experimenteller Teil

3,3'-Phenylmethylen-bis(indol)

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 9.14 (s, $-\text{NH}-\text{CH}=\text{}$, 1.86 H), 7.40 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 3.96 H), 7.31 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 4.25 H), 7.23 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 1.07 H), 7.11 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 2.0 H), 6.94 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 2.0 H), 6.79 (s, $-\text{NH}-\text{CH}=\text{}$, 1.90 H), 5.92 (s, g, $-\text{CH}$, 1 H).

Benzaldehyd

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 10.03 (s, $-\text{CH}=\text{O}$, 0.02 H), 7.92 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 0.09 H), 7.71 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 0.02 H), 7.60 (m, ü, $-\text{CH}=\text{}$, 0.21 H).

Indol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 9.33 (s, $-\text{NH}-\text{CH}=\text{}$, 0.16 H), 7.60 (m, ü, $-\text{CH}=\text{}$, 0.21 H), 7.40 (m, $\text{CH}=\text{}$, 0.21 H), 6.49 (m, $-\text{CH}$, 0.12 H).

Ethanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 3.55 (s, $-\text{CH}_2-$, 73.4 H), 2.50 (m, $-\text{OH}$, 52.5 H), 1.14 (m, CH_3- , 105.2 H).

7.7.1.4 Katalyse mit Praseodym(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (1 mol%)

0.0105 g (0.010 mmol) Praseodym(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Pr}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$ werden im Reaktionsgefäß vorgelegt. 0.105 g (0.98 mmol) Benzaldehyd und 0.23 g (1.96 mmol) Indol werden in 2 ml Ethanol gelöst und ins Reaktionsgefäß gegeben. Die erhaltene Lösung wird 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Umsatz wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt und beträgt 87 mol %. Das molare Verhältnis von Indol zu 3,3'-Phenylmethylen-bis(indol) beträgt: 1 : 3.2. Die zum Endpunkt $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch detektierten Verbindungen sind 3,3'-Phenylmethylen-bis(indol), Benzaldehyd, Indol und Ethanol mit den angegebenen Verschiebungswerten:

3,3'-Phenylmethylen-bis(indol)

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 9.14 (s, $-\text{NH}-\text{CH}=\text{}$, 1.88 H), 7.40 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 3.96 H), 7.31 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 4.64 H), 7.22 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 1.06 H), 7.11 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 2.78 H), 6.94 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 2.02 H), 6.79 (s, $-\text{NH}-\text{CH}=\text{}$, 1.88 H), 5.92 (s, g, $-\text{CH}$, 1 H).

Benzaldehyd

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 10.03 (s, $-\text{CH}=\text{O}$, 0.08), 7.93 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 0.09), 7.71 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 0.09), 7.60 (m, ü, $-\text{CH}=\text{}$, 0.53 H).

Experimenteller Teil

Indol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 9.35 (s, $-\text{NH}-\text{CH}=\text{}$, 0.26 H), 7.60 (m, $\ddot{\text{u}}$, $-\text{CH}=\text{}$, 0.53 H), 7.46 (m, $\text{CH}=\text{}$, 0.41 H), 6.49 (m, $-\text{CH}$, 0.31 H).

Ethanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 4.79 (s, $-\text{OH}$, 41 H), 3.35 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, $-\text{CH}_2-$, 71 H), 1.14 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, CH_3- , 107 H).

7.7.1.5 Katalyse mit Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (10 mol%)

0.21 g (0.20 mmol) Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Ce}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$ werden in 2 ml Ethanol gelöst. 0.21 g (1.98 mmol) Benzaldehyd und 0.46 g (4.08 mmol) Indol werden hinzugefügt und das Reaktionsgemisch bei Das molare Verhältnis von Indol zu 3,3'-Phenylmethylen-bis(indol) beträgt: 1 : 6.6. Die zum Endpunkt $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch detektierten Verbindungen sind 3,3'-Phenylmethylen-bis(indol), Benzaldehyd, Indol und Ethanol mit den angegebenen Verschiebungswerten:

3,3'-Phenylmethylen-bis(indol)

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CDCl_3 ; δ in ppm): 9.60 (s, g, $-\text{NH}-\text{CH}=\text{}$, 2 H), 7.06 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$, 6.41 H), 6.93 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$, 2.45 H), 6.86 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$, 1.24 H), 6.78 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$, 2.27 H), 6.61 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$, 2.18 H), 6.37 (s, $-\text{NH}-\text{CH}=\text{}$, 2.08 H), 5.59 (s, $-\text{CH}$, 1.05 H).

Indol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CDCl_3 ; δ in ppm): 9.96 (m, $-\text{NH}-\text{CH}=\text{}$, 0.12 H), 7.29 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$, 0.22 H), 7.11 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, $\text{CH}=\text{}$, 0.27 H), 6.80 (m, $-\text{CH}$, 0.26 H).

Ethanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CDCl_3 ; δ in ppm): 4.79 (s, $-\text{OH}$, 62 H), 3.35 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, $-\text{CH}_2-$, 115 H), 0.92 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, CH_3- , 172 H).

7.7.1.6 Katalyse mit Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (1 mol%)

In einem NMR-Röhrchen werden 0.0104* g (0.010 mmol) Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Ce}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})_2]_3$ in 1 ml Ethanol gelöst. 0.23 g (1.96 mmol) Indol und 0.10 g

Experimenteller Teil

(0.94 mmol) Benzaldehyd werden hinzugefügt und bei Raumtemperatur gerührt. Der ermittelte Umsatz im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beträgt nach 6 Stunden Reaktionszeit 82 mol %.
(Waage: Sartorius M2P; max = 2 g; d = 0.001 mg) Die zum Endpunkt in $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum detektierten Verbindungen sind 3,3'-Phenylmethylen-bis(indol), Benzaldehyd, Indol und Ethanol mit den angegebenen Verschiebungswerten. Das molare Verhältnis von Indol zu 3,3'-Phenylmethylen-bis(indol) beträgt: 1 : 2.3.

3,3'-Phenylmethylen-bis(indol)

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CDCl_3 ; δ in ppm): 10.47 (s, g, $-\text{NH-CH=}$, 2.0 H), 7.67 (m, $-\text{CH=}$, 5.56), 7.47 (m, $-\text{CH=}$, 6.81), 7.21 (m, $-\text{CH=}$, 2.16 H), 6.99 (s, $-\text{NH-CH=}$, 2.08 H), 6.21 (s, $-\text{CH}$, 1.08 H).

Indol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CDCl_3 ; δ in ppm): 10.80 (m, $-\text{NH-CH=}$), 7.89 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $-\text{CH=}$, 0.37 H), 7.74 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 0.16 H), 7.47 (m, $-\text{CH=}$), 6.78 (s, $-\text{CH=}$, 0.46 H).

Ethanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CDCl_3 ; δ in ppm): 5.63 (s, $-\text{OH}$, 84 H), 4.03 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, $-\text{CH}_2-$, 160 H), 1.53 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, CH_3- , 239 H).

7.7.1.7 Katalyse mit Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (1 mol%)

In einem NMR-Röhrchen werden 0.010 g (0.010 mmol) Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})_2]_3$ in 1 ml Ethanol gelöst. 0.22 g (1.88 mmol) Indol und 0.10 g (0.94 mmol) Benzaldehyd werden hinzugefügt und bei Raumtemperatur gerührt. Der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelte Umsatz beträgt nach 5 Stunden Reaktionszeit 79 mol %. Die zum Endpunkt in $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum detektierten Verbindungen sind 3,3'-Phenylmethylen-bis(indol), Benzaldehyd, Indol und Ethanol mit den angegebenen Verschiebungswerten. Das molare Verhältnis von Indol zu 3,3'-Phenylmethylen-bis(indol) beträgt: 1 : 1.8

3,3'-Phenylmethylen-bis(indol)

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CDCl_3 ; δ in ppm): 10.53 (s, g, $-\text{NH-CH=}$, 2.0 H), 7.76 (m, $-\text{CH=}$, 7.04 H), 7.63 (m, $-\text{CH=}$, 2.16 H), 7.50 (m, $-\text{CH=}$, 4.56 H), 7.30 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, $-\text{CH=}$, 2.39 H), 7.07 (s, $-\text{NH-CH=}$, 2.21 H), 6.29 (s, $-\text{CH}$, 1.20 H).

Experimenteller Teil

Indol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CDCl_3 ; δ in ppm): 10.86 (m, $-\text{NH-CH=}$, 0.40 H), 7.97 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $-\text{CH=}$, 0.64 H), 7.82 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 0.56 H), 7.50 (m, $-\text{CH=}$), 6.85 (s, $-\text{CH=}$, 0.64 H).

Ethanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CDCl_3 ; δ in ppm): 5.73 (s, $-\text{OH}$, 88 H), 4.07 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, $-\text{CH}_2-$, 169 H), 1.63 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, CH_3- , 254 H).

7.7.1.8 Katalyse mit Gadolinium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (1 mol%)

In einem 25 ml Rundkolben werden 0.0212 g (0.020 mmol) Gadolinium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Gd}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})_2]_3$ in 2 ml Ethanol gelöst. 0.46 g (3.93 mmol) Indol und 0.21 g (1.98 mmol) Benzaldehyd werden in 4 ml Ethanol gelöst und zur Katalysatorlösung hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Umsatz wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt und beträgt nach 24 Stunden 81 mol %. Die zum Endpunkt in $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum detektierten Verbindungen sind 3,3'-Phenylmethylen-bis(indol), Benzaldehyd, Indol und Ethanol mit den angegebenen Verschiebungswerten. Das molare Verhältnis von Indol zu 3,3'-Phenylmethylen-bis(indol) beträgt: 1 : 2.2.

Reaktionsgemisch:

3,3'-Phenylmethylen-bis(indol)

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 10.10 (s, g, $-\text{NH-CH=}$, 2 H), 7.42 (m, $-\text{CH=}$, 6.32 H), 7.31 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, $-\text{CH=}$, 2.90 H), 7.14 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, $-\text{CH=}$, 2.17 H), 6.96 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, $-\text{CH=}$, 2.10 H), 6.80 (s, $-\text{NH-CH=}$, 2.08 H), 5.96 (s, $-\text{CH}$, 1.03 H).

Indol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 10.37 (s, $-\text{CH=O}$, 0.40 H), 7.64 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, $-\text{CH=}$, 0.57 H), 7.49 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, $-\text{CH=}$, 0.68), 7.24 (m, $-\text{CH=}$, 0.82), 7.11 (m, $-\text{CH=}$, 1.18 H), 6.52 (s, $-\text{CH=}$, 0.44 H).

Ethanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 4.83 (s, $-\text{OH}$, 57 H), 3.68 (m, $-\text{CH}_2-$, 125 H), 1.25 (m, $-\text{CH}_3$, 190 H).

Experimenteller Teil

7.7.1.9 Katalyse mit Yttrium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (1 mol%)

0.062 g (0.062 mmol) Yttrium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $Y[(C_2F_5)_2P(O)_2]_3$ werden in 10 ml Ethanol gelöst. 1.48 g (12.64 mmol) Indol und 0.652 g (6.14 mmol) Benzaldehyd werden hinzugefügt und 1 Tag bei Raumtemperatur gerührt. Der 1H -NMR-spektroskopisch bestimmte Umsatz beträgt 91 mol%. Das Lösemittel wird bei 0.1 hPa entfernt und der erhaltene rote Feststoff getrocknet. 3,3'-(Phenylmethylen)-bis(indol), $C_{23}H_{18}N_2$, (1.91 g; 5.93 mmol) kann als rot-violetter Feststoff in 96 %-iger Ausbeute isoliert werden.

3,3'-Phenylmethylen-bis(indol)

1H -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 9.06 (s, -NH-CH=, 2.02 H), 7.40 (m, -CH=, 4.14 H), 7.32 (m, -CH=, 3.82 H), 7.22 (m, -CH=, 1.19 H), 7.12 (m, -CH=, 2.14 H), 6.94 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, -CH=, 2.11 H), 6.79 (s, -NH-CH=, 1.97 H), 5.92 (s, g, -CH, 1 H).

^{13}C -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 145.0, 137.0, 128.5, 128.1, 127.0, 126.0, 123.6, 121.5, 119.3, 118.9, 118.7, 111.4, 40.0.

7.7.1.10 Katalyse mit Gadolinium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (1 mol%)

0.021 g (0.020 mmol) Gadolinium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $Gd[(C_2F_5)_2P(O)_2]_3$ werden in 4 ml Ethanol gelöst. 0.476 g (4.06 mmol) Indol und 0.226 g (2.13 mmol) Benzaldehyd werden hinzugefügt und 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der 1H -NMR-spektroskopisch bestimmte Umsatz beträgt 99 mol%. Das Reaktionsgemisch wird eingeengt, mit Wasser versetzt und das Produkt mit Dichlormethan extrahiert. 3,3'-(Phenylmethylen)-bis(indol) (0.64 g; 1.99 mmol) kann als rot-violetter Feststoff in 98 %-iger Ausbeute isoliert werden.

3,3'-Phenylmethylen-bis(indol)

1H -NMR (Lösemittel: CH_3CN ; δ in ppm): 9.06 (s, g, -NH-CH=, 2.0 H), 7.40 (m, -CH=, 4.28 H), 7.32 (m, -CH=, 4.59 H), 7.23 (d, $^3J_{H,H} = 7.3$ Hz, -CH=, 1.22 H), 7.12 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, -CH=, 2.35 H), 6.95 (t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, -CH=, 2.24 H), 6.79 (d, $^3J_{H,H} = 2.2$ Hz, -CH=, 2.09 H), 5.92 (s, -NH-CH=, 1.10 H).

Experimenteller Teil

7.7.1.11 Katalyse mit Gadolinium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (1 mol%)

In einem 25 ml Rundkolben werden 0.0212 g (0.020 mmol) Gadolinium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Gd}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})_2]_3$ in Acetonitril durch Zugabe von 0.5 ml Wasser gelöst. 0.468 g (4.0 mmol) Indol und 0.212 g (2.0 mmol) Benzaldehyd werden in 4 ml Acetonitril gelöst und zur Katalysatorlösung hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelte Umsatz beträgt 80 mol %. Die zum Endpunkt in $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum detektierten Verbindungen sind 3,3'-Phenylmethylen-bis(indol), Benzaldehyd, Indol und Acetonitril mit den in Beispiel 1K angegebenen Verschiebungswerten sowie dem unten angeführten Verschiebungswert für Acetonitril. Das molare Verhältnis von Indol zu 3,3'-Phenylmethylen-bis(indol) beträgt: 1 : 2.

3,3'-Phenylmethylen-bis(indol)

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CDCl_3 ; δ in ppm): 9.09 (s, g, $-\text{NH}-\text{CH}=\text{}$, 2 H), 7.41 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 4.26 H), 7.35 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 4.91 H), 7.12 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$, 2.29 H), 6.95 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 2.18 H), 6.79 (s, $-\text{NH}-\text{CH}=\text{}$, 2.10 H), 5.93 (s, $-\text{CH}$, 1.06 H).

Benzaldehyd

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CDCl_3 ; δ in ppm): 10.03 (s, $-\text{CH}=\text{O}$, 0.02 H), 7.92 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$, 0.06 H), 7.71 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 0.03), 7.53 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 0.07).

Indol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CDCl_3 ; δ in ppm): 9.32 (s, $-\text{NH}-\text{CH}=\text{}$, 0.49 H), 7.62 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$, 0.70 H), 7.53 (m, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$, 0.67 H), 7.23 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 0.94 H), 7.13 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 1.28 H), 6.50 (s, $-\text{CH}=\text{}$, 0.52 H).

7.7.2 Methanolyse von Alkylacetaten

7.7.2.1 Katalyse mit Ytterbium(III)-trifluormethansulfonat (10 mol%)

In einem NMR-Röhrchen werden 17.9 mg* (0.0029 mmol) Ytterbium(III)-trifluormethansulfonat $\text{Yb}[\text{CF}_3\text{SO}_3]_3$ in 0.5 ml CD_3OD gelöst. 0.043 ml (0.290 mmol) Octylacetat werden hinzugefügt und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur gerührt. Der durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelte Umsatz beträgt 49 mol% nach 20 Stunden Reaktionszeit. *(Waage: KERN ABT 220-5DM; max = 220/82 g; d = 0.1 mg/0.01 mg)

Experimenteller Teil

Die zum Endpunkt anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums detektierten Verbindungen sind: 1-Octanol, Octylacetat, Methylacetat und Methanol mit den angegebenen Verschiebungswerten. Das molare Verhältnis von Octylacetat zu Octanol beträgt: 1 : 0.97.

1-Octanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 4.70 (s, ü, OH, 1.27H), 3.58 (m, HO- CH_2 , 1.94 H), 1.57 (m, - CH_2 -, 1.96H), 1.36 (m, ü, (- CH_2 -) $_5$, 18.82 H), 0.95 (m, ü, - CH_3 , 6.10 H).

1-Octylacetat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 4.11 (m, g, O- CH_2 , 2 H), 2.08 (m, CH_3 -CO, 5.64 H), 1.67 (m, - CH_2 -, 2.10 H), 1.36 (m, ü, (- CH_2 -) $_5$, 18.82 H), 0.95 (m, ü, - CH_3 , 6.10 H).

Methylacetat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 2.08 (s, - CH_3 , 5.64 H).

Methanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 4.70 (s, OH, 1.27 H)*, 3.33 (s, - CH_3 , 0.48 H)*

*(detektiert werden Restprotonen aus dem verwendeten CD_3OD : Hersteller deutero GmbH, Deuterierungsgrad laut Herstellerangabe 99.8%)

7.7.2.2 Katalyse mit Ytterbium(III)-trifluormethansulfonat (1 mol%)

In einem NMR-Röhrchen werden 1.80 mg* (0.00029 mmol) Ytterbium(III)-trifluormethansulfonat $\text{Yb}[\text{CF}_3\text{SO}_3]_3$ in 0.5 ml CD_3OD gelöst. 0.043 ml (0.290 mmol) Octylacetat werden hinzugefügt und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur gerührt. Der durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelte Umsatz beträgt 24 mol% nach 20 Stunden Reaktionszeit. *(Waage: KERN ABT 220-5DM; max = 220/82 g; d = 0.1 mg/0.01 mg) Die zum Endpunkt anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums detektierten Verbindungen sind: 1-Octanol, Octylacetat, Methylacetat und Methanol mit den angegebenen Verschiebungswerten. Das molare Verhältnis von Octylacetat zu Octanol beträgt: 1 : 0.3.

1-Octanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 4.76 (s, ü, OH, 0.35 H), 3.56 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, HO- CH_2 , 0.62 H), 1.55 (m, - CH_2 -, 0.72 H), 1.35 (m, ü, (- CH_2 -) $_5$, 12.62 H), 0.93 (m, ü, - CH_3 , 3.74 H).

Experimenteller Teil

1-Octylacetat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 4.07 (m, g, O- CH_2 , 2 H), 2.05 (m, $\text{CH}_3\text{-CO}$, 2.04 H), 1.66 (m, - CH_2 -, 1.96 H), 1.35 (m, \ddot{u} , (- CH_2 -) $_5$, 12.62 H), 0.93 (m, \ddot{u} , - CH_3 , 3.74 H).

Methylacetat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 2.04 (m, - CH_3 , 1.28 H).

Methanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 4.76 (s, OH, 0.35 H)*, 3.33 (s, - CH_3 , 0.29 H)*

*(detektiert werden Restprotonen aus dem verwendeten CD_3OD : Hersteller deutero GmbH, Deuterierungsgrad laut Herstellerangabe 99.8%)

7.7.2.3 Katalyse mit Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (10 mol%)

In einem NMR-Röhrchen werden 30.8 mg* (0.0029 mmol) Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]_3$ in 0.5 ml CD_3OD gelöst. 0.043 ml (0.290 mmol) Octylacetat werden hinzugefügt und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur gerührt. Der durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelte Umsatz beträgt 98 mol% nach 20 Stunden Reaktionszeit. *(Waage: KERN ABT 220-5DM; max = 220/82 g; d = 0.1 mg/0.01 mg) Die zum Endpunkt anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ermittelten Verbindungen sind: 1-Octanol, Octylacetat, Methylacetat und Methanol mit den unten angegebenen Verschiebungswerten. Das molare Verhältnis von Octylacetat zu Octanol beträgt: 1 : 58.

1-Octanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 4.70 (s, \ddot{u} , OH, 15.51 H) 3.57 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, HO- CH_2 , 116.71 H), 1.56 (m, - CH_2 -, 120.49 H), 1.36 (m, \ddot{u} , (- CH_2 -) $_5$, 596.14 H), 0.94 (m, \ddot{u} , - CH_3 , 177.02 H).

1-Octylacetat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 4.10 (t, g, $J = 6.6$ Hz, O- CH_2 , 2 H), 2.08 (m, $\text{CH}_3\text{-CO}$, 6.30 H), 1.67 (m, - CH_2 -, 3.59 H), 1.36 (m, \ddot{u} , (- CH_2 -) $_5$, 596.14 H), 0.94 (m, \ddot{u} , - CH_3 , 177.02 H).

Methylacetat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 2.07 (m, - CH_3 , 156.47 H).

Experimenteller Teil

Methanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 4.70 (s, OH, 15.51 H)*, 3.33 (s, $-\text{CH}_3$, 13.89 H)*

*(detektiert werden Restprotonen aus dem verwendeten CD_3OD : Hersteller deutero GmbH, Deuterierungsgrad laut Herstellerangabe 99.8%)

7.7.2.4 Katalyse mit Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (1.3 mol%)

In einem NMR-Röhrchen werden 4.34 mg* (0.0040 mmol) Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]_3$ in 0.5 ml CD_3OD gelöst. 0.043 ml (0.290 mmol) Octylacetat werden hinzugefügt und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält einen NMR-detektierten Umsatz von 33 mol % nach 20 Stunden Reaktionszeit. *(Waage: Sartorius M2P; max = 2 g; d = 0.001 mg) Die zum Endpunkt anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums detektierten Verbindungen sind: 1-Octanol, Octylacetat, Methylacetat und Methanol mit den angegebenen Verschiebungswerten. Das molare Verhältnis von Octylacetat zu Octanol beträgt: 1 : 0.49.

1-Octanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 4.79 (s, OH, 0.31 H), 3.56 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, HO-CH_2 , 0.98 H), 1.56 (m, $-\text{CH}_2-$, 1.03 H), 1.36 (m, \ddot{u} , $(-\text{CH}_2-)_5$, 14.91 H), 0.94 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}_3$, 4.40 H).

1-Octylacetat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 4.10 (t, g, $J = 6.7$ Hz, O-CH_2 , 2 H), 2.03 (m, $\text{CH}_3\text{-CO}$, 2.71 H), 1.67 (m, $-\text{CH}_2-$, 1.03), 1.36 (m, \ddot{u} , $(-\text{CH}_2-)_5$, 14.91 H), 0.94 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}_3$, 4.40 H).

Methylacetat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 2.04 (m, $-\text{CH}_3$, 1.43 H).

Methanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 4.79 (s, OH, 0.31 H)*, 3.33 (s, $-\text{CH}_3$, 0.34 H)*

*(detektiert werden Restprotonen aus dem verwendeten CD_3OD : Hersteller deutero GmbH, Deuterierungsgrad laut Herstellerangabe 99.8%)

Experimenteller Teil

7.7.2.5 Katalyse mit Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (1.4 mol%)

In einem NMR-Röhrchen werden 4.43 mg* (0.0042 mmol) Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]_3$ in 0.5 ml CD_3OD gelöst. 0.043 ml (0.29 mmol) Octylacetat werden hinzugefügt und das Reaktionsgemisch bei 50 °C Ölbadtemperatur gerührt. Der durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelte Umsatz beträgt 98 mol% nach 20 Stunden Reaktionszeit. (3.5 h 53 mol%). *(Waage: Sartorius M2P; max = 2 g; d = 0.001 mg) Die zum Endpunkt anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums detektierten Verbindungen sind: 1-Octanol, Octylacetat, Methylacetat und Methanol mit den angegebenen Verschiebungswerten. Das molare Verhältnis von Octylacetat zu Octanol beträgt nach 20 Stunden: 1 : 41. (3.5 Stunden 1 : 0.89)

Nach 3.5 Stunden

1-Octanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 4.80 (s, OH, 0.39 H), 3.56 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, HO- CH_2 , 1.79 H), 1.56 (m, $-\text{CH}_2-$, 1.90 H), 1.35 (m, ü, $(-\text{CH}_2-)_5$, 19.10 H), 0.92 (m, ü, $-\text{CH}_3$, 5.62 H).

1-Octylacetat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 4.07 (t, g, $J = 6.7$ Hz, O- CH_2 , 2 H), 2.04 (m, CH_3 -CO, 2.72 H), 1.64 (m, $-\text{CH}_2-$, 2.05 H), 1.35 (m, ü, $(-\text{CH}_2-)_5$, 19.10 H), 0.92 (m, ü, $-\text{CH}_3$, 5.62 H).

Methylacetat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 2.03 (m, $-\text{CH}_3$, 2.48 H).

Methanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 4.80 (s, OH, 0.39 H)*, 3.33 (s, $-\text{CH}_3$, 0.47 H)*

*(detektiert werden Restprotonen aus dem verwendeten CD_3OD : Hersteller deutero GmbH, Deuterierungsgrad laut Herstellerangabe 99.8%)

Nach 20 h Stunden

1-Octanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 3.56 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, HO- CH_2 , 81.98 H), 1.56 (m, $-\text{CH}_2-$, 85.91 H), 1.35 (m, ü, $(-\text{CH}_2-)_5$, 426.47 H), 0.92 (m, ü, $-\text{CH}_3$, 123.25 H).

Experimenteller Teil

1-Octylacetat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 4.07 (t, g, $J = 6.7$ Hz, O- CH_2 , 2 H), 2.04 (m, CH_3 -CO), 1.64 (m, $-\text{C}_2-$, 2.52 H), 1.35 (m, \ddot{u} , ($-\text{CH}_2-$) $_5$, 426.47 H), 0.92 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}_3$, 123.25 H).

Methylacetat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 2.04 (m, $-\text{CH}_3$, 111.24 H).

Methanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 4.81 (s, OH, 9.13 H)*, 3.33 (m, $-\text{CH}_3$, 9.0 H)*

*(detektiert werden Restprotonen aus dem verwendeten CD_3OD : Hersteller deutero GmbH, Deuterierungsgrad laut Herstellerangabe 99.8%)

7.7.2.6 Katalyse mit Scandium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (1.3 mol%)

In einem NMR-Röhrchen werden 2.7 mg* (0.0028 mmol) Scandium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Sc}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]_3$ in 0.5 ml CD_3OD gelöst. 0.043 ml (0.290 mmol) Octylacetat werden hinzugefügt und das Reaktionsgemisch bei 50 °C Ölbadtemperatur gerührt. Der durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelte Umsatz beträgt 99 mol % nach 20 Stunden Reaktionszeit. (3.5 h 55 mol%). *(Waage: Sartorius M2P; max = 2 g; d = 0.001 mg). Die zum Endpunkt anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums detektierten Verbindungen sind: 1-Octanol, Octylacetat, Methylacetat und Methanol mit den angegebenen Verschiebungswerten. Das molare Verhältnis von Octylacetat zu Octanol beträgt nach 20 Stunden: 1 : 104.5. (3.5 Stunden 1 : 1.2)

Nach 3.5 Stunden

1-Octanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 4.83 (s, \ddot{u} , OH, 0.53 H), 3.55 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, HO- CH_2 , 2.36 H), 1.55 (m, $-\text{CH}_2-$, 2.52 H), 1.33 (m, \ddot{u} , ($-\text{CH}_2-$) $_5$, 22.26 H), 0.92 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}_3$, 6.67 H).

1-Octylacetat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 4.07 (t, g, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, O- CH_2 , 2 H), 2.04 (m, CH_3 -CO, 3.74 H), 1.64 (m, $-\text{CH}_2-$, 2.02 H), 1.33 (m, \ddot{u} , ($-\text{CH}_2-$) $_5$, 22.26 H), 0.92 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}_3$, 6.67 H).

Experimenteller Teil

Methylacetat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 2.03 (m, $-\text{CH}_3$, 2.90 H).

Methanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 4.83 (s, ü, OH, 0.53 H)*, 3.33 (m, $-\text{CH}_3$, 0.57 H)*

*(detektiert werden Restprotonen aus dem verwendeten CD_3OD : Hersteller deutero GmbH, Deuterierungsgrad laut Herstellerangabe 99.8%)

Nach 20 Stunden

1-Octanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 3.55 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, HO- CH_2 , 209.05 H), 1.54 (m, $-\text{CH}_2-$, 218.16 H), 1.35 (m, ü, $(-\text{CH}_2-)_5$, 1078.66 H), 0.92 (m, ü, $-\text{CH}_3$, 326.24 H).

1-Octylacetat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 4.07 (t, g, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, O- CH_2 , 2 H), 2.04 (m), 1.65 (m, $-\text{CH}_2-$, 3.49 H), 1.35 (m, ü, $(-\text{CH}_2-)_5$, 1078.66 H), 0.92 (m, ü, $-\text{CH}_3$, 326.24 H).

Methylacetat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 2.04 (m, $-\text{CH}_3$, 308.30 H).

Methanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 4.83 (s, ü, OH, 0.53 H)*, 3.33 (m, $-\text{CH}_3$, 0.57 H)*

*(detektiert werden Restprotonen aus dem verwendeten CD_3OD : Hersteller deutero GmbH, Deuterierungsgrad laut Herstellerangabe 99.8%)

7.7.2.7 Katalyse mit Yttrium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (1.4 mol%)

In einem NMR-Röhrchen werden 3.1 mg* (0.0031 mmol) Yttrium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Y}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]_3$ in 0.5 ml CD_3OD gelöst. 0.043 ml (0.29 mmol) Octylacetat werden hinzugefügt und das Reaktionsgemisch bei 50 °C Ölbadtemperatur gerührt. Der durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelte Umsatz beträgt 93 mol % nach 24 Stunden Reaktionszeit. (3.5 Stunden 66 mol%). *(Waage: Sartorius M2P; max = 2 g; d = 0.001 mg) Die zum Endpunkt anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums detektierten Verbindungen sind: 1-Octanol, Octylacetat, Methylacetat und Methanol mit den

Experimenteller Teil

angegebenen Verschiebungswerten. Das molare Verhältnis von Octylacetat zu Octanol beträgt nach 20 Stunden: 1 : 12.6. (3.5 Stunden 1 : 0.50)

Nach 3.5 h

1-Octanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösungsmittel: CD_3OD ; δ in ppm): 3.55 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, HO- CH_2 , 0.99 H), 1.54 (m, - CH_2 -, 1.06 H), 1.34 (m, $\ddot{\text{u}}$, (- CH_2 -) $_5$, 15.08 H), 0.92 (m, $\ddot{\text{u}}$, - CH_3 , 4.46 H).

1-Octylacetat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösungsmittel: CD_3OD ; δ in ppm): 4.06 (t, g, $J = 6.7$ Hz, O- CH_2 , 2 H), 2.03 (m, CH_3 -CO, 2.77 H), 1.64 (m, - CH_2 -, 2.02 H), 1.34 (m, $\ddot{\text{u}}$, (- CH_2 -) $_5$, 15.08 H), 0.92 (m, $\ddot{\text{u}}$, - CH_3 , 4.46 H).

Methylacetat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösungsmittel: CD_3OD ; δ in ppm): 2.03 (m, - CH_3 , 1.40 H).

Methanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösungsmittel: CD_3OD ; δ in ppm): 4.82 (s, $\ddot{\text{u}}$, OH, 0.38 H)*, 3.33 (m, - CH_3 , 0.37 H)*

*(detektiert werden Restprotonen aus dem verwendeten CD_3OD : Hersteller deutero GmbH, Deuterierungsgrad laut Herstellerangabe 99.8%)

Nach 24 h

1-Octanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösungsmittel: CD_3OD ; δ in ppm): 3.55 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, HO- CH_2 , 25.22 H), 1.54 (m, - CH_2 -, 26.62 H), 1.34 (m, $\ddot{\text{u}}$, (- CH_2 -) $_5$, 138.84 H), 0.92 (m, $\ddot{\text{u}}$, - CH_3 , 40.96 H).

1-Octylacetat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösungsmittel: CD_3OD ; δ in ppm): 4.06 (t, g, $J = 6.7$ Hz, O- CH_2 , 2 H), 2.03 (m, CH_3 -CO), 1.64 (m, - CH_2 -, 2.54 H), 1.34 (m, $\ddot{\text{u}}$, (- CH_2 -) $_5$, 138.84 H), 0.92 (m, $\ddot{\text{u}}$, - CH_3 , 40.96 H).

Methylacetat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösungsmittel: CD_3OD ; δ in ppm): 2.03 (m, - CH_3 , 38.15 H).

Experimenteller Teil

Methanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 4.82 (s, ü, OH, 0.30 H)*, 3.32 (m, $-\text{CH}_3$, 0.26 H)*

*(detektiert werden Restprotonen aus dem verwendeten CD_3OD : Hersteller deutero GmbH, Deuterierungsgrad laut Herstellerangabe 99.8%)

7.7.2.8 Katalyse ohne Katalysator

In einem NMR-Röhrchen werden 0.043 ml (0.290 mmol) 1-Octylacetat mit 0.5 ml CH_3OH versetzt und 20 Stunden bei 50 °C Ölbadtemperatur erwärmt. Der durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelte Umsatz beträgt nach 20 Stunden Reaktionszeit weniger als 1 %. Die zum Endpunkt anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums detektierten Verbindungen sind: 1-Octanol, Octylacetat, Methylacetat und Methanol mit den angegebenen Verschiebungswerten, jedoch hauptsächlich Octylacetat. Das molare Verhältnis von Octylacetat zu Octanol beträgt: 1232 : 1.

1-Octylacetat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 4.06 (t, g, $J = 6.7$ Hz, O-CH_2 , 2 H), 2.03 (m, $\text{CH}_3\text{-CO}$, 2.92 H), 1.63 (m, $-\text{CH}_2-$, 2.04 H), 1.34 (m, $(-\text{CH}_2-)_5$, 10.18 H), 0.91 (m, $-\text{CH}_3$, 2.98 H).

Methanol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3OD ; δ in ppm): 4.81 (s, ü, OH, 2.26 H)*, 3.33 (m, $-\text{CH}_3$, 2.45 H)*

*(detektiert werden Restprotonen aus dem verwendeten CD_3OD : Hersteller deutero GmbH, Deuterierungsgrad laut Herstellerangabe 99.8%)

7.7.3 Mukaiyama Aldol-Reaktion

7.7.3.1 Katalyse mit Lanthan(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.5 mol%)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0.026 g (0.025 mmol) Lanthan(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{La}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})_2]_3$, unter Rühren in 9 g (16.18 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluorethyl)-trifluorophosphat, [EMIM][FAP], suspendiert. Zu der Katalysatorsuspension werden 0.550 g (5.18 mmol) Benzaldehyd und 0.958 g (5.63 mmol) 1-Trimethyl-siloxycyclohexen hinzugefügt und 22 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Umsatz wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt und beträgt 91 mol %. Das molare Isomerenverhältnis von *syn*-2-

Experimenteller Teil

[Phenyl(trimethylsiloxy)methyl]cyclohexanon zu *anti*-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)-cyclohexanon beträgt 1 : 2.2 (¹H-NMR). Die zum Endpunkt anhand des ¹H-NMR-Spektrums detektierten Verbindungen sind *syn*-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexanon, *anti*-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexanon, Benzaldehyd, (Trimethylsiloxy)cyclohexen, Trimethylsilanol und [EMIM][FAP]. Das molare Verhältnis von Benzaldehyd zu *syn*-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexanon und *anti*-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexanon beträgt 1 : 3.3 : 7.4.

Reaktionsgemisch:

syn-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexanon

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.36 (m, ü, -CH=, 17.99 H), 5.30 (d, g, ³J_{H,H} = 4.8 Hz, -CH, 1 H), 2.56 (m, -CH, 1.66 H), 2.36 (m, ü, -CH₂-, 9.38 H), 1.68 (m, ü, -CH₂-, 24.52 H), 1.23 (m, ü, -CH₂-, 2.99 H), 0.03 (s, -O-C(CH₃)₃, 9.46 H).

anti-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexanon

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.36 (m, ü, -CH=, 17.99 H), 5.10 (d, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, -CH, 2.25 H), 2.68 (m, -CH, 2.79 H), 2.36 (m, ü, -CH₂-, 9.38 H), 1.68 (m, ü, -CH₂-, 24.52 H), 1.27 (m, ü, -CH₂-, 2.99 H), -0.03 (s, -O-C(CH₃)₃, 20.16 H).

[EMIM][FAP]

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 8.40 (s, N=CH-N, 10.17 H), 7.39 (s, -CH-CH-, 9.96 H), 7.34 (s, -CH-CH-, 9.54 H), 4.18 (q, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, -CH₂-CH₃, 22.33 H), 3.83 (s, -CH₃, 34.08 H), 1.48 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, -CH₂-CH₃, 33.82 H).

Benzaldehyd

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 10.04 (s, -CH=O, 0.30 H), 7.93 (d, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, -CH=, 0.85 H), 7.72 (m, -CH=, 0.59 H), 7.61 (t, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, -CH=, 1.18).

Trimethylsilyloxycyclohexen

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 4.87 (s, CH, 0.62 H), 1.68 (m, ü, CH, 24.52 H), 0.18 (s, (CH₃)₃, 5.15 H)

(CH₃)₃SiOH/((CH₃)₃Si)O

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 0.09 (s, -Si(CH₃)₃, 9H bzw. 18H), SiOH nicht detektiert.

Experimenteller Teil

7.7.3.2 Katalyse mit Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.5 mol%)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden unter Rühren 0.0208 g (0.020 mmol) Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{Ce}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})_2]_3$, in 8.57 g (15.41 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat [EMIM][FAP] suspendiert. Zu der Katalysatorsuspension werden 0.425 g (4.00 mmol) Benzaldehyd und 0.750 g (4.40 mmol) 1-(Trimethylsiloxy)cyclohexen zugegeben. Nach 22 Stunden Rühren bei Raumtemperatur ist Benzaldehyd zu 96 mol% umgesetzt. Die Extraktion erfolgt mit 3 x 20 ml n-Hexan und 20 ml Dichlormethan/n-Hexan (1:1, v:v). Die organischen Phasen werden vereinigt und die Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält 1.157 g 2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexanon als Rohprodukt. Die Hydrolyse erfolgt mit 10 ml einer Tetrahydrofuran-Wasser-Mischung (4:1, v:v). Durch Extraktion mit n-Hexan erhält man 0.732 g (3.6 mmol, 90 % der theoretischen Ausbeute) des Isomerengemisches von 2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$, als weißen Feststoff. Das Isomerenverhältnis von *syn*-2-(Hydroxyphenylmethyl)-cyclohexanon zu *anti*-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon beträgt 1 : 2 ($^1\text{H-NMR}$).

syn-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.36 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}=\text{}$, 13.95 H), 5.26 (t, g, $^3J_{\text{H,H}} = 3.8$ Hz, $-\text{CH-OH}$, 1.00 H), 3.25 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.9$ Hz, $-\text{OH}$, 0.99 H), 2.69 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}-$, 2.97 H), 2.39 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}_2-$, 5.95 H), 2.02 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}_2-$, 3.10 H), 1.65 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}_2-$, 13.34 H), 1.31 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}_2-$, 2.30 H).

anti-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.36 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}=\text{}$, 13.95 H), 4.83 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6, 3.4$ Hz, $-\text{CH-OH}$, 1.98 H), 3.78 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.4$ Hz, $-\text{OH}$, 1.90 H), 2.69 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}-$, 2.97 H), 2.39 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}_2-$, 5.95 H), 2.02 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}_2-$, 3.10 H), 1.65 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}_2-$, 13.34 H), 1.31 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}_2-$, 2.30 H).

