

**Darstellung und Untersuchung von dinuklearen
Kupfer- und mononuklearen Rhodium-Komplexen
mit Pyridin Diimin-Liganden**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. Nat.)

Am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der

Universität Hamburg

Vorgelegt von Michel Stephan

Hamburg 2024

Diese Arbeit entstand in der Zeit zwischen Januar 2019 bis Februar 2024 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Peter Burger am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg.

Gutachter: Prof. Dr. Peter Burger, Prof. Dr. Michael Steiger

Prüfungskommission: Prof. Dr. Peter Burger, Prof. Dr. Gerrit Luinstra, Dr. Thomas Hackl

Datum der Disputation: 08.03.2024

Veröffentlichungen:

M. Stephan, W. Dammann, P. Burger, *Dalton Trans.*, **2022**, 51, 13396-13404.

C. Schiller, D. Sieh, N. Lindenmaier, M. Stephan, N. Junker, E. Reijerse, A. A. Granovsky, P. Burger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145, 20, 11392-11401.

M. Stephan, M. Völker, M. Schreyer, P. Burger, *Chemistry*, **2023**, 5(3), 1961-1989.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Abstract	2
3	Einleitung	3
3.1	Methan zu Methanol	3
3.2	Aerobe Methanoxidation später Übergangsmetalle	5
3.3	Oxo-Komplexe später Übergangsmetalle	8
3.4	Oxo- und Oxyl-Komplexe in der Natur	8
3.5	PDI-Liganden	9
4	Zielsetzung	12
5	Ergebnisse und Diskussion	13
5.1	Darstellung und Untersuchung dinuklearer Kupfer(I) PDI-Komplexe	13
5.1.1	Darstellung und Eigenschaften dinuklearer Kupfer(I)- μ -Chlorido-Komplexe	13
5.1.2	Untersuchung der Anion-abhängigen Eigenschaften des kationischen Komplexfragments	19
5.1.3	Untersuchung der solvato- und thermochromen Eigenschaften	29
5.1.4	Reaktion mit Kohlenstoffmonoxid und Isonitrilen	38
5.2	Darstellung von mononuklearen Rhodium(I) PDI-Komplexen	47
5.2.1	Synthese der Liganden	47
5.2.2	Synthese der Ausgangskomplexe	60
5.3	Darstellung und Untersuchung kationischer Rhodium(I) Pyridin- <i>N</i> -Oxid PDI-Komplexe	77
5.3.1	Synthese kationischer Rhodium(I) Pyridin- <i>N</i> -oxid PDI-Komplexe	77
5.3.2	Untersuchung der Thermolyse kationischer Rhodium(I) Pyridin- <i>N</i> -oxid PDI-Komplexe	85
5.3.3	Untersuchung der Photolyse kationischer Rhodium(I) Pyridin- <i>N</i> -oxid PDI-Komplexe	94

5.3.4	Unabhängige Synthesen der kationischen Rhodium(I) Pyridin-PDI-Komplexe	107
5.4	Darstellung und Untersuchung reduzierter Rhodium(I) Chlorido PDI-Komplexe	111
5.4.1	Synthese reduzierter Rhodium(I) Chlorido PDI-Komplexe.....	111
5.4.2	Reaktivität reduzierter Rhodium(I) Chlorido PDI-Komplexe gegenüber Sauerstoff.....	119
5.5	Elektronische Struktur reduzierter Rhodium(I) PDI-Komplexe.....	123
6	Experimenteller Teil.....	133
6.1	Allgemeines	133
6.2	Analytische Methoden	133
6.2.1	NMR-Spektroskopie.....	133
6.2.2	EPR-Spektroskopie.....	133
6.2.3	IR-Spektroskopie.....	134
6.2.4	Kristallstrukturanalyse.....	134
6.2.5	UV/Vis-Spektroskopie	134
6.2.6	Cyclovoltammetrie	135
6.2.7	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....	135
6.2.8	Thermoanalyse/Thermogravimetrie (TA/TG-MS).....	135
6.2.9	Massenspektrometrie	135
6.3	Synthesen.....	136
6.3.1	Synthesen nach Literaturvorschrift.....	136
6.3.2	Synthesen aus Kapitel 5.1.....	137
6.3.3	Synthesen aus Kapitel 5.2.....	143
6.3.4	Allgemeine Vorschriften der Photolysen und Thermolysen von Rhodium(I) Pyridin- <i>N</i> -Oxid PDI-Komplexen.....	172
7	Literatur.....	173
8	Anhang	185

8.1	Verbindungsübersicht	185
8.2	Kristallographische Daten	186
8.3	NMR-Spektren.....	196
8.4	IR- und Raman-Spektren	237
8.5	UV/Vis/NIR-Spektren	238
8.6	Cyclovoltammogramme	242
8.7	Gefahrstoffe	244
9	Danksagung	250
10	Eidesstattliche Versicherung	251

Abkürzungsverzeichnis

15c5	15-Krone-5 (1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecan)
AN	<i>acceptor number</i> (Akzeptorzahl)
ATR	<i>attenuated total reflectance</i> (abgeschwächte Gesamtreflexion)
BIAN	Bis(aryl)acenaphthenequinonediimin
BArF	Tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat
COSY	<i>correlation spectroscopy</i> (Korrelationsspektroskopie)
CSD	<i>Cambridge structural database</i> (Cambridge Strukturdatenbank)
CW	<i>continuous wave</i>
DBM	Dibrommethan
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
AIM	<i>atoms in molecules</i>
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMSO	Dimethylsulfoxid
DN	<i>donor number</i> (Donorzahl)
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i> (Dynamische Differenzkalorimetrie)
DTBP	Di- <i>tert</i> -butylpyridin
ENDOR	<i>electron nuclear double resonance</i> (Elektron-Kern-Doppelresonanz)
EPR	<i>electron paramagnetic resonance</i> (Elektronenspinresonanz)
EXSY	<i>exchange spectroscopy</i> (Austauschspektroskopie)
FID	<i>free induction decay</i>
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot
Fc	Ferrocen
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i> (heteronukleare Einzelquantenkohärenz)
ILCT	<i>intra ligand charge transfer</i>
IPCC	<i>intergovernmental panel on climate change</i>
IR	Infrarot
LED	lichtemittierende Diode
LLCT	<i>ligand to ligand charge transfer</i>
LMCT	<i>ligand to metal charge transfer</i>
LNO-CCSD(T)	<i>local natural orbital coupled-cluster triple-excitations</i>
M	Millionen
MLCT	<i>metal to ligand charge transfer</i>
MLR	<i>multiple linear regression</i>

MRCI	<i>multiconfiguration configuration interaction</i>
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
MTHF	2-Methyltetrahydrofuran
MTO	<i>methanol to olefins</i>
NCI	<i>non-covalent interaction</i>
NIR	nahes Infrarot
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i> (heteronukleare Mehrfachbindungskorrelation)
NOE	Kern-Overhauser-Effekt
NOESY	<i>nuclear overhauser and exchange spectroscopy</i> (Kern-Overhauser-Effekt Austauschspektroskopie)
OAT	<i>oxygen atom transfer agent</i> (Sauerstoffatom-Transferreagenz)
ORTEP	<i>oak ridge thermal-ellipsoid plot program</i>
PCET	<i>proton coupled electron transfer</i> (protonengekoppelter Elektronentransfer)
PDI	Pyridin-Diimin
PPN	μ -Nitrido-bis(triphenylphosphan)
PTSA	<i>para</i> -Toloulsulfonsäure
ROESY	<i>rotating-frame nuclear overhauser effect correlation spectroscopy</i>
RT	Raumtemperatur
sMMO	<i>soluble methane monooxygenase</i> (lösliche Methanmonooxygenase)
SMLR	<i>stepwise multiple linear regression</i> (schrittweise lineare Mehrfachregression)
TD-DFT	<i>time-dependent density-functional theory</i> (zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie)
TG-MS	thermogravimetrischer Analysator gekoppelt mit einem Massenspektrometer
TGA	thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMANO	Trimethylamin- <i>N</i> -oxid
TON	<i>turn over number</i> (Katalytische Produktivität)
TTBP	Tri- <i>tert</i> -butylpyridin
UV	Ultraviolett
Vis	<i>visible</i> (sichtbar)

1 Zusammenfassung

Aufbauend auf meiner Masterarbeit „Zweikernige heteronukleare Pyridin, Diimin Komplexe für die Aktivierung kleiner Moleküle“ konnten die analytischen Daten von Dikupfer(I)-Komplex **2** vervollständigt werden. Komplex **3** mit dem [BArF]-Anion, einem nicht-metallischen und -koordinierenden Anion, konnte synthetisiert und voll charakterisiert werden. Die Untersuchungen der Anion-abhängigen Eigenschaften von **2** – **4** zeigen, dass unterschiedliche Cu(I)-Cu(I)-Abstände in der Molekülstruktur in Abhängigkeit des Anions zustande kommen. Bei Komplex **2** konnte die Bildung eines Kontaktionenpaares in Lösung bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden, was bei Komplex **3** nicht der Fall war. Komplex **2** und **3** zeigen solvatochrome und thermochrome Eigenschaften. Bei der Reaktion von Komplex **2** oder **3** mit CO konnte bei RT eine Assoziation eines CO-Moleküls und bei tiefen Temperaturen die Assoziation von zwei CO-Molekülen nachgewiesen werden, die in einem dynamischen Austausch stehen. Diese erneute Assoziation und der dynamische Prozess konnte durch LNO-CCSD(T)- und MRCI-DFT-Berechnungen untermauert werden. Wird Komplex **2** mit Isonitrilen umgesetzt, ist eine Assoziation in Lösung und im Festkörper zu beobachten.

Um einkernige Rhodium-PDI-Komplexe herzustellen, wurde eine neue Ligandsynthese mittels der Umsetzung eines Pyridindiamids mit einem Lithiumorganyl entworfen, womit neue PDI-Liganden mit unterschiedlichen Substituenten in Ketimin-Position zugänglich sind. Es wurden vier kationische Rhodium Pyridin-*N*-oxid-PDI-Komplexe **21** – **24** mit elektronenarmen und -reichen Pyridin-*N*-oxid-Derivaten synthetisiert, welche thermolysiert und photolysiert wurden. Bei der Thermolyse und der Photolyse wurden die Pyridin-Komplexe **25** – **28** und H₂O als Produkte identifiziert. Während der Photolyse bei -55 °C konnte ein thermolabiles Intermediat beobachtet werden, welches UV/Vis-, ν T ¹H-NMR- und EPR-spektroskopisch untersucht wurde. Die Reaktivität des Intermediats gegenüber Phosphinen und Wasserstoff lässt darauf schließen, dass es sich vermutlich um den terminalen Rhodium-Oxo-Komplex **I** handelt. Weiter wurden drei neuartige Rhodat-Chlorido PDI-Komplexe **30** – **32** mit assoziiertem Alkalimetall oder mit nicht-metallischen und -koordinierenden Kation dargestellt und charakterisiert. Abschließend wurden die elektronischen Strukturen des Distickstoff-Komplexes **20** und des Rhodat-Komplexes **32** mittels EPR-Spektroskopie im X-Band und Q-Band untersucht. Dabei wurden die Hyperfeinkopplungskonstanten verschiedener Kerne mittels ENDOR- und HYSORE-Spektren bestimmt und mit 2-Komponenten *state of the art* DFT-Berechnungen zugeordnet.

2 Abstract

Based on my master thesis “Bimetallic Heteronuclear Pyridine, Diimine Complexes for Small Molecule Activation”, the analytical data of dicopper(I) complex **2** could be completed. Complex **3** with the non-coordinating [BArF]⁻ anion, a non-metallic and coordinating anion, could be prepared and fully characterized. The investigations of the anion-dependent properties of **2** – **4** show that different Cu(I)-Cu(I) distances in the molecular structure occur depending on the anion. For complex **2**, the formation of a contact ion pair was detected in solution at low temperatures, which was not the case for complex **3**. Complexes **2** and **3** show solvatochromic and thermochromic properties. In the reaction of complex **2** or **3** with CO, an association of one CO molecule could be detected at RT. At low temperatures, the association of two CO molecules, which are in a dynamic exchange, could be detected. This association and the dynamic process could be confirmed by LNO-CCSD(T) and MRCI-DFT calculations. When complex **2** is reacted with isonitriles, an association is observed in solution and in the solid state.

To prepare mononuclear rhodium PDI complexes, a new ligand synthesis based on the reaction of a pyridine diamide with a lithium organyl was designed, making new PDI ligands with different substituents in the ketimine position accessible. Four cationic rhodium pyridine-*N*-oxide-PDI complexes **21** – **24** with electron-poor and rich pyridine-*N*-oxide derivatives were prepared, which were thermolyzed and photolyzed. During thermolysis and photolysis, the pyridine complexes **25** – **28** and water were identified as products. During photolysis at -55 °C, a thermolabile intermediate was observed, which was analyzed by UV/Vis, vT ¹H-NMR and EPR spectroscopy. The reactivity of the intermediate towards phosphines and hydrogen suggests that it is probably the terminal rhodium-oxo complex **I**. Furthermore, three novel rhodate chlorido PDI complexes **30** – **32** with associated alkali metals or with a non-metallic and -coordinating cation were presented and characterized. Finally, the electronic structures of the dinitrogen complex **20** and the rhodate complex **32** were investigated by EPR spectroscopy in the X-band and Q-band. The hyperfine coupling constants of different nuclei were determined using ENDOR and HYSCORE spectra and assigned using 2-component state of the art DFT calculations.

3 Einleitung

Der Anstieg der Treibhausgase in der Atmosphäre führt zu einer verstärkten Wärmebindung der einfallenden Sonnenstrahlung und folglich zur globalen Erderwärmung.^[1] Um die rasche Erwärmung aufzuhalten, legt der sechste Bericht des IPCC nahe, die 1.5-Grad-Grenze einzuhalten. Die 1.5-Grad-Grenze besagt, die menschengemachte globale Erwärmung durch den Treibhauseffekt von dem Beginn der Industrialisierung bis zum Jahr 2100 auf 1.5 Grad Celsius zu begrenzen.^[2] Diese Aufgabe verlangt, die weltweiten Treibhausgasemissionen drastisch zu verringern.

3.1 Methan zu Methanol

In Deutschland strebt die Bundesregierung mit dem Bundes-Klimaschutzgesetz eine entsprechende Reduzierung der Treibhausgasemissionen an.

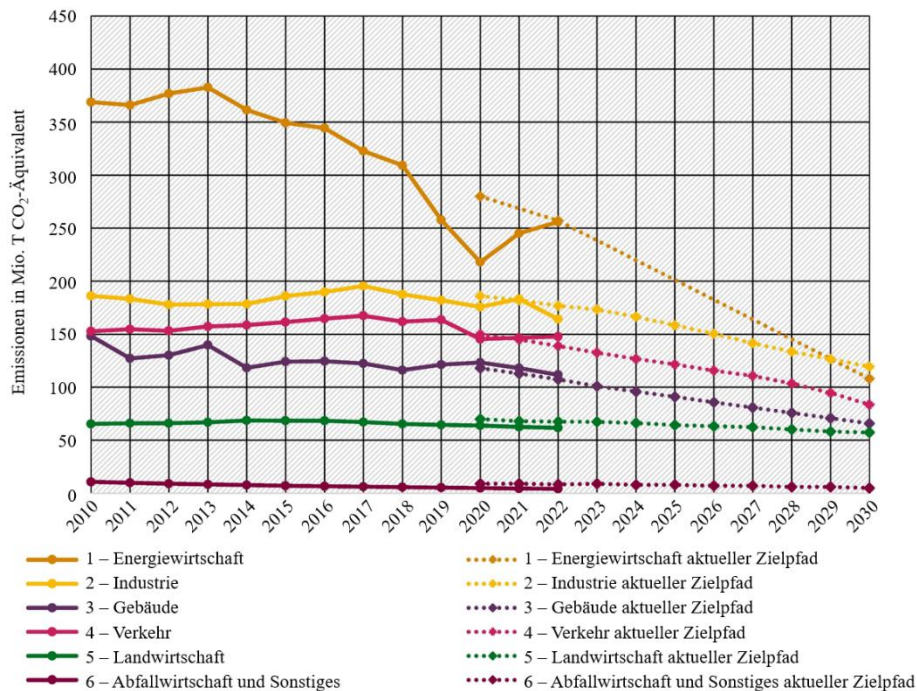


Abbildung 1: Entwicklung und Zielerreichung der Treibhausgas-Emissionen in Deutschland.^[3]

Hierbei stellen die Treibhausgasemissionen der Verkehrs-/Transportmittel ca. ein Drittel der Kohlenstoffdioxid-Äquivalente im Jahr 2022 dar (~150 Mt, hellgrüner Graph). Um diese Emissionen zu verringern und in Anbetracht der Zielerreichung (~75 Mt im Jahr 2030) wäre Methanol als Kraftstoff eine vielversprechende Alternative, da im Vergleich zu herkömmlichen Treibstoffen geringere Treibhausgasemissionen durch die Anwendung in einem Verbrennungsmotor anfallen.^[4-5]

Methanol stellt eine der einfachsten Substanzen zur Speicherung von Energie dar und wird für die Herstellung einer Vielzahl von Produkten eingesetzt. Wichtige großtechnische Prozesse wie die Formaldehyd- und Essigsäure-Produktion oder den *Methanol-To-Olefin*-Prozess (MTO-Prozess) basieren auf Methanol als Ausgangsstoff.^[6-7]

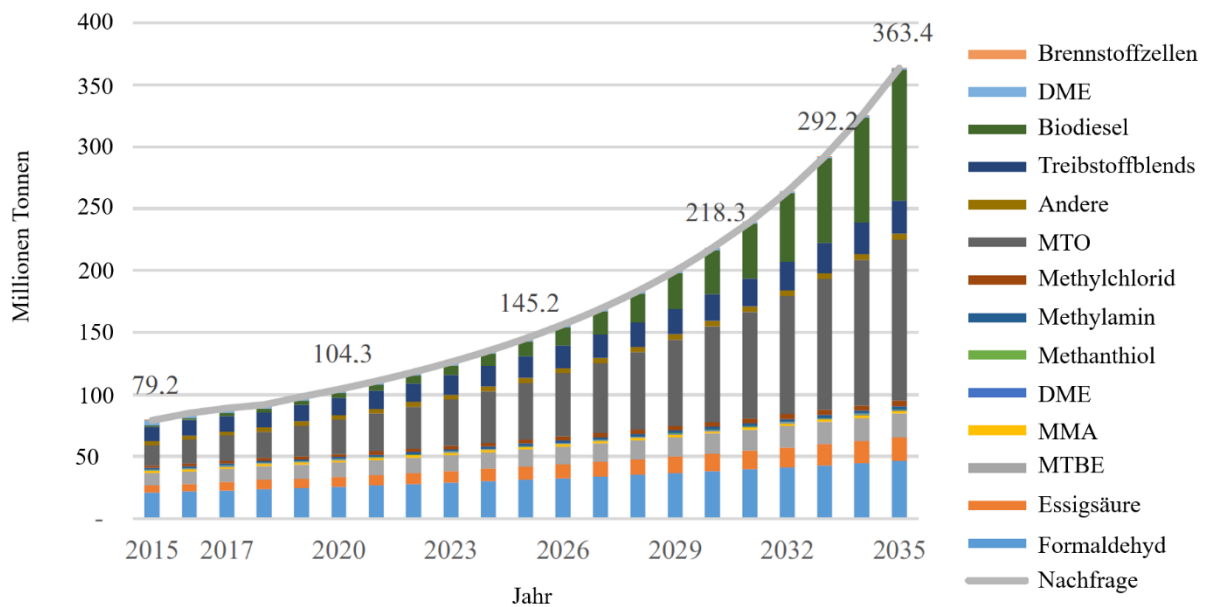
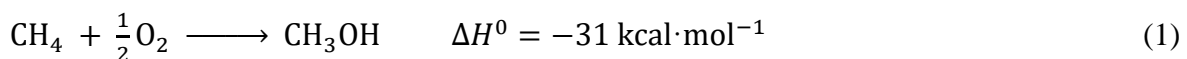


Abbildung 2: Weltweite Methanol-Nachfrage von 2015 bis 2017 und Prognose bis 2035 von SUSEN und UMAP.^[7]

Die stetig steigende Nachfrage an Methanol verlangt nach neuen Technologien zur Herstellung von Methanol. Ausgehend von 2017 wird erwartet, dass eine Verdreifung der Nachfrage stattfinden wird, wobei die Anwendung von Methanol im Kontext des Biodiesels und des MTO-Prozesses stark zunehmen soll (Abbildung 2).^[7] Methanol wird gegenwärtig größtenteils ausgehend von fossilen Ausgangssubstanzen wie Kohle (35 %) oder Erdgas (65 %) hergestellt.^[8] Hierbei wird aus Erdgas Synthesegas (CO und H₂) hergestellt, dann mittels eines heterogenen Katalysators zu Methanol umgesetzt und abschließend destilliert. Dabei sind Temperaturen von 200 °C bis 300 °C und Drücke von 50 bar bis 100 bar nötig.^[9] Bei dieser Route sind 60 % bis 70 % der Gesamtkosten der Herstellung des Synthesegases zuzuschreiben.^[10] Aufgrund dessen stellt die partielle Oxidation von Methan zu Methanol mit Sauerstoff (Gleichung (1)) eine gegebenenfalls Ressourcen schonendere Methode für die Herstellung von Methanol dar, da hierbei kein Synthesegas erzeugt werden muss.^[10] Allerdings konnte sich diese Methode in der großtechnischen Herstellung von Methanol bisher nicht durchsetzen, da diese noch zu unausgereift ist.^[11-13]



Bei der partiellen Oxidation von Methan handelt es sich um eine exotherme Reaktion, bei der eine C-H-Bindung von Methan (Bindungsdissoziationsenergie = $105 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[14] gespalten werden muss. Hierbei könnte ein homogener Ansatz der aeroben Methanoxidation unter Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren von Vorteil sein, da diese die Energie für die Spaltung der C-H-Bindung verringern könnten (siehe Abbildung 3).

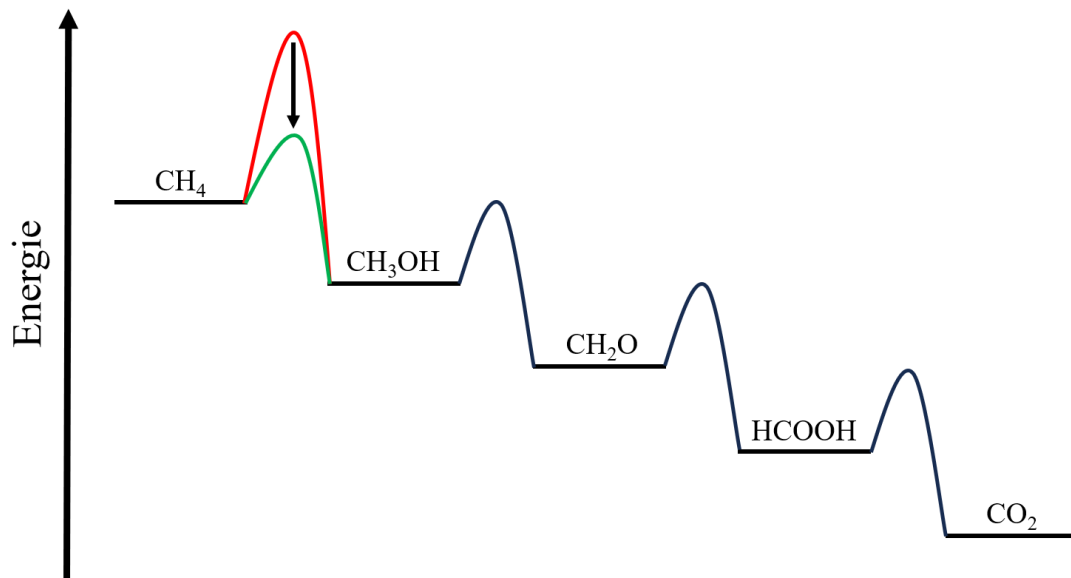


Abbildung 3: Schematisches Energieprofil der Oxidation von Methan zu Kohlenstoffdioxid.

Zusätzlich kann der Katalysator so konzipiert werden, dass eine weitere C-H-Aktivierung bei Methanol (Bindungsdissoziationsenergie = $96 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[14] vermieden wird. Außerdem könnten weitere Vorteile der homogenen Katalyse wie mildere Reaktionsbedingungen sowie niedrigere Drücke und geringere Temperaturen zu tragen kommen.^[15]

3.2 Aerobe Methanoxidation später Übergangsmetalle

Bereits 1969 konnte von SHILOV *et al.* die Methanoxidation zu Methanol mittels eines Platin-Komplexes in Lösung bei 393 K beobachtet werden.^[16-17] Mittlerweile wurde eine Vielzahl von katalytischen Systemen publiziert, welche auf Basis verschiedener Übergangsmetalle wie Europium, Platin, Palladium, Eisen, Gold und Kupfer die Methanoxidation zu Methanol bei Drücken unter 50 bar und Temperaturen unter 215 °C katalysieren.^[18] Hierbei sind die mehrkernigen Kupfer-Systeme von CHAN und KODERA *et al.* zu erwähnen.^[19-20]

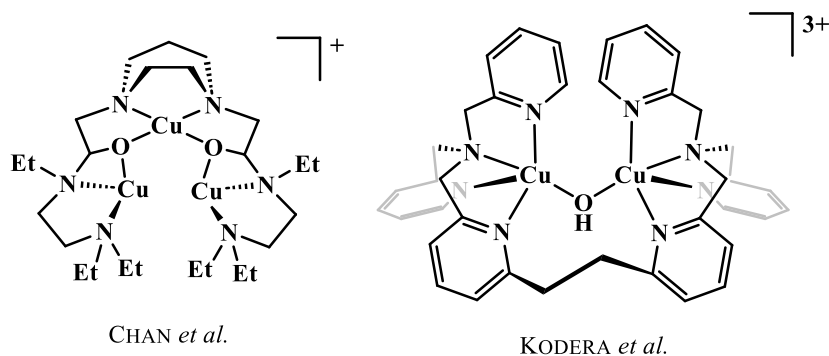


Abbildung 4: Kupfer-Systeme von CHAN *et al.* und KODERA *et al.*.^[19-20]

Der dreikernige Kupfer(I)-Komplex von CHAN *et al.* kann selektiv Methan zu Methanol mittels Sauerstoff und Wasserstoffperoxid in Acetonitril bei Raumtemperatur umsetzen.^[19] KODERA *et al.* konnten mit dem zweikernigen Kupfer-Hydroxido-System Methan in Acetonitril/Wasser (4 : 1) bei 323 K mit Wasserstoffperoxid zu Methanol und Formaldehyd oxidieren.^[20] Beide Systeme haben allerdings den Nachteil, dass geringe TONs (engl.: *turnover numbers*, dt.: katalytische Produktivität) beobachtet wurden. Rhodium-Systeme wie das von SANFORD *et al.* können Methan aktivieren,^[21] aber Beispiele für eine Oxidation zu Methanol gibt es nur von LIN and SEN mit Rhodiumtrichlorid.^[22] Dort katalysiert Rhodiumtrichlorid die Synthese von Essigsäure, Methanol und Ameisensäure in Gegenwart von Methan, Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff bei 373 K und Drücken von 55 bar. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist abhängig von der Bildung der Rh-CH₃-Spezies und somit durch die direkte C-H-Aktivierung von Methan am Rh-Zentrum. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann nur bedingt durch die Zugabe von Promotern wie Kaliumiodid gesteigert werden. Um aber eine schnellere C-H-Aktivierung von Methan zu erhalten, könnten intermediäre Oxo-Rhodium-Komplexe von Vorteil sein, da terminale Oxo-Komplexe (siehe Abbildung 5, I) sehr reaktiv sein können und vermutlich die aktiven Spezies bei Alkanhydroxylierungen sind.^[23]

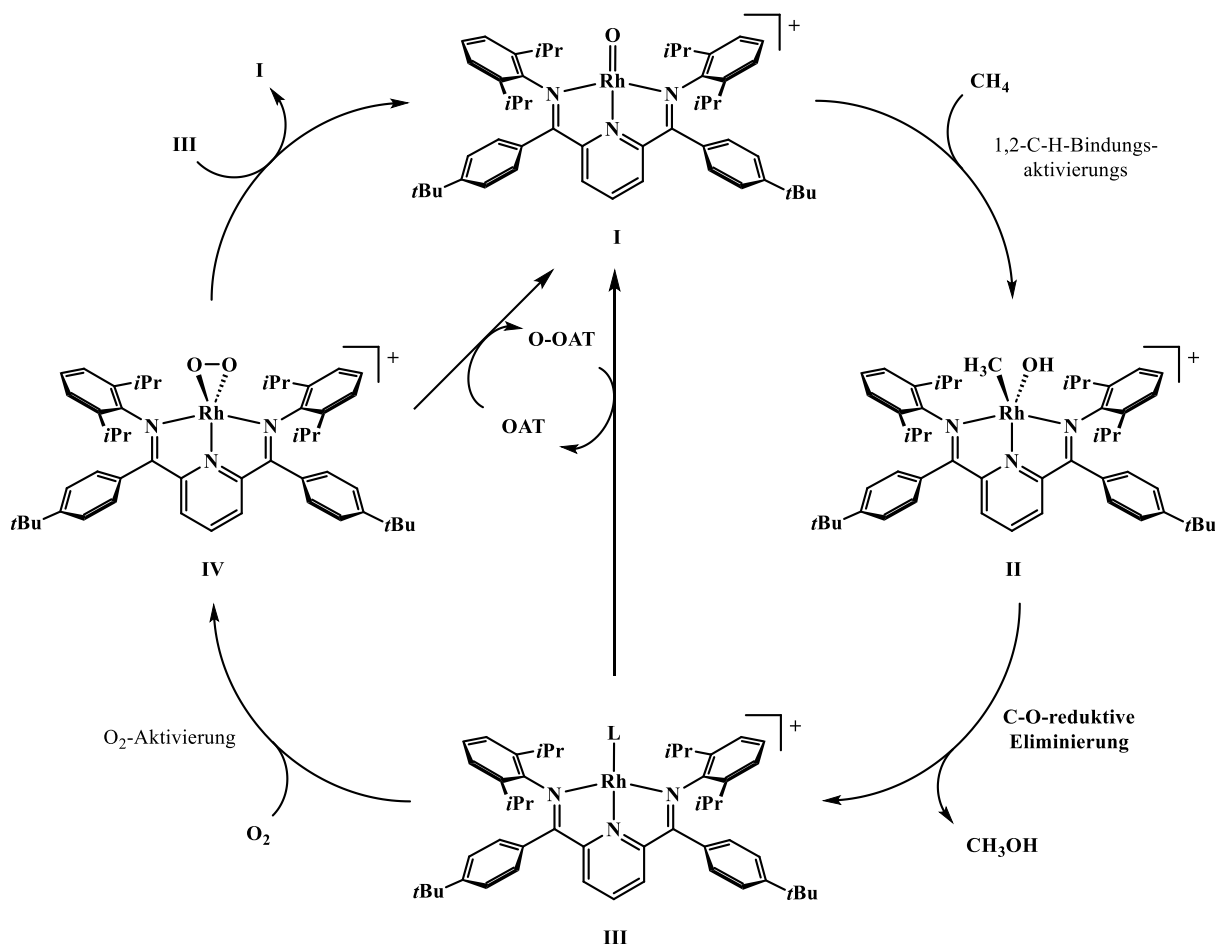


Abbildung 5: Vorgeschlagener Katalysezyklus der Methanhydroxylierung mittels eines Rhodium-PDI-Komplexes nach BURGER (L = Lösungsmittelmolekül, OAT = Sauerstofftransferreagenz).^[24]

Der vorgeschlagene Katalysezyklus nach BURGER in Abbildung 5 umfasst einen terminalen Oxo-Komplex **I**, welcher durch eine 1,2-C-H-Bindungsaktivierung von Methan in **II** überführt wird, sodass durch eine reduktive Eliminierung Methanol und **III** frei werden.^[24] Komplex **III** kann durch die Reaktion mit einem Sauerstofftransferreagenz bzw. Kokatalysator (O-OAT) und durch die Aktivierung von freiem Sauerstoff wieder in **I** überführt werden. Oxo-Komplexe sind für frühe und mittlere Übergangsmetalle in höheren Oxidationsstufen bekannt und gut untersucht.^[25] Für späte Übergangsmetalle in kleinen Oxidationsstufen (wie Komplex **I**) sind nur wenige Oxo-Komplexe in der Literatur bekannt, da mit gefüllteren d-Orbitalen destabilisierende Wechselwirkungen zwischen Oxo-Ligand und Metallzentrum hinzukommen.^[26] Diese elektronische Instabilität der späten Oxo-Komplexe wird auch als „*oxo-wall*“ bezeichnet.^[27] Die destabilisierenden Wechselwirkungen für quadratisch-planare Komplexe wie **I** mit einer d_8 -Konfiguration werden durch das Fehlen eines geeigneten π -Akzeptororbital am Metallzentrum ($d\pi$) erklärt. ŠUŠNJAR beschreibt, dass durch eine Oxidation des Metallzentrums zu einem d_6 -System diese Destabilisierung vielleicht noch vorhanden ist, aber eine prinzipielle Stabilisierung möglich durch die Anregung zweier metallseitiger Elektronen in das d_{z^2} -Orbital ist,

sodass ein geeignetes π -Akzeptororbital frei werden würde.^[28] Um die Anregungsenergie klein zu halten, sollte der HOMO-LUMO-Abstand klein sein, sodass L_3M -Fragmente mit schwächeren Donoren, wie Amine oder Imine, verwendet werden sollten.

3.3 Oxo-Komplexe später Übergangsmetalle

Trotz der destabilisierenden Wechselwirkungen gibt es erwähnenswerte Oxo-Komplexe später Übergangsmetalle, welche isoliert und gut charakterisiert werden konnten (siehe Abbildung 6).

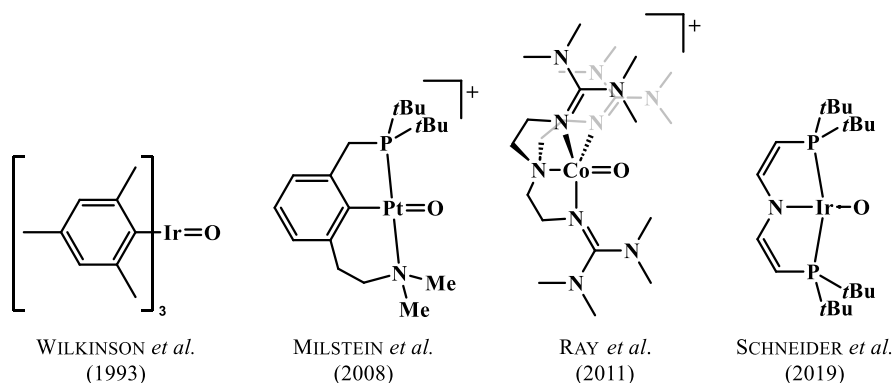


Abbildung 6: Ausgewählte Beispiele für Oxo-Komplexe später Übergangsmetalle.^[29-32]

Der verzerrt-tetraedrische Oxotrimesityleniridium(V)-Komplex von WILKINSON *et al.* konnte durch die Reaktion von Trimesityliridium(III) mit Trimethylamin-*N*-oxid oder über Disauerstoff erhalten werden. Bei Letzteren konnte im ^1H -NMR-Spektrum ein Intermediat beobachtet werden, wobei es sich vermutlich um das η^2 -Disauerstoff-Addukt handelt.^[29] MILSTEIN *et al.* konnten einen Platin(IV)-Oxo-Komplex über die Oxidation mittels Dimethyldioxiran erhalten und ausführliche Reaktivitätsstudien gegenüber Wasser, Wasserstoff, Triphenylphosphin und Kohlenstoffmonoxid durchführen.^[30] Über ein Iodosylbenzol-Derivat^[33] konnten RAY *et al.* das erste Beispiel eines Cobalt(IV)-Oxo-Komplexes in einer $S = 3/2$ Konfiguration herstellen, welcher ein Sc^{3+} -Ion am Oxo-Liganden als Lewis-Säure assoziiert hat.^[31] Der Iridium-Oxo-Komplex von SCHNEIDER *et al.*, welcher einen Triplett-Grundzustand zeigt, wurde durch einen Wasserstoffatom-Transfer der neutralen Spezies oder des Kations erhalten und zeigt analoge Reaktivitäten wie der Platin(IV)-Oxo-Komplex von MILSTEIN *et al.* gegenüber Wasserstoff, Phosphinen und Kohlenstoffmonoxid.^[32]

3.4 Oxo- und Oxyl-Komplexe in der Natur

In der Natur kommen Oxo- und Oxyl-Komplexe vermutlich in Form hochvalenter Eisen- oder Mangan-Intermediate und dinuklearer Kupfer-Intermediate vor. Dabei handelt es sich um die aktiven Zentren verschiedener Dioxygenasen und im Falle des Mangans um das aktive Zentrum des Photosystems II (Abbildung 7).^[26]

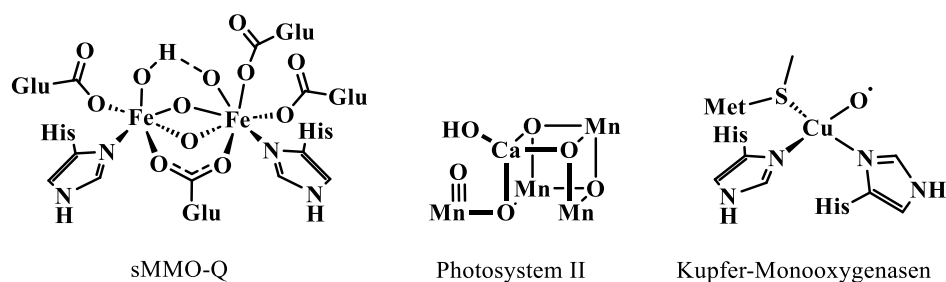


Abbildung 7: Ausgewählte Beispiele für Oxo- und Oxyl-Komplexe aus der Natur.^[26, 34-35]

Die lösliche Methanmonooxygenase (sMMO) kann Disauerstoff und Methan zu Methanol umsetzen. Während dieser Katalyse durchläuft das aktive Zentrum der sMMO ein Intermediat sMMO-Q, welches vermutlich aus einem μ -Oxo-Fe(IV)₂-Kluster besteht, der in Abbildung 7 dargestellt ist.^[34] Während der Oxidation von Wasser im Photosystem II wird von einem Intermediat, wie oben dargestellt, ausgegangen, welches beim nicht radikalischen Mechanismus über einen Mangan(V)-Oxo-Kluster verläuft.^[26] In verschiedenen Kupfer-haltigen Monooxygenasen wie die Dopamin- β -Hydroxylase oder die Tyramin- β -Hydroxylase durchläuft das aktive Zentrum eine Kupfer(II)-Oxyl-Spezies (siehe oben, rechts) während der Hydroxylierung der benzylicischen Kohlenstoffatome der Substrate Dopamin und Tyramin.^[35]

3.5 PDI-Liganden

Aufgrund der Beispiele aus Kapitel 3.4 wurden in den vergangenen Jahrzehnten eine breite Vielfalt an bioinspirierten und biomimetischen Fe-, Mn- und Cu-Komplexen mit Oxo- oder Oxyl-Liganden synthetisiert und untersucht.^[26] Hierfür wurden oft *Pincer*-Liganden mit drei bis fünf Stickstoff-Ligandatoromen verwendet. Darunter fallen auch die Pyridin-Diimin-Liganden (PDI-Liganden), welche in der dieser Arbeit verwendet werden (siehe Abbildung 8, links).

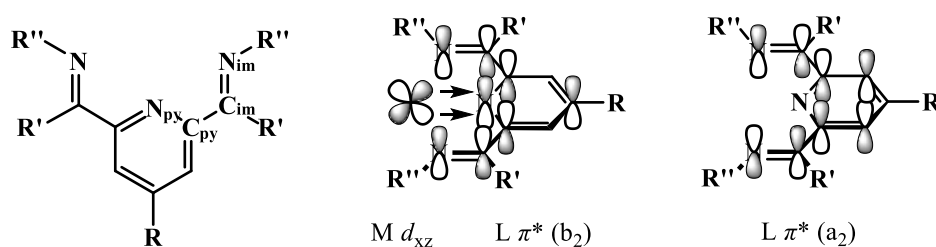


Abbildung 8: Generelle Struktur von PDI-Liganden (links). Unbesetzte π^* -Orbitale mit b_2 - und a_2 -Symmetrie, sowie Wechselwirkung eines metallzentrierten d_{xz} -Orbitals mit den π^* -Orbitalen des Liganden (Mitte und rechts).^[36]

PDI-Liganden sind dreizählige, *N*-heterozyklische *Pincer*-Liganden, welche in der Literatur^[37-38] gut untersucht und in der Gruppe etabliert sind.^[36, 39-51] Neben der guten Modifizierbarkeit der Reste R bis R'' (Abbildung 8, links) und somit auch der Löslichkeit und Elektronik besitzen PDI-Liganden entscheidende Eigenschaften, welche sie als geeignete Liganden für die Untersuchung von Oxo-Komplexen später Übergangsmetalle macht. Rest R'' kann so gewählt

werden, dass die thermodynamisch bevorzugte Dimerisierung von terminalen Oxo-Komplexen durch genügend große Substituenten verhindert werden kann.^[24, 28] Der neutrale PDI-Ligand besitzt zwei unbesetzte π^* -Orbitale mit a_2 - und b_2 -Symmetrie, welche bindend zur $C_{py}-C_{im}$ -Bindung und antibindend zur $N_{im}-C_{im}$ -Bindung sind (Abbildung 8, Mitte und rechts). Ersteres kann im Falle eines d_{xz} -Orbitals als π -Akzeptororbital Elektronendichte des koordinierenden Metalls aufnehmen.^[28, 52]

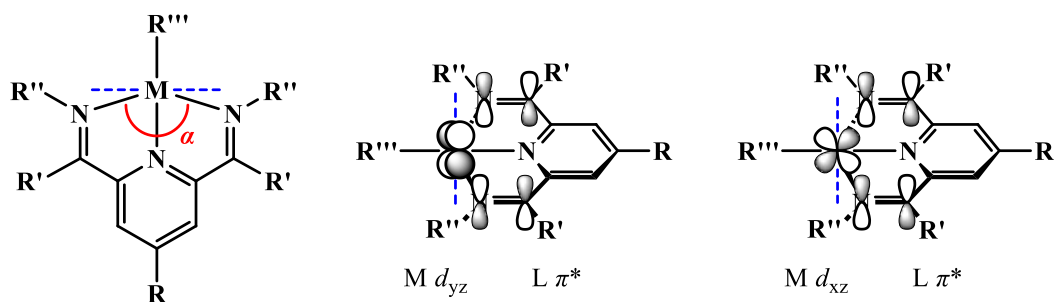


Abbildung 9: Verzerre quadratisch-planare Koordinationsgeometrie von 4d- und 5d-Metallen mit entsprechender Orbitalüberlappung.

Bei 4d- und 5d-Metallen wird eine verzerre quadratisch-planare Koordinationsgeometrie beobachtet, was durch die kurzen C=N-Doppelbindungen bedingt ist.^[53] Dadurch ist der Winkel α kleiner als 180° und der bei ca. 160° im Falle von Rhodium- und Iridium-PDI-Komplexen liegt (Abbildung 9, links). Dieser verringert die Überlappung der π^* -Orbitale des PDI-Liganden mit dem d_{yz} -Orbital des Metallzentrums, aber ermöglicht eine π -Rückbindung über das d_{xz} -Orbital des Metallzentrums in das π^* -Orbital des PDI-Liganden (Abbildung 9, Mitte und links). Letzteres wäre bei einer idealen quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie nicht-bindend, sodass in Summe eine Zunahme der π -Orbitalüberlappung im Vergleich zur idealen quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie entsteht.^[36] Weiter könnte über eine *push-pull*-Interaktion von den besetzten π -Orbitalen des Oxo-Liganden Elektronendichte über die d_{xz} -Orbitale des Metalls in die leeren π^* -Orbitale des PDI-Liganden eine Stabilisation des M=O-Fragments stattfinden.^[24]

Zudem können PDI-Liganden sukzessiv bis zu viermal reduziert und für PDI-Liganden mit Methyl-Gruppen in der Ketimin-Position zweifach deprotoniert werden, sodass neben den neutralen PDI-Liganden 12 weitere reduzierte und/oder deprotonierte Spezies möglich sind. In Abbildung 10 ist die zweifache Deprotonierung dargestellt.^[38]

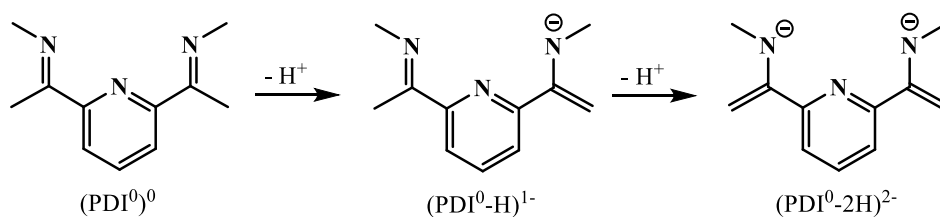


Abbildung 10: Deprotonierung des PDI-Liganden mit Methyl-Gruppen in der Ketimin-Position.

CHIRIK *et al.* konnten zeigen, dass der Komplex $[(\text{PDI}^0)\text{FeCl}_2]$ mit LiNMe_2 zu der zweifach deprotonierten Spezies $[(\text{PDI}^0-2\text{H})\text{Fe}(\text{HNMe}_2)]$ reagiert.^[54] Die Deprotonierung könnte durch Phenyl- anstatt Methyl-Gruppen an dieser Position verhindert werden. Die Unterscheidung von deprotonierten oder reduzierten PDI-Liganden kann über die Auswertung der NMR/EPR-spektroskopischen Daten, aber auch über die Molekülstruktur erfolgen. Je nach Reduktionsgrad von $(\text{PDI}^0)^0$ bis $(\text{PDI}^{4-})^{4-}$ kann eine Änderung der Bindungslänge der $\text{N}_{\text{im}}-\text{C}_{\text{im}}$ -, $\text{C}_{\text{im}}-\text{C}_{\text{py}}$ - und $\text{C}_{\text{py}}-\text{N}_{\text{py}}$ -Bindungen beobachtet werden, was WIEGHARDT *et al.* zu einem Parameter Δ zusammengefasst haben.^[38] Dieser kann mit Gleichung (2) berechnet werden (siehe Kapitel 5.1.1). Auffällig bei quadratisch-planaren Rh(I)- und Ir(I)-PDI-Systemen ist, dass die Werte für den WIEGHARDT-Parameter Δ eine größere Dispersion im Vergleich zu den 3d-Metallen zeigen, was durch die beschriebene starke π -Rückbindung verursacht wird. So liegen typische Werte für $[\text{Rh}^I(\text{PDI}^0)\text{X}]^0$ zwischen 0.10 Å und 0.13 Å und für $[\text{Ir}^I(\text{PDI}^0)\text{X}]^0$ zwischen 0.06 Å und 0.12 Å (X = monoanionischer Sauerstoff-, Stickstoff- und Halogenid-Ligand).^[38]

4 Zielsetzung

Einerseits sollten auf Basis der Masterarbeit^[55] weitere Untersuchungen zur Reaktivität des kationischen Komplexfragments durchgeführt werden. In Abbildung 11 ist das kationische Komplexfragment dargestellt.

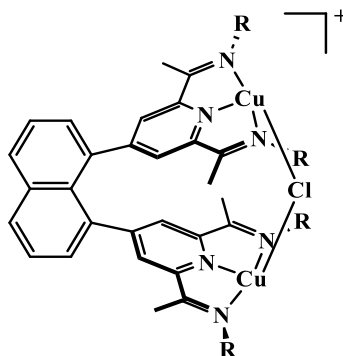


Abbildung 11: Kationisches Komplexfragment des Dikupfer(I)-Komplexes, verbrückt über einen μ -Chlorido-Liganden (R = Neopentyl).^[55]

Hierbei sollten die generellen Eigenschaften der Komplexe und die Reaktivität gegenüber Kohlenstoffmonoxid untersucht werden. Ferner sollte auch die Reaktivität gegenüber den isolobalen Isonitril-Liganden untersucht und das Anion Dichloridocuprat(I) gegen ein schwach koordinierendes und nicht-metallisches Anion ausgetauscht werden.

Andererseits soll ein gegenüber Deprotonierung stabilerer und löslicherer Ligand im Vergleich zu Ligand **V** für mononukleare Rhodium-PDI-Komplexe synthetisiert werden (Abbildung 12).^[56] Ligand **VI** soll im Folgenden zu dem entsprechenden Rhodium-Pyridin-*N*-oxid-PDI-Komplex **VII** umgesetzt werden.

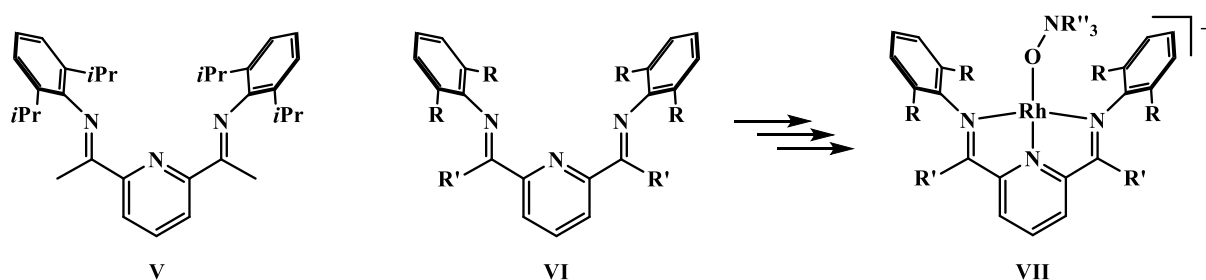


Abbildung 12: Bekannter und in der Gruppe etablierter Ligand **V**.^[46, 48-49] Neu zu synthetisierender Ligand **VI**. Rhodium-Pyridin-*N*-oxid-PDI-Komplexe als kationische Spezies (**VII**).

Mit Komplex **VII** soll das Sauerstoff-Atom photolytisch und thermolytisch auf das Rhodium-Zentrum überführt werden, um einen *end-on* Rhodium-Oxo-Komplex zu erhalten.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Darstellung und Untersuchung dinuklearer Kupfer(I) PDI-Komplexe

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen der dinuklearen Kupfer(I)-PDI-Komplexe präsentiert.

5.1.1 Darstellung und Eigenschaften dinuklearer Kupfer(I)- μ -Chlorido-Komplexe

In diesem Kapitel wird kurz die Synthese des dinuklearen Kupfer(I)- μ -Chlorido-Komplexes **2** beschrieben.^[55] Später wird eingehender auf den Anionen-Austausch eingegangen.

Um ein dinukleares Kupfer(I)-System zu erhalten, wurde ein in der Gruppe bereits etablierter, hexadentater Ligand **1** mit zwei PDI-Bindungstaschen verwendet.^[42] Dieser erwies sich durch seine gute Löslichkeit schon in früheren Arbeiten der Gruppe als gute Wahl. Der Komplex **2** wurde durch die Reaktion von einem Äquivalent des Liganden **1** mit drei Äquivalenten von Kupfer(I)-chlorid in Dichlormethan für eine Stunde bei Raumtemperatur erhalten, was in Abbildung 13 dargestellt ist.

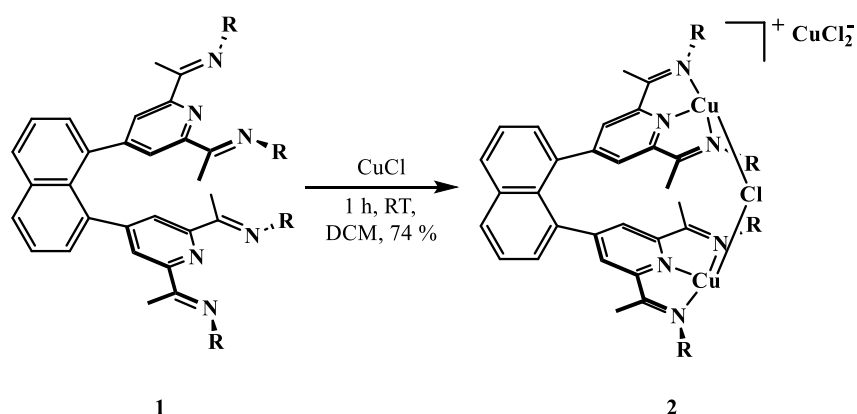


Abbildung 13: Synthese von Komplex **2** (R = Neopentyl).

Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, mit Pentan überschichtet und bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 24 Stunden kristallisiert. Hierbei konnte Komplex **2** in guten Ausbeuten von 74 % analysenrein erhalten werden. Die so erhaltenen Einkristalle wurden röntgendiffraktometrisch untersucht.

In der Molekülstruktur von **2** ist zu erkennen, dass die Zentroide der Pyridin-Ringe einen Abstand von 3.275 \AA haben. Wegen dieser sterischen Nähe der beiden PDI-Einheiten und der Kupfer(I)-Zentren wurden bereits in der Masterarbeit DFT-Berechnungen bezüglich einer möglichen Interaktion der beiden Kupfer(I)-Zentren durchgeführt.^[55] Die topologische Analyse der Elektronendichte nach BADERS *Atoms in Molecules* (AIM) zeigte, dass es zwischen den beiden Kupfer(I)-Zentren keinen bindungskritischen Punkt gibt.^[57-58] Folglich wurde die AIM-Analyse

auf die PDI-Einheiten ausgeweitet und zeigt drei bindungskritische Punkte (3, 1), welche in Abbildung 14 als rote Kugeln dargestellt sind. Eine Veröffentlichung von SAMUELSON *et al.* aus dem Jahr 2012 befasst sich mit der Natur der BCPs in dinuklearen Kupfer(I)-Komplexen.^[59] Daraus geht hervor, dass Cu(I)-Cu(I)-Interaktionen sehr schwach und energetisch vergleichbar zu Wasserstoffbrückenbindung sind. Eine Bindung zwischen den Kupfer(I)-Zentren nach einer AIM-Analyse konnte nur im Cu₂H₂-Dimer mit sehr kleinem Cu(I)-Cu(I)-Abstand von 2.18 Å beobachtet werden. Außerdem wird angemerkt, dass oft Wechselwirkungen anderer Atomgruppen im Molekül einen nahen Cu(I)-Cu(I)-Kontakt ermöglichen, wie benachbarte N-H···X- (X = F oder Cl) oder direkte Cu···H-C-Wasserstoffbrückenbindungen. Ein ähnlicher Effekt könnte auch hier zum Tragen kommen, da die beiden PDI-Einheiten im kationischen Komplexfragment von Komplex **2** und **3** sterisch nah (siehe oben) und fast koplanar sind (Winkel von 12° zwischen den Pyridin-Ebenen).

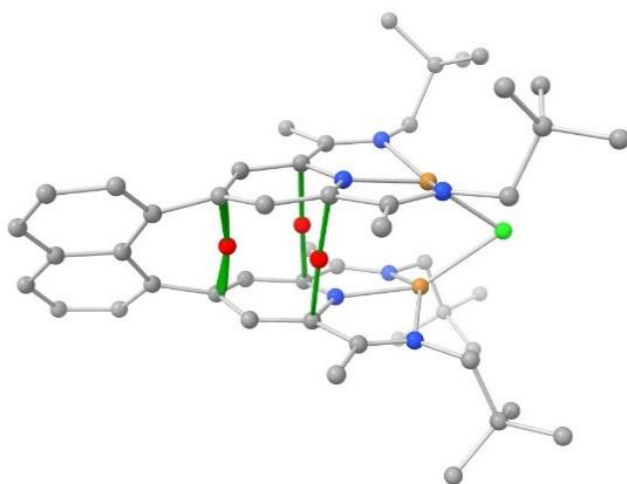


Abbildung 14: Darstellung der bindungskritischen Punkte als rote Kugeln zwischen den *para*- und *ortho*-Kohlenstoff-Atomen der Pyridin-Ebenen auf Basis der AIM-Analyse. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet (C_{para} : $\rho = 0.0127 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$, $\nabla^2\rho = 0.0427 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-5}$, C_{ortho} : $\rho = 0.0067 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$, $\nabla^2\rho = 0.0217 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-5}$, C = ●, N = ●, Cu = ●, Cl = ●, BCP = ●).

Die drei bindungskritischen Punkte zwischen den *para*- und *ortho*-Kohlenstoff-Atomen der Pyridin-Ebenen weisen kleine Elektronendichten ($\rho = 0.0066 - 0.012 \text{ au}$) und kleine und positive Laplace-Werte der Elektronendichten ($\nabla^2\rho = 0.023 - 0.043 \text{ au}$) auf, was für schwache attraktive VAN-DER-WAALS-Kräfte spricht.^[58, 60] Dies lässt sich durch den kleinen Abstand zwischen den nahezu koplanaren Pyridin-Ringen von 3.25 Å erklären, der im Bereich des Schicht-Abstandes von 3.35 Å in Graphit liegt.^[61] Zusätzlich wurde mittels DFT-Berechnungen eine *non-covalent interaction*-Analyse (NCI) durchgeführt. Die Ergebnisse der NCI-Analyse sind in Abbildung 15 dargestellt. Dort ist die Struktur des kationischen Komplexfragments mit farblichen Flächen abgebildet, welche nicht-kovalente, intramolekulare Interaktionen deutlich machen.

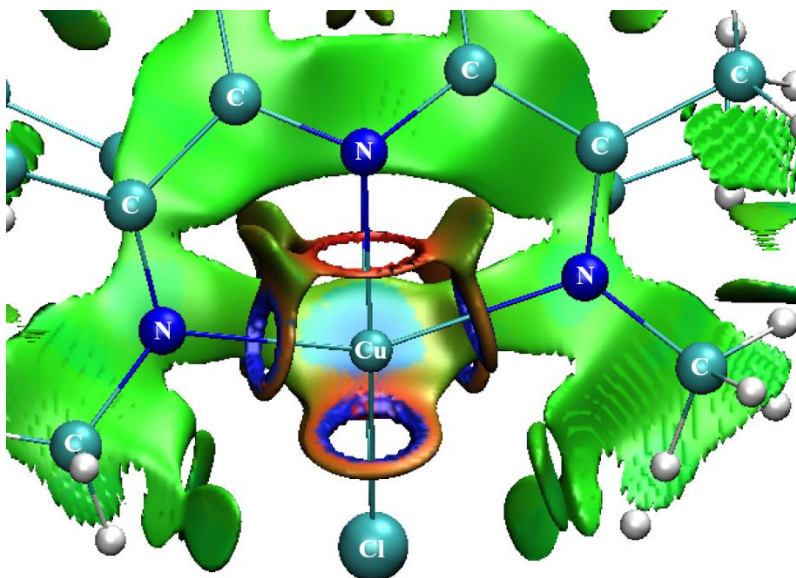


Abbildung 15: NCI-Grafik entlang der Cu(I)-Cu(I)-Achse eines vereinfachten Komplexes **2** oder **3** (Methyl- statt Neopentyl-Substituenten). Die Wasserstoffatome (weiße Kugeln) wurden nicht beschriftet (Farbcode der NCI-Flächen: blau/cyan = überwiegend stabilisierende Interaktion, grün = schwach stabilisierende Interaktion, rot = überwiegend destabilisierende Interaktion).

Anhand der NCI-Analyse ist zu erkennen, dass es zwischen den Pyridin-Ringen der PDI-Einheiten schwach stabilisierende, nicht-kovalente Interaktionen gibt. Außerdem ist in Abbildung 15 zu sehen, dass zwischen den Ketimin-Methyl-Gruppen kleine schwach-stabilisierende Flächen und zwischen den Imin-Methyl-Gruppen größere schwach-stabilisierende Flächen sind. Hervorzuheben ist hier aber die blaue Fläche zwischen den Kupfer(I)-Zentren. Diese steht für eine überwiegend-stabilisierende, nicht-kovalente Wechselwirkung. Hierbei handelt es sich vermutlich um eine cuprophile Wechselwirkung der beiden Kupfer(I)-Zentren, welche in der AIM-Analyse nicht beobachtet werden konnte. Eine cuprophile Wechselwirkung ist in diesem System denkbar, da der Cu(I)-Cu(I)-Abstand im Festkörper bei $2.6918(9) \text{ \AA}$ liegt und somit unter der Summe der VAN-DER-WAALS-Radii von 2.80 \AA ist.^[62] Cuprophile Wechselwirkungen hängen stark von der Koordinationssphäre der einzelnen Kupfer(I)-Zentren und dem Cu(I)-Cu(I)-Abstand ab.^[63] Neben der Untersuchung der Einkristallstruktur ist es möglich, dass durch Resonanz-Raman-Experimente weitere Informationen über cuprophile Wechselwirkungen erhalten werden können.^[64-65] Im Rahmen dieser Arbeit waren keine Resonanz-Raman-Experimente möglich. Somit kann nicht eindeutig geklärt werden, ob eine cuprophile Wechselwirkung zwischen den beiden Kupfer(I)-Zentren im kationischen Komplexfragment von Komplex **2** und **3** besteht.

Der Austausch des Anions wurde durch Reaktion von Komplex **2** und Natrium-[BARF] durchgeführt. Hierfür wurden beide Edukte äquimolar in Benzol oder Toluol suspendiert und für 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. In Abbildung 16 ist die Synthese dargestellt.

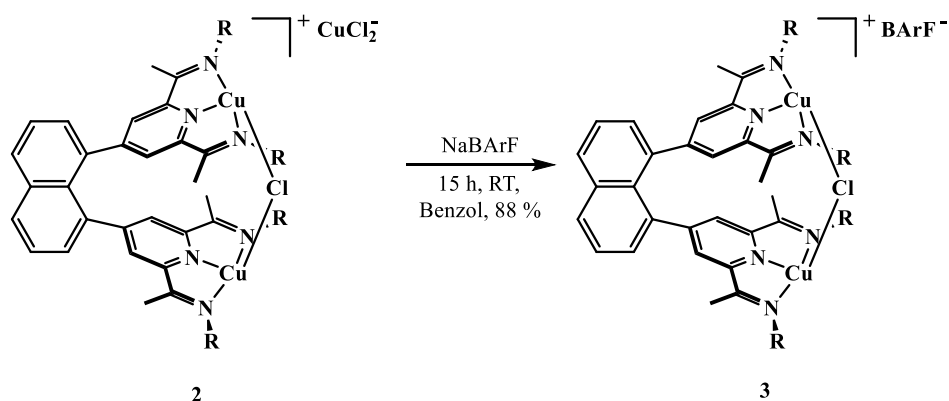


Abbildung 16: Synthese von Komplex **3** (R = Neopentyl).

Nach Filtration der Suspension und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurden gute Ausbeuten von 88 % erhalten. Im Gegensatz zu Komplex **2** löst sich Komplex **3** sehr gut in THF und gut in Benzol, Toluol, MTBE und Diethylether. Um geeignete Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse zu erhalten, wurde eine gesättigte Benzol-Lösung von Komplex **3** für 15 Stunden auf 0 °C abgekühlt.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** in $\text{DCM-}d_2$ zeigt scharfe Linien mit Halbwertsbreiten von 1 Hz bis 2 Hz und Verschiebungen zwischen 0 ppm und 9 ppm, was diamagnetisches Verhalten von Komplex **3** nahelegt. Der Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **3** mit dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Komplex **2** zeigt kleine Veränderungen der chemischen Verschiebungen der Ligandprotonen. Diese können im aliphatischen Bereich von 0 ppm bis 4 ppm als zwei Singulets und ein pseudo-Quartett für die *tert*-Butyl-, Ketimin-Methyl- und Methylene-Gruppen beobachtet werden. Anhand dieser Anzahl der Signale ist zu erkennen, dass eine C_{2v} -Symmetrie der Ligandprotonen auf der Zeitskala des $^1\text{H-NMR}$ -Experiments vorliegt. Die C_{2v} -Symmetrie bleibt über einen breiten Temperaturbereich von 80 °C in $\text{DBM-}d_2$ bis -80 °C in $\text{DCM-}d_2$ erhalten (siehe Anhang; Abbildung 21, rechts). Durch den Anionenaustausch können zwei zusätzliche Resonanzen im aromatischen Bereich bei 7.55 ppm und 7.72 ppm (*) identifiziert werden. Mit Integralen von 4 und 8 Protonen können diese Resonanzen als breite pseudo-Singulets den *para*- und *ortho*-Protonen des [BARF]-Anions zugeordnet werden und deuten auf ein 1:1-Ionenpaar hin. Die Verbreiterung der Singulets kommt durch die skalaren Kopplungen der ^1H -Kerne zu den ^{19}F -Kernen und Bor-Kernen.^[66-67] Die ^{19}F -Kerne des [BARF]-Anions erscheinen im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Singulett bei -63.88 ppm, welches in Übereinstimmung mit der Literatur ist.^[68]

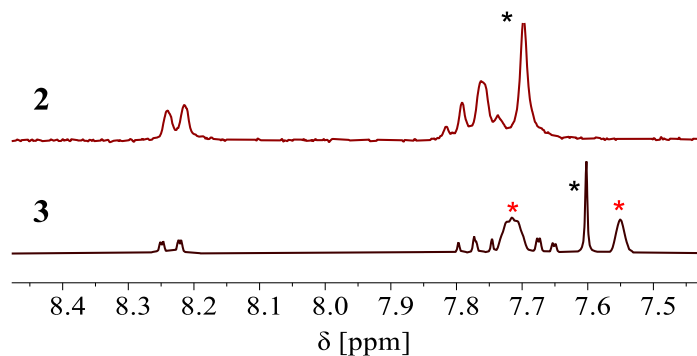


Abbildung 17: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2** (oben) und **3** (unten) zwischen 7.4 ppm und 8.4 ppm in Dichlormethan- d_2 (* = 3,5-Pyridin-Protonen, * = 2,4,6-Protonen des BArFs).

Eine weitere Veränderung der Spektren war anhand der Halbwertsbreiten der Ligand-lokalierten Protonen-Signale zu beobachten, welches auch in Abbildung 17, anhand des Signals der aromatischen 3,5-Protonen (*) am Pyridin-Ring gut zu beobachten ist. In Abbildung 17 (oben) ist anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zu sehen, dass es zu einer Hochfeldverschiebung des Singuletts der aromatischen 3,5-Pyridin-Protonen bei 7.70 ppm zu 7.60 ppm (unten) im Zuge des Anionenaustausches kommt.

Die Molekülstruktur von **3** bestätigt die $^1\text{H-NMR}$ -Ergebnisse. Das Dichloridokuprat(I)-Anion wurde gegen das [BArF]-Anion ausgetauscht und es liegt ein 1:1-Ionenpaar vor. In Abbildung 18 ist die Kristallstruktur von **3** dargestellt.

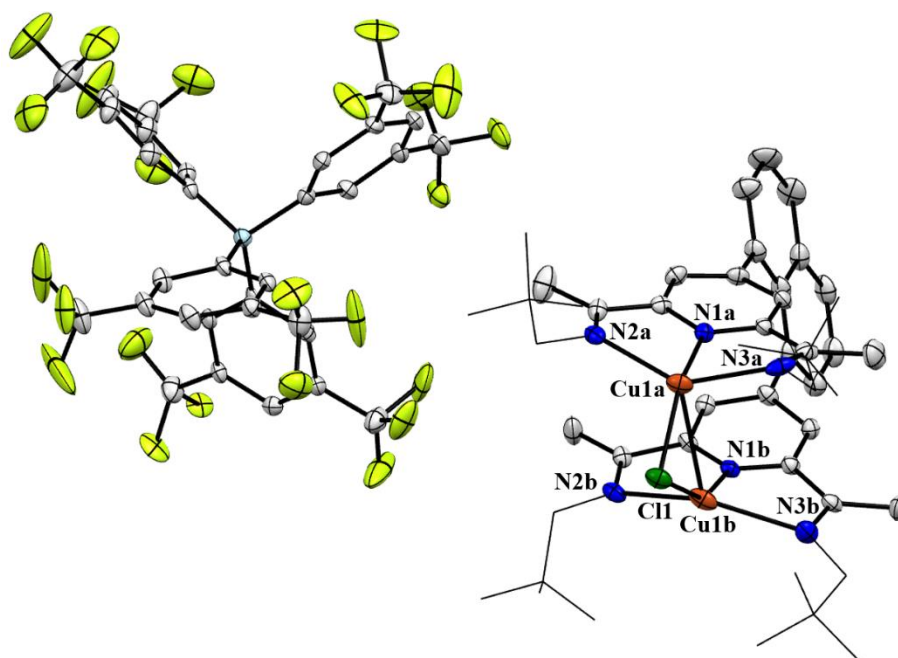


Abbildung 18: ORTEP-Darstellung von **3** (50 % Ellipsoide). Die Wasserstoffatome und die Lösungsmittelmoleküle wurden zur übersichtlicheren Darstellung nicht abgebildet. Zusätzlich wurden die Neopentyl-Gruppen des kationischen Komplexfragments als Drahtmodell dargestellt (C = \bullet , N = \bullet , Cu = \bullet , Cl = \bullet , F = \bullet , B = \bullet).

Komplex **3** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In der asymmetrischen Einheit sind fünf Benzol-Lösungsmittelmoleküle, ein kationisches Komplex-Fragment und ein [BARF]-Anion. In Tabelle 1 ist ein Vergleich ausgewählter Bindungslängen von Komplex **2** und **3** dargestellt.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Komplex **2** und **3** mit den Standardabweichungen (Beschriftung: siehe Abbildung 18). Die Werte Komplex **2** wurden auf Basis beider kationischer Komplex-Fragmente in der asymmetrischen Einheit gemittelt.

Bindung/Winkel	2 [\AA°]	3 [\AA°]
Cu1a-Cu1b	2.6918(9)	2.8347(7)
N1a-Cu1a	2.018(3)	2.002(3)
N1b-Cu1b	1.998(3)	1.987(3)
N2a-Cu1a	2.240(4)	2.300(3)
N3a-Cu1a	2.279(3)	2.363(3)
N2b-Cu1b	2.211(3)	2.227(3)
N3b-Cu1b	2.286(4)	2.184(3)
Cu1a-Cl1	2.2353(9)	2.231(1)
Cu1b-Cl1	2.2182(9)	2.2166(9)
N1a-N1b	3.403(4)	3.339(3)
Cu1b-Cl1-Cu1a	74.38(4)	79.20(3)
Cu1b-Cu1a-Cl1	52.53(3)	50.18(2)
Cu1a-Cu1b-Cl1	53.10(3)	50.62(2)

Die Imin-, die $C_{im}-C_{py}$ - und die $N_{py}-C_{py}$ -Bindungslängen ($d_{C=N}$, d_{C-C} , d_{C-N} , siehe Gleichung (2)) können nach WIEGHARDT *et al.* zu einem Strukturparameter Δ zusammengefasst werden, um eine Aussage über den Oxidationszustand des PDI-Liganden treffen zu können.^[38]

$$\Delta = \frac{d_{C-C} + d_{C-C}}{2} - \frac{d_{C-N} + d_{C-N} + d_{C=N} + d_{C=N}}{4} \quad (2)$$

Im Falle des Liganden **1** liegt dieser bei 0.192 \AA , bei Komplex **2** bei 0.194 \AA und bei Komplex **3** bei 0.189 \AA . Werte im Bereich von ungefähr 0.2 \AA spiegeln einen neutralen PDI-Liganden wider. Der Vergleich der Bindungslängen aus Tabelle 1 von **2** und **3** zeigt, dass sich diese vernachlässigbar verändert haben. Auf die Vergrößerung des Cu(I)-Cu(I)-Abstandes im Zuge des Anionenaustausches wird in Kapitel 5.1.2 genauer eingegangen.

5.1.2 Untersuchung der Anion-abhängigen Eigenschaften des kationischen Komplex-fragments

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften der Komplexe **2** und **3** in Lösung und im Festkörper verglichen. Hierzu wurden röntgendiffraktometrische, UV/Vis- und NMR-spektroskopische sowie konduktometrische Experimente durchgeführt. Außerdem wurden DFT-Berechnungen einbezogen, um mehr Einsicht in die Eigenschaften zu bekommen.

Der genauere Vergleich der Bindungslängen und -winkel zeigt, dass der Abstand der Kupfer(I)-Zentren größer geworden ist. Bei **2** liegt der Cu1a-Cu1b-Abstand noch bei 2.6918(9) Å, während er in Komplex **3** auf 2.8347(7) Å größer geworden ist. Diese Vergrößerung von 0.143 Å ist auch anhand des Winkels zu sehen, welcher von den Atomen Cu1b-Cl1-Cu1a eingeschlossen wird. Der Winkel wurde im Zuge des Anion austausches um 4.9° größer. Die Änderung des Abstandes kann durch den Einfluss des Anions, durch Packungseffekte oder das kokristallisierte Lösungsmittel hervorgerufen worden sein. Um auszuschließen, dass sich der Cu(I)-Cu(I)-Abstand in Abhängigkeit des kokristallisierenden Lösungsmittel signifikant ändert, wurde der Komplex **2** zusätzlich aus THF, überschichtet mit Hexan, kristallisiert. Die Molekülstruktur von **2** aus THF zeigt, dass Komplex **2** (THF) in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei kationische Komplexfragmente, zwei Dichloridocuprat-Anionen sowie vier kokristallisierte THF-Moleküle. Die Bindungslängen der Metall-Ligand-Bindungen decken sich mit denen aus Komplex **2** (DCM). Ferner ordnen sich Anionen und Kationen seitlich an, wie es beispielsweise in Abbildung 24 zu sehen ist. Anhand des Cu(I)-Cu(I)-Abstandes ist eine Verlängerung auf 2.7054(7) Å zu erkennen, was somit nur einem minimal größeren und vernachlässigbaren Abstand von 0.014 Å entspricht. Ein Effekt des kokristallisierenden Lösungsmittels auf den Cu(I)-Cu(I)-Abstand kann demnach ausgeschlossen werden. Um den Einfluss des Anions zu untersuchen, wurde das Dichloridocuprat-Anion von **2** gegen das größere Tetraphenylborat-Anion ausgetauscht.^[55] Komplex **4** wurde nicht isoliert, aber es konnten Kristalle erhalten werden, welche mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Der Komplex **4** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In der asymmetrischen Einheit sind zwei THF-Moleküle, ein kationisches Komplex-Fragment und ein Tetraphenylborat-Anion. Die Bindungslängen der Metall-Ligand-Bindungen stimmen gut mit den anderen Strukturen von Komplex **2** (DCM), **2** (THF) und **3** überein. Der Cu(I)-Cu(I)-Abstand liegt hier bei 2.7764(6) Å. Der Vergleich der Cu(I)-Cu(I)-Abstände ist in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Gegenüberstellung der Cu(I)-Cu(I)-Abstände in den Molekülstrukturen von **2** (DCM), **2** (THF), **3** und **4**. Außerdem ist die Differenz des Abstandes zu **2** (DCM) aufgeführt.

Komplex	Cu(I)-Cu(I)-Abstand [Å]	Differenz zu 2 (DCM) [Å]
2 (DCM)	2.6918(9)	-
2 (THF)	2.7054(7)	0.014
4	2.7764(6)	0.085
3	2.8347(7)	0.143

Anhand dieser kleinen Serie an Komplexen in Tabelle 2 ist zu sehen, dass mit steigender Anionengröße (hier: $[\text{CuCl}_2]^- < [\text{BPh}_4]^- < [\text{BArF}]^-$) der Cu(I)-Cu(I)-Abstand zunimmt. Dies ist ein starkes Indiz dafür, dass das Anion einen Einfluss auf den Cu(I)-Cu(I)-Abstand des kationischen Komplexfragments im Einkristall hat. Zuletzt bleibt der Einfluss von Packungseffekten im Einkristall zu bewerten. Um dahin gehend einen Eindruck zu bekommen, wurden die röntgendiffraktometrischen Daten der einzelnen Kristalle bezüglich der Packung in der Elementarzelle untersucht. Dabei wurde auf kurze Atomkontakte unter der Summe der jeweiligen VAN-DEER-WAALS Radii, auf Wasserstoffbrückenbindungen und auf π - π -Wechselwirkung geachtet. Hierbei zeigen **2** (DCM) und **2** (THF) keine Wechselwirkungen. In Abbildung 19 ist die Kristallstruktur von Komplex **3** mit ausgewählten kokristallisierten Lösungsmittelmolekülen dargestellt.

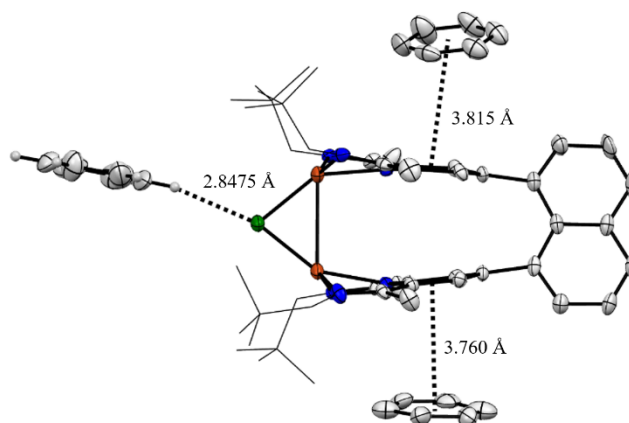


Abbildung 19: Seitliche Ansicht des kationischen Komplexfragments der Kristallstruktur von Komplex **3** mit drei kokristallisierten Benzol-Molekülen in der Elementarzelle. Nur ausgewählte Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit dargestellt. Außerdem wurden die Neopentyl-Reste als Drahtmodell abgebildet (C = ●, N = ●, Cu = ●, Cl = ●, H = ●).

In Abbildung 19 ist zu sehen, dass Benzol-Moleküle in Nähe der Pyridin-Ebene des Liganden kokristallisiert sind. Der Abstand der jeweiligen Zentroide ist in Abbildung 19 zu sehen und beträgt 3.815 Å und 3.769 Å. Diese Abstände sind im Vergleich zu dem Schichtabstand in Graphit von 3.35 Å länger.^[61] Dennoch stehen die Benzol-Moleküle nahezu koplunar über und unter den Pyridin-Ringen des Liganden. Hierbei werden Winkel zwischen den Benzol- und

Pyridin-Ebenen von 12.0° für das Benzol-Molekül mit einem Abstand von 3.769 \AA und 17.3° für das Benzol-Molekül mit einem Abstand von 3.815 \AA eingeschlossen. Für π - π -Wechselwirkung werden in der Literatur Abstände zwischen 3.3 \AA und 3.8 \AA oder einen VAN-DER-WAALS Radii von 1.77 \AA für Kohlenstoff-Atome vorgeschlagen.^[69-71] Damit kann eine π - π -Wechselwirkung zwischen dieser Lösungsmittelmoleküle und dem PDI-Liganden von **3** aufgrund des Abstandes und der Lage nicht komplett ausgeschlossen werden. Weiter fällt auf, dass ein kurzer Atomkontakt von 2.8475 \AA zwischen einem Wasserstoffatom eines kokristallisierten Benzol-Moleküls und dem μ -Chlorido-Liganden vorhanden ist (Summe der VAN-DER-WAALS Radii: 2.95 \AA). In der Einkristallstruktur von Komplex **4** ist ein analoger Kontakt mit einer Länge von 2.9362 \AA zwischen einem Wasserstoffatom der *tert*-Butyl-Gruppe eines weiteren kationischen Komplexfragments und dem μ -Chlorido-Liganden eines anderen kationischen Komplexfragments zu beobachten. Solche C-H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen sind schwache Wechselwirkung mit typischen Bindungslängen von 2.8 \AA bis 3.2 \AA .^[72-74] Der Einfluss dieser Wasserstoffbrückenbindungen auf das kationische Komplexfragment und somit auf den Cu(I)-Cu(I)-Abstand in den Einkristallstrukturen von Komplex **3** und **4** ist nicht auszuschließen. Somit können Packungseffekte und der Einfluss des Anions verantwortlich für die Änderung des Cu(I)-Cu(I)-Abstandes im Festkörper sein.

Auf Basis dieser Ergebnisse wurden DFT-Berechnungen durchgeführt, um mehr Informationen über die Eigenschaften und die Beeinflussbarkeit des Cu(I)-Cu(I)-Abstandes zu erhalten. Hierbei wurde der Cu(I)-Cu(I)-Abstand mit verschiedenen DFT-Funktionalen variiert. Das Minimum dieser parabolischen Potentiale bildet die optimierte Struktur mit dem jeweiligen Funktional. Das Funktional CAM-B3LYP zeigt das Minimum bei 2.7 \AA und ist in guter Übereinstimmung mit den Kristallstrukturen von **2** (DCM), **2** (THF) und **4** im Vergleich zu den anderen Funktionalen. In Abbildung 20 sind die Energiepotentiale für die verschiedenen DFT-Funktionalen zu sehen.

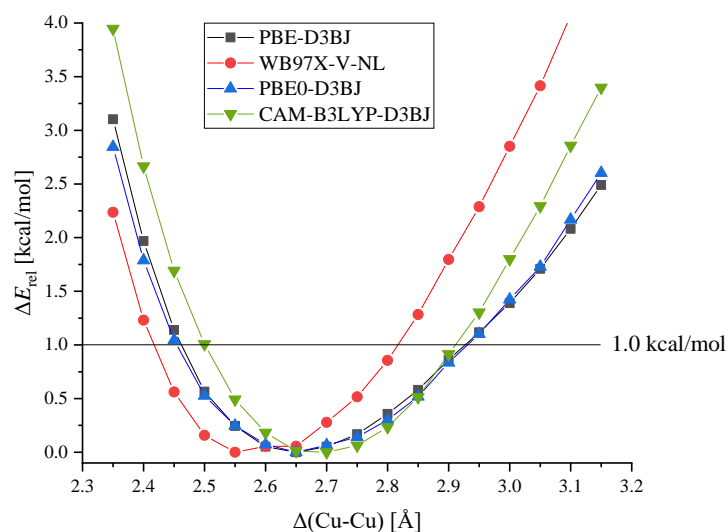


Abbildung 20: Mit unterschiedlichen DFT-Funktionalen berechnete Energiepotentiale entlang des Cu(I)-Cu(I)-Abstandes. Die Abstandsabhängigkeit wurde in 0.5 Å Schritten gescannt.

Anhand von Abbildung 20 ist zu sehen, dass sich der Cu(I)-Cu(I)-Abstand unterhalb von 1 kcal·mol⁻¹ von 0.35 Å bis zu 0.40 Å je nach Funktional verändert. Diese Ergebnisse zeigen, dass es sich um ein sehr weiches Potential handelt. Somit können kleine elektronische Veränderungen, die auf das kationische Komplexfragment wirken, wie dem Austausch des Anions oder Packungseffekte, zu größeren Änderungen des Cu(I)-Cu(I)-Abstandes führen.

Neben den bereits in Kapitel 5.1.1 erwähnten Unterschieden der ¹H-NMR-Spektren von Komplex **2** und **3** bei RT, ist bei tiefen Temperaturen eine Aufspaltung der NMR-Signale bei **2** zu erkennen (Abbildung 21, links). Die ¹H-NMR-Signale der *tert*-Butyl-, Methylketimin- und 3,5-Pyridin-Protonen verbreitern und spalten ab einer Temperatur von -70 °C in DCM-*d*₂ in jeweils zwei breite Singulets auf. Ein analoges Verhalten ist in Aceton-*d*₆ zu beobachten (siehe Anhang). Konträr zu dieser Beobachtung ist das temperaturabhängige Verhalten von Komplex **3** (Abbildung 21, rechts). Die ¹H-NMR-Signale der Ligandprotonen bleiben über den ganzen Temperaturbereich unverändert. Eine Aufspaltung der Signale bei **2** deutet auf eine Symmetrierniedrigung hin, während die zeitgemittelte C_{2v}-Symmetrie beim Komplex **3** erhalten bleibt. Die bei RT zu beobachtende C_{2v}-Symmetrie der Ligandprotonen-Signale auf der Zeitskala des ¹H-NMR-Experiments von Komplex **2** wird zu einer C₂-Symmetrie bei niedrigen Temperaturen verringert.

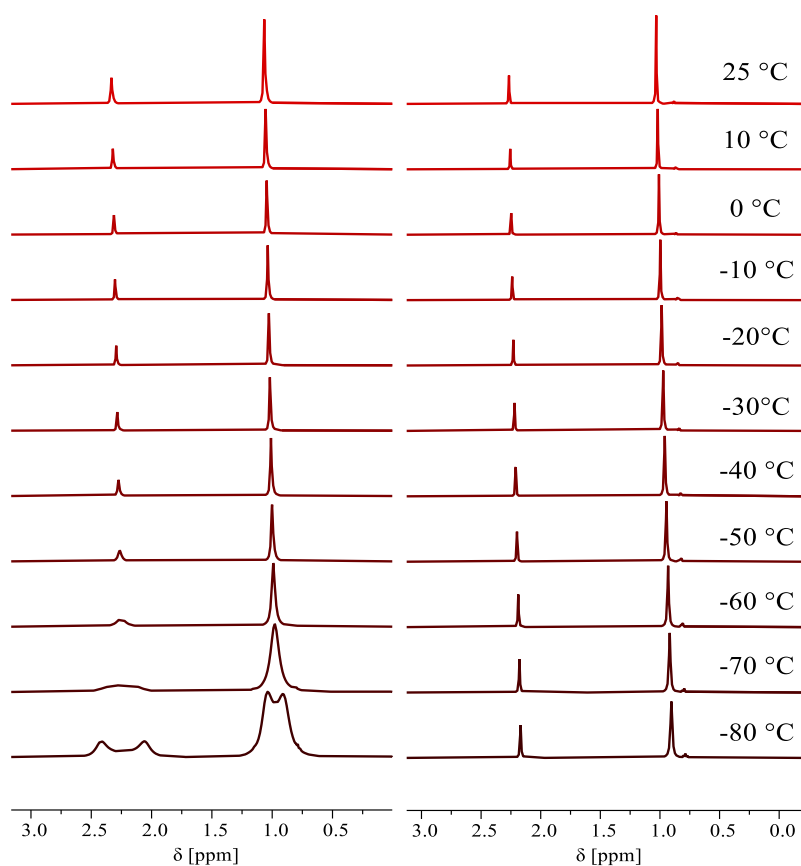


Abbildung 21: ^1H -NMR-Spektren von **2** (links) und **3** (rechts) im Bereich von 0 ppm bis 3 ppm in $\text{DCM-}d_2$ bei Temperaturen zwischen 25 °C und -80 °C .

Anhand der Koaleszenztemperatur bei -70 °C kann die Aktivierungsenergie dieses dynamischen Prozesses mit Gleichung (3) abgeschätzt werden.^[75]

$$\Delta G^\ddagger \approx RT_c \left[22.96 + \ln \left(\frac{T_c}{\nu_A - \nu_B} \right) \right] \quad (3)$$

Daraus resultiert eine Energiebarriere von $9\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei -70 °C . Weiter wurde eine Linienformanalyse der ^1H -NMR-Spektren von -40 °C bis -80 °C durchgeführt. Daraus können die Geschwindigkeitskonstanten dieses dynamischen Prozesses bei den einzelnen Temperaturen erhalten werden. Diese Geschwindigkeitskonstanten werden im Folgenden mit Hilfe der Eyring-Gleichung (4) und einer Auftragung von $\ln(k\cdot T^{-1})$ gegen die reziproke Temperatur, sodass die Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger über die Steigung und dem y-Abschnitt der linearen Anpassung berechnet werden können. In Abbildung 22 ist die $1\cdot T^{-1}$ -Auftragung dargestellt.^[75]

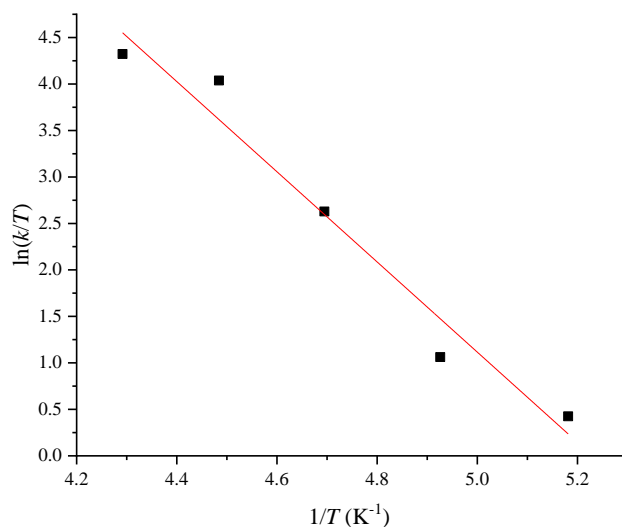


Abbildung 22: $1 \cdot T^{-1}$ -Auftragung auf Basis der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten von Komplex **2** zwischen -40 °C und -80 °C .

In Gleichung (4) ist die umgeformte Eyring-Gleichung dargestellt.

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B k}{h}\right) + \frac{1}{R}\left(\Delta S^\ddagger - \frac{\Delta H^\ddagger}{T}\right) \quad (4)$$

Es ergeben sich die Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger = 9.6 \pm 1.0\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = 3.2 \pm 0.3\text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Diese Daten sind in guter Übereinstimmung mit der DFT-berechneten Barriere von $4\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf Basis des C_{2v} -symmetrischen Übergangszustandes. Der C_{2v} -symmetrische Übergangszustand ist mit den Verschiebungsvektoren der imaginären Frequenz in Abbildung 23 dargestellt.

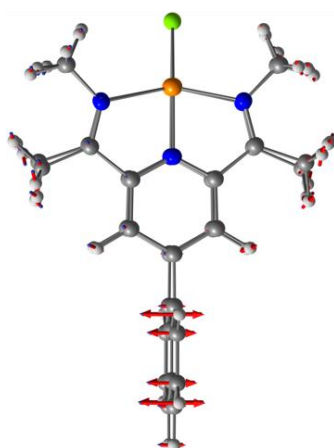


Abbildung 23: Berechneter C_{2v} -symmetrischer Übergangszustand mit Verschiebungsvektoren des kationischen Komplexfragments ($E_A = 4\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$; DFT: PBE0-D3BJ, def2-TZVPP, COSMO ($\epsilon = 9$)).

Bei einer C_2 -symmetrischen Spezies wären zwei Enantiomere vorstellbar, welche sich durch die Neigung des Naphthyl-Restes differenzieren lassen. In Abbildung 24 sind beide Isomere auf Basis der Kristallstruktur von **2** schematisch dargestellt.

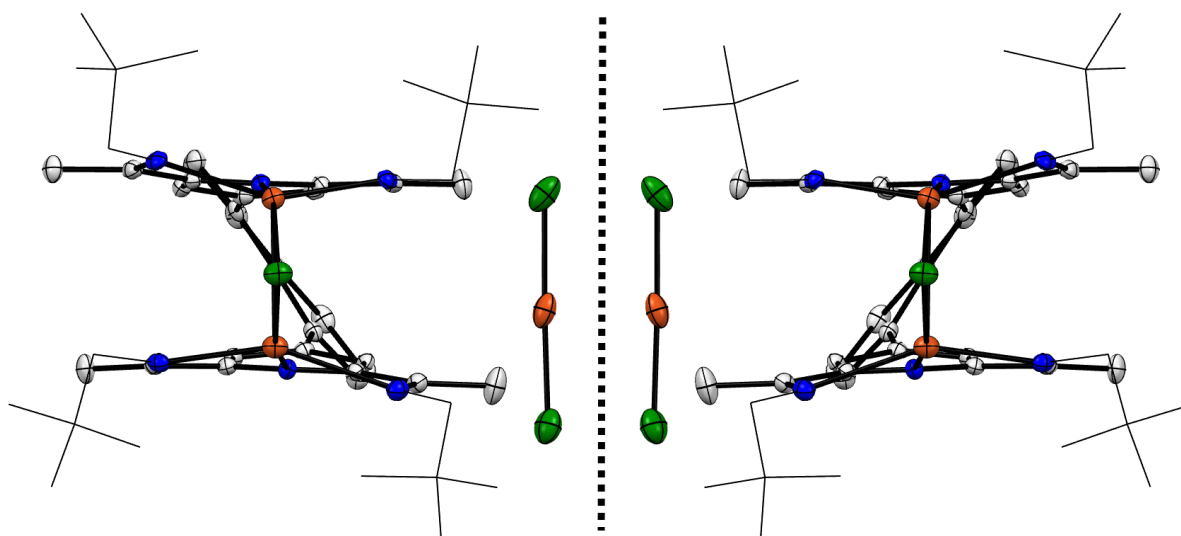


Abbildung 24: ORTEP-Darstellung (50 % Ellipsoide) der möglichen C_2 -symmetrischen Isomere (links und rechts) auf Basis der Kristallstruktur von **2**, mit gestrichelter Spiegelebene zwischen den Strukturen. Die Wasserstoffatome und die Lösungsmittelmoleküle wurden zur übersichtlicheren Darstellung nicht abgebildet. Zusätzlich wurden die Neopentyl-Gruppen des kationischen Komplexfragments als Drahtmodell dargestellt.

Um sich die Aufspaltung der Ligandprotonen besser klarzumachen, ist in Abbildung 25 jeweils eine vereinfachte Darstellung des Ligandsystems der C_{2v} - (A, links) und der C_2 -symmetrischen (B, rechts) Spezies dargestellt.

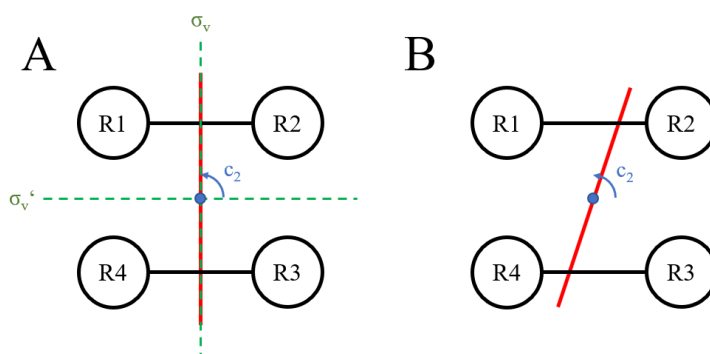


Abbildung 25: Vereinfachte Darstellung des Ligandsystems mit vier unterschiedlichen Resten, welche die *tert*-Butyl-, Methylketimin- und 3,5-Pyridin-Protonen darstellen (rote Linie: Naphthyl-Brücke, schwarze Linie: Pyridin-Ebene, blauer Punkt = C_2 -Drehachse, grün-gestrichelte Linie = Spiegelebene).

Aus Abbildung 25 (A, links) wird ersichtlich, dass bei der C_{2v} -symmetrischen Spezies die Protonenresonanzen der Reste, die gegenüberliegen (R1 und R3; R2 und R4) homotop, die innerhalb einer Pyridin-Ebene gegenüberliegen (R1 und R2; R3 und R4) enantiotop und die gegenüberliegen der jeweiligen Pyridin-Ebene (R1 und R4; R2 und R3) diastereotop zueinander sind. Bei der C_2 -symmetrischen (Abbildung 25, B, rechts) Spezies ändert sich ausgehend von der

C_{2v} -symmetrischen Spezies die Topizität der Reste, die innerhalb einer Pyridin-Ebene gegenüberliegen (R1 und R2; R3 und R4) von enantiotop zu diastereotop. Daraus resultiert, dass die chemischen Verschiebungen dieser Protonen unterschiedlich sein kann und in diesem Fall auch unterschiedlich sind, da bei tiefen Temperaturen in DCM- d_2 eine Aufspaltung der Signale zu erkennen ist. Dieses Verhalten kann nur bei Komplex **2** beobachtet werden und nicht bei **3**. Da sich Komplex **2** und **3** nur im Anion unterscheiden, ist es möglich, dass das Anion beteiligt an der Aufspaltung der Signale ist. Das Dichloridocuprat(I)-Anion ist im Vergleich zum [BARF]-Anion wesentlich kleiner und stabförmiger. Bei Ersterem ist es vorstellbar, dass bei tiefen Temperaturen oder bei kleinen Austauschgeschwindigkeiten ein Kontaktionenpaar gebildet werden kann, welches die beiden in Abbildung 24 gezeigten Enantiomere ausbilden kann. Da das kationische Komplexfragment C_2 -symmetrisch ist, kommt es zu einer Aufspaltung der Protonensignale. Bei Komplex **3** bleibt über den ganzen Temperaturbereich ein vollständig solvatisiertes oder ein solvenssepariertes Ionenpaar erhalten, sodass das kationische Komplexfragment keine Enantiomere ausbilden kann.

Um einen tieferen Einblick in die Ionenpaar-Wechselwirkung zu bekommen, wurden temperaturabhängige UV/Vis-Spektren der beiden Komplexe **2** und **3** aufgenommen. In Abbildung 26 sind diese Daten dargestellt.

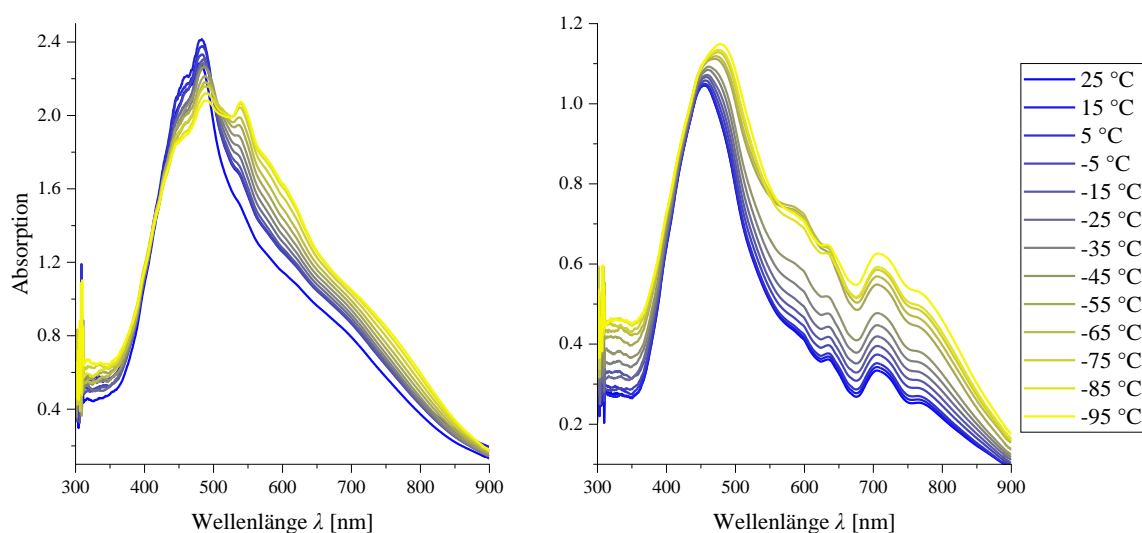


Abbildung 26: Vergleich der temperaturabhängigen UV/Vis-Spektren zwischen 25 °C und -95 °C von Komplex **2** (links) und **3** (rechts) in Dichlormethan.

Die UV/Vis-Spektren von **2** und **3** bei 25 °C zeigen ein großes Absorptionsmaximum bei jeweils 481 nm und 454 nm, wobei im Spektralbereich von 550 nm bis 800 nm von **3** noch weitere kleine Absorptionsmaximum bei 636 nm und 706 nm zu erkennen sind. Mit abnehmender Temperatur kommt es bei Komplex **2** zu einer bathochromen Verschiebung des Maximas von

481 nm zu 491 nm unter Abnahme der Absorption. Außerdem entsteht ein neues Absorptionsmaximum bei 539 nm. Bei **3** kommt es auch zu einer bathochromen Verschiebung von 454 nm zu 478 nm unter Zunahme der Absorption. Zusätzlich kommt es zu einer Ausbildung einer Schulter bei 588 nm mit abnehmender Temperatur. Die größere Änderung der UV/Vis-Spektren bei **2**, im Vergleich zu **3**, kann durch die Bildung eines Kontaktionenpaars bei tiefen Temperaturen bedingt sein.

Eine weitere Möglichkeit, um mehr Informationen über eine Bildung eines Kontaktionenpaars zu bekommen, sind Leitfähigkeitsmessungen. Hierfür wurden die Komplexe **2** und **3** in Dichlormethan gelöst und in Abhängigkeit der Konzentration und der Temperatur konduktometrisch untersucht.

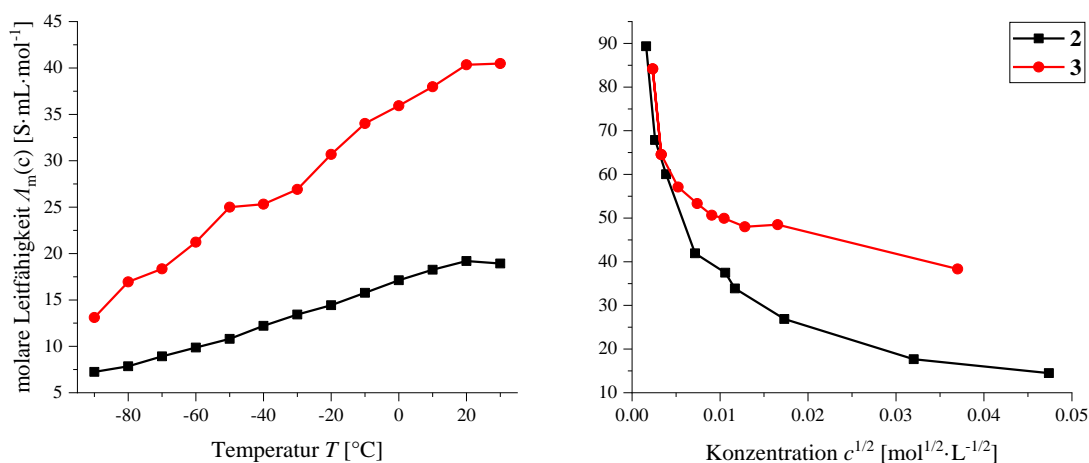


Abbildung 27: Molare Leitfähigkeit von $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ molaren Lösungen von **2** und **3** in DCM zwischen 30°C und -90°C (links). Molare Leitfähigkeit von DCM-Lösungen zwischen Konzentrationen von $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ der Komplexe **2** und **3** bei RT (rechts).

Anhand der konduktometrischen Messungen in Abbildung 27 ist zu sehen, dass die generelle Leitfähigkeit von **3** größer ist als die von **2**. Dies ist durch die stärkere Dissoziation des schwach koordinierenden [BARF]-Anions in solvensseparierte Ionenpaare bedingt. Die temperaturabhängigen Messungen zeigen bei beiden Komplexen einen linear abnehmenden Trend der molaren Leitfähigkeit mit abnehmender Temperatur in vergleichbaren Größenordnungen. Bei einer Bildung eines Kontaktionenpaars bei tiefen Temperaturen von **2**, wäre eine Änderung der Steigung des linearen Verhaltens zu kleineren Werten zu erwarten. Diese wäre analog zum ^1H -NMR-Experiment ab -50°C zu erwarten. Dieses Verhalten ist in Abbildung 27 (links, schwarzer Graph) nicht zu erkennen, was dadurch bedingt sein könnte, dass bereits bei RT ein stark gebundenes solvenssepariertes Ionenpaar vorliegt, sodass die Bildung eines Kontaktionenpaars bei tiefen Temperaturen keinen Effekt auf die Leitfähigkeit hätte. Anhand der konzentrationsabhängigen Leitfähigkeitsmessungen der beiden Komplexe ist zu erkennen, dass beide

Komplexe aufgetragen gegen die Wurzel der Konzentration sich asymptotisch dem Ursprung der x-Achse nähern. Dies entspricht dem Verhalten schwacher Elektrolyte. Im Vergleich zu starken Elektrolyten wäre ein linearer Trend zu beobachten.

5.1.3 Untersuchung der solvato- und thermochromen Eigenschaften

Während der Optimierung der Synthese von Komplex **2** und **3** wurde beobachtet, dass Komplex **2** in unterschiedlichen Lösungsmitteln eine unterschiedliche Farbe aufweist. Zusätzlich wurde eine Abhängigkeit der Farbe von der Temperatur, während der UV/Vis-Messungen aus Kapitel 5.1.2 beobachtet.

Um die solvato- und thermochromen Eigenschaften in Lösung zu untersuchen, wurde Komplex **2** in verschiedenen Lösungsmitteln temperaturabhängig mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht (siehe Anhang). Komplex **2** wurde in verschiedenen organischen Lösungsmitteln gelöst und temperaturabhängig mit einer UV/Vis-Tauchsonde UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Eine Zusammenfassung der erhaltenen Daten ist in Abbildung 28 dargestellt.

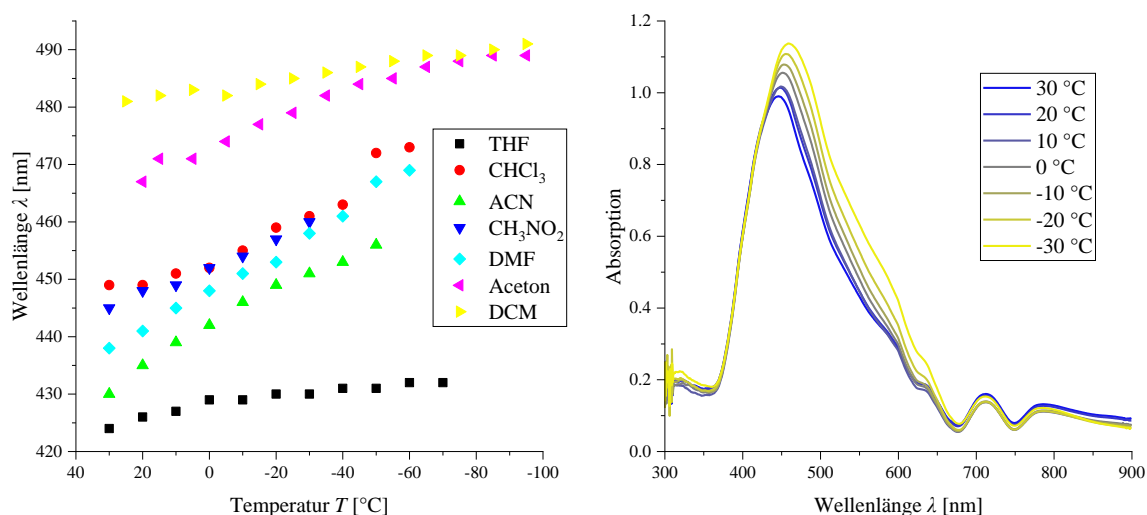


Abbildung 28: Auftragung der Verschiebung des größten Absorptionsmaximums zwischen 300 nm und 900 nm der UV/Vis-Spektren von Komplex **2** in verschiedenen Lösungsmitteln zwischen 30 °C und -90 °C (links). UV/Vis-Spektren von Komplex **2** in Nitromethan bei Temperaturen von 30 °C bis -30 °C (rechts).

