

Dinukleare Zink- und Rhodium- PDI-Komplexe:

Einfluss der elektronischen Struktur auf spektroskopische Eigenschaften und deren Reaktivität

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der

Universität Hamburg

vorgelegt von Wiebke Dammann aus Celle

Hamburg 2020

Diese Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2015 bis Februar 2020 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

Tag der Disputation: 8. Mai 2020

Mitglieder der Prüfungskommission:

Prof. Dr. Peter Burger

Prof. Dr. Alf Mews

Dr. Thomas Hackl

Veröffentlichung:

W. Dammann, T. Buban, C. Schiller, P. Burger *Dalton Trans.* **2018**, 47, 12105-12117.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Abstract	3
3	Einleitung	5
3.1	Dinukleare Metallkomplexe	5
3.2	<i>Mixed-Valence</i> Komplexe	7
3.3	Reduktion von PDI-Komplexen.....	11
4	Aufgabenstellung.....	15
5	Synthese der Ligandensysteme	17
5.1	Darstellung von Liganden mit zwei Koordinationstaschen (Syntheseweg 1) 20	
5.2	Darstellung von Liganden mit zwei Koordinationstaschen (Syntheseweg 2) 25	
5.2.1	Synthese und Charakterisierung naphthylverbrückter Liganden	25
5.2.2	Synthese und Charakterisierung phenylverbrückter Liganden	30
5.3	Funktionalisierung des Liganden an der Methylimin-Einheit	32
5.4	Variation der Substituenten in para-Position.....	34
5.5	Synthese eines Liganden für die Darstellung heterobimetallischer PDI-Komplexe.....	36
6	Untersuchung von Zink-PDI-Komplexen	39
6.1	Darstellung mononuklearer Zink-Dichlorido-Komplexe	39
6.2	Reduktion mononuklearer Zink-PDI-Komplexe.....	43
6.2.1	Verwendung von Kaliumgraphit als Reduktionsmittel	43
6.2.2	Verwendung von Decamethylcobaltocen als Reduktionsmittel.....	50
6.3	Versuch zur Darstellung heteronuklearer PDI-Komplexe.....	57
6.4	Darstellung dinuklearer Zink-PDI-Komplexe	60
6.4.1	Darstellung phenylverbrückter Zink-PDI-Komplexe.....	60
6.4.2	Darstellung naphthylverbrückter Zink-PDI-Komplexe	69
6.5	Reduktion phenylverbrückter Zink-PDI-Komplexe	71

6.5.1	Reduktion mit Kaliumgraphit	73
6.5.2	Reduktion mit Decamethylcobaltocen	79
6.6	Reduktion naphthylverbrückter Zink-PDI-Komplexe.....	81
6.6.1	Reduktion mit Kaliumgraphit	81
6.6.2	Reduktion mit Decamethylcobaltocen	90
6.7	Reaktivität der paramagnetischen Zink-Komplexe.....	92
6.7.1	Untersuchung der Reaktivität des Komplexes mit Methylenchlorid.....	92
6.7.2	Untersuchung der Reaktivität gegenüber Oxidationsmitteln.....	93
6.8	Vergleich dinuklearer reduzierter Zink-Komplexe	96
7	Untersuchung dinuklearer Rhodium-PDI-Komplexe.....	98
7.1	Darstellung dinuklearer Rhodium(I)-Chlorido-Komplexe.....	98
7.2	Darstellung mononuklearer Rhodium-Chlorido-Komplexe	104
7.3	Oxidative Addition an Rhodium(I)-Chlorido-Komplexe.....	107
7.3.1	Oxidative Addition von Dichlormethan.....	108
7.3.2	Oxidative Addition von Disauerstoff.....	116
7.4	Darstellung von Rhodium-Distickstoff-Komplexen und Untersuchung der Reaktivität.....	124
7.4.1	Reaktivität des Komplexes $[18-RhN_2]$ gegenüber Gasen	135
8	Experimenteller Teil	150
8.1	Allgemeines.....	150
8.2	Analytische Methoden	150
8.3	Synthesen.....	153
8.3.1	Synthesen nach Literaturvorschrift.....	153
8.4	Synthesen aus Kapitel 5	155
8.4.1	Darstellung von Verbindung 3.....	155
8.4.2	Darstellung von Ligand 4.....	156
8.4.3	Darstellung von Ligand 5.....	158

8.4.4	Darstellung von Ligand 6.....	160
8.4.5	Darstellung von Verbindung 14.....	161
8.4.6	Darstellung von Verbindung 15.....	162
8.4.7	Darstellung von Ligand 16.....	163
8.4.8	Darstellung von Ligand 17.....	164
8.4.9	Darstellung von Ligand 18.....	165
8.4.10	Darstellung von Ligand 19.....	166
8.4.11	Darstellung von Verbindung 21.....	167
8.4.12	Darstellung von Ligand 22.....	168
8.4.13	Darstellung von Ligand 23.....	169
8.4.14	Darstellung von Ligand 30.....	170
8.4.15	Darstellung von Ligand 32, 33, 35 und 36.....	171
8.4.16	Darstellung von Ligand 37.....	175
8.5	Synthesen aus Kapitel 1.....	176
8.5.1	Darstellung von Komplex [31-ZnCl ₂].....	176
8.5.2	Darstellung von Komplex [32-ZnCl ₂].....	177
8.5.3	Darstellung von Komplex [33-ZnCl ₂].....	178
8.5.4	Darstellung von Komplex [34-ZnCl ₂].....	179
8.5.5	Darstellung von Komplex [35-ZnCl ₂].....	180
8.5.6	Darstellung von Komplex [36-ZnCl ₂].....	181
8.5.7	Darstellung von Komplex [37-ZnCl ₂].....	182
8.5.8	Darstellung der Komplexe [(31-ZnCl) ₂ KCl] bis [(36-ZnCl) ₂ KCl].....	183
8.5.9	Darstellung der Komplexe [31-ZnCl ₂][CoCp* ₂], [33-ZnCl ₂][CoCp* ₂] - [36-ZnCl ₂][CoCp* ₂].....	184
8.5.10	Darstellung von Komplexes [4-ZnCl ₂].....	185
8.5.11	Darstellung von Komplex [6-ZnCl ₂].....	186
8.5.12	Darstellung von Komplex [16-ZnCl ₂].....	187

8.5.13	Darstellung von Komplex [22-ZnCl ₂]	188
8.5.14	Darstellung des Komplexes [23-ZnCl ₂]	189
8.5.15	Darstellung von Komplex [4-ZnCl]	190
8.5.16	Darstellung von Komplex [22-ZnCl]	192
8.5.17	Darstellung von Komplex [16- μ-Cl(ZnCl)]	193
8.5.18	Umsetzung des Komplexes [4-ZnCl] mit Sauerstoff	194
8.5.19	Umsetzung des Komplexes [4-ZnCl] mit FcBAR ^F ₄	194
8.6	Synthesen aus Kapitel 7	195
8.6.1	Darstellung von Komplex [4-RhCl]	195
8.6.2	Darstellung von Komplex [16-RhCl]	196
8.6.3	Darstellung von Komplex [17-RhCl]	197
8.6.4	Darstellung von Komplex [18-RhCl]	198
8.6.5	Darstellung von Komplex [19-RhCl]	199
8.6.6	Darstellung von Komplex [20-RhCl]	199
8.6.7	Darstellung von Komplex [38-RhCl]	200
8.6.8	Darstellung von Komplex [16-Rh(CH ₂ Cl)Cl ₂]	201
8.6.9	Darstellung von Komplex [38-Rh(CH ₂ Cl)Cl ₂]	202
8.6.10	Versuch zur Darstellung von Komplex [4-RhClO ₂]	203
8.6.11	Darstellung von Komplex [16-RhClO ₂]	204
8.6.12	Darstellung von Komplex [18-RhClO ₂]	205
8.6.13	Darstellung von Komplex [18-RhN ₂]	206
8.6.14	Darstellung von Komplex [18-Rh ¹⁵ N ₂]	207
8.6.15	Darstellung von Komplex [18-RhH ₂]	208
8.6.16	Darstellung von Komplex [18-RhCO]	209
8.6.17	Umsetzung von [18-RhN ₂] mit CO ₂	210
9	Literatur	211
10	Anhang	225

10.1	Verbindungsverzeichnis.....	225
10.1.1	Liganden und Ligandenvorläuferverbindungen	225
10.1.2	Zink-Komplexe	227
10.1.3	Rhodium-Komplexe.....	229
10.2	Kristallographische Daten	231
10.3	NMR-Spektren der Liganden	239
10.4	NMR-Spektren der Zink-Komplexe	259
10.5	NMR-Spektren der Rhodium-Komplexe	273
10.6	IR-Spektren ausgewählter Verbindungen	285
10.7	Cyclovoltammogramme.....	287
10.8	Gefahrstoffe	288
	Danksagung.....	294
	Eidesstattliche Erklärung	295

Abkürzungsverzeichnis

Ar	Aryl
Atm	Atmosphäre
ATR	attenuated total reflection, dt. abgeschwächte Totalreflexion
B ₂ pin ₂	Bis(pinacolato)diboran
BAr ^F ₄	Tetrakis-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat
br	breit
COD	Cyclooctadien
COE	Cycloocten
COSY	Correlation spectroscopy
Cp	Cyclopentadien
Cp*	Pentamethylcyclopentadien
CV	Cyclovoltammetrie
d	Dublett
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Dichte-Funktional Theorie
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DMAP	4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
dmpe	1,2-Bis-dimethylphosphano(ethan)
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene
DTA	Differenzthermoanalyse

dtbpy	4,4'-Di- <i>tert</i> -butylbipyridin
eq.	Äquivalent
ESI	Elektrospray-Ionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
<i>et al.</i>	<i>et alii/ et aliae</i>
Fc	Ferrocen
H	Stunde
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
IR	Infrarot
IVCT	<i>intervalence charge transfer</i>
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
m	Multipllett
MALDI	Matrix-Assistierte Laser-Desorption-Ionisierung
Me	Methyl
Mes	Mesityl
min	Minute
MS	Massenspektrometrie
MTBE	<i>tert</i> -Butylmethylether
NHC	N-Heterocyclisches Carben
NIR	Nahes Infrarot
NMR	Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonance)

NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
OEP	Ocetaethylporphyrinato
PDI	Pyridin-Diimin
Pr	Propyl
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sec	Sekunde
SCE	Kalomelelektrode (saturated calomel electrode)
t	Triplett
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TMP	Tetramesitylporphyrinato
tpa	Tris(2-pyridylmethyl)amin
UV/Vis	Ultraviolett/visible
vgl.	vergleiche
VT	<i>variable temperature</i>
X-Phos	2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl

1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Einfluss des Metall-Metall-Abstandes und der elektronischen Struktur von Pyridin-Diimin (PDI)-Liganden von dinuklearen Metallkomplexen auf deren Eigenschaften untersucht. Um eine große Variabilität der Systeme zu erreichen, wurden zunächst diverse Liganden dargestellt, wobei unterschiedliche Syntheserouten verwendet wurden. Die Liganden mit aromatischen Substituenten am Imin-Stickstoffatom wurden durch SUZUKI-Kreuzkupplungen von PDI-Boronsäureestern mit Halogenarylen, in Anlehnung an die von BUBAN^[1] beschriebene Synthese erhalten. Für die Darstellung alkylsubstituierter Liganden wurde eine neue Synthesestrategie entwickelt, in der das aromatische Grundgerüst durch MIYAURA-Borylierung einer Pyridinvorstufe sowie anschließender SUZUKI-Kreuzkupplung in guten Ausbeuten erhalten wurde. In einer anschließenden Iminkondensation wurden die gewünschten Liganden erhalten.

Um den Einfluss der elektronischen Struktur von PDI-Komplexen auf deren Eigenschaften zu untersuchen, wurden mononukleare Zink-PDI-Komplexe hergestellt, die in *para*-Position des Pyridinringes elektronenschiebende und -ziehende Substituenten besitzen. Durch Reduktion mit Decamethylcobaltocen und Kaliumgraphit wurden paramagnetische Zink-Komplexe erhalten, die sich wesentlich in ihrer chemischen Struktur unterscheiden. Bei Verwendung von Kaliumgraphit als Reduktionsmittel wurden über Kaliumchlorid verbrückte Dimere erhalten, wohingegen die Reduktion mit Decamethylcobaltocen zur Bildung radikal-anionischer Zink-Komplexe $[\text{Zn(II)PDI}]^-$ mit $[\text{CoCp}^*_2]^+$ als Gegenion führte. Das ungepaarte Elektron ist in beiden Fällen, wie für redox-inaktive Metalle erwartet, über das PDI-System delokalisiert. Anhand der beobachteten Absorptionsmaxima in UV/Vis-Spektren konnte nachgewiesen werden, dass die Substituenten in *para*-Position einen deutlich größeren Einfluss auf die elektronische Struktur haben als die Struktur der Produkte.

Anhand dinuklearer Zink-PDI-Komplexe wurde der Einfluss des Metall-Metall-Abstandes auf die Reaktivität untersucht, wobei beobachtet wurde, dass durch Verwendung naphthylverbrückter Ligandensysteme deutlich kleinere Zink-Zink-Abstände erhalten wurden als bei analogen phenylverbrückten Komplexen. Durch Reduktion konnte für den phenylverbrückten Komplex eine Reaktivität analog zu literaturbekann-

ten mononuklearen, vierfach koordinierten Komplexen beobachtet werden. Die Reduktion naphthylverbrückter Komplexe führt unter Chloridverlust zur entsprechenden Verbindung mit einem ungewöhnlichen μ -Cl verbrückten Strukturmotiv. Bei dem paramagnetischen Produkt handelt es sich um eine gemischtvalente Verbindung mit charakteristischer *intervalence charge transfer* (IVCT) Bande im NIR-Spektrum.

Da anhand der Zink-Komplexe deutlich wurde, dass insbesondere naphthylverbrückte Systeme interessante und ungewöhnliche Eigenschaften aufweisen, wurden analoge Rhodium-Komplexe dargestellt und bezüglich ihrer Reaktivität sowie struktureller Eigenschaften untersucht. Durch oxidative Addition von Dichlormethan und Disauerstoff an dinukleare Rhodium(I)-Komplexe wurden, analog zu bereits bekannten mononuklearen Komplexen, oktaedrische, beziehungsweise trigonal-bipyramidale Rhodium(III)-PDI-Komplexe erhalten. Durch die Reaktion mit Dichlormethan wurde eine Verlängerung des Rhodium-Rhodium-Abstandes um etwa 1.5 Å beobachtet.

Der durch Reduktion erhaltene naphthylverbrückte Komplex **[18-RhN₂]** ist im Gegensatz zu mononuklearen [PDI-RhN₂] Komplexen diamagnetisch. Eine mögliche Ursache hierfür ist eine antiferromagnetische Kopplung des Diradikals, die durch den mit 3 Å relativ kleinen Rhodium-Rhodium-Abstand möglich ist. Ausgehend hiervon wurden der diamagnetische Diwasserstoff-Komplex **[18-RhH₂]** und der Carbonyl-Komplex **[18-RhCO]** erhalten.

2 Abstract

In this thesis the influence of the metal-metal distance and the electronic structure of pyridine-diimine-ligands towards their reactivity was studied. To achieve a large variation of the studied systems a number of different ligands were synthesized. These ligands were obtained through two different synthetic routes depending on the imine-nitrogen residue. Ligands with aromatic substituents were obtained through a SUZUKI coupling reaction using PDI boronic acids and halogenaryls according to BUBAN^[1]. A new synthesis starting from preliminary pyridine derivatives was developed for the introduction of aliphatic residues. A MIYAURA borylation followed by a subsequent SUZUKI cross-coupling led to the aromatic backbone. In the final step an imine condensation using aliphatic amines led to formation of the desired ligands.

The influence of the electronic structure was investigated using mononuclear zinc complexes, bearing various electron withdrawing or donating groups in *para*-position of the pyridine ring. Subsequently, a reduction, using either decamethylcobaltocene or potassium graphite yielded paramagnetic zinc complexes with substantially different structural motifs. Decamethylcobaltocene led to the radical anionic zincate $[\text{Zn(II)PDI}]^-$ with the $[\text{CoCp}^*_2]^+$ counter ion, whereas the latter promoted the formation of zinc-dimers, bridged via potassium chloride. In both complexes the unpaired electron is delocalized within the PDI-ligand, as expected for redox-inactive metal-complexes. Based on the observed absorption maxima in the respective UV/vis spectra it is concluded, that the influence of the *para*-substituents on the electronic structure of the PDI ligand is larger than the structure of the respective product.

In dinuclear zinc complexes the influence of the metal metal distance was studied through variation of the aromatic linker unit, leading to naphthyl bridged complexes with a significantly smaller zinc-zinc distance than analogous phenyl bridged systems. During the reduction of the latter it was observed that the reactivity is comparable to literature known four-coordinated analogous mononuclear zinc complexes. However, the reduction of the naphthyl-bridged complexes yielded the uncommon $\mu\text{-Cl}$ -bridged structural motif. Moreover, this paramagnetic product exhibited an intervalence charge transfer absorption band in the NIR spectra, characteristic for mixed-valence compounds.

When undergoing oxidative addition with dichloromethane and oxygen, naphthyl bridged rhodium(I)-complexes lead to octahedral or trigonal-pyramidal rhodium(III)-structures, analogous to reactions reported for mononuclear complexes. In the oxidative addition product of CH_2Cl_2 an elongation of the rhodium-rhodium distance of 1.5 Å was observed.

The naphthyl-bridged complex **[18-RhN₂]** is diamagnetic, contrary to the mononuclear complex [PDI-RhN₂]. This could be explained by the relatively small rhodium-rhodium distance of 3 Å, thus enabling an antiferromagnetic coupling of both parts of the diradical. The likewise diamagnetic hydrogen complex **[18-RhH₂]** and carbonyl complex **[18-RhCO]** could be obtained starting from **[18-RhN₂]**.

3 Einleitung

3.1 Dinukleare Metallkomplexe

In der Natur werden viele Reaktionen von Enzymen katalysiert, deren aktive Zentren Übergangsmetalle wie Eisen, Mangan, Zink, Molybdän oder Kupfer enthalten. Die Aufgaben der Metallzentren sind vielseitig und reichen von einem strukturellen Einfluss auf das Enzym über Elektronentransportprozesse hin zu Aktivierung von Substraten.^[2] Neben mononuklearen Metalloenzymen sind unter anderem auch Enzyme mit zwei aktiven Metallzentren bekannt, in denen beide Metallzentren kooperativ agieren.^[3]

Einige Beispiele dinuklearer Kupferenzyme sind Hämocyanin, das ein Sauerstofftransporter in Gliederfüßlern und Weichtieren wie Krebsen und Schnecken ist^[4], die Tyrosinase, bei der es sich um eine Dioxygenase handelt, die an der Bildung von Melanin beteiligt ist^[5] und die Chatecholoxidase, welche für die Oxidation von Chatechol^[6] in Pflanzen verantwortlich ist.^[7] Für die in den aktiven Zentren der Enzyme erhaltenen Kupfer-Komplexe ist eine Vielzahl biomimetischer Verbindungen bekannt.^[8-14] Ausgewählte Beispiele sind in Abbildung 1 dargestellt, wobei deutlich wird, dass die Sauerstoff-Bindungsmotiv von dem Abstand beider Kupfer-Zentren abhängt.

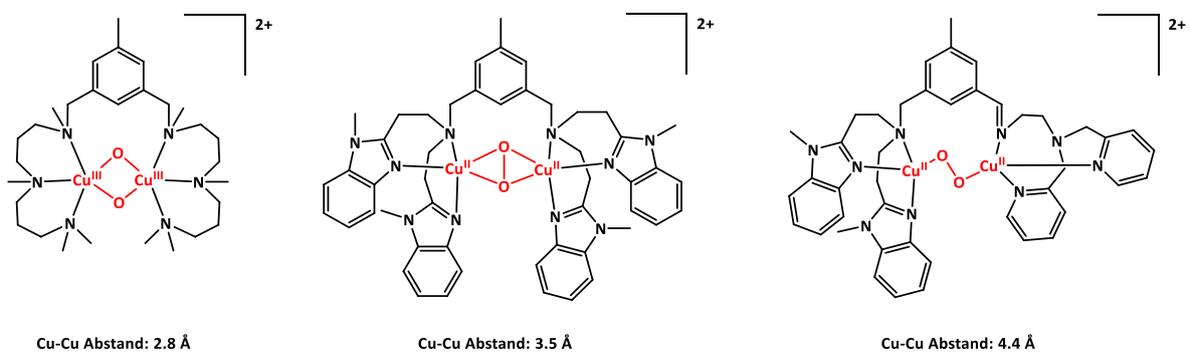


Abbildung 1: Biomimetische dinukleare Kupfer-Komplexe.^[14,13,8]

Zusätzlich zu biomimetischen Kupfer-Komplexen sind weitere dinukleare Komplexe in der Aktivierung kleiner Moleküle bekannt. Aus einem aktuellen Übersichtsartikel^[15] wird deutlich, dass diese dinuklearen Metallkomplexe nach wie vor Bestandteil aktueller Forschung sind und sowohl homo- als auch heteronukleare Komplexe für Hydroformylierungen^[16], Hydrierungen^[17], Wasserstoff-^[18,19], sowie Sauerstoffaktivierung^[20-22] und die Aktivierung von Alkinen^[23] eine Rolle spielen.

Bereits in den 90er Jahren wurde der Vorteil dinuklearer Komplexe in der Aktivierung kleiner Moleküle von WAYLAND *et al.* beschrieben, der unter anderem die Aktivierung von C-H-Bindungen durch Rhodium-Porphyrin-Radikale untersuchte. Er beschrieb die oxidative Addition benzylicher C-H-Bindungen an das (Octaethylporphyrinato)-rhodium(II)-Dimer $[(\text{OEP})\text{Rh}]_2$, wohingegen bei stabileren C-H-Bindungen wie beispielsweise für Methan keine Reaktion festgestellt wurde.^[24]

Die Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten in das Ligandensystem des Rhodium-Porphyrin-Komplexes verhindert die Bildung der Rhodium-Rhodium-Bindung, ohne die Energie einer entstehenden Rh-C-Bindung zu senken.^[24-27] Die tetramesitylsubstituierte Verbindung liegt als persistentes Radikal $(\text{TMP})\text{Rh}\cdot$ vor und ist in der Lage auch stabilere C-H-Bindungen zu aktivieren. Interessanterweise wurde eine selektive Aktivierung von Methan in Anwesenheit anderer aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe wie Ethan und Benzol beobachtet.^[28-33] Diese Selektivität ist anhand des in Abbildung 2 dargestellten linearen Übergangszustandes zu erklären, in dem durch die sterisch anspruchsvollen Liganden TMP die Aktivierung von Methan als kleinstes Substrat bevorzugt ist.^[24]

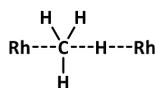
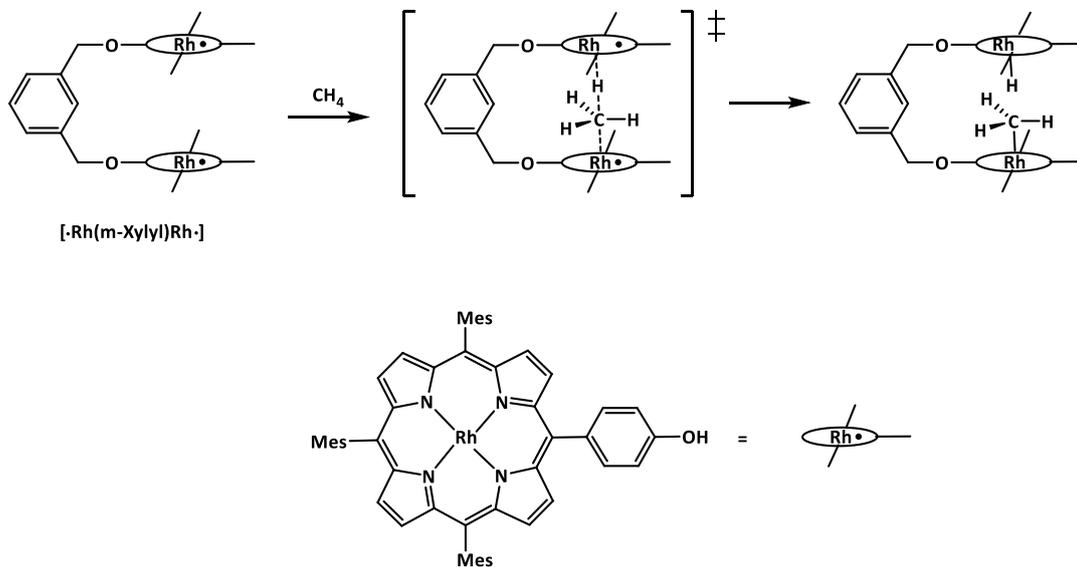


Abbildung 2: Trimolekularer Übergangszustand für die Aktivierung von Methan durch Rh(II)-Porphyrin-Radikale.

Es handelt sich um eine Reaktion zweiter Ordnung in Bezug auf den Rhodium-Komplex und erster Ordnung in Bezug auf das zu aktivierende Substrat, was eine hohe Aktivierungsentropie zur Folge hat. Dies führt trotz geringer Aktivierungsenthalpie zu einer sehr langsamen Reaktion.^[24,34-39] Um diesen kinetischen Nachteil zu umgehen ohne die ungewöhnliche Selektivität für Methan zu verlieren, wurde die Aktivierung an bimetallicen Rhodium-Porphyrin-Radikale untersucht.^[40,41,33,42] Hierzu wurden zwei Porphyrin-Einheiten über eine *meta*-Xylyl-Brücke verknüpft, wobei sterisch anspruchsvolle Mesityl-Substituenten des Liganden sowohl eine inter- als auch intramolekulare Dimerisierung beider Rhodium-Radikale verhindern, sodass der persistente diradikalische Komplex $[\cdot\text{Rh}(m\text{-Xylyl})\text{Rh}\cdot]$ (Schema 1) erhalten wurde. Die Verwendung der Xylyl-Brückeneinheit ermöglichte eine Präorganisation beider Rhodium-Zentren zur Erreichung des linearen Übergangszustands, wodurch es sich nun bei der Aktivierung um eine Reaktion erster Ordnung in Bezug auf den Rhodium-Komplex handelt (vgl.

Schema 1).^[42] Durch diese Verringerung der Reaktionsordnung mit reduzierter Aktivierungs-entropie von drei auf zwei wurde eine um den Faktor 100 schnellere Aktivierung beobachtet (Anfangsrate von $1.9 \cdot 10^{-10} \text{ M s}^{-1}$ für die trimolekulare Reaktion und $2.5 \cdot 10^{-8} \text{ M s}^{-1}$ für die bimolekulare Reaktion).^[33]



Schema 1: Aktivierung von Methan durch dinukleare Rhodium(II)-Porphyrin-Komplexe.

3.2 Mixed-Valence Komplexe

Sowohl in der Natur als auch in der Technik spielen Elektronentransferprozesse eine wichtige Rolle.^[43] Es handelt sich hierbei nicht nur um einfache Oxidations- und Reduktionsreaktionen, sondern auch um komplexe Stoffwechselreaktionen wie bei der Photosynthese und der Zellatmung.^[44,45] Um ein Verständnis von Elektronenübertragungsreaktionen zu erhalten, ist es von grundlegendem Interesse diese Prozesse zu untersuchen.^[43] Hierfür wurden häufig gemischtvalente Verbindungen herangezogen,^[46–50] bei denen es sich in der Regel um bimetallische Komplexe handelt, in denen die Metallzentren durch eine Brückeneinheit miteinander verbunden sind. Durch das Vorliegen der beiden Metallzentren in unterschiedlichen Oxidationsstufen fungiert ein Zentrum als Elektronen-Donor und eines als Elektronen-Akzeptor.

Unter Verwendung unterschiedlicher analytischer Methoden, wie beispielsweise cyclovoltammetrischer Messungen und der NIR-Spektroskopie, kann die elektronische Wechselwirkung zwischen zwei Redox-Zentren untersucht werden. Eine Einteilung in die Robin-Day-Klassen I-III erfolgt anhand der Größenordnung der elektronischen

Kommunikation beider Redox-Zentren.^[51,52] Die entsprechenden Potentialkurven sind in Abbildung 3 dargestellt.

Robin-Day-Klasse I: Es findet keine messbare Wechselwirkung beider Metallzentren statt, sodass die beobachteten spektroskopischen und elektronischen Eigenschaften denen der isolierten Zentren entsprechen.

Robin-Day-Klasse II: Im Falle schwach gekoppelter Systeme findet eine partielle Delokalisation der Elektronen über beide Redox-Zentren statt. Dies führt zu zusätzlichen, neuen spektroskopischen und elektronischen Eigenschaften, die sich von denen der isolierten Zentren unterscheiden.

Robin-Day-Klasse III: Es handelt sich um stark gekoppelte Systeme, in denen eine vollständige Delokalisation der Elektronen vorliegt. Die beiden Redox-Zentren sind nicht voneinander zu unterscheiden, sodass Eigenschaften einer neuen Spezies beobachtet werden.