Durchgang 2:

Zu der im Vakuum getrockneten Katalysatorlösung aus dem ersten Durchgang werden 0.426 g (4.00 mmol) Benzaldehyd und 0.734 g (4.31 mmol) 1-Trimethyl-siloxycyclohexen zugegeben. Nach 23 Stunden Rühren bei Raumtemperatur ist Benzaldehyd zu 98.5 % umgesetzt (bezogen auf die eingesetzte Menge Benzaldehyd). Die Extraktion erfolgt zweimal mit 15 ml Dichlormethan/n-Hexan (2:1, v:v) und dann zweimal mit 10 ml n-Hexan. Die organischen Phasen werden vereinigt und die Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält

Experimenteller Teil

1.098 g 2-(Phenyl-(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexan als Rohprodukt. Die Hydrolyse erfolgt mit einer Tetrahydrofuran-Wasser-Mischung (9:1, v:v). Durch Extraktion mit n-Hexan und Einengen bis zur Trockne im Vakuum erhält man 0.651 g (3.18 mmol, 80 %) des Isomerengemisch von 2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon, $C_{13}H_{16}O_2$, als weißen Feststoff. Das molare Isomerenverhältnis von *syn*-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon zu *anti*-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon beträgt 1 : 2.6 (1H -NMR).

syn-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon

1H -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.36 (m, \ddot{u} , -CH=, 17.28 H), 5.26 (t, g, $^3J_{H,H} = 3.7$ Hz, -CH-OH, 1.0 H), 3.27 (d, $^3J_{H,H} = 3.9$ Hz, -OH, 0.97 H), 2.69 (m, \ddot{u} , -CH-, 3.66 H), 2.38 (m, \ddot{u} , -CH₂-, 12.78 H), 2.01 (m, \ddot{u} , -CH₂-, 12.33 H), 1.66 (m, \ddot{u} , -CH₂-, 17.50 H), 1.31 (m, \ddot{u} , -CH₂-, 3.55 H).

anti-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon

1H -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.36 (m, \ddot{u} , -CH=, 17.28 H), 4.83 (dd, $^3J_{H,H} = 8.6$, 3.1 Hz, -CH-OH, 2.56H), 3.81 (d, $^3J_{H,H} = 3.2$ Hz, -OH, 2.40 H), 2.69 (m, \ddot{u} , -CH-, 3.66 H), 2.38 (m, \ddot{u} , -CH₂-, 12.78 H), 2.01 (m, \ddot{u} , -CH₂-, 12.33 H), 1.66 (m, \ddot{u} , -CH₂-, 17.50 H), 1.31 (m, \ddot{u} , -CH₂-, 3.55 H).

7.7.3.3 Katalyse mit Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.5 mol%)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0.0269 g (0.025 mmol) Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $Yb[(C_2F_5)_2P(O)_2]_3$, unter Rühren in 8.79 g (15.80 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tris(penta-fluorethyl)trifluorophosphat, [EMIM][FAP], suspendiert. Zu der Katalysator-suspension werden 0.532 g (5.01 mmol) Benzaldehyd und 1.022 g (6.00 mmol) 1-Trimethylsilyloxycyclohexen zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Umsatz wird durch 1H -NMR-Spektroskopie ermittelt und beträgt über 99 mol%. Die zum Endpunkt anhand des 1H -NMR-Spektrums detektierten Verbindungen sind *syn*-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexanon, *anti*-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)-methyl)cyclohexanon, Benzaldehyd, (Trimethylsiloxy)cyclohexen, Trimethylsilan und [EMIM][FAP]. Das molare Verhältnis von Benzaldehyd zu *syn*-2-(Phenyl(trimethyl-siloxy)methyl)cyclohexanon und *anti*-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)-methyl)cyclohexanon beträgt 1 : 97 : 205.

Experimenteller Teil

syn-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexanon

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.33 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}=\text{}$, 14.81 H), 5.30 (d, g, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Hz, $-\text{CH}$, 1 H), 2.57 (m, $-\text{CH}$, 1.14 H), 2.35 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}_2-$, 8.05 H), 1.74 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}_2-$, 22.11 H), 1.27 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}_2-$, 2.83 H), 0.03 (s, $-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 9.00 H).

anti-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexanon

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.33 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}=\text{}$, 14.81 H), 5.10 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, $-\text{CH}$, 2.13 H), 2.68 (m, $-\text{CH}$, 2.43 H), 2.35 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}_2-$, 8.05 H), 1.74 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}_2-$, 22.11 H), 1.27 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}_2-$, 2.83 H), -0.03 (s, $-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 18.89 H).

[EMIM][FAP]

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 8.40 (s, $\text{N}=\text{CH}-\text{N}$, 9.45 H), 7.39 (s, $-\text{CH}-\text{CH}-$, 9.52 H), 7.36 (s, $-\text{CH}-\text{CH}-$, 7.80 H), 4.18 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 20.08 H), 3.84 (s, $-\text{CH}_3$, 30.40 H), 1.48 (t, $J = 7.3$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 32.16 H).

Trimethylsilyloxycyclohexen

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 4.87 (s, CH, 0.26 H), 1.68 (m, \ddot{u} , CH, 22.11 H), 0.18 (s, $(\text{CH}_3)_3$, 2.47 H)

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}/((\text{CH}_3)_3\text{Si})\text{O}$

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 0.09 (s, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 3.77 H), SiOH nicht detektiert.

7.7.3.4 Katalyse mit Yttrium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.5 mol%)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0.025 g (0.025 mmol) Yttrium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Y}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$ unter Rühren in 9 g (16.18 mmol) [EMIM][FAP] suspendiert. Zu der Suspension werden 0.538 g (5.07 mmol) Benzaldehyd und 0.945 g (5.55 mmol) 1-(Trimethylsiloxy)cyclohexen zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 120 Minuten bei 50 °C Ölbadtemperatur gerührt. Der ermittelte Umsatz durch ^1H -Spektrometrie beträgt nach 75 Minuten 88 % und nach 120 Minuten 97 %. Der Ansatz wird zweimal mit 15 ml Dichlormethan/*n*-Hexan (1:2, v:v) und zweimal mit 10 ml *n*-Hexan extrahiert. Die Lösemittelphasen werden vereinigt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält 1.433 g 2-Phenyl(trimethylsiloxy)methylcyclohexan $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}$ als Rohprodukt. Die Hydrolyse erfolgt mit einer Tetrahydrofuran-Wasser-Mischung (10:1, v:v). Durch Extraktion von 2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$ mit *n*-Hexan und Einengen bis zur Trockne im Vakuum erhält man 0.983 g (4.81 mmol, 95 %) weißen

Experimenteller Teil

Feststoff. Das Isomerenverhältnis von *syn*-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon zu *anti*-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon beträgt 30:70 (NMR).

Isomerengemisch:

syn-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon

¹H-NMR (Lösemittel: Dioxan; δ in ppm): 7.29 (m, ü, -CH=, 16.13 H), 5.31 (t, ³J_{H,H} = 3.2 Hz, -CH-OH, 1.0 H), 3.89 (d, ³J_{H,H} = 3.8 Hz, -OH, 0.99 H), 2.50 (m, -CH-, 1.06 H), 2.36 (m, -CH₂-, 6.54), 1.97 (m, ü, -CH₂-, 3.36 H), 1.66 (m, ü, -CH₂-, 14.46 H), 1.24 (m, ü, -CH₂-, 2.42 H).

anti-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon

¹H-NMR (Lösemittel: Dioxan; δ in ppm): 7.29 (m, ü, -CH=, 16.13 H), 4.86 (dd, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, 3.5 Hz, -CH-OH, 2.27 H), 4.13 (d, ³J_{H,H} = 3.5 Hz, -OH, 2.20 H), 2.61 (m, -CH-, 1.06 H), 2.36 (m, -CH₂-, 6.54), 1.97 (m, ü, -CH₂-, 3.36 H), 1.66 (m, ü, -CH₂-, 14.46 H), 1.24 (m, ü, -CH₂-, 2.42 H).

Elementaranalyse

Theoretisch (%): C (76.4) und H (7.9)

Experimentell (%): C (76.3) und H (8.0)

C₁₃H₁₆O₂.

7.7.3.5 Katalyse mit Scandium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.5 mol%)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0.0240 g (0.051 mmol) Scandium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] Sc[(C₂F₅)₂PO₂]₃ unter Rühren in 8.4 g (15.10 mmol) [EMIM][FAP] suspendiert. Zu der Suspension werden 0.528 g (4.98 mmol) Benzaldehyd und 0.969 g (5.69 mmol) 1-(Trimethylsiloxy)cyclohexen zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 105 min auf 50 °C gerührt. Der Umsatz wird durch ¹H-NMR-Spektrometrie ermittelt und beträgt 99 %.

Die Extraktion erfolgt mit 2 x 15 ml Dichlormethan/*n*-Hexan (1:2, v:v) extrahiert und 10 ml *n*-Hexan. Die organischen Phasen werden vereinigt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Es können 1.37 g Rohprodukt isoliert werden. Die Hydrolyse erfolgt mit 11 ml Tetrahydrofuran/Wasser (10:1, v:v) über mehrere Tage. Nach vollständiger Hydrolyse wird das THF/H₂O-Gemisch im Vakuum entfernt. Durch Extraktion von 2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon C₁₃H₁₆O₂ mit *n*-Hexan und Einengen bis zur Trockne im Vakuum erhält man 0.889 g (4.35 mmol, 87.5 %) eines weißen Feststoffes. Das

Experimenteller Teil

Isomerenverhältnis von *syn*-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon zu *anti*-2-(Hydroxyphenylmethyl)-cyclohexanon beträgt 37:63 (NMR).

Isomerengemisch:

syn-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.36 (m, ü, -CH=, 13.93 H), 5.26 (t, g, ³J_{H,H} = 3.8 Hz, -CH-OH, 1.0 H), 3.25 (d, ³J_{H,H} = 3.9 Hz, -OH, 0.97 H), 2.69 (m, ü, -CH-, 3.01 H), 2.39 (m, ü, -CH₂-, 6.01 H), 2.02 (m, ü, -CH₂-, 3.87 H), 1.66 (m, ü, -CH₂-, 13.76 H), 1.31 (m, ü, -CH₂-, 2.23 H).

anti-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.36 (m, ü, -CH=, 13.93 H), 4.83 (dd, ³J_{H,H} = 8.6, 3.4 Hz, -CH-OH, 2.04 H), 3.81 (d, ³J_{H,H} = 3.3 Hz, -OH, 1.91 H), 2.69 (m, ü, -CH-, 3.01 H), 2.39 (m, ü, -CH₂-, 6.01 H), 2.02 (m, ü, -CH₂-, 3.87 H), 1.66 (m, ü, -CH₂-, 13.76 H), 1.31 (m, ü, -CH₂-, 2.23 H).

7.7.3.6 Katalyse mit Lanthan(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.5 mol%)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0.0261 g (0.025 mmol) Lanthan(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] La[(C₂F₅)₂PO₂]₃ unter Rühren in 9.2 g (16.54 mmol) [EMIM][FAP] suspendiert. Zu der Katalysatorsuspension werden 0.529 g (4.98 mmol) Benzaldehyd und 0.938 g (5.51 mmol) 1-(Trimethylsiloxy)cyclohexen zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 105 Minuten auf 50 °C Ölbadtemperatur gerührt. Der im ¹H-NMR-Spektrum ermittelte Umsatz beträgt 99.4 %. Nach Abschluss der Reaktion wird 2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexanon mit 10 ml Chloroform extrahiert. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt. Die Hydrolyse erfolgt mit einer Tetrahydrofuran-Wasser-Mischung (10:1, v:v). Durch Extraktion von 2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon C₁₃H₁₆O₂ mit *n*-Hexan und Einengen bis zur Trockne im Vakuum erhält man 0.904 g (4.43 mmol, 89 %) eines weißen Feststoffes. Das Isomerenverhältnis von *syn*-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon zu *anti*-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon beträgt 30:70 (NMR).

¹H-NMR des Isomerengemisches:

Experimenteller Teil

syn-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.36 (m, ü, -CH=, 19.99 H), 5.25 (t, g, ³J_{H,H} = 3.8 Hz, -CH-OH, 1.0 H), 3.38 (d, ³J_{H,H} = 3.3 Hz, -OH, 1.32 H), 2.69 (m, ü, -CH-, 2.17 H), 2.41 (m, ü, -CH₂-, 12.09 H), 2.00 (m, ü, -CH₂-, 5.48 H), 1.61 (m, ü, -CH₂-, 23.70 H), 1.32 (m, ü, -CH₂-, 3.95 H).

anti-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.36 (m, ü, -CH=, 19.99 H), 4.83 (dd, ³J_{H,H} = 8.6, 3.4 Hz, -CH-OH, 2.56 H), 3.83 (d, ³J_{H,H} = 3.9 Hz, -OH, 3.18 H), 2.69 (m, ü, -CH-, 2.17 H), 2.41 (m, ü, -CH₂-, 12.09 H), 2.00 (m, ü, -CH₂-, 5.48 H), 1.61 (m, ü, -CH₂-, 23.70 H), 1.32 (m, ü, -CH₂-, 3.95 H).

7.7.3.7 Katalyse mit Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.5 mol%)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0.0288 g (0.028 mmol) Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] Ce[(C₂F₅)₂PO₂]₃ unter Rühren in 9.2 g (16.54 mmol) [EMIM][FAP] suspendiert. Zu der Katalysatorsuspension werden 0.581 g (5.47 mmol) Benzaldehyd und 0.976 g (5.73 mmol) 1-(Trimethylsiloxy)cyclohexen hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird für 120 min auf 50 °C gerührt. Der Umsatz wird durch ¹H-NMR-Spektrometrie ermittelt und beträgt 87.1 %. Die Extraktion erfolgt mit 2 x 15 ml Dichlormethan/*n*-Hexan (1:2, v:v) und 10 ml *n*-Hexan. Die organischen Phasen werden vereinigt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Die Hydrolyse erfolgt mit 11 ml Tetrahydrofuran/Wasser (10:1, v:v) über mehrere Tage. Nach vollständiger Hydrolyse wird das THF/H₂O-Gemisch im Vakuum entfernt. Durch Extraktion von 2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon C₁₃H₁₆O₂ mit *n*-Hexan erhält man 0.967 g (4.73 mmol, 86 %) eines weißen Feststoffes. Das Isomerenverhältnis von *syn*-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon zu *anti*-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon beträgt 37:63 (NMR).

Isomerengemisch:

syn-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.36 (m, ü, -CH=, 13.16 H), 5.26 (t, g, ³J_{H,H} = 3.8 Hz, -CH-OH, 1.0 H), 3.26 (d, ³J_{H,H} = 3.9 Hz, -OH, 0.96 H), 2.69 (m, ü, -CH-, 2.63 H), 2.38 (m, ü, -CH₂-, 5.43 H), 2.01 (m, ü, -CH₂-, 2.39 H), 1.66 (m, ü, -CH₂-, 12.48 H), 1.31 (m, ü, -CH₂-, 1.93 H).

Experimenteller Teil

anti-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.36 (m, ü, -CH=, 13.16 H), 4.83 (dd, ³J_{H,H} = 8.6, 3.4 Hz, -CH-OH, 1.65 H), 3.81 (d, ³J_{H,H} = 3.4 Hz, -OH, 1.62 H), 2.69 (m, ü, -CH-, 2.63 H), 2.38 (m, ü, -CH₂-, 5.43 H), 2.01 (m, ü, -CH₂-, 2.39 H), 1.66 (m, ü, -CH₂-, 12.48 H), 1.31 (m, ü, -CH₂-, 1.93 H).

7.7.3.8 Katalyse mit Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.5 mol%)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0.0269 g (0.025 mmol) Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] Yb[(C₂F₅)₂PO₂]₃ unter Rühren in 8.7 g (15.64 mmol) [EMIM][FAP] suspendiert. Zu der Katalysatorsuspension werden 0.531 g (5.00 mmol) Benzaldehyd und 0.907 g (5.33 mmol) 1-(Trimethylsiloxy)cyclohexen zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 30 Minuten bei 50 °C gerührt. Der Umsatz wird durch ¹H-NMR-Spektrometrie ermittelt und beträgt 98 %. Das Isomerenverhältnis von *syn*-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexan zu *anti*-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexan beträgt 32:68 (NMR). Nach Abschluss der Reaktion wird das Reaktionsgemisch durch Zugabe von 0.3 ml Wasser über Nacht hydrolysiert. Das Rohprodukt wird mit 2 x 15 ml Dichlormethan/*n*-Hexan (1:2, v:v) und 10 ml *n*-Hexan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und die Lösemittel im Vakuum entfernt. Durch Extraktion von 2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon C₁₃H₁₆O₂ mit *n*-Hexan und Einengen bis zur Trockne im Vakuum erhält man 0.916 g (4.48 mmol, 89.6 %) eines weißen Feststoffes. Das Isomerenverhältnis von *syn*-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon zu *anti*-2-(Hydroxyphenylmethyl)-cyclohexanon beträgt 46:54 (NMR).

Isomerengemisch:

syn-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.31 (m, ü, -CH=, 10.54 H), 5.26 (t, g, ³J_{H,H} = 3.8 Hz, -CH-OH, 1.00 H), 3.26 (d, ³J_{H,H} = 3.7 Hz, -OH, 0.97 H), 2.69 (m, ü, -CH-, 2.17 H), 2.39 (m, ü, -CH₂-, 4.44 H), 2.01 (m, ü, -CH₂-, 2.09 H), 1.67 (m, ü, -CH₂-, 1.68 H), 1.31 (m, ü, -CH₂-, 1.32 H).

Experimenteller Teil

anti-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.31 (m, ü, -CH=, 10.54 H), 4.83 (dd, ³J_{H,H} = 8.6, 3.3 Hz, -CH-OH, 1.16 H), 3.79 (d, ³J_{H,H} = 3.1 Hz, -OH, 1.12 H), 2.69 (m, ü, -CH-, 2.17 H), 2.39 (m, ü, -CH₂-, 4.44 H), 2.01 (m, ü, -CH₂-, 2.09 H), 1.67 (m, ü, -CH₂-, 1.68 H), 1.31 (m, ü, -CH₂-, 1.32 H).

7.7.3.9 Katalyse mit Ytterbium(III)-tris[trifluormethansulfonat] (0.5 mol%)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden unter Rühren 0.00806 g (0.013 mmol) Ytterbium(III)-tris[trifluormethansulfonat] Yb[(CF₃SO₃)₃] in 1.82 g (3.27 mmol) [EMIM][FAP] suspendiert. Zu der Katalysatorsuspension werden 0.291 g (2.74 mmol) Benzaldehyd und 0.468 g (2.75 mmol) 1-(Trimethylsiloxy)cyclohexen zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 30 Minuten bei 50 °C gerührt. Der Umsatz wird durch ¹H-NMR-Spektrometrie ermittelt und beträgt nach 30 min Reaktionszeit 89.4 %. Durch Wasserspuren erfolgt bereits während der Reaktion eine 50 %ige Hydrolyse von 2-Phenyl(trimethylsiloxy)methylcyclohexanon zu 2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon. Das Isomerenverhältnis von *syn*- zu *anti*-Verbindungen beträgt 47:53 (NMR)

syn-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexanon

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.36 (m, ü, -CH=, 16.96 H), 5.30 (d, g, ³J_{H,H} = 4.8 Hz, -CH, 1 H), 2.57 (m, -CH, 1.29 H), 2.35 (m, ü, -CH₂-, 8.38 H), 1.70 (m, ü, -CH₂-, 22.76 H), 1.28 (m, ü, -CH₂-, 3.80 H), 0.03 (s, -O-C(CH₃)₃, 9.33 H).

anti-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexanon

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.36 (m, ü, -CH=, 16.96 H), 5.10 (d, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, -CH, 0.58 H), 2.69 (m, ü, -CH, 2.65 H), 2.35 (m, ü, -CH₂-, 8.38 H), 1.70 (m, ü, -CH₂-, 22.76 H), 1.28 (m, ü, -CH₂-, 3.80 H), -0.03 (s, -O-C(CH₃)₃, 5.18 H).

syn-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.36 (m, ü, -CH=, 16.96 H), 5.26 (t, ³J_{H,H} = 3.8 Hz, -CH-OH, 0.27 H), 3.25 (d, ³J_{H,H} = 3.7 Hz, -CH-, 0.29 H), 2.69 (m, ü, -OH, 2.65 H), 2.35 (m, ü, -CH₂-, 8.38 H), 2.09 (m, -CH₂-, 3.49 H), 1.70 (m, ü, -CH₂-, 22.76 H), 1.28 (m, ü, -CH₂-, 3.80 H).

Experimenteller Teil

anti-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.36 (m, ü, -CH=, 16.96 H), 4.85 (dm, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, -CH-OH, 1.26 H), 3.75 (d, ³J_{H,H} = 3.1 Hz, -CH-, 1.24 H), 2.69 (m, ü, -OH, 2.65 H), 2.35 (m, ü, -CH₂-, 8.39 H), 2.09 (m, -CH₂-, 3.49 H), 1.70 (m, ü, -CH₂-, 22.76 H), 1.28 (m, ü, -CH₂-, 3.80 H).

[EMIM][FAP]

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 8.41 (s, N=CH-N, 5.21 H), 7.39 (s, -CH-CH-, 5.83 H), 7.36 (s, -CH-CH-, 5.37 H), 4.18 (q, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, -CH₂-CH₃, 11.29 H), 3.83 (s, -CH₃, 16.94 H), 1.48 (t, J=7.3 Hz, -CH₂-CH₃, 19.83 H).

Benzaldehyd

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 10.03 (s, -CH=O, 0.37 H), 7.93 (m, -CH=, 0.75 H), 7.71 (m, -CH=, 0.37 H), 7.61 (m, -CH=, 0.91 H).

(CH₃)₃SiOH/((CH₃)₃Si)O

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 0.09 (s, -Si(CH₃)₃, 40.88 H), SiOH nicht detektiert.

7.7.3.10 Katalyse mit Praseodym(III)-tris[trifluormethansulfonat] (0.5 mol%)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden unter Rühren 0.00154 g (0.026 mmol) Praseodym(III)-tris[trifluormethansulfonat] Pr[(CF₃SO₃)₃] in 8.422 g (15.14 mmol) [EMIM][FAP] suspendiert. Zu der Katalysatorsuspension werden 0.536 g (5.05 mmol) Benzaldehyd und 0.908 g (5.33 mmol) 1-(Trimethylsiloxy)cyclohexen zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 3.5 Stunden bei 50 °C gerührt. Der durch ¹H-NMR-Spektrometrie ermittelte Umsatz beträgt nach 3.5 Stunden Reaktionszeit 84 %. Das Isomerenverhältnis von *syn*-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexan zu *anti*-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)-cyclohexan beträgt 47:53 (NMR).

Reaktionsgemisch:

syn-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexanon

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.36 (m, ü, -CH=, 13 H), 5.30 (d, g, ³J_{H,H} = 4.8 Hz, -CH, 1 H), 2.57 (m, -CH, 1.41 H), 2.36 (m, ü, -CH₂-, 9.66 H), 1.74 (m, ü, -CH₂-, 21.66 H), 1.27 (m, ü, -CH₂-, 2.02 H), 0.03 (s, -O-C(CH₃)₃, 9.05 H).

Experimenteller Teil

anti-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexanon

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.36 (m, ü, -CH=, 13 H), 5.10 (d, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, -CH, 1.11 H), 2.68 (m, -CH, 1.70 H), 2.36 (m, ü, -CH₂-, 9.66 H), 1.74 (m, ü, -CH₂-, 21.66 H), 1.27 (m, ü, -CH₂-, 2.02 H), -0.03 (s, -O-C(CH₃)₃, 9.64 H).

[EMIM][FAP]

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 8.40 (s, N=CH-N, 11.36 H), 7.39 (s, -CH-CH-, 12.22 H), 7.34 (s, ü, -CH-CH-, 15.20 H), 4.18 (q, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, -CH₂-CH₃, 24.47 H), 3.84 (s, -CH₃, 36.98 H), 1.48 (t, J=7.3 Hz, -CH₂-CH₃, 38.05 H).

Benzaldehyd

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 10.04 (s, -CH=O, 0.42 H), 7.93 (m, -CH=, 0.88 H), 7.71 (m, -CH=, 0.43 H), 7.61 (m, -CH=, 1.01).

(CH₃)₃SiOH/((CH₃)₃Si)O

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 0.09 (s, -Si(CH₃)₃, 7.24 H), SiOH nicht detektiert.

7.7.3.11 Katalyse ohne Katalysator bei Raumtemperatur

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0.939 g (5.51 mmol) 1-Trimethylsilyloxycyclohexen und 0.533 g (5.02 mmol) Benzaldehyd in 10.44 g (18.76 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat [EMIM][FAP] gelöst und bei Raumtemperatur 8 Tage lang gerührt. Die Extraktion von 2-Phenyl(trimethylsiloxy)methylcyclohexanon (Isomerengemisch) erfolgt mit 2 x 10 ml n-Hexan und Einengen bis zur Trockne im Vakuum. 1.11 g (4.03 mmol, 82.2 % der theoretischen Ausbeute) des Isomerengemisches (*syn/anti*) von 2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexanon können als farblose Flüssigkeit erhalten werden. Das Isomerenverhältnis von *syn*-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexanon zu *anti*-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexanon beträgt 1 : 2.1 (¹H-NMR). Das ¹H-NMR-Spektrum der isolierten Substanz entspricht dem des Isomerengemisches von *syn*-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexanon und *anti*-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexanon.

Experimenteller Teil

syn-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexan

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm: 7.33 (m, ü, -CH=, 15.79 H), 5.31 (d, g, ³J_{H,H} = 4.7 Hz, -CH, 1 H), 2.57 (m, -CH, 1.03 H), 2.35 (m, ü, -CH₂-, 6.75 H), 1.81 (m, ü, -CH₂-, 11.66 H), 1.55 (m, ü, -CH₂-, 5.88 H), 1.24 (m, ü, -CH₂-, 2.20 H), 0.03 (s, -O-Si(CH₃)₃, 9.18 H).

anti-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexan

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm: 7.33 (m, ü, -CH=, 15.79 H), 5.10 (d, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, -CH, 2.10 H), 2.68 (m, -CH, 2.15 H), 2.35 (m, ü, -CH₂-, 6.75 H), 1.81 (m, ü, -CH₂-, 11.66 H), 1.55 (m, ü, -CH₂-, 5.88 H), 1.24 (m, ü, -CH₂-, 2.20 H), -0.03 (s, -O-Si(CH₃)₃, 18.87 H).

7.7.3.12 Katalyse ohne Katalysator bei 50 °C

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0.938 g (5.51 mmol) 1-Trimethylsilylcyclohexan und 0.509 g (4.80 mmol) Benzaldehyd in 5.12 g (9.21 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat [EMIM][FAP] gelöst und bei 50 °C 6 Stunden gerührt. Der durch ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelte Umsatz zu 2-Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexanon (Isomerengemisch) beträgt nach 6 Stunden Reaktionszeit 90 mol%. Das Isomerenverhältnis von *syn*-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexanon zu *anti*-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexanon beträgt 1 : 2 (¹H-NMR). Das Isomerenverhältnis von *syn*-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexanon zu *anti*-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexanon beträgt 1 : 2 (¹H-NMR). Der Ansatz wird dreimal mit 10 ml Chloroform extrahiert. Die Lösemittelphasen werden vereinigt und bei 25°C und 0.1 Pa bis zur Trockne eingedunstet. Es können 1.194 g Rohprodukt erhalten werden, welches im nächsten Schritt durch Extraktion mit 2 x 20 ml *n*-Hexan aufgereinigt wird. Durch Einengen der *n*-Hexan-Phase bei 25°C und 0.1 Pa bis zur Trockne wird das Produkt als Reinsubstanz erhalten. Die Hydrolyse erfolgt mit 10 ml Tetrahydrofuran/Wasser-Mischung (10 : 1, v : v). 0.834 g (4.083 mmol, 85% der theoretischen Ausbeute) des Isomerengemisches von 2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon können durch Einengen bis zur Trockne als weißer Feststoff erhalten werden. Das molare Isomerenverhältnis von *syn*-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon zu *anti*-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon beträgt 1 : 1.75 (¹H-NMR). Das ¹H-NMR-Spektrum der isolierten Substanz entspricht dem des Isomerengemisches von *syn*-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon und *anti*-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon.

Experimenteller Teil

syn-2-(Phenyl(trimethylsiloxy)methyl)cyclohexan

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.35 (m, ü, -CH=, 13.52 H), 5.26 (t, ³J_{H,H} = 3.8 Hz, -CH-OH, 1 H), 3.25 (d, ³J_{H,H} = 3.9 Hz, -CH-, 0.89 H), 2.69 (m, ü, -OH, 2.67 H), 2.39 (m, ü, -CH₂-, 5.66 H), 2.01 (m, -CH₂-, 3.96 H), 1.67 (m, ü, -CH₂-, 13.50 H), 1.31 (m, ü, -CH₂-, 2.05H).

anti-2-(Hydroxyphenylmethyl)cyclohexanon

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.36 (m, ü, -CH=, 13.52 H), 4.83 (dm, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 3.4 Hz, -CH-OH, 1.68 H), 3.78 (d, ³J_{H,H} = 3.4 Hz, -CH-, 1.61H), 2.69 (m, ü, -OH, 2.67 H), 2.39 (m, ü, -CH₂-, 5.66 H), 2.01 (m, -CH₂-, 3.96 H), 1.67 (m, ü, -CH₂-, 13.50 H), 1.31 (m, ü, -CH₂-, 2.05H).

7.7.4 Friedel-Crafts-Alkylierung an Anisol

7.7.4.1 Herstellung von Cyclohexylmethansulfonat^[140]

Zu einer gerührten Lösung von 60.14 g (0.60 mol) Cyclohexanol und 60.93 g (0.60 mol) Triethylamin in 400 ml Diethylether werden bei -15 bis -20 °C 68.83 g (0.60 mol) Mesylchlorid in 150 ml Diethylether langsam tropfenweise zugegeben. Die Reaktionslösung lässt man auf 0 °C aufwärmen und anschließend wird für 1 Stunde bei 25 °C gerührt. Die Mischung wird mit destilliertem Wasser, 1 M HCl und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Der Diethylether wird abdestilliert und das erhaltene Cyclohexylmethansulfonat im Vakuum getrocknet. Es werden 97.372 g (0.54 mol, 91%) Cyclohexylmethansulfonat als klare Flüssigkeit isoliert

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN, δ in ppm): 4.61 (m, -CH-, 1 H), 3.02 (s, -CH₃, 3.19 H), 1.74 (m, -CH₂-, 2.21 H), 1.58 (m, -CH₂-, 3.19 H), 1.41 (m, -CH₂-, 2.13 H), 1.30 (m, -CH₂-, 1.12 H).

7.7.4.2 Katalyse mit Ytterbium(III)-tris[trifluormethansulfonat] (10mol%)

Zu 1.088 g (6.11 mmol) Cyclohexylmethansulfonat und 0.946 g Anisol (8.75 mmol) werden 0.349 g (0.56 mmol) Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] Yb[(C₂F₅)₂PO₂]₃ und 12.70 g 1,2-Dichlorethan hinzugefügt. Die erhaltene Suspension wird 3 Stunden bei 80 °C erwärmt. Das Lösemittel 1,2-Dichlorethan wird im Vakuum entfernt. Als Rückstand erhält man ein zweiphasiges System. Die obere Phase besteht fast ausschließlich aus Methansulfonsäure mit Spuren der Produkte und die untere Phase aus den Produkten. Die

Experimenteller Teil

untere Phase entspricht mit 0.523 g ungefähr 50% der theoretischen Ausbeute. Beide Phasen werden mit H₂O und Diethylether extrahiert.

Aus dem erhaltenen Isomerengemisch können bei 0.1 Pa und 35 °C verschiedene Fraktionen in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle abkondensiert werden. Als weißer Feststoff scheidet sich 1-Cyclohexyl-4-methoxybenzol an den Glaswänden ab. Im Kondensat liegen beide monosubstituierten Regio-Isomere vor und im Rückstand der Kondensation können beide disubstituierten Isomere mittels ¹H-NMR-Spektrometrie ermittelt werden. Das Verhältnis zwischen den isolierten Isomeren kann nicht bestimmt werden.

1-Cyclohexyl-4-methoxybenzol (para, A)

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN ; δ in ppm): 7.14 (m, -CH=, 1.49 H), 6.84 (m, -CH=, 0.78 H), 3.75 (s, -CH₃, 1.16 H), 2.46 (m, -CH-, 0.40 H), 1.76 (m, ü, -CH₂-, 7.20 H), 1.34 (m, ü, -CH₂-, 7.20 H).

1-Cyclohexyl-2-methoxybenzol (ortho, B)

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.18 (m, -CH=, 1.2 H), 6.90 (m, -CH=, 1.93 H), 3.79 (s, -CH₃, 3 H), 2.94 (m, -CH-, 0.96 H), 1.76 (m, ü, -CH₂-, 7.20 H), 1.34 (m, ü, -CH₂-, 7.20 H).

MS (ortho/para) (GC-MS / EI; t_R = 6.90/7.31 min.): m/z (%) = 190 [M]⁺(100), 175(10), 161(7), 147(98), 134(32), 121(52), 108(10), 91(51), 77(11), 55(12), 41(26).

(4-Methoxy-1,3,-phenylen)dicyclohexane (ortho/para, C)

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN ; δ in ppm): 7.03 (m, -CH=, 2.25 H), 6.80 (m, -CH=, 1.21 H), 3.76 (s, -CH₃, 3.0 H), 2.91 (s, ü, -CH-, 1.33 H), 2.44 (m, ü, -CH-, 1.02 H), 1.78 (m, ü, -CH₂-, 12.16 H), 1.35 (m, ü, -CH₂-, 12.34 H).

(2-Methoxy-1,3,-phenylen)dicyclohexane (ortho/ortho, D)

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN ; δ in ppm): 7.03 (m, -CH=, 2.25 H), 6.80 (m, -CH=, 1.21 H), 3.68 (s, -CH₃, 0.42 H), 2.91 (s, ü, -CH-, 1.33 H), 2.44 (m, ü, -CH-, 1.02 H), 1.78 (m, ü, -CH₂-, 12.16 H), 1.35 (m, ü, -CH₂-, 12.34 H).

7.7.4.3 Katalyse mit Lanthan(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (10 mol%)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0.292 g (0.28 mmol) Lanthan(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] La[(C₂F₅)₂PO₂]₃ in 12.54 g 1,2-Dichlorethan suspendiert. 0.509 g (2.86 mmol) Cyclohexylmethansulfonat und 0.500 g (4.62 mmol) Anisol werden hinzugefügt und 4 Stunden bei 80 °C Ölbadtemperatur gerührt. Der

Experimenteller Teil

Umsatz wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometrie ermittelt und beträgt 99 %. Das Isomerengemisch kann mit der Zusammensetzung 19.1 (A): 54.3 (B): 18.5 (C): 4.3 (D): 3.8 (E) bestimmt werden. Nach weiterer Zugabe von Cyclohexylmethansulfonat (2.696 g; 15.13 mmol) und erwärmen auf 80 °C Ölbadtemperatur erfolgt eine vollständige Umsetzung zu 2-Methoxy-1,3,5-tris(cyclohexyl)benzol (E). Das Reaktionsgemisch wird mit Dichlormethan versetzt und mit 3 x 5 ml H_2O ausgeschüttelt. Die organische Phase wird im Vakuum bis zur Trockne eingengt. 2-Methoxy-1,3,5-tris(cyclohexyl)benzol (E) kann (1.50 g; 4.22 mmol, 90 %) als gelber Feststoff erhalten werden.

(2-Methoxybenzen-1,3,5-triyl)tricyclohexan

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CDCl_3 ; δ in ppm): 6.89 (s, $-\text{CH}=\text{}$ 2 H), 3.70 (s, $-\text{CH}_3$, 2.84 H), 2.90 (m, $-\text{CH}-$, 2.0 H), 2.43 (m, $-\text{CH}-$, 1.19 H), 1.82 (m, $-\text{CH}_2-$, 15.05 H), 1.34 (m, $-\text{CH}_2-$, 15.25 H).

Elementaranalyse

Theoretisch (%): C (84.69) und H (10.80)

Experimentell (%): C (84.64) und H (10.88)

$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}$.

Schmelzpunkt: 140°C

7.7.4.4 Katalyse mit Yttrium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (11 mol%)

Zunächst werden in einem 25 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr 0.139 g (0.14 mmol) Yttrium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Y}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})_2]_3$ in 3.47 g (6.24 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat [EMIM][FAP] suspendiert. Zu der Suspension werden 0.221 g (1.24 mmol) Cyclohexylmethansulfonat und 0.671 g (6.21 mmol) Anisol hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stunde bei 80 °C Ölbadtemperatur gerührt. Der Umsatz wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt und beträgt 99 mol% (bezogen auf die eingesetzte Menge Cyclohexylmethansulfonat). Das molare Verhältnis der Komponenten im Gemisches beträgt 52 (A) : 110 (B) : 32 (C) : 3 (D) : 1 (E).

1-Cyclohexyl-4-methoxybenzol (para, A)

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.17 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}=\text{}$, 2.50 H), 6.84 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}=\text{}$, 1.25), 3.75 (s, $-\text{CH}_3$, 1.41 H), 2.44 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}-$, 0.49 H), 1.79 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}_2-$, 8.72 H), 1.29 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}_2-$, 6.79 H).

Experimenteller Teil

1-Cyclohexyl-2-methoxybenzol (ortho, B)

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.17 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}=\text{}$, 2.50 H), 6.84 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}=\text{}$, 1.25), 3.79 (s, g, $-\text{CH}_3$, 3 H), 2.94 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}-$, 0.96 H), 1.79 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}_2-$, 8.72 H), 1.29 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}_2-$, 6.79 H).

(4-Methoxy-1,3-phenylen)dicyclohexan (ortho/para, C)

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.17 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}=\text{}$, 2.50 H), 6.84 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}=\text{}$, 1.25), 3.76 (s, $-\text{CH}_3$, 0.89 H), 2.94 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}-$, 0.96 H), 2.44 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}-$, 0.49 H), 1.79 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}_2-$, 8.72 H), 1.29 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}_2-$, 6.79 H).

(2-Methoxy-1,3-phenylen)dicyclohexan (ortho/ortho, D)

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.17 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}=\text{}$, 2.50 H), 6.84 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}=\text{}$, 1.25), 3.68 (s, $-\text{CH}_3$, 0.08 H), 2.44 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}-$, 0.49 H), 1.79 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}_2-$, 8.72 H), 1.29 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}_2-$, 6.79 H).

(2-Methoxybenzene-1,3,5-triyl)tricyclohexan (E)

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 6.84 (s, g, $-\text{CH}=\text{}$, 1.25 H), 3.65 (s, $-\text{CH}_3$, 0.03 H), 2.94 (m, g, $-\text{CH}-$, 0.96 H), 2.46 (m, g, $-\text{CH}-$, 0.49 H), 1.79 (m, g, $-\text{CH}_2-$, 8.72 H), 1.29 (m, g, $-\text{CH}_2-$, 6.79 H).

[EMIM][FAP]

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 8.38 (s, $\text{N}=\text{CH}-\text{N}$, 7.01 H), 7.37 (s, $-\text{CH}-\text{CH}-$, 7.37 H), 7.32 (s, $-\text{CH}-\text{CH}-$, 7.95 H), 4.16 (q, $^3J_{\text{H,H}}=7.3$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 15.67 H), 3.81 (s, $-\text{CH}_3$, 22.75 H), 1.46 (t, $^3J_{\text{H,H}}=7.3$ Hz, $-\text{CH}_3$, 24.89 H).

7.7.4.5 Katalyse mit Gadolinium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (10 mol%)

In einem 25 ml Rundhalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden zu 0.503 g (2.81 mmol) Cyclohexylmethansulfonat und 0.496 g (4.59 mmol) Anisol 0.312 g (0.26 mmol) Gadolinium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Gd}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$ hinzugefügt. Die erhaltene Suspension wird 3 Stunden bei 80 °C Ölbadtemperatur unter Rühren erwärmt. Der im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ermittelte Umsatz beträgt 99 %. Es kann ein Isomerengemisch der 5 möglichen Isomere bestimmt werden. Der Anteil des dreifach substituierten Isomers konnte nicht ermittelt werden. Das Verhältnis der einfach und zweifach substituierten Isomere beträgt für 37 (A): 35 (B): 24 (C): 4 (D). Durch Extraktion mit Diethylether werden 0.855 g des Isomerengemisches der Zusammensetzung 27 (A): 45 (B): 21 (C): 5 (D): 2(E) erhalten.