Aus der zusammengefassten Darstellung der Messungen (Abbildung 28, links) ist zu erkennen, dass mit abnehmender Temperatur das Maximum im Bereich von 420 nm bis 490 nm des UV/Vis-Spektrums eine Zunahme der Absorption und eine bathochrome Verschiebung erfährt. Dieses Verhalten ist in allen verwendeten Lösungsmitteln wie THF, Chloroform, Acetonitril, Dimethylformamid, Aceton und Dichlormethan zu beobachten. In Abbildung 28 (rechts) sind beispielhaft UV/Vis-Spektren von Komplex **2** in Nitromethan dargestellt. Genauer ist zu erkennen, dass das Absorptionsmaximum von **2** je nach Lösungsmittel von 427 nm bis 491 nm bei RT variiert und in Abhängigkeit der Temperatur von 5 nm bis 31 nm bathochrom verschiebt. Die breite Absorption von Komplex **2** ist wahrscheinlich eine MLCT-Bande ($\epsilon = 1016 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Nitromethan), bei der d-Elektronen von den Kupfer(I)-Zentren in das niedrigste unbesetzte π^* -Orbital des PDI-Liganden angeregt werden (siehe unten). Für

Übergangsmetall typische d-d-Übergänge sind hier nicht zu erwarten, da es sich um Kupfer in der Oxidationsstufe +I mit vollen d¹⁰-Orbitalen handelt. Andere metallzentrierte Übergänge wie d-s- und d-p-Übergänge wären bei größeren Energien zu erwarten und können hier auch ausgeschlossen werden. Zusätzlich wären intraligand- (ILCT) und Ligand-zu-Ligand-Übergänge (LLCT) denkbar. ILCT-Übergänge können von den konjugierten π -Systemen des PDI-Liganden im blauen bis UV-Bereich erwartet werden. LLCT-Übergänge von den freien Chlorido-Elektronenpaaren in das π^* -Orbital des PDI-Liganden sollten bei diesen Überlegungen auch in Betracht gezogen werden. Diese Übergänge hängen stark von der Geometrie der dinuklearen Kupfer-Koordinationsphäre ab.^[76] Dennoch kann der LLCT-Übergang bei dem kationischen Komplex-Fragment von Komplex **2** oder **3** als eher unwahrscheinlich eingeschätzt werden, da der reduktive Charakter des Chlorido-Liganden nicht so stark wie bei Bromido- oder Iodido-Liganden ist. In Tabelle 3 sind die UV/Vis-spektroskopischen Daten der einzelnen organischen Lösungsmittel aus Abbildung 28 mit ausgewählten Kenngrößen aufgeführt.

Tabelle 3: Auflistung der verwendeten organischen Lösungsmittel mit ausgewählten Eigenschaftsparametern (Donorzahl DN , Akzeptorzahl AN , Polarität $E_T(30)$, Wasserstoffbrückenbindungs-Parameter α und β , Polarisationsparameter π^*). Absorptionsmaximum der UV/Vis-Spektren von Komplex **2** bei RT $\lambda_{\max,RT}$, bei tiefer Temperatur $\lambda_{\max,tief}$ und die Differenz dieser beiden Werte λ_Δ in den verschiedenen Lösungsmitteln.^[77]

LSM	DN [kcal·mol ⁻¹]	AN [ppm]	$E_T(30)$ [kcal·mol ⁻¹]	α	β	π^*	$\lambda_{\max,RT}$ [nm]	$\lambda_{\max,tief}$ [nm]	λ_Δ [nm]
DCM	0.1	20.4	40.7	0.13	0.1	0.82	481	491	10
Aceton	17	12.5	42.2	0.8	0.43	0.71	467	489	22
Chloroform	4	23.1	39.1	0.2	0.1	0.58	449	473	24
Nitromethan	2.7	20.5	46.3	0.22	0.06	0.85	445	460	15
DMF	26.6	16	43.8	0	0.69	0.88	438	469	31
ACN	14.1	18.9	45.6	0.19	0.4	0.75	430	456	26
THF	20	8	37.4	0	0.55	0.58	424	427	3

Die verschiedenen Lösungsmittel-Kennzahlen wie GUTMANN^[78-80] Donorzahl DN (Stärke der Koordination/Donor-Fähigkeit, mit DCM als Standard, Maß für die Elektronendonator-Fähigkeit), MAYER und GUTMANN^[81] Akzeptorzahl AN (Maß für die Elektronenakzeptor-Fähigkeit), DIMROTH und REICHARDT^[82] $E_T(30)$ (Ionisierbarkeit des Lösungsmittels), KAMLET-TAFTS^[83] α (Akzeptor-Parameter für Wasserstoffbrückenbindungen), β (Donator-Parameter für Wasserstoffbrückenbindungen) und π^* (Polarisations-Parameter) parametrisieren die Eigenschaften der einzelnen Lösungsmittel. Innerhalb dieser Serie sind keine Trends bei der Polaritätskenngröße $E_T(30)$ zu erkennen. Bei der Donorzahl DN und Akzeptorzahl AN können Trends abgeschätzt werden: Mit abnehmender Wellenlänge $\lambda_{\max,RT}$ des Absorptionsmaximums nimmt die Akzeptorzahl AN ab und die Donorzahl DN zu. Mit den Lösungsmittel-Parametern, den

Absorptionsenergien $\lambda_{\max,RT}$ aus Tabelle 3 und Gleichung (5) können die einzelnen Beiträge der Parameter abgeschätzt werden, die maßgeblich für die Solvatochromie des kationischen Komplex-Fragments von Komplex **2** sind.

$$\lambda_{\max} = \lambda_{\max,0} + aDN + bAN + cE_T(30) + d\alpha + e\beta + f\pi^* \quad (5)$$

Hierbei werden die experimentellen Absorptionsenergien $\lambda_{\max,RT}$ unter Verwendung einer Absorptionsenergie $\lambda_{\max,0}$ eines inerten Lösungsmittels wie DCM und den Anpassungsparameter $a-f$ mehrfach linear angepasst (MLR). In der Literatur werden die Daten schrittweise mehrfach linear angepasst (SMLR) und es wird die Software SPSS/PS von IBM verwendet.^[84-85] Hier wurde das Softwarepaket OriginPro 2019 v9.6.0.172 unter Verwendung der MLR benutzt.^[86] Es ist anzumerken, dass im Folgenden 6 Parameter mit der gleichen Anzahl an Eingabeparametern angepasst und daher keine Daten über die Güte der Anpassung ausgegeben werden. Aufgrund dessen sind die Ergebnisse der MLR, die in Tabelle 4 dargestellt sind, nur als eine Abschätzung zu bewerten.

Tabelle 4: Ergebnisse der MLR in Form der 6 Anpassungsparameter $a-f$ durchgeführt mit dem Softwarepaket OriginPro 2019 v9.6.0.172 und deren prozentualen Beiträge.^[86]

Anpassungsparameter	Faktor des Anpassungsparameters	Wert	Rel. Beitrag [%]
a	DN	5.9362	2.0
b	AN	0.8912	0.3
c	$E_T(30)$	-2.2864	0.7
d	α	43.219	13
e	β	-226.15	70
f	π^*	46.615	14

Die Ergebnisse zeigen einen großen Beitrag der Wasserstoffbrückendonator- (70 %), kleine Beiträge der Polarisations- und Wasserstoffbrückenakzeptor- (14 %, 13 %) und vernachlässigbare Beiträge der Ionisations-, Elektronendonator- und Elektronenakzeptor-Parameter (< 5 %). Werte mit einem negativen Vorzeichen spiegeln einen bathochromen Einfluss und Werte mit einem positiven Vorzeichen einen hypsochromen Einfluss wider. So wäre mit steigender Wasserstoffbrückendonator-Fähigkeit β des Lösungsmittels eine zunehmende bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums zu erwarten. Konträr dazu wäre eine hypsochrome Verschiebung bei steigender Wasserstoffbrückenakzeptor-Fähigkeit und Polarisierbarkeit des Lösungsmittels. Es kann also festgehalten werden, dass der Einfluss der Wasserstoffbrückenbindungsdonor-Eigenschaften des Lösungsmittels eine wichtige Rolle beim solvatochromen Verhalten des Komplexes **2** spielt.

Die Lösungsmittelabhängigkeit kann durch die Assoziation und Dissoziation von Lösungsmittelmolekülen an die freie Koordinationsstelle des kationischen Kupfer(I)-Komplexfragments erklärt werden. In Abbildung 29 ist die Koordination beispielhaft dargestellt.

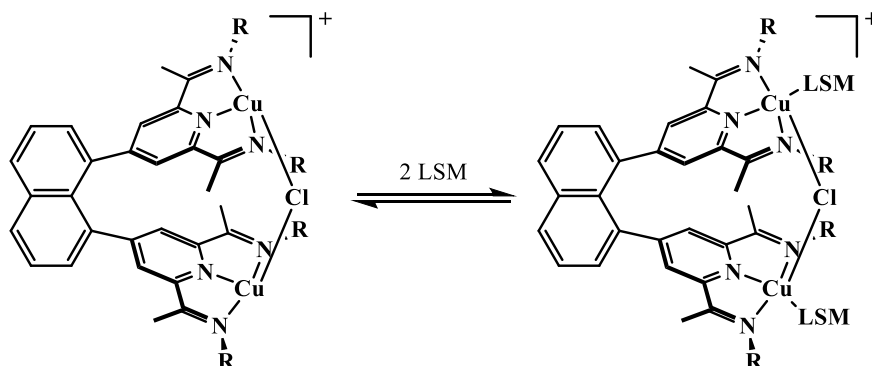


Abbildung 29: Assoziation und Dissoziation von zwei Lösungsmittelmolekülen an das kationische Komplexfragment von Komplex **2** und **3** (R = Neopentyl).

Parallel wurden für die Solvatochromie TD-DFT-Rechnungen durchgeführt. Dort wurde das kationische Komplex-Fragment von Komplex **2** und **3** in verschiedenen Lösungsmitteln optimiert und mit der optimierten Struktur das elektronische Anregungsspektrum berechnet.

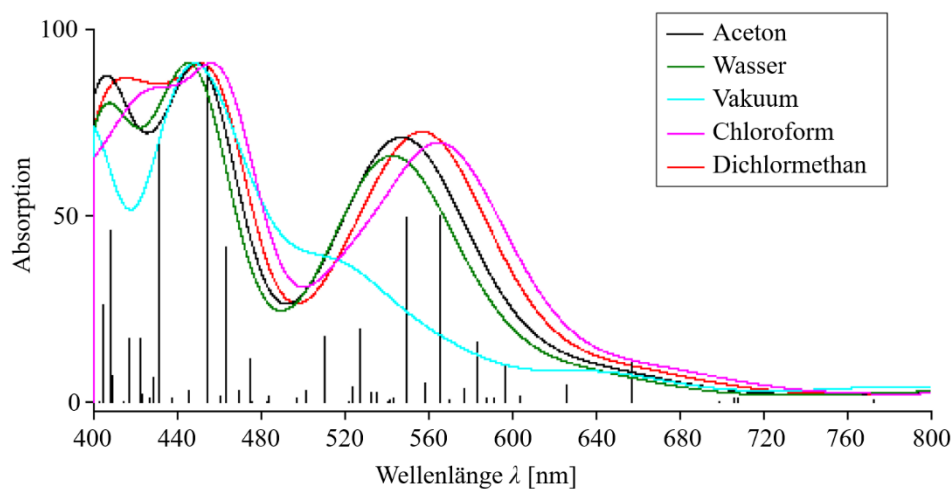


Abbildung 30: Berechnete UV/Vis-Spektren des kationischen Komplex-Fragments von **2** in verschiedenen Lösungsmitteln und in der Gasphase (cyan, PBE0-D3BJ).

Die berechneten UV/Vis-Spektren in den verschiedenen Lösungsmitteln zeigen zwei maßgebliche Absorptionen bei 450 nm und 560 nm. In der Gasphase ist die Absorption bei 560 nm nicht zu erkennen, aber es ist eine Schulter bei der Absorption im blauen Bereich des UV/Vis-Spektrums vorhanden. Anhand der verschiedenen Graphen in Abbildung 30 kann erkannt werden, dass die Maxima sich in der Reihenfolge von Wasser, Aceton, Dichlormethan zu Chloroform bathochrom verschieben. Diese Reihenfolge ist in guter Übereinstimmung mit dem Polaritätsparameter $E_T(30)$. Auf der anderen Seite sind die Ergebnisse nur bedingt mit den

experimentellen Daten im Einklang. Weiter wurden *state of the art* MRCI-DFT-Berechnung durchgeführt, um das elektronische Anregungsspektrum des kationischen Komplexfragments in THF abzubilden, welches in Abbildung 31 dargestellt ist. Dafür wurde das kationische Komplexfragment von **2** vereinfacht, indem Methyl- anstatt Neopentyl-Gruppen verwendet wurden.

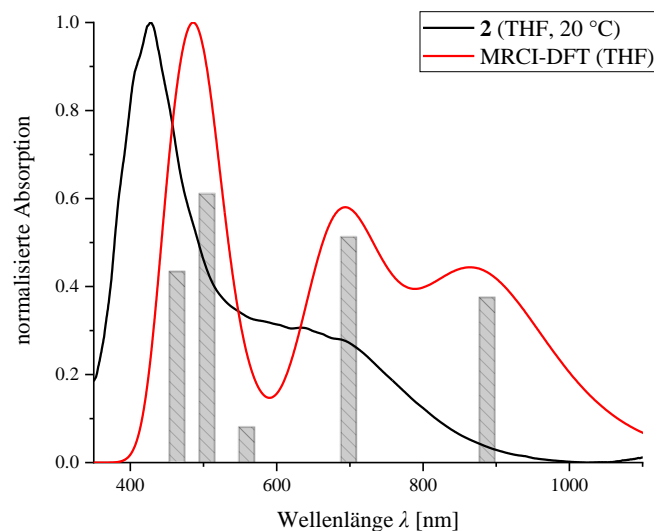


Abbildung 31: UV/Vis-Spektrum von **2** in THF bei 20 °C und elektronisches Anregungsspektrum des kationischen Komplexfragments auf Basis der MRCI-DFT-Berechnung (C_{2v} -sym., MRCI-DFT(R2022), THF, def2-TZVP).

Das berechnete Spektrum in Abbildung 31 (roter Graph) basiert auf fünf Übergängen, welche mittels der Oszillatorstärke als Säulendiagramme dargestellt wurden. Die generelle Form sowie die Lage des ersten Absorptionsmaximums des berechneten Spektrums sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren in den verschiedenen Lösungsmitteln. Die beteiligten Molekülorbitale (MO) der fünf Übergänge sind Abbildung 32 dargestellt.

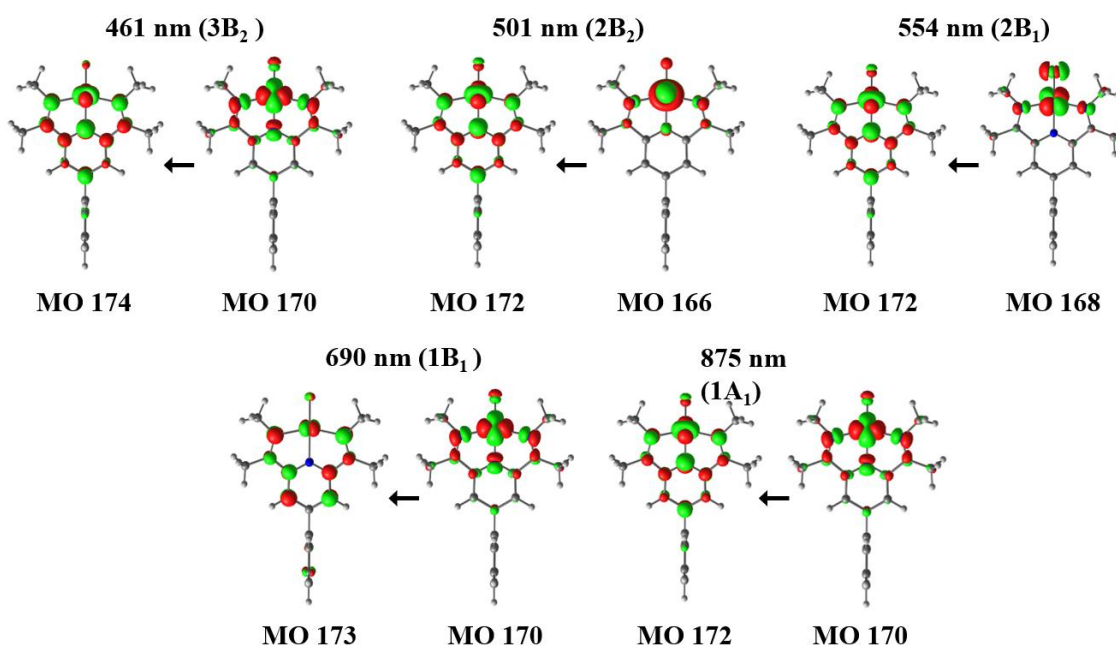


Abbildung 32: Beteiligte MOs der Übergänge des MRCI-DFT-berechneten UV/Vis-Spektrums unter Angabe der Wellenlänge und Symmetrie (C = ●, H = ●, N = ●, Cl = ●).

In Abbildung 32 ist gut zu erkennen, dass die Übergänge ausgehend von MOs mit Metallcharakter (MO 166, MO 168, MO 170) in MOs mit Ligandcharakter stattfinden (MO 172, MO 173, MO 174). Demnach handelt es sich bei den Absorptionen um MLCT-Banden, was bei einem d^{10} -Kupfer(I)-System mit einem π -Akzeptor-Liganden zu erwarten war. Bei Betrachtung der MOs mit Metallcharakter können die metallseitigen Atomorbitale d_z^2 (MO 166), d_{xy} (MO 168) und $d_{x^2-y^2}$ (MO 170) erkannt werden.

Anhand der Werte $\lambda_{\max,RT}$ und $\lambda_{\max,tief}$ in Tabelle 3 ist auch zu sehen, dass sich mit abnehmender Temperatur das Absorptionsmaximum bathochrom ändert, wobei die Differenz dieser Werte durch λ_{Δ} gegeben ist. Die Temperaturabhängigkeit kann darin begründet sein, dass das dynamische Gleichgewicht aus Abbildung 29 auf die rechte Seite verschoben wird. Somit würde der Einfluss des Lösungsmittel-Adduktes auf das elektronische Anregungsspektrum zunehmen. Dies und die Temperatur könnten auch einen Einfluss auf den Cu(I)-Cu(I)-Abstand des kationischen Komplex-Fragments in Lösung haben. Um dahin gehend einen abschließenden Eindruck über die Änderung des elektronischen Spektrums in Abhängigkeit des Cu(I)-Cu(I)-Abstandes zu bekommen, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Hierfür wurde das kationischen Komplex-Fragments in Lösung mit unterschiedlichen Cu(I)-Cu(I)-Abständen optimiert und das entsprechende elektronische Anregungsspektrum berechnet. Die berechneten UV/Vis-Spektren in Abhängigkeit des Cu(I)-Cu(I)-Abstandes sind in Abbildung 33 dargestellt.

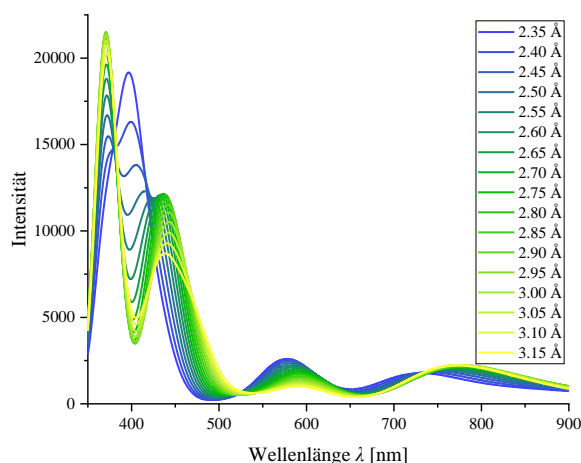
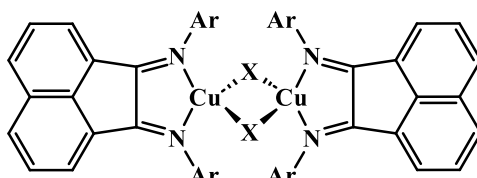


Abbildung 33: Elektronische Anregungsspektren des kationischen Komplex-Fragments von **2** und **3** in Lösung unter Variation des Cu(I)-Cu(I)-Abstandes (PBE0-D3BJ).

Aus Abbildung 33 wird ersichtlich, dass das Absorptionsmaximum im gelbgrünen Bereich mit abnehmendem Cu(I)-Cu(I)-Abstand hypsochrom von 591 nm zu 576 nm verschiebt. Währenddessen nimmt die Intensität zu. Andererseits verschieben die Absorptionsmaxima im blauen Bereich bei 371 nm und 438 nm zu einem Absorptionsmaximum bei 396 nm mit abnehmendem Cu(I)-Cu(I)-Abstand. In Anbetracht dieser und der experimentellen Ergebnisse kann darauf geschlossen werden, dass mit abnehmender Temperatur eine Elongation des Cu(I)-Cu(I)-Abstandes erfolgt. Hinzuzufügen ist, dass das Potential des Cu(I)-Cu(I)-Abstandes innerhalb des kationischen Komplex-Fragments als weich bewertet werden kann, und somit kleine energetische Einflüsse bereits Auswirkungen auf den Cu(I)-Cu(I)-Abstand haben (siehe Abbildung 20).

In der Literatur sind mononukleare^[87-92] und dinukleare^[85, 93-95] Kupfer(II)-Komplexe bekannt, welche solvatochrome Eigenschaften besitzen. Vor allem von GOLCHOUBIAN *et al.* ist die Solvatochromie von verschiedenen Kupfer(II)-Komplexen gut untersucht.^[85, 87, 89, 91, 93-95] GOLCHOUBIAN *et al.* konnten bei einem dinuklearen Azido-verbrückten Kupfer(II)-Komplex einen ähnlichen Einfluss des Wasserstoffbrückendonator-Parameters β auf die Solvatochromie des Komplexes feststellen.^[95] Die anderen dinuklearen Kupfer(II)-Komplexe von GOLCHOUBIAN *et al.* zeigen eine starke Abhängigkeit von der Donorzahl DN .^[85, 93-94] Allerdings sind solvatochrome Kupfer(I)-Komplexe eher selten und es gibt nur wenig Beispiele. Eine Reihe von mononuklearen Kupfer(I)-Komplexen mit dem BIAN-Liganden von KNÖR *et al.* weisen eine Solvatochromie auf.^[96] Dort wurden die lösungsmittelabhängigen Absorptionen auf einen MLCT-Übergang zurückgeführt und mit Hilfe der E^*_{MLCT} -Skala^[97-98] ausgewertet. Die E^*_{MLCT} -Skala korreliert die Absorptionsmaxima mit der Ionisierbarkeit $E_{\text{T}}(30)$ und der Polarisierbarkeit π^* . Die Gruppe von KNÖR *et al.* konnte auch solvatochrome dinukleare Kupfer(I)-

Komplexe darstellen und untersuchen.^[99] Diese dinuklearen Kupfer(I)-Komplexe wurden auf Basis von BIAN-Liganden und verschiedenen Kupfer(I)-Halogen-Salzen erhalten. Die Kupfer(I)-Zentren weisen eine verzerrt-tetraedrische Koordinationssphäre auf und sind über zwei Halogenide ($\mu\text{-X}$)₂ verbrückt (X = Cl, Br, I). In Abbildung 34 ist die Strukturformel der drei Komplexe und deren Cu(I)-Cu(I)-Abstand im Festkörper dargestellt.



KNÖR *et al.*

Abbildung 34: Darstellung der dinuklearen Kupfer(I)-Komplexe von KNÖR *et al.* auf Basis des BIAN-Liganden und verschiedenen Kupfer(I)-Halogen-Salzen sowie dessen Cu(I)-Cu(I)-Abstand im Festkörper (Ar = 2,6-Diisopropyl).^[99]

Der Cu(I)-Cu(I)-Abstand im Festkörper folgt keinem Trend, weder nach Halogenid-Verbrückung noch nach Absorptionsenergie der MLCT-Bande in den UV/Vis-Spektren. In Tabelle 5 sind die Bandenmaxima λ_{MLCT} der MLCT-Bande, Cu(I)-Cu(I)-Abstände und X-Cu-X-Winkel aufgeführt.

Tabelle 5: Bandenmaxima λ_{MLCT} der MLCT-Bande, Cu(I)-Cu(I)-Abstände und X-Cu-X-Winkel der dinuklearen Kupfer(I)-Komplexe von KNÖR *et al.*.^[99]

X	λ_{MLCT} [nm]	Cu(I)-Cu(I)-Abstand [Å]	X-Cu(I)-X-Winkel [°]
Cl	408	2.772(1)	105.74(3)
Br	424	2.753(1)	110.31(2)
I	434	2.588(1)	119.61(2)

Mit abnehmendem Cu(I)-Cu(I)-Abstand ist hier eine bathochrome Änderung zu sehen, was konträr zur DFT-Berechnung aus Abbildung 33 wäre. Es ist zu erwähnen, dass sich hier nicht nur der Cu(I)-Cu(I)-Abstand ändert, sondern auch das koordinierende Halogen, was auch zu einer Änderung der elektronischen Struktur führt. In der Literatur gibt es viele Beispiele für die thermochrome Lumineszenz von Kupfer-Komplexen.^[100-101] Dieses Verhalten konnte auch bei dinuklearen Kupfer(I)-Komplexen beobachtet werden.^[102] Dort sind die Kupfer(I)-Zentren tetraedrisch verzerrt koordiniert und der Cu(I)-Cu(I)-Abstand im Festkörper liegt bei 2.63 Å. Außerdem werden die Kupferzentren zusätzlich durch die Koordination eines Pyridin-Rings und eines Phosphins des Chelat-Liganden stabilisiert. Bei Komplex **2** oder Komplex **3** konnte allerdings keine Lumineszenz beobachtet werden.

Thermochromie im Festkörper konnte bei mehreren mononuklearen Kupfer(II)-Komplexen beobachtet werden.^[103-104] Beispiele mit dinuklearen Kupfer-Komplexen sind eher selten.^[105] Augenscheinlich zeigen Komplex **2** und **3** keine Thermochromie im Festkörper, wenn die mikrokristallinen Feststoffe von **2** und **3** von RT auf -35 °C abgekühlt werden. Des Weiteren wurde Thermochromie in Lösung von mono- und dinuklearen Kupfer(I)- oder Kupfer(II)-Komplexen, soweit bekannt, nur einmal beobachtet und veröffentlicht, wobei es sich um einen kationischen mononuklearen Kupfer(II)-Komplex mit einem tetradentaten Chelat-Liganden handelt.^[106] Dort wurde reversibles thermochromes Verhalten in DMSO zwischen 25 °C und 160 °C beobachtet. Hinzuzufügen ist, dass davon ausgegangen wird, dass es sich bei der Thermochromie in DMSO um einen Ligandaustausch mit DMSO handelt. Ein Ligandaustausch wurde bei Komplex **2** und **3** nicht beobachtet.

5.1.4 Reaktion mit Kohlenstoffmonoxid und Isonitrilen

Auf Basis meiner Masterarbeit wurden weitere Untersuchungen der Reaktivität des kationischen Komplexfragments von Komplex **2** und **3** gegenüber CO und der isolobalen Stoffklasse der Isonitrile durchgeführt. Im Folgenden werden kurz die Ergebnisse aus der Masterarbeit aufgeführt.^[55]

In der Masterarbeit konnte gezeigt werden, dass durch Reaktion von Komplex **2** mit einem Überschuss an CO (22 Äquivalente) und ¹³C-markiertem CO ein Kupfer(I)carbonyl-Komplex gebildet werden kann. Der CO-Ligand ist reversibel an das Kupfer(I)-Zentrum gebunden und die Edukte **2** oder **3** können erhalten werden, wenn die Reaktionslösung und der überstehende Gasraum mit Stickstoff gespült wird. Während der *in situ* IR-Reaktionsverfolgung konnte für beide Komplexe **2** und **3** eine CO-Bande bei 2098 cm⁻¹ identifiziert werden, was für einen terminalen Kupfer(I)-carbonyl-Komplex mit kleiner π -Rückbindung spricht.^[107-108] Im UV/Vis-Spektrum ist eine Blauverschiebung der Absorption bei 472 nm durch die Begasung von **2** mit CO zu beobachten. Im ¹H-NMR-Spektrum von Komplex **2** mit 22 Äquivalenten ¹³C-markiertem CO sind kleine Änderungen (>1 ppm) der Resonanzen im Vergleich zu **2**, welche eine C_{2v}-symmetrische Struktur entsprechen, zu erkennen. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum dieser Probe von Komplex **2** sind bei RT ein breites Singulett bei 174.8 ppm und bei -80 °C zwei breite Singuletts bei 171.0 ppm und 169.1 ppm zu erkennen. Diese ¹³C-Verschiebungen stimmen gut mit den Resonanzen von Cu(I)-Carbonylkomplexen und anderer d₁₀-konfigurierter Komplexe überein.^[109-110] Die Beobachtung von zwei Singuletts im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum bei -80 °C wurde auf ein Gleichgewicht zwischen der Monocarbonyl- und der Dicarbonyl-Spezies zurückgeführt und wurde durch DFT-Berechnung unterstützt (siehe Abbildung 35, rechts).

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde eine Probe von Komplex **2** mit 22 Äquivalenten ¹³C-markiertem CO begast und temperaturabhängig gemessen. In Abbildung 35 (links) sind die ¹³C{¹H}-NMR-Spektren zwischen RT und -80 °C und das zugehörige Gleichgewicht zwischen Komplex **2** und der Monocarbonyl- **2.1** und Dicarbonyl-Spezies **2.2** dargestellt (rechts).

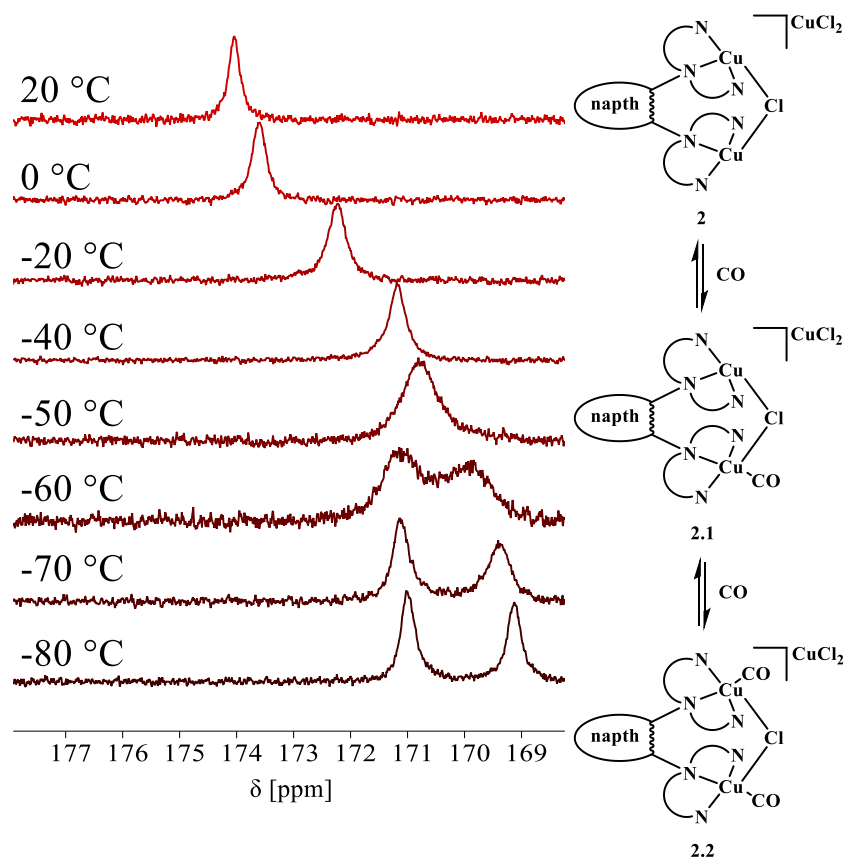


Abbildung 35: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Komplex **2** mit 22 Äquivalenten an ^{13}CO von 20 °C bis -80 °C in einem Bereich von 177 ppm und 168 ppm (links). Gleichgewicht zwischen Komplex **2** und der Monocarbonyl- **2.1** und Dicarbonyl-Spezies **2.2** mit einer vereinfachten Darstellung des Liganden (rechts).

In den temperaturabhängigen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in Abbildung 35 (links) ist zu erkennen, dass sich das breite Singulett bei 174.8 ppm zwischen -50 °C und -60 °C in zwei breite Singulets bei -80 °C bei 171.0 ppm und 169.1 ppm aufspaltet. Bei RT und bei Temperaturen über -50 °C liegt nur die Monocarbonyl-Spezies **2.1** vor. Unter -50 °C kommt es zur Bildung der Dicarbonyl-Spezies **2.2**, bei der die ^{13}CO -Signale unterschiedliche chemische Verschiebungen haben. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt bei -80 °C und 22 Äquivalenten an ^{13}CO von Komplex **2** für die Ligandprotonen sehr breite Singulets (siehe Anhang) und lässt keine Aussage über die vorliegende Ligandsymmetrie oder die Anzahl an Spezies zu. Eine Dissoziation des verbrückenden μ -Chlorido-Liganden bei der Koordination von CO unter Bildung eines dikationischen, quadratisch-planaren Kupfer(I)-dicarbonyl-Komplexes wäre denkbar. Dies würde zu einem Wechsel von einem 1:1-Elektrolyten zu einem 1:2-Elektrolyten führen, was einen erheblichen Anstieg der molaren Leitfähigkeit zur Folge hätte. Wird die Reaktion von **2** mit einem Überschuss an CO bei RT konduktometrisch überwacht, bleibt die molare Leitfähigkeit unverändert, was gegen eine Dissoziation des Chlorido-Liganden spricht. Um zu untersuchen, ob ein Austausch der Carbonyl-Liganden der beiden CO-Liganden in **2.2** bei tiefen Temperaturen von -80 °C stattfindet, wurde eine Reihe von ^{13}C -Spinsättigungstransfer-NMR-Spektren (SST-

NMR) und ein ^{13}C -EXSY-NMR-Spektrum bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gemessen (Abbildung 36). Aus dem ^{13}C -EXSY-NMR-Spektrum geht hervor, dass die beiden breiten Singulets bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ Kreuzsignale zeigen, sodass ein Austausch dieser Spins vorhanden ist. Die Reihe der SST-NMR-Spektren mit unterschiedlichen Austauschzeiten von 0.2 s, 0.5 s, 1.0 s und 3.0 s zeigt, dass mit zunehmender Austauschzeit das Signal bei 171.0 ppm an Intensität zunimmt und das Signal bei 169.1 ppm an Intensität abnimmt. Das Verhalten spricht für einen Spintransfer der beiden Resonanzen und legt einen Austausch der beiden Spins nahe. Es kann festgehalten werden, dass bei tiefen Temperaturen von $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ein Austausch der schwach gebundenen Carbonyl-Liganden selbst stattfindet.

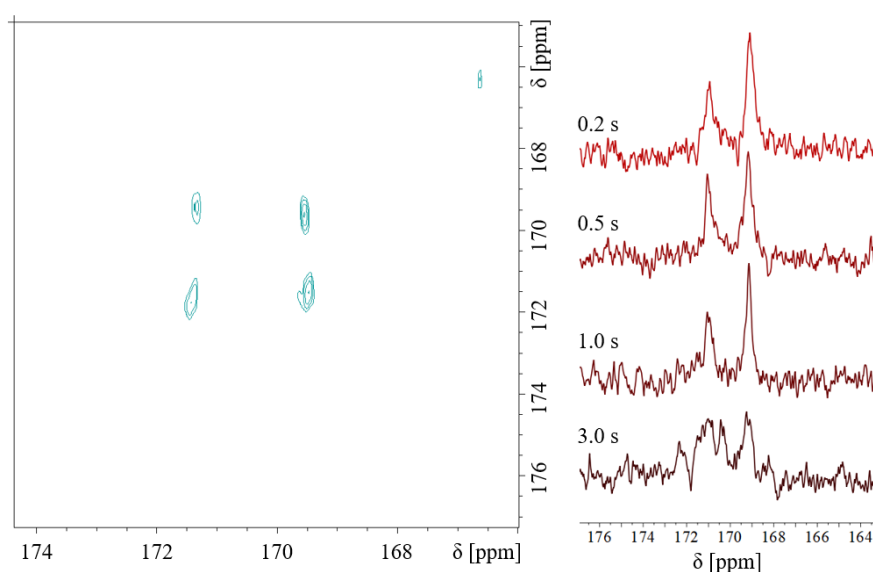


Abbildung 36: ^{13}C -EXSY-NMR-Spektrum von Komplex **2** mit 22 Äquivalenten ^{13}CO bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ von 168 ppm bis 174 ppm (links). ^{13}C -Spinsättigungstransfer-NMR-Spektren von Komplex **2** mit 22 Äquivalenten ^{13}CO bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ von 164 ppm bis 176 ppm (rechts).

LNO-CCSD(T)-Berechnungen ergaben für einen Modellkomplex mit Methyl- statt Neopentyl-Substituenten niedrige Bindungsenergien von $15.3\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $17.2\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für den ersten und zweiten Carbonyl-Liganden, was mit einer reversiblen CO-Bindung in Übereinstimmung ist.

Schon in meiner Masterarbeit konnte eine Farbänderung von grün nach rot durch die Begasung von Komplex **2** mit CO beobachtet werden.^[55] Im Rahmen dieser Arbeit sollten weitere Information über das Gleichgewicht aus Abbildung 35 (rechts) UV/Vis- und IR-spektroskopisch gewonnen werden. Dafür wurde eine DCM-Lösung von Komplex **2** mit einem Überschuss an CO umgesetzt und mit einer Tauchsonde UV/Vis- und IR-spektroskopisch untersucht. Dies wurde analog zum ^1H -NMR-Experiment aus Abbildung 35 (links) bei verschiedenen

Temperaturen zwischen 25 °C und -95 °C durchgeführt. In Abbildung 37 sind die UV/Vis-Spektren und IR-Spektren dargestellt.

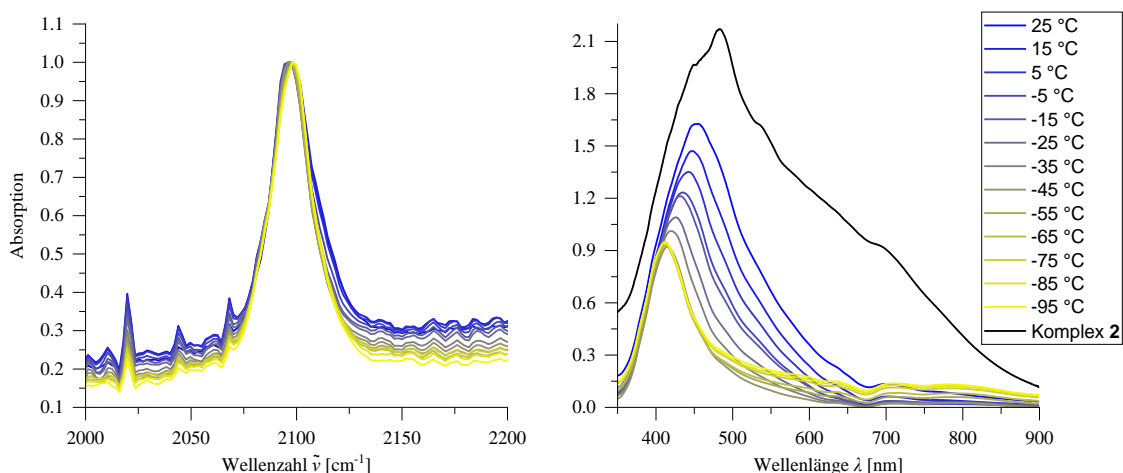


Abbildung 37: IR-Spektren der Reaktion von Komplex **2** mit einem Überschuss an CO bei verschiedenen Temperaturen zwischen 25 °C und -95 °C in DCM (links, zwischen 2000 cm⁻¹ und 2075 cm⁻¹ sind Artefakte zu erkennen, welche durch die Lösungsmittelsubtraktion entstanden sind). UV/Vis-Spektren der Reaktion von Komplex **2** mit einem Überschuss an CO bei verschiedenen Temperaturen zwischen 25 °C und -95 °C in DCM.

Die CO-Bande im IR-Spektrum zeigt keine temperaturabhängige Veränderung. Es sind keine weiteren CO-Banden zu identifizieren. Die IR-spektroskopische Untersuchung gibt keine weiteren Anhaltspunkte für das in Abbildung 35 gezeigte Gleichgewicht. DFT-Berechnungen ergaben einen vernachlässigbaren Unterschied von 4 cm⁻¹ für die $\delta(\text{CO})$ -Banden der Mono- (2098 cm⁻¹, **2.1**) und Dicarbonyl-Komplexe (2091 cm⁻¹ und 2095 cm⁻¹, **2.2**), was eine Erklärung für die Temperaturunabhängigkeit der IR-Spektren liefert. Im Gegensatz zu den IR-Spektren kann bei den UV/Vis-spektroskopischen Untersuchung eine Änderung beobachtet werden. Durch die Begasung von Komplex **2** mit CO wird das große Absorptionsmaximum im UV/Vis-Spektrum schmaler, verliert an Absorption und verschiebt hypsochrom von 483 nm zu 453 nm. Wird der Kupfer(I)-Carbonylkomplex in einer DCM-Lösung auf -95 °C gekühlt, kommt es zu einer weiteren Abnahme der Absorption und einer hypsochromen Verschiebung von 453 nm zu 412 nm. Rein augenscheinlich ist zu erkennen, dass die grüne DCM-Lösung von Komplex **2** durch Begasung mit CO sich dunkelrot verfärbt. Die Abkühlung auf -95 °C lässt die rötliche Färbung verblassen und es entsteht eine blassgelbe Lösung bei tiefen Temperaturen. Dieser starke Farbumschlag von dunkelrot nach blassgelb kann eine Umwandlung des Monocarbonyl-Kupfer(I)-Komplexes **2.1** zu dem Dicarbonyl-Kupfer(I)-Komplex **2.2** bedeuten. Diese Ergebnisse konnten mit MRCI-DFT-Berechnung reproduziert werden. Die berechneten Spektren sind in Abbildung 38 dargestellt.

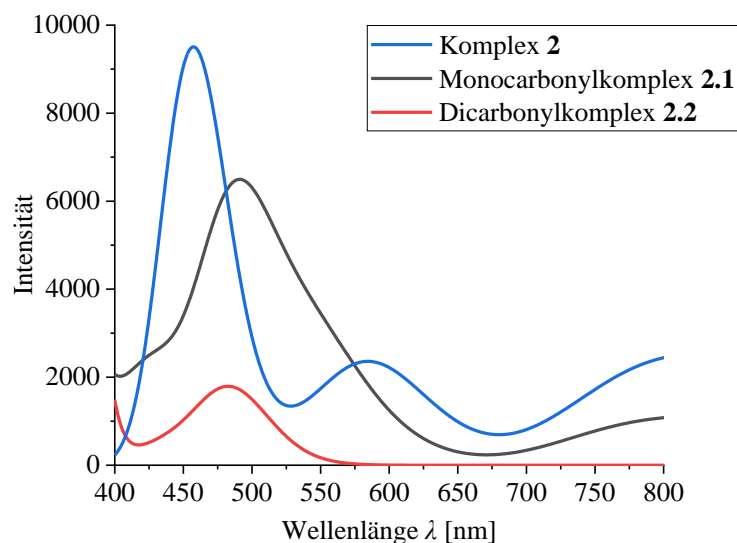


Abbildung 38: Simulierte UV/Vis-Spektren von Komplex **2** (blau) der Monocarbonyl- (**2.1**, schwarz) und Dicarbonyl-Spezies (**2.2**, rot) auf Basis der MRCI-DFT-Berechnungen mit GAUßSCHER Verbreiterung (0.16 eV).

Es ist zu erkennen, dass die Rotfärbung durch die Begasung von Komplex **2** mit CO durch die bathochrome Verschiebung des größten Absorptionsmaximums von 457 nm (blauer Graph) zu 491 nm (schwarzer Graph) anhand der Berechnung nachvollzogen werden kann. Des Weiteren zeigt das berechnete UV/Vis-Spektrum der Dicarbonyl-Spezies **2.2** (roter Graph) eine niedrigere Absorption im blauen Bereich und eine hypsochrome Verschiebung zu 481 nm im Vergleich zur Monocarbonyl-Spezies. Dies erklärt die Farbänderung zu blassgelb bei tiefen Temperaturen unter Bildung der Dicarbonyl-Spezies **2.2**.

Abschließend wurden DFT-Berechnungen durchgeführt, um die strukturellen Veränderungen des kationischen Komplexfragments von Komplex **2** oder **3** durch Koordination von einem oder zwei CO-Molekülen zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 39 dargestellt.

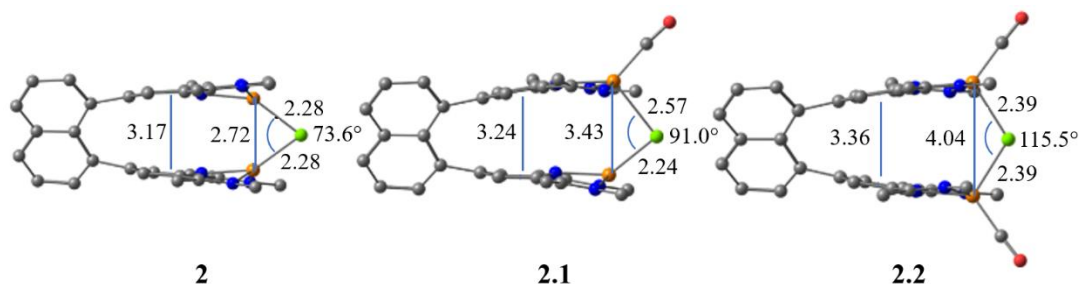


Abbildung 39: Geometrische Veränderungen durch die Koordination von einem oder zwei CO-Molekülen an das kationische Komplexfragment von Komplex **2** oder **3** und somit die Bildung des Mono- (**2.1**) und Dicarbonyl-Kupfer(I)-Komplexes (**2.2**) anhand eines Modellkomplexes mit Methyl- anstatt Neopentyl-Substituenten auf Basis von DFT-Berechnungen. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet (C = \bullet , N = \bullet , Cu = \bullet , Cl = \bullet , O = \bullet).

Die Bindungslängen und -winkel von **2** aus Abbildung 39 stimmen gut mit den Werten überein, die in den Kristallstrukturen von **2** (DCM), **2** (THF) **3** und **4** beobachtet wurden. Durch Koordination eines CO-Moleküls kommt es zu einer Aufweitung des PDI-Abstands, was an dem Cu(I)-Cu(I)-Abstand (2.72 Å zu 3.43 Å) sowie dem Cu-Cl-Cu-Winkel (73.6° zu 91°) und den Cu-Cl-Bindungslängen (2.28 Å zu 2.57 Å und 2.28 Å zu 2.24 Å) zu sehen ist. Die Koordination eines zweiten Carbonyl-Liganden an das zweite Kupfer(I)-Zentralatom lässt den PDI-Abstand noch weiter auseinanderspreizen. Dies kann gut an den Abständen der Pyridin-Zentroide (3.24 Å zu 3.36 Å), dem Cu(I)-Cu(I)-Abstand (3.43 Å zu 4.04 Å) und dem Cu-Cl-Cu-Winkel (91° zu 115.5°) erkannt werden. Die Cu-Cl-Bindungslängen in **2.2** sind mit einem Wert von 2.39 Å äquivalent im Vergleich zu **2.1**, was durch die Bildung einheitlicher Koordinationssphären der beiden Kupfer(I)-Zentren erklärt werden kann.

Neben der Reaktion von Komplex **2** mit CO wurde auch die Reaktion mit der isolobalen Stoffklasse der Isonitrile untersucht. Hierfür wurde Komplex **2** mit *tert*-Butyl-Isonitril und Adamantyl-Isonitril umgesetzt. Die Synthesen sind in Abbildung 40 dargestellt.

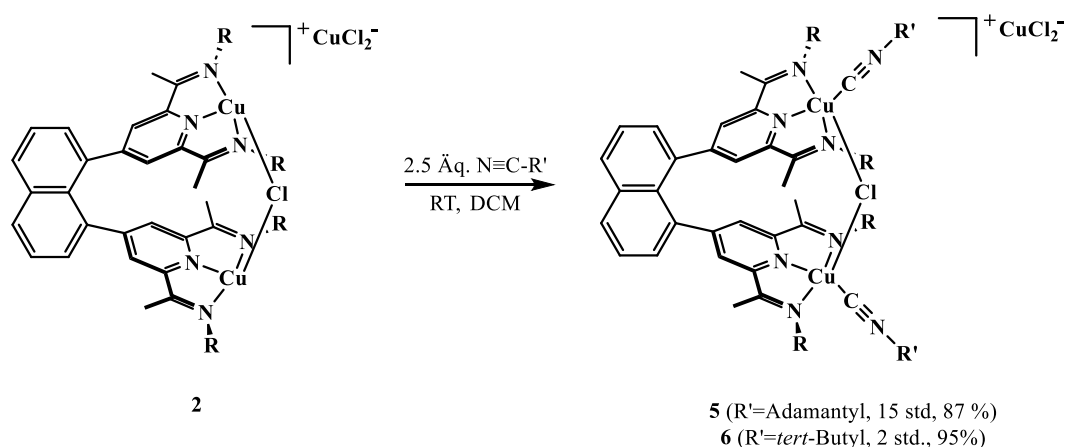


Abbildung 40: Synthese von Komplex **5** und **6** (R = Neopentyl).

Bei beiden Synthesen wurde eine DCM-Lösung von Komplex **2** vorgelegt und mit 2.5 Äquivalenten des entsprechenden Isonitrils umgesetzt. Während der Reaktion konnte ein Farbumschlag von dunkelgrün nach rot beobachtet werden. Die Reaktionen wurden bei RT durchgeführt und es wurden gute Ausbeuten erhalten. Bei den Kristallisationsversuchen wurde ein „Auslösen“ aus verschiedenen Lösungsmittelkombinationen beobachtet, sodass für beide Verbindungen keine Einkristalle erhalten werden konnten. Im MALDI-Massenspektrum von Komplex **5** und Komplex **6** konnten keine Molekül-Peaks identifiziert werden, was ein Anhaltspunkt auf schwach gebundene Isonitrile sein kann.

In den ^1H -NMR-Spektren von **5** und **6** können die *tert*-Butyl-, Ketimin- und 3,5-Pyridin-Protonresonanzen des PDI-Liganden als Singulets mit den Integralen von 18, 6 und 2 identifiziert werden. Diese Signale und die Signale der Methylen-Gruppen des Neopentyl-Restes sowie die Signale des Naphthyl-Restes deuten auf das Vorliegen einer C_{2v} -Symmetrie der Ligandprotonen auf der Zeitskala des ^1H -NMR-Experiments. Es sind nur kleine Änderungen der Signale im ^1H -NMR-Spektrum (< 1 ppm) und im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (< 3 ppm) im Vergleich zu **2** und den freien Isonitrilen zu beobachten. Weiter können die Signale der jeweiligen Isonitrile in den ^1H -NMR-Spektren und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren beobachtet werden. Es sollte erwähnt werden, dass das Kohlenstoff-Atom der Isonitril-Funktion in beiden Fällen nicht beobachtet werden konnte. Das kann damit erklärt werden, dass die Kopplung $^1J(\text{C},\text{N})$ mit dem vicinalen Stickstoff-Atom zu einem Triplett die generelle Intensität des Kohlenstoff-Signals verringert. In der Literatur konnten diese Kohlenstoff-Signale in seltenen Fällen als schwache, verbreiterte Signale detektiert werden.^[111-112] Im $^1\text{H},^1\text{H}$ -NOESY-Spektrum von Komplex **5** ist ein Kreuz-Signal von den benachbarten *tert*-Butyl-Gruppen des Neopentyl-Restes zu den Methylen-Protonen der Adamantyl-Gruppe zu erkennen. Diese Kopplung über den Raum, die oft nicht länger als 3 Å reicht, ist ein Hinweis darauf, dass das Adamantyl-Isonitril am Kupfer(I)-Zentrum koordiniert ist, da dann eine räumliche Nähe der benannten Gruppen denkbar wäre.

Zusätzlich zu der NMR-spektroskopischen Untersuchung von Komplex **5** und Komplex **6** wurden die Komplexe auch IR-spektroskopisch untersucht. Die IR-Spektren sind in Abbildung 41 dargestellt.

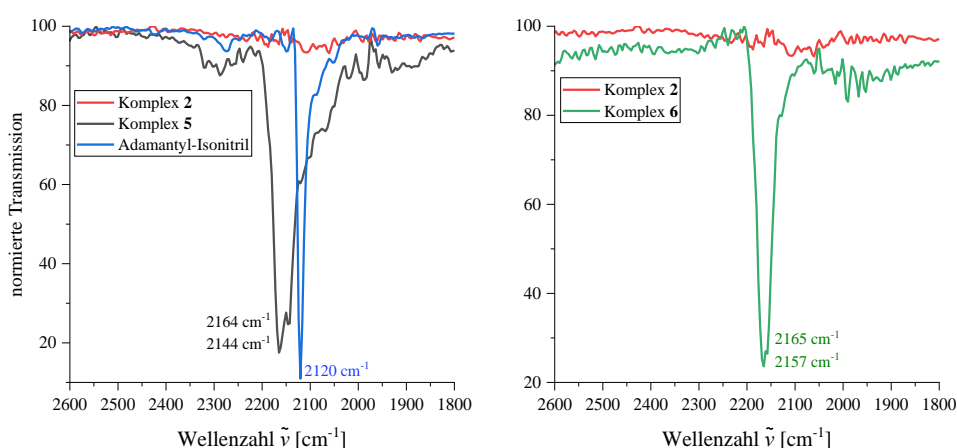
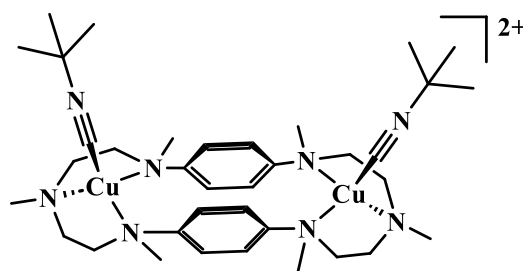


Abbildung 41: IR-Spektren von Komplex **2** (rot) und **5** (schwarz) sowie Adamantyl-Isonitril (blau) im typischen IR-Bereich für freie und gebundene Isonitrile am Kupfer(I)-Zentrum (links). IR-Spektren von Komplex **2** (rot) und Komplex **6** (grün) im gleichen Bereich (rechts).

In dem IR-Spektrum von Komplex **5** (Abbildung 41, links, schwarz) ist im typischen Bereich für Isonitrile zu sehen, dass zwei charakteristische Isonitril-Schwingungen bei 2164 cm^{-1} und 2144 cm^{-1} vorhanden sind. Diese Blauverschiebung im Vergleich zur freien Adamantyl-Isonitril-Bande bei 2120 cm^{-1} (Abbildung 41, links, blau) ist indikativ für eine terminale Koordination des Adamantyl-Isonitrils an ein Kupfer(I)-Zentrum.^[112] Die Anzahl von zwei Banden lässt sich durch die symmetrische und asymmetrische Valenzstretschwingungen des C_{2v} -symmetrischen Moleküls erklären. Ähnliches lässt sich im IR-Spektrum von Komplex **6** beobachten. Dort kann eine Bande bei 2165 cm^{-1} mit einer Schulter bei 2157 cm^{-1} beobachtet werden. Freies *tert*-Butyl-Isonitril weist eine Bande bei 2136 cm^{-1} auf.^[113] Die charakteristischen Banden von Komplex **6** deuten auch auf eine terminale Koordination des *tert*-Butyl-Isonitrils hin. In der Literatur sind Kupfer(I)-Isonitril-Komplexe gut bezüglich der IR-spektroskopische Eigenschaften untersucht und zeigen IR-Banden in dem Bereich von 2189 cm^{-1} bis 2045 cm^{-1} .^[112-122] Dinukleare Kupfer(I)-Komplexe mit Isonitril-Liganden zeigen ähnliche Wellenzahlen für die Isonitril-Bande im Bereich von 2184 cm^{-1} bis 2160 cm^{-1} .^[118, 121] Zu erwähnen ist, dass ein dinuklearer Kupfer(I)-Komplex mit einem verbrückenden μ -(C)-Xylyl-Isonitril von COSTAS *et al.* publiziert wurde, dessen Isonitril-IR-Bande bei 2045 cm^{-1} liegt.^[119] Hervorzuheben ist ein dinuklearer Kupfer(I)-Komplex (siehe Abbildung 42) von COSTAS *et al.*, da die Ligandsphäre vergleichbar zu der von Komplex **6** ist und dort die Isonitril-Bande bei einer Wellenzahl von 2165 cm^{-1} und 2160 cm^{-1} detektiert wurde.^[121]



COSTAS *et al.*

Abbildung 42: Dinuklearer Kupfer(I)-Komplex von COSTAS *et al.*.^[121]

Es wurde ein Chelat-Ligand mit sechs Stickstoff-Ligandoratomen und zwei Bindungstaschen und *tert*-Butyl-Isonitril verwendet. Die Konstitution des dinuklearen Kupfer(I)-Komplexes von COSTAS *et al.* konnte durch Einkristallstrukturmessungen bestätigt werden.

Abschließend wurde Komplex **2** einem halben Äquivalent bis 4.0 Äquivalenten an Adamantyl-Isonitril umgesetzt und jeweils ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen (Abbildung 43, links). Außerdem wurden temperaturabhängige UV/Vis-Spektren von **5** gemessen (Abbildung 43, rechts).

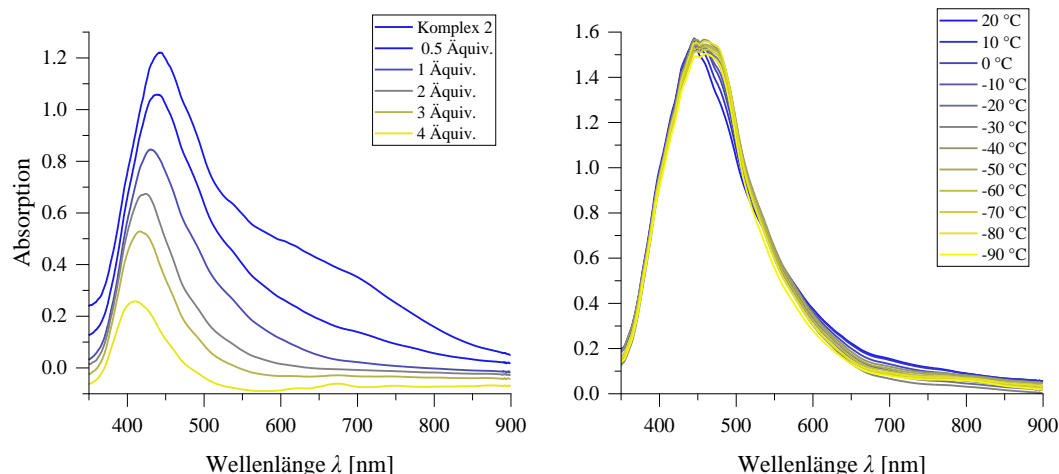


Abbildung 43: UV/Vis-Spektren von Komplex 2 zwischen 350 nm und 900 nm mit unterschiedlichen Mengen an Adamantyl-Isonitril (links) und temperaturabhängige UV/Vis-Spektren im gleichen Wellenlängenbereich von Komplex 5 (rechts) jeweils in DCM.

Die UV/Vis-Spektren der Reaktion von Komplex 2 mit verschiedenen Mengen an Adamantyl-Isonitril in Abbildung 43 (links) zeigen, dass mit zunehmender Adamantyl-Isonitril-Konzentration das Maximum an Absorption verliert und hypsochrom von 442 nm bis 410 nm verschiebt. Diese Beobachtung ähnelt den Ergebnissen der temperaturabhängigen, UV/Vis-spektroskopischen Untersuchung der Reaktion von Komplex 2 mit CO (Abbildung 37, rechts). Die temperaturabhängigen UV/Vis-Spektren von Komplex 5 in Abbildung 43 (rechts) zeigen keine signifikanten Änderungen des Spektrums. Dies ist im Gegensatz zu der Beobachtung in Abbildung 37 (rechts) mit CO. Dieser Unterschied kann darin begründet sein, dass über den ganzen Temperaturbereich zwei Isonitril-Liganden am Kupfer(I)-Zentrum assoziiert sind, was beim CO erst bei tiefen Temperaturen stattfindet. Das UV/Vis-spektroskopische Verhalten von Komplex 2 gegenüber verschiedenen Isonitril-Konzentrationen kann vermutlich durch die Bildung des homoleptischen Kupfer(I)-Isonitril-Komplexes erklärt werden. Somit würde bei größeren Isonitril-Konzentrationen ein Gleichgewicht zwischen Komplex 5 und freiem Isonitril zu einem homoleptischen Kupfer(I)-Isonitril-Komplex und den freien PDI-Liganden in Lösung vorliegen. Homoleptische Kupfer(I)-Isonitril-Komplexe weisen in der Regel keine Farbe auf, sodass eine Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite des homoleptischen Kupfer(I)-Isonitril-Komplex eine Verringerung der Absorption zur Folge hätte, da der freie PDI-Ligand in diesem Bereich keine Absorptionsbanden besitzt.^[123-126]

5.2 Darstellung von mononuklearen Rhodium(I) PDI-Komplexen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der mononuklearen Rhodium-PDI-Komplexe präsentiert. Darunter fallen die Synthesen der Liganden sowie der Ausgangskomplexe, um die entsprechenden Pyridin-*N*-oxid-Komplexe herzustellen.

5.2.1 Synthese der Liganden

Aus vorangegangenen Arbeiten von SCHIERENBECK ist zu entnehmen, dass der PDI-Ligand **V** (analog zum PDI-Liganden von **VIII**, siehe Abbildung 44) für die Untersuchung der Reaktivität von Pyridin-*N*-Oxid-Komplexen nicht geeignet ist, da eine Deprotonierung des Liganden von **IX** in Gegenwart von Pyridin beobachtet wurde.^[56] In Abbildung 44 ist die beschriebene Reaktivität dargestellt.

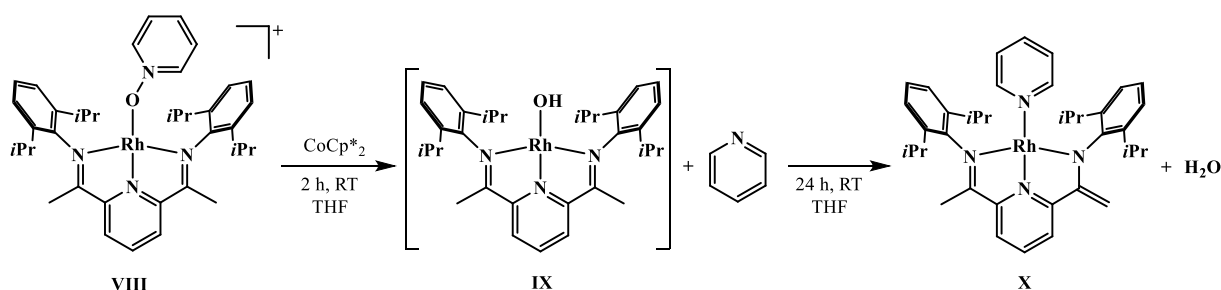


Abbildung 44: Darstellung der Ergebnisse von SCHIERENBECK zu **VIII**.^[56]

Hierbei wurde der Pyridin-*N*-oxid-Komplex **VIII** mit Decamethylcobaltocen in THF reduziert. Im Folgenden entstehen der Hydroxido-Komplex **IX**, der nicht isoliert wurde, und Pyridin, welche weiter zu dem Pyridin-Komplex **X** unter Bildung von Wasser reagieren. Diese Ergebnisse basieren auf ^1H -NMR-spektroskopischen Beobachtungen und Einkristallstrukturmessungen. Aufgrund dieser Reaktivität wurde ein basenstabilerer Ligand synthetisiert, um die Reaktion von Rhodium-PDI-Komplexen mit Pyridin-*N*-oxiden zu untersuchen. Eine geeignete Modifikation ist die Einführung eines Aryl-Substituenten am Kohlenstoffatom der Ketimin-Gruppe. Zusätzlich erlaubt dies durch geeignete Substituenten des Aryl-Substituenten die Löslichkeit in apolaren Lösungsmitteln zu verbessern und gegebenenfalls ^{19}F -NMR-spektroskopische Sonden einzuführen.

5.2.1.1 Diketon-Synthese

Um die entsprechenden Liganden herzustellen, werden als Erstes die Diketone synthetisiert. Die Synthese wurde auf der folgenden C-C-Kupplungs-Methode unter Bildung eines Ketons aufgebaut. Als Erstes wurde das literaturbekannte Diamid **XII** aus der Dipicolinsäure **XI** synthetisiert.^[127] Hierfür wurde die Synthese modifiziert, sodass die Anzahl der Edukte verringert und bessere Ausbeuten erhalten werden konnten. In Abbildung 45 ist die Synthese dargestellt.

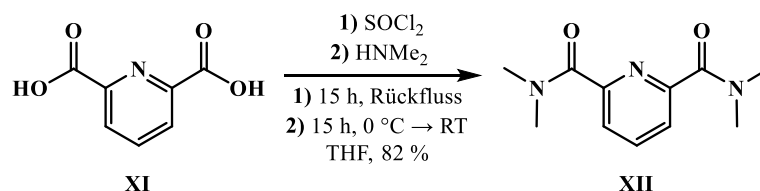


Abbildung 45: Synthese des *N,N,N,N*-Tetramethylpyridin-2,6-dicarboxamids **XII**.^[127]

Die Dipicolinsäure **XI** wurde mit Thionylchlorid im Überschuss umgesetzt. Das entstandene Disäurechlorid wurde nicht isoliert und direkt weiter mit Dimethylamin zur Reaktion gebracht, sodass das *N,N,N,N*-Tetramethylpyridin-2,6-dicarboxamid **XII** analysenrein in guter Ausbeute von 82 % erhalten wurde.^[127] Die Synthese von OSAMU *et al.* wurde insoweit modifiziert, dass keine weitere Base wie Triethylamin verwendet wurde. Um trotzdem die freiwerdende Salzsäure abzufangen, wurden zwei weitere Äquivalente Dimethylamin hinzugegeben.

Das Diamid kann mit verschiedenen lithiierten Verbindungen analog zu einer literaturbekannten Synthese umgesetzt werden, um die entsprechenden Diketone zu erhalten.^[128] Hierbei ist anzumerken, dass diese Synthesestrategie ähnlich der WEINREB-Amid-Ketonsynthese ist.^[129] Der Unterschied besteht darin, dass nicht *N,O*-Dimethylhydroxylamid, sondern Dimethylamid verwendet wird. Trotzdem kann das intermediär gebildete Halbaminale einen Chelat-Komplex über das freie Elektronenpaar des Pyridin-Stickstoffatoms bilden. Es wurden verschiedene Phenyl-Substituenten mit unterschiedlichen Resten am Aromaten und Ferrocen für die Synthese verwendet. In Abbildung 46 sind die Diketonsynthesen dargestellt.

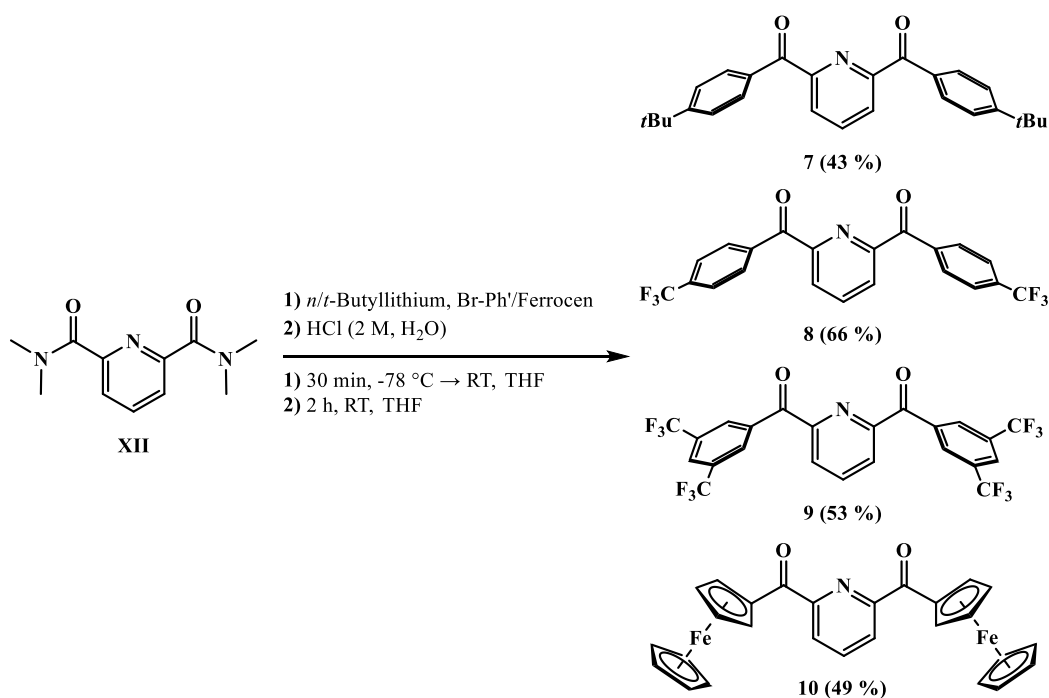


Abbildung 46: Synthese der Diketone **7 – 10**.

Die Diketone wurden als farblose bis gelbliche (**7** – **9**) sowie rote (**10**) Feststoffe in moderaten Ausbeuten zwischen 43 % und 66 % erhalten. Außerdem wurde versucht, mit Mesitylenbromid das entsprechende Diketon zu synthetisieren. Allerdings konnte nach mehreren Variationen der Reaktionsparameter kein Produkt isoliert und nur die Edukte zurückerhalten werden. Dies kann darin begründet sein, dass das Intermediat, welches durch den nukleophilen Angriff des Mesityl-Restes an das Carbonyl-Kohlenstoffatom entsteht, eine sterisch anspruchsvolle Umgebung um das Carbonyl-Kohlenstoffatom besitzt.

Anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der jeweiligen Diketone ist zu erkennen, dass die Diketone ein Signal für die *meta*-Pyridin-Protonen (*), zwei Signale für die *ortho*- und *meta*-Phenyl-Protonen in **8** und **9** (*), zwei Signale für die *ortho*- und *para*-Phenyl-Protonen in **9** (*) und drei Signale für die 2,5- und 3,4-Protonen im substituierten Cp-Ring und für den anderen Cp-Ring von Verbindung **10** aufweisen. Anhand dieser Signalsätze kann gesagt werden, dass auf der Zeitskala des NMR-Experiments bei allen Diketonen eine C_{2v} -symmetrische Struktur in der Chloroform- d_1 -Lösung bei Raumtemperatur vorliegt. Bei **7** wurden die 18 Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen als Singulett bei 1.35 ppm beobachtet und bei **10** wurden die drei Signale des Ferrocenyl-Restes bei 4.11 ppm, 4.64 ppm und 5.38 ppm beobachtet. Im aromatischen Bereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zwischen 7 ppm und 9 ppm sind jeweils die restlichen $^1\text{H-NMR}$ -Signale sowie das Lösungsmittelsignal (*) zu beobachten, welche in Abbildung 47 dargestellt sind.

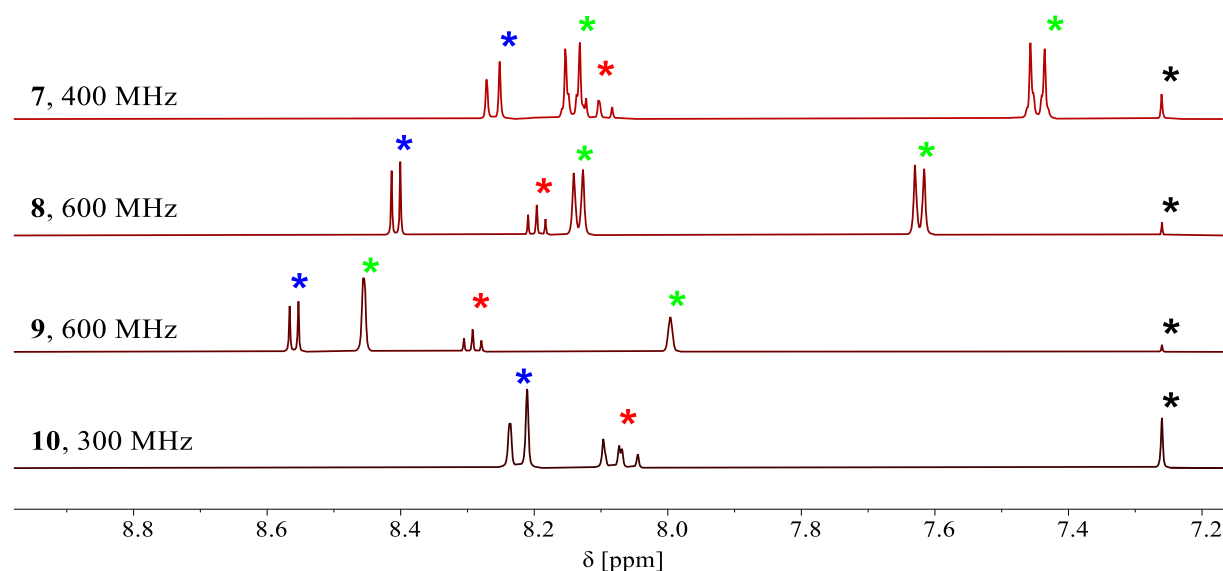


Abbildung 47: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Diketone **7**, **8**, **9** und **10** im Bereich von 7.2 ppm bis 8.8 ppm in Chloroform- d_1 (* = *meta*-Pyridin-Protonen, * = Ketimin-Phenyl-Protonen, * = *para*-Pyridin-Proton, * = Chloroform).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** und **8** ist zu erkennen, dass die AA'BB'-Spinsysteme (*) der Phenyl-Protonen über den Dach-Effekt gut zu erkennen sind.^[75] Die Signale der *ortho*- und *para*-Protonen des Trifluoromethyl-substituierten Aromaten (*) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von

Diketon **9** sind als breite pseudo-Singulets bei 8.00 ppm (Halbwertsbreite: 4.7 Hz) und 8.46 ppm (Halbwertsbreite: 3.9 Hz) aufgrund der skalaren Kopplungen zu den Fluor-Atomen zu erkennen.^[66] Die Protonen in *para*-Position im Pyridin-Ring (*) sind als Triplets zu erkennen und zeigen von **10** über **7** zu **9** eine zunehmende Tieffeldverschiebung von 8.07 ppm, 8.10 ppm, 8.20 ppm zu 8.29 ppm. Die 3,5-Pyridin-Protonen (*) zeigen einen analogen Trend der chemischen Verschiebung von **10** über **7** zu **9** von 8.22 ppm, 8.26 ppm, 8.40 ppm zu 8.56 ppm.

In Abbildung 48 sind ausgewählte ¹³C-NMR-Verschiebung der jeweiligen Diketone als Graph dargestellt.

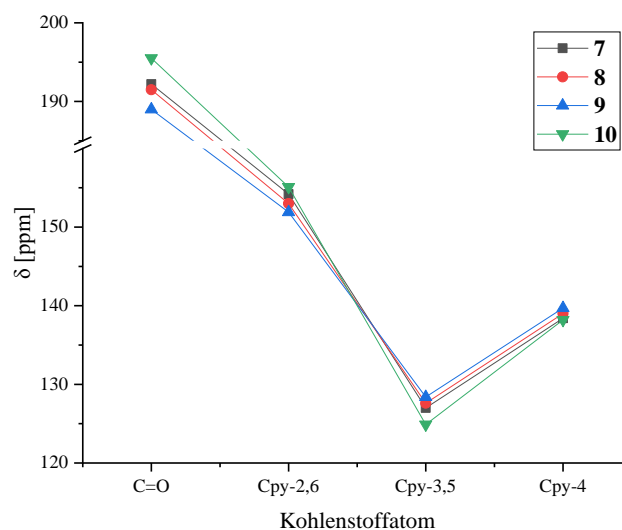


Abbildung 48: ¹³C-NMR-Verschiebungen der Kohlenstoffatome im Pyridin-Ring und der Carbonyl-Gruppen der jeweiligen Diketone **7**, **8**, **9**, und **10**.

Es ist zu erkennen, dass von **10** über **7** zu **9** die ¹³C-NMR-Signale der Carbonyl-Gruppe und der Kohlenstoffatome in *ortho*-Position im Pyridin-Ring (Cpy-2,6) zunehmend mehr in das Hochfeld verschieben. Die ¹³C-Verschiebungen der Kohlenstoffatome in *meta*-Position (Cpy-3,5) und in *para*-Position (Cpy-4) im Pyridin-Ring zeigen den umgekehrten Trend. Die Protonen und Kohlenstoffatome in *meta*- und *para*-Position folgen dem zu erwartenden Trend, dass mit stärker elektronenziehenden Substituenten die jeweiligen Kerne mehr entschirmt und somit stärker in das Tieffeld verschoben werden. Diesbezüglich ist der Ferrocenyl-Substituent der elektronenreichste, dann der 4-*tert*-Butylphenyl, 4-Trifluoromethylphenyl- und abschließend der elektronenärmste 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl-Substituent einzustufen. Dieser Trend kann auch anhand der berechneten HAMMETT-Konstanten $\sigma_{m,berech.}$ der jeweiligen Substituenten beobachtet werden: Ferrocenyl ($\sigma_{m,berech.} = -0.060$), 4-*tert*-Butylphenyl ($\sigma_{m,berech.} = 0.027$),

4-Trifluoromethylphenyl ($\sigma_{m, \text{berech.}} = 0.193$), 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl ($\sigma_{m, \text{berech.}} = 0.334$).^[130]

Neben den ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden auch IR-Spektren von den verschiedenen Diketonen aufgenommen, da die Carbonyl-Bande eine gute IR-Sonde der vorhandenen Elektronik im Molekül ist.

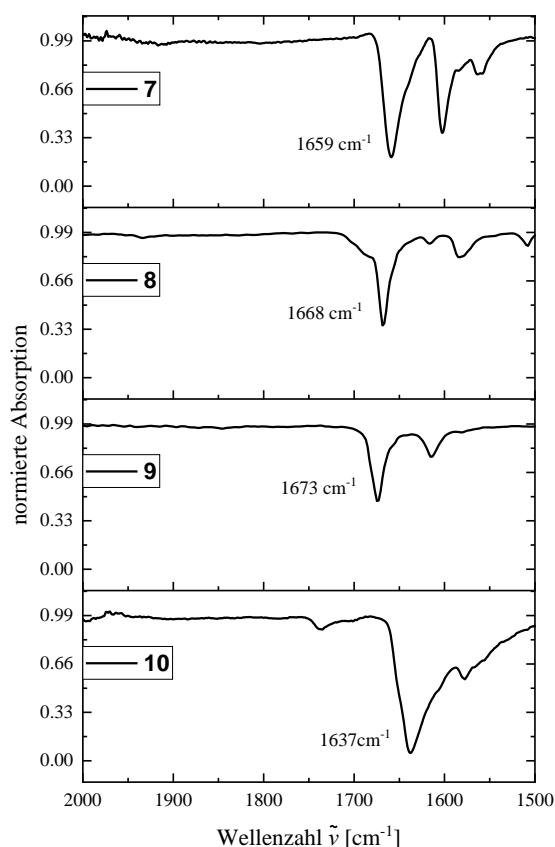


Abbildung 49: ATR-IR-Spektren von **7**, **8**, **9** und **10** im Bereich zwischen 1500 cm^{-1} und 2000 cm^{-1} .

Aus Abbildung 49 geht hervor, dass das Ferrocenyl-substituierte Diketon die Carbonyl-Bande mit der kleinsten Wellenzahl von 1637 cm^{-1} aufweist. Danach kommt das Diketon mit den 4-*tert*-Butylphenyl-Substituenten bei einer Wellenzahl von 1659 cm^{-1} , gefolgt vom 4-Trifluoromethylphenyl-Substituierten bei 1668 cm^{-1} und abschließend das 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl-Substituierte Diketon bei 1673 cm^{-1} . Demnach nimmt die Wellenzahl der Carbonyl-Bande mit elektronenziehenden Substituenten zu, was durch die Erhöhung der positiven Partialladung am Kohlenstoffatom erklärt werden kann.^[131] Solche Abhängigkeiten der Carbonyl-Bande mit der Donorstärke des substituierten Restes sind in der Literatur bekannt.^[132] Außerdem ordnet sich die Wellenzahl der Carbonyl-Bande des Ferrocenyl-substituierten Diketons gut in die Reihe der Diketone ein.^[133-134]

Abschließend wurde die Diketone kristallisiert und röntgendiffraktometrisch untersucht. Um Einkristalle zu erhalten, wurde jeweils eine gesättigte DCM-Lösung des Diketons mit Pentan überschichtet und bei 0 °C für 7 Tage kristallisiert. In Abbildung 50 sind die Strukturen dargestellt.

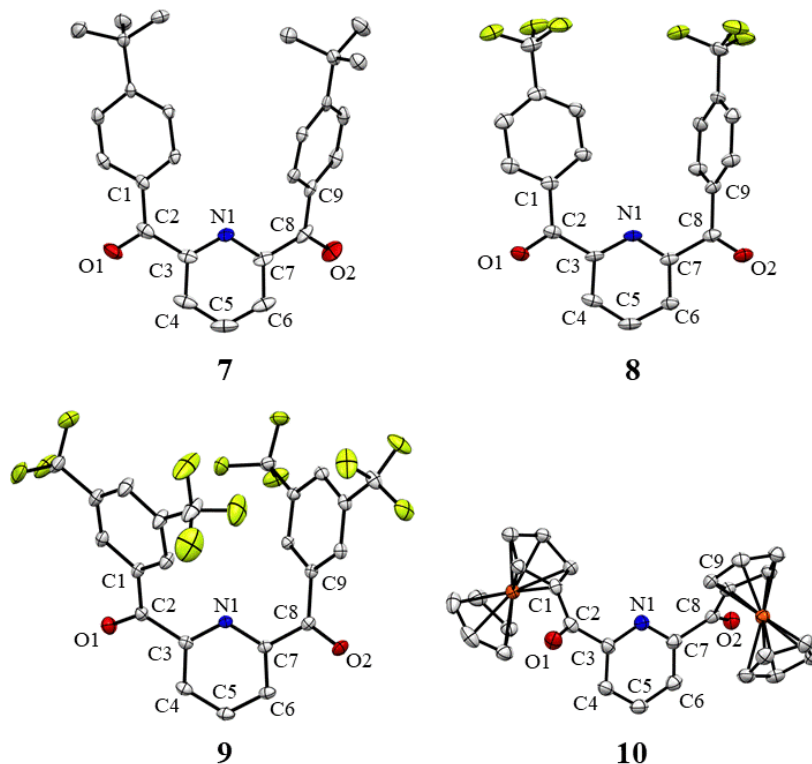


Abbildung 50: ORTEP-Darstellung der Molekülstrukturen der Diketone **7** (oben, links), **8** (oben, rechts), **9** (unten, links) und **10** (unten, rechts). Die Wasserstoffatome wurden zur übersichtlicheren Darstellung nicht abgebildet. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet (C = ●, N = ●, O = ●, F = ●, Fe = ●).

Die Diketone kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen $P2_1/n$ (**7**, **8**, **10**) und $P2_1/c$ (**9**). In der asymmetrischen Einheit befindet sich das Diketon ohne zusätzliche Lösungsmittelmoleküle. In Tabelle 6 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Diketon **7**, **8**, **9** und **10**. Die Standardabweichungen sind jeweils in Klammern angegeben.

Bindung/Winkel	7 [Å/°]	8 [Å/°]	9 [Å/°]	10 [Å/°]
C2-O1	1.230(3)	1.214(6)	1.227(1)	1.213(4)
C8-O2	1.223(4)	1.215(5)	1.221(1)	1.214(3)
C2-C3	1.497(4)	1.520(6)	1.504(2)	1.504(5)
C7-C8	1.502(5)	1.512(5)	1.499(1)	1.508(5)
C3-N1	1.343(4)	1.339(6)	1.339(1)	1.334(4)
C7-N1	1.342(4)	1.335(5)	1.336(1)	1.341(5)
C1-C2	1.490(4)	1.503(6)	1.498(2)	1.470(5)
C8-C9	1.490(5)	1.502(7)	1.494(1)	1.466(5)
C3-C4	1.401(4)	1.405(6)	1.398(2)	1.389(5)
C6-C7	1.395(4)	1.397(6)	1.397(1)	1.389(5)
C4-C5	1.389(5)	1.406(8)	1.390(2)	1.380(6)
C5-C6	1.382(5)	1.365(6)	1.389(2)	1.390(6)
C1-C2-C3	122.9(2)	123.2(4)	121.17(9)	118.3(3)
C7-C8-C9	118.9(3)	117.7(3)	119.70(8)	118.8(3)
C1-C2-C3-N1	28.8(4)	18.4(6)	20.1(1)	52.1(5)
N1-C7-C8-C9	39.0(4)	26.8(5)	26.2(1)	45.2(4)

Der Vergleich der Bindungslängen zeigt, dass sich die Bindungslängen in ähnlichen Größenordnungen liegen, sodass keine Auffälligkeiten innerhalb der 2,6-Pyridinacetyl-Einheit zu beobachten ist. In den letzten beiden Zeilen in Tabelle 6 sind die Torsionswinkel, die einerseits von den Atomen C1-C2-C3-N1 und andererseits von den Atomen N1-C7-C8-C9 gebildet werden, aufgeführt. Anhand dieser Winkel ist zu erkennen, dass mit zunehmendem sterischem Anspruch des eingeführten Substituenten die Torsionswinkel zunehmen.

Strukturell verwandt zu Keton **7** ist ein Diketon von ZHANG und TOUR auf Basis von Pyrazin anstatt Pyridin, welches durch eine FRIEDEL-CRAFTS-Acylierungs-Reaktion erhalten werden kann.^[135] WAN *et al.* haben ein 3,5-substituiertes Pyridin-Derivat analog zu Diketon **8** synthetisiert, wobei eine Domino-Reaktion durchgeführt wird, um das Pyridin-Gerüst aufzubauen.^[136] KAWATSUKI hat das analoge 1,3-Phenyl-Derivat zu Diketon **9** synthetisiert.^[137] Abschließend ist noch eine vergleichbare Verbindung zu Diketon **10** zu nennen, welche von GLIDEWELL *et al.* synthetisiert wurde. In dieser Publikation handelt es sich auch um das analoge Benzol- anstatt Pyridin-Derivat, was durch eine FRIEDEL-CRAFTS-Acylierungs-Reaktion von Ferrocen erhalten werden kann.^[138]

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Synthese der Diketone mit einer eigens abgewandelten Synthese erfolgreich war.^[128] Mesitylbromid konnte nicht zum entsprechenden

Diketon umgesetzt werden, was vermutlich durch die Sterik des Intermediats bedingt ist. Damit stellen die Diketone hervorragende *precursor* für die Synthese neuer PDI-Liganden.

5.2.1.2 Diimin-Synthese

Mit den Diketonen **7** bis **10** wurden im Folgenden die Synthesen der PDI-Liganden durchgeführt. Die in der Literatur etablierte Synthesestrategie ist die säurekatalysierte Iminkondensation der Ketone mit einem primären Amin.^[36, 42-43, 46-47, 51] Um eine ausreichende Abschirmung des Metallzentrums im PDI-Liganden zu gewährleisten, wurde als Amin 2,6-Diisopropylanilin verwendet.

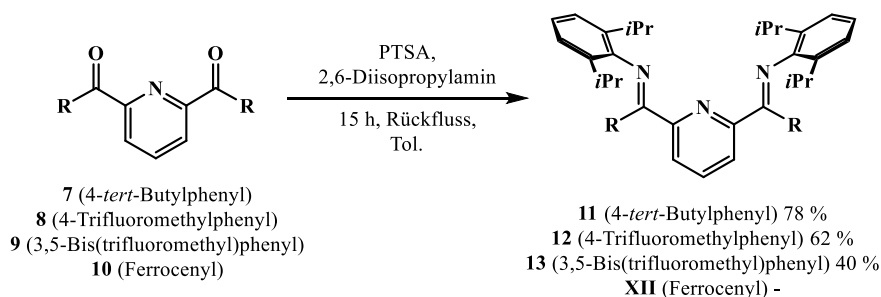


Abbildung 51: Synthesen der Liganden **11** – **13**.

Dazu wurde 2,6-Diisopropylanilin, PTSA (*para*-Toluolsulfonsäure) und das jeweilige Diketon in Toluol suspendiert und für 15 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Hierbei wurde mit einem Wasserabscheider gearbeitet, um das Gleichgewicht auf die Seite des Produkts zu verschieben. Die Liganden **11**, **12** und **13** wurden nach der Umkristallisation aus Methanol als gelbe Feststoffe in Ausbeuten zwischen 40 % und 78 % erhalten. Der Ligand **XIII** auf Basis des Ferrocenyl-substituierten Diketons konnte unter diesen Reaktionsbedingungen nicht synthetisiert werden. Abwandlungen der Reaktionsparameter wie längere Reaktionszeit, mehr Katalysator, größerer Überschuss an 2,6-Diisopropylanilin oder Reaktion unter N₂-Atmosphäre führten auch nicht zum Erfolg der Synthese. Dies kann darin begründet sein, dass der Ferrocenyl-Substituent in Kombination mit dem 2,6-Diisopropylanilin sterisch zu anspruchsvoll ist. Außerdem ist das Carbonyl-Kohlenstoffatom des Ferrocenyl-substituierten Diketons im Vergleich zu den anderen Diketonen weniger elektrophil, sodass der nukleophile Angriff des Amins elektronisch weniger bevorzugt ist.

Die ¹H-NMR-Spektren der Liganden **11**, **12** und **13** zeigen mehr und wesentlich komplexere Signale als die ¹H-NMR-Spektren der entsprechenden Diketone. In Abbildung 52 sind Ausschnitte der Spektren dargestellt.

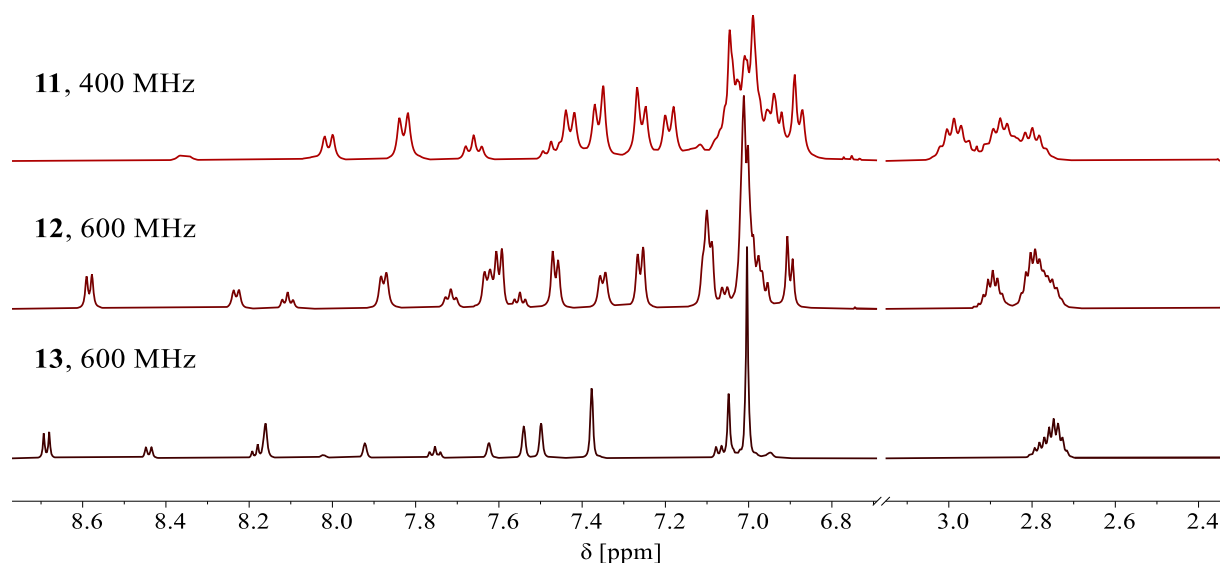


Abbildung 52: ^1H -NMR-Spektren in $\text{DCM-}d_2$ von Ligand **11**, **12** und **13** in den Bereichen von 2.4 ppm bis 3.5 ppm und 6.8 ppm bis 8.7 ppm.

Im Bereich der tertiären Protonen des *iso*-Propyl-Restes bei 2.8 ppm wäre, wenn eine C_{2v} -symmetrische Struktur in Lösung vorliegt, nur ein Septett zu erwarten. In Abbildung 52 ist zu sehen, dass es in diesem Bereich zu einer Überlagerung mehrerer Signale kommt. Außerdem wären die aromatischen Protonen in 3,5- und 4-Position des Pyridin-Rings und des 2,6-Diisopropylphenyl-Substituenten als ein Dublett und ein Triplet zu erkennen. In den Spektren sind aber mehrere pseudo-Dubletts und -Triplets zu sehen. Anhand dieser komplexen Signalsätze liegt es nahe, dass auf der Zeitskala des NMR-Experiments keine C_{2v} -symmetrische Struktur der Liganden in der Dichlormethan- d_2 -Lösung bei Raumtemperatur vorliegt. Dies ist für Phenyl-substituierte PDI-Liganden in der Ketimin-Position bekannt.^[139-140] Um dies weiter zu testen, muss die Temperatur des Experiments erhöht werden, damit mögliche Rotationsbarrieren im Molekül überwunden werden und eine zeitgemittelte C_{2v} -symmetrische Struktur beobachtbar wird.^[141] Im Folgenden wurden temperaturabhängige ^1H -NMR-Messungen von Ligand **11** zwischen Raumtemperatur und 80 °C durchgeführt. In Abbildung 53 sind die temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren von Ligand **11** dargestellt.

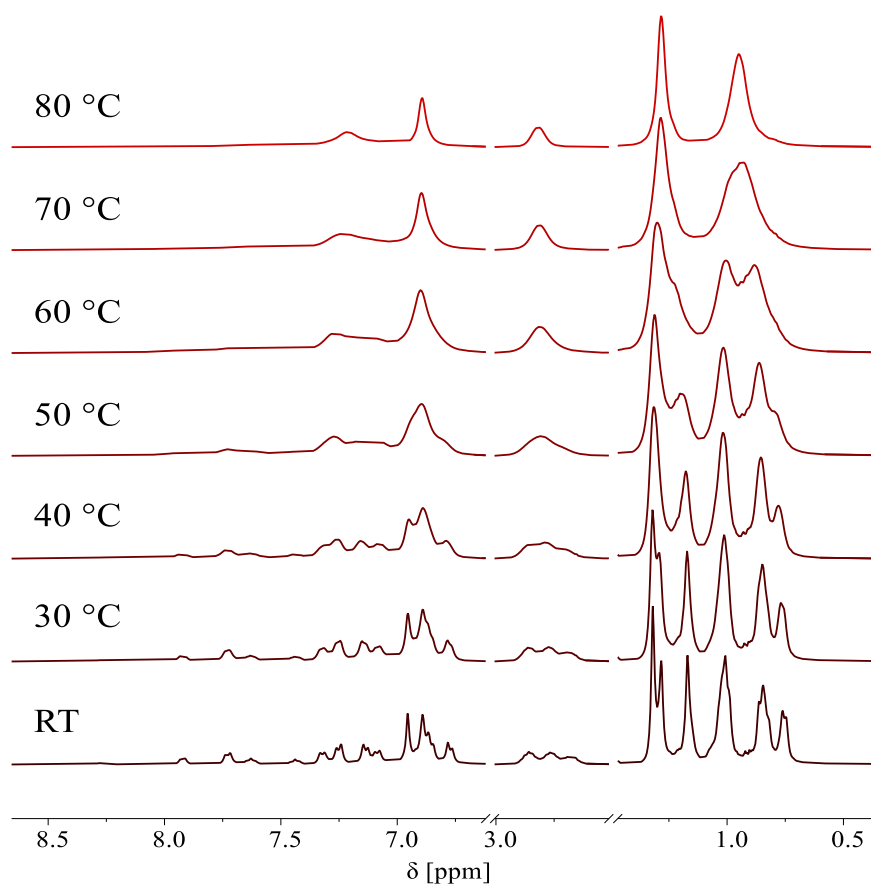


Abbildung 53: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von Ligand **11** in Dibrommethan- d_2 zwischen Raumtemperatur und 80 °C in den Bereichen zwischen 0.5 ppm und 2.0 ppm, 2.0 ppm und 3.0 ppm sowie 6.5 ppm und 8.5 ppm (400 MHz).

Es ist zu sehen, dass bei höheren Temperaturen die Anzahl der ^1H -NMR-Signale abnimmt. Im aliphatischen Bereich von 0.5 ppm bis 2.0 ppm sind bei RT sechs breite Signale zu erkennen, welche durch Temperaturerhöhung auf 80 °C zu zwei breiten Singulett werden. Im Bereich der tertiären Protonen des *iso*-Propyl-Restes bei 2.8 ppm bildet sich ein breites Singulett bei 80 °C aus drei breiten Signalen bei RT. Im aromatischen Bereich von 6.5 ppm bis 8.5 ppm ist auch eine Abnahme der Anzahl an NMR-Signalen mit zunehmender Temperatur zu erkennen. Dieses temperaturabhängige Verhalten ist reversibel, was den Schluss zulässt, dass die Symmetrierniedrigung durch das Vorliegen verschiedener Konformere des freien PDI-Liganden verursacht wird. Dieser kann in offener oder geschlossener Konformation C_{2v} -symmetrisch vorliegen. Die Rotation um die C-C-Einfachbindung, ausgehend von den 2,6-Kohlenstoffatomen des Pyridin-Rings zu den Imin-Kohlenstoffatomen, überführt die einzelnen Konformere ineinander (siehe Abbildung 54; C2-C3, C4-C5). Also liegt bei Raumtemperatur vermutlich ein Gleichgewicht zwischen diesen beiden Konformationen vor. Die sterisch-anspruchsvollen Substituenten verlangsamen diese Rotation, sodass die Strukturen bei Raumtemperatur nicht C_{2v} -symmetrisch sind. Eine exakte Zuordnung aller Signale zu der jeweiligen Struktur ist daher nicht möglich.

Bei höheren Temperaturen von 80 °C kann die Rotationsbarriere überwunden und die C_{2v} -symmetrische Spezies beobachtet werden. Diese ist gut an den Signalen bei 1.0 ppm für die *tert*-Butyl-Protonen, bei 1.6 ppm für die primären Isopropyl-Protonen und bei 2.6 ppm für die tertiären Isopropyl-Protonen zu sehen, da diese als ein breites Singulett bei 80 °C zu erkennen sind. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Liganden **11**, **12** und **13** in $\text{DCM-}d_2$ zeigen bei RT eine Vielzahl an Signalen bedingt durch die vorliegenden Konformere, sodass hier von einer Diskussion der ^{13}C -NMR-Signale abgesehen werden soll.

Neben der NMR-spektroskopischen und elementaranalytischen Untersuchung wurden die drei Liganden auch röntgendiffraktometrisch untersucht. Hierfür wurden die Liganden **11**, **12** und **13** aus Methanol kristallisiert. Ligand **11** und **12** kristallisieren in der Raumgruppe $F2dd$ und $P4_12_12$ und die asymmetrische Einheit zeigt jeweils das halbe Molekül, da das N2-Stickstoffatom und das *para*-Pyridin-Kohlenstoffatom auf einer c_2 -Achse liegen. Ligand **13** kristallisiert in der Raumgruppe $I2/a$ und die asymmetrische Einheit zeigt das komplette Molekül. In Abbildung 54 sind die Molekülstrukturen dargestellt.

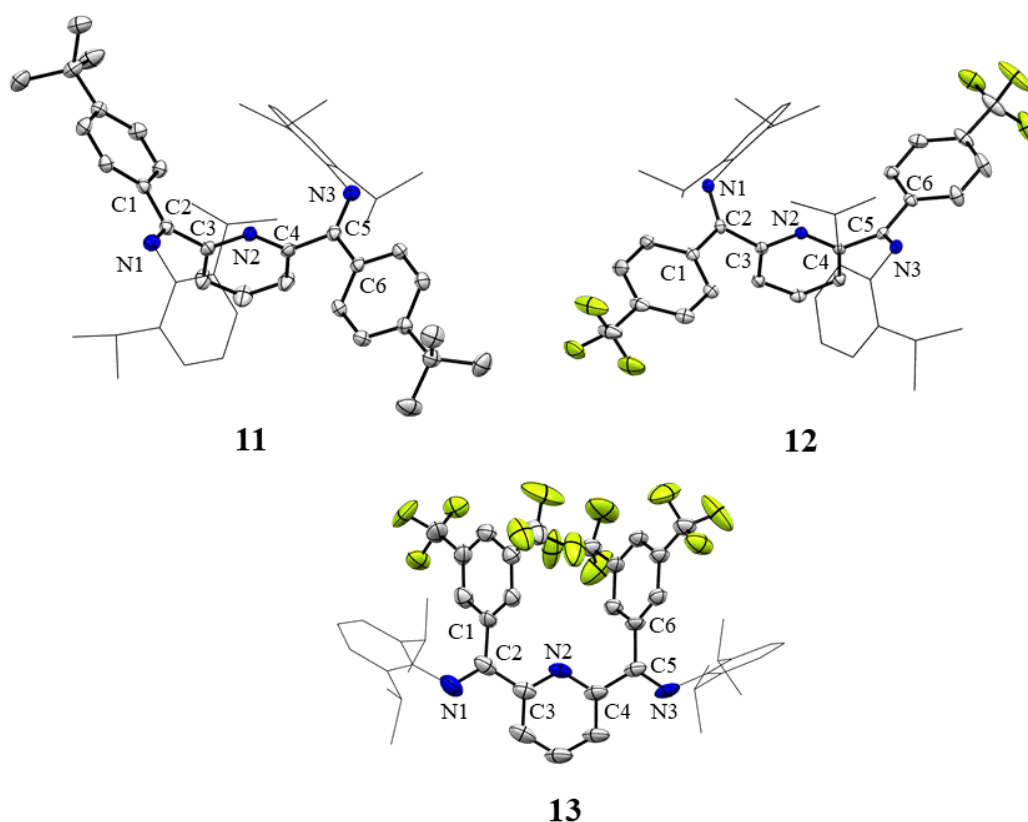


Abbildung 54: ORTEP-Darstellung der Molekülstrukturen der Liganden **11** (oben, links), **12** (oben, rechts) und **13** (unten, Mitte). Die Wasserstoffatome wurden zur übersichtlicheren Darstellung nicht abgebildet. Die 2,6-Diisopropylphenyl-Reste wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit als Drahtmodell dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet (C = ●, N = ●, F = ●).

Da es sich bei PDI-Liganden um *non-innocent* Liganden handelt, wurde hier als Referenzwert der WIEGHARDT-Parameter Δ berechnet.^[38, 142] Dafür werden die N1-C2-, C2-C3- und N2-C3-Bindungslängen mit Hilfe von Gleichung (2) zu einem Parameter Δ zusammengefasst.^[38] In Tabelle 7 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie der Parameter Δ aufgeführt. Weiter wurde der Ligand **XIV**, welcher Methyl-Gruppen in der Ketimin-Position besitzt, von YANG *et al.* für den Vergleich mit aufgenommen.^[143]

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie der WIEGHARDT-Parameter Δ von den Liganden **11**, **12**, **13** und **XIV**. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.^[38, 143]

Bindung/Winkel	11 [Å/°]	12 [Å/°]	13 [Å/°]	XIV [Å/°]
N1-C2	1.280(3)	1.279(2)	1.275(8)	1.266(6)
N3-C5	1.280(3)	1.279(2)	1.281(7)	1.273(6)
C1-C2	1.482(4)	1.489(3)	1.502(7)	1.503(6)
C2-C3	1.501(4)	1.506(3)	1.501(8)	1.485(6)
N2-C3	1.340(3)	1.341(2)	1.329(8)	1.345(5)
N2-C4	1.340(3)	1.341(2)	1.361(7)	1.356(5)
C4-C5	1.482(4)	1.489(3)	1.480(9)	1.489(6)
C5-C6	1.501(4)	1.506(3)	1.496(7)	1.506(6)
C1-C2-C3	116.6(2)	117.9(1)	119.1(5)	117.4(4)
C4-C5-C6	116.6(2)	117.9(1)	119.1(4)	118.0(4)
N1-C2-C3-N2	81.3(3)	72.1(2)	168.8(5)	178.5(4)
N2-C4-C5-N3	81.3(3)	72.1(2)	160.7(5)	178.2(4)
Δ	0.191	0.192	0.184	0.177

Die Bindungslängen der untersuchten Liganden **11** bis **13** unterscheiden sich nicht signifikant (innerhalb der Standardabweichungen) voneinander. Die Winkel C1-C2-C3 und C4-C5-C6 sind gute Indikatoren, um eine Aussage über die Hybridisierung des Imin-Kohlenstoffatoms zu treffen. Hier liegen die Winkel nahe dem optimalen und zu erwartenden Wert von 120° für sp²-hybridisierte Kohlenstoffatome, was ein Indikator für eine kleine sterische Repulsion der Substituenten ist.^[144] Der WIEGHARDT-Parameter Δ liegt bei den Liganden **11** und **12** bei einem Wert von ungefähr 0.2 Å, was einem neutralen PDI-Liganden entspricht.^[38] Ligand **13** zeigt einen Δ -Wert von 0.184 Å, was auch dem neutralen PDI-Liganden zugeordnet werden kann. Die größere Abweichung im Gegensatz zu Ligand **11** und **12** kann der geringeren Güte der Struktur geschuldet sein (siehe Anhang, Ellipsoide in Abbildung 54). Anhand der Torsionswinkel N1-C2-C3-N2 und N2-C4-C5-N3 kann eine Aussage über die Konformation des Liganden getroffen werden. Die Liganden **11** und **12** zeigen hier Torsionswinkel von 81.3° und 72.1°, welche den Winkeln einer C₂-symmetrischen Struktur zuzuordnen sind.

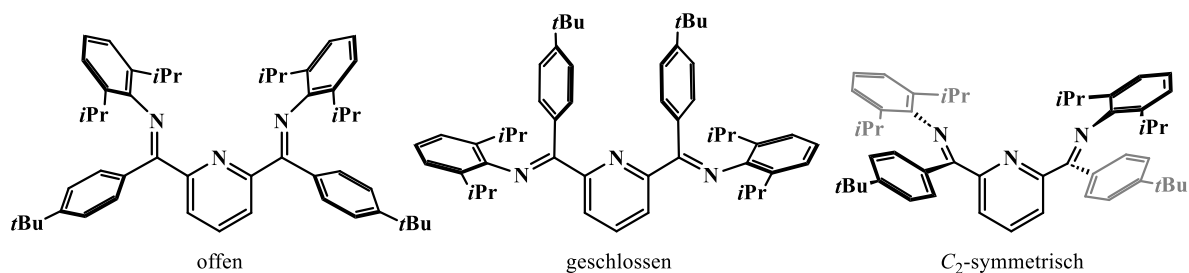


Abbildung 55: Offene und geschlossene Konformation der C_{2v} -symmetrischen Spezies (links und Mitte) und C_2 -Symmetrische Spezies (rechts).

Der Ligand **13** mit einem Torsionswinkel von 168.8° entspricht demnach, wie **XIV** mit 178.3° , der offenen Konformation und somit einer C_{2v} -symmetrischen Struktur. Diese unterschiedlichen Ausrichtungen im Festkörper können durch das Substitutionsmuster des eingeführten aromatischen Restes erklärt werden. Bei großen Substituenten in 4-Position würde eine sterische anspruchsvolle Umgebung für die Substituenten bei der offenen Konformation des PDI-Liganden entstehen (Abbildung 55). Anders bei einer 3,5-Substituierung dort können sich die Aromaten koplanar ausrichten, sodass die großen Substituenten in 3,5-Position versetzt zueinander stehen (siehe Abbildung 54, Abbildung 56).

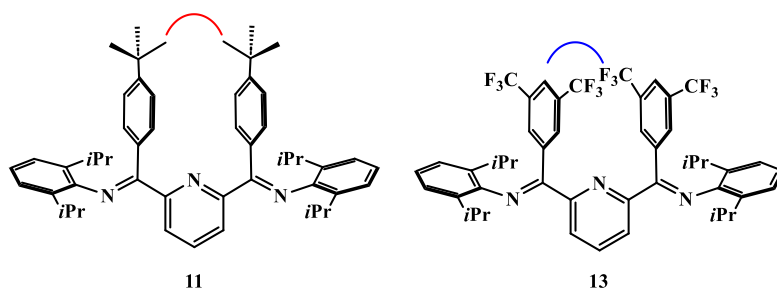


Abbildung 56: Vergleich der Anordnung der 4-*tert*-Butylphenyl- und Bis(trifluoromethyl)phenyl-Substituenten von Ligand **11** und **13** (rote Linien = sterische Repulsion, blaue Linien = keine sterische Repulsion).