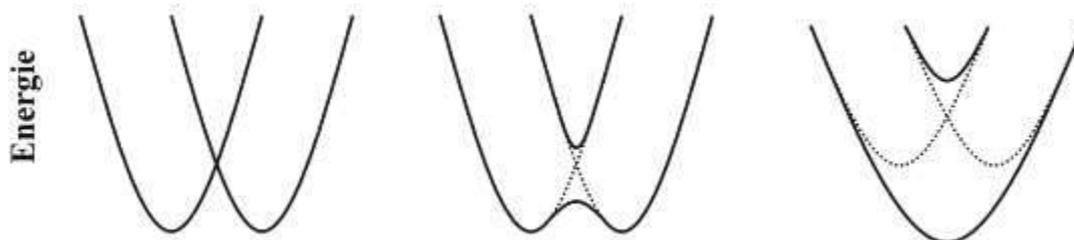


Abbildung 3: Potentialkurven für die elektronische Kopplung gemischtvalenter Verbindungen nach Robin-Day Nomenklatur. Klasse I (links), Klasse II (mittig), Klasse III (rechts).

Bei dem ersten in der Literatur beschriebenen anorganischen Vertreter von gemischtvalenten Verbindungen handelt es sich um den 1969 beschriebenen μ -Pyrazinbis-(pentaamminruthenium)-Komplex, der dargestellt wurde, um den intramolekularen Elektronentransfer (*inner sphere electron transfer*) zu untersuchen (Abbildung 4).^[53] Bei diesem als CREUZ-TAUBE-Ion bekannten Komplex handelt es sich eine gemischtvalente Verbindung mit einer Gesamtladung von +5. Aufgrund der vollständigen Delokalisation der Elektronen liegen die beiden pyrazinverbrückten Ruthenium-Zentren jeweils in der Oxidationsstufe +2.5 vor,^[53] wobei diese elektronische Äquivalenz auch kristallographisch belegt wurde.^[54,55] Für diese Verbindungsklasse ist ein *intervalence charge transfer*-Übergang (IVCT) im NIR-Bereich typisch, der für diesen Komplex bei 1570 nm beobachtet wird.^[56,53,57,58] Daraufhin wurden weitere d^6 - d^5 Metallsysteme, häufig Ru(II)-

Ru(III)-Komplexe, bezüglich ihrer elektronischen Kommunikation untersucht.^[59] Ein 4,4'-bipyridylverbrückter Ruthenium-Komplex ist in Abbildung 4 dargestellt.

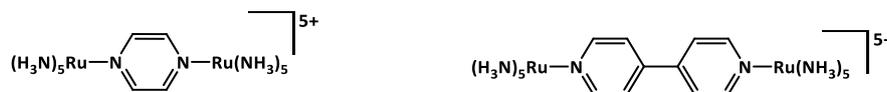


Abbildung 4: CREUTZ-TAUBE Ion (links) und analoger 4,4'-bipyridylverbrückter Komplex (rechts).^[60,61]

Die gemischtvalenten Systeme beschränken sich jedoch nicht auf bimetallische Ruthenium-Komplexe und im Folgenden werden weiter ausgewählte Beispiele gezeigt. Für den verbrückten kationischen Zink-Porphyrin-Komplex (Abbildung 5, links) wurde eine Absorption bei 12000 cm^{-1} beobachtet, die charakteristisch für *mixed-valence* Komplexe der Robin-Day Klasse II ist. In cyclovoltammographischen Messungen wurden zwei Einelektronenreduktionen beobachtet, was die Klassifizierung als mäßig gekoppeltes System bestätigt. Interessant an dieser Verbindung ist, dass geringe Variationen des Ligandensystems die elektronische Kopplung beider Redox-Zentren beeinflussen können. Werden beispielsweise weniger elektronenziehende Substituenten, wie beispielsweise *t*-Butylgruppen, in der Brückeneinheit verwendet, nimmt die Stärke der elektronischen Wechselwirkung beider Redox-Zentren ab.^[62]

Beispiele für vollständig delokalisierte *mixed-valence* Komplexe sind die in Abbildung 5 (rechts) dargestellten dimethylxanthylverbrückten Kupfer-Dipyrrin-Komplexe. Aufgrund ihrer starken Wechselwirkung handelt es sich hierbei um Robin-Day Klasse IIIA Verbindungen.^[63]

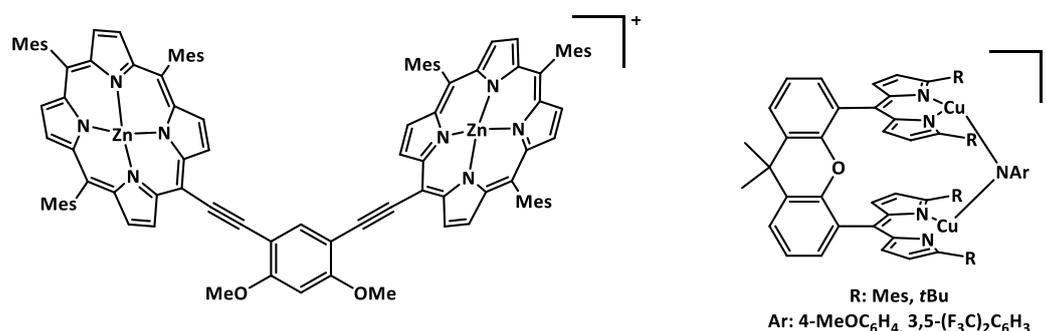


Abbildung 5: Zink-Porphyrin Komplex der Robin -Day Klasse II und Kupfer-Dipyrrin-Komplexe der Klasse IIIA.^[63,62]

Von der Gruppe um BERBEN wurden 2019 unterschiedliche PDI-*mixed-valence* Komplexe untersucht, bei denen es sich, anders als bei den bisher beschriebenen Komplexen, nicht um zwei redox-aktive Metallzentren handelt, sondern um zwei redox-aktive PDI-Liganden, die beide an demselben Metallzentrum koordinieren und hierüber verb-

rückt sind (Abbildung 6).^[64] Es wurden die entsprechenden Aluminium-, Gallium- und Indium-Komplexe untersucht und durch schrittweise Reduktion der Liganden mit Natrium wurden $[(\text{PDI})(\text{PDI}^-)\text{M}]$, $[(\text{PDI}^-)_2\text{M}]$, $[(\text{PDI}^{2-})(\text{PDI}^-)\text{M}]$, $[(\text{PDI}^{2-})_2\text{M}]$ und $[(\text{PDI}^{3-})_2\text{Al}]$ erhalten.

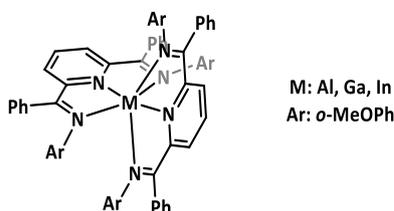


Abbildung 6: Darstellung der von BERBEN beschriebenen $[(\text{PDI})_2\text{M}]$ -Komplexe.

Die gemischtvalenten Verbindungen $[(\text{PDI}^{2-})(\text{PDI}^-)\text{M}]$ wurden aufgrund ihrer Komproportionierungskonstanten $K_C = 10^{13}$ (Al), $K_C = 10^{12}$ (Ga) und $K_C = 10^{10}$ (In) und ihrer lösungsmittelunabhängigen IVCT-Banden als Robin-Day Klasse III Komplexe beschreiben. Die Komplexe $[(\text{PDI}^{2-})(\text{PDI}^{3-})\text{M}]$ hingegen konnten anhand charakteristischer *intervalence charge transfer*-Banden der Robin-Day Klasse II zugeordnet werden.^[64]

3.3 Reduktion von PDI-Komplexen

Die *non-innocence* Eigenschaft des PDI-Liganden spielt eine wichtige Rolle für die Charakterisierung der entsprechenden Metall-Komplexe. Hierbei ist die Bestimmung der Oxidationsstufe des Zentralatoms nicht immer offensichtlich, da Ligandensysteme mit *non-innocence* Charakter in der Lage sind Elektronen vom Metallzentrum des Komplexes aufzunehmen. Für PDI-Liganden bedeutet dies, dass sie in neutraler, mono-, di- und trianionischer Form vorliegen können (Abbildung 7). Die Elektronen werden hierbei aus metallzentrierten d-Orbitalen in die zwei niedrigsten unbesetzten, ligandzentrierten π^* -Orbitale übertragen, die an den Iminfunktionen und dem Pyridinring lokalisiert sind. Anhand der Ligandengeometrie konnte von BUDZELAAR *et al.*^[65] für eine Vielzahl von 3d-Metallkomplexen die elektronische Struktur des Liganden beschrieben werden. Es wurde beobachtet, dass für anionische PDI-Einheiten die Imin-Doppelbindung geschwächt wird, was zur Verlängerung der Bindung führt. Die C_{Imin}-C_{Pyridin}-Bindung hingegen ist in der anionischen Form kürzer als im neutralen Liganden. Die beobachteten charakteristischen Bindungslängen sind in Tabelle 1 aufgelistet. Grund hierfür ist die oben genannte Besetzung antibindender π^* -Orbitale.^[66,65,67]

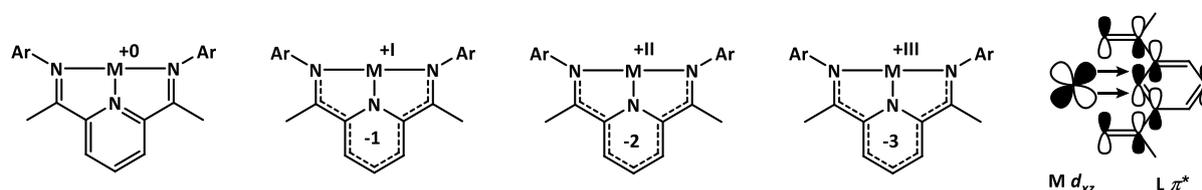


Abbildung 7: Schematische Darstellung von PDI-Komplexen, wobei drei mögliche elektronische Zustände dargestellt sind. Der Ligand in seiner neutralen, monoanionischen, dianionischen und trianionischen Form (von links nach rechts), sowie die Darstellung der relevanten d_{xz} und π^*_{1a} -Orbitale.

Tabelle 1: Veränderung der Bindungslängen in Abhängigkeit der Ligandenladung.

Zahl der Elektronen	C=N [\AA]	C _{Imin} -C _{Pyridin} [\AA]
0 ^[68,69]	1.28	1.50
1 ^[66,70]	1.32	1.44
2 ^[71]	1.36	1.40
3 ^[72]	1.40	1.37

Intensiv untersucht wurde die Reduktion oktaedrischer PDI-Metallkomplexe des Typs $[\text{ML}_2](\text{PF}_6)_2$ mit Metallen wie Zink, Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer und Mangan. Für die diamagnetischen Zink-Komplexe $[\text{ZnL}_2](\text{PF}_6)_2$ (vgl. Abbildung 8) wurden reversible

Reduktionen mit Potentialen bei -1.39 V für $[\text{ML}_2]^{2+}/[\text{ML}_2]^+$ und -1.67 V für $[\text{ML}_2]^+ / [\text{ML}_2]^0$ beobachtet.* Im ESR-Spektrum von dem einfach reduzierten Komplex $[\text{ZnL}_2]^+$ wird bei 298 K ein Signal mit einem g -Wert von $g = 2.0008$ und bei 10 K mit $g = 2.0045$ beobachtet, was typisch für ein organisches Radikal ($S = 1/2$) ist. Zwischen beiden PDI-Einheiten wurde keine elektronische Kopplung beobachtet, was bedeutet, dass die Ladung auf einer PDI-Einheit lokalisiert ist.^[66]

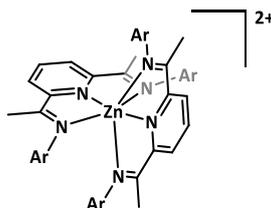
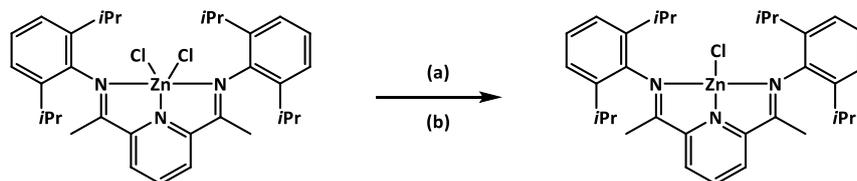


Abbildung 8: Oktaedrischer $[\text{ZnL}_2]^{2+}$ -Komplex der bezüglich seiner Redox Eigenschaften untersucht wurde.

Die chemische Reduktion von Zink-PDI-Komplexen wurde sowohl von BERBEN *et al.*^[73] als auch NIKONOV *et al.*^[74] beschrieben. Hierzu wurde ein 2,6-diisopropylsubstituierter Komplex mit Natrium beziehungsweise mit Kaliumgraphit reduziert (vgl. Schema 2).



Schema 2: Reduktion von Zink(II)-Chlorido-Komplexen. Reaktionsbedingungen: (a) KC_8 , C_6H_6 , RT, 2 Stunden, 77 %^[74] (b) Na, THF, RT, 24 Stunden, 62 %^[73]

Die erhaltenen paramagnetischen Zink-Komplexe weisen unterschiedliche Geometrien auf. BERBEN beschrieb die Bildung eines roten Produktes, in dem das Zinkatom eine verzerrt quadratisch-planare Koordinationsgeometrie aufweist.^[73] Dies wurde anhand des τ_4 Wertes von 0.42 bestimmt, welcher für die Geometriebeschreibung vierfach koordinierter Metallzentren verwendet werden kann.^[75] NIKONOV hingegen beschrieb die Darstellung eines dunkelgrünen Produktes mit quadratisch-planarer Koordinationsgeometrie.^[74] Das von NIKONOV beobachtete ESR-Signal gibt einen Hinweis darauf, dass das ungepaarte Elektron ligandzentriert ist. Die Analyse ausgewählter Bindungslängen bestätigt, dass es sich um einen Zink(II)-Dichlorido-Komplex mit reduziertem Liganden handelt. Die CN-Bindungslänge der Imineinheit des reduzierten Zink-Komplexes ist mit $1.301(2)\text{ \AA}$ länger als in der neutralen Spezies ($1.279(5)\text{ \AA}$).^[74] Somit kann der reduzier-

* Redoxpotential referenziert gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar

te Komplex als Zn(II)-Verbindung mit monoanionischem Liganden $[\text{Zn}(\text{II})\text{PDI}]^-$ beschrieben werden.

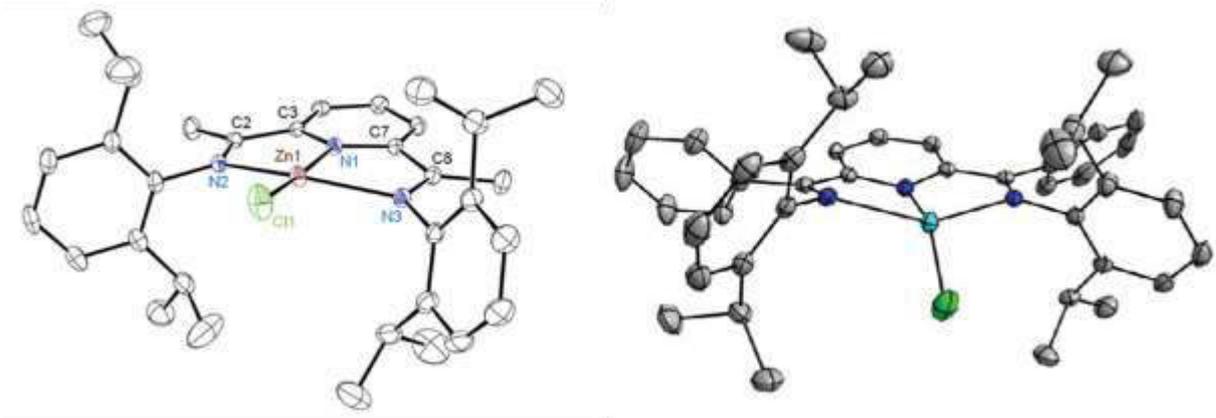


Abbildung 9: Kristallstrukturen der reduzierten Zink-PDI-Komplexe; links: quadratisch-planare Geometrie ^[74], rechts: verzerrt quadratisch-planare Struktur.^[73]

Zusätzlich zu den beschriebenen mononuklearen Zink-PDI-Komplexen wurden bereits dinukleare Verbindungen wie der in Abbildung 10 dargestellte Zink-PDI-Cyclam-Komplex beschrieben.^[76] Es wurden durch cyclovoltammetrische Messungen zwei Reduktionswellen bei -1.3 V und -1.7 V^* beobachtet, die den Redoxpaaren PDI/PDI^- und $\text{PDI}^-/\text{PDI}^{2-}$ zugeordnet wurden. Durch den Propyllinker sind die beiden Zink-Zentren mit einem Abstand von etwa 8 \AA miteinander verknüpft, wobei keine elektronische Kopplung zu beobachten war.

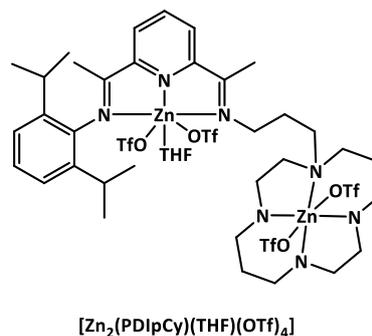


Abbildung 10: Darstellung des bimetallichen Zink-Komplexes $[\text{Zn}_2(\text{PDIpCy})(\text{THF})(\text{OTf})_4]$.

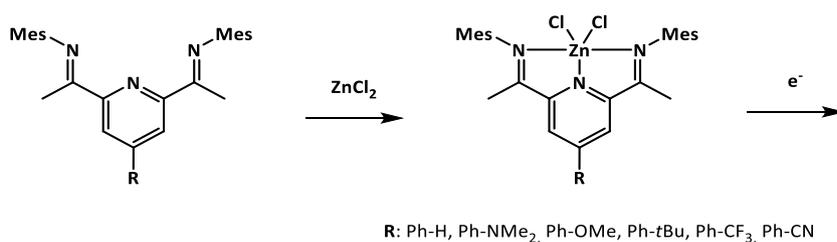
Durch Umsetzung von Verbindung $[\text{Zn}_2(\text{PDIpCy})(\text{OTf})_4]$ mit einem Äquivalent Decamethylcobaltocen wurde die einfach reduzierte Spezies $[\text{Zn}_2(\text{PDIpCy})(\text{OTf})_3]$ als orangefarbener Feststoff erhalten. Im ESR-Spektrum dieser Verbindung ist das Signal mit einem g -Wert von $g = 2.0105$ ein Hinweis auf das Vorliegen eines ligandenzentrier-

* Redoxpotential referenziert gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar

ten Radikals, wie es bereits für die analogen mononuklearen Komplexe beobachtet wurde.^[76] Anders als für die von NIKONOV beschriebene Verbindung wurde keine Hyperfeinkopplung zu den Stickstoffatomen der PDI-Einheit beobachtet.^[74,76]

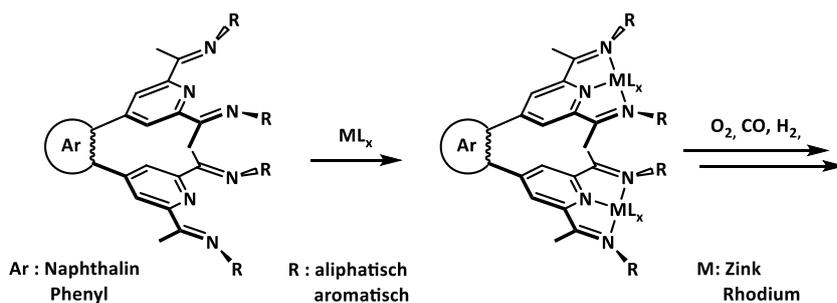
4 Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit war es den Einfluss des Metall-Metall-Abstandes und der elektronischen Struktur von Pyridin-Diimin (PDI)-Komplexen auf deren Eigenschaften und Reaktivität zu untersuchen. Zunächst sollte anhand mononuklearer Zink-Komplexe der elektronische Einfluss unterschiedlicher Substituenten in *para*-Position des Pyridinringes untersucht werden. Eine aussagekräftige Kenngröße hierfür ist die Lage der intensiven Absorptionsmaxima in den UV/Vis-Spektren der reduzierten Zink-Komplexe.



Schema 3: Zink-PDI-Komplexe mit elektronenschiebenden und -ziehenden Substituenten in *para*-Position des Pyridinringes.

Für dinukleare PDI-Komplexe hingegen sollte durch Variation des Metall-Metall-Abstandes beurteilt werden, in wie weit die Geometrie und Reaktivität der Komplexe beeinflusst werden kann. Zunächst sollte anhand von Zink-PDI-Komplexen eine erste strukturelle Charakterisierung erfolgen, sowie die Reaktivität und Eigenschaften gegenüber den entsprechenden mononuklearen Komplexen verglichen werden.



Schema 4: Schematische Darstellung dinuklearer PDI-Komplexe.

Aufbauend auf den Ergebnissen der untersuchten Zink-Komplexe sollten analoge dinukleare Rhodium-Komplexe dargestellt werden. Ausgehend hiervon sollte ein persistentes Diradikal dargestellt werden, dessen Eigenschaften durch den Rhodium-Rhodium-Abstand kontrolliert werden können. Die Reaktivität dieser Verbindung gegenüber kleiner Moleküle wie Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenmonoxid sollte untersucht werden.

5 Synthese der Ligandensysteme

Um die Reaktivität von Metallkomplexen zu kontrollieren und zu beeinflussen, eignen sich Pyridin-Diimin (PDI) Liganden. Eine wichtige Rolle spielt hierbei der *non-innocent* Charakter des Ligandensystems, das Elektronen des Metallzentrums aufnehmen kann (vgl. Kapitel 3.3).^[66,65,77] Außerdem kann durch Variation der Substituenten R_1 , R_2 und R_3 sowohl die sterische Abschirmung des Zentralmetalls, als auch die elektronische Struktur und Löslichkeit des Komplexes variiert werden (Abbildung 11). Durch diese Eigenschaften sind PDI Liganden von besonderem Interesse für die Synthese und Reaktivitätsstudien von Metallkomplexen.^[78-80] Bei Verbindungen mit zwei Metallzentren können zusätzlich kooperative Effekte auftreten, welche die Reaktivität beeinflussen können. Bereits 1994 wurde dies von WAYLAND *et al.* für die Aktivierung von Methan an dinuklearen Rhodium-Porphyrin-Radikalen beschrieben (vgl. Kapitel 3.1).^[24,40]

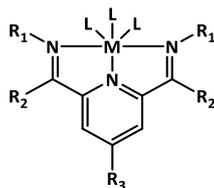


Abbildung 11: Schematische Darstellung eines Pyridin-Diimin Komplexes (M = Metallzentrum, L = Ligand).

Bei den in dieser Arbeit dargestellten Ligandensystemen sollten die positiven Eigenschaften der terdentaten PDI-Einheit mit den kooperativen Effekten dinuklearer Komplexe verbunden werden. In der Literatur wurden bereits verschiedene verbrückte PDI-Systeme vorgestellt, die zu bimetallicen Komplexen umgesetzt wurden. Für die Synthese dieser Komplexe wurden die in Abbildung 12 dargestellten Liganden verwendet, wobei häufig eine Verknüpfung zweier PDI-Einheiten durch die Iminsubstituenten beschrieben wurde (**A** und **B**). Außerdem sind Verknüpfungen über die Ketimin-Funktionalität (**C**) und über den Pyridinring (**D**) bekannt.

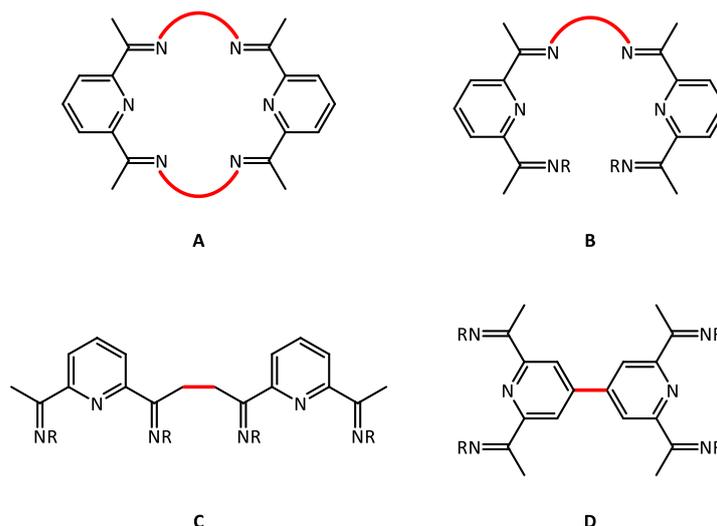


Abbildung 12: Übersicht unterschiedlicher Ligandensysteme bei denen zwei PDI-Einheiten miteinander verknüpft sind. Die jeweiligen Verknüpfungen sind rot hervorgehoben.

Bereits 1970 wurde Ligand **A** für die Synthese dinuklearer Kupfer(II)-Komplexe verwendet, deren Metall-Metall Wechselwirkung von STOUFER *et al.* untersucht wurde.^[81] Ein weiterer Meilenstein in der Darstellung von Metall-PDI-Komplexen waren die Ergebnisse der Arbeitsgruppen von BROOKHART^[82–84,69] und GIBSON^[68,85,86]. Sie untersuchten Olefinpolymerisationen, welche durch einkernige PDI-Komplexe später Übergangsmetalle katalysiert wurden. Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften von dinuklearen PDI-Komplexen in der Ethylenpolymerisation wurden 2002 berichtet. GIBSON^[86] beschrieb die Darstellung eines polymeren Mangan-PDI-Komplexes mit dem Ligandensystem **B**. Hierbei wurde eine ferromagnetische Kopplung der Manganzentren beobachtet. Von BUDZELAAR *et al.* ^[87,88] und CHIRIK *et al.*^[89] wurden dinukleare PDI-Komplexe beschrieben, bei denen beide PDI-Einheiten über die Ketimino-Gruppe verknüpft sind (**C**). BUDZELAAR beschrieb die Darstellung von Mangan^[87]- und Eisen-Komplexen^[88], wohingegen CHIRIK die Darstellung von Cobalt-Komplexen^[89] und deren elektronische Struktur untersuchte. Der in der *para*-Position verknüpfte Ligand **D** wurde 2007 zu Eisen(II) und Cobalt(II)-Komplexen umgesetzt, die bezüglich ihrer Aktivität in der Ethylenpolymerisation untersucht wurden.^[90] 2019 wurde die Synthese eines 1,5-Naphthalin verbrückten Liganden (**B**) und des entsprechenden Cobalt(II)-Dichlorido-Komplexes beschrieben.^[91]

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung dinuklearer PDI-Komplexe ist eine Verbrückung zweier PDI-Einheiten über ein aromatisches Linkermolekül in der *para*-Position des Pyridinringes. Hierdurch wird die Darstellung eines Moleküls mit zwei co-

planaren PDI-Einheiten möglich. Das Ligandensystem ist in Abbildung 13 schematisch dargestellt. Diese Ligandensysteme wurden bereits in der Darstellung bi- und trinuklearer Metallkomplexe eingesetzt, deren magnetische Eigenschaften untersucht wurden.^[1] Die Metall-Metall-Abstände der erhaltenen dinuklearen PDI-Komplexe liegen zwischen 8.11 Å für anthracenylverbrückte Co(I)-PDI-Komplexe bis 6.82 Å für einen anthracenylverbrückten Ni(II)-PDI-Komplex. Die Metall-Metall-Abstände in biphenylenylverbrückten PDI-Komplexen liegen bei 7.17 Å für den Nickel-Komplex und bei 7.32 Å für den entsprechenden Cobalt-Komplex.^[1] Somit scheint eine Beeinflussung des Metall-Metall-Abstandes unter anderem durch die Auswahl des Linkermoleküls möglich zu sein.

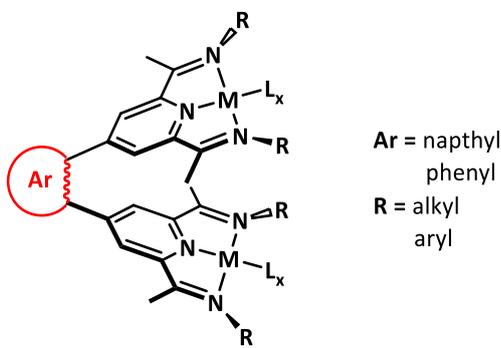


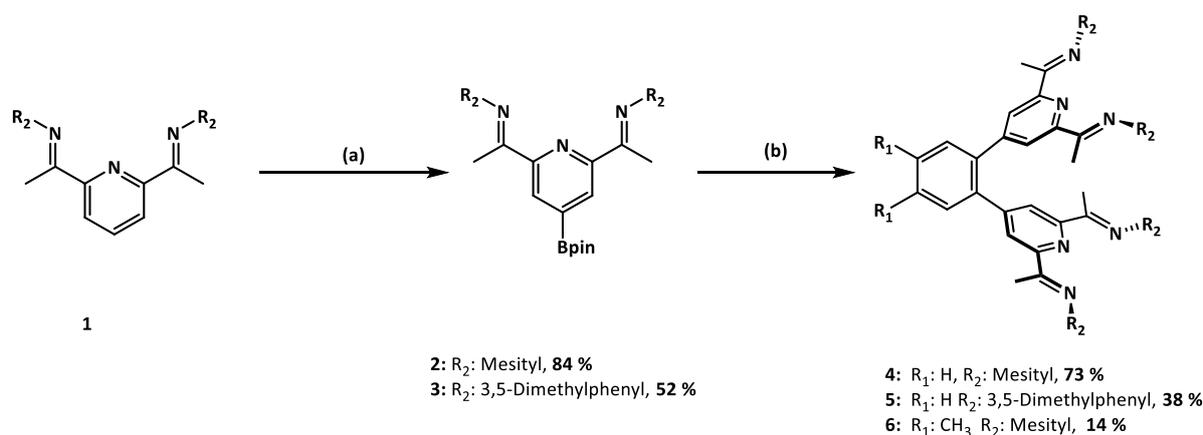
Abbildung 13: Schematische Darstellung des Ligandensystems.