Experimenteller Teil

1-Cyclohexyl-4-methoxybenzol (para, A)

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN ; δ in ppm): 7.02 (m, ü, -CH=, 22.28 H), 3.82 (s, g, -CH₃, 3 H), 2.93 (m, ü, -CH-, 10.22 H), 1.79 (m, ü, -CH₂-, 33.86 H), 1.40 (m, ü, -CH₂-, 35.75 H).

1-Cyclohexyl-2-methoxybenzol (ortho, B)

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.02 (m, ü, -CH=, 22.28 H), 3.77 (s, -CH₃, 4.97 H), 2.48 (m, ü, -CH-, 4.24 H), 1.79 (m, ü, -CH₂-, 33.86 H), 1.40 (m, ü, -CH₂-, 35.75 H).

(4-Methoxy-1,3,-phenylen)dicyclohexane (ortho/para, C)

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.02 (m, ü, -CH=, 22.28 H), 3.78 (s, -CH₃, 2.30 H), 2.93 (m, -CH-, 10.22 H), 2.48 (m, ü, -CH-, 4.24 H), 1.79 (m, ü, -CH₂-, 33.86 H), 1.40 (m, ü, -CH₂-, 35.75 H).

(2-Methoxy-1,3,-phenylen)dicyclohexane (ortho/ortho, D)

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.02 (m, ü, -CH=, 22.28 H), 3.76 (s, -CH₃, 0.58), 2.48 (m, ü, -CH-, 4.24 H), 1.79 (m, ü, -CH₂-, 33.86 H), 1.40 (m, ü, -CH₂-, 35.75 H).

(2-Methoxybenzene-1,3,5-triyl)tricyclohexane (E)

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.02 (m, ü, -CH=, 22.28 H), 3.70 (s, -CH₃, 0.27 H), 2.93 (m, ü, -CH-, 10.22 H), 2.48 (m, ü, -CH-, 4.24 H), 1.79 (m, ü, -CH₂-, 33.86 H), 1.40 (m, ü, -CH₂-, 35.75 H).

7.7.5 Friedel-Crafts-Alkylierung an Durol

7.7.5.1 Katalyse mit Yttrium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (10 mol%)

In einem 50ml Zweihalskolben ausgestattet mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden zu einer Suspension von 0.285 g (0.29 mmol) Yttrium(III)-tris[bis-(pentafluorethyl)phosphinat], Y[(C₂F₅)₂P(O)₂]₃, in 10 ml 1,2-Dichlorethan 0.577 g (3.24 mmol) Cyclohexylmethansulfonat und 0.587g (4.37 mmol) 1,2,4,5-Tetramethylbenzol (Durol) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 15 Stunden bei 80 °C gerührt. Der Umsatz wird durch ¹H-NMR-Spektroskopie nach 15 Stunden ermittelt und beträgt 65 mol% (bezogen auf Cyclohexylmethansulfonat; Der Umsatz bezogen auf 1,2,4,5-Tetramethylbenzol entspricht 26.5%). Zu dem Reaktionsgemisch werden 15 ml Dichlormethan hinzugefügt und die organische Phase wird 3-mal mit 30 ml H₂O gewaschen. Anschließend werden die Lösemittel im Vakuum bei 0.1 Pa entfernt. Überschüssiges 1,2,4,5-Tetramethylbenzol und

Experimenteller Teil

die entstandene Methansulfonsäure werden bei 0.1 Pa und 30 °C (Ölbadtemperatur) entfernt. 0.20 g (0.92 mmol) 1-Cyclohexyl-,2,3,5,6-tetramethylbenzol, C₁₆H₂₄, lassen sich aus dem Rückstand durch Sublimation bei 0.1 Pa und 70 °C (Ölbadtemperatur) erhalten.

3-Cyclohexyl-1,2,4,5-tetramethylbenzol

¹H-NMR (Lösemittel: CDCl₃ ; δ in ppm): 6.84 (s, -CH= 1 H), 3.10 (tt, *J* = 12.7, 3.1 Hz, -CH-, 1.07 H), 2.24 (m, -CH₃, 11.18 H), 1.99 (m, -CH₂-, 2.08 H), 1.86 (m, -CH₂-, 1.90 H), 1.76 (m, -CH₂-, 1.05 H), 1.66 (m, -CH₂-, 1.97 H), 1.34 (m, -CH₂-, 3.12 H).

Raman-Spektrum / cm⁻¹

3032(9), 3012(17), 2942(78), 2913(100), 2862(40), 2849(52), 2733(5), 2655(3), 1603(12), 1564(20), 1443(35), 1395(28), 1371(10), 1347(6), 1333(5), 1289(34), 1262(20), 1241(4), 1212(3), 1180(5), 1136(6), 1072(3), 1055(12), 1027(15), 986(3), 915(11), 840(19), 788(16), 701(11), 566(8), 516(65), 486(7), 441(9), 357(14), 232(22), 143(36), 110(58), 69(36).

IR-Spektrum / cm⁻¹

3037(2), 3008(8), 2937(100), 2918(86), 2862(45), 2847(55), 2713(6), 1602(3), 1466(35), 1446(43), 1364(8), 1262(4), 1084(3), 1004(18), 985(15), 893(9), 865(21), 841(4).

Elementaranalyse

Theoretisch (%): C (88.82), H (11.18)

Experimentell (%): C (88.44), H (11.34)

C₁₆H₂₄.

GC-MS: [M⁺] 216 (100), 201 (31), 187 (1.2), 173 (22), 159 (33), 147 (44), 134 (30), 133 (33), 119 (17), 105 (8), 91 (9), 81 (6), 77 (5), 55 (3), 41 (6).

7.7.5.2 Katalyse mit Scandium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (10 mol%)

In einem 50ml Zweihalskolben ausgestattet mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden zu einer Suspension von 0.267 g (0.28 mmol) Scandium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], Sc[(C₂F₅)₂P(O)₂]₃, in 5 ml 1-Ethyl-3-methylimidazolium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, [EMIM][FAP], 0.526 g (2.95 mmol) Cyclohexylmethansulfonat und 0.393g (2.93 mmol) 1,2,4,5-Tetramethylbenzol (Durol) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 6 Stunden bei 80°C unter Rückfluss gerührt. Der Umsatz wird durch ¹H-NMR-Spektroskopie nach 6 Stunden ermittelt und beträgt 80 mol% (bezogen auf Cyclohexylmethansulfonat; Der Umsatz

Experimenteller Teil

bezogen auf 1,2,4,5-Tetramethylbenzol entspricht 34 %). Durch Sublimation bei 35 °C (Ölbad) und 0.1 Pa können 0.10 g (0.463 mmol) 1-Cyclohexyl-,2,3,5,6-tetramethylbenzol isoliert werden.

3-Cyclohexyl-1,2,4,5-tetramethylbenzol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 6.79 (s, $-\text{CH}=\text{}$ 1 H), 3.13 (tt, $J = 12.6, 3.5$ Hz, $-\text{CH}-$, 1.16 H), 2.18 (m, $-\text{CH}_3$, 12.71 H), 2.01 (m, $-\text{CH}_2-$, 2.51 H), 1.84 (m, $-\text{CH}_2-$, 3.30 H), 1.73 (m, $-\text{CH}_2-$, 3.05H), 1.58 (m, $-\text{CH}_2-$, 3.05 H), 1.38 (m, $-\text{CH}_2-$, 6.08 H).

7.7.6 Friedel-Crafts-Acylierung mit Essigsäureanhydrid

7.7.6.1 Katalyse mit Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (2 bzw. 5 mol%)

Zu einer Suspension von 0.0250 g (0.023 mmol) Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$ in 7.3 g (13.13 mmol) [EMIM][FAP] werden in einem 50 ml Zweihalskolben 0.529 g (4.90 mmol) Anisol und 1.558 g (15.26 mmol) Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 26 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach 26 Stunden erfolgt die Zugabe von weiteren 0.235 g $\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$ zum Reaktionsgemisch. Das Reaktionsgemisch wird 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometrie ermittelte Umsatz beträgt 42 %.

Reaktionsgemisch:

4-Methoxyacetophenon

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.96 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$, 2.0H), 7.02 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 2.01 H), 3.88 (s, $-\text{CH}_3$, 4.32 H), 2.53 (s, $-\text{CH}_3$, 3.07 H).

Essigsäureanhydrid

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 2.20 (s, $-\text{CH}_3$, 38.88 H).

Essigsäure

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 8.91 (s, $-\text{OH}$, 5.54 H), 1.96 (s, $-\text{CH}_3$, 23.63 H).

Anisol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.31 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$, 5.38 H), 6.98 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 6.47 H), 3.80 (s, $-\text{CH}_3$, 8.37H).

Experimenteller Teil

[EMIM][FAP]

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 8.49 (s, $\text{N}=\text{CH-N}$, 17.96 H), 7.41 (s, $-\text{CH-CH-}$, 17.24 H), 7.36 (s, $-\text{CH-CH-}$, 16.87), 4.19 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 39.64 H), 3.85 (s, $-\text{CH}_3$, 51.13 H), 1.48 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 55.25 H).

7.7.6.2 Katalyse mit Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (5 mol%)

2.608 g (2.503 mmol) Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Ce}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})_2]_3$ werden in 32.24 g (57.97 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluorethyl)-trifluorophosphat [EMIM][FAP] in einem 50 ml Zweihalskolben suspendiert. Hierzu werden 5.407 g (50.02 mmol) Anisol und 10.209 g (100.0 mmol) Essigsäureanhydrid zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 21 Stunden bei 80 °C Ölbadtemperatur und vermindertem Druck 400-600 hPa gerührt. Durch den verminderten Druck wird die entstehende Essigsäure aus dem System entfernt. Der durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelte Umsatz zu 4-Methoxyacetophenon beträgt 78 mol%. 4-Methoxyacetophenon wird in dem Reaktionsgemisch mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen. Das molare Verhältnis von Anisol zu 4-Methoxyacetophenon beträgt 1 : 3.6.

Reaktionsgemisch:

4-Methoxyacetophenon

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.96 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$, 2.0 H), 7.02 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 2.03 H), 3.88 (s, $-\text{CH}_3$, 3.31 H), 2.53 (s, $-\text{CH}_3$, 2.93 H).

Essigsäureanhydrid

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 2.20 (s, $-\text{CH}_3$, 45.66 H).

Essigsäure

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 8.85 (s, $-\text{OH}$, 0.45 H), 1.96 (s, $-\text{CH}_3$, 2.39 H).

Anisol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.31 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 0.87 H), 6.95 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 0.84 H), 3.80 (s, $-\text{CH}_3$, 0.93 H).

Experimenteller Teil

[EMIM][FAP]

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm: 8.41 (s, N=CH-N , 1.99 H), 7.40 (s, $-\text{CH-CH-}$, 1.92 H), 7.34 (s, $-\text{CH-CH-}$, 2.05 H), 4.18 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 4.18 H), 3.84 (s, $-\text{CH}_3$, 6.28 H), 1.48 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 6.32 H).

7.7.6.3 Katalyse mit Yttrium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (2 mol%)

Zu einer Suspension von 0.0991 g (0.10 mmol) Yttrium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{Y}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})_2]_3$, in 4.5 g (8.09 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, [EMIM][FAP], werden in einem 50 ml Zweihalskolben 0.545 g (5.04 mmol) Anisol und 1.07 g (10.5 mmol) Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei 100 °C Ölbadtemperatur und 600 hPa gerührt. Hierbei wird die entstehende Essigsäure aus dem System kontinuierlich entfernt. Der Umsatz wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt und beträgt 89 mol%. Das Reaktionsgemisch wird weitere 2 Stunden bei 350-450 hPa auf 120 °C Ölbadtemperatur erwärmt. Der ermittelte Umsatz im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beträgt jetzt 95 mol %. Die Extraktion des Produkts erfolgt in 3 Schritten, mit 30 ml Hexan, 30 ml Chloroform und 30 ml Hexan. Durch Einengen bis zur Trockne im Vakuum werden 0.418 g (2.78 mmol, 55.2 % der theoretischen Ausbeute) 4-Methoxyacetophenon, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$, erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.96 (m, $-\text{CH=}$, 2 H), 7.01 (m, $-\text{CH=}$, 2.06 H), 3.88 (s, $-\text{CH}_3$, 3.09 H), 2.53 (s, $-\text{CH}_3$, 3.01 H).

7.7.6.4 Katalyse mit Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (2 mol%)

Zu einer Suspension von 0.102 g (0.095 mmol) Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})_2]_3$, in 5.077 g (9.13 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, [EMIM][FAP], werden in einem 50 ml Zweihalskolben 0.557 g (5.15 mmol) Anisol und 1.071 g (10.49 mmol) Essigsäureanhydrid hinzugefügt und 24 Stunden bei 120 °C Ölbadtemperatur und 600 mbar gerührt. Durch den verminderten Druck wird die entstehende Essigsäure aus dem System entfernt. Der Umsatz zu 4-Methoxyacetophenon wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt und beträgt 79 mol%. Das molare Verhältnis von Anisol zu 4-Methoxyacetophenon beträgt 1 : 3.8.

Reaktionsgemisch:

Experimenteller Teil

4-Methoxyacetophenon

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.96 (dm, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$, 2.0 H), 7.02 (dm, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$, 2.10 H), 3.88 (s, $-\text{CH}_3$, 3.16 H), 2.53 (s, $-\text{CH}_3$, 3.01 H).

Essigsäureanhydrid

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 2.20 (s, $-\text{CH}_3$, 3.01 H).

Essigsäure

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 8.79 (s, $-\text{OH}$, 0.64 H), 1.98 (s, $-\text{CH}_3$, 2.86 H).

Anisol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.30 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 0.57 H), 6.95 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 0.79 H), 3.80 (s, $-\text{CH}_3$, 0.85 H).

[EMIM][FAP]

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 8.40 (s, $\text{N}=\text{CH}-\text{N}$, 3.01 H), 7.39 (s, $-\text{CH}-\text{CH}-$, 3.08 H), 7.34 (s, $-\text{CH}-\text{CH}-$, 3.06 H), 4.18 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 6.58 H), 3.83 (s, $-\text{CH}_3$, 9.56 H), 1.48 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 9.64 H).

7.7.6.5 Katalyse mit Scandium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (2 mol%)

Zu einer Suspension von 0.0958 g (0.10 mmol) Scandium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{Sc}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})_2]_3$, in 3.58 g (6.43 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, [EMIM][FAP], werden in einem 50 ml Zweihalskolben 0.568 g (5.25 mmol) Anisol und 1.036 g (10.15 mmol) Essigsäureanhydrid hinzugefügt und 27 Stunden bei 120 °C Ölbadtemperatur und 600 mbar gerührt. Durch den verminderten Druck wird die entstehende Essigsäure aus dem System entfernt. Der Umsatz zu 4-Methoxyacetophenon wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt und beträgt 83 mol%. 0.286 g (1.90 mmol, 36 % der theoretischen Ausbeute) von 4-Methoxyacetophenon werden durch Vakuum-destillation bei 120 °C und 10^{-2} Pa isoliert.

Reaktionsgemisch:

4-Methoxyacetophenon

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.96 (dm, $^3J_{\text{H,H}} = 9.4$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$, 2.0 H), 7.02 (dm, $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$, 2.02 H), 3.88 (s, $-\text{CH}_3$, 3.33 H), 2.53 (s, $-\text{CH}_3$, 2.97 H).

Experimenteller Teil

Essigsäureanhydrid

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 2.20 (s, $-\text{CH}_3$, 4.02 H).

Essigsäure

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 8.80 (s, $-\text{OH}$, 0.13 H), 1.96 (s, $-\text{CH}_3$, 1.28 H).

Anisol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.31 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 0.44 H), 6.95 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 0.57 H), 3.80 (s, $-\text{CH}_3$, 0.66 H).

[EMIM][FAP]

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 8.40 (s, $\text{N}=\text{CH}-\text{N}$, 2.33 H), 7.39 (s, $-\text{CH}-\text{CH}-$, 2.40 H), 7.34 (s, $-\text{CH}-\text{CH}-$, 2.36 H), 4.18 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 4.81 H), 3.83 (s, $-\text{CH}_3$, 7.21 H), 1.48 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 7.29 H).

Reinsubstanz:

4-Methoxyacetophenon

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.96 (dm, $^3J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$, 2.0 H), 7.02 (dm, $^3J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$, 2.01 H), 3.88 (s, $-\text{CH}_3$, 3.09 H), 2.53 (s, $-\text{CH}_3$, 3.05 H).

7.7.6.6 Katalyse mit Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (2 mol%)

Zu einer Suspension von 0.052 g (0.050 mmol) Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})_2]_3$, in 2.57 g (4.62 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, [EMIM][FAP], werden in einem 50 ml Zweihalskolben ausgestattet mit Rückflusskühler und Trockenrohr 0.278 g (2.57 mmol) Anisol und 0.591 g (5.79 mmol) Essigsäureanhydrid hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 3 Stunden bei 120 °C Ölbadtemperatur gerührt. Der Umsatz zu 4-Methoxyacetophenon wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt und beträgt 73 mol %. Das molare Verhältnis von Anisol zu 4-Methoxyacetophenon beträgt 1 : 2.7.

Reaktionsgemisch:

4-Methoxyacetophenon

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.96 (dm, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$, 2.0 H), 7.02 (dm, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$, 2.05 H), 3.88 (s, $-\text{CH}_3$, 3.07 H), 2.53 (s, $-\text{CH}_3$, 2.84 H).

Experimenteller Teil

Essigsäureanhydrid

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 2.20 (s, $-\text{CH}_3$, 11.07 H).

Essigsäure

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 8.82 (s, $-\text{OH}$, 0.91 H), 1.96 (s, $-\text{CH}_3$, 2.64 H).

Anisol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.31 (m, $-\text{CH}=\text{C}$, 0.19 H), 6.95 (m, $-\text{CH}=\text{C}$, 0.16 H), 3.80 (s, $-\text{CH}_3$, 0.31 H).

[EMIM][FAP]

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 8.41 (s, $\text{N}=\text{CH}-\text{N}$, 2.81 H), 7.39 (s, $-\text{CH}-\text{CH}-$, 2.82 H), 7.34 (s, $-\text{CH}-\text{CH}-$, 2.73 H), 4.18 (q, $^3J_{\text{H,H}}=7.3$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 5.87 H), 3.83 (s, $-\text{CH}_3$, 8.58 H), 1.48 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 9.13 H).

7.7.6.7 Katalyse mit Ytterbium(III)-tris[trifluormethansulfonat] $\text{Yb}[(\text{CF}_3\text{SO}_3)]_3$ (2 mol%)

Zu einer Suspension von 0.058 g (0.094 mmol) Ytterbium(III)-tris[trifluormethan-sulfonat], $\text{Yb}[(\text{CF}_3\text{SO}_3)]_3$, in 5.13 g (9.22 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluorethyl)-trifluorophosphat, [EMIM][FAP], werden in einem 50 ml Zweihalskolben 0.558 g (5.16 mmol) Anisol und 1.052 g (10.3 mmol) Essigsäureanhydrid hinzugefügt und das Gemisch 3 Stunden bei 120 °C Ölbadtemperatur gerührt. Der Umsatz zu 4-Methoxyacetophenon wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt und beträgt 91 mol%. Das molare Verhältnis von Anisol zu 4-Methoxyacetophenon beträgt 1 : 10.

Reaktionsgemisch:

4-Methoxyacetophenon

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.96 (d, $^3J_{\text{H,H}}=8.7$ Hz, $-\text{CH}=\text{C}$, 2.0 H), 7.02 (d, $^3J_{\text{H,H}}=8.7$ Hz, $-\text{CH}=\text{C}$, 1.98 H), 3.88 (s, $-\text{CH}_3$, 3.12 H), 2.53 (s, $-\text{CH}_3$, 3.02 H).

Essigsäureanhydrid

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 2.20 (s, $-\text{CH}_3$, 4.34 H).

Essigsäure

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 8.82 (s, $-\text{OH}$, 0.45 H), 1.96 (s, $-\text{C}_3$).

Experimenteller Teil

Anisol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.31 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 0.19 H), 6.95 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 0.16 H), 3.80 (s, $-\text{CH}_3$, 0.31 H).

[EMIM][FAP]

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 8.40 (s, $\text{N}=\text{CH}-\text{N}$, 2.27 H), 7.39 (s, $-\text{CH}-\text{CH}-$, 2.35 H), 7.34 (s, $-\text{CH}-\text{CH}-$, 2.14 H), 4.18 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 4.70 H), 3.83 (s, $-\text{CH}_3$, 6.49 H), 1.48 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 6.98 H).

7.7.7 Friedel-Crafts-Acylierung in [EMIM][$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2$]

7.7.7.1 Katalyse mit Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (2.6 mol%)

Zu einer Suspension von 0.075 g (0.073 mmol) Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$, in 3.248 g (7.88 mmol) [EMIM][$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2$] werden in einem 50 ml Zweihalskolben ausgestattet mit Rückflusskühler und Trockenrohr 0.301 g (2.78 mmol) Anisol und 0.674 g (6.60 mmol) Essigsäureanhydrid hinzugefügt und 22.5 Stunden bei 120 °C Ölbadtemperatur gerührt. Der Umsatz wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometrie ermittelt und beträgt 59 %.

Reaktionsgemisch:

4-Methoxyacetophenon

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.96 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 2.0 H), 7.02 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 2.07 H), 3.88 (s, $-\text{CH}_3$, 2.93 H), 2.53 (s, $-\text{CH}_3$, 2.76 H).

Essigsäureanhydrid

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 2.20 (s, $-\text{CH}_3$, 25.91 H).

Essigsäure

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 9.61 (s, OH , 6.34 H), 1.98 (s, $-\text{CH}_3$, 20.37 H).

Anisol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.31 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 1.59 H), 6.95 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 1.76 H), 3.80 (s, $-\text{CH}_3$, 2.05 H).

Experimenteller Teil

[EMIM][$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2$]

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 8.52 (s, $\text{N}=\text{CH-N}$, 10.86 H), 7.41 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, - CH-CH- , 11.09 H), 7.36 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, - CH-CH- , 11.06 H), 4.19 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 23.06 H), 3.84 (s, - CH_3 , 35.17 H), 1.48 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 34.84 H).

7.7.8 Friedel-Crafts-Acylierung mit Essigsäurechlorid

7.7.8.1 Katalyse mit Yttrium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat]

Zu einer Suspension von 0.049 g (0.49 mmol) Yttrium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Y}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$ in 1.773 g (3.19 mmol) [EMIM][FAP] werden in einem 50 ml Zweihalskolben 0.542 g (5.01 mmol) Anisol und 0.785 g (10.0 mmol) Essigsäurechlorid, CH_3COCl , hinzugefügt und 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ermittelte Umsatz beträgt 1.6 %. Das Reaktionsgemisch wird weitere 5 Stunden auf 50 °C Ölbadtemperatur erwärmt. Der ermittelte Umsatz im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beträgt 4.2 %. Durch eine Zugabe von weiteren 0.097g Yttrium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{Y}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$, und erwärmen auf 50 °C für 8.5 Stunden kann durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometrie ein Umsatz von 6.6 % ermittelt werden.

Reaktionsgemisch:

4-Methoxyacetophenon

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.97 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, - CH= , 2.0 H), 7.02 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, - CH= , 2.48 H), 3.88 (s, - CH_3 , 3.30 H), 2.53 (s, - CH_3 , 2.74 H).

Essigsäurechlorid

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 2.70 (s, CH_3COCl , 5.58 H)

Anisol

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.32 (m, - CH= , 28.14 H), 6.95 (m, - CH= , 46.35 H), 3.80 (s, - CH_3 , 46.83 H).

[EMIM][FAP]

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 8.40 (s, $\text{N}=\text{CH-N}$, 14.41 H), 7.39 (s, - CH-CH- , 15.01 H), 7.34 (s, - CH-CH- , 15.36 H), 4.18 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 29.89 H), 3.83 (s, - CH_3 , 43.68 H), 1.48 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 44.43 H).

Experimenteller Teil

7.7.9 Hydrolyse von [EMIM][FAP]

7.7.9.1 Ohne Katalysator

Zu 0.780 g (1.40 mmol) [EMIM][FAP] werden in einem NMR-Röhrchen 10 mol% Wasser hinzugefügt. Die erhaltene Emulsion wird für 3 Stunden bei 120 °C Ölbadtemperatur erwärmt. Im zweiten Schritt erfolgt eine Zugabe von weiteren 10 mol% mit einer Reaktionszeit von 2.5 Stunden bei 120 °C und im dritten Schritt werden weitere 20 mol% Wasser hinzugefügt und für 5 Stunden bei 120 °C erwärmt. Durch ^{19}F -NMR-Spektrometrie kann der Umsatz zu 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-bis(pentafluorethyl)phosphinat mit 8 % ermittelt werden.

[EMIM][FAP]

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -45.74 (dm, $^1J_{\text{P,F}} = 891$ Hz, PF, 549 F), -69.67 (dm, $^1J_{\text{P,F}} = 793$ Hz, PF_3 (fac), 18.10 F), -82.35 (m, $-\text{CF}_3$, 1716 F), -84.14 (m, $(-\text{CF}_3)_2$, 3429 F), -89.46 (dm, $^1J_{\text{P,F}} = 902$ Hz, PF_2 , 1158 F), -117.40 (dm, $^2J_{\text{P,F}} = 83$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 1041 F), -117.99 (dm, $^2J_{\text{P,F}} = 99$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 2147 F).

[EMIM][$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2$]

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -82.94 (s, $(-\text{CF}_3)_2$, 304.27 F), -129.05 (d, g, $^2J_{\text{P,F}} = 73$ Hz, $(-\text{CF}_2^-)_2$, 200 F).

1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-(pentafluorethyl)phosphonat

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -83.82 (s, $-\text{CF}_3$), -129.16 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 84$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 7.08 F).

Pentafluorethan

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -141. (dm, $^2J_{\text{F,H}} = 49$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 10.79 F).

Fluorid-Ion

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -151.12 (s, br, F^- , 24.72 F).

7.7.9.2 Katalyse mit Yttrium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (2 mol%)

Zu 0.761 g (1.37 mmol) [EMIM][FAP] werden in einem NMR-Röhrchen 0.028 g (0.028 mmol) Yttrium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Y}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$ und 10 mol% Wasser

Experimenteller Teil

hinzugefügt. Die erhaltene Emulsion wird für 3 Stunden bei 120 °C Ölbadtemperatur erwärmt. Im zweiten Schritt erfolgt eine Zugabe von weiteren 10 mol% mit einer Reaktionszeit von 2.5 Stunden bei 120 °C und im dritten Schritt werden weitere 20 mol% Wasser hinzugefügt und für 5 Stunden bei 120 °C erwärmt. Durch ^{19}F -Spektrometrie kann nach insgesamt 10.5 Stunden ein Umsatz von 26.6 % zu 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-bis(pentafluorethyl)phosphinat ermittelt werden.

[EMIM][FAP]

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -45.60 (dm, $^1J_{\text{P,F}} = 891$ Hz, PF, 126.55 F), -69.54 (dm, $^1J_{\text{P,F}} = 797$ Hz, PF_3 (fac), 10.82 F), -82.35 (m, $-\text{CF}_3$, 387.55 F), -84.00 (m, $(-\text{CF}_3)_2$, 750,66 F), -89.31 (dm, $^1J_{\text{P,F}} = 902$ Hz, PF_2 , 278.87 F), -117.25 (dm, $^2J_{\text{P,F}} = 82$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 208.50 F), -117.85 (dm, $^2J_{\text{P,F}} = 97$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 449.81 F).

[EMIM][$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2$]

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -82.94 (s, $(-\text{CF}_3)_2$, 281.90 F), -129.05 (d, g, $^2J_{\text{P,F}} = 76$ Hz, $(-\text{CF}_2^-)_2$, 200 F).

1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-(pentafluorethyl)phosphonat

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -83.63 (s, $-\text{CF}_3$), -129.05 (d, $^2J_{\text{P,F}} = 86$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 7.67 F).

Pentafluorethan

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -141.07 (dm, $^2J_{\text{F,H}}=52$ Hz, $-\text{CF}_2^-$, 5.95 F).

Fluorid-Ion

^{19}F -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): -151.02 (s, br, F, 17.30 F).

7.7.10 Mannich-Reaktion

7.7.10.1 Katalyse mit Scandium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] 1 mol %

In einem 50 ml Zweihalsrundkolben ausgestattet mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0.0475 g (0.050 mmol) Scandium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{Sc}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})_2]_3$, in 8.913 g (16.03 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat [EMIM][FAP] suspendiert. Zu der Suspension werden 0.493 g (4.65 mmol) Benzaldehyd, 0.467 g (5.01 mmol) Anilin und 0.921 g (5.41 mmol)

Experimenteller Teil

Trimethylsiloxycyclohexen hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Der Umsatz zu syn-2-[1'-Phenyl-1'-(*N*-phenyl)amino)methyl]cyclohexanon und anti-2-[1'-Phenyl-1'-(*N*-phenyl)amino)methyl]cyclohexanon wird durch ¹H-NMR-Spektroskopie nach 72 Stunden ermittelt und beträgt 93 mol% (bezogen auf die eingesetzte Menge an Benzaldehyd). Das Verhältnis der Isomere im Gemisches beträgt (*anti/syn*) 1 : 0.8.

Reaktionsgemisch nach 72 h:

2-[1'-Phenyl-1'-(*N*-phenyl)amino)methyl]cyclohexanon

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.37 (m, ü, -CH=, 4.64 H), 7.23 (m, -CH=, 3.53 H), 7.04 (m, -CH=, 2.98 H), 6.58 (m, -CH=, 4.66 H), 4.89 (d, g, ³J_{H,H} = 4.5 Hz, -CH, 1 H), 4.85 (br, m, NH, 1.53 H), 4.74 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, -CH, 1.22 H), 2.82 (m, -CH-, 2.81 H), 2.36 (m, C(O)-CH₂, 2.36 H), 1.76 (m, -CH₂-, 13.16 H).

[EMIM][FAP]

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 8.40 (s, N=CH-N, 6.43 H), 7.39 (m, -CH=CH-, 7.85 H), 7.34 (m, -CH=CH-, 7.39 H), 4.18 (q, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, -CH₂-CH₃, 13.37 H), 3.83 (s, -CH₃, 20.36 H), 1.48 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, -CH₂-CH₃, 21.98 H).

(*E*)-*N*-Benzylidenanilin

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 8.58 (s, -N=CH-, 0.15 H), 7.96 (m, -CH=, 0.21 H), 7.65 (m, -CH=, 0.27 H), 7.37 (m, -CH=, 4.64 H).

Anilin

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.37 (m, ü, -CH=, 4.64 H), 7.10 (m, -CH=, 1.25 H), 6.66 (m, -CH=, 1.27 H).

Benzaldehyd (Restsignal)

¹H-NMR (Lösemittel: CDCl₃; δ in ppm): 10.04 (s, -CH=O, 0.02 H).

(CH₃)₃SiH

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 0.09 (s, -Si(CH₃)₃, 6.10 H), SiH überlagert.

7.7.10.2 Katalyse mit Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] 1 mol %

In einem 50 ml Zweihalskolben ausgestattet mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0.1076 g (0.099 mmol) Ytterbium(III)tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], Yb[(C₂F₅)₂P(O)₂]₃, in

Experimenteller Teil

3.50 g (1.92 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, [EMIM][FAP], suspendiert. Zu der Suspension werden 1.048 g (9.88 mmol) Benzaldehyd und 0.958 g (10.29 mmol) Anilin hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Der Umsatz zu *N*-Benzylidenanilin wird durch ¹H-NMR-Spektroskopie nach 90 Minuten ermittelt und beträgt 86 mol%. Die Extraktion des Produktes erfolgt mit 30 ml *n*-Hexan und mit 30 ml Chloroform. Das Lösemittel wird bei RT und 0.1 Pa entfernt. Es konnten 1.28 g Rohprodukt erhalten werden. Nach Sublimation konnte (*E*)-*N*-Benzylidenanilin (0.837 g, 4.62 mmol, 47 % der theoretischen Ausbeute) als gelber Feststoff isoliert werden.

(*E*)-*N*-Benzylidenanilin

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 8.57 (s, -N=CH-, 1 H), 7.95 (m, -CH=, 2.03 H), 7.55 (m, -CH=, 3.02 H), 7.44 (m, -CH=, 2.04 H), 7.27 (m, -CH=, 3.02).

Durchgang 2:

Nach Trocknen der ionischen Flüssigkeit wird diese in einem zweiten Durchgang erneut eingesetzt. Zu der Reaktionslösung werden 1.047 g (9.86 mmol) Benzaldehyd und 0.936 g (10.05 mmol) Anilin hinzugefügt. Nach einer Reaktionszeit von 10 min ist ein Umsatz von 83 mol% zu (*E*)-*N*-Benzylidenanilin ermittelbar. Als dritte Komponente werden 0.906 g (5.32 mmol) Trimethylsiloxycyclohexen hinzugefügt und das Reaktionsgemisch wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Umsatz zu 2-[1'-Phenyl-1'-(*N*-phenyl)amino)methyl]cyclohexanon wird ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt und beträgt 93 %. Das Produkt wird zweimal mit 30 ml Ethylacetat/*n*-Hexan (1:2, v:v) extrahiert und das Lösemittel des Eluates im Vakuum entfernt. Durch Waschen des gelben öligen Rückstands mit Diethylether können 0.667 g (2.387 mmol, 24 %) 2-[1'-Phenyl-1'-(*N*-phenyl)amino)methyl]cyclohexanon als weißer Feststoff in 90 %iger Reinheit isoliert werden. Der Versuch der weiteren Sublimation aus dem Reaktionsgemisch führt zur Zersetzung des Produktes. Das Verhältnis der Isomere im Gemisches beträgt (anti/syn) 2 : 1.

Reaktionsgemisch:

2-[1'-Phenyl-1'-(*N*-phenyl)amino)methyl]cyclohexanon

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.32 (m, ü, -CH=, 30.22 H), 7.10 (m, -CH=, 2.27 H), 7.03 (m, -CH=, 7.05 H), 6.66 (m, -CH=, (C₆H₅-N), 2.86 H), 6.58 (m, -CH=, (C₆H₅-N), 6.74 H), 4.90 (d, g, ³J_{H,H} = 5.2 Hz, -CH, 1 H, anti), 4.77 (br, m, -NH, 4.26 H), 4.74 (d, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, -

Experimenteller Teil

CH, 1.98 H, syn), 2.82 (m, -CH-, 4.46 H), 2.38 (m, C(O)-CH₂, 6.99 H), 1.88 (m, -CH₂-, 24.8 H).

[EMIM][FAP]

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 8.49 (s, N=CH-N, 0.90 H), 7.34 (m, -CH-CH), 4.18 (q, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, -CH₂-CH₃, 1.92 H), 3.82 (s, -CH₃, 2.73 H), 1.48 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, -CH₂-CH₃, 2.79 H).

(E)-N-Benzylidenanilin

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 8.58 (s, -N=CH-, 0.20 H), 7.96 (m, -CH=, 0.39 H), 7.55 (m, -CH=, 0.64 H), 7.32 (m, ü, -CH=, 30.22 H).

Benzaldehyd (Restsignal)

¹H-NMR (Lösemittel: CDCl₃; δ in ppm): 10.04 (s, -CH=O, 0.01 H).

(CH₃)₃SiH

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 0.09 (s, -Si(CH₃)₃, 31.98 H), SiH überlagert.

Isoliertes Produkt (90 %ige Reinheit):

2-[1'-Phenyl-1'-(N-phenyl)amino)methyl]cyclohexanon

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.42 (m, -CH=, 4.92 H), 7.33 (m, -CH=, 4.67 H), 7.10 (m, -CH=, 2.71 H), 7.03 (m, -CH=, 4.59 H), 6.56 (m, -CH=, 7.16 H), 4.77 (br, m, -NH, 1.60 H), 4.89 (m, -CH, 1 H), 4.73 (d, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, -CH, 2.31 H), 2.80 (m, -CH-, 3.83 H), 2.38 (m, C(O)-CH₂, 4.99 H), 1.78 (m, -CH₂-, 11.43 H).

7.7.10.3 Katalyse mit Yttrium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] 1 mol %

In einem 50 ml Zweihalskolben ausgestattet mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0.0994 g (0.050 mmol) Yttrium(III)tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], Y[(C₂F₅)₂P(O)₂]₃, in 3.65 g (6.56 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat [EMIM][FAP] suspendiert. Zu der Suspension werden 0.549 g (5.17 mmol) Benzaldehyd und 0.509 g (5.46 mmol) Anilin hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei 50 °C (Ölbadtemperatur) gerührt. Zu dem Reaktionsgemisch werden 0.906 g (5.32 mmol) Trimethylsiloxycyclohexen zugegeben. Es wird für 2 Stunden auf 50 °C erwärmt und anschließend 65 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Umsatz zu syn-2-[1'-Phenyl-1'-

Experimenteller Teil

(*N*-phenyl)amino)methyl]cyclohexanon und anti-2-[1'-Phenyl-1'-(*N*-phenyl)amino)methyl]-cyclohexanon wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt und beträgt 95 mol%. Das Verhältnis der Isomere im Gemisches beträgt (anti/syn) 1 : 0.35.

Reaktionsgemisch:

2-[1'-Phenyl-1'-(*N*-phenyl)amino)methyl]cyclohexanon

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.37 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}=\text{}$, 13.28 H), 7.01 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 4.87 H), 6.58 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 5.86 H), 4.89 (d, g, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ Hz, $-\text{CH}$, 1 H), 4.78 (br, m, NH , 2.18 H), 4.74 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, $-\text{CH}$, 2.76 H), 2.83 (m, $-\text{CH}-$, 3.85 H), 2.37 (m, $\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2$, 4.55 H), 1.76 (m, $-\text{CH}_2-$, 16.53 H).

[EMIM][FAP]

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 8.40 (s, $\text{N}=\text{CH}-\text{N}$, 4.20 H), 7.39 (m, $-\text{CH}=\text{CH}-$, 7.0 H), 7.34 (m, $-\text{CH}=\text{CH}-$, 6.77 H), 4.18 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 8.79 H), 3.83 (s, $-\text{CH}_3$, 13.49 H), 1.48 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 14.97 H).

(*E*)-*N*-Benzylidenanilin

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 8.58 (s, $-\text{N}=\text{CH}-$, 0.18 H), 7.95 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 0.37 H), 7.53 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 0.83 H), 7.37 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 13.28 H).

Anilin

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.37 (m, \ddot{u} , $-\text{CH}=\text{}$, 13.28 H), 7.11 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, $-\text{CH}=\text{}$, 2.19 H), 6.66 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 2.83 H).

Benzaldehyd (Restsignal)

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CDCl_3 ; δ in ppm): 10.04 (s, $-\text{CH}=\text{O}$, 0.02 H).

$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 0.09 (s, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 13.15 H), SiH überlagert.

7.7.10.4 Katalyse mit Lanthan(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] 2 mol %

In einem 50 ml Zweihalskolben ausgestattet mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0.104 g (0.099 mmol) Lanthan(III)tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{La}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})_2]_3$, in 8.52 g (15.32 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat,

Experimenteller Teil

[EMIM][FAP], suspendiert. Zu der Suspension werden 0.570 g (5.37 mmol) Benzaldehyd, 0.556 g (5.97 mmol) Anilin und 0.978 g (5.74 mmol) Trimethylsiloxycyclohexen hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Der Umsatz zu *syn*-2-[1'-Phenyl-1'-(*N*-phenyl)amino)methyl]cyclohexanon und *anti*-2-[1'-Phenyl-1'-(*N*-phenyl)amino)methyl]cyclohexanon wird durch ¹H-NMR-Spektroskopie nach 16.5 Stunden ermittelt und beträgt 95 mol% (Isomerenverhältnis *syn*/*anti* 63/37). Das Produkt wird mit 30 ml Chloroform extrahiert und das Eluat im Vakuum bei RT und 0.1 Pa bis zur Trockne eingengt. Durch weitere Extraktion mit 40 ml *n*-Hexan und anschließendes Einengen bis zur Trockne werden 1.019 g (3.65 mmol, 68 % der theoretischen Ausbeute) des Isomerengemisches von *syn*-2-[1'-Phenyl-1'-(*N*-phenyl)amino)methyl]cyclohexanon und *anti*-2-[1'-Phenyl-1'-(*N*-phenyl)amino)methyl]cyclohexanon in 90 %-iger Reinheit isoliert.