Ligand **XIV** kann aufgrund der sterisch kleineren Methyl-Gruppen im Vergleich zu den Trifluoromethyl-Gruppen auch in der offenen Konformation kristallisieren.

Resümierend kann gesagt werden, dass die Liganden **11**, **12** und **13** in guten Ausbeuten mittels Imin-Kondensationsreaktion am Wasserabscheider erhalten werden konnten. Die Signale der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen im Gegensatz zu den Diketonen keine C_{2v} -symmetrischen Struktur, da die Rotation um die *ortho*-C-C-Einfachbindung (siehe Abbildung 54; C2-C3, C4-C5) in Lösung bei RT eingeschränkt ist. Bei höheren Temperaturen von 80°C kann die Rotationsbarriere der Bindungen bei **11** überwunden und es kann eine C_{2v} -symmetrische Spezies im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden. Die Daten der Einkristallstrukturen bestätigen das Vorliegen neutraler PDI-Liganden, wobei Ligand **13** im Festkörper eine andere Konformation als die Liganden **11** und **12** aufweist.

5.2.2 Synthese der Ausgangskomplexe

In diesem Kapitel werden die Synthesen und Charakterisierungen der Rhodium-PDI-Komplexe behandelt, welche als Vorstufen für die Rhodium-Pyridin-*N*-oxid-PDI-Komplexe und den reduzierten Rhodium-Chlorido-PDI-Komplexen dienen.

5.2.2.1 Synthese der Chlorido-Komplexe

Die Rhodium-Chlorido-Komplexe **14** – **16** wurden durch die Reaktion des entsprechenden Liganden und dem Rhodium-*precursor* Di- μ -chloridotetrakis(ethylen)dirhodium in THF beziehungsweise für Komplex **16** in Methanol erhalten. Dieser Syntheseweg ist in der Arbeitsgruppe^[28, 52-53, 145-147] maßgeblich entwickelt worden und in der Literatur^[148] bekannt und ist in Abbildung 57 abgebildet.

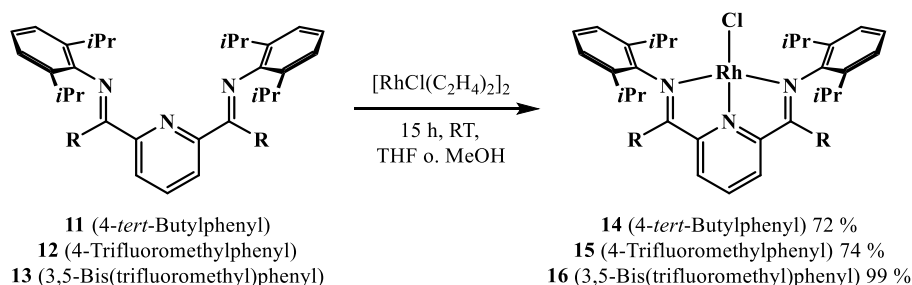


Abbildung 57: Synthesen der Chlorido-Komplexe **14** – **16**.

Nach 15 Stunden Reaktionszeit, bei der ein Farbumschlag von blassgelb nach dunkelgrün beobachtet wurde, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Komplexe wurden mittels einer gesättigten THF-Lösung überschichtet mit Pentan für vier Tage bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ umkristallisiert. Dabei konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Komplexe **14** – **16** wurden in Ausbeuten zwischen 72 % und 99 % erhalten. Die Löslichkeiten der Chlorido-Komplexe wurde durch gesättigte THF-Lösungen und anschließende Evaporation des Lösungsmittels bestimmt. Bei RT sind die Löslichkeiten wie folgt: **14**, $2,9 \cdot 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; **15**, $2,4 \cdot 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; **16**, $2,5 \cdot 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Komplex **14** mit den *tert*-Butyl-substituierten Aromaten zeigt die beste Löslichkeit und die Komplexe **15** und **16** mit den Trifluoromethyl-substituierten Aromaten zeigen schlechtere und vergleichbare Löslichkeiten auf. Generell zeigen die Chlorido-Komplexe in THF, Benzol und Toluol eine gute Löslichkeit und in Diethylether, Hexan und Pentan eine schlechte Löslichkeit.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Chlorido-Komplexe sind scharfe Signale der PDI-Ligandprotonen zwischen 0.0 ppm und 9.0 ppm zu erkennen, was auf das Vorliegen einer diamagnetischen Spezies deutet. Anhand der Resonanzen der *meta*-Pyridin-Protonen (*) und der primären 2,6-Diisopropylphenyl-Protonen, welche als Dublett und als zwei Dubletts vorliegen, kann gesagt

werden, dass eine C_{2v} -symmetrische Struktur für die Komplexe **14** – **16** auf der Zeitskala des NMR-Experiments vorliegt (Abbildung 58).

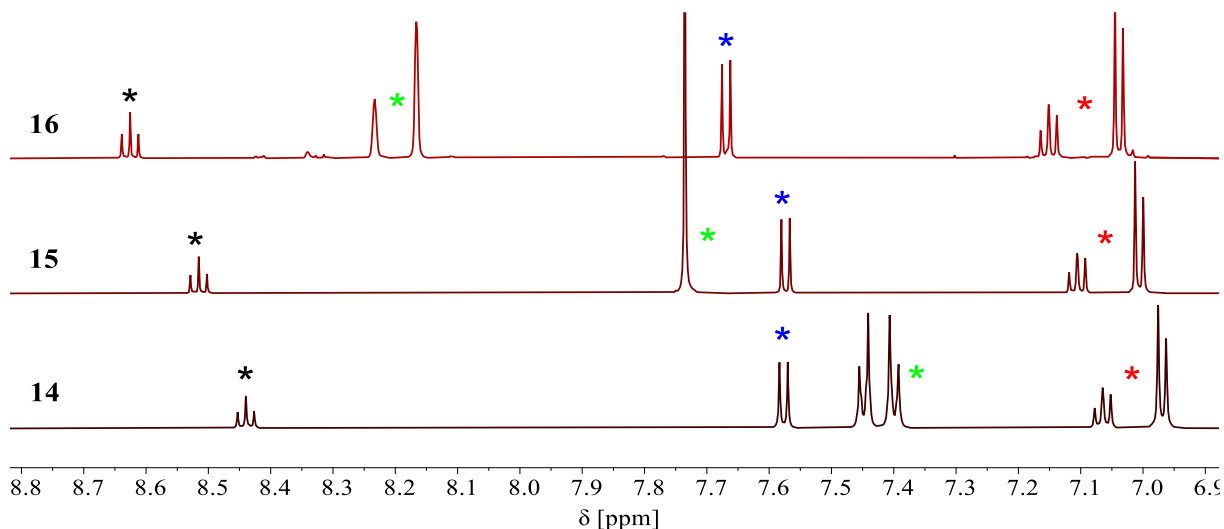


Abbildung 58: ^1H -NMR-Spektren der Chlorido-Komplexe **14** – **16** in $\text{THF-}d_8$ (600 MHz, * = *para*-Pyridin-Proton, * = *meta*-Pyridin-Protonen, * = Ketimin-Phenyl-Protonen, * = 2,6-Diisopropylphenyl-Protonen).

Im aromatischen Bereich zwischen 6.5 ppm und 8.8 ppm ist ein Triplett im Tieffeld (*) und ein Dublett bei ca. 7.6 ppm (*) zu erkennen, welche den *para*- und *meta*-Pyridin-Protonen zugeordnet werden können. Im Hochfeld sind ein Triplett und ein Dublett (*) in einem Verhältnis von 1:2 zu beobachten, welche den aromatischen Protonen des 2,6-Diisopropylphenyl-Restes zugeordnet werden können. Bei Komplex **14** ist ein pseudo-Quartett (*) bei ca. 7.4 ppm mit starkem Dach-Effekt^[75] dem AA'BB'-Spinsystem der 4-*tert*-Butylphenyl-Gruppe zuzuordnen. Die Resonanzen des analogen Spinsystems der 4-Trifluoromethylphenyl-Gruppe sind bei **15** isochron (*). Komplex **16** zeigt zwei breite pseudo-Singulett bei 8.18 ppm und 8.23 ppm (*), welche den Protonen des 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl-Restes zugeordnet werden können. Die Verbreiterung der Signale kommt durch die skalaren Kopplungen zu den Fluor-Atomen.^[66] Anhand der Signale im aromatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums von 6.9 ppm bis 8.8 ppm kann erkannt werden, dass die Ligandprotonen (*, *) mit zunehmendem Grad an elektronenziehenden Gruppen weiter in das Tieffeld verschieben. Dies entspricht den Erwartungen, dass die jeweiligen Protonen stärker durch die elektronenziehenden Trifluoromethyl-Gruppen entschirmt werden.

Da nur ein Singulett in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren für die Imin-Kohlenstoffatome und der Kohlenstoffatome in *ipso*-Position der 2,6-Diisopropylphenyl-Substituenten zu beobachten ist, deuten auch die Signalsätze der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren auf C_{2v} -symmetrische Strukturen der Chlorido-Komplexe auf der Zeitskala des NMR-Experiments. Der Vergleich der analogen ^{13}C -Resonanzen zeigt nur kleine Unterschiede der chemischen Verschiebungen (<1 ppm) der PDI-

Kohlenstoffatome von **14** – **16**. Nur die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Imin- und *para*-Pyridin-Kohlenstoffatome zeigen eine größere Abweichung (>2 ppm) und einen analogen Trend im Vergleich zu den ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Diketone **7**, **8** und **9**.

Die erhaltenen Molekülstrukturen der Einkristallstrukturmessungen sind in Abbildung 59 dargestellt und bestätigen die vorgeschlagene Struktur. Die Chlorido-Komplexe kristallisieren in den Raumgruppen $P2_1/c$ (**14**) und $P\bar{1}$ (**15** und **16**). In der asymmetrischen Einheit ist bei **14** nur der Rhodium-Chlorido-Komplex. Bei **15** sind zwei Komplex-Moleküle zu beobachten und bei **16** sind drei kokristallisierte THF-Moleküle und ein Rhodium-Chlorido-Komplex in der asymmetrischen Einheit zu erkennen.

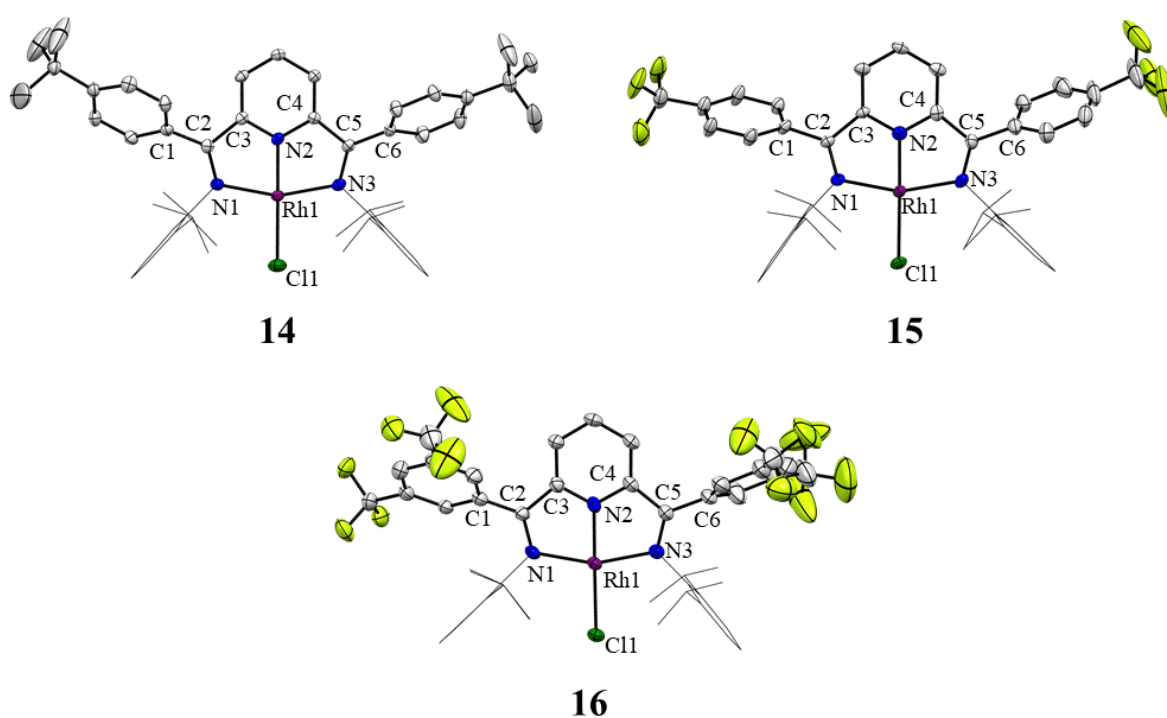


Abbildung 59: ORTEP-Darstellung der Molekülstrukturen der Chlorido-Komplexe **14** (oben, links), **15** (oben, rechts) und **16** (unten). Die Wasserstoffatome wurden zur übersichtlicheren Darstellung nicht abgebildet. Die 2,6-Diisopropylphenyl-Reste wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit als Drahtmodell dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet (C = ●, N = ●, F = ●, Rh = ●, Cl = ●).

In Tabelle 8 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie der WIEGHARDT-Parameter Δ der Chlorido-Komplexe aufgeführt. Der Parameter Δ ist ein diagnostisches Hilfsmittel, um den Reduktionszustand des PDI-Liganden, der vom neutralem PDI- bis zu PDI^{4-} -Liganden reicht, auf der Grundlage seiner Bindungsmetriken zu bestimmen.^[38]

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie der WIEGHARDT-Parameter Δ der Chlorido-Komplexe **14** – **16**. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.^[38]

Bindung/Winkel	14 [Å/°]	15 [Å/°]	16 [Å/°]
Rh1-Cl1	2.303(1)	2.309(2)	2.313(1)
Rh1-N2	1.883(3)	1.989(6)	1.907(5)
Rh1-N1	2.035(3)	2.026(4)	2.037(5)
Rh1-N3	2.046(3)	2.026(4)	2.028(5)
N1-C2	1.314(5)	1.318(9)	1.301(8)
N3-C5	1.324(5)	1.311(9)	1.310(7)
C1-C2	1.491(5)	1.493(9)	1.495(9)
C2-C3	1.461(5)	1.459(8)	1.458(8)
N2-C3	1.368(5)	1.364(7)	1.357(8)
N2-C4	1.375(4)	1.364(7)	1.357(6)
C4-C5	1.456(5)	1.463(8)	1.453(8)
C5-C6	1.476(5)	1.491(9)	1.485(7)
N1-Rh1-Cl1	100.87(8)	100.3(2)	99.7(1)
N1-Rh1-N2	78.9(1)	79.7(2)	79.7(2)
N2-Rh1-N3	79.8(1)	79.8(2)	79.2(2)
N3-Rh1-Cl1	100.42(8)	100.5(2)	101.3(1)
Cl1-Rh1-N2	178.87(9)	176.6(2)	175.9(2)
N1-Rh1-N3	158.6(1)	159.1(2)	158.8(2)
Δ	0.113	0.122	0.124

Die Winkel zwischen den Ligatortomen des Rhodiums von Komplex **14** – **16** zeigen hier Summen von 359.9°, 360.3° und 359.9°. Der Winkel N1-Rh1-N3 zeigt Werte kleiner als 180°, woraus folgt, dass das Rhodium-Zentrum aus der PDI-Tasche heraussteht und insgesamt eine verzerrt quadratisch-planare Koordinationsgeometrie einnimmt. Dies ist typisch für Rh(I)-PDI-Komplexe.^[53] Der Parameter Δ , welcher nach Gleichung (2) berechnet wird, liegt bei 0.113 Å bis 0.124 Å und entspricht bei allen Komplexen **14** – **16** einem neutralen PDI⁰-Liganden. Einfach reduzierte PDI¹-Liganden zeigen nach WIEGHARDT *et al.* einen Wert unter 0.1 Å für Rh(I)-PDI¹-Komplexe.^[38] Der Vergleich der Bindungslängen und -winkel aus Tabelle 8 mit Rhodium-Chlorido-PDI-Komplexen aus der Literatur zeigt, dass sich die Rhodium-Bindungen in den üblichen Größenordnungen befinden.^[36, 46-47] In Kapitel 5.4.1 wird die Rh1-Cl1-Bindungslänge mit den strukturellen Daten aus der Literatur analysiert und eingeordnet.

5.2.2.2 Synthese des Methoxido-Komplexes **17** und des Hydroxido-Komplexes **18**

Der Methoxido-Komplex **17** wurde durch die Reaktion des Chlorido-Komplexes **14** mit Natriummethanolat in THF/Methanol (1:1) bei 60 °C über 15 Stunden erhalten. Es handelt sich um eine in der Literatur bekannte Syntheseweg.^[36, 47, 53, 145-146] Die Synthese wurde unter Verwendung einer höheren Temperatur von 60 °C durchgeführt.^[53] Die Synthese vom Hydroxido-Komplex **18** wurde analog zur Literatur durchgeführt.^[147] Dazu wurde Komplex **17** in THF gelöst und mit zwei Äquivalenten entgasten Wasser für 15 Stunden bei RT umgesetzt. Die Synthesen sind in Abbildung 60 dargestellt.

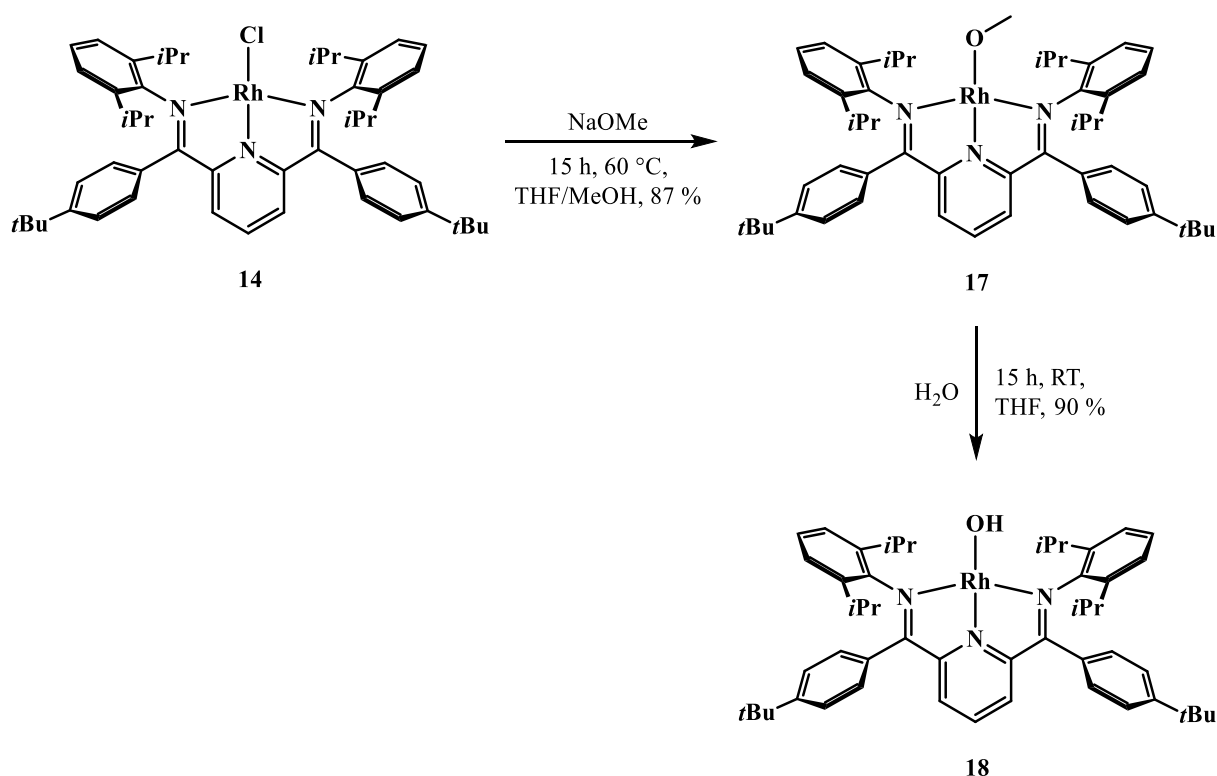


Abbildung 60: Synthese des Methoxido-Komplexes **17** und des Hydroxido-Komplexes **18**.

Nach der Reaktion von **14** mit Natriummethanolat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Toluol extrahiert und über Kieselgur (Celite® 545) filtriert. Es konnten gute Ausbeuten von 87 % erzielt werden. Außerdem konnte eine Farbänderung von dunkelgrün nach dunkelblau beobachtet werden. Bei der Synthese von **18** konnte ein Farbumschlag von dunkelblau nach grün beobachtet werden. Nach 15 Stunden Reaktionszeit wurden alle volatilen Bestandteile des Reaktionsgemisches im Vakuum entfernt. Danach wurde der Komplex **18** als dunkelgrünes Pulver erhalten. Um den monodeutero Hydroxido-Komplex **18^D** zu erhalten, wurde die Synthese analog zu der Synthese von **18**, jedoch unter Verwendung von Deuteriumoxid anstatt von Wasser durchgeführt.

In den ^1H -NMR-Spektren von **17** und **18** sind scharfe Resonanzen zwischen 0 ppm und 9 ppm zu erkennen, sodass von diamagnetischen Komplexen ausgegangen werden kann (siehe Abbildung 61).

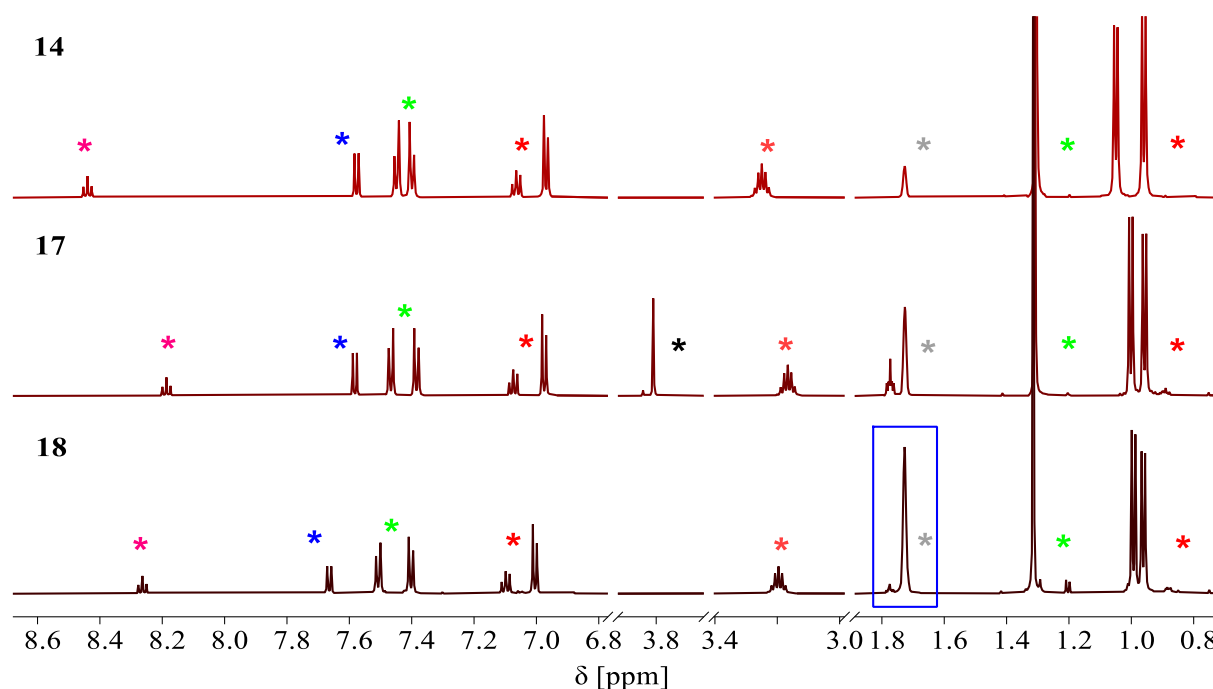


Abbildung 61: Ausgewählte Bereiche der ^1H -NMR-Spektren von Komplex **14**, **17** und **18** in $\text{THF-}d_8$ (*, 600 MHz). Es wurden Bereiche zwischen 1.8 ppm und 3.0 ppm, 3.4 ppm und 3.7 ppm und 3.9 ppm und 6.8 ppm aus Gründen der Übersichtlichkeit aus den Spektren entfernt (siehe Anhang, * = *para*-Pyridin-Proton, * = *meta*-Pyridin-Protonen, * = 2,6-Diisopropylphenyl-Protonen, * = 4-*tert*-Butylphenyl-Protonen, * = Methoxido-Protonen, * = Tetrahydrofuran).

Die Signale der *meta*-Pyridin-Protonen (*), 2,6-Diisopropylphenyl- (*) und der 4-*tert*-Butylphenyl-Gruppen (*) zeigen nur geringe Unterschiede (>0.1 ppm) der chemischen Verschiebung für Komplex **14**, **17** und **18**. Die Anzahl und die Multiplizität der Resonanzen der *meta*-Pyridin-Protonen (*) und 2,6-Diisopropylphenyl-Protonen (*) deuten bei beiden Komplexen **17** und **18** auf das Vorliegen einer C_{2v} -symmetrischen Struktur auf der Zeitskala des NMR-Experiments hin. Der größte Unterschied der chemischen Verschiebung ist anhand des *para*-Pyridin-Protons bei 8.44 ppm in **14**, 8.19 ppm in **17** und 8.27 ppm bei **18** zu erkennen. Maßgeblich ist hierfür der *trans*-Einfluss^[149] des eingeführten Liganden *trans* zu dem Pyridin-Stickstoffatom verantwortlich, sodass beispielsweise bei **17** am *para*-Pyridin-Proton eine abgeschirmtere Umgebung im Vergleich zu dem Chlorido-Komplex **14** entsteht. Im Vergleich zu Komplex **14** kommt bei Komplex **17** ein Signal bei 3.81 ppm mit einem Integral von drei für die Methyl-Gruppe des Methoxido-Liganden hinzu (*). Zusätzlich ist im ^1H , ^1H -NOESY-Spektrum ein Kreuzsignal zwischen diesem Singulett und den Dubletts der 2,6-Diisopropyl-Gruppen bei 0.96 und 1.00 ppm zu erkennen. Da der NOE-Effekt^[75] über den Raum ab 3 \AA stark abnimmt, ist das Kreuzsignal ein Indiz für die Koordination des Methoxido-Liganden an das

Rhodium-Zentrum. Bestätigt wurde die räumliche Nähe durch die Molekülstruktur, bei der diese Protonengruppen ca. 2.5 Å voneinander entfernt sind. Außerdem stimmt die Verschiebung der Methoxido-Methyl-Gruppe gut mit den Daten vergleichbarer Komplexe aus der Literatur überein.^[36, 48] Im ¹H-NMR-Spektrum von **18** in Benzol-*d*₆ kommt bei 2.64 ppm auch eine neue Resonanz mit einer kleinen Kopplungskonstante von ²*J*(Rh,H) = 0.9 Hz hinzu, welche dem Proton des Hydroxyl-Liganden zugeordnet werden kann.^[53, 147] Um diese kleine Kopplungskonstante aus dem Spektrum zu erhalten, wurde dieses mit einer Exponential- und Gauß-Funktion multipliziert, sodass eine starke Linienverschmälerung erhalten wurde. Die Resonanz besitzt im ¹H,¹H-NOESY-Spektrum ein Kreuzsignal zu den Methyl-Gruppen der 2,6-Diisopropylphenyl-Gruppen, was zu erwarten war, da in der Molekülstruktur das Hydroxyl-Proton ca. 2.5 Å von diesen Gruppen entfernt ist.^[75] Im ¹H-NMR-Spektrum von Komplex **18^D** in Benzol-*d*₆ ist das Signal bei 2.64 ppm nicht vorhanden und kann somit sicher der Hydroxido-Gruppe bei **18** zugeordnet werden. Zusätzlich ist im ²H-NMR-Spektrum von **18^D** in Benzol ein breites Singulett bei 2.60 ppm zu erkennen, welches der deuterierten Hydroxyl-Gruppe zuzuordnen ist. In THF-*d*₈ hingegen kann einerseits eine große Differenz der Lösungsmittelresonanzen bei 1.73 ppm und 3.58 ppm erkannt werden und andererseits ist eine Schulter bei der Lösungsmittelresonanz bei 1.72 ppm zu erkennen (blauer Kasten in Abbildung 61). Zusätzlich zeigt diese Schulter ein Kreuzsignal zu den Methyl-Gruppen der 2,6-Diisopropylphenyl-Gruppen im ¹H,¹H-NOESY-Spektrum. So kann die Schulter bei 1.72 ppm im ¹H-NMR-Spektrum von **18** in THF-*d*₈ der Hydroxido-Gruppe zugeordnet werden, welche von der Resonanz des Lösungsmittels bei 1.73 ppm teilweise überlagert wird. Die chemischen Verschiebungen der charakteristischen Resonanzen sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten vergleichbarer Hydroxido-Komplexe.^[53, 147]

Der Vergleich der Protonen-entkoppelten ¹³C{¹H}-NMR-Spektren von Komplex **14**, **17** und **18** zeigt nur geringe Unterschiede der chemischen Verschiebungen (<2 ppm, siehe Anhang). Charakteristisch für **17** ist aber, dass ein neues Signal bei 59.2 ppm hinzugekommen ist. Dieses Signal hat im ¹H,¹³C-HSQC-Spektrum ein Kreuzsignal zum Singulett im ¹H-NMR-Spektrum bei 3.81 ppm. Demnach kann dieses neue Signal im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **17** dem Kohlenstoffatom der Methoxido-Einheit zugeordnet werden.^[36, 48]

Ein weiterer Beleg für das Vorliegen eines Hydroxido-Komplexes sind die IR-Spektren von Komplex **18** und **18^D**, welche in Abbildung 62 dargestellt sind.

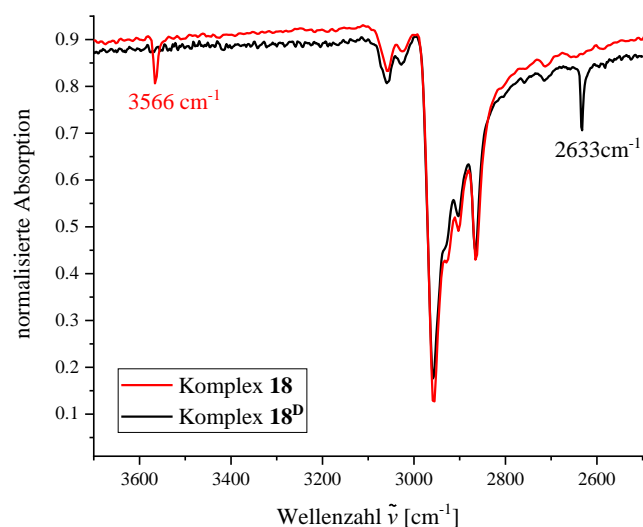


Abbildung 62: IR-Spektren von Komplex **18** (rot) und **18^D** (schwarz) im Bereich von 2500 cm⁻¹ bis 3700 cm⁻¹. Der typische Bereich für die OH-Schwingung von Rhodium(I)-Hydroxido-Komplexe liegt zwischen 3400 cm⁻¹ und 3700 cm⁻¹.^[150]

Der einzige Unterschied der IR-Spektren von **18** und **18^D** ist anhand von zwei Banden im oben abgebildeten Bereich zu erkennen. Im IR-Spektrum von Komplex **18** kann eine scharfe, aber schwache Bande bei 3566 cm⁻¹ und bei **18^D** bei 2633 cm⁻¹ beobachtet werden. Um den Isotopeneffekt abzuschätzen, kann Gleichung (6) verwendet werden.

$$\tilde{\nu}_{\text{OD}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{OH}}}{\mu_{\text{OD}}}} \tilde{\nu}_{\text{OH}} \quad (6)$$

Mit Gleichung (6) ergibt sich ein Wert von 2595 cm⁻¹. Dieser ist in guter Übereinstimmung mit der beobachteten und rotverschobenen Bande bei 2633 cm⁻¹. Folglich kann die Bande bei 3566 cm⁻¹ der OH-Schwingung in Komplex **18** zugeordnet werden.

Durch die Röntgenstrukturanalyse der Einkristalle von Komplex **17** und **18** konnten die Molekülstrukturen erhalten werden konnten, welche in Abbildung 63 dargestellt sind.

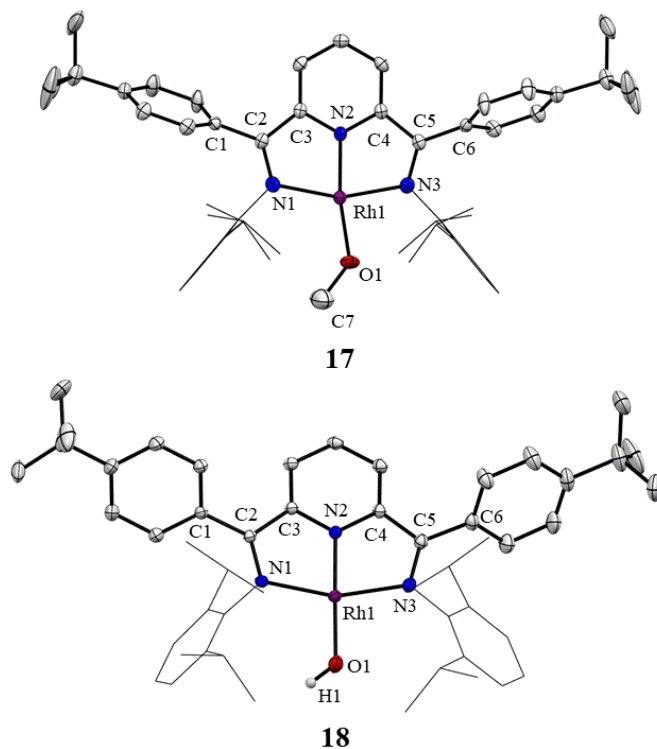


Abbildung 63: ORTEP-Darstellung der Molekülstrukturen des Methoxido-Komplexes **17** (oben) und des Hydroxido-Komplexes **18** (unten). Die Wasserstoffatome wurden zur übersichtlicheren Darstellung nicht abgebildet. Die 2,6-Diisopropylphenyl-Reste wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit als Drahtmodell dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet (C = ●, N = ●, Rh = ●, O = ●, H = ●).

Komplex **17** kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ und in der asymmetrischen Einheit befindet sich das halbe Komplexmolekül, wobei Rh1, N2 und das *para*-Kohlenstoffatom im Pyridin-Ring auf der speziellen Lage der c_2 -Achse liegen. Der Hydroxido-Komplex **18** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ und in der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Komplex-Molekül. In Tabelle 9 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel angegeben.

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie der WIEGHARDT-Parameter Δ von Komplex **17** und **18**. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.^[38]

Bindung/Winkel	17 [Å/°]	18 [Å/°]
Rh1-O1	1.943(4)	2.012(1)
Rh1-N2	1.889(3)	1.8875(9)
Rh1-N1	2.026(3)	2.0241(8)
Rh1-N3	2.026(3)	2.0448(8)
N1-C2	1.327(4)	1.325(1)
N3-C5	1.327(4)	1.324(1)
C1-C2	1.492(4)	1.480(1)
C2-C3	1.451(4)	1.453(1)
N2-C3	1.374(3)	1.371(1)
N2-C4	1.374(3)	1.368(1)
C4-C5	1.451(4)	1.449(1)
C5-C6	1.492(4)	1.487(1)
N1-Rh1-O1	91.51(19)	101.57(4)
N1-Rh1-N2	79.31(7)	79.34(4)
N2-Rh1-N3	79.31(7)	79.43(4)
N3-Rh1-O1	109.8(2)	99.65(4)
O1-Rh1-N2	170.14(15)	179.04(4)
N1-Rh1-N3	158.62(14)	158.69(4)
O1-C7/O1-H1	1.38(1)	0.8636(1)
C7-O1-Rh1/H1-O1-Rh1	134.0(5)	127.9(5)
Δ	0.100	0.104

Die Koordinationsgeometrien um das Rhodium-Zentrum von **17** und **18** zeigen die typischen Geometrien für Rh(I)-PDI-Komplexe mit Winkelsummen des Rh-Zentrums nahe 360° (359.9° und 359.9°) und einen Winkel N1-Rh1-N3 der nahe den 160° ist.^[53] Die Bindungslängen des PDI-Liganden zeigen Abweichungen innerhalb der Standardabweichungen beim Vergleich des Methoxido-Komplexes **17** und des Hydroxido-Komplexes **18**, was auch am Parameter Δ zu erkennen ist. Dieser liegt bei **17** bei 0.100 Å und bei **18** bei 0.104 Å, was einem neutralen PDI-Liganden entspricht.^[38]

Der Methoxido-Ligand von **17** koordiniert nicht symmetrisch, was an den Winkeln N1-Rh1-O1 und N3-Rh1-O1 zu sehen ist. Die Rhodium-Sauerstoff-Bindung Rh-O1 ist 1.942 Å lang und entspricht den Erwartungen.^[53] Der Winkel C7-O1-Rh1 ist mit 134.0° wesentlich größer als der zu erwartenden Winkel eines sp²-hybridisiertes Sauerstoffatom. In der Literatur sind keine strukturellen Daten von Rh(I)-Methoxido-PDI-Komplexe vorhanden. Ähnliche Ir(I)-Komplexe konnten von SCHÖFFEL und NÜCKEL im Festkörper charakterisiert werden.^[36, 146] Diese Komplexe unterscheiden sich hinsichtlich des Zentralatoms und des PDI-Liganden. Dieser PDI-Ligand besitzt an der Position der Ketimin-Einheit Methyl-Gruppen und am Imin-Stickstoffatom

2,6-Dimethylphenyl-Gruppen. Der Vergleich mit den beiden Ir(I)-Analoga zeigt Bindungslängen und -winkel, die sich nicht unterscheiden. Diese vergleichbaren Rh1-N2- und Rh1-O1-Bindungen sowie der große Rh1-O1-C7-Winkel lassen eine analoge Deutung der Bindungssituation des Methoxido-Liganden mit dem Rhodium-Zentrum im PDI-Liganden zu. Dort kommen π -Wechselwirkungen zwischen dem Methoxido-Sauerstoffatom und dem PDI-Liganden zu tragen, welche die 4-Elektronen-2-Zentren destabilisierenden Wechselwirkung des Methoxido-Sauerstoffatoms und des Metallorbitals stabilisieren. Dies ist bei quadratisch-planaren d^8 -konfigurierten Metallzentren ungewöhnlich, da diese keine energetisch geeigneten π -Akzeptororbitale besitzen.^[151] Allerdings konnte NÜCKEL anhand von DFT-Berechnungen zeigen, dass die abstoßenden Wechselwirkungen durch das π^* -Akzeptororbital des PDI-Liganden stabilisiert werden können, wenn die Methyl-Gruppe des Methoxido-Liganden innerhalb Pyridin-Ebene koordiniert.^[36] Dies trifft hier zu und ist gut am Torsionswinkel C7-O1-Rh1-N3 von 7.14° zu erkennen. Dadurch kommt es zu einer räumlichen Nähe der Methyl-Gruppe des Methoxido-Liganden und der 2,6-Diisopropylphenyl-Substituenten. Der Abstand des Zentroids des 2,6-Diisopropylphenyl-Ringes zu den Protonen des Methoxido-Liganden liegt bei 2.5 Å. SIEH beobachtete dies auch und mutmaßte auf eine Vergrößerung des Winkels C7-O1-Rh1 bedingt durch die sterische Abstoßung dieser Gruppen.^[53]

Aufgrund guter Strukturdaten von **18** konnte das Wasserstoffatom des Hydroxido-Liganden anhand in der Elektronendichtekarte lokalisiert werden. Verfeinert wurde unter Verwendung isotroper Temperaturfaktoren und einem festen Sauerstoff-Wasserstoff-Abstand. Die Bindungslängen und -winkel aus Tabelle 9 von Komplex **18** stimmen gut mit den Daten aus der Literatur für Rh(I)-Hydroxido-PDI-Komplexe überein.^[36, 53, 147] Die Komplexe aus der Literatur unterscheiden sich durch andere Substituenten an der Ketimin und Imin-Stickstoffatom-Position am PDI-Liganden. In Summe der spektroskopischen Daten kann von einer erfolgreichen Synthese des Hydroxido-Komplexes **18** gesprochen werden.

5.2.2.3 Synthese des kationischen THF-Komplexes **19**

Die Synthese von Komplex **19** wurde durch die Reaktion von Komplex **17** mit der kommerziell erhältlichen Supersäure Bis(trifluoromethansulfonyl)amid (HNTf₂) bei RT in THF durchgeführt. HNTf₂ erwies sich durch die einfache Verfügbarkeit und den guten Kristallisationsverhalten als zielführend im Gegensatz zu anderen Säuren wie [(Et₂O)₂(H)][Al(pftb)₄] oder [(Et₂O)₂(H)][BArF].^[28, 53, 146-147, 152]

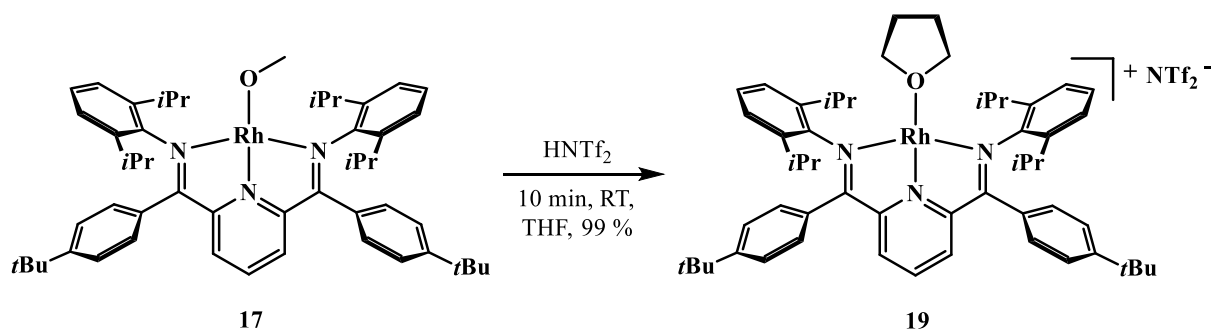


Abbildung 64: Synthese des THF-Komplexes **19**.

Hierfür wurden äquivalente Mengen der Edukte in THF gelöst und unter Rühren vereint. Es konnte ein Farbumschlag von dunkelblau nach gelbgrün beobachtet werden. Nach 10 Minuten Reaktionszeit wurden alle volatilen Bestandteile des Reaktionsgemisches im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in THF aufgenommen und mit Pentan überschichtet. Es wurden bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ dunkelgrüne Kristalle in quantitativen Ausbeuten erhalten.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der dunkelgrünen Kristalle von Komplex **19** in $\text{THF-}d_8$ zeigt zwischen 0 ppm und 9 ppm scharfe Resonanzen, sodass von einer diamagnetischen Spezies ausgegangen werden kann. Die Anzahl und die Multiplizität der Resonanzen der *meta*-Pyridin-Protonen und Isopropyl-Protonen bestätigen das Vorliegen einer C_{2v} -symmetrischen Struktur auf der Zeitskala des NMR-Experiments. Der Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Komplex **19** und Methoxido-Komplex **17** zeigt, dass das Singulett der Methoxido-Einheit bei 3.81 ppm nicht mehr detektiert wird. Zusätzlich sind zwei neue Multipletts bei 1.78 ppm und 3.62 ppm mit Integralen von 4 zu beobachten. Eine signifikante Änderung der chemischen Verschiebung ist beim Triplett des *para*-Pyridin-Protons zu identifizieren. Dieses verschiebt in das Tieffeld von 8.19 ppm in **17** zu 8.37 ppm in **19**, vermutlich aufgrund des *trans*-Einflusses.^[149]

Der Vergleich der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Komplex **17** und **19** zeigt kleine Unterschiede der chemischen Verschiebungen (siehe Anhang). Zu erwähnen ist aber das Verschwinden des Singuletts bei 59.2 ppm, welches bei Komplex **17** zur Methoxido-Einheit gehört. Außerdem ist im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **19** bei 121.3 ppm ein Quartett mit einer Kopplungskonstante $^1J(\text{C},\text{F}) = 323\text{ Hz}$ und im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei -79.8 ppm zu erkennen, welche dem $[\text{NTf}_2]$ -Anion zugeordnet werden können.^[153] Das Vorliegen eines scharfen Singuletts im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit kleinen Halbwertsbreiten von 1.5 Hz spricht für ein solvenssepariertes Ionenpaar auf der Zeitskala des NMR-Experiments bei RT.

Durch die Röntgenstrukturanalyse der Einkristalle konnte die Molekülstruktur von Komplex **19** bestimmt werden, welche in Abbildung 65 abgebildet ist.

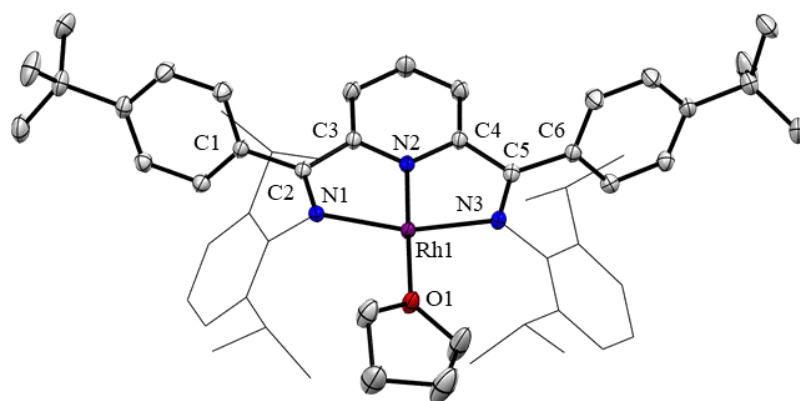


Abbildung 65: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des kationischen THF-Komplexes **19**. Die Wasserstoffatome, das [NTf₂]-Anion und die beiden kokristallisierten THF-Lösungsmittelmoleküle wurden zur übersichtlicheren Darstellung nicht abgebildet. Die 2,6-Diisopropylphenyl-Reste wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit als Drahtmodell dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet (C = ●, N = ●, Rh = ●, O = ●).

Komplex **19** kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca*. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Komplex-Molekül (siehe Abbildung 65), ein [NTf₂]-Anion und zwei kokristallisierte THF-Moleküle. In Tabelle 10 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel angegeben.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie der WIEGHARDT-Parameter Δ von Komplex **19**. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.^[38]

Bindung/ Winkel	19 [Å/°]	Bindung/ Winkel	19 [Å/°]	Bindung/ Winkel	19 [Å/°]
Rh1-O1	2.181(3)	C2-C3	1.460(3)	N2-Rh1-N3	78.59(6)
Rh1-N2	1.901(3)	N2-C3	1.364(3)	N3-Rh1-O1	101.96(6)
Rh1-N1	2.069(2)	N2-C4	1.361(2)	O1-Rh1-N2	176.52(7)
Rh1-N3	2.081(2)	C4-C5	1.456(3)	N1-Rh1-N3	157.03(6)
N1-C2	1.308(3)	C5-C6	1.487(3)	Δ	0.122
N3-C5	1.310(3)	N1-Rh1-O1	101.00(6)		
C1-C2	1.491(3)	N1-Rh1-N2	78.53(7)		

Die Winkel und die Bindungslängen des Rhodium-Zentrums von **19** zu dem PDI-Liganden unterscheiden sich nur geringfügig (innerhalb der Standardabweichungen) im Vergleich zu dem Chlorido-Komplex **14** und dem Methoxido-Komplex **17**. Auch hier ist die typische Koordinationsgeometrie für Rhodium-PDI-Komplexe zu erkennen (Winkelsumme am Rh-Zentrum nahe 360°, N1-Rh1-N3 \approx 160°).^[53] Der WIEGHARDT-Parameter Δ deutet mit einem Wert von 0.122 Å auf einen neutralen PDI-Liganden.^[38] Die Molekülstruktur von Komplex **19** zeigt eine gute Übereinstimmung der Winkel und Bindungslängen im Vergleich zu verzerrt quadratisch-planaren Rh(I)-PDI-Kationen mit assoziiertem THF-Molekül aus der Literatur.^[28, 46, 53, 146] Diese unterscheiden sich bezüglich der Substituenten an der Ketimin-Gruppe und in der 2,6-Position des 2,6-Diisopropylphenyl-Restes. Anhand der erhaltenen Struktur und den

spektroskopischen Daten kann von einer erfolgreichen Synthese des kationischen THF-Komplexes **19** gesprochen werden.

5.2.2.4 Synthese des Distickstoff-Komplexes **20**

Um den Distickstoff-Komplex **20** zu synthetisieren, muss der Chlorido-Komplex **14** reduziert werden. Cyclovoltammetrische Untersuchungen von **14** zeigen (siehe Kapitel 5.4.1), dass dieser das erste Reduktionspotential bei -1.87 V in THF besitzt (vs. Fc/Fc^+). Deswegen ist Natriumamalgam mit einem Reduktionspotential von -2.36 V ein geeignetes Reduktionsmittel.^[154] Der Chlorido-Komplex **14** wurde mit einem Überschuss an 0.5 %igem Natriumamalgam in Gegenwart einer N_2 -Atmosphäre in Toluol bei Raumtemperatur umgesetzt. Der Ansatz wurde für zwei Stunden im Ultraschallbad zur Reaktion gebracht, was in Abbildung 66 dargestellt ist.

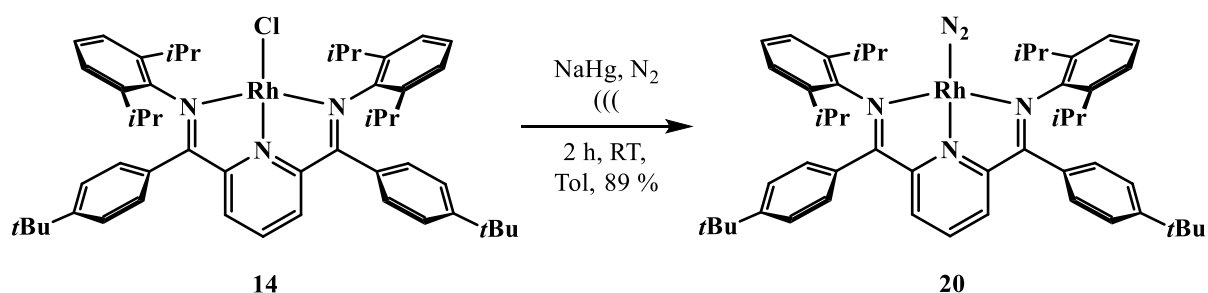


Abbildung 66: Synthese des Distickstoff-Komplexes **20**.

Es konnte ein Farbumschlag von dunkelgrün über violett nach rotbraun beobachtet werden. Nach Filtration über Kieselgur (Celite® 545) und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde **20** in guten Ausbeuten von 89 % erhalten. Die Reaktionsparameter wurden durch die Verwendung eines Ultraschallbades von den in der Literatur beschriebenen abgewandelt, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen.^[28, 48] Der analoge ^{15}N -markierte Komplex $\text{20}^{15\text{N}}$ wurde durch die Reaktion von Komplex **20** mit $^{15}\text{N}\equiv^{15}\text{N}$ -Stickstoff erhalten. Hierzu wurde Komplex **20** in Toluol vorgelegt, entgast und mit einem Überschuss an ^{15}N -Stickstoff umgesetzt. Durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung mit Pentan konnten bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ Kristalle erhalten werden, die geeignet für die Einkristallröntgenstrukturanalyse sind.

Im Vergleich zu dem ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **14** ist im Spektrum von Komplex **20** nur ein sehr breites Singulett bei 2.33 ppm zu identifizieren. Dies deutet auf eine paramagnetische Substanz hin, da diese durch schnelle Relaxationszeiten die Linienbreiten stark vergrößern.^[75] Bei paramagnetischen Substanzen kann die Anzahl an ungepaarten Elektronen n mit Hilfe der EVANS- und *spin-only*-Formel (Gleichung (7) und (8)) NMR-spektroskopisch ermittelt werden.^[155-156]

$$\chi_g = \frac{3\Delta f}{2\pi f m} + \chi_0 + \frac{\chi_0(d_0 - d_s)}{m} \quad (7)$$

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{797.7}{\sqrt{m^3 \text{Kmol}^{-1}}} \sqrt{T \chi_{\text{mol}}} = \sqrt{n(n+2)} \quad (8)$$

Hierbei ist Δf die Verschiebung auf die ungestörte Lösungsmittel-Resonanz. Daraus ergibt sich für Komplex **20** in THF- d_8 bei Raumtemperatur ein Wert von 0.80 ungepaarten Elektronen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert von einem ungepaarten Elektron. EPR-spektroskopische Experimente zur Untersuchung der elektronischen Struktur werden in Kapitel 5.5 behandelt.

Bei der Charakterisierung von Distickstoff-Komplexen sind Infrarot-spektroskopische Methoden wie IR- und Raman-Spektroskopie wichtig, da Distickstoff-Liganden charakteristische und starke Banden zeigen. Freier Distickstoff ist hierbei IR-inaktiv und Raman-aktiv. Die Banden für ^{14}N - und ^{15}N -Distickstoff liegen hier bei $\tilde{\nu}(^{14}\text{N}_2) = 2330 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}(^{15}\text{N}_2) = 2252 \text{ cm}^{-1}$.^[157] NÜCKEL konnte einen D_{2d} -symmetrischen verbrückenden Rh(I)- μ - η^1 : η^1 -Distickstoff-PDI-Komplex herstellen, welcher Raman-aktiv ($\tilde{\nu}(^{14}\text{N}_2) = 2059 \text{ cm}^{-1}$) und IR-inaktiv ist.^[147] Außerdem ist der terminale Rh(I)-Distickstoff-PDI-Komplexe von ŠUŠNJAR bekannt, welche Raman-inaktiv und IR-aktiv ($\tilde{\nu}(^{14}\text{N}_2) = 2139 \text{ cm}^{-1}$) ist.^[28] **20** zeigt keine Raman-Banden, also wurden IR-Spektren aufgenommen. In Abbildung 67 sind die IR-Spektren von Komplexen **20** und **20**^{15N} im charakteristischen Bereich dargestellt.

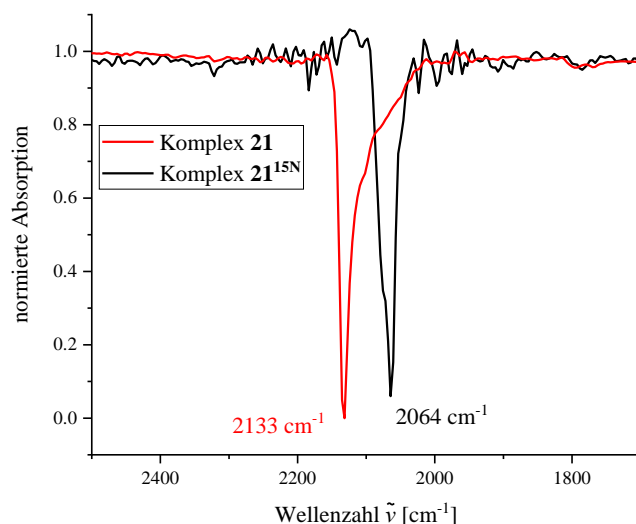


Abbildung 67: IR-Spektren von Komplex **20** und **20**^{15N} im Bereich von 1700 cm^{-1} bis 2500 cm^{-1} . Der charakteristische Bereich von Rhodium-Distickstoff-Komplexen mit *Pincer*-Liganden liegt zwischen 2000 cm^{-1} und 2200 cm^{-1} .^[157]

In den IR-Spektren ist gut zu erkennen, dass eine starke Bande bei 2133 cm^{-1} nach 2064 cm^{-1} rotverschoben ist. Der abgeschätzte Isotopeneffekt einer ^{15}N -Markierung anhand von Gleichung (6) liegt bei 2061 cm^{-1} , was sehr gut mit der beobachteten Bande bei 2064 cm^{-1} von $\mathbf{20}^{15\text{N}}$ übereinstimmt. Diese Wellenzahl ist auch in guter Übereinstimmung mit reduzierten Rh(I)-Distickstoff-PDI-Komplexen aus der Literatur, bei denen Substituenten an dem PDI-Liganden in Ketimin und in der 2,6-Position des 2,6-Diisopropylphenyl-Restes unterschiedlich sind.^[28, 48, 147] Die beobachtete Rotverschiebung im Vergleich zu freiem Distickstoff ist ein Indikator für eine hohe Elektronendichte am Rhodium-Zentrum, sodass es zu einer Rückbindung in die π^* -Orbitale des N_2 -Moleküls kommt.^[147]

Die Molekülstruktur wurde durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt. Komplex $\mathbf{20}$ kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$. In der asymmetrischen Einheit ist das halbe Molekül, da Rh1, N2, und das *para*-Kohlenstoffatom im Pyridin-Ring auf einer c_2 -Achse liegen. Das komplette Komplexfragment von $\mathbf{20}$ ist in Abbildung 68 dargestellt.

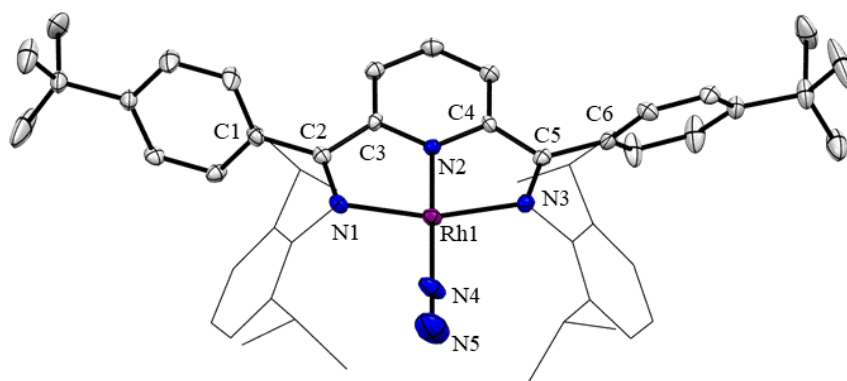


Abbildung 68: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Distickstoff-Komplexes $\mathbf{20}$. Die Wasserstoffatome wurden zur übersichtlicheren Darstellung nicht abgebildet. Die 2,6-Diisopropylphenyl-Reste wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit als Drahtmodell dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet (C = \bullet , N = \bullet , Rh = \bullet).

Mittels der Daten aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse kann das Vorliegen eines *end-on* Distickstoff-Komplexes bestätigt werden (siehe Abbildung 68). In Tabelle 11 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie der WIEGHARDT-Parameter Δ von Komplex $\mathbf{20}$ aufgeführt.^[38]

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie der WIEGHARDT-Parameter Δ von Komplex **20**. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.^[38]

Bindung/ Winkel	20 [Å/°]	Bindung/ Winkel	20 [Å/°]	Bindung/ Winkel	20 [Å/°]
Rh1-N4	1.945(4)	C2-C3	1.453(4)	N1-Rh1-N2	79.38(7)
Rh1-N2	1.915(4)	N2-C3	1.375(3)	N2-Rh1-N3	79.38(7)
Rh1-N1	2.010(3)	N2-C4	1.375(3)	N3-Rh1-N4	100.62(7)
Rh1-N3	2.010(3)	C4-C5	1.453(4)	N4-Rh1-N2	180.00(1)
N1-C2	1.339(4)	C5-C6	1.488(4)	N1-Rh1-N3	158.76(15)
N3-C5	1.339(4)	N4-N5	1.099(6)	Δ	0.096
C1-C2	1.488(4)	N1-Rh1-N4	100.62(7)		

Mit einer Winkelsumme von 360° am Rh-Zentrum und einem Winkel N1-Rh1-N3 der ungefähr bei 160° liegt, zeigt die Molekülstruktur von **20** die typische Koordinationsgeometrie für Rh(I)-PDI-Komplexe.^[53] Der WIEGHARDT-Parameter Δ liegt mit einem Wert von 0.096 \AA unter dem Wert von 0.100 \AA und deutet somit auf einen einfach reduzierten PDI-Liganden hin.^[38] Die Distickstoff-Bindung N4-N5 mit einer Länge von 1.099 \AA weist keine signifikante Längenänderung im Vergleich zum freien Distickstoff (1.075 \AA) auf.^[157] Der Vergleich der Struktur mit analogen Rh(I)-Distickstoff-PDI-Komplex mit Methyl-Gruppen in Ketimin-Position von ŠUŠN-JAR zeigt vernachlässigbare Abweichungen innerhalb der Standardabweichungen.^[28]

5.3 Darstellung und Untersuchung kationischer Rhodium(I) Pyridin-*N*-Oxid PDI-Komplexe

In diesem Kapitel werden die Synthesen und die Eigenschaften der kationischen Rhodium(I) Pyridin-*N*-oxid PDI-Komplexe behandelt und ihre Reaktivität wird thermolytisch und photolytisch untersucht.

5.3.1 Synthese kationischer Rhodium(I) Pyridin-*N*-oxid PDI-Komplexe

Die kationischen Pyridin-*N*-oxid-Komplexe **21** – **24** wurden durch die Reaktion des THF-Komplexes **18** mit den jeweiligen freien Pyridin-*N*-oxid-Derivaten erhalten (Abbildung 69).

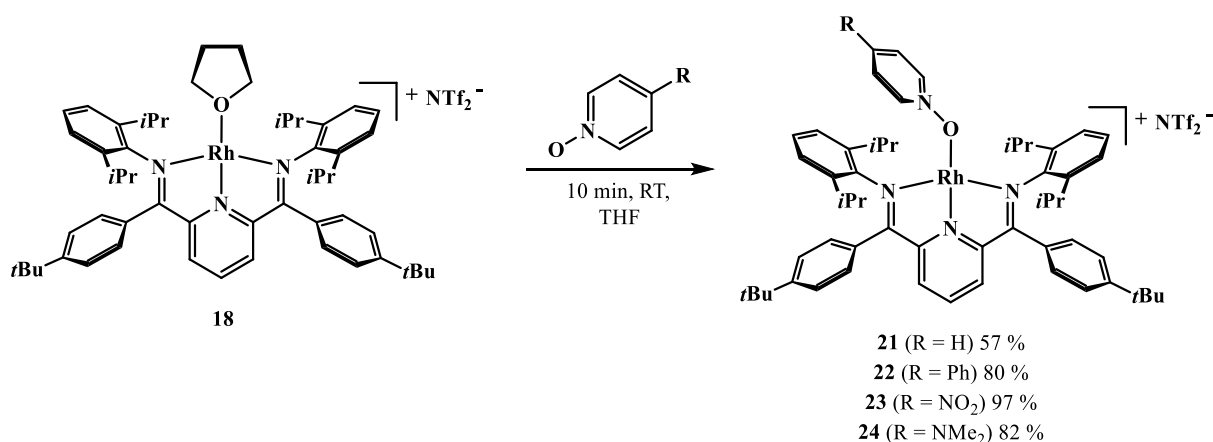


Abbildung 69: Synthese der Komplexe **21** – **24**.

Nach 10 Minuten Reaktionszeit äquimolarer Mengen der Edukte in THF wurde das Lösungsmittel bis auf ein Viertel im Vakuum reduziert und mit Pentan überschichtet. Dabei konnten keine Farbänderungen beobachtet werden. Nach 15 Stunden bei -35 °C konnten die Pyridin-*N*-oxid-Komplexe **21** – **24** in guten Ausbeuten von 57 % bis 97 % als dunkle Kristalle erhalten werden. Die Pyridin-*N*-oxid-Komplexe **21** – **24** sind in polaren Lösungsmitteln wie THF oder *ortho*-Difluorbenzol gut löslich und in apolaren Lösungsmitteln wie Hexan oder Pentan nicht löslich.

Die ¹H-NMR-Spektren von **21** – **24** zeigen scharfe Resonanzen im Bereich zwischen 0 ppm und 9 ppm, sodass auf diamagnetische Komplexe geschlossen werden. Anhand der ¹H-NMR-Spektren ist zu erkennen, dass sich die PDI-Ligandprotonen der Pyridin-*N*-oxid-Komplexe **21**, **22** und **24** gering voneinander unterscheiden (<0.3 ppm). Komplex **23** wurde in Chlorbenzol-*d*₅ gemessen, da dieser mit THF-*d*₈ reagiert (siehe unten), sodass die chemischen Verschiebungen der PDI-Ligandprotonen stärker abweichen. Im ¹H-NMR-Spektrum von Komplex **24** ist zusätzlich ein Singulett mit einem Integral von 6 bei 2.96 ppm zu erkennen. Dieses Singulett kann den Methyl-Protonen der Dimethylamino-Gruppe durch ein Kreuzsignal im ¹H,¹³C-

HSQC-Spektrum zu dem Singulett bei 39.9 ppm im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und mit der charakteristischen chemischen Verschiebungen in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zugeordnet werden.^[158] Neben den bereits erwähnten Resonanzen kommen zusätzliche Resonanzen der verschiedenen Pyridin-*N*-oxid-Derivate in den ^1H -NMR-Spektren im Bereich von 6.0 ppm bis 8.6 ppm hinzu, was in Abbildung 70 dargestellt ist.

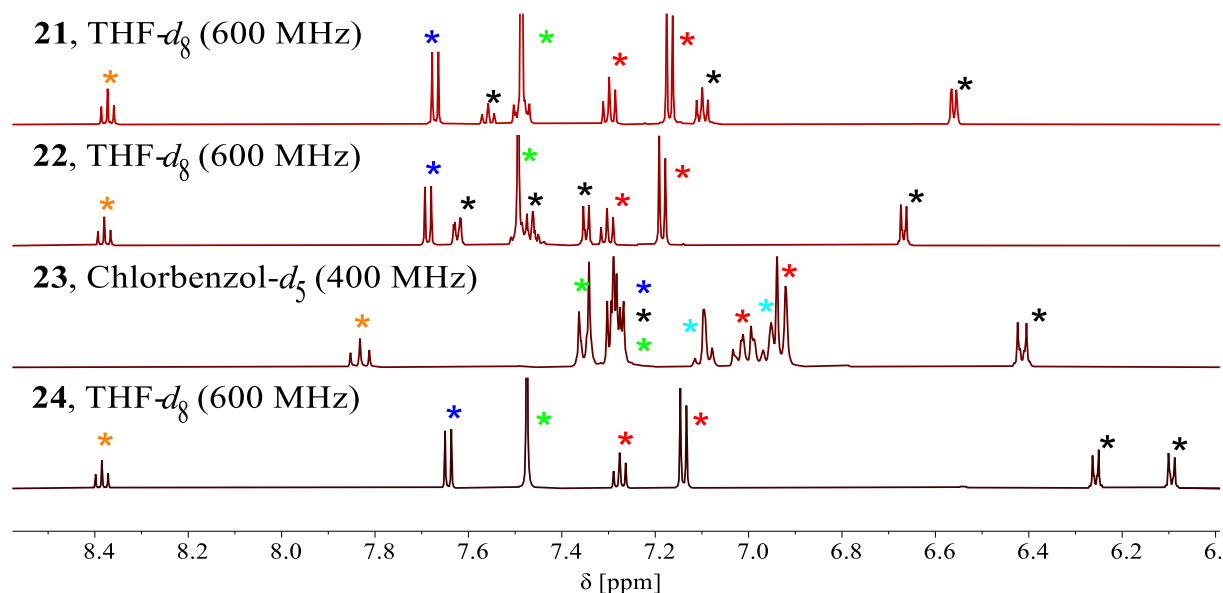


Abbildung 70: ^1H -NMR-Spektren der Pyridin-*N*-oxid-Komplexe **21** – **24** im Bereich von 6.0 ppm bis 8.6 ppm unter Angabe des verwendeten Lösungsmittels und Spektrometerfrequenz (* = *para*-Pyridin-Proton, * = *meta*-Pyridin-Protonen, * = 2,6-Diisopropylphenyl-Protonen, * = 4-*tert*-Butylphenyl-Protonen, * = Chlorbenzol, * = *N*-Oxid-Protonen).

Die Resonanzen der *para*- und *meta*-Pyridin-Protonen (*, *) bilden wie die aromatischen Protonen des 2,6-Diisopropylphenyl-Restes (*) ein Triplet und ein Dublett mit Verhältnissen von 1:2. Die aromatischen Resonanzen der 4-*tert*-Butylphenyl-Gruppe (*) sind als pseudo-Quartetts und pseudo-Singulett im ^1H -NMR-Spektrum zu erkennen. Außerdem kommen weitere Resonanzen für das jeweilige Pyridin-*N*-oxid-Derivat in den ^1H -NMR-Spektren der Pyridin-*N*-oxid-Komplexe **21** – **24** hinzu (*). Die Resonanzen der *meta*-Pyridin-Protonen (*) und der tertiären Isopropyl-Protonen bei 3.36 ppm bis 3.47 ppm der jeweiligen Komplexe **21** – **24** liegen als Dublett und als ein Septett vor, sodass auf eine C_{2v} -symmetrische Struktur der Ligandprotonenresonanzen auf der Zeitskala des ^1H -NMR-Experiments geschlossen werden kann. Mit Hilfe des ^1H , ^1H -NOESY-NMR-Experiments kann überprüft werden, ob die Pyridin-*N*-oxid-Derivate in Lösung am Rhodium-Zentrum koordinieren. In diesen Spektren ist zu erkennen, dass die 2,6-Pyridin-*N*-oxid-Protonen zwischen 6.2 ppm und 6.8 ppm ein Kreuzsignal zu einem Dublett der Methyl-Gruppen der 2,6-Diisopropyl-Substituenten des PDI-Liganden für **21** – **24** zeigen. Das heißt, dass die Gruppen innerhalb eines Abstandes von 3 Å auf der Zeitskala des NMR-

Experiments voneinander entfernt sind, was auf einen koordinierten Pyridin-*N*-oxid-Liganden schließen lässt. Diese Nähe der Substituenten kann auch durch die Molekülstrukturen, bestätigt werden, bei denen der Abstand dieser Gruppen innerhalb von 2.5 Å liegt (siehe unten).

Wird eine Lösung bestehend aus Kristallen von Pyridin-*N*-oxid-Komplex **23** in THF-*d*₈ im Bereich typischer Konzentrationen für das ¹H-NMR-Experiment von 0.01 mol·L⁻¹ NMR-spektroskopisch untersucht, kann eine Verdopplung der PDI-Proton-Signalsätze im Vergleich zu dem ¹H-NMR-Spektrum von **23** in Chlorbenzol-*d*₅ beobachtet werden. Im ¹H-NMR-Spektrum mit THF-*d*₈ können Signalsätze dem kationischen THF-Komplex **19** und dem freien 4-Nitropyridin-*N*-oxids zugeordnet werden. Dies deutet auf eine Substitutionsreaktion des 4-Nitropyridin-*N*-oxids gegen das NMR-Lösungsmittel THF-*d*₈ hin, dass in einem ca. 200-fachen Überschuss vorliegt. Die übrigen Signale entsprechen PDI-Ligandprotonen und zwei Dubletts, welche im ¹H, ¹H-COSY-Spektrum miteinander koppeln.^[75] Diese Signale können dem Pyridin-*N*-oxid-Komplex **23** in THF-*d*₈ zugeordnet werden. Auf Basis dieser Beobachtungen wurden weitere Substitutionsreaktionen der Pyridin-*N*-oxid-Derivate durchgeführt, welche in Abbildung 71 dargestellt sind.

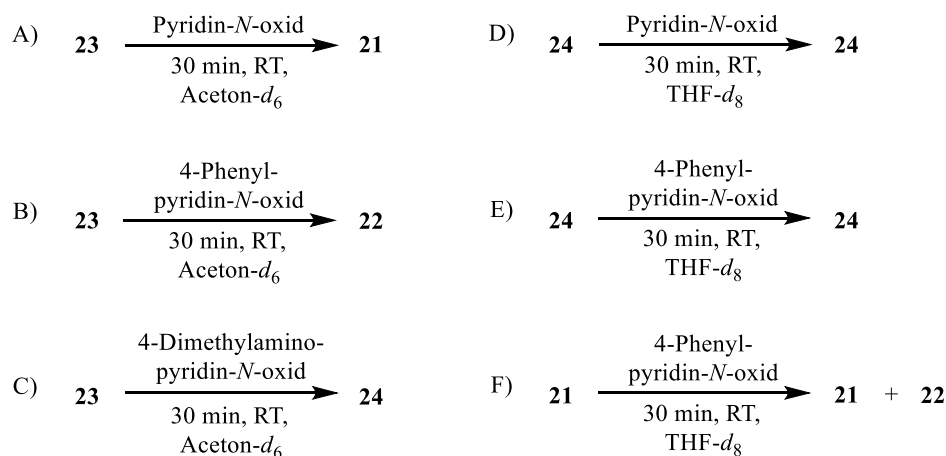


Abbildung 71: Austauschversuche der jeweiligen Pyridin-*N*-oxid-Derivate am Rhodium-Zentrum der Pyridin-*N*-oxid-Komplex **21** – **24**.

Anhand von A) bis C) ist zu erkennen, dass durch die Reaktion von Pyridin-*N*-oxid-Komplex **23** mit A) Pyridin-*N*-oxid, B) 4-Phenylpyridin-*N*-oxid und C) 4-Dimethylaminopyridin-*N*-oxid die jeweiligen Pyridin-*N*-oxid-Komplexe **21**, **22** und **24** entstehen. Werden gemäß D) Pyridin-*N*-oxid oder E) 4-Phenylpyridin-*N*-oxid zu Pyridin-*N*-oxid-Komplex **24** hinzugegeben, wird kein Austausch der Pyridin-*N*-oxid-Liganden beobachtet. Wird 4-Phenylpyridin-*N*-oxid zu Pyridin-*N*-oxid-Komplex **21** hinzugegeben, wird eine 1:1-Mischung aus Komplex **21** und **22** erhalten (F). Aus diesen Austauschversuchen kann abgeleitet werden, dass 4-Dimethylaminopyridin-*N*-oxid am stärksten im Vergleich mit den anderen Pyridin-*N*-oxid-Derivaten an das

Rhodium-Zentrum bindet. 4-Nitropyridin-*N*-oxid bindet am schwächsten und Pyridin-*N*-oxid und 4-Phenylpyridin-*N*-oxid mit vergleichbarer Stärke an das Rhodium-Zentrum. Dieses Austauschverhalten der *N*-Oxide war zu erwarten, da mit elektronenziehenden Substituenten in 4-Position die negative Ladung am Sauerstoff-Atom verringert wird und eine schwächere dative Hinbindung zum Rh(I)-Zentrum resultiert.

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **21** – **24** zeigen im Bereich von 15 ppm bis 45 ppm kleine Unterschiede unter 0.4 ppm der ^{13}C -Resonanzen des PDI-Liganden. Im Bereich von 105 ppm bis 175 ppm sind neben den neuen Resonanzen der jeweiligen Pyridin-*N*-oxid-Derivate kleine Unterschiede der Verschiebungen der PDI-Ligand-Kohlenstoffatome (<3 ppm) auszumachen. Zusätzlich ist in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **21** – **24** bei ca. 121 ppm ein Quartett mit einer Kopplungskonstante von $^1J(\text{C},\text{F}) = 322$ Hz und im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei -79.8 ppm zu erkennen, welches dem $[\text{NTf}_2]$ -Anion zugeordnet werden kann.^[153] Das Vorliegen eines scharfen Singuletts im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit kleinen Halbwertsbreiten (**21**: 1.8 Hz, **22**: 1.5 Hz, **23**: 2.6 Hz, **24**: 2.1 Hz) deutet auf solvensseparierte Ionenpaare der jeweiligen Komplexe auf der Zeitskala des NMR-Experiments.

Durch die erhaltenen Einkristalle der Komplexe **21** – **24** konnten die Molekülstrukturen mittels Kristallstrukturanalyse bestimmt werden. Hierbei kristallisiert **21** in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ und **22** – **24** in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$. In der asymmetrischen Einheit von Pyridin-*N*-oxid-Komplex **21** ist ein kationisches Komplexfragment und ein $[\text{NTf}_2]$ -Anion sowie ein kokristallisiertes Benzol-Molekül zu finden. Bei **22** ist ein kationisches Komplexfragment und ein $[\text{NTf}_2]$ -Anion sowie zwei kokristallisierte THF-Moleküle zu erkennen. Bei **23** ist ein kationisches Komplexfragment und ein $[\text{NTf}_2]$ -Anion sowie ein kokristallisiertes Toluol-Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur von Komplex **24** zeigt in der asymmetrischen Einheit ein kationisches Komplexfragment und ein $[\text{NTf}_2]$ -Anion sowie zwei kokristallisierte THF-Moleküle. Die kationischen Komplexfragmente sind in Abbildung 72 dargestellt.

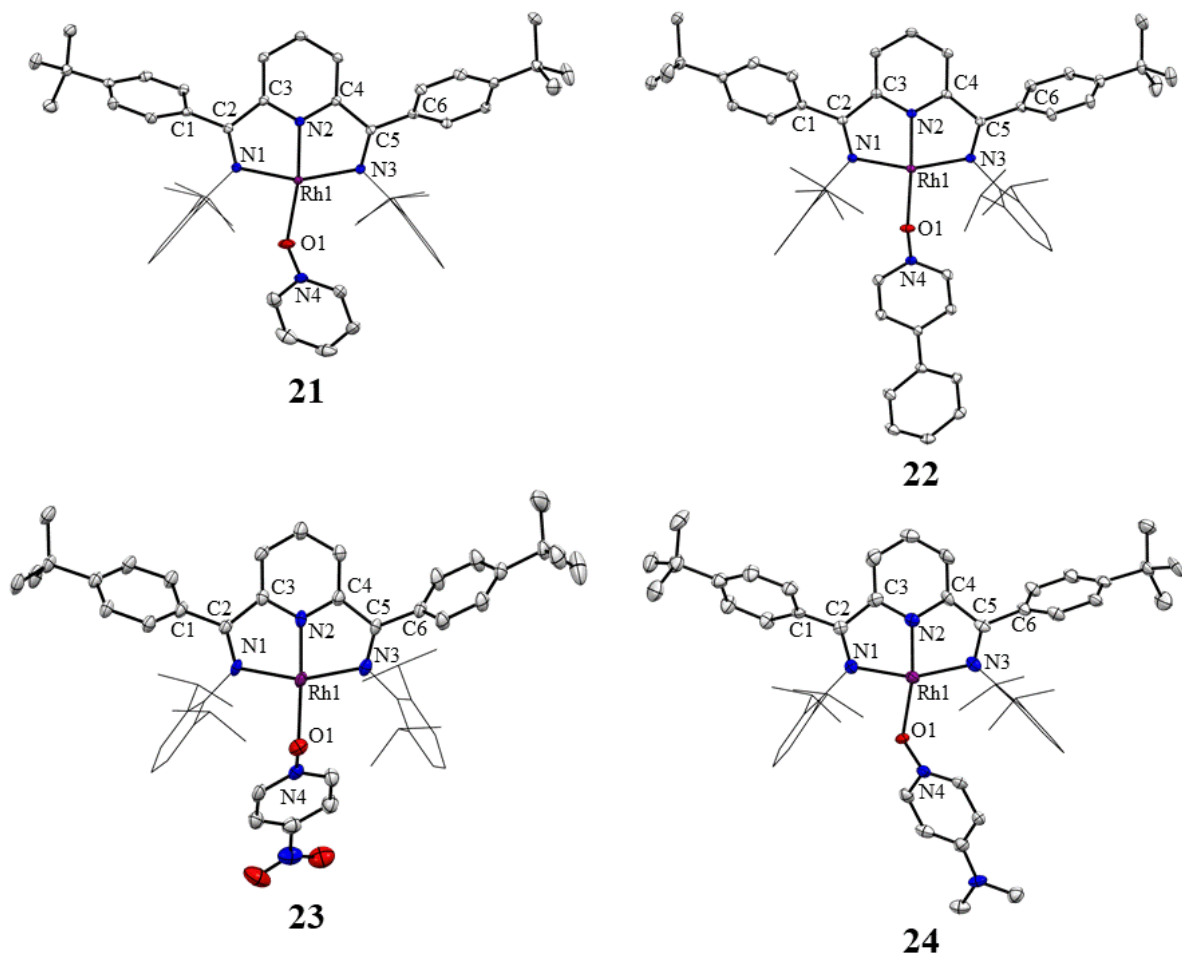


Abbildung 72: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Pyridin-*N*-oxid-Komplexe **21** (oben, links), **22** (oben, rechts), **23** (unten, links) und **24** (unten, rechts). Die Wasserstoffatome und die [NTf₂]-Anionen, sowie kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle wurden zur übersichtlicheren Darstellung nicht abgebildet. Die 2,6-Diisopropylphenyl-Reste wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit als Drahtmodell dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet (C = ●, N = ●, Rh = ●, O = ●).

Die Molekülstrukturen bestätigen die angenommene Konstitution der Komplexe **21** – **24**. Es liegt jeweils ein kationischer Rhodium-Komplex vor, bei dem sich ein Pyridin-*N*-oxid-Derivat über das Sauerstoffatom als Ligandatom in der Ligandosphäre des Rh-Zentrums befindet. Das Anion ist im Festkörper nicht an das Metallzentrum koordiniert. In Tabelle 12 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von den Komplexen **21** – **24** aufgeführt.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie der WIEGHARDT-Parameter Δ von den Komplexen **21** – **24**. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.^[38]

Bindung/Winkel	21 [Å/°]	22 [Å/°]	23 [Å/°]	24 [Å/°]
Rh1-O1	2.100(2)	2.100(1)	2.103(3)	2.039(6)
Rh1-N2	1.898(2)	1.890(1)	1.888(4)	1.882(7)
Rh1-N1	2.046(2)	2.022(1)	2.040(3)	2.036(4)
Rh1-N3	2.045(2)	2.039(1)	2.037(3)	2.044(5)
N1-C2	1.317(3)	1.317(2)	1.308(5)	1.325(9)
N3-C5	1.316(3)	1.316(2)	1.305(6)	1.31(1)
C1-C2	1.483(3)	1.483(2)	1.488(5)	1.468(7)
C2-C3	1.465(3)	1.467(2)	1.458(6)	1.46(1)
N2-C3	1.361(3)	1.367(2)	1.366(4)	1.371(7)
N2-C4	1.363(3)	1.363(2)	1.346(6)	1.373(9)
C4-C5	1.466(3)	1.470(2)	1.464(4)	1.443(8)
C5-C6	1.483(3)	1.483(2)	1.488(6)	1.488(9)
O1-N4	1.335(3)	1.340(2)	1.327(5)	1.364(8)
N1-Rh1-O1	91.62(7)	97.57(5)	98.3(1)	90.6(2)
N1-Rh1-N2	79.57(7)	79.70(5)	79.4(1)	79.6(2)
N2-Rh1-N3	78.65(7)	79.43(5)	79.1(1)	78.3(2)
N3-Rh1-O1	110.16(7)	103.33(5)	103.1(1)	111.5(2)
N2-Rh1-O1	170.72(7)	171.96(5)	175.3(1)	170.2(2)
N1-Rh1-N3	158.22(7)	159.06(5)	158.5(1)	157.9(2)
Rh1-O1-N4	134.9(1)	127.97(9)	125.5(2)	133.3(4)
Δ	0.126	0.128	0.130	0.107

Anhand der Winkel N1-Rh1-N3 ($\sim 160^\circ$) und den Winkelsummen von 360° am Rh-Zentrum ist die typische verzerrt quadratisch-planare Koordinationsgeometrie für Rh(I)-PDI-Komplexe zu beobachten.^[53] Der WIEGHARDT-Parameter Δ deutet mit Werten zwischen 0.107 \AA und 0.130 \AA auf einen neutralen PDI-Liganden hin.^[38] Die Bindungslängen der Rh1-O1-Bindung sind bei **21**, **22** und **23** mit Werten von $2.100(1) \text{ \AA}$, $2.100(1) \text{ \AA}$ und $2.103(3) \text{ \AA}$ nahezu gleichlang. Komplex **24** besitzt eine kürzere Rh1-O1-Bindungslänge von $2.039(6) \text{ \AA}$ und ist somit 0.06 \AA kürzer als die anderen Pyridin-*N*-oxid-Komplexe. Dies ist vermutlich darin begründet, dass es sich bei 4-Dimethylaminopyridin-*N*-oxid um ein sehr elektronenreiches *N*-Oxid handelt, sodass vermutlich die dative Hinbindung stärker im Vergleich zu den anderen Pyridin-*N*-oxid-Derivaten ist. Die Bindungslängen der O1-N4-Bindungen sind in Tabelle 13 zusammen mit Literaturdaten der freien Pyridin-*N*-oxid-Derivate aufgeführt.

Tabelle 13: Vergleich der O1-N4-Bindungslängen der Komplexe **21** – **24** mit den Literaturdaten der *N*-Oxid-Bindungslängen der freien Pyridin-*N*-oxid-Derivate im Festkörper. Zusätzlich ist die Differenz dieser beiden Bindungslängen aufgeführt.

	21 /-H [Å]	22 /-Ph [Å]	23 /-NO ₂ [Å]	24 /-NMe ₂ [Å]
Komplex	1.335(3)	1.340(2)	1.327(5)	1.364(8)
Freies <i>N</i> -Oxid	1.324(9) ^[159]	1.325(4) ^[160]	1.298(2) ^[161]	1.344(2) ^[162]
Differenz	0.011	0.015	0.029	0.02

Aus Tabelle 13 geht hervor, dass die jeweiligen O1-N4-Bindungslängen in den Komplexen **21** – **24** länger sind als die Bindungslängen der freien Pyridin-*N*-oxid-Derivate. Diese Vergrößerung könnte durch die Verringerung der Elektronendichte am negativ geladenen Sauerstoffatom durch die Koordination an das Metallzentrum bedingt sein, sodass Sauerstoff-Stickstoff-Bindung schwächer und auch länger wird.

In der Literatur sind neben dem TMANO-Komplex **XV** (Trimethylamin-*N*-oxid) von NÜCKEL und einem oktaedrischen Rh(III)-TMANO-Komplex von EXNOWITZ keine *N*-Oxid-Komplexe mit PDI-Liganden später Übergangsmetalle (Nebengruppen 8 bis 10) zu finden.^[147, 163] Von Komplex **XV** wurden röntgendiffraktometrische Daten in geringer Qualität erhalten, sodass ein Vergleich der Bindungslängen und -winkel nicht möglich ist. Wird vom PDI-Liganden abgesehen, können nur wenig Komplexe mit drei Stickstoff-Ligandatoromen gefunden werden. In Abbildung 73 sind einige nennenswerte *N*-Oxid-Komplexe dargestellt.

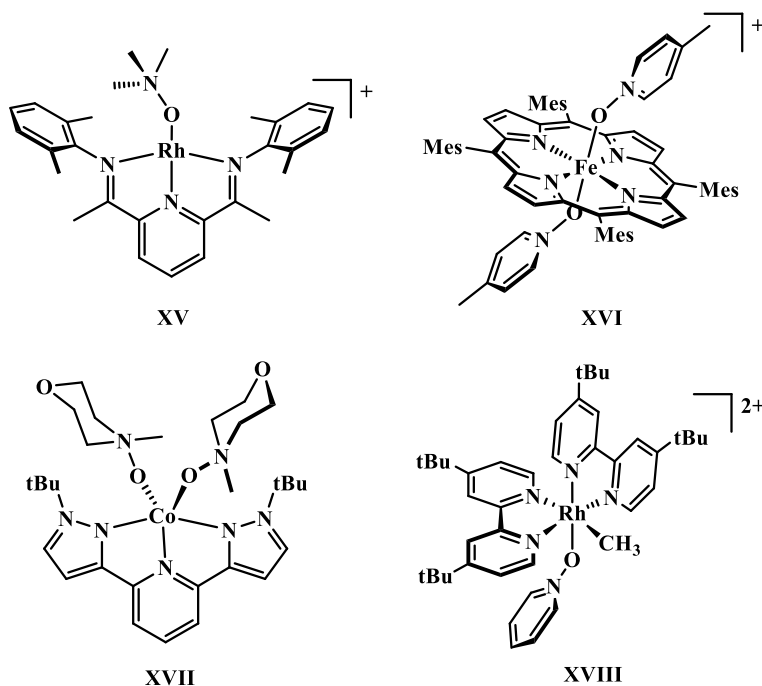


Abbildung 73: *N*-Oxid-Komplexe mit Stickstoff-Liganden aus der Literatur (Mes = Mesityl, tBu = *tert*-Butyl, Tp = HB(pyrazol-1-yl)₃).^[147, 164-166]

Eine kleine Serie bestehend aus drei Eisen(III)-Porphyrin-Komplexen wie **XVI** mit unterschiedlichen Pyridin-*N*-oxid-Liganden in axialer Position wurde von IDE *et al.* röntgendiffraktometrisch untersucht.^[164] Dort zeichnen sich die gleichen Trends wie bei **21** – **24** ab: Je elektronenreicher das *N*-Oxid ist, desto kürzer ist die Metall-Sauerstoff-Bindungslänge (vgl. Rh1-O1) und desto länger die Stickstoff-Sauerstoff-Bindungslänge (vgl. O1-N4). CAULTON *et al.* konnten einen Cobalt-*N*-oxid-Komplex mit zwei assoziierten *N*-Methylmorpholin-*N*-oxiden synthetisieren und röntgendiffraktometrisch untersuchen.^[165] Dort ist auch zu erkennen, dass die O1-N4-Bindungslänge durch die Koordination an das Metallzentrum länger im Vergleich zu dem freien *N*-Oxid geworden ist (1.383(3) Å im freien *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid und 1.409(3) Å/1.402(4) Å in **XVII**).^[167] CUNDARI und GUNNOE *et al.* konnten neben dem Rh(III)-Pyridin-*N*-oxid-Komplex **XVIII** auch einen verzerrt quadratisch-planaren Pt(II)-Pyridin-*N*-oxid-Komplex darstellen.^[166] Bei Letzteren besteht die Ligandssphäre aus einem 4,4-Di-*tert*-butyl-2,2-dipyridin, einem Phenyl-Liganden und dem Pyridin-*N*-oxid-Liganden. Dort beträgt die Pt1-O1-Bindungslänge 2.044(3) Å und die O1-N4-Bindungslänge 1.359(5) Å, was ähnlich zu den Komplexen **21** – **24** ist. Komplex **XVIII** zeigt Bindungslängen von 2.093(5) Å und 1.353(8) Å für die Rh1-O1- und O1-N4-Bindung, was vergleichbar mit den Bindungslängen von **21** ist. In Summe dieser ausgewählten Strukturen aus der Literatur kann gesagt werden, dass die Komplexe **21** – **24** typische Bindungslängen für die M1-O1- und O1-N4-Bindungen zeigen.

Resümierend kann gesagt werden, dass die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Pyridin-*N*-oxid-Komplexe **21** – **24** die erwarteten Unterschiede in den Eigenschaften und auch der Reaktivität des Ligandaustausches zeigen, welche auf die Substituenten am Pyridin-*N*-oxid zurückzuführen sind. Die Molekülstruktur und der Blick in die Literatur machen deutlich, dass es sich hier um neuartige Struktur motive handelt.

5.3.2 Untersuchung der Thermolyse kationischer Rhodium(I) Pyridin-*N*-oxid PDI-Komplexe

In diesem Kapitel werden die Pyridin-*N*-oxid-Komplexe **21** – **24** auf ihre thermische Stabilität untersucht. Durch erhöhte Temperatur soll die Sauerstoff-Stickstoff-Bindung gespalten und das Sauerstoffatom vollständig auf das Rhodium-Zentrum übertragen werden, um den entsprechenden oxidierten Rhodium-Oxo-Komplex **I** zu erhalten, was in Abbildung 74 dargestellt ist.

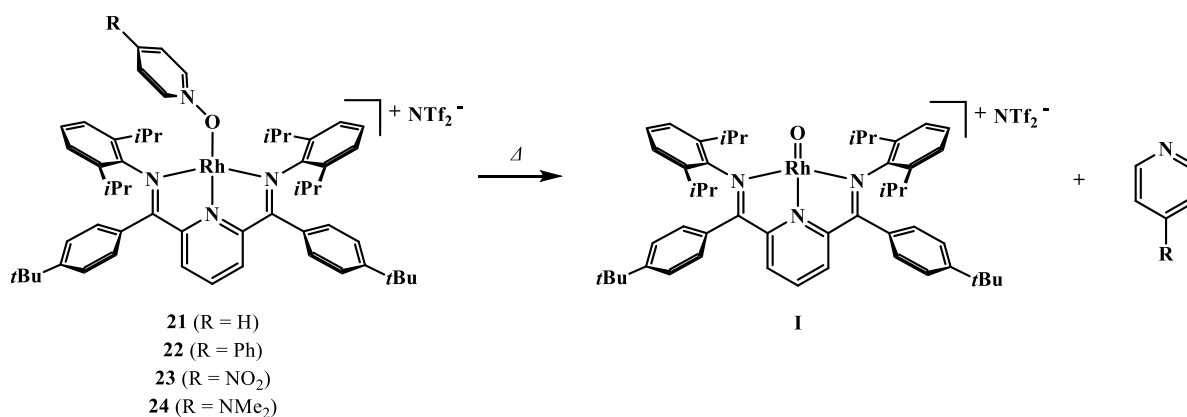


Abbildung 74: Thermolyse von **21** – **25** zu dem Rhodium-Oxo-Komplex **I** und den Pyridin-Derivaten.

Als Erstes wurden DSC-Messungen (dynamische Differenzkalorimetrie) durchgeführt. Mit diesen können Informationen über die auftretenden thermochemischen Prozesse erhalten werden. Die Ergebnisse aus den Messungen sind in Abbildung 75 dargestellt.

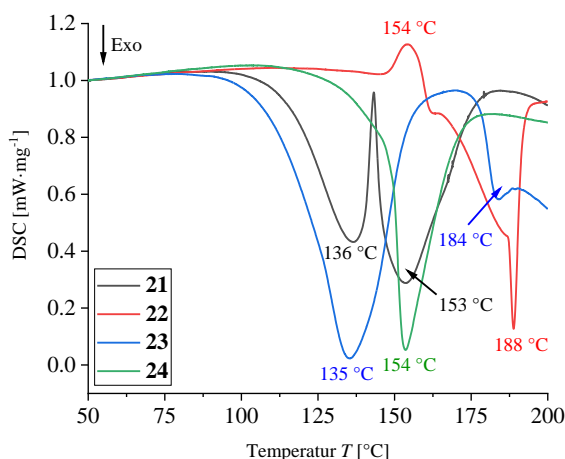


Abbildung 75: DSC-Diagramme der kationischen Pyridin-*N*-oxid-Komplexe **21** – **24** zwischen 50 °C und 200 °C unter Angabe der Temperatur der auftretenden Prozesse am Minimum.

Es ist zu erkennen, dass bei allen Komplexen zwischen 125 °C und 200 °C exotherme Prozesse stattfinden. Komplex **21** zeigt zwei scharf getrennte exotherme Prozesse bei 135 °C und 153 °C. Für Komplex **22** ist zusätzlich ein kleinerer endothermer Prozess bei 154 °C zu beobachten (roter Graph). Die Temperatur und die endotherme Eigenschaft dieses Prozesses

sowie die gute Übereinstimmung mit dem Schmelzpunkt von 4-Phenylpyridin-*N*-oxid (151 °C bis 152 °C), deuten auf freies 4-Phenylpyridin-*N*-oxid in der Probe von Komplex **22** hin.^[168-169] Bei Komplex **23** ist zu erkennen, dass der ersten exotherme Prozess bei 135 °C von einem weiteren exothermen Prozess bei 184 °C gefolgt wird (blauer Graph). Komplex **24** zeigt einen exothermen Prozess bei 154 °C (grüner Graph). Die einzelnen Prozesse und die dazugehörigen Energien sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Exo- und endotherme Prozesse der kationischen Pyridin-*N*-oxid-Komplexe **21** – **24** unter Angabe der dazugehörigen Temperatur zwischen 50 °C und 200 °C.

Komplex	Temperatur [°C]	Energie [kcal·mol ⁻¹]	Summe der exo. Energien [kcal·mol ⁻¹]
21	136	-5.2	-12.6
	153	-7.4	
22	154	1.5	-16.7
	188	-16.7	
23	135	-26.9	-
24	154	-18.0	-

Die exothermen Prozesse zeigen hier Werte von -12.6 kcal·mol⁻¹ bei **21** bis -26.9 kcal·mol⁻¹ bei **24**. Bei diesen Prozessen kann es sich um reversible oder irreversible Prozesse handeln, deswegen wurden weitere DSC-Messungen durchgeführt. Hierfür wurden die Proben von **21** – **24** in einem geschlossenen DSC-Tiegel von RT auf 200 °C geheizt und wieder auf RT abgekühlt (Abbildung 76, A). Danach wurden die Proben erneut mit gelochtem Tiegel auf 200 °C aufgeheizt (Abbildung 76, B).

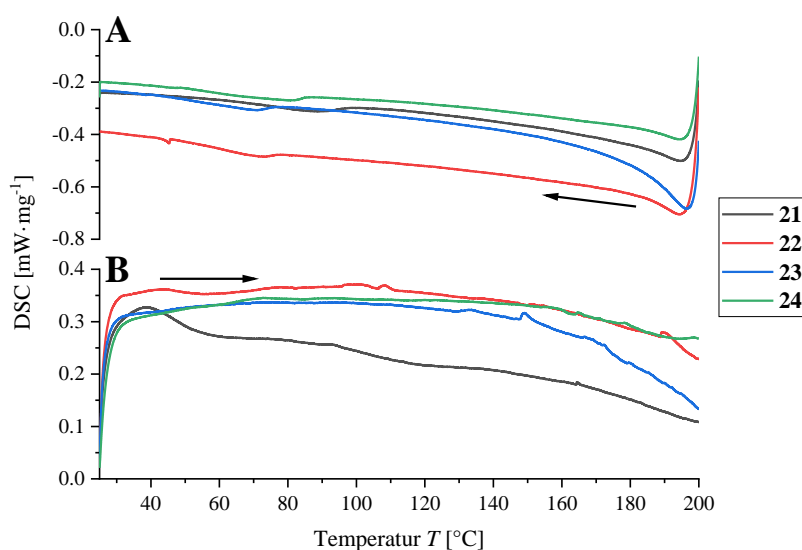


Abbildung 76: DSC-Diagramme von **21** – **24**. Abkühlen der Proben von 200 °C auf RT bei geschlossenen Tiegel (A) und erneutes Erhitzen des gelochten Tieglers von RT auf 200 °C (B).

Anhand der DSC-Diagramme in Abbildung 76 kann erkannt werden, dass beim Abkühlen (A) und beim erneuten Erhitzen (B) keine endothermen oder exothermen Prozesse stattfinden. Deshalb handelt es sich bei den exothermen Prozessen von **21** – **24**, dargestellt in Abbildung 75, um irreversible Prozesse.

Mit diesen ersten Informationen über die thermischen Eigenschaften der Komplexe **21** – **24** wurden als nächstes TG-MS-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 77 dargestellt.

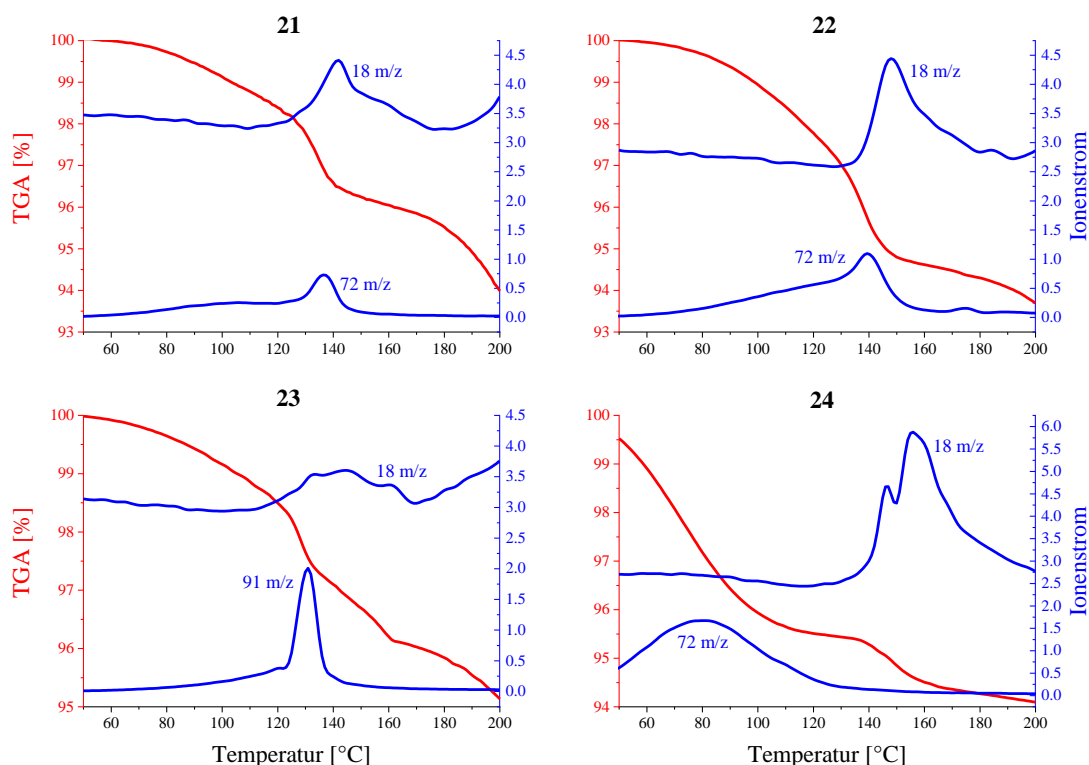


Abbildung 77: TG-MS-Diagramme der Pyridin-*N*-oxid-Komplexe **21** – **24** zwischen 50 °C und 200 °C unter Angabe der Ionenströme der Massen 18 m/z und 72 m/z bei **21**, **22** und **24**. Im Diagramm von Komplex **23** wurde der Ionenstrom der Masse 91 m/z dargestellt.

Im Temperaturbereich von 50 °C bis 200 °C ist anhand der TG-Diagramme zu erkennen, dass die Komplexe 5 % bis 6 % ihrer Masse verlieren. Dieser Massenverlust ist bei **21**, **22** und **24** maßgeblich durch zwei Prozesse bedingt. Einerseits durch die Freisetzung einer Substanz mit den Massenpeaks von 72 m/z, 71 m/z, 42 m/z, 41 m/z und 27 m/z und andererseits durch eine Substanz mit einem Massenpeak von 18 m/z. Erstere wird schon bei kleineren Temperaturen von 50 °C freigesetzt und Letztere ab 130 °C. Die Substanz mit dem Massenpeak von 72 m/z deutet auf das Freiwerden von kokristallisierten THF-Molekülen ($[\text{THF}]^+$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^+ \cong 72 \text{ m/z}$). Anders bei Komplex **23**, dort werden beim ersten Massenverlust die Massenpeaks 92 m/z, 91 m/z, 65 m/z, 52 m/z und 39 m/z detektiert, welche auf kokristallisierte Toluol-Moleküle

schließen lassen (Benzyl-Kation, $C_7H_7^+ \triangleq 91$ m/z). Die Detektion von THF- (**21**, **22**, **24**) und Toluol-Molekülen (**23**) ist zu erwarten, da in den asymmetrischen Einheiten der jeweiligen Kristallstrukturen THF- und Toluol-Moleküle beobachtet werden konnten. Beim zweiten Prozess wird eine Substanz mit einem Massenpeak von 18 m/z frei. Bei dem Massenpeak, der bei allen Komplexen ab 130 °C entsteht, handelt es sich vermutlich um H₂O. Die Lage des Massenverlustes, welcher mit dem Massenpeak 18 m/z assoziiert ist, der Komplexe **21** – **24** kann miteinander verglichen werden, was in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Bereich des Prozesses und Wendepunkt des Prozesses, welcher mit der Entwicklung von H₂O assoziiert ist auf Basis der TG-Diagramme der Pyridin-*N*-oxid-Komplexe **21** – **24**. Experimenteller Gewichtsverlust des jeweiligen Komplexes und theoretischer Gewichtsverlust auf Basis einer formalen Abspaltung eines H₂O-Moleküls.

	21	22	23	24
Anfang Prozess [°C]	124.1	126.9	118.8	132.6
Ende Prozess [°C]	145.2	133.7	164.5	191.5
Wendepunkt [°C]	135.5	138.8	133.2	148.8
Gewichtsverlust exp. [%]	-1.84	-2.57	-2.49	-1.24
Gewichtsverlust theo. [%]	-1.50	-1.41	-1.45	-1.45

In Tabelle 15 kann gut erkannt werden, dass die Lage der Wendepunkte bei **21** und **22** auf Basis der TG-Diagramme vergleichbar sind (135.5 °C und 138.8 °C), bei **23** niedriger (133.2 °C) und bei **24** höher (148.8 °C) sind. Außerdem besteht eine gute Übereinstimmung des experimentellen und theoretischen Gewichtsverlusts eines H₂O-Moleküls. Weiter fällt auf, dass elektronenreiche Substituenten in 4-Position am Pyridin-*N*-oxid-Liganden diesen Prozess erst bei höheren Temperaturen und elektronenarme Substituenten schon niedrigeren Temperaturen ermöglichen. Diese Reaktivität deckt sich mit den Erwartungen, dass elektronenarme Pyridin-*N*-oxide reaktivere Sauerstofftransfer-Reagenzien sind.^[170]

Ein Vergleich der thermochemischen Daten aus den DSC- und TGA-MS-Messungen ist in Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 16: Vergleich der Temperaturen des ersten exothermen Prozesses auf Basis der DSC-Messungen (T_{DSC}) und des Wendepunkts des Prozesses, welcher mit der Entwicklung von H₂O assoziiert ist, auf Basis der TGA-MS-Messungen (T_{TGA-MS}) der Pyridin-*N*-oxid-Komplexe **21** – **24**.

	21	22	23	24
T_{DSC} [°C]	136	188	135	154
T_{TGA-MS} [°C]	136	139	133	149

Der Vergleich der Temperaturen von **21**, **23** und **24** aus Tabelle 16 zeigt, dass die jeweiligen Prozesse aus den DSC- und TGA-Messungen bei ca. den gleichen Temperaturen ($\Delta T \leq 5$ °C)

stattfinden. Bei **23** ist ein Unterschied von 49 °C zu beobachten. Aufgrund dieser guten Übereinstimmung bei **22**, **21** und **24** kann gesagt werden, dass die exothermen Prozesse mit der Entwicklung von H₂O assoziiert sind.

Als Nächstes wurden die Pyridin-*N*-oxid-Komplexe **21** – **24** im Feststoff und in Lösung thermolysiert, um die entstehenden Produkte zu identifizieren. Für die Thermolyse im Feststoff wurden 10 mg bis 40 mg des jeweiligen Komplexes in einem SCHLENK-Rohr vorgelegt und für eine Stunde thermolysiert, was in Abbildung 78 abgebildet ist.

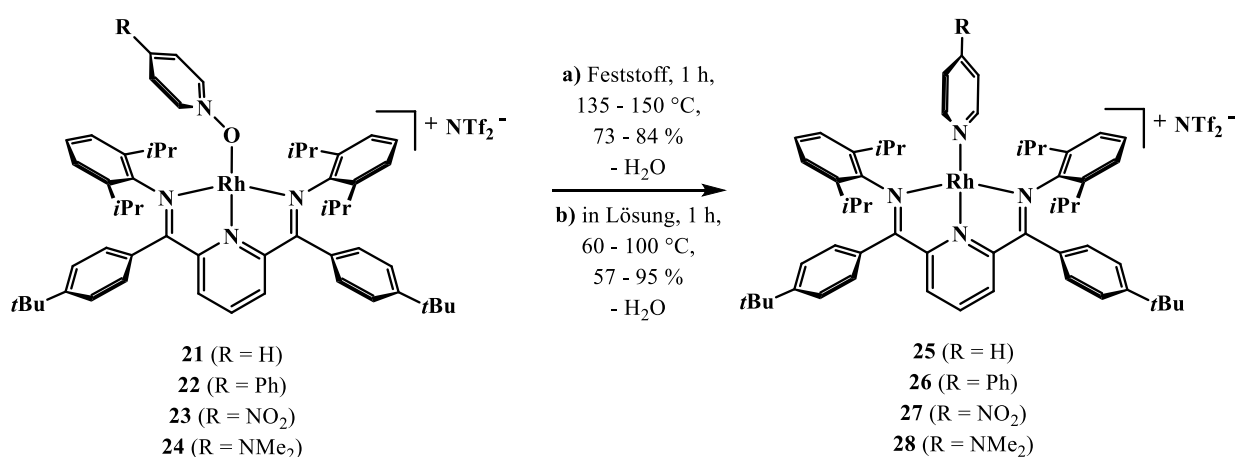


Abbildung 78: Thermolyse der Pyridin-*N*-oxid-Komplexe **21** – **24** im Feststoff und in Lösung für eine Stunde.