In dieser Arbeit waren zwei konzeptionell unterschiedliche Möglichkeiten der Ligandenmodifikation von Bedeutung. Die Wahl des verbrückenden aromatischen Linkermoleküls (**Ar**) ermöglicht es, die Abstände der PDI-Einheiten und somit der Metallzentren, nach Bedarf zu variieren. Im Vergleich zu den bereits beschriebenen anthracenyl- und biphenylenylverbrückten Systemen wurden für phenyl- und naphthylverbrückte Systeme kleinere Abstände zwischen den jeweiligen PDI-Einheiten erwartet. Diese waren von besonderem Interesse für diese Arbeit. Des Weiteren sollte durch eine Variation der Substituenten am Imin-Stickstoffatom (**R**) sowohl der sterische Anspruch als auch die Löslichkeit der Verbindungen beeinflusst werden.

5.1 Darstellung von Liganden mit zwei Koordinationstaschen (Syntheseweg 1)

Zunächst wurden unterschiedliche Ligandensysteme (**4** und **5**) dargestellt, bei denen zwei PDI-Einheiten über eine Phenyleinheit verbrückt sind (Schema 5). Außerdem wurde der dimethylphenylverbrückte Ligand **6** dargestellt, um die Löslichkeit der resultierenden Komplexe zu erhöhen. Als Substituenten des Imin-Stickstoffatoms wurden sowohl Mesityl- als auch 3,5-Dimethylphenylgruppen verwendet. Hierbei sollte der Einfluss der verwendeten Substituenten und deren sterischen Anspruchs auf die Molekülgeometrie untersucht werden. Zum einen könnte dies für die entsprechenden Metallkomplexe eine unterschiedlich starke Abschirmung des Metallzentrums bedeuten, zum anderen könnte der sterische Anspruch des Substituenten den Abstand beider PDI-Einheiten beeinflussen.

Die Darstellung der Liganden **4-6** erfolgte in Anlehnung an die von BUBAN^[1] beschriebene Synthese durch eine MIYAUURA-Borylierung und anschließende SUZUKI-Kupplungsreaktion (vgl. Schema 5).*



Schema 5: Synthesestrategie 1 zur Darstellung der Liganden **4-6**; Reagenzien und Reaktionsbedingungen: **(a) 2:** Bis(pinacolato)diboran, dtbpy, [Ir(OMe)COD]₂, MTBE, Rückfluss, 1 h, 84 %^[1] **3:** Bis(pinacolato)diboran, dtbpy, [Ir(OMe)COD]₂, MTBE, Rückfluss, 4 h, 52 % **(b) 4:** 1,2-Dibrombenzol, K₂CO₃, Pd(PPh₃)₄, THF, 10 Tage, 95 °C, 74 % alternativ: 1,2-Dibrombenzol, K₃PO₄, KF, Pd₂dba₃/X-Phos, Dioxan/H₂O, 110 °C, 3 Stunden, 88 % **5:** 1,2-Dibrombenzol, K₂CO₃, Pd(PPh₃)₄, KF, THF/H₂O, 100 °C, 1,5 Stunden, 38 % **6:** 1,2-Dibrom-4,5-dimethylbenzol, K₂CO₃, KF, Pd(dppf)Cl₂, THF/Wasser, 1,5 Tage, 100 °C, 14 %.

Der Einfluss des Katalysators und des Lösungsmittels auf die MIYAUURA-Borylierung ist bekannt und gut untersucht. So wurden für Reaktionen unter Verwendung des Präkatalysators [Ir(OMe)COD]₂ mit Bis(pinacolato)diboran (B₂pin₂) als Borylierungsreagenz und 4,4'-Di-*tert*-butylbipyridin (dtbpy) als Ligand für die Borylierung von 1,2,3-Trimethoxybenzol bei 80 °C Ausbeuten von über 80 % erreicht.^[93] Auch

* Die Synthese des Liganden **4** wurde bereits veröffentlicht. ^[92]

die Wahl der Lösungsmittel beeinflusst die Reaktivität. So konnten für die Borylierung von 3-Bromtoluol bei Raumtemperatur in *n*-Hexan, MTBE, Cyclopentylmethylether, Methyl-THF und THF Ausbeuten zwischen 30 und 40 % erreicht werden.^[93] Die in dieser Arbeit verwendeten Reaktionsbedingungen (vgl. Schema 5) sind an die Vorschrift von STEEL *et al.*^[94] angelehnt bei der für unterschiedliche Substrate Ausbeuten von über 90 % erreicht wurden. Durch Kristallisation aus der Reaktionslösung (MTBE) konnte der Boronsäureester **2** mit einer Ausbeute von 84 % erhalten werden (Literaturausbeute: 56 %^[1]). Verbindung **3** wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert und in einer Ausbeute von 52 % erhalten. In den ¹H-NMR-Spektren ist jeweils ein Singulett bei 8.81 ppm (**2** in THF-*d*₈ ^[1]) und 8.16 ppm (**3** in CD₂Cl₂) mit einem Integral von zwei Protonen zu beobachten, welches den *meta*-Protonen des Pyridinringes zuzuordnen ist. Dies lässt darauf schließen, dass der Pyridinring in *para*-Position boryliert wurde.

Im nächsten Schritt wurden die Boronsäureester (**2** und **3**) mit den entsprechenden Halogenarylen in einer palladiumkatalysierten SUZUKI-Kreuzkupplung umgesetzt. In der Literatur sind unterschiedliche Reaktionsbedingungen bekannt.^[95-99] Für die hier durchgeführten Reaktionen wurde Pd(PPh₃)₄, Pd(dppf)Cl₂ oder Pd₂dba₃/X-Phos als Katalysator verwendet. Die Reaktionen wurden in THF oder 1,4-Dioxan durchgeführt, wobei jeweils wenige Milliliter Wasser zugegeben wurden, um die Löslichkeit der verwendeten Basen K₂CO₃, K₃PO₄ und KF zu erhöhen. Für die jeweiligen SUZUKI-Kreuzkupplungen wurde keine Syntheseoptimierung durchgeführt. Jedoch ist zu beobachten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit stark von den gewählten Reaktionsbedingungen abhängig ist. Für die Darstellung von Ligand **4** betrug die Reaktionszeit je nach Reaktionsbedingungen zwischen drei Stunden und zehn Tagen (vgl. Schema 5). Es konnte beobachtet werden, dass die Zugabe von Kaliumfluorid und Wasser die Reaktionszeit auf 3 Stunden verkürzt. Auf diese Weise konnte der Ligand **4** mit einer Ausbeute von 73 % bzw. 88 % erhalten werden. Die Ausbeuten der Liganden **5** und **6** sind mit 38 % und 14 % deutlich niedriger.

Für die phenylverbrückten Liganden **4** und **5** konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Kristallstrukturen dieser Liganden sind in Abbildung 14 abgebildet. Ligand **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C₂/c, wobei die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur ein halbes Molekül enthält. Ligand **5** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$, wobei hier ein Molekül des Liganden in

der asymmetrischen Einheit enthalten ist. Die PDI-Einheiten beider Verbindungen liegen, wie es für PDI-Liganden üblich ist, in *E,E*-Konformation vor.^[100,101] Auch hinsichtlich ihrer Bindungslängen und -winkel unterscheiden sie sich nicht von bereits bekannten unverbrückten PDI-Liganden und werden hier nicht ausführlich diskutiert.^[100,101] Anhand der erhaltenen Kristallstrukturen konnte die erwartete Konstitution der Liganden bestätigt werden

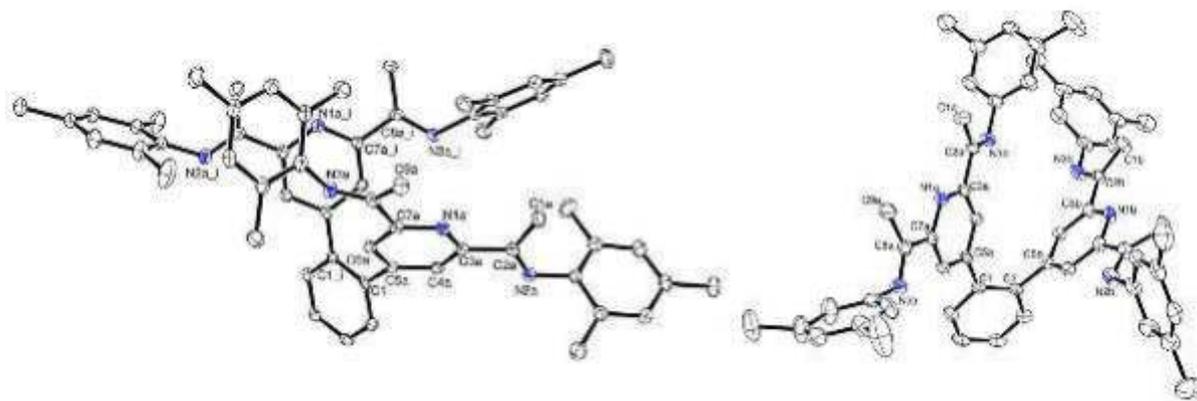


Abbildung 14: Ortep Darstellung der Liganden **4** (links) und **5** (rechts): Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und Fehlorderungen der CH₃-Gruppen des Dimethylphenylrestes in **5** nicht abgebildet.

Es ist zu beobachten, dass die PDI-Einheiten nicht senkrecht auf der Phenylbrückeneinheit stehen. Ein Maß hierfür sind die Torsionswinkel, die von 90° abweichen. Für Verbindung **4** beträgt der Winkel C1_i-C1-C5a-C6a 47.9°. Bei Verbindung **5** betragen diese beiden Winkel C2-C1-C5a-C4a 46.9° und C1-C2-C5b-C6b 75.6°. Einen weiteren Hinweis darauf, wie die PDI-Einheit an das Linkermolekül gebunden ist, liefert der Winkel C1_i-C1-C5a, welcher für Verbindung **4** mit 120.65(6)° nur marginal von dem idealen Wert von 120° abweicht. Bei Verbindung **5** entspricht dies dem Winkel C1-C2-C5a, welcher mit 122.72(11)° und 122.18(11)° (Winkel: C1-C2-C5b) etwa 2° größer ist. Die beschriebenen Bindungs- und Torsionswinkel führen zu leicht unterschiedlichen Abständen beider PDI-Einheiten zueinander. Dies kann an dem Abstand N1a-N1b (N1_i) beobachtet werden, welcher bei Verbindung **5** mit 6.075 Å größer ist als bei Verbindung **4** mit 5.490 Å. Um die Geometrie der Liganden zu beschreiben, lassen sich Ebenen der beiden PDI-Einheiten vergleichen. Die diskutierten Ebenen werden durch die Atome N1, C4 und C6 der Pyridinringe aufgespannt. Der Winkel, in welchem sie sich schneiden, beträgt bei Ligand **4** 42.43°. Für Verbindung **5** ist er mit 63.96° deutlich größer (Abbildung 15).

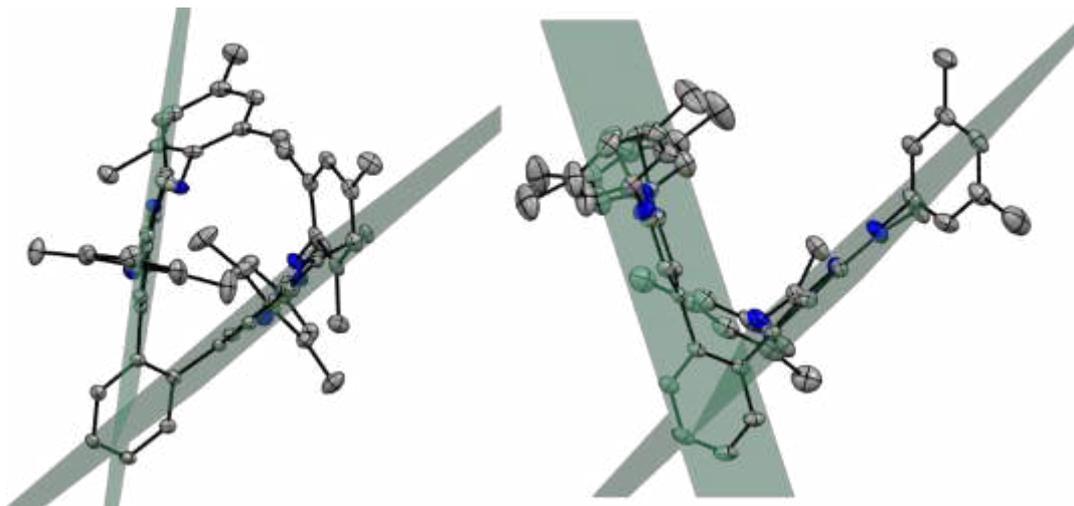


Abbildung 15: Festkörperstruktur der Liganden **4** (links) und **5** (rechts). Abgebildet sind die Ebenen, welche durch die Atome N1, C4 und C6 der jeweiligen Pyridinringe aufgespannt werden und der Winkel in dem sich diese Ebenen schneiden.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Liganden **4** und **5**.

Bindungslängen [Å]	4	5	Bindungs- und Torsions-winkel[°]	4	5
N1a-C3a	1.345(2)	1.3470(16)	C1-C1-C5a-C6a/	47.874	46.919
N1a-C7a	1.349(2)	1.3433(16)	C2-C1-C5a-C4a		
N3a-C2a	1.281(2)	1.2766(15)	C1-C2-C5b-C6b		75.6
C2a-C3a	1.500(2)	1.4944(17)	C2(C1)-C1-C5a	120.65(6)	122.18(11)
C7a-C8a	1.503(2)	1.5035(17)	C1-C2-C5b		122.72(11)
N1a-N1a _i (N1a-N1b)	5.490	6.075			

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **4-6** ist für die homotopen Pyridinprotonen ein Singulett mit einem Integral von vier bei einer chemischen Verschiebung von 8.32 ppm für Ligand **4**, 8.16 ppm für Ligand **5** (gemessen in CD_2Cl_2) und 8.30 ppm für Ligand **6** (gemessen in CDCl_3) zu beobachten. Für die Ketimin-Methylgruppen ist jeweils ein Singulett mit einem Integral für 12 Protonen bei einer chemischen Verschiebung von 2.12 ppm (**4**), 2.34 ppm (**5**) und 2.16 ppm (**6**) zu beobachten. Daraus lässt sich auf eine zeitgemittelte C_{2v} -Symmetrie der Liganden in Lösung schließen. Für Verbindung **4** und **5** sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CD_2Cl_2 bzw. CDCl_3) zwei Dubletts von Dublett mit chemi-

schen Verschiebungen von 7.71 ppm und 7.60 ppm (**4**) beziehungsweise 7.61 ppm und 7.49 ppm (**5**) zu beobachten, welche den vier aromatischen CH-Protonen der Phenylbrücke zugeordnet werden können. Für Ligand **6** ist bei 7.47 ppm (gemessen in CDCl₃) ein Singulett mit einem Integral von zwei zu beobachten, das der Resonanz der Phenylprotonen entspricht. Von den drei dargestellten Liganden **4-6** wurde hauptsächlich Ligand **4** für anschließende Komplexierungen verwendet, da Ligand **4** synthetisch besser zugänglich ist.

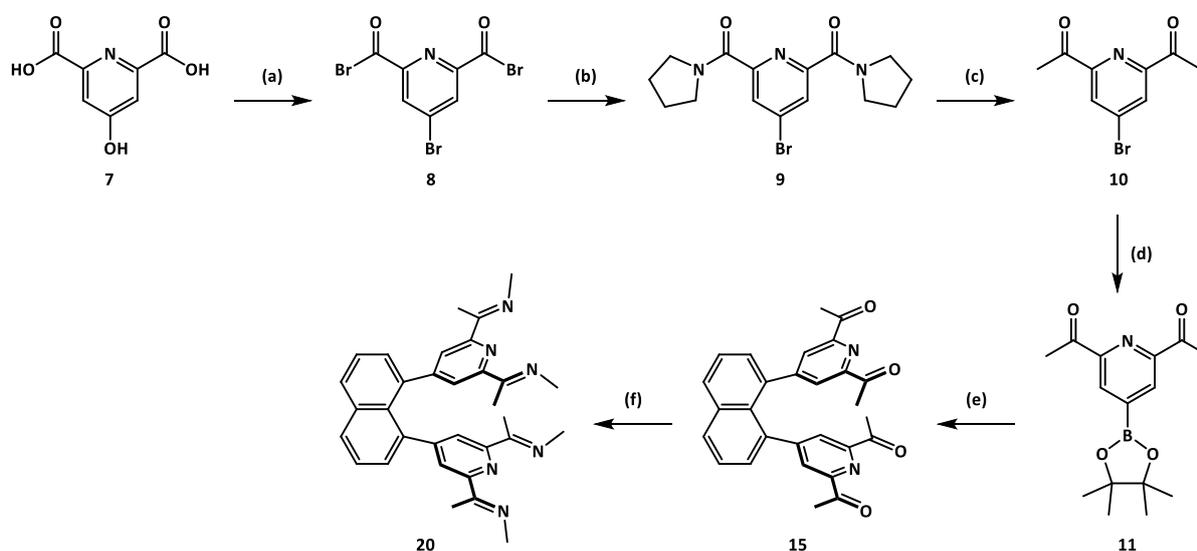
Anhand der erhaltenen Kristallstrukturen wird deutlich, dass die Abstände beider PDI-Einheiten sich im Festkörper für den mesitylsubstituierten Ligand **4** und 3,5-dimethylphenylsubstituierten Ligand **5** unterscheiden. Auf Grund des größeren Maßes an Beweglichkeit ist in Lösung allerdings kein signifikanter Unterschied zu erwarten. Der Ligand **6** wurde dargestellt, um zu untersuchen, ob durch Modifikation des verbrückenden Phenylringes die Löslichkeit der entsprechenden Komplexe verbessert werden kann (vgl. Kapitel 1).

Die beschriebene Synthesestrategie ermöglicht es außerdem, im letzten Syntheseschritt eine Vielzahl unterschiedlicher Brückeneinheiten einzuführen. So wurden bereits zusätzlich zu den hier beschriebenen Liganden auch anthracenyl- und biphenylenylverbrückte Liganden erfolgreich dargestellt.^[1] Dies ermöglicht die Synthese einer Vielzahl von Liganden mit unterschiedlichen Abständen der PDI-Einheiten ohne größeren synthetischen Aufwand.

5.2 Darstellung von Liganden mit zwei Koordinationstaschen (Syntheseweg 2)

5.2.1 Synthese und Charakterisierung naphthylverbrückter Liganden

Die analoge Darstellung von Liganden mit einer Naphthalin-Brückeneinheit konnte anhand der in Kapitel 5.1 beschriebenen Synthesestrategie 1 nicht erfolgreich durchgeführt werden.^[1] Da vermutet wurde, dass der sterische Anspruch der PDI-Einheiten, aufgrund des großen aromatischen Mesityl-Substituenten, zu groß ist, wurde die von BUBAN entwickelte alternative Synthesestrategie für die Darstellung des Liganden **20** verwendet (Schema 6).

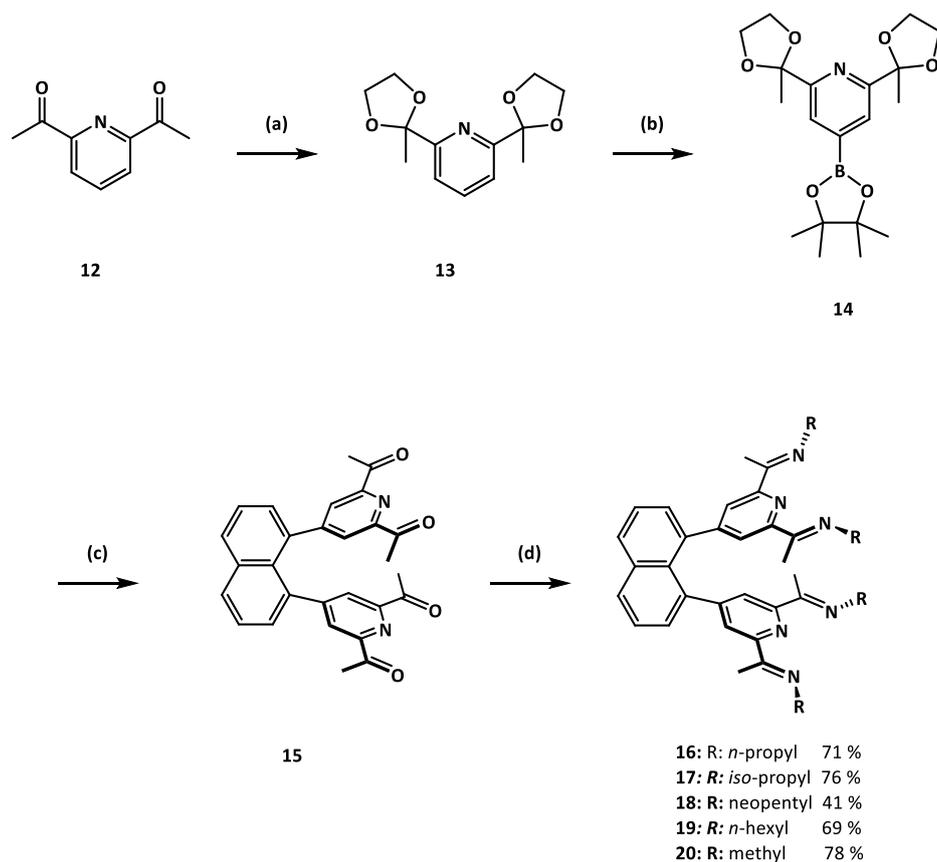


Schema 6: Syntheseweg zur Darstellung von Ligand **20**. Reagenzien und Reaktionsbedingungen: (a) PBr₅, 90 °C, 4 Stunden, 80 % (b) Pyrrolidon, CH₂Cl₂, 0°C nach RT, 2 Stunden, 78 % (c) MeMgCl, THF, 0°C, 1.5 Stunden, 81 % (d) B₂pin₂, Pd(dppf)Cl₂, KOAc, DMSO, 105 °C, 16 Stunden, Rohprodukt (e) 1,8-Diiodnaphthalin, Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, THF, 95 °C, 3 Tage, 55 % (f) H₂NMe, 95 °C, 5 Tage, 78 %.

Die verwendeten Methylreste sind hierbei sterisch weniger anspruchsvoll als die Mesitylreste. Die sechsstufige Synthese wurde ausgehend von Chelidamsäure **7** durchgeführt, wobei die Ausgangsverbindung im ersten Schritt in das korrespondierende Säurebromid **8** überführt wurde.^[102] Dieses konnte nach Umsetzung zum Carbonsäureamid **9** in einer Grignard-Reaktion zur Acetylverbindung **10** umgesetzt werden.^[103] Die anschließende C-Br-Aktivierung lieferte den Boronsäureester **11**, welcher nicht vollständig isoliert werden konnte. Bei den Versuchen zur Isolierung wurde die Abspaltung der Pinacolborylgruppe beobachtet. Durch anschließende SUZUKI-Kupplung mit 1,8-Diiodnaphthalin konnte das Keton **15** erhalten werden. Dieses wurde in einer Iminkondensation mit Methylamin zu Ligand **20** umgesetzt.^[1]

Da dieser sechsstufige Syntheseweg präparativ sehr aufwendig ist, wurde in dieser Arbeit eine alternative Synthesestrategie zur Darstellung naphthylverbrückter Liganden entwickelt (Schema 7). Hierbei handelt es sich um eine vierstufige Synthese. Die Isolierung der einzelnen Produkte ist auch für große Ansätze von bis zu 15 g unkompliziert, sodass die Verbindungen **13-20** durch Umkristallisation analysenrein erhalten werden konnten. Kommerziell erhältlichliches 2,6-Diacetylpyridin (**12**) wurde zunächst nach einer Vorschrift von BRESLOW *et al.*^[104] mit Ethylenglycol umgesetzt um das acetalgeschützte Pyridinderivat **13** zu erhalten. Im nächsten Schritt erfolgte in einer MIYAJIMA-Borylierung die Umsetzung zum Boronsäureester **14**. Eine direkte Borylierung des 2,6-Diacetylpyridins war nicht erfolgreich. Eine mögliche Ursache hierfür kann eine Katalysatorvergiftung des Iridiumkatalysators durch das Lewis-basische Stickstoffatom des Pyridinringes sein.^[105] Im ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃ von Verbindung **14** ist im Tieffeld ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 7.80 ppm zu beobachten. Dieses Signal kann den *meta*-Protonen des Pyridinringes zugeordnet werden, was eine selektive Borylierung in *para*-Position belegt. Das Produkt **14** konnte durch Kristallisation aus dem Reaktionsgemisch in 84 % Ausbeute erhalten werden. Der erhaltene Boronsäureester **14** wurde in einer SUZUKI-Kreuzkupplung mit 1,8-Diodnaphthalin umgesetzt. Wie in Kapitel 5.1 bereits beschrieben, führt auch hier die Zugabe von Kaliumfluorid zum Reaktionsgemisch zu einer Reduktion der Reaktionszeit. Das Rohprodukt dieser Reaktion wurde durch Umsetzung mit wässriger HCl/Aceton hydrolysiert, wodurch das Keton **15** in 51 % Ausbeute erhalten werden konnte.*

* Die hier beschriebene Synthese wurde bereits veröffentlicht.^[92]



Schema 7: Syntheseweg zur Darstellung der Liganden **16-20**: Reagenzien und Reaktionsbedingungen: **(a)** Ethylenglycol, Benzol, Trimethylsilylchlorid, Rückfluss, 24 Stunden^[104] **(b)** B₂pin₂, [Ir(OMe)COD], dtbpy, *n*-Hexan, Rückfluss, 4.5 h, 84 % **(c)** 1,8-Diodnaphthalin, K₂CO₃, KF, Pd(dppf)Cl₂, THF/Wasser, über Nacht, 100 °C; wässrige HCl/Aceton, über Nacht, Rückfluss, 51 % **(d)** **16:** *n*-Propylamin, *para*-Toluolsulfonsäure, 40 °C, 2 Tage 71 % **17:** *iso*-Propylamin, *para*-Toluolsulfonsäure, 16 h, 120 °C, 76 % **18:** Neopentylamin, *para*-Toluolsulfonsäure, Benzol, Rückfluss, 18 h, 62 % **19:** *n*-Hexylamin, *para*-Toluolsulfonsäure, Toluol, Rückfluss, 16 Stunden, 69 % **20:** Methylamin, 95 °C, 5 Tage, 78 %.^[14]

Im letzten Schritt wurden Iminkondensationen mit unterschiedlichen Aminen durchgeführt, um die Liganden **16-20** zu erhalten. In der Literatur beschriebene Kondensationsreaktionen mit *n*-Propylamin wurden in wasserfreiem Benzol über Molsieb (3Å) durchgeführt. Bei dieser unkatalysierten Reaktion betrug die Reaktionszeit 10 Tage.^[106] Bei den hier durchgeführten Kondensationsreaktionen mit *n*-Propylamin und *iso*-Propylamin wurde das jeweilige Amin als Lösungsmittel verwendet. Die Zugabe katalytischer Mengen *para*-Toluolsulfonsäure konnte die Reaktionszeit auf 16 Stunden verkürzen. Die Synthese des Liganden **16** erfolgte bei 40 °C, wohingegen Ligand **17** bei 120 °C in einem Druckreaktor dargestellt wurde. Die farblosen Liganden wurden in einer Ausbeute von 71 % (**16**) und 76 % (**17**) erhalten. Ligand **19** wurde, wie es für säurekatalysierte Iminkondensationen üblich ist, in Toluol unter Verwendung eines Wasserabscheiders durchgeführt. Das farblose Produkt **19** wurde in einer Ausbeute von 69 % erhalten. Aufgrund des niedrigen Siedepunktes von Neopentylamin wurde die

Synthese von Ligand **18** in Benzol durchgeführt, wobei entstandenes Wasser mittels Wasserabscheider aus der Reaktion entfernt wurde. Der Ligand konnte in einer Ausbeute von 62 % erhalten werden. Die Umsetzung des Ketons **15** mit Methylamin wurde analog zur Literatur^[1] in einem Druckreaktor bei 95 °C durchgeführt, wobei Methylamin gleichzeitig als Reaktand und Lösungsmittel diente.

Im ¹H-NMR-Spektrum des Liganden **16** wurde bei einer chemischen Verschiebung von 7.68 ppm ein Singulett mit einem Integral für vier Protonen beobachtet. Diese Resonanz konnte den Pyridinprotonen zugeordnet werden. Auch für die Methyl-Ketimin-Gruppe wurde ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 2.24 ppm beobachtet. Hieraus lässt sich schließen, dass der Ligand in Lösung C_{2v}-Symmetrie aufweist. Auch in den ¹H-NMR-Spektren der Liganden **17-19** sind diese Resonanzen zu beobachten. Von den Liganden **16**, **17** und **18** wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten. Da die erhaltenen Strukturen keine signifikanten Unterschiede aufweisen, wird exemplarisch die Struktur der Verbindung **16** abgebildet, welche in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c kristallisiert. Die kristallographischen Daten der beiden anderen Liganden sind dem Anhang zu entnehmen. Der Ligand liegt, wie es für PDI-Einheiten üblich ist, in der *E,E*-Konformation vor. Zwei der Propylgruppen weisen eine Fehlordnung auf, welche aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet wurden. Die Bindungslängen und -winkel der Struktur entsprechen den Erwartungen^[100,101] und sollen nicht näher diskutiert werden. Um die Lage der beiden PDI-Einheiten zueinander zu beschreiben, lassen sich, wie bereits für Ligand **4** und **5** beschrieben, die Schnittwinkel der Ebenen der Pyridinringe vergleichen (vgl. Abbildung 15). Dieser Winkel beträgt bei Ligand **18** 16.4°, bei Ligand **16** 23.6° und bei Ligand **17** 23.80° (vgl. Tabelle 3). Die Abstände der PDI-Einheiten werden, wie auch für Ligand **4** und **5**, anhand des Abstandes der Stickstoffatome N1a und N1b diskutiert. Bei Verbindung **18** beträgt dieser Abstand 3.807 Å und ist somit kleiner als bei den beiden propylsubstituierten Verbindungen. Der N1a-N1b Abstand beträgt bei Ligand **16** 4.067 Å und bei Ligand **17** 4.066 Å. Im Vergleich zu den Liganden **4** und **5** sind die PDI-Einheiten nahezu coplanar, wodurch die Abstände der Stickstoffatome N1a und N1b deutlich geringer sind.