Reaktionsgemisch nach 16.5 h:

2-[1'-Phenyl-1'-(*N*-phenyl)amino)methyl]cyclohexanon

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.35 (m, ü, -CH=, 13.14 H), 7.04 (m, -CH=, 4.83 H), 6.58 (m, -CH=, (C₆H₅-N), 7.12 H), 5.04 (br, m, NH), 4.90 (d, g, ³J_{H,H} = 5.3 Hz, -CH, 1 H), 4.74 (d, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, -CH, 1.67 H), 2.82 (m, -CH-, 2.90 H), 2.37 (m, C(O)-CH₂, 6.83 H), 1.76 (m, -CH₂-, 14.24 H).

[EMIM][FAP]

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 8.41 (s, N=CH-N, 6.88 H), 7.39 (m, -CH=CH-, 7.06 H), 7.34 (m, -CH=CH-, 7.48 H), 4.18 (q, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, -CH₂-CH₃, 14.57 H), 3.83 (s, -CH₃, 21.96 H), 1.48 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, -CH₂-CH₃, 22.63 H).

(*E*)-*N*-Benzylidenanilin

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 8.58 (s, -N=CH-, 0.13 H), 7.95 (m, -CH=, 0.38 H), 7.56 (m, -CH=, 0.96 H), 7.35 (m, -CH=, 13.14 H).

Anilin

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.35 (m, ü, -CH=, 13.14 H), 7.30 (m, -CH=, 1.35H), 7.30 (m, -CH=, 1.15 H).

Benzaldehyd (Restsignal)

¹H-NMR (Lösemittel: CDCl₃; δ in ppm): 10.04 (s, -CH=O, 0.01 H),

Experimenteller Teil

$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 0.09 (s, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 11.56 H), SiH überlagert.

Isoliertes Produkt (90 %ige Reinheit):

2-[1'-Phenyl-1'-(*N*-phenylamino)methyl]cyclohexanon (90%)

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.30 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 42.67 H), 6.61 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 13.40 H), 4.90 (d, g, $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$ Hz, $-\text{CH}$, 1 H), 4.74 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, $-\text{CH}$, 1.25 H), 2.85 (m, $-\text{CH}-$, 4.11 H), 2.38 (m, $\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2$, 5.38 H), 1.78 (m, $-\text{CH}_2-$, 20.16 H).

(*E*)-*N*-Benzylidenanilin (10 %)

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 8.57 (s, $-\text{N}=\text{CH}-$, 0.27 H), 7.96 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 0.58 H), 7.55 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 1.75 H), 7.32 (m, $-\text{CH}=\text{}$, 42.67 H).

7.7.11 Diels-Alder-Reaktion mit Methylvinylketon

7.7.11.1 Katalyse mit Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.2 mol%)

In einem 50 ml Rundhalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0.0131 g* (0.0126 mmol) Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{Ce}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})_2]_3$, in 3.621 g (6.51 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat [EMIM][FAP] suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0.418 g (5.97 mmol) Methylvinylketon und 0.761 g (9.27 mmol) 2,3-Dimethylbutadien hinzugefügt und 19 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Umsatz zu 1-(3,4-Dimethylcyclohex-3-enyl)ethanon wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt und beträgt 75 mol% bezogen auf die eingesetzte Menge Methylvinylketon. *(Waage: KERN ABT 220-5DM; max = 220/82 g; d = 0.1 mg/0.01 mg)

1-(3,4-Dimethylcyclohex-3-enyl)ethanon

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 2.56 (m, g, $-\text{CH}-$, 1 H), 2.11 (s, $-\text{CH}_3$, 3.11 H), 1.97 (m, $-\text{CH}_2-$, 4.67 H), 1.62 (s, $-\text{CH}_3$, 3.14 H), 1.60 (s, $-\text{CH}_3$, 2.86 H), 1.45 (m, $-\text{CH}_2-$, 1.10H).

Methylvinylketon

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 6.24 (m, $=\text{CH}$, 0.40 H), 5.92 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 10.1$ Hz, $=\text{CH}$, 0.20 H), 2.23 (s, $-\text{CH}_3$, 0.66 H).

Experimenteller Teil

2,3-Dimethylbutadien

$^1\text{H-NMR}$ (Lösungsmittel: CD_3CN ; δ in ppm): 5.10 (s, $\text{CH}_2=$, 0.66 H), 5.01 (s, $\text{CH}_2=$, 0.64 H), 1.92 (m, $-\text{CH}_3$, 2.27 H).

7.7.11.2 Katalyse mit Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.2 mol%)

In einem 50 ml Rundkolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0.0075 g* (0.0072 mmol) Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{Ce}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})_2]_3$, vorgelegt. Hierzu werden 0.226 g (3.29 mmol) Methylvinylketon und 0.329 g (4.01 mmol) 2,3-Dimethylbutadien hinzugefügt und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Umsatz zu 1-(3,4-Dimethylcyclohex-3-enyl)ethanon wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt und beträgt 56 mol% bezogen auf die eingesetzte Menge Methylvinylketon. *(Waage: KERN ABT 220-5DM; max = 220/82 g; d = 0.1 mg/0.01 mg)

1-(3,4-Dimethylcyclohex-3-enyl)ethanon

$^1\text{H-NMR}$ (Lösungsmittel: CD_3CN ; δ in ppm): 2.56 (m, g, $-\text{CH}-$, 1 H), 2.11 (s, $-\text{CH}_3$, 3.13 H), 1.97 (m, $-\text{CH}_2-$, 5.06 H), 1.62 (s, $-\text{CH}_3$, 3.06 H), 1.60 (s, $-\text{CH}_3$, 2.99 H), 1.45 (m, $-\text{CH}_2-$, 1.21 H).

Methylvinylketon

$^1\text{H-NMR}$ (Lösungsmittel: CD_3CN ; δ in ppm): 6.25 (m, $=\text{CH}$, 1.59 H), 5.92 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 10.1$ Hz, $=\text{CH}$, 0.79 H), 2.23 (s, $-\text{CH}_3$, 2.23 H).

2,3-Dimethylbutadien

$^1\text{H-NMR}$ (Lösungsmittel: CD_3CN ; δ in ppm): 5.10 (s, $\text{CH}_2=$, 1.17 H), 5.01 (s, $\text{CH}_2=$, 1.19 H), 1.92 (m, $-\text{CH}_3$, 4.10 H).

7.7.11.3 Katalyse mit Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.2 mol%)

In einem 50 ml Rundkolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0.0075 g* (0.0072 mmol) Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{Ce}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})_2]_3$, vorgelegt. Hierzu werden 0.226 g (3.29 mmol) Methylvinylketon und 0.329 g (4.01 mmol) 2,3-Dimethylbutadien hinzugefügt und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Umsatz zu 1-(3,4-Dimethylcyclohex-3-enyl)ethanon wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt und beträgt 56 mol% bezogen auf die eingesetzte Menge Methylvinylketon. *(Waage: KERN ABT 220-5DM; max = 220/82 g; d = 0.1 mg/0.01 mg)

Experimenteller Teil

1-(3,4-Dimethylcyclohex-3-enyl)ethanon

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 2.53 (m, g, $-\text{CH}-$, 1H), 2.16 (s, $-\text{CH}_3$, 3.10 H), 2.08 (m, $-\text{CH}_2-$), 1.63 (s, $-\text{CH}_3$, 3.0 H), 1.61 (s, $-\text{CH}_3$, 3.17 H), 1.52 (m, $-\text{CH}_2-$, 1.10 H).

Methylvinylketon

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 6.22 (m, $=\text{CH}$, 5.53 H), 5.90 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 10.4$ Hz, $=\text{CH}$, 2.86 H), 2.28 (s, $-\text{CH}_3$, 7.25 H).

2,3-Dimethylbutadien

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 5.06 (s, $\text{CH}_2=$, 6.55 H), 4.97 (s, $\text{CH}_2=$, 6.40 H), 1.92 (m, $-\text{CH}_3$, 17.50 H).

7.7.11.4 Katalyse mit Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.18 mol%)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0.0070 g* (0.00671 mmol) Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{Ce}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})_2]_3$, in 1.842 g (3.31 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat [EMIM][FAP] suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0.266 g (3.80 mmol) Methylvinylketon und 0.602 g (7.33 mmol) 2,3-Dimethylbutadien hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei 50 °C Ölbadtemperatur gerührt. Der Umsatz zu 1-(3,4-Dimethylcyclohex-3-enyl)ethanon wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt und beträgt 89 mol% bezogen auf die eingesetzte Menge Methylvinylketon. Die Isolierung des Produkts erfolgt durch Extraktion mit 10 ml Chloroform. Die Chloroform-Phase wird bei 30 hPa und Raumtemperatur eingeeengt. 0.484 g (3.18 mmol, 83 % der theoretischen Ausbeute) 1-(3,4-Dimethylcyclohex-3-enyl)ethanon wird als klare, farblose Flüssigkeit erhalten. *(Waage: KERN ABT 220-5DM; max = 220/82 g; d = 0.1 mg/0.01 mg)

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 2.59 (m, $-\text{CH}-$, 1H), 2.11 (s, $-\text{CH}_3$, 2.94 H), 1.90 (m, $-\text{CH}_2-$, 5.60 H), 1.62 (s, $-\text{CH}_3$, 3.42 H), 1.60 (s, $-\text{CH}_3$, 3.38 H), 1.47 (m, $-\text{CH}_2-$, 1.48 H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 211.09, 125.11, 123.98, 47.70, 32.62, 30.80, 27.15, 25.11, 18.22.

Experimenteller Teil

7.7.11.5 Katalyse mit Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.25 mol%)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0.0162 g (0.0155 mmol) Cer(III)tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{Ce}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$, in 3.582 g (6.44 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, [EMIM][FAP], suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0.420 g (5.99 mmol) Methylvinylketon und 0.677 g (8.24 mmol) 2,3-Dimethylbutadien hinzugefügt. Die Reaktion findet bei 70 °C Ölbadtemperatur statt. Der Umsatz zu 1-(3,4-Dimethylcyclohex-3-enyl)ethanon wird durch ^1H -NMR-Spektroskopie nach 4 Stunden ermittelt und beträgt 99 mol% bezogen auf die eingesetzte Menge Methylvinylketon. Durch Kondensation im Vakuum bei 50 °C Ölbadtemperatur und 0.1 Pa wird 0.627 g (0.42 mmol, 68% der theoretischen Ausbeute) 1-(3,4-Dimethylcyclohex-3-enyl)ethanon als klare, farblose Flüssigkeit erhalten.

^1H -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 2.58 (m, $-\text{CH}-$, 1 H), 2.11 (s, $\text{CO}-\text{CH}_3$, 3.12 H), 1.96 (m, $-\text{CH}_2-$, 5.25 H), 1.62 (s, $-\text{CH}_3$, 3.01 H), 1.60 (s, $-\text{CH}_3$, 3.15 H), 1.46 (m, $-\text{CH}_2-$, 1.20 H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 210.99, 125.10, 123.97, 47.72, 32.73, 30.85, 27.18, 25.13, 18.27, 18.04.

Elementaranalyse

Theoretisch (%): C (78.9 %), H (10.59 %).

Experimentell (%): C (73.68 %), H (10.34 %).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$.

7.7.11.6 Katalyse mit Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.25 mol%)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0.0149 g (0.0142 mmol) Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{Ce}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})_2]_3$, in 2.498 g 1,2-Dichlorethan suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0.418 g (5.96 mmol) Methylvinylketon und 0.60 g (7.31 mmol) 2,3-Dimethylbutadien hinzugefügt. Die Reaktion findet bei 70 °C Ölbadtemperatur statt. Der Umsatz zu 1-(3,4-Dimethylcyclohex-3-enyl)ethanon wird durch ^1H -NMR-Spektroskopie nach 10 Stunden ermittelt und beträgt 93 mol% bezogen auf die eingesetzte Menge Methylvinylketon. 1,2-Dichlorethan wird bei 7.5 hPa im Vakuum entfernt. 0.758 g (4.98 mmol, 83 % der theoretischen Ausbeute) 1-(3,4-Dimethylcyclohex-3-enyl)ethanon werden als klare, farblose Flüssigkeit isoliert.

Experimenteller Teil

1-(3,4-Dimethylcyclohex-3-enyl)ethanon

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 2.57 (m, $-\text{CH}-$, 1 H), 2.11 (s, $-\text{CH}_3$, 3.22 H), 1.97 (m, $-\text{CH}_2-$, 4.90 H), 1.62 (s, $-\text{CH}_3$, 3.28 H), 1.60 (s, $-\text{CH}_3$, 3.45 H), 1.45 (m, $-\text{CH}_2-$, 1.33 H).

7.7.11.7 Katalyse mit Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.2 mol%)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0.0153 g (0.0142 mmol) Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})_2]_3$, in 3.642 g (6.55 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat [EMIM][FAP] suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0.433 g (6.18 mmol) Methylvinylketon und 0.707 g (8.61 mmol) 2,3-Dimethylbutadien hinzugefügt und 4 Stunden bei 50 °C Ölbadtemperatur gerührt. Der Umsatz zu 1-(3,4-Dimethylcyclohex-3-enyl)ethanon wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt und beträgt 84 mol% bezogen auf die eingesetzte Menge Methylvinylketon.

1-(3,4-Dimethylcyclohex-3-enyl)ethanon

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 2.56 (m, g, $-\text{CH}-$, 1 H), 2.11 (s, $-\text{CH}_3$, 3.08 H), 1.90 (m, $-\text{CH}_2-$, 4.6 H), 1.62 (s, $-\text{CH}_3$, 2.93 H), 1.60 (s, $-\text{CH}_3$, 3.07 H), 1.46 (m, $-\text{CH}_2-$, 1.18 H).

Methylvinylketon

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 6.24 (m, $=\text{CH}$, 0.09 H), 5.92 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 10.1$ Hz, $=\text{CH}$, 0.05 H), 2.23 (s, $-\text{CH}_3$, 0.14 H).

2,3-Dimethylbutadien

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 5.10 (s, $\text{CH}_2=$, 0.31 H), 5.01 (s, $\text{CH}_2=$, 0.30 H), 1.92 (m, $-\text{CH}_3$, 1.71 H).

7.7.11.8 Katalyse mit Ytterbium(III)-tris[trifluormethansulfonat] (0.2 mol%)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0.0055 g (0.0089 mmol) Ytterbium(III)-trifluormethansulfonat, $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, in 1.798 g (3.23 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, [EMIM][FAP], suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0.297 g (4.23 mmol) Methylvinylketon und 0.422 g (5.14 mmol) 2,3-Dimethylbutadien hinzugefügt und 4 Stunden bei 50 °C Ölbadtemperatur gerührt.

Experimenteller Teil

Der Umsatz zu 1-(3,4-Dimethylcyclohex-3-enyl)ethanon wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt und beträgt 80 mol%.

Reaktionsgemisch:

1-(3,4-Dimethylcyclohex-3-enyl)ethanon

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 2.60 (m, g, $-\text{CH}-$, 1 H), 2.13 (s, $-\text{CH}_3$, 3.64 H), 1.94 (m, ü, $-\text{CH}_2-$, 1.92 H), 1.65 (s, $-\text{CH}_3$, 2.86 H), 1.62 (s, $-\text{CH}_3$, 2.89 H), 1.46 (m, $-\text{CH}_2-$, 0.83 H).

Methylvinylketon

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 6.24 (m, $=\text{CH}$, 0.61 H), 5.92 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 10.1$ Hz, $=\text{CH}$, 0.24 H), 2.23 (s, $-\text{CH}_3$, 0.59 H).

2,3-Dimethylbutadien

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 5.12 (s, $\text{CH}_2=$, 0.46 H), 5.03 (s, $\text{CH}_2=$, 0.46 H), 1.94 (m, ü, $-\text{CH}_3$, 1.92 H).

[EMIM][FAP]

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 8.40 (s, $\text{N}=\text{CH}-\text{N}$, 1.50 H), 7.39 (m, $-\text{CH}=\text{CH}-$, 1.55 H), 7.34 (m, $-\text{CH}=\text{CH}-$, 1.51 H), 4.18 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 3.33 H), 3.83 (s, $-\text{CH}_3$, 4.99 H), 1.48 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 5.59 H).

7.7.12 Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid

7.7.12.1 Katalyse mit Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.12 mol%)

In einem 25 ml Zweihalskolben mit Trockenrohr werden 2.1 mg (0.002 mmol) Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{Ce}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})_2]_3$, in 2.161 g (3.89 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, [EMIM][FAP], suspendiert. 0.160 g (1.63 mmol) Maleinsäureanhydrid und 0.602 g (7.33 mmol) 2,3-Dimethylbutadien werden nacheinander hinzugefügt. Die Reaktion findet unter Rühren bei Raumtemperatur statt. Der Umsatz zu 3a,4,7,7a-Tetrahydro-5,6-dimethylisobenzofuran-1,3-dion wird nach 2 Stunden Reaktionszeit mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt und beträgt 99 mol%. Anschließend wird das Produkt mit 20 ml Chloroform extrahiert. Das Lösemittel wird bei 0.1 Pa entfernt. Es werden 0.279 g Rohprodukt erhalten. Durch Waschen des Rückstands mit Acetonitril und Einengen der Acetonitril-Phase werden 0.236 g (1.31 mmol) 3a,4,7,7a-Tetrahydro-5,6-

Experimenteller Teil

dimethylisobenzofuran-1,3-dion, $C_{10}H_{12}O_3$, als weißer Feststoff in 80 %-iger Ausbeute isoliert.

1H -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 3.40 (s, $-CH-$, 2 H), 2.32 (m, $-CH_2-$, 4.16 H), 1.69 (s, $-CH_3$, 6.03 H).

2. Durchgang:

Die Katalysatorphase wird bei 0.1 Pa und 50 °C Ölbadtemperatur getrocknet und erneut eingesetzt. 0.210 g (2.14 mmol) Maleinsäureanhydrid und 0.481 g (5.86 mmol) 2,3-Dimethylbutadien werden nacheinander hinzugefügt. Eine vollständige Umsetzung von 2,3-Dimethylbutadien ist nach 1.5 Stunden zu ermitteln. Es erfolgt eine weitere Zugabe von 0.506 g (6.16 mmol) 2,3-Dimethylbutadien. Nach insgesamt 2.5 Stunden zeigt das 1H -NMR-Spektrum einen vollständigen Umsatz zu 3a,4,7,7a-Tetrahydro-5,6-dimethylisobenzofuran-1,3-dion bezogen auf das eingesetzte Maleinsäureanhydrid. Die Isolierung des Produkts erfolgt durch Extraktion mit 20 ml Chloroform. Die organische Phase wird bis zur Trockne eingengt und der verbleibende Feststoff mit Acetonitril extrahiert. Aus der Acetonitril-Phase können nach Einengen bis zur Trockne 0.308 g (1.709 mmol, 80 % der theoretischen Ausbeute) 3a,4,7,7a-Tetrahydro-5,6-dimethylisobenzofuran-1,3-dion als weißer Feststoff isoliert werden.

3a,4,7,7a-Tetrahydro-5,6-dimethylisobenzofuran-1,3-dion

1H -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 3.40 (m, g, $-CH-$, 2 H), 2.32 (m, ü, $-CH_2-$, 7.03 H), 1.69 (s, $-CH_3$, 6.46 H).

4,5-Dimethylcyclohex-4-en-1,2-dicarboxylsäure

1H -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 2.95 (m, $-CH-$, 1.04 H), 2.32 (m, ü, $-CH_2-$, 7.03 H), 1.61 (s, $-CH_3$, 4.02 H).

7.7.12.2 Katalyse mit Scandium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.075 mol%)

In einem 25 ml Zweihalskolben mit Trockenrohr werden 2.2 mg* (0.0023 mmol) Scandium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $Sc[(C_2F_5)_2P(O)_2]_3$, in 3.573 g (6.42 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat [EMIM] [FAP] suspendiert. 0.309 g (3.15 mmol) Maleinsäureanhydrid und 0.750 g (9.13 mmol) 2,3-Dimethylbutadien werden hinzugefügt und bei 0 °C gerührt. Der durch 1H -NMR-Spektroskopie ermittelte Umsatz zu 3a,4,7,7a-Tetrahydro-5,6-dimethyl-isobenzofuran-1,3-dion beträgt nach 3.5 Stunden 97 mol%. Die Isolierung des Produkts erfolgt durch Extraktion

Experimenteller Teil

mit 20 ml n-Hexan und 20 ml Dichlormethan/n-Hexan (1:2; v:v) und Einengen bis zur Trockne im Vakuum. 0.403 g (2.24 mmol; 71 % der theoretischen Ausbeute) 3a,4,7,7a-Tetrahydro-5,6-dimethylisobenzofuran-1,3-dion $C_{10}H_{12}O_3$ werden als weißer Feststoff isoliert.
*(Waage: KERN ABT 220-5DM; max = 220/82 g; d = 0.1 mg/0.01 mg)

1H -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 3.40 (s, -CH-, 2 H), 2.32 (m, - CH_2 -, 4.24 H), 1.69 (s, - CH_3 , 6.14 H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 175.44, 127.29, 40.52, 30.27, 18.37.

7.7.12.3 Katalyse mit Lanthan(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.1 mol%)

In einem 25 ml Zweihalskolben mit Trockenrohr werden 3.9 mg (0.003 mmol) Lanthan(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $La[(C_2F_5)_2P(O)_2]_3$, in 1.942 g (3.49 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, [EMIM] [FAP], suspendiert. 0.326 g (3.33 mmol) Maleinsäureanhydrid und 0.348 g (4.24 mmol) 2,3-Dimethylbutadien werden hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden bei 0 °C gerührt. Der Umsatz zum 3a,4,7,7a-Tetrahydro-5,6-dimethylisobenzofuran-1,3-dion wird durch 1H -NMR-Spektroskopie zu 85 mol% ermittelt. Die Produktisolierung erfolgt durch Extraktion mit 10 ml Chloroform. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum und anschließendem Extrahieren mit Acetonitril werden 0.55 g (3.05 mmol; 92 % der theoretischen Ausbeute) 3a,4,7,7a-Tetrahydro-5,6-dimethylisobenzofuran-1,3-dion, $C_{10}H_{12}O_3$, nach Einengen des Eluates als weißer Feststoff erhalten.

3a,4,7,7a-Tetrahydro-5,6-dimethylisobenzofuran-1,3-dion

1H -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 3.42 (m, g, -CH-, 2 H), 2.35 (m, ü, - CH_2 -, 4.37 H), 1.71 (s, - CH_3 , 6.19 H).

4,5-Dimethylcyclohex-4-en-1,2-dicarboxylsäure

1H -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 2.97 (m, -CH-, 0.13 H), 2.35 (m, ü, - CH_2 -, 4.37 H), 1.63 (s, - CH_3 , 0.35H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 175.44, 127.30, 40.52, 30.27, 18.39.

Experimenteller Teil

7.7.12.4 Katalyse mit Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.1 mol%)

In einem 25 ml Zweihalskolben mit Trockenrohr werden 3.2 mg (0.003 mmol) Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat], $\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})_2]_3$, in 2.027 g (3.64 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, [EMIM][FAP], suspendiert. 0.329 g (3.36 mmol) Maleinsäureanhydrid und 0.467 g (5.69 mmol) 2,3-Dimethylbutadien werden hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden bei 0 °C gerührt. Der Umsatz zu 3a,4,7,7a-Tetrahydro-5,6-dimethylisobenzofuran-1,3-dion wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt und beträgt 91 mol%. Die Produktisolierung erfolgt durch Extraktion mit 10 ml Chloroform. Die Chloroform-Phase wird bis zur Trockne eingengt und der verbleibende Feststoff mit Acetonitril extrahiert. Aus der Acetonitril-Phase können nach Einengen bis zur Trockne 3a,4,7,7a-Tetrahydro-5,6-dimethylisobenzofuran-1,3-dion $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ als weißer Feststoff neben 4,5-Dimethylcyclohex-4-en-1,2-dicarbonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$, (welche durch Hydrolyse mit Spuren von Wasser in den Lösemitteln entstanden ist.) im Verhältnis 1 : 1.2 erhalten werden. Die Gesamtausbeute (0.616 g) liegt bei ca. 95%.

3a,4,7,7a-Tetrahydro-5,6-dimethylisobenzofuran-1,3-dion

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 3.42 (m, g, -CH-, 2 H), 2.33 (m, ü, - CH_2 -, 9.71 H), 1.71 (s, - CH_3 , 6.14H).

4,5-Dimethylcyclohex-4-en-1,2-dicarboxylsäure

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 2.98 (m, -CH-, 2.49 H), 2.33 (m, ü, - CH_2 -, 9.71H), 1.63 (s, - CH_3 , 7.27 H).

7.7.13 Aza-Diels-Alder-Reaktion

7.7.13.1 Katalyse mit Scandium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.5 mol%)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit einem Trockenrohr werden 0.0142 g (0.014 mmol) Scandium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Sc}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$ in 1.128 g (4.34 mmol) [EMIM][CF_3SO_3] suspendiert. Zu der Suspension werden 0.570 g (3.15 mmol) (E)-N-Benzylidenanilin und 0.537 g (3.12 mmol) (E)-(4-Methoxybuta-1,3-dien-2-yloxy)trimethylsilan (Danishefsky Dien) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur gerührt. Nach 10 Minuten wird der Umsatz $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zu 93 % ermittelt. Das Rohprodukt wird mit 150 ml Diethylether extrahiert und der Diethylether wird im Vakuum bei

Experimenteller Teil

50 hPa entfernt. 0.753 g (3.02 mmol, 96 %) 1,2-Diphenyl-2,3-dihydropyridin-4(1H)-on $C_{17}H_{15}NO$ werden in 90 %-iger Reinheit isoliert. (10 % (E)-N-Benzylidenanilin)

1,2-Diphenyl-2,3-Dihydropyridin-4(1H)-on

1H -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.86 (d, $^3J_{H,H} = 7.9$, 1.1 Hz, =CH-N, 1 H), 7.34 (m, -CH=, 7.14 H), 7.13 (m, -CH=, 3.05 H), 5.47 (dd, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 2.6 Hz, -CO-CH=, 1.09 H), 5.14 (dd, $^3J_{H,H} = 7.9$ Hz, 1.0 Hz, -CH-, 1.09 H), 3.30 (dd, $^3J_{H,H} = 16.5$ Hz, 7.2 Hz, -CH₂-, 1.13 H), 2.64 (ddd, $^3J_{H,H} = 16.3$ Hz, 3.2 Hz, 1.1 Hz, -CH₂-, 1.15 H).

(E)-N-Benzylidenanilin

1H -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 8.58 (s, -N=CH-, 0.11 H), 7.96 (m, 0.20 H) 7.55 (m, 0.28 H), 7.44 (m, 0.32 H).

2. Durchgang:

Die Katalysator-Phase wird bei Raumtemperatur und 0.1 hPa getrocknet und für einen 2. Durchgang eingesetzt. Es werden 0.547 g (3.15 mmol) (E)-N-Benzylidenanilin und 0.635 g (3.69 mmol) (E)-(4-Methoxybuta-1,3-dien-2-yloxy)trimethylsilan (Danishefsky Dien) hinzugefügt und der Umsatz nach 1 Stunde 1H -NMR-spektroskopisch zu 95 % bestimmt. Das Rohprodukt wird sechsmal mit 25 ml Diethylether extrahiert. Der Diethylether wird bei Raumtemperatur und 50 hPa entfernt. 0.704 g (2.83 mmol, 90 % der theoretischen Ausbeute) 1,2-Diphenyl-2,3-dihydropyridin-4(1H)-on können als gelblicher Feststoff isoliert werden.

1,2-Diphenyl-2,3-Dihydropyridin-4(1H)-on

1H -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.86 (dd, $^3J_{H,H} = 7.9$ Hz, 1.1 Hz, =CH-N, 1H), 7.34 (m, -CH=, 9.35 H), 7.13 (m, -CH=, 3.70 H), 5.47 (m, CO-CH=, 1.22 H), 5.14 (dd, $^3J_{H,H} = 7.9$ Hz, 1.1 Hz, -CH-, 1.02 H), 3.30 (dd, $^3J_{H,H} = 16.3$ Hz, 7.1 Hz, -CH₂-, 1.17 H), 2.64 (ddd, $^3J_{H,H} = 16.3$ Hz, 3.1 Hz, 1.1 Hz, -CH₂-, 1.07 H).

7.7.13.2 Katalyse mit Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.5 mol%)

In einem 50 ml Zweihalskolben, ausgestattet mit einem Trockenrohr, werden 0.0167 (0.016 mmol) Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $Ce[(C_2F_5)_2PO_2]_3$ in 1.459 g (0.056 mmol) [EMIM][CF₃SO₃] suspendiert. Zu der Suspension werden 0.558 g (3.08 mmol) (E)-N-

Experimenteller Teil

Benzylidenanilin und 0.825 g (4.79 mmol) (E)-(4-Methoxybuta-1,3-dien-2-yloxy)trimethylsilan (Danishefsky Dien) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Der Umsatz wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nach 10 Minuten ermittelt und beträgt 99 %. 0.615 g (2.47 mmol, 78% der theoretischen Ausbeute) 1,2-Diphenyl-2,3-dihydropyridin-4(1H)-on, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}$ werden durch sechsmalige Extraktion mit jeweils 25 ml Diethylether extrahiert und Entfernen des Lösemittels im Vakuum als gelber Feststoff isoliert.

1,2-Diphenyl-2,3-dihydropyridin-4(1H)-on

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.86 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7,8$ Hz, =CH-N, 1 H), 7.34 (m, -CH=, 6.94 H), 7.13 (m, -CH=, 3.04 H), 5.47 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 2.5 Hz, -CO-CH=, 0.94 H), 5.14 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 0.7 Hz, -CH-, 0.89 H), 3.30 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 15.9$ Hz, 7.1 Hz, -CH₂-, 1.01 H), 2.64 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 16.4$ Hz, 3.1 Hz, 1 Hz, -CH₂-, 1.03 H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 190.3 (s), 148.4 (s), 148.3 (s), 144.9 (s), 138.7 (s), 129.4 (s), 128.8 (s), 127.62 (s), 126.3 (s), 24.0 (s), 118.6 (s), 117.2 (s), 101.9 (s), 60.9 (s), 43.3 (s).

IR-Spektrum / cm^{-1}

3335(2), 3274(2), 3080(6), 3057(12), 3027(10), 2901(6), 1640(72), 1589(68), 1567(100), 1496(76), 1470(29), 1449(21), 1432(21), 1404(15), 1360(40), 1345(24), 1330(31), 1311(46), 1294(35), 1280(51), 1216(34), 1204(70), 1153(27), 1103(18), 1083(20), 1042(12), 1028(12), 992(13), 969(21), 932(13), 903(18), 844(4), 787(24), 771(34), 760(43), 747(41), 722(8), 698(43), 653(19), 577(12), 551(18).

Raman-Spektrum / cm^{-1}

3065(25), 2984(3), 2928(5), 2901(7), 1642(37), 1604(35), 1573(8), 1498(3), 1471(2), 1433(10), 1406(2), 1346(5), 1330(3), 1296(18), 1254(10), 1213(4), 1196(3), 1164(9), 1038(3), 999(33), 967(6), 787(7), 749(3), 723(4), 619(5), 553(2), 417(3), 381(2), 320(12), 294(4), 258(3), 211(3), 186(9), 158(10), 101(100).

7.7.13.3 Katalyse mit Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.5 mol%)

In einem 50 ml Rundkolben, ausgestattet mit einem Trockenrohr, werden 0.0136 g (0.013 mmol) Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$ in 0.787 g (3.02 mmol) $[\text{EMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ suspendiert. Zu der Suspension werden 0.455 g (2.51 mmol) (E)-N-Benzylidenanilin und 0.516 g (2.99 mmol) (E)-(4-Methoxybuta-1,3-dien-2-yloxy)trimethylsilan

Experimenteller Teil

(Danishefsky Dien) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach 10 Minuten kann ein Umsatz von 98 % durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt werden. Es erfolgt eine Zugabe von 0.5 ml Salzsäure (3 mol), und anschließend wird das Rohprodukt viermal mit 25 ml Diethylether extrahiert. Nach Entfernen des Lösemittels bei Raumtemperatur und 0.1 hPa können aus dem Eluat 0.382 g (1.53 mmol, 61 % der theoretischen Ausbeute bezogen auf die eingesetzte Menge (E)-N-Benzylidenanilin) 1,2-Diphenyl-2,3-dihydropyridin-4(1H)-on als gelber Feststoff erhalten werden.

1,2-Diphenyl-2,3-Dihydropyridin-4(1H)-on

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.86 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, =CH-N, 1 H), 7.34 (m, -CH=, 7.59 H), 7.13 (m, -CH=, 3.23 H), 5.47 (m, -CO-CH=, 1.03 H), 5.14 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 1.1 Hz, -CH-, 0.93 H), 3.30 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 16.3$ Hz, 7.1 Hz, -CH₂-, 1.16 H), 2.65 (m, -CH₂-, 1.14 H).

7.7.13.4 Katalyse mit Ytterbium(III)-tris[trifluormethansulfonat] (0.5 mol%)

In einem 50 ml Rundkolben, ausgestattet mit einem Trockenrohr, werden 0.0093 g (0.015 mmol) Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$ in 0.832 g (3.20 mmol) [EMIM][CF₃SO₃] suspendiert. Zu der Suspension werden 0.541 g (2.99 mmol) (E)-N-Benzylidenanilin und 0.562 g (3.30 mmol) (E)-(4-Methoxybuta-1,3-dien-2-yloxy)trimethylsilan (Danishefsky Dien) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Der nach 10 Minuten durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelte Umsatz beträgt 98 % (bezogen auf (E)-N-Benzylidenanilin). Es erfolgt eine Zugabe von 0.5 ml Salzsäure (c = 3 mol/l) und anschließend wird das Rohprodukt mit 4 x 25 ml Diethylether extrahiert. Nach Entfernen des Lösemittels werden 0.221 g (0.89 mmol, 30 % der theoretischen Ausbeute) 1,2-Diphenyl-2,3-dihydropyridin-4(1H)-on $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}$ erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.86 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, =CH-N, 1 H), 7.35 (m, -CH=, 7.48 H), 7.13 (m, -CH=, 3.16 H), 5.47 (m, -CO-CH=, 1.03 H), 5.14 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 1.1 Hz, -CH-, 0.93 H), 3.30 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 16.3$ Hz, 7.1 Hz, -CH₂-, 1.15 H), 2.65 (m, -CH₂-, 1.11 H).

7.7.13.5 Katalyse mit Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.5 mol%)

In einem 50 ml Rundkolben, ausgestattet mit einem Trockenrohr, werden 0.0136 (0.013 mmol) Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$ in 0.969 g (1.742 mmol) [EMIM][FAP] suspendiert. Zu der Suspension werden 0.449 g (2.48 mmol) (E)-N-

Experimenteller Teil

Benzylidenanilin und 0.431 g (2.50 mmol) (E)-(4-Methoxybuta-1,3-dien-2-yloxy)trimethylsilan (Danishefsky Dien) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Der Umsatz wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nach 30 Minuten ermittelt und beträgt 86 mol%.

Reaktionsgemisch:

1,2-Diphenyl-2,3-Dihydropyridin-4(1H)-on

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.86 (dm, g, =CH-N, 1 H), 7.34 (m, ü, -CH=, 9.00 H), 7.13 (m, -CH=, 2.83 H), 5.47 (dm, $^3J_{H,H} = 7.3$ Hz -CO-CH=, 0.97 H), 5.14 (dm, $^3J_{H,H} = 6.3$ Hz, 1.1 Hz, -CH-, 0.93 H), 3.30 (m, 7.1 Hz, -CH₂-, 1.12H), 2.65 (m, -CH₂-, 0.97 H).

(E)-N-Benzylidenanilin

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 8.58 (s, -N=CH-, 0.33 H), 7.96 (m, 0.78 H), 7.55 (m), 7.44 (m, 0.93 H).

[EMIM][FAP]

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 8.49 (s, N=CH-N, 0.90 H), 7.34 (m, ü, -CH-CH, 9.00 H), 4.18 (q, $^3J_{H,H} = 7.3$ Hz, -CH₂-CH₃, 1.92 H), 3.82 (s, -CH₃, 2.73 H), 1.48 (t, $^3J_{H,H} = 7.3$ Hz, -CH₂-CH₃, 2.79 H).

Danishefsky Dien ist in Spuren (Trimethylsiloxygruppe bei $\delta = 0.23$ ppm) detektierbar.

Methoxytrimethylsilan

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 3.73 (s, OCH₃, 0.53 H), 0.10 (s, -(CH₃)₃, 4.59 H)

7.7.13.6 Katalyse mit Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.01 mol%)

In einem 50 ml Rundkolben mit einem Trockenrohr werden 4.0 mg ($3.84 \cdot 10^{-4}$ mmol) Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Ce}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$ in 1.803 g (3.242 mmol) [EMIM][FAP] suspendiert. Zu der Suspension werden 0.588 g (3.25 mmol) (E)-N-Benzylidenanilin und 0.693 g (4.02 mmol) (E)-(4-Methoxybuta-1,3-dien-2-yloxy)trimethylsilan (Danishefsky Dien) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch wird 20 Stunden bei RT gerührt. Der durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelte Umsatz beträgt 99 %. Das Rohprodukt wird 4 x mit 10 ml Chloroform extrahiert und in 50 ml siedendem *n*-Hexan gewaschen. Die erhaltenen

Experimenteller Teil

Produktfraktionen werden in Diethylether aufgenommen und vereinigt. Man erhält 0.511 g (2.47 mmol, 78%) 1,2-Diphenyl-2,3-dihydropyridin-4(1H)-on, C₁₇H₁₅NO.

1,2-Diphenyl-2,3-Dihydropyridin-4(1H)-on

¹H-NMR (Lösemittel: CD₃CN; δ in ppm): 7.86 (d, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, =CH-N, 1H), 7.34 (m, -CH=, 7H), 7.13 (d, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, -CH=, 3H), 5.47 (m, CO-CH=, 1H), 5.14 (d, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, -CH-, 1H), 3.30 (dd, ³J_{H,H} = 16.3 Hz, 7.1 Hz, -CH₂-, 1H), 2.64 (m, -CH₂-, 1H).

IR-Spektrum / cm⁻¹

3335(3), 3274(3), 3080(7), 3057(13), 3027(12), 2901(8), 1640(78), 1589(70), 1567(100), 1496(78), 1470(31), 1449(25), 1432(27), 1404(16), 1360(41), 1345(24), 1330(33), 1311(48), 1294(36), 1280(52), 1216(36), 1204(73), 1153(29), 1103(19), 1083(20), 1042(13), 1028(13), 992(14), 969(25), 932(14), 903(19), 844(5), 787(24), 771(35), 760(44), 747(27), 722(9), 698(44), 653(20), 613(7), 577(12), 551(18).

Raman-Spektrum / cm⁻¹

3065(20), 2984(5), 2928(5), 2901(7), 1642(38), 1604(35), 1573(9), 1498(5), 1471(4), 1433(13), 1406(3), 1346(6), 1330(4), 1296(20), 1254(13), 1213(4), 1196(4), 1164(11), 1083(2), 1038(6), 1002(38), 991(32), 967(7), 932(3), 837(3), 787(10), 749(5), 723(7), 619(7), 579(2), 553(7), 476(2), 443(2), 417(5), 381(4), 320(16), 294(6), 258(5), 211(5), 186(14), 158(18), 101(100), 70(31).

Elementaranalyse

Theoretisch (%): N (5.62) und C (81.90), H (6.06)

Experimentell (%): N (5.74) und C (81.88), H (6.41).

C₁₇H₁₅NO.