Nach der Reaktionszeit wurde der Feststoff auf RT abgekühlt, in THF-*d*₈ aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Die erhaltenen Verbindungen können den entsprechenden Pyridin-Komplexen **25** – **28** zugeordnet werden. Im Fall der Pyridin-Komplexe **25**, **26** und **28** wurden unabhängige Synthesen auf Basis von **19** durchgeführt, um die Ergebnisse aus den Thermolysen zu bestätigen. Komplex **27** wurde durch die Thermolyse von **23** isoliert. Die Synthesen und Eigenschaften von **25** – **28** sind im Kapitel 5.3.4 beschrieben. Außerdem können in den ¹H-NMR-Spektren der thermolysierten Proben, kleine Signalintensitäten von freiem H₂O anhand der chemischen Verschiebung erkannt werden, was in Übereinstimmung der TG-MS-Daten ist. Es konnten Ausbeuten von **25** – **28** von 77 %, 76 %, 73 % und 84 % erhalten werden. Um zu überprüfen, ob die Solvatisierung des thermolysierten Feststoffes eine Folgereaktion auslöst, wurde Komplex **22** unter den oben genannten Parameter thermolysiert. Danach wurde ein ATR-IR-Spektrum aufgenommen, der Feststoff in THF gelöst, das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und erneut ein ATR-IR-Spektrum aufgenommen. Die beiden IR-Spektren vor und nach der Solvatisation in THF sind deckungsgleich, sodass gesagt werden kann, dass die Solvatisierung der Feststoffe keine weitere Reaktion auslöst (siehe Anhang).

Anschließend wurde die Thermolyse der Pyridin-*N*-oxid-Komplexe **21** – **24** in Lösung untersucht. Hierfür wurden die Komplexe **21** – **24** in Toluol vorgelegt und für 15 Stunden bei 110 °C thermolysiert, bei dem die Komplexe **25** – **28** in Ausbeuten von 57 %, 60 %, 95 % und 64 % erhalten wurden. Weiter wurde Pyridin-*N*-oxid-Komplex **21** in Toluol-*d*₈ und Komplex **22** und **24** in THF-*d*₈ gelöst, da **22** und **24** geringe Löslichkeiten in Benzol-*d*₆ und Toluol-*d*₈ zeigten. Komplex **23** wurde in Chlorbenzol-*d*₅ gelöst, aufgrund der schlechten Löslichkeit in Benzol-*d*₆ und Toluol-*d*₈ und der Reaktivität bezüglich THF-*d*₈. Bei einer Stunde Reaktionszeit und Temperaturen zwischen 60 °C und 90 °C wurde eine Reaktion der Pyridin-*N*-oxid-Komplexe **21** – **24** zu **25** – **28** beobachtet. Anhand der *para*-Pyridin-Protonintegrale der PDI-Liganden von **21** – **28** kann ein Umsatz mittels der ¹H-NMR-Spektren mit unvollständigem Reaktionsumsatz abgeschätzt werden (vorletzte Spalte, Tabelle 17). In den ¹H-NMR-Spektren der Thermolysen von **21**, **22** und **24** konnte zusätzlich ein Singulett bei 2.48 ppm in THF-*d*₈ und in Toluol-*d*₈ bei 0.41 ppm detektiert werden. Die Resonanzen deuten anhand der chemischen Verschiebung auf freies H₂O.^[171] Das Integral dieser Resonanz wurde mit dem Integral des *para*-Pyridin-Protons des PDI-Liganden der Pyridin-Komplexe **25**, **26** und **28** verglichen. So kann festgestellt werden, wie viele Äquivalente H₂O zum jeweiligen Pyridin-Komplex entstanden sind (letzte Spalte, Tabelle 17). Bei **23** in Chlorbenzol-*d*₅ konnte dies nicht beobachtet werden, da die Resonanz von freiem H₂O von den Ligand-Signalen überlagert wird. Die Ergebnisse sind Tabelle 17 in zusammengefasst.

Tabelle 17: Aufführung der Lösungsmittel, Reaktionszeiten, Temperaturen, Umsätze und die entstehenden Äquivalente an H₂O bei 100 % Umsatz der Thermolysen von **21** – **24** in Lösung.

Komplex	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Umsatz [%]	Äquiv. H ₂ O bei 100 % Umsatz
21	Toluol- <i>d</i> ₈	80	33	0.7
22	THF- <i>d</i> ₈	80	16	0.5
23	Chlorbenzol- <i>d</i> ₅	60	8	-
24	THF- <i>d</i> ₈	90	16	0.8

Anhand der Temperaturen, bei der eine Reaktion der Pyridin-*N*-oxid-Komplexe **21** – **24** einsetzt, kann erkannt werden, dass elektronenreiche Pyridin-*N*-oxide höhere Temperaturen für eine Reaktion benötigen, was sich mit den Ergebnissen aus den TGA-MS-Messungen deckt. Es ist zu erwähnen, dass die Reaktionen nicht ohne weitere Nebenprodukte ablaufen. Neben den ¹H-NMR-Signalen der Hauptprodukte **25** – **28** und den Signalen von freiem H₂O sind weitere Signale kleiner Intensität im ¹H-NMR-Spektrum zwischen -2 ppm und 9 ppm zu erkennen. Mit einem internen Standard (*para*-Trifluoromethylanisol) wurde die Ausbeute der Thermolysen

von **21** in THF-*d*₈ bestimmt. Dort kann eine Ausbeute von 56 % nach 32 Stunden bei 80 °C und vollem Umsatz bestimmt werden, was bedeutet, dass während der Thermolyse 44 % Nebenprodukte entstehen. Diese Nebenprodukte konnten durch die ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen nicht identifiziert werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei der Thermolyse der kationischen Pyridin-*N*-oxid-Komplexe **21** – **24** die analogen Pyridin-Komplexe **25** – **28** und H₂O als identifizierte Produkte entstehen. In Lösung und im Feststoff ist der Trend zu erkennen, dass elektronenarmen Substituenten am Pyridin-*N*-oxid die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen und bei elektronenreichen Substituenten die Reaktion bei höheren Temperaturen ermöglichen. Dieser thermische Trend ist erklärbar durch die größere Reaktivität der elektronenarmen Pyridin-*N*-oxide als Sauerstofftransfer-Reagenzien.^[170]

In der Literatur wurde eine erfolgreiche Oxo-Komplexsynthese über *N*-Oxide veröffentlicht, bei der ein Oxo-Komplex isoliert werden konnte.^[172] Hierbei wurde bei RT ein high-spin Eisen(I)-Distickstoff-Komplex mit *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid oder Pyridin-*N*-Oxid umgesetzt, um einen kationischen Eisen(III)-Oxo-Komplex zu erhalten. Neben diesem Beispiel gibt es Reaktivitätsuntersuchungen eines Rhodium(III)-Hyrido-Komplexes mit einem PNP-Liganden, welcher mit einem 0.6-fachen Überschuss an Pyridin-*N*-oxid in Benzol-*d*₆ umgesetzt wurde. Nach zehn Minuten bei RT wurde eine Mischung aus dem entsprechenden Pyridin-Komplex und dem Hydroxido-Komplex erhalten.^[173] Versuche einen potentiellen intermediär entstehenden Oxo-Komplex zu charakterisieren, wurden nicht durchgeführt. Eine ähnliche Reaktivität, wie die hier beschriebene, konnten TEMPLETON *et al.* für einen kationischen Iridium(I)-Komplex beobachten.^[174] In Abbildung 79 ist eine Übersicht der Ergebnisse von TEMPLETON *et al.* dargestellt.

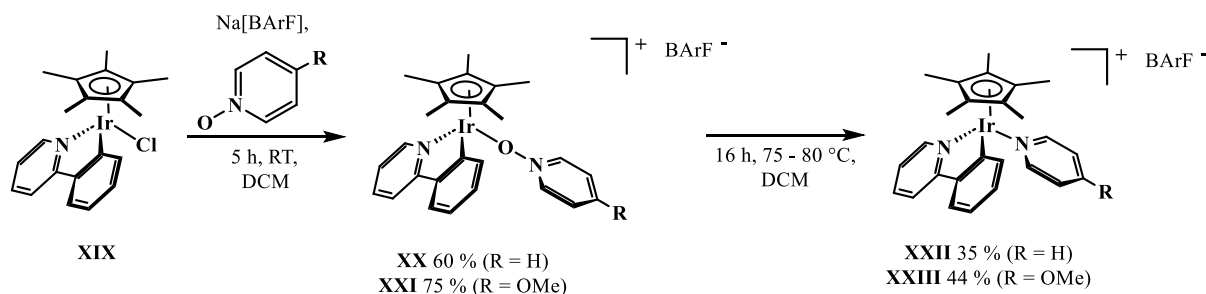


Abbildung 79: Synthese und Thermolyse der kationischen Pyridin-*N*-oxid-Iridium(I)-Komplexe **XX** und **XXI** und Bildung der entsprechenden Pyridin-Komplexe **XXII** und **XXIII** von TEMPLETON *et al.*^[174]

Die kationischen Pyridin-*N*-oxid-Iridium(I)-Komplexe **XX** und **XXI** wurden durch Chlorid-Abstraktion von **XIX** in Gegenwart des entsprechenden Pyridin-*N*-oxid-Derivats erhalten. Werden **XX** und **XXI** in DCM thermolysiert, entstehen die Pyridin-Komplexe **XXII** und **XXIII**.

Die Thermolysen zeigen, dass **XX** sich schon bei geringeren Temperaturen im Unterschied zu **XXI** thermolysieren ließ, was in Übereinstimmung zu den hier gemachten Beobachtungen bezüglich elektronenreicher Pyridin-*N*-oxid-Derivate ist. Außerdem wurde versucht, den analogen 4-Nitropyridin-*N*-oxid-Iridium(I)-Komplex zu **XX** und **XXI** herzustellen, was nicht erfolgreich war, da sofortige Zersetzung beobachtet wurde. Die höhere Reaktivität des OAT-Reagens 4-Nitropyridin-*N*-oxid deckt sich auch mit den hier gemachten Beobachtungen. TEMPLETON *et al.* sprechen bei den Thermolysen auch von nicht sauberen Reaktionen, wobei 43 % unidentifizierte Iridium-Spezies bei der Thermolyse von **XX** entstehen. Das Freiwerden von H₂O wurde nicht erwähnt. Bei der Thermolyse von Komplex **XVIII** (siehe Abbildung 73, [(*t*-bpy)₂Rh(CH₃)(Pyridin-*N*-oxid)]²⁺) in Dichlorbenzol-*d*₄ bei 140 °C für 48 Stunden von CUNDARI und GUNNOE *et al.* wird eine vergleichbare Reaktivität beobachtet.^[166] Hierbei wird auch der entsprechende Pyridin-Komplex und eine unidentifizierte Spezies gebildet. Das Freiwerden oder Beobachten von H₂O wurde auch dort nicht erwähnt.

Die Bildung eines Pyridin-Komplexes und das Freiwerden von H₂O kann durch einen intermediär entstehenden Oxo-Komplex **I** und dem Aqua-Komplex **29** erklärt werden, was in Abbildung 80 schematisch anhand von **21** dargestellt ist.

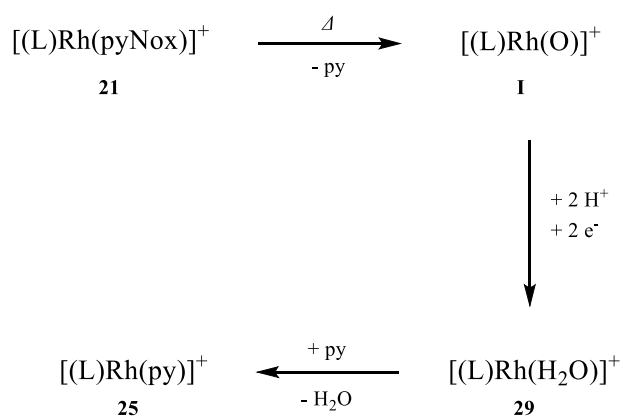


Abbildung 80: Vorgeschlagener Reaktionsweg zur Bildung der identifizierten Produkte **25** und H₂O der Thermolysen auf Basis von Komplex **21** (L = **11**, pyNox = Pyridin-*N*-oxid, py = Pyridin).

Durch die Thermolyse von **21** kommt es zur Spaltung der Sauerstoff-Stickstoff-Bindung des Pyridin-*N*-oxides, sodass Pyridin (py) und der kationische terminale Oxo-Komplex **I** entstehen. Nach zwei PCET-Prozessen oder einer formalen Übertragung eines Wasserstoff-Moleküls wird das Aqua-Kation **29** erhalten, welches mit dem freien Pyridin weiter zu einem Äquivalent H₂O und **25** reagiert, da Pyridin der stärkere Ligand im Vergleich zu H₂O ist. Bei den Thermolysen in deuterierten Lösungsmitteln wurden allerdings nur 0.5 – 0.8 Äquivalente H₂O beobachtet. Das kann daran liegen, dass bei der Reaktion von **I** zu **29** als Erstes ein Proton aus den Liganden und dann ein Deuterium aus dem deuterierten Lösungsmittel auf die Rh-O-Einheit übertragen

wird. Im ^1H -NMR-Spektrum wurde demnach eine Mischung aus H_2O , HDO und D_2O beobachtet. Somit folgt die Beobachtung eines Integrals, welches kleiner als eins ist. Dieser theoretische Reaktionsweg lässt sich über die thermolytische Spaltung der Sauerstoff-Stickstoff-Bindung nur schwer weiter aufklären, da der entstehende *end-on* Oxo-Komplex **I** als sehr reaktiv und thermolabil einzustufen ist. Damit sind erhöhte Temperaturen für die Untersuchung der entstehenden Spezies **I** und **29** nicht geeignet.

5.3.3 Untersuchung der Photolyse kationischer Rhodium(I) Pyridin-*N*-oxid PDI-Komplexe

Die Pyridin-*N*-oxid-Komplexe **21** – **24** zeigen eine grün-gelbe Farbe in Lösung. Für die photolytischen Untersuchungen wurden von den Komplexen UV/Vis-Spektren aufgenommen, welche in Abbildung 81 zu sehen sind. Hierfür wurde als Lösungsmittel *ortho*-Difluorbenzol verwendet, da in diesem Lösungsmittel alle Komplexe eine gute Löslichkeit zeigen und es nicht-kordinierend ist.

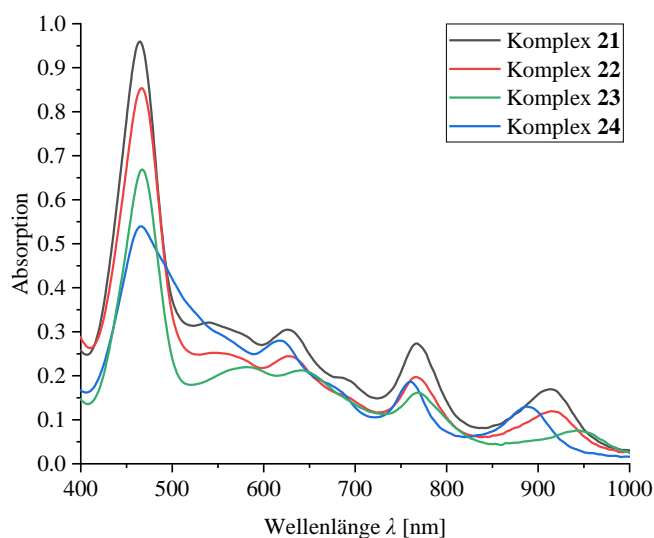


Abbildung 81: UV/Vis-Spektren der Pyridin-*N*-oxid-Komplexen **21** – **24** in *ortho*-Difluorbenzol zwischen 290 nm und 1000 nm.

In den Spektren ist zu erkennen, dass es die Pyridin-*N*-oxid-Komplexe **21** – **24** mindestens fünf Banden besitzen, welche bei ähnlichen Absorptionen auftreten. Für Bestrahlungsexperimente eignen sich die Banden bei 300 nm und 460 nm, da diese eine große Absorption besitzen. In der Literatur gibt es für die Photolyse von *N*-Oxid-Komplexen nur wenig Beispiele. FUKUZUMI *et al.* konnten photochemisch einen Ruthenium(IV)-Oxo-Komplex erzeugen, welcher organische Substrate oxygenieren kann.^[175] TEMPLETON *et al.* stellten verschiedene Halb-Sandwich Rhodium- und Iridium-Komplexe mit Pyridin-*N*-oxid-Liganden her und photolysierten diese. (siehe unten).^[174]

Als Erstes wurde mit einer 4 W/365 nm-LED-Bestrahlungsapparatur die Photolyse von **21** – **24** in 0.1 mM *ortho*-Difluorbenzol-Lösungen untersucht.

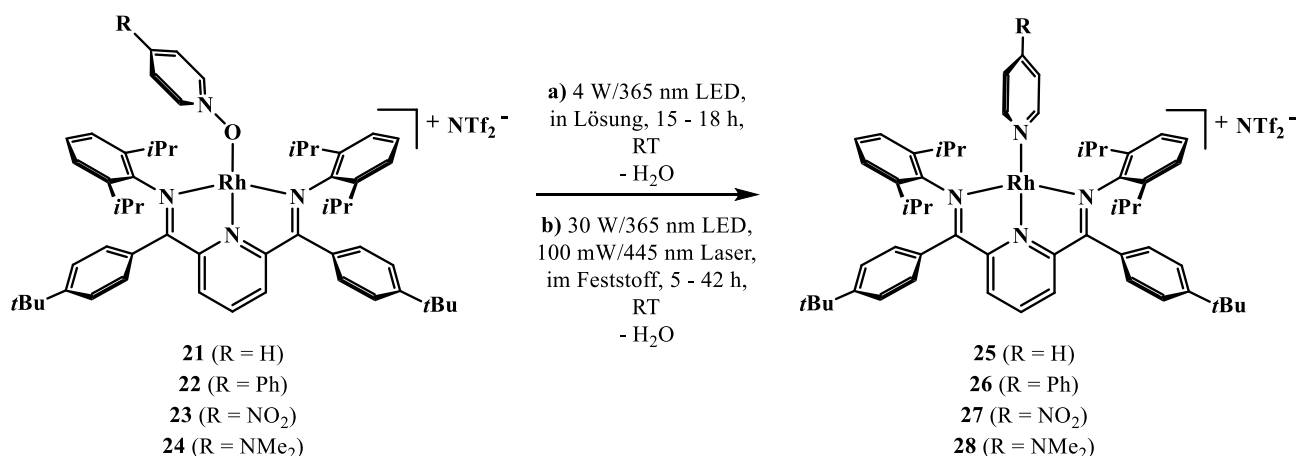


Abbildung 82: Photolyse der Komplexe **21** – **24** in Lösung und im Feststoff.

Nach 15 Stunden Bestrahlung bei RT konnte eine Änderung der UV/Vis-Spektren beobachtet werden. Die erhaltenen Spektren sind in Übereinstimmung mit den Spektren der Pyridin-Komplexe **25** – **28** in *ortho*-Difluorbenzol, was darauf schließen lässt, dass wie bei der Thermolyse die analogen Pyridin-Komplexe **25** – **28** entstehen.

Als Nächstes wurden Bestrahlungen in deuterierten Lösungsmitteln durchgeführt, um diese anschließend mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie zu untersuchen. Die Pyridin-*N*-oxid-Komplexe **21** – **24** wurden in NMR-Lösungsmitteln gelöst und bei RT bestrahlt. Eine Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen und Ergebnisse ist in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18: Aufführung der Lösungsmittel, Reaktionszeiten, Konzentrationen, Umsätze und die entstehenden Äquivalente an H₂O bei 100 % Umsatz.

Komplex	Lösungsmittel	Reaktionszeit [h]	Konzentration [mol·L ⁻¹]	Umsatz [%]	Äquiv. H ₂ O bei 100 % Umsatz
21	THF- <i>d</i> ₈	18	5.0·10 ⁻³	100	0.6
22	THF- <i>d</i> ₈	18	6.7·10 ⁻³	100	0.6
23	Chlorbenzol- <i>d</i> ₅	18	4.8·10 ⁻³	50	-
24	THF- <i>d</i> ₈	18	4.4·10 ⁻³	50	0.4

Für Komplex **23** wurde Chlorbenzol-*d*₅ und für die Komplexe **21**, **22** und **24** wurde in THF-*d*₈ verwendet. Diese wurden im Folgenden mit der 4 W/365 nm-Bestrahlungsapparatur für jeweils 18 Stunden bei RT bestrahlt. In den ¹H-NMR-Spektren der bestrahlten Proben können die Resonanzen der entsprechenden Pyridin-Komplexe **25** – **28** identifiziert werden. Bei der Bestrahlung von **21** und **22** ist die Umsetzung quantitativ. Anhand des Vergleichs der *para*-Pyridin-Protonintegrale der PDI-Liganden von **23**, **24**, **27** und **28** kann ein Umsatz auf Basis der Edukt/Produkt-Mischspektren abgeschätzt werden, welcher bei 50 % für **23** und **24** nach 18 Stunden liegt. Außerdem wurde ein Singulett bei 2.48 ppm bei **21**, **22** und **23** in THF-*d*₈

beobachtet. Dieses Singulett kann anhand der chemischen Verschiebung freien H₂O zugeordnet werden.^[171] Bei der Photolyse von **23** in Chlorbenzol-*d*₅ konnte dies nicht beobachtet werden, da die Resonanz von freiem H₂O von den Ligand-Signalen überlagert wird.^[171] Der Vergleich der Integrale des *para*-Pyridin-Protons des PDI-Liganden der Pyridin-Komplexe mit dem Integral der H₂O-Resonanz zeigt, dass ungefähr ein halbes Äquivalent H₂O bei 100 % Umsatz entsteht. Neben diesen Resonanzen sind in den Spektren zwischen 0.0 ppm und 9.0 ppm weitere Resonanzen mit geringerer Intensität zu beobachten. Aufgrund dessen wurde unter Verwendung eines internen Standards (*para*-Trifluoromethylanisol) die Ausbeute der Photolysen von **22** in THF-*d*₈ (6.7 mol·L⁻¹) bestimmt. Bei diesem Experiment kann eine Ausbeute von 73 % nach 18 Stunden Bestrahlung bei RT und bei vollem Umsatz bestimmt werden. Demnach entstehen 27 % unidentifizierte Spezies während der Photolyse anhand der ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen.

Als nächstes wurde die Photolyse im Feststoff untersucht, da photokristallographische Experimente für die Charakterisierung der Produkte der Photolyse im Frage kommen. SCHNEIDER *et al.* konnten so die Struktur eines Platin(II)-Metallonitrens bestimmen, in dem der analoge Azido-Komplex im Einkristalldiffraktometer mit einer 390 nm-LED-Bestrahlungsapparatur photolysiert wurde.^[176] Für die Photolysen im Feststoff wurde **22** in einem SCHLENK-Rohr unter statischem Vakuum vorgelegt und für fünf Stunden bei RT mit einem 30 W/365 nm-Bestrahlungsapparatur photolysiert. Danach wurde der Feststoff unter N₂-Atmosphäre gesetzt und es wurde ein ¹H-NMR-Spektrum der Probe in THF-*d*₈ aufgenommen. Im ¹H-NMR-Spektrum kann Umsatz von 7 % anhand der Integrale der *para*-Pyridin-Protonen des PDI-Liganden von **22** und **26** abgeschätzt werden. Zusätzlich wurde ein 445 nm Diodenlaser mit 100 mW Leistung für die Bestrahlung im Festkörper verwendet. Dafür wurden 10 mg von **21** in einem YOUNG-NMR-Rohr unter Vakuum vorgelegt und für 42 Stunden bei RT photolysiert. Danach wurde die Probe wieder unter N₂-Atmosphäre gesetzt, in THF-*d*₈ gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Aus der Integration des ¹H-NMR-Spektrum ist zu sehen, dass ein Umsatz von 39 % von **21** zu **25** abgeschätzt werden kann und ein halbes Äquivalent H₂O im Vergleich zu **25** entstanden ist. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde die Photolyse von Einkristallen von **21** bei 100 K in Polybutenöl auf einem Goniometer-Kopf eines Einkristalldiffraktometers versucht. Mit der 1 W/365 nm-Bestrahlungsapparatur und Bestrahlungsdauern von 15 Stunden konnte keine Änderung der Zelle bzw. der gelösten Struktur festgestellt werden. Bei den Photolysen mit dem 100 mW/445 nm Diodenlaser bei 100 K, 193 K und 273 K über 24 Stunden, konnten auch keine Änderungen der Zelle oder der Struktur festgestellt werden.

Der Vergleich der Thermolysen mit den Photolysen bei RT in Lösung oder im Feststoff zeigt eine analoge Reaktivität der Pyridin-*N*-oxid-Komplexe **21** – **24**. Es entstehen die Pyridin-Komplexe **25** – **28** und 0.4 – 0.6 Äquivalente H₂O. Daher kann angenommen werden, dass der vermutlich entstehende terminale Oxo-Komplex **I**, wie in Abbildung 80 beschrieben, auch photolytisch zugänglich ist, was in Abbildung 83 dargestellt ist.

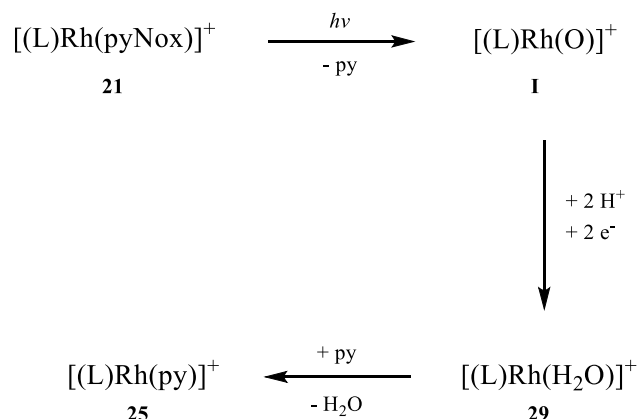


Abbildung 83: Vorgeschlagener Reaktionsweg zur Bildung der identifizierten Produkte **25** und H₂O der Photolyse auf Basis von Komplex **21** (L = **11**, pyNox = Pyridin-*N*-oxid, py = Pyridin).

Eine vergleichbare Reaktivität konnte auch von TEMPLETON *et al.* beobachtet werden (vglw. Abbildung 79) und ist Abbildung 84 dargestellt.^[174]

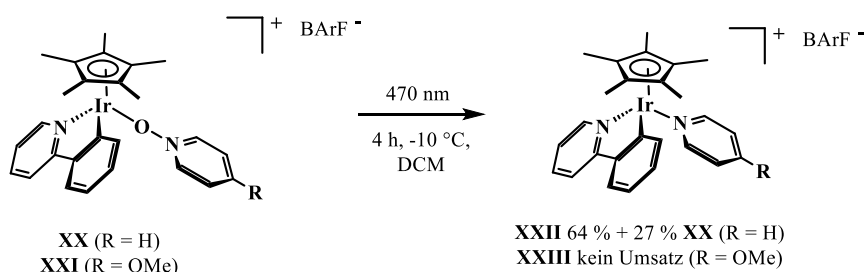


Abbildung 84: Photolysen von TEMPLETON *et al.* mit vergleichbarer Reaktivität zu der von **21** – **24**.^[174]

XX wurde für 4 Stunden in DCM bei -10 °C mit einer 470 nm-LED-Bestrahlungsapparatur bestrahlt, wobei der analoge Pyridin-Komplex **XXII** erhalten wurde. Bei der Photolyse von **XXI** wurde kein Umsatz zu **XXIII** beobachtet. Bei ersteren wurden 27 % Edukt **XX** und 9 % unidentifizierte Spezies beobachtet. Während dieser Photolysen wurde weder der Oxo-Komplex noch eine Sauerstoffinsertion in die Ir-C-Bindung des 2-Phenylpyridin-Liganden beobachtet.

Als Nächstes wurden Photolysen von **21** bei RT und dann bei -35 °C in *ortho*-Difluorbenzol durchgeführt und mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt, um gegebenenfalls entstehenden Intermediate zu beobachten. Die UV/Vis-Spektren sind in Abbildung 85 dargestellt.

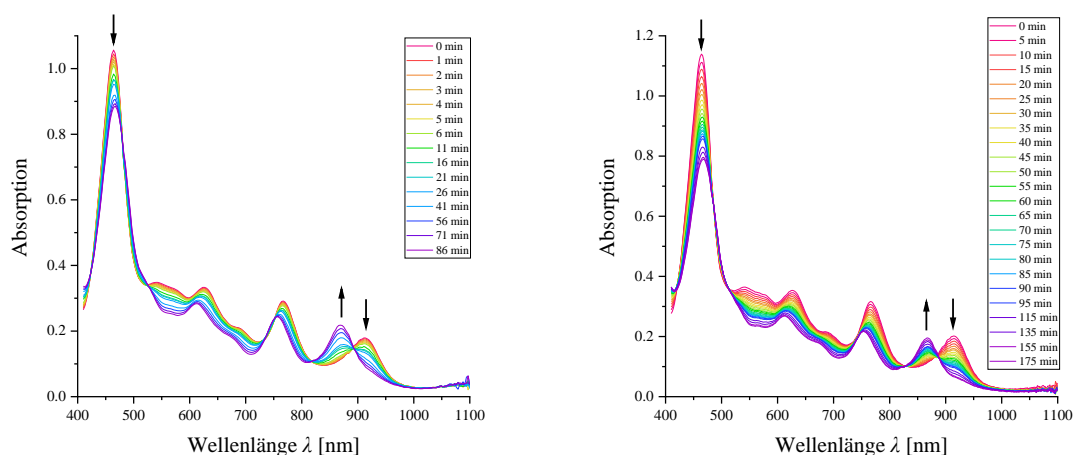


Abbildung 85: UV/Vis-spektroskopische Reaktionsverfolgung der Photolyse von **21** bei RT (links) und bei -35 °C (rechts) in *ortho*-Difluorbenzol (0.1 mM).

Hier wurde die Bestrahlung mit einer 1 W/365 nm-Bestrahlungsapparatur in einer *Glovebox* mit N_2 -Atmosphäre und unter Rühren durchgeführt. Bei RT und -35 °C ist gut zu erkennen, dass das Spektrum des Eduktes **21** sich zu dem Produkt-Spektrum von **25** im Laufe der Photolyse umwandelt. In Abbildung 86 sind die ED-Diagramme der beiden Photolysen dargestellt. Bei ED-Diagrammen werden die gemessenen Extinktionen im zeitlichen Verlauf einer Reaktion bei einer Wellenlänge ($\Delta A_{464\text{nm}}$) gegen die Extinktionen anderer Wellenlängen aufgetragen, sodass über die Einheitlichkeit bzw. Ordnung der Reaktion eine Aussage getroffen werden kann.

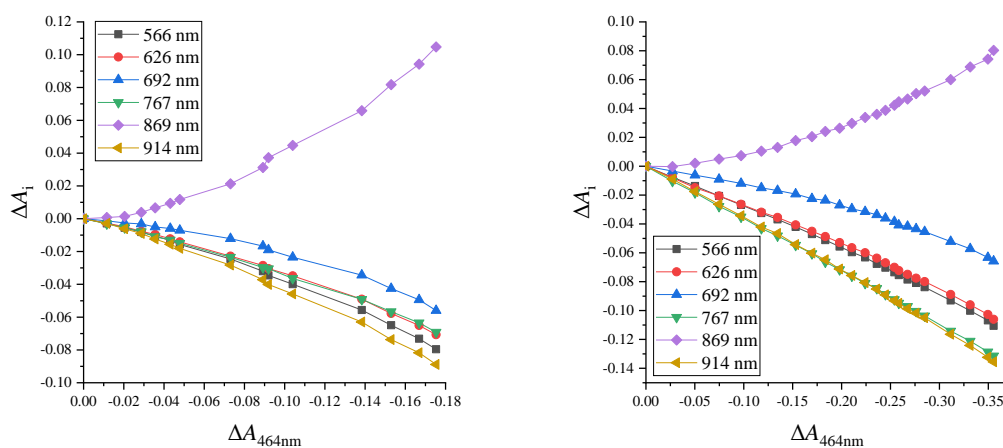


Abbildung 86: ED-Diagramme auf Basis der UV/Vis-spektroskopischen Reaktionsverfolgungen der Photolyse von **21** bei RT (links) und bei -35 °C (rechts) in *ortho*-Difluorbenzol.

Die annähernd linearen ED-Diagramme deuten auf eine Reaktion 1. Ordnung.^[177] Zusätzlich sind drei isobestische Punkte bei 524 nm, 817 nm und 892 nm zu erkennen. Demnach kann bei RT und -35 °C kein Zwischenprodukt beobachtet werden. Um noch tiefere Temperaturen zu ermöglichen, wurde das Lösungsmittel zu Toluol gewechselt, sodass eine Photolyse von **21**

bei $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt werden konnte. Die UV/Vis-Spektren der Verfolgung der Photolyse sind in Abbildung 87 dargestellt.

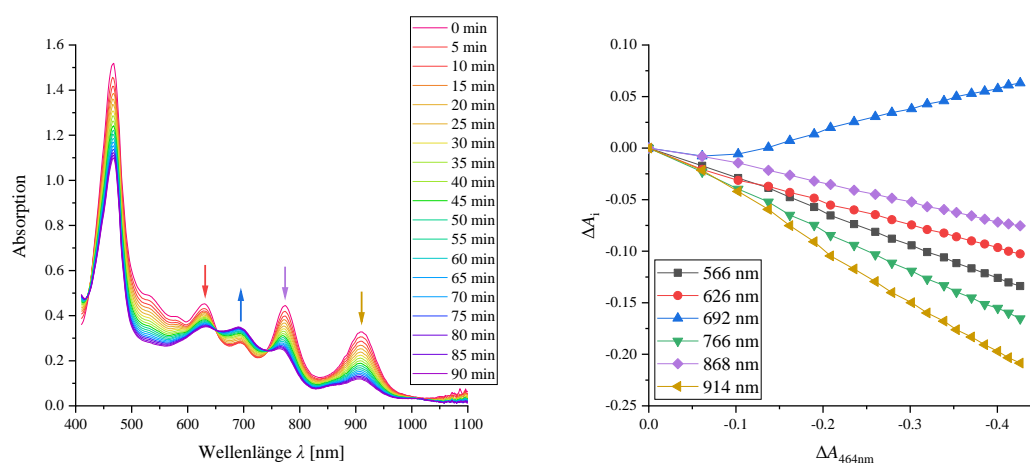


Abbildung 87: UV/Vis-spektroskopische Reaktionsverfolgung der Photolyse von **21** bei $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ (links) in Toluol und das ED-Diagramm.

In Abbildung 87 kann erkannt werden, dass die Absorptionsbanden von **21** abnehmen und eine Bande bei 692 nm zunimmt. Die linearen ED-Diagramme und die isosbestischen Punkte bei 654 nm und 744 nm deuten auf eine Reaktion 1. Ordnung. Im Gegensatz zu den Photolysen bei RT und $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ in *ortho*-Difluorbenzol ist hier die charakteristische Bande von **25** bei 869 nm nicht zu erkennen. Das Verschwinden der Absorptionen des Eduktes **21**, ohne dass Absorptionen des Pyridin-Komplexes **25** entstehen, deutet auf die Bildung eines Intermediates. Im Folgenden wurde die Probe auf $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und die Thermolyse UV/Vis-spektroskopisch verfolgt, was in Abbildung 88 dargestellt ist.

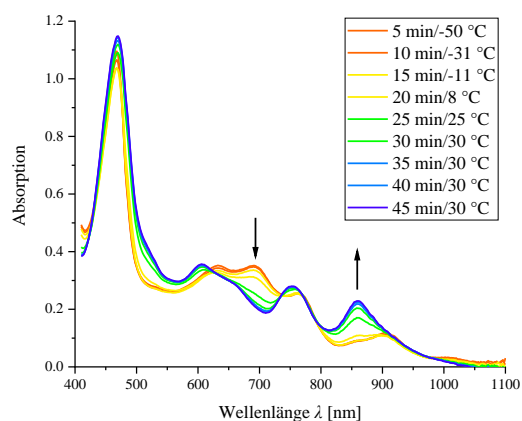


Abbildung 88: UV/Vis-spektroskopische Reaktionsverfolgung der Thermolyse des Intermediates, welches ausgehend von **21** bei $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ photolytisch erzeugt wurde.

Dazu wurde die Probe innerhalb von 45 Minuten von $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Es kann erkannt werden, dass die charakteristische Bande bei 692 nm verschwindet und sich zwei neue Banden bei 766 nm und 868 nm bilden. Das UV/Vis-Spektrum nach dem Erwärmen entspricht dem UV/Vis-Spektrum von **25**. Dieses Verhalten deutet darauf, dass das gebildete Intermediat in der Toluol-Lösung thermolabil ist und die Bildung des Pyridin-Komplexes ab $-11\text{ }^{\circ}\text{C}$ beobachtbar ist. Um zu überprüfen, ob es bei dem Intermediat nicht um das Aqua-Kation **29** handelt, wurde dieses unabhängig dargestellt. In Abbildung 89 ist ein Vergleich des UV/Vis-Spektrums von **29** und dem beobachteten Intermediat in Toluol dargestellt.

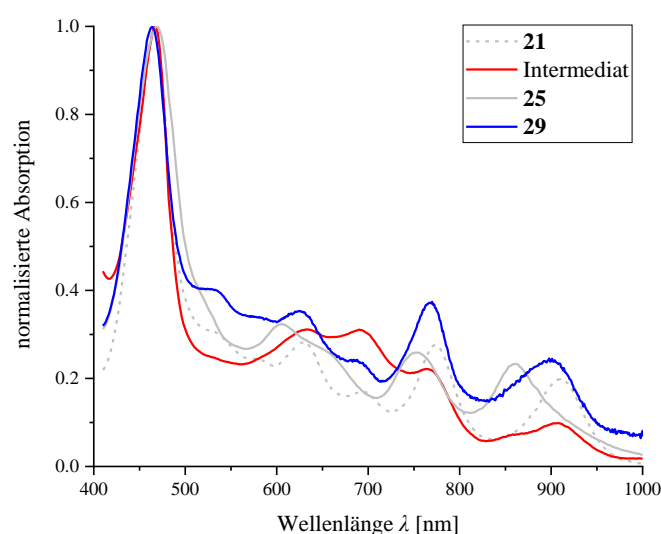


Abbildung 89: Vergleich der UV/Vis-Spektren von **21**, **25**, **29** und dem Intermediat der Photolyse bei $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Toluol.

Das UV/Vis-Spektrum von **29** zeigt zwei starke und charakteristische Absorptionsbanden bei 767 nm und 900 nm . Der Vergleich der UV/Vis-Spektren von **29** und des Intermediates zeigt, dass das Aqua-Kation **29** in der Nähe der charakteristischen Banden des Intermediates bei 692 nm auch eine Bande bei 689 nm besitzt. Diese Bande des Aqua-Kations **29** ist allerdings wesentlich schwächer ausgeprägt. Zusätzlich zeigt das UV/Vis-Spektrum des Aqua-Kations **29** zwei starke Banden bei 767 nm und 900 nm , sodass gesagt werden kann, dass es sich bei dem beobachteten Intermediat vermutlich um den Oxo-Komplex **I** und nicht um das Aqua-Kation **29** handelt.

Weiter wurde das Intermediat mittels EPR-Spektroskopie untersucht. DFT-Berechnungen von CAULTON *et al.* und SCHNEIDER *et al.* haben einen Triplett-Zustand für terminale Rhodium- oder Iridium-Oxo-Komplexe ergeben.^[32, 173, 178] Hierfür wurde eine 4.5 mM Toluol-Lösung von **21** für 40 Minuten bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einem YOUNG-NMR-Röhrchen mit der $4\text{ W}/365\text{ nm}$ -

Bestrahlungsapparatur photolysiert. Danach wurde die Probe umgehend auf 77 K gekühlt und im EPR-Spektrometer bei selbiger Temperatur gemessen. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 90 dargestellt.

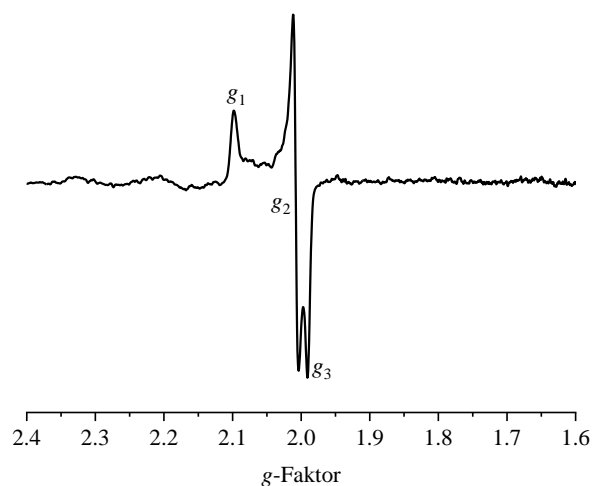


Abbildung 90: EPR-Spektrum der photolysierten Probe von **21** in Toluol bei -80 °C mit der 4 W/365 nm-Bestrahlungsapparatur.

In dem EPR-Spektrum sind Signale bei den g -Faktoren $g_1 = 2.098$, $g_2 = 2.008$, $g_3 = 1.990$ zu erkennen. Es konnten keine Signale in der $4g$ -Region detektiert werden, welche dem formell verbotenen Doppelquantenübergang $m_s = -1 \leftrightarrow +1$ eines Triplett-Zustandes entsprechen würden.^[179] Die Form des Signals sowie die g -Faktoren sind vergleichbar mit denen des Distickstoff-Komplexes **20** bei 77 K. Dies lässt die Deutung zu, dass durch die Bestrahlung eine paramagnetische Substanz gebildet wird, wobei es sich vermutlich um einen terminalen Oxo-Komplex handelt.

Neben der EPR-Spektroskopie wurden auch ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen einer photolysierten Probe bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Eine 2.3 mM THF- d_8 -Lösung von **21** wurde für sechs Stunden bei -80 °C in einem YOUNG-NMR-Rohr mit der 4 W/365 nm-Bestrahlungsapparatur photolysiert. Danach wurde die Probe direkt auf 77 K gekühlt und in einem NMR-Spektrometer bei -80 °C aufgetaut und gemessen.

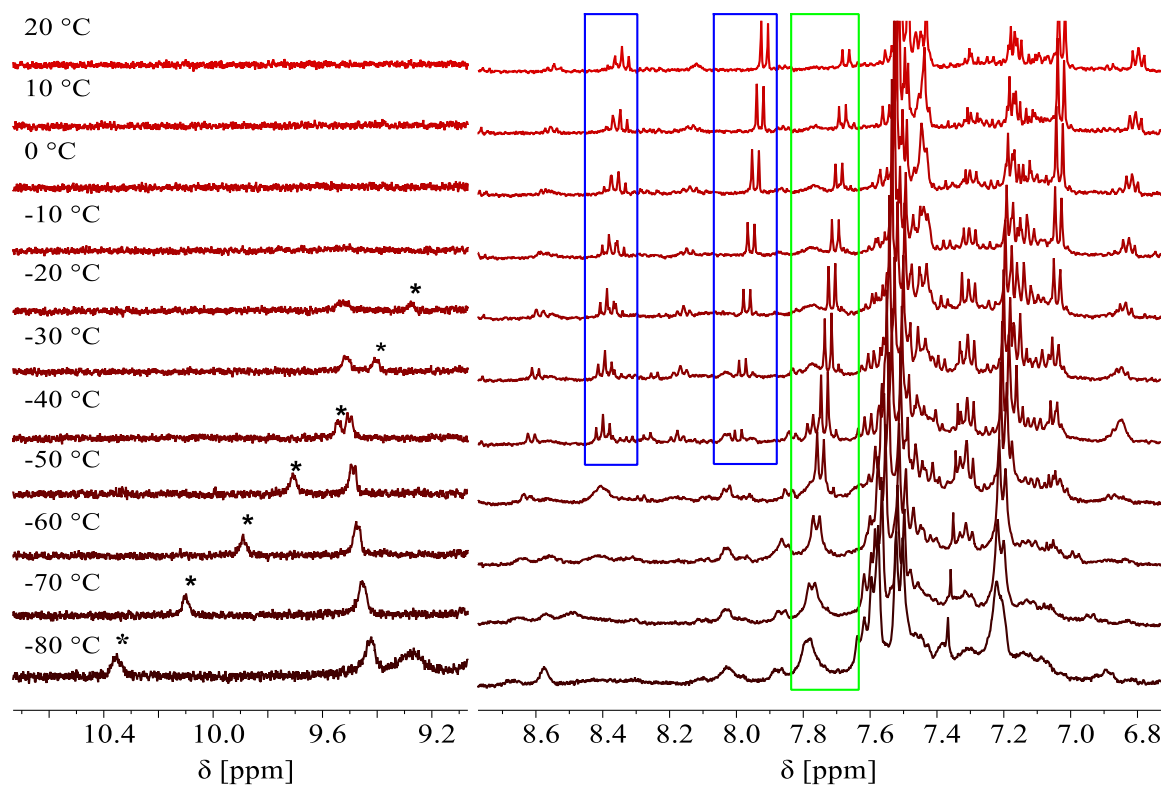


Abbildung 91: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von einer photolysierten Probe von **21** in $\text{THF-}d_8$ zwischen 6.8 ppm und 8.6 ppm (rechts) und 9.2 ppm und 10.4 ppm (links, 400 MHz).

Danach wurde die Probe langsam erwärmt und in $10\text{ }^\circ\text{C}$ -Schritten ^1H -NMR-Spektren aufgenommen. In dem Spektrum bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ sind Resonanzen zwischen -14 ppm und 36 ppm zu erkennen. Bei dieser Temperatur können neben den Resonanzen des Eduktes **21** (grüner Kasten) weitere breite Signale beobachtet werden (*). Erst ab einer Temperatur von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ sind Produktresonanzen zu beobachten (blauer Kasten). Außerdem können bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mehrere Resonanzen beobachtet werden, deren chemische Verschiebungen stark abhängig von der Temperatur sind (*) und bei einer Temperatur von $-10\text{ }^\circ\text{C}$ nicht mehr zu detektieren sind. Eine Auftragung der chemischen Verschiebungen gegen die Temperatur ist in Abbildung 92 dargestellt.

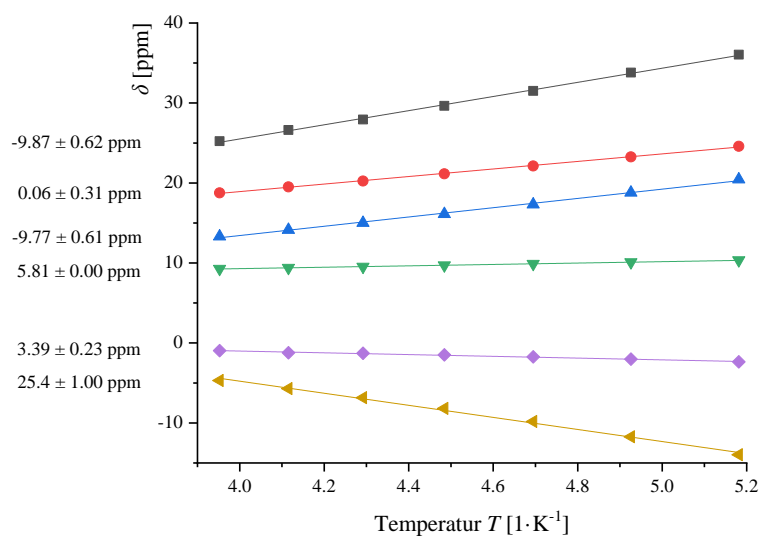


Abbildung 92: CURIE-Plot der Resonanzen, die ab einer Temperatur von -10 °C nicht mehr zu detektieren sind und δ_{dia} auf Basis der linearen Anpassungen (links).

Diese Signale zeigen eine gute lineare Abhängigkeit zur Temperatur ($r^2 > 0.995$). Die lineare Abhängigkeit der Resonanzen ist indikativ für CURIE-WEISS-Verhalten des Intermediats innerhalb des gemessenen Temperaturbereichs.^[180-181] Anhand dessen kann auf eine paramagnetische Spezies geschlossen werden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Daten der EPR-spektroskopischen Untersuchung. Der y-Achsenabschnitt der linearen Anpassungen gibt die chemische Verschiebung der Gruppe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ohne paramagnetischen Einfluss dar (δ_{dia}). Diese liegen zwischen -9.87 ± 0.62 ppm und 25.4 ± 0.04 ppm und zeigen Werte, welche nicht mit den chemischen Verschiebungen von **21** übereinstimmt oder vergleichbar sind.

Zudem wurde die Reaktivität des Intermediats gegenüber Wasserstoff und Trimethylphosphin untersucht. **21** wurde für sechs Stunden bei -80 °C in Toluol- d_8 mit der 4 W/365 nm-Bestrahlungsapparatur photolytisiert. Danach wurde der Ansatz auf 77 K gekühlt und mit einem Überschuss an Wasserstoff und mit 1.5 Äquivalenten Trimethylphosphin versetzt und im Folgenden bei -80 °C für 30 Minuten umgesetzt.

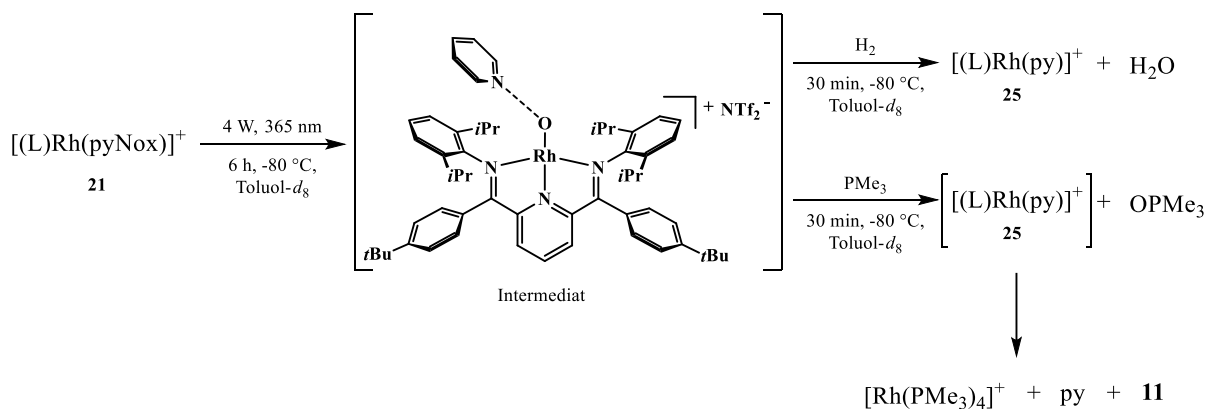


Abbildung 93: Reaktivität des erzeugten Intermediates gegenüber Wasserstoff und Trimethylphosphin (L = **11**, pyNox = Pyridin-*N*-oxid, py = Pyridin).

Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ wurden die Proben auf RT aufgewärmt und NMR-spektroskopisch untersucht. Im ^1H -NMR-Spektrum des Ansatzes mit Wasserstoff ist bei 0.41 ppm ein Singulett zu erkennen. Dies kann freiem H_2O zugeordnet werden.^[171] Der Vergleich der Integrale des *para*-Pyridin-Protons des PDI-Liganden von **25** und dem Singulett bei 0.41 ppm deutet auf ein Äquivalent an H_2O . Bei den Photolysierungen ohne Wasserstoff wurde ein halbes Äquivalent H_2O beobachtet. Das äquimolare Entstehen von H_2O deutet darauf, dass das Intermediat mittels H_2 abgefangen werden konnte, bevor dieses mit anderen Substanzen, wie Pyridin, dem PDI-Liganden oder dem deuterierten Lösungsmittel, reagieren konnte. Die beobachtete Reaktivität bezüglich H_2 stimmt mit der Reaktivität eines intermediär entstehenden Oxo-Komplexes überein.^[32, 173]

Bei der Reaktion mit Trimethylphosphin kann im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein scharfes Singulett bei -31.0 ppm und im ^1H -NMR-Spektrum ein Dublett bei 0.84 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J(\text{P},\text{H}) = 12.8\text{ Hz}$ erkannt werden. Diese Signale können anhand der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten dem Trimethylphosphinoxid zugeordnet werden.^[178] Es sind keine Signale von Trimethylphosphin im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei -61.4 ppm und im ^1H -NMR-Spektrum bei 0.79 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J(\text{P},\text{H}) = 2.6\text{ Hz}$ zu erkennen.^[182] Im ^1H -NMR-Spektrum können die Signale des freien Liganden **11**, Pyridin-*N*-oxid und Pyridin beobachtet werden, was darauf schließen lässt, dass **21** nicht vollständig photolysiert wurde. Danach reagierten **21** und **25** mit dem überschüssigen Trimethylphosphin, sodass **11**, Pyridin-*N*-oxid und Pyridin freigesetzt wurden. Hinzuzufügen ist, dass im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine breite Resonanz bei -14.8 ppm und im ^1H -NMR-Spektrum bei 0.96 ppm ein verbreitertes Singulett zu erkennen ist. Diese chemischen Verschiebungen sind in guter Übereinstimmung mit dem homoleptischen Trimethylphosphin-Rh(I)-Kation

$[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_4]^+$.^[183] Die Oxidation von Trimethylphosphin zu Trimethylphosphinoxid ist charakteristisch für Rhodium- (**XXV**, siehe unten) und Iridium-Oxo-Komplexe.^[32, 173]

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch die Photolyse der kationischen Pyridin-*N*-oxid-Komplexe **21** – **24** in Lösung und im Feststoff die Pyridin-Komplexe **25** – **28** entstehen. Bei Temperaturen von -35 °C kann kein Intermediat bei der Photolyse von **21** beobachtet werden. Erst ab Temperaturen von -55 °C kann ein thermolabiles Intermediat der Photolyse mittels UV/Vis-Spektroskopie beobachtet werden. Die Untersuchung von photolysierten Proben von **21** mittels EPR- und NMR-Spektroskopie lässt auf ein paramagnetisches Intermediat schließen. Die Reaktivität des Intermediats bei tiefen Temperaturen gegenüber Wasserstoff und Trimethylphosphin ist analog zu den bereits untersuchten Rhodium- und Iridium-Oxo-Komplexen.^[32, 173] In der Literatur gibt es eine Veröffentlichung von CAULTON *et al.* für einen Rhodium-Oxo-Komplex **XXV**.^[178]

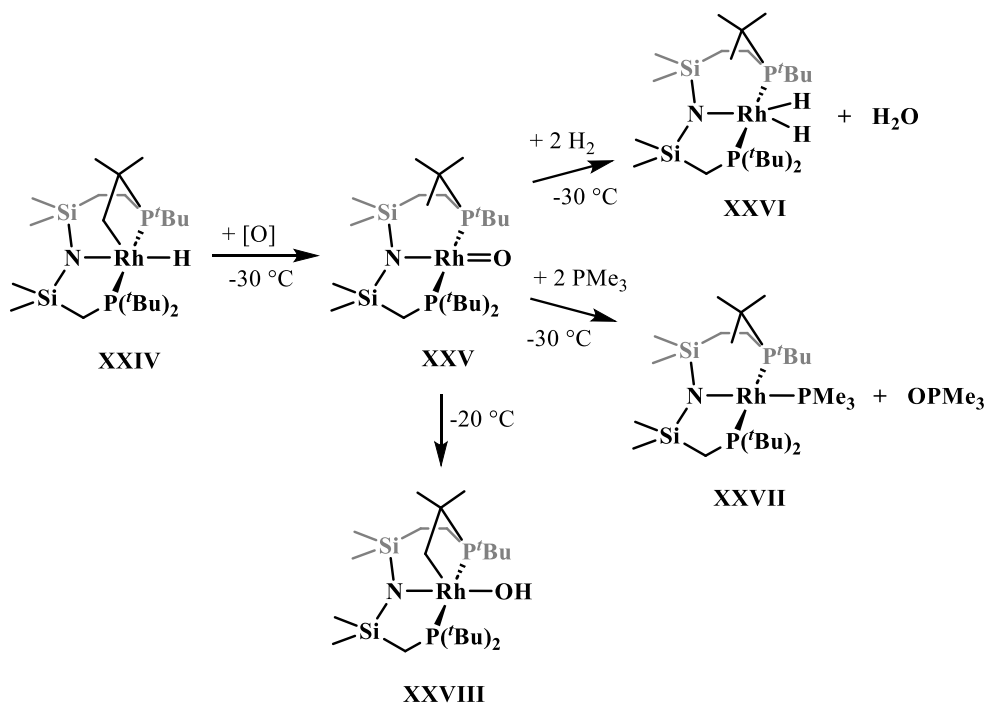


Abbildung 94: Ergebnisse von CAULTON *et al.* bezüglich eines Rhodium-Oxo-Komplexes **XXV** ($[\text{O}] = N$ -Methylmorpholin-*N*-oxid, N_2O).^[178]

Der Rh(III)-Hydrid-Komplex **XXIV** wird mit *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid oder N_2O bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ oder $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in Aceton oder $\text{THF-}d_8$ umgesetzt, sodass der Rh(III)-Oxo-Komplex **XXV** erhalten wird. Der Rh(III)-Oxo-Komplex **XXV** wurde mittels $\nu\text{T-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert. Weiter ergaben DFT-Berechnungen einen Triplett-Grundzustand. **XXV** reagiert mit zwei Äquivalenten H_2 oder PMe_3 bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in $\text{THF-}d_8$ zu **XXVI** und H_2O sowie **XXVII** und OPMe_3 . Außerdem reagiert **XXV** ab $-20\text{ }^\circ\text{C}$ zum Hydroxido-Komplex **XXVIII**. Cobalt-^[184-186] und Iridium-Oxo-Systeme^[29, 32] sind hierbei öfter in der Literatur veröffentlicht und besser

untersucht. Abschließend kann gesagt werden, dass ein intermediär entstehender Rhodium-Oxo-Komplex **I** bei tiefen Temperaturen beobachtet und erste Reaktivitätsstudien durchgeführt werden konnten.

5.3.4 Unabhängige Synthesen der kationischen Rhodium(I) Pyridin-PDI-Komplexe

Bei der Thermolyse und Photolyse der kationischen Pyridin-*N*-oxid-Komplexe **21** – **24** entstehen jeweils die vorgeschlagenen kationischen Pyridin-Komplexe **25** – **28**. Um die Identität der kationischen Pyridin-Komplexe **25** – **28** bestätigen zu können, wurden diese unabhängig synthetisiert und vollständig charakterisiert. Die kationischen Pyridin-Komplexe **25**, **26** und **28** wurden durch die Reaktion des THF-Komplexes **19** mit den jeweiligen freien Pyridin-Derivaten erhalten. Pyridin-Komplex **27** wurde durch die Thermolyse von Pyridin-*N*-oxid-Komplex **23** isoliert, was in Abbildung 95 dargestellt ist.

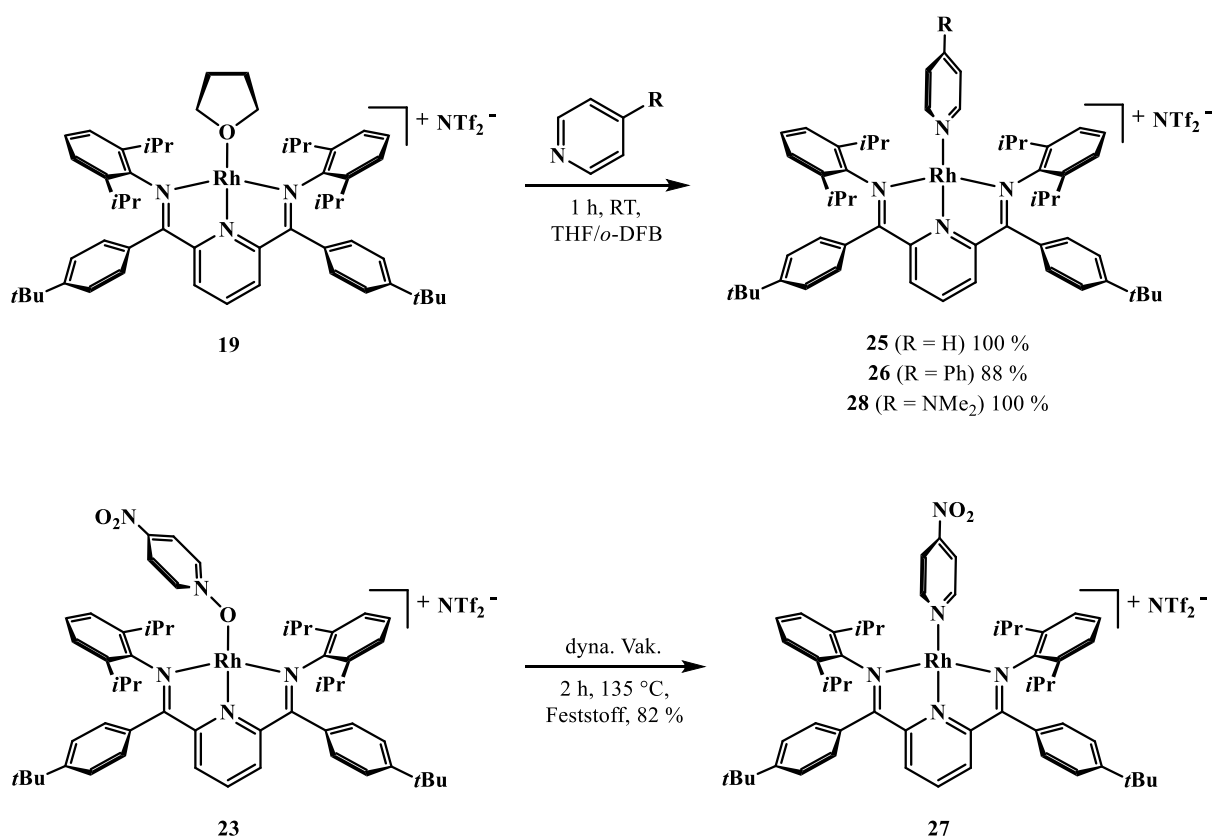


Abbildung 95: Synthesen der Pyridin-Komplexe **25** – **28**.

Um die Komplexe **25**, **26** und **28** zu synthetisieren, wurde das THF-Komplex **19** mit dem entsprechenden Pyridin-Derivat für eine Stunde unter Rühren umgesetzt. Nach Kristallisation wurden diese mit sehr guten Ausbeuten analysenrein erhalten. Im Rahmen der Synthese von Komplex **27** wurde der Pyridin-*N*-oxid-Komplex **23** als Feststoff vorgelegt und für zwei Stunden im Vakuum bei 135 °C thermolysiert, sodass der Pyridin-Komplex **27** in guten Ausbeuten von 82 % erhalten werden konnte.

Die ¹H-NMR-Spektren der Pyridin-Komplexe **25** – **28** zeigen scharfe Resonanzen im Bereich von 0 ppm bis 9 ppm, was auf diamagnetische Komplexe schließen lässt. Die Anzahl und Multiplizität der Ligandprotonenresonanzen (siehe Anhang) spricht für eine C_{2v}-Symmetrie auf der

Zeitskala des NMR-Experiments. Um zu überprüfen, ob die Pyridin-Derivate am Rhodium-Zentrum assoziiert sind, können die $^1\text{H},^1\text{H}$ -NOESY-Spektren untersucht werden. In diesen Spektren ist zu erkennen, dass die 2,6-Pyridin-Protonen des Pyridin-Derivates bei 7.46 ppm, 7.46 ppm, 7.80 ppm und 6.86 ppm ein Kreuzsignal zu den Methyl-Gruppen der 2,6-Diisopropyl-Substituenten des PDI-Liganden bei 0.88 ppm, 0.93 ppm, 0.96 ppm und 0.78 ppm für **25** – **28** zeigen. Das Kreuzsignal bedeutet, dass eine sterische Nähe (unter 3 Å) dieser Gruppen vorhanden ist.^[75] Dies kann durch die Molekülstruktur der Komplexe bestätigt werden, bei der diese Gruppen ~2.4 Å voneinander entfernt sind (siehe unten).

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **25** – **28** zeigen im Bereich von 0 ppm bis 175 ppm zwischen den verschiedenen Pyridin-Komplexen nur kleine Abweichungen (<2 ppm). Weiter ist in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei 121.4 ppm ein Quartett mit einer Kopplungskonstante $^1J(\text{C},\text{F}) = 322$ Hz und im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei -79.7 ppm zu erkennen, welche dem $[\text{NTf}_2]$ -Anion zugeordnet werden können.^[153]

Von den Pyridin-Komplexen **25** – **28** konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Komplex **25** und **28** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Pyridin-Komplex **26** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ und **27** in der triklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Neben dem kationischen Komplexfragment und dem $[\text{NTf}_2]$ -Anion befinden sich noch kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle in der asymmetrischen Einheit der Komplexe **25** – **28**. Die kationischen Komplexfragmente von **25** – **28** sind in Abbildung 96 dargestellt.

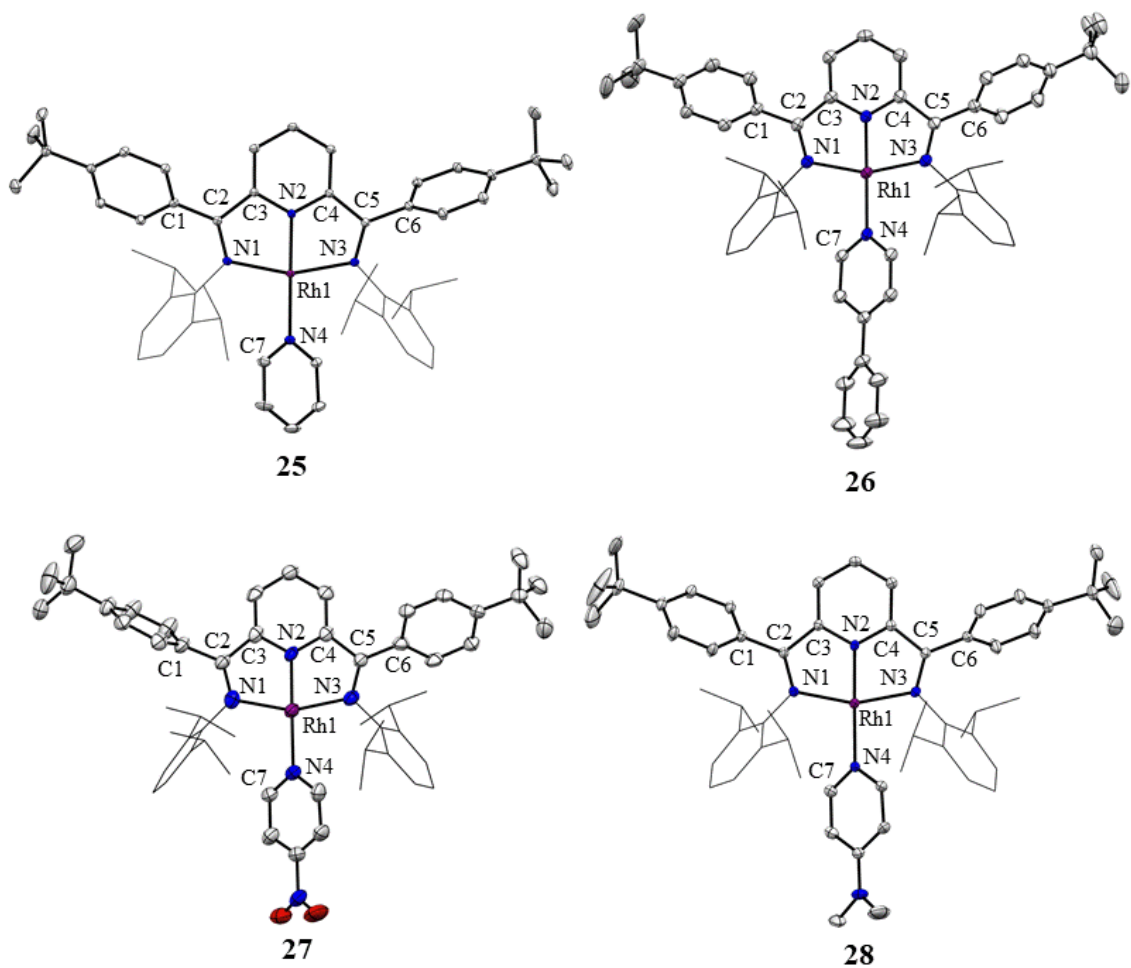


Abbildung 96: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen der Pyridin-Komplexe **25** – **28**. Die Wasserstoffatome und die $[\text{NTf}_2]$ -Anionen, sowie kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle wurden zur übersichtlicheren Darstellung nicht abgebildet. Der 2,6-Diisopropylphenyl-Reste wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit als Drahtmodell dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet (C = ●, N = ●, Rh = ●, O = ●).

Die Molekülstrukturen bestätigen die erwartete Konstitution der Komplexe **25** – **28**. Es liegt jeweils ein kationischer Rhodium-Komplex vor, bei dem sich ein Pyridin-Derivat in der Ligan-
 dssphäre befindet. Das $[\text{NTf}_2]$ -Anion liegt separiert in der asymmetrischen Einheit vor. In Ta-
 belle 19 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Pyridin-Komplexen **25** – **28** aufge-
 führt.

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie der WIEGHARDT-Parameter Δ der Pyridin-Komplexe **26** und **29**.^[38] Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Bindung/Winkel	25 [Å/°]	26 [Å/°]	27 [Å/°]	28 [Å/°]
Rh1-N4	2.0955(9)	2.094(3)	2.110(5)	2.083(2)
Rh1-N2	1.9056(8)	1.915(3)	1.921(5)	1.905(2)
Rh1-N1	2.0393(9)	2.054(3)	2.055(6)	2.040(2)
Rh1-N3	2.056(1)	2.056(4)	2.052(6)	2.056(2)
N1-C2	1.316(1)	1.309(5)	1.31(1)	1.314(3)
N3-C5	1.314(1)	1.314(4)	1.323(9)	1.311(2)
C1-C2	1.479(1)	1.483(5)	1.49(1)	1.481(3)
C2-C3	1.473(2)	1.477(6)	1.47(1)	1.473(2)
N2-C3	1.362(1)	1.356(4)	1.363(8)	1.361(3)
N2-C4	1.358(1)	1.353(6)	1.374(9)	1.360(2)
C4-C5	1.468(1)	1.475(4)	1.46(1)	1.468(3)
C5-C6	1.482(2)	1.483(6)	1.48(1)	1.483(3)
N1-Rh1-N4	100.46(4)	100.7(1)	101.6(2)	101.43(7)
N1-Rh1-N2	79.13(4)	78.9(1)	79.1(2)	79.12(8)
N2-Rh1-N3	79.37(4)	79.0(1)	78.6(2)	79.32(8)
N3-Rh1-N4	101.02(4)	101.5(1)	100.8(2)	100.15(7)
N4-Rh1-N2	177.37(4)	178.3(1)	179.1(2)	177.87(8)
N1-Rh1-N3	158.50(4)	157.9(1)	157.6(2)	158.42(8)
Δ	0.133	0.143	0.123	0.134

Der Winkel N1-Rh1-N3, welcher bei den Pyridin-Komplexen **25** – **28** bei ca. 160° liegt, und die Winkelsummen von ca. 360° am Rh-Zentrum sprechen für die typische verzerrte quadratisch-planare Koordinationsgeometrie von Rh(I)-PDI-Komplexen.^[53] Der WIEGHARDT-Parameter Δ deutet mit Werten von 0.133 Å, 0.142 Å, 0.123 Å und 0.134 Å auf neutrale PDI-Liganden.^[38] Dies ist in Übereinstimmung mit der Zusammensetzung der asymmetrischen Einheit und den diamagnetischen NMR-Spektren.

Mit Blick in die Literatur fällt auf, dass diese Koordinationssphäre bestehend aus einem Pyridin- und einem PDI-Liganden relativ selten ist. In der CCDC-Datenbank sind sechs Komplexe mit diesem quadratisch-planaren Motiv und einem späten Übergangsmetall (Gruppe 7 bis 12) zu finden.^[39, 187-190] Aus der eigenen Gruppe weist ein veröffentlichtes quadratisch-planares Iridium(I)-Kation mit Pyridin- und PDI-Liganden die größte Übereinstimmung mit den Bindungslängen und der Koordinationsgeometrie auf.^[39] Der PDI-Ligand unterscheidet sich durch Methyl-Gruppen in Ketimin-Position. Die Bindung des Iridium-Zentrums zum Stickstoffatom des Pyridin-Liganden ist 2.083(3) Å lang, was in guter Übereinstimmung mit den Daten von **24** ist.

5.4 Darstellung und Untersuchung reduzierter Rhodium(I) Chlorido PDI-Komplexe

In diesem Kapitel werden die Synthesen und Eigenschaften der reduzierten Rhodium-Chlorido-PDI-Komplexe und die Reaktivität gegenüber molekularem Sauerstoff vorgestellt.

5.4.1 Synthese reduzierter Rhodium(I) Chlorido PDI-Komplexe

Bei der Synthese des Distickstoff-Komplexes **20** durch die Reduktion des Chlorido-Komplexes **14** mit Natriumamalgam konnte ein Farbumschlag vom grünen Edukt **14** über violett zum rotbraunen Produkt **20** beobachtet werden.

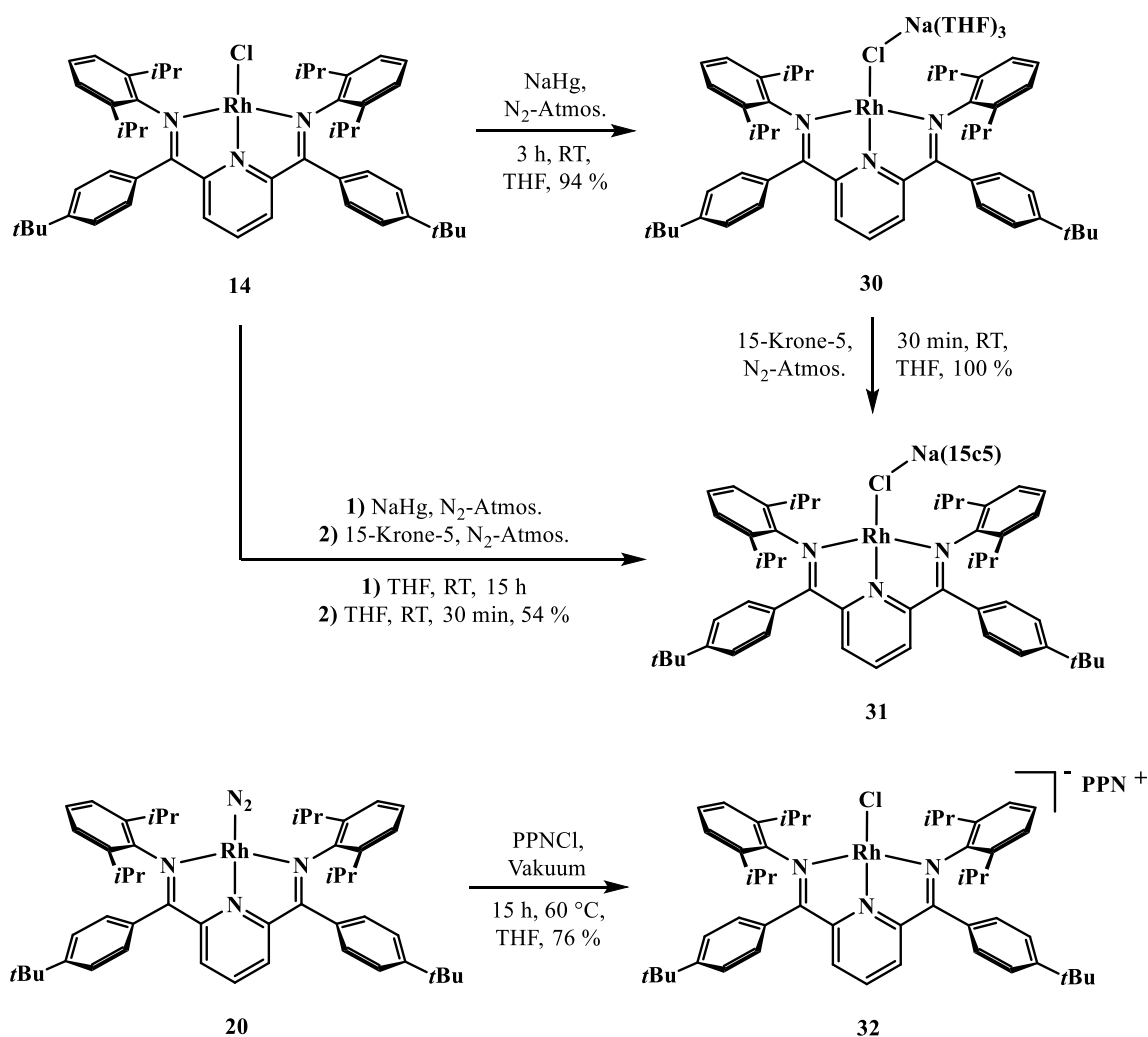


Abbildung 97: Synthesen von Komplex **30**, **31** und **32** (15c5 = 15-Krone-5, PPNCl = μ -Nitrido-bis(triphenylphosphan)chlorid).

Um Informationen über die Isolierbarkeit der violetten Spezies zu bekommen, wurden die Chlorido-Komplexe cyclovoltammetrisch untersucht. In den Cyclovoltammogrammen sind bei allen Chlorido-Komplexen **14** – **16** zwei Reduktions- und eine Oxidationswelle zu erkennen. In Abbildung 98 ist der kathodische Bereich dargestellt.

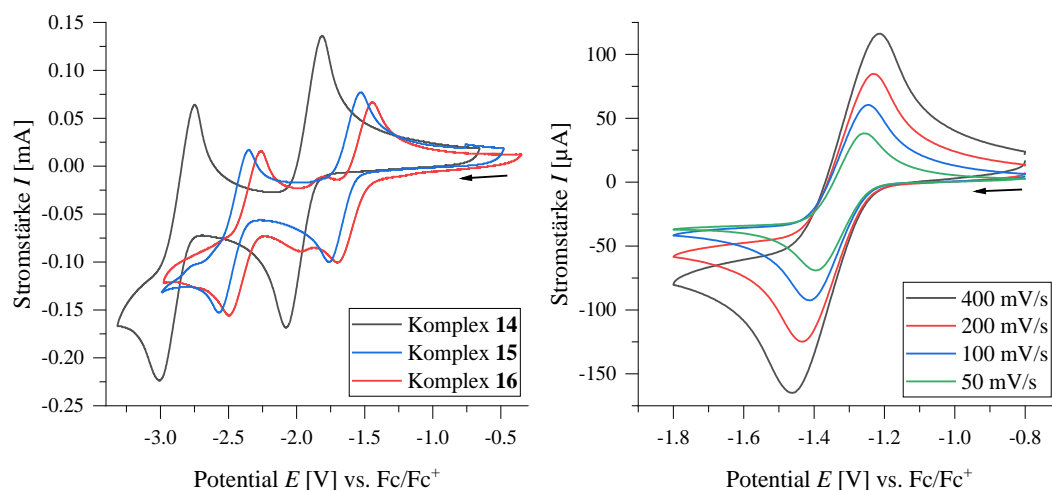


Abbildung 98: Cyclovoltammogramme der Chlorido-Komplexe **14** – **16** im reduktiven Bereich (links) und erste Reduktionswelle von Komplex **14** bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten v (rechts) in einer 0.1 M NBu_4PF_6 -THF-Lösung referenziert gegen Fc/Fc^+ (**14**: $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, **15**: $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, **16**: $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Im Bereich zwischen -2.8 V und -1.6 V sind jeweils zwei Reduktionswellen (Abbildung 98, links) und im Bereich zwischen 0.0 V und 0.2 V jeweils eine Oxidationswelle (siehe Anhang) zu erkennen (Abbildung 98, links). Diese Oxidationswelle (Tabelle 20, Welle 3) zeigt bei allen Komplexen einen wesentlich größeren anodischen Spitzenstrom $i_{p,a}$ im Vergleich zu dem kathodischen Spitzenstrom $i_{p,k}$, was auf einen irreversiblen Prozess deutet. Die Positionen der Reduktions- und Oxidationswellen sind in Tabelle 20 aufgeführt.

Tabelle 20: Redoxpotentiale E_0 der einzelnen Wellen den Chlorido-Komplexen **14** – **16** in THF. Referenziert gegen Fc/Fc^+ .

	Welle 1 [V]	Welle 2 [V]	Welle 3 [V]
Komplex 14 (4- <i>tert</i> -Butylphenyl)	-2.778	-1.873	0.023
Komplex 15 (4-Trifluoromethylphenyl)	-2.416	-1.715	0.111
Komplex 16 (3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl)	-2.281	-1.630	0.151

Die Wellen 1 und 2 zeigen, dass bei steigender Vorschubgeschwindigkeit v die kathodischen und anodischen Spitzenpotentiale ($E_{p,k}$, $E_{p,a}$) zu niedrigeren oder zu höheren Potentialen verschieben (bspw. Abbildung 98, rechts). Dies ist am linearen Zusammenhang zwischen der Differenz der Spitzenpotentiale ΔE_p und der Vorschubgeschwindigkeit v zu beobachten. Zusätzlich weichen die Differenzen der Spitzenpotentiale ΔE_p von dem idealen Wert für reversible Prozesse von 59 mV pro übertragenem Elektron ab.^[191] Die Differenzen ΔE_p liegen bei den verwendeten Vorschubgeschwindigkeiten v bei Welle 1 und 2 zwischen 128 mV und 250 mV . Die Vorwärtsspitzenströme $i_{p,f}$ (hier kathodische Welle: $i_{p,f} = i_{p,k}$) der Reduktionswellen 1 und 2 der verschiedenen Chlorido-Komplexe nehmen mit der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeiten v linear zu. Anhand dieser Eigenschaften der Spitzenströme und Potentiale kann gesagt

werden, dass es sich bei den reduktiven Prozessen von Komplex **14** – **16** um quasi-reversible Prozesse handelt.^[191] Folglich sind die reduzierten Spezies auf der Zeitskala des cyclovoltammetrischen Experiments und unter den verwendeten Bedingungen stabil.

Um die reduzierten Spezies zu isolieren, wurde Chlorido-Komplex **14** für drei Stunden mit einem Überschuss an 0.5 %igen Natriumamalgam umgesetzt, wobei ein Farbumschlag von grün nach violett beobachtet wurde. Bei der violetten Spezies handelt es sich vermutlich um den Rhodat-Komplex **30**, welcher in Abbildung 97 dargestellt ist. Komplex **30** wird in guten Ausbeuten von 94 % erhalten und ist gut in THF, Benzol und Toluol löslich. Schlecht löslich ist **30** in Hexan und Pentan. Wenn **30** in Toluol oder Benzol gelöst und für eine Stunde unter N₂-Atmosphäre gelagert wird, ist ein Farbumschlag von violett nach rotbraun zu beobachten. IR- und UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen dieser Ansätze bestätigen, dass sich Komplex **20** gebildet hat. Um diese Reaktion in Toluol oder Benzol und unter N₂-Atmosphäre zu verlangsamen, wurde Komplex **31** synthetisiert.

Um Komplex **31** herzustellen, wurde **14** mit 0.5 %igen Natriumamalgam für 15 Stunden bei RT in THF zur Reaktion gebracht. Anschließend wurden äquivalente Mengen an 15-Krone-5 hinzugegeben und für 30 Minuten gerührt. Nach Kristallisation aus THF überschichtet mit Pentan bei -35 °C für vier Tage wurde **31** mit einer Ausbeute von 54 % erhalten. Komplex **31** konnte zusätzlich durch die Reaktion des Kronenethers 15-Krone-5 in THF mit Komplex **30** für 30 Minuten dargestellt werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde **31** in quantitativen Ausbeuten erhalten (Abbildung 97). Wird **31** in Benzol oder Toluol gelöst, kann innerhalb von 15 Stunden kein Farbumschlag nach rotbraun beobachtet werden. Im Gegensatz zu **30** deutet dieses Verhalten auf eine höhere Stabilität des Komplexes **31** gegenüber der N₂-Atmosphäre hin. Außerdem kann eine bessere Löslichkeit von **31** in THF, Benzol und Toluol im Vergleich zu **30** beobachtet werden. Um eine Spezies ohne Natrium-Ion darzustellen (**32**), wurde der Distickstoff-Komplex **20** mit μ -Nitrido-bis(triphenylphosphan)chlorid (PPNCl) umgesetzt.

Für **32** wurde eine rotbraune Suspension bestehend aus **20**, PPNCl und THF unter N₂-Atmosphäre vorgelegt und dreimal entgast. Dann wurde für 15 Stunden bei 60 °C gerührt, wobei ein Farbumschlag von rotbraun nach dunkelblau beobachtet werden konnte. Danach wurde die Lösung erneut dreimal entgast und weitere drei Stunden bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und **32** konnte in guten Ausbeuten von 76 % als dunkler Feststoff erhalten werden (Abbildung 97).

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **30** – **32** sind zwischen 0 ppm und 9 ppm nur breite Signale zu erkennen, was auf paramagnetische Substanzen schließen lässt. Es kann erkannt werden, dass neben den Lösungsmittelrestsignalen bei ~ 2.3 ppm breite Singulets bei allen Komplexen zu beobachten sind, welche vermutlich den aliphatischen Protonen des PDI-Liganden zuzuordnen sind. Das Spektrum von Komplex **31** zeigt zusätzlich ein breites Singulett bei 3.49 ppm. Diese Resonanz ist wahrscheinlich den Protonen des Kronenethers von **31** zuzuordnen. Bei paramagnetischen Substanzen kann die Anzahl an ungepaarten Elektronen n mit Hilfe der EVANS- und *spin-only*-Formel (Gleichung (7) und (8)) anhand eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums berechnet werden.^[155-156] Für Komplex **31** in THF- d_8 bei Raumtemperatur ergibt sich eine Anzahl von 0.67 ungepaarten Elektronen, was mit dem erwarteten Wert von einem ungepaarten Elektron bedingt übereinstimmt. Weiter wurden EPR-spektroskopische Messungen durchgeführt, welche in Kapitel 5.5 vorgestellt werden.

Von Komplex **30** – **32** konnten Einkristalle erhalten werden. Komplex **30** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ und in der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Komplex-Moleküle. **31** kristallisiert in der Raumgruppe $Pna2_1$ und in der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Komplex-Molekül. Komplex **32** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und in der asymmetrischen

Einheit befinden sich zwei THF-Moleküle, ein PPN-Kation und ein Komplex-Anion. In Abbildung 99 sind die Molekülstrukturen dargestellt.

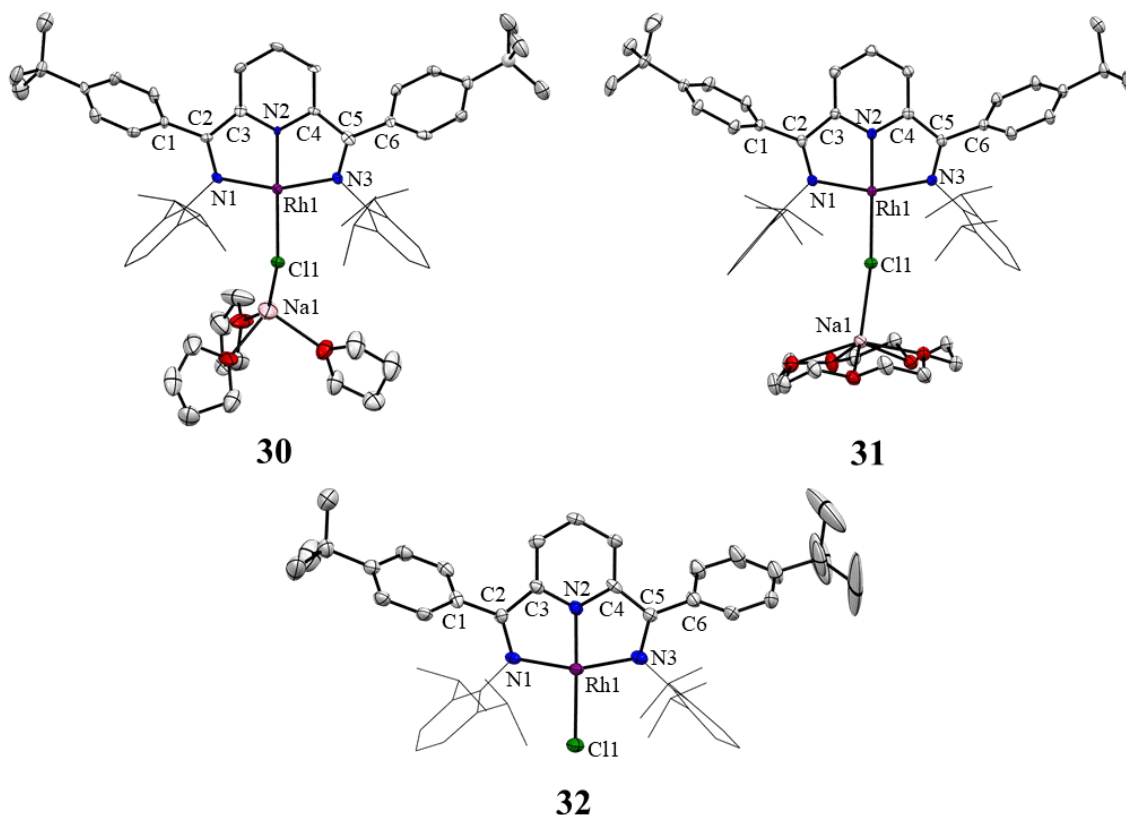


Abbildung 99: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen der reduzierten Chlorido-Komplexe **30** – **32**. Die Wasserstoffatome und das PPN-Kation, sowie kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle wurden zur übersichtlicheren Darstellung nicht abgebildet. Die 2,6-Diisopropylphenyl-Reste wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit als Drahtmodell dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet (C = ●, N = ●, O = ●, Rh = ●, Cl = ●, Na = ●).

Die Molekülstrukturen der Komplexe **30** – **32** bestätigen die angenommenen Konstitutionen der Komplexe aus Abbildung 97. In Tabelle 21 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie der WIEGHARDT-Parameter Δ von Chlorido-Komplex **14** und den reduzierten Chlorido-Komplexen **30** – **32** aufgeführt.^[38]

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie der WIEGHARDT-Parameter Δ von Komplex **14** und Komplex **30** – **32** mit den Standardabweichungen. Die Werte von **30** wurden auf Basis beider Komplex-Moleküle in der asymmetrischen Einheit gemittelt.^[38]

Bindung/Winkel	14	30	31	32
Rh1-Cl1	2.303(1)	2.388(2)	2.3933(8)	2.361(2)
Rh1-N2	1.883(3)	1.899(6)	1.900(2)	1.899(6)
Rh1-N1	2.035(3)	1.995(5)	2.022(2)	2.010(5)
Rh1-N3	2.046(3)	1.995(4)	2.006(2)	2.001(7)
Cl1-Na1	-	2.607(4)	2.635(1)	-
N1-C2	1.314(5)	1.357(9)	1.353(4)	1.352(9)
N3-C5	1.324(5)	1.354(5)	1.347(4)	1.366(9)
C1-C2	1.491(5)	1.48(1)	1.487(4)	1.49(1)
C2-C3	1.461(5)	1.43(1)	1.432(4)	1.43(1)
N2-C3	1.368(5)	1.379(8)	1.380(4)	1.378(9)
N2-C4	1.375(4)	1.388(7)	1.377(4)	1.377(8)
C4-C5	1.456(5)	1.43(1)	1.436(4)	1.43(1)
C5-C6	1.476(5)	1.493(9)	1.488(4)	1.48(1)
N1-Rh1-Cl1	100.87(8)	100.2(2)	101.04(8)	99.5(1)
N1-Rh1-N2	78.9(1)	79.6(3)	79.7(1)	79.9(2)
N2-Rh1-N3	79.8(1)	80.0(3)	79.7(1)	79.9(2)
N3-Rh1-Cl1	100.42(8)	100.2(2)	99.54(8)	100.8(2)
Cl1-Rh1-N2	178.87(9)	176.4(2)	174.14(8)	175.7(2)
N1-Rh1-N3	158.6(1)	159.5(2)	159.4(1)	159.7(2)
Rh1-Cl1-Na1	-	136.1(1)	168.24(5)	-
Δ	0.113	0.062	0.069	0.062

Der WIEGHARDT-Parameter Δ von **30** – **32** liegt mit Werten von 0.063 Å, 0.069 Å und 0.062 Å unter dem Wert von 0.100 und deutet auf einen einfach reduzierten PDI-Liganden hin.^[38] Demnach und unter der Annahme, dass es sich um Cl⁻- und Na⁺-Ionen handelt, kann dem Rhodium-Zentrum die Oxidationsstufe +I zugeordnet werden. Mit Winkelsummen am Rh-Zentrum von ca. 360° und einem Winkel N1-Rh1-N3, der bei ca. 160° liegt, zeigen die Molekülstrukturen von **30** – **32** die typische Koordinationsgeometrien für Rh(I)-PDI-Komplexe.^[53] Im Vergleich zu Komplex **14** zeigen **30** – **32** um 0.06 Å bis 0.09 Å längere Rh1-Cl1-Bindungen, was vermutlich durch π - π -repulsive Wechselwirkungen zwischen dem reduzierten PDI-Liganden und dem Rh-Cl-Fragment bedingt ist.^[149] Komplex **30** und **31** weisen eine noch längere Rh1-Cl1-Bindungslängen auf, was durch die Polarisierung des Natriums erklärt werden kann. Die Cl1-Na1-Abstände bei **30** und **31** sind mit 2.607(4) Å und 2.635(1) Å vergleichbar lang.

In der Literatur sind drei vergleichbare Chlorido-Rhodat- und Iridat-Komplexe zu finden, welche ein Rhodium- oder Iridium-Zentrum, einen dreizähligen und einen Chlorido-Liganden aufweisen, mit assoziiertem Alkalimetall. Die Strukturen sind in Abbildung 100 dargestellt.

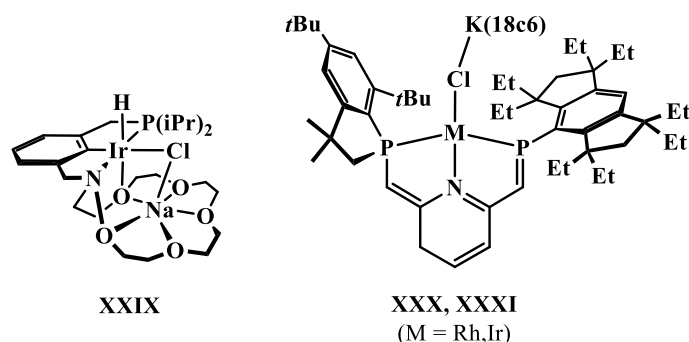


Abbildung 100: Strukturell vergleichbare Komplexe **XXIX**, **XXX** und **XXXI** zu **30** und **31**.^[192-193]

Der Iridium-Komplex **XXIX** von MILLER *et al.* besitzt hierbei eine Ir-Cl- und Cl-Na-Bindungslänge von 2.465(1) Å und 2.641(2) Å, was länger im Vergleich zu **30** und **31** ist.^[192] OZAWA *et al.* konnten zwei Komplexe **XXX** und **XXXI** mit einem sterisch anspruchsvollen, unsymmetrischen PNP-Liganden isolieren.^[193] Deren Rh/Ir-Cl- und Cl-K-Bindungslängen liegen bei 2.3382(7) Å und 2.9570(10) Å, sowie 2.3557(16) Å und 2.994(2) Å. Es kann gesagt werden, dass es sich bei **30** – **32** um seltene Struktur motive handelt, bei denen ein Alkalimetall an eine späte Übergangsmetall-Chlor-Bindung assoziiert ist. Als Nächstes werden die Rhodium-Chlor-Bindungslängen von **14** – **16** und **30** – **32** mit denen aus der Literatur verglichen, um diese besser einordnen zu können. Hierfür wurden die Strukturen aus der CSD-Datenbank^[187], welche ein vierfach-koordiniertes Rhodium-Zentrum mit einem Chlorido- und drei nicht-Metall-Liganden besitzen, analysiert. Die 569 Strukturen zeigen hierbei 684 Rh-Cl-Bindungen, deren Werte in Abbildung 101 aufgeführt sind.

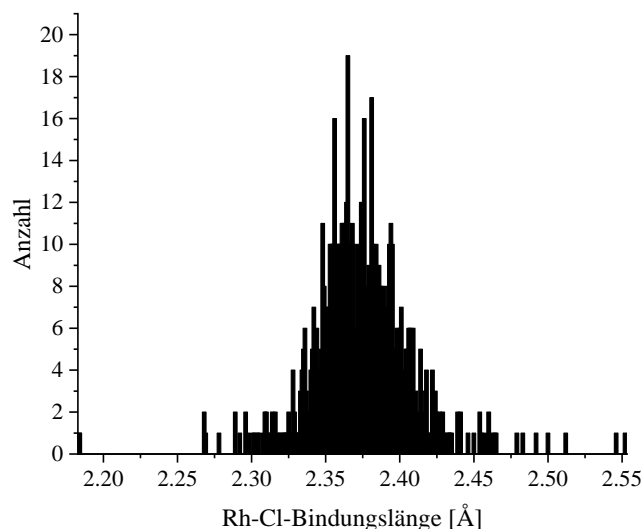


Abbildung 101: Verteilung der Rh-Cl-Bindungslängen auf Basis der CSD-Datenbank (CSD 5.44 April 2023).^[187]

Mit einem Mittelwert von $2.374 \pm 0.03 \text{ \AA}$ (Min.: $2.184(4) \text{ \AA}$, Median: 2.372 \AA , Max.: $2.552(5) \text{ \AA}$) fällt auf, dass **30 – 32** genau in diesen typischen Bereich fallen, obwohl es sich um eher seltenere At-Komplexe handelt, und die Rh-Cl-Bindungslängen von **14 – 16** als vergleichsweise kurze Abstände einzuordnen sind. Am unteren Ende der Bindungslängenverteilung ($2.2676(6) \text{ \AA}$ bis $2.278(1) \text{ \AA}$) sind Komplexe mit elektronenreichen Liganden wie Phosphinen oder NHC-Liganden zu finden.^[194-197] Das obere Ende ($2.500(2) \text{ \AA}$ bis $2.552(5) \text{ \AA}$) wird durch μ -Chlorido-Motive und CO-Liganden in *trans*, sowie mehrkernige Rhodium-Komplexe dominiert.^[198-201] Damit liegen die Rh1-Cl1-Bindungslängen der Chlorido-Komplexe **14 – 16** im Bereich der elektronenreicheren Verbindungen mit schwächerem trans-Einfluss, was in Übereinstimmung mit der Elektronik des PDI-Liganden ist.

5.4.2 Reaktivität reduzierter Rhodium(I) Chlorido PDI-Komplexe gegenüber Sauerstoff

Bei der Reaktion der reduzierten Rh(I)-Chlorido-PDI-Komplexe **30** – **31** mit molekularem Sauerstoff sind terminale Superoxo-Spezies^[202] oder η^2 -Disauerstoff-Spezies^[203] als Produkte denkbar. Zusätzlich sind verbrückende Bindungsmotive, welche zwei [(PDI)Rh]-Einheiten über O₂ miteinander verbrücken vorstellbar.^[204-205]

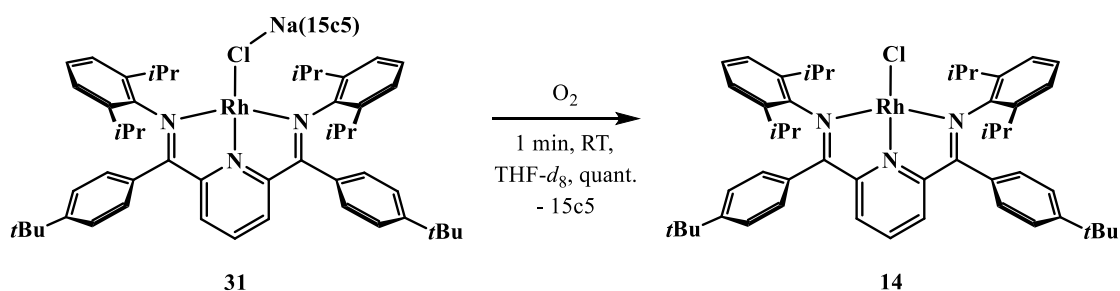


Abbildung 102: Reaktion von **31** mit Sauerstoff in THF-*d*₈ (15c5 = 15-Krone-5).

Um die Reaktivität des reduzierten Chlorido-PDI-Komplexes **31** gegenüber molekularem Sauerstoff zu untersuchen, wurde der Komplex in einem NMR-Lösungsmittel vorgelegt, entgast und mit äquivalenten Mengen an Sauerstoff begast, wobei sofort ein Farbumschlag von violett nach grün beobachtet werden konnte. In dem ¹H-NMR-Spektrum des Ansatzes können zwischen 0 ppm und 9 ppm scharfe Resonanzen und das Verschwinden der breiten Resonanzen des Eduktes erkannt werden, was auf ein diamagnetisches Produkt schließen lässt. Der Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums mit dem des neutralen Chlorido-Komplexes **14** zeigt eine gute Übereinstimmung. Folglich kann **14** als ein Produkt dieser Reaktion identifiziert werden. Weiter wird bei 3.57 ppm ein Singulett mit einem Integral von 20 beobachtet, was dem Kronenether 15-Krone-5 zugeordnet werden kann. Wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit Pentan gewaschen und in THF überschichtet, mit Pentan bei -35 °C umkristallisiert, wird der Chlorido-Komplexes **15** in quantitativen Ausbeuten erhalten. Anhand dieser Ergebnisse kann die Reaktion in Abbildung 102 aufgestellt werden. Aus Abbildung 102 wird schnell ersichtlich, dass diese Reaktion nicht ausgeglichen ist und es gilt weiter zu klären, was mit dem molekularen Sauerstoff und der Natrium-Spezies im Laufe der Reaktion passiert. Ein plausibler Ansatz wäre die Bildung einer Superoxid-Spezies **XXXII**, wie in Abbildung 103 beschrieben.

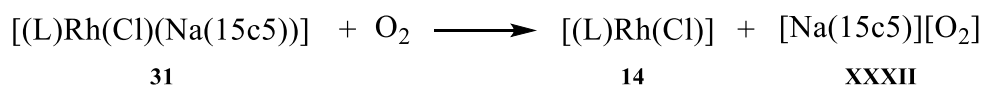


Abbildung 103: Vorgeschlagene Reaktionsgleichung von **31** gegenüber molekularem Sauerstoff (L = **11**, 15c5 = 15-Krone-5).

Sauerstoff wird durch die Reaktion mit **31** reduziert, sodass **14** und das Superoxid **XXXII** mit Natrium im Kronenether als Gegenion erhalten werden. Um Informationen über Superoxid-Spezies zu erhalten, wurde **31** mit verschiedenen Reagenzien versetzt und dann mit Sauerstoff umgesetzt. Die zugesetzten Reagenzien fangen das Superoxid ab und bilden spektroskopisch untersuchbare Produkte, sodass das Superoxid indirekt über die Bildung dieser Produkte nachgewiesen werden kann.

Als Erstes wurde hierbei Triphenylsilan verwendet. Dazu wurde **31** und Triphenylsilan in THF-*d*₈ gelöst und mit einem äquivalenten Sauerstoff begast. Nach Schütteln der Probe bei RT konnte ein Farbumschlag von violett nach grün beobachtet werden. Danach wurde die Probe NMR-spektroskopisch untersucht. Das Vergleichsexperiment wurde mit Triphenylsilan, Kaliumsuperoxid, 18-Krone-6 in THF-*d*₈ durchgeführt.^[206] Nach einer Stunde im Ultraschallbad wurde die Probe NMR-spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Tabelle 22: Gegenüberstellung der massenspektrometrischen und NMR-spektroskopischen Ergebnisse des Vergleichsexperiments und der Reaktion von **31** mit Sauerstoff in Gegenwart von Triphenylsilan (pdd = pseudo-Dublett vom Dublett, pt = pseudo-Triplett).

	31 + HSiPh ₃ + O ₂	HSiPh ₃ + KO ₂
¹ H-NMR [ppm]	7.47 (pdd), 7.24 (pt)	7.47 (pdd), 7.24 (pt)
²⁹ Si-NMR [ppm]	-18.2	-18.3
EI-MS [m/z]	-	534
MALDI-MS [m/z]	534	-

In Tabelle 22 ist gut zu erkennen, dass die spektroskopischen und spektrometrischen Daten des entstehenden Produktes bei beiden Ansätzen gut übereinstimmen. Bei dem Produkt handelt es sich um Hexaphenyldisiloxan, da die ¹H-NMR- und ²⁹Si-NMR-Daten sowie die massenspektrometrischen Daten in sehr guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten sind.^[207-209] Diese Reaktivität ist ein erster Hinweis für das Entstehen eines Superoxids während der Begasung von **31** mit Sauerstoff.

Abschließend wurden analog zu LIMBERG *et al.* weitere Substrate der Reaktion zugesetzt, um auf Superoxide zu testen.^[210] Es wurden 1,4-Cyclohexadien, 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenol (2,4,6-TTBP) und 2,6-Di-*tert*-butylphenol (2,6-DTBP) verwendet, da diese eine bekannte und spezifische Reaktivität gegenüber Superoxide besitzen. Bei 1,4-Cyclohexadien würde sich in Gegenwart eines Superoxids das Mono- oder Diepoxid bilden. 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenol würde zum 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenoxy-Radikal umgesetzt werden und 2,6-Di-*tert*-butylphenol reagiert mit Superoxid zum entsprechenden Tetra-*tert*-butyldiphenon. Um darauf zu testen,

wurde **31** in THF- d_8 mit äquivalenten Mengen der jeweiligen Verbindung vorgelegt und anschließend mit einem Äquivalent Sauerstoff begast. Nach fünf Minuten bei RT wurden die Ansätze mittels NMR- und EPR-spektroskopischen sowie massenspektrometrischen Methoden untersucht. Die Reaktionen sind in Abbildung 104 dargestellt.

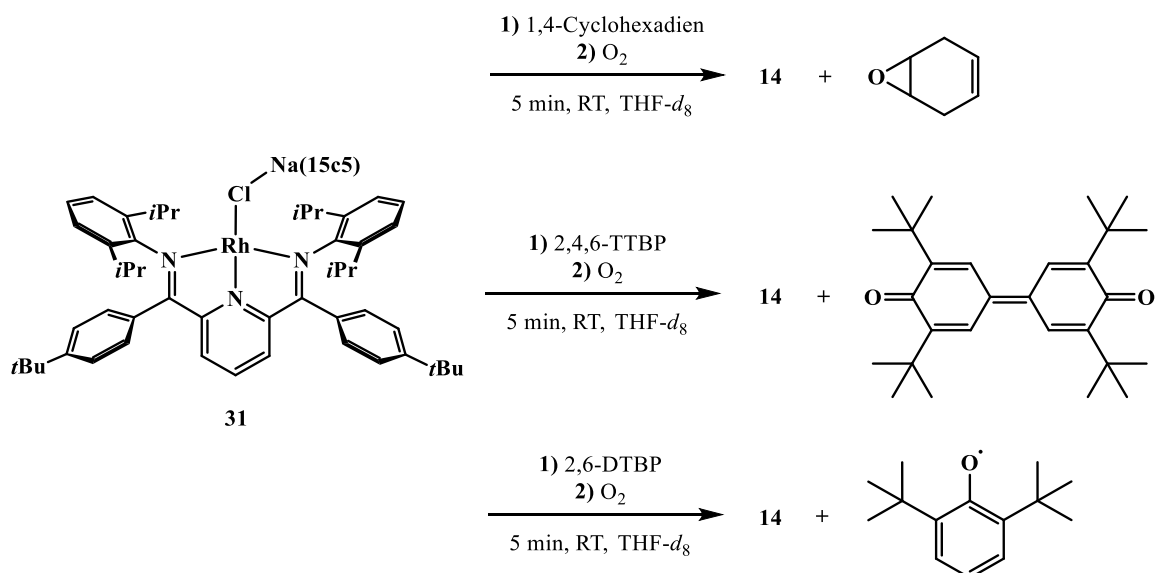


Abbildung 104: Übersicht der Reaktivität von **31** gegenüber Sauerstoff in Gegenwart von verschiedenen Reagenzien.