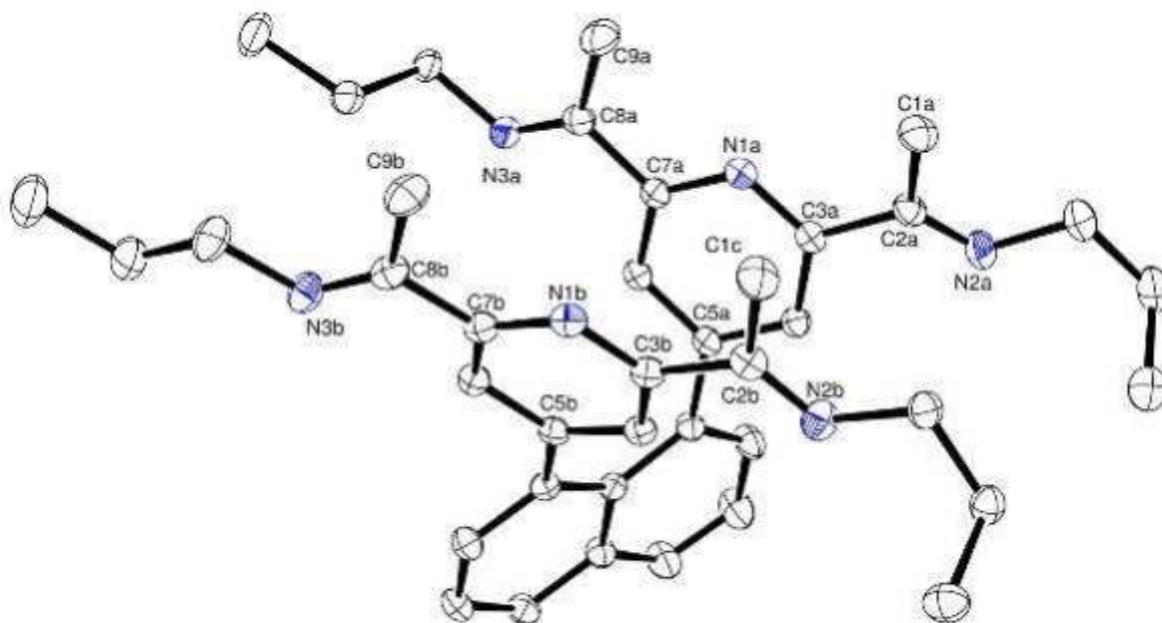
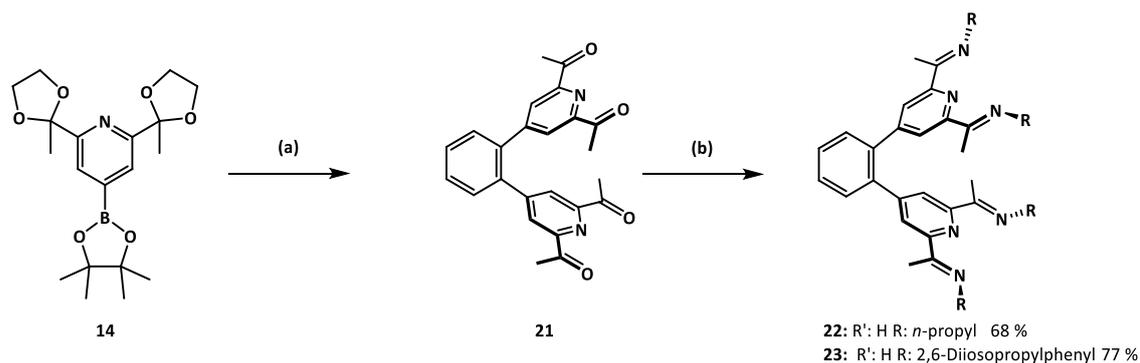


Abbildung 16: Ortep Darstellung des Liganden **16**: Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und Fehlordnungen der *n*-Propylsubstituenten nicht abgebildet.

Tabelle 3: Abstand der Atome N1a-N1b sowie der Winkel der Pyridinebenen in Abhängigkeit des Substituenten.

Verbindung	Abstand N1a-N1b [\AA]	Winkel [$^\circ$]
16 (<i>n</i> -propyl)	4.067	23.63
17 (isopropyl)	4.066	23.80
18 (neopentyl)	3.807	16.43

5.2.2 Synthese und Charakterisierung phenylverbrückter Liganden



Schema 8: Syntheseweg zur Darstellung der Liganden **22** und **23**: Reagenzien und Reaktionsbedingungen:
(a) 1,2-Dibrombenzol, Pd(dppf)Cl₂, K₃PO₄, KF, Dioxan/Wasser, 16 Stunden, 100 °C; wässrige HCl/Aceton, 1 Stunde, Rückfluss, 61 % **(b) 22:** *n*-Propylamin, *para*-Toluolsulfonsäure, 40 °C 19 Stunden, 68 % **23:** 2,6-Diisopropylanilin, *para*-Toluolsulfonsäure, Toluol, Molsieb (3 Å) Rückfluss, 23 Stunden, 77 %.

Analog zu der oben beschriebenen Synthese wurden auch die phenylverbrückten Liganden **22** und **23** dargestellt (Schema 8). Die Synthese des Ketons **21** wurde bereits veröffentlicht^[1], wobei in dieser Arbeit eine optimierte Synthese verwendet wurde. Der Boronsäureester **14** konnte mit 1,2-Dibrombenzol in einer SUZUKI-Kreuzkupplung umgesetzt werden. Durch anschließende Hydrolyse des Acetals in wässriger HCl/Aceton konnte das Produkt **21** mit einer Ausbeute von 61 % erhalten werden. Im Anschluss wurde eine säurekatalysierte Kondensation mit *n*-Propylamin, bzw. 2,6-Diisopropylanilin durchgeführt. Für Ligand **22** erfolgte die Synthese in reinem *n*-Propylamin. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in 68 %iger Ausbeute erhalten. Die Kondensation mit 2,6-Diisopropylamin wurde in Toluol am Wasserabscheider durchgeführt und das gelbe Produkt **23** in einer Ausbeute von 77 % erhalten.

Bei der Betrachtung der ¹H-NMR-Spektren sind im Tieffeld Besonderheiten zu beobachten. Die Signale des propylsubstituierten Liganden **22** zeigen in diesem Bereich Lösungsmittelabhängigkeiten. In CD₂Cl₂ ist ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 7.50 ppm zu beobachten, wohingegen in CDCl₃ ein Multiplett mit einer chemischen Verschiebung von 7.52-7.43 ppm zu beobachten ist. Beide Signale besitzen ein Integral von 4 und können den Protonen der Phenylbrücke zugeordnet werden. Im Gegensatz dazu sind in dem ¹H-NMR-Spektrum des Liganden **4** in CD₂Cl₂ zwei Multipletts mit einer chemischen Verschiebung von 7.72-7.70 ppm und 7.61-7.58 ppm zu beobachten, welche den Protonen der Phenylbrücke zuzuordnen sind. In dem ¹H-NMR-Spektrum des Liganden **23** ist für die Protonen der Phenylbrücke ein Dublett mit einer chemischen Verschiebung von 7.61 ppm (in CDCl₃) zu beobachten. So sind nur

die Protonen des Liganden **22** in CD_2Cl_2 isochron (vgl. Abbildung 17). Die entsprechenden Resonanzen sind rot markiert.

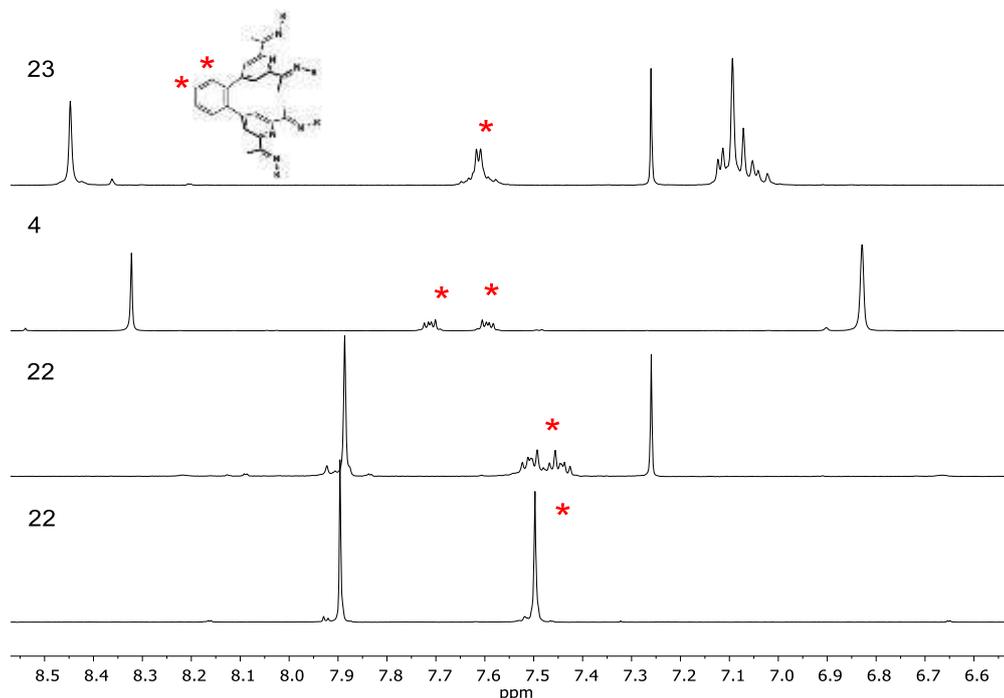


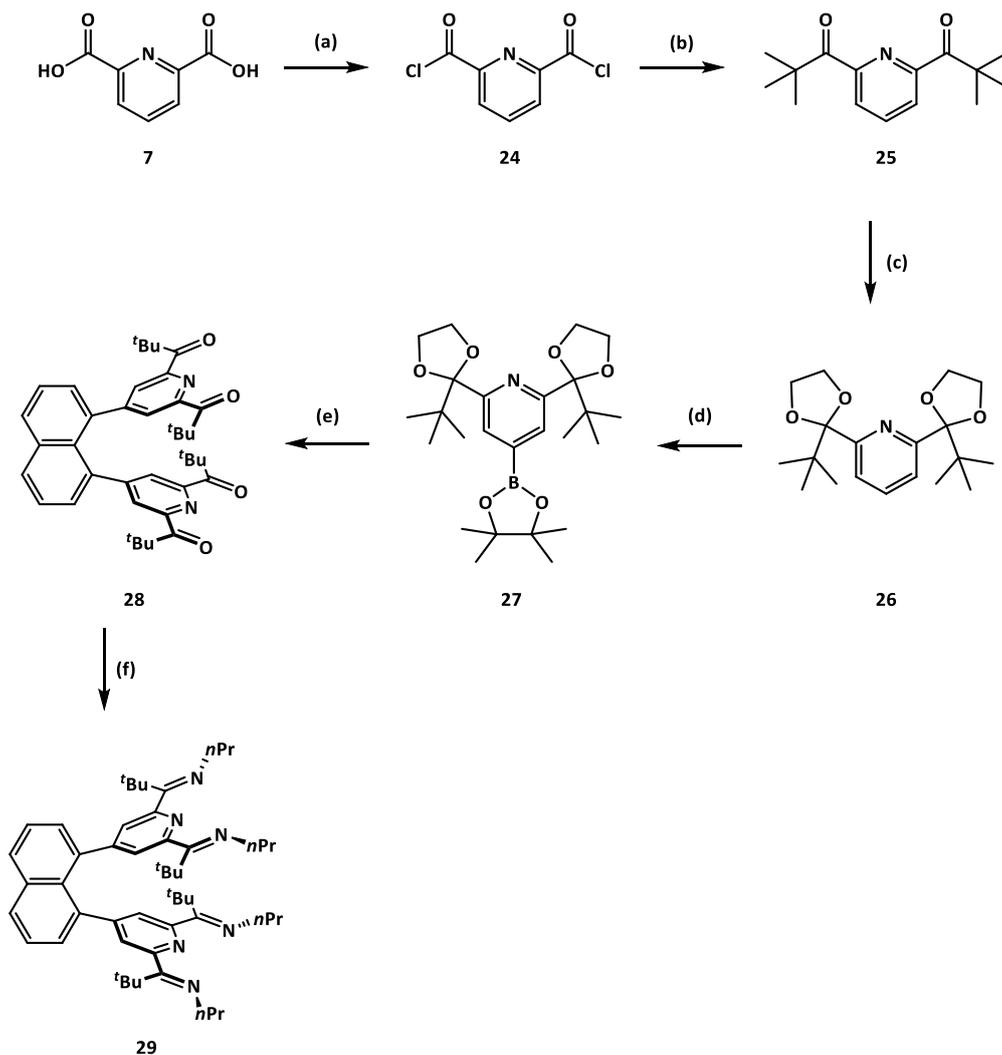
Abbildung 17: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektren der Liganden **22** in CD_2Cl_2 , **22** in CDCl_3 , **4** in CD_2Cl_2 und **23** in CDCl_3 (von unten nach oben).

Durch den beschriebenen Syntheseweg 2 wurden sowohl naphthyl- als auch phenylverbrückte Liganden hergestellt. Dieser Syntheseweg ist geeignet, um Substituenten einzuführen, für die Nebenreaktionen in der MIYAURO-Borylierung zu erwarten sind. Dies ist bei Ligand **23** problematisch, da als Nebenreaktion Pinacolborylgruppen in den 2,6-Diisopropylphenylrest eingeführt werden können.^[93,107] Bei der Darstellung des *n*-propylsubstituierten Liganden (**22**) wurde dieser Syntheseweg gewählt, um eine mögliche Hydrolyse während weiterer Reaktionsschritte zu vermeiden.

Durch den Syntheseweg 2 ist es möglich, eine Vielzahl an PDI-Liganden darzustellen, wobei es die späte Derivatisierung der Imin-Stickstoffatome ermöglicht, ohne großen synthetischen Aufwand eine Vielzahl unterschiedlich substituierter Liganden herzustellen. So kann die Löslichkeit und die sterische Abschirmung in den Metallkomplexen genau eingestellt werden.

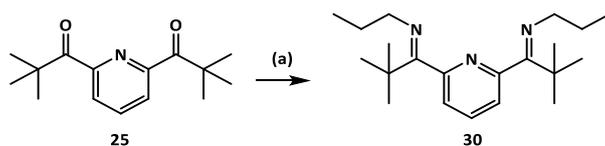
5.3 Funktionalisierung des Liganden an der Methylimin-Einheit

Eine weitere Funktionalisierung des verwendeten Ligandensystems ist an Position R₂ möglich (Abbildung 11). Das Ziel der Ligandvariation an dieser Position war es, die Löslichkeit der entsprechenden Komplexe zu erhöhen. Hierfür eignet sich die Einführung von sowohl Phenyl- als auch *tert*-Butylgruppen. Die Verwendung von Phenylgruppen ist problematisch, da durch die MIYAUURA-Borylierung an dieser Position eine Einführung von Pinacolborylgruppen erfolgen kann. Um die Bildung ungewollter Nebenprodukte zu vermeiden, sollten in Position R₂ *tert*-Butylgruppen eingeführt werden. Der Syntheseplan für die Darstellung des gewünschten Liganden **29** ist in Schema 9 dargestellt. Hierzu sollte die Pyridin-2,6-dicarbonsäure mit Thionylchlorid zu dem entsprechenden Säurechlorid umgesetzt werden, welches anschließend mit *tert*-Butyllithium zu Keton **25** reagiert. Durch Schützen des Ketons mit Ethylenglycol und anschließende MIYAUURA-Borylierung sollte der Boronsäureester **27** erhalten werden, um im nächsten Schritt mit 1,8-Diiodnaphthalin in einer SUZUKI-Kreuzkupplung umgesetzt zu werden. Nachfolgendes Entschützen führt zu Keton **28**. Der letzte Schritt des Synthesepplans zur Darstellung des Liganden **29** war die Iminkondensation mit *n*-Propylamin. In der Literatur ist bereits beschrieben, dass die Komplexierung von PDI-Liganden schwieriger ist, je größer die Substituenten sind.^[108] Daher sollte zunächst der einfach koordinierende Ligand **30**, der synthetisch leichter zugänglich ist dargestellt (Schema 10) und dessen Komplexierung untersucht werden (vgl. Kapitel 5.2).



Schema 9: Syntheseplan zur Darstellung des Liganden **29**. Reagenzien: (a) SOCl_2 , Rückfluss, 2 Stunden^[109] (b) $t\text{BuLi}$, CuI , THF, $-78\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 70 %^[110] (c) Ethylenglycol (d) B_2pin_2 (e) 1,8-Diiodnaphthalin (f) *n*-Propylamin.

Das Säurechlorid **24**^[109] konnte nach einer Vorschrift von MARSHALL *et al.* mit *tert*-Butyllithium bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließender wässrig saurer Aufarbeitung zum Keton **25** umgesetzt werden.^[110] Der Ligand **30** wurde durch eine säurekatalysierte Imin-Kondensation mit *n*-Propylamin erhalten. Die Reaktion wurde bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Druckreaktor durchgeführt, wobei das analysenreine Produkt mit einer Ausbeute von 65 % als beigefarbener, öliger Feststoff erhalten wurde.

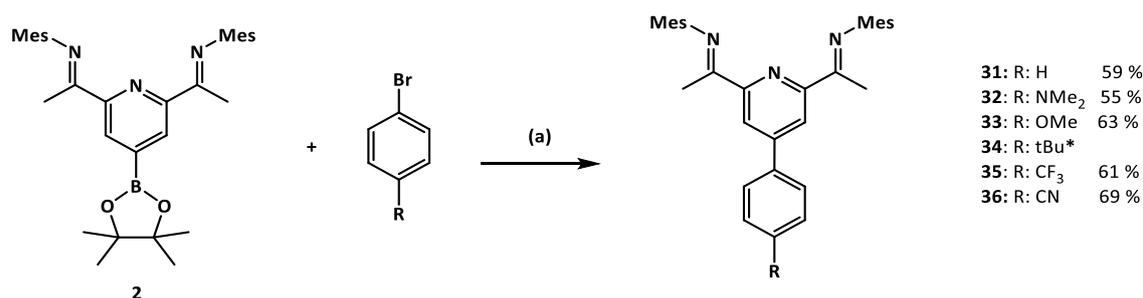


Schema 10: Darstellung des Liganden **30**. Reaktionsbedingungen: (a) *n*-Propylamin, *para*-Toluolsulfonsäure, $150\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h, 65 %.

5.4 Variation der Substituenten in *para*-Position

Die elektronischen Eigenschaften von PDI-Komplexen können durch das Einführen elektronenziehender und -schiebender Substituenten in das Ligandensystem beeinflusst werden.^[79] Eine synthetisch leicht zugängliche Möglichkeit ist das Einführen von substituierten Phenylringen in *para*-Position des Pyridinringes. Für Zink(II)-Terpyridin-Komplexe wurde der Einfluss unterschiedlicher Halogenphenylgruppen auf die Lumineszenzeigenschaften und antineoplastische Wirkung untersucht.^[111] In dieser Arbeit wurden *para*-substituierte Phenylsubstituenten an den Pyridinring eingeführt um die elektronische Struktur der daraus hergestellten Zink(II)-Komplexe zu untersuchen (Schema 11). Bei den verwendeten elektronenziehenden Substituenten handelt es sich um *para*-Trifluormethylphenyl- und *para*-Cyanophenyl-Reste. Als elektronenschiebende Substituenten wurden *para-tert*-Butylphenyl-, *para*-Methoxyphenyl- und *para*-Dimethylaminophenyl-Gruppen verwendet. Der Ligand, der in *para*-Position des Pyridinringes unsubstituiert ist wurde als Referenz verwendet. Die Synthese dieses Liganden (**31**) wurde von BUBAN bereits mit einer Ausbeute von 59 % beschrieben.^[1]

Für die Synthese der Liganden **31-36** wurde der Boronsäureester **2** in einer SUZUKI-Kreuzkupplung mit den entsprechenden Bromarylen umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Kristallisation aus der Reaktionslösung, wodurch die Liganden **32-36** als gelbe Feststoffe in Ausbeuten zwischen 55 % und 69 % erhalten wurden.*



Schema 11: Darstellung der Liganden **31-36**. Reagenzien und Reaktionsbedingungen: (a) Pd(dppf)Cl₂, K₂CO₃, KF, THF/H₂O, Rückfluss, 10 Stunden.*

* Ligand **34** wurde von Carl Schiller zur Verfügung gestellt.

Von Verbindung **33** konnten Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Da die Bindungslängen und -winkel vergleichbar mit literaturbekannten Liganden^[100,101] und den in Kapitel 5.1 und Kapitel 5.2 beschriebenen Liganden sind, werden sie hier nicht weiter besprochen. Die erhaltene Kristallstruktur und die relevanten Daten sind im Anhang zu finden.

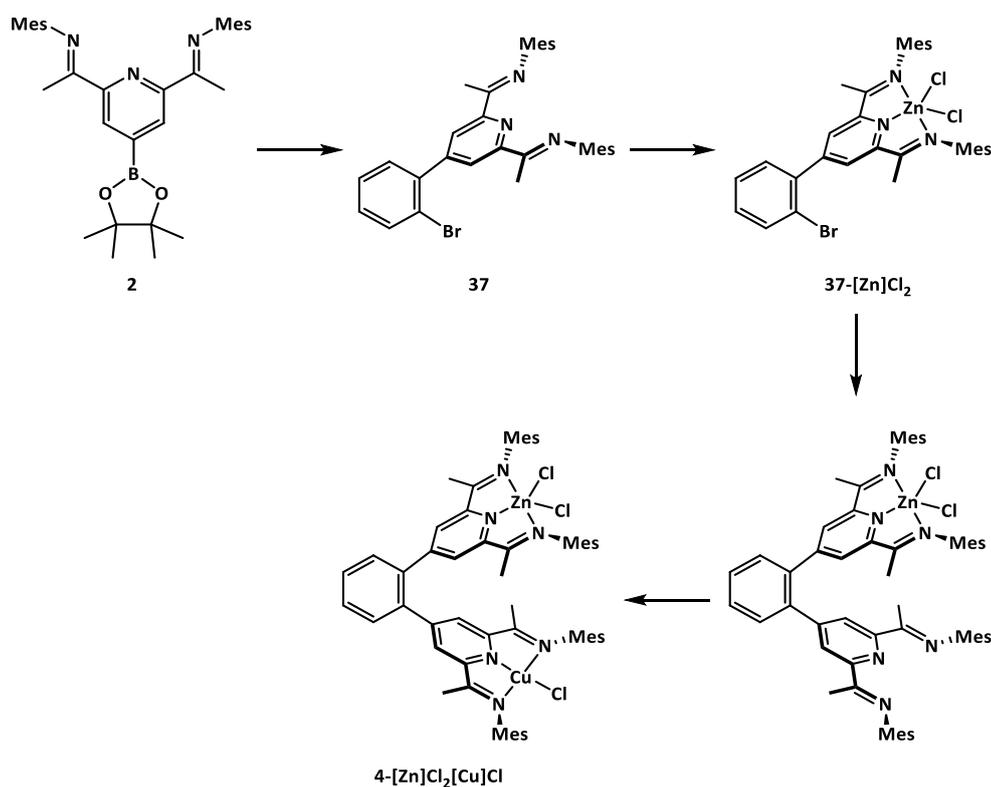
In den ¹H-NMR-Spektren der Liganden **32-36** wird deutlich, dass die eingeführten Substituenten nahezu keinen Einfluss auf die Resonanz der *meta*-Protonen des Pyridinringes haben (vgl. Tabelle 4). Für die Resonanzen der aromatischen Protonen, welche sich in *ortho*-Position zu den eingeführten Substituenten befinden, werden chemische Verschiebungen zwischen 7.80 ppm bei Ligand **36** und 6.82 ppm bei Ligand **32** beobachtet (Tabelle 4). Es ist der erwartete Trend zu erkennen, dass elektronenziehende Substituenten, wie Cyano- und Trifluormethyl-Gruppen, zu einer Tieffeldverschiebung und elektronenschiebende Substituenten wie Methoxy- und Dimethylamino-Gruppen zu einer Hochfeldverschiebung führen. In Tabelle 4 sind die chemischen Verschiebungen dieser Resonanzen für die Liganden **32** bis **36** aufgeführt, wobei eine Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von den elektronischen Eigenschaften des jeweiligen Substituenten zu beobachten ist.

Tabelle 4: Chemische Verschiebung ausgewählter Signale im ¹H-NMR-Spektrum; Lösungsmittel: CDCl₃, 300 MHz.

Ligand	Substituent	<i>ortho</i> -CH-Protonen (Phenyl)	<i>meta</i> -Proton des Pyridinringes
32	NMe ₂	6.82 ppm	8.71 ppm
33	OMe	7.03 ppm	8.70 ppm
34	<i>tert</i> -Butyl	7.53 ppm	8.74 ppm
35	CF ₃	7.76 ppm	8.74 ppm
36	CN	7.80 ppm	8.73 ppm

5.5 Synthese eines Liganden für die Darstellung heterobimetallischer PDI-Komplexe

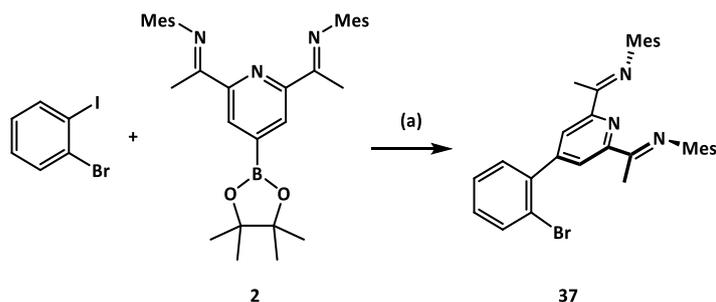
Als mögliche Katalysatoren für die Methanolsynthese sollten in dieser Arbeit heterogene bimetallische Cu/Zn-Komplexe dargestellt und bezüglich ihrer Reaktivität untersucht werden. Die Herstellung dieser heterobimetallischen PDI-Komplexe sollte nach dem Synthesepan aus Schema 12 erfolgen. Im ersten Schritt sollte der Pinacolboronsäureester (**2**) in einer SUZUKI-Kupplung zu Ligand **37** umgesetzt werden. Durch Komplexierung mit einem Äquivalent Zink(II)-chlorid kann dieser zu dem mononuklearen Zink-PDI-Komplex [**37-ZnCl₂**] reagieren und anschließend durch eine erneute SUZUKI-Kupplung eine zweite PDI-Einheit eingeführt werden. Durch Umsetzung mit einem Äquivalent Kupfer(I)-chlorid sollte dann der heterobimetallische PDI-Komplex (**4-ZnCl₂CuCl**) dargestellt werden.



Schema 12: Synthesepan zur Darstellung heterobimetallischer PDI Komplexe.

Im ersten Schritt wurde die borylierte PDI-Einheit mit 1-Brom-2-iodbenzol in einer SUZUKI-Kupplung umgesetzt und der Ligand **37** in 48 %iger Ausbeute erhalten (Schema 13). Die Reaktionsbedingungen sind ähnlich zu den in Kapitel 5.1 beschriebenen Synthesen. Da palladiumkatalysierte SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktionen bevorzugt an Iodarylen ablaufen wurde 1-Brom-2-iodbenzol verwendet, sodass die C-C-Bindungsknüpfung se-

lektiv durch C-I-Aktivierung durchgeführt werden konnte. Bei der MALDI-massenspektrometrischen Untersuchung wurde ein Signal mit $m/z = 555.201$ beobachtet, dass dem Molekölion $[M+H]^+$ entspricht. Zusätzlich zu dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis ist das beobachtete Isotopenverhältnis ein Beleg für die Darstellung eines Liganden, der ein Bromatom enthält. Es wurde also unter C-I-Aktivierung Ligand **37** erhalten. Dieser wurde, wie in Kapitel 6.3 beschrieben, zu dem entsprechenden Zink-Komplex umgesetzt.



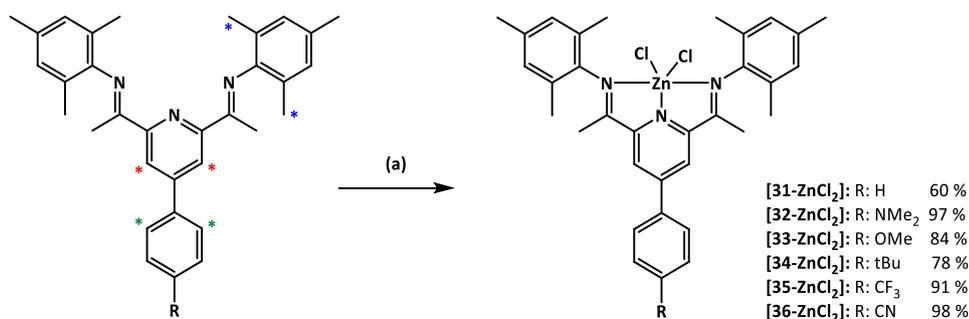
Schema 13: Darstellung des Liganden **31**. Reagenzien und Reaktionsbedingungen: **(a)** 1-Brom-2-iodbenzol, $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$, K_2CO_3 , THF, 95°C , 18 Stunden, 48 %.