7.7.13.7 Katalyse mit Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.01 mol%)

In einem 50 ml Rundkolben, ausgestattet mit einem Trockenrohr, werden 0.75 mg* (6.97 * 10⁻⁴ mmol) Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] Yb[(C₂F₅)₂PO₂]₃ in 1.60 g (2.88 mmol) [EMIM][FAP] suspendiert. Zu der Suspension werden 0.580 g (3.20 mmol) (E)-N-Benzylidenanilin und 0.680 g (3.95 mmol) (E)-(4-Methoxybuta-1,3-dien-2-yloxy)trimethylsilan (Danishefsky Dien) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei RT gerührt. Der Umsatz wird durch ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt und beträgt 99 %. *(Waage: Sartorius M2P; max=2 g; d = 0.001 mg)

Experimenteller Teil

Reaktionsgemisch:

1,2-Diphenyl-2,3-Dihydropyridin-4(1H)-on

$^1\text{H-NMR}$ (Lösungsmittel: CD_3CN ; δ in ppm): 7.86 (d, g, $^3J_{\text{H,H}} = 9$ Hz, $=\text{CH-N}$ -, 1H), 7.36 (m, $-\text{CH}=\$, 7H), 7.13 (m, $-\text{CH}=\$, 3H), 5.47 (m, $\text{CO-CH}=\$, 1H), 5.14 (m, $-\text{CH}$ - 1H), 3.40 (s), 3.30 (m, $-\text{CH}_2-$, 1H), 2.64 (m, $-\text{CH}_2-$, 1H), 0.24 (s, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.10 (m, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

[EMIM][FAP]

$^1\text{H-NMR}$ (Lösungsmittel: CD_3CN ; δ in ppm): 8.40 (s, $\text{N}=\text{CH-N}$), 7.36 (m, $-\text{CH-CH-}$), 4.17 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.83 (s, $-\text{CH}_3$), 1.48 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

7.7.14 Michael-Reaktion

7.7.14.1 Katalyse mit Yttrium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.6 mol%)

In einem 50 ml Zweihalskolben ausgestattet mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0.034 g (0.0343 mmol) Yttrium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Y}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$ in 1.066 g (1.917 mmol) [EMIM][FAP] suspendiert. Zu der Suspension werden 0.370 g (5.28 mmol) Methylvinylketon und 0.841 g (4.83 mmol) (1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach 10 Minuten wird der Umsatz durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt und beträgt 99 mol%. Durch Extraktion mit 10 ml Chloroform und Entfernen des Lösungsmittels bei RT und 0.1 Pa erhält man 0.853 g (3.50 mmol; 72 % der theoretischen Ausbeute bezogen auf (1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan) Methyl-2,2-dimethyl-5-(trimethylsilyloxy)hex-4-enoat in einem Isomerenverhältnis E:Z von 1.6 : 1.

(E)-Methyl 2,2-dimethyl-5-(trimethylsilyloxy)hex-4-enoat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösungsmittel: CD_3CN ; δ in ppm): 4.58 (t, g, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, $-\text{C}=\text{CH}$, 1 H), 3.62 (s, ü, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$, 5.37 H), 2.19 (m, ü, $-\text{CH}_2$, 4.29 H), 1.71 (s, $-\text{CH}_3$, 3.23 H), 1.15 (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 7.26 H), 0.17 (s, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 9.39 H).

(Z)-Methyl 2,2-dimethyl-5-(trimethylsilyloxy)hex-4-enoat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösungsmittel: CD_3CN ; δ in ppm): 4.37 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $-\text{C}=\text{CH}$, 0.59 H), 3.62 (s, ü, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$, 5.37 H), 2.19 (m, ü, $-\text{CH}_2$, 4.29 H), 1.78 (s, $-\text{CH}_3$, 2.14 H), 1.13 (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 4.26 H), 0.20 (s, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 5.52 H).

Experimenteller Teil

2. Durchgang:

Die nach der Aufarbeitung zurückgewonnene [EMIM][FAP]-Phase wird bei 0.1 hPa und Raumtemperatur getrocknet und für den zweiten Durchgang eingesetzt. Zu der Katalysatorlösung werden 0.349 g (4.98 mmol) Methylvinylketon und 0.874 g (5.02 mmol) (1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Der durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelte Umsatz beträgt nach 10 Minuten 99 mol%. Durch Extraktion mit 10 ml *n*-Hexan und Entfernen des Lösemittels bei RT und 30 hPa erhält man 0.783 g (3.207 mmol, 64 % der theoretischen Ausbeute) Methyl-2,2-dimethyl-5-(trimethylsilyloxy)hex-4-enoat in einem Isomerenverhältnis E:Z von 1.7 : 1.

(E)-Methyl 2,2-dimethyl-5-(trimethylsilyloxy)hex-4-enoat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 4.58 (t, g, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, $-\text{C}=\text{CH}$, 1 H), 3.62 (s, ü, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$, 4.85 H), 2.19 (m, ü, $-\text{CH}_2$, 3.60 H), 1.71 (s, $-\text{CH}_3$, 3.26H), 1.15 (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 8.16 H), 0.17 (s, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 9.22 H).

(Z)-Methyl 2,2-dimethyl-5-(trimethylsilyloxy)hex-4-enoat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 4.37 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$, $-\text{C}=\text{CH}$, 0.59 H), 3.62 (s, ü, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$, 4.85 H), 2.19 (m, ü, $-\text{CH}_2$, 3.60 H), 1.78 (s, $-\text{CH}_3$, 1.99H) 1.13 (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 4.29 H), 0.20 (s, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 6.43 H).

7.7.14.2 Katalyse mit Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.5 mol%)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0.0137 g* (0.0127 mmol) Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$ in 0.511 g (0.92 mmol) [EMIM][FAP] suspendiert. Zu der Suspension werden 0.178 g (2.54 mmol) Methylvinylketon und 0.435 g (2.50 mmol) (1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan hinzugefügt. Nach 5 Minuten beträgt der mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelte Umsatz 88 mol% mit einem Isomerenverhältnis *E/Z* von 1.6 : 1. Die Hydrolyse erfolgt durch Zugabe von 0.5 ml Wasser zum Reaktionsgemisch. 0.169 g (0.981 mmol, 39 % der theoretischen Ausbeute) Methyl-2,2-dimethyl-5-oxohexenoat können als farblose Flüssigkeit isoliert werden. *(Waage: KERN ABT 220-5DM; max = 220/82 g; d = 0.1 mg/0.01 mg)

Methyldimethyloxohexenoat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 3.63 (s, $-\text{OCH}_3$, 3 H), 2.41 (m, $-\text{CH}_2-$, 2.14 H), 2.09 (s, $-\text{CH}_3$, 3.0 H), 1.75 (m, $-\text{CH}_2-$, 2.16 H), 1.16 (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 6.28 H).

Experimenteller Teil

Reaktionsgemisch vor Isolierung:

(E)-Methyl 2,2-dimethyl-5-(trimethylsilyloxy)hex-4-enoat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 4.58 (t, g, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, $\text{C}=\text{CH}$, 1 H), 3.62 (s, ü, CO_2CH_3 , 4.19 H), 2.19 (m, ü, CH_2 , 3.51 H), 1.71 (s, CH_3 , 3.07 H), 1.15 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 8.75 H), 0.17 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 8.86 H).

(Z)-Methyl 2,2-dimethyl-5-(trimethylsilyloxy)hex-4-enoat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 4.37 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$, $-\text{C}=\text{CH}$, 0.58 H), 3.62 (s, ü, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$, 4.19 H), 2.19 (m, ü, $-\text{CH}_2$, 3.51 H), 1.78 (s, $-\text{CH}_3$, 1.73 H), 1.13 (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 4.51 H), 0.20 (s, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 6.54 H).

[EMIM][FAP]

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 8.40 (s, $\text{N}=\text{CH-N}$, 0.95 H), 7.39 (s, $-\text{CH-CH}$, 0.97 H), 7.34 (s, $-\text{CH-CH}$, 0.93 H), 4.18 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 2.09 H), 3.83 (s, $-\text{CH}_3$, 3.18 H), 1.47 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 3.28 H).

7.7.14.3 Katalyse mit Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.5 mol%)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0.0297 g* (0.00276 mmol) Ytterbium(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$ in 0.998 g (1.794 mmol) [EMIM][FAP] suspendiert. Zu der Suspension werden 0.371 g (5.293 mmol) Methylvinylketon und 1.061 g (6.087 mmol) (1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Der mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelte Umsatz beträgt nach 10 Minuten Reaktionszeit 99 mol% (Isomeren-Verhältnis E/Z von 1.6 : 1). Nach Extraktion mit 20 ml Chloroform und Einengen bis zur Trockne bei RT und 0.1 Pa erhält man 0.763 g (4.43 mmol; 83 % der theoretischen Ausbeute) Methyl-2,2-dimethyl-5-oxohexenoat (Hydrolyse während des Aufarbeitungsprozess). *(Waage: KERN ABT 220-5DM; max = 220/82 g; d = 0.1 mg/0.01 mg)

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 3.63 (s, $-\text{OCH}_3$, 3 H), 2.41 (m, $-\text{CH}_2-$, 2.18 H), 2.09 (s, $-\text{CH}_3$, 3.30 H), 1.75 (m, $-\text{CH}_2-$, 2.24 H), 1.16 (s, $(-\text{CH}_3)_2$, 6.44 H).

Experimenteller Teil

7.7.14.4 Katalyse mit Ytterbium(III)-tris[trifluormethansulfonat] (0.5 mol%)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 0.0160 g* (0.00258 mmol) Ytterbium(III)-trifluormethansulfonat $\text{Yb}[\text{CF}_3\text{SO}_3]_3$ in 1.007 g (1.812 mmol) [EMIM][FAP] suspendiert. Zu der Suspension werden 0.369 g (5.265 mmol) Methylvinylketon und 1.013 g (5.818 mmol) (1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Bei der Zugabe von (1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan zum Reaktionsgemisch tritt deutliche Gasentwicklung auf und die Reaktionslösung färbt sich gelb. Der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmte Umsatz des Methylvinylketons beträgt nach 10 Minuten Reaktionszeit 99 %. Die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deuten auf eine parallel zur Reaktion stattfindende Polymerisation hin. Abgeschätzt an der Konzentration der ionischen Flüssigkeit ist das Zielprodukt zu ca. 31 % entstanden. Nach Extraktion mit 20 ml CHCl_3 konnte Methyl-2,2-dimethyl-5-oxohexenoat im Gemisch mit einer unbekanntenen Anzahl von Polymerisationnebenprodukten erhalten werden.
*(Waage: KERN ABT 220-5DM; max = 220/82 g; d = 0.1 mg/0.01 mg)

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 3.62 (m, 5.72 H), 3.19 (s, 0.40 H), 2.52 (m, 0.88 H), 2.41 (m, $-\text{CH}_2-$ 1.24 H), 2.14 (m, 3.45 H), 2.10 (m, 6.13 H), 1.73 (m, 3.39 H), 1.54 (m, 2.58 H), 1.35 (m, 2.85 H), 1.17 (m, 16.84 H).

7.7.14.5 Katalyse mit Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] (0.05 mol%)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 14.9 mg* (0.0014 mmol) Cer(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] $\text{Ce}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$ in 1.10 g (1.98 mmol) [EMIM][FAP] suspendiert. Zu der Suspension werden 0.242 g (3.45 mmol) Methylvinylketon und 0.607 g (3.49 mmol) (1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Der Umsatz beträgt nach 20 Stunden Reaktionszeit 92 %. Durch Extraktion mit 20 ml Chloroform und Entfernen des Lösemittels bei Raumtemperatur und 0.1 Pa erhält man 0.209 g (1.21 mmol) Methyl-2,2-dimethyl-5-(trimethylsilyloxy)hex-4-enoat in einem Isomeren-Verhältnis E:Z von 1.6 : 1.
*(Waage: KERN ABT 220-5DM; max = 220/82 g; d = 0.1 mg/0.01 mg)

(E)-Methyl 2,2-dimethyl-5-(trimethylsilyloxy)hex-4-enoat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 4.59 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, $-\text{C}=\text{CH}$, 1H), 3.62 (s, $\ddot{\text{u}}$, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$, 4.75 H), 2.18 (m, $\ddot{\text{u}}$, $-\text{CH}_2-$, 3.76 H), 1.71 (s, g, $-\text{CH}_3$, 3 H), 1.16 (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 8.16 H), 0.17 (s, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 8.69 H).

Experimenteller Teil

(Z)-Methyl 2,2-dimethyl-5-(trimethylsilyloxy)hex-4-enoat

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 4.37 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $-\text{C}=\text{CH}$, 0.51 H), 3.62 (s, $\ddot{\text{O}}$, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$, 4.75 H), 2.18 (m, $\ddot{\text{O}}$, $-\text{CH}_2$, 3.76H), 1.79 (s, $-\text{CH}_3$, 1.62 H) 1.13 (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 3.86 H), 0.20 (s, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 5.28).

(1-Methoxy-2-methylprop-1-enyloxy)trimethylsilan

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 3.50 (s, $-\text{O}(\text{CH}_3)$, 0.53 H), 1.57 (s, $-\text{CH}_3$, 0.52 H), 1.52 (s, $-\text{CH}_3$, 0.54 H), 0.20 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 5.28).

Methylvinylketon

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 6.27 (m, 2x ($-\text{CH}$), 0.12 H), 5.94 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 9.8$ Hz, $-\text{CH}$, 0.06 H), 2.26 (s, $-\text{CH}_3$, 0.20 H).

[EMIM][FAP]

$^1\text{H-NMR}$ (Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm): 8.40 (s, $\text{N}=\text{CH-N}$, 0.95 H), 7.39 (s, $-\text{CH-CH}$, 0.97 H), 7.34 (s, $-\text{CH-CH}$, 0.93 H), 4.18 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 2.09 H), 3.83 (s, $-\text{CH}_3$, 3.18 H), 1.47 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 3.28 H).

Zusammenfassung

8. Zusammenfassung

Im Mittelpunkt stehen die Seltenerdmetall-Salze der Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure, ihre Eigenschaften, Strukturmerkmale und Anwendungsmöglichkeiten. Im Zuge der Charakterisierung können einige kennzeichnende Eigenschaften der Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinate (Scandium bis Lutetium) bestimmt werden. Der erste Teil der Arbeit widmet sich ausführlich den Ergebnissen der stoffcharakterisierenden Analysemethoden. Anders als zunächst erwartet besitzen die Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinate sehr spezifische Löslichkeits-eigenschaften. Auffällig ist, dass die Substanzen in den meisten aprotischen Lösemitteln nicht löslich sind. Dagegen besitzen die offensichtlich salzartigen Stoffe sowohl gute Löslichkeiten in Wasser und eine bessere Löslichkeit in langkettigen Alkoholen. Die spezifischen Löslichkeitseigenschaften finden ebenfalls Ausdruck beim Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten, mit Werten von 0.1- 0.5.

Eine weitere spezifische Eigenschaft ist die hohe thermische Stabilität der Verbindungen. Alle sind bis zu einer Temperatur von ca. 350 °C stabil. Die Zersetzung unter Bildung des Seltenerdmetalltrifluorids erfolgt kontinuierlich über einen Temperaturbereich von 150 °C. Bis 250 °C durchlaufen die Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinate substanzabhängig ein bis mehrere Phasenumwandlungen. Nähere Untersuchungen dieser Phasenumwandlungen mittels temperaturabhängiger Pulverdiffraktometrie am Beispiel von Cer(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinat zeigen, dass sich die Reflexe der Diffraktogramme in guter Näherung allein mit den unveränderten Lagen der Cer-Atome erklären lassen, was eine Mobilität der Liganden im Festkörper nahelegt. Daher könnte es sich bei den Phasenumwandlungen um Umwandlungen in rotationsfehlgeordnete Modifikationen handeln.

Von den sechzehn untersuchten Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinaten fluoreszieren die Verbindungen **6**, **10**, **11** und **12** bei einer Anregungswellenlänge von 240 nm. Für die Bis(pentafluorethyl)phosphinate von Europium und Terbium können mit 3% (Eu) und 38 % (Tb) höhere Quantenausbeuten erzielt werden als für die literaturbekannten Verbindungen mit Di-(2-ethylhexyl)phosphat- (DHEP) und 2-Ethylhexyl-hydrogen-2-ethylhexylphosphonat-Anion (EHEP). Die Stärke der Emissionsbanden des Cer(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinats liegt deutlich über der bekannter Cer-Komplexe. In diesem Fall können Quantenausbeuten von 65 % (EX 240 nm) und 79 % (EX 290 nm) erhalten werden. Somit können die fluoreszierenden phosphorhaltigen Seltenerdmetall-Komplexe um vier weitere Vertreter ergänzt werden.



Zusammenfassung

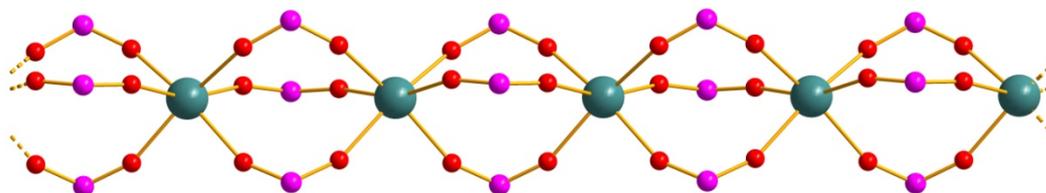
Tabelle 43: Ergebnisse aus fluorezenzspektroskopischen Untersuchungen

Verbindung	EX	EM	Quantenausbeute Φ
Ce[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃ 6	240 nm	320 nm	65 %
	290 nm		79 %
Eu[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃ 10	250 nm	610 nm	3 %
	390 nm		
Gd[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃ 11	240 nm	320 nm	0.1 %
Tb[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃ 12	240 nm	540 nm	38 %

Im Rahmen der strukturellen Untersuchungen konnten die Einkristallstrukturen von sieben Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinaten untersucht werden.

Verbindung	Nr.
Ce[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	6
Pr[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	7
Nd[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃	8
[Dy(H ₂ O) ₃][(C ₂ F ₅)PO ₂] ₃	13 · 3(H₂O)
[Pr(H ₂ O) ₅][(C ₂ F ₅)PO ₂] ₃ · (H ₂ O)	7 · 6(H₂O)
[Gd(H ₂ O) ₅][(C ₂ F ₅)PO ₂] ₃ · (H ₂ O)	11 · 6(H₂O)
[Y(H ₂ O) ₅][(C ₂ F ₅)PO ₂] ₃ · (H ₂ O) · (CH ₃ CN)	4 · 6(H₂O) · CH₃CN

Die erhaltenen Verbindungen unterscheiden sich im Kristallwassergehalt und in der Koordination der Bis(pentafluorethyl)phosphinat-Anionen. Während der Zusammenhalt im Festkörper in den wasserhaltigen Verbindungen **7 · 6(H₂O)**, **11 · 6(H₂O)** und **4 · 6(H₂O) · CH₃CN** auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen der Phosphinate und den Wassermolekülen basiert, beruht die Verknüpfung in den wasserfreien Verbindungen ausschließlich auf dem $\kappa\text{O}:\kappa\text{O}'$ -Bindungsmodus der Anionen. Das dadurch gebildete Rückgrat ist charakteristisch für wasserfreie Bis(pentafluorethyl)phosphinate mit Resten größer als CH₃ bzw. CF₃.



Die Assoziation im Festkörperverband des Dysprosium(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinats und in den isotypen ternären Verbindungen von Lanthan und Cer erfolgt über μ_2 -

Zusammenfassung

verbrückende Anionen und Wasserstoffbrückenbindungen. Neben den bereits erwähnten Wasserstoffbrückenbindungen tragen auch *van der Waals*-Kräfte zum Zusammenhalt bei.

Mit den hier vorgestellten Kristallstrukturen kann die Struktur-Systematik der Metall-bis(alkyl)phosphinate um zahlreiche perfluorierte Vertreter der Bis(pentafluorethyl)phosphinate erweitert werden. Zudem scheinen die Bis(alkyl)phosphinate, Bis(perfluoralkyl)phosphinate und Bis(alkoxy)phosphate ab einer Kettenlänge des Organylrestes von mindestens zwei Kohlenstoffen ein gemeinsames Strukturmotiv zu besitzen.

Die katalytische Aktivität der Seltenerdmetall(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinate wird anhand von neun Katalysereaktionen untersucht. In den meisten Fällen wird ein Vergleich der Wirkung der Bis(pentafluorethyl)phosphinate mit der Wirkung des Triflate mit identischem Kation vorgenommen.

1. Kondensation von Indol mit Benzaldehyd
2. Methanolyse
3. Mukaiyama-Aldol-Reaktion
4. Friedel-Crafts-Alkylierung
5. Friedel-Crafts-Acylierung
6. Mannich-Reaktion
7. Diels-Alder-Reaktion
8. Aza-Diels-Alder-Reaktion
9. Michael-Reaktion

Als Lösemittel werden vorrangig ionische Flüssigkeiten, insbesondere [EMIM][FAP], verwendet. Außer in ionischen Flüssigkeiten werden die Katalysen auch in ausgewählten organischen Lösemitteln und ohne Lösemittel durchgeführt. Bei letzterer Vorgehensweise ist erforderlich, dass die Bis(pentafluorethyl)phosphinate in mindestens einem Edukt löslich sind. Durch Verwendung der ionischen Flüssigkeiten ist es möglich, die Isolierung der Produkte durch Extraktion mit organischen Lösemitteln zu realisieren. Der Katalysator verbleibt in der ionischen Flüssigkeit und das System IL/Katalysator ist für weitere Katalyse-Durchgänge verwendbar. In den durchgeführten Katalysereaktionen kann für die Bis(pentafluorethyl)phosphinate eine hohe katalytische Aktivität verzeichnet werden. Die durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelten Umsätze bei Verwendung der Phosphinate sind mit denen bei der Verwendung der Triflate vergleichbar. In einigen Fällen sind sogar kürzere Reaktionszeiten und/oder geringerer Katalysatormeng realisierbar. So ist z.B. bei der Methanolyse mit dem Katalysator $\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$ die Reaktion nach 20 Stunden Reaktionszeit nahezu vollständig abgelaufen, während für $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ unter gleichen Bedingungen ein Umsatz von 50 % ermittelt wird. Bei der Friedel-Crafts-Alkylierung kann durch den Einsatz der Bis(pentafluorethyl)phosphinate die Selektivität beeinflusst werden und wie die Alkylierung von Durol zeigt, katalysieren diese Salze auch Reaktionen die durch sterisch anspruchsvolle Liganden, gehindert sind.

Zusammenfassung

9. Summary

The focus of the present work is set on rare earth metal salts of the bis(pentafluoroethyl)-phosphinate, their properties, structural characteristics and their application. Typical properties of the rare earth metal bis(pentafluoroethyl)phosphinates were determined in the course of the substance characterisation. Surprisingly, rare earth metal bis(pentafluoroethyl)-phosphinates have very specific solubility properties. Noticeable is that these salts are not soluble in most aprotic solvents. In contrast, they have good to very good solubilities in protic solvents such as water and alcohols. These specific properties are reflected in the octanol-water partition coefficient, for hydrophobic salts with values from 0.1 to 0.5.

Another significant property is the high thermal stability of these compounds ranging up to 350 °C. The decomposition starts at 150 °C and leads to the formation of rare earth metal trifluoride. In the range of 25 °C to 350 °C rare earth metal bis(pentafluoroethyl)phosphinates undergo one or more (substance-depending) reversible endothermic phase transitions. Closer investigations of these phase transitions using temperature-dependent powder diffraction methods have shown that in the case of cer(III)-bis(pentafluoroethyl)phosphinate intensities of the Bragg-reflections are only given by the contribution of the cerium cations. That indicates the mobility of the ligand in the solid state.

In contrast to the literature known di-(2-ethylhexyl)phosphat- (DHEP) und 2-ethylhexyl-hydrogen-2-ethylhexyl-phosphonat-anion (EHEP) of europium and terbium higher quantum yields can be determined for Europium(III)- and terbium(III)-bis(pentafluoroethyl)-phosphinates (3%) The intensities of the emission band of cerium(III)-bis(pentafluoroethyl)phosphinate are significant higher than for known cerium-complexes. The fluorescent rare earth metal-complexes with phosphoric ligands could be extended by four new examples.

table 44: results of the fluorescence spectroscopy

compound	EX	EM	quantum yield Φ
Ce[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃ 6	240 nm	320 nm	65 %
	290 nm		79 %
Eu[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃ 10	250 nm	610 nm	3 %
	390 nm		
Gd[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃ 11	240 nm	320 nm	0.1 %
Tb[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃ 12	240 nm	540 nm	38 %

Of the sixteen investigated rare earth metal(III)-bis(pentafluoroethyl)phosphinates only compounds **6**, **10**, **11** and **12** fluoresce with an excitation wavelength of 240 nm. High

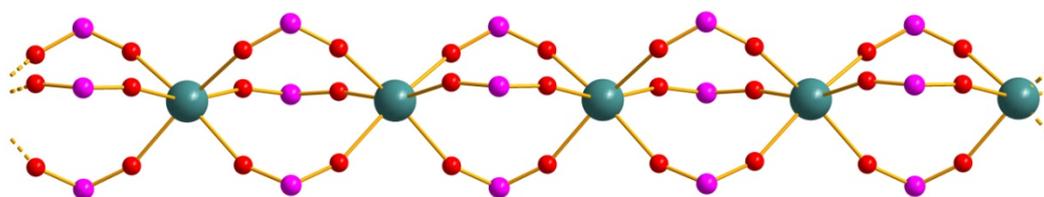
Zusammenfassung

quantum yields can be determined for the bis(pentafluoroethyl)phosphinates of cerium and terbium.

Within the framework of structural studies seven rare earth metal-bis(pentafluoroethyl)-phosphinates were crystallized and suitable for single crystal determination.

compound	No.
$\text{Ce}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	6
$\text{Pr}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	7
$\text{Nd}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	8
$[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$	13 · 3(H₂O)
$[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_5][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$	7 · 6(H₂O)
$[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_5][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$	11 · 6(H₂O)
$[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_5][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3 \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{CH}_3\text{CN})$	4 · 6(H₂O) · CH₃CN

The obtained crystal structures differ in the content of crystallized water and the coordination of the bis(pentafluoroethyl)phosphinateanions. While the abstraction in the solid state of the water containing compounds **7 · 6(H₂O)**, **11 · 6(H₂O)** and **4 · 6(H₂O) · CH₃CN** is based on hydrogen bonds between the oxygenatoms of the phosphinates and the water molecules, the linkage in the anhydrous compounds is exclusively depending on the $\kappa\text{O}:\kappa\text{O}'$ -binding mode of the anions. The backbone is thereby characteristic for anhydrous bis(pentafluoroethyl)phosphinates with residual groups larger than CH₃ and CF₃,



respectively.

The association in the solid state of dysprosium(III)-bis(pentafluoroethyl)phosphinate and of the isotopic lanthanum and cerium compounds take place by μ_2 -bridging anions and hydrogen bonds. In addition to the already mentioned hydrogen bonds the association is also based on *van der Waals*-forces.

The single-crystal structures introduced in this work extend the known structural investigations of metal bis(alkyl)phosphinates by perfluorinated representatives of the bis(pentafluoroethyl)phosphinates. Beside bis(alkyl)phosphinates, bis(perfluoroalkyl)-

Zusammenfassung

phosphinates and bis(alkoxy)phosphates with chain lengths of less than two carbon atoms seem to have a common structural motif.

The catalytic activity of rare earth metal bis(pentafluoroethyl)phosphinates was studied in ten different catalysis reactions. In the reactions listed below rare earth metal(III) bis(pentafluoroethyl)phosphinates are used as catalysts and the results were compared in most cases with known reactions catalyzed by rare earth metal triflates of the same cation.

1. Condensation of indole with benzaldehyde
2. Methanolysis
3. Mukaiyama-Aldol-Reaction
4. Friedel-Crafts-Alkylation
5. Friedel-Crafts-Acylation
6. Mannich-Reaction
7. Diels-Alder-Reaction
8. Aza-Diels-Alder-Reaction
9. Michael-Reaction

It was found that ionic liquids, in particular [EMIM] [FAP], are suitable solvents for catalysis reactions with rare earth metal bis(pentafluoroethyl)phosphinates. Some catalysis reactions are also carried out in selected organic solvents or solvent free. In the latter case the bis(pentafluoroethyl)phosphinates needs to be soluble in at least one reactant. Extraction with organic solvents is necessary when reactions are performed in ILs. The catalyst remains in the ionic liquid and can be used for further catalytic cycles. A high catalytic activity for the bis(pentafluoroethyl)phosphinate can be recorded. The $^1\text{H-NMR}$ -yield detected by NMR-spectroscopy for reactions catalyzed with phosphinates are comparable with those for triflate catalysed reactions. In some cases, shorter reaction times and / or lower catalyst loading are realized. The methanolysis reaction catalyzed by $\text{Yb}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PO}_2]_3$, is completed after 20 hours at room temperature, while the same reaction catalysed by $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ shows only a conversion of 50 %. In the Friedel-Crafts alkylation the selectivity is positively influenced by the use of bis(pentafluoroethyl)phosphinates. The alkylation of durene shows that these salts can also catalyze reactions with sterically demanding ligands.

10. Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildung 1: Allgemeines Reaktionsschema der elektrochemischen Fluorierung (Simons Prozess).....	3
Abbildung 2: Darstellung der möglichen Reaktionswege ausgehend von Difluortris(perfluoralkyl)phosphoran.....	4
Abbildung 3: Reaktionsgleichung zur Synthese von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure.....	4
Abbildung 4: Zweistufige Synthese von $(C_2F_5)_2P(O)OH$ über Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid.....	5
Abbildung 5: schematische Darstellung der symmetrischen und asymmetrischen Bindungsmodi des Phosphinat-Anions mit entsprechender Kappa-Notation	7
Abbildung 6: Gegenüberstellung von <i>catena</i> -(Bis(μ_3 -dimethylphosphinato)-tetrakis(μ_2 -dimethyl-phosphinato)-tri-Kupfer(II) (links) und <i>catena</i> -(Bis(μ_2 -diethylphosphinato)-Kupfer(II) (rechts)	8
Abbildung 7: links: Ausschnitt aus der zweidimensionalen Netzwerkstruktur von Europium(III)-tris(di(methoxy)phosphat); rechts: Kettenausschnitt des (3,1)-Polymers in <i>catena</i> -(Tetrakis(μ_2 -Di- <i>t</i> -butylphosphato)-di-mangan(II) (aus Übersichtsgründen sind die Methyl- und <i>t</i> -Butyl-Gruppen als graue Kugeln dargestellt).	9
Abbildung 8: Darstellung von zwei polymeren Strängen in Praseodym(III)-tris(di(ethoxy)phosphat) (der Übersichtlichkeit wegen sind keine Wasserstoffatome der Ethoxy-Gruppen dargestellt).	9
Abbildung 9: Beispiele von gebräuchlichen Kationenklassen bei der Synthese von ionischen Flüssigkeiten	10
Abbildung 10: Typische Anionen in ionischen Flüssigkeiten	11
Abbildung 11: Syntheserouten für die Herstellung ionischer Flüssigkeiten (am Beispiel eines Ammonium-Kations).....	11
Abbildung 12: Einsatzgebiete ionischer Flüssigkeiten	12
Abbildung 13: Synthesewege für Bis(pentafluorethyl)phosphinate.....	14
Abbildung 14: schematische Darstellung des Messaufbaus	18
Abbildung 15: ^{19}F -NMR-Spektrum von Neodym(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinat] in der Wasser-Phase.....	18
Abbildung 16: DSC/TG-Diagramm von Cer(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinat 6 (Messbereich 30 - 650 °C, Heizrate: 5K/min)	20

Abbildung 17: DSC-Diagramme von Cer(III)-bis(pentafluorethyl)phosphinat 6 ; Methode 1: 1.(rot)Heizen 10/5(K/min)/200; 2.(schwarz) Kühlen 200/5(K/min)/10; 3.(grün)Heizen 10/5(K/min)/200; 4.(blau)Kühlen 200/5(K/min)/10)	21
Abbildung 18: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme im Vergleich mit dem aus bei 150°C erhaltenen Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm.	23
Abbildung 19: Raman- und IR-Spektrum von Kalium-bis(pentafluorethyl)phosphinat 1	25
Abbildung 20: Optimierte Geometrie des $[\text{Sc}(\text{O}_2\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_2)_3]^{3+}$ -Ion gemäß DFT-Rechnung	27
Abbildung 21: Jablonski-Thermschema	29
Abbildung 22: Anordnung der Probe bei direkter (links) und indirekter (rechts) Anregung	30
Abbildung 23: Schematisches Diagramm zur Quantenausbeutebestimmung	31
Abbildung 24: Energieniveaudiagramm der $4f^n$ -Konfigurationen der dreifach positiv geladenen Lanthanoid-Ionen	32
Abbildung 25: 3D-Fluoreszenz-Spektrum einer Feststoffprobe der Verbindung 6	34
Abbildung 26: Darstellung der asymmetrischen Einheiten von 6 und 7	40
Abbildung 27: Exemplarische Abbildung eines verzerrten Oktaeders (Pr(1)) Symmetriecodierung: #1 -x,-y,-z; #2 -x+y,-x,z; #3 -y,x-y,z; #4 x-y,x,-z; #5 y,-x+y,-z.	40
Abbildung 28: Exemplarische Abbildung eines verzerrten Oktaedern (Pr(4)) Symmetriecodierung: ; #9 -x+y,-x+1,z; #10 -y+1,x-y+1,z; #11 -y+1,x-y+1,z-1; #12 x,y,z-1; #13 -x+y,-x+1,z-1	41
Abbildung 29: Darstellung der gewählten asymmetrischen Einheit von 7	42
Abbildung 30: Darstellung des Rückgrates in Kristallen der wasserfreien Verbindungen 6 , 7 , 8	42
Abbildung 31: Perspektivische Darstellung der hexagonalen Stabpackung entlang [001] (schwarzen Kennzeichnung). Die Elementarzelle ist mit blauen Linien gekennzeichnet.	43
Abbildung 33: Koordinationspolyeder der Gd-Atoms von 11 · 6(H₂O)	48
Abbildung 33: Exemplarisch: asymmetrische Einheit von 11 · 6(H₂O) ; C ₂ F ₅ -Gruppen sind in ,wires‘ dargestellt	48
Abbildung 34: Darstellung der Verknüpfungs-muster in 11 · 6(H₂O) . C ₂ F ₅ -Gruppen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt	49
Abbildung 35: Ausschnitt der Schichtstruktur in Blickrichtung der kristallographischen a- Achse. Aus Übersichtgründen sind die C ₂ F ₅ -Gruppen nicht dargestellt.	50
Abbildung 36: Schichten von 11 · 6(H₂O) in Blickrichtung [001]	51
Abbildung 37: asymmetrische Einheit von 4 · 6(H₂O) · CH₃CN	53
Abbildung 39: Darstellung der unterschiedlichen Segmente des Wasserstoffbrückenbindungssystems	54

Abbildung 38: Koordinationspolyeder des Yttriumatoms von $4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	54
Abbildung 40: Darstellung einer Einheit aus sechs Bausteinen mit eingelagerten Lösemittelmolekülen; C_2F_5 -Gruppen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.	56
Abbildung 41: Packung von $4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ in Blickrichtung [001]......	57
Abbildung 42: Ausschnitt aus dem Festkörper von $13 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$. Versatz der asymmetrischen Einheiten um ca. 6 Å. Der 90 %-ige Anteil ist in schwarz dargestellt; der 10 %-ige in grau.	58
Abbildung 43: Teilausschnitt der gewählten asymmetrischen Einheit von $13 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$. rechts: Ausschnitt um Dy1 und Dy2. Links: Ausschnitt Dy3 und Dy4	59
Abbildung 44: Rückgrat der Struktur $13 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ dargestellt durch zwei Einheiten der Teilkette um Dy3 und Dy4. Zur besseren Übersicht sind die C_2F_5 -Gruppen nicht dargestellt. Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände mit möglichen Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien gezeichnet. Symmetriecodierung: #1 1+x, y, z	59
Abbildung 51: Darstellung des Rückgrates der wasserfreien Verbindungen 6, 7, 8	61
Abbildung 52: Darstellung eines Rings der Verbindung $4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ aus sechs Bausteinen mit eingelagerten Lösemittelmolekülen; C_2F_5 -Gruppen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.....	62
Abbildung 53: schematische Trennung der Katalyse in Teilgebiete	63
Abbildung 54: Anwendungsbereiche von Katalysatoren (weltweit, 2004).....	63
Abbildung 55: Reaktionsgleichung der Lanthanoid-katalysierten Kondensation von Indol mit Benzaldehyd	65
Abbildung 56: postulierter Reaktionsmechanismus der Kondensationsreaktion.....	67
Abbildung 57: Reaktionsgleichung für die Reaktion von Octylacetat mit Methanol	69
Abbildung 58: Darstellung des Reaktionsschemas der Mukaiyama-Aldolreaktion	71
Abbildung 59: Reaktionsgleichung der Friedel-Crafts-Alkylierung von Anisol	73
Abbildung 60: schematische Darstellung der Mehrfachalkylierung	74
Abbildung 61: Reaktionsschema der F-C-Alkylierung an Naphthalin	76
Abbildung 62: Reaktionsgleichung der Friedel-Crafts-Alkylierung an 1,2,4,5- Tetramethylbenzol.....	76
Abbildung 63: Struktur des 1-Cyclohexyl-2,3,5,6-tetramethylbenzol-Moleküls im Einkristall. Die Fehlordnung des Cyclohexylrestes ist aus Übersichtsgründen nicht dargestellt.	77
Abbildung 64: Reaktionsschema der Friedel-Crafts-Acylierung mit Essigsäureanhydrid an Anisol	78

Abbildung 65: Reaktionsgleichungen der Katalysatordeaktivierung durch die stattfindende Hydrolyse der ionischen Flüssigkeit und der dadurch resultierenden Bildung des schwerlöslichen Seltenerdmetall(III)trifluorids.....	80
Abbildung 66: verallgemeinerte Darstellung einer Mannich-Reaktion mit Formaldehyd	81
Abbildung 67: Reaktionsschema der zweistufigen Mannich-Reaktion zu 2-(Phenyl(phenylamino)methyl)-cyclohexanon	82
Abbildung 68: Reaktionsschema der [4+2]Cycloaddition von Methylvinylketon mit 2,3-Dimethylbutadien	84
Abbildung 69: Reaktionsschema der Diels-Alder-Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit 2,3-Dimethylbutadien	85
Abbildung 70: Hydrolyse von 5,6-Dimethyl-3a,4,7,7a-tetrahydroisobenzofuran-1,3-dion zu 4,5-Dimethylcyclohex-4-en-1,2-dicarboxylsäure	86
Abbildung 71: schematische Darstellung der aza-Diels-Alder-Reaktion zu 1,2-Diphenyl-2,3-dihydropyridin-4(1H)-on.....	87
Abbildung 72: säureunterstützte Umwandlung des Mannich-typ Intermediats in die Zielverbindung.....	88
Abbildung 73: Michael-Addition von Methoxymethyl(trimethylsiloxy)propen an Methylvinylketon.....	89
Abbildung 74: Darstellung des Rückgrates der wasserfreien Verbindungen 6 , 7 , 8	207
figure 75: backbone structure of the anhydrous compounds 6 , 7 , 8	210
Tabelle 1: Effektive Ionenradien für die dreiwertigen Seltenerdmetallkationen in der Koordinationszahl 6.....	1
Tabelle 2: Übersicht über die strukturell bekannten Dialkyl- und Diperfluoralkylphosphinsäuren und ihre bekannten Metallsalze	6
Tabelle 3: Übersicht über die hergestellten Bis(pentafluorethyl)phosphinate. In Klammern die in dieser Arbeit verwendete Nummerierung der Verbindungen.....	14
Tabelle 4: Überblick über die verwendeten Lösemittel.....	15
Tabelle 5: Löslichkeit in g/l verschiedener Salze in Wasser und Methanol; in Klammern Löslichkeit in mol/l	15
Tabelle 6: Integralwerte des Kalium-bis(pentafluorethyl)phosphinats und der Seltenerdmetall(III)-tris[bis(pentafluorethyl)phosphinate], sowie der berechneten <i>n</i> -Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten.....	19
Tabelle 7: Zuordnung der Fragmente	21
Tabelle 8: DTA-bzw. DSC-Ergebnisse nach Verbindung aufgeschlüsselt. (¹ 1.Heizen 25/5(K/min)/250; 2.Kühlen 250/5(K/min)/25; 3.Heizen 25/5(K/min)/250; 4.Kühlen 250/5(K/min)/25; ² 1.Heizen 10/5(K/min)/200; 2.Kühlen 200/5(K/min)/10; 3.Heizen	