Bei allen Ansätzen kann ein Farbumschlag von violett nach grün beobachtet werden. In den ^1H -NMR-Spektren sind zwischen 0 ppm und 9 ppm scharfe Resonanzen zu erkennen, welche den Ligandprotonen des Chlorido-Komplexes **14** zugeordnet werden können.

Im ^1H -NMR-Spektrum des Ansatzes mit 1,4-Cyclohexadien können neben den Signalen von **14** Signale des Eduktes 1,4-Cyclohexadien anhand der Resonanzen bei 2.62 ppm und 5.64 ppm identifiziert werden.^[211] Im Massenspektrogramm kann ein Peak bei 96 m/z beobachtet werden, welcher in Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von 96 m/z des Monoepoxids ist, was auf die Epoxidierung von 1,4-Cyclohexadien deutet.

Bei der Reaktion in Gegenwart von 2,4,6-TTBP können die Signale von 2,4,6-TTBP (1.26 ppm, 1.41 ppm, 5.86 ppm, 7.12 ppm)^[212] nicht mehr beobachtet werden, sondern nur zwei breite Singulets bei 1.24 ppm und 1.41 ppm in einem Verhältnis von 2:1. Diese breiten Resonanzen lassen auf die *tert*-Butylgruppen des 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenoxy-Radikals schließen, welche durch den paramagnetischen Einfluss stark verbreitert sind. Das EPR-Spektrum dieses Ansatzes in Benzol bei 77 K zeigt ein isotropes Signal ohne Hyperfeinkopplungen mit einem g -Faktor von 2.00, welches in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten für das 2,4,6-Tri-*tert*-

butylphenoxy-Radikal ist.^[213] Folglich wird hier das Phenoxy-Radikal aus 2,4,6-TTBP gebildet.

Beim Ansatz mit 2,6-DTBP können die Signale des Eduktes 2,6-DTBP (1.41 ppm, 6.05 ppm, 6.59 ppm, 7.07 ppm)^[214] nicht mehr beobachtet werden, sondern eine scharfe Resonanz bei 1.41 ppm und eine breite Resonanz bei 6.80 ppm im Verhältnis von 1:9. Die beiden Resonanzen deuten auf das Vorliegen des Tetra-*tert*-butyldiphenos. ^[215] Im Massenspektrogramm können die Massen 410 m/z (15 %), 409 m/z (29 %) und 408 m/z (100 %) beobachtet werden, welche in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten sind (410 m/z (5 %), 409 m/z (31 %), 408 m/z (100 %)). Dies spricht für die Bildung des Tetra-*tert*-butyldiphenos aus 2,6-DTBP.

Zum Vergleich wurden Experimente mit Kaliumsuperoxid durchgeführt. Die Ergebnisse aus den Vergleichsexperimenten stimmen mit den Ergebnissen aus den drei Ansätzen mit **31** und Sauerstoff überein. Demnach kann die Reaktionsgleichung bestätigt werden, dass gemäß Abbildung 103 eine Superoxid-Spezies wie **XXXII** bei der Reaktion von **31** mit O₂ entsteht.

Die Reduktion von O₂ findet in zwei Stufen statt: als Erstes zum Superoxid O₂⁻, dann zum Peroxid O₂²⁻. Die Reduktionsgleichungen sind Gleichung (9) und (10) dargestellt.



Das auf Fc/Fc⁺ umgerechnete Redoxpotential der ersten Reduktion (Gleichung (9)) zum Superoxid beträgt -0.81 V.^[216-217] Der Vergleich mit dem Wert des Potentials [(**11**)RhCl]⁻/[(**11**)RhCl] von 0.04 V (vs. Fc/Fc⁺, THF, 25 °C, 0.01 M) zeigt, dass **31** in der Lage ist, O₂ zum Superoxid zu reduzieren. Man könnte somit auch den Einsatz von **14** als Redox-Katalysator denken.

In der Literatur sind vergleichbare Reaktivitäten von Übergangsmetallkomplexen bekannt. LIMBERG *et al.* konnte zeigen, dass ein reduzierter dinuklearer Nickel(I)-Komplex durch Begasung mit Sauerstoff auch freies Superoxid bildet.^[210] In der Literatur sind keine vergleichbaren Rhodium-Komplexe mit Stickstoff-Donoratomen mit der beschriebenen Reaktivität zu finden. Allerdings sind verschiedene Superoxo^[202, 218], η²-Disauerstoff^[173, 219-220], verbrückende Peroxo^[204-205] und Hydroperoxo-Rhodium-Komplexe^[221-223] in der Literatur bekannt. Eine Isolierung derartiger Komplexe ausgehend von **14** oder **30** – **32** wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht verfolgt.

5.5 Elektronische Struktur reduzierter Rhodium(I) PDI-Komplexe

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Untersuchung der elektronischen Struktur der reduzierten Rhodium(I) PDI-Komplexe vorgestellt. Dabei geht es speziell um den Stickstoff-Komplex **20** und die reduzierten Chlorido-Komplexe **31** und **32**, welche eingehend mittels NMR- und EPR-Spektroskopie untersucht wurden.

Als Erstes wurde das breite Singulett bei 2.33 ppm des Distickstoff-Komplexes **20** auf CURIE-WEISS-Verhalten untersucht. Es wurden temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren im Bereich zwischen 50 °C und -80 °C aufgenommen wurden, was in Abbildung 105 links dargestellt ist.^[224]

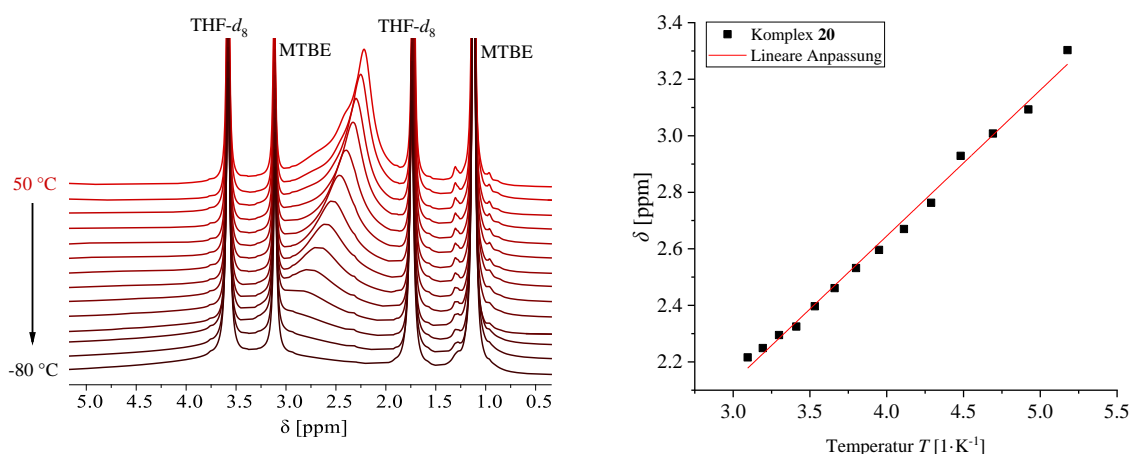


Abbildung 105: ^1H -NMR-Spektren im Bereich zwischen 50 °C und -80 °C von **20** in THF- d_8 (links) und CURIE-Plot des breiten Singuletts (rechts).

Das breite Singulett verschiebt mit abnehmender Temperatur in das Tieffeld (Abbildung 105, links). Wird die chemische Verschiebung des Signals in einen $1 \cdot T^{-1}$ -Plot aufgetragen, wird ein guter linearer Zusammenhang erhalten ($r^2 = 0.9937$). Die gute Linearität zeigt das CURIE-WEISS-Verhalten von Komplex **20** innerhalb des gemessenen Temperaturbereichs.^[43, 224-225] Der y-Achsenabschnitt der linearen Anpassung gibt hierbei die diamagnetische chemische Verschiebung δ_{dia} der Gruppe im ^1H -NMR-Spektrum dar. Dieser liegt mit $\delta_{\text{dia}} = 0.58 \pm 0.04$ ppm im aliphatischen Bereich von 0 ppm bis 2 ppm des ^1H -NMR-Spektrums und kann vermutlich auf die *tert*-Butyl- und Diisopropyl-Gruppen zurückgeführt werden.

Mit Gleichung (11), der experimentell bestimmten paramagnetischen chemischen Verschiebungen δ_{exp} und der chemischen Verschiebung der Gruppe ohne paramagnetischen Einfluss $\delta_{\text{dia}}(\text{orb})$ kann die Hyperfeinkopplungskonstante $\delta(\text{hfcc})$ bei den verschiedenen Temperaturen berechnet werden.

$$\delta_{\text{exp}} = \delta_{\text{dia}}(\text{orb}) + \delta(\text{hfcc}) \quad (11)$$

Mit der Hyperfeinkopplungskonstante $\delta(\text{hfcc})$ bei verschiedenen Temperaturen und Gleichung (12) kann die isotrope Hyperfeinkopplungskonstante A_{iso} über einen $1 \cdot T^{-1}$ -Plot und dessen lineare Anpassung berechnet werden.

$$\delta(\text{hfcc}) = \frac{\beta_e}{4kT\gamma_H} A_{\text{iso}} g_{\text{iso}} \quad (12)$$

In Gleichung (12) entspricht β_e dem BOHRSCHEM Magneton, k der BOLTZMANN-Konstante, T der Temperatur, γ_H dem gyromagnetischen Verhältnis des Protons und g_{iso} dem isotropen g -Wert. Die isotrope Hyperfeinkopplungskonstante A_{iso} für **20** liegt bei 6.56 MHz.

Als Nächstes wurden EPR-Spektren in Toluol bei RT und 77 K aufgenommen, welche in Abbildung 106 dargestellt sind.

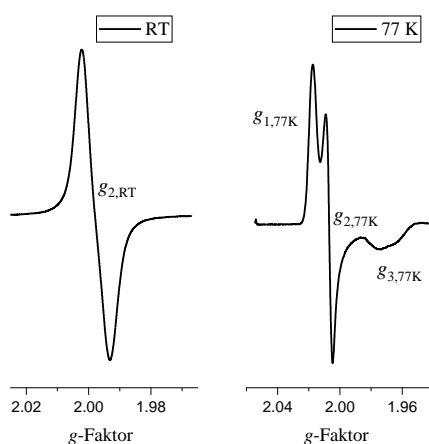


Abbildung 106: X-Band ESR-Spektren von Komplex **20** in Toluol bei RT und 77 K.

Das ESR-Signal bei RT mit einem g -Faktor von $g_{2,\text{RT}} = 1.998$ zeigt eine kubische Symmetrie des Spins und keine Hyperfeinkopplungen, obwohl Kopplungen mit dem Metallzentrum ^{103}Rh ($I = 1/2$), den Protonen des Pyridin-Rings ($I = 1/2$) oder den ^{14}N -Atomen ($I = 1$) des Liganden denkbar wären. Bei 77 K ist eine rhombische Symmetrie zu beobachten und zwei weitere Features $g_{1,77\text{K}}$ und $g_{3,77\text{K}}$ kommen im ESR-Spektrum hinzu. Der g -Faktor nahe 2.00 und die isotrope Form des ESR-Signals bei RT spricht für ein freies organisches Radikal ohne Kopplungen. Aus DFT-Berechnung von ŠUŠNJAR geht hervor, dass die Spindichte über den PDI-Liganden delokalisiert ist, was mit der Beobachtung übereinstimmt.^[28] Um weitere Informationen über die elektronischen Eigenschaften von **20** zu bekommen, wurden Q-Band EPR-Spektren und DAVIES-ENDOR-Spektren (engl.: *electron nuclear double resonance*, dt.: Elektron-Kern

Doppelresonanz) von **20** bei 25 K in 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) aufgenommen, welche in Abbildung 107 dargestellt sind.

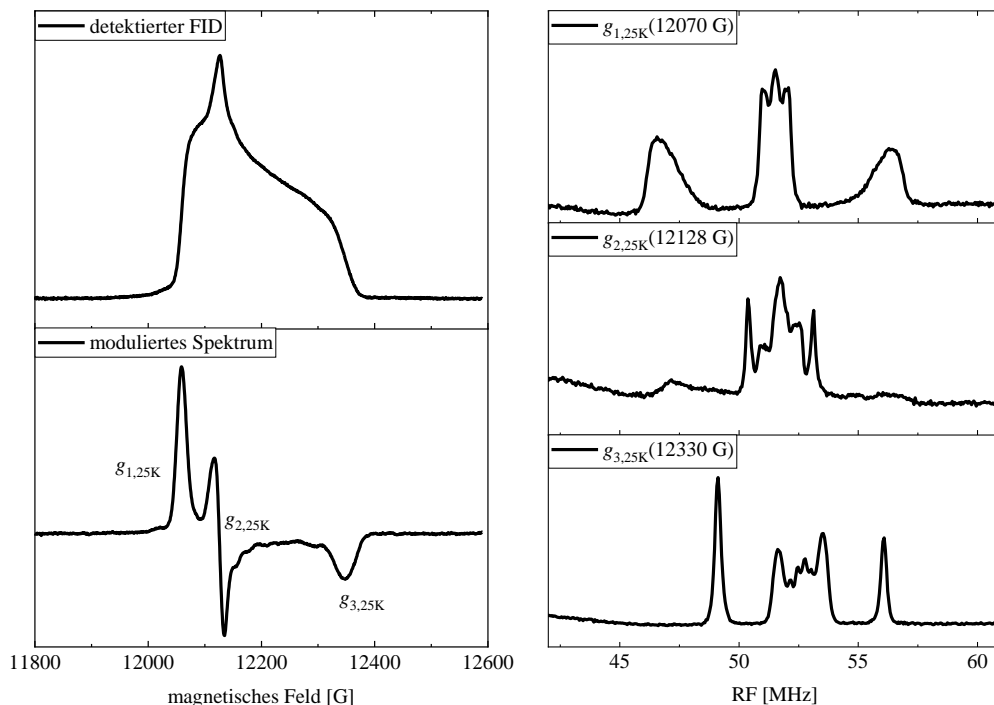


Abbildung 107: FID, modulierte EPR-Spektrum und DAVIES-ENDOR-Spektren bei den jeweiligen g -Werten von **20** in MTHF bei 25 K im Q-Band EPR-Spektrometer.

Die Form des FIDs (Abbildung 107, oben links) deutet auf einen rhombischen g -Tensor. Zusätzlich ist das pseudo-modulierte Spektrum im Q-Band (Abbildung 107, unten links) und die g -Faktoren in guter Übereinstimmung mit dem X-Band Spektrum bei 77 K und den DFT-berechneten g -Werten, welche in Tabelle 23 aufgeführt sind.

Tabelle 23: Vergleich der g -Faktoren von **20** bei unterschiedlichen Temperaturen und den DFT-berechneten Werten (2-Komponenten, x2c-TVPPall-2c-s, PBE0-Funktional).

g -Faktor	RT	77 K	25 K	DFT
g_1	-	2.017	2.014	2.000
g_2	1.998	2.007	2.003	1.991
g_3	-	1.969	1.967	1.968

An den jeweiligen Feldpositionen ($g_{1,25K}$, $g_{2,25K}$, $g_{3,25K}$) wurde ein DAVIES-ENDOR-Experiment durchgeführt (Abbildung 107, rechts).^[226-229] Dort können kleine Hyperfeinkopplungen zwischen 9.874 MHz und 1.103 MHz identifiziert werden, welche in Tabelle 24 aufgeführt sind.

Tabelle 24: Experimentell bestimmte Hyperfeinkopplungskonstanten an den jeweiligen Feldpositionen von **20**.

Feldposition [G]	Hyperfeinkopplungskonstanten [MHz]
$g_1(12070)$	9.874, 1.103
$g_2(12128)$	2.757, 1.454
$g_3(12330)$	6.967, 1.907

Die isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten benachbarter Kerne wie Rhodium, Stickstoff und Wasserstoff wurden mittels DFT-Berechnungen erhalten und mit den experimentell bestimmten Hyperfeinkopplungskonstanten verglichen.

Tabelle 25: DFT-berechnete Hyperfeinkopplungskonstanten von **20** (2-Komponenten, x2c-TVPPall-2c-s, PBE0-Funktional).

Kern	A_{iso}	A_x	A_y	A_z
<i>meta</i> -Pyridin-Proton	2.1546	4.7354	0.4900	1.2384
<i>meta</i> -Pyridin-Proton	2.1470	4.7158	0.4837	1.2412
<i>para</i> -Pyridin-Proton	-7.3708	-7.3814	-2.9401	-11.7908
Pyridin-Stickstoffatom	-17.049	-50.2621	-0.4371	-0.4474
Imin-Stickstoffatom	-5.0529	-19.5731	2.3275	2.0871
Imin-Stickstoffatom	-4.9841	-19.4659	2.3688	2.1449
α -Stickstoffatom	4.5996	3.8045	4.7450	5.2493
β -Stickstoffatom	-1.3732	-8.9907	2.7625	2.1086
Rhodium-Zentrum	3.4730	-4.8294	6.6042	8.6442

Es kommt zu einer guten Übereinstimmung bei der Feldposition g_2 und den berechneten Kopplungskonstanten der *meta*-Pyridin-Protonen (2.151 MHz). Bei Feldposition g_3 kann eine Übereinstimmung mit dem Wert des *para*-Pyridin-Protons (7.371 MHz) beobachtet werden. Die ESR-spektroskopischen Ergebnisse von **20** bestätigen das Vorliegen eines einfach reduzierten PDI-Komplexes.

Außerdem wurden die elektronischen Strukturen von **31** und **32** mit NMR- und EPR-spektroskopischen Methoden untersucht. Von Komplex **31** wurden temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren aufgenommen, um die paramagnetischen Eigenschaften zu untersuchen. In den temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren von **31** ist zu erkennen, dass das breite Singulett bei 2.51 ppm mit abnehmender Temperatur in das Tieffeld zu 3.07 ppm verschiebt. Abbildung 108 links stellt die chemische Verschiebung dieses Signals gegen die reziproke Temperatur dar.

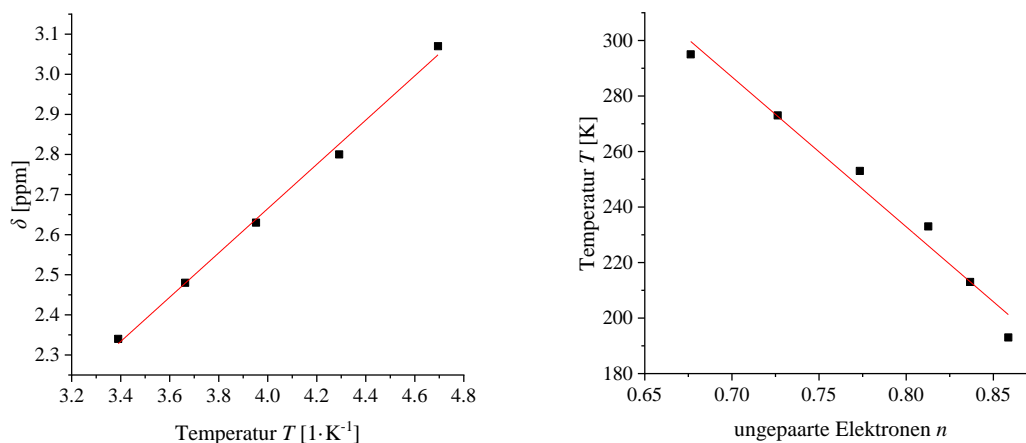


Abbildung 108: CURIE-Plot des breiten ^1H -NMR-Signals von **31** (links). Auftragung der ungepaarten Elektronen gegen die Temperatur von **31** (rechts, schwarze Quadrate = Datenpunkte, roter Graph = lineare Anpassung).

Dieses Signal verschiebt linear Abhängigkeit zur Temperatur in das Tieffeld ($r^2 = 0.9958$). Dies ist indikativ für CURIE-WEISS-Verhalten dieser Spezies innerhalb des gemessenen Temperaturbereichs von 25 °C bis -60 °C .^[180-181] Der y-Achsenabschnitt der linearen Anpassung liegt mit $\delta_{\text{dia}} = 0.46 \pm 0.08\text{ ppm}$ im aliphatischen Bereich von 0 ppm bis 2 ppm des ^1H -NMR-Spektrums und kann vermutlich auf die *tert*-Butyl- und/oder Diisopropyl-Gruppen zugeordnet werden. Zusätzlich kann die isotrope Hyperfeinkopplungskonstante A_{iso} mit Gleichung (11) und Gleichung (12) berechnet werden. Dabei konnte ein Wert von 6.87 MHz für die isotrope Hyperfeinkopplungskonstante A_{iso} von **31** bestimmt werden. EVANS-NMR-Messungen für Komplex **31** in THF- d_8 bei Raumtemperatur ergeben eine Anzahl von 0.67 ungepaarten Elektronen. Deswegen wurden temperaturabhängige EVANS-Messungen durchgeführt, um mehr Information über die Abhängigkeit der ungepaarten Elektronen n oder der Massenssuszeptibilität $\chi_{\text{g,mol}}$ zu bekommen. Anhand dieser Messungen kann erkannt werden, dass mit abnehmender Temperatur von 25 °C zu -80 °C der Wert für die Anzahl an ungepaarten Elektronen n linear größer wird ($r^2 = 0.9763$), sodass bei -80 °C eine Anzahl von 0.86 ungepaarten Elektronen bestimmt werden kann.

Als Nächstes wurde von den paramagnetischen Komplexen **31** und **32** EPR-Spektren aufgenommen. Es wurden 2 mM Lösungen von **31** und **32** in Toluol bei RT und dann bei 77 K mittels EPR-Spektroskopie untersucht.

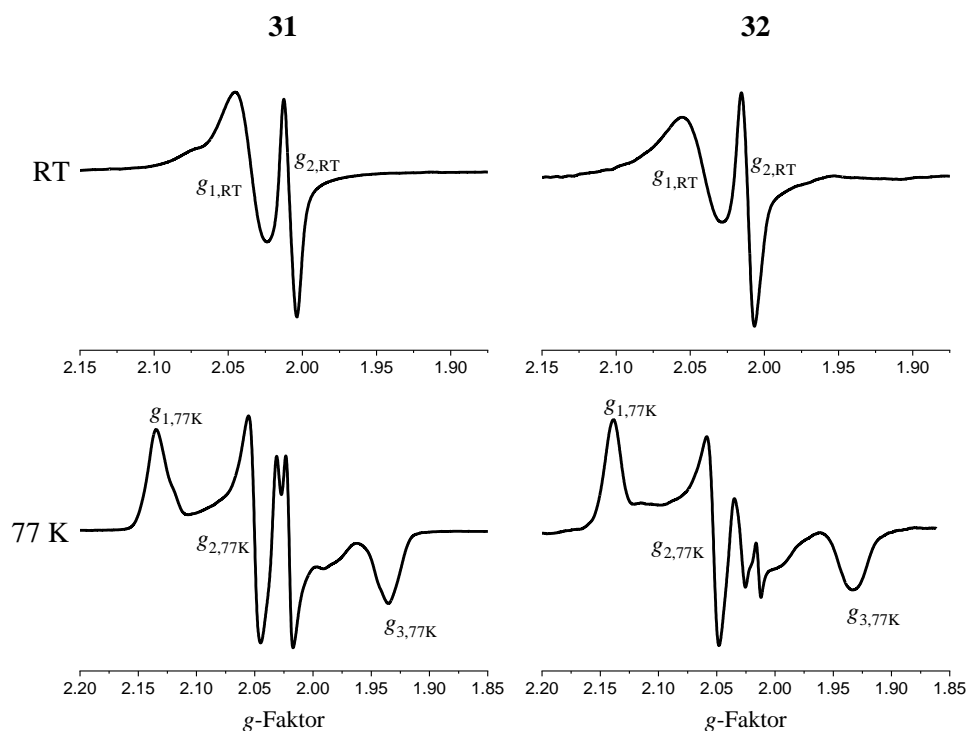


Abbildung 109: X-Band EPR-Spektren von **31** und **32** bei RT und 77 K in Toluol.

In erster Linie ist zu erkennen, dass beide Substanzen bei RT vergleichbare EPR-Spektren und g -Faktoren besitzen, welche in Tabelle 26 aufgeführt sind.

Tabelle 26: Vergleich der g -Faktoren von **31** und **32** auf Basis der EPR-Spektren bei RT, 77 K und 15 K, sowie den DFT-berechneten Werten (2-Komponenten, x2c-TVPPall-2c-s, PBE0-Funktional).

Temperatur		31	32
RT	$g_{1,RT}$	2.008	2.010
	$g_{2,RT}$	2.034	2.042
77 K	$g_{1,77 K}$	2.135	2.139
	$g_{2,77 K}$	2.050	2.053
	$g_{3,77 K}$	1.935	1.933
15 K	$g_{1,15 K}$		2.130
	$g_{2,15 K}$		2.036
	$g_{3,15 K}$		1.922
DFT	$g_{1,DFT}$		2.090
	$g_{2,DFT}$		2.018
	$g_{3,DFT}$		1.923

Bei 77 K werden die EPR-Spektren komplexer und bekommen mehr Features. Dennoch weisen beide Komplexe **31** und **32** vergleichbare Linienformen und g -Faktoren zueinander auf, was in Abbildung 109 und Tabelle 26 zu sehen ist. Mit diesen ersten Informationen wurden weitere Q-Band EPR-Messungen von **32** bei 15 K bis 20 K in MTHF (2 mM) durchgeführt, welche in Abbildung 110 dargestellt sind.

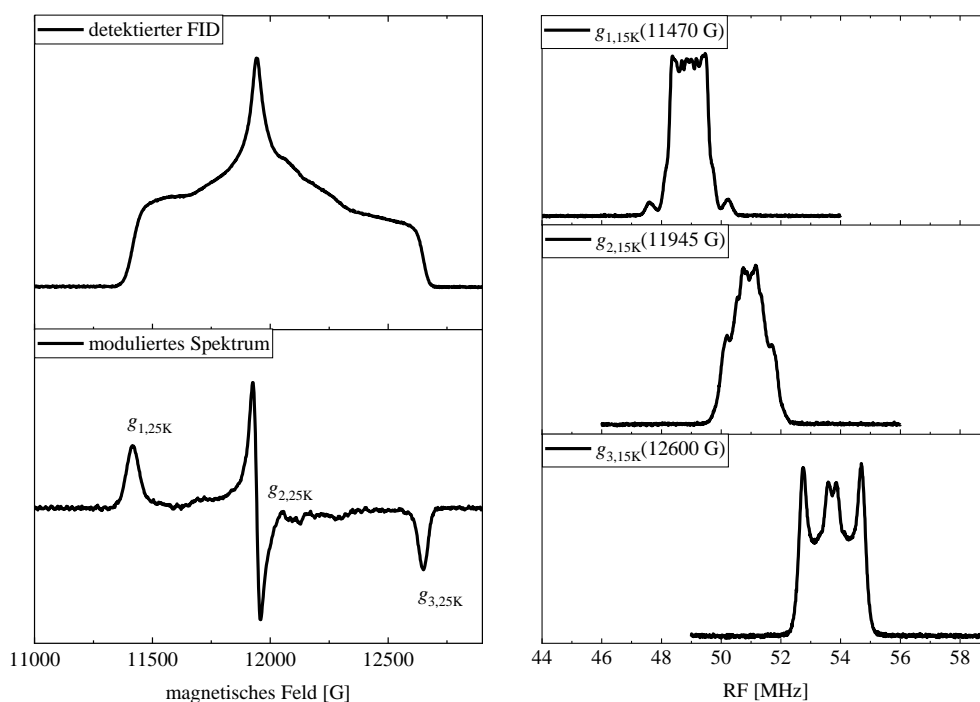


Abbildung 110: FID, modulierte EPR-Spektrum und MIMS-ENDOR-Spektren bei den jeweiligen g -Werten von **32** in MTHF bei 15 K im Q-Band EPR-Spektrometer.

Der FID (Abbildung 110, oben links) und das pseudo-modulierte Spektrum (Abbildung 110, unten links) deuten auf einen rein rhombischen g -Tensor. Zusätzlich sind die g -Werte bei 15 K auch in guter Übereinstimmung mit dem X-Band Spektrum bei 77 K sowie mit den DFT-berechneten g -Werten. An den Feldpositionen ($g_{1,15K}$, $g_{2,15K}$, $g_{3,15K}$) wurde ein MIMS-ENDOR-Experiment durchgeführt (Abbildung 110, rechts), um die Hyperfeinkopplungskonstanten zu bestimmen, welche in Tabelle 27 aufgeführt sind.^[226-228, 230]

Tabelle 27: Experimentell bestimmte Hyperfeinkopplungskonstanten an den jeweiligen Feldpositionen von **32**.

Feldposition [G]	Hyperfeinkopplungskonstanten [MHz]
$g_1(11470)$	2.626, 1.101
$g_2(11945)$	1.481
$g_3(12600)$	1.957

Es können kleine Hyperfeinkopplungskonstanten von ca. 2 MHz identifiziert werden. Der Vergleich mit den berechneten isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten der benachbarten Kerne zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Chlorido-Liganden (2.683 MHz) und des *para*-Pyridin-Protons (0.536 MHz) bei g_1 sowie den *meta*-Pyridin-Protonen (1.591 MHz, 1.614 MHz) bei g_2 und g_3 .

Tabelle 28: DFT-berechnete Hyperfeinkopplungskonstanten von **32** (2-Komponenten, x2c-TVPPall-2c-s, PBE0-Funktional).

Kern	A_{iso}	A_x	A_y	A_z
<i>para</i> -Pyridin-Proton	-1.6028	0.6043	-1.1223	-1.0904
<i>meta</i> -Pyridin-Proton	-1.5914	0.0242	-2.4997	-2.2986
<i>meta</i> -Pyridin-Proton	-1.6140	0.0074	-2.5000	-2.3493
Pyridin-Stickstoffatom	-17.6598	-49.6730	-1.6951	-1.6112
Imin-Stickstoffatom	-3.5471	-17.3162	3.6859	2.9892
Imin-Stickstoffatom	-3.5018	-17.2459	3.6972	3.0433
Chlorido-Ligand	2.6828	10.7001	-2.6393	-0.0128
Rhodium-Zentrum	4.2623	-3.5004	1.5393	14.7479

Abschließend wurden HYSKORE-Spektren (engl.: *hyperfine sublevel correlation*, dt.: Hyperfein-Sublevel-Korrelation) an den drei Feldpositionen aufgenommen. Dort wird das Elektronenspinecho (ESE) mit einer Hüllkurve moduliert (ESEEM, engl.: *electron spin-echo enveloped modulation*, dt.: Elektronenspinecho-Hüllkurvenmodulation), sodass über die Modulation Informationen über die elektronische Struktur des Systems erhalten werden können. So können die Hyperfeinkopplungskonstanten von den umliegenden Kernen erhalten werden. Die HYSKORE-Spektren sind in Abbildung 111 dargestellt.

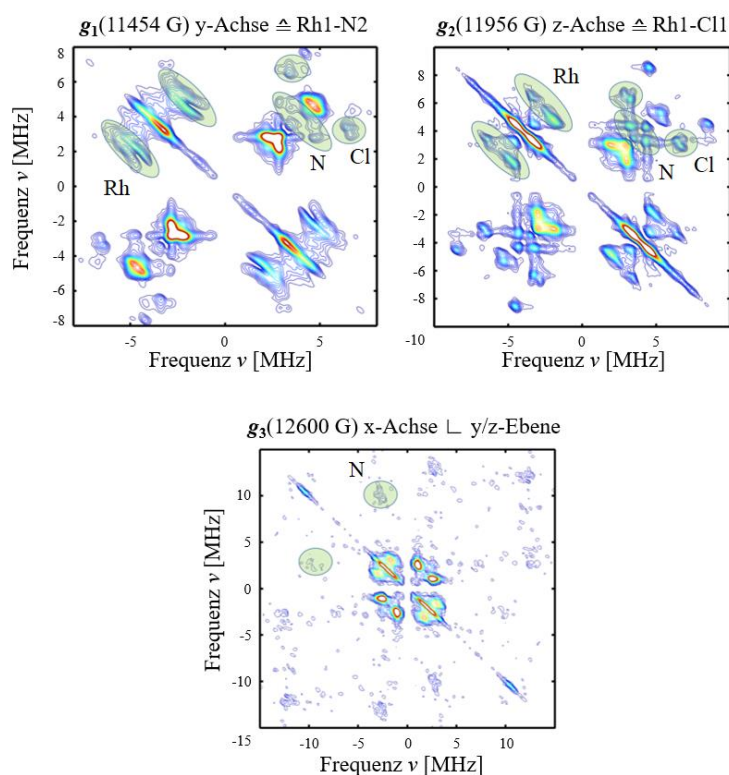


Abbildung 111: HYSKORE-Spektren von **32** an den drei Feldpositionen mit Zuordnung der Signale anhand von DFT-Berechnungen (B3LYP, D3BJ, zora-def2-TZVP).

Mit Hilfe der DFT-berechneten Hyperfeinkopplungskonstanten konnten einige Signale dem entsprechenden Kern zugeordnet werden (grüne Kreise, Tabelle 29).

Tabelle 29: DFT-berechnete Hyperfeinkopplungskonstanten (B3LYP, D3BJ, zora-def2-TZVP).

Kern	A_{iso}	A_x	A_y	A_z
Pyridin-Stickstoffatom	12.2579	0.8751	0.9097	34.9888
Imin-Stickstoffatom	2.2976	-1.2842	-1.9663	10.1431
Imin-Stickstoffatom	2.3194	-1.2767	-1.9491	10.1839
Chlorido-Ligand	4.0644	-2.0241	-4.3914	18.6088
Rhodium-Zentrum	12.1361	4.7708	5.7851	25.8524

Bei der Feldposition g_1 können größere Hyperfeinkopplungskonstanten für das Rhodium-Zentrum (4.771 MHz) und kleinere für das Pyridin-Stickstoffatom (0.875 MHz) und den Chlorido-Liganden (2.024 MHz) beobachtet werden. Bei g_2 sind größere Hyperfeinkopplungskonstanten zum Rhodium-Zentrum (5.785 MHz), aber eine vergleichbare Form zu g_1 zu beobachten. Die Kopplungen zu dem Pyridin-Stickstoffatom (0.910 MHz) bei g_2 sind vergleichbar zu denen von g_1 . Die Hyperfeinkopplungskonstante bei g_2 für den Chlorido-Liganden (4.391 MHz) fällt größer aus. Bei Feldposition g_3 kann eine Kopplung zu den Imin-Stickstoffatomen (10.143 MHz, 10.184 MHz) beobachtet werden. Es können keine Kopplungen zum Rhodium-Zentrum, Pyridin-Stickstoffatom oder Chlorido-Liganden beobachtet werden, was durch sehr große Hyperfeinkopplungskonstanten bedingt sein kann. Werden die Hyperfeinkopplungskonstanten größer als die LAMOR-Frequenz, können diese nicht mehr in den HYSORE-Spektren beobachtet werden. Die DFT-berechneten Hyperfeinkopplungskonstanten bei g_3 für das Rhodium-Zentrum (12.136 MHz), das Pyridin-Stickstoffatom (34.989 MHz) und den Chlorido-Liganden (18.609 MHz) zeigen auch große Werte.

In der Literatur gibt es wenige Beispiele für Charakterisierungen von PDI-Komplexen mittels EPR-Spektroskopie. BAIK und TROVITCH *et al.* haben eine Serie an Eisen-, Cobalt- und Nickel-PDI-Komplexen EPR-spektroskopisch untersucht und mit DFT-Berechnung unterstützt.^[231] In Abbildung 112 ist der Nickel-PDI-Komplex **XXXIII** dargestellt.

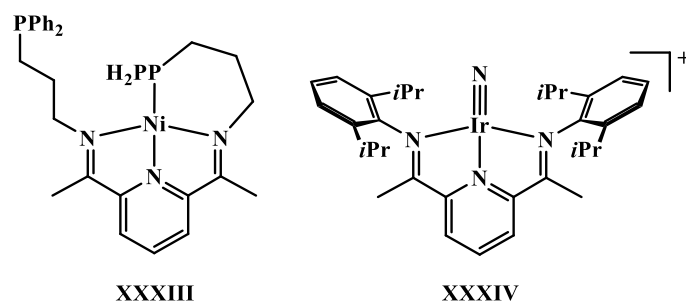


Abbildung 112: Nickel-PDI-Komplex **XXXIII** und Iridium-Nitrido-PDI-Komplex **XXXIV**.^[39, 231]

Aus der eigenen Gruppe wurde ein kationischer Iridium-Nitrido-PDI-Komplex **XXXIV** im Q-Band mittels ENDOR-Techniken untersucht.^[39] Es konnten die Hyperfeinkopplungskonstanten mittels DFT-Berechnungen und Tripelresonanz-Experimenten den Ketimin-Methyl- sowie den *meta*- und *para*-Protonen des PDI-Liganden zugeordnet werden. Die berechneten Hyperfeinkopplungskonstanten der *meta*- und *para*-Pyridin-Protonen zeigen dort einen vergleichbaren Trend zu den berechneten Werten von **20**, was in Tabelle 30 dargestellt ist.

Tabelle 30: Vergleich der berechneten Hyperfeinkopplungskonstanten der *meta*- und *para*-Pyridin-Protonen von **20**, **32** und **XXXIV**.^[39]

Pyridin-Proton	Hyperfeinkopplungskonstanten [MHz]		
	20	32	XXXIV
<i>para</i>	-7.37	-0.54	-9.96
<i>meta</i>	2.16	-1.59	3.72
<i>meta</i>	2.15	-1.61	3.71

Die Hyperfeinkopplungskonstante des *para*-Pyridin-Protons von **20** ist größer als die der *meta*-Pyridin-Protonen, was auch bei **XXXIV** zu erkennen ist. Die Hyperfeinkopplungskonstanten von **32** zeigen eine umgekehrte Ordnung der *meta*- und *para*-Pyridin-Protonen-Kopplungen. Trend. Im ENDOR-Spektrum von **XXXIV** wurden die größeren und breiten Kopplungen den Methyl-Protonen außerhalb der Ebene zugeordnet (exp.: 15.39 – 17.42 MHz, DFT: 14.00 – 15.61 MHz). Bei **20** ist bei Feldposition $g_{1,25K}(12070)$ eine vergleichbare Form und größere und breitere Hyperfeinkopplung zu beobachten (9.874 MHz), was vermutlich durch die Kopplung zu den *ortho*-Protonen der 4-*tert*-Butylphenyl-Gruppe bedingt ist. Weitere Untersuchungen von PDI-Komplexen mittels ENDOR- oder ESEEM-Techniken sind in der Literatur nicht bekannt.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines

Die Synthesen wurden unter Einsatz von Standard-SCHLENK-Techniken oder in einer N₂-Atmosphäre in einer *Glovebox* durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit gängigen Trockenmitteln in Umlaufdestillen absolutiert oder in einem *solvent purification system* (SPS) von MBRAUN getrocknet.^[232] Die deuterierten Lösungsmittel wurden gemäß Standardmethoden unter N₂-Atmosphäre getrocknet und mit der *freeze-pump-thaw* Methode entgast und im Hochvakuum überkondensiert.

Um eine Begasungsreaktion wie in Kapitel 5.1.4 mit Kohlenstoffmonoxid durchzuführen, wurden die jeweiligen Gase mit Hilfe eines Standardvolumens zur Reaktion gegeben. Die ideale Gasgleichung wurde zur Berechnung des benötigten Volumens verwendet.

6.2 Analytische Methoden

6.2.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an Spektrometern der Firma BRUKER (Fourier 300/400 MHz oder Avance, 300 MHz, 500MHz und 600 MHz) durchgeführt. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen. Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit den Resonanzen der Restprotonen der verwendeten deuterierten Lösungsmittel referenziert. Die Referenzierung der ¹³C{¹H}-NMR-Spektren erfolgte anhand der Signale des verwendeten Lösungsmittels. ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektren wurden über den Standard CCl₃F referenziert. Für die Zuordnung der Signale wurden 2D-NMR-Techniken (HSQC, HMBC, COSY, ROESY und NOESY) durchgeführt. Die Multipletts wurden durch folgende Abkürzungen beschrieben: s, Singulett; d, Dublett; t, Triplet; q, Quartett; m, Multiplett; sept, Septett; b, breit.

6.2.2 EPR-Spektroskopie

Die ESR-Messungen wurden in 4 mm und 5 mm Quarzglasröhrchen sowie 5 mm YOUNG-NMR-Röhrchen durchgeführt. Hierbei wurde ein X-Band MircoScope-Spektrometer der Firma MAGNETECH verwendet.

Außerdem wurden von Dr. Edward Reijerse im MAX-PLANCK-Institut in Mülheim an der Ruhr CW-EPR-Spektren im X-Band mit einem BRUKER Elexsys 500 CW-EPR-Spektrometer aufgenommen, das mit einem ER4116DM-Resonator und einem ESR900 Oxford Helium Flow Cryostat ausgestattet ist. Die Modulationsamplitude wurde auf 7.14 Gauß eingestellt (die maximal verfügbare Leistung des verwendeten Resonators). Die Mikrowellenleistung wurde auf 20 μW

eingestellt. Q-Band-Puls-EPR-Messungen wurden mit einem BRUKER Elexsys E580 EPR X-Band-Spektrometer mit einer selbst gebauten Q-Band-Erweiterung durchgeführt, die Mikrowellenpulse mit 34 GHz und bis zu 10 W liefern kann. Die Experimente wurden in einem selbst gebauten Q-Band Pulse-ENDOR-Resonator^[233] durchgeführt. Elektronenspin Echo (ESE)-detektierte Spektren wurden bei 12 K unter Verwendung der Pulsfolge: $tp-\tau-2tp-\tau$ -Echo mit typischen Werten $tp=20$ ns, $\tau=300$ ns und einer Wiederholungszeit von 1 ms gemessen. Anschließend wurde eine pseudo-Modulationstransformation angewandt, um EPR-Spektren zu erhalten, die mit der Standard-CW-EPR der ersten Ableitung vergleichbar sind.^[234] Bei den DAVIES ENDOR-Experimenten im Q-Band wurde die Sequenz t_{inv} -RF- $tp-\tau-2tp-\tau$ -Echo verwendet, wobei t_{inv} der Inversionsimpuls ist, der typischerweise 100 ns dauert.

6.2.3 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR Spektrometer Cary630 der Firma AGILENT oder an einem VERTEX 70 FT-IR-Spektrometer der Firma BRUKER unter N_2 -Atmosphäre gemessen. Proben im Festkörper wurden unter Verwendung einer Diamant-ATR-Einheit gemessen. Lösungen wurden in Flüssigkeitsküvetten (KBr) durchgeführt. Die Intensitäten werden wie folgt charakterisiert: s, stark; m, mittel; w, schwach.

6.2.4 Kristallstrukturanalyse

Die Messungen der Einkristalle wurden mit einem BRUKER AXS SMART APEX Einkristall Diffraktometer mit graphitmonochromatischer $MoK\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) oder einem Oxford Diffraktometer Supernova der Firma AGILENT TECHNOLOGIES mit einer $CuK\alpha$ - und einer $MoK\alpha$ -Strahlungsquelle bei 100 K durchgeführt. Die Einkristalle wurden in hochviskosem Polybutenöl an einem Glasfaden, einer Kaktusnadel oder einem MITEGEN *tip* auf dem Goniometerkopf befestigt. Die Auswertung der Daten erfolgte mit den Softwarepaketen saint und sadabs (BRUKER) und Chrysalis Pro (OXFORD DIFFRACTION). Die erhaltenden Strukturen wurde mit dem Programm Shelx^[235] und Olex^[236] gelöst und verfeinert. Es wurden alle Atome bis auf die Wasserstoffatome anisotrop verfeinert.

6.2.5 UV/Vis-Spektroskopie

Die Messungen wurden in 10 mm Quarzküvetten mit gasdichtem Schraubverschluss durchgeführt. Hierbei kamen folgende Geräte zur Verwendung: AGILENT Cary 50; HITACHI 5100-U, in der *Glovebox*, mit Küvetten-Temperierung durch JULABO FP 89 Umlaufthermostat; AVANTIS AvaSpec 2048L, mit einer Faseroptik-Tauchsonde.

6.2.6 Cyclovoltammetrie

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre an einem BAS-C3 Zellstand mit einer Drei-Elektrodenanordnung durchgeführt: Arbeitselektrode, Glaskohlenstoff; Gegenelektrode, Platin; Referenzelektrode, Silber/Silber⁺. Als Leitsalz wurde TBAPF₆ verwendet. Es wurde der Potentiostat von IVIUM, Modell Vertex 1A, verwendet. Die Verbindungen wurden als 1 mM Lösung vermessen unter Verwendung einer 0.1 M Leitsalzkonzentration.

6.2.7 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Tiegel wurden in einer MBRAUN *Glovebox* mit der Substanz befüllt und verschlossen. Die Tiegel wurden kurz vor der Messung durch Punktierung des Tiegels von oben geöffnet und mit einer Rate von 10.0 K·min⁻¹ geheizt und vermessen. Das Gerät wurde mit der Schmelzenthalpie von Indium kalibriert. Hierbei wurde mit einem DSC 204 F1 Gerät der Firma NETZSCH gearbeitet.

6.2.8 Thermoanalyse/Thermogravimetrie (TA/TG-MS)

Die Tiegel wurden am Gerät unter Verwendung üblicher SCHLENK-Techniken befüllt und in das Gerät überführt. Die Messungen wurden mit einer Heizrate von 10.0 K·min⁻¹ im Stickstoffstrom vermessen. Es wurde ein NETZSCH STA/TG 449F3 gekoppelt mit einem NETZSCH QMS 403 C Aëolos Quadrupol-Massenspektrometer verwendet.

6.2.9 Massenspektrometrie

Die ESI-MS-Spektren wurden mit einem 6224 ESI-TOF Massenspektrometer der Firma AGILENT gemessen. Die MALDI-MS-Spektren wurden an einem MALDI-TOF-TOF der Firma BRUKER mit einem Smartbeam-II-Laser aufgenommen. Die Probenpräparation erfolgte unter Stickstoffatmosphäre in einer *Glovebox*. Als Matrix für die MALDI-MS-Messungen wurde Anthracen verwendet. Hierbei wurde die *dryed-droplet*-Methode verwendet.^[237]

6.3 Synthesen

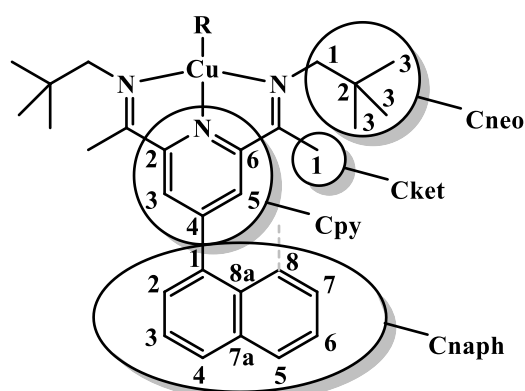


Abbildung 113: Zuordnung der NMR-Signale unter Angabe der jeweiligen Abkürzungen.

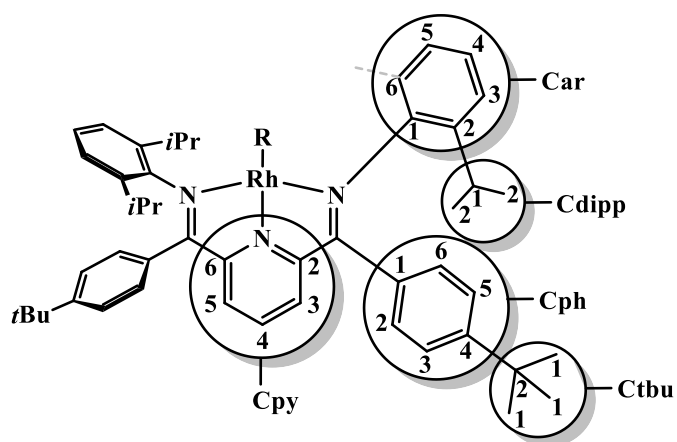


Abbildung 114: Zuordnung der NMR-Signale unter Angabe der jeweiligen Abkürzungen.

6.3.1 Synthesen nach Literaturvorschrift

N,N,N',N'-tetramethylpyridin-2,6-carboxylamin (**XII**)^[127]

2,6-Pyridincarboxylchlorid^[238]

4-Lithium-*tert*-butylbenzol^[239]

Di- μ -chloridotetrakis(ethylen)dirhodium^[240]

NaBARF^[241]

6.3.2 Synthesen aus Kapitel 5.1

6.3.2.1 Synthese von 1

Die Synthese von **1** wurde in abgewandelter Form zu der Literaturvorschrift durchgeführt.^[52]

Es wurden 2.30 g (5.11 mmol) Tetraketon^[42], 5.00 mL (42.7 mmol) Neopentylamin und 250 mg (1.45 mmol) PTSA in 125 mL Benzol suspendiert und für 15 Stunden mit einem Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand in 50 mL DCM aufgenommen. Die DCM-Lösung wurde mit 50 mL 0.1 M Kaliumcarbonat-Lösung sowie 50 mL demineralisiertem Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand wurde aus Hexan kristallisiert. Es wurden 2.73 g (3.76 mmol, 74 %) an blassgelben Kristallen als Produkt erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DCM-*d*₂) δ [ppm] = 8.05 (dd, 8.2 1.3 Hz, 2H, CnaphH-2,7), 7.64 (m, 8H, CnaphH-3,6, CpyH-3,5), 7.51 (dd, 7.1 H 1.4 Hz, 2H, CnaphH-4,5), 3.62 (q, 14 Hz, 8H, CneoH₂), 2.21 (s, 12H, CketH₃), 0.94 (s, 36H, CneoH₃).

6.3.2.2 Synthese von 2

Zu einer Suspension aus 38 mg (0.38 mmol) CuCl und 4 mL abs. DCM wurde unter Rühren eine Lösung aus 99 mg (0.14 mmol) **1** in 6 mL abs. DCM hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 2 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der dunkle Rückstand wurde mit Hexan gewaschen. Es konnten gelbgrüne Kristalle, geeignet für die Röntgenstrukturanalyse, aus 2 mL einer gesättigten DCM-Lösung überschichtet mit 8 mL abs. Hexan erhalten werden. Es wurden 120 mg (117 μ mol, 86 % Ausbeute) an gelbgrünen amorphen Feststoff als Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 8.22 (d, 7.6 Hz, 2H, CnaphH-2,7), 7.78 (bm, 4H, CnaphH-3,4,5,6), 7.70 (bs, 4H, CpyH-3,5), 3.62 (dd, 42 Hz, 12 Hz, 8H, CneoH₂), 2.33 (s, 12H, CketH₃), 1.07 (s, 36H, CneoH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, DCM- d_2) δ [ppm] = 166.5 (4C, C=N), 153.6 (2C, Cpy-4), 152.9 (4C, Cpy-2,6), 136.2 (1C, Cnaph-4a), 135.4 (2C, Cnaph-1,8), 133.2 (2C, CnaphH-2,7), 131.9 (2C, CnaphH-4,5), 128.2 (1C, Cnaph-8a), 126.9 (2C, CnaphH-3,6), 125.5 (CpyH-3,5), 65.3 (4C, CneoH₂), 34.2 (4C, Cneo), 28.9 (12C, CneoH₃), 16.6 (4C, CketH₃).

CHN-Analyse (C₄₈H₆₆Cl₃Cu₃N₆; 1024.09 g·mol⁻¹):

gerechnet	C, 56.30; H, 6.50; N, 8.21.
gemessen	C, 55.85; H, 6.41; N, 8.12.

6.3.2.3 Synthese von 3

Zu einer Suspension aus 40 mg (39 μmol) **2** und 2 mL abs. Benzol wurde unter Rühren eine Suspension aus 36 mg (41 μmol) Natriumtetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate in 2 mL abs. Benzol hinzugegeben. Die Reaktionssuspension wurde für 15 Stunden gerührt. Der farblose Feststoff wurde abgetrennt und das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt. Der dunkle Rückstand wurde aus Benzol bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert. Es konnten gelbe-grüne Kristalle, geeignet für die Röntgenstrukturanalyse, erhalten werden. Es wurden 32 mg (18 μmol , 46 % Ausbeute) an gelbgrünen Kristallen als Produkt erhalten.

^1H -NMR (300 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 8.25 (dd, 8.3 Hz, 1.4 Hz, 2H, CnaphH-2,7), 7.72 (m, 12H, CnaphH-3,4,5,6 C_{BArF}H-2,6), 7.60 (s, 4H, CpyH-3,5) 7.53 (bs, 4H, C_{BArF}H-4), 3.62 (dd, 46 Hz, 12 Hz, 8H, CneoH₂), 2.33 (s, 12H, CketH₃), 1.01 (s, 36H, CneoH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 165.1 (4C, C=N), 163.0(q, 4C, C_{BArF}-1), 155.4 (2C, Cpy-4), 151.7 (4C, Cpy-2,6), 136.9 (1C, Cnaph-4a), 136.7 (2C, Cnaph-1,8), 135.8 (8C, C_{BArFH}-2,6), 132.3 (2C, CnaphH-4,5), 131.9 (2C, CnaphH-2,7), 130.2 (q, 8C, C_{BArF}F3), 127.5 (1C, Cnaph-8a), 127.1 (2C, CnaphH-3,6), 126.6 (4C, CpyH-3,5), 123.9 (8C, C_{BArF}-3,5), 118.3 (4C, C_{BArF}H-4), 64.5 (4C, CneoH₂), 34.8 (4C, Cneo), 28.9 (12C, CneoH₃), 15.1 (4C, CketH₃).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (565 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = -62.88 (s, 24F, BArF).

ATR-IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2957 (m), 2905 (vw), 2866 (m), 1633 (vw), 1595 (m), 1533 (vw), 1504 (vw), 1476 (w), 1464 (w), 1437 (vw), 1427 (vw), 1393 (w), 1352 (vs), 1272 (vs), 1158 (vs), 1115 (vs), 928 (w), 884 (m), 836 (m), 770 (m), 741 (w), 711 (m), 695 (vw), 679 (m), 668 (m).

CHN-Analyse (C₈₀H₇₈BClCu₂F₂₄N₆; 1752.86 g·mol⁻¹):

berechnet	C, 54.82; H, 4.49; N, 4.79.
gemessen	C, 55.10; H, 4.66; N, 4.61.

6.3.2.4 Synthese von 4

Die Synthese von **4** wurde in abgewandelter Form zu der Literaturvorschrift aus der Masterarbeit durchgeführt.^[55]

Zu einer Suspension aus 6 mL abs. MTBE und 53 mg (52 μmol) **2** wurde unter Rühren eine Suspension aus 6 mL abs. MTBE und 23 mg (59 μmol) Natriumtetraphenylborat hinzugegeben. Die Suspension wurde für 15 h bei RT gerührt. Der grüne Feststoff wurde filtriert und mit 2 mL abs. MTBE gewaschen. Es wurden 42 mg (30 μmol , 73 %) eines grünen Feststoffes erhalten. Es konnten Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, aus einer abs. THF-Lösung überschichtet mit abs. Hexan bei -35 °C für 14 Tage erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 8.24 (d, 7.9 Hz, 2H, CnaphtH-4,5), 7.77 (t, 7.2 Hz, 2H, CnaphtH-3,6), 7.58 (m, 6H, CnaphH-1,7, CpyH-3,5), 7.29 (m, 8H, $\text{C}_{\text{BPh}_4}\text{H-2,6}$), 6.99 (t, 7.2 Hz, 8H, $\text{C}_{\text{BPh}_4}\text{H-3,5}$), 6.83 (t, 6.8 Hz, 4H, $\text{C}_{\text{BPh}_4}\text{H-4}$), 3.52 (dd, 43 Hz, 11 Hz, 8H, CneoH₂), 2.23 (s, 12H, CketH₃), 1.04 (s, 36H, CneoH₃).

6.3.2.5 Synthese von 5

Zu einer Lösung aus 49 mg (48 μmol) **2** in 4 mL abs. DCM wurde unter Rühren eine Lösung aus 17 mg (0.11 mmol) Adamantyl-Isonitril in 4 mL abs. DCM hinzugegeben. Es wurde ein Farbumschlag von dunkelgrün nach dunkelrot beobachtet. Die Reaktionslösung wurde für 15 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der dunkle Rückstand wurde dreimal mit 2 mL abs. Hexan gewaschen. Es wurden 56 mg (42 μmol , 87 % Ausbeute) an dunkelroten amorphen Feststoff als Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 8.23 (dd, 8.1 Hz, 1.4 Hz, 2H, CnaphH-2,7), 7.81 (m, 8H, CnaphH-3,6, CpyH-3,4, CnaphH-4,5), 3.57 (bs, 8H, CneoH₂), 2.37 (s, 12H, CketH₃), 2.21 (bs, 6H, CadaH), 2.01 (bs, 12H, CadaH₂), 1.68 (bm, 12H, CadaH₂), 1.08 (s, 36H, CneoH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 167.6 (4C, C=N), 154.5 (2C, Cpy-4), 154.1 (4C, Cpy-2,6), 136.3 (1C, Cnaph-4a), 135.0 (2C, Cnaph-1,8), 133.6 (2C, CnaphH-2,7), 132.0 (2C, CnaphH-4,5), 128.05 (1C, Cnaph-8a), 127.0 (2C, CnaphH-3,6), 125.6 (CpyH-3,5), 65.7 (4C, CneoH₂), 57.3 (1C, C-C \equiv N), 43.5 (6C, CadaH), 35.7 (6C, CadaH₂), 34.0 (4C, Cneo), 29.32 (6C, CadaH), 28.9 (12C, CneoH₃), 17.5 (4C, CketH₃).

ATR-IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2164 (s, C \equiv N-Adamantyl), 2144 (s, C \equiv N-Adamantyl).

6.3.2.6 Synthese von 6

Zu einer Lösung aus 55 mg (54 μmol) **2** in 10 mL abs. DCM wurden 2.5 Äquivalente (0.13 mmol, 11 mg) *tert*-Butyl-Isonitril auf kondensiert. Die Reaktionslösung wurde für 2 Stunden gerührt. Es wurde ein Farbumschlag von dunkelgrün nach dunkelrot beobachtet. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der dunkle Rückstand wurde dreimal mit 2 mL abs. Hexan gewaschen und das Lösungsmittel wurde dekantiert. Der Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 61 mg (51 μmol , 95 % Ausbeute) an dunkelroten amorphen Feststoff als Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 8.21 (dd, 8.2 Hz, 1.2 Hz 2H, CnaphH-2,7), 7.79 (t, 7.2 Hz, 2H, CnaphH-3,6), 7.70 (m, 4H, CpyH-3,5, CnaphH-4,5), 3.52 (q, 27 Hz, 12 Hz 8H, CneoH₂), 2.34 (s, 12H, CketH₃), 1.46 (s, 18H, CisonitrilH₃), 1.07 (s, 36H, CneoH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 166.5 (4C, C=N), 154.8 (2C, Cpy-4), 153.7 (4C, Cpy-2,6), 136.0 (1C, Cnaph-4a), 135.3 (2C, Cnaph-1,8), 133.0 (2C, CnaphH-2,7), 131.7 (2C, CnaphH-4,5), 127.9 (1C, Cnaph-8a), 126.7 (2C, CnaphH-3,6), 125.4 (CpyH-3,5), 65.3 (4C, CneoH₂), 57.0 (2C, C-C \equiv N), 33.7 (4C, Cneo), 30.3 (6C, CisonitrilH₃), 28.9 (12C, CneoH₃), 17.1 (4C, CketH₃).

ATR-IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2165 (s, C \equiv N-'Butyl), 2157 (s, C \equiv N-'Butyl).

6.3.3 Synthesen aus Kapitel 5.2

6.3.3.1 Synthese von 7

Eine Lösung aus 21.3 g (150 mmol) 4-Lithium-*tert*-butylbenzol^[239] in 250 mL abs. THF wurde bei -40 °C mit 16.6 g (78.9 mmol) *N,N,N',N'*-tetramethylpyridin-2,6-carboxylamin als Feststoff langsam versetzt. Die Lösung wurde für 2 Stunden bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die dunkle Reaktionslösung in eine 1M HCl-Lösung gegeben und für 15 Stunden bei RT gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde fünfmal mit 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert. Es wurden 12.9 g (32.2 mmol, 43%) blass-beige Kristalle als Produkt erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-*d*₁) δ [ppm] = 8.27 – 8.25 (d, 7.8 Hz, 2H, CpyH-3,5), 8.16 – 8.13 (dt, 8.6 Hz, 2.0 Hz, 4H, CphH-2,6), 8.12 – 8.09 (m, 1H, CpyH-4), 7.46 – 7.44 (dt, 8.6 Hz, 2.0 Hz, 4H, CphH-3,5), 1.35 (s, 18H, CtbuH₃).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, Chloroform-*d*₁) δ [ppm] = 192.3 (2C, C=O), 157.0 (2C, Ctbu-4), 154.4 (2C, Cpy-2,6), 138.4 (1C, CpyH-4), 133.6 (2C, Cph-1), 131.5 (4C, CphH-2,6), 127.0 (2C, CpyH-3,5), 125.3 (4C, CphH-3,5), 35.4 (2C, Ctbu), 31.3(6C, CtbuH₃).

CHN-Analyse (C ₂₇ H ₂₉ NO ₂ ; 399.53 g·mol ⁻¹):	berechnet	C, 81.17; H, 7.32; N, 3.51.
	gemessen	C, 81.18; H, 7.28; N, 3.45.

6.3.3.2 Synthese von 8

Eine Lösung aus 6.70 mL (47.9 mmol) 4-Trifluoromethylbrombenzol in 300 mL abs. THF wurde bei -80 °C langsam mit 31 mL 1.6 M (50 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung versetzt. Es wurde eine Farbänderung von farblos nach gelb beobachtet. Nach 15 Minuten Rühren bei -80 °C wurde die Lösung auf -40 °C aufgewärmt und es wurden 5.00 g (22.6 mmol) *N,N,N',N'*-tetramethylpyridin-2,6-carboxylamin hinzugegeben. Es wurde 3 Stunden bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 350 mL 2 M Salzsäure versetzt und für 1 Stunde gerührt. Die organische wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde dreimal mit 60 mL Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel bis zur Trockne am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt in Form eines leicht gelblichen Feststoffes wurde aus 75 mL Methanol umkristallisiert. Es wurden 6.32 g (14.9 mmol, 66 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Chloroform- d_1) δ [ppm] = 8.41 (d, 7.8 Hz, 2H, CpyH-3,5), 8.20 (t, 7.8 Hz, 1H, CpyH-4), 8.13 (d, 8.3 Hz, 4H, CphH-2,6), 7.62 (d, 8.3 Hz, 4H, CphH-3,5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, Chloroform- d_1) δ [ppm] = 191.5 (s, 2C, C=O), 153.0 (s, 2C, Cpy-2,6), 139.1 (s, 2C, Cph-1), 139.0 (s, 1C, CpyH-4), 134.2 (q, 32.5 Hz, 2C, Cph-4), 131.3 (s, 4C, CphH-2,6), 127.6 (s, 2C, CpyH-3,5), 125.0 (s, 4C, CphH-3,5), 123.7 (q, 272.5 Hz, 2C, CF₃).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (565 MHz, Chloroform- d_1) δ [ppm] = -63.31 (s, 6F, CF₃).

CHN-Analyse (C ₂₁ H ₁₁ F ₆ NO ₂ ; 423.31 g·mol ⁻¹):	berechnet	C, 59.58; H, 2.62; N, 3.31.
	gemessen	C, 59.46; H, 2.76; N, 3.25.

6.3.3.3 Synthese von 9

Eine Lösung aus 1.63 mL (8.92 mmol) 3,5-Bis(trifluoromethyl)brombenzol in 50 mL abs. THF wurde bei -90 °C langsam mit 6.60 mL 1M (10.6 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung versetzt. Nach 30 Minuten Rühren bei einer Temperatur von -40 °C wurden 940 mg (4.25 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylpyridin-2,6-carboxylamin als Feststoff hinzugegeben. Danach wurden 50 mL abs. THF hinzugefügt, sodass sich eine Lösung bildete. Die Lösung wurde für 1 Stunde bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die dunkle Reaktionslösung in eine 1M HCl-Lösung gegeben und für 15 Stunden bei RT gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde fünfmal mit 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert. Es wurden 1.01 g (1.79 mmol, 42%) blassbeige Kristalle als Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Chloroform- d_1) δ [ppm] = 8.56 (d, 7.8 Hz, 2H, CpyH-3,5), 8.46 (bs, 4H, CphH-2,6), 8.29 (t, 7.8 Hz, 1H, CpyH-4), 8.00 (s, 2H, CphH-4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, Chloroform- d_1) δ [ppm] = 189.0 (s, 2C, C=O), 151.9 (s, 2C, Cpy-2,6), 139.7 (s, 1C, Cpy-4), 137.28 (s, 2C, Cph-1), 131.7 (q, 34 Hz, 4C, Cph-3,5), 131.1 (s, 4C, CphH-2,6), 128.4 (s, 2C, CpyH-3,5), 126.2 (s, 2C, CphH-4), 123.0 (q, 273 Hz, 4C, CF₃).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (565 MHz, Chloroform- d_1) δ [ppm] = -63.51 (s, 12F, CF₃).

CHN-Analyse (C ₂₃ H ₉ F ₁₂ NO ₂ ; 559.31 g·mol ⁻¹):	berechnet	C, 49.39; H, 1.62; N, 2.50.
	gemessen	C, 49.55; H, 1.74; N, 2.47.

6.3.3.4 Synthese von 10

Es wurden 4.08 g (21.9 mmol) Ferrocen entgast und in 150 mL abs. THF gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und es wurden 14.0 mL (23.8 mmol, 1 M) *tert*-Butyllithium-Lösung in Pentan tropfenweise über 3 Minuten hinzugegeben. Nach 30 Minuten Rühren bei 0 °C wurden 2.38 g (10.8 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylpyridin-2,6-carboxylamin als Feststoff hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 40 Minuten bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde in 200 mL 1M Salzsäure gegeben und für 5 Minuten bei RT gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde dreimal mit 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch mit Kieselgel aufgereinigt (d = 5 cm; h = 15 cm; PE/EE, 9:1). Es wurden 2.70 g (5.37 mmol, 49 %) eines roten Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Chloroform- d_1) δ [ppm] = 8.22 (d, 7.7 Hz, 2H, CpyH-3,5), 8.07 (dd, 8.4 Hz, 7.1 Hz, 1H, CpyH-4), 5.39 (t, 2.0 Hz, 4H, Cp-2,5), 4.64 (t, 2.0 Hz, 4H, Cp-3,4), 4.11 (s, 10H, Cp *).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, Chloroform- d_1) δ [ppm] = 195.6 (s, 2C, C=O), 155.1 (s, 2C, Cpy-2,6), 138.2 (s, 1C, CpyH-4), 124.9 (s, 2C, CpyH-3,5), 73.5 (s, 4C, Cp-3,4), 72.6 (s, 4C, Cp-2,5), 71.0 (s, 2C, Cp-1), 70.4 (s, 10C, Cp).

CHN-Analyse (C ₂₇ H ₂₁ Fe ₂ NO ₂ ; 503.16 g·mol ⁻¹):	berechnet	C, 64.45; H, 4.21; N, 2.78.
	gemessen	C, 64.58; H, 4.43; N, 2.86.

6.3.3.5 Synthese von 11

Es wurden 5.61 g (14.1 mmol) **7**, 33.0 mL (175 mmol) Diisopropylanilin und 250 mg PTSA in 170 mL Toluol vorgelegt und für 72 Stunden zum Rückfluss mit einem Wasserabscheider erhitzt. Die abgekühlte Reaktionssuspension wurde filtriert und das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt. Das überschüssige Diisopropylanilin wurde mittels Kugelrohr-Destillation entfernt und der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert. Es wurden 7.91 g (1.01 mmol, 78 %) Produkt als gelbe Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 8.36 (d, 7.8 Hz), 8.01 (d, 7.9 Hz), 7.83 (d, 8.1 Hz), 7.66 (t, 7.8 Hz), 7.46 (m), 7.36 (m), 7.25 (m), 7.19 (m), 6.96 (m), 2.88 (m), 1.09 (m).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 165.3 (s), 164.1 (s), 163.3 (s), 158.1 (s), 154.7 (s), 154.0 (s), 153.9 (s), 152.8 (s), 152.4 (s), 146.7 (s), 145.9 (s), 136.2 (s), 135.9 (s), 135.5 (s), 135.8 (s), 134.6 (s), 134.4 (s), 131.4 (s), 129.9 (s), 129.8 (s), 129.0 (s), 128.5 (s), 125.4 (s), 125.1 (s), 124.8 (s), 124.3 (s), 124.0 (s), 123.5 (s), 123.0 (s), 122.7 (s), 122.2 (s), 121.7 (s), 34.8 (s), 34.7 (s), 34.6 (s), 34.6 (s), 30.9 (s), 28.3 (s), 28.15 (s), 28.1 (s), 23.6 (s), 23.2 (s), 22.4 (s), 21.9 (s), 21.4 (s), 20.9 (s).

CHN-Analyse ($\text{C}_{51}\text{H}_{63}\text{N}_3$; $718.09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):	berechnet	C, 85.30; H, 8.84; N, 5.85.
	gemessen	C, 85.25; H, 8.90; N, 5.94.

6.3.3.6 Synthese von 12

Es wurden 7.03 g (16.6 mmol) **8**, 32.0 mL (166 mmol) Diisopropylanilin und 350 mg PTSA in 150 mL Toluol vorgelegt und für 72 Stunden zum Rückfluss mit einem Wasserabscheider erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde um die Hälfte reduziert, mit 200 mL 1 M wässriger Kaliumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und das Rohprodukt wurde zweimal aus Methanol (160 mL, 250 mL) umkristallisiert. Es wurden 7.62 g (10.3 mmol, 62 %) eines gelben Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 8.58 (d, 7.8 Hz), 8.23 (d, 7.7 Hz), 8.11 (t, 7.7 Hz), 7.88 (d, 7.8 Hz), 7.71 (d, 7.7 Hz), 7.67 – 7.57 (m), 7.55 (t, 7.8 Hz), 7.46 (d, 7.8 Hz), 7.35 (d, 7.7 Hz), 7.26 (d, 7.8 Hz), 7.15 – 6.86 (m), 2.97 – 2.66 (m), 1.51 – 0.83 (m).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 164.2 (s), 163.4 (s), 156.9 (s), 155.4 (s), 154.6 (s), 152.5 (s), 146.5 (s), 146.0 (s), 145.6 (m), 142.2 (s), 141.3 (s), 138.8 (s), 138.6 (s), 138.0 (s), 137.0 (s), 136.2 (s), 136.1 (s), 135.8 (s), 135.7 (s), 130.0 (s), 129.9 (s), 129.5 (s), 125.5 (s), 125.2 (s), 124.7 – 124.4 (m), 124.3 – 124.0 (m), 123.8 (s), 123.4 – 123.2 (m), 123.0 (s), 122.8 (s), 29.0 – 28.5 (m), 24.2 – 23.4 (m), 22.0 – 21.3 (m).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (565 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = -63.11 (s), -63.22 (bs), -63.34 (s), -63.40 (bs).

CHN-Analyse ($\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{N}_3$; $741.87 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):	berechnet	C, 72.86; H, 6.11; N, 5.66.
	gemessen	C, 72.58; H, 6.15; N, 5.54.

6.3.3.7 Synthese von 13

Es wurden 1.00 g (1.79 mmol) **9**, 3.30 mL (17.5 mmol) Diisopropylanilin und 50 mg PTSA in 70 mL Toluol vorgelegt und für 72 Stunden zum Rückfluss mit einem Wasserabscheider erhitzt. Die abgekühlte Reaktionssuspension wurde filtriert und das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt. Das überschüssige Diisopropylanilin wurde mittels Kugelrohr-Destillation entfernt und der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert. Es wurden 632 mg (719 μ mol, 40 %) Produkt als gelbe Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 8.69 (d, 7.9 Hz), 8.44 (d, 8.0 Hz), 8.17 (m), 7.92 (s), 7.75 (t, 7.9 Hz), 7.62 (s), 7.54 (s), 7.50 (s), 7.38 (s), 7.02 (m), 2.76 (m), 1.13 (m), 0.94 (m).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = 162.7 (s), 162.5 (s), 161.9 (s), 154.8 (s), 154.4 (s), 151.5 (s), 145.7 (s), 145.2 (s), 145.0 (s), 140.6 (s), 138.6 (s), 137.7 (s), 136.6 (s), 136.0 (s), 135.7 (s), 131.6 (m), 130.4 (m), 129.8 (s), 129.5 (s), 126.1 (s), 125.0 (m), 123.5 (m), 122.3 (s), 29.0 (m), 24.1 (s), 23.9 (s), 21.9 (s), 21.4 (m).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (565 MHz, $\text{DCM-}d_2$) δ [ppm] = -63.27 (bs), -63.47 (s), -63.77 (s), -63.85 (s).

CHN-Analyse ($\text{C}_{47}\text{H}_{43}\text{F}_{12}\text{N}_3$; $877.86 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):	berechnet	C, 64.31; H, 4.94; N, 4.79.
	gemessen	C, 64.01; H, 4.91; N, 4.72.

6.3.3.8 Syntheseveruche von XIII

Es wurden 2.30 g (4.57 mmol) **10**, 2.40 mL (12.7 mmol) Diisopropylanilin und 150 mg PTSA in 70 mL Toluol vorgelegt und für 24 Stunden zum Rückfluss mit einem Wasserabscheider erhitzt. Das Lösungsmittel einer Probe der abgekühlten Reaktionssuspension wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand wurde NMR-spektroskopisch untersucht. In der Probe wurden die Edukte identifiziert.

Es wurden 2.30 g (4.57 mmol) **10**, 4.40 mL (23.3 mmol) Diisopropylanilin und 550 mg PTSA in 70 mL Toluol vorgelegt und für 96 Stunden zum Rückfluss mit einem Wasserabscheider erhitzt. Die abgekühlte Reaktionssuspension wurde dreimal mit 40 mL einer 0.5 M Kaliumkarbonat-Lösung und dreimal mit demineralisiertem Wasser gewaschen. Danach wurde die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt. Überschüssiges Diisopropylanilin wurde bei 1 mbar und 130 °C entfernt. Der Rückstand wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Es wurden die Edukte identifiziert.

6.3.3.9 Synthese von 14

Zu einer Lösung aus 522 mg (727 μmol) **11** in 20 mL abs. THF wurde unter Rühren eine Lösung aus 141 mg (363 μmol) Di- μ -chloridotetrakis(ethylen)dirhodium in 20 mL abs. THF hinzugegeben. Es wurde ein Farbumschlag von blassgelb nach dunkelgrün beobachtet. Die Reaktionslösung wurde für 2 Stunden gerührt. Danach wurde der Reaktionsansatz mit 100 mL abs. Pentan überschichtet. Im Folgenden wurde das Produkt bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 72 Stunden kristallisiert. Als Produkt wurden 446 mg (521 μmol , 72 % Ausbeute) dunkelgrüne Kristalle erhalten, die abschließend zweimal mit 10 mL abs. Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 8.44 (t, 8.0 Hz, 1H, CpyH-4), 7.58 (d, 8.0 Hz, 2H, CpyH-3,5), 7.42 (m, 8H, CphH-2,3,5,6), 7.06 (m, 2H, CarH-4), 6.97 (m, 4H, CarH-3,5), 3.25 (sept, 6.8 Hz, 4H, CdippH), 1.31 (s, 18H, CtbuH₃), 1.05 (d, 6.9 Hz, 12H, CdippH₃), 0.96 (d, 6.9 Hz, 12H, CdippH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 169.2 (s, 2C, C=N), 158.8 (s, 2C, Cpy-2,6), 153.4 (s, 2C, Cph-4), 147.6 (s, 2C, Car-1), 141.6 (s, 4C, Car-2,6), 132.9 (s, 2C, Cph-1), 128.5 (s, 2C, CpyH-3,5), 128.2 (s, 4C, CphH-2,6), 127.0 (s, 2C, CarH-4), 126.1 (s, 4C, CphH-3,5), 124.4 (s, 1C, CpyH-4), 123.6 (s, 4C, CarH-3,5), 35.8 (s, 2C, Ctbu), 31.5 (s, 6C, CtbuH₃), 29.3 (s, 4C, CdippH), 25.2 (s, 4C, CdippH₃), 23.6 (s, 4C, CdippH₃).

CHN-Analyse (C₅₁H₆₃ClN₃Rh; 856.44 g·mol⁻¹):

berechnet	C, 71.52; H, 7.41; N, 4.91.
gemessen	C, 71.09; H, 7.33; N, 4.93.

6.3.3.10 Synthese von 15

Zu einer Lösung aus 519 mg (700 μmol) **12** in 30 mL abs. THF wurde unter Rühren eine Lösung aus 137 mg (352 μmol) Di- μ -chloridotetrakis(ethylen)dirhodium in 10 mL abs. THF hinzugegeben. Es wurde ein Farbumschlag von blassgelb nach dunkelgrün beobachtet. Die Reaktionslösung wurde für 60 Stunden gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in 20 mL abs. THF aufgenommen und mit 60 mL abs. Pentan überschichtet. Nach 72 Stunden bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 457 mg (519 μmol , 74 %) Produkt als grüne Nadeln erhalten, welche im Ölpumpenvakuum getrocknet wurden.

^1H -NMR (600 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 8.51 (t, 8.0 Hz, 2H, CpyH-4), 7.74 (s, 8H, CphH-2,3,5,6), 7.57 (d, 8.0 Hz, CpyH-3,5), 7.11 (t, 7.7 Hz, 2H, CarH-4), 7.00 (d, 7.8 Hz, 4H, CarH-3,5), 3.24 (sept, 6.8 Hz, 4H, CdippH), 1.06 (d, 6.8 Hz, 12H, CdippH₃), 1.02 (d, 6.8 Hz, 12H, CdippH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 168.0 (s, 2C, C=N), 158.6 (s, 2C, Cpy-2,6), 147.2 (s, 2C, Car-1), 141.5 (s, 4C, Cipr-2,6), 139.6 (s, 2C, Ctbu-1), 131.7 (q, 33.5 Hz, 2C, Cph-4), 128.7 (s, 4C, CphH-2,6), 128.4 (s, 2C, CpyH-3,5), 127.6 (s, 2C, CarH-4), 126.3 (q, 3.6 Hz, 4C, CphH-3,5), 125.4 (s, 1C, CpyH-4), 125.3 (q, 272.2 Hz, 2C, CF₃), 123.9 (s, 4C, CarH-3,5), 29.4 (s, 4C, CdippH), 25.3 (s, 4C, CdippH₃), 23.5 (s, 4C, CdippH₃).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (565 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = -63.84 (s, 6F, CF₃).

CHN-Analyse (C₄₅H₄₅ClF₆N₃Rh; 880.22 g·mol⁻¹):
berechnet C, 61.40; H, 5.15; N, 4.77.
gemessen C, 61.78; H, 5.20; N, 4.86.

6.3.3.11 Synthese von 16

Es wurden 113 mg (289 μmol) Di- μ -chloridotetrakis(ethylen)dirhodium und 508 mg (579 μmol) **13** in 40 mL abs. Methanol suspendiert und 20 Stunden bei RT gerührt. Es wurde ein Farbumschlag von blassgelb nach dunkelgrün beobachtet. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 10 mL abs. THF aufgenommen und mit 40 mL abs. Pentan überschichtet. Nach 72 Stunden bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden grüne Kristalle als Produkt erhalten, nachdem diese im Ölpumpenvakuum getrocknet wurden. Es wurden 588 mg (578 μmol , 99 %) Produkt erhalten.

^1H -NMR (600 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 8.63 (t, 8.1 Hz, 1H, CpyH-4), 8.23 (s, 2H, CphH-4), 8.17 (s, 4H, CphH-2,6), 7.67 (d, 8.0 Hz, 2H, CpyH-3,5), 7.15 (t, 7.8 Hz, 2H, CarH-4), 7.04 (d, 7.8 Hz, 4H, CarH-3,5), 3.22 (sept, 6.8 Hz, 4H, CdippH), 1.07 (d, 6.8 Hz, 12H, CdippH₃), 1.00 (d, 6.8 Hz, 12H, CdippH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 166.2 (s, 2C, C=N), 158.4 (s, 2C, Cpy-2,6), 146.6 (s, 2C, Car-1), 141.5 (s, 4C, Car-2,6), 138.0 (s, 2C, Cph-1), 132.6 (q, 33.8 Hz, 4C, Cph-3,5), 128.4 (s, 4C, CphH-2,6), 128.1 (s, 4C, CpyH-3,5, CarH-4), 126.2 (s, 1C, CpyH-4), 124.1 (q, 274 Hz, 4C, CF₃), 124.1 (s, 6C, CphH-4, CarH-3,5), 29.3 (s, 4C, CdippH), 25.3 (s, 4C, CdippH₃), 23.1 (s, 4C, CdippH₃).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (565 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = -63.55 (s, 12F, CF₃).

CHN-Analyse (C₄₇H₄₃ClF₁₂N₃Rh; 1016.22 g·mol⁻¹):

berechnet	C, 55.55; H, 4.27; N, 4.14.
gemessen	C, 55.81; H, 4.56; N, 3.86.

6.3.3.12 Synthese von 17

Zu einer Lösung aus 446 mg (521 μmol) **14** in 20 mL abs. THF wurde unter Rühren eine Lösung aus 259 mg (4.79 mmol) NaOMe in 40 mL abs. Methanol hinzugegeben. Es wurde ein Farbumschlag von dunkelgrün nach türkisgrün beobachtet. Die Reaktionslösung wurde für 15 Stunden bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit 120 mL abs. Toluol extrahiert und über Kieselgur (Celite® 545) filtriert. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und der Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 385 mg (452 μmol , 87 %) eines dunklen, türkisgrünen Feststoffes als Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 8.19 (t, 7.9 Hz, 1H, CpyH-4), 7.59 (d, 7.9 Hz, 2H, CpyH-3,5), 7.43 (m, 8H, CphH-2,3,5,6), 7.07 (m, 2H, CarH-4), 6.98 (m, 4H, CarH-3,5), 3.81 (s, 3H, Rh-OCH₃), 3.17 (sept, 6.8 Hz, 4H, CdippH), 1.31 (s, 18H, CtbuH₃), 1.00 (d, 6.9 Hz, 12H, CdippH₃), 0.96 (d, 6.7 Hz, 12H, CdippH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 165.5 (s, 1C, C=N), 156.8 (s, 2C, Cpy-2,6), 152.4 (s, 2C, Cph-4), 148.1 (s, 2C, Car-1), 141.7 (s, 4C, Car-2,6), 134.4 (s, 2C, Cph-1), 128.0 (s, 2C, CpyH-3,5), 127.6 (s, 4C, CphH-2,6), 126.7 (s, 2C, CarH-4), 125.6 (s, 4C, CphH-3,5), 123.5 (s, 4C, CarH-3,5), 118.7 (s, 1C, CpyH-4), 59.2 (s, 1C, Rh-OCH₃), 35.6 (s, 2C, Ctbu), 31.4 (s, 6C, CtbuH₃), 29.1 (s, 4C, CdippH), 26.4 (s, 4C, CdippH₃), 23.0 (s, 4C, CdippH₃).

CHNO-Analyse (C₅₂H₆₆N₃ORh; 852.03 g·mol⁻¹):

berechnet	C, 73.30; H, 7.81; N, 4.93; O, 1.88.
gemessen	C, 73.52 H, 7.84; N, 4.58; O, 1.79.

6.3.3.13 Synthese von 18

Zu einer Lösung aus 260 mg (305 μmol) **17** in 20 mL abs. THF wurde unter Rühren 11 mg (0.65 mmol) N_2 -gesättigtes Wasser hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 15 Stunden bei RT gerührt. Es wurde ein Farbumschlag von türkisgrün nach grasgrün beobachtet. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand zweimal mit 2 mL abs. THF coevaporiert und der Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 230 mg (274 μmol , 90 %) eines dunklen, grasgrünen Feststoffes als Produkt erhalten. Kristalle, geeignet für die Röntgenstrukturanalyse, konnten aus 1 mL gesättigten abs. THF-Lösung überschichtet mit 5 mL abs. Pentan erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{THF-}d_8$) δ [ppm] = 8.26 (t, 7.9 Hz, 1H, CpyH-4), 7.67 (d, 7.9 Hz, 2H, CpyH-3,5), 7.51 (d, 8.4 Hz, 4H, CphH-2,6), 7.40 (d, 8.5 Hz, 4H, CphH-3,5), 7.10 (t, 7.7 Hz, 2H, CarH-4), 7.00 (d, 7.7 Hz, 4H, CarH-3,5), 3.20 (sept, 6.8 Hz, 4H, CdippH), 1.32 (s, 18H, CtbuH₃), 0.99 (d, 6.8 Hz, 12H, CdippH₃), 0.96 (d, 6.8 Hz, 12H, CdippH₃).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Benzol- d_6) δ [ppm] = 7.73 (t, 7.9 Hz, 1H, CpyH-4), 7.50 (m, 6H, CpyH-3,5, CphH-2,6), 7.15 (m, 4H, CphH-3,5), 7.06 (m, 6H, CarH-3,4,5), 3.53 (sept, 6.8 Hz, 4H, CdippH), 2.65 (d, 0.9 Hz, 1H, Rh-OH), 1.37 (d, 6.8 Hz, 12H, CdippH₃), 1.11 (m, 30H, CdippH₃, CtbuH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{THF-}d_8$) δ [ppm] = 166.3 (s, 2C, C=N), 156.9 (s, 2C, Cpy-2,6), 152.7 (s, 2C, Cph-4), 147.1 (s, 2C, Car-1), 142.2 (s, 4C, Car-2,6), 134.3 (s, 2C, Cph-1), 128.1 (s, 2C, CpyH-3,5), 127.7 (s, 4C, CphH-2,6), 126.9 (s, 2C, CarH-4), 125.9 (s, 4C, CphH-3,5), 123.6 (s, 4C, CarH-3,5), 119.4 (s, 1C, CpyH-4), 35.8 (s, 2C, Ctbu), 31.5 (s, 12C, CtbuH₃), 29.1 (s, 4C, CdippH), 25.8 (s, 4C, CdippH₃), 23.2 (s, 4C, CdippH₃).

CHNO-Analyse ($\text{C}_{51}\text{H}_{64}\text{N}_3\text{ORh}$; 837.99 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

berechnet	C, 73.10; H, 7.70; N, 5.01; O, 1.91.
gemessen	C, 73.51; H, 7.62; N, 5.09; O, 2.09.

ATR-IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3566 (w, RhO-H).

6.3.3.14 Synthese von 18^D

Zu einer Lösung aus 28 mg (33 μmol) **17** in 20 mL abs. THF wurde unter Rühren 45 mg (2.3 mmol) entgastes Deuteriumoxid hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 15 Stunden bei RT gerührt. Es wurde ein Farbumschlag von türkisgrün nach grasgrün beobachtet. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand zweimal mit 2 mL abs. THF versetzt und im Ölpumpenvakuum entfernt. Danach wurde der Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 20 mg (24 μmol , 72 %) eines dunklen, grasgrünen Feststoffes als Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Benzol- d_6) δ [ppm] = 7.73 (t, 7.9 Hz, 1H, CpyH-4), 7.50 (m, 6H, CpyH-3,5, CphH-2,6), 7.15 (m, 4H, CphH-3,5), 7.06 (m, 6H, CarH-3,4,5), 3.53 (sept, 6.8 Hz, 4H, CdippH), 1.37 (d, 6.8 Hz, 12H, CdippH₃), 1.11 (m, 30H, CdippH₃, CtbuH₃).

$^2\text{H-NMR}$ (600 MHz, Benzol) δ [ppm] = 2.60 (bs, 1D, Rh-OD)

ATR-IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2633 (w, RhO-D).

6.3.3.15 Synthese von 19

Zu einer Lösung aus 52 mg (61 μmol) **17** in 4 mL abs. THF wurde unter Rühren eine Lösung aus 21 mg (75 μmol) HNTf₂ in 14 mL abs. THF hinzugegeben. Es wurde ein Farbumschlag von türkisgrün nach gelb beobachtet. Die Reaktionslösung wurde für 10 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand in 2 mL abs. THF aufgenommen und mit 6 mL abs. Pentan überschichtet. Danach wurde das Produkt bei -35 °C für 72 Stunden kristallisiert. Als Produkt wurden 80 mg (61 μmol , 100 % Ausbeute) an dunklen Kristallen erhalten, die abschließend zweimal mit 2 mL abs. Pentan gewaschen, dekantiert und für 5 Sekunden im Ölpumpenvakuum getrocknet wurden.

¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈) δ [ppm] = 8.37 (t, 8.1 Hz, 1H, CpyH-4), 7.72 (d, 8.1 Hz, 2H, CpyH-3,5), 7.47 (m, 8H, CphH-2,3,5,6), 7.29 (t, 7.7 Hz, 2H, CarH-4), 7.18 (t, 7.8 Hz, 4H, CarH-3,5), 3.62 (m, 4H, THF), 3.50 (sept, 6.8 Hz, 4H, CdippH), 1.78 (m, 4H, THF), 1.30 (s, 18H, CtbuH₃), 1.23 (d, 6.8 Hz, 12H, CdippH₃), 0.92 (d, 6.8 Hz, 12H, CdippH₃).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, THF-*d*₈) δ [ppm] = 171.4 (s, 2C, C=N), 159.2 (s, 2C, Cpy-2), 155.3 (s, 2C, Cph-4), 146.6 (s, 2C, Car-1), 141.6 (s, 4C, Car-2,6), 132.0 (s, 1C, CpyH-4), 130.1 (s, 2C, CpyH-3,5), 130.0 (s, 2C, Cph-1), 129.6 (s, 4C, CphH-2,6), 128.9 (s, 2C, CarH-4), 126.7 (s, 4C, CphH-3,5), 125.6 (s, 4C, CarH-3,5), 121.4 (q, 323 Hz, 2C, CF₃), 68.3 (s, 2C, THF), 35.9 (s, 2C, Ctbu), 31.3 (s, 6C, CtbuH₃), 29.9 (s, 4C, CdippH), 26.5 (s, 2C, THF), 24.6 (s, 4C, CdippH₃), 23.5 (s, 4C, CdippH₃).

¹⁹F{¹H}-NMR (565 MHz, THF-*d*₈) δ [ppm] = -79.8 (s, 6F, NTf₂).

CHNS-Analyse (C₅₇H₇₁F₆N₄O₅RhS₂; 1173.23 g·mol⁻¹):

berechnet	C, 58.35; H, 6.10; N, 4.78; S, 5.47.
gemessen	C, 57.88; H, 6.04; N, 5.13; S, 5.13.

6.3.3.16 Synthese von **20**

Zu einer Lösung aus 366 mg (427 μmol) **14** in 20 mL abs. Toluol wurden 2.41 g 0.5 %iges (524 μmol) Natriumamalgam hinzugegeben. Die Emulsion wurde für 2 Stunden im Ultraschallbad bei RT zur Reaktion gebracht. Währenddessen konnte ein Farbumschlag von dunkelgrün nach rotbraun beobachtet werden. Das Reaktionsgemisch wurde über Kieselgur filtriert und das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt. Es wurden 322 mg (379 μmol , 89 %) an rotbraunem Feststoff als Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{THF-}d_3$) δ [ppm] = 2.33 (bs).

ESR (X-Band, Benzol, RT): $g_{1,\text{RT}} = 1.998$.

CHN-Analyse ($\text{C}_{51}\text{H}_{63}\text{N}_5\text{Rh}$; $849.01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):	berechnet	C, 72.15; H, 7.48; N, 8.25.
	gemessen	C, 67.59; H, 7.11; N, 5.10.

ATR-IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2133 (s, $^{14}\text{N}\equiv^{14}\text{N}$).

6.3.3.17 Synthese von **20** ^{15}N

Eine Lösung aus 56 mg (66 μmol) **20** in 15 mL abs. Toluol wurde dreimal entgast und mit einem Überschuss an ^{15}N -markiertem Stickstoffgas umgesetzt. Dies wurde dreimal wiederholt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und es wurden 56 mg (66 μmol , 100 %) an rotbraunem Feststoff als Produkt erhalten.

ATR-IR (Feststoff): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2064 (s, $^{15}\text{N}\equiv^{15}\text{N}$).

6.3.3.18 Synthese von 21

Zu einer Lösung aus 160 mg (136 μ mol) **19** in 10 mL abs. THF wurde unter Rühren eine Lösung aus 22 mg (0.23 mmol) Pyridin-*N*-oxid in 10 mL abs. THF hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 10 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der dunkle Rückstand mit 10 mL abs. Toluol extrahiert. Die organische Phase wurde verworfen und der Rückstand wurde in 3 mL abs. THF aufgenommen, mit 10 mL abs. Pentan überschichtet und bei -35 °C für 72 Stunden kristallisiert. Die erhaltenen Kristalle wurden zweimal mit 2 mL abs. Pentan gewaschen, das Lösungsmittel dekantiert und Ölpumpenvakuum getrocknet. Als Produkt wurden 90 mg (75 μ mol, 55 % Ausbeute) an dunklen Kristallen erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 8.38 (t, 8.0 Hz, 1H, CpyH-4), 7.68 (d, 8.1 Hz, 2H, CpyH-3,5), 7.56 (t, 7.7 Hz, 1H, CpyNoxH-4), 7.49 (s, 8H, CphH-2,3,5,6), 7.30 (t, 8.3 Hz, 2H, CarH-4), 7.17 (d, 8.0 Hz, 4H, CarH-3,5), 7.13 (t, 7.0 Hz, 2H, CpyNoxH-3,5), 6.56 (d, 6.0 Hz, 2H, CpyNoxH-2,6), 3.40 (sept, 6.9 Hz, CdippH), 1.31 (s, 18H, CtbuH₃), 0.89 (m, 24H, CdippH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 170.7 (s, 2C, C=N), 159.3 (s, 2C, Cpy-2,6), 155.0 (s, 2C, Cph-4), 146.7 (s, 2C, Car-1), 141.9 (s, 4C, Car-2,6), 140.6 (s, 2C, CpyNoxH-2,6), 134.5 (s, 1C, CpyNoxH-4), 130.7 (s, 2C, Cph-1), 129.8 (s, 1C, CpyH-4), 129.5 (s, 2C, CpyH-3,5), 129.0 (s, 4C, CphH-2,6), 128.4 (s, 2C, CarH-4), 128.1 (s, 2C, CpyNoxH-3,5), 126.6 (s, 4C, CphH-3,5), 125.3 (s, 4C, CarH-3,5), 121.3 (q, 323 Hz, 2C, CF₃), 35.9 (s, 2C, Ctbu), 31.3 (s, 6C, CtbuH₃), 29.6 (s, 4C, CdippH), 24.9 (s, 4C, CdippH₃), 23.3 (s, 4C, CdippH₃).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (565 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = -79.8 (s, 6F, NTf₂).

CHNS-Analyse (C₅₈H₆₈F₆N₅O₅RhS₂; 1196.23 g·mol⁻¹):

berechnet	C, 58.24; H, 5.73; N, 5.85; S, 5.36.
gemessen	C, 58.25; H, 5.75; N, 5.62; S, 5.03.

6.3.3.19 Synthese von 22

Zu einer Lösung aus 120 mg (102 μ mol) **19** in 8 mL abs. THF wurde unter Rühren eine Lösung aus 19 mg (0.11 mmol) 4-Phenylpyridin-*N*-oxid in 10 mL abs. THF hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 10 Minuten bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der dunkle Rückstand mit 4 mL abs. THF aufgenommen. Die THF-Phase wurde mit 15 mL abs. Pentan überschichtet und bei -35 °C für 72 Stunden kristallisiert. Die erhaltenen Kristalle wurden abschließend zweimal mit 2 mL abs. Pentan gewaschen, das Lösungsmittel dekantiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Als Produkt wurden 104 mg (81.7 μ mol, 80 % Ausbeute) an dunklen Kristallen erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 8.38 (t, 8.1 Hz, 1H, CpyH-4), 7.67 (d, 8.1 Hz, 2H, CpyH-3,5), 7.62 (dd, 8.1 Hz, 1.8 Hz, 2H, Cph2H-2,6), 7.48 (m, 11H, CtbuH-2,3,5,6, Cph2H-3,4,5), 7.35 (d, 7.2 Hz, 2H, CpyNoxH-3,5), 7.30 (t, 7.8 Hz, 2H, CarH-4), 7.18 (d, 7.8 Hz, 4H, CarH-3,5), 6.67 (d, 7.2 Hz, 2H, CpyNoxH-2,6), 3.43 (sept, 6.8 Hz, 4H, CdippH), 1.31 (s, 18H, CtbuH₃), 1.06 (d, 6.8 Hz, 6H, CdippH₃), 0.99 (d, 6.8 Hz, 6H, CdippH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 170.8 (s, 2C, C=N), 159.2 (s, 2C, Cpy-2,6), 155.1 (s, 2C, Cph-4), 146.8 (s, 2C, Car-1), 146.2 (s, 1C, CpyNox-4), 141.9 (s, 4C, Car-2,6), 140.7 (s, 2C, CpyNox-2,6), 135.9 (s, 1C, Cph2-1), 131.3 (s, 1C, Cph2H-4), 130.8 (s, 2C, Cph-1), 130.4 (s, 2C, Cph2H-3,5), 129.8 (s, 1C, CpyH-4), 129.6 (s, 2C, CpyH-3,5), 129.1 (s, 4C, CphH-2,6), 128.4 (s, 2C, Car-4), 127.9 (s, 2C, Cph2H-2,6), 126.7 (s, 4C, CphH-3,5), 125.3 (s, 4C, CarH-3,5), 124.9 (s, 2C, CpyNoxH-3,5), 121.3 (q, 323 Hz, 2C, CF₃) 35.9 (s, 2C, Ctbu), 31.4 (s, 6C, CtbuH₃), 29.7 (s, 2C, CdippH), 24.9 (s, 4C, CdippH₃), 23.4 (s, 4C, CdippH₃).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (565 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = -79.8 (s, 6F, NTf₂).

CHNS-Analyse (C₆₄H₇₂F₆N₅O₅RhS₂; 1272.33 g·mol⁻¹):

berechnet	C, 60.42; H, 5.70; N, 5.50; S, 5.04.
gemessen	C, 60.50; H, 5.90; N, 5.35; S, 4.79.

6.3.3.20 Synthese von 23

Zu einer Lösung aus 111 mg (94.6 μmol) **19** in 4 mL abs. THF wurde unter Rühren eine Lösung aus 16 mg (0.11 mmol) 4-Nitropyridin-*N*-oxid in 6 mL abs. THF hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 5 Minuten bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der dunkle Rückstand in 4 mL abs. THF aufgenommen. Die THF-Phase wurde mit 5 mL abs. Pentan überschichtet und bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 16 Stunden kristallisiert. Die erhaltenen Kristalle wurden zweimal mit 2 mL abs. Pentan gewaschen, das Lösungsmittel dekantiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Als Produkt wurden 75 mg (60 μmol , 64 % Ausbeute) an dunklen Kristallen erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, Chlorbenzol-*d*₅) δ [ppm] = 7.83 (t, 8.1 Hz, 1H, CpyH-4), 7.35 (d, 8.6 Hz, 4H, CphH-2,6), 7.32 – 7.25 (m, 8H, CpyH-3,5, CphH-3,5, CpyNoxH-3,5), 7.05 – 6.89 (m, 6H, CarH-3,4,5), 6.41 (d, 7.6 Hz, 2H, CpyNoxH-2,6), 3.38 (sept, 6.7 Hz, 4H, CdippH), 1.08 (s, 18H, CtbuH₃), 0.98 (dd, 13.6 Hz, 6.8 Hz, 24H, CdippH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, Chlorbenzol-*d*₅) δ [ppm] = 170.3 (s, 2C, C=N), 158.2 (s, 2C, Cpy-2,6), 154.6 (s, 2C, Ctbu-4), 146.4 (s, 1C, CpyNox-4), 145.6 (s, 2C, Car-1), 141.3 (s, 2C, CpyNoxH-3,5), 141.1 (s, 4C, Car-2,6), 130.2 (s, 1C, CpyH-4), 129.2 (s, 2C, Cph-1), 128.4 (s, 2C, CpyH-3,5), 128.1 (s, 4C, CphH-2,6), 127.8 (s, 2C, CarH-4), 125.9 (s, 4C, CphH-3,5), 124.6 (s, 4C, CarH-3,5), 120.9 (q, 322 Hz, 2C, CF₃), 120.5 (s, 2C, CpyNoxH-2,6), 34.9 (s, 2C, Ctbu), 30.7 (s, 6C, CtbuH₃), 28.8 (s, 4C, CdippH), 24.5 (s, 4C, CdippH₃), 22.8 (s, 4C, CdippH₃).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (565 MHz, Chlorbenzol-*d*₅) δ [ppm] = -79.9 (s, 6F, NTf₂).

CHNS-Analyse (C₅₈H₆₇F₆N₆O₇RhS₂; 1241.22 g·mol⁻¹):

berechnet	C, 56.13; H, 5.44; N, 6.77; S, 5.17.
gemessen	C, 56.20; H, 5.03; N, 6.57; S, 5.03.

6.3.3.21 Synthese von 24

Zu einer Lösung aus 98 mg (84 μmol) **19** in 4 mL abs. THF wurde unter Rühren eine Suspension aus 15 mg (0.11 mmol) 4-Dimethylaminopyridin-*N*-oxid und 6 mL abs. THF hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 5 Minuten bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der dunkle Rückstand in 4 mL abs. THF aufgenommen. Die THF-Phase wurde mit 5 mL abs. Pentan überschichtet und bei -35 °C für 14 Tage kristallisiert. Die erhaltenen Kristalle wurden zweimal mit 2 mL abs. Pentan gewaschen, das Lösungsmittel dekantiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Als Produkt wurden 85 mg (69 μmol , 82 % Ausbeute) an dunklen Kristallen erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 8.38 (t, 8.0 Hz, 1H, CpyH-4), 7.64 (d, 8.0 Hz, 2H, CpyH-3,5), 7.47 (s, 8H, CphH-2,3,5,6), 7.28 (t, 7.8 Hz, 2H, CarH-4), 7.14 (d, 7.8 Hz, 4H, CarH-3,5), 6.26 (d, 8.0 Hz, 2H, CpyNoxH-2,6), 6.09 (d, 7.9 Hz, 2H, CpyNoxH-3,5), 3.36 (sept, 6.8 Hz, 4H, CdippH), 2.96 (s, 6H, N(CH₃)₂), 1.31 (s, 18H, CtbuH₃), 1.02 (d, 6.7 Hz, 12H, CdippH₃), 0.98 (d, 6.9 Hz, 12H, CdippH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 170.1 (s, 2C, C=N), 158.9 (s, 2C, Cpy-2,6), 154.7 (s, 2C, Cph-4), 152.4 (s, 1C, CpyNox-4), 147.0 (s, 2C, Car-1), 141.9 (s, 4C, Car-2,6), 139.7 (s, 2C, CpyNoxH-2,6), 131.4 (s, 2C, Cph-1), 129.4 (s, 2C, CpyH-3,5), 128.9 (s, 2C, CphH-2,3,5,6), 128.2 (s, 2C, CarH-4), 128.0 (s, 1C, CpyH-4), 126.6 (s, 2C, CphH-2,3,5,6), 125.1 (s, 4C, CarH-3,5), 121.4 (q, 323 Hz, 2C, CF₃), 107.9 (s, 2C, CpyNoxH-3,5), 39.9 (s, 2C, N(CH₃)₂), 35.9 (s, 2C, Ctbu), 31.4 (s, 6C, CtbuH₃), 29.6 (s, 4C, CdippH), 25.0 (s, 4C, CdippH₃), 23.3 (s, 4C, CdippH₃).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (565 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = -79.8 (s, 6F, NTf₂).

CHNS-Analyse (C₆₀H₇₃F₆N₆O₅RhS₂; 1239.30 g·mol⁻¹):

berechnet	C, 58.15; H, 5.94; N, 6.78; S, 5.17.
gemessen	C, 58.75; H, 5.99; N, 7.08; S, 4.95.

6.3.3.22 Synthese von 25

Zu einer Lösung aus 53 mg (45 μmol) **19** in 2 mL abs. THF wurde unter Rühren 10 μL (124 μmol) Pyridin hinzugegeben. Es wurde ein Farbumschlag von dunkelgelb nach dunkelgrün beobachtet. Die Reaktionslösung wurde für 1 Stunde gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, mit 15 mL abs. Pentan überschichtet und bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ für 96 Stunden kristallisiert. Die erhaltenen Kristalle wurden dreimal mit 2 mL abs. Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 53 mg (45 μmol , 100 % Ausbeute) an dunklen Kristallen erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 8.35 (t, 8.1 Hz, 1H, CpyH-4), 7.91 (d, 8.1 Hz, 2H, CpyH-3,5), 7.49 (m, 11H, CphH-2,3,5,6, Cpy2H-2,4,6), 7.17 (t, 7.8 Hz, 2H, CarH-4), 7.02 (d, 7.8 Hz, 4H, CarH-3,5), 6.79 (t, 2H, 7.1 Hz, Cpy2H-3,5), 3.46 (sept, 6.7 Hz, 4H, CdippH), 1.31 (s, 18H, CtbuH₃), 0.88 (d, 6.7 Hz, 12H, CdippH₃), 0.84 (d, 6.8 Hz, 12H, CdippH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 171.6 (s, 2C, C=N), 158.8 (s, 2C, Cpy-2,6), 155.5 (s, 2C, Cph-4), 153.3 (s, 2C, Cpy2H-2,6), 145.5 (s, 2C, Car-1), 141.5 (s, 4C, Car-2,6), 138.4 (s, 1C, Cpy2H-4), 133.6 (s, 1C, CpyH-4), 130.4 (s, 2C, Cph-1), 129.8 (s, 4C, CphH-2,3,5,6), 129.5 (s, 2C, CpyH-3,5), 128.7 (s, 2C, CarH-4), 126.9 (s, 4C, CphH-2,3,5,6), 125.4 (s, 4C, CarH-3,5), 124.6 (s, 2C, Cpy2H-3,5), 121.3 (q, 323 Hz, 2C, CF₃), 35.9 (s, 2C, Ctbu), 31.4 (s, 6C, CtbuH₃), 29.6 (s, 4C, CdippH), 23.9 (s, 8C, CdippH₃).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (565 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = -79.8 (s, 6F, NTf₂).

CHNS-Analyse (C₅₈H₆₈F₆N₅O₄RhS₂; 1180.23 g·mol⁻¹):

berechnet	C, 59.03; H, 5.81; N, 5.93; S, 5.43.
gemessen	C, 59.22; H, 5.69; N, 5.91; S, 5.42.