6 Untersuchung von Zink-PDI-Komplexen

Anhand leicht zugänglicher und stabiler Metallkomplexe sollte eine strukturelle Untersuchung von mono- und dinuklearen PDI-Komplexen mit den in Kapitel 5 dargestellten Liganden durchgeführt werden. Hierfür eignen sich diamagnetische Zink(II)-Komplexe, welche durch Umsetzung des gewünschten Liganden mit Zink(II)-chlorid dargestellt werden können.^[73,112–117] Nach der strukturellen Aufklärung sollte die Reaktivität der Zink-Komplexe gegenüber Reduktionsmitteln untersucht werden. Besonderes Augenmerk lag hierbei auf dem Einfluss des Ligandensystems auf die Reaktivität, Eigenschaften und Struktur der erhaltenen Produkte.

6.1 Darstellung mononuklearer Zink-Dichlorido-Komplexe

Die Darstellung von Zink(II)-Dichlorido-PDI-Komplexen ist bereits für einige PDI-Liganden bekannt. Analog zu bereits bekannten Synthesen^[73,112–117] sollten die dargestellten Liganden (Kapitel 5.4) zu mononuklearen Zink-Komplexen umgesetzt werden. Dazu wurden Zink(II)-chlorid oder das THF Addukt $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{ THF}$ in Dichlormethan oder Acetonitril mit den Liganden **31–36** zur Komplexbildung gebracht (vgl. Schema 14).



Schema 14: Darstellung mononuklearer Zink-PDI-Komplexe. Reaktionsbedingungen: **(a)** [31-ZnCl₂]: ZnCl₂; MeCN, RT, 20 Stunden; [32-ZnCl₂]: ZnCl₂·2 THF, CH₂Cl₂, 4 Stunden, RT; [33-ZnCl₂] und [36-ZnCl₂]: ZnCl₂, CH₂Cl₂, 40 °C, 22 Stunden; [34-ZnCl₂]: ZnCl₂, CH₂Cl₂, 16 Stunden, RT; [35-ZnCl₂]: ZnCl₂, CH₂Cl₂, 18 Stunden, 40 °C. Charakteristische Protonen deren ¹H-NMR-Resonanzen diskutiert werden sind mit * markiert.

Die Komplexe [31-ZnCl₂] – [36-ZnCl₂] konnten in Ausbeuten zwischen 60 % und 98 % als gelbe, beziehungsweise orangefarbene Feststoffe erhalten werden. Die erhaltenen Zink-Verbindungen sind in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen wie *n*-Hexan, Toluol und Benzol unlöslich. Auch in Diethylether und Tetrahydrofuran sind sie schlecht lösbar, wohingegen sich die Komplexe in Dichlormethan etwas lösen. In Acetonitril und Chloroform variiert die Löslichkeit in Abhängigkeit der Substituenten.

Die Unterschiede im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CD_2Cl_2) werden exemplarisch für den Liganden **33** und den Zink-Komplex **[33-ZnCl₂]** diskutiert. Für das Singulett, welches den *meta*-Protonen des Pyridinringes (*) zugeordnet werden kann, ist durch die Komplexierung mit Zink(II)-chlorid eine Hochfeldverschiebung von 8.71 ppm (**33**) nach 8.36 ppm (**[33-ZnCl₂]**) zu beobachten. Im Gegensatz dazu ist das Singulett der *ortho*-Methyl-Protonen des Mesitylrestes (*) von 2.02 ppm nach 2.19 ppm tieffeldverschoben. Analog zu den Liganden **32-36** konnte auch in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe **[31-ZnCl₂]** bis **[36-ZnCl₂]** eine Abhängigkeit der Resonanzen für die Protonen in *ortho*-Position zu den variierenden Substituenten **R** (*) beobachtet werden. Die chemischen Verschiebungen liegen im Bereich von 6.92 ppm (**[32-ZnCl₂]** mit R: NMe₂) bis 8.19 ppm (**[36-ZnCl₂]** mit R: CN). Analog zu der Beobachtung für die Liganden **32-36** führen elektronenziehende Substituenten zu einer Tieffeldverschiebung. Die chemischen Verschiebungen der Resonanzen, sowie die jeweils verwendeten Lösungsmittel sind in Tabelle 5 aufgelistet. Da die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe **[31-ZnCl₂]** bis **[36-ZnCl₂]** in unterschiedlichen Lösungsmitteln aufgenommen wurden, sind diese ergänzend in Tabelle 5 angegeben. Auffällig ist, dass die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **[36-ZnCl₂]** Halbwertsbreiten von bis zu 30 Hz aufweisen, was im Vergleich zu einer gemittelten Halbwertsbreite von 2 Hz in Komplex **31** bis **35**, breiter ist. Eine mögliche Ursache der für Komplex **[36-ZnCl₂]** beobachteten Signalverbreiterung ist das verwendete Lösungsmittel DMF-*d*₇. Analoge Beobachtungen bei der Verwendung von DMF als Lösungsmittel wurden auch für dinukleare Zink-Komplexe (vgl. Kapitel 6.4) gemacht.

Tabelle 5: Chemische Verschiebung der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die CH-Protonen in *ortho*-Position zu den varierten Substituenten.

Komplex	Substituent	chemische Verschiebung <i>ortho</i> -CH-Proton
[32-ZnCl₂] (in CD ₃ CN)	NMe ₂	6.92 ppm
[33-ZnCl₂] (in CD ₂ Cl ₂)	OMe	7.15 ppm
[31-ZnCl₂] (in CD ₂ Cl ₂)	H	7.65 ppm
[34-ZnCl₂] (in CD ₂ Cl ₂)	<i>tert</i> -Butyl	7.67 ppm
[35-ZnCl₂] (in CD ₃ CN)	CF ₃	7.98 ppm
[36-ZnCl₂] (in DMF- <i>d</i> ₇)	CN	8.19 ppm

Von den Komplexen **[31-ZnCl₂]** und **[33-ZnCl₂]** konnten durch Kristallisation aus einer gesättigten Dichlormethan-Lösung für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Komplex **[31-ZnCl₂]** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, wobei die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur drei Moleküle des Komplexes enthält. Komplex **[33-ZnCl₂]** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Da sich beide erhaltenen Strukturen nicht signifikant voneinander unterscheiden, wird an dieser Stelle exemplarisch Komplex **[31-ZnCl₂]** abgebildet (Abbildung 18).

Bei fünffach koordinierten Metallzentren kann anhand des Strukturparameters τ zwischen den beiden möglichen Koordinationsumgebungen der tetragonalen Pyramide ($\tau = 0$) und der trigonalen Bipyramide ($\tau = 1$) unterschieden werden.^[118] Welche dieser Geometrien auftritt, kann unter anderem von Faktoren wie der elektrostatischen Abstoßung der Liganden, der Kristallfeldstabilisierungsenergie, der Art der Metall-Ligand Bindung und der Geometrie der einzelnen Liganden beeinflusst werden.^[119] Untersuchungen von Gillespie bezüglich der Abstoßung von Valenzelektronenpaaren ergaben, dass die trigonale Bipyramide lediglich um 8 % stabiler ist als die quadratische Pyramide. Für Zink-PDI-Komplexe, die in *para*-Position des Pyridinringes unsubstituiert sind, zeigen DFT-Rechnungen von BURGER*, dass die verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie um nur 0.9 kcal/mol gegenüber der trigonal-bipyramidale Geometrie bevorzugt ist und somit beide Geometrien vorliegen können. Für literaturbekannte Zink(II)-Chlorido-PDI-Komplexe wurde eine trigonal-bipyramidale Koordination beschrieben,^[120] wohingegen das Zink-Zentrum in Verbindung **[31-ZnCl₂]** eine verzerrt tetragonal-pyramidale Umgebung aufweist ($\tau = 0.26$). Das Auftreten der unterschiedlichen Koordinationsumgebungen ist mit dem geringen Energieunterschied beider Geometrien zu erklären.

Die tetragonale Basis von **[31-ZnCl₂]** wird von den Stickstoffatomen des PDI-Liganden und dem Chlorido-Liganden Cl2 aufgespannt, wobei der Winkel N1-Zn1-Cl2 130.41(6)° beträgt. Die apikale Position ist durch den Chlorido-Liganden Cl1 besetzt und der Winkel N1-Zn1-Cl1 beträgt 111.33(6)°. Das zentrale Zinkatom liegt mit einer Abweichung von lediglich 0.252 Å nahezu in der Ebene, die durch die drei

* DFT: Funktional: PBE-D3BJ, Basissatz: def2-TZVP (Zn), def2-SVP (alle anderen Atome)

PDI-Stickstoffatome aufgespannt wird. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6 aufgelistet. Da sie mit denen bekannter Zink-PDI-Komplexe übereinstimmen, werden sie an dieser Stelle nicht genauer diskutiert.^[73,112,120] Für die Diskussion reduzierter Zink-Komplexe werden sie in Kapitel 6.2 wieder aufgegriffen.

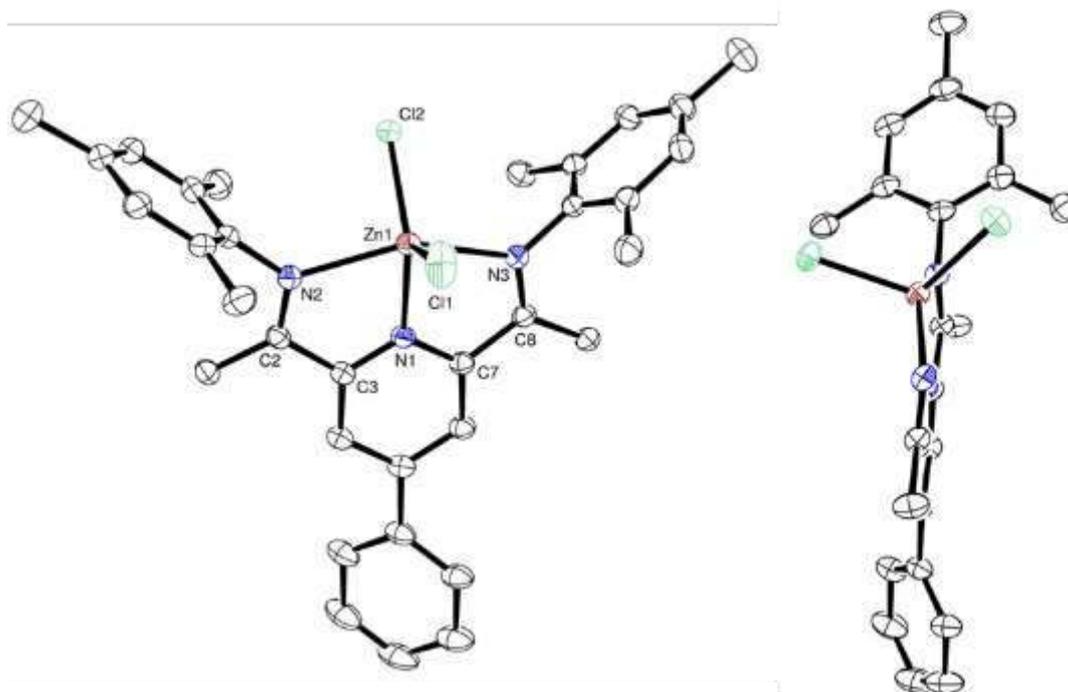


Abbildung 18: Ortep Darstellung des Komplexes **[31-ZnCl₂]**: Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie co-kristallisiertes Dichlormethan nicht mit abgebildet (rechts); Seitenansicht von Komplex **[31-ZnCl₂]**: Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde eine Mesitylgruppe nicht abgebildet.

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von Komplex **[31-ZnCl₂]**.

Bindungs- längen [Å]	[31-ZnCl₂]	Bindungs- Winkel [°]	[31-ZnCl₂]
Zn1-Cl1	2.2330(7)	Cl1-Zn1-Cl2	118.26(3)
Zn1-Cl2	2.2273(7)	N1-Zn1-N2	74.14(7)
Zn1-N1	2.0754(18)	N1-Zn1-N3	73.65(7)
Zn1-N2	2.2721(18)	N1-Zn1-Cl1	111.33(6)
Zn1-N3	2.2911(18)	N1-Zn1-Cl2	130.41(6)
N1-C3	1.338(3)	N2-Zn1-N3	146.27(7)
N1-C7	1.336(3)		
N3-C8	1.280(3)		

N2-C2	1.278(3)
C2-C3	1.499(4)
C7-C8	1.494(3)

6.2 Reduktion mononuklearer Zink-PDI-Komplexe

Wie bereits in der Einleitung erwähnt handelt es sich bei PDI-Liganden um *non-innocence* Liganden, die sowohl in ihrer neutralen als auch ihrer mono- und dianionischen Form vorliegen können. Im Folgenden sollte der Einfluss elektronenschiebender und -ziehender Substituenten des Ligandensystems auf die elektronische Struktur der PDI-Einheit untersucht werden. Damit der elektronische Zustand nicht durch das Metallzentrum beeinflusst wird, wurde für diese Untersuchungen Zink als redox-inaktives Element verwendet. Es sollten die Komplexe **[31-ZnCl₂]** – **[36-ZnCl₂]** reduziert und anschließend UV/Vis-spektroskopisch untersucht werden.

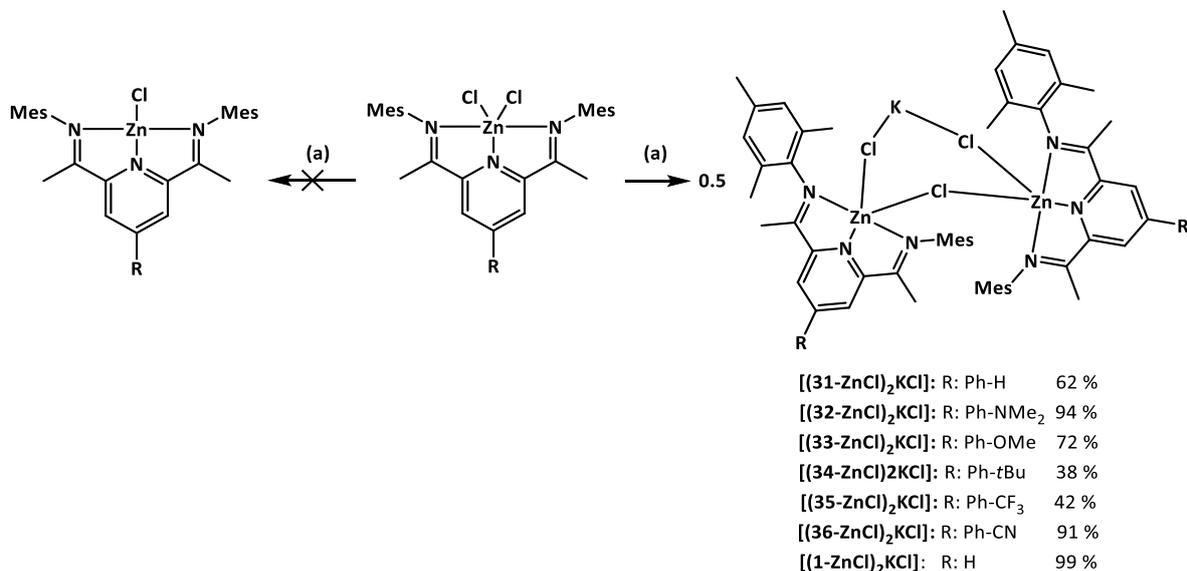
Sowohl für die Reduktion von PDI-Liganden als auch von Zink(II)-PDI-Komplexen wurden hohe Reduktionspotentiale erwartet, was anhand der jeweiligen Redoxpotentiale bestätigt wurde. Für Ligand **1** wurde in Tetrahydrofuran ein Reduktionspotential von -2.52 V^* bestimmt, wohingegen für einen vergleichbaren Zink(II)-Komplex (vgl. Schema 2) ein Potential von -1.59 V^* beobachtet wurde.^[73] Daraus wird deutlich, dass für die chemische Reduktion von Zink-PDI-Komplexen die Verwendung starker Reduktionsmittel notwendig ist. Die Reduktionen der Komplexe **[31-ZnCl₂]** – **[36-ZnCl₂]** wurden daher sowohl mit Kaliumgraphit als auch mit Decamethylcobaltocen äquimolar durchgeführt.

6.2.1 Verwendung von Kaliumgraphit als Reduktionsmittel

In Anlehnung an die von NIKONOV^[74] beschriebene Reduktion von Zink-PDI-Komplexen wurden die mononuklearen Komplexe **[31-ZnCl₂]** – **[36-ZnCl₂]** mit einem Äquivalent Kaliumgraphit reduziert, um die entsprechenden paramagnetischen Komplexe (vgl. Schema 15) zu erhalten. Bei der Verwendung von zwei Äquivalenten Kaliumgraphit wurde lediglich freier Ligand isoliert, was auf die Zersetzung des Komplexes zurückzuführen ist.^[74] Daher ist es in dieser Reaktion wichtig, Kaliumgraphit äquimolar zu verwenden. Da die Zink(II)-Dichlorido-Komplexe in Benzol vollständig unlöslich sind, wurde Tetrahydrofuran als Lösungsmittel verwendet. Die erfolgreiche

* Redoxpotential referenziert gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar

Reduktion konnte durch eine Farbveränderung von gelb nach intensiv blau-türkis beobachtet werden



Schema 15: Geplante Reduktion der Zink-Komplexe **[31-ZnCl₂]** - **[36-ZnCl₂]** mit einem Äquivalent Kaliumgraphit zu den Komplexen **[31-ZnCl]** - **[36-ZnCl]**, wobei die Komplexe **[(31-ZnCl)₂KCl]** - **[(36-ZnCl)₂KCl]** und **[(1-ZnCl)₂KCl]** erhalten wurden; Reaktionsbedingungen: 1 eq. KC₈, THF, RT, 1 Stunde.

Bei den erhaltenen dunkelblauen Produkten handelt es sich um Verbindungen, die NMR-inaktiv sind. Diese Eigenschaft ist für reduzierte Zink-PDI-Komplexe bereits bekannt.^[73,74] Die reduzierten Verbindungen **[31-ZnCl]** - **[36-ZnCl]** sind deutlich besser löslich als die entsprechenden Zink(II)-Dichlorido Komplexe **[31-ZnCl₂]** - **[36-ZnCl₂]**: Sie sind gut löslich in THF und Diethylether und wenig löslich in Toluol und Benzol. Die Verbindungen sind empfindlich gegenüber Sauerstoff, was an einer schnellen Farbveränderung von blau nach gelb sichtbar ist.

Anhand der erhaltenen Kristallstruktur von Komplex **[(31-ZnCl)₂KCl]** wird deutlich, dass die durchgeführte Reduktion nicht zur Bildung der Verbindungen **[31-ZnCl]** - **[36-ZnCl]** führte, sondern zur Bildung dimerer Zink-Komplexe **[(31-ZnCl)₂KCl]** - **[(36-ZnCl)₂KCl]** (Schema 15). Es handelt sich hierbei um ein KCl-Addukt zweier reduzierter Komplexe. Es ist bisher nicht vollständig geklärt, warum die Reaktion anders als von NIKONOV^[74] beschrieben verläuft. Die Reduktion wurde unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt, wobei lediglich Tetrahydrofuran anstatt Benzol als Lösungsmittel verwendet wurde. Demnach kann die bessere Löslichkeit des entstandenen Kaliumchlorids in Tetrahydrofuran dazu führen, dass es während der Reaktion nicht ausfällt und somit das KCl-Addukt bilden kann.

Der Komplex **[31-ZnCl]** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Bei dem ungewöhnlichen Strukturmotiv unterscheiden sich die Bindungslängen und -winkel beider PDI-Einheiten nicht signifikant voneinander. Daher wurden für die Diskussion der Bindungslängen und -winkel nur die Daten einer PDI-Einheit betrachtet. Diese sind zusammen mit den Bindungslängen und -winkeln des diamagnetischen Komplexes **[31-ZnCl₂]** in Tabelle 7 aufgeführt. Die Zink-Zentren sind von den drei Stickstoffatomen der PDI-Einheit, einem Chlorido-Liganden sowie einem verbrückenden Chlorido-Liganden koordiniert. Die Koordinationsumgebung des Zink-Zentrums Zn1 lässt sich als verzerrte tetragonale Pyramide ($\tau = 0.33$) beschreiben, wohingegen das Zink-Zentrum Zn1a als nahezu unverzerrte, tetragonale Pyramide ($\tau = 0.07$) vorliegt. Mit 2.2691(5) Å ist die Zn1-Cl1-Bindung kürzer als die Bindung zu dem verbrückenden Chlorido-Liganden (Zn1-Cl2 = 2.4085(5) Å), welcher die apikale Position der tetragonalen Pyramide besetzt. Die Zn1-Cl1 und Zn1-Cl2-Bindung ist in dem entsprechenden diamagnetischen Komplex **[31-ZnCl₂]** mit 2.2330(7) Å und 2.2273(7) Å länger. Der Bindungswinkel Zn1-Cl2-Zn1a beträgt 173.94(2)°. Alle drei Chlorido-Liganden binden an ein Kaliumion, welches sich zwischen zwei Mesitylsubstituenten der Liganden befindet. Hierbei ist der Cl2-K1-Abstand mit 3.0972(6) Å etwas kürzer als der Cl1-K1- und der Cl3-K1-Abstand mit 3.1560(6) Å, bzw. 3.1499(7) Å. Der Winkel Cl1-K1-Cl3 beträgt 139.109(19)°. Bei dem Vergleich des Winkels Cl1-Zn1-Cl2 fällt auf, dass dieser für Komplex **[(31-ZnCl)₂KCl]** mit 99.016(19) Å deutlich kleiner ist als für Komplex **[31-ZnCl₂]** mit 118.26(3) Å.

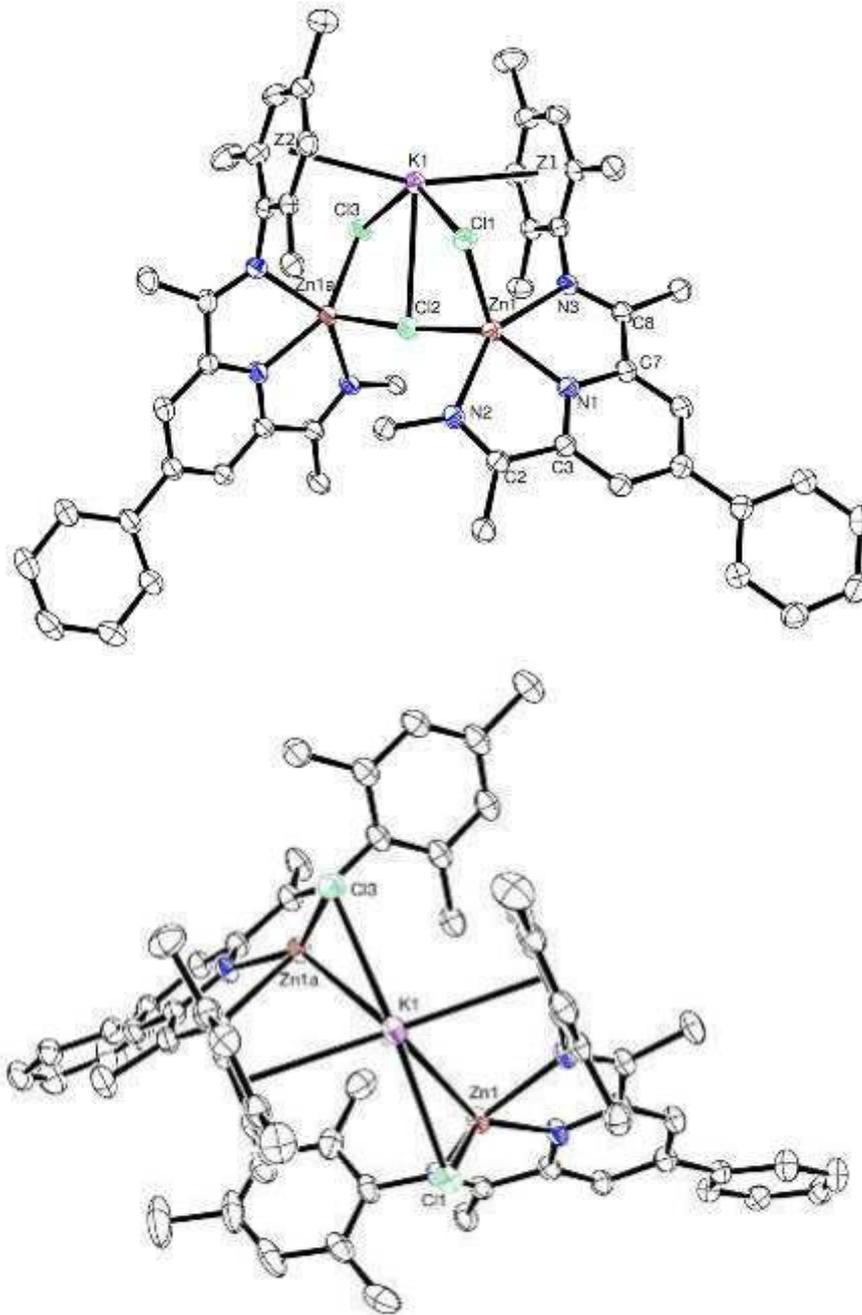


Abbildung 19: Ortep Darstellung der Verbindung $[(31\text{-ZnCl})_2\text{KCl}]$: Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und co-kristallisiertes Lösungsmittel nicht abgebildet. Zur Verdeutlichung des verbrückenden Strukturmotives sind zwei Mesitylreste nicht abgebildet (Vorderansicht; oben). Aufsicht (unten).

Das Kaliumion bildet mit Mesityl-Gruppen zweier Liganden einen Sandwich-Komplex bei dem die Mesitylringe coplanar zueinander sind und das Kaliumion bis- η^6 -koordiniert ist. Deutlich wird das an dem Winkel von 161.50° , der von den beiden Zentroschwerpunkten der Mesityl-Einheiten und dem Kaliumion aufgespannt wird. Anhand der ähnlichen Abstände von 3.016 \AA und 2.963 \AA des Kaliumions zu den Schwerpunkten der

Mesityl-Ebenen ist zu sehen, dass das Kaliumion mittig zwischen den Mesityl-Substituenten liegt.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Verbindungen **[31-ZnCl₂]** und **[(31-ZnCl)₂KCl]**.

Bindungs- längen [Å]	[31-ZnCl₂]	[(31-ZnCl)₂KCl]	Bindungs- Winkel [°]	[31-ZnCl₂]	[(31-ZnCl)₂KCl]
Zn1-Cl1	2.2330(7)	2.2691(5)	Cl1-Zn1-Cl2	118.26(3)	99.016(19)
Zn1-Cl2	2.2273(7)	2.4085(5)	N1-Zn1-N2	74.14(7)	76.76(6)
Zn1-N1	2.0754(18)	1.9749(17)	N1-Zn1-N3	73.65(7)	74.66(6)
Zn1-N2	2.2721(18)	2.1912(16)	N1-Zn1-Cl1	111.33(6)	130.37(6)
Zn1-N3	2.2911(18)	2.2792(16)	N1-Zn1-Cl2	130.41(6)	130.23(6)
N1-C3	1.338(3)	1.367(3)	N2-Zn1-N3	146.27(7)	150.27(6)
N1-C7	1.336(3)	1.367(3)	Zn1-Cl2-Zn1a		173.94(2)
N3-C8	1.280(3)	1.297(3)	Zn1-Cl1-K1		88.613(18)
N2-C2	1.278(3)	1.300(3)	Zn1-Cl3-K1		88.314(18)
C2-C3	1.499(4)	1.462(3)	Cl1-K1-Cl3		139.109(19)
C7-C8	1.494(3)	1.460(3)			
K1-Cl1		3.1560(6)			
K1-Cl2		3.0972(6)			
K1-Cl3		3.1499(7)			
K1-Z1		3.016			
K1-Z2		2.963			

Die Bildung solcher Sandwich-Verbindungen bei Reduktionen von Metallkomplexen mit Kaliumgraphit ist nicht ungewöhnlich. Besonders bevorzugt werden solche elektrostatischen Kation- π -Wechselwirkungen, wenn der beteiligte Arylsubstituent Teil eines delokalisierten Radikalanions ist. Ein Beispiel wurde 2010 von LIMBERG^[121] beschrieben. Durch Reduktion eines dihydridoverbrückten Nickel-nacac-Komplexes mit einem Äquivalent Kaliumgraphit wurde eine Verbindung erhalten, bei der ein Kaliumion von zwei 2,6-Diisopropylphenylsubstituenten des Ligandensystems komplexiert wird. Die Abstände des Kaliumions zu den Zentren der aromatischen Substituenten sind mit 3.090 Å und 3.006 Å vergleichbar mit den Abständen der Verbindung **[(31-ZnCl)₂KCl]**. Der Winkel zwischen den Flächenschwerpunkten der aromatischen Ringe und dem Kaliumion ist mit 172.18° etwa 10° größer als bei Komplex **[(31-ZnCl)₂KCl]**. Die aromatischen Systeme solcher Sandwich-Komplexe sind jedoch nicht immer coplanar. Für den dinuk-

learen Eisen(III)-Komplex $K_4[(L)_2(\mu-CO_3)_2Fe^{III}_2]$ wurde eine Struktur beschrieben, bei welcher das Kaliumion oktaedrisch koordiniert ist und der Winkel zwischen den Schwerpunkten der Phenylringe und dem Kaliumion 117.88° beträgt.^[122]

Aufgrund der möglichen *non-innocent* Eigenschaften des PDI-Liganden ist es nicht trivial, eine Aussage über die elektronische Struktur von Komplex **[(31-ZnCl)₂KCl]** zu treffen. Eine, wenn auch weniger wahrscheinliche, Möglichkeit ist, dass das zusätzliche Elektron das Zink-Zentrum reduziert hat, sodass ein Zink(I)-Komplex mit neutralem PDI-Liganden (Zn(I)PDI) vorliegt. Eine weitere Möglichkeit ist die Reduktion des Liganden, sodass der erhaltene Komplex als Zn(II)-Komplex mit einem PDI-Ligand zu beschreiben ist (Zn(II)PDI⁻). Einen ersten Hinweis auf die vorliegende elektronische Struktur kann durch Betrachtung ausgewählter Bindungslängen erhalten werden. Die CN-Doppelbindungen der Imineinheit sind in dem reduzierten Komplex **[(31-ZnCl)₂KCl]** mit N2-C2 = 1.300(3) Å und N3-C8 = 1.297(3) Å länger als in der diamagnetischen Verbindung **[31-ZnCl₂]** mit N2-C2 = 1.278(3) Å und N3-C8 = 1.280(3) Å. Im Vergleich dazu ist die C2-C3, bzw. C7-C8 Bindung im Komplex **[(31-ZnCl)₂KCl]** mit 1.462(3) Å und 1.460(3) Å kürzer als bei Verbindung **[31-ZnCl₂]** (1.499(4) Å und 1.494(3) Å). In der reduzierten Verbindung **[(31-ZnCl)₂KCl]** konnte also im Vergleich zu dem analogen Komplex **[31-ZnCl₂]** eine, wenn auch geringe, Verlängerung der Imin-Bindung und eine Verkürzung der C_{Imin}-C_{Pyridin}-Bindung beobachtet werden. Diese Änderungen der Bindungslängen sind vergleichbar mit bereits untersuchten Zink-PDI-Komplexen^[65] und ein Hinweis auf den *non-innocence* Charakter des Liganden. Die erhaltenen Komplexe **[(31-ZnCl)₂KCl]** - **[(36-ZnCl)₂KCl]** lassen sich demnach als Zink(II)-Komplex mit monoanionischem Liganden beschreiben (Zn(II)PDI⁻).