10/5(K/min)/200; 4.Kühlen 200/5(K/min)/10; ³ Heizen 20/5(K/min)/650; bei der Zersetzung ist der Gesamtmassenverlust in Prozent in Klammern angegeben).	22
Tabelle 9: Durch Induzierung der Pulverdiffraktogramme ermittelte Gitterparameter	23
Tabelle 10: Experimentell bestimmte und quantenchemisch berechnete Schwingungsfrequenzen mit Zuordnung der einzelnen Schwingungsbanden für das Kalium-Phosphinat 1	26
Tabelle 11: Experimentell bestimmte und quantenchemisch berechnete Schwingungsfrequenzen mit Zuordnung der einzelnen Schwingungsbanden für Scandium-bis(pentafluorethyl)phosphinat 3 . (Die berechneten Schwingungsfrequenzen besitzen als Grundlage die geometrische Struktur des dreiwertigen Kations.)	28
Tabelle 12: Auflistung der Anregungs- und Emissionswellenlängen von 6 , 10 , 11 und 12	34
Tabelle 13: Vergleich der Anregungs- und Emissionswellenlängen	35
Tabelle 14: Quantenausbeuten der Verbindungen 10 und 12 im Vergleich mit Ln(DEHP) ₃ und Ln(EHEP) ₃ (Ln=Eu, Tb) (Emissionswellenlänge in Klammern)	36
Tabelle 15: Kristalldaten und Messdaten zur Strukturbestimmung von 6 , 7 und 8	38
Tabelle 16: Sauerstoff-Praseodym-Sauerstoff-Bindungswinkel der Verbindung 7 in [°]	41
Tabelle 17: Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung 8 in [°]	42
Tabelle 18: Berechnete Bindungswinkelsummen von 6 , 7 und 8	44
Tabelle 19: Kristalldaten und Messdaten zur Strukturbestimmung von 7 · 6(H₂O) und 11 · 6(H₂O)	46
Tabelle 20: Etter-Klassifizierung für das Wasserstoffbrückenbindungssystem in 11 · 6(H₂O)	49
Tabelle 21: Daten und Geometrien der Wasserstoffbrückenbindungen in 7 · 6(H₂O) in (Å) und (°)	49
Tabelle 22: Daten und Geometrien der Wasserstoffbrückenbindungen in 11 · 6(H₂O) in (Å) und (°)	50
Tabelle 23: Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von 4 · 6(H₂O) · CH₃CN	52
Tabelle 24: Wasserstoffbrückenbindungen in 4 · 6(H₂O) · CH₃CN in (Å) und (°)	55
Tabelle 25: Berechnete Bindungswinkelsummen von 4 · 6(H₂O) · CH₃CN	56
Tabelle 28: Chemische Formeln und Nummerierungen der Kristallstrukturanalytisch untersuchten Verbindungen	61
Tabelle 29: Vergleich der ermittelten Umsätze von Pr(CF ₃ SO ₃) ₃ und Pr[(C ₂ F ₅) ₂ PO ₂] ₃ nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden.	66
Tabelle 30: Übersicht über die durchgeführten Kondensationsreaktionen bei Raumtemperatur in Ethanol	66

Tabelle 31: Vergleich der Katalysatoren Ytterbium(III)-triflat und Ytterbium- bis(pentafluorethyl)phosphinat bei 20 Stunden Reaktionszeit.....	69
Tabelle 32: Vergleich von Bis(pentafluorethyl)phosphinate von Ytterbium, Scandium und Yttrium bei 50 °C.....	70
Tabelle 33: Übersicht über die mit Seltenerdmetall-bis(pentafluorethyl)phosphinaten und - triflaten durchgeführten Mukaiyama-Aldol-Reaktionen.	72
Tabelle 34: Übersicht über die mit den eingesetzten Phosphinaten erhaltenen Umsätze in der Friedel-Crafts-Alkylierung.....	75
Tabelle 35: Ergebnisse der Friedel-Crafts-Alkylierung an Durol.....	77
Tabelle 36: Übersicht über die durchgeführten Katalysereaktionen mit den Reaktionsparametern und Umsätzen für die verschiedenen Seltenerdmetall- bis(pentafluorethyl)phosphinate	79
Tabelle 37: Übersicht über die durchgeführten Mannich-Reaktionen.....	82
Tabelle 38: Übersicht über die durchgeführten Katalysereaktionen	84
Tabelle 39: Zusammenstellung der durchgeführten Diels-Alder-Reaktionen mit Maleinsäureanhydrid	86
Tabelle 40: Übersicht über die durchgeführten aza-Diels-Alder-Reaktionen	88
Tabelle 41: Übersicht über die durchgeführten Michael-Reaktionen	90
Tabelle 42: Verwendete Chemikalien	94
Tabelle 43: temperaturabhängige Diffraktogramme von 6	109
Tabelle 44: Einwaagen und Lösemittelmenge	133
Tabelle 45: Ergebnisse aus fluorezenzspektroskopischen Untersuchungen.....	207
table 46: results of the fluorescence spectroscopy.....	209
Tabelle 47: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente Auslenkungsfaktoren von 6	226
Tabelle 48: U_{ii} -Werte [\AA^2] von 6	227
Tabelle 49: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente Auslenkungsfaktoren von 7	229
Tabelle 50: U_{ii} -Werte [\AA^2] von 7	230
Tabelle 51: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente Auslenkungsfaktoren von 8	231
Tabelle 52: U_{ii} -Werte [\AA^2] von 8	232
Tabelle 53: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente Auslenkungsfaktoren von 4 · 6(H₂O) · CH₃CN	233
Tabelle 54: U_{ii} -Werte [\AA^2] von 4 · 6(H₂O) · CH₃CN	235
Tabelle 55: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente Auslenkungsfaktoren von 7 · 6(H₂O)	237
Tabelle 56: U_{ii} -Werte [\AA^2] von 7 · 6(H₂O)	240
Tabelle 57: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente Auslenkungsfaktoren von 11 · 6(H₂O)	243

Tabelle 58: U_{ii} -Werte [\AA^2] von 11 · 6(H₂O)	246
Tabelle 63: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente Auslenkungsfaktoren von 1-Cyclohexyl-2,3,5,6-tetramethylbenzol	248
Tabelle 64: U_{ii} -Werte [\AA^2] von 1-Cyclohexyl-2,3,5,6-tetramethylbenzol	250



11. Literaturverzeichnis

- [1] W. Koechner, *Solid-State Laser Engineering*, Springer Science, New York, USA, **2006**.
- [2] R. Radeaglia, K. Doerffel, H. Kasper, *J. Prakt. Chem.* **1972**, 314, 266-270.
- [3] I. Fleming, S. W. Hanson, J. K. M. Sanders, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 12, 3733-3736.
- [4] P. Camps, C. Jaime, *Tetrahedron* **1980**, 36, 393-396.
- [5] K. Iftikhar, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 118, 177-178.
- [6] J. W. Jaroszewski, A. Olsson, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **1994**, 12, 295-299.
- [7] P. Sartori, N. Ignat'ev, *J. Fluorine Chem.* **1998**, 87, 157-162.
- [8] N. Ignat'ev, P. Sartori, *J. Fluorine Chem.* **2000**, 103, 57-61.
- [9] U. Heider, V. Hilarius, P. Sartori, N. Ignatiev, WO 00/21969, Merck Patent GmbH, Darmstadt, Germany.
- [10] N. Ignatyev, M. Schmidt, A. Kuehner, V. Hilarius, U. Heider, A. Kucheryna, P. Sartori, H. Willner, WO 03/002579A1, Merck Patent GmbH, Darmstadt, Germany
- [11] N. V. Ignat'ev, U. Welz-Biermann, A. Kucheryna, G. Bissky, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2005**, 126, 1150-1159.
- [12] N. Ignatyev, U. Welz-Biermann, M. Schmidt, M. Weiden, U. Heider, H. Willner, P. Sartori, A. Miller, WO 03/087020A1, Merck Patent GmbH, Germany.
- [13] V. Y. Semanii, V. A. Stepanov, N. V. Ignat'ev, G. G. Furin, L. M. Yagupol'skii, *J. Gen. Chem. USSR, Engl. Transl.* **1985**, 55, 2415.
- [14] N. Ignatyev, U. Welz-Biermann, H. Willner, A. Kucheryna, Merck Patent G.m.b.H., Germany . **2005**, p. 36 pp.
- [15] N. V. Ignat'ev, H. Willner, P. Sartori, *J. Fluorine Chem.* **2009**, 130, 1183-1191.
- [16] N. Ignatyev, M. Weiden, U. Welz-Biermann, U. Heider, P. Sartori, A. Kucheryna, H. Willner, WO 03/087111, Merck Patent GmbH, Darmstadt, Germany.
- [17] U. Welz-Biermann, N. Ignatyev, M. Weiden, U. Heider, A. Kucheryna, H. Willner, P. Sartori, WO 03/087110, Merck Patent GmbH, Darmstadt, Germany
- [18] N. Ignatyev, D. Bejan, H. Willner, WO 10/012359, Merck Patent GmbH, Darmstadt Germany .
- [19] Y. Komatsu, H. Freiser, *Anal. Chim. Acta* **1989**, 227, 397-404.
- [20] X. Sun, J. Wang, D. Li, H. Li, *Sep. Purif. Technol.* **2006**, 50, 30-34.
- [21] C.-f. Liao, Y.-f. Jiao, Y. Liang, P.-g. Jiang, H.-p. Nie, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2010**, 20, 1511-1516.
- [22] K. C. Sole, J. B. Hiskey, *Hydrometallurgy* **1992**, 30, 345-365.
- [23] K. C. Sole, J. B. Hiskey, *Hydrometallurgy* **1995**, 37, 129-147.

- [24] M. Hill, W. Krause, M. Sicken, WO10/051883A1, Clariant International Ltd, Switzerland.
- [25] T. Seitz, Hoechst Research & Technology Deutschland G.m.b.H. & Co. K.-G., Germany; Seitz, Thomas . **1998**, p. 21 pp.
- [26] C. Schramm, R. Rinderer, AT503652, Leopold-Franzens-Universitaet Innsbruck, Austria.
- [27] N. V. Ignat'ev, D. Bejan, H. Willner, *Chimica Oggi* **2011**, 29, 32.
- [28] K. W. Oliver, S. J. Rettig, R. C. Thompson, J. Trotter, S. Xia, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2465-2468.
- [29] K. W. Oliver, S. J. Rettig, R. C. Thompson, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1982**, 60, 2017-2022.
- [30] R. Cini, P. Colamarino, P. L. Orioli, L. S. Smith, P. R. Newman, H. D. Gillman, P. Nannelli, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 3223-3226.
- [31] J. S. Haynes, K. W. Oliver, S. J. Rettig, R. C. Thompson, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1984**, 62, 891.
- [32] V. Giancotti, F. Giordano, A. Ripamonti, *Die Makromolekulare Chemie* **1968**, 120, 96-102.
- [33] V. Giancotti, F. Giordano, L. Randaccio, A. Ripamonti, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 757-763.
- [34] V. Chandrasekhar, A. Chandrasekaran, R. O. Day, J. M. Holmes, R. R. Holmes, *Phosphorus, Sulfur, Silicon and the Related Elements* **1996**, 115, 125.
- [35] D. Bejan, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal **2010**.
- [36] C. Nikolau, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **2009**.
- [37] F. Giorando, A. Ripamonti, *Acta Crystallogr.* **1967**, 22, 678-682.
- [38] A. H. Reis Junior, S. W. Peterson, M. E. Druyan, E. Gebert, G. W. Mason, D. F. Peppard, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2749.
- [39] P. Bello, *Gazz. Chim. Ital.* **1973**, 103, 537.
- [40] J. L. Solka, A. H. Reis Jr, G. W. Mason, S. M. Lewey, D. F. Peppard, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, 40, 663-668.
- [41] R. P. Singh, J. n. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1787-1789.
- [42] R. P. Singh, B. Twamley, J. n. M. Shreeve, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4089-4092.
- [43] L. Lai-Ming, L. Yong-hua, Z. Guang-Fu, M. Ai-Zeng, *Chin.J.Struct.Chem* **1991**, 10, 155.
- [44] H. Yuzhen, P. Zuohua, S. Nicheng, L. Libing, L. Chengmin, W. Guoqing, T. Zhongjia, X. Yangtian, *Chin.J.Inorg.Chem.* **1990**, 6, 17.
- [45] M. Sathiyendiran, R. Murugavel, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6404-6411.

- [46] P. Wasserscheid, T. Welton, Editors, *Ionic Liquids in Synthesis. [In: Ionic Liq. Synth., 2008; (2nd Ed.) 1]*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.
- [47] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772, , *Angew. Chem.* 2000, 3112, 3926.
- [48] A. Behr, P. Neubert, *Applied Homogenous Catalysis*, Wiley-VCH Weinheim, **2012**.
- [49] J. Strähle, E. Schweda, *Jander/Blasius: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, 15. Auflage*, S.Hirzel Verlag, Stuttgart, Leipzig, **2002**.
- [50] J. L. Sabot, A. Rollat, EP156735A1, Rhone-Poulenc Specialites Chimiques, France, **1985**.
- [51] D. E. Leahy, P. J. Taylor, A. R. Wait, *Quant. Struct.-Act. Relat.* **1989**, *8*, 17-31.
- [52] R. N. Smith, C. Hansch, M. M. Ames, *J. Pharm. Sci.* **1975**, *64*, 599-606.
- [53] N. P. Franks, M. H. Abraham, W. R. Lieb, *J. Pharm. Sci.* **1993**, *82*, 466-470.
- [54] M. Tada, S. Fujihara, T. Kimura, *J. Mater. Res.* **1999**, *14*, 1610-1616.
- [55] K. Brandenburg, Diamond Version 3.2f, Crystal Impact GbR, **2010**.
- [56] M. Jansen, G. Korus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1625.
- [57] N. Ignatyev, M. Schulte, J. Sprenger, M. Finze, W. Frank, WO 11/085966A1, Merck Patent GmbH, Germany . **2011**.
- [58] B. Hoge, A. J. Bader, B. Kurscheid, N. Ignatyev, E. F. Aust, WO 10/009818A1, Merck Patent GmbH, Germany . **2010**.
- [59] K. Handrick, J. Schmitz, M. Deussen, H. Lueken, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *587*, 7-15.
- [60] H. D. Gillman, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1921.
- [61] H. D. Gillman, J. L. Eichelberger, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 840.
- [62] C. Oldham, *Prog. Inorg. Chem.* **1968**, *10*, 223.
- [63] G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227-250.
- [64] G. A. Crowder, *J. Fluorine Chem.* **1972**, *1*, 385-389.
- [65] G. A. Crowder, *J. Fluorine Chem.* **1973**, *2*, 217-224.
- [66] G. A. Crowder, *J. Fluorine Chem.* **1973**, *3*, 133-140.
- [67] B. Hoge, J. Bader, H. Beckers, Y. S. Kim, R. Eujen, H. Willner, N. Ignatiev, *Chem.--Eur. J.* **2009**, *15*, 3567-3576.
- [68] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133-A1138.
- [69] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. Montgomery, J. A., T. Vreven, K. N. B. Kudin, J. C., J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. H. Nakatsuji, M., M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E.

- Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [70] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [71] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [72] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [73] B. A. Hess, L. J. Schaad, P. Carsky, R. Zahradnik, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 709-730.
- [74] P. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. vollständig überarbeitete Auflage ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [75] H. Mustroph, S. Ernst, *Chem. unserer Zeit* **2011**, *45*, 256-269.
- [76] *Instruction Manual - Fluorescence Quantum Yield Measurement Unit for Hitachi F-2700 Fluorescence Spectrophotometer*, Hitachi High-Technologies Corporation, Tokyo, Japan, **2011**.
- [77] G. K. Liu, *Spectroscopic Properties of rare Earths in Optical Materials, Vol. 83*, Springer Verlag, Berlin, **2005**.
- [78] G. E. Buono-core, H. Li, B. Marciniak, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *99*, 55-87.
- [79] C.-H. Huang, *Rare earth coordination chemistry: fundamentals and application*, Wiley and sons (Asia), Singapur, **2010**.
- [80] C.-H. Kim, I.-E. Kwon, C.-H. Park, Y.-J. Hwang, H.-S. Bae, B.-Y. Yu, C.-H. Pyun, G.-Y. Hong, *J. Alloys Compd.* **2000**, *311*, 33-39.
- [81] N. Stelzer, H. Steiner, R. Gausterer, Oesterreichische Staatsdruckerei G.m.b.H., Austria; Austrian Research Centers G.m.b.H. - ARC., **2008**.
- [82] J.-G. Kang, H.-G. Cho, J.-G. Kim, K.-S. Choi, *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *91*, 172-179.
- [83] H. Gobrecht, *Annalen der Physik* **1938**, *423*, 181-186.
- [84] N. Niu, P. Yang, Y. Wang, W. Wang, F. He, S. Gai, D. Wang, *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 3096-3102.
- [85] Y. Wang, D. Wang, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 3450-3455.
- [86] J. M. Sung, S. E. Lin, W. C. J. Wei, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, *27*, 2605-2611.
- [87] B. Vengala Rao, U. Rambabu, S. Buddhudu, *Physica B: Condensed Matter* **2007**, *391*, 339-343.
- [88] C. Wu, Y. Wang, W. Liu, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 4047-4051.

- [89] D. N. Suglobov, Y. I. Trifonov, E. K. Legin, A. G. Tutov, *J. Alloys Compd.* **1994**, 213/214, 523-527.
- [90] R. Fuchs, J. Straehle, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1984**, 39B, 1662-1663.
- [91] A. Lossin, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1609-1615.
- [92] A. Lossin, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 438-443.
- [93] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 542-553.
- [94] A. Bystrom, K. A. Wilhelmi, *Acta Chem. Scand.* **1951**, 5, 1003-1010.
- [95] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* **1985**, B41, 244-247.
- [96] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **1991**, B47, 192-197.
- [97] A. Trzesowska, R. Kruszynski, T. J. Bartczak, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **2004**, B60, 490.
- [98] I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **1976**, B32, 1957-1959.
- [99] J. A. Seddon, A. R. W. Jackson, R. A. Kresinski, A. W. G. Platt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2189-2196.
- [100] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding* Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [101] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48.
- [102] M. Etter, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **1990**, B46, 256.
- [103] G. Ertl, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1258-1266 (See also *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1990 1229(1211), 1219-1227).
- [104] R. Schloegl, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 2004-2008.
- [105] A. Kawada, S. Mitamura, S. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1157-1158.
- [106] S. Kobayashi, *Synlett* **1994**, 689-701.
- [107] S. Kobayashi, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1999, 15-27.
- [108] D. Chen, L. Yu, P. G. Wang, *Tetrahedron Letters*; **1996**, 37, 4467.
- [109] R. S. Alexander, A. R. Butler, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1976**.
- [110] W. A. Remers, *Chem. Heterocycl. Compounds* **1972**, 25, 1-226.
- [111] C. Reese, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 9, 4273.
- [112] T. Hanamoto, Y. Sugimoto, Y. Yokoyama, J. Inanaga, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 4491.
- [113] T. Mukaiyama, K. Banno, K. Narasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7503-7509.
- [114] S. Kobayashi, I. Hachiya, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 1625-1628.
- [115] S. Kobayashi, I. Hachiya, T. Takahori, *Synthesis* **1993**, 371-373.
- [116] S. Kobayashi, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 3590.
- [117] C. C. Price, in *Organic Reactions*, John Wiley & Sons, Inc., **2004**.
- [118] H. Kotsuki, T. Ohishi, M. Inoue, T. Kojima, *Synthesis* **1999**, 4, 603-606.

- [119] M. D. Bodroux, *Ann. chim.* **1929**, *11*, 511.
- [120] S. Kobayashi, S. Nagayama, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10049-10053.
- [121] T. Akiyama, J. Takaya, H. Kagoshima, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 338-347.
- [122] O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1928**, *460*, 98-122.
- [123] P. Yates, P. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4436-4437.
- [124] Y. Kishi, T. Fukuyama, M. Aratani, F. Nakatsubo, T. Goto, S. Inoue, H. Tanino, S. Sugiura, H. Kakoi, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9219-9221.
- [125] Y. Kishi, M. Aratani, T. Fukuyama, F. Nakatsubo, T. Goto, S. Inoue, H. Tanino, S. Sugiura, H. Kakoi, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9217-9219.
- [126] C. E. Song, W. H. Shim, E. J. Roh, S.-g. Lee, J. H. Choi, *Chem. Commun.* **2001**, 1122-1123.
- [127] H. Schiff, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1864**, *131*, 118-119.
- [128] D. N. Dhar, C. L. Taploo, *J. Sci. Ind. Res.* **1982**, *41*, 501-506.
- [129] Y. Zheng, K. Ma, H. Li, J. Li, J. He, X. Sun, R. Li, J. Ma, *Catal. Lett.* **2009**, *128*, 465-474.
- [130] S. Danishefsky, T. Kitahara, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7807-7808.
- [131] K. Hattori, H. Yamamoto, *Synlett* **1993**, 129.
- [132] J. F. Kerwin Jr, S. Danishefsky, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3739-3742.
- [133] S. Kobayashi, M. Araki, H. Ishitani, S. Nagayama, I. Hachiya, *Synlett* **1995**, 233.
- [134] F. Zulfiqar, T. Kitazume, *Green Chemistry* **2000**, *2*, 137.
- [135] C. Loncaric, K. Manabe, S. Kobayashi, *Chem. Commun.* **2003**, 574-575.
- [136] S. Kobayashi, I. Hachiya, T. Takahori, M. Araki, H. Ishitani, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6815-6818.
- [137] K. Saigo, M. Osaki, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1976**, *5*, 163-164.
- [138] T. Sato, Y. Wakahara, J. Otera, H. Nozaki, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4028-4030.
- [139] R. E. Banks, B. E. Smart, J. C. Tatlow, *Organofluorine Chemistry-Principles and Commercial Applications*, Plenum Press, New York and London, **1994**.
- [140] D. R. Magnin, S. A. Biller, J. K. Dickson Jr., R. M. Lawrence, R. B. Sulsky, US 5470845, Bristol-Myers Squibb Company, Princeton, N.J., US.
- [141] R. A. Boggs, J. M. Grasshoff, J. M. Lee, J. L. Marshall, M. A. Mischke, A. J. Puttick, S. Telfer, J. D. P. Waller, K. C. Waterman, DE 69307718T2, Polaroid Corp., Cambridge, Mass., US, **1997**.
- [142] D. S. Noyce, B. E. Johnston, B. Weinstein, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 463-465.
- [143] M. Schmidt, N. Ignatyev, U. Heider, P. Sartori, A. Kucheryna, WO 03/053918A2, Merck Patent G.m.b.H., Germany . **2003**.
- [144] N. V. Ignat'ev, W. R. Pitner, U. Welz-Biermann, *ACS Symp. Ser.* **2007**, *950*, 281-287.

- [145] M. Feusterl, *Grundlagen der ATR-Technik*, Resultec analytic equipment, **1999**.
- [146] X-RED, 1.22, Stoe Data Reduction Program(C), STOE&Cie, GmbH, Damstadt, **2001**.
- [147] X-SHAPE, 1.01, Crystal Optimisation for Absorption Correction, STOE&Cie, GmbH, Damstadt, **1996**.



12. Anhang

Tabelle 45: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente Auslenkungsfaktoren von 6

	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}^{1)}$ bzw. $U_{iso}^{2)}$
Ce(1)	0	0	0	0.016(1)
Ce(2)	0	0	0.5000	0.016(1)
Ce(3)	0.3333	0.6667	0.1821(1)	0.016(1)
Ce(4)	0.3333	0.6667	-0.3175(1)	0.016(1)
O(1)	0.0992(2)	0.0403(2)	0.1379(3)	0.033(1)
O(2)	0.1016(2)	0.0397(2)	0.3677(3)	0.036(1)
O(3)	0.4328(1)	0.6996(2)	-0.1813(3)	0.025(1)
O(4)	0.4336(1)	0.7052(2)	0.473(3)	0.027(1)
O(5)	0.2358(1)	0.5980(2)	0.5466(3)	0.028(1)
O(6)	0.2361(2)	0.5934(2)	0.3174(3)	0.029(1)
P(1)	0.1408(1)	0.0651(1)	0.2518(1)	0.027(1)
P(2)	0.4734(1)	0.7289(1)	-0.0680(1)	0.021(1)
P(3)	0.1951(1)	0.5780(1)	0.4314(1)	0.022(1)
C(1)	0.2132(2)	0.0374(3)	0.2457(4)	0.034(1)
C(2)	0.2425(3)	0.0252(3)	0.3616(5)	0.044(1)
C(3)	0.1906(3)	0.1692(3)	0.2549(5)	0.037(1)
C(4)	0.2046(3)	0.2077(3)	0.1338(5)	0.036(1)
C(5)	0.5497(2)	0.7054(2)	-0.0649(4)	0.026(1)
C(6)	0.5777(2)	0.6979(3)	0.0561(4)	0.035(1)
C(7)	0.5191(2)	0.8328(2)	-0.0735(4)	0.028(1)
C(8)	0.5315(2)	0.8674(2)	-0.1974(4)	0.031(1)
C(9)	0.1257(2)	0.4758(2)	0.4346(4)	0.027(1)
C(10)	0.1044(2)	0.4407(2)	0.5572(4)	0.031(1)
C(11)	0.1414(2)	0.6285(2)	0.4282(4)	0.028(1)
C(12)	0.1210(2)	0.6452(3)	0.3057(5)	0.038(1)
F(1)	0.2707(1)	0.0860(2)	0.1791(3)	0.042(1)
F(2)	0.1824(2)	-0.0288(2)	0.1880(3)	0.049(1)
F(3)	0.2701(2)	0.0858(2)	0.4296(3)	0.062(1)
F(4)	0.2956(2)	0.0099(2)	0.3424(3)	0.065(1)
F(5)	0.1895(2)	-0.0294(2)	0.4238(3)	0.059(1)
F(6)	0.2566(2)	0.1963(2)	0.3096(3)	0.046(1)
F(7)	0.1482(2)	0.1884(2)	0.3187(3)	0.051(1)
F(8)	0.1406(2)	0.1915(2)	0.822(3)	0.050(1)
F(9)	0.2454(2)	0.2802(2)	0.1462(3)	0.063(1)
F(10)	0.2402(2)	0.1860(2)	0.0624(3)	0.039(1)
F(11)	0.6073(1)	0.7557(2)	-0.1307(3)	0.037(1)

F(12)	0.5227(2)	0.6390(2)	-0.1206(3)	0.039(1)
F(13)	0.6017(2)	0.7603(2)	0.1178(3)	0.051(1)
F(14)	0.6332(2)	0.6856(2)	0.0443(3)	0.052(1)
F(15)	0.5249(2)	0.6429(2)	0.1167(3)	0.048(1)
F(16)	0.5844(1)	0.8649(1)	-0.0159(3)	0.038(1)
F(17)	0.4734(2)	0.8505(1)	-0.0144(3)	0.040(1)
F(18)	0.4667(2)	0.8445(2)	-0.2518(3)	0.041(1)
F(19)	0.5719(2)	0.8482(2)	-0.2639(3)	0.039(1)
F(20)	0.5658(2)	0.9401(2)	-0.1896(3)	0.052(1)
F(21)	0.0639(1)	0.4625(1)	0.3782(2)	0.036(1)
F(22)	0.1558(2)	0.4413(1)	0.3747(3)	0.038(1)
F(23)	0.0520(2)	0.3707(1)	0.5503(3)	0.042(1)
F(24)	0.0785(2)	0.4755(2)	0.6243(2)	0.038(1)
F(25)	0.1620(2)	0.4440(2)	0.6129(3)	0.044(1)
F(26)	0.1846(2)	0.6940(1)	0.4822(3)	0.040(1)
F(27)	0.0782(1)	0.5910(2)	0.4923(3)	0.039(1)
F(28)	0.0814(2)	0.5833(2)	0.2434(3)	0.053(1)
F(29)	0.1823(2)	0.6889(2)	0.2441(3)	0.047(1)
F(30)	0.0821(2)	0.6786(2)	0.3158(3)	0.062(1)
1) für alle H-Atome; 2) Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U _{ij} -Tensors				

Tabelle 46: U_{ij}-Werte [Å²] von 6

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ce(1)	0.019(1)	0.019(1)	0.012(1)	0	0	0.009(1)
Ce(2)	0.018(1)	0.018(1)	0.013(1)	0	0	0.009(1)
Ce(3)	0.018(1)	0.018(1)	0.012(1)	0	0	0.009(1)
Ce(4)	0.018(1)	0.018(1)	0.013(1)	0	0	0.009(1)
O(1)	0.027(1)	0.047(2)	0.022(2)	-0.005(1)	-0.005(1)	0.015(1)
O(2)	0.024(1)	0.052(2)	0.027(2)	0.002(1)	0.004(1)	0.015(1)
O(3)	0.024(1)	0.033(2)	0.019(2)	-0.004(1)	-0.002(1)	0.014(1)
O(4)	0.023(1)	0.031(2)	0.024(2)	0.001(1)	0.001(1)	0.011(1)
O(5)	0.025(1)	0.032(1)	0.024(2)	-0.003(1)	-0.004(1)	0.013(1)
O(6)	0.025(1)	0.031(1)	0.022(2)	-0.001(1)	0.002(1)	0.008(1)
P(1)	0.018(1)	0.039(1)	0.020(1)	-0.002(1)	0.000(1)	0.010(1)
P(2)	0.016(1)	0.027(1)	0.017(1)	-0.002(1)	-0.001(1)	0.009(1)
P(3)	0.016(1)	0.024(1)	0.020(1)	-0.002(1)	0.000(1)	0.006(1)
C(1)	0.029(2)	0.045(3)	0.018(3)	0.005(2)	0.005(2)	0.013(2)
C(2)	0.042(3)	0.058(3)	0.029(3)	0.012(2)	0.004(2)	0.024(2)
C(3)	0.031(2)	0.048(3)	0.025(3)	-0.007(2)	-0.003(2)	0.015(2)

C(4)	0.035(2)	0.036(2)	0.033(3)	-0.001(2)	-0.003(2)	0.014(2)
C(5)	0.022(2)	0.035(2)	0.018(2)	0.006(2)	0.005(1)	0.011(2)
C(6)	0.032(2)	0.050(3)	0.026(3)	0.006(2)	-0.003(2)	0.022(2)
C(7)	0.024(2)	0.030(2)	0.024(3)	-0.002(2)	-0.004(2)	0.009(2)
C(8)	0.025(2)	0.027(2)	0.034(3)	0.002(2)	-0.004(2)	0.007(2)
C(9)	0.024(2)	0.032(2)	0.018(2)	-0.004(2)	-0.002(1)	0.008(2)
C(10)	0.025(2)	0.028(2)	0.028(3)	0.000(2)	-0.001(2)	0.006(2)
C(11)	0.025(2)	0.034(2)	0.022(2)	0.004(2)	0.005(2)	0.013(2)
C(12)	0.026(2)	0.051(3)	0.040(3)	0.012(2)	0.005(2)	0.021(2)
F(1)	0.028(1)	0.060(2)	0.040(2)	0.019(1)	0.014(1)	0.023(1)
F(2)	0.054(2)	0.052(2)	0.042(2)	-0.009(1)	-0.003(1)	0.027(1)
F(3)	0.064(2)	0.074(2)	0.040(2)	-0.006(2)	-0.027(2)	0.028(2)
F(4)	0.051(2)	0.096(3)	0.064(3)	0.036(2)	0.011(2)	0.049(2)
F(5)	0.048(2)	0.080(2)	0.041(2)	0.032(2)	0.013(1)	0.028(2)
F(6)	0.036(2)	0.045(2)	0.035(2)	-0.006(1)	-0.017(1)	0.005(1)
F(7)	0.069(2)	0.058(2)	0.037(2)	-0.004(1)	0.009(2)	0.039(2)
F(8)	0.050(2)	0.071(2)	0.038(2)	0.008(2)	-0.002(1)	0.038(2)
F(9)	0.094(3)	0.035(2)	0.047(2)	0.000(1)	-0.004(2)	0.023(2)
F(10)	0.035(1)	0.048(2)	0.028(2)	0.004(1)	0.006(1)	0.017(1)
F(11)	0.022(1)	0.056(2)	0.033(2)	0.018(1)	0.010(1)	0.020(1)
F(12)	0.041(1)	0.044(2)	0.041(2)	-0.009(1)	-0.003(1)	0.026(1)
F(13)	0.057(2)	0.057(2)	0.038(2)	-0.008(1)	-0.022(1)	0.027(2)
F(14)	0.035(1)	0.076(2)	0.055(2)	0.023(2)	0.003(1)	0.037(2)
F(15)	0.039(2)	0.066(2)	0.038(2)	0.028(1)	0.011(1)	0.026(1)
F(16)	0.032(1)	0.035(1)	0.032(2)	-0.005(1)	-0.015(1)	0.006(1)
F(17)	0.051(2)	0.036(1)	0.037(2)	-0.002(1)	0.007(1)	0.025(1)
F(18)	0.036(1)	0.050(2)	0.035(2)	0.007(1)	-0.007(1)	0.021(1)
F(19)	0.035(1)	0.047(2)	0.030(2)	0.007(1)	0.008(1)	0.018(1)
F(20)	0.059(2)	0.027(1)	0.054(2)	0.007(1)	0.000(2)	0.011(1)
F(21)	0.024(1)	0.035(1)	0.031(2)	0.000(1)	-0.009(1)	0.003(1)
F(22)	0.043(2)	0.032(1)	0.033(2)	-0.005(1)	0.007(1)	0.015(1)
F(23)	0.041(2)	0.026(1)	0.039(2)	0.006(1)	0.002(1)	0.001(1)
F(24)	0.043(2)	0.043(1)	0.020(2)	0.002(1)	0.008(1)	0.015(1)
F(25)	0.041(2)	0.048(2)	0.038(2)	0.007(1)	-0.008(1)	0.019(1)
F(26)	0.044(2)	0.036(1)	0.043(2)	-0.002(1)	0.001(1)	0.021(1)
F(27)	0.027(1)	0.056(2)	0.038(2)	0.014(1)	0.014(1)	0.024(1)
F(28)	0.052(2)	0.066(2)	0.028(2)	0.006(1)	-0.014(1)	0.019(2)
F(29)	0.047(2)	0.056(2)	0.035(2)	0.019(1)	0.008(1)	0.024(1)
F(30)	0.068(2)	0.087(3)	0.057(2)	0.025(2)	0.009(2)	0.059(2)



Tabelle 47: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente Auslenkungsfaktoren von 7

	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}^{1)}$ bzw. $U_{iso}^{2)}$
Pr(1)	0	0	0	0.0010(1)
Pr(2)	0	0	0.5000	0.0010(1)
Pr(3)	0.3333	0.6667	0.1824(1)	0.0010(1)
Pr(4)	0.3333	0.6667	-0.3171(1)	0.0010(1)
O(1)	0.0989(1)	0.0596(1)	0.1374(1)	0.0020(1)
O(2)	0.1009(1)	0.0632(1)	0.3683(1)	0.0022(1)
O(3)	0.4015(1)	0.7641(1)	0.5472(1)	0.0017(1)
O(4)	0.4059(1)	0.7639(1)	0.3169(1)	0.0018(1)
O(5)	0.2999(1)	0.5675(1)	-0.1819(1)	0.0017(1)
O(6)	0.2945(1)	0.5667(1)	0.485(1)	0.0018(1)
P(1)	0.1407(1)	0.0771(1)	0.2519(1)	0.0017(1)
P(2)	0.2705(1)	0.5265(1)	-0.0677(1)	0.0014(1)
P(3)	0.4214(1)	0.8050(1)	0.4317(1)	0.0014(1)
C(1)	0.2126(1)	0.1775(2)	0.2449(2)	0.0022(1)
C(2)	0.2428(2)	0.2195(2)	0.3635(3)	0.0032(1)
C(3)	0.1907(2)	0.0237(2)	0.2559(2)	0.0023(1)
C(4)	0.2053(2)	-0.0017(2)	0.1338(2)	0.0027(1)
C(5)	0.2940(2)	0.4508(1)	-0.0660(2)	0.0018(1)
C(6)	0.3009(2)	0.4217(2)	0.0570(2)	0.0024(1)
C(7)	0.1671(1)	0.4812(1)	-0.0724(2)	0.0018(1)
C(8)	0.1314(2)	0.4687(2)	-0.1971(2)	0.0023(1)
C(9)	0.5229(1)	0.8739(1)	0.4350(2)	0.0018(1)
C(10)	0.5590(2)	0.8958(2)	0.5601(2)	0.0022(1)
C(11)	0.3720(2)	0.8589(1)	0.4283(2)	0.0020(1)
C(12)	0.3539(2)	0.8789(2)	0.3050(2)	0.0029(1)
F(1)	0.2707(1)	0.1863(1)	0.1785(1)	0.0031(1)
F(2)	0.1819(1)	0.2124(1)	0.1866(1)	0.0034(1)
F(3)	0.2703(1)	0.1865(1)	0.4300(1)	0.0047(1)
F(4)	0.1893(1)	0.2215(1)	0.04237(1)	0.0041(1)
F(5)	0.2955(1)	0.2882(1)	0.3410(2)	0.0046(1)
F(6)	0.2565(1)	0.0626(1)	0.3122(1)	0.0034(1)
F(7)	0.1485(1)	-0.0384(1)	0.3209(1)	0.0036(1)
F(8)	0.1418(1)	-0.0499(1)	0.0832(1)	0.0036(1)
F(9)	0.2406(1)	0.0562(1)	0.0621(1)	0.0028(1)
F(10)	0.2459(1)	-0.0336(1)	0.1481(1)	0.0045(1)
F(11)	0.2431(1)	0.3924(1)	-0.1304(1)	0.0027(1)
F(12)	0.3602(1)	0.4769(1)	-0.1212(1)	0.0028(1)
F(13)	0.3142(1)	0.3662(1)	0.0439(1)	0.0035(1)
F(14)	0.2389(1)	0.3983(1)	0.1191(1)	0.0037(1)

F(15)	0.3567(1)	0.4749(1)	0.1181(1)	0.0034(1)
F(16)	0.1347(1)	0.4157(1)	-0.0142(1)	0.0028(1)
F(17)	0.1490(1)	0.5269(1)	-0.0132(1)	0.0028(1)
F(18)	0.1505(1)	0.4281(1)	-0.2636(1)	0.0029(1)
F(19)	0.1547(1)	0.5334(1)	-0.2517(1)	0.0029(1)
F(20)	0.0585(1)	0.4347(1)	-0.1889(1)	0.0038(1)
F(21)	0.5370(1)	0.9365(1)	0.3776(1)	0.0025(1)
F(22)	0.5583(1)	0.8442(1)	0.3751(1)	0.0026(1)
F(23)	0.6294(1)	0.9478(1)	0.5513(1)	0.0032(1)
F(24)	0.5240(1)	0.9217(1)	0.6263(1)	0.0028(1)
F(25)	0.5553(1)	0.8377(1)	0.6143(1)	0.0032(1)
F(26)	0.3055(1)	0.8157(1)	0.4833(1)	0.0029(1)
F(27)	0.4083(1)	0.9217(1)	0.4935(1)	0.0028(1)
F(28)	0.3200(1)	0.9173(1)	0.3167(2)	0.0047(1)
F(29)	0.3099(1)	0.8175(1)	0.2439(1)	0.0035(1)
F(30)	0.4160(1)	0.9186(1)	0.2432(1)	0.0040(1)
1) für alle H-Atome; 2) Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U _{ij} -Tensors				