6.3.3.23 Synthese von 26

Zu einer Lösung aus 84 mg (72 μmol) **19** in 2 mL abs. *ortho*-Difluorbenzol wurde unter Rühren eine Lösung aus 18 mg (0.12 mmol) 4-Phenylpyridin in 2 mL abs. *ortho*-Difluorbenzol hinzugegeben. Ein Farbumschlag von dunkelgelb nach dunkelgrün wurde beobachtet. Die Reaktionslösung wurde für eine Stunde gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, mit 15 mL abs. Pentan überschichtet und bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 7 Tage kristallisiert. Die erhaltenen Kristalle wurden dreimal mit 2 mL abs. Pentan gewaschen, das Lösungsmittel dekantiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 79 mg (63 μmol , 88 % Ausbeute) an dunklen Kristallen erhalten.

^1H -NMR (600 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 8.36 (t, 8.1 Hz, 1H, CpyH-4), 7.93 (d, 8.1 Hz, 2H, CpyH-3,5), 7.57 (m, 2H, Cph2H-2,6), 7.52 (m, 8H, CphH-2,3,5,6), 7.46 (d, 7.6 Hz, 2H, Cpy2H-2,6), 7.43 (m, 3H, Cph2H-3,4,5), 7.18 (t, 7.8 Hz, 2H, CarH-4), 7.13 (m, Cpy2H-3,5), 7.05 (d, 7.8 Hz, 4H, CarH-3,5), 3.50 (sept, 6.8 Hz, 4H, CdippH), 1.31 (s, 18H, CtbuH₃), 0.93 (d, 6.7 Hz, 6H, CdippH₃), 0.85 (d, 6.8 Hz, 6H, CdippH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 170.5 (s, 2C, C=N), 157.6 (s, 2C, Cpy-2,6), 154.3 (s, 2C, Cph-4), 152.4 (s, 2C, Cpy2H-2,6), 148.7 (s, 1C, Cpy2-4), 144.5 (s, 2C, Car-1), 140.4 (s, 4C, Car-2,6), 135.4 (s, 1C, Cph2-1), 132.4 (s, 1C, CpyH-4), 130.2 (s, 1C, Cph2H-4), 129.3 (s, 2C, Cph-1), 129.1 (s, 2C, Cph2H-3,5), 128.7 (s, 4C, CphH-2,3,5,6), 128.4 (s, 2C, CpyH-3,5), 127.6 (s, 2C, CarH-4), 126.8 (s, 2C, Cph2H-2,6), 125.8 (s, 4C, CphH-2,3,5,6), 124.3 (s, 4C, CarH-3,5), 121.3 (q, 323 Hz, 2C, CF₃), 120.3 (s, 2C, Cpy2H-3,5), 34.8 (s, 2C, Ctbu), 30.2 (s, 6C, CtbuH₃), 28.5 (s, 4C, CdippH), 22.8 (m, 8C, CdippH₃).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (565 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = -79.8 (s, 6F, NTf₂).

CHNS-Analyse (C₆₄H₇₂F₆N₅O₄RhS₂; 1256.33 g·mol⁻¹):

berechnet	C, 61.19; H, 5.78; N, 5.57; S, 5.10.
gemessen	C, 61.39; H, 5.62; N, 5.38; S, 4.77.

6.3.3.24 Synthese von 27

Es wurden 78 mg (63 μmol) **23** bei 135 °C im dynamischen Ölpumpenvakuum für 2 Stunden thermolysiert. Der thermolysierte, dunkle Feststoff wurde in 3 mL abs. THF aufgenommen, mit 15 mL abs. Pentan überschichtet und bei -35 °C für 72 Stunden kristallisiert. Es bildeten sich dunkle Kristalle, welche dreimal mit 2 mL abs. Pentan gewaschen, das Lösungsmittel dekantiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurden. Es wurden 63 mg (51 μmol , 82 % Ausbeute) an dunklen Kristallen erhalten.

^1H -NMR (600 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 8.32 (t, 8.2 Hz, 1H, CpyH-4), 7.94 (d, 8.2 Hz, 2H, CpyH-3,5), 7.80 (d, 6.1 Hz, 2H, Cpy2H-2,6), 7.59 (d, 7.0 Hz, 2H, Cpy2H-3,5), 7.51 (s, 8H, CphH-2,3,5,6), 7.17 (t, 7.8 Hz, 2H, CarH-4), 7.05 (d, 7.8 Hz, 4H, CarH-3,5), 3.50 (sept, 6.8 Hz, 4H, CdippH), 1.30 (s, 18H, CtbuH₃), 0.96 (d, 6.8 Hz, 12H, CdippH₃), 0.84 (d, 6.8 Hz, 12H, CdippH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 172.3 (s, 2C, C=N), 158.7 (s, 2C, Cpy-2,6), 155.8 (s, 2C, Cph-4), 155.8 (s, 2C, Cpy2H-2,6), 153.9 (s, 1C, Cpy2-4), 145.2 (s, 2C, Car-1), 141.3 (s, 4C, Car-2,6), 135.1 (s, 1C, CpyH-4), 129.9 (s, 2C, Cph-1), 129.9 (s, 4C, CphH-2,3,5,6), 129.7 (s, 2C, CpyH-3,5), 128.9 (s, 2C, CarH-4), 126.9 (s, 4C, CphH-2,3,5,6), 125.6 (s, 4C, CarH-3,5), 121.4 (q, 323 Hz, 2C, CF₃), 117.2 (s, 2C, Cpy2H-3,5), 35.9 (s, 2C, Ctbu), 31.3 (s, 6C, CtbuH₃), 29.6 (s, 4C, CdippH), 24.1 (s, 8C, CdippH₃), 23.9 (s, 8C, CdippH₃).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (565 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = -79.7 (s, 6F, NTf₂).

CHNS-Analyse (C₅₈H₆₇F₆N₆O₆RhS₂; 1225.23 g·mol⁻¹):

berechnet	C, 56.86; H, 5.51; N, 6.86; S, 5.23.
gemessen	C, 57.27; H, 5.59; N, 6.72; S, 4.73.

6.3.3.25 Synthese von 28

Zu einer Lösung aus 64 mg (55 μ mol) **19** in 2 mL abs. THF wurde unter Rühren eine Lösung aus 25 mg (0.16 mmol) DMAP in 2 mL abs. THF hinzugegeben. Es wurde ein Farbumschlag von dunkelgelb nach dunkelbraun beobachtet. Die Reaktionslösung wurde für 1 Stunde gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand in 3 mL abs. Benzol aufgenommen und mit 15 mL abs. HMDSO überschichtet. Dies wurde bei -35 °C für 7 Tage kristallisiert. Die Kristalle wurden dreimal mit 2 mL abs. Pentan gewaschen, das Lösungsmittel dekantiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 66 mg (55 μ mol, 100 % Ausbeute) an dunklen Kristallen erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Benzol- d_6) δ [ppm] = 8.04 (t, 8.1 Hz, 1H, CpyH-4), 7.54 (d, 8.1 Hz, 2H, CpyH-3,5), 7.45 (d, 8.5 Hz, 4H, CphH-2,6), 7.27 (d, 8.6 Hz, 4H, CphH-3,5), 7.15 (t, 7.9 Hz, 2H, CarH-4), 7.09 (d, 7.4 Hz, 2H, Cpy2H-2,6), 6.98 (d, 7.8 Hz, 4H, CarH-3,5), 5.75 (d, 7.5 Hz, 2H, Cpy2H-3,5), 3.57 (sept, 6.7 Hz, 4H, CdippH), 2.13 (s, 6H, N(CH₃)₂), 1.15 (s, 18H, CtbuH₃), 1.06 (d, 6.8 Hz, 12H, CdippH₃), 0.90 (d, 6.7 Hz, 12H, CdippH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, Benzol- d_6) δ [ppm] = 170.4 (s, 2C, C=N), 157.6 (s, 2C, Cpy-2,6), 154.1 (s, 2C, Ctbu-4), 153.6 (s, 1C, Cpy2-1), 151.2 (s, 2C, Cpy2H-2,6), 145.5 (s, 2C, Car-1), 141.1 (s, 4C, Car-2,6), 131.6 (s, 1C, CpyH-4), 130.2 (s, 2C, Ctbu-1), 128.8 (s, 4C, CtbuH-2,6), 128.7 (s, 2C, CpyH-3,5), 128.3 (s, 2C, CarH-4), 127.9 (s, 1C, Cpy2-4), 126.1 (s, 4C, CtbuH-3,5), 124.6 (s, 4C, CarH-3,5), 121.3 (q, 323 Hz, 2C, CF₃), 105.8 (s, 2C, Cpy2H-3,5), 38.2 (s, 2C, N(CH₃)₂), 35.0 (s, 2C, Ctbu), 30.9 (s, 6C, CtbuH₃), 28.9 (s, 4C, CdippH), 23.8 (s, 4C, CdippH₃), 23.7 (s, 4C, CdippH₃).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (565 MHz, Benzol- d_6) δ [ppm] = -78.4 (s, 6F, NTf₂).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 8.38 (t, 8.1 Hz, 1H, CpyH-4), 7.86 (d, 8.1 Hz, 2H, CpyH-3,5), 7.57-7.44 (m, 4H, CphH-2,3,5,6), 7.21 (t, 7.8 Hz, 2H, CarH-4), 7.05 (d, 7.8 Hz, 4H, CarH-3,5), 6.86 (d, 7.4 Hz, 2H, Cpy2H-2,6), 5.89 (d, 7.4 Hz, 2H, Cpy2H-3,5), 3.43 (sept, 6.6 Hz, 4H, CdippH), 2.84 (s, 18H, CtbuH₃), 0.88 (d, 6.7 Hz, 12H, CdippH₃), 0.85 (d, 6.8 Hz, 12H, CdippH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 171.1 (s, 2C, C=N), 158.6 (s, 2C, Cpy-2,6), 155.1 (s, 2C, Cph-4), 154.9 (s, Cpy2-4), 151.8 (s, 2C, Cpy2H-2,6), 146.1 (s, 2C, Car-1), 141.6 (s, 4C, Car-2,6), 131.8 (s, 1C, CpyH-4), 130.91 (s, 2C, Cph-1), 129.6 (s, 4C, CphH-2,6), 129.4 (s, 2C, CpyH-3,5), 128.6 (s, 2C, CarH-4), 126.8 (s, 4C, CphH-3,5), 125.4 (s, 4C, CarH-

3,5), 106.5 (s, 2C, Cpy2-3,5), 121.3 (q, 323 Hz, 2C, CF₃), 39.0 (s, 2C, N(CH₃)₂), 35.9 (s, 2C, Ctbu), 31.4 (s, 6C, CtbuH₃), 29.6 (s, 4C, CdippH), 23.9 (s, 8C, CdippH₃).

CHNS-Analyse (C₆₀H₇₃F₆N₆O₄RhS₂; 1223.30 g·mol⁻¹):

berechnet	C, 58.91; H, 6.02; N, 6.87; S, 5.24.
gemessen	C, 59.02; H, 5.92; N, 6.60; S, 5.16.

6.3.3.26 Synthese von 29

Zu einer Lösung aus 159 mg (136 μmol) **19** in 4 mL abs. *ortho*-Difluorbenzol wurden unter Rühren 0.10 mL (5.5 mmol) entgastes Wasser hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 15 Stunden bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der dunkle Rückstand wurde dreimal mit 5 mL abs. Toluol coevaporiert. Der Rückstand wurde in 5 mL abs. Toluol aufgenommen mit 15 mL abs. Pentan überschichtet und bei -35 °C für 4 Tage kristallisiert. Als Produkt wurden 90 mg (80 μmol , 59 % Ausbeute) an dunklen Kristallen erhalten, die abschließend zweimal mit 2 mL abs. Pentan gewaschen, das Lösungsmittel dekantiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Toluol- d_8) δ [ppm] = 7.48 (t, 8.1 Hz, 1H, 4CpyH-4), 7.21 – 7.00 (m, 16H, CpyH-3,5, CphH-2,3,5,6, CarH-3,4,5), 4.24 (bs, 2H, Rh-OH₂), 3.34 (sept, 6.8 Hz, 4H, CdippH), 1.27 (d, 6.8 Hz, 12H, CdippH₃), 1.07 (s, 18H, CtbuH₃), 0.98 (d, 6.9 Hz, 12H, CdippH₃).

6.3.3.27 Synthese von 30

Zu einer Emulsion aus 962 mg (151 μmol) 0.5 %igen Natriumamalgam in 10 mL abs. THF wurde eine Lösung aus 93.6 mg (109 μmol) **14** in 20 mL abs. THF hinzugegeben und für 3 Stunden bei RT gerührt. Ein Farbumschlag von grün nach violett wurde beobachtet. Die überstehende Phase wurde über Kieselgur filtriert und das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt. Ein violetter Feststoff (92.1 mg, 108 μmol , 94 %) wurde als Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 5.34 (bs), 2.53 (bs), 2.09 (bs).

ESR (X-Band, Benzol, RT): $g_{1,\text{RT}} = 2.089$, $g_{2,\text{RT}} = 2.068$.

CHN-Analyse ($\text{C}_{63}\text{H}_{87}\text{ClN}_3\text{NaO}_3\text{Rh}$; $1095.75 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

berechnet	C, 69.06; H, 8.00; N, 3.83.
gemessen	C, 66.75; H, 6.94; N, 5.42.

6.3.3.28 Synthese von 31

Zu einer Emulsion aus 3.90 g (848 μmol) 0.5 %igen Natriumamalgam in 10 mL abs. THF wurde eine Lösung aus 550 mg (642 μmol) **14** in 20 mL abs. THF hinzugegeben und für 15 Stunden bei RT gerührt. Die überstehende Phase wurde über Kieselgur filtriert. Danach wurden 160 mg (726 μmol) 15-Krone-5 in 2 mL abs. THF hinzugegeben. Die Lösung wurde für 10 Minuten gerührt, auf 10 mL im Ölpumpenvakuum reduziert und mit 30 mL abs. Pentan überschichtet, um dunkle Kristalle über 72 Stunden bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu erhalten. Es wurden 601 mg (547 μmol , 85 % Ausbeute) an dunklen Kristallen als Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 5.54 (bs), 3.46 (bs), 2.51 (bs), 2.13 (bs).

ESR (X-Band, Toluol, RT): $g_{1,\text{RT}} = 2.008$.

CHN-Analyse ($\text{C}_{61}\text{H}_{83}\text{ClN}_3\text{NaO}_5\text{Rh}$; $1099.67\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

berechnet	C, 66.62; H, 7.61; N, 3.82.
gemessen	C, 66.73; H, 7.72; N, 3.98.

6.3.3.29 Synthese von 32

Folgende Synthese wurde unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Es wurden 119 mg (140 μmol) **20** und 82 mg (0.14 mmol) PPnCl in 15 mL abs. THF gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal entgast und für 6 Stunden bei 55 °C gerührt. Es konnte eine Farbveränderung von dunkelviolet zu dunkelviolet/blau beobachtet werden. Danach wurde die Lösung dreimal entgast und anschließend für 15 Stunden bei 55 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in 10 mL abs. THF aufgenommen und mit 25 mL abs. Hexan überschichtet. Der Ansatz wurde für 15 Tage bei -28 °C kristallisiert. Die überstehende Lösung wurde verworfen und die dunklen Kristalle wurden dreimal mit 20 mL abs. Hexan gewaschen. Es wurden 96 mg (69 μmol , 49 % Ausbeute) an dunklen Kristallen als Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, THF- d_8) δ [ppm] = 5.76 (bs), 2.32 (bs).

ESR (X-Band, Toluol, RT): $g_{1,RT} = 2.010$.

CHN-Analyse ($\text{C}_{87}\text{H}_{93}\text{ClN}_4\text{P}_2\text{Rh}$; 1395.03 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

berechnet	C, 74.91; H, 6.72; N, 4.02.
gemessen	C, 75.29; H, 7.05; N, 3.61.

6.3.4 Allgemeine Vorschriften der Photolysen und Thermolysen von Rhodium(I) Pyridin-*N*-Oxid PDI-Komplexen

6.3.4.1 Thermolyse

Im Feststoff: Es wurden 15 – 25 mg von **21** – **24** in einem SCHLENK-Rohr unter N₂-Atmosphäre vorgelegt. Es wurde ein statisches Vakuum von 1 mbar mittels Ölpumpe angelegt. Der Feststoff wurde für eine Stunde bei 130 – 150 °C thermolysiert. Danach wurde der Feststoff in abs. Toluol aufgenommen, mit abs. HMDSO überschichtet und bei -35 °C für 15 Stunden umkristallisiert. Das Lösungsmittel wurde dekantiert, die Kristalle im Ölpumpenvakuum getrocknet, so dass **25** – **28** als dunkle Kristalle erhalten wurden.

In Lösung: Eine Lösung aus 10 – 15 mg **21** – **24** in 0.7 mL deuterierten Lösungsmittel wurde für 72 Stunden in einem YOUNG-NMR-Rohr auf 60 – 90 °C erwärmt. Danach wurde die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Alle volatilen Bestandteile wurden im Ölpumpenvakuum entfernt und es wurden **25** – **28** als dunkle Produkte erhalten.

6.3.4.2 Photolyse

Im Feststoff: Es wurden 10 – 15 mg von **21** – **24** in einem SCHLENK-Rohr unter N₂-Atmosphäre vorgelegt. Es wurde ein statisches Vakuum von 1 mbar mittels Ölpumpe angelegt. Der Feststoff wurde für fünf Stunden bei RT mit der 30 W/365 nm-LED-Bestrahlungsapparatur bestrahlt. Danach wurde der Feststoff unter N₂-Atmosphäre gesetzt, in 0.7 mL THF-*d*₈ aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Alle volatilen Bestandteile wurden im Ölpumpenvakuum entfernt und es wurden **25** – **28** als dunkle Produkte erhalten.

In Lösung: Eine Lösung aus 10 – 15 mg **21** – **24** in 0.7 mL THF-*d*₈ wurde für 72 Stunden in einem YOUNG-NMR-Rohr mit einer 4 W/ 365 nm-LED-Bestrahlungsapparatur bestrahlt. Dabei wurde das YOUNG-NMR-Rohr mit 50 U·min⁻¹ gedreht. Bei Ansätzen mit tiefen Temperaturen von -80 °C wurde ein Tauchkryostat und ein Pentan-Kühlbad verwendet. Danach wurde die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Die volatilen Bestandteile wurden im Ölpumpenvakuum entfernt und es wurden **25** – **28** als dunkles Produkt erhalten.

7 Literatur

- [1] N. A. Eckardt, E. A. Ainsworth, R. N. Bahuguna, M. R. Broadley, W. Busch, N. C. Carpita, G. Castrillo, J. Chory, L. R. DeHaan, C. M. Duarte, A. Henry, S. V. K. Jagadish, J. A. Langdale, A. D. B. Leakey, J. C. Liao, K. J. Lu, M. C. McCann, J. K. McKay, D. A. Odeny, E. Jorge de Oliveira, J. D. Platten, I. Rabbi, E. Y. Rim, P. C. Ronald, D. E. Salt, A. M. Shigenaga, E. Wang, M. Wolfe, X. Zhang, *Plant Cell* **2023**, 35, 24-66.
- [2] *1,5 °C globale Erwärmung - Zusammenfassung für politische Entscheidungsträger*, IPCC, Geneva, Schweiz, **2018**.
- [3] *Presse-Information 11/2023: UBA-Prognose*, Umweltbundesamt, Deutschland, **2023**.
- [4] Z. Tian, Y. Wang, X. Zhen, Z. Liu, *Fuel* **2022**, 320.
- [5] A. K. Agarwal, H. Valera, M. Pexa, J. Cedik, *Methanol - A Sustainable transport Fuel for SI Engines*, Springer Nature Singapore Pte Ltd., Singapore, **2021**.
- [6] D. Saygin, D. Gielen, *Energies* **2021**, 14.
- [7] T. Suseno, D. F. Umar, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* **2021**, 882.
- [8] *Innovation Outlook : Renewable Methanol*, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, **2021**.
- [9] M. Bertau, H. Offermanns, L. Plass, F. Schmidt, H.-J. Wernicke, *Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future*, **2014**.
- [10] J. Zaman, *Fuel Processing Technology* **1999**, 58, 61-81.
- [11] H. D. Gesser, N. R. Hunter, C. B. Prakash, *Chem. Rev.* **2002**, 85, 235-244.
- [12] N. R. Hunter, H. D. Gesser, L. A. Morton, P. S. Yarlagadda, D. P. C. Fung, *Applied Catalysis* **1990**, 57, 45-54.
- [13] W. Feng, F. C. Knopf, K. M. Dooley, *Energy & Fuels* **2002**, 8, 815-822.
- [14] Y.-R. Luo, *Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds*, 1st ed., CRC Press, Boca Raton, **2002**.
- [15] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, P. Kurz, E. Riedel, H.-J. Meyer, *Riedel Moderne Anorganische Chemie*, **2018**.
- [16] N. F. Goldshleger, A. A. Shteinma, A. E. Shilov, V. V. Eskova, *Russ. J. Phys. Chem.* **1972**, 46, 1353.
- [17] N. F. Goldshleger, M. B. Tyabin, A. E. Shilov, A. A. Shteinman, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* **1969**, 43, 2174-2175.

- [18] M. Ravi, M. Ranocchiari, J. A. van Bokhoven, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 16464-16483.
- [19] S. I. Chan, Y. J. Lu, P. Nagababu, S. Maji, M. C. Hung, M. M. Lee, I. J. Hsu, P. D. Minh, J. C. Lai, K. Y. Ng, S. Ramalingam, S. S. Yu, M. K. Chan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 3731-3735.
- [20] H. Takahashi, K. Wada, K. Tanaka, K. Fujikawa, Y. Hitomi, T. Endo, M. Kodera, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, *95*, 1148-1155.
- [21] A. K. Cook, S. D. Schimler, A. J. Matzger, M. S. Sanford, *Science* **2016**, *351*, 1421-1424.
- [22] M. Lin, A. Sen, *Nature* **1994**, *368*, 613-615.
- [23] J. T. Groves, G. A. McClusky, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 859-861.
- [24] P. Burger, Habilitationsschrift, Universität Zürich (Zürich), **2002**.
- [25] J. R. Winkler, H. B. Gray, *Electronic Structures of Oxo-Metal Ions*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2011**.
- [26] V. A. Larson, B. Battistella, K. Ray, N. Lehnert, W. Nam, *Nat. Rev. Chem.* **2020**, *4*, 404-419.
- [27] H. B. Gray, *Chemistry International* **2019**, *41*, 16-19.
- [28] N. Šušnjar, Dissertation, Universität Hamburg (Hamburg), **2006**.
- [29] R. S. Hay-Motherwell, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2009-2012.
- [30] E. Poverenov, I. Efremenko, A. I. Frenkel, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, G. Leitius, L. Konstantinovski, J. M. L. Martin, D. Milstein, *Nature* **2008**, *455*, 1093-1096.
- [31] F. F. Pfaff, S. Kundu, M. Risch, S. Pandian, F. Heims, I. Pryjomka-Ray, P. Haack, R. Metzinger, E. Bill, H. Dau, P. Comba, K. Ray, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1711-1715.
- [32] D. Delony, M. Kinauer, M. Diefenbach, S. Demeshko, C. Wurtele, M. C. Holthausen, S. Schneider, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 10971-10974.
- [33] D. Macikenas, E. Skrzypczak-Jankun, J. D. Protasiewicz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2007-2010.
- [34] B. J. Brazeau, R. N. Austin, C. Tarr, J. T. Groves, J. D. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11831-11837.
- [35] D. A. Quist, D. E. Diaz, J. J. Liu, K. D. Karlin, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2017**, *22*, 253-288.
- [36] S. Nüchel, P. Burger, *Organometallics* **2001**, *20*, 4345-4359.

- [37] B. L. Small, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2599-2611.
- [38] C. Römel, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 287-317.
- [39] C. Schiller, D. Sieh, N. Lindenmaier, M. Stephan, N. Junker, E. Reijerse, A. A. Granovsky, P. Burger, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 11392-11401.
- [40] M. Stephan, M. Völker, M. Schreyer, P. Burger, *Chemistry* **2023**, *5*, 1961-1989.
- [41] M. Stephan, W. Dammann, P. Burger, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 13396-13404.
- [42] W. Dammann, T. Buban, C. Schiller, P. Burger, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 12105-12117.
- [43] F. Angersbach-Bludau, C. Schulz, J. Schöffel, P. Burger, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8735-8738.
- [44] D. Sieh, P. Burger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *641*, 52-55.
- [45] D. Sieh, P. Burger, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3971-3982.
- [46] D. Sieh, M. Schlimm, L. Andernach, F. Angersbach, S. Nüchel, J. Schöffel, N. Šušnjar, P. Burger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 444-462.
- [47] D. Sieh, J. Schöffel, P. Burger, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9512-9524.
- [48] J. Schöffel, N. Šušnjar, S. Nüchel, D. Sieh, P. Burger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4911-4915.
- [49] J. Schöffel, A. Y. Rogachev, S. DeBeer George, P. Burger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4734-4738.
- [50] S. Nüchel, P. Burger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1632-1636.
- [51] S. Nüchel, P. Burger, *Organometallics* **2000**, *19*, 3305-3311.
- [52] W. Dammann, Dissertation, Universität Hamburg (Hamburg), **2020**.
- [53] D. Sieh, Dissertation, Universität Hamburg (Hamburg), **2013**.
- [54] M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2-4.
- [55] M. Stephan, Masterarbeit, University of Hamburg (Hamburg), **2018**.
- [56] S. Schierenbeck, Persönliche Mitteilung, University of Hamburg (Hamburg), **2018**.
- [57] R. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, USA, **1994**.
- [58] R. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893-928.
- [59] S. Dinda, A. G. Samuelson, *Chemistry* **2012**, *18*, 3032-3042.
- [60] R. Bader, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 9-15.
- [61] R. E. Franklin, *Acta Cryst.* **1951**, *4*, 253-261.
- [62] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.

- [63] N. V. S. Harisomayajula, S. Makovetskyi, Y. C. Tsai, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8936-8954.
- [64] C.-M. Che, Z. Mao, V. M. Miskowski, M.-C. Tse, C.-K. Chan, K.-K. Cheung, D. L. Phillips, K.-H. Leung, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *112*, 4250-4254.
- [65] D. L. Phillips, C.-M. Che, K. H. Leung, Z. Mao, M.-C. Tse, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1476-1490.
- [66] T. Schaefer, G. H. Penner, R. Sebastian, J. Peeling, C. Beaulieu, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 1047-1053.
- [67] B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*, 1192-1199.
- [68] N. A. Yakelis, R. G. Bergman, *Organometallics* **2005**, *24*, 3579-3581.
- [69] I. Dance, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 22-27.
- [70] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8617-8636.
- [71] C. Janiak, *Dalton Trans.* **2000**, 3885-3896.
- [72] M. Podsiadło, A. Olejniczak, A. Katrusiak, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 8279-8285.
- [73] Y. Hu, Z. Li, Y. Zhao, Y. Yang, F. Liu, L. Wang, *RSC Advances* **2015**, *5*, 10275-10289.
- [74] S. J. Grabowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 7249-7259.
- [75] S. J. Oliver Zerbe, *Applied NMR Spectroscopy for Chemists and Life Scientists*, WILEY-VCH, Weinheim, **2014**.
- [76] D. Venegas-Yazigi, D. Aravena, E. Spodine, E. Ruiz, S. Alvarez, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2086-2095.
- [77] Y. Marcus, *Chem. Rev.* **1993**, *22*.
- [78] V. Gutmann, *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*, **1968**.
- [79] V. Staemmler, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1979**, *91*, 595-595.
- [80] W. Linert, V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *117*, 159-183.
- [81] U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*, 1235-1257.
- [82] C. Reichardt, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1965**, *4*, 29-40.
- [83] M. J. Kamlet, Abboud, J. L. M., Abraham, M. H., & Taft, R. W., *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2877-2887.
- [84] *SPSS/PS, Statistical package for IBMPC*, IBM, Ontario, **1998**.
- [85] H. Golchoubian, E. Rezaee, G. Bruno, H. A. Rudbari, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *366*, 290-297.
- [86] *OriginPro*, OriginLab Corp., Northampton, **2019**.

- [87] H. Golchoubian, G. Moayyedi, N. Reisi, *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2015**, *138*, 913-924.
- [88] F. A. Saleemh, S. Musameh, A. Sawafta, P. Brandao, C. J. Tavares, S. Ferdov, A. Barakat, A. A. Ali, M. Al-Noaimi, I. Warad, *Arab. J. Chem.* **2017**, *10*, 845-854.
- [89] H. Golchoubian, G. Moayyedi, H. Fazilati, *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2012**, *85*, 25-30.
- [90] U. El-Ayaan, A. A. Abdel-Aziz, S. Al-Shihry, *Eur. J. Med. Chem.* **2007**, *42*, 1325-1333.
- [91] H. Golchoubian, G. Moayyedi, E. Rezaee, G. Bruno, *Polyhedron* **2015**, *96*, 71-78.
- [92] I. Warad, S. Musameh, A. Sawafta, P. Brandao, C. Jose Tavares, A. Zarrouk, S. Amereih, A. Al Ali, R. Shariah, *Ultrason. Sonochem.* **2019**, *52*, 428-436.
- [93] H. Golchoubian, H. Ghorbanpour, E. Rezaee, *Inorg. Chim. Acta* **2016**, *442*, 30-36.
- [94] H. Golchoubian, E. Rezaee, G. Bruno, H. A. Rudbari, *J. Coord. Chem.* **2013**, *66*, 2250-2263.
- [95] S. Koohezad, H. Golchoubian, Z. Jagličić, *J. Coord. Chem.* **2018**, *71*, 2540-2556.
- [96] T. Kern, U. Monkowius, M. Zabel, G. Knör, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *26*, 4148-4156.
- [97] D. M. Manuta, A. J. Lees, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3825-3828.
- [98] R. W. Taft, J.-L. M. Abboud, M. J. Kamlet, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1080-1086.
- [99] T. Kern, U. Monkowius, M. Zabel, G. Knör, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 632-636.
- [100] M. Kato, *Nihon Kessho Gakkaishi* **2015**, *57*, 110-115.
- [101] A. Kobayashi, M. Kato, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 154-162.
- [102] I. D. Strel'nik, E. I. Musina, S. N. Ignatieva, A. S. Balueva, T. P. Gerasimova, S. A. Katsyuba, D. B. Krivolapov, A. B. Dobrynin, C. Bannwarth, S. Grimme, I. E. Kolesnikov, A. A. Karasik, O. G. Sinyashin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 895-902.
- [103] I. Grenthe, P. Paoletti, M. Sandstroem, S. Glikberg, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2687-2692.
- [104] C. Pariya, F.-L. Liao, S.-L. Wang, C.-S. Chung, *Polyhedron* **1998**, *17*, 547-554.
- [105] T. Hamaguchi, Y. Matsuda, N. Satomi, R. Ishikawa, S. Hayami, I. Ando, S. Kawata, *Polyhedron* **2022**, *211*.
- [106] M. G. Amiri, H. Golchoubian, *J. Mol. Struct.* **2018**, *1165*, 196-205.
- [107] R. D. Pike, *Organometallics* **2012**, *31*, 7647-7660.

- [108] P. M. Cheung, R. F. Berger, L. N. Zakharov, J. D. Gilbertson, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 4156-4159.
- [109] H. Willner, J. Schaebs, G. Hwang, F. Mistry, R. Jones, J. Trotter, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8972-8980.
- [110] Y. Souma, J. Iyoda, H. Sano, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 968-970.
- [111] R. W. Stephany, M. J. A. de Bie, W. Drenth, *Org. Magn. Reson.* **1974**, *6*, 45-47.
- [112] V. Ferraro, R. Sole, M. Bortoluzzi, V. Beghetto, J. Castro, *Appl. Organomet. Chem.* **2021**, *35*.
- [113] H. V. R. Dias, H.-L. Lu, J. D. Gorden, W. Jin, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2149-2151.
- [114] V. L. Himes, A. D. Mighell, A. R. Siedle, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 211-212.
- [115] A. A. Melekhova, A. S. Novikov, N. A. Bokach, M. S. Avdonceva, V. Y. Kukushkin, *Inorg. Chim. Acta* **2016**, *450*, 140-145.
- [116] L. Zhou, D. Powell, K. M. Nicholas, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2316-2321.
- [117] S. C. N. Hsu, S. S. C. Chien, H. H. Z. Chen, M. Y. Chiang, *J. Chin. Chem. Soc.* **2013**, *54*, 685-692.
- [118] M. Panera, J. Díez, I. Merino, E. Rubio, M. P. Gamasa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2011*, 393-404.
- [119] T. C. Davenport, T. D. Tilley, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 12205-12208.
- [120] B. J. Reedy, N. N. Murthy, K. D. Karlin, N. J. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9826-9831.
- [121] M. Costas, R. Xifra, A. Llobet, M. Sola, J. Robles, T. Parella, H. Stoeckli-Evans, M. Neuburger, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4456-4468.
- [122] M. Panera, J. Diez, I. Merino, E. Rubio, M. P. Gamasa, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11147-11160.
- [123] K. P. Balto, M. Gembicky, A. L. Rheingold, J. S. Figueroa, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 12545-12554.
- [124] B. Deicas, D. Gambino, C. Kremer, E. Kremer, A. Mombrú, L. Suescun, R. Mariezcurrena, O. González, A. Rey, L. Mallo, A. León, *Polyhedron* **1997**, *16*, 2397-2403.
- [125] M. Pasquali, V. Ferretti, A. Duatti, *Polyhedron* **2008**, *27*, 2667-2671.
- [126] C. L. Perrine, M. Zeller, J. Woolcock, T. M. Styranec, A. D. Hunter, *J. Chem. Crystallogr.* **2009**, *40*, 289-295.
- [127] I. Okamoto, M. Terashima, H. Masu, M. Nabeta, K. Ono, N. Morita, K. Katagiri, I. Azumaya, O. Tamura, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 8536-8543.

- [128] R. Bisht, M. E. Hoque, B. Chattopadhyay, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 15762-15766.
- [129] S. Nahm, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3815-3818.
- [130] P. Ertl, *Chem. Methods* **2022**, *2*, e202200041.
- [131] J. M. Thompson, *Infrared Spectroscopy*, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., Singapore, **2018**.
- [132] H. W. Thompson, D. A. Jameson, *Spectrochim. Acta* **1958**, *13*, 236-247.
- [133] A. N. Nesmeyanov, E. G. Perovalova, S. P. Gubin, K. I. Grandberg, A. G. Kozlovsky, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 2381-2387.
- [134] H. Hu, H. Ichiryu, K. Nakajima, M. Ogasawara, *ACS Omega* **2021**, *6*, 5981-5989.
- [135] C. Y. Zhang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8783-8790.
- [136] J. P. Wan, Y. Zhou, S. Cao, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 9872-9877.
- [137] Y. Kawatsuki, *Photoresist composition and patterning using the same for making diffraction grating*, Patent, JP08062842, K. Co, **1996**.
- [138] S. Z. Ahmed, G. Ferguson, C. Glidewell, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *585*, 331-340.
- [139] Z. Li, Y. Ma, W.-H. Sun, *Catalysts* **2020**, *10*.
- [140] T. Jurca, K. Dawson, I. Mallov, T. Burchell, G. P. Yap, D. S. Richeson, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1266-1272.
- [141] S. Grilli, L. Lunazzi, A. Mazzanti, M. Pinamonti, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 4451-4458.
- [142] B. de Bruin, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermuller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2936-2947.
- [143] L. Wei, Y. Yang, R. Fan, P. Wang, L. Li, J. Yu, B. Yang, W. Cao, *RSC Adv.* **2013**, *3*.
- [144] A. F. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, **2007**.
- [145] C. Schiller, Dissertation, Universität Hamburg (Hamburg), **2022**.
- [146] J. Schöffel, Dissertation, Universität Hamburg (Hamburg), **2008**.
- [147] S. Nüchel, Dissertation, Universität Zürich (Zürich), **2002**.
- [148] M. L. Buil, M. A. Esteruelas, S. Niembro, M. Oliván, L. Orzechowski, C. Pelayo, A. Vallribera, *Organometallics* **2010**, *29*, 4375-4383.
- [149] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335-422.
- [150] J. Gil-Rubio, M. Laubender, H. Werner, *Organometallics* **1998**, *17*, 1202-1207.
- [151] J. M. Mayer, *Comments Inorg. Chem.* **1988**, *8*, 125-135.
- [152] E. L. Dias, M. Brookhart, P. S. White, *Chem. Comm.* **2001**, *5*, 423-424.
- [153] W. Zhao, J. Sun, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 10349-10392.

- [154] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877-910.
- [155] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*.
- [156] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**.
- [157] Y. Nishibayashi, *Transition Metal-Dinitrogen Complexes, Vol. 1*, Wiley-VCH, Weinheim, **2019**.
- [158] V. Goyal, J. Gahtori, A. Narani, P. Gupta, A. Bordoloi, K. Natte, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 15389-15398.
- [159] E. Patyk, J. Marciniak, H. Tomkowiak, A. Katrusiak, K. Merz, *Acta Cryst.* **2014**, *70*, 487-491.
- [160] B. Verdejo, G. Gil-Ramirez, P. Ballester, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3178-3179.
- [161] Y. Wang, R. H. Blessing, F. K. Ross, P. Coppens, *Acta Crystallogr. B. Struct. Sci. Cryst.* **1976**, *32*, 572-578.
- [162] H. Nakai, T. Saito, M. Yamakawa, *Acta Cryst.* **1988**, *44*, 533-535.
- [163] F. Exnowitz, Praktikumsbericht, University of Hamburg (Hamburg), **2013**.
- [164] Y. Ide, N. Murai, H. Ishimae, M. Suzuki, S. Mori, M. Takahashi, M. Nakamura, K. Yoshino, T. Ikeue, *Dalton Trans.* **2016**, *46*, 242-249.
- [165] B. J. Cook, M. Pink, K. Pal, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 6176-6185.
- [166] J. R. Webb, T. M. Figg, B. M. Otten, T. R. Cundari, T. B. Gunnoe, M. Sabat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 4515-4525.
- [167] H. Chanzy, E. Maia, S. Pérez, *Acta Cryst.* **1982**, *38*, 852-855.
- [168] L. Pentimalli, *Gazz. Chim. Ital.* **1964**, *94*(8-9), 902-914.
- [169] A. Risaliti, *Ricerca sci.* **1956**, *26*, 2782-2785.
- [170] A. Petrosyan, R. Hauptmann, J. Pospech, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 5237-5252.
- [171] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [172] J. A. Valdez-Moreira, D. M. Beagan, H. Yang, J. Telsner, B. M. Hoffman, M. Pink, V. Carta, J. M. Smith, *ACS Cent. Sci.* **2021**, *7*, 1751-1755.
- [173] A. Y. Verat, H. Fan, M. Pink, Y. S. Chen, K. G. Caulton, *Chemistry* **2008**, *14*, 7680-7686.
- [174] C. R. Turlington, P. S. White, M. Brookhart, J. L. Templeton, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *792*, 81-87.
- [175] T. Kojima, K. Nakayama, M. Sakaguchi, T. Ogura, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17901-17911.

- [176] J. Sun, J. Abbenseth, H. Verplancke, M. Diefenbach, B. de Bruin, D. Hunger, C. Wurtele, J. van Slageren, M. C. Holthausen, S. Schneider, *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 1054-1059.
- [177] H. H. Perkampus, R. Kaufmann, *Kinetische Analyse mit Hilfe der UV-VIS-Spektrometrie*, VCH, Weinheim, **1991**.
- [178] N. P. Tsvetkov, J. G. Andino, H. Fan, A. Y. Verat, K. G. Caulton, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 6745-6755.
- [179] G. Jeschke, *Lecture Notes: Physical Chemistry IV: Part 2: Electron Paramagnetic Resonance*, Gunnar Jeschke, Zürich, **2016**.
- [180] M. Lehr, T. Paschelke, E. Trumpf, A. M. Vogt, C. Näther, F. D. Sönnichsen, A. J. McConnell, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *132*, 19508-19516.
- [181] C. P. Landee, M. M. Turnbull, *J. Coord. Chem.* **2014**, *67*, 375-439.
- [182] J. Tong, S. Liu, S. Zhang, S. Z. Li, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2007**, *67*, 837-846.
- [183] J. H. Rivers, R. A. Jones, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4300-4302.
- [184] M. K. Goetz, E. A. Hill, A. S. Filatov, J. S. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13176-13180.
- [185] J. Yang, H. T. Dong, M. S. Seo, V. A. Larson, Y. M. Lee, J. Shearer, N. Lehnert, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 16943-16959.
- [186] L. Nurdin, D. M. Spasyuk, L. Fairburn, W. E. Piers, L. Maron, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16094-16105.
- [187] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst.* **2016**, *72*, 171-179.
- [188] T. Jurca, S. Ouanounou, S. I. Gorelsky, I. Korobkov, D. S. Richeson, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4765-4771.
- [189] S. C. Bart, K. Chlopek, E. Bill, M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, F. Neese, K. Wieghardt, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13901-13912.
- [190] W. Steffen, T. Blömker, N. Kleigrew, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Chem. Commun.* **2004**, 1188-1189.
- [191] P. Zanello, *Inorganic Electrochemistry - Theory, Practice and Application*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2003**.
- [192] A. M. Camp, M. R. Kita, P. T. Blackburn, H. M. Dodge, C. H. Chen, A. J. M. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 2792-2800.

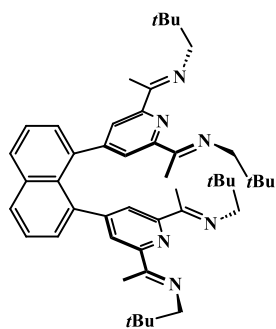
- [193] H.-O. Taguchi, D. Sasaki, K. Takeuchi, S. Tsujimoto, T. Matsuo, H. Tanaka, K. Yoshizawa, F. Ozawa, *Organometallics* **2016**, *35*, 1526-1533.
- [194] B. Çetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D. B. Shaw, K. Spyropoulos, N. J. W. Warhurst, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 311-317.
- [195] T. J. Morrow, J. R. Gipper, W. E. Christman, N. Arulsamy, E. B. Hulley, *Organometallics* **2020**, *39*, 2356-2364.
- [196] O. V. Zenkina, E. C. Keske, R. Wang, C. M. Crudden, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 8100-8104.
- [197] H.-C. Böttcher, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642*, 299-301.
- [198] L. A. Oro, M. T. Pinillos, C. Tejel, C. Focesfoces, F. H. Cano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1687-1688.
- [199] P. H. M. Budzelaar, J. H. G. Frijns, A. G. Orpen, *Organometallics* **2002**, *9*, 1222-1227.
- [200] C. Tejel, M. A. Ciriano, G. Rios-Moreno, I. T. Dobrinovitch, F. J. Lahoz, L. A. Oro, M. Parra-Hake, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4719-4726.
- [201] F. Wood, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6332-6334.
- [202] A. Bakac, I. A. Guzei, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 736-740.
- [203] M. C. Nicasio, M. Paneque, P. J. Perez, A. Pizzano, M. L. Poveda, L. Rey, S. Sirol, S. Taboada, M. Trujillo, A. Monge, C. Ruiz, E. Carmona, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 180-188.
- [204] X. Yi, B. Liu, K. Chen, W. Chen, W. Chen, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 3835-3839.
- [205] S. Ogo, L. T. T. Minh, T. Kikunaga, T. Ando, T. Matsumoto, T. Yatabe, K. Kato, *Organometallics* **2020**, *39*, 3731-3741.
- [206] M. J. Park, E. S. Yim, S. J. Lee, M. K. Park, B. H. Han, *Main Group Met. Chem.* **1999**, *22*, 713-714.
- [207] P. K. Todd, A. J. Martinolich, J. R. Neilson, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 9186-9189.
- [208] R. K. Harris, T. N. Pritchard, E. G. Smith, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1989**, *85*, 1853-1860.
- [209] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, *hexaphenyldisiloxane - mass spectrum*, sdfs.db.aist.go.jp, **29.08.2023**.
- [210] D. Ar, A. F. R. Kilpatrick, B. Cula, C. Herwig, C. Limberg, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 13844-13853.
- [211] L. Zhou, L.-Z. Wu, L.-P. Zhang, C.-H. Tung, *Organometallics* **2006**, *25*, 1707-1711.
- [212] E. Rivard, A. J. Lough, I. Manners, *Dalton Trans.* **2002**, 2966-2972.

- [213] T. A. Hanna, A. L. Rieger, P. H. Rieger, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3590-3592.
- [214] C. S. Reddy, G. Smitha, *Synthesis* **2004**, 834-836.
- [215] S. Kawasaki, K. Kamata, M. Hara, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 3247-3253.
- [216] W. H. Koppenol, D. M. Stanbury, P. L. Bounds, *Free Radic. Biol. Med.* **2010**, *49*, 317-322.
- [217] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97-102.
- [218] M. Moszner, J. J. Ziólkowski, *J. Coord. Chem.* **2009**, *25*, 255-263.
- [219] L. Palacios, A. Di Giuseppe, R. Castarlenas, F. J. Lahoz, J. J. Perez-Torrente, L. A. Oro, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 5777-5789.
- [220] C. Rebreyend, V. Mouarrawis, M. A. Siegler, J. I. van der Vlugt, B. de Bruin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 4249-4255.
- [221] D. Carmona, M. P. Lamata, J. Ferrer, J. Modrego, M. Perales, F. J. Lahoz, R. Atencio, L. A. Oro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 575-576.
- [222] Y. Takahashi, M. Hashimoto, S. Hikichi, M. Akita, Y. Moro-oka, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3074-3077.
- [223] M. Ahijado, T. Braun, D. Noveski, N. Kocher, B. Neumann, D. Stalke, H. G. Stammler, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6947-6951.
- [224] T. A. Buban, Dissertation, Universität Hamburg (Hamburg), **2017**.
- [225] F. Angersbach-Bludau, Dissertation, University of Hamburg (Hamburg), **2014**.
- [226] G. Feher, *Phys. Rev.* **1956**, *103*, 834-835.
- [227] J. S. Hyde, A. H. Maki, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 3117-3118.
- [228] H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1984**, *23*, 173-194.
- [229] E. R. Davies, *Phys. Lett. A* **1974**, *47*, 1-2.
- [230] W.-B. Mims, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1965**, *283*, 452-457.
- [231] M. R. Mena, J. H. Kim, S. So, H. Ben-Daat, T. M. Porter, C. Ghosh, A. Sharma, M. Flores, T. L. Groy, M. H. Baik, R. J. Trovitch, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 6438-6450.
- [232] W. L. F. Armarego, *Purification of laboratory chemicals, Vol. 8*, Butterworth-Heinemann, Amsterdam, **2017**.
- [233] E. Reijerse, F. Lendzian, R. Isaacson, W. Lubitz, *J. Magn. Reson.* **2012**, *214*, 237-243.
- [234] J. S. Hyde, M. Pasenkiewicz-Gierula, A. Jesmanowicz, W. E. Antholine, *Appl. Magn. Reson.* **1990**, *1*.
- [235] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112-122.

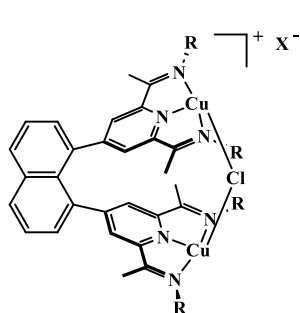
- [236] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.
- [237] S. Weidner, P. Knappe, U. Panne, *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *401*, 127-134.
- [238] S. L. Jain, P. Bhattacharyya, H. L. Milton, A. M. Slawin, J. A. Crayston, J. D. Woollins, *Dalton Trans.* **2004**, 862-871.
- [239] Z. Zhang, Q. Wang, H. Jiang, A. Chen, C. Zou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, *26*, e202200725.
- [240] R. Cramer, J. A. McCleverty, J. Bray, *Inorg. Syn.* **1990**, *28*, 86-88.
- [241] D. L. Reger, T. D. Wright, C. A. Little, J. J. Lamba, M. D. Smith, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3810-3814.

8 Anhang

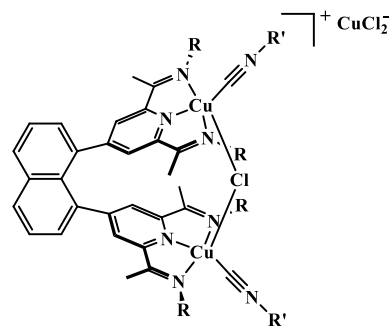
8.1 Verbindungsübersicht



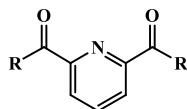
1



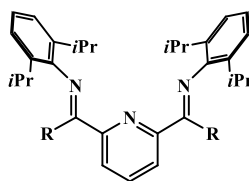
2 (R = *neo*-Pentyl, X = CuCl₂)
 3 (R = *neo*-Pentyl, X = BArF)
 4 (R = *neo*-Pentyl, X = BPh₄)



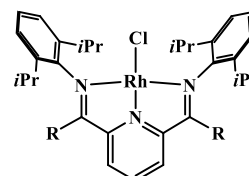
5 (R = *neo*-Pentyl, R' = Adamantyl)
 6 (R = *neo*-Pentyl, R' = *tert*-Butyl)



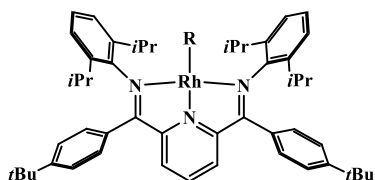
7 (R = 4-*tert*-Butylphenyl)
 8 (R = 4-trifluoromethyl-Phenyl)
 9 (R = 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl)
 10 (R = Ferrocenyl)



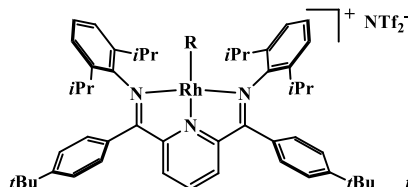
11 (R = 4-*tert*-Butylphenyl)
 12 (R = 4-trifluoromethyl-Phenyl)
 13 (R = 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl)



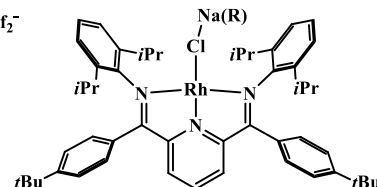
14 (R = 4-*tert*-Butylphenyl)
 15 (R = 4-trifluoromethyl-Phenyl)
 16 (R = 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl)



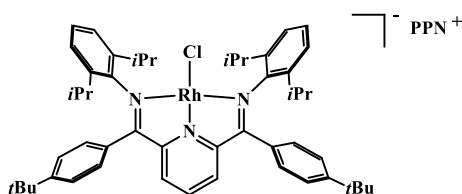
17 (R = Methoxido)
 18 (R = Hydroxido)
 20 (R = Distickstoff)



19 (R = THF)
 21 (R = Pyridin-*N*-oxid)
 22 (R = 4-Phenylpyridin-*N*-oxid)
 23 (R = 4-Nitropyridin-*N*-oxid)
 24 (R = 4-Dimethylaminopyridin-*N*-oxid)
 25 (R = Pyridin)
 26 (R = 4-Phenylpyridin)
 27 (R = 4-Nitropyridin)
 28 (R = 4-Dimethylaminopyridin)
 29 (R = Aqua)



30 (R = (THF)₃)
 31 (R = 15-Krone-5)



32

8.2 Kristallographische Daten

Tabelle 31: Kristallographische Informationen von den röntgendiffraktometrisch untersuchten Substanzen.

Substanz	2	2 (DCM)	3
Summenformel	C ₄₈ H ₆₆ Cl ₃ Cu ₃ N ₆	C ₄₈ H ₆₆ Cl ₃ Cu ₃ N ₆	C ₈₀ H ₇₈ BClCu ₂ F ₂₄ N ₆
Molmasse [g·cm ⁻³]	1024.09	1024.09	1752.86
Temperatur [K]	100	100	100
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	12.9709(3)	25.448(2)	14.0607(19)
<i>b</i> [Å]	18.3585(3)	11.4613(9)	18.845(3)
<i>c</i> [Å]	24.0138(4)	37.179(3)	19.069(3)
α [°]	111.2060(10)	90	93.893(2)
β [°]	92.281(2)	104.4530(10)	99.600(2)
γ [°]	99.549(2)	90	94.627(2)
Volumen [Å ³]	5226.16(18)	10500.7(14)	4948.9(11)
<i>Z</i>	4	8	2
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.347	1.170	1.385
μ /mm ⁻¹	3.127	0.947	0.552
F(000)	2216.0	3904.0	2127.0
Kristallgröße [mm ³]	0.247×0.207×0.067	0.348×0.079×0.056	0.229×0.154×0.032
Strahlung	CuK α	MoK α	MoK α
2 θ Bereich der Datenerhebung [°]	6.952 bis 155.276	2.224 bis 57.72	2.174 bis 57.8
Index Bereiche	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 30	-33 ≤ <i>h</i> ≤ 33, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -47 ≤ <i>l</i> ≤ 47	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Anzahl gem. Reflexe	84178	160292	75836
Anzahl unabh. Reflexe	21635 [R _{int} = 0.0512, R _{sigma} = 0.0428]	25824 [R _{int} = 0.0696, R _{sigma} = 0.0566]	23784 [R _{int} = 0.1118, R _{sigma} = 0.1560]
Daten/restraints/Parameter	21635/99/1203	25824/36/1195	23784/460/1490
Goof bei F ²	1.069	1.033	0.996
Finale R-Indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0476, wR ₂ = 0.1188	R ₁ = 0.0410, wR ₂ = 0.0831	R ₁ = 0.0662, wR ₂ = 0.1051
Finale R-Indices [alle Daten]	R ₁ = 0.0564, wR ₂ = 0.1268	R ₁ = 0.0750, wR ₂ = 0.0940	R ₁ = 0.1698, wR ₂ = 0.1313
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.02/-1.03	0.67/-0.76	0.46/-0.67

Tabelle 32: Kristallographische Informationen von den röntgendiffraktometrisch untersuchten Substanzen.

Substanz	4	7	8
Summenformel	C ₇₂ H ₈₆ BClCu ₂ N ₆	C ₂₇ H ₂₉ NO ₂	C ₂₁ H ₁₁ F ₆ NO ₂
Molmasse [g·cm ⁻³]	1208.87	399.51	423.31
Temperatur [K]	100	100	100
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
a [Å]	13.967(2)	9.857(3)	11.729(9)
b [Å]	15.113(2)	12.624(4)	7.222(5)
c [Å]	17.930(3)	17.963(6)	21.728(17)
α [°]	86.800(2)	90	90
β [°]	85.389(2)	95.104(3)	104.38(4)
γ [°]	73.051(2)	90	90
Volumen [Å ³]	3606.6(9)	2226.5(12)	1783(2)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.246	1.192	1.577
μ /mm ⁻¹	0.677	0.074	0.144
F(000)	1440.0	856.0	856.0
Kristallgröße [mm ³]	0.141×0.068×0.065	0.3×0.1×0.1	0.01×0.01×0.1
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
2 θ Bereich der Datenerhebung [°]	2.28 bis 57.522	3.948 bis 46.168	3.584 bis 50
Index Bereiche	-18 ≤ h ≤ 18, -20 ≤ k ≤ 19, -24 ≤ l ≤ 24	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 19	-13 ≤ h ≤ 13, -8 ≤ k ≤ 8, -25 ≤ l ≤ 25
Anzahl gem. Reflexe	54484	35866	9874
Anzahl unabh. Reflexe	17250 [R _{int} = 0.0653, R _{sigma} = 0.0909]	3129 [R _{int} = 0.1154, R _{sigma} = 0.0541]	2558 [R _{int} = 0.0440, R _{sigma} = 0.0408]
Daten/restraints/Parameter	17250/142/891	3129/0/277	2558/0/272
GooF bei F ²	1.020	1.114	1.610
Finale R-Indices [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0615, wR ₂ = 0.1319	R ₁ = 0.0560, wR ₂ = 0.1034	R ₁ = 0.1187, wR ₂ = 0.3359
Finale R-Indices [alle Daten]	R ₁ = 0.1198, wR ₂ = 0.1558	R ₁ = 0.0886, wR ₂ = 0.1156	R ₁ = 0.1309, wR ₂ = 0.3571
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.62/-0.65	0.17/-0.20	0.89/-0.59

Tabelle 33: Kristallographische Informationen von den röntgendiffraktometrisch untersuchten Substanzen.

Substanz	9	10	11
Summenformel	C ₂₃ H ₉ NO ₂ F ₁₂	C ₂₇ H ₂₁ Fe ₂ NO ₂	C ₅₁ H ₆₃ N ₃
Molmasse [g·cm ⁻³]	559.31	503.15	718.09
Temperatur [K]	100	100	100
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	F2dd
a [Å]	10.6435(11)	8.6251(5)	9.7521(8)
b [Å]	23.4627(11)	23.5478(9)	24.506(2)
c [Å]	8.9560(11)	10.7298(5)	37.086(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	99.513(13)	108.789(5)	90
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	2205.8(4)	2063.12(18)	8863.1(13)
Z	4	4	1
Berechnete Dichte ρ _{calc} [g·cm ⁻³]	1.684	1.620	1.076
μ/mm ⁻¹	0.176	1.432	0.062
F(000)	1112.0	1032.0	3120.0
Kristallgröße [mm ³]	0.01×0.01×0.01	0.3×0.2×0.06	0.01×0.01×0.01
Strahlung	MoKα	MoKα	MoKα
2θ Bereich der Datenerhebung [°]	4.25 bis 81.348	5.28 bis 58.926	3.984 bis 57.93
Index Bereiche	-19 ≤ h ≤ 19, -42 ≤ k ≤ 42, -16 ≤ l ≤ 16	-11 ≤ h ≤ 11, -32 ≤ k ≤ 31, -14 ≤ l ≤ 14	-12 ≤ h ≤ 12, -33 ≤ k ≤ 32, -49 ≤ l ≤ 49
Anzahl gem. Reflexe	119335	70874	33993
Anzahl unabh. Reflexe	14023 [R _{int} = 0.0902, R _{sigma} = 0.0586]	5520 [R _{int} = 0.0976, R _{sigma} = 0.0401]	5535 [R _{int} = 0.0670, R _{sigma} = 0.0560]
Daten/restraints/Parameter	14023/13/353	5520/0/289	5535/1/253
GooF bei F ²	1.053	1.089	1.038
Finale R-Indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0641, wR ₂ = 0.1663	R ₁ = 0.0615, wR ₂ = 0.1523	R ₁ = 0.0478, wR ₂ = 0.1001
Finale R-Indices [alle Daten]	R ₁ = 0.0963, wR ₂ = 0.1906	R ₁ = 0.0790, wR ₂ = 0.1654	R ₁ = 0.0815, wR ₂ = 0.1123
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.87/-0.64	1.02/-0.53	0.18/-0.18
Flack-Parameter	-	-	-2.4(10)

Tabelle 34: Kristallographische Informationen von den röntgendiffraktometrisch untersuchten Substanzen.

Substanz	12	13	14
Summenformel	C ₄₅ H ₄₅ F ₆ N ₃	C ₄₇ H ₄₃ F ₁₂ N ₃	C ₅₁ H ₆₃ ClN ₃ Rh
Molmasse [g·cm ⁻³]	741.84	877.86	856.40
Temperatur [K]	100	100	100
Kristallsystem	tetragonal	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P4 ₁ 2 ₁ 2	I2/a	P2 ₁ /c
<i>a</i> [Å]	14.500(7)	30.95(4)	17.0626(11)
<i>b</i> [Å]	14.500(7)	9.017(11)	13.2415(8)
<i>c</i> [Å]	19.106(13)	31.60(7)	20.7408(13)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	102.820(6)	100.030(2)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	4017(5)	8600(24)	4614.4(5)
Z	4	8	4
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.227	1.355	1.233
μ /mm ⁻¹	0.091	0.116	0.464
F(000)	1560.0	3629.0	1808.0
Kristallgröße [mm ³]	0.01×0.01×0.01	0.325×0.103×0.025	0.01×0.01×0.01
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
2 θ Bereich der Datenerhebung [°]	3.526 bis 58	2.644 bis 52.988	3.916 bis 58
Index Bereiche	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-38 ≤ <i>h</i> ≤ 38, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -39 ≤ <i>l</i> ≤ 39	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Anzahl gem. Reflexe	49007	76792	113352
Anzahl unabh. Reflexe	5186 [R _{int} = 0.0446, R _{sigma} = 0.0278]	8892 [R _{int} = 0.2235, R _{sigma} = 0.1448]	12246 [R _{int} = 0.1917, R _{sigma} = 0.1049]
Daten/restraints/Parameter	5186/0/250	8892/4/606	12246/0/519
GooF bei F ²	1.037	1.015	1.020
Finale R-Indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0375, wR ₂ = 0.0828	R ₁ = 0.0961, wR ₂ = 0.2534	R ₁ = 0.0554, wR ₂ = 0.1032
Finale R-Indices [alle Daten]	R ₁ = 0.0477, wR ₂ = 0.0873	R ₁ = 0.2117, wR ₂ = 0.3469	R ₁ = 0.1168, wR ₂ = 0.1290
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.25/-0.23	0.85/-0.61	1.09/-0.76
Flack-Parameter	0.0(2)	-	-

Tabelle 35: Kristallographische Informationen von den röntgendiffraktometrisch untersuchten Substanzen.

Substanz	15	16	17
Summenformel	C ₄₅ H ₄₄ ClF ₆ N ₃ Rh	C ₄₇ H ₄₃ ClF ₁₂ N ₃ Rh	C ₅₂ H ₆₆ N ₃ ORh
Molmasse [g·cm ⁻³]	879.19	1016.22	851.98
Temperatur [K]	100	100	100
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	C2/c
<i>a</i> [Å]	13.6079(18)	9.8257(2)	13.2952(5)
<i>b</i> [Å]	16.827(3)	13.3336(3)	18.3006(6)
<i>c</i> [Å]	20.358(3)	22.9731(4)	18.2820(6)
α [°]	112.459(5)	87.522(2)	90
β [°]	90	84.207(2)	92.877(3)
γ [°]	90	72.354(2)	90
Volumen [Å ³]	4307.9(11)	2853.23(10)	4442.6(3)
<i>Z</i>	4	1	4
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.356	1.435	1.274
μ /mm ⁻¹	0.518	3.596	0.425
F(000)	1804.0	1272.0	1808.0
Kristallgröße [mm ³]	0.01×0.01×0.01	0.3×0.06×0.03	0.01×0.01×0.01
Strahlung	MoK α	CuK α	MoK α
2 θ Bereich der Datenerhebung [°]	2.164 bis 61.092	6.958 bis 152.262	7.352 bis 53.99
Index Bereiche	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Anzahl gem. Reflexe	126967	63368	34438
Anzahl unabh. Reflexe	25706 [R _{int} = 0.1097, R _{sigma} = 0.1109]	11783 [R _{int} = 0.0541, R _{sigma} = 0.0351]	4843 [R _{int} = 0.1038, R _{sigma} = 0.0867]
Daten/restraints/Parameter	25706/3/1026	11783/0/721	4843/0/284
GooF bei F ²	1.110	1.142	1.034
Finale R-Indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.1016, wR ₂ = 0.2586	R ₁ = 0.0815, wR ₂ = 0.2140	R ₁ = 0.0517, wR ₂ = 0.1066
Finale R-Indices [alle Daten]	R ₁ = 0.1539, wR ₂ = 0.2894	R ₁ = 0.0861, wR ₂ = 0.2172	R ₁ = 0.0765, wR ₂ = 0.1179
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	4.21/-1.69	1.85/-0.98	0.80/-0.63

Tabelle 36: Kristallographische Informationen von den röntgendiffraktometrisch untersuchten Substanzen.

Substanz	18	19	20
Summenformel	C ₅₁ H ₆₄ N ₃ ORh	C ₅₇ H ₇₁ F ₆ N ₄ O ₅ RhS ₂	C ₅₁ H ₆₃ N ₅ Rh
Molmasse [g·cm ⁻³]	837.96	1173.23	848.97
Temperatur [K]	100	100	100
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	Pbca	C2/c
<i>a</i> [Å]	17.5768(4)	20.427(19)	13.204(18)
<i>b</i> [Å]	13.3760(3)	25.08(2)	18.51(3)
<i>c</i> [Å]	20.9060(4)	25.37(3)	18.30(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	110.2610(10)	90	92.282(7)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	4611.02(17)	12996(22)	4469(11)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.207	1.347	1.262
μ /mm ⁻¹	0.408	0.398	0.422
F(000)	1776.0	5537.0	1796.0
Kristallgröße [mm ³]	0.01×0.01×0.01	0.264×0.234×0.216	0.071×0.053×0.029
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
2 θ Bereich der Datenerhebung [°]	2.47 bis 68.488	3.032 bis 58.018	4.334 bis 58.584
Index Bereiche	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 27, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -33 ≤ <i>l</i> ≤ 32	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 27, -33 ≤ <i>k</i> ≤ 32, -33 ≤ <i>l</i> ≤ 33	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 25, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Anzahl gem. Reflexe	128559	151038	31110
Anzahl unabh. Reflexe	18441 [R _{int} = 0.0223, R _{sigma} = 0.0154]	16614 [R _{int} = 0.0240, R _{sigma} = 0.0141]	5807 [R _{int} = 0.1274, R _{sigma} = 0.1072]
Daten/restraints/Parameter	18441/0/586	16614/4/821	5807/2/288
GooF bei F ²	1.060	1.058	1.022
Finale R-Indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0279, wR ₂ = 0.0726	R ₁ = 0.0402, wR ₂ = 0.0992	R ₁ = 0.0541, wR ₂ = 0.0914
Finale R-Indices [alle Daten]	R ₁ = 0.0332, wR ₂ = 0.0767	R ₁ = 0.0505, wR ₂ = 0.1094	R ₁ = 0.0974, wR ₂ = 0.1074
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.25/-0.59	1.23/-0.65	0.69/-0.83

Tabelle 37: Kristallographische Informationen von den röntgendiffraktometrisch untersuchten Substanzen.

Substanz	21	22	23
Summenformel	C ₅₈ H ₆₈ F ₆ N ₅ O ₅ RhS ₂	C ₆₄ H ₇₂ F ₆ N ₅ O ₅ RhS ₂	C ₅₈ H ₆₇ F ₆ N ₆ O ₇ RhS ₂
Molmasse [g·cm ⁻³]	1196.23	1272.33	1241.22
Temperatur [K]	100	100	100
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	15.316(7)	15.1064(2)	14.089(2)
<i>b</i> [Å]	14.667(5)	15.3963(8)	14.381(3)
<i>c</i> [Å]	27.149(16)	16.3727(5)	16.472(3)
α [°]	90	102.386(4)	93.493(5)
β [°]	91.505(13)	98.660(4)	92.382(6)
γ [°]	90	109.7660(10)	109.128(5)
Volumen [Å ³]	6096(5)	3395.6(2)	3140.6(10)
<i>Z</i>	4	4	2
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.388	1.385	1.410
μ /mm ⁻¹	0.420	0.387	0.414
F(000)	2656.0	1484.0	1388.0
Kristallgröße [mm ³]	0.228×0.073×0.071	0.01×0.01×0.01	0.082×0.076×0.04
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
2 θ Bereich der Datenerhebung [°]	3.002 bis 57.624	2.954 bis 74.332	2.482 bis 62.154
Index Bereiche	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -36 ≤ <i>l</i> ≤ 35	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25, -26 ≤ <i>k</i> ≤ 26, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Anzahl gem. Reflexe	89991	333429	151575
Anzahl unabh. Reflexe	14742 [R _{int} = 0.0246, R _{sigma} = 0.0177]	34491 [R _{int} = 0.0876, R _{sigma} = 0.0469]	19724 [R _{int} = 0.2343, R _{sigma} = 0.1660]
Daten/restraints/Parameter	14742/0/762	34491/12/947	19724/0/800
GooF bei F ²	1.151	1.070	1.025
Finale R-Indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0389, wR ₂ = 0.0900	R ₁ = 0.0426, wR ₂ = 0.1039	R ₁ = 0.0782, wR ₂ = 0.1848
Finale R-Indices [alle Daten]	R ₁ = 0.0432, wR ₂ = 0.0921	R ₁ = 0.0622, wR ₂ = 0.1174	R ₁ = 0.1455, wR ₂ = 0.2284
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.03/-0.84	1.95/-1.88	1.78/-2.84

Tabelle 38: Kristallographische Informationen von den röntgendiffraktometrisch untersuchten Substanzen.

Substanz	24	25	26
Summenformel	C ₆₀ H ₇₃ F ₆ N ₆ O ₅ RhS ₂	C ₅₈ H ₆₈ F ₆ N ₅ O ₄ RhS ₂	C ₆₄ H ₇₂ F ₆ N ₅ O ₄ RhS ₂
Molmasse [g·cm ⁻³]	1239.30	1180.23	1256.33
Temperatur [K]	100	100	100
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	C2/c
<i>a</i> [Å]	13.75(2)	15.2754(9)	35.806(10)
<i>b</i> [Å]	16.56(2)	15.5960(3)	19.303(6)
<i>c</i> [Å]	16.87(2)	16.1089(7)	28.190(11)
α [°]	62.571(5)	84.236(9)	90
β [°]	77.987(4)	65.4420(10)	123.527(12)
γ [°]	78.944(7)	63.169(11)	90
Volumen [Å ³]	3315(8)	3096.8(4)	16242(10)
<i>Z</i>	2	2	12
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.384	1.365	1.354
μ /mm ⁻¹	0.395	0.412	0.344
F(000)	1448.0	1328.0	6856.0
Kristallgröße [mm ³]	0.01×0.01×0.01	0.141×0.12×0.062	0.293×0.094×0.089
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
2 θ Bereich der Datenerhebung [°]	2.932 bis 52.284	3.836 bis 78.482	2.512 bis 56.56
Index Bereiche	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 27, -27 ≤ <i>k</i> ≤ 27, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-47 ≤ <i>h</i> ≤ 47, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25, -37 ≤ <i>l</i> ≤ 37
Anzahl gem. Reflexe	54729	308837	219337
Anzahl unabh. Reflexe	12070 [R _{int} = 0.1787, R _{sigma} = 0.1811]	35382 [R _{int} = 0.0692, R _{sigma} = 0.0393]	20115 [R _{int} = 0.0585, R _{sigma} = 0.0308]
Daten/restraints/Parameter	12070/18/828	35382/0/763	20115/803/1206
GooF bei F ²	1.027	1.049	1.095
Finale R-Indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0741, wR ₂ = 0.1612	R ₁ = 0.0335, wR ₂ = 0.0758	R ₁ = 0.0662, wR ₂ = 0.1773
Finale R-Indices [alle Daten]	R ₁ = 0.1561, wR ₂ = 0.1995	R ₁ = 0.0487, wR ₂ = 0.0835	R ₁ = 0.0953, wR ₂ = 0.2093
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.14/-0.66	1.42/-1.51	1.98/-1.10

Tabelle 39: Kristallographische Informationen von den röntgendiffraktometrisch untersuchten Substanzen.

Substanz	27	28	30
Summenformel	C ₅₈ H ₆₇ F ₆ N ₆ O ₆ RhS ₂	C ₆₀ H ₇₃ F ₆ N ₆ O ₄ RhS ₂	C ₆₃ H ₈₇ ClN ₃ NaO ₃ Rh
Molmasse [g·cm ⁻³]	1225.23	1223.30	1095.75
Temperatur [K]	100	100	100
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c
<i>a</i> [Å]	13.472(6)	13.7746(19)	25.246(9)
<i>b</i> [Å]	22.365(16)	14.797(5)	21.650(4)
<i>c</i> [Å]	21.826(11)	18.526(4)	22.044(10)
α [°]	90	74.850(7)	90
β [°]	105.659(11)	86.483(19)	104.603(4)
γ [°]	90	63.100(3)	90
Volumen [Å ³]	6332(6)	3243.4(13)	11659(7)
<i>Z</i>	4	4	2
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.285	1.347	1.248
μ /mm ⁻¹	0.403	0.397	0.392
F(000)	2544.0	1376.0	4660.0
Kristallgröße [mm ³]	0.134×0.077×0.065	0.355×0.106×0.098	0.129×0.062×0.018
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
2 θ Bereich der Datenerhebung [°]	3.14 bis 52.988	3.408 bis 66.142	2.68 bis 43.25
Index Bereiche	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 26, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Anzahl gem. Reflexe	70355	171584	81884
Anzahl unabh. Reflexe	13096 [R _{int} = 0.1578, R _{sigma} = 0.1337]	23635 [R _{int} = 0.0708, R _{sigma} = 0.0466]	13442 [R _{int} = 0.1849, R _{sigma} = 0.1196]
Daten/restraints/Parameter	13096/0/727	23635/54/914	13442/25/1346
GooF bei F ²	1.032	1.104	1.019
Finale R-Indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0979, wR ₂ = 0.2455	R ₁ = 0.0544, wR ₂ = 0.1309	R ₁ = 0.0601, wR ₂ = 0.1229
Finale R-Indices [alle Daten]	R ₁ = 0.1706, wR ₂ = 0.3067	R ₁ = 0.0755, wR ₂ = 0.1474	R ₁ = 0.1179, wR ₂ = 0.1479
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	2.38/-0.89	2.46/-1.40	0.66/-0.77

Tabelle 40: Kristallographische Informationen von den röntgendiffraktometrisch untersuchten Substanzen.

Substanz	31	32
Summenformel	C ₆₁ H ₈₃ ClN ₃ NaO ₅ Rh	C ₈₇ H ₉₃ ClN ₄ P ₂ Rh
Molmasse [g·cm ⁻³]	1099.65	1395.03
Temperatur [K]	100	100
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	Pna2 ₁	P $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	16.406(3)	13.203(5)
<i>b</i> [Å]	25.899(3)	14.834(5)
<i>c</i> [Å]	13.5905(18)	23.502(9)
α [°]	90	99.047(9)
β [°]	90	92.606(9)
γ [°]	90	104.283(4)
Volumen [Å ³]	5774.6(15)	4388(3)
Z	4	4
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.265	1.164
μ /mm ⁻¹	0.399	0.310
F(000)	2332.0	1628.0
Kristallgröße [mm ³]	0.01×0.01×0.01	0.141×0.082×0.013
Strahlung	MoK α	MoK α
2 Θ Bereich der Datenerhebung [°]	16.622 bis 71.396	4.82 bis 55
Index Bereiche	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 26, -42 ≤ <i>k</i> ≤ 42, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30
Anzahl gem. Reflexe	115977	132189
Anzahl unabh. Reflexe	25524 [R _{int} = 0.1022, R _{sigma} = 0.0919]	20005 [R _{int} = 0.2317, R _{sigma} = 0.1718]
Daten/restraints/Parameter	25524/1/679	20005/120/984
GooF bei F ²	1.007	1.048
Finale R-Indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0474, wR ₂ = 0.0884	R ₁ = 0.1021, wR ₂ = 0.2302
Finale R-Indices [alle Daten]	R ₁ = 0.0912, wR ₂ = 0.1032	R ₁ = 0.1883, wR ₂ = 0.2788
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.92/-1.39	1.50/-1.47
Flack-Parameter	0.466(10)	-

8.3 NMR-Spektren

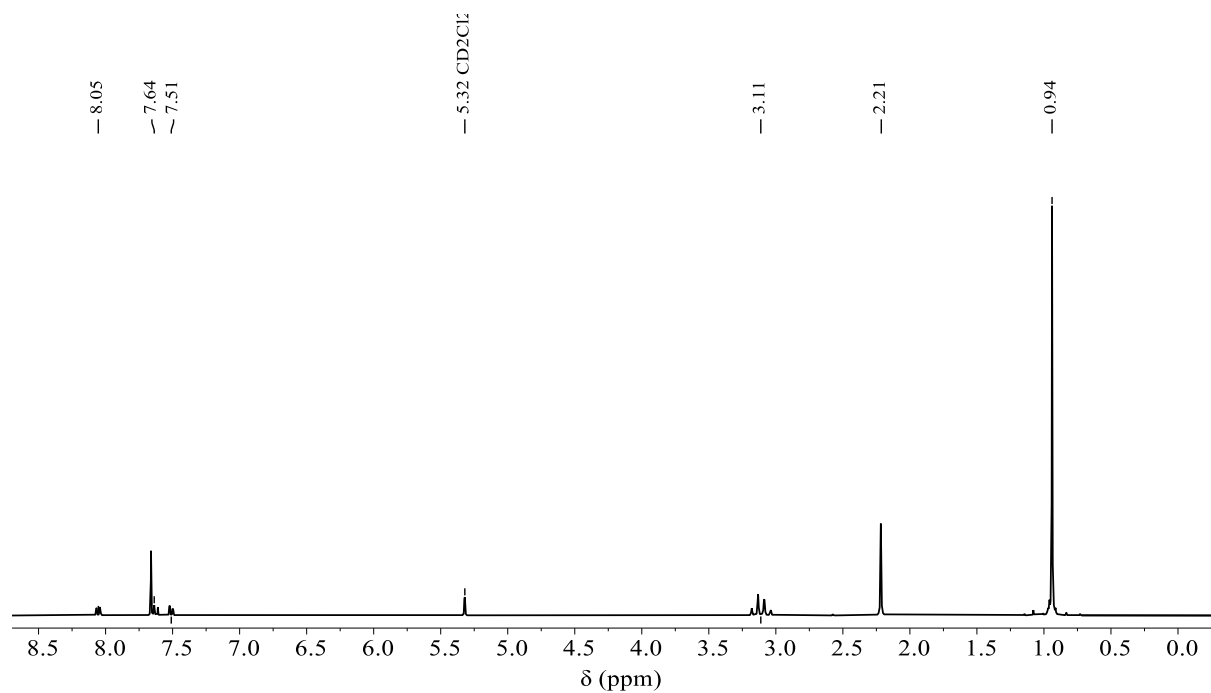


Abbildung 115: ¹H-NMR-Spektrum von **1** (DCM-*d*₂, 300 MHz).

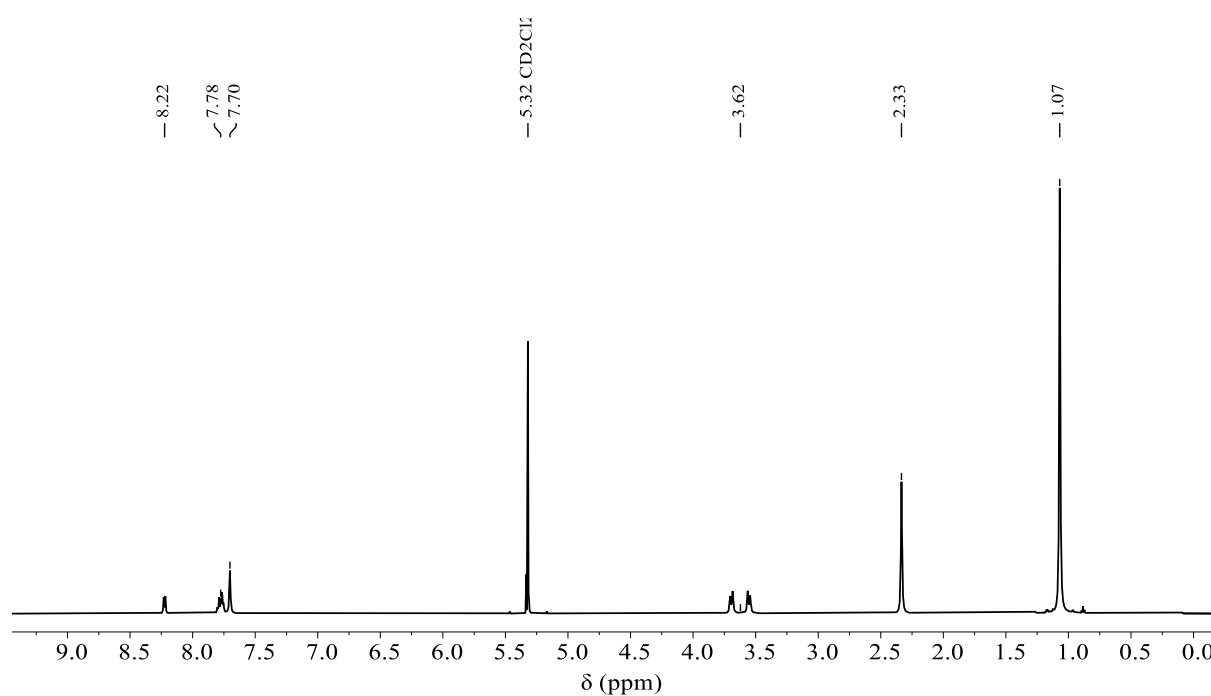


Abbildung 116: ¹H-NMR-Spektrum von **2** (DCM-*d*₂, 600 MHz).

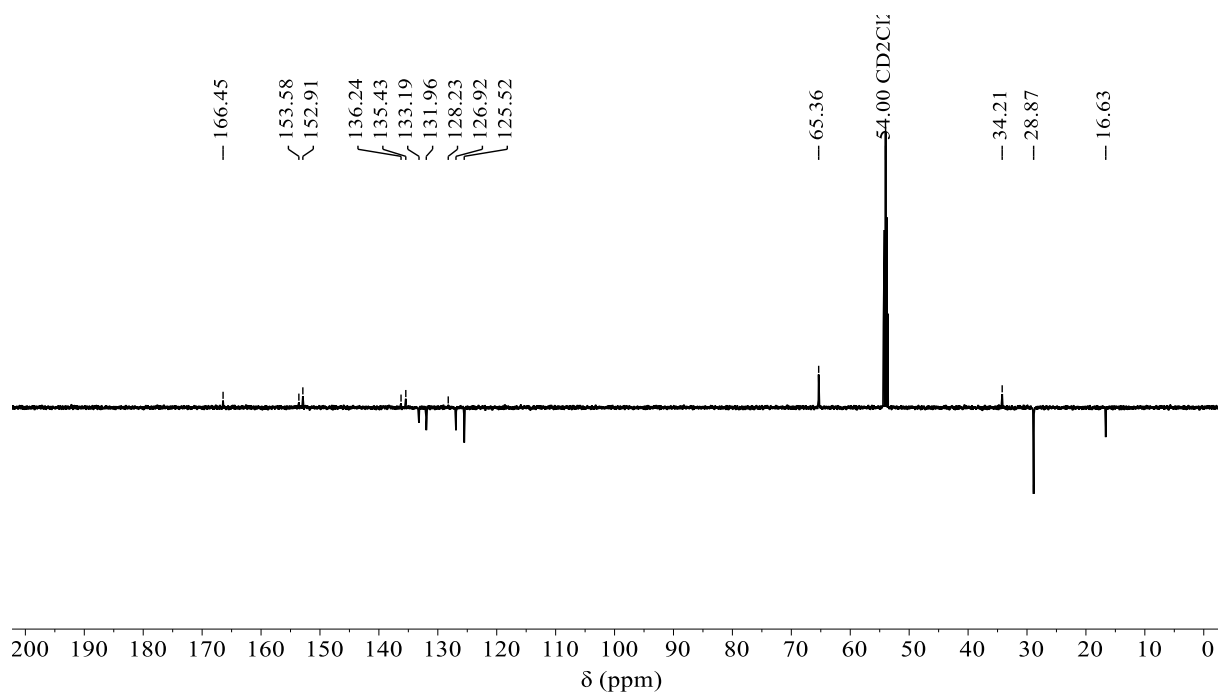


Abbildung 117: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPTQ-NMR-Spektrum von **2** (DCM- d_2 , 151 MHz).

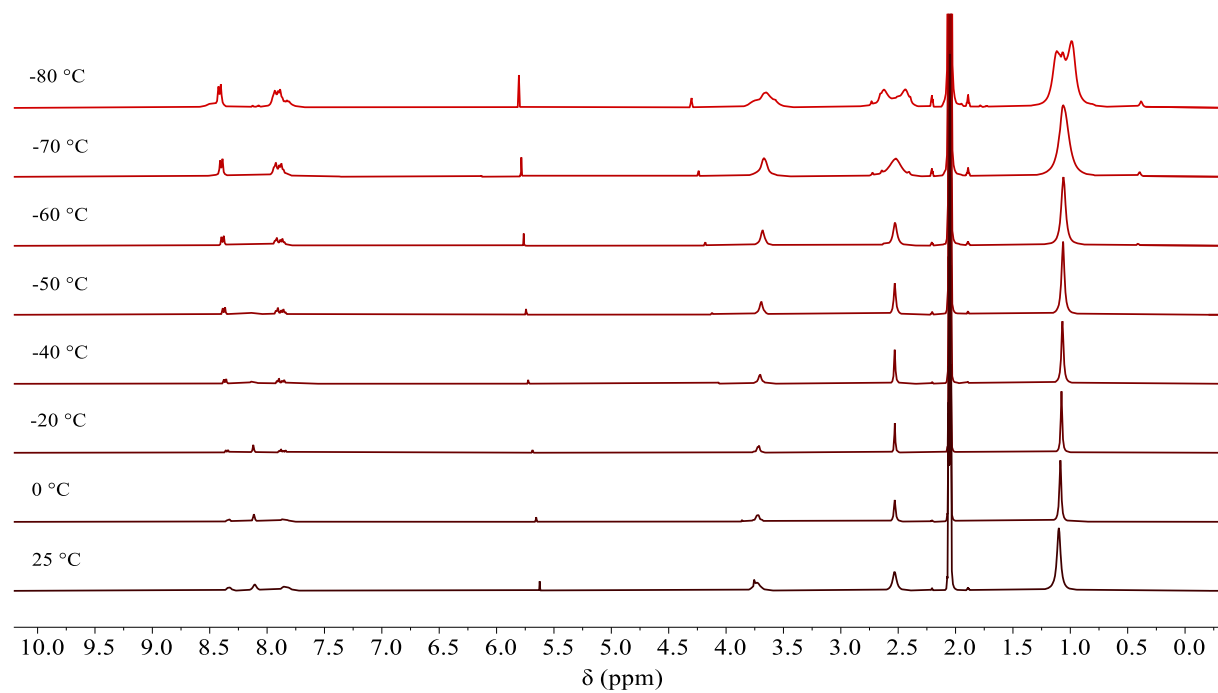


Abbildung 118: vT ^1H -NMR-Spektren von **2** (Aceton- d_6 , 400 MHz).

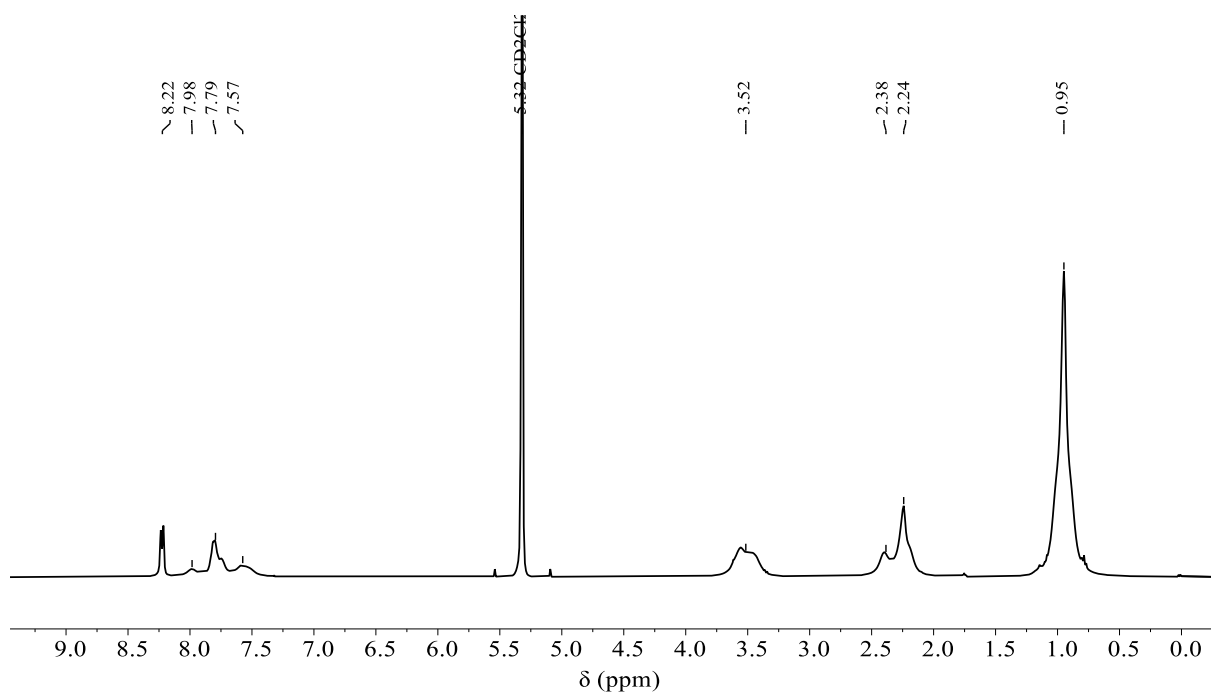


Abbildung 119: ¹H-NMR-Spektrum von **2** mit 22 Äquiv. CO bei -80 °C (DCM-*d*₂, 400 MHz).

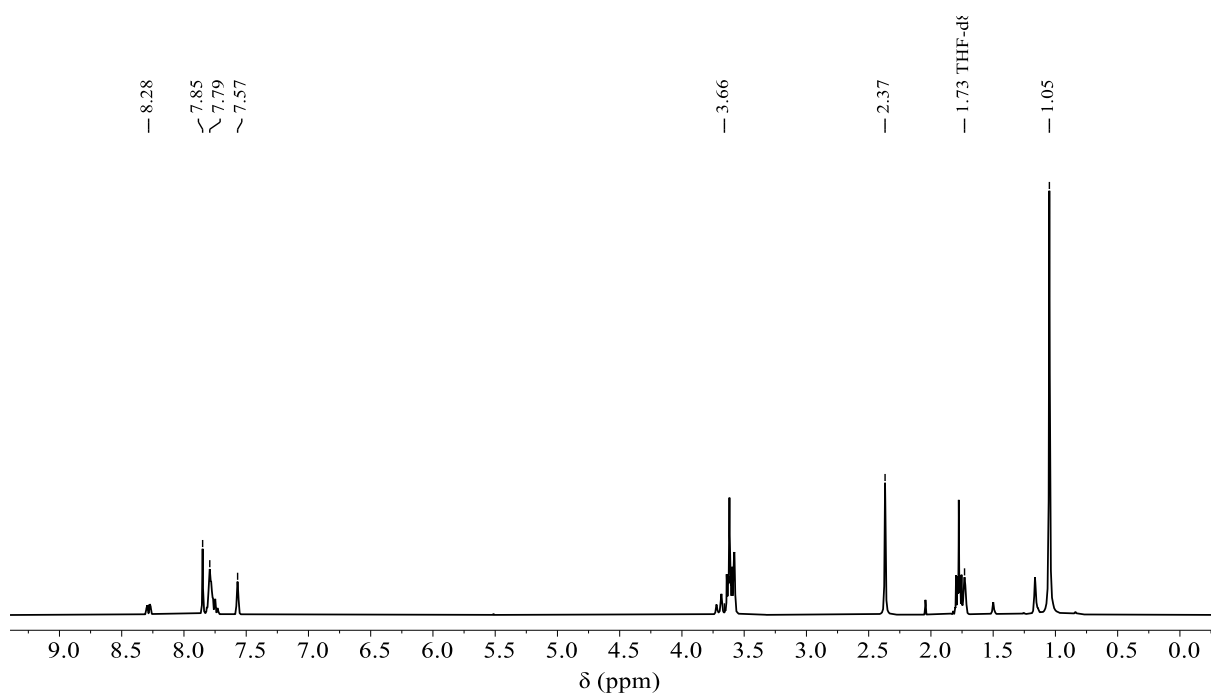


Abbildung 120: ¹H-NMR-Spektrum von **3** (THF-*d*₈, 300 MHz).

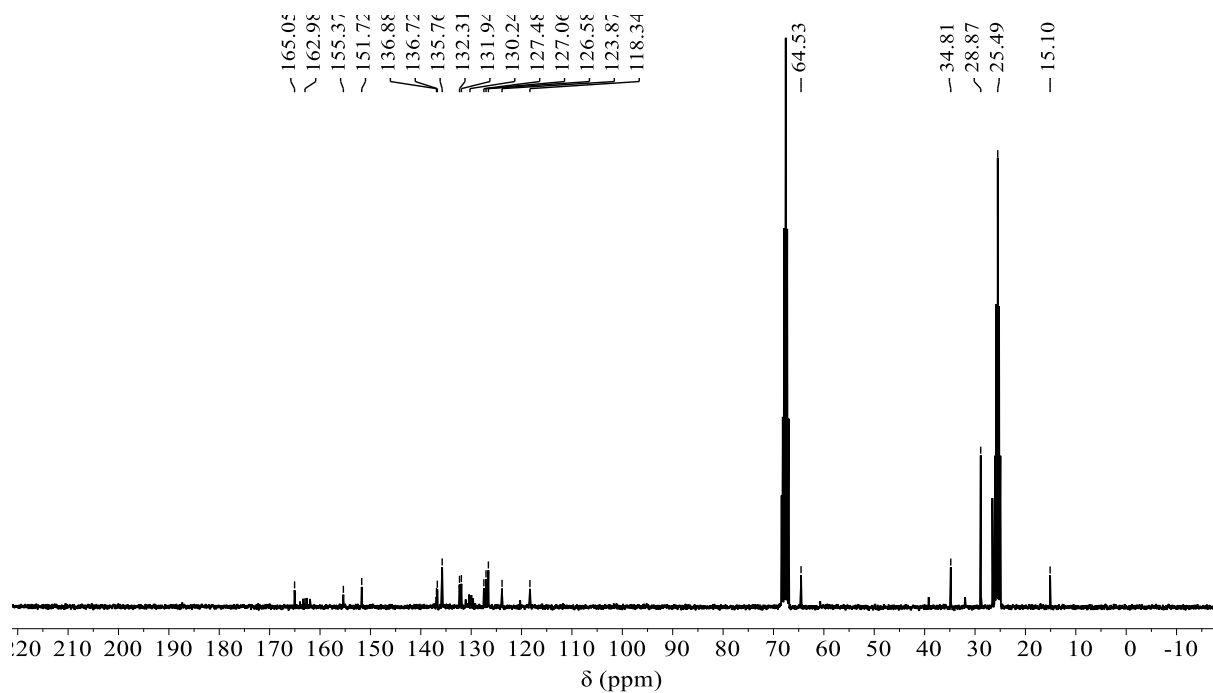


Abbildung 121: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** (THF- d_8 , 76 MHz).

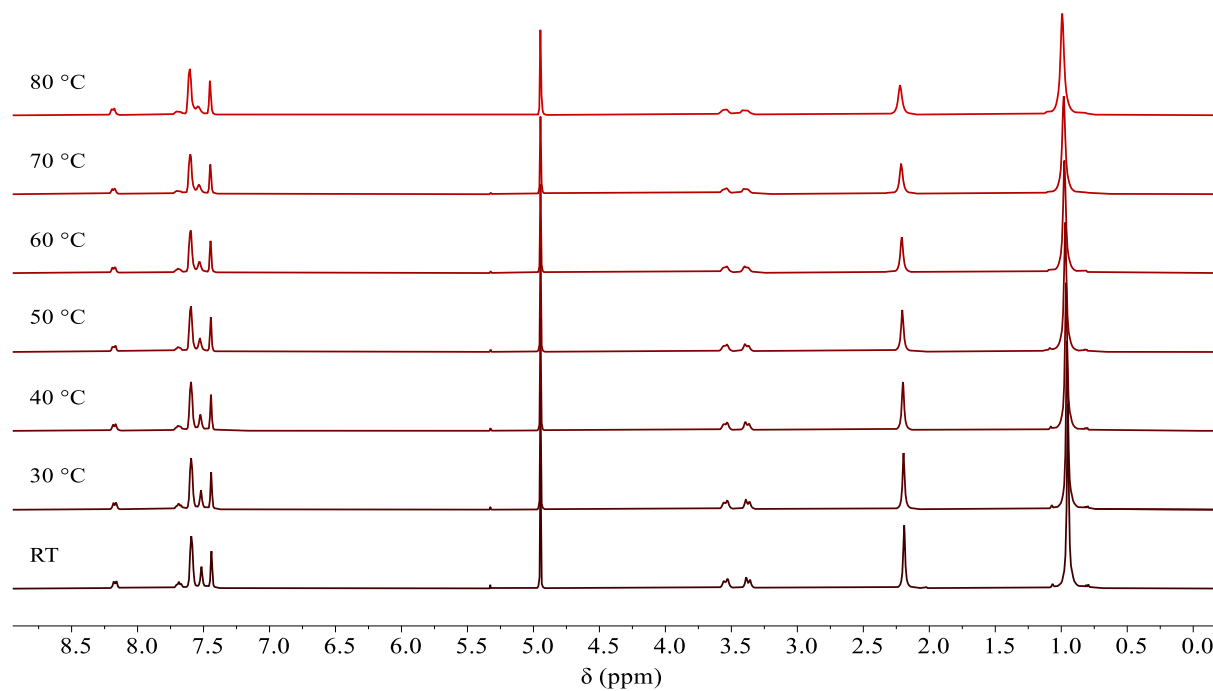


Abbildung 122: vT ^1H -NMR-Spektren von **3** (DBM- d_2 , 400 MHz).

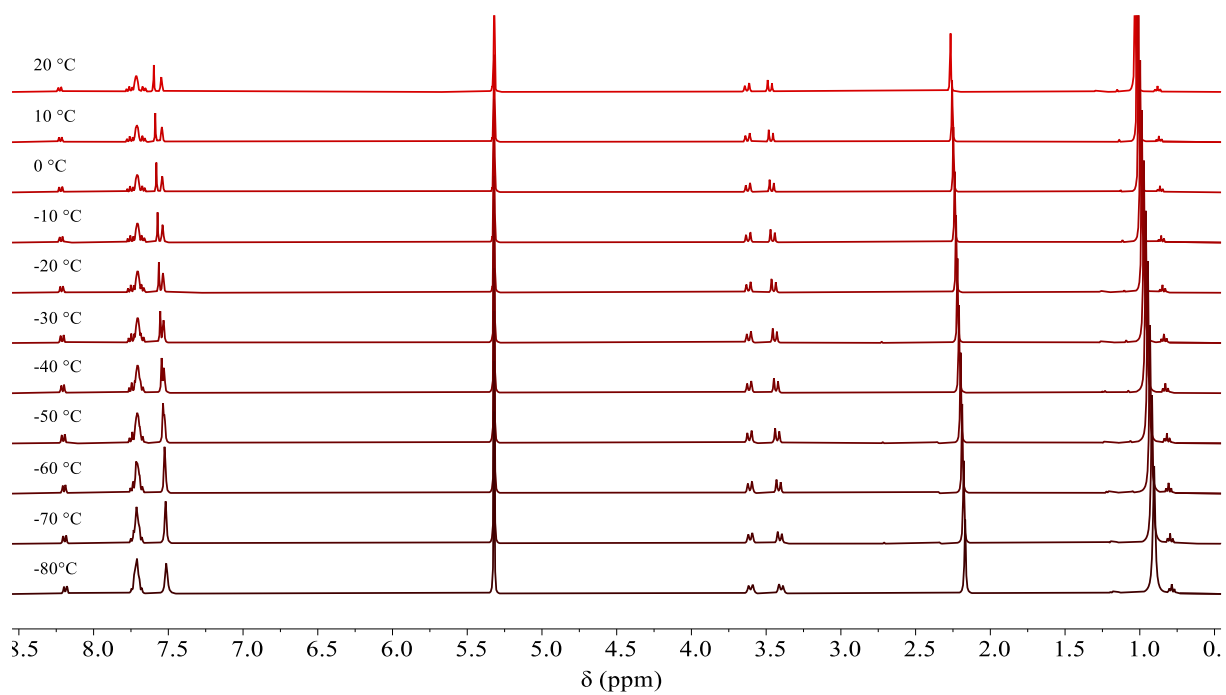


Abbildung 123: vt $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3** ($\text{DCM-}d_2$, 400 MHz).

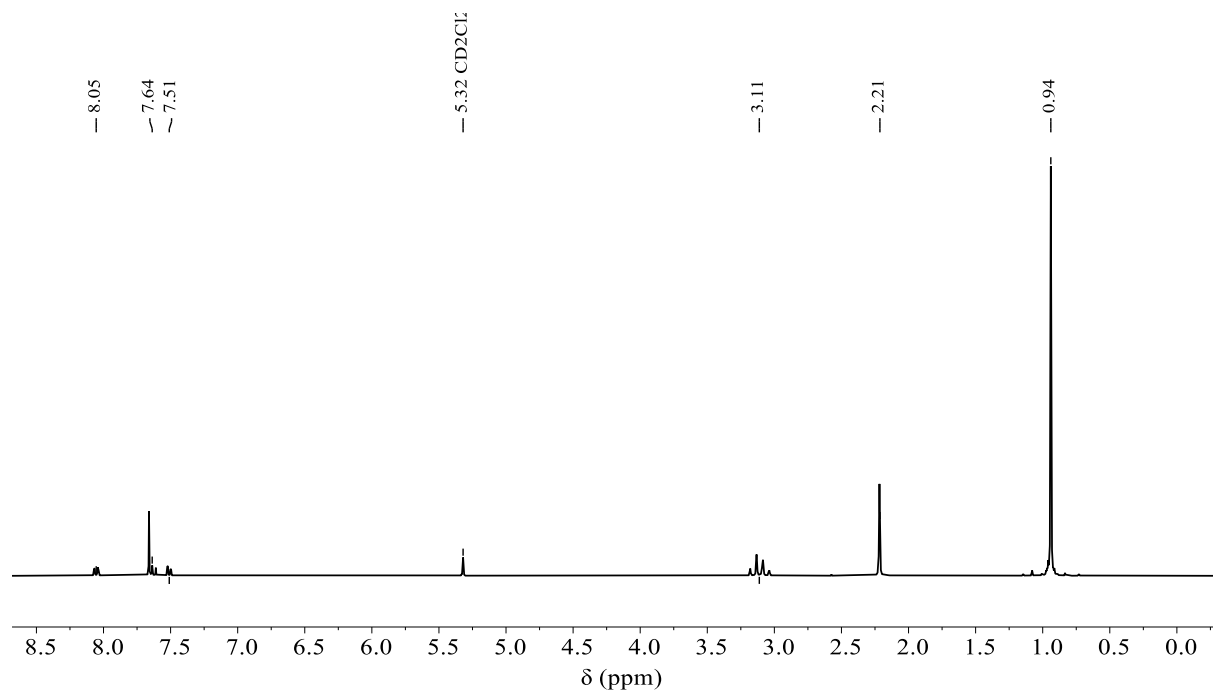


Abbildung 124: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** ($\text{DCM-}d_2$, 300 MHz).

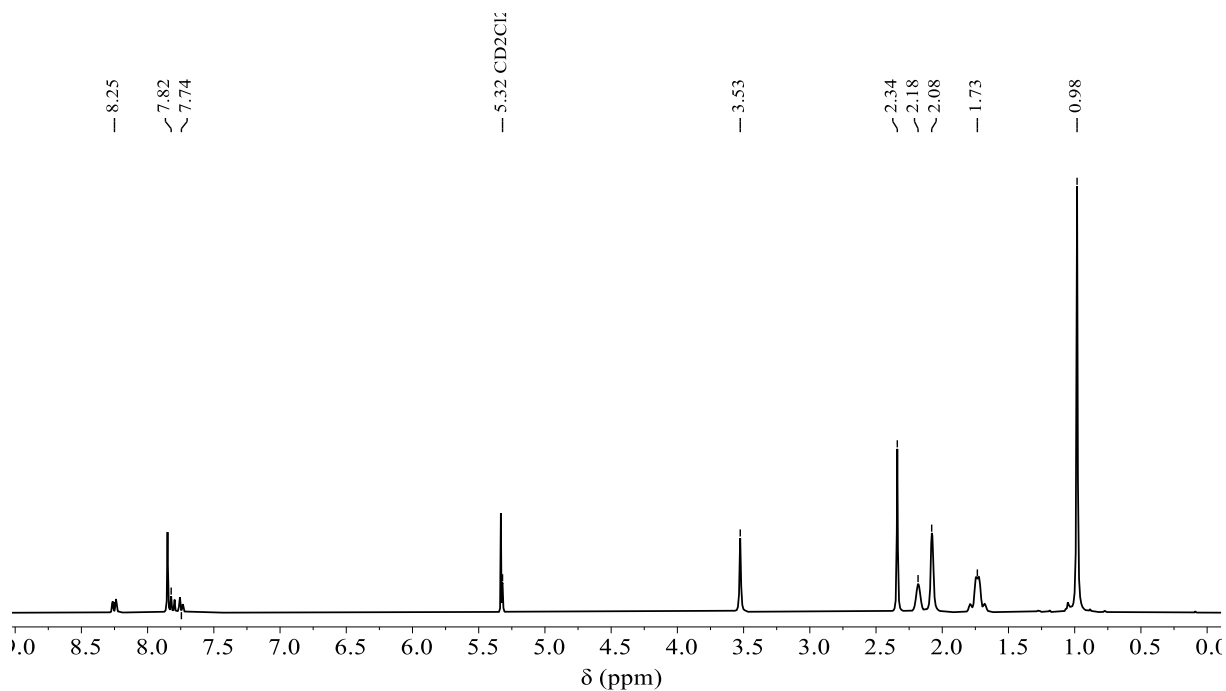


Abbildung 125: ¹H-NMR-Spektrum von **5** (DCM-*d*₂, 300 MHz).

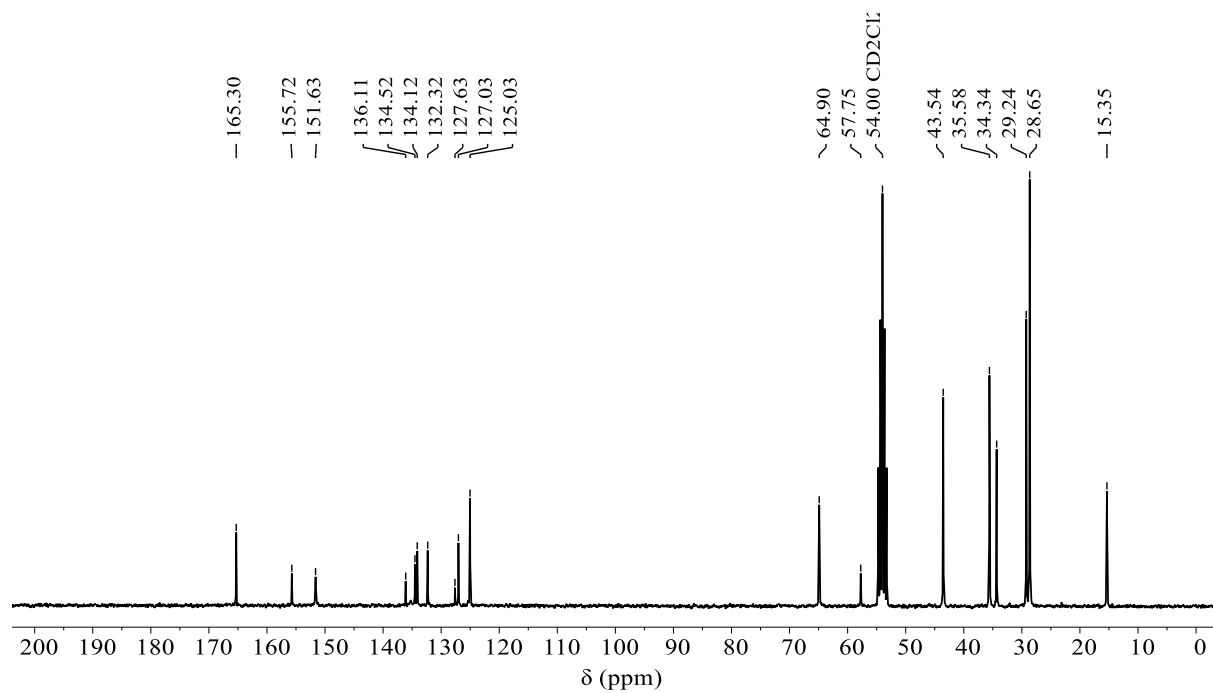


Abbildung 126: ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **5** (DCM-*d*₂, 76 MHz).