Um die elektronische Struktur der paramagnetischen Komplexe **[(31-ZnCl)₂KCl]** - **[(36-ZnCl)₂KCl]** genauer zu untersuchen, wurden ESR-Spektren aufgenommen. In Abbildung 20 ist exemplarisch das Spektrum von Verbindung **[(36-ZnCl)₂KCl]** abgebildet. Es wurde bei Raumtemperatur ein Signal mit einem g-Faktor von 2.000 erhalten, wobei keine Hyperfeinkopplung beobachtet wurde. Dies ist gegensätzlich zu bereits beschriebenen paramagnetischen Zink-PDI-Komplexen. Für diese wurde ein Signal mit einem g-Faktor von $g = 1.999$ und Hyperfeinkopplungen des ungepaarten Elektrons mit dem

Ligand beobachtet.^{[74]*} Dennoch bestärkt der g-Faktor von 2.000 die Annahme, dass das ungepaarte Elektron über das Ligandensystem delokalisiert ist.

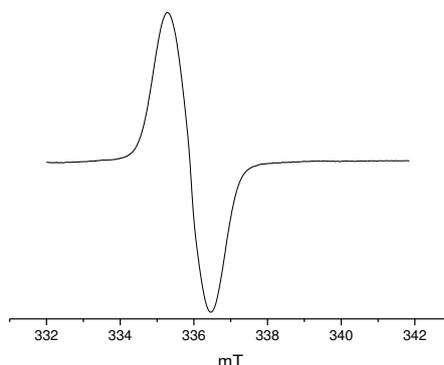


Abbildung 20: ESR-Spektrum des Komplexes $[(36\text{-ZnCl})_2\text{KCl}]$ gemessen in Toluol bei Raumtemperatur.

Eine weitere Auffälligkeit der erhaltenen Komplexe gegenüber den von BERBEN *et al.*^[73] und NIKONOV *et al.*^[74] beschriebenen Verbindungen ist die unterschiedliche Farbe. Anstatt der beschriebenen roten bzw. dunkelgrünen Verbindung wurden bei der Reduktion der Komplexe $[31\text{-ZnCl}_2]$ - $[36\text{-ZnCl}_2]$ mit Kaliumgraphit Lösungen erhalten, welche je nach Substituent intensiv blau oder grünlich-türkis sind. Durch Reduktion des in *para*-Position des Pyridinringes unsubstituierten Zink-Komplexes $[1\text{-ZnCl}_2]$ mit einem Äquivalent Kaliumgraphit wurde die reduzierte Verbindung $[(1\text{-ZnCl})_2\text{KCl}]$ als brauner Feststoff erhalten (Schema 15). Um einen Zusammenhang zwischen den elektronischen Eigenschaften des Substituenten und der Farbigkeit der reduzierten Zink-Komplexe systematisch zu untersuchen, wurden UV/Vis-Spektren in Tetrahydrofuran aufgenommen. Für die phenylsubstituierten Komplexe $[(31\text{-ZnCl})_2\text{KCl}]$ - $[(36\text{-ZnCl})_2\text{KCl}]$ wurde jeweils ein intensives Absorptionsmaximum zwischen 620 nm und 792 nm beobachtet. Die Absorptionsmaxima der Komplexe mit elektronenziehenden Substituenten wie für Verbindung $[(35\text{-ZnCl})_2\text{KCl}]$ ($R = \text{CF}_3$) und $[(36\text{-ZnCl})_2\text{KCl}]$ ($R = \text{CN}$) sind im Vergleich zu den Komplexen mit elektronenschiebenden Substituenten (beispielsweise $[(32\text{-ZnCl})_2\text{KCl}]$ und $[(33\text{-ZnCl})_2\text{KCl}]$) bathochrom verschoben (Abbildung 21). Der Komplex $[(1\text{-ZnCl})_2\text{KCl}]$, welcher in *para*-Position des Pyridinringes nicht substituiert ist, weist ein Absorptionsmaximum bei 504 nm auf, das im Vergleich zu den Komplexen $[(31\text{-ZnCl})_2\text{KCl}]$ - $[(36\text{-ZnCl})_2\text{KCl}]$ hypsochrom verschoben ist. Diese Ergebnisse zeigen den großen Einfluss des Phenylringes in

* Es wurde in der Literatur nicht angegeben bei welcher Temperatur das ESR-Spektrum gemessen wurde.

para-Position des Pyridinringes und auch dessen Substituenten auf die elektronische Struktur der Komplexe. Es ist außerdem ein Hinweis darauf, dass der substituierte Phenylring an dem elektronischen Übergang maßgeblich beteiligt ist.

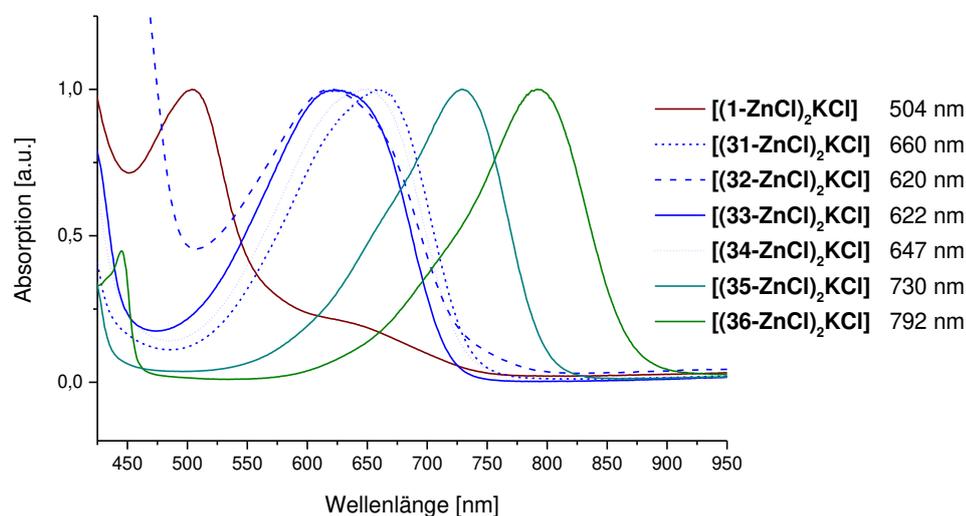
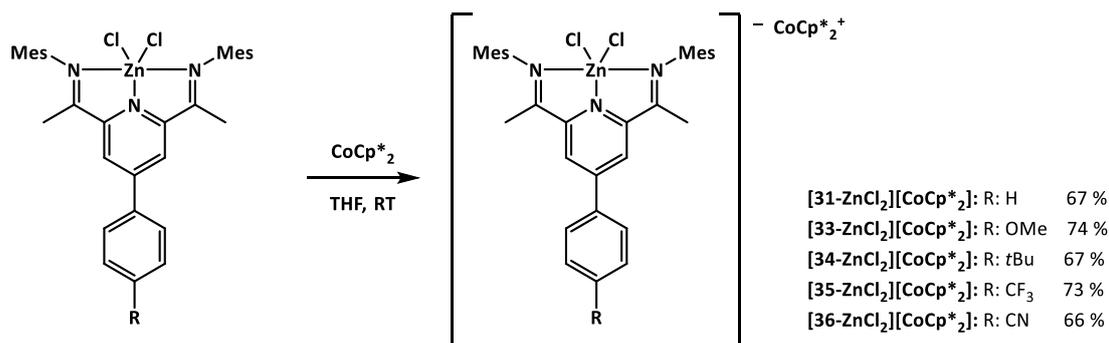


Abbildung 21: UV/Vis Spektren der Komplexe $[(31-ZnCl)_2KCl]$ - $[(36-ZnCl)_2KCl]$ sowie $[(1-ZnCl)_2KCl]$; gemessen in THF.

6.2.2 Verwendung von Decamethylcobaltocen als Reduktionsmittel

Durch die Reduktion der Komplexe $[31-ZnCl_2]$ - $[36-ZnCl_2]$ mit Kaliumgraphit wurde die Bildung dimerer Produkte beobachtet, bei denen Kaliumgraphit zwei PDI-Einheiten verbrückt. Dies ist, im Vergleich zu literaturbekannten Reduktionen^[73,74] von Zink-PDI-Komplexen eine unerwartete Reaktion, sodass die Reaktivität der Zink(II)-Komplexe gegenüber anderen Reduktionsmitteln untersucht werden sollte. Bei der Umsetzung des Komplexes $[31-ZnCl_2]$ mit einem Äquivalent Cobaltocen konnte keine Reaktion beobachtet werden. Aufgrund des von BERBEN^[73] bestimmten Reduktionspotentials wurde die Reaktion mit dem stärkeren Reduktionsmittel Decamethylcobaltocen durchgeführt.* Hierzu wurden die Komplexe $[31-ZnCl_2]$ und $[33-ZnCl_2]$ - $[36-ZnCl_2]$ mit jeweils einem Äquivalent Decamethylcobaltocen in Tetrahydrofuran umgesetzt (vgl. Schema 16). Es wurde ein sofortiger Farbumschlag von gelb nach blau bzw. türkis beobachtet, was auf eine schnelle Reaktion schließen ließ.

* Reduktionspotentiale referenziert gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar: Cobaltocen: ca. -1.3 V; Decamethylcobaltocen: -1.94 V (in Dichlormethan)^[123]



Schema 16: Reduktion der Zink-Komplexe [31-ZnCl₂] - [36-ZnCl₂] mit einem Äquivalent Decamethylcobaltocen.

Bei den erhaltenen Produkten handelt es sich um paramagnetische Komplexe, die NMR-inaktiv sind. Komplex [33-ZnCl₂][CoCp*₂] kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$, wobei in der asymmetrischen Einheit zwei Moleküle des Produktes sowie zwei Moleküle co-kristallisiertes THF enthalten sind. Komplex [31-ZnCl₂][CoCp*₂] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle des Produktes sowie co-kristallisierte THF Moleküle. Zwischen den beiden erhaltenen Kristallstrukturen sind keine signifikanten Unterschiede ersichtlich. Daher wird an dieser Stelle exemplarisch Komplex [31-ZnCl₂][CoCp*₂] diskutiert und mit dem entsprechenden diamagnetischen Komplex [31-ZnCl₂] verglichen (vgl. Tabelle 7 und Tabelle 8). Das Zink-Zentrum ist fünffach koordiniert, wobei sich die Koordinationsgeometrie mit $\tau = 0.33$ als verzerrt tetragonal-pyramidal beschreiben lässt. Die Bindungslängen der Zn1-Cl1- und Zn1-Cl2-Bindungen sind mit 2.2674(9) Å und 2.2410(9) Å etwas länger als in dem diamagnetischen Komplex [31-ZnCl₂] (Zn1-Cl1 = 2.2330(7) Å und Zn1-Cl2 = 2.2330(7) Å). Die CN-Doppelbindungen der Iminfunktion sind mit N2-C2 = 1.301(5) Å und N3-C8 = 1.291(4) Å geringfügig länger als in Komplex [31-ZnCl₂] mit N2-C2 = 1.278(3) Å und N3-C8 = 1.280(3) Å. Diese leicht veränderten Bindungslängen sind ein erster Hinweis darauf, dass der Ligand in seiner reduzierten monoanionischen Form vorliegt und der Komplex als Zn(II)PDI⁻ beschrieben werden kann.

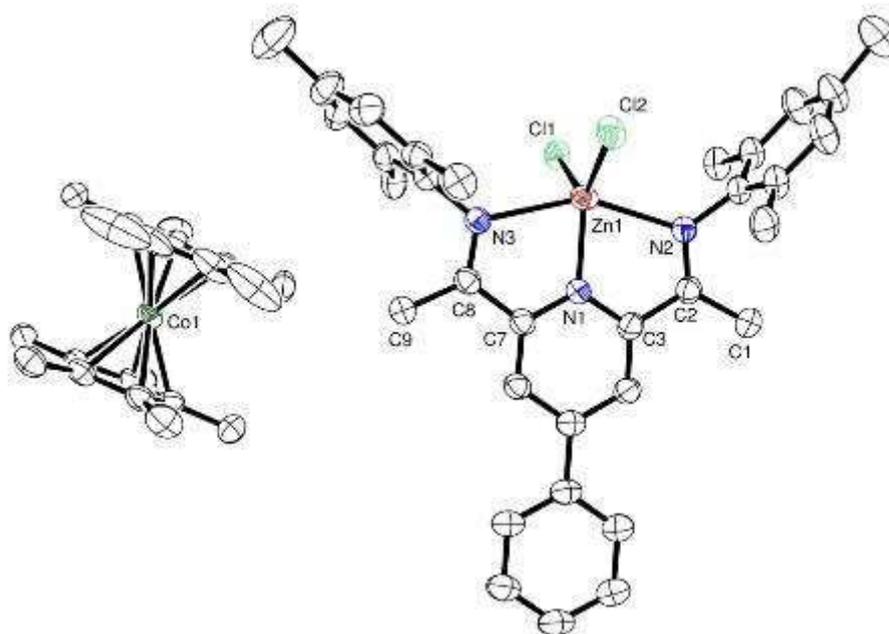


Abbildung 22: Ortep Darstellung des Komplexes **[31-ZnCl₂][CoCp*₂]**: Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie drei Moleküle co-kristallisiertes THF nicht abgebildet.

Für das kristallisierte Decamethylcobaltocen ($[\text{CoCp}^*_2]$) Molekül können die Co-C-Bindungslängen, beziehungsweise der Abstand des Cobaltions von beiden Pentamethylcyclopentadienylringen (Cp^*), Aufschluss über die Ladung des Moleküls geben. Bei Komplex **[31-ZnCl₂][CoCp*₂]** beträgt der Abstand des zentralen Cobaltions und den Zentren der Cp^* -Ringe 1.652 Å und 1.657 Å. Für bereits beschriebene Strukturen wurden für Decamethylcobaltocenium Abstände von 1.651 Å^[124] und 1.653 Å^[125] beobachtet. Für Decamethylcobaltocen wurde mit 1.714 Å^[126] ein größerer Abstand beobachtet. Der größere Abstand zwischen dem Cobaltion und den Cp^* -Liganden ist durch die unterschiedliche Elektronenkonfiguration zu erklären. Das zusätzliche Elektron des Decamethylcobaltocens populierte das antibindende Molekülorbital e_{1g}^* , wodurch der Ligand-Metall-Abstand im Vergleich zu $[\text{CoCp}^*_2]^+$ größer wird.^[127] Es kann daraus geschlossen werden, dass in Komplex **[31-ZnCl₂][CoCp*₂]** ein Decamethylcobaltocenium als Gegenion vorliegt und es sich nicht um co-kristallisiertes Reduktionsmittel handelt. Die erhaltene Struktur ist demnach als radikalalanionischer Zink-Komplex mit Decamethylcobaltocenium als Gegenion $[\text{Zn(II)PDI}]^- [\text{CoCp}^*_2]^+$ zu beschreiben.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **[31-ZnCl₂][CoCp*₂]**.

Bindungslängen [Å]	[31-ZnCl₂][CoCp*₂]	Bindungswinkel [°]	[31-ZnCl₂][CoCp*₂]
Zn1-Cl1	2.2674(9)	Cl1-Zn1-Cl2	118.64(4)
Zn1-Cl2	2.2410(9)	N1-Zn1-N2	76.10(11)
Zn1-N1	1.991(3)	N1-Zn1-N3	74.63(10)
Zn1-N2	2.256(3)	N1-Zn1-Cl1	155.26(9)
Zn1-N3	2.356(3)	N1-Zn1-Cl2	126.02(9)
N1-C3	1.369(4)	N2-Zn1-N3	150.31(10)
N1-C7	1.365(4)		
N3-C8	1.291(4)		
N2-C2	1.301(5)		
C2-C3	1.470(5)		
C7-C8	1.477(5)		
Co1-Zentroide	1.652		
	1.657		

Wie bereits beschrieben variieren die Farben der erhaltenen Komplexe **[31-ZnCl₂][CoCp*₂]** und **[33-ZnCl₂][CoCp*₂]** - **[36-ZnCl₂][CoCp*₂]** zwischen einem blauen bis grünen intensiven Farbton. Daher wurden auch diese Verbindungen UV/Vis-spektroskopisch untersucht, wobei Absorptionsmaxima zwischen 612 nm und 787 nm beobachtet wurden. Die Absorptionsmaxima der Komplexe mit elektronenschiebenden Substituenten liegen zwischen 612 nm (**[33-ZnCl₂][CoCp*₂]**) und 657 nm (**[31-ZnCl₂][CoCp*₂]**), wohingegen die Absorptionsmaxima der Komplexe mit elektroenziehenden Substituenten bathochrom verschoben sind (787 nm für Komplex **[36-ZnCl₂][CoCp*₂]**). Diese Beobachtung ist analog zu den Absorptionsmaxima der Komplexe **[(31-ZnCl)₂KCl]** - **[(36-ZnCl)₂KCl]**. Die identischen Absorptionsmaxima der Komplexe **[(31-ZnCl)₂KCl]** - **[(36-ZnCl)₂KCl]** und **[31-ZnCl₂][CoCp*₂]** und **[33-ZnCl₂][CoCp*₂]** - **[36-ZnCl₂][CoCp*₂]** unterstützen die These, dass das Ligandensystem einen großen Einfluss auf die elektronische Struktur besitzt. Obwohl sich die erhaltenen paramagnetischen Zink-Komplexe strukturell voneinander unterscheiden, sind die Absorptionsmaxima sehr ähnlich. Dies ist ein Indiz dafür, dass es sich um einen ligandbasierten Übergang handelt und das Zink-Zentrum keinen Einfluss auf die Farbgebung besitzt.

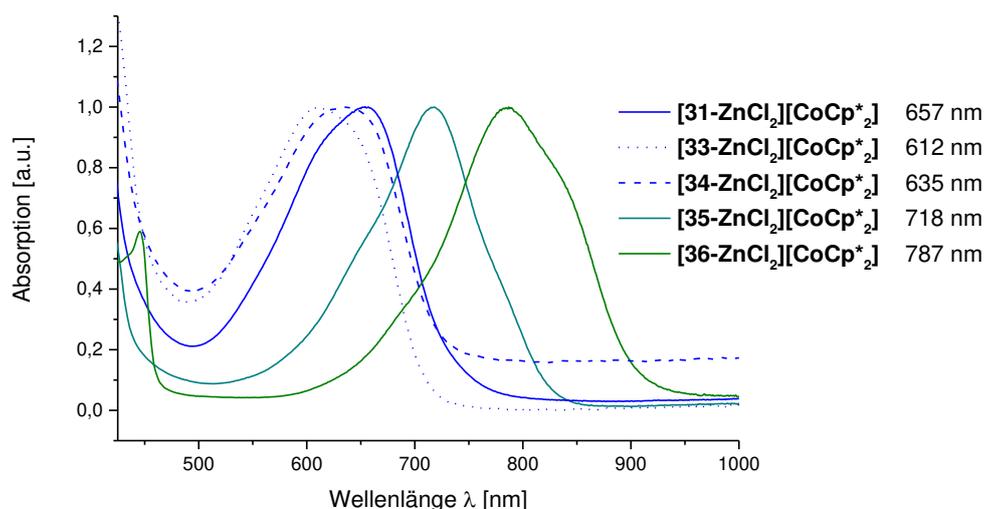


Abbildung 23: UV/Vis Spektren der Komplexe [31-ZnCl₂][CoCp*₂] und [33-ZnCl₂][CoCp*₂] - [36-ZnCl₂][CoCp*₂]; gemessen in THF.

Die Signale der ESR-Spektren von Verbindung [33-ZnCl₂][CoCp*₂] und [31-ZnCl₂][CoCp*₂] in Toluol bei Raumtemperatur haben einen g-Faktor von 1.998 und 2.006. Analog zu den Signalen der Verbindungen [(31-ZnCl)₂KCl] - [(36-ZnCl)₂KCl] sind keine Hyperfeinkopplungen zu beobachten.

Um detaillierte Informationen über den im UV/Vis-Spektrum beobachteten Übergang der reduzierten Zink-Komplexe [31-ZnCl₂][CoCp*₂] - [36-ZnCl₂][CoCp*₂] zu erhalten, wurden TD-DFT-Rechnungen von BURGER durchgeführt.* Als Testsystem wurde hierfür der anionische, reduzierte Komplex [31-ZnCl₂]⁻ verwendet, wobei ein intensives Absorptionsmaximum bei 736 nm und ein schwaches Maximum bei 1828 nm bestimmt wurden. Der intensive Übergang bei 736 nm ist vergleichbar mit den experimentell beobachteten Absorptionsbanden (vgl. Abbildung 23). An der entsprechenden Übergangsdichte (Abbildung 24) ist zu sehen, dass Elektronen aus Orbitalen die am Pyridinring lokalisiert sind in Orbitale die am Phenylring lokalisiert sind angeregt werden. Dies ist im Einklang mit der aus der Kristallstruktur erhaltenen Information, dass das Radikal im Grundzustand über die PDI-Einheit delokalisiert vorliegt. Der Transfer eines Elektrons in phenylbasierte Orbitale erklärt, warum die unterschiedlichen Substituenten des Phenylringes einen so großen Einfluss auf das Absorptionsmaximum haben.

* TD-DFT: Funktional: CAM-B3LYP, Basissatz: def2-TZVP (Zn), def2-SVP (alle anderen Atome)

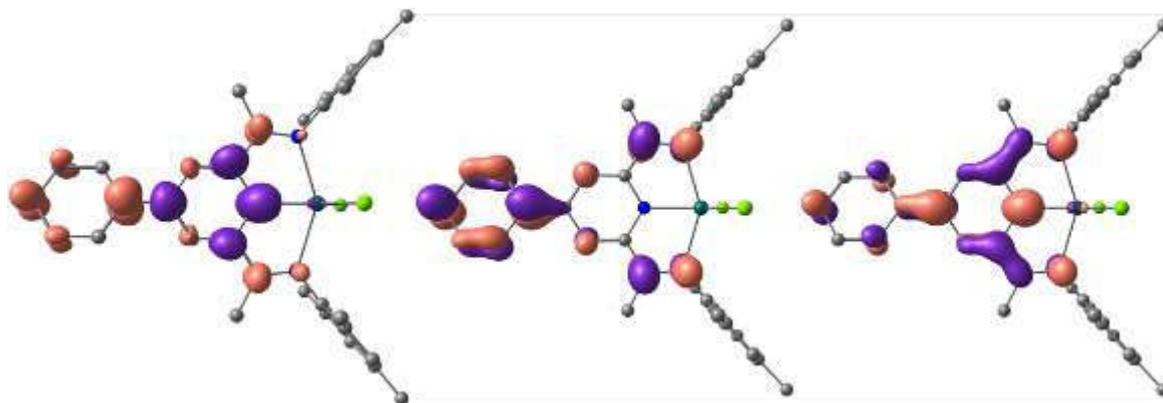


Abbildung 24: Übergangsdichte des anionischen Komplexes $[31\text{-ZnCl}_2]^-$ für die Absorption bei 736 nm (links): orange: positive Übergangsdichte, violett: negative Übergangsdichte, SLUMO (Mitte) und SHOMO (rechts).

In Abbildung 25 sind die experimentell erhaltenen Anregungsenergien in Abhängigkeit vom Hammett-Parameter σ_{para} aufgetragen. Hierbei ist ein linearer Zusammenhang zu beobachten ($R^2 = 0.931$), wobei die Werte für den nitrilsubstituierten Komplex geringfügig abweichen. Um die Anregung genauer zu verstehen, wurden mittels TD-DFT-Rechnung Anregungsenergien unterschiedlich substituierter Zink-PDI-Komplexe bestimmt und ebenfalls aufgetragen. Wie auch für die experimentellen Daten ist hier ein linearer Zusammenhang zwischen Anregungsenergie und dem Hammett-Parameter σ_{para} zu beobachten ($R^2 = 0.970$), wobei auffällig ist, dass die Anregungsenergien des cyano- und nitrosubstituierten Komplexes von diesem linearen Zusammenhang abweichen.

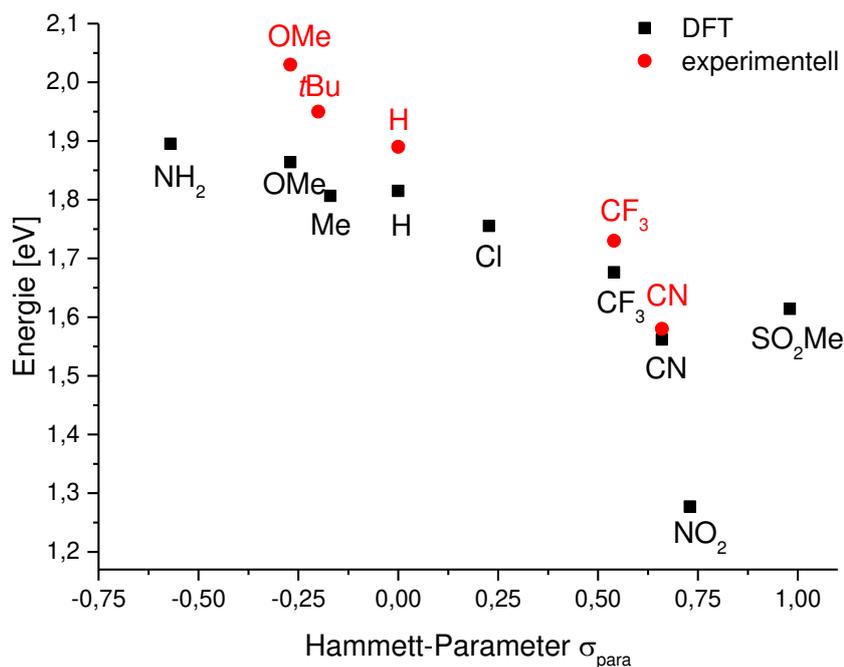


Abbildung 25: Auftragung der Anregungsenergie in Abhängigkeit des Hammett-Parameters σ_{para} der verwendeten Substituenten.

Die Ursache der Abweichung wird anhand des SHOMOs und SLUMOs der NO₂-substituierten Verbindung deutlich (Abbildung 26), die beide über die PDI- und Phenyleinheit delokalisiert sind. Das bedeutet, dass bereits im Grundzustand Spindichte auf dem Phenylring lokalisiert ist. Die Ursache dieser im Vergleich zu [31-ZnCl₂][CoCp*₂] veränderten Orbitale ist der -M-Effekt der Cyano- und Nitrogruppe.