Tabelle 48:U_{ij}-Werte [Å²] von 7

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Pr(1)	0.012(1)	0.012(1)	0.007(1)	0	0	0.006(1)
Pr(2)	0.011(1)	0.011(1)	0.008(1)	0	0	0.006(1)
Pr(3)	0.011(1)	0.011(1)	0.007(1)	0	0	0.006(1)
Pr(4)	0.011(1)	0.011(1)	0.007(1)	0	0	0.006(1)
O(1)	0.013(1)	0.026(1)	0.015(1)	0.001(1)	-0.002(1)	0.006(1)
O(2)	0.016(1)	0.030(1)	0.016(1)	0.002(1)	0.003(1)	0.008(1)
O(3)	0.021(1)	0.013(1)	0.015(1)	0.002(1)	0.001(1)	0.006(1)
O(4)	0.018(1)	0.016(1)	0.016(1)	-0.004(1)	-0.001(1)	0.004(1)
O(5)	0.024(1)	0.013(1)	0.014(1)	0.003(1)	0.002(1)	0.009(1)
O(6)	0.023(1)	0.015(1)	0.014(1)	-0.002(1)	0.000(1)	0.009(1)
P(1)	0.010(1)	0.024(1)	0.012(1)	0.001(1)	0.000(1)	0.005(1)
P(2)	0.018(1)	0.010(1)	0.011(1)	0.000(1)	0.000(1)	0.006(1)
P(3)	0.017(1)	0.011(1)	0.011(1)	0.000(1)	0.001(1)	0.004(1)
C(1)	0.015(2)	0.029(2)	0.017(1)	-0.001(1)	0.004(1)	0.007(1)
C(2)	0.029(2)	0.036(2)	0.021(2)	-0.008(1)	0.002(1)	0.010(2)
C(3)	0.021(2)	0.030(2)	0.015(1)	0.000(1)	-0.001(1)	0.012(1)
C(4)	0.026(2)	0.033(2)	0.024(2)	0.000(1)	-0.004(1)	0.017(2)
C(5)	0.023(2)	0.015(2)	0.013(1)	-0.003(1)	-0.003(1)	0.008(1)
C(6)	0.033(2)	0.019(2)	0.023(2)	0.000(1)	-0.003(1)	0.014(2)

C(7)	0.022(2)	0.014(1)	0.015(1)	0.003(1)	0.003(1)	0.007(1)
C(8)	0.020(2)	0.022(2)	0.022(2)	0.001(1)	-0.003(1)	0.006(1)
C(9)	0.020(2)	0.014(1)	0.014(1)	0.003(1)	0.000(1)	0.004(1)
C(10)	0.022(2)	0.021(2)	0.015(1)	0.002(1)	-0.001(1)	0.004(1)
C(11)	0.024(2)	0.017(2)	0.014(1)	-0.003(1)	-0.003(1)	0.007(1)
C(12)	0.041(2)	0.026(2)	0.022(2)	-0.003(1)	-0.009(1)	0.018(2)
F(1)	0.018(1)	0.031(1)	0.027(1)	-0.006(1)	0.010(1)	0.001(1)
F(2)	0.038(1)	0.032(1)	0.030(1)	0.005(1)	-0.003(1)	0.017(1)
F(3)	0.046(1)	0.061(1)	0.029(1)	-0.014(1)	-0.021(1)	0.024(1)
F(4)	0.037(1)	0.048(1)	0.029(1)	-0.013(1)	0.011(1)	0.015(1)
F(5)	0.035(1)	0.032(1)	0.045(1)	-0.018(1)	0.008(1)	-0.002(1)
F(6)	0.027(1)	0.054(1)	0.025(1)	-0.007(1)	-0.013(1)	0.023(1)
F(7)	0.048(1)	0.035(1)	0.026(1)	0.013(1)	0.008(1)	0.022(1)
F(8)	0.035(1)	0.033(1)	0.028(1)	-0.011(1)	-0.004(1)	0.009(1)
F(9)	0.025(1)	0.036(1)	0.020(1)	0.002(1)	0.005(1)	0.013(1)
F(10)	0.061(1)	0.065(1)	0.036(1)	-0.002(1)	-0.002(1)	0.051(1)
F(11)	0.042(1)	0.015(1)	0.022(1)	-0.006(1)	-0.012(1)	0.014(1)
F(12)	0.032(1)	0.029(1)	0.029(1)	0.002(1)	0.008(1)	0.020(1)
F(13)	0.053(1)	0.027(1)	0.036(1)	-0.003(1)	-0.018(1)	0.027(1)
F(14)	0.042(1)	0.046(1)	0.023(1)	0.015(1)	0.005(1)	0.021(1)
F(15)	0.045(1)	0.028(1)	0.025(1)	-0.007(1)	-0.018(1)	0.017(1)
F(16)	0.025(1)	0.023(1)	0.026(1)	0.012(1)	0.003(1)	0.003(1)
F(17)	0.028(1)	0.036(1)	0.024(1)	-0.006(1)	0.002(1)	0.018(1)
F(18)	0.036(1)	0.027(1)	0.021(1)	-0.007(1)	-0.008(1)	0.014(1)
F(19)	0.035(1)	0.025(1)	0.025(1)	0.006(1)	-0.007(1)	0.014(1)
F(20)	0.020(1)	0.047(1)	0.034(1)	0.003(1)	-0.006(1)	0.007(1)
F(21)	0.027(1)	0.016(1)	0.020(1)	0.007(1)	0.000(1)	0.001(1)
F(22)	0.021(1)	0.031(1)	0.023(1)	-0.005(1)	0.004(1)	0.010(1)
F(23)	0.016(1)	0.033(1)	0.028(1)	-0.001(1)	-0.004(1)	-0.002(1)
F(24)	0.029(1)	0.032(1)	0.017(1)	-0.007(1)	-0.001(1)	0.011(1)
F(25)	0.037(1)	0.029(1)	0.027(1)	0.005(1)	-0.008(1)	0.014(1)
F(26)	0.024(1)	0.035(1)	0.029(1)	0.000(1)	0.001(1)	0.016(1)
F(27)	0.040(1)	0.021(1)	0.025(1)	-0.011(1)	-0.010(1)	0.018(1)
F(28)	0.070(1)	0.048(1)	0.046(1)	-0.008(1)	-0.025(1)	0.045(1)
F(29)	0.042(1)	0.034(1)	0.026(1)	-0.008(1)	-0.018(1)	0.016(1)
F(30)	0.048(1)	0.038(1)	0.024(1)	0.011(1)	-0.004(1)	0.014(1)

Tabelle 49: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente Auslenkungsfaktoren von 8

	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}^{1)}$ bzw. $U_{iso}^{2)}$
Nd(1)	0.3333	0.6667	-0.3333	0.0031(1)
Nd(2)	0.3333	0.6667	0.1667	0.0031(1)

O(1)	0.2799(2)	0.7106(2)	-0.1986(3)	0.0072(1)
O(2)	0.2784(2)	0.7101(2)	0.338(3)	0.0072(1)
P(1)	0.2558(1)	0.7271(1)	-0.0828(1)	0.0056(1)
C(1)	0.1540(4)	0.6779(4)	-0.0811(4)	0.0071(2)
C(2)	0.1150(4)	0.6564(5)	-0.2038(5)	0.0085(2)
C(3)	0.2878(4)	0.8266(4)	-0.0862(4)	0.0072(2)
C(4)	0.3006(5)	0.8659(5)	0.343(6)	0.0095(2)
F(1)	0.1303(2)	0.7167(2)	-0.0215(3)	0.0092(1)
F(2)	0.1320(3)	0.6155(3)	-0.0191(3)	0.0115(2)
F(3)	0.1392(2)	0.7149(3)	-0.2720(3)	0.0093(1)
F(4)	0.0452(3)	0.6272(4)	-0.1886(5)	0.0150(3)
F(5)	0.1294(3)	0.6097(3)	-0.2579(3)	0.0120(2)
F(6)	0.2430(2)	0.8394(2)	-0.1526(3)	0.0087(1)
F(7)	0.3534(3)	0.8591(3)	-0.1443(3)	0.0114(2)
F(8)	0.3225(4)	0.9353(3)	0.0147(5)	0.0154(3)
F(9)	0.2412(3)	0.8357(3)	0.0979(4)	0.0121(2)
F(10)	0.3534(3)	0.8640(3)	0.941(3)	0.0125(2)
1) für alle H-Atome; 2) Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors				

Tabelle 50: U_{ii} -Werte [\AA^2] von 8

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nd(1)	0.034(1)	0.034(1)	0.025(1)	0	0	0.017(1)
Nd(2)	0.035(1)	0.035(1)	0.025(1)	0	0	0.017(1)
O(1)	0.106(3)	0.120(3)	0.041(2)	0.009(2)	0.013(2)	0.094(3)
O(2)	0.107(3)	0.120(3)	0.040(1)	0.013(2)	0.005(2)	0.094(3)
P(1)	0.082(1)	0.094(1)	0.033(1)	0.006(1)	0.005(1)	0.074(1)
C(1)	0.091(4)	0.093(4)	0.046(2)	-0.001(3)	0.009(3)	0.059(4)
C(2)	0.093(5)	0.112(6)	0.052(3)	-0.007(3)	0.003(3)	0.052(4)
C(3)	0.091(4)	0.099(4)	0.048(2)	0.004(3)	-0.011(3)	0.064(4)
C(4)	0.127(7)	0.112(6)	0.066(3)	-0.019(4)	-0.027(4)	0.074(6)
F(1)	0.084(2)	0.149(4)	0.071(2)	-0.025(2)	0.008(2)	0.080(2)
F(2)	0.160(4)	0.107(3)	0.064(2)	0.021(2)	0.017(3)	0.057(3)
F(3)	0.105(3)	0.128(3)	0.064(2)	0.007(2)	-0.008(2)	0.073(3)
F(4)	0.086(3)	0.210(7)	0.099(3)	-0.019(4)	-0.004(3)	0.031(4)
F(5)	0.187(5)	0.115(4)	0.071(2)	-0.030(2)	-0.015(3)	0.086(4)
F(6)	0.129(3)	0.092(2)	0.075(2)	-0.006(2)	-0.037(2)	0.080(2)
F(7)	0.101(3)	0.153(4)	0.076(2)	0.018(3)	0.010(2)	0.053(3)
F(8)	0.213(7)	0.102(4)	0.133(4)	-0.035(3)	-0.069(4)	0.069(4)

F(9)	0.141(4)	0.158(4)	0.085(2)	-0.032(3)	0.010(3)	0.090(4)
F(10)	0.139(4)	0.178(5)	0.075(2)	-0.024(3)	-0.047(3)	0.093(4)

Tabelle 51: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente Auslenkungsfaktoren von 4 · 6(H₂O) · CH₃CN

	x/a	y/b	z/c	U _{eq} ¹⁾ bzw. U _{iso} ²⁾
Y(1)	0.1175(1)	0.1373(1)	0.4336(1)	0.0026(1)
P(1)	0.3826(1)	0.2021(1)	0.1765(1)	0.0032(1)
P(2)	-0.0196(1)	0.2630(1)	0.2784(1)	0.0029(1)
P(3)	0.2278(1)	-0.0040(1)	0.5511(1)	0.0039(1)
O(1)	0.3262(2)	0.1725(2)	0.2491(3)	0.0037(1)
O(2)	0.3430(3)	0.2545(2)	0.1122(3)	0.0043(1)
O(3)	0.398(2)	0.2172(2)	0.3483(3)	0.0033(1)
O(4)	0.0021(2)	0.2794(2)	0.1743(3)	0.0036(1)
O(5)	0.1992(3)	0.575(2)	0.5136(3)	0.0041(1)
O(6)	0.1540(3)	-0.0501(2)	0.5610(3)	0.0045(1)
O(7)	0.1618(2)	0.1924(2)	0.5896(3)	0.0034(1)
O(8)	0.1585(3)	0.1147(2)	0.2703(3)	0.0037(1)
O(9)	0.0026(3)	0.676(2)	0.3460(3)	0.0037(1)
O(10)	0.2702(3)	0.1815(2)	0.4350(3)	0.0039(1)
O(11)	-0.0123(3)	0.1309(2)	0.5258(3)	0.0036(1)
O(12)	0.315(3)	0.0323(2)	0.1506(3)	0.0047(1)
N(1)	0.1455(4)	-0.0449(2)	0.0225(5)	0.0056(1)
C(13)	0.2228(5)	-0.0646(3)	0.0445(5)	0.0054(2)
C(14)	0.3213(6)	-0.0920(4)	0.0756(8)	0.0096(3)
C(1)	0.5107(4)	0.2200(3)	0.2527(5)	0.0054(2)
F(1)	0.5656(2)	0.1680(2)	0.2848(3)	0.0061(1)
F(2)	0.5615(2)	0.2526(2)	0.1915(3)	0.0063(1)
C(2)	0.5176(5)	0.2561(4)	0.3533(5)	0.0068(2)
F(3)	0.4681(4)	0.3064(2)	0.3268(4)	0.0093(2)
F(4)	0.4786(3)	0.2254(3)	0.4226(3)	0.0094(2)
F(5)	0.6129(3)	0.2664(2)	0.4006(3)	0.0081(1)
C(3)	0.4111(4)	0.1419(3)	0.0825(5)	0.0049(1)
C(4)	0.3968(5)	0.0784(3)	0.1159(6)	0.0064(2)
C(5)	-0.0172(4)	0.3330(2)	0.3594(4)	0.0039(1)
C(6)	0.0890(5)	0.3543(2)	0.4141(5)	0.0047(1)
C(7)	-0.1544(4)	0.2392(2)	0.2572(4)	0.0038(1)
C(8)	-0.1865(4)	0.1980(3)	0.1628(5)	0.0049(2)
F(6)	0.3493(3)	0.1511(2)	-0.0138(3)	0.0062(1)
F(7)	0.5050(2)	0.1472(2)	0.0678(3)	0.0064(1)

F(8)	0.4457(3)	0.0653(2)	0.2118(3)	0.0072(1)
F(9)	0.2992(3)	0.0670(2)	0.1095(3)	0.0072(1)
F(10)	0.4261(4)	0.0395(2)	0.0480(4)	0.0097(2)
F(11)	-0.0691(3)	0.3247(2)	0.4370(3)	0.0052(1)
F(12)	-0.0607(2)	0.3782(1)	0.2969(3)	0.0052(1)
F(13)	0.1469(3)	0.3531(2)	0.3445(3)	0.0070(1)
F(14)	0.1279(3)	0.3186(2)	0.4942(3)	0.0064(1)
F(15)	0.0861(3)	0.4088(2)	0.4508(3)	0.0069(1)
F(16)	-0.2143(2)	0.2875(2)	0.2449(3)	0.0053(1)
F(17)	-0.1695(2)	0.2093(2)	0.3447(3)	0.0054(1)
F(18)	-0.1955(3)	0.2287(2)	0.0714(3)	0.0066(1)
F(19)	-0.1190(2)	0.1552(2)	0.1623(3)	0.0058(1)
F(20)	-0.2732(2)	0.1717(2)	0.1611(3)	0.0074(1)
C(9)	0.3253(4)	-0.0312(3)	0.4866(5)	0.0046(3)
F(21)	0.3747(4)	0.0158(3)	0.4556(5)	0.0074(3)
F(22)	0.3916(4)	-0.0647(3)	0.5560(5)	0.0082(3)
C(10)	0.2785(7)	-0.0692(4)	0.3897(6)	0.0087(6)
F(23)	0.2014(7)	-0.0389(4)	0.3290(7)	0.0107(10)
F(24)	0.2448(9)	-0.1214(4)	0.4226(6)	0.0100(4)
F(25)	0.3477(7)	-0.0810(5)	0.3317(7)	0.0102(4)
C(9A)	0.2853(5)	-0.0349(3)	0.4263(6)	0.0053(4)
F(21A)	0.2099(5)	-0.0390(3)	0.3395(6)	0.0067(7)
F(22A)	0.3505(5)	0.0064(3)	0.4047(6)	0.0066(3)
C(10A)	0.3382(6)	-0.0952(3)	0.4429(7)	0.0081(5)
F(23A)	0.3655(8)	-0.1119(3)	0.3520(7)	0.0092(4)
F(24A)	0.2758(6)	-0.1369(3)	0.4690(11)	0.0135(8)
F(25A)	0.4202(7)	-0.0906(3)	0.5224(7)	0.0104(4)
C(11)	0.2960(4)	0.0097(3)	0.7041(6)	0.0043(3)
F(26)	0.2254(4)	0.0241(3)	0.7590(6)	0.0083(6)
F(27)	0.3377(4)	-0.427(3)	0.7441(6)	0.0055(2)
C(12)	0.3768(4)	0.0582(3)	0.7257(6)	0.0061(4)
F(28)	0.3346(4)	0.1126(3)	0.7002(9)	0.0160(9)
F(29)	0.4449(6)	0.0473(4)	0.6660(6)	0.0089(3)
F(30)	0.4221(5)	0.0575(3)	0.8301(5)	0.0073(3)
C(11A)	0.3276(5)	-0.0022(4)	0.6643(7)	0.0061(4)
F(26A)	0.3458(5)	-0.0583(4)	0.7038(7)	0.0109(5)
F(27A)	0.4111(5)	0.0181(4)	0.6358(7)	0.0126(5)
C(12A)	0.3020(9)	0.0388(4)	0.7500(6)	0.0128(11)
F(28A)	0.2090(10)	0.0260(5)	0.7632(8)	0.0138(9)
F(29A)	0.3059(9)	0.0968(4)	0.7196(7)	0.0114(5)

F(30A)	0.3684(11)	0.0299(6)	0.8429(6)	0.0206(11)
H(7A)	0.2260(30)	0.2120(30)	0.6160(60)	0.0090(20)
H(7B)	0.1280(70)	0.2070(40)	0.6450(60)	0.0130(40)
H(8A)	0.2090(30)	0.1340(30)	0.2380(40)	0.0062(19)
H(8B)	0.1210(40)	0.0910(20)	0.2110(30)	0.0065(19)
H(9A)	-0.0600(60)	0.0550(70)	0.3650(130)	0.0260(80)
H(9B)	0.0120(100)	0.0500(60)	0.2790(60)	0.0200(60)
H(10A)	0.2970(90)	0.1920(60)	0.3730(60)	0.0190(50)
H(10B)	0.3190(50)	0.2050(30)	0.4850(60)	0.0110(30)
H(11A)	-0.0750(30)	0.1100(30)	0.4970(60)	0.0110(30)
H(11B)	-0.0180(70)	0.1550(30)	0.5880(40)	0.0120(30)
H(12A)	0.0700(50)	-0.010(20)	0.1290(60)	0.0080(20)
H(12B)	-0.0150(50)	0.0520(40)	0.0910(50)	0.0120(30)
H(14A)	0.3415	-0.0932	0.1536	0.0144
H(14B)	0.3698	-0.0682	0.0469	0.0144
H(14C)	0.3190	-0.1330	0.0471	0.0144
1) für alle H-Atome; 2) Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors				

Tabelle 52: U_{ij} -Werte [\AA^2] von $4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Y(1)	0.0027(1)	0.0027(1)	0.0024(1)	0(1)	0.0010(1)	-0.0001(1)
P(1)	0.0026(1)	0.0044(1)	0.0029(1)	0.0004(1)	0.0011(1)	0.0003(1)
P(2)	0.0029(1)	0.0032(1)	0.0030(1)	0.0003(1)	0.0013(1)	0.0002(1)
P(3)	0.0027(1)	0.0029(1)	0.0061(1)	0.0003(1)	0.0011(1)	-0.0001(1)
O(1)	0.0038(2)	0.0049(2)	0.0029(2)	0(2)	0.0016(2)	-0.0007(2)
O(2)	0.0035(2)	0.0056(2)	0.0042(2)	0.0008(2)	0.0014(2)	0.0011(2)
O(3)	0.0037(2)	0.0032(2)	0.0034(2)	0.0004(2)	0.0012(2)	0.0003(2)
O(4)	0.0036(2)	0.0043(2)	0.0032(2)	0.0007(2)	0.0014(2)	0.0004(2)
O(5)	0.0040(2)	0.0038(2)	0.0042(2)	0.0004(2)	0.0005(2)	0.0004(2)
O(6)	0.0047(2)	0.0036(2)	0.0059(2)	-0.0011(2)	0.0027(2)	-0.0013(2)
O(7)	0.0033(2)	0.0040(2)	0.0029(2)	-0.0009(2)	0.0010(2)	-0.0008(2)
O(8)	0.0041(2)	0.0047(2)	0.0029(2)	-0.0011(2)	0.0019(2)	-0.0010(2)
O(9)	0.0040(2)	0.0039(2)	0.0035(2)	-0.0009(2)	0.0015(2)	-0.0012(2)
O(10)	0.0039(2)	0.0050(2)	0.0033(2)	-0.0011(2)	0.0017(2)	-0.0016(2)
O(11)	0.0040(2)	0.0042(2)	0.0033(2)	-0.0007(2)	0.0021(2)	-0.0010(2)
O(12)	0.0049(2)	0.0056(3)	0.0039(2)	-0.0017(2)	0.0015(2)	-0.0008(2)
N(1)	0.0053(3)	0.0048(3)	0.0071(4)	-0.0005(3)	0.0025(3)	-0.0005(3)
C(13)	0.0066(4)	0.0044(4)	0.0057(4)	-0.0011(3)	0.0025(3)	-0.0008(3)

C(14)	0.0063(5)	0.0088(6)	0.0132(8)	-0.0017(6)	0.0012(5)	0.0015(4)
C(1)	0.0043(3)	0.0062(4)	0.0059(4)	0.0014(3)	0.0015(3)	-0.0007(3)
F(1)	0.0049(2)	0.0059(2)	0.0076(3)	0.0011(2)	0.0016(2)	0.0009(2)
F(2)	0.0037(2)	0.0083(3)	0.0071(2)	0.0025(2)	0.0017(2)	-0.0008(2)
C(2)	0.0056(4)	0.0090(6)	0.0060(4)	-0.0002(4)	0.0018(3)	-0.0006(4)
F(3)	0.0101(3)	0.0087(3)	0.0088(3)	-0.0019(3)	0.0011(3)	0.0042(3)
F(4)	0.0073(3)	0.0162(5)	0.0053(2)	-0.0029(3)	0.0026(2)	-0.0053(3)
F(5)	0.0045(2)	0.0111(4)	0.0082(3)	-0.0024(2)	0.0005(2)	-0.0026(2)
C(3)	0.0043(3)	0.0062(4)	0.0048(3)	0.0004(3)	0.0022(3)	0.0015(3)
C(4)	0.0070(5)	0.0059(5)	0.0069(5)	-0.0010(4)	0.0027(4)	0.0015(4)
C(5)	0.0048(3)	0.0034(3)	0.0039(3)	0.0003(2)	0.0020(2)	0.0008(2)
C(6)	0.0058(4)	0.0031(3)	0.0051(3)	-0.0007(3)	0.0009(3)	-0.0005(3)
C(7)	0.0031(3)	0.0047(3)	0.0042(3)	0.0007(2)	0.0018(2)	0.0006(2)
C(8)	0.0033(3)	0.0064(4)	0.0052(4)	-0.0007(3)	0.0010(3)	-0.0004(3)
F(6)	0.0066(2)	0.0089(3)	0.0034(2)	-0.0001(2)	0.0015(2)	0.0018(2)
F(7)	0.0049(2)	0.0084(3)	0.0071(2)	0.0010(2)	0.0037(2)	0.0017(2)
F(8)	0.0077(3)	0.0065(3)	0.0074(3)	0.0021(2)	0.0015(2)	0.0023(2)
F(9)	0.0073(3)	0.0067(3)	0.0079(3)	-0.0023(2)	0.0022(2)	-0.0014(2)
F(10)	0.00139(4)	0.0063(3)	0.0106(4)	-0.0014(3)	0.0067(3)	0.0026(3)
F(11)	0.0068(2)	0.0050(2)	0.0048(2)	-0.0006(2)	0.0034(2)	0.0003(2)
F(12)	0.0064(2)	0.0037(2)	0.0055(2)	0.0007(2)	0.0010(2)	0.0016(2)
F(13)	0.0055(2)	0.0087(3)	0.0070(2)	-0.0017(2)	0.0022(2)	-0.0026(2)
F(14)	0.0070(2)	0.0054(2)	0.0058(2)	0.0005(2)	-0.0008(2)	-0.0003(2)
F(15)	0.0081(3)	0.0041(2)	0.0079(3)	-0.0012(2)	0.0004(2)	-0.0004(2)
F(16)	0.0033(2)	0.0062(2)	0.0068(2)	0.0001(2)	0.0018(2)	0.0014(2)
F(17)	0.0046(2)	0.0072(2)	0.0051(2)	0.0009(2)	0.0026(2)	-0.0010(2)
F(18)	0.0050(2)	0.0104(3)	0.0042(2)	0.0000(2)	0.0003(2)	0.0002(2)
F(19)	0.0046(2)	0.0059(2)	0.0067(2)	-0.0019(2)	0.0010(2)	0.0001(2)
F(20)	0.0037(2)	0.0097(3)	0.0090(3)	-0.0024(2)	0.0020(2)	-0.0024(2)
C(9)	0.0031(6)	0.0041(7)	0.0071(9)	-0.0016(7)	0.0020(6)	0.0001(6)
F(21)	0.0064(6)	0.0086(7)	0.0080(7)	-0.0008(5)	0.0036(5)	-0.0030(5)
F(22)	0.0061(5)	0.0102(7)	0.0089(7)	-0.0009(5)	0.0027(5)	0.0054(5)
C(10)	0.0090(14)	0.0096(17)	0.0085(15)	-0.0047(12)	0.0041(12)	-0.0001(12)
F(23)	0.0110(16)	0.0120(20)	0.0086(13)	0.0004(12)	0.0022(11)	0.0008(14)
F(24)	0.0146(10)	0.0050(6)	0.0125(10)	-0.0042(7)	0.0073(8)	-0.0029(7)
F(25)	0.0106(8)	0.0126(12)	0.0092(8)	-0.0045(8)	0.0061(7)	0.0017(8)
C(9A)	0.0036(7)	0.0058(9)	0.0070(11)	-0.0016(8)	0.0024(7)	-0.0009(7)
F(21A)	0.0057(9)	0.0108(17)	0.0031(7)	-0.0032(8)	0.0002(6)	0.0009(9)
F(22A)	0.0058(5)	0.0054(5)	0.0102(8)	-0.0004(5)	0.0054(5)	-0.0008(4)
C(10A)	0.0115(16)	0.0061(11)	0.0088(13)	-0.0009(9)	0.0067(12)	0.0020(10)



F(23A)	0.0110(8)	0.0084(8)	0.00105(8)	-0.0002(6)	0.0071(7)	0.0018(6)
F(24A)	0.0171(15)	0.0057(7)	0.0223(18)	0.0017(9)	0.0145(14)	0.0009(8)
F(25A)	0.0081(7)	0.0127(10)	0.0108(9)	0.0024(7)	0.0030(6)	0.0043(6)
C(11)	0.0041(7)	0.0051(9)	0.0036(8)	-0.0002(6)	0.0007(6)	0.0019(6)
F(26)	0.0068(7)	0.0139(16)	0.0043(8)	-0.0017(8)	0.0014(6)	0.0044(9)
F(27)	0.0051(4)	0.0034(5)	0.0071(6)	0.0019(4)	-0.0009(4)	0.0001(3)
C(12)	0.0079(10)	0.0031(8)	0.0059(9)	0.0006(6)	-0.0014(8)	-0.0001(7)
F(28)	0.0158(12)	0.0046(7)	0.0201(17)	0.0014(8)	-0.0125(12)	-0.0016(7)
F(29)	0.0056(6)	0.0118(9)	0.0092(7)	-0.0009(6)	0.0014(5)	-0.0040(5)
F(30)	0.0061(5)	0.0078(7)	0.0065(6)	-0.0008(4)	-0.0021(4)	0.0010(4)
C(11A)	0.0065(10)	0.0034(8)	0.0073(11)	-0.0003(7)	-0.0011(8)	0.0008(7)
F(26A)	0.0137(10)	0.0057(7)	0.0115(11)	0.0016(7)	-0.0016(8)	0.0043(6)
F(27A)	0.0042(6)	0.0124(11)	0.0187(13)	0.0016(9)	-0.0033(7)	-0.0025(6)
C(12A)	0.0170(30)	0.0160(30)	0.0024(10)	-0.0004(12)	-0.0029(14)	0.0040(20)
F(28A)	0.0240(20)	0.0106(16)	0.0082(14)	-0.0010(11)	0.0062(13)	-0.0013(13)
F(29A)	0.0187(13)	0.0050(6)	0.0076(7)	-0.0022(5)	-0.0037(8)	0.0053(8)
F(30A)	0.0290(20)	0.0157(16)	0.0105(11)	-0.0037(10)	-0.0115(14)	0.0065(15)

Tabelle 53: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente Auslenkungsfaktoren von 7 · 6(H₂O)

	x/a	y/b	z/c	U _{eq} ¹⁾ bzw. U _{iso} ²⁾
Pr(1)	0.1435(1)	0.6593(1)	0.1449(1)	0.0060(1)
P(1)	0.2225(1)	0.5118(1)	0.0256(1)	0.0068(1)
P(2)	-0.679(2)	0.7430(1)	0.2455(1)	0.0083(1)
P(3)	0.2937(2)	0.6310(1)	0.4209(2)	0.0091(1)
O(1)	0.2111(4)	0.5715(2)	0.0744(4)	0.0085(1)
O(2)	0.1318(4)	0.4687(2)	-0.0180(4)	0.0083(1)
O(3)	0.0106(5)	0.7082(3)	0.2090(4)	0.0092(2)
O(4)	-0.0377(6)	0.7729(3)	0.3413(4)	0.0118(2)
O(5)	0.2366(5)	0.6283(3)	0.3133(4)	0.0093(2)
O(6)	0.2897(6)	0.6842(3)	0.4839(5)	0.0124(2)
O(7)	0.3392(6)	0.6751(4)	0.1424(7)	0.0128(3)
O(8)	-0.0184(5)	0.6389(3)	-0.0022(4)	0.0087(2)
O(9)	0.1341(6)	0.7343(3)	0.0111(5)	0.0112(2)
O(10)	0.0428(5)	0.5650(3)	0.1792(4)	0.0081(1)
O(11)	0.2237(7)	0.7611(3)	0.2328(6)	0.0118(2)
O(12)	0.4143(11)	0.7926(6)	0.1846(9)	0.0207(5)
C(1)	0.3264(12)	0.4702(8)	0.1421(12)	0.0133(12)
F(1)	0.4257(12)	0.4963(8)	0.1549(12)	0.0203(15)

F(2)	0.2961(12)	0.4852(8)	0.2234(12)	0.0154(7)
C(2)	0.3392(11)	0.4072(7)	0.1423(11)	0.0160(13)
F(3)	0.2425(10)	0.3790(6)	0.1336(17)	0.0207(16)
F(4)	0.4131(12)	0.3893(7)	0.2287(12)	0.0193(11)
F(5)	0.3747(18)	0.3903(6)	0.0647(12)	0.0186(8)
C(1A)	0.3457(14)	0.4664(10)	0.1085(15)	0.0110(8)
F(1A)	0.3945(14)	0.4365(10)	0.0485(15)	0.0252(13)
F(2A)	0.4181(14)	0.5086(10)	0.1630(15)	0.0227(18)
C(2A)	0.3265(16)	0.4257(7)	0.1687(14)	0.0340(50)
F(3A)	0.2770(20)	0.3750(8)	0.1165(15)	0.0210(14)
F(4A)	0.2610(20)	0.4514(7)	0.2172(17)	0.0189(10)
F(5A)	0.4216(16)	0.4079(12)	0.2356(18)	0.0330(20)
C(3)	0.3058(9)	0.5282(7)	-0.0589(9)	0.0084(5)
F(6)	0.3894(9)	0.5668(7)	-0.0127(9)	0.0181(10)
F(7)	0.3485(9)	0.4740(7)	-0.0806(9)	0.0133(6)
C(4)	0.2350(14)	0.5594(9)	-0.1568(11)	0.0160(15)
F(8)	0.1599(18)	0.5179(9)	-0.2091(13)	0.0183(11)
F(9)	0.2996(15)	0.5773(12)	-0.2122(13)	0.0230(13)
F(10)	0.1839(19)	0.6104(10)	-0.1346(11)	0.0178(9)
C(3A)	0.2636(16)	0.5355(11)	-0.1062(14)	0.0162(16)
F(6A)	0.3273(16)	0.4896(11)	-0.1250(14)	0.0207(12)
F(7A)	0.1709(16)	0.5375(11)	-0.1839(14)	0.0197(13)
C(4A)	0.3131(14)	0.5878(8)	-0.1013(12)	0.0170(13)
F(8A)	0.4006(15)	0.5889(8)	-0.0185(14)	0.0210(12)
F(9A)	0.2446(14)	0.6353(8)	-0.971(17)	0.0176(9)
F(10A)	0.3468(19)	0.5949(9)	-0.1830(13)	0.0220(13)
C(5)	-0.1430(10)	0.7985(6)	0.1517(7)	0.0098(8)
F(11)	-0.1647(10)	0.7724(6)	0.0601(7)	0.0170(10)
F(12)	-0.2391(10)	0.8126(6)	0.1676(7)	0.0154(8)
C(6)	-0.0702(13)	0.8641(5)	0.1568(12)	0.0220(20)
F(13)	-0.742(14)	0.8990(6)	0.2360(15)	0.0175(8)
F(14)	-0.1120(17)	0.8975(6)	0.0720(14)	0.0244(15)
F(15)	0.0347(14)	0.8489(5)	0.1664(15)	0.0179(9)
C(5A)	-0.1480(20)	0.8115(11)	0.1420(20)	0.0250(30)
F(11A)	-0.2110(20)	0.7822(11)	0.0600(20)	0.0273(16)
F(12A)	-0.2150(20)	0.8441(11)	0.1820(20)	0.0236(15)
C(6A)	-0.0949(19)	0.8446(9)	0.1205(17)	0.0190(20)
F(13A)	-0.0300(20)	0.8132(9)	0.0772(19)	0.0237(11)
F(14A)	-0.0330(30)	0.8753(12)	0.2020(18)	0.0288(19)
F(15A)	-0.1563(19)	0.8865(11)	0.0550(30)	0.0261(16)

C(7)	-0.1754(10)	0.6711(6)	0.2418(9)	0.0144(12)
F(16)	-0.2013(10)	0.6469(6)	0.1487(9)	0.0168(9)
F(17)	-0.1178(10)	0.6262(6)	0.3036(9)	0.0189(9)
C(8)	-0.2546(14)	0.6759(9)	0.2597(13)	0.0530(120)
F(18)	-0.2930(19)	0.6182(9)	0.2710(30)	0.0226(14)
F(19)	-0.3281(15)	0.7062(16)	0.1844(15)	0.0270(14)
F(20)	-0.2378(14)	0.7091(13)	0.3450(16)	0.0221(12)
C(7A)	-0.1990(20)	0.6847(14)	0.1888(16)	0.0240(20)
F(16A)	-0.2690(20)	0.7095(14)	0.1051(16)	0.0370(20)
F(17A)	-0.1660(20)	0.6277(14)	0.1669(16)	0.0320(20)
C(8A)	-0.2531(16)	0.6794(10)	0.2702(15)	0.0200(20)
F(18A)	-0.3420(20)	0.6424(14)	0.2385(18)	0.0252(18)
F(19A)	-0.2830(30)	0.7371(10)	0.2920(20)	0.0284(18)
F(20A)	-0.1823(19)	0.6538(18)	0.3525(17)	0.0440(30)
C(9)	0.2842(14)	0.5623(9)	0.4770(12)	0.0149(12)
F(21)	0.2824(14)	0.5149(9)	0.4125(12)	0.0302(17)
F(22)	0.3740(14)	0.5550(9)	0.5564(12)	0.0450(30)
C(10)	0.1813(17)	0.5575(10)	0.5127(15)	0.0217(19)
F(23)	0.1640(30)	0.4968(10)	0.5320(30)	0.0540(50)
F(24)	0.0935(15)	0.5793(16)	0.4406(11)	0.0293(18)
F(25)	0.1963(14)	0.5921(14)	0.5964(11)	0.0253(13)
C(9A)	0.2543(13)	0.5552(7)	0.4942(10)	0.0181(16)
F(21A)	0.2828(13)	0.5021(7)	0.4553(10)	0.0166(7)
F(22A)	0.3152(13)	0.5580(7)	0.5910(10)	0.0222(11)
C(10A)	0.1659(13)	0.5512(5)	0.4909(8)	1.200(300)
F(23A)	0.1057(12)	0.5346(7)	0.3977(7)	0.0183(8)
F(24A)	0.1306(14)	0.6072(6)	0.5146(16)	0.0301(17)
F(25A)	0.1551(12)	0.5071(8)	0.5565(8)	0.0219(11)
C(11)	0.4474(11)	0.6059(7)	0.4486(9)	0.0128(9)
F(26)	0.4800(11)	0.5808(7)	0.5412(9)	0.0181(8)
F(27)	0.4507(11)	0.5592(7)	0.3843(9)	0.0232(14)
C(12)	0.5175(10)	0.6462(9)	0.4440(12)	0.0220(20)
F(28)	0.4798(12)	0.6797(10)	0.3588(14)	0.0262(17)
F(29)	0.6112(11)	0.6169(9)	0.4451(18)	0.0214(10)
F(30)	0.5368(15)	0.6853(10)	0.5232(14)	0.0262(17)
C(11A)	0.4431(14)	0.6314(11)	0.4276(18)	0.0164(15)
F(26A)	0.4968(14)	0.5943(11)	0.5049(18)	0.0330(20)
F(27A)	0.4515(14)	0.6038(11)	0.3436(18)	0.0236(13)
C(12A)	0.5012(15)	0.6916(10)	0.4390(16)	0.0156(13)
F(28A)	0.4495(18)	0.7303(10)	0.3630(20)	0.0280(16)

F(29A)	0.6046(16)	0.6817(10)	0.4370(20)	0.0275(14)
H(7A)	0.4060(50)	0.7000(30)	0.1550(110)	0.0200(60)
H(7B)	0.3610(50)	0.6380(30)	0.1130(110)	0.0210(70)
H(8A)	-0.0380(100)	0.6580(50)	-0.0690(40)	0.0200
H(8B)	-0.0800(80)	0.6100(60)	-0.0110(90)	0.0230(70)
H(9A)	0.0740(40)	0.7430(40)	-0.0490(40)	0.0100(30)
H(9B)	0.1780(70)	0.7700(30)	0.0020(70)	0.0120(30)
H(10A)	-0.0200(60)	0.5400(50)	0.1410(70)	0.0140(40)
H(10B)	0.0770(180)	0.5260(60)	0.1660(170)	0.0330(120)
H(11A)	0.2770(120)	0.7690(90)	0.2980(70)	0.0280(90)
H(11B)	0.1900(80)	0.7980(30)	0.1950(70)	0.0140(40)
H(12A)	0.4570(80)	0.7970(50)	0.2560(30)	0.0150
H(12B)	0.4190(120)	0.7466(13)	0.1790(90)	0.0200
1) für alle H-Atome; 2) Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors				