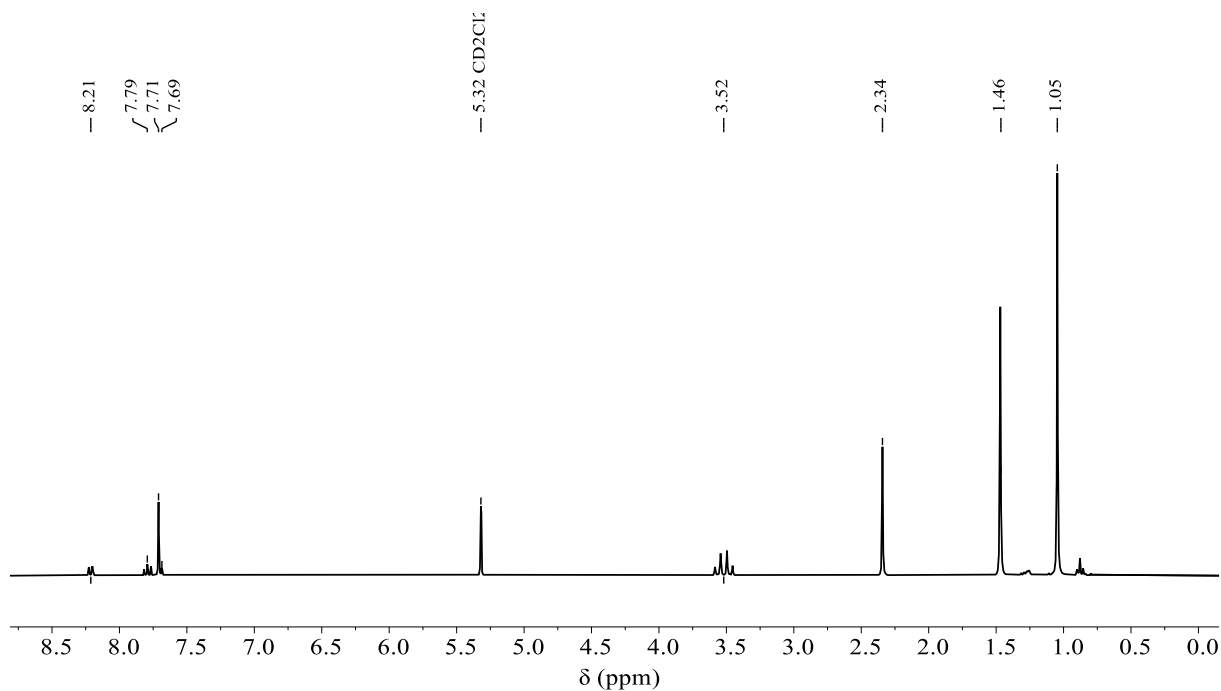


Abbildung 127: ¹H-NMR-Spektrum von **6** (DCM-*d*₂, 300 MHz).

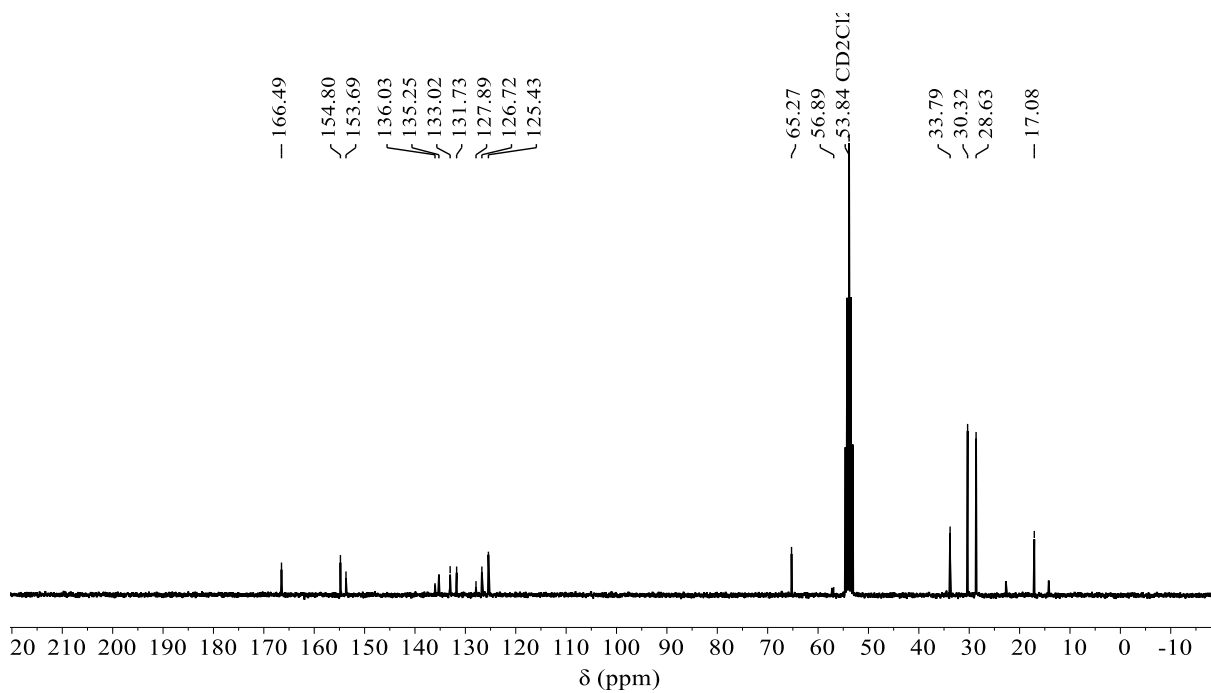


Abbildung 128: ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **6** (DCM-*d*₂, 76 MHz).

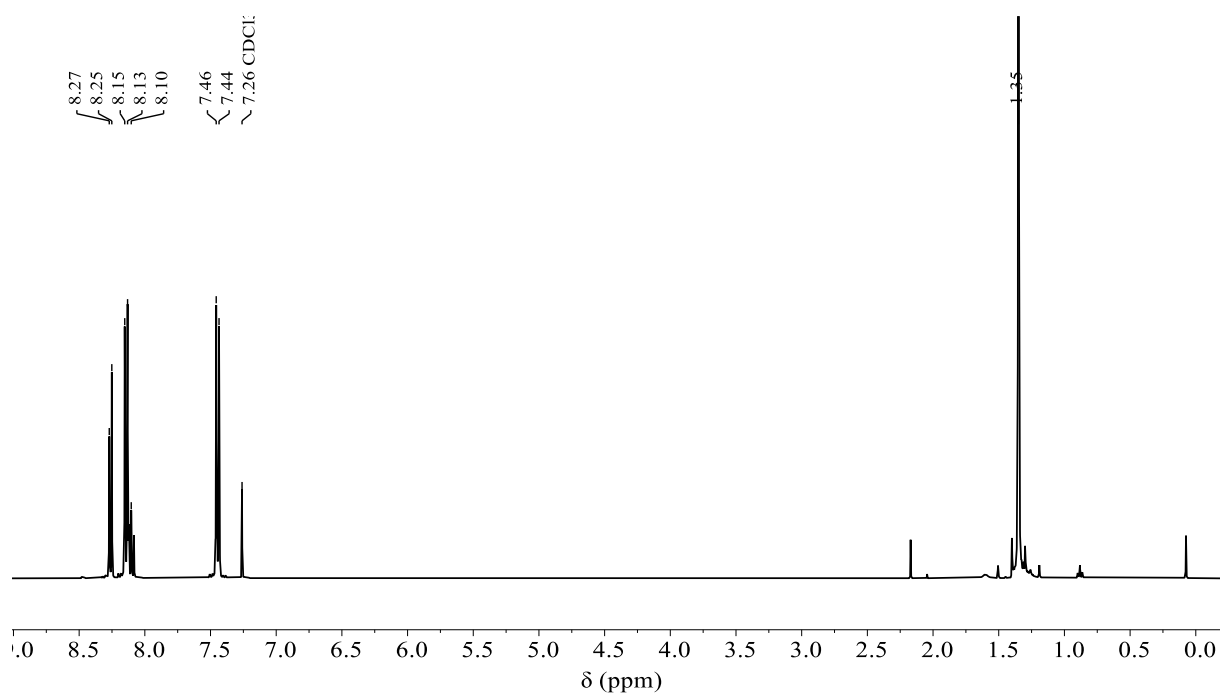


Abbildung 129: ¹H-NMR-Spektrum von **7** (Chloroform-*d*, 400 MHz).

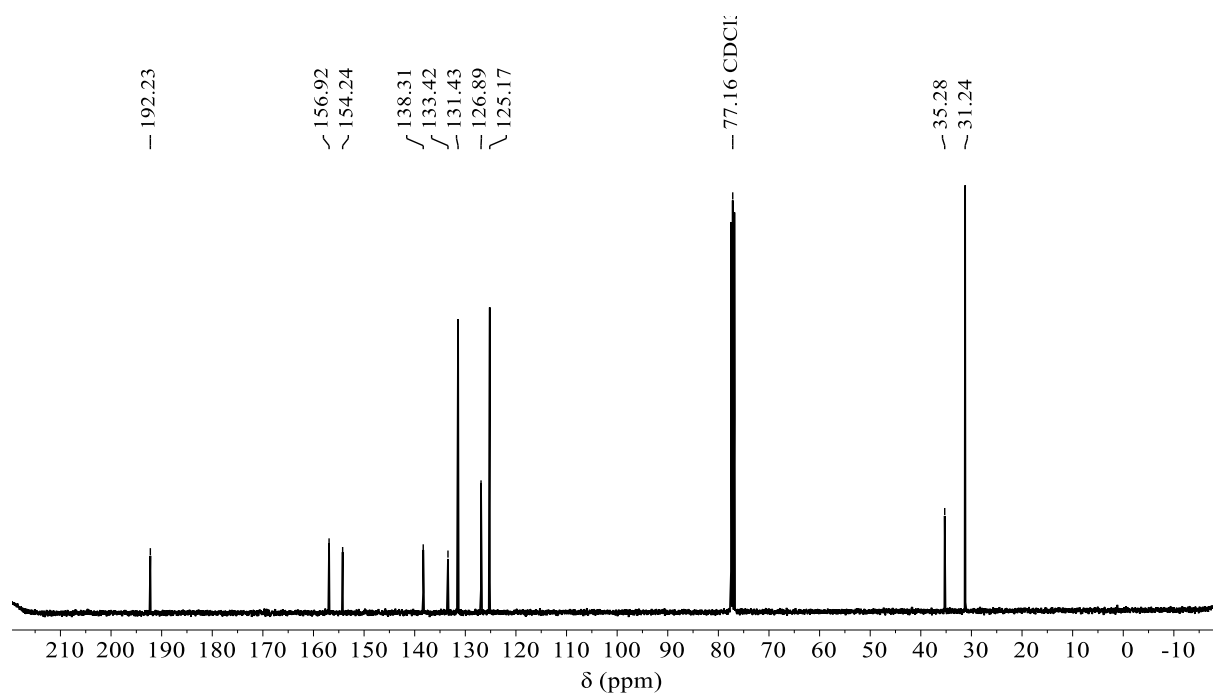


Abbildung 130: ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **7** (Chloroform-*d*, 101 MHz).

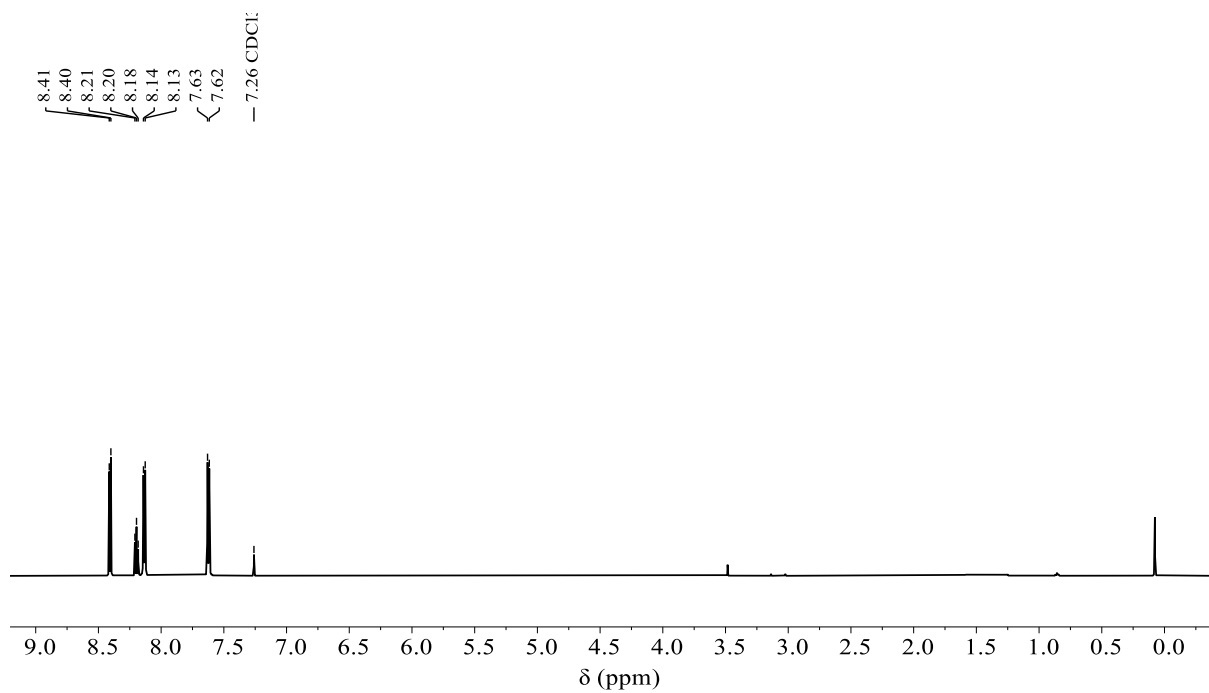


Abbildung 131: ¹H-NMR-Spektrum von **8** (Chloroform-*d*, 600 MHz).

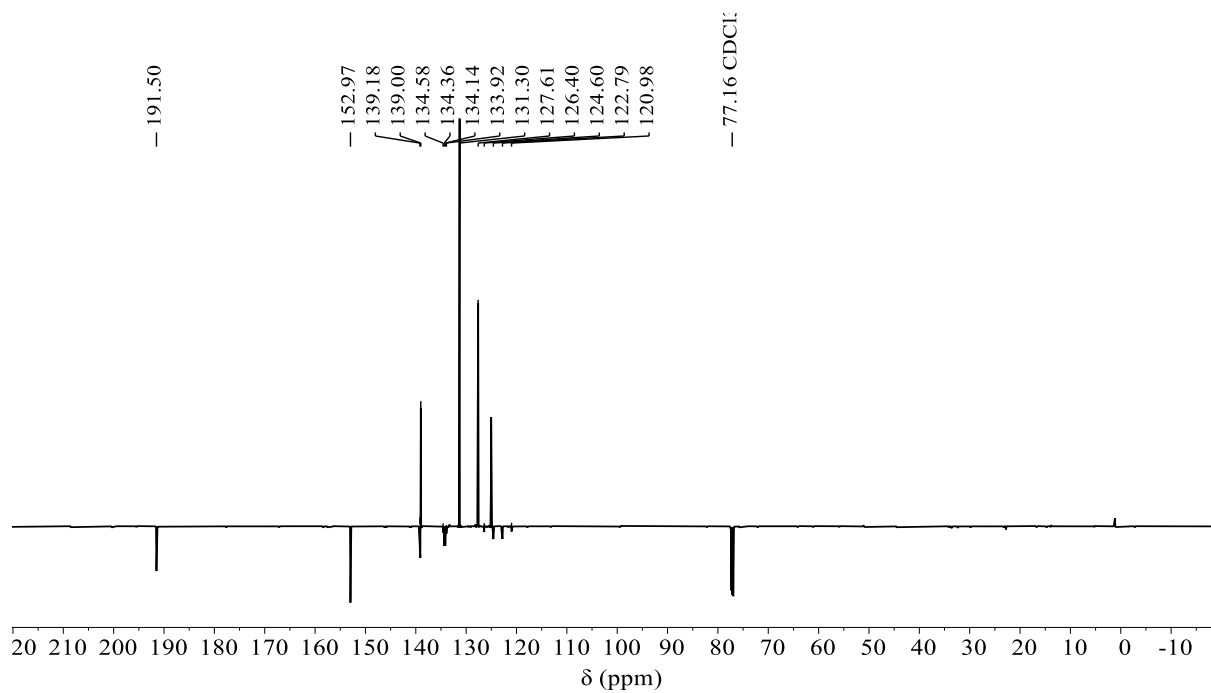


Abbildung 132: ¹³C{¹H}-DEPTQ-NMR-Spektrum von **8** (Chloroform-*d*, 151 MHz).

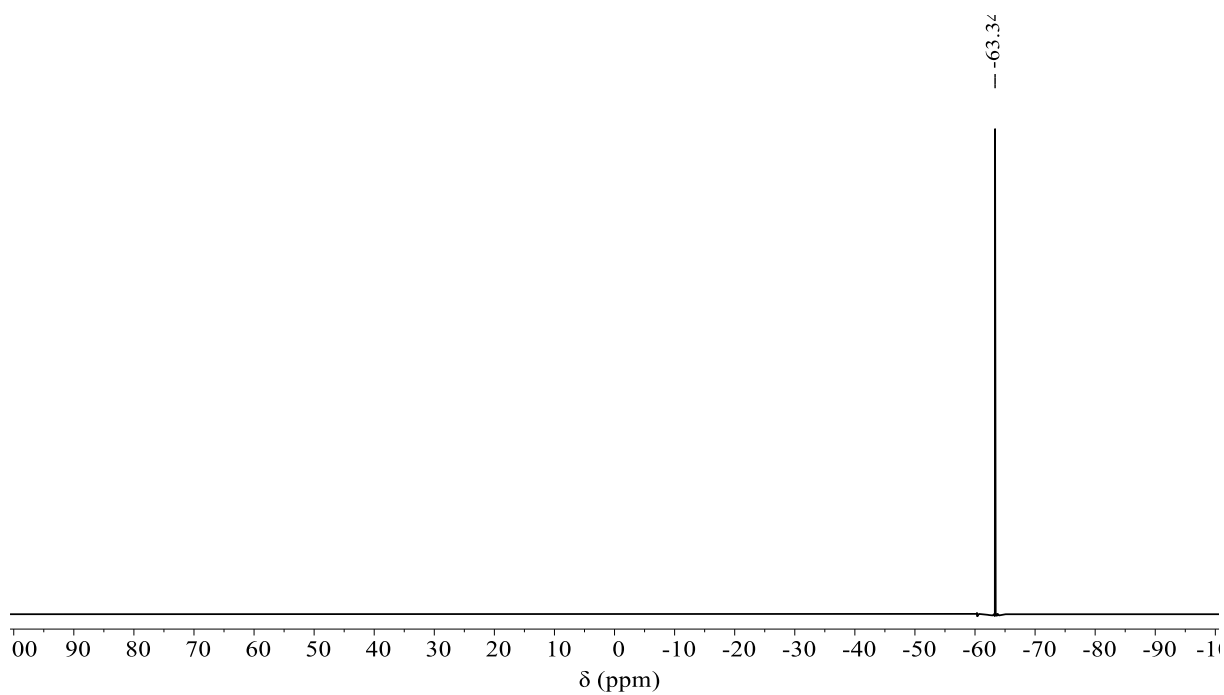


Abbildung 133: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **8** (Chloroform-*d*, 565 MHz).

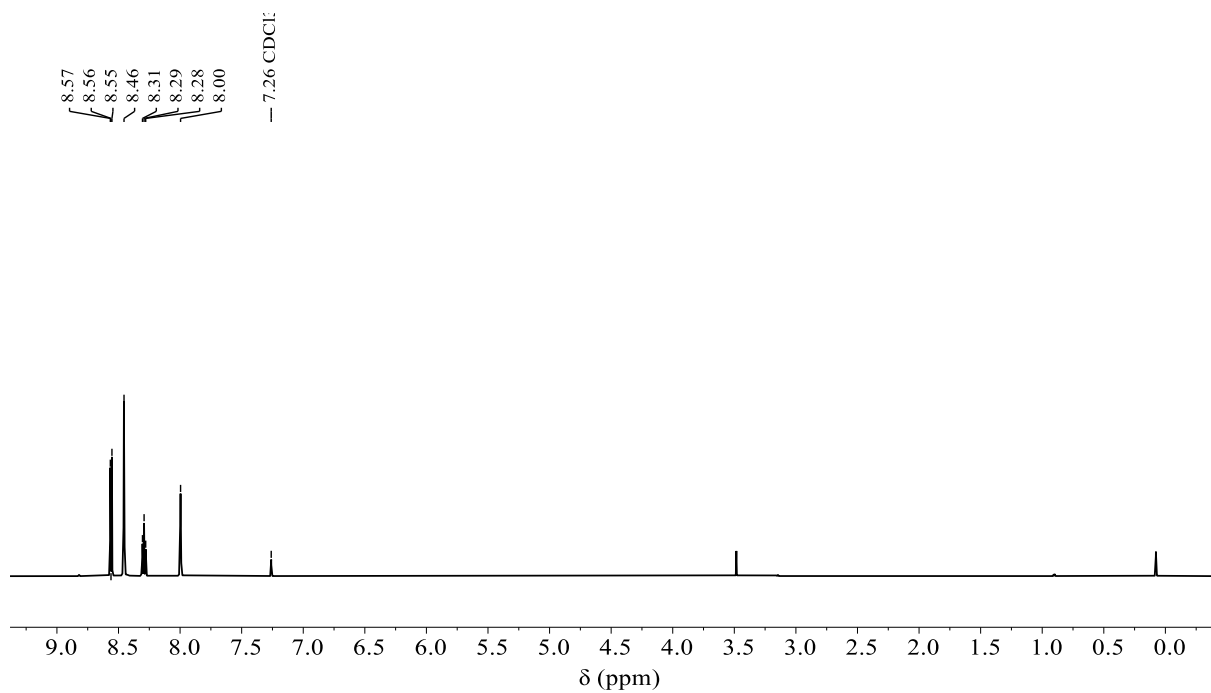


Abbildung 134: ^1H -NMR-Spektrum von **9** (Chloroform-*d*, 600 MHz).

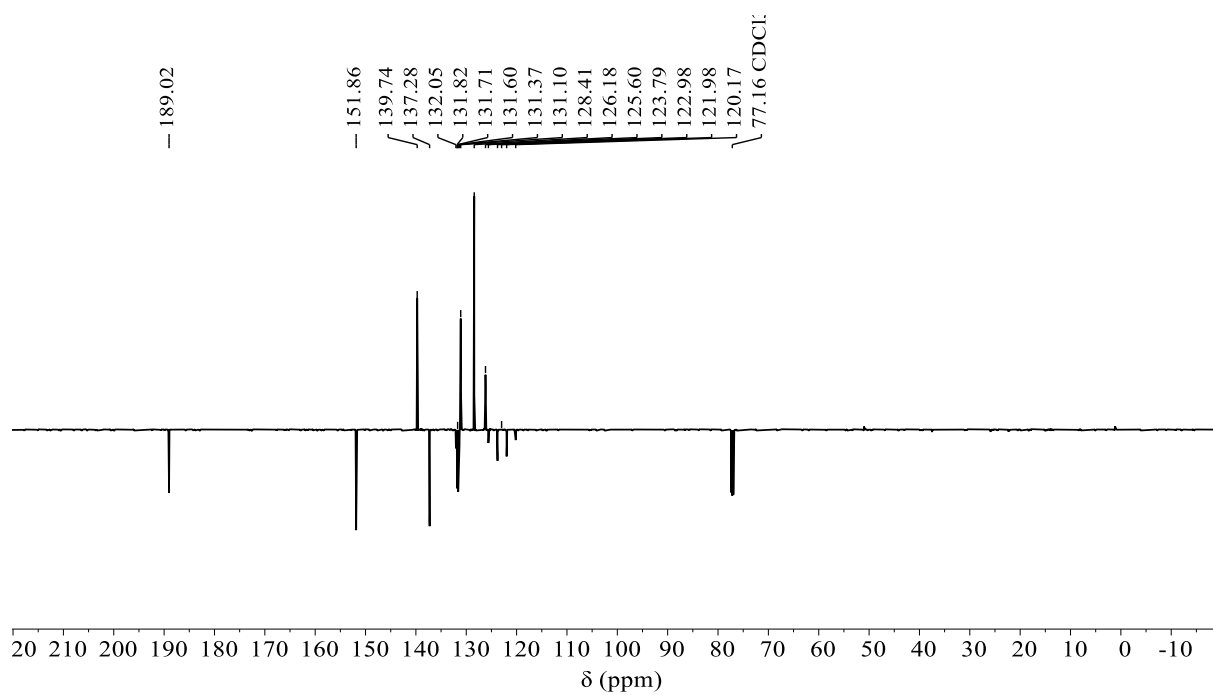


Abbildung 135: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPTQ-NMR-Spektrum von **9** (Chloroform-*d*, 151 MHz).

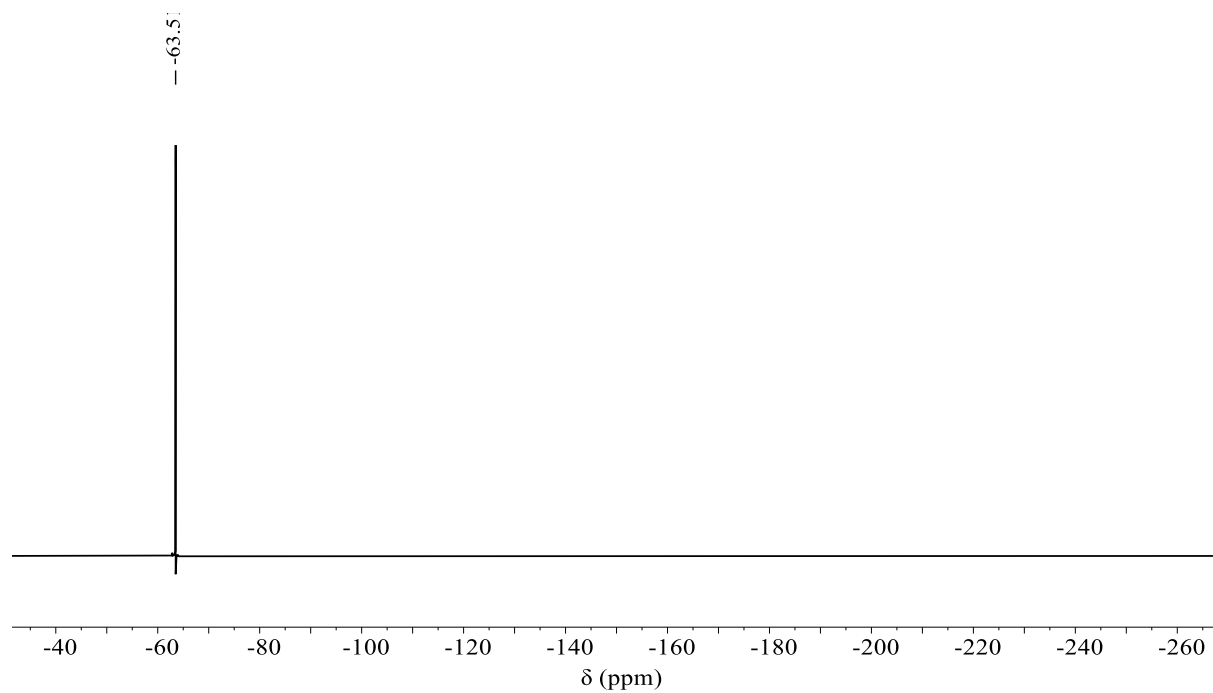


Abbildung 136: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **9** (Chloroform-*d*, 565 MHz).

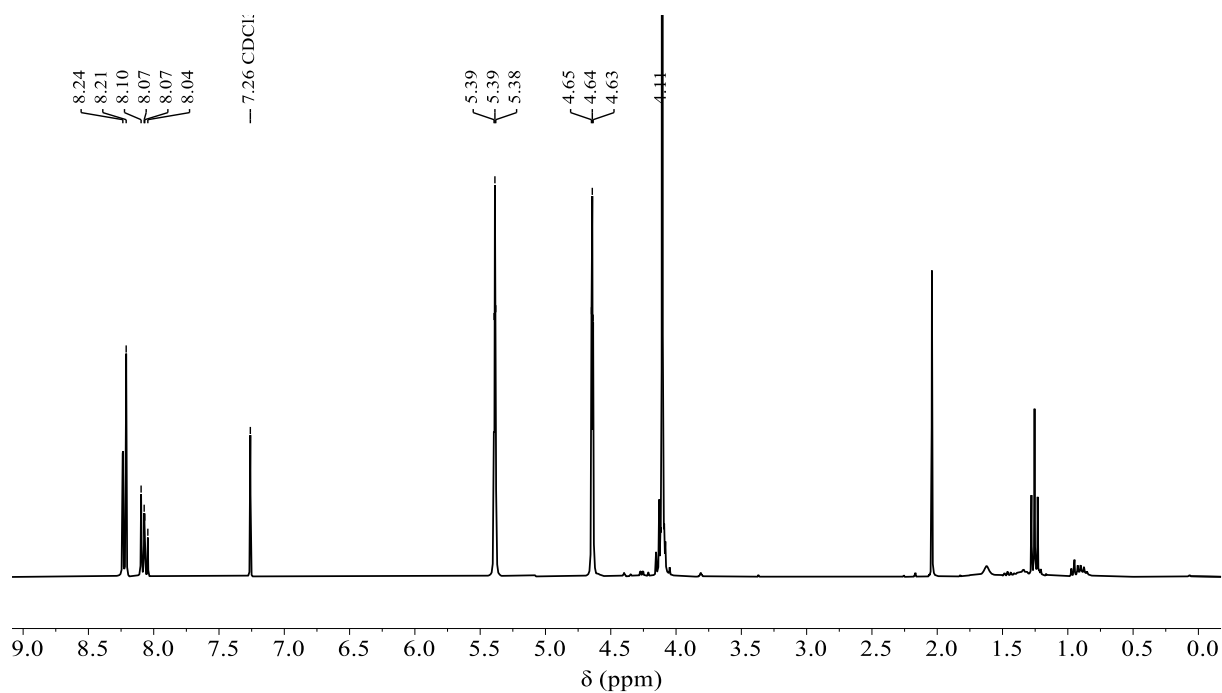


Abbildung 137: ^1H -NMR-Spektrum von **10** (Chloroform-*d*, 300 MHz).

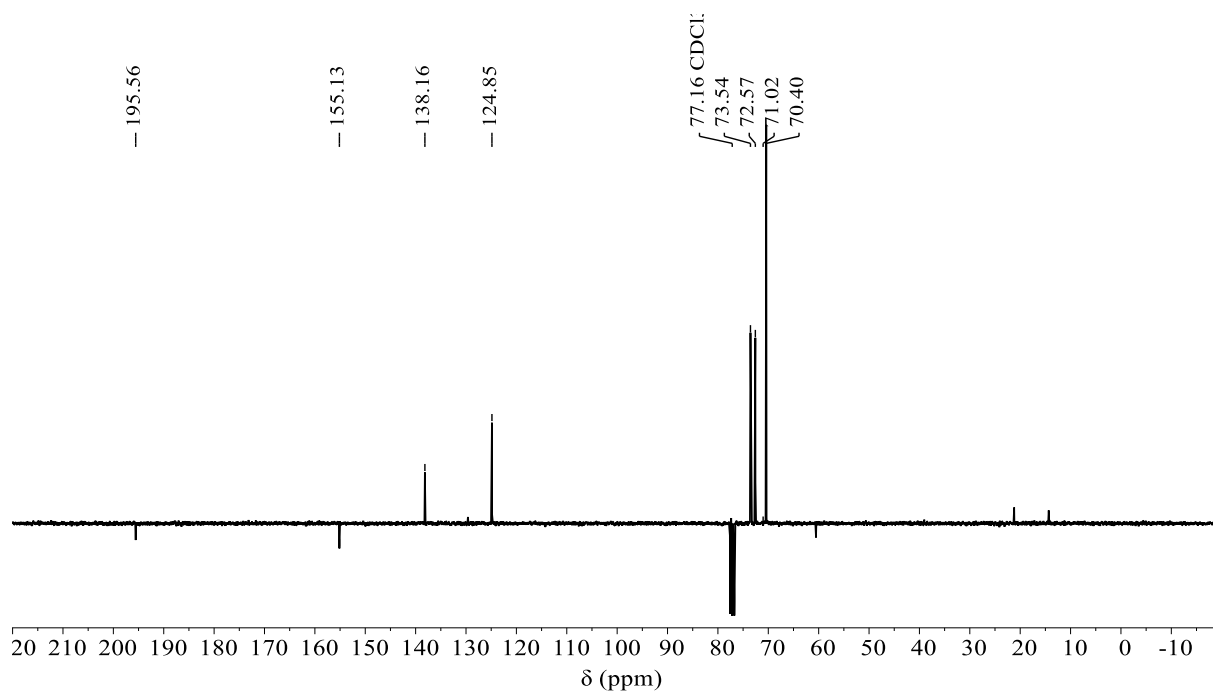


Abbildung 138: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPTQ-NMR-Spektrum von **10** (Chloroform-*d*, 76 MHz).

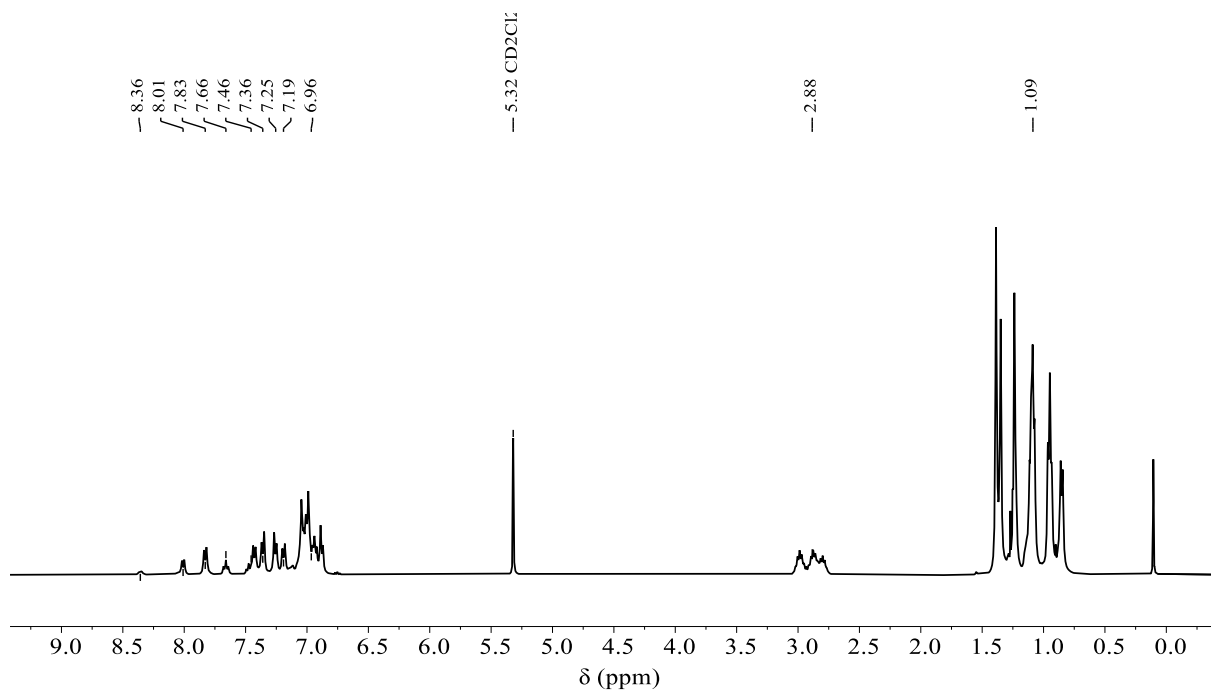


Abbildung 139: ¹H-NMR-Spektrum von **11** (DCM-*d*₂, 400 MHz).

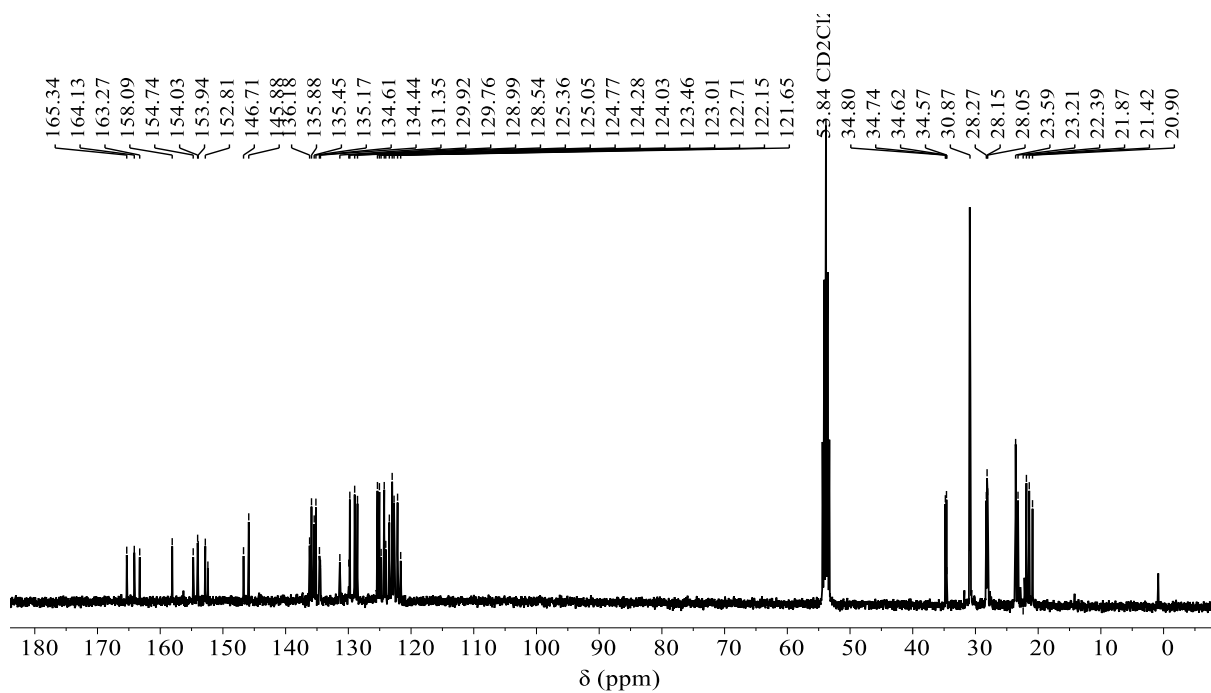


Abbildung 140: ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **11** (DCM-*d*₂, 101 MHz).

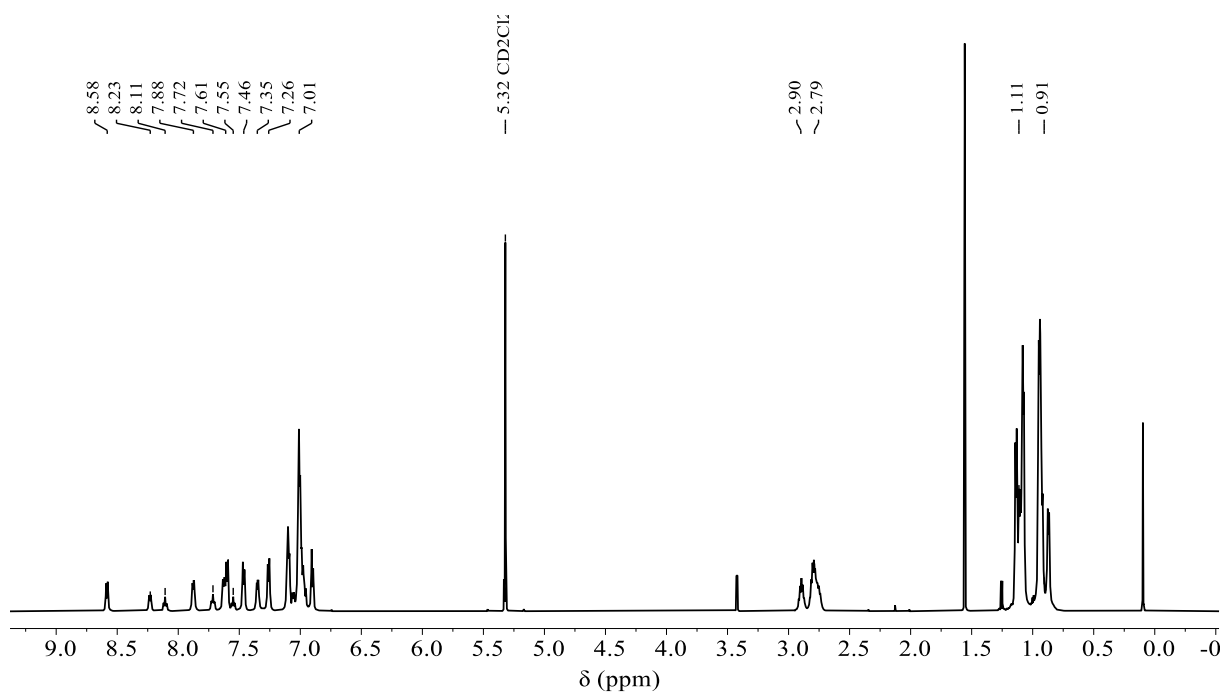


Abbildung 141: ¹H-NMR-Spektrum von **12** (DCM-*d*₂, 600 MHz).

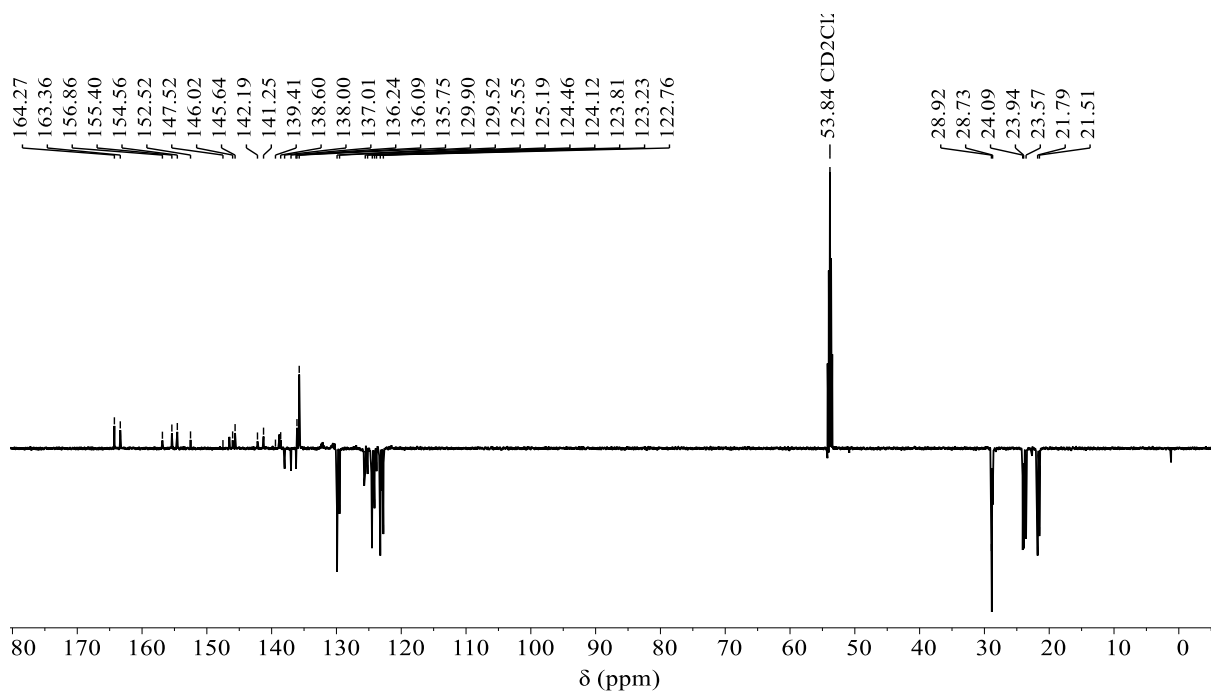


Abbildung 142: ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **12** (DCM-*d*₂, 151 MHz).

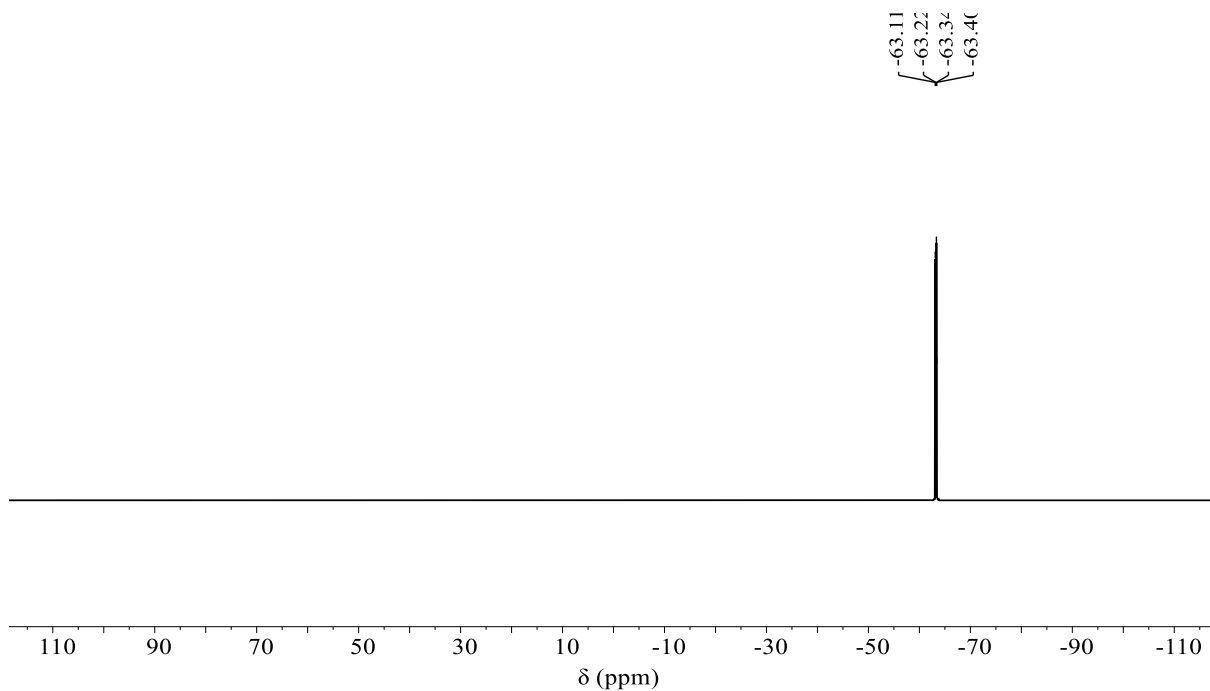


Abbildung 143: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **12** (DCM-d_2 , 565 MHz).

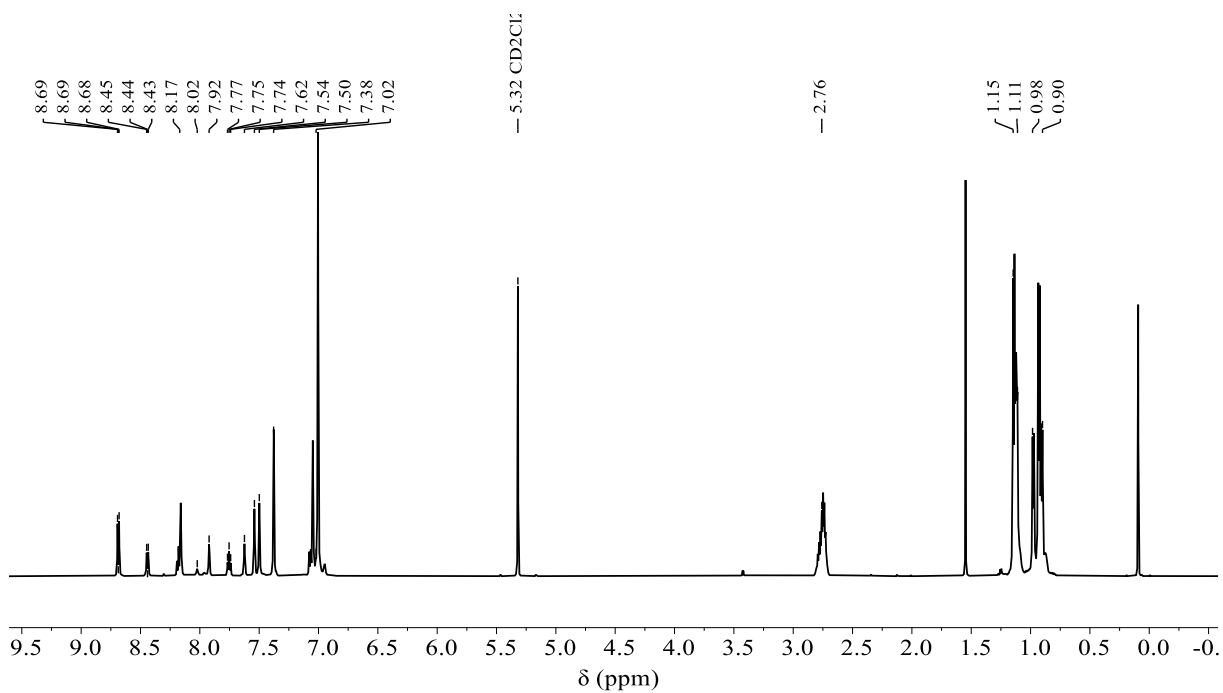


Abbildung 144: ^1H -NMR-Spektrum von **13** (DCM-d_2 , 600 MHz).

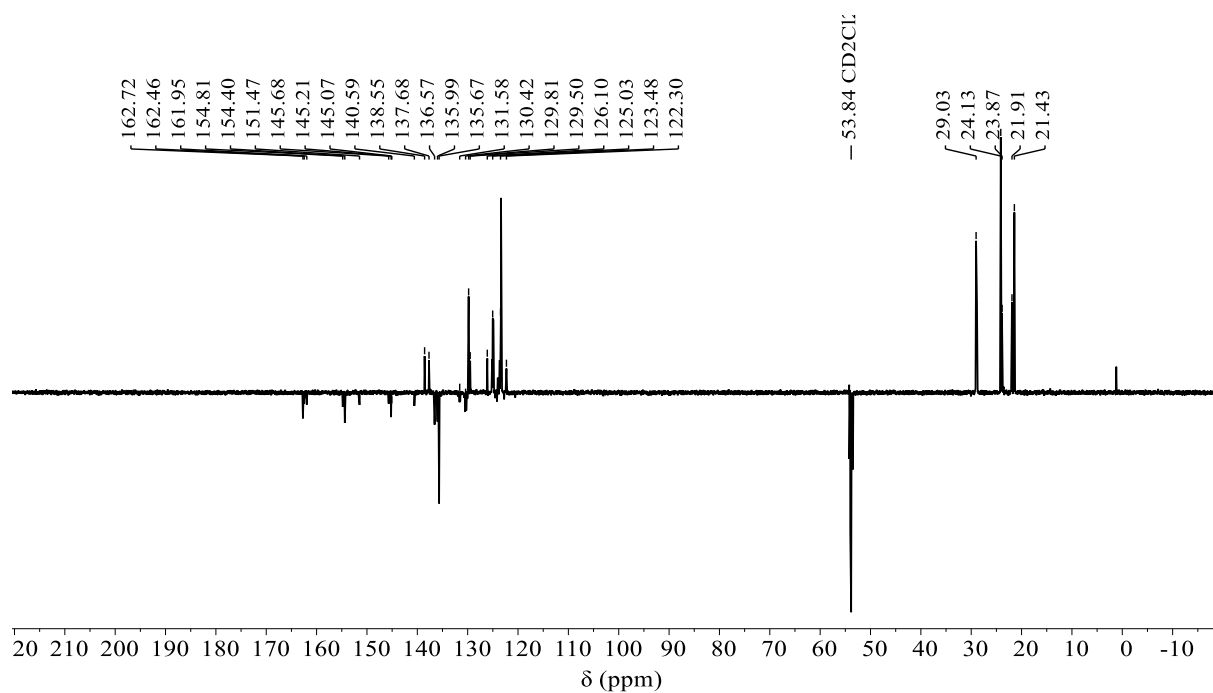


Abbildung 145: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **13** ($\text{DCM-}d_2$, 151 MHz).

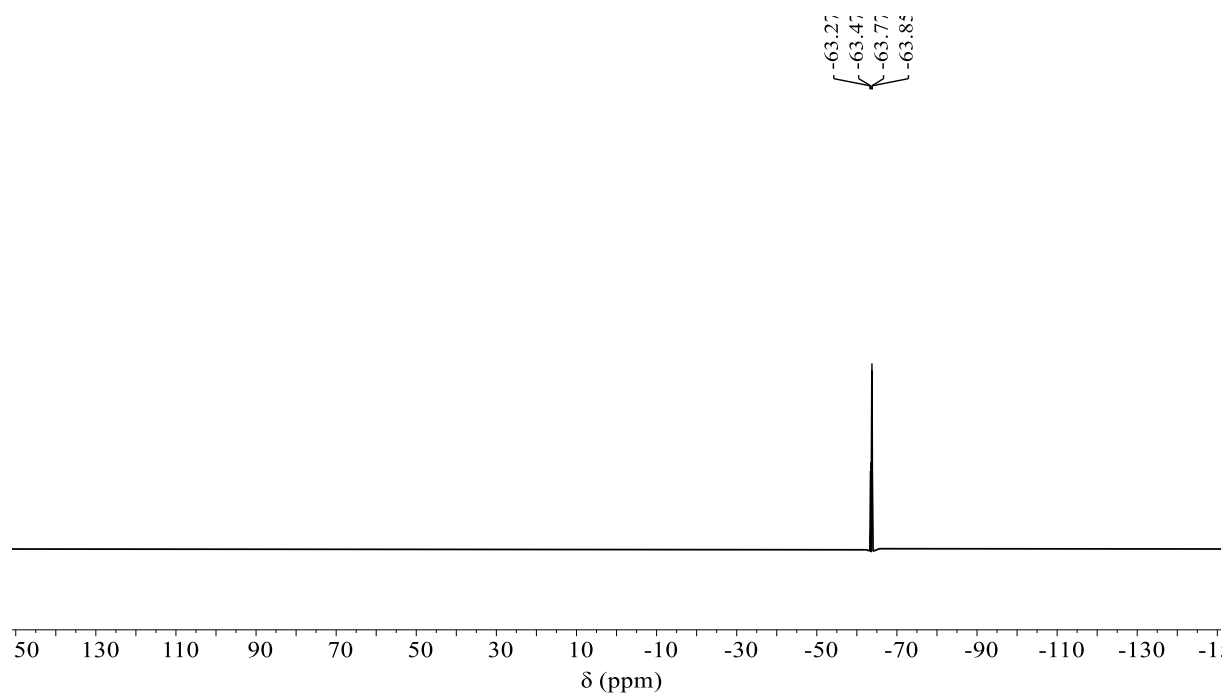


Abbildung 146: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **13** ($\text{DCM-}d_2$, 565 MHz).

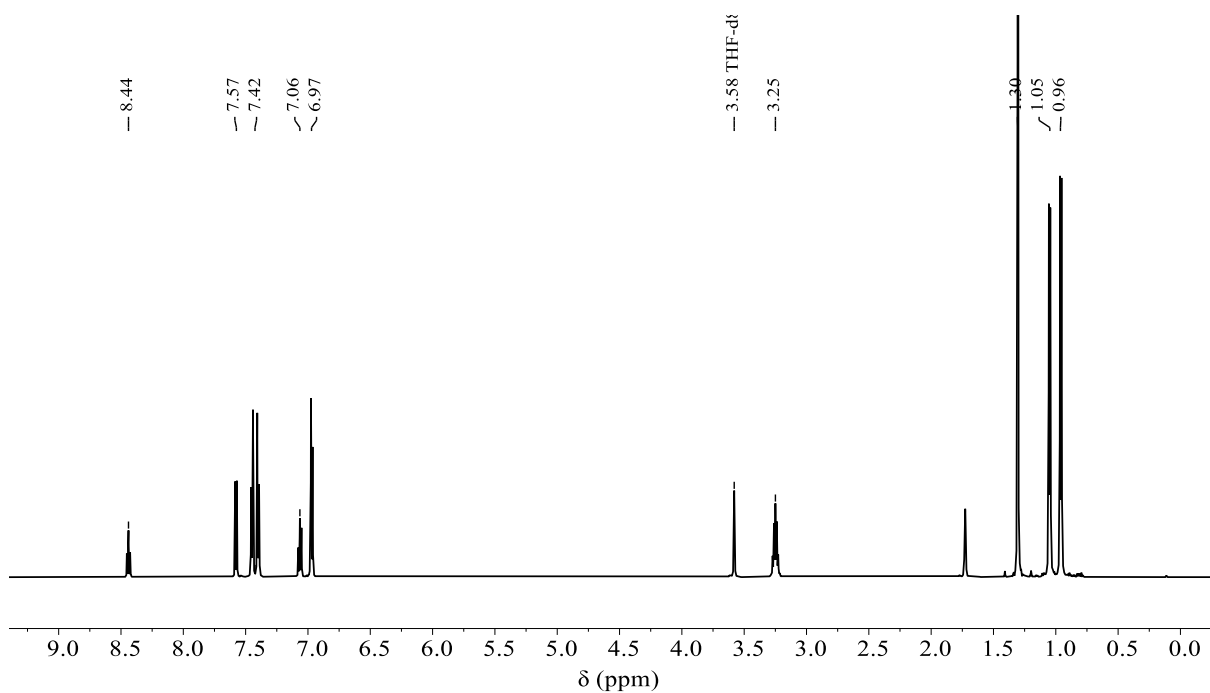


Abbildung 147: ¹H-NMR-Spektrum von **14** (THF-*d*₈, 600 MHz).

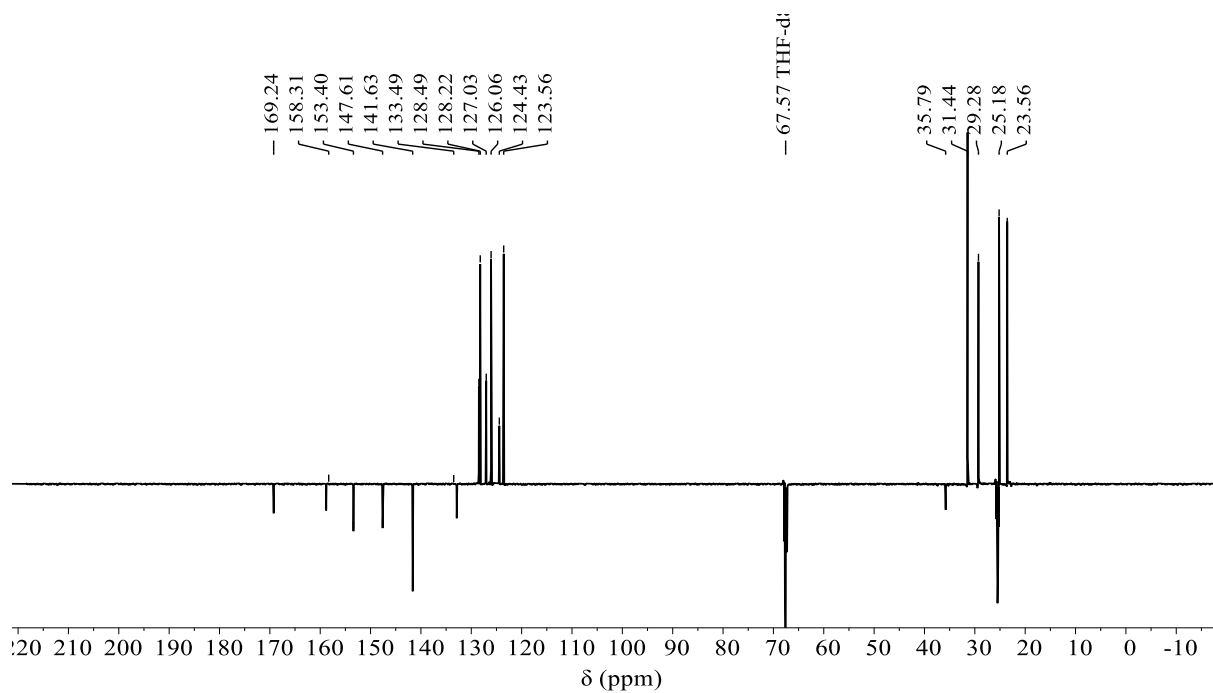


Abbildung 148: ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **14** (THF-*d*₈, 151 MHz).

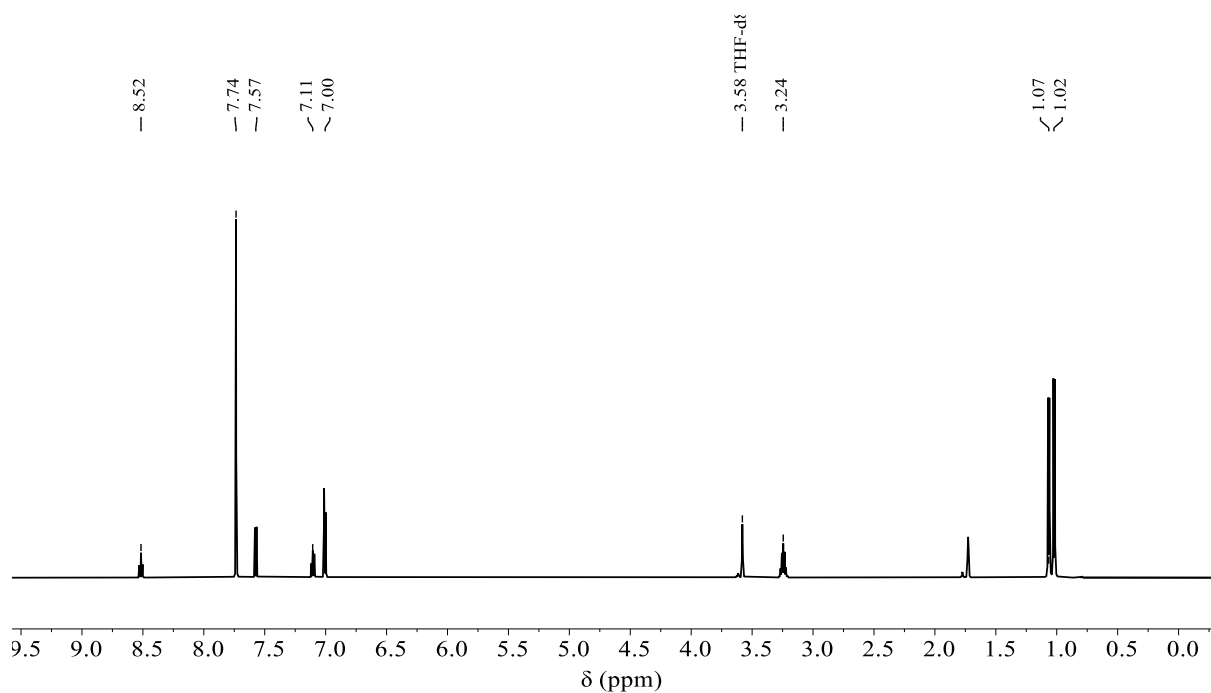


Abbildung 149: ¹H-NMR-Spektrum von **15** (THF-*d*₈, 600 MHz).

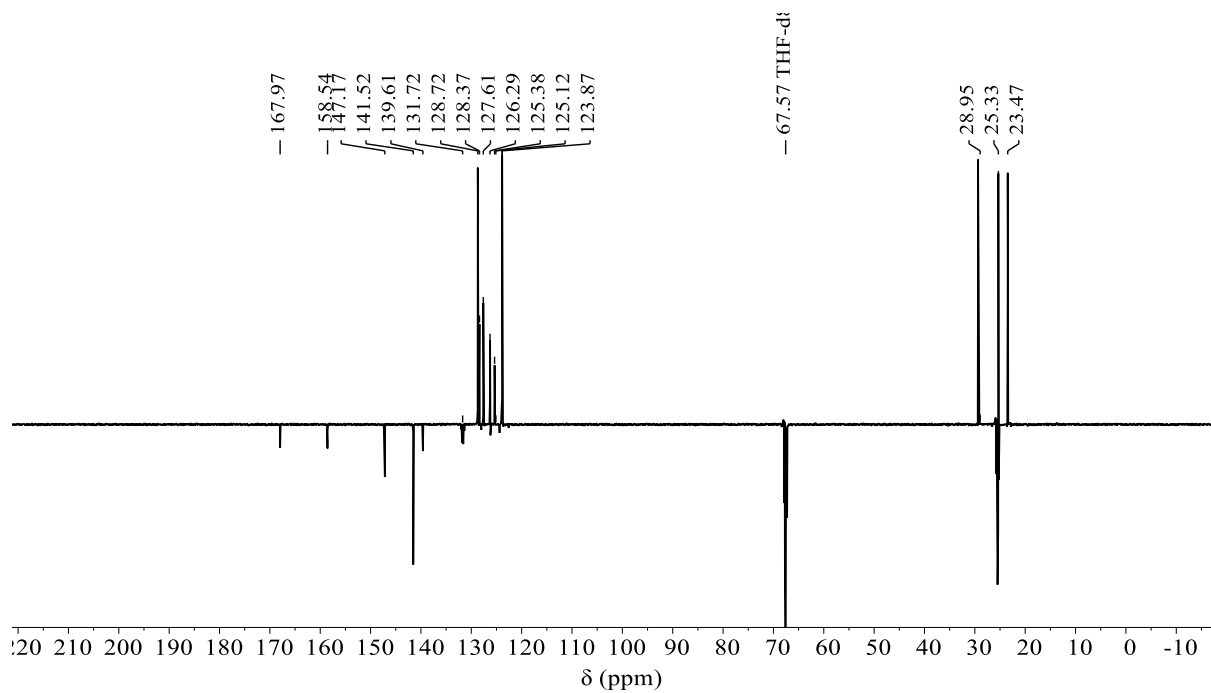


Abbildung 150: ¹³C{¹H}-DEPTQ-NMR-Spektrum von **15** (THF-*d*₈, 151 MHz).

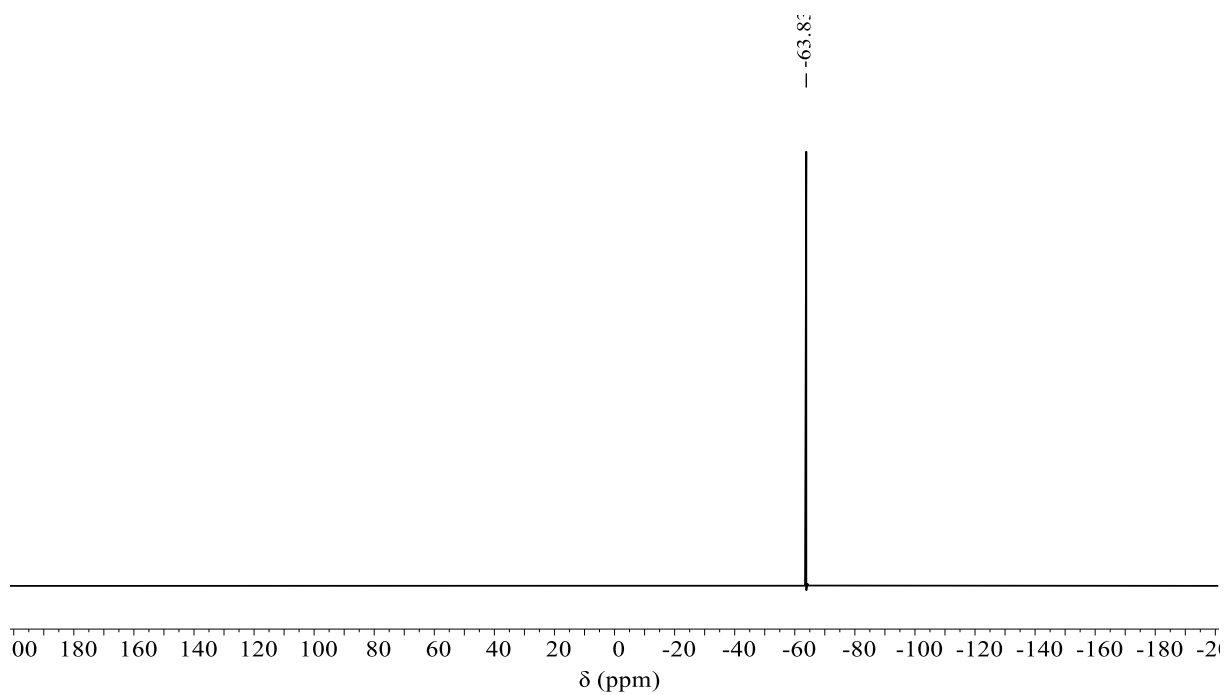


Abbildung 151: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **15** (THF-*d*₈, 565 MHz).

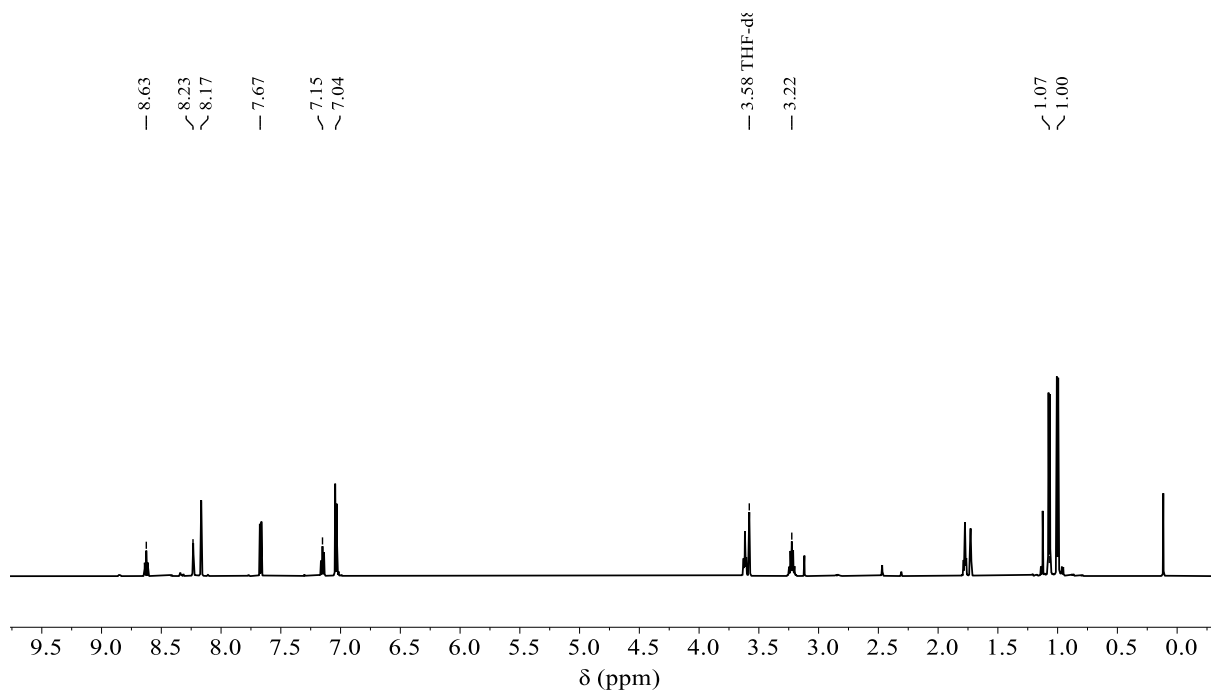


Abbildung 152: ^1H -NMR-Spektrum von **16** (THF-*d*₈, 600 MHz).

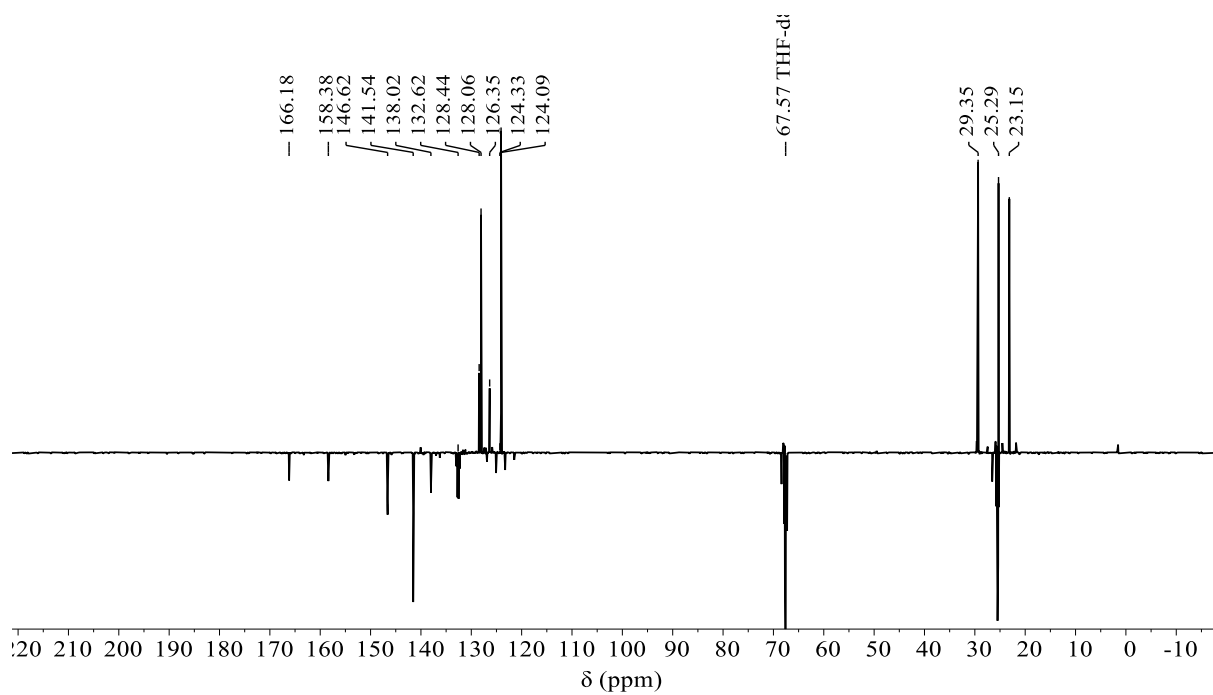


Abbildung 153: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPTQ-NMR-Spektrum von **16** (THF- d_8 , 151 MHz).

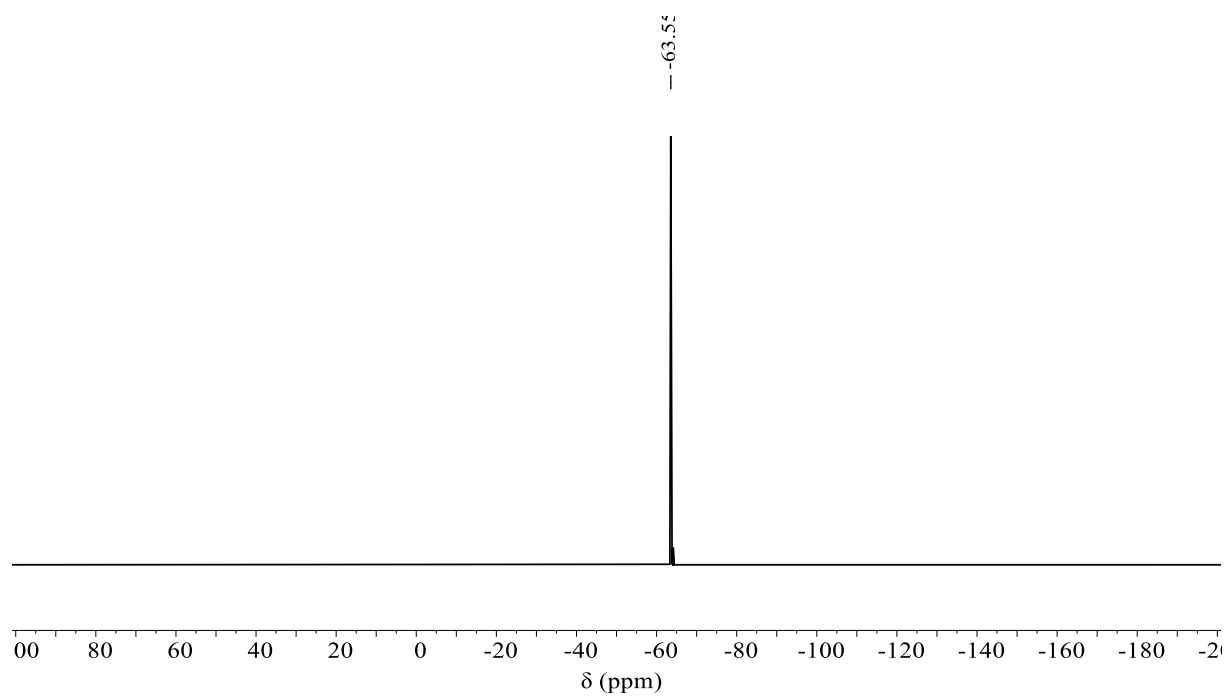


Abbildung 154: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **16** (THF- d_8 , 565 MHz).

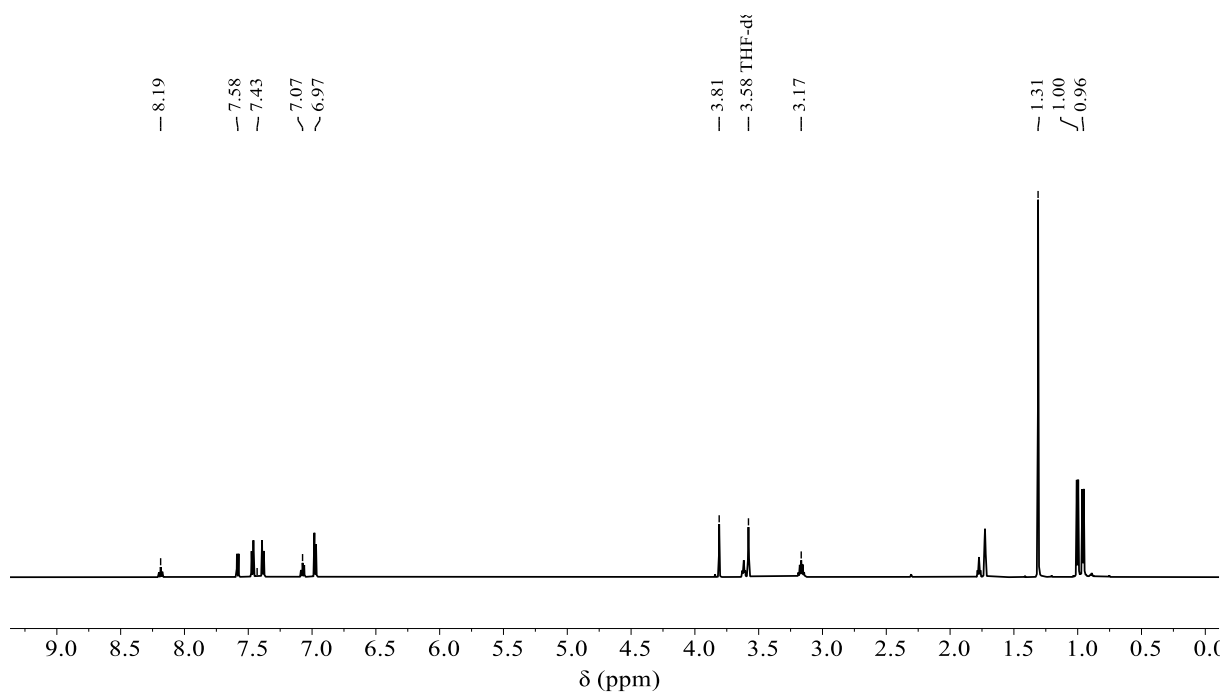


Abbildung 155: ^1H -NMR-Spektrum von **17** (THF- d_8 , 600 MHz).

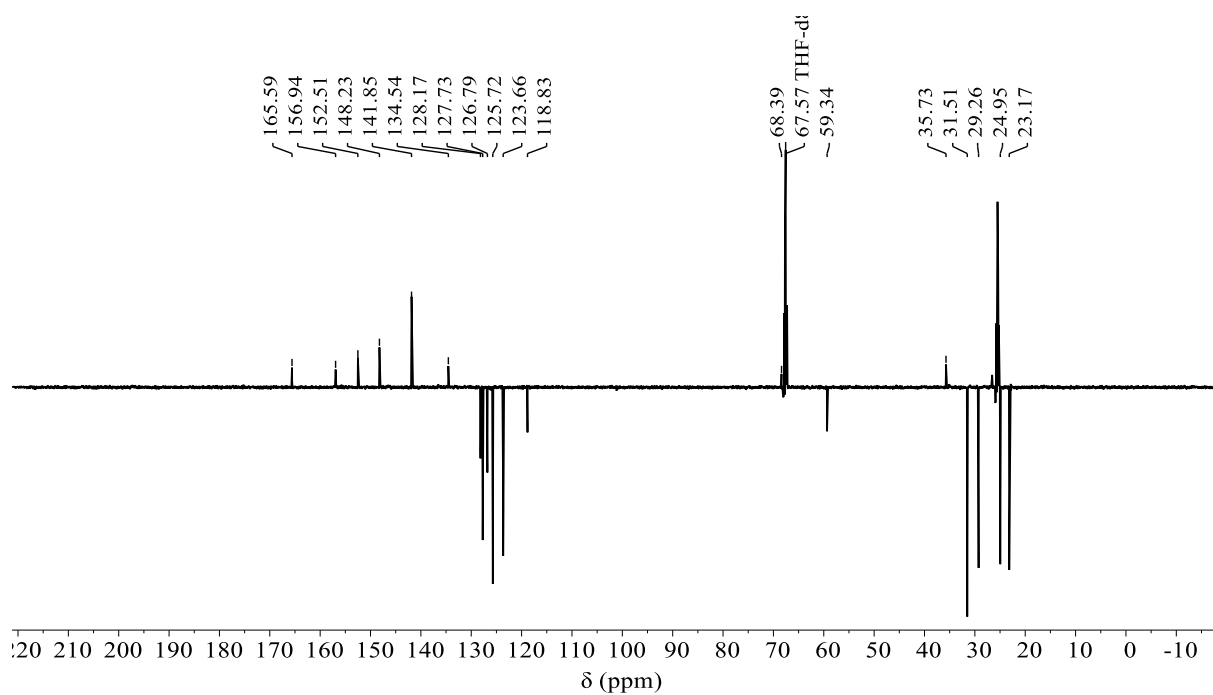


Abbildung 156: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPTQ-NMR-Spektrum von **17** (THF- d_8 , 151 MHz).

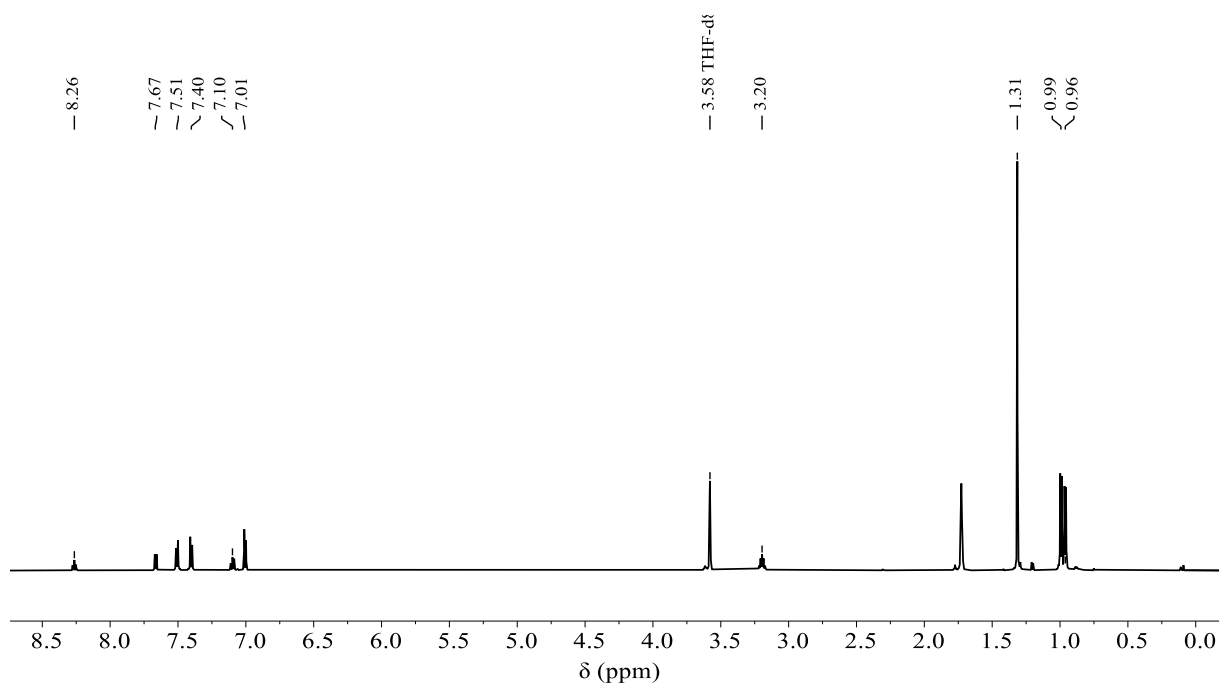


Abbildung 157: ^1H -NMR-Spektrum von **18** (THF- d_8 , 600 MHz).

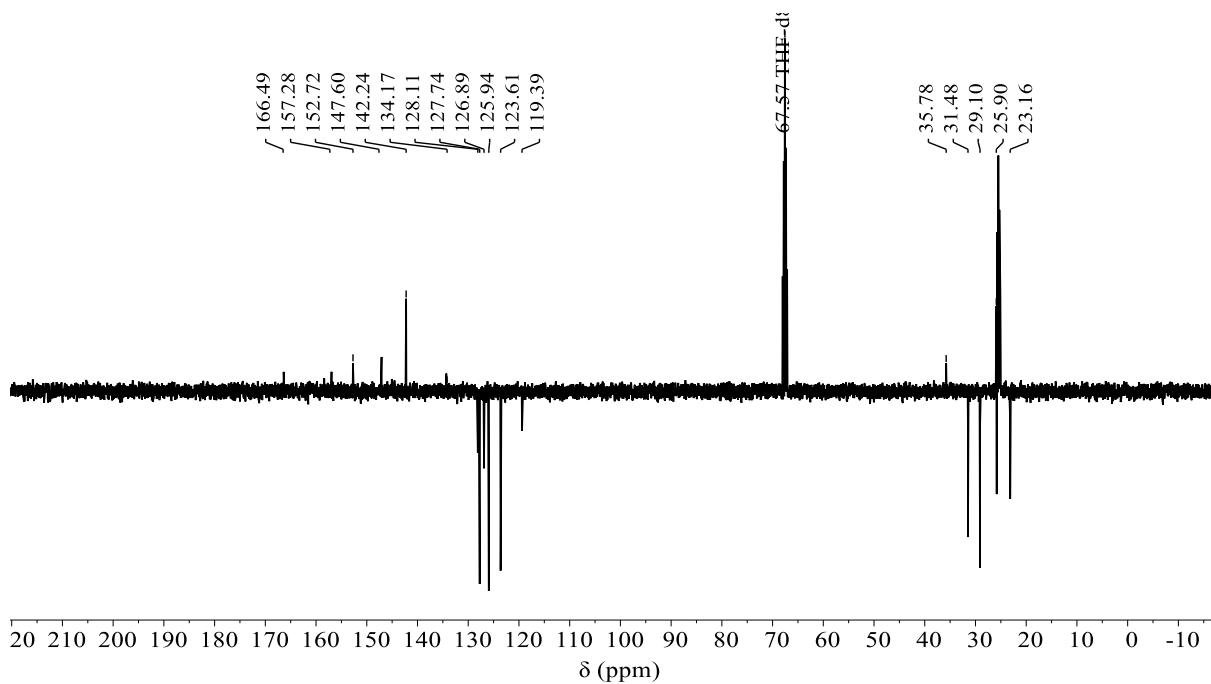


Abbildung 158: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPTQ-NMR-Spektrum von **18** (THF- d_8 , 151 MHz).

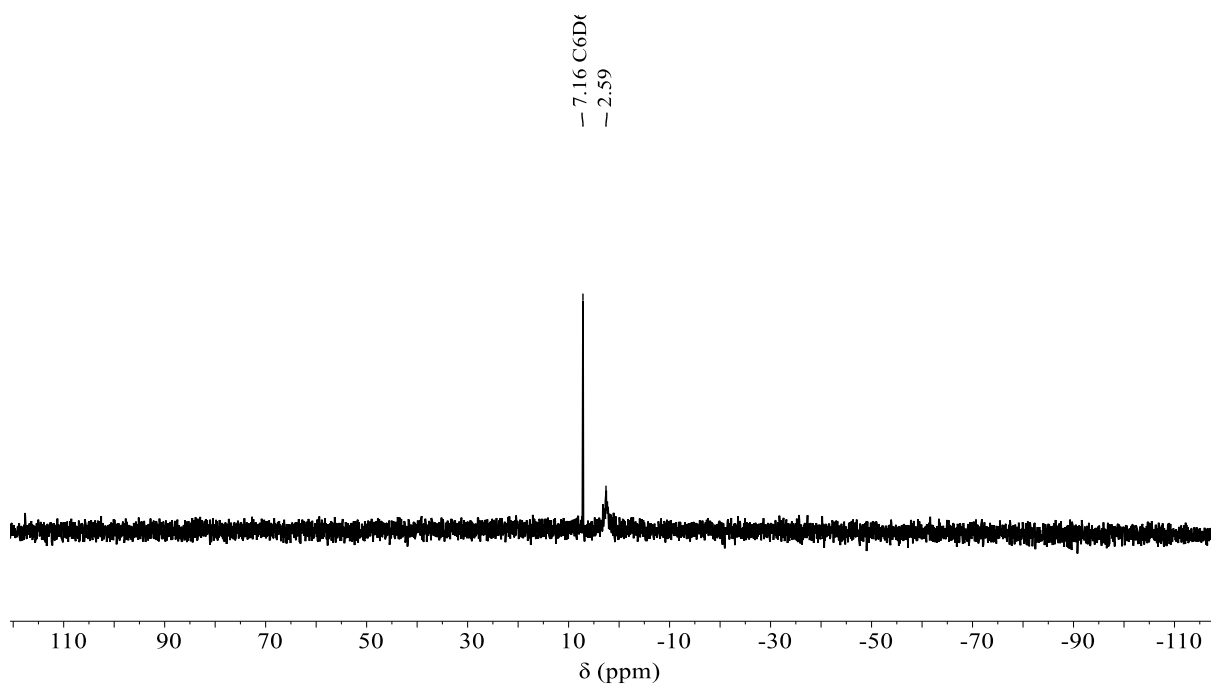


Abbildung 159: ^2H -NMR-Spektrum von **18^D** (Benzol, 92 MHz).

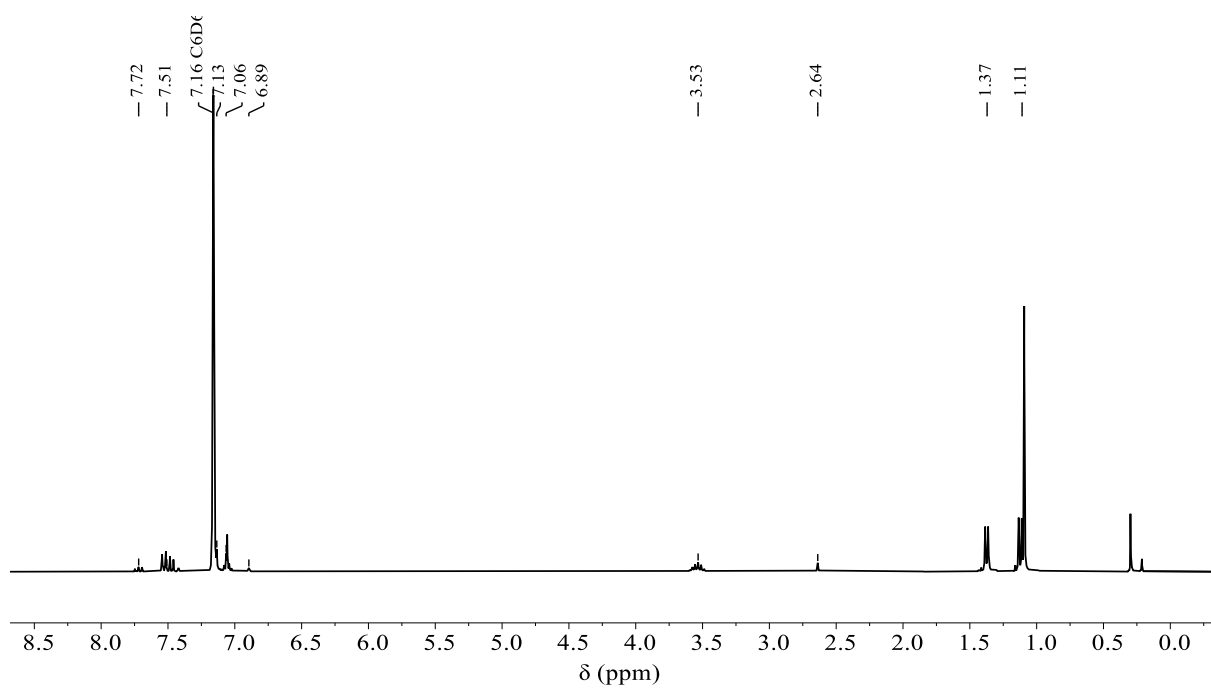


Abbildung 160: ^1H -NMR-Spektrum von **18** (Benzol- d_6 , 300 MHz).

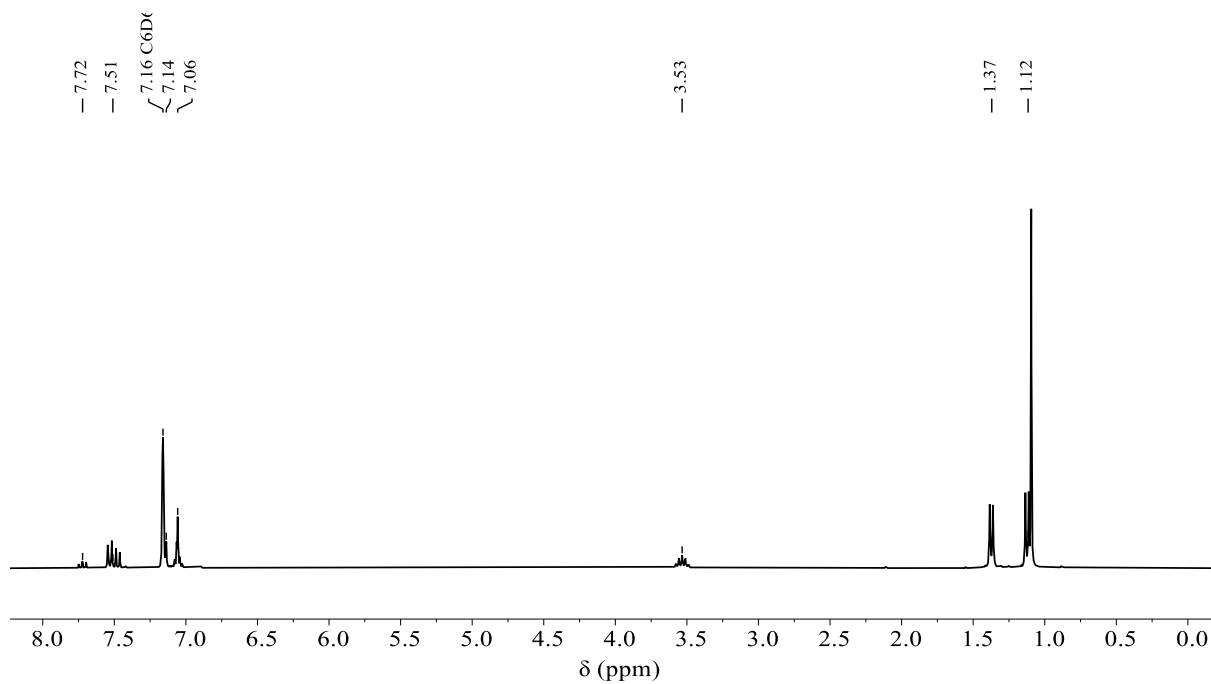


Abbildung 161: ^1H -NMR-Spektrum von **18^D** (Benzol- d_6 , 300 MHz).

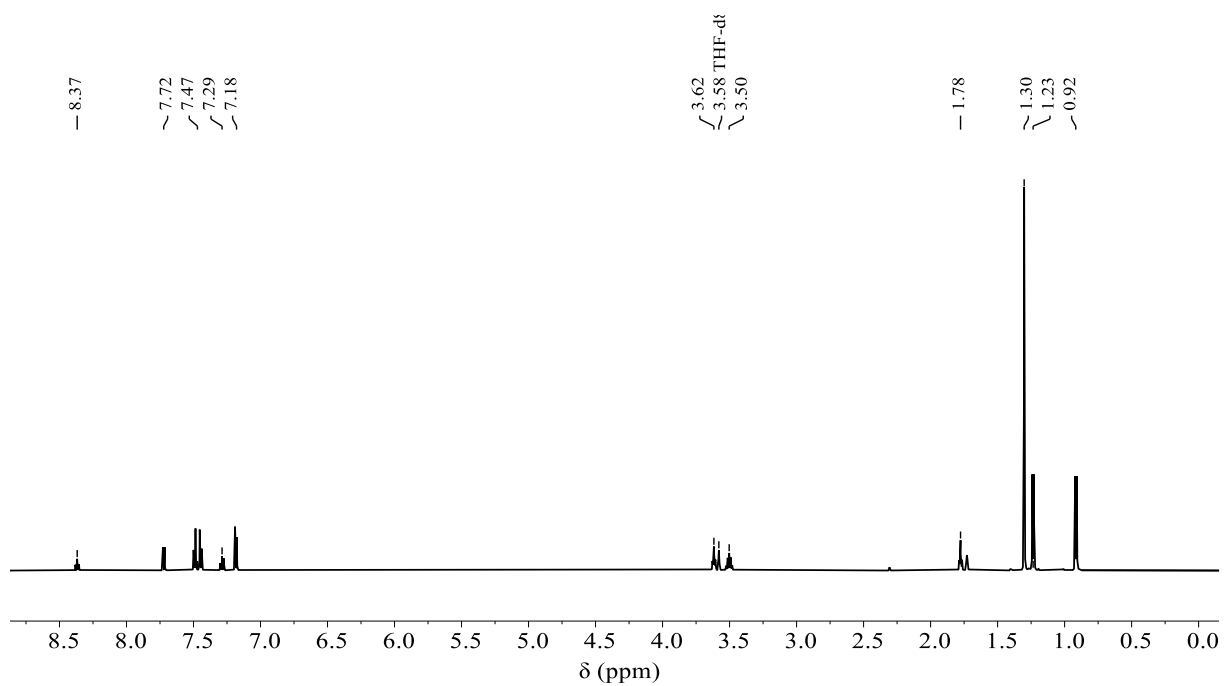


Abbildung 162: ^1H -NMR-Spektrum von **19** (THF- d_8 , 600 MHz).

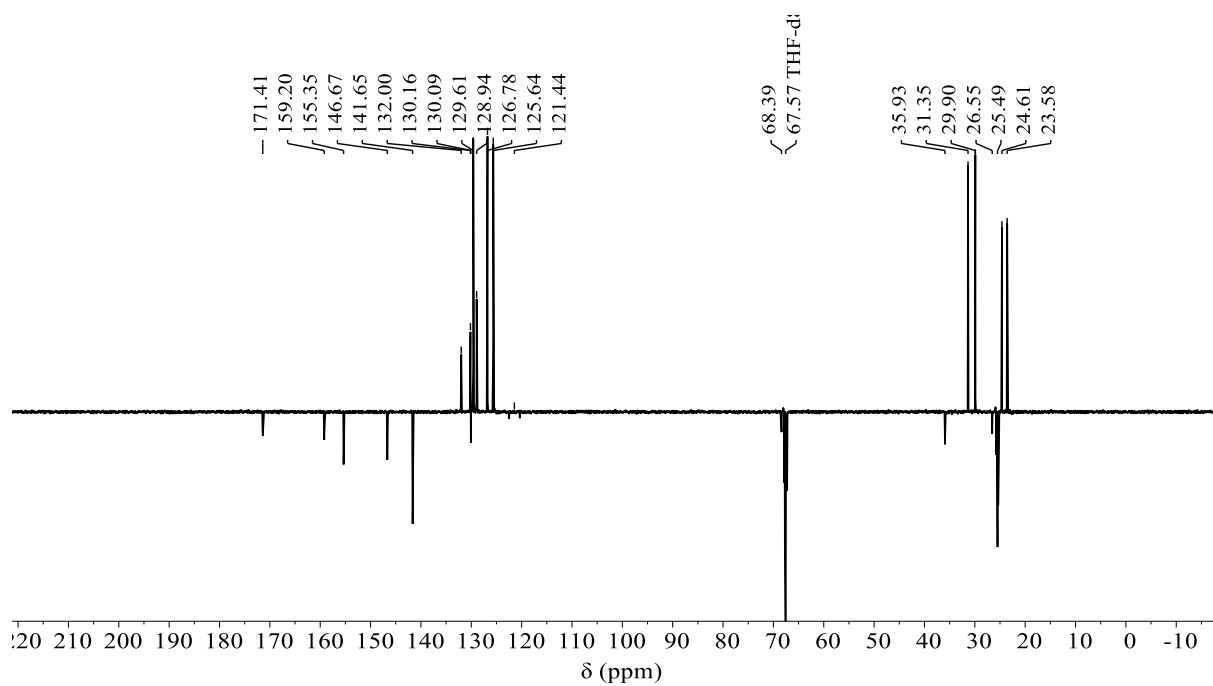


Abbildung 163: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPTQ-NMR-Spektrum von **19** (THF- d_8 , 151 MHz).

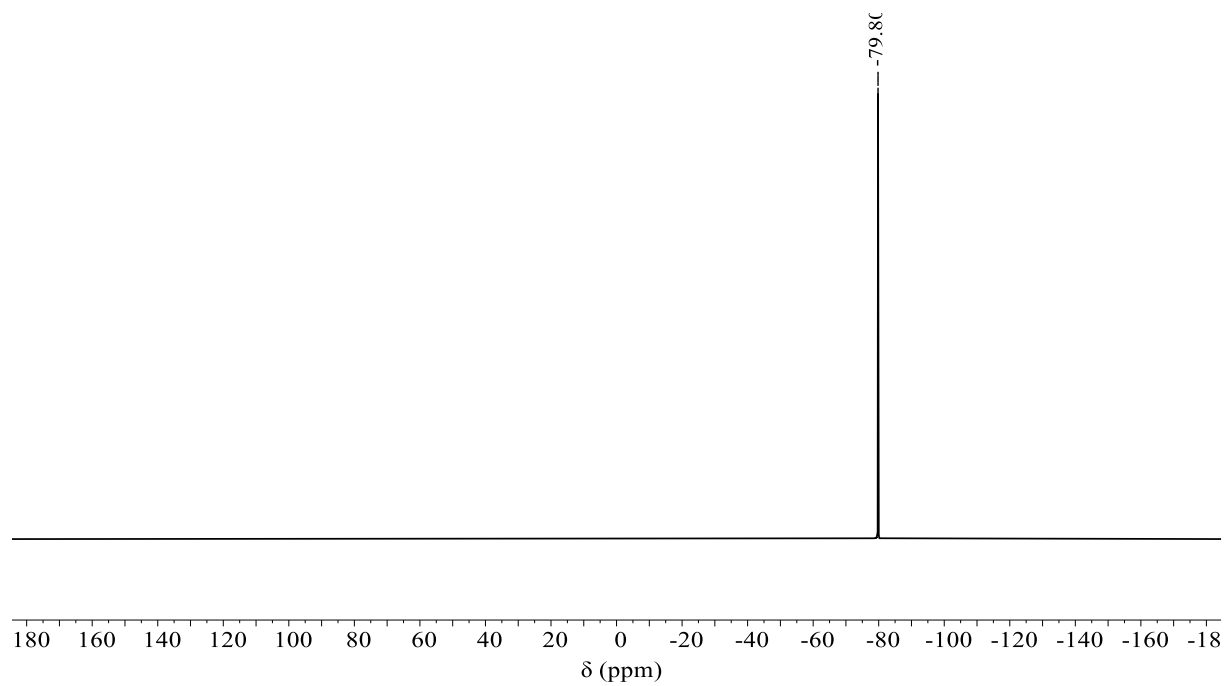


Abbildung 164: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **19** (THF- d_8 , 565 MHz).

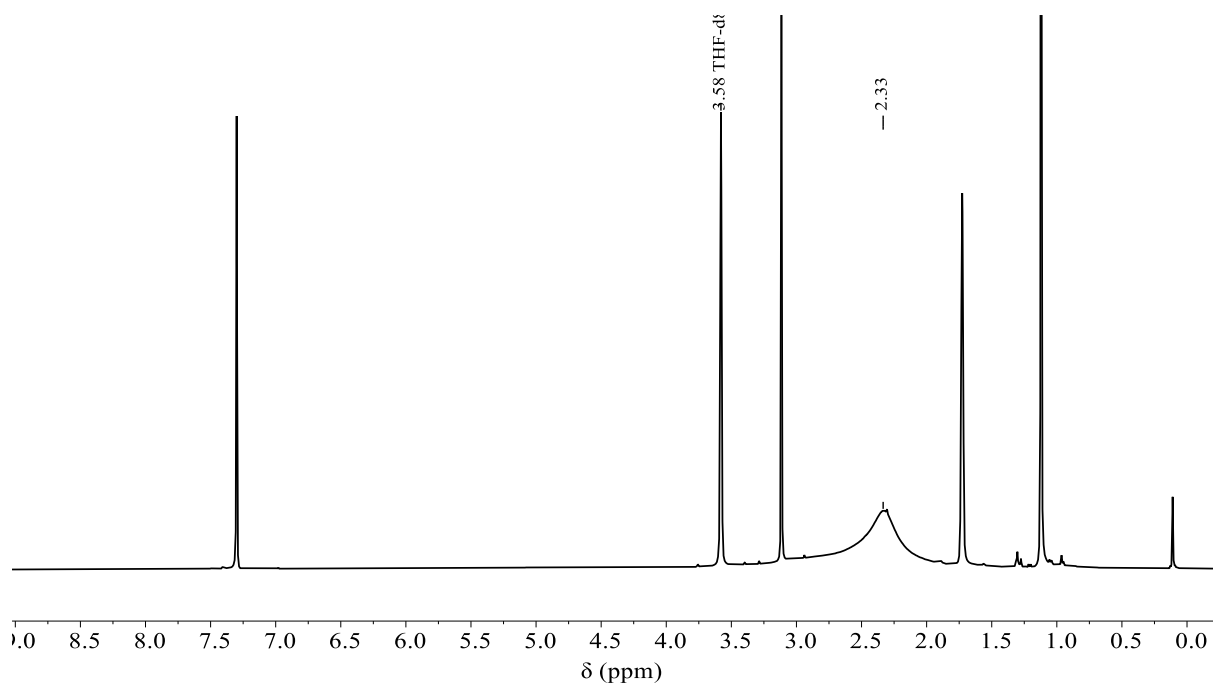


Abbildung 165: ^1H -NMR-Spektrum von **20** ($\text{THF-}d_8$, 400 MHz).