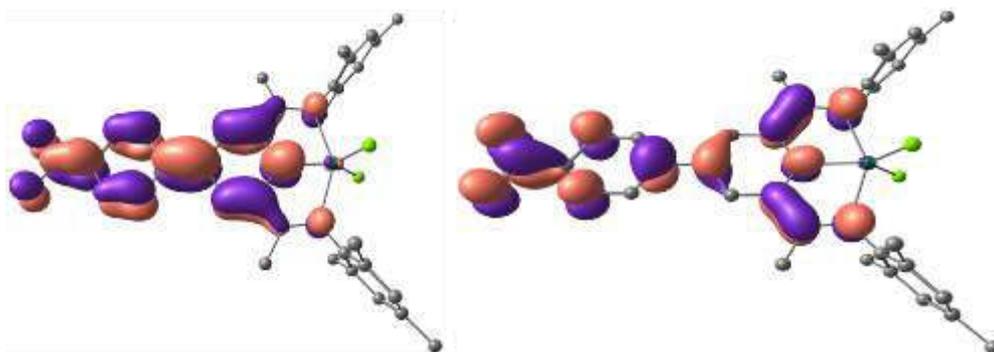
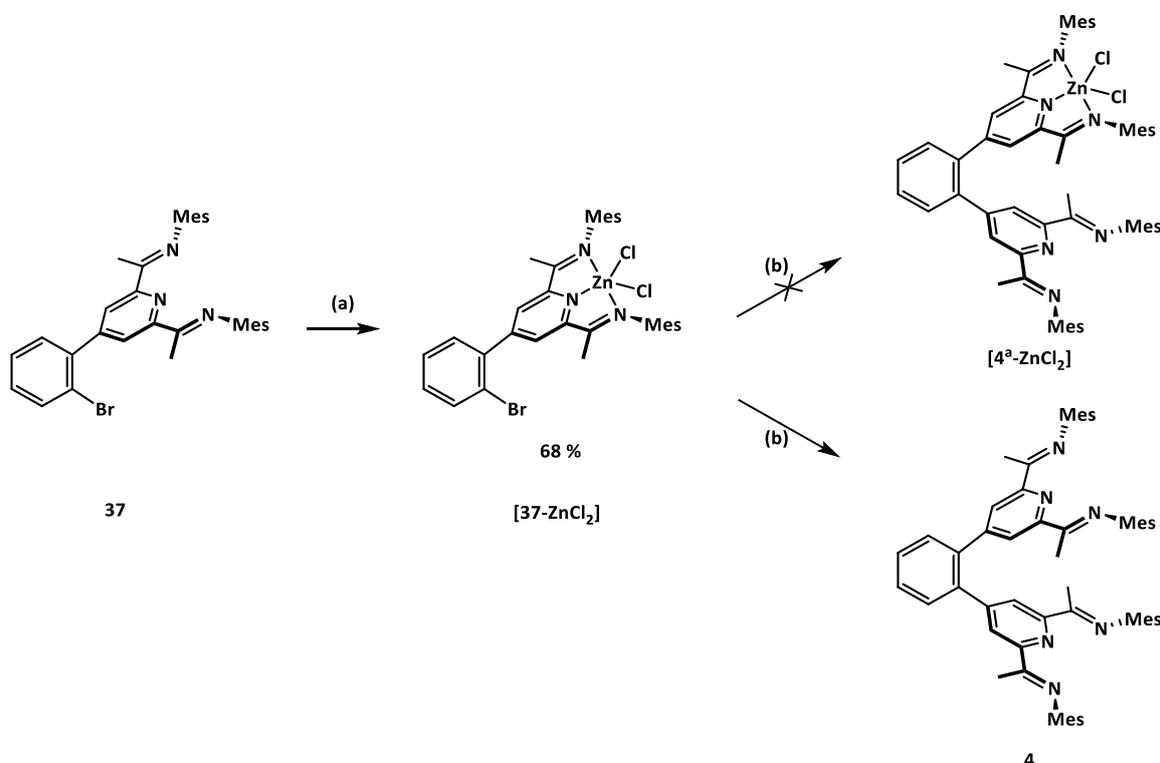


Abbildung 26: Links: SHOMO, rechts: SLUMO des NO₂-substituierten Komplexes [PDI-ZnCl₂].

6.3 Versuch zur Darstellung heteronuklearer PDI-Komplexe

Der Synthesepfad zur Darstellung heteronuklearer PDI-Komplexe wurde bereits in Kapitel 5.5 beschrieben (Schema 12). Hierfür wurde Ligand **37** mit einem Äquivalent Zink(II)-chlorid umgesetzt und der mononukleare Zink-PDI-Komplex **[37-ZnCl₂]** in 68 % Ausbeute erhalten. Es handelt sich bei dem Produkt um einen gelben Feststoff, welcher im Vergleich zum Ligand **37** eine schlechtere Löslichkeit aufweist. In unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan und Toluol, aber auch in Diethylether und Tetrahydrofuran ist der Komplex unlöslich. In Dichlormethan hingegen ist der Komplex gut löslich. Die erhaltene Kristallstruktur unterscheidet sich nicht wesentlich von der Struktur von Komplex **[31-ZnCl₂]**. Die kristallographischen Daten sind im Anhang aufgeführt. Um die zweite PDI-Einheit einzuführen, wurde **[37-ZnCl₂]** in einer weiteren SUZUKI-Kupplung mit dem Boronsäureester **2** umgesetzt. Es konnte die gewünschte C-C-Bindungsknüpfung beobachtet werden, wobei nach der Aufarbeitung lediglich Ligand **4** erhalten wurde. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen konnte die gewünschte Verbindung **[4^a-ZnCl₂]** nicht dargestellt werden.



Schema 17: Syntheseversuch zur Darstellung heterobimetallicher Zink-PDI-Komplexe. Reaktionsbedingungen: (a) ZnCl₂, CH₂Cl₂, RT, 17 Stunden, 68 % (b) Boronsäureester **2**, Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, KF, THF/H₂O, 95 °C, 16 Stunden.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung des heterobimetallischen PDI-Komplexes **[4-ZnCl₂CuCl]** könnte die Umsetzung des Liganden **4** mit jeweils einem Äquivalent des gewünschten Metallsalzes sein. Hierbei ist die Darstellung einer statistischen Mischung, bestehend aus dem gewünschten heterobimetallischen Komplex und den jeweiligen homobimetallischen Komplexen, zu erwarten. Bei dieser Synthesestrategie könnte jedoch die Isolierung der gewünschten Verbindung problematisch sein. Untersuchungen zur Darstellung heterobimetallischer Cu/Zn-PDI-Komplexe durch Umsetzung des Liganden mit Zink(II)-chlorid und Kupfer(I)-chlorid wurden von STEPHAN für das Ligandensystem **18** durchgeführt, wobei der gewünschte Komplex **[18-ZnCl₂CuCl]** nicht isoliert und zweifelsfrei identifiziert werden konnte.^[128]

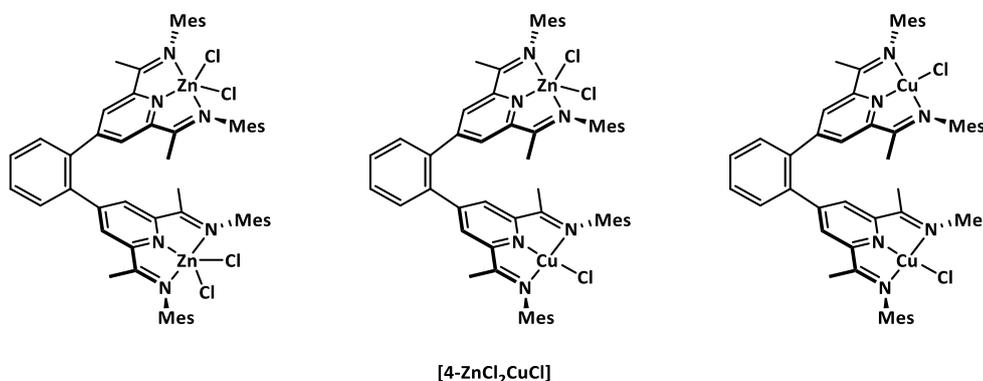


Abbildung 27: Mögliche Reaktionsprodukte der Umsetzung des Liganden **4** mit einer 1:1 Mischung aus Kupfer(I)-chlorid und Zink(II)-chlorid.

Für die Darstellung heterobimetallischer Komplexe ist es möglich unterschiedliche Liganden in einem Molekül zu kombinieren. Im Jahr 2017 wurde von der Gruppe HESS^[76] das Pyridin-Diimin-Cyclam Ligandensystem (PDIpCy, vgl. Abbildung 28) veröffentlicht, welches ermöglichte einen heterobimetallischen Ni(II)/Zn(II)-Komplex durch Umsetzung des Liganden mit jeweils einem Äquivalent Ni(II)- und Zn(II)-Salz zu erhalten. Eine weitere Möglichkeit zur Synthese ist die Reaktion der entsprechenden homodinuklearen Komplexe. In Acetonitril wurde der Austausch der Metallzentren und die damit verbundene Synthese des Ni(II)/Zn(II)-Komplexes jedoch erst bei einer Temperatur von 60 °C beobachtet.^[76]

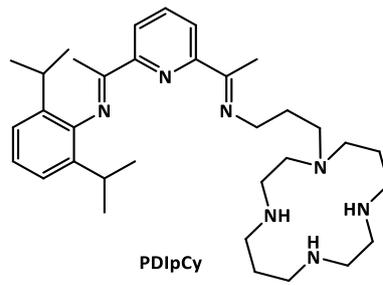


Abbildung 28: Ligandensystem zur Darstellung heterobimetallischer Ni/Zn-Komplexe.^[76]

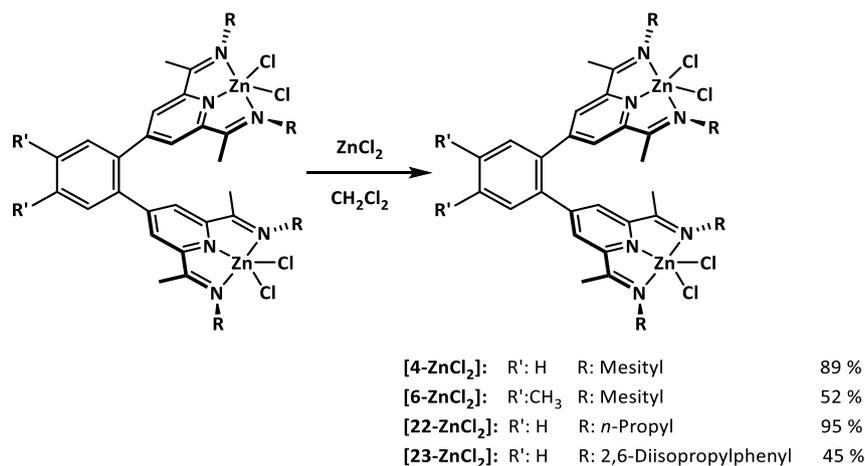
6.4 Darstellung dinuklearer Zink-PDI-Komplexe

6.4.1 Darstellung phenylverbrückter Zink-PDI-Komplexe

In Kapitel 5.1 und Kapitel 5.2 wurde die Synthese von Liganden mit zwei Ligandtaschen beschrieben. Zur strukturellen Untersuchung entsprechender dinuklearer Metall-Komplexe wurden aus diesen Liganden die Zink(II)-Dichlorido-Komplexe dargestellt, wobei besonderes Augenmerk auf dem Einfluss der Brückeneinheit auf den Zink-Zink-Abstand lag. Durch die Verwendung der phenyl- und naphthylverbrückten Liganden sollten Abstände erhalten werden, die kleiner sind als die Metall-Metall-Abstände bereits beschriebener anthracenyl- und biphenylenylverbrückter Komplexe.^[1] Im nächsten Schritt galt es zu klären, ob unterschiedliche Zink-Zink-Abstände einen Einfluss auf die Reaktivität der Komplexe nehmen. Hierzu sollten die Zink(II)-Dichlorido-Komplexe mit Reduktionsmitteln umgesetzt und die erhaltenen Verbindungen charakterisiert werden.

Die Darstellung der phenylverbrückten Zink(II)-Chlorido-Komplexe erfolgte analog zur Darstellung der mononuklearen Komplexe **[31-ZnCl₂]** - **[36-ZnCl₂]**. Der Ligand **4** wurde mit 2.2 Äquivalenten Zink(II)-chlorid bei Raumtemperatur umgesetzt, wodurch Komplex **[4-ZnCl₂]** in einer Ausbeute von 89 % als gelber analysenreiner Feststoff erhalten wurde (vgl. Schema 18).^{*} Die erhaltene Verbindung ist unlöslich in *n*-Hexan, Toluol und Benzol und nahezu unlöslich in Diethylether, Tetrahydrofuran und 1,2-Difluorbenzol. In Dichlormethan ist der Komplex schlecht löslich, wohingegen er in Dimethylformamid, Acetonitril, Nitromethan und Propylencarbonat nur geringe Löslichkeit zeigt.

^{*} Die Synthese des Komplexes **[4-ZnCl₂]** wurde im Laufe der Arbeit bereits veröffentlicht. ^[92]



Schema 18: Synthese dinuklearer Zink(II)-Chlorido-Komplexe. Reaktionsbedingungen: [4-ZnCl₂]: RT, 18 Stunden, 89 % [6-ZnCl₂]: 40 °C, 3 Tage, 52 % [22-ZnCl₂]: RT, 5 Stunden, 95 % [23-ZnCl₂]: RT, 4 Tage, 45 %.

Um zu untersuchen, ob Modifikationen des Ligandengerüsts zu verbesserter Löslichkeit führen, wurden analog die Komplexe [6-ZnCl₂] und [23-ZnCl₂] dargestellt, die sich durch den Substituenten des Imin-Stickstoffatoms oder der Brückeneinheit unterscheiden. Der *n*-propylsubstituierte Komplex [22-ZnCl₂] wurde dargestellt, um den Einfluss des Substituenten des Imin-Stickstoffatoms auf die Reaktivität und Eigenschaft zu untersuchen. Die Reaktionen wurden entweder bei Raumtemperatur oder bei 40 °C durchgeführt, wodurch die Komplexe [6-ZnCl₂] und [23-ZnCl₂] als gelbe Feststoffe in Ausbeuten von 52 % und 45 % erhalten wurden (vgl. Schema 18). Beide Komplexe weisen im Vergleich zu Verbindung [4-ZnCl₂] keine höhere Löslichkeit auf, sodass die Produkte nicht weiterverwendet und keine Syntheseoptimierung durchgeführt wurde. Die Darstellung des farblosen Komplexes [22-ZnCl₂] erfolgte mit einer Ausbeute von 95 %. Er ist in *n*-Pentan unlöslich, nahezu unlöslich in Tetrahydrofuran und gut löslich in Dichlormethan. Auf den Einfluss des sterischen Anspruchs wird in Kapitel 6.5 eingegangen.

Von dem mesitylsubstituierten Komplex [4-ZnCl₂] konnten durch Diffusion von Methanol in eine Dichlormethan-Lösung für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c, wobei die asymmetrische Einheit ein Molekül des Komplexes [4-ZnCl₂] sowie ein Molekül co-kristallisiertes Methanol enthält. Die Zink-Zentren haben einen Abstand von 7.76 Å und sind jeweils fünffach koordiniert, wobei die Koordinationsgeometrie einer tetragonalen Pyramide (Zn1a: $\tau = 0.06$ und Zn1b: $\tau = 0.03$) entspricht (Abbildung 29). Die tetragonale Basis wird von den drei Stickstoffatomen der

PDI-Einheit und den Chlorido-Liganden Cl2a beziehungsweise Cl2b gebildet. Der zweite Chlorido-Ligand besetzt die apikale Position, wobei diese in einem Fall von der zweiten PDI-Einheit abgewandt und in dem zweiten Fall zu der zweiten PDI-Einheit gewandt ist. Die beiden Zink-Zentren besitzen einen Abstand von 0.306 Å und 0.371 Å von der Ebene, die durch die Stickstoffatome der PDI-Einheit aufgespannt wird. Dieser Abstand ist im Vergleich zu dem bereits diskutierten mononuklearen Komplex **[31-ZnCl₂]** (0.252 Å) größer. Auffällig an der erhaltenen Struktur ist, dass die PDI-Einheiten jeweils nicht planar sind. Dies wird an dem Winkel C4b-C3b-C2b-N2b der PDI-Einheit b deutlich, der mit 159.20° deutlich von den idealen 180° abweicht. Für die PDI-Einheit a ist der analoge Winkel mit 171.43° größer (vgl. Abbildung 29). Die Bindungslängen und -winkel entsprechen denen bereits beschriebener mononuklearer Zink-Komplexe^[112,117,120] und werden hier nicht sondern in Kapitel 6.5 diskutiert.

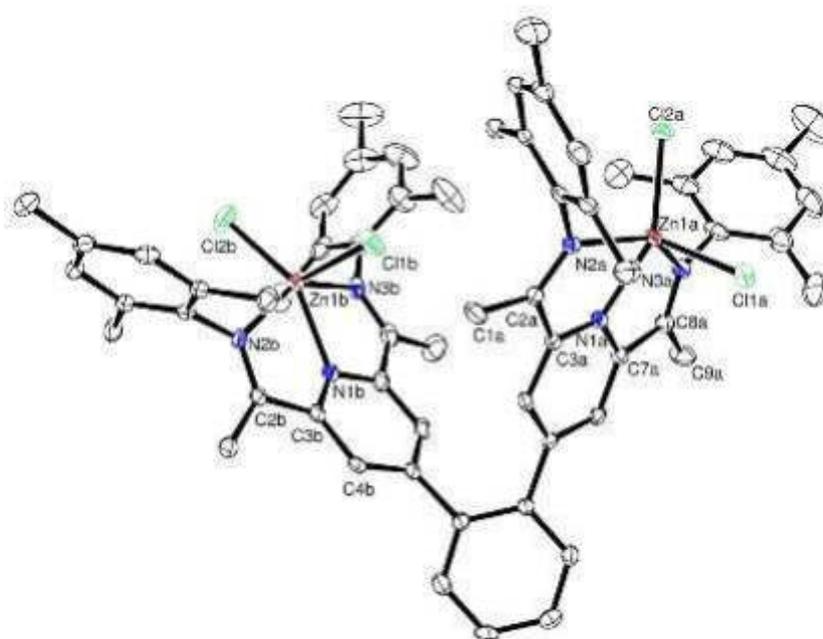


Abbildung 29: Ortep Darstellung des Komplexes **[4-ZnCl₂]**: Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ein Molekül co-kristallisiertes Methanol nicht abgebildet.

Die ¹H-NMR-Spektren des Komplexes **[4-ZnCl₂]** weisen eine Lösungsmittelabhängigkeit auf. In den ¹H-NMR-Spektren in Acetonitril-*d*₃ und Nitromethan-*d*₃ sind scharfe Signale zu beobachten, was den Erwartungen für einen diamagnetischen Zink-PDI-Komplex entspricht. Auffällig ist, dass in Acetonitril bei einer chemischen Verschiebung von 7.83 ppm (bzw. 7.89 ppm in CD₃NO₂) ein scharfes Singulett mit einem Integral für vier Protonen beobachtet wird, welches den isochronen CH-Protonen der

Phenylbrücke zugeordnet werden kann (in Abbildung 30 mit * markiert). Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Verbindung **[4-ZnCl₂]** konnten keine ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten erhalten werden. Im Vergleich dazu sind die Signale in den ¹H-NMR-Spektren in CD₂Cl₂ und DMF-*d*₇ stark verbreitert. Besonders ausgeprägt ist diese Verbreiterung für die Resonanzen der *meta*-Protonen des Pyridinringes bei 8.60 ppm und für die Resonanz bei 1.99 ppm, welche den *ortho*-Methylprotonen des Mesitylrestes zugeordnet werden kann (in DMF-*d*₇, mit * markiert). Im Hochfeld ist eine weitere Resonanz bei 2.26 ppm, mit einem Integral für 24 Protonen, zu beobachten, die den *para*-Methylprotonen des Mesitylrings und den Ketimin-Methylprotonen zugeordnet werden konnte (mit * markiert). Wird das Spektrum derselben Probe bei 340 K aufgenommen, werden die Resonanzen schärfer. Besonders auffällig ist dies bei der Resonanz bei 8.60 ppm (45.7 Hz auf 7.0 Hz) und bei 1.99 ppm (20 Hz auf 5 Hz). Des Weiteren findet eine Aufspaltung des Singulett mit der chemischen Verschiebung von 2.26 ppm in zwei Singulett mit chemischen Verschiebungen von 2.25 ppm und 2.22 ppm statt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass dynamische Prozesse die Ursache für die Signalverbreiterung des ¹H-NMR-Spektrums bei Raumtemperatur sind. In dem ¹H-NMR-Spektrum, welches in Dichlormethan aufgenommen wurde, ist dieselbe Signalverbreiterung wie in DMF-*d*₇ zu beobachten.

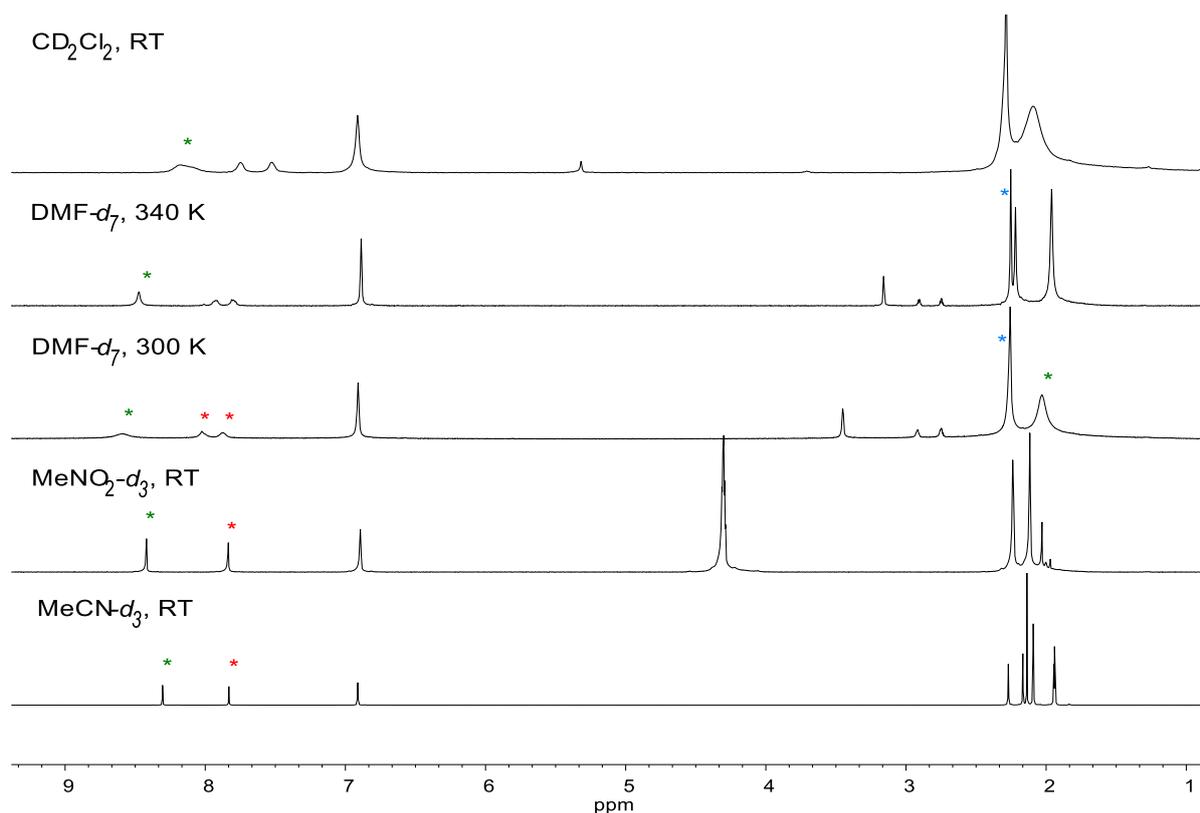


Abbildung 30: ^1H -NMR-Spektren des Komplexes $[\mathbf{4}\text{-ZnCl}_2]$ bei 300 MHz bzw. 600 MHz (MeCN-d_3).

Da die Halbwertsbreite der Resonanz der *meta*-Protonen des Pyridinringes (mit * markiert) stark variiert, wurde eine Lösungsmittelabhängigkeit untersucht. Es konnte allerdings weder eine Abhängigkeit von der Donorzahl^[129], der Dielektrizitätskonstante, dem Dipolmoment noch von der Polarität $E_T(30)$ (Reichardts Polaritätsskala) des verwendeten Lösungsmittels beobachtet werden (Tabelle 9).

Tabelle 9: Beobachtete Halbwertsbreiten der ^1H -NMR-Spektren des Komplexes **[4-ZnCl₂]**, Gutmannsche Donorzahl und Polarität der verwendeten Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Halbwertsbreite bei 8.60 ppm [Hz]	Dielektrizitätskonstante	Dipolmoment	Donorzahl	Polarität (Reichardt $E_{\text{T}}(30)$)
CD ₃ CN	1.4	37.5	13.08	14.1	45.6
CD ₂ Cl ₂	52.3	9.14	5.34	1.0	40.7
CD ₃ NO ₂	1.6	38.57	11.54	2.7	46.3
DMF-d ₇	45.7 (300 K) 7.0 (340 K)	37.7	12.74	26.6	43.8

Eine weitere mögliche Ursache für die Signalverbreiterung ist die Koordination des verwendeten Lösungsmittels an das Zink-Zentrum. Die Koordination von DMF an Zink(II)-Komplexe bereits bekannt, wobei keine ^1H -NMR-Resonanzen beschrieben wurden.^[130-132] Für Zink(II)-Terpyridin-Komplexe wurden jedoch Einkristalle aus einer DMF-Lösung erhalten, in denen keine Koordination von DMF an das Zink-Zentrum beobachtet wurde^[111], sodass Wechselwirkungen zwischen DMF und Verbindung **[4-ZnCl₂]** nicht zu erwarten sind. Für Acetonitril ist ebenfalls eine Koordination an Zink-Komplexe bekannt.^[133-135] Der Komplex **[4-ZnCl₂]** weist allerdings im ^1H -NMR-Spektrum keine Signalverbreiterung auf und es wurde auch keine Verschiebung des Acetonitrilsignals oder ein zweites Acetonitrilsignale beobachtet, sodass nicht von einer Koordination des Lösungsmittels ausgegangen wird. Dichlormethan und Nitromethan sind schwach koordinierende Lösungsmittel für die in der Literatur keine Beispiele für eine Koordination an Zink-Komplexe gefunden wurden. Aus den beschriebenen Beobachtungen und dem Vergleich mit literaturbekannten Zink-Komplexen konnte kein Zusammenhang erkannt werden, der die Signalverbreiterung im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **[4-ZnCl₂]** in DMF-*d*₇ und CD₂Cl₂ erklärt.

Das bei 340 K aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum lieferte bereits erste Hinweise darauf, dass dynamische Prozesse von Verbindung **[4-ZnCl₂]** in Lösung für die Signalverbreiterung verantwortlich sind. Um dies genauer zu untersuchen, wurden von BURGER Konformationssuchanalysen nach einem von GRIMME beschriebenen „CREST“-Algorithmus mit der semiempirischen xtb-Rechenmethode durchgeführt.^[136] Die Strukturen der energetisch günstigsten Isomere von Komplex **[4-ZnCl₂]** wurden anschließend

in DFT-Rechnungen geometrieoptimiert. Das mit 0 kcal/mol günstigste Isomer weist eine κ^3, κ^3 -Struktur auf, wobei das Molekül C_1 -symmetrisch ist (Abbildung 31). Die C_{2v} -symmetrische Struktur wurde ebenfalls berechnet, um die Höhe der Barriere für das zeitgemittelte NMR-Spektrum abzuschätzen. Dieses Isomer weist ebenfalls eine κ^3, κ^3 -Struktur auf und ist um 7.7 kcal/mol ungünstiger. Die C_1 -symmetrische Spezies wurde bereits in der Festkörperstruktur beobachtet (Abbildung 29). Bei den anderen drei Isomeren handelt es sich um eine $\kappa^1, \kappa^1, (\mu\text{-Cl})_2$ -Struktur (26.3 kcal/mol), eine $\kappa^1, \kappa^2, (\mu\text{-Cl})_2$ -Struktur (21.5 kcal/mol) und eine $\kappa^1, \kappa^3, (\mu\text{-Cl})_2$ -Struktur (14.9 kcal/mol) (Abbildung 32). Die Energien der einzelnen Strukturen wurden in Lösung berechnet, wobei die verwendete Dielektrizitätskonstante von $\epsilon=36.7$ einer Lösung in Acetonitril oder DMF entspricht. Unter Verwendung der Dielektrizitätskonstante $\epsilon=8.9$ (Dichlormethan) wurden für die Isomere leicht veränderte relative Energien erhalten (Tabelle 10) was ein Hinweis für eine Lösungsmittelabhängigkeit ist. Jedoch sind auch hier die beiden κ^3, κ^3 -Strukturen deutlich bevorzugt.

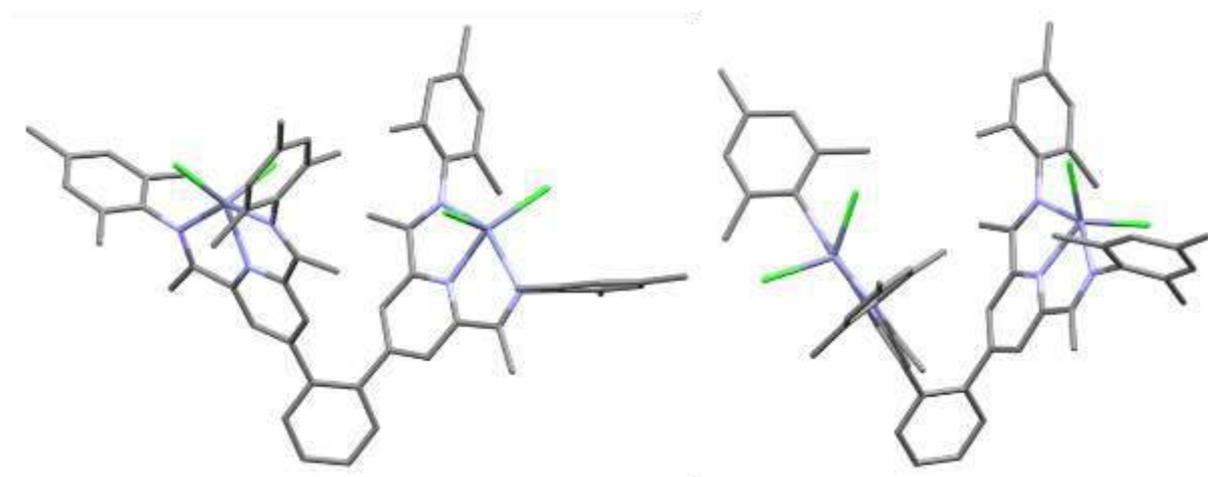


Abbildung 31: κ^3, κ^3 -Strukturen mit C_1 -Symmetrie (links) und C_{2v} -Symmetrie (rechts).