Tabelle 54: U_{ij} -Werte [\AA^2] von 7 · 6(H₂O)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr(1)	0.065(1)	0.059(1)	0.052(1)	-0.005(1)	0.010(1)	-0.006(1)
P(1)	0.062(1)	0.069(1)	0.078(1)	-0.009(1)	0.025(1)	-0.005(1)
P(2)	0.078(1)	0.101(1)	0.063(1)	-0.018(1)	0.009(1)	0.012(1)
P(3)	0.085(1)	0.108(2)	0.064(1)	-0.004(1)	-0.002(1)	0.018(1)
O(1)	0.088(3)	0.074(3)	0.097(4)	-0.015(3)	0.034(3)	-0.004(3)
O(2)	0.078(3)	0.075(3)	0.089(3)	-0.007(3)	0.014(2)	-0.018(2)
O(3)	0.101(4)	0.094(4)	0.084(3)	-0.010(3)	0.035(3)	0.016(3)
O(4)	0.133(5)	0.133(5)	0.069(3)	-0.034(3)	0.002(3)	0.035(4)
O(5)	0.087(3)	0.110(4)	0.065(3)	0.003(3)	-0.004(3)	0.013(3)
O(6)	0.113(5)	0.119(5)	0.113(5)	-0.041(4)	-0.007(4)	0.016(4)
O(7)	0.091(4)	0.143(6)	0.154(7)	-0.048(5)	0.044(4)	-0.044(4)
O(8)	0.084(3)	0.092(3)	0.069(3)	0.015(3)	0.001(2)	-0.028(3)
O(9)	0.124(5)	0.103(4)	0.087(4)	0.032(3)	-0.003(3)	-0.048(4)
O(10)	0.085(3)	0.082(3)	0.068(3)	0.04(2)	0.012(2)	-0.019(3)
O(11)	0.130(6)	0.087(4)	0.120(5)	-0.029(4)	0.013(4)	-0.022(4)
O(12)	0.217(11)	0.175(9)	0.179(9)	0.046(7)	-0.016(8)	-0.093(9)
C(1)	0.055(10)	0.115(19)	0.210(30)	-0.060(20)	0.013(15)	0.014(11)
F(1)	0.054(9)	0.240(30)	0.270(30)	-0.020(20)	-0.024(14)	-0.015(13)
F(2)	0.230(20)	0.137(14)	0.094(9)	0.03(10)	0.051(11)	0.047(13)
C(2)	0.089(15)	0.190(30)	0.150(20)	0.090(20)	-0.044(14)	-0.031(17)
F(3)	0.130(16)	0.230(30)	0.220(20)	0.120(20)	-0.023(12)	-0.066(16)

F(4)	0.125(13)	0.210(18)	0.180(20)	0.096(15)	-0.043(13)	0.025(12)
F(5)	0.250(20)	0.155(15)	0.170(15)	0.019(12)	0.093(16)	0.002(14)
C(1A)	0.086(16)	0.101(16)	0.137(17)	-0.036(14)	0.024(13)	0.010(12)
F(1A)	0.182(17)	0.350(30)	0.280(30)	0.050(20)	0.153(18)	0.090(20)
F(2A)	0.170(20)	0.153(17)	0.270(30)	0.009(19)	-0.070(20)	-0.043(16)
F(3A)	0.131(15)	0.112(15)	0.320(30)	0.041(17)	-0.033(18)	0.024(12)
F(4A)	0.270(20)	0.170(20)	0.150(16)	0.078(15)	0.103(16)	0.063(17)
F(5A)	0.290(40)	0.360(40)	0.240(30)	0.090(30)	-0.070(30)	0.110(30)
C(3)	0.091(13)	0.094(11)	0.089(11)	-0.017(9)	0.059(11)	-0.024(10)
F(6)	0.105(12)	0.270(20)	0.187(19)	-0.057(16)	0.076(13)	-0.096(14)
F(7)	0.142(11)	0.149(13)	0.147(11)	0.018(10)	0.099(9)	0.052(9)
C(4)	0.140(30)	0.190(30)	0.150(30)	0.060(20)	0.040(20)	0.00(20)
F(8)	0.220(20)	0.188(17)	0.135(15)	0.015(13)	0.043(14)	-0.074(17)
F(9)	0.310(30)	0.270(20)	0.162(16)	0.008(16)	0.158(19)	-0.110(20)
F(10)	0.230(20)	0.154(17)	0.141(16)	0.053(13)	0.036(15)	0.043(17)
C(3A)	0.078(16)	0.210(30)	0.200(40)	-0.040(30)	0.050(20)	-0.030(20)
F(6A)	0.290(30)	0.149(16)	0.240(20)	-0.010(17)	0.0170(20)	0.037(16)
F(7A)	0.170(20)	0.260(30)	0.128(14)	0.013(18)	0.009(14)	-0.080(20)
C(4A)	0.150(30)	0.230(30)	0.150(30)	0.020(20)	0.090(20)	-0.030(30)
F(8A)	0.170(20)	0.280(30)	0.210(20)	-0.038(19)	0.102(18)	-0.039(18)
F(9A)	0.240(20)	0.146(15)	0.159(17)	0.040(12)	0.078(17)	0.059(16)
F(10A)	0.280(30)	0.240(30)	0.183(19)	0.043(18)	0.0142(19)	0.010(20)
C(5)	0.115(17)	0.090(12)	0.069(11)	0.001(10)	-0.001(11)	0.043(13)
F(11)	0.240(20)	0.172(14)	0.046(5)	-0.015(7)	-0.032(8)	0.0110(15)
F(12)	0.089(8)	0.193(17)	0.154(13)	-0.045(12)	-0.005(8)	0.072(10)
C(6)	0.270(50)	0.240(50)	0.140(30)	0.030(30)	0.040(30)	0.050(40)
F(13)	0.207(17)	0.105(11)	0.218(18)	-0.031(11)	0.69(14)	0.040(10)
F(14)	0.350(30)	0.180(20)	0.230(30)	0.130(20)	0.120(20)	0.130(20)
F(15)	0.215(19)	0.109(12)	0.260(20)	0.062(13)	0.143(18)	0.034(11)
C(5A)	0.270(50)	0.270(50)	0.180(40)	-0.060(40)	0.050(40)	-0.090(40)
F(11A)	0.200(20)	0.300(30)	0.260(30)	0.00(30)	-0.020(20)	-0.010(20)
F(12A)	0.240(30)	0.250(30)	0.200(20)	-0.070(19)	0.040(18)	0.0100(20)
C(6A)	0.130(20)	0.220(40)	0.230(40)	0.030(30)	0.060(30)	0.050(30)
F(13A)	0.280(30)	0.220(20)	0.240(20)	0.76(18)	0.120(20)	0.060(20)
F(14A)	0.380(40)	0.144(19)	0.290(30)	0.00(20)	0.020(30)	-0.060(30)
F(15A)	0.280(30)	0.210(30)	0.260(30)	0.060(20)	0.020(20)	0.070(20)
C(7)	0.107(16)	0.250(30)	0.091(15)	-0.024(18)	0.046(13)	-0.037(19)
F(16)	0.144(12)	0.220(20)	0.165(14)	-0.129(14)	0.083(11)	-0.067(13)
F(17)	0.150(12)	0.172(14)	0.270(20)	0.114(15)	0.106(14)	0.022(11)
C(8)	0.560(130)	0.570(130)	0.500(130)	-0.020(50)	0.210(60)	0.00(50)



F(18)	0.200(30)	0.210(20)	0.300(30)	-0.060(20)	0.120(20)	-0.070(19)
F(19)	0.260(30)	0.320(30)	0.270(30)	0.050(30)	0.140(20)	0.010(20)
F(20)	0.200(20)	0.320(30)	0.173(16)	-0.049(18)	0.100(15)	0.073(19)
C(7A)	0.290(40)	0.210(40)	0.270(50)	0.020(30)	0.150(40)	0.110(30)
F(16A)	0.390(40)	0.390(40)	0.220(30)	-0.110(30)	-0.080(30)	0.00(30)
F(17A)	0.330(40)	0.220(20)	0.430(40)	-0.100(30)	0.160(30)	0.050(30)
C(8A)	0.290(50)	0.200(30)	0.100(20)	-0.050(20)	0.050(20)	0.020(30)
F(18A)	0.122(16)	0.340(40)	0.300(30)	-0.120(30)	0.075(18)	-0.056(19)
F(19A)	0.210(20)	0.210(20)	0.450(40)	-0.140(30)	0.130(30)	0.023(18)
F(20A)	0.540(50)	0.360(50)	0.360(50)	0.100(40)	0.030(40)	0.030(40)
C(9)	0.220(30)	0.130(20)	0.084(13)	0.051(15)	0.030(16)	0.50(20)
F(21)	0.700(50)	0.116(15)	0.149(15)	0.00(12)	0.220(20)	0.00(20)
F(22)	0.320(30)	0.370(40)	0.510(50)	0.070(40)	-0.100(30)	0.200(30)
C(10)	0.220(40)	0.120(20)	0.340(50)	-0.060(30)	0.130(30)	-0.020(20)
F(23)	0.670(70)	0.490(60)	0.480(60)	0.030(40)	0.220(50)	-0.020(50)
F(24)	0.220(20)	0.340(40)	0.300(30)	-0.020(30)	0.040(20)	-0.170(20)
F(25)	0.390(30)	0.290(30)	0.115(12)	-0.034(14)	0.127(17)	0.030(20)
C(9A)	0.250(30)	0.120(20)	0.250(40)	-0.010(20)	0.200(30)	-0.020(20)
F(21A)	0.258(19)	0.096(9)	0.170(16)	0.049(11)	0.103(14)	0.032(10)
F(22A)	0.280(30)	0.300(30)	0.093(9)	0.040(13)	0.068(13)	0.020(20)
F(23A)	0.300(20)	0.143(12)	0.070(7)	0.019(7)	-0.002(10)	-0.072(14)
F(24A)	0.310(30)	0.210(20)	0.460(40)	-0.120(30)	0.230(30)	-0.070(20)
F(25A)	0.430(30)	0.148(13)	0.116(10)	-0.015(9)	0.139(16)	-0.105(16)
C(11)	0.131(19)	0.148(19)	0.066(11)	0.048(14)	-0.031(11)	0.059(16)
F(26)	0.109(10)	0.300(20)	0.106(9)	0.081(12)	-0.012(8)	0.047(13)
F(27)	0.146(14)	0.260(20)	0.230(20)	-0.141(18)	-0.032(13)	0.118(15)
C(12)	0.049(12)	0.280(40)	0.300(40)	0.070(40)	0.010(20)	-0.020(20)
F(28)	0.136(16)	0.390(40)	0.240(30)	0.170(30)	0.038(17)	-0.020(20)
F(29)	0.093(10)	0.310(30)	0.229(19)	0.030(20)	0.031(11)	0.032(14)
F(30)	0.129(17)	0.370(30)	0.210(20)	-0.070(20)	-0.064(16)	0.010(20)
C(11A)	0.120(19)	0.230(30)	0.105(18)	0.070(20)	-0.026(15)	0.080(20)
F(26A)	0.260(30)	0.410(40)	0.370(40)	0.260(30)	0.180(30)	0.140(30)
F(27A)	0.141(16)	0.270(30)	0.270(30)	-0.060(20)	0.016(16)	0.065(18)
C(12A)	0.130(20)	0.210(30)	0.130(20)	0.010(20)	0.030(20)	-0.040(20)
F(28A)	0.190(20)	0.330(30)	0.270(30)	-0.030(30)	0.00(20)	-0.040(20)
F(29A)	0.136(16)	0.440(40)	0.250(20)	-0.060(30)	0.054(17)	-0.050(20)
F(30A)	0.170(20)	0.390(40)	0.350(40)	-0.120(30)	0.050(20)	-0.040(30)



Tabelle 55: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente Auslenkungsfaktoren von 11 · 6(H₂O)

	x/a	y/b	z/c	U _{eq} ¹⁾ bzw. U _{iso} ²⁾
Gd(1)	0.6408(1)	0.3399(1)	0.6427(1)	0.060(1)
P(1)	0.7203(2)	0.4864(1)	0.5255(2)	0.0069(1)
P(2)	0.4330(2)	0.2575(1)	0.7419(2)	0.0084(1)
P(3)	0.7933(2)	0.3648(2)	0.9157(2)	0.0095(1)
O(1)	0.7097(5)	0.4255(3)	0.5745(5)	0.0084(2)
O(2)	0.6304(5)	0.5291(3)	0.4812(5)	0.0084(2)
O(3)	0.5128(6)	0.2918(3)	0.7059(5)	0.0095(2)
O(4)	0.4629(7)	0.2275(4)	0.8400(5)	0.0118(3)
O(5)	0.7361(5)	0.3688(4)	0.8073(5)	0.0094(2)
O(6)	0.7855(7)	0.3118(4)	0.9760(6)	0.0130(3)
O(7)	0.8328(6)	0.3234(4)	0.6421(7)	0.0144(3)
O(8)	0.4842(5)	0.3620(3)	0.4998(4)	0.0082(2)
O(9)	0.6279(7)	0.2650(4)	0.5125(5)	0.0116(3)
O(10)	0.5466(4)	0.4330(3)	0.6797(4)	0.0076(1)
O(11)	0.7191(7)	0.2392(3)	0.7301(6)	0.0120(3)
O(12)	0.9175(12)	0.2091(7)	0.6871(12)	0.0239(7)
C(1)	0.8220(9)	0.5287(2)	0.6354(9)	0.0109(5)
F(1)	0.7908(13)	0.5220(7)	0.7266(9)	0.0153(5)
F(2)	0.9246(7)	0.4967(6)	0.6516(9)	0.0142(4)
C(2)	0.8378(17)	0.5977(2)	0.6400(17)	0.0139(7)
F(3)	0.7579(8)	0.6275(6)	0.6232(9)	0.0161(5)
F(4)	0.8741(12)	0.6076(9)	0.5589(12)	0.0211(7)
F(5)	0.9122(11)	0.6147(8)	0.7189(11)	0.0177(6)
C(1A)	0.8388(4)	0.5385(5)	0.5969(8)	0.0092(10)
F(4A)	0.8711(14)	0.4957(9)	0.7080(30)	0.0202(16)
F(2A)	0.9090(20)	0.5408(18)	0.5530(30)	0.0203(15)
C(2A)	0.8140(30)	0.5631(19)	0.6856(17)	0.0099(11)
F(3A)	0.7456(18)	0.5527(14)	0.7060(20)	0.0132(9)
F(1A)	0.7980(30)	0.6072(7)	0.5550(70)	0.0850(40)
F(5A)	0.8980(40)	0.5856(11)	0.7570(30)	0.0165(14)
C(3)	0.7602(3)	0.4616(3)	0.4103(8)	0.0113(8)
F(6)	0.6600(30)	0.4570(16)	0.3150(20)	0.0177(11)
F(7)	0.8080(30)	0.5167(17)	0.3710(30)	0.0211(12)
C(4)	0.8305(13)	0.4064(6)	0.4150(20)	0.0115(8)
F(8)	0.8930(20)	0.3972(15)	0.4840(20)	0.0174(10)
F(9)	0.8506(18)	0.4110(14)	0.3191(16)	0.0171(8)
F(10)	0.7590(20)	0.3636(11)	0.4013(17)	0.0150(7)
C(3A)	0.8094(5)	0.4693(5)	0.4433(7)	0.0100(6)

F(6A)	0.8551(12)	0.5200(8)	0.4235(12)	0.0128(5)
F(7A)	0.8965(13)	0.4341(11)	0.4948(16)	0.0147(6)
C(4A)	0.7450(17)	0.4390(12)	0.3500(12)	0.0137(8)
F(8A)	0.6810(20)	0.4844(12)	0.2993(18)	0.0162(8)
F(9A)	0.6834(18)	0.3848(10)	0.3715(14)	0.0163(7)
F(10A)	0.7850(30)	0.4172(18)	0.2770(20)	0.0260(13)
C(5)	0.3477(3)	0.2006(3)	0.6430(12)	0.0170(13)
F(11)	0.2780(20)	0.1543(14)	0.6590(30)	0.0241(13)
F(12)	0.3517(19)	0.2170(11)	0.5524(12)	0.0175(7)
C(6)	0.4191(12)	0.1467(7)	0.6430(20)	0.0150(9)
F(13)	0.4264(12)	0.1039(7)	0.7284(9)	0.0169(6)
F(14)	0.5303(12)	0.1460(8)	0.6656(13)	0.0182(7)
F(15)	0.3995(18)	0.991(13)	0.5788(11)	0.0252(12)
C(5A)	0.3716(4)	0.1959(3)	0.6415(10)	0.0101(9)
F(11A)	0.2605(13)	0.1888(10)	0.6688(16)	0.0125(6)
F(12A)	0.2943(17)	0.2421(10)	0.5647(13)	0.0130(7)
C(6A)	0.4140(20)	0.1371(14)	0.6110(50)	0.01087(2)
F(13A)	0.4840(60)	0.1230(20)	0.6950(30)	0.0400(30)
F(14A)	0.3350(20)	0.1146(11)	0.5500(19)	0.0167(9)
F(15A)	0.4640(30)	0.1798(14)	0.5750(20)	0.0199(11)
C(7)	0.3131(2)	0.3149(7)	0.7111(6)	0.0116(11)
F(16)	0.3510(30)	0.3774(18)	0.7420(30)	0.0176(11)
F(17)	0.2640(30)	0.3134(17)	0.6080(20)	0.0163(10)
C(8)	0.2321(11)	0.3190(20)	0.7644(13)	0.0126(13)
F(18)	0.2970(50)	0.3360(20)	0.8620(40)	0.0233(18)
F(19)	0.2100(30)	0.2486(11)	0.7480(30)	0.0206(13)
F(20)	0.1520(30)	0.3306(14)	0.6790(30)	0.0194(13)
C(7A)	0.3319(2)	0.3219(7)	0.7514(17)	0.0174(11)
F(16A)	0.3934(16)	0.3658(10)	0.8260(16)	0.0194(7)
F(17A)	0.3092(12)	0.3635(7)	0.6512(11)	0.0146(5)
C(8A)	0.2152(7)	0.3170(30)	0.7360(40)	0.0370(30)
F(18A)	0.1893(14)	0.3780(9)	0.7675(15)	0.0195(6)
F(19A)	0.2553(16)	0.2818(11)	0.8390(15)	0.0206(7)
F(20A)	0.1790(40)	0.2800(30)	0.6550(30)	0.0385(19)
C(9)	0.7546(2)	0.4402(6)	0.9737(8)	0.0118(8)
F(21)	0.7180(20)	0.4876(11)	0.8995(16)	0.0182(8)
F(22)	0.8390(50)	0.4689(12)	1.0360(30)	0.0430(30)
C(10)	0.6460(8)	0.4378(19)	0.9852(18)	0.0175(13)
F(23)	0.5850(20)	0.3991(17)	0.9285(14)	0.0256(12)
F(24)	0.6670(20)	0.4027(14)	1.0751(14)	0.0215(10)

F(25)	0.6390(20)	0.4897(11)	1.0512(16)	0.0185(8)
C(9A)	0.7385(9)	0.4408(6)	0.9584(5)	0.0280(30)
F(21A)	0.8039(17)	0.4918(8)	0.9430(13)	0.0137(6)
F(22A)	0.6182(18)	0.4603(10)	0.8996(12)	0.0152(7)
C(10A)	0.7510(30)	0.4550(20)	0.10637(9)	0.0174(14)
F(23A)	0.8516(19)	0.4379(12)	1.0980(16)	0.0176(8)
F(24A)	0.7460(30)	0.4003(18)	1.1060(20)	0.0231(12)
F(25A)	0.7360(30)	0.5055(18)	1.0750(30)	0.0248(14)
C(11)	0.9345(3)	0.4016(3)	0.9497(18)	0.0127(10)
F(26)	0.9444(19)	0.4495(12)	0.9030(20)	0.0190(9)
F(27)	0.9771(16)	0.4165(11)	1.0346(15)	0.0160(7)
C(12)	1.0050(20)	0.3490(12)	0.9390(40)	0.0196(18)
F(28)	1.0220(20)	0.3049(15)	1.0370(20)	0.0192(9)
F(29)	1.1131(14)	0.3719(13)	0.9495(18)	0.0173(8)
F(30)	0.9710(20)	0.3475(17)	0.8280(20)	0.0209(11)
C(11A)	0.9439(4)	0.3703(3)	0.9278(19)	0.0129(9)
F(26A)	0.9609(18)	0.4037(14)	0.8480(20)	0.0190(8)
F(27A)	1.0090(20)	0.3721(16)	1.0350(20)	0.0211(10)
C(12A)	0.9996(17)	0.3094(6)	0.9310(30)	0.0160(12)
F(28A)	1.1030(20)	0.3027(17)	0.9450(20)	0.0237(11)
F(29A)	0.9524(19)	0.2764(14)	0.8701(19)	0.0212(9)
F(30A)	1.0020(50)	0.2620(30)	0.9920(40)	0.0360(20)
H(9A)	0.5680(20)	0.2706(16)	0.4495(18)	0.0061(19)
H(9B)	0.6540(30)	0.2226(12)	0.5000(20)	0.0190(60)
H(8A)	0.4410(20)	0.3404(10)	0.4386(17)	0.0180(70)
H(8B)	0.4380(20)	0.3991(14)	0.5000(30)	0.0080(20)
H(10A)	0.5250(30)	0.4260(30)	0.7406(18)	0.0220(80)
H(7A)	0.8967(9)	0.3502(12)	0.6720(30)	0.0672
H(10B)	0.4770(20)	0.4480(30)	0.6330(30)	0.0100(30)
H(7B)	0.8589(12)	0.2990(20)	0.5940(30)	0.0379
H(11A)	0.6860(20)	0.1965(6)	0.7250(30)	0.0191
H(11B)	0.7790(30)	0.2335(8)	0.7930(20)	0.0200
H(12A)	0.9620(30)	0.1867(16)	0.6510(40)	0.0193
H(12B)	0.9230(80)	0.2530(11)	0.6630(70)	0.0200
1) für alle H-Atome; 2) Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U _j -Tensors				

Tabelle 56: U_{ii} -Werte [\AA^2] von 11 · 6(H_2O)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Gd(1)	0.066(1)	0.059(1)	0.054(1)	0.006(1)	0.015(1)	0.007(1)
P(1)	0.059(1)	0.072(1)	0.081(1)	0.009(1)	0.027(1)	0.003(1)
P(2)	0.076(1)	0.106(2)	0.062(1)	0.020(1)	0.010(1)	-0.013(1)
P(3)	0.082(1)	0.118(2)	0.066(1)	0.012(1)	-0.002(1)	-0.018(1)
O(1)	0.082(3)	0.078(3)	0.096(4)	0.018(3)	0.034(3)	0.006(3)
O(2)	0.76(3)	0.075(3)	0.092(4)	0.006(3)	0.015(3)	0.015(3)
O(3)	0.102(4)	0.106(4)	0.080(3)	0.006(3)	0.034(3)	-0.012(4)
O(4)	0.131(5)	0.131(6)	0.077(4)	0.035(4)	0.009(4)	-0.030(5)
O(5)	0.085(4)	0.110(5)	0.070(3)	0.004(3)	-0.001(3)	-0.005(4)
O(6)	0.125(6)	0.131(6)	0.116(5)	0.051(5)	0.010(5)	0.002(5)
O(7)	0.106(5)	0.164(7)	0.170(7)	0.056(6)	0.054(5)	0.054(5)
O(8)	0.079(3)	0.085(3)	0.069(3)	-0.014(3)	0.04(3)	0.018(3)
O(9)	0.137(6)	0.112(5)	0.081(4)	-0.025(4)	0.05(4)	0.041(4)
O(10)	0.078(3)	0.079(3)	0.065(3)	-0.006(2)	0.014(2)	0.016(3)
O(11)	0.133(6)	0.099(5)	0.114(5)	0.026(4)	0.017(4)	0.026(4)
O(12)	0.250(12)	0.219(12)	0.240(12)	-0.041(10)	0.064(10)	0.077(11)
C(1)	0.096(9)	0.103(10)	0.128(11)	0.035(9)	0.034(8)	-0.008(8)
F(1)	0.185(10)	0.155(10)	0.121(7)	0.009(7)	0.050(7)	-0.015(9)
F(2)	0.071(5)	0.156(8)	0.173(9)	0.02(7)	- 0.004(5)	0.025(5)
C(2)	0.119(11)	0.148(14)	0.143(13)	-0.034(11)	0.026(10)	-0.029(11)
F(3)	0.129(7)	0.120(7)	0.188(10)	-0.050(7)	- 0.020(7)	0.016(6)
F(4)	0.224(13)	0.229(14)	0.191(11)	0.038(10)	0.080(10)	-0.021(11)
F(5)	0.136(8)	0.191(11)	0.154(9)	-0.041(9)	- 0.032(7)	-0.057(8)
C(1A)	0.086(15)	0.099(18)	0.105(17)	0.031(14)	0.051(13)	-0.016(13)
F(4A)	0.190(20)	0.200(20)	0.200(20)	0.013(17)	0.040(16)	0.005(18)
F(2A)	0.190(20)	0.220(20)	0.220(20)	-0.003(17)	0.093(16)	-0.027(17)
C(2A)	0.091(16)	0.099(18)	0.103(18)	0.010(15)	0.025(14)	-0.028(15)
F(3A)	0.134(16)	0.145(17)	0.122(14)	-0.059(13)	0.048(12)	-0.005(13)
F(1A)	0.850(40)	0.850(40)	0.850(40)	0.00(20)	0.260(20)	0.00(20)
F(5A)	0.170(20)	0.170(20)	0.139(18)	0.006(15)	0.026(14)	-0.021(16)
C(3)	0.095(13)	0.142(17)	0.120(14)	-0.006(13)	0.061(11)	0.013(12)
F(6)	0.190(17)	0.188(18)	0.153(15)	-0.035(13)	0.050(12)	0.012(14)
F(7)	0.218(18)	0.208(19)	0.217(18)	0.027(15)	0.082(14)	-0.010(15)
C(4)	0.117(14)	0.116(15)	0.128(15)	-0.015(13)	0.062(12)	-0.005(13)
F(8)	0.182(16)	0.186(18)	0.173(15)	-0.007(13)	0.082(12)	0.003(14)
F(9)	0.185(13)	0.227(16)	0.143(10)	-0.046(11)	0.115(10)	0.004(12)
F(10)	0.171(14)	0.142(12)	0.148(12)	-0.042(10)	0.064(11)	-0.019(12)
C(3A)	0.078(9)	0.121(13)	0.114(11)	0.021(10)	0.047(9)	0.00(9)

F(6A)	0.125(8)	0.140(9)	0.146(9)	0.012(8)	0.080(7)	-0.040(7)
F(7A)	0.099(8)	0.180(14)	0.169(12)	0.020(11)	0.049(8)	0.032(9)
C(4A)	0.152(14)	0.162(17)	0.125(13)	-0.044(12)	0.083(12)	0.017(13)
F(8A)	0.171(13)	0.159(14)	0.160(13)	0.002(11)	0.058(10)	0.004(11)
F(9A)	0.191(14)	0.152(12)	0.148(11)	-0.048(9)	0.058(10)	-0.031(11)
F(10A)	0.280(20)	0.290(20)	0.240(18)	-0.006(15)	0.114(15)	0.016(16)
C(5)	0.196(19)	0.180(20)	0.150(18)	0.020(15)	0.071(15)	-0.002(16)
F(11)	0.226(18)	0.241(19)	0.254(19)	0.00(15)	0.068(14)	-0.051(14)
F(12)	0.205(15)	0.198(14)	0.106(9)	0.001(9)	0.023(10)	-0.015(12)
C(6)	0.163(17)	0.140(15)	0.149(15)	-0.051(13)	0.050(13)	-0.033(13)
F(13)	0.190(13)	0.114(9)	0.197(12)	-0.004(9)	0.050(10)	-0.015(9)
F(14)	0.219(15)	0.138(10)	0.204(14)	-0.034(10)	0.088(12)	0.03(10)
F(15)	0.260(19)	0.229(18)	0.254(18)	-0.024(15)	0.060(15)	-0.027(15)
C(5A)	0.109(14)	0.102(15)	0.080(13)	0.004(12)	0.010(11)	-0.033(12)
F(11A)	0.079(8)	0.139(12)	0.142(12)	-0.002(10)	0.011(7)	-0.056(8)
F(12A)	0.137(12)	0.140(13)	0.084(9)	0.021(9)	-0.008(8)	-0.001(10)
C(6A)	1.087(2)	1.087(2)	1.087(2)	0.00(1)	0.331(1)	0.00(1)
F(13A)	0.400(30)	0.390(30)	0.400(30)	-0.013(19)	0.113(19)	0.015(19)
F(14A)	0.177(15)	0.129(13)	0.166(14)	-0.046(11)	0.008(12)	-0.026(12)
F(15A)	0.222(18)	0.185(16)	0.197(17)	-0.052(14)	0.075(14)	-0.009(15)
C(7)	0.104(17)	0.140(19)	0.105(17)	0.028(15)	0.033(13)	-0.010(15)
F(16)	0.164(17)	0.188(19)	0.190(18)	0.007(16)	0.076(14)	0.031(14)
F(17)	0.158(16)	0.174(17)	0.144(15)	0.052(14)	0.025(12)	0.021(14)
C(8)	0.130(19)	0.140(20)	0.115(18)	0.014(16)	0.041(15)	0.015(16)
F(18)	0.240(20)	0.230(20)	0.230(20)	0.08(17)	0.078(17)	-0.014(17)
F(19)	0.200(19)	0.220(20)	0.214(19)	0.015(16)	0.086(15)	-0.042(16)
F(20)	0.158(18)	0.220(20)	0.197(19)	0.005(16)	0.047(15)	-0.006(15)
C(7A)	0.149(16)	0.194(18)	0.181(17)	-0.012(15)	0.052(13)	-0.001(15)
F(16A)	0.190(12)	0.191(12)	0.210(13)	-0.067(11)	0.076(11)	0.006(11)
F(17A)	0.155(9)	0.152(9)	0.141(9)	0.055(8)	0.059(7)	0.018(8)
C(8A)	0.370(30)	0.370(30)	0.360(30)	-0.003(19)	0.117(19)	0.019(19)
F(18A)	0.186(11)	0.192(12)	0.235(13)	0.025(10)	0.105(10)	0.059(10)
F(19A)	0.224(13)	0.230(14)	0.187(11)	0.055(11)	0.099(10)	-0.021(12)
F(20A)	0.360(20)	0.380(20)	0.400(30)	0.008(18)	0.092(17)	0.012(18)
C(9)	0.153(16)	0.107(13)	0.089(11)	-0.023(10)	0.030(11)	-0.021(12)
F(21)	0.223(16)	0.171(14)	0.162(13)	0.033(11)	0.072(12)	0.027(13)
F(22)	0.430(30)	0.430(30)	0.440(30)	0.003(19)	0.126(19)	-0.021(19)
C(10)	0.178(19)	0.190(20)	0.169(19)	-0.011(16)	0.065(15)	0.032(16)
F(23)	0.225(18)	0.260(20)	0.282(19)	-0.033(16)	0.078(15)	0.002(15)
F(24)	0.216(16)	0.229(17)	0.234(16)	0.029(14)	0.122(13)	0.017(14)



F(25)	0.240(16)	0.167(13)	0.167(12)	-0.026(10)	0.091(11)	0.045(12)
C(9A)	0.300(30)	0.280(30)	0.280(30)	-0.010(19)	0.088(19)	0.009(19)
F(21A)	0.172(12)	0.106(9)	0.117(10)	0.004(7)	0.021(9)	-0.0044(9)
F(22A)	0.180(13)	0.161(13)	0.097(9)	-0.032(9)	0.017(9)	0.015(11)
C(10A)	0.200(20)	0.160(20)	0.160(20)	-0.014(16)	0.052(16)	0.010(17)
F(23A)	0.167(13)	0.186(15)	0.154(13)	0.020(11)	0.020(11)	-0.024(12)
F(24A)	0.260(20)	0.240(20)	0.196(16)	0.014(15)	0.077(15)	-0.001(17)
F(25A)	0.270(20)	0.240(20)	0.231(19)	-0.019(15)	0.067(15)	0.006(17)
C(11)	0.127(16)	0.132(17)	0.104(14)	0.010(14)	0.012(12)	-0.002(14)
F(26)	0.163(14)	0.174(14)	0.209(16)	0.033(13)	0.021(12)	-0.046(12)
F(27)	0.132(11)	0.159(13)	0.142(11)	-0.040(10)	-0.028(9)	-0.024(10)
C(12)	0.190(20)	0.200(20)	0.200(20)	-0.007(18)	0.059(17)	0.011(18)
F(28)	0.163(14)	0.200(16)	0.180(15)	0.034(13)	0.002(11)	0.049(13)
F(29)	0.101(9)	0.219(16)	0.197(15)	-0.003(13)	0.044(10)	-0.013(11)
F(30)	0.183(16)	0.243(19)	0.212(17)	-0.048(14)	0.075(13)	0.003(14)
C(11A)	0.96(13)	0.133(15)	0.137(16)	-0.020(14)	0.003(11)	0.022(12)
F(26A)	0.153(12)	0.192(15)	0.216(16)	0.023(14)	0.041(12)	-0.022(12)
F(27A)	0.182(15)	0.219(17)	0.215(16)	-0.026(15)	0.037(13)	-0.010(14)
C(12A)	0.139(17)	0.170(20)	0.177(19)	-0.006(16)	0.057(15)	0.001(15)
F(28A)	0.186(15)	0.268(19)	0.260(18)	0.004(15)	0.074(13)	-0.006(15)
F(29A)	0.188(14)	0.231(17)	0.198(15)	0.002(13)	0.029(12)	0.060(13)
F(30A)	0.360(30)	0.350(30)	0.360(30)	-0.005(18)	0.091(18)	0.00(18)

Tabelle 57: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente Auslenkungsfaktoren von 1-Cyclohexyl-2,3,5,6-tetramethylbenzol

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
C(1)	0.3319(1)	0.2477(5)	0.3480(2)	0.031(1)
C(2)	0.2993(1)	0.1142(3)	0.3454(3)	0.030(1)
C(3)	0.2989(1)	0.3906(3)	0.3441(3)	0.030(1)
C(4)	0.2025(1)	0.2510(4)	0.3548(2)	0.029(1)
C(5)	0.2335(1)	0.3838(3)	0.3494(3)	0.029(1)
C(6)	0.2334(1)	0.1079(3)	0.3500(3)	0.029(1)
C(7)	0.1947(2)	0.5320(3)	0.3481(4)	0.052(1)
C(8)	0.3333(2)	0.5389(4)	0.3333(4)	0.054(1)
C(9)	0.1973(2)	-0.332(3)	0.3520(3)	0.051(1)
C(10)	0.3294(2)	-0.428(3)	0.3385(4)	0.049(1)
C(11A)	0.4012(3)	0.2894(8)	0.3585(9)	0.032(1)
C(12A)	0.4342(6)	0.2516(19)	0.1785(13)	0.046(3)
C(13A)	0.5070(3)	0.2891(13)	0.1939(11)	0.049(2)

C(14A)	0.5366(4)	0.2122(11)	0.3572(13)	0.044(2)
C(15A)	0.5042(2)	0.2495(12)	0.5451(10)	0.018(1)
C(16A)	0.4342(3)	0.2108(10)	0.5315(9)	0.032(1)
C(11B)	0.4040(2)	0.2167(9)	0.3589(8)	0.027(1)
C(12B)	0.4409(5)	0.2490(15)	0.1760(8)	0.030(2)
C(13B)	0.5069(3)	0.2031(11)	0.1910(10)	0.040(1)
C(14B)	0.5373(3)	0.2821(12)	0.3607(14)	0.042(2)
C(15B)	0.5010(4)	0.2480(20)	0.5303(15)	0.061(3)
C(16B)	0.4333(3)	0.2884(10)	0.5247(10)	0.031(1)
H(4A)	0.1591	0.2527	0.3620	0.034
H(7A)	0.1510	0.5076	0.3509	0.078
H(7B)	0.2039	0.5886	0.2370	0.078
H(7C)	0.2052	0.5918	0.4557	0.078
H(8A)	0.3775	0.5200	0.3324	0.081
H(8B)	0.3229	0.6002	0.4396	0.081
H(8C)	0.3217	0.5912	0.2211	0.081
H(9A)	0.1535	-0.0100	0.3544	0.076
H(9B)	0.2081	-0.0912	0.4608	0.076
H(9C)	0.2067	-0.0912	0.2420	0.076
H(10A)	0.2974	-0.1191	0.3375	0.073
H(10B)	0.3555	-0.0565	0.4462	0.073
H(10C)	0.3542	-0.0516	0.2275	0.073
H(11A)	0.4039	0.3995	0.3765	0.038
H(12A)	0.4161	0.3098	0.0773	0.055
H(12B)	0.4287	0.1447	0.1506	0.055
H(13A)	0.5277	0.2568	0.0804	0.059
H(13B)	0.5124	0.3979	0.2057	0.059
H(14A)	0.5801	0.2426	0.3644	0.052
H(14B)	0.5355	0.1033	0.3376	0.052
H(15A)	0.5233	0.1910	0.6447	0.021
H(15B)	0.5094	0.3564	0.5736	0.021
H(16A)	0.4295	0.1017	0.5211	0.038
H(16B)	0.4136	0.2429	0.6453	0.038
H(11B)	0.4079	0.1072	0.3794	0.032
H(12C)	0.4215	0.1944	0.0737	0.036
H(12D)	0.4387	0.3566	0.1479	0.036
H(13C)	0.5290	0.2310	0.0779	0.048
H(13D)	0.5096	0.0938	0.2056	0.048
H(14C)	0.5799	0.2464	0.3758	0.050
H(14D)	0.5385	0.3909	0.3402	0.050

H(15C)	0.5200	0.3020	0.6340	0.073
H(15D)	0.5045	0.1406	0.5560	0.073
H(16C)	0.4285	0.3978	0.5181	0.038
H(16D)	0.4129	0.2529	0.6375	0.038
1) für alle H-Atome; 2) Äquivalente isotrope U-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors				

Tabelle 58: U_{ii} -Werte [\AA^2] von 1-Cyclohexyl-2,3,5,6-tetramethylbenzol

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(2)	0.039(1)	0.036(1)	0.015(1)	-0.009(1)	0(1)	0.018(1)
C(3)	0.037(1)	0.036(1)	0.018(1)	-0.009(1)	-0.003(1)	0(1)
C(5)	0.041(2)	0.025(1)	0.020(1)	-0.010(1)	-0.006(1)	0.009(1)
C(8)	0.076(2)	0.048(2)	0.037(2)	-0.012(1)	-0.002(2)	-0.026(2)
C(1)	0.024(1)	0.051(1)	0.017(1)	-0.012(1)	-0.001(1)	0.010(1)
C(4)	0.023(1)	0.046(1)	0.017(1)	-0.009(1)	-0.002(1)	0.011(1)
C(7)	0.083(3)	0.041(2)	0.032(2)	-0.008(1)	-0.003(1)	0.033(2)
C(6)	0.035(1)	0.039(1)	0.012(1)	-0.011(1)	0.001(1)	-0.002(1)
C(9)	0.087(3)	0.050(2)	0.015(1)	-0.009(1)	0.003(1)	-0.025(2)
C(10)	0.067(2)	0.047(2)	0.033(2)	-0.012(1)	0.000(1)	0.030(2)
C(11A)	0.046(3)	0.018(2)	0.031(3)	-0.005(3)	0.007(2)	0.005(2)
C(12A)	0.016(2)	0.060(5)	0.061(5)	-0.006(7)	-0.001(2)	0.005(5)
C(13A)	0.030(3)	0.069(5)	0.048(4)	0.006(4)	0.026(3)	-0.006(4)
C(14A)	0.039(4)	0.050(3)	0.042(5)	0.002(4)	0.013(3)	-0.005(4)
C(15A)	0.004(2)	0.027(3)	0.021(2)	0.002(3)	0.000(1)	-0.001(3)
C(16A)	0.031(3)	0.042(3)	0.022(3)	-0.006(3)	-0.002(2)	0.013(3)
C(11B)	0.007(2)	0.046(3)	0.027(3)	-0.005(3)	-0.003(2)	0.007(2)
C(12B)	0.031(4)	0.051(4)	0.006(2)	0.005(5)	0.009(2)	0.001(5)
C(13B)	0.034(3)	0.049(3)	0.036(3)	-0.008(3)	-0.003(2)	-0.002(3)
C(14B)	0.012(2)	0.062(4)	0.051(5)	0(5)	-0.002(2)	-0.010(3)
C(15B)	0.060(5)	0.062(6)	0.061(5)	-0.019(7)	-0.023(4)	0.006(8)
C(16B)	0.018(2)	0.041(3)	0.034(3)	-0.007(3)	0.001(2)	0.012(3)

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die verwendeten Quellen und Hilfsmittel sind vollständig angegeben. Die Dissertation wurde in der vorliegenden oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keinen erfolglosen Promotionsversuch unternommen.

Düsseldorf, den 14.06.2013

Michaela Katharina Meyer