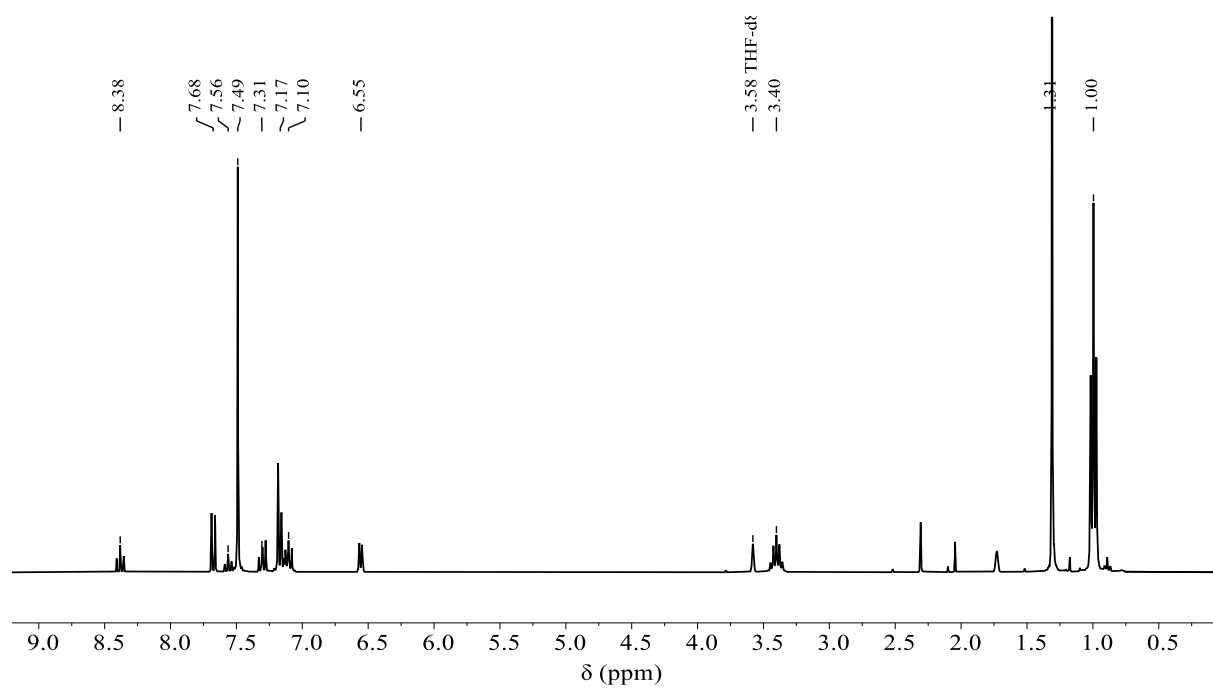


Abbildung 166: ^1H -NMR-Spektrum von **21** ($\text{THF-}d_8$, 300 MHz).

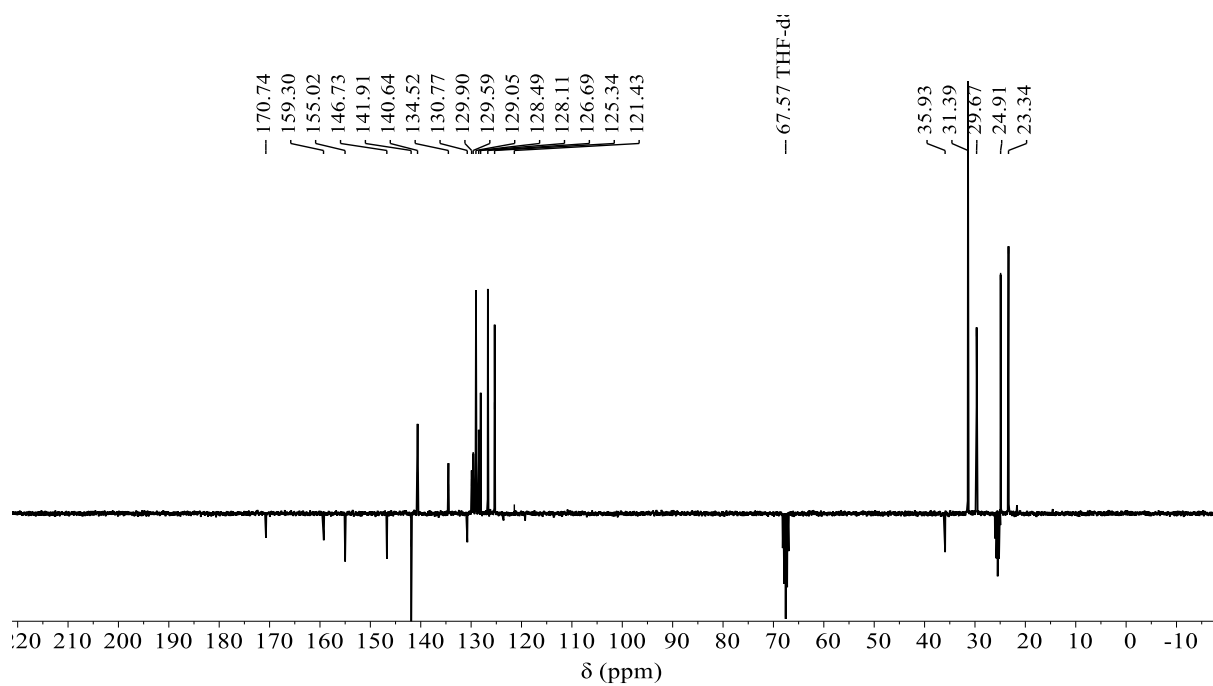


Abbildung 167: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPTQ-NMR-Spektrum von **21** (THF- d_8 , 76 MHz).

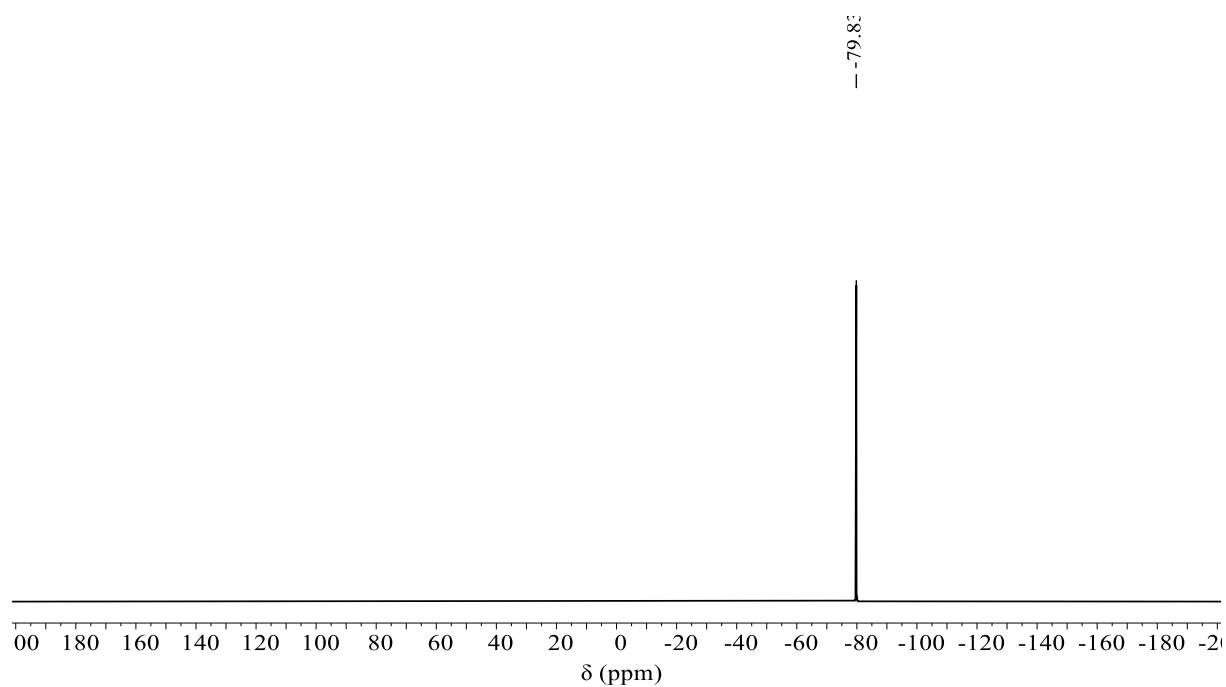


Abbildung 168: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **21** (THF- d_8 , 565 MHz).

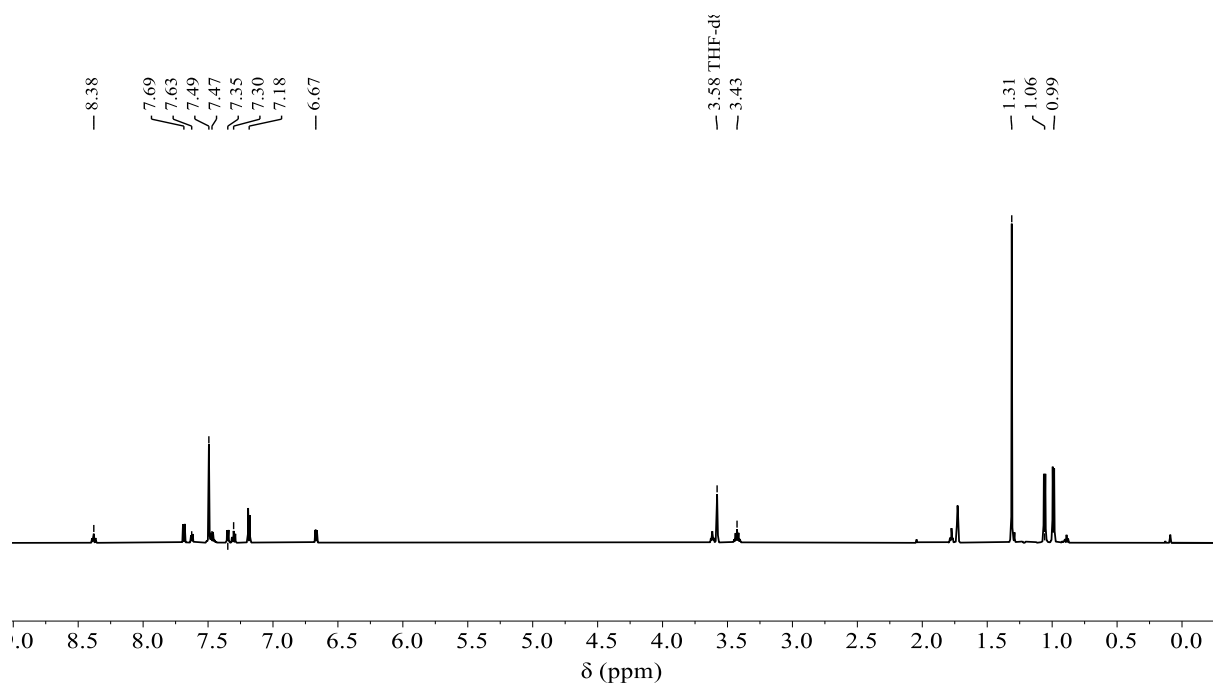


Abbildung 169: ^1H -NMR-Spektrum von **22** (THF- d_8 , 600 MHz).

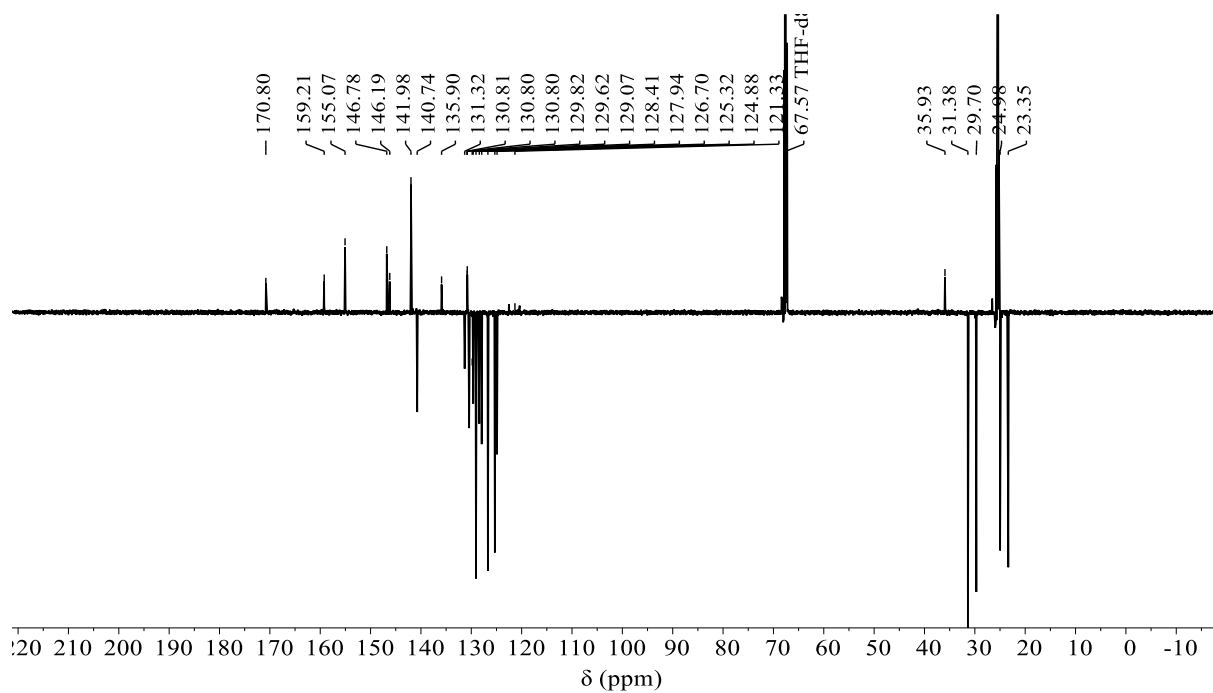


Abbildung 170: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPTQ-NMR-Spektrum von **22** (THF- d_8 , 151 MHz).

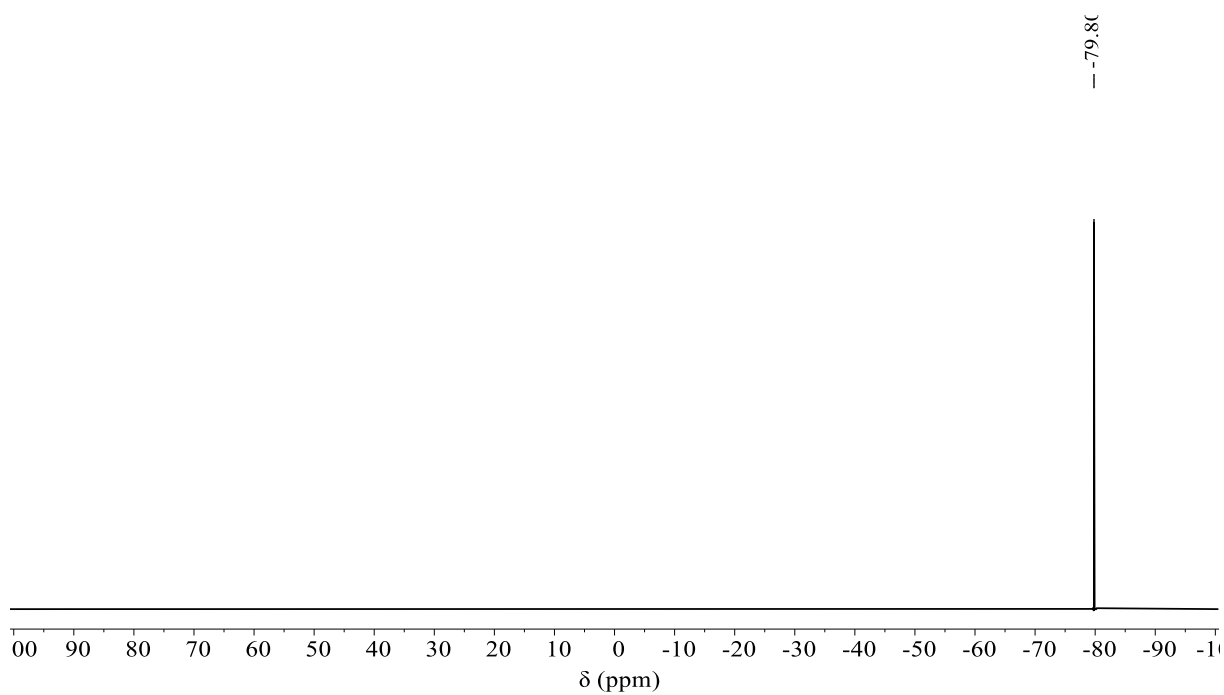


Abbildung 171: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **22** (THF-*d*₈, 565 MHz).

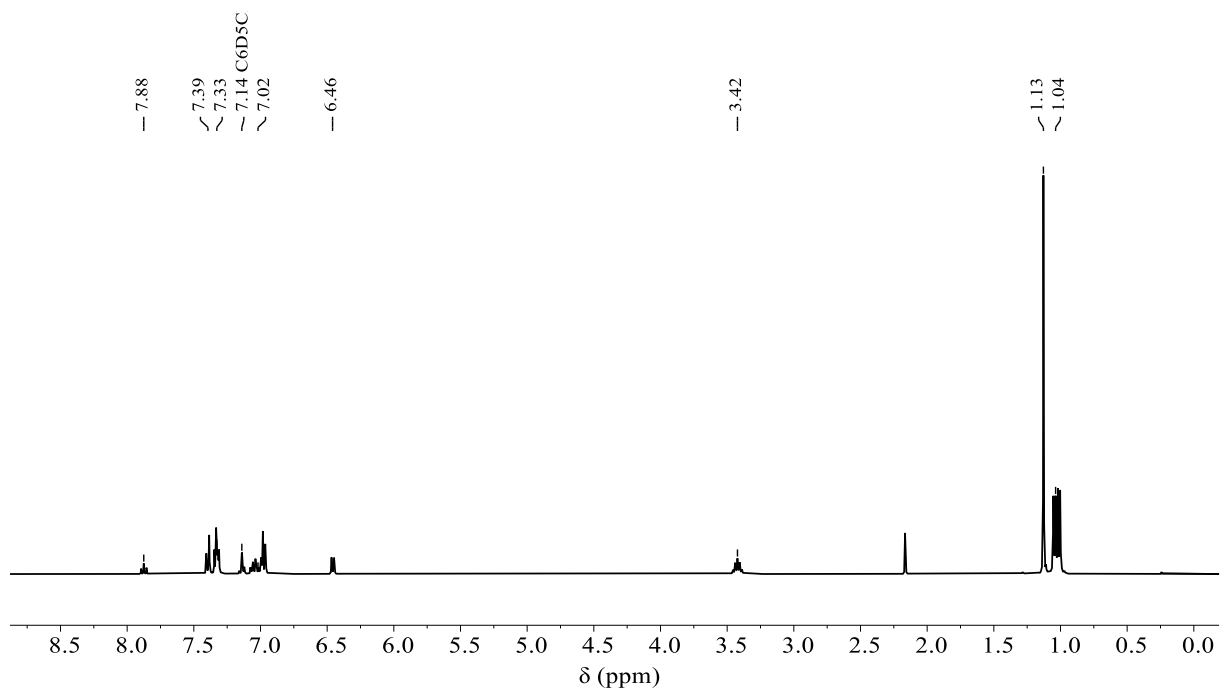


Abbildung 172: ^1H -NMR-Spektrum von **23** (Chlorobenzol-*d*₅, 600 MHz).

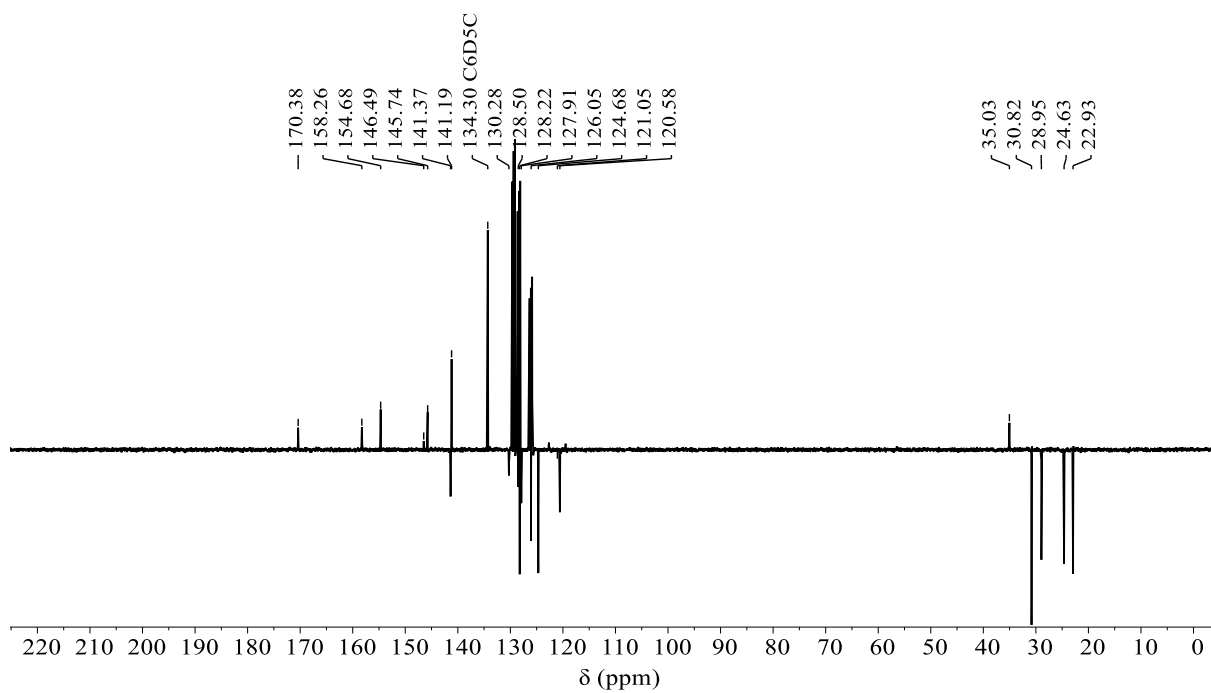


Abbildung 173: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPTQ-NMR-Spektrum von **23** (Chlorbenzol- d_5 , 151 MHz).

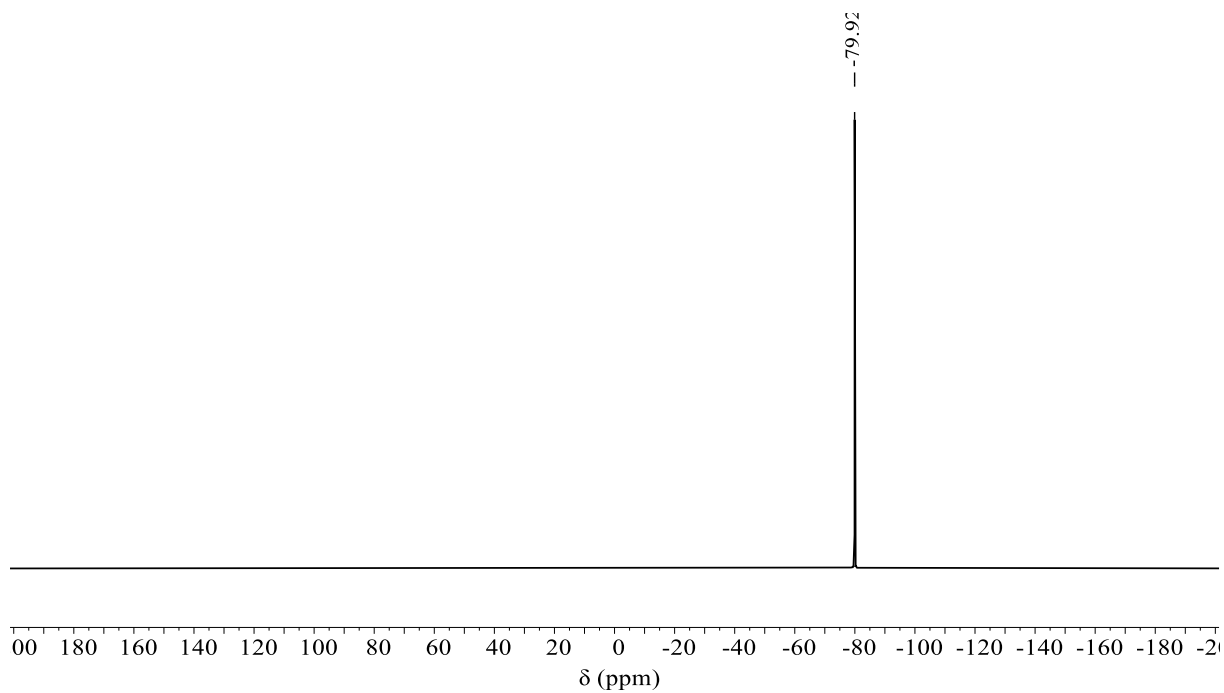


Abbildung 174: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **23** (Chlorbenzol- d_5 , 565 MHz).

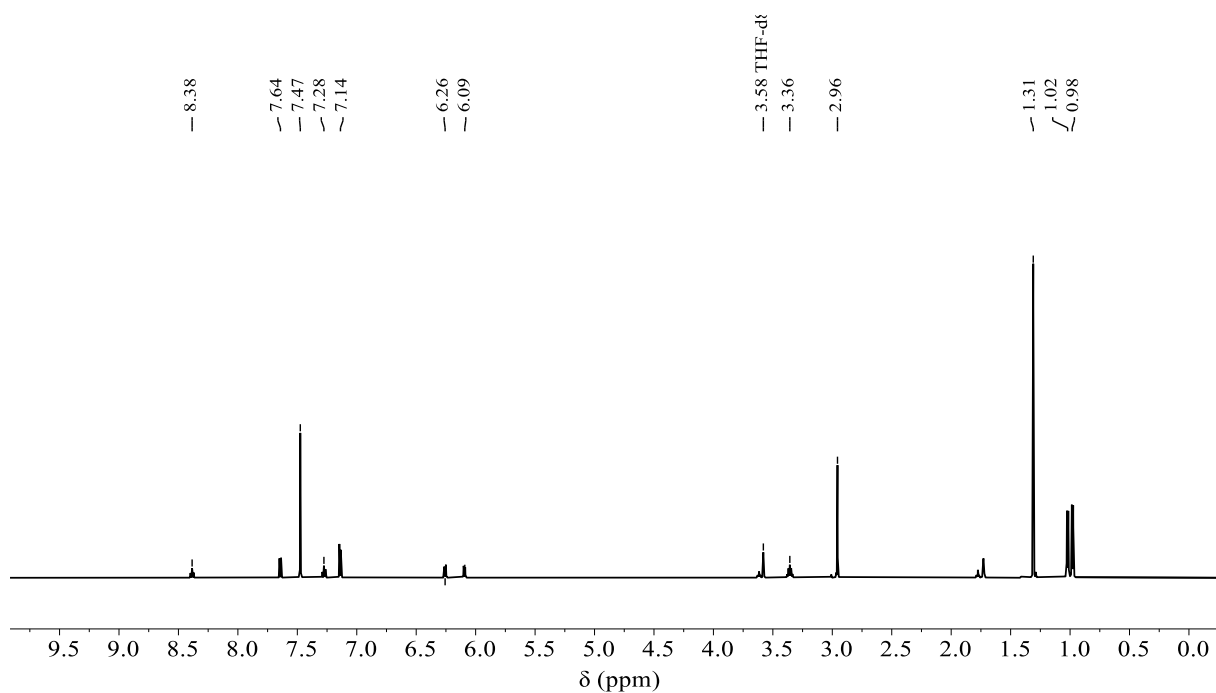


Abbildung 175: ^1H -NMR-Spektrum von **24** (THF- d_8 , 600 MHz).

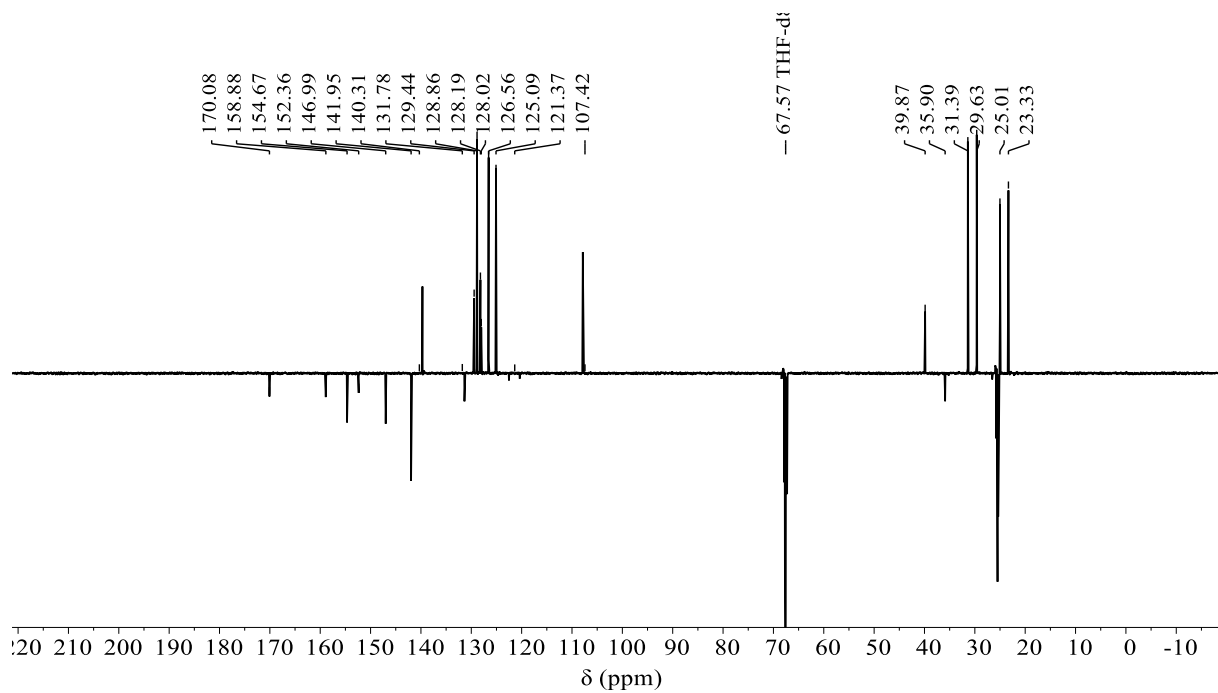


Abbildung 176: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPTQ-NMR-Spektrum von **24** (THF- d_8 , 151 MHz).

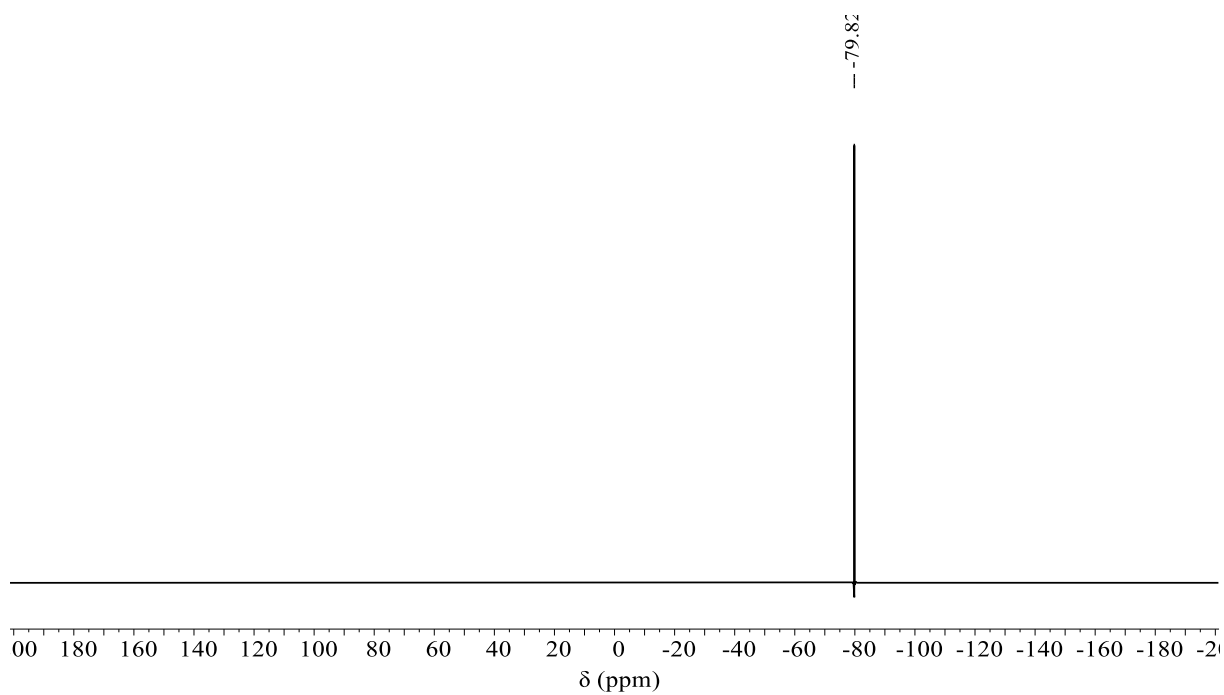


Abbildung 177: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **24** (THF-*d*₈, 565 MHz).

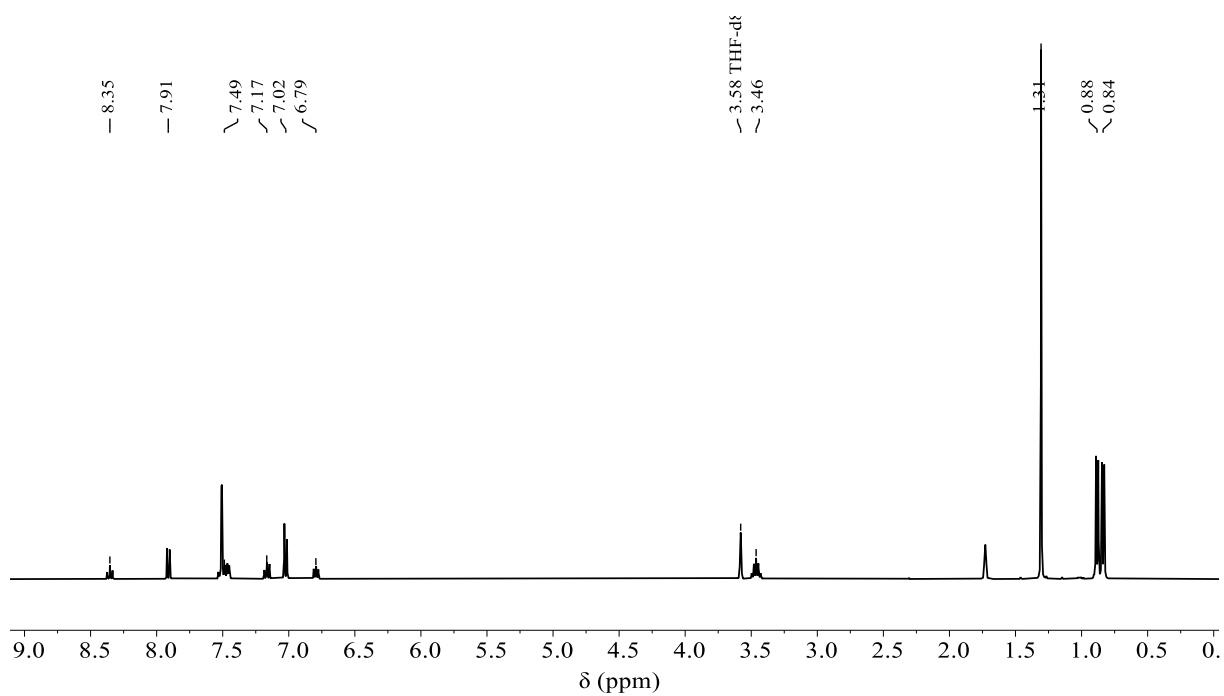


Abbildung 178: ^1H -NMR-Spektrum von **25** (THF-*d*₈, 600 MHz).

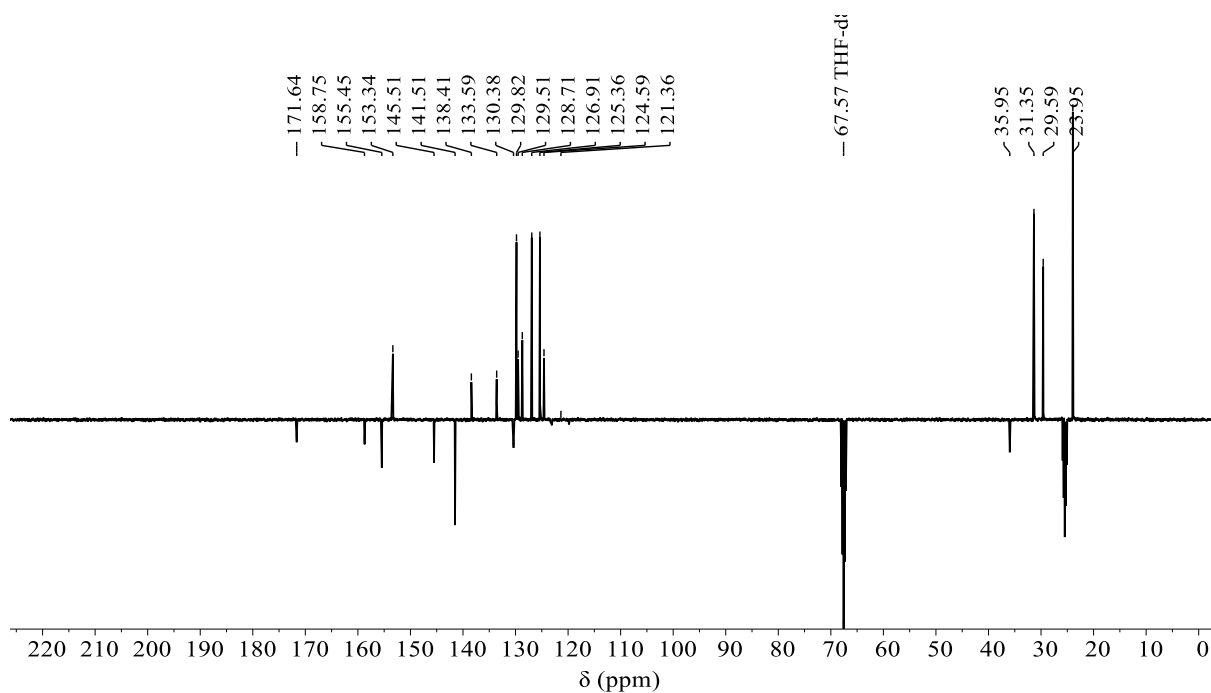


Abbildung 179: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPTQ-NMR-Spektrum von **25** (THF- d_8 , 151 MHz).

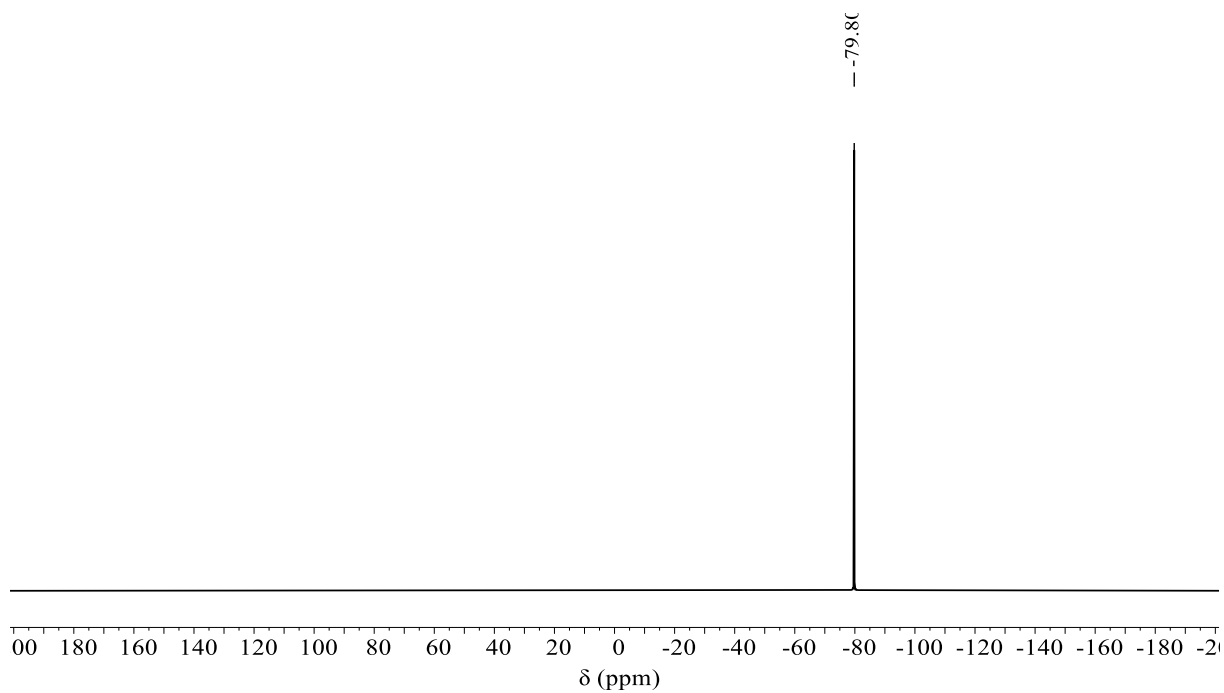


Abbildung 180: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **25** (THF- d_8 , 565 MHz).

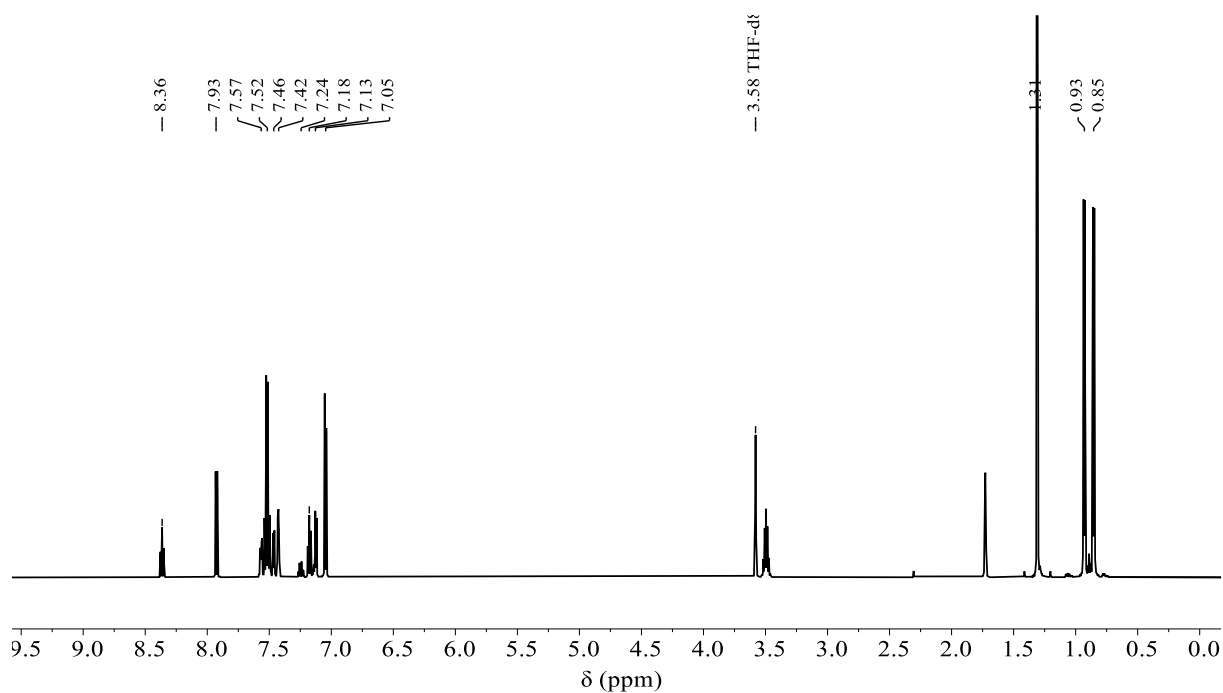


Abbildung 181: ^1H -NMR-Spektrum von **26** (THF- d_8 , 600 MHz).

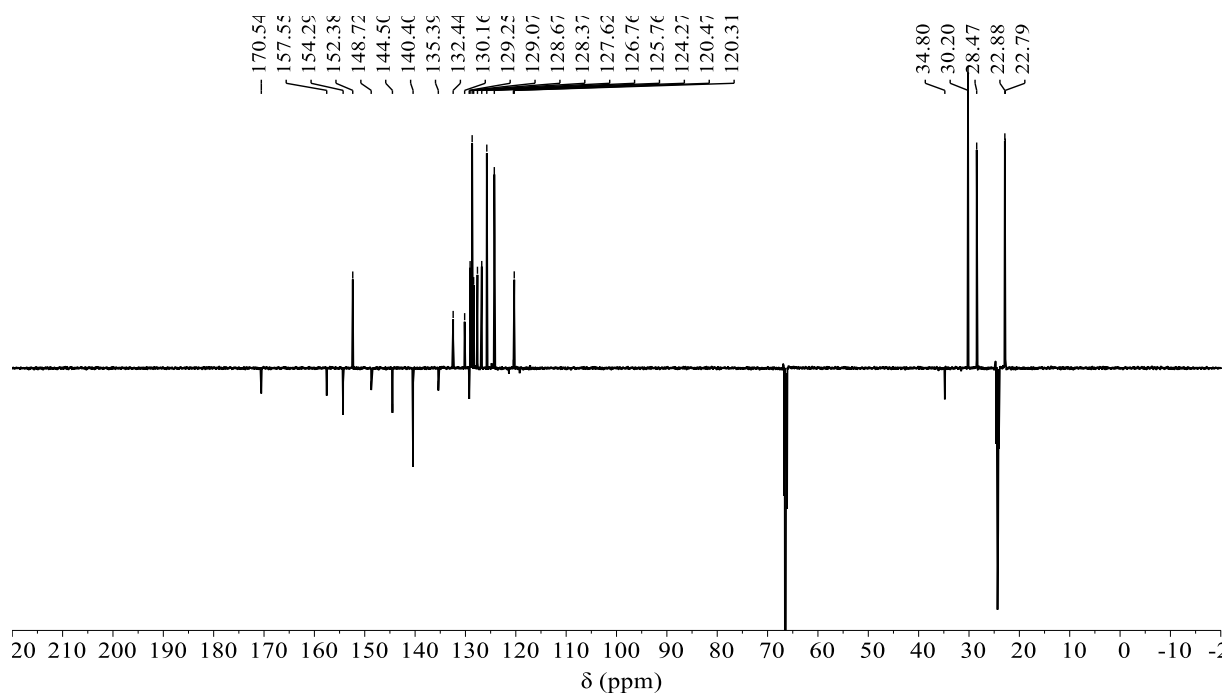


Abbildung 182: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPTQ-NMR-Spektrum von **26** (THF- d_8 , 151 MHz).

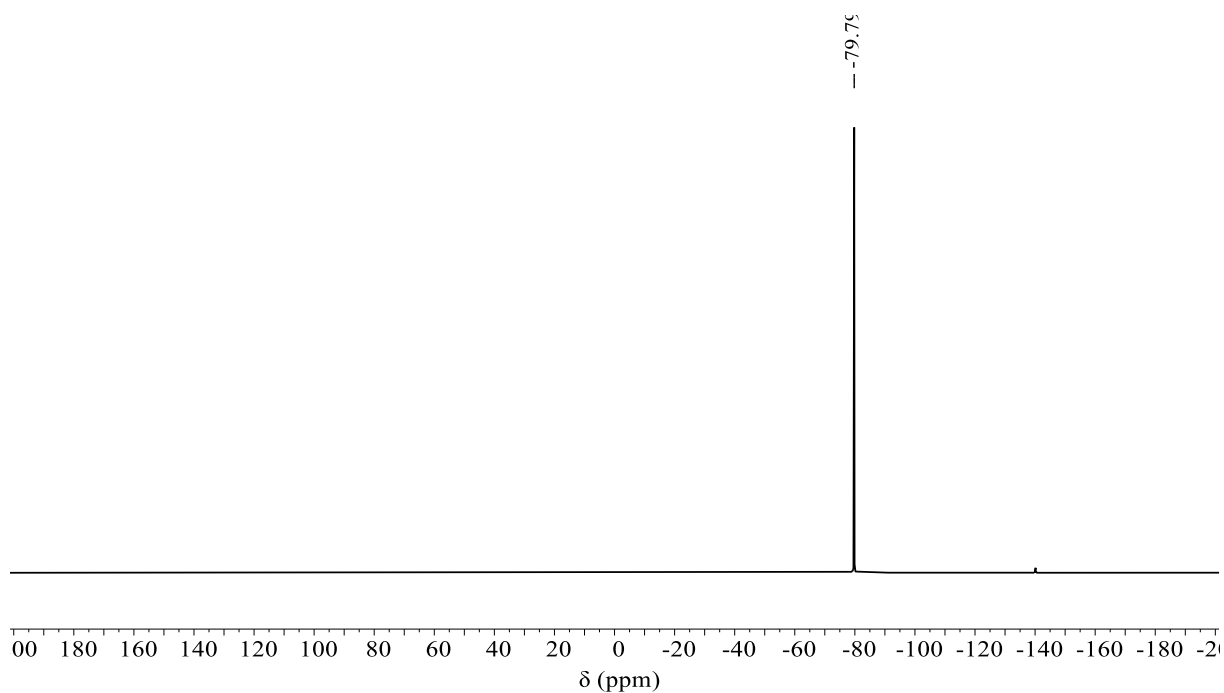


Abbildung 183: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **26** (THF- d_8 , 565 MHz).

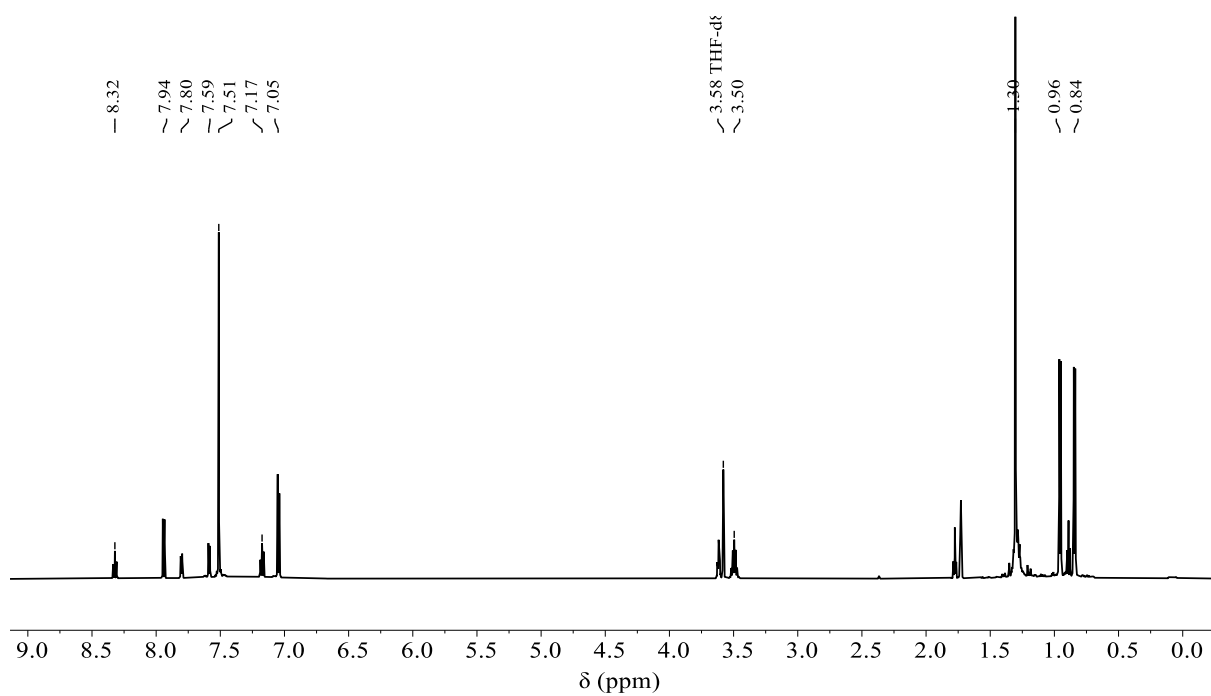


Abbildung 184: ^1H -NMR-Spektrum von **27** (THF- d_8 , 600 MHz).

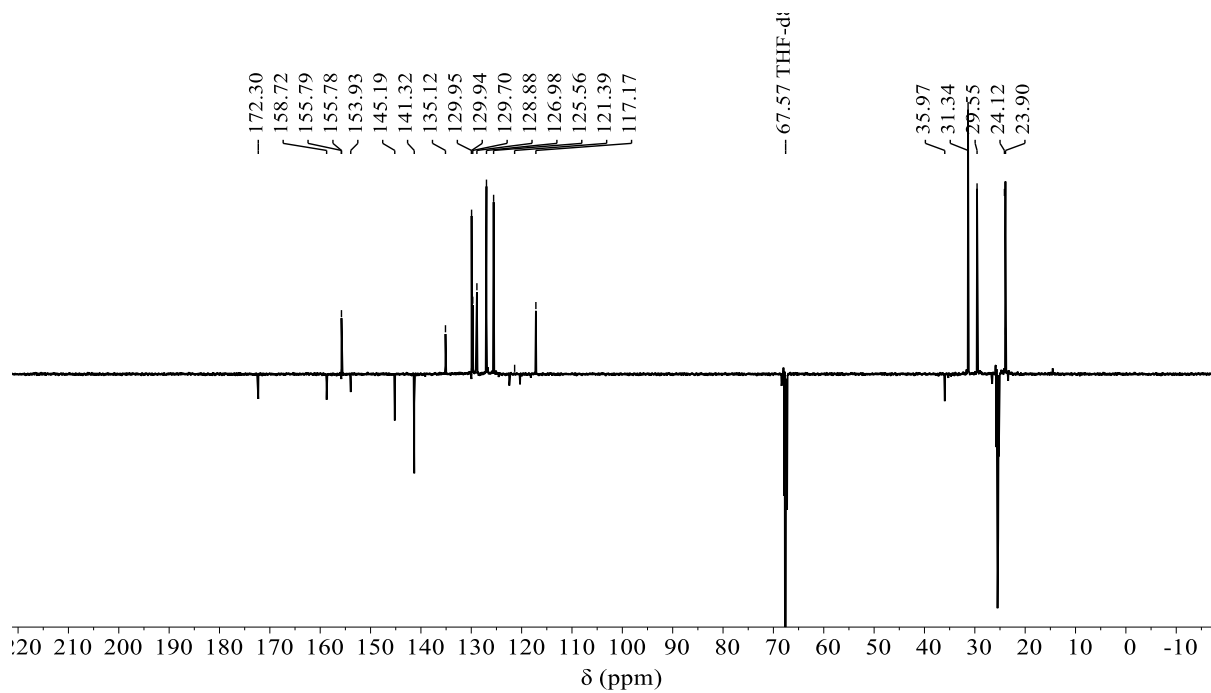


Abbildung 185: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPTQ-NMR-Spektrum von **27** (THF- d_8 , 151 MHz).

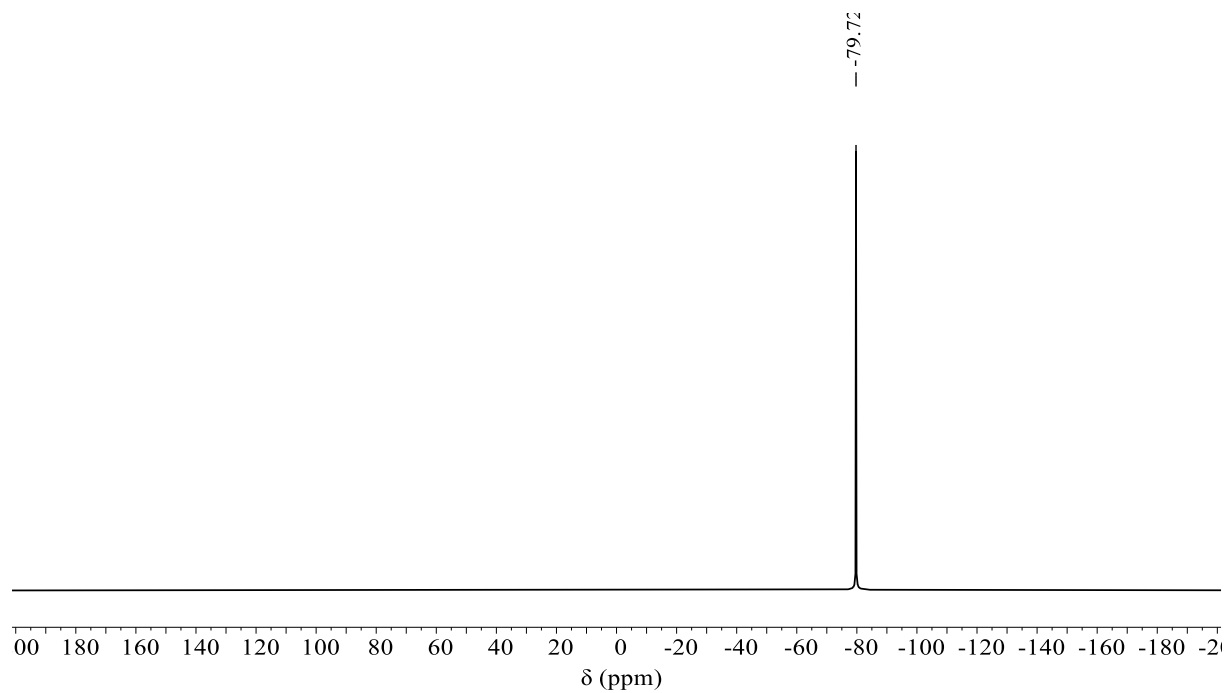


Abbildung 186: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **27** (THF- d_8 , 565 MHz).

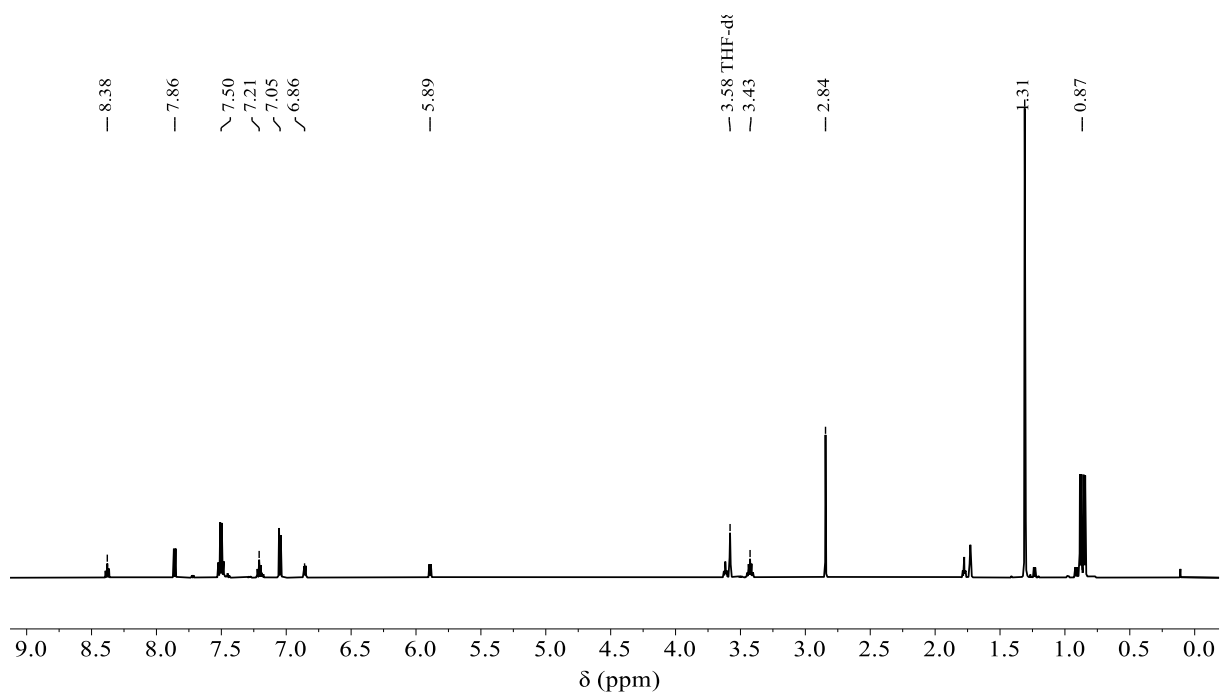


Abbildung 187: ¹H-NMR-Spektrum von **28** (THF-*d*₈, 600 MHz).

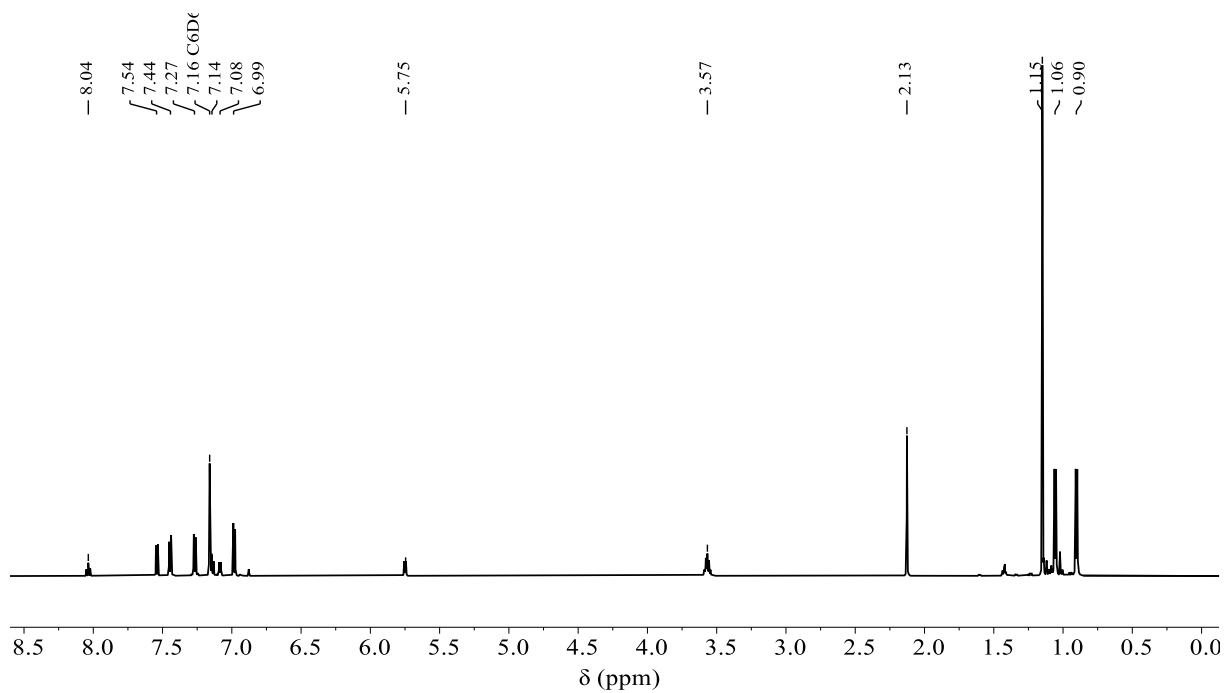


Abbildung 188: ¹H-NMR-Spektrum von **28** (Benzol-*d*₆, 600 MHz).

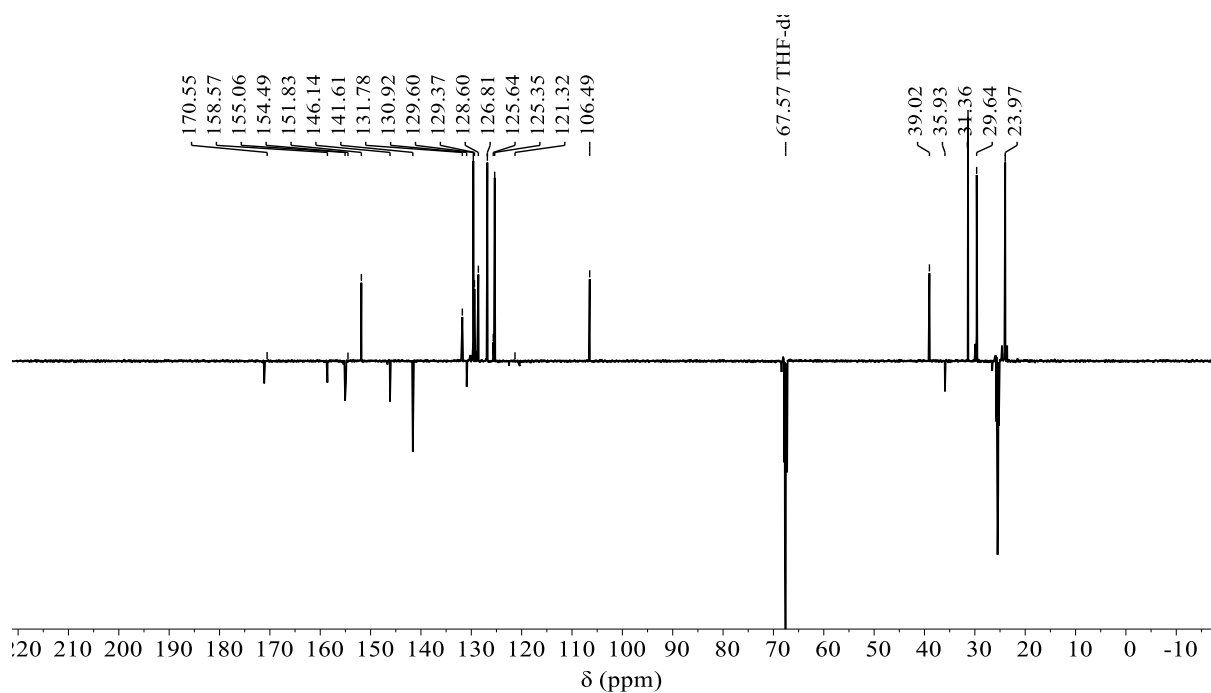


Abbildung 189: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPTQ-NMR-Spektrum von **28** (THF- d_8 , 151 MHz).

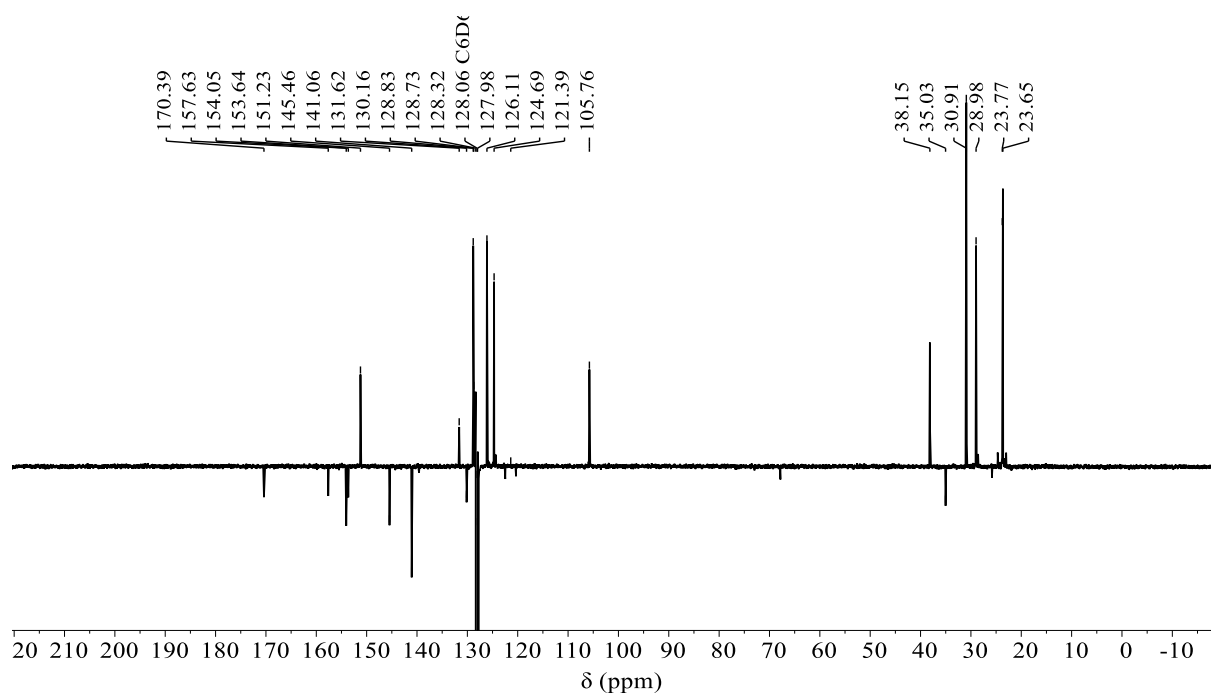


Abbildung 190: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPTQ-NMR-Spektrum von **28** (Benzol- d_6 , 151 MHz).

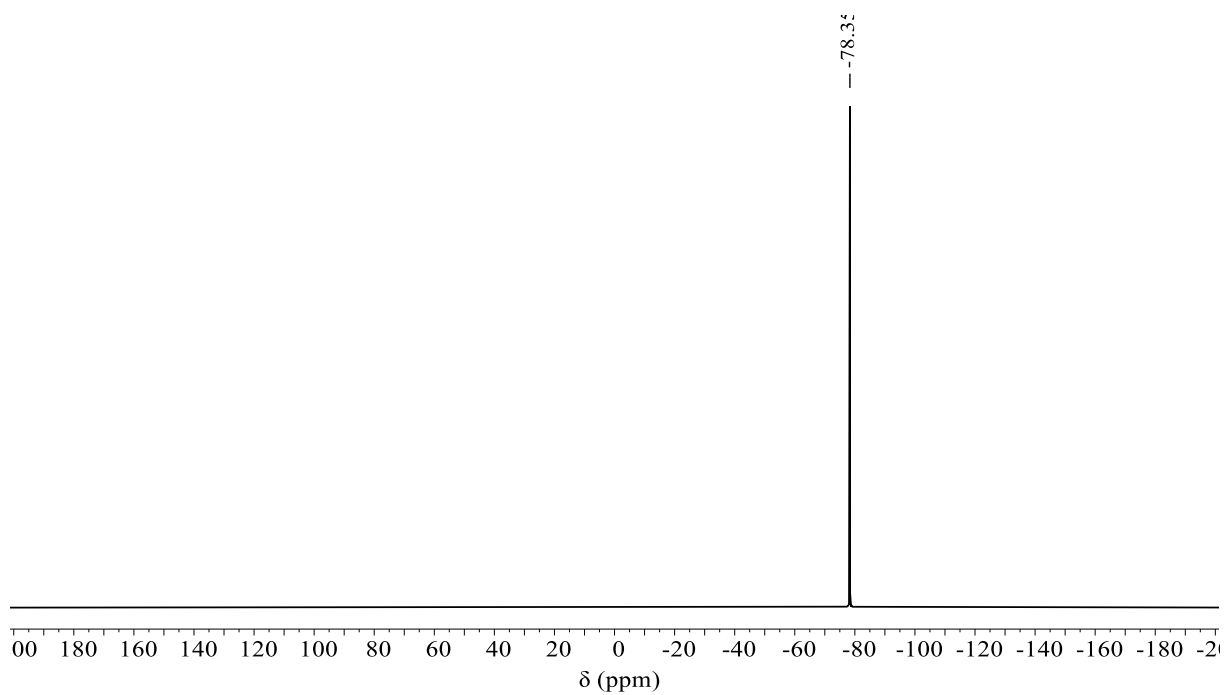


Abbildung 191: ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum von **28** (Benzol-*d*₆, 565 MHz).

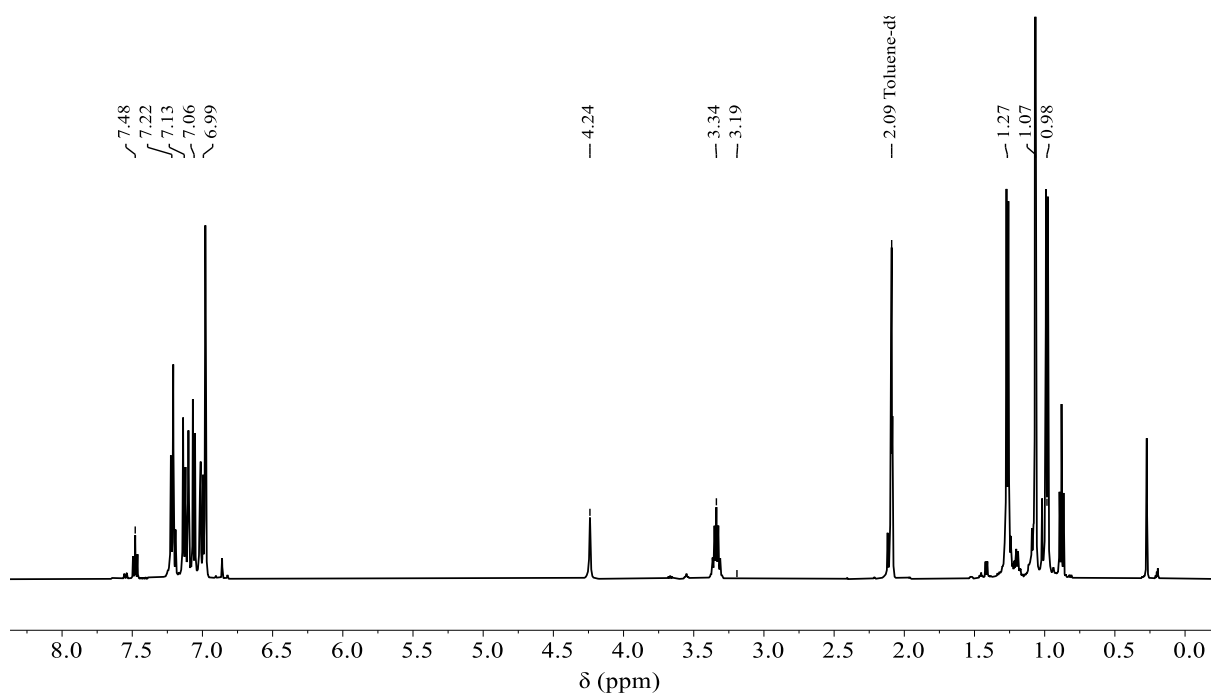


Abbildung 192: ¹H-NMR-Spektrum von **29** (Toluol-*d*₈, 500 MHz).

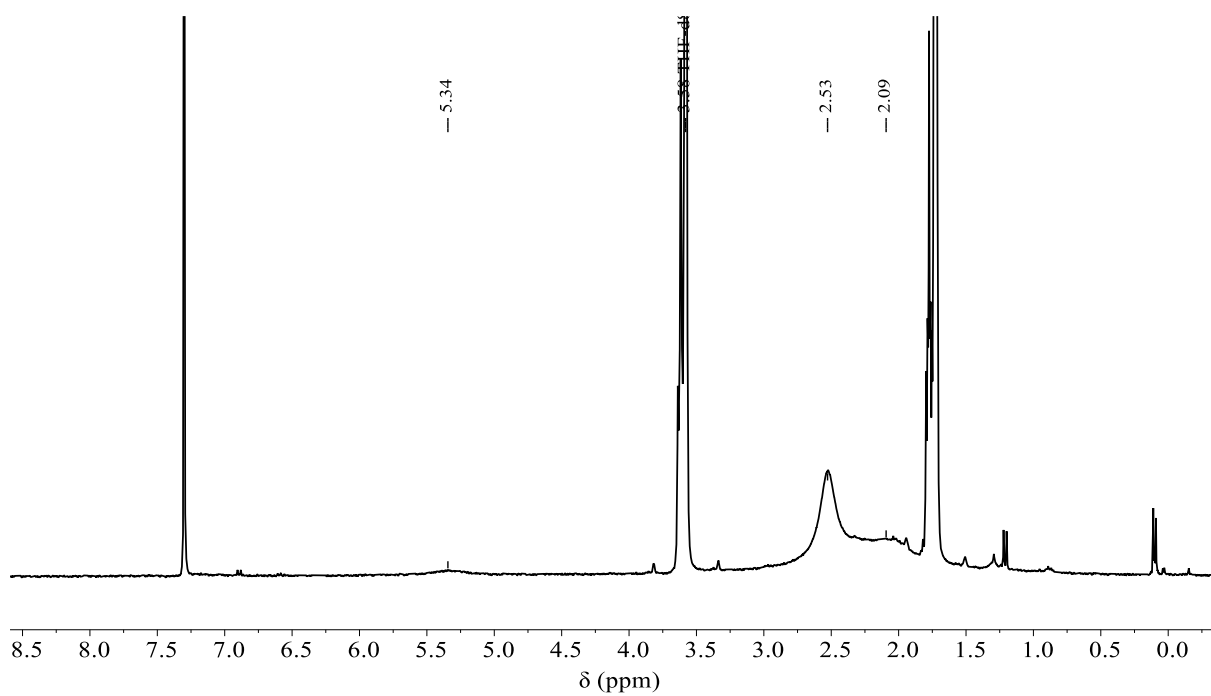


Abbildung 193: ¹H-NMR-Spektrum von **30** (THF-*d*₈, 300 MHz).

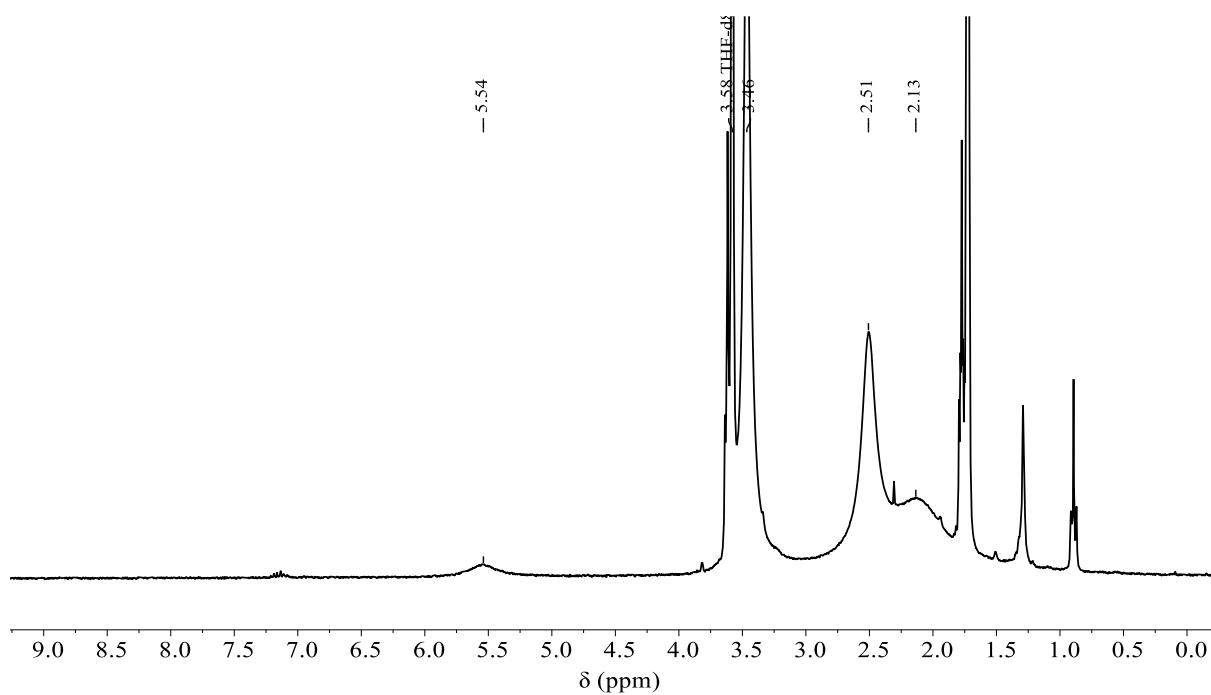


Abbildung 194: ¹H-NMR-Spektrum von **31** (THF-*d*₈, 300 MHz).

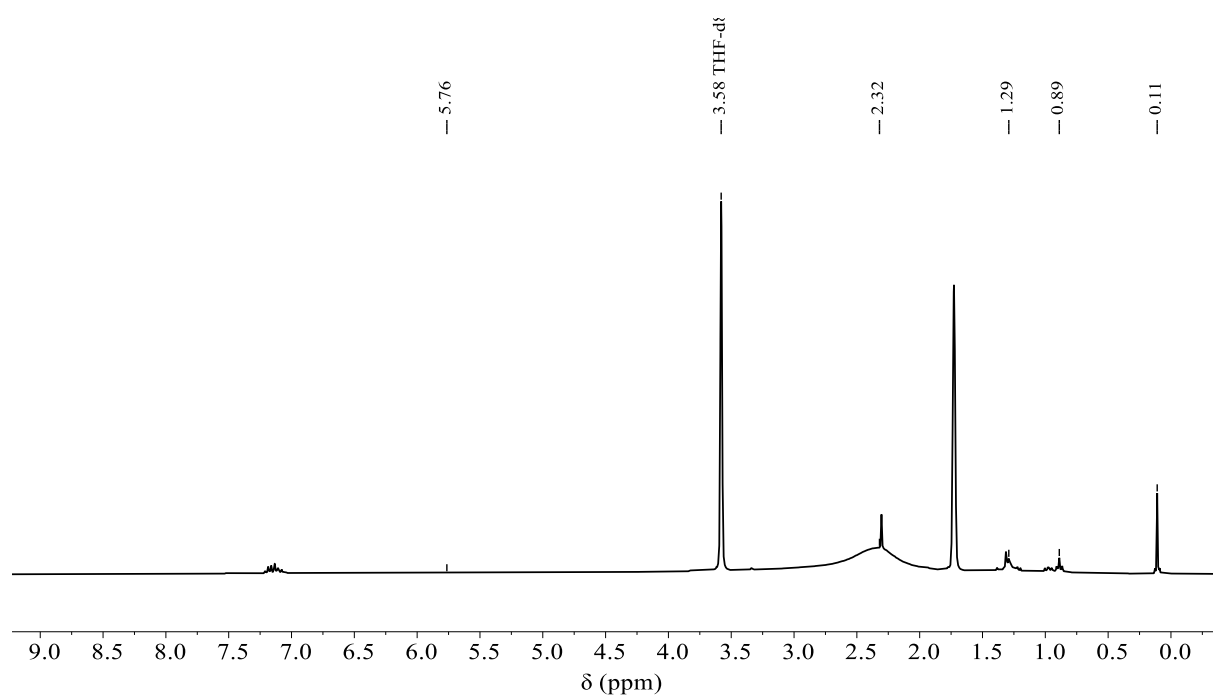


Abbildung 195: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **32** ($\text{THF-}d_8$, 300 MHz).

8.4 IR- und Raman-Spektren

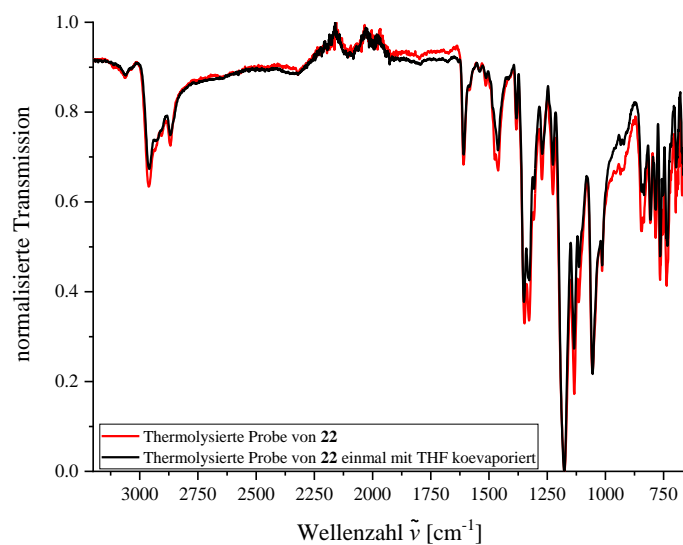


Abbildung 196: IR-Spektren vor und nach der Coevaporation von THF einer thermolysierten Probe von **22**.

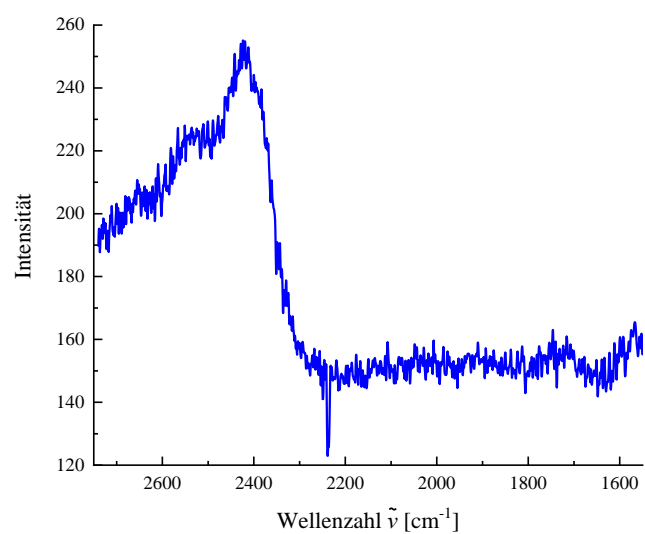


Abbildung 197: Raman-Spektrum zwischen 1500 cm⁻¹ und 2700 cm⁻¹ von **20**.

8.5 UV/Vis/NIR-Spektren

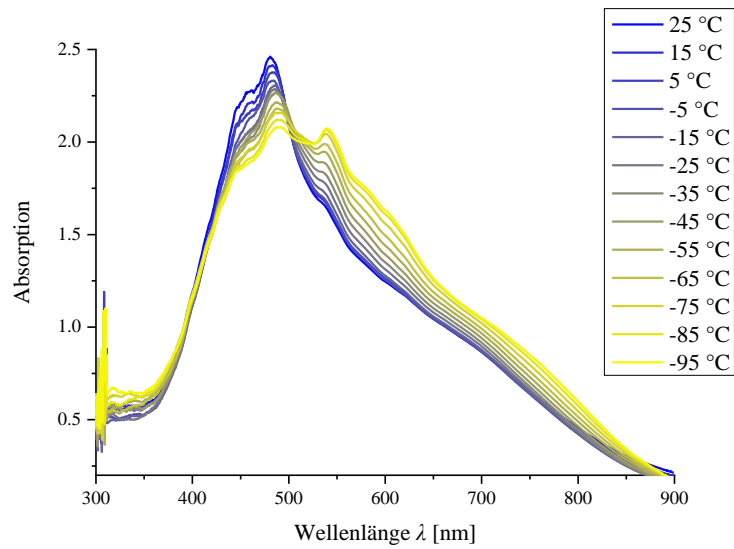


Abbildung 198: vT UV/Vis-Spektren von Komplex 2 in DCM.

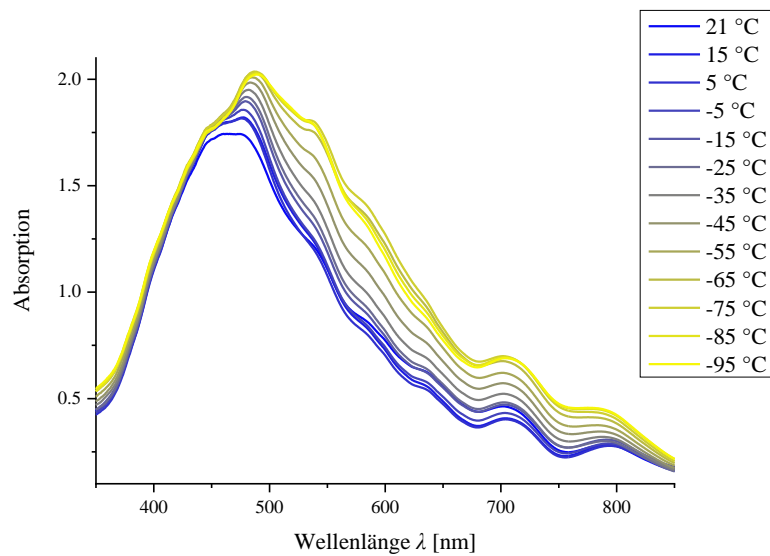


Abbildung 199: vT UV/Vis-Spektren von Komplex 2 in Aceton.

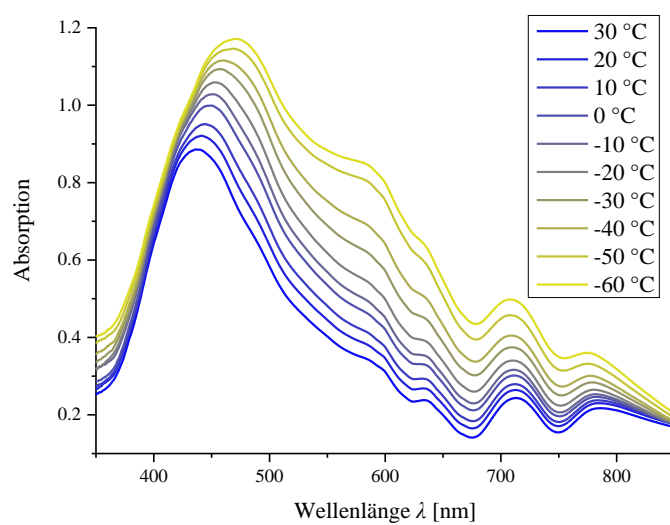


Abbildung 200: vT UV/Vis-Spektren von Komplex 2 in DMF.

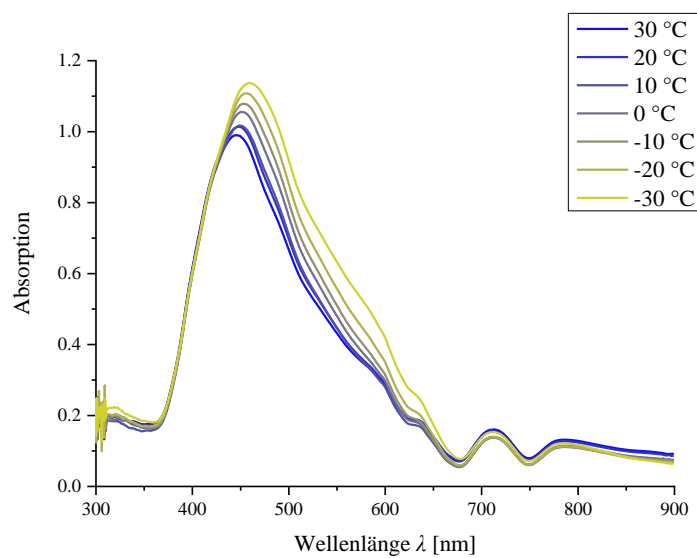


Abbildung 201: vT UV/Vis-Spektren von Komplex 2 in Nitromethan.

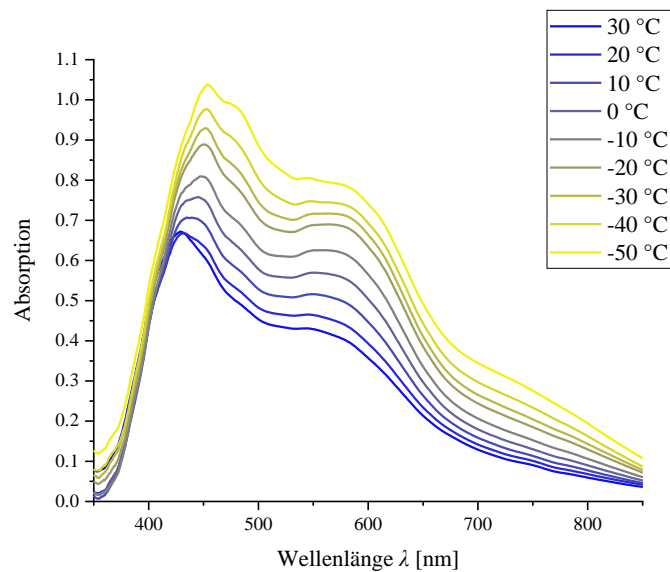


Abbildung 202: vT UV/Vis-Spektren von Komplex 2 in Acetonitril.

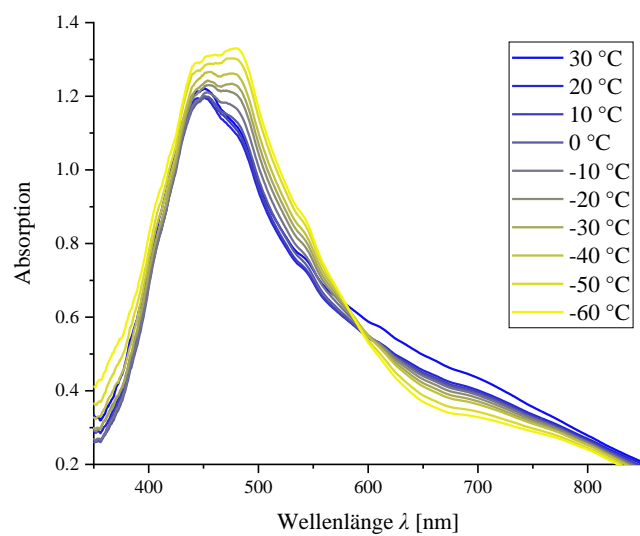


Abbildung 203: vT UV/Vis-Spektren von Komplex 2 in Chloroform.

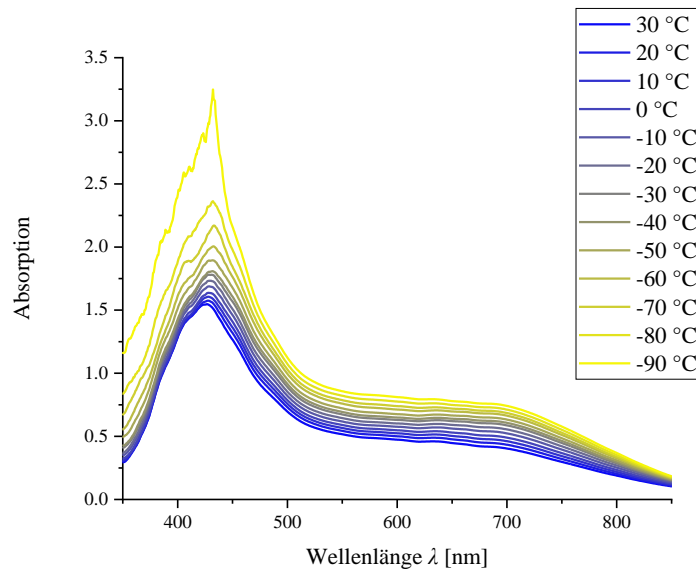


Abbildung 204: vT UV/Vis-Spektren von Komplex 2 in THF.

8.6 Cyclovoltammogramme

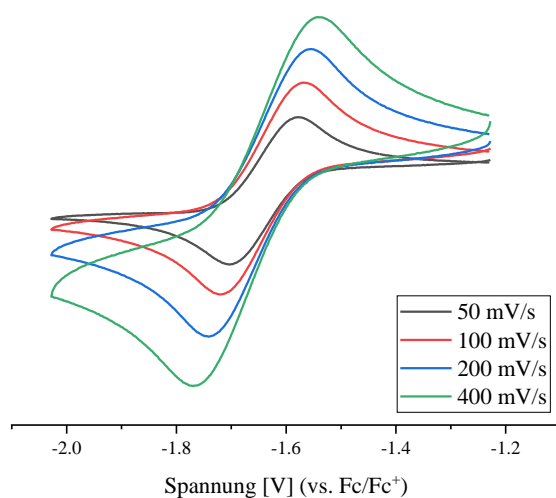


Abbildung 205: Erste Reduktionswelle von Komplex **15** bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten v in einer 0.1 M NBu₄PF₆-THF-Lösung referenziert gegen Fc/Fc⁺ (**15**: 0.01 mol·L⁻¹).

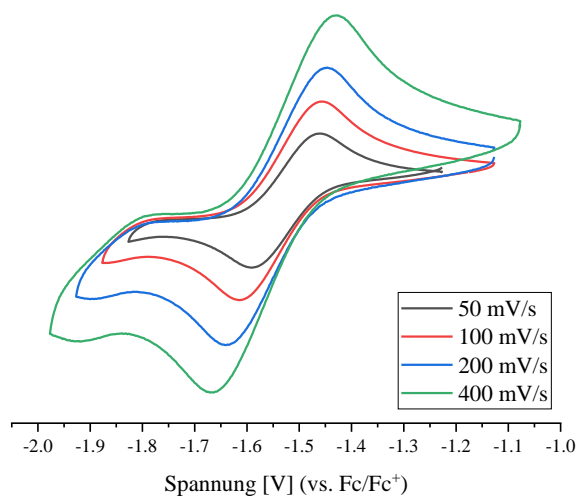


Abbildung 206: Erste Reduktionswelle von Komplex **16** bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten v in einer 0.1 M NBu₄PF₆-THF-Lösung referenziert gegen Fc/Fc⁺ (**16**: 0.01 mol·L⁻¹).

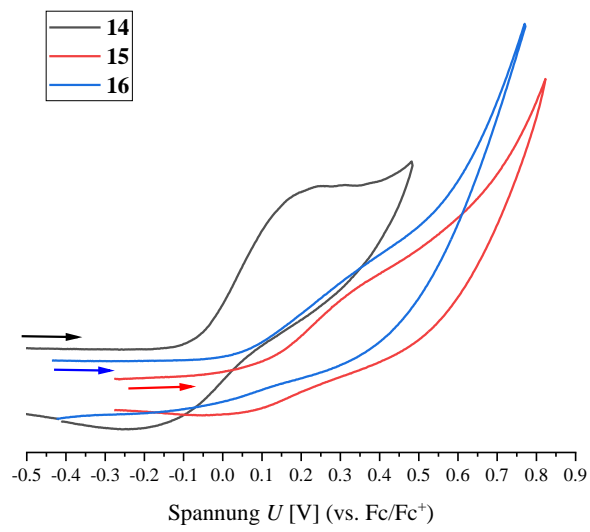














Abbildung 207: Oxidationswellen der Chlorido-Komplexe **14** – **16** in einer 0.1 M NBu₄PF₆-THF-Lösung referenziert gegen Fc/Fc⁺ (Arbeitselektrode: *glassy carbon*, **14**: 0.02 mol·L⁻¹, **15**: 0.01 mol·L⁻¹, **16**: 0.01 mol·L⁻¹).


























8.7 Gefahrstoffe

Tabelle 41: Verwendete Chemikalien mit H- und P-Sätzen sowie Gefahrenpiktogrammen.

Substanzname	H- und P-Sätze	Gefahrenpiktogramm
[1,1'-Bis-(diphenylphosphino)-ferrocen]-dichloropalladium(II) Pd(dppf)Cl ₂	H: 302+312+332, 315, 319, 335 P: 261, 280, 301+312+330, 305+351+338	
1-Brom-2-iodbenzol	H: 319, 315, 335 P: 261, 302+352, 280, 305+351+338	
1,2-Dibrom-4,5-dimethylbenzol	H: 315, 319, 335, 413 P: 261, 305+351+338	
1,2-Dibrombenzol	H: 315, 319, 335, 411 P: 273, 280, 332+313, 337, 313	
1,8-Diiodnaphthalin	H: 302, 410 P: 273, 501	
2,6-Diacetylpyridin	H: 315, 319, 335 P: 261, 264, 271, 280, 302+352, 304+340, 305+351+338, 312, 321, 332+313, 337+313, 362, 403+233, 405, 501	
2,6-Diisopropylanilin	H: 319, 412 P: 264, 273, 305+351+338+337+313, 5051	
1-Brom-4-(trifluormethyl)benzol	H: 226, 315, 319, 335 P: 302+352, 305+351+338	
4,4'-Bis(tert-butyl)-2,2'-bipyridin	H: 315, 319, 335 P: 261, 305+351+338, 280	
4-Bromanisol	H: 302, 315 P: 302+352	
4-Brombenzotrinitril	H: 302+312, 319, 412 P: 273, 302+352, 305+351+338	
4-Bromo-N,N-dimethylanilin	H: 302+312+332, 315, 319 P: 280, 301+312+330, 301+352+312, 304+340+312, 305+351+338	
Aceton	H: 225, 319, 336 EUH066 P: 210, 240, 305+351+338, 403+233	
Acetonitril	H: 225, 302+312+332, 319 P: 210, 240, 302+352, 305+351+338, 403+233	

Anthracen	H: 315, 410 P: 273, 280, 302+352, 332+313, 501	
Benzol	H: 225, 304, 315, 319, 340, 350, 372, 412 P: 201, 210, 280, 308+378, 403+235	
Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) (Pd ₂ dba ₃)	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008	
Brombenzol	H: 226, 315, 411 P: 210, 280, 302+P352, 362, 273	
Bis(pinacolato)diboron	H: 315, 319, 335 P: 261, 280, 304+340	
Celite	H: 373	
Chloroform	H: 302, 331, 315, 319, 351, 361d, 336, 372 P: 261, 281, 305+351+338, 311	
Cyclohexadien	H: 225, 335 P: 210, 261, 303+361+353, 304+340, 312, 403+233	
Di-μ-Chlorido-bis(1,5-cyclooctadien)diiridium(I) [Ir(Cl)COD] ₂	H: 302, 312, 315, 319, 335 P: 261, 264, 270, 271, 280, 301+312, 302+352, 304+340, 305+351+338, 312, 321, 322, 330, 332+313, 337+313, 362, 363, 403+233, 405, 501	
Di-μ-Chlorido-tetrakis(ethen)dirhodium(I) [Rh(C ₂ H ₄) ₂ Cl] ₂	H: 319 P: 305+351+338	
Di-μ-Methoxido-bis(1,5-cyclooctadien)diiridium(I) [Ir(OMe)(1,5-COD)] ₂	H: 315, 319, 335 P: 280, 304+340+312, 305+351+338, 337+313	
Dichlormethan	H: 315, 319, 335, 336, 351, 373 P: 261, 281, 305+351+338	
Diethylether	H: 224, 302, 336 EUH: 019, 066 P: 210, 240, 403+235	

4-Dimethylaminopyridin	H: 301+331, 301, 315, 318, 370, 411 P: 262, 273, 280, 301+310, 302+352+312, 304+351+338	
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	H: 226, 312, 332, 319, 360D P: 201, 210, 302+352, 304+340, 305+351+338, 308+313	
1,4-Dioxan	H: 225, 319, 335, 351 EUH: 019, 066 P: 210, 261, 281, 305+351+338	
Ethanol	H: 225, 319 P: 210, 240, 305+P51+338, 403+233	
Ethylacetat	H: 225, 302, 319, 335, 351 P: 210, 280, 301+312+330, 305+351+338, 370+378, 403+235	
Ferroceniumhexafluorophosphat Cp ₂ FePF ₆	H: 315, 319, 335 P: 261, 305+351+338	
Ferroceniumtetrafluoroborat Cp ₂ FeBF ₄	H: 314 P: 260, 280, 301+330+331, 303+361+353, 305+351+338+310	
Hexan	H: 225, 302, 315, 336, 361f, 373, 411 P: 201, 210, 273, 301+330+331, 302+352, 308+313	
Hexamethylsiloxan	H: 225, 410 P: 210, 233, 240, 273, 403+235	
<i>n</i> -Hexylamin	H: 226, 290, 301+311, 314 P: 210, 280, 301+330+331, 305, 351, 338, 308+310	
Isoropylamin	H: 224, 301+311+331, 314, 335 P: 210, 280, 301+330+331, 303+361+353, 305+351+338, 310	

Methanol	H: 225, 331, 311, 301, 370 P: 210, 233, 280, 302+352, 304+340, 308+310, 403+235	 
		
Methylaminhydrochlorid	H: 302+315+319+335 P: 261, 305+351+338	
Methyl- <i>tert</i> -butylether	H: 225, 315 P: 210, 233, 240, 302+352, 403+235	 
Natriumamalgam (NaHg)	H: 260, 314+331+360D, 372+410 P: 201, 231+232, 260, 308+313, 370+378, 402+404	 
		 
		
Natrium-tetrakis(3,5-bis-(trifluoro-methyl)phenyl)borat Na[BAr ^F ₄]	H: 315, 319, 335 P: 302, 352	
Nitromethan	H: 226, 302+332, 351, 361d P: 210, 308+313	 
		
Neopentylamin	H: 318, 302, 332, 225, 314 P: 210, 260, 301+330+331, 303+361+353, 305+351+338, 310	 
		
4-Nitropyridin- <i>N</i> -oxid	H: 301, 315, 319, 335 P: 301+310+330, 302+352, 305+351+338	
<i>n</i> -Propylamin	H: 225, 290, 302, 311, 331, 314, 335 P: 210, 280, 305+351+338, 310, 301+330+331, 303+361+353	 
		
Pyridin	H: 225, 302, 315, 319 P: 210, 280, 301+312, 303+361+353, 304+340+312, 305+351+338	 
Kaliumcarbonat	H: 315+319+335 P: 302+352, 305+351+338	

Kaliumfluorid	H: 301+311+331 P: 280; 302+352, 304+340, 308+310	
Kaliumgraphit	H: 314, 318 P: 231+232, 280, 305+351+338, 370+378, 422	
Kaliumphosphat	H: 318, 335 P: 280, 304+340+312, 305+351+338	
Kohlenstoffdioxid	H: 280 P: 403	
Kohlenstoffmonoxid	H: 220, 280, 331, 360D, 372 P: 202, 210, 260, 304+340, 308+313, 351, 377, 381, 405, 403	
Kupfer(I)-chlorid	H: 302, 318, 410 P: 264, 273, 280, 305+351+338+310, 391, 501	
<i>n</i> -Pentan	H: 225, 336, 304, 411 EUH066 P: 273, 301+310, 331, 403+235	
Petrolether 50/70	H: 225, 304, 315, 336, 361f, 373, 411 P: 210, 243, 273, 301+330+331, 370+378, 403	
Salzsäure (aq)	H: 290, 314, 335 P: 260, 280, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338	
Sauerstoff	H: 270, 280 P: 244, 220, 370+376, 403	
Tetrahydrofuran	H: 225, 302, 319, 335, 351 EUH019 P: 210, 280, 305+351+338, 370+378, 403+235	
Triphenylphosphin	H: 302, 317, 318, 372 P: 260, 280, 301+312, 302+352, 305+351+338, 314	

para-Toluolsulfonsäure

H: 290, 314, 335

P: 303+361+353, 304+340+310,
305+351+338



Wasserstoff

H: 220, 280

P: 210, 377, 381, 403



Zinkchlorid

H: 302, 314, 410

P: 273, 280, 301+330+331, 305+351+338,
308+310



9 Danksagung

Zuerst möchte Prof. Dr. Peter Burger für die Überlassung dieses Themas danken und für die Möglichkeit so eigenständig zu arbeiten. Zudem möchte ich mich für die Durchführung der *state of the art* computerchemischen Berechnungen bedanken.

Prof. Dr. Michael Steiger danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ein weiterer Dank gilt den ehemaligen und den aktuellen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Burger für die gute Zeit, insbesondere Carl, Thomas, Max und Wiebke für die vielen produktiven und lehrreichen Diskussionen über Chemie und andere Sachverhalte. Außerdem gilt mein Dank Sabine Kuyateh, welche mich stets bei der Synthese von Verbindungen und der Betreuung von Studierenden unterstützt hat.

Zudem möchte ich den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Serviceabteilungen für die vielen Messungen danken. Besonders danke ich hierbei Dr. Thomas Hackl und Claudia Wontorra für die Hilfe bezüglich meiner NMR-spektroskopischen Fragen und Wünschen für Sondermessungen, Isabelle Nevoigt für die Messungen meiner Einkristalle, Maria Riedner und ihren Mitarbeiterinnen für die massenspektrometrischen Untersuchungen meiner Proben und Uta Sazama sowie Susanne Grieser für die Durchführung der Thermoanalysen.

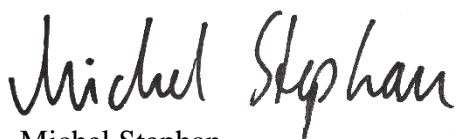
Allen meinen Praktikanten danke ich für die Unterstützung im Labor und ihr Interesse für meine Arbeit. Besonders möchte ich hier Constanze, Eric, Georgij, und Aleksander danken, die mir eine große Hilfe waren und mich in dieser Zeit durch ihr Interesse für meine Arbeit motiviert haben.

Zuletzt gilt mein besonderer Dank meiner Freunde und meiner Familie, hier im Besonderen bei meiner Frau Teresa, die mich bei dieser Arbeit immer und zu jedem Zeitpunkt unterstützt hat. Weiter möchte ich Dave und Nils danken, die mich die letzten Jahre immer unterstützt haben und die es geschafft haben, auch nach schweren Zeiten, mich zum Lachen zu bringen.

10 Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, den 08.02.2024

A handwritten signature in black ink that reads "Michel Stephan". The script is cursive and fluid.

Michel Stephan