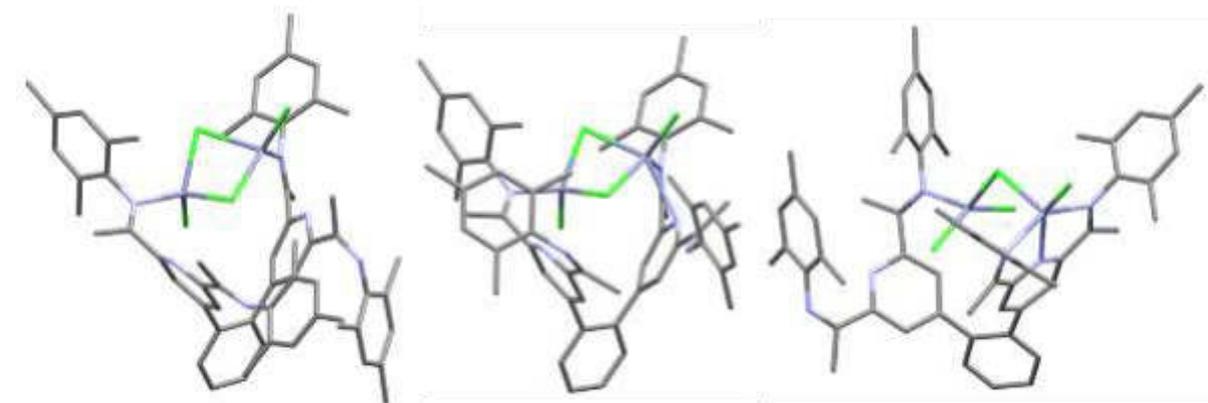


Abbildung 32: $\kappa^1, \kappa^1, (\mu\text{-Cl})_2$ -Struktur (links), $\kappa^1, \kappa^2, (\mu\text{-Cl})_2$ -Struktur (Mitte) und $\kappa^1, \kappa^3, (\mu\text{-Cl})_2$ -Struktur (rechts).

Auffällig an den erhaltenen Strukturen ist der unterschiedliche Zink-Zink-Abstand, der für die κ^3, κ^3 -Strukturen etwa 8 Å beträgt und somit dem experimentell erhaltenen Abstand von 7.76 Å nahekommt. Bei den μ -chloridoverbrückten Strukturen liegen die Zink-Zink-Abstände zwischen 3 Å und 4 Å und sind somit deutlich kleiner. Eine weitere Auffälligkeit ist, dass sich die Dipolmomente der Strukturen deutlich voneinander unterscheiden, was zu einem lösungsmittelabhängigen Verhalten führen könnte. Die κ^3, κ^3 -Strukturen besitzen mit 32.02 D und 28.07 D ein deutlich größeres Dipolmoment als die drei μ -chloridoverbrückten Strukturen. Es ist möglich, dass die Strukturen (Abbildung 31 und Abbildung 32) in Lösung vorliegen und somit für dynamische Prozesse verantwortlich sind, die zur Linienverbreiterung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum führen. Die Lösungsmittelabhängigkeit dieser Linienverbreiterung konnte jedoch nicht geklärt werden.

Tabelle 10: Dipolmomente, Zink-Zink-Abstände und relative Energien der fünf oben gezeigten Strukturen.*

Strukturmotiv	$\kappa^3, \kappa^3 (C_1)$	$\kappa^3, \kappa^3 (C_{2v})$	$\kappa^1, \kappa^1, (\mu\text{-Cl})_2$	$\kappa^1, \kappa^2, (\mu\text{-Cl})_2$	$\kappa^1, \kappa^3, (\mu\text{-Cl})_2$
Dipolmoment $\epsilon=36.7$ [D]	32.02	28.07	12.9	14.0	17.47
Zn-Zn-Abstand $\epsilon=36.7$ [Å]	8.001	8.120	3.199	3.210	3.854
rel. Energie $\epsilon=36.7$ [kcal/mol]	0.00	7.73	26.28	21.51	14.90
rel. Energie $\epsilon=8.9$ [kcal/mol]	0.00	8.63	22.81	18.01	11.85

Um die Hypothese zu untersuchen, dass in Lösung unterschiedliche Isomere vorliegen, könnte mittels EXAFS-Spektroskopie der Zink-Zink-Abstand in Lösung gemessen werden, die sich bei den unterschiedlichen Isomeren voneinander unterscheiden. Dies könnte Aufschluss darüber geben, welche der beschriebenen Strukturen von Verbindung **[4-ZnCl₂]** in Lösung vorliegen.

In dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Komplexes **[22-ZnCl₂]** ist durch die Komplexbildung mit Zink(II)-chlorid eine leichte Hochfeldverschiebung des Singulett der *meta*-Protonen

* DFT: Funktional: PBE-D3BJ, Basissatz: def2-TZVP (Zn), def2-SVP (alle anderen Atome)

des Pyridinringes von 7.90 ppm (Ligand **22**) zu 7.81 ppm (Komplex [**22-ZnCl₂**]) zu beobachten (Abbildung 33). Für die Protonen der Phenylbrücke erscheinen wie erwartet zwei Dubletts von Dubletts mit chemischen Verschiebungen von 7.77 ppm und 7.61 ppm. Im Gegensatz dazu sind die Resonanzen der Protonen zufällig isochron, so dass im ¹H-NMR-Spektrum ein Singulett auftritt. Weitere Unterschiede sind für die Resonanzen der Protonen des Propylrestes zu beobachten. Im Vergleich zu dem ¹H-NMR-Spektrum des Liganden **22** sind die Resonanzen des Komplexes [**22-ZnCl₂**] tieffeldverschoben. Die größte Verschiebung, von 3.39 ppm nach 3.82 ppm, ist für die Methylengruppe in direkter Nachbarschaft zu dem Imin-Stickstoffatom zu beobachten.

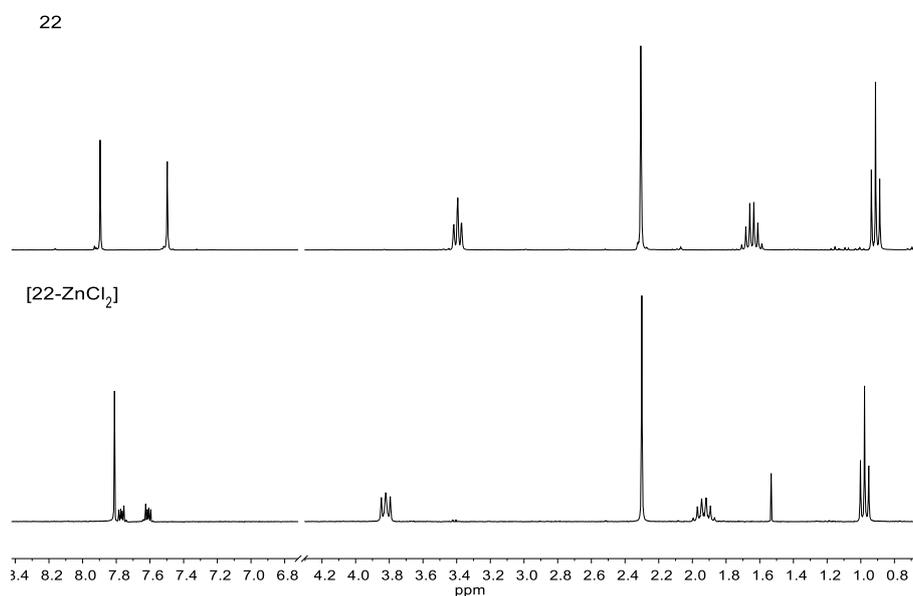
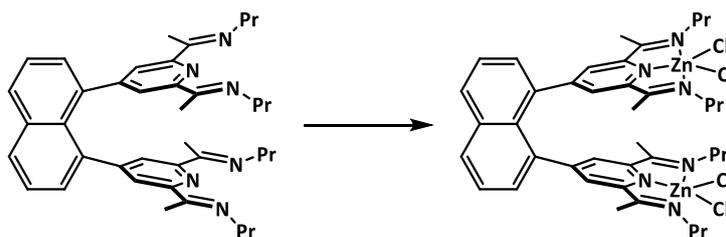


Abbildung 33: ¹H-NMR-Spektrum des Liganden **22** und des Komplexes [**22-ZnCl₂**] in CD₂Cl₂.

6.4.2 Darstellung naphthylverbrückter Zink-PDI-Komplexe

Analog zu den phenylverbrückten Zink-Komplexen wurde der naphthylverbrückte Zink(II)-Chlorido-Komplex **[16-ZnCl₂]** dargestellt. Hierzu wurde der Ligand **16** mit 2.1 Äquivalenten Zink(II)-chlorid in Dichlormethan umgesetzt und das Produkt als blassgelber Feststoff in einer Ausbeute von 76 % erhalten (Schema 19).^{*} Der erhaltene Komplex ist in *n*-Hexan, Diethylether und THF schlecht löslich, jedoch gut löslich in Dichlormethan.



Schema 19: Synthese des naphthylverbrückten Zink-Komplexes **[16-ZnCl₂]**. Reaktionsbedingungen: DCM, 2.1 eq. ZnCl₂, 15 Stunden, RT, 76 %.

Der Komplex **[16-ZnCl₂]** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c, wobei die asymmetrische Einheit ein Molekül des Komplexes **[16-ZnCl₂]** sowie ein Molekül fehlgeordnetes THF enthält. Zwei der *n*-Propylsubstituenten weisen Fehlordnungen auf, welche aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet sind. Das fünffach koordinierte Zink-Atom Zn1a ist von einer nahezu idealen tetragonal-pyramidalen Koordinationsgeometrie ($\tau = 0.09$) umgeben. Es ist jedoch deutlich zu erkennen, dass die Zink-PDI-Einheit nicht planar ist, sondern eine Verzerrung aufweist (vgl. Komplex **[4-ZnCl₂]**). Der Abstand des Zink-Atoms Zn1a von der Ebene, die durch die Kohlenstoffatome des Pyridinringes aufgespannt wird, beträgt 0.73 Å. Die Koordinationsgeometrie des zweiten Zink-Atoms (Zn1b) hingegen weist mit $\tau = 0.36$ eine deutliche Verzerrung der tetragonal-pyramidalen Struktur auf. Der Abstand des Zink-Atoms Zn1b von der Ebene des Pyridinringes ist mit 0.23 Å deutlich kleiner als bei der anderen PDI-Einheit. Dies belegt eindeutig eine sehr geringe energetische Präferenz und hohe Flexibilität der Struktur. Die Bindungslängen und -winkel des Komplexes **[16-ZnCl₂]** unterscheiden sich nicht wesentlich von den in dieser Arbeit und in der Literatur beschriebenen Strukturen^[112,117,120] und werden an dieser Stelle nicht weiter diskutiert. In Kapitel 6.5 werden ausgewählte Strukturparameter aufgegriffen und verglichen. Die Zink-Zentren haben

^{*} Die Synthese des Komplexes **[16-ZnCl₂]** wurde im Laufe der Arbeit bereits veröffentlicht.^[92]

mit 5.92 Å erwartungsgemäß einen kleineren Abstand voneinander als in dem phenylverbrückten Komplex [4-ZnCl₂].

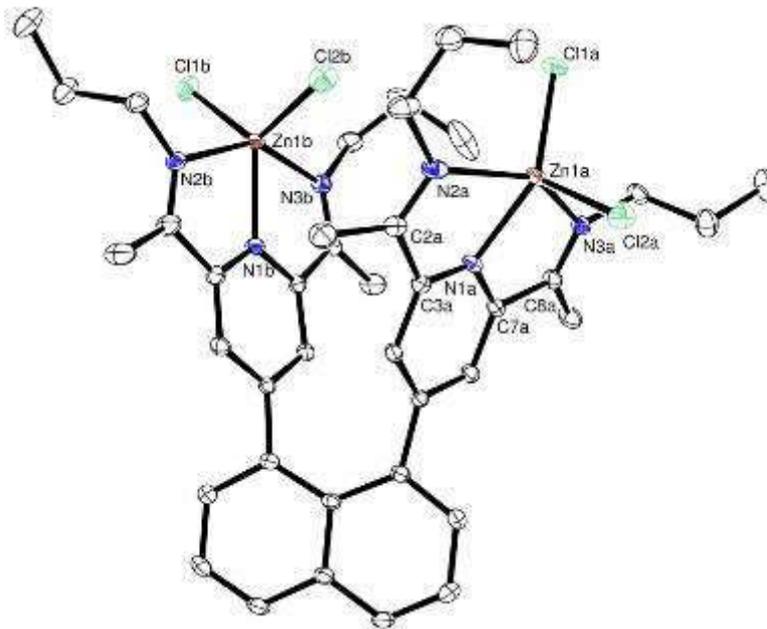


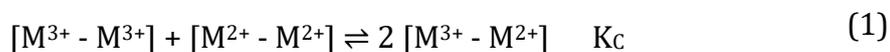
Abbildung 34: Ortep Darstellung des Komplexes [16-ZnCl₂]: Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, ein Molekül co-kristallisiertes THF sowie Fehlordnungen der *n*-Propylsubstituenten nicht abgebildet.

Im ¹H-NMR-Spektrum in Dichlormethan-*d*₂ sind bei einer chemischen Verschiebung von 4.00 ppm-3.76 ppm und 3.75 ppm-3.60 ppm zwei Multipletts zu beobachten, welche den N-CH₂-Protonen des *n*-Propylsubstituenten zugeordnet werden können. Diese Aufspaltung ist ein Hinweis darauf, dass es sich um diastereotope Protonen handelt.

6.5 Reduktion phenylverbrückter Zink-PDI-Komplexe

Da die Zink(II)-Komplexe **[4-ZnCl₂]** und **[16-ZnCl₂]** wie erwartet unterschiedliche Zink-Zink-Abstände aufweisen, sollte im nächsten Schritt untersucht werden, wie dieser Abstand die Reaktivität und Eigenschaften der Verbindungen beeinflusst. Hierzu sollten die Redox-Eigenschaften der dinuklearen Komplexe untersucht werden. Da für mononukleare Zink(II)-Komplexe gegenüber Kaliumgraphit und Decamethylcobaltocen unterschiedliche Reaktivitäten beobachtet wurde, sollten diese Reduktionsmittel auch für die Reduktion dinuklearer Zink(II)-Komplexe verwendet werden.

Für dinukleare Metall-Komplexe ist die Stärke der elektronischen Kopplung zwischen beiden Redox-Zentren von Interesse (vgl. Kapitel 3.2). Diese Information kann aus cyclovoltammetrischen Daten erhalten werden. Bei ungekoppelten Systemen erfolgt die Reduktion beider Metall-Zentren bei demselben Potential, wohingegen bei gekoppelten Systemen mehrere Reduktionswellen beobachtet werden können. In diesem Fall kann aus der Differenz der Halbstufenpotentiale $\Delta E_{1/2}$ anhand der Nernst-Gleichung die Gleichgewichtskonstante K_C für die Komproportionierungsreaktion (1) ermittelt werden.^[137]



$$K_C = e^{\frac{F\Delta E_{1/2}}{Rt}}$$

Anhand der erhaltenen Komproportionierungskonstante K_C kann die Stärke der elektronischen Kopplung zweier Redox-Zentren ermittelt werden. Hierzu wird die elektronische Kopplung in eine der drei Robin-Day-Klassen eingeteilt.^[51]

Klasse I: $K_C < 10^2$

Klasse II: $10^2 \leq K_C \leq 10^6$

Klasse III: $K_C > 10^6$

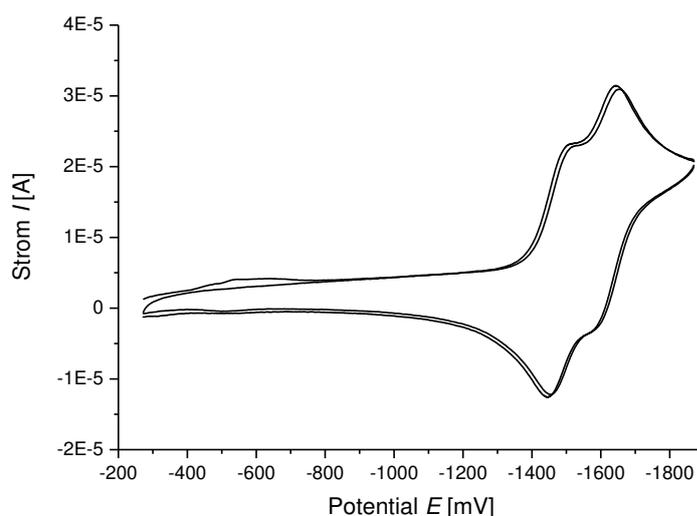
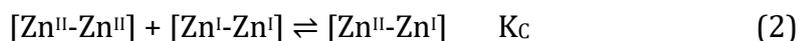


Abbildung 35: Cyclovoltammogramm des Komplexes **[4-ZnCl₂]** als 1 mM Lösung in Acetonitril, v (mV/sec): 100; Arbeitselektrode: Glassy Carbon; Gegenelektrode: Ag/Ag⁺, Leitsalz: Bu₄NPF₆ (0.1 M), referenziert gegen Fc/Fc⁺.

In dem von Komplex **[4-ZnCl₂]** aufgenommenen Cyclovoltammogramm (Abbildung 35) sind zwei Reduktionswellen zu beobachten. Die erste Reduktion findet bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = -1.48$ V und die zweite Reduktion bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = -1.62$ V statt (referenziert gegen das Ferrocen/Ferrocenium Redoxpaar). Aus dem Abstand der Halbstufenpotentiale von $\Delta E_{1/2} = 0.13$ V lässt sich die Komproportionierungskonstante mit $K_c = 312$ für das Komproportionierungsgleichgewicht (Gleichung (2)) bestimmen.



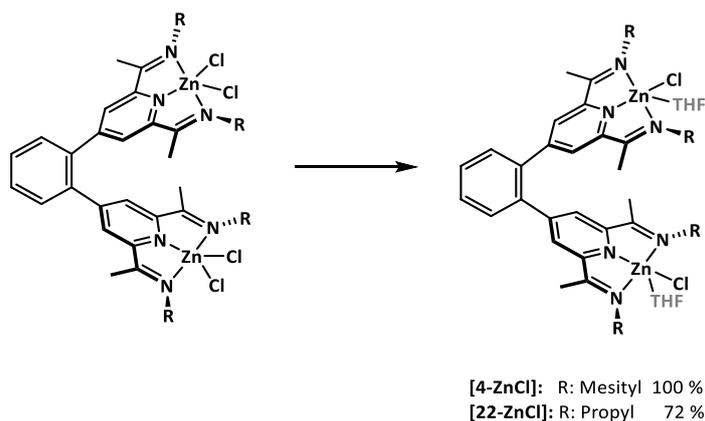
Bei einer Einelektronenreduktion entsteht aus Komplex **[4-ZnCl₂]** ein *mixed-valence*-Komplex, der anhand der bestimmten Komproportionierungskonstante $K_c = 312$ als Robin-Day-Klasse I System beschrieben werden kann. Es gibt also eine geringe Kommunikation zwischen beiden Zink-PDI-Einheiten.^[137] Durch das Cyclovoltammogramm wurden Hinweise auf einen chemisch reversiblen Prozess erhalten, was gegen einen Chloridverlust spricht.

Aus den erhaltenen Reduktionspotentialen wird deutlich, dass für die chemische Reduktion der Komplexe **[4-ZnCl₂]** und **[22-ZnCl₂]** die Verwendung starker

Reduktionsmittel notwendig ist. Analog zur Reduktion der mononuklearen Komplexe **[31-ZnCl₂]** - **[36-ZnCl₂]** und der von NIKONOV^[74] beschriebenen Reduktion kann hierfür Kaliumgraphit verwendet werden. Der Vorteil dieses starken Reduktionsmittels ist das leichte Abtrennen des Graphits und des gegebenenfalls während der Reaktion entstandenen Kaliumchlorids. Ein weiteres Reduktionsmittel, das für die Reduktion verwendet werden kann ist Decamethylcobaltocen. Da für die Reduktion der mononuklearen Komplexe **[31-ZnCl₂]** - **[36-ZnCl₂]** mit den genannten Reduktionsmitteln unterschiedliche Produkte beobachtet wurden, sollte die Reduktion der dinuklearen Komplexe auch mit beiden Reduktionsmitteln durchgeführt werden.

6.5.1 Reduktion mit Kaliumgraphit

Zunächst sollte die Reduktion der phenylverbrückten Komplexe **[4-ZnCl₂]** und **[22-ZnCl₂]** analog zur Literatur^[74] und der in dieser Arbeit beschriebenen Reduktion der mononuklearen Zink Komplexe (vgl. Kapitel 6.2.1) mit Kaliumgraphit untersucht werden. Die beiden Verbindungen **[4-ZnCl₂]** und **[22-ZnCl₂]** sind beide phenylverbrückt, unterscheiden sich jedoch in dem Substituenten am Imin-Stickstoffatom. In Komplex **[4-ZnCl₂]** ist die Imingruppe mesitylsubstituiert, wohingegen Verbindung **[22-ZnCl₂]** den sterisch weniger anspruchsvollen Propylsubstituenten trägt. Die Komplexe **[4-ZnCl₂]** und **[22-ZnCl₂]** wurden mit zwei Äquivalenten Kaliumgraphit in THF beziehungsweise einer THF/Benzol (1:2) Mischung, umgesetzt, wobei ein Farbumschlag von gelb über grün nach dunkelblau beobachtet wurde. Die Komplexe **[4-ZnCl]** und **[22-ZnCl]** wurden so in quantitativer beziehungsweise in 72 %iger Ausbeute erhalten. Aufgrund der schlechteren Löslichkeit der Edukte in Benzol (im Vergleich zu THF) wurden für die Reduktion der Komplexe **[4-ZnCl₂]** und **[22-ZnCl₂]** in Benzol deutlich längere Reaktionszeiten beobachtet. Die erhaltenen Komplexe **[4-ZnCl]** und **[22-ZnCl]** sind gut löslich in THF und etwas löslich in Diethylether und aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol und Toluol.



Schema 20: Reduktion phenylverbrückter Zink-PDI-Komplexe mit KC_8 . Reaktionsbedingungen: [4-ZnCl]: 2 eq. KC_8 , THF, RT, 3.5 Stunden [22-ZnCl]: 2 eq. KC_8 , Benzol/THF, RT, 4.5 Stunden.

Bei Verwendung von mehr als zwei Äquivalenten Kaliumgraphit wurde für die Reduktion von [4-ZnCl₂] eine Braunfärbung des Reaktionsgemisches beobachtet. Im ¹H-NMR-Spektrum wurden zwei Multipletts mit chemischen Verschiebungen von 6.80 ppm - 6.40 ppm und 2.30 ppm - 1.87 ppm beobachtet, die nicht zugeordnet werden konnten. Im ESR-Spektrum wurde ein Signal mit einem g-Faktor von $g = 2.009^*$ beobachtet. Das erhaltene Produkt wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter charakterisiert. Diese Beobachtungen unterscheiden sich von den Ergebnissen von der Arbeitsgruppe NIKONOV^[74] die durch Umsetzung eines mononuklearen Zink(II)-PDI-Komplexes mit zwei Äquivalenten Kaliumgraphit den freien Liganden isoliert haben.

* Gemessen in Toluol bei 77 K.

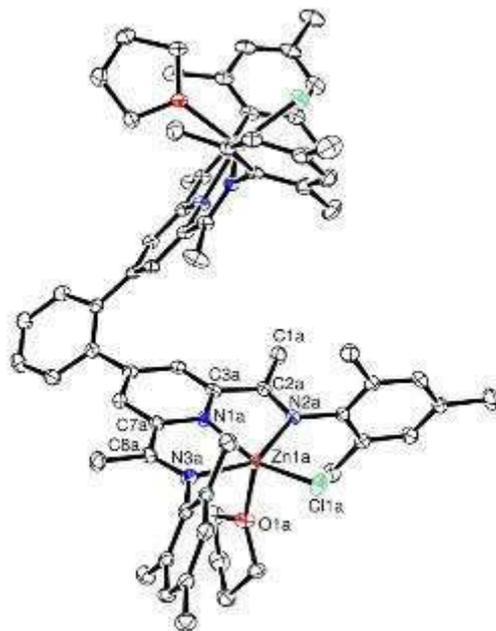


Abbildung 36: Ortep Darstellung des Komplexes **[4-ZnCl]**: Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Die Verbindung **[4-ZnCl]** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die beiden Zink-Zentren besitzen einen Abstand von 9.14 \AA , was im Vergleich zu dem entsprechenden Zink(II)-Komplex **[4-ZnCl₂]** (7.76 \AA) über ein Angström länger ist. Die Zink-Zentren des Komplexes sind jeweils fünffach koordiniert, wobei die Koordinationsgeometrie als nahezu ideal quadratisch-pyramidal ($\tau(\text{Zn1a}) = 0.09$, $\tau(\text{Zn1b}) = 0.13$) beschrieben werden kann. Die tetragonale Basis bilden die Stickstoffatome der PDI-Einheit und ein Chlorido-Ligand. Die THF Moleküle, die die apikale Position besetzen, sind an beiden Zink-Zentren in exo-Stellung orientiert. Anders als bei den mononuklearen Komplexen konnte bei der Reduktion des Komplexes **[4-ZnCl₂]** keine Bildung eines Sandwich-Komplexes mit den Kaliumionen beobachtet werden.

Bei den bereits publizierten reduzierten Zink-PDI-Komplexen handelt es sich um vierfach koordinierte Komplexe, die quadratisch-planare^[74] und verzerrt quadratisch-planare^[73] Geometrien besitzen. Im Gegensatz dazu ist in Verbindung **[4-ZnCl]** eine weitere Koordinationsstelle von einem Molekül THF besetzt. Der Grund für diesen Unterschied ist vermutlich, dass im Falle der bereits beschriebenen Komplexe schwächer koordinierende Lösungsmittel wie Diethylether^[73] und Benzol^[74] verwendet wurden. Bei Umsetzung des reduzierten Komplexes mit der koordinierenden Verbindung 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) wurde von NIKONOV^[74] die Bildung eines

quadratisch-pyramidalen DMAP-Addukts beschrieben, das strukturell mit Komplex **[4-ZnCl]** vergleichbar ist.

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Komplexe **[4-ZnCl₂]** und **[4-ZnCl]**. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben

Bindungs- längen [Å]	[4-ZnCl₂]	[4-ZnCl]	Bindungs- Winkel [°]	[4-ZnCl₂]	[4-ZnCl]
Zn1a-Cl1a	2.2824(8)	2.2098(9)	Cl1a-Zn1a-Cl2a	109.34(3)	
)	Cl1a-Zn1a-O1a		104.60(6)
Zn1a-Cl2(a)	2.2224(7)		N1a-Zn1a-N2a	72.81(8)	75.60(9)
Zn1a-O1a		2.108(2)			
Zn1a-N1a	2.108(2)	1.981(2)	N1a-Zn1a-N3a	100.20(6)	75.76(9)
Zn1a-N2a	2.250(2)	2.269(2)	N1a-Zn1a-Cl1a	104.38(6)	156.46(8)
Zn1a-N3a	2.273(2)	2.251(3)	N1a-Zn1a-Cl2(a)	146.23(6)	
			N1a-Zn1a-O1a		98.92(10)
N1a-C3a	1.334(3)	1.376(4)	N2a-Zn1a-N3a	142.92(8)	150.81(9)
N1a-C7a	1.339(5)	1.370(4)	C2-C1-C5a-C4a	48.348	39.242
N3a-C8a	1.281(3)	1.307(4)	C1-C2-C5b-C6b	49.401	34.945
N2a-C2a	1.276(3)	1.301(4)			
C2a-C3a	1.497(3)	1.466(4)			
C7a-C8a	1.500(4)	1.463(4)			
Zn---Zn- Abstand	7.76	9.14			

Da die Bindungslängen und -winkel beider PDI-Einheiten nahezu identisch sind, werden hier nur die Bindungslängen einer PDI-Einheit diskutiert und mit den entsprechenden Längen des diamagnetischen Komplexes **[4-ZnCl₂]** verglichen. Die CN-Doppelbindungen der Imineinheit des Komplexes **[4-ZnCl]** sind mit N3a-C8a = 1.307(4) Å und N2a-C2a = 1.301(4) Å länger als in Komplex **[4-ZnCl₂]**, für den die analogen Abstände N3a-C8a = 1.281(3) Å und N2a-C2a = 1.276(3) Å betragen. Für die C-C-Bindungen zwischen dem C_{Imin}- und C_{Pyridin}-Kohlenstoffatomen kann durch die Reduktion eine leichte Verringerung der Bindungslänge beobachtet werden. In dem reduzierten Komplex **[4-ZnCl]** betragen diese C2a-C3a = 1.466(4) Å und C7a-C8a = 1.463(4) Å, was im Vergleich zu **[4-ZnCl₂]** mit C2a-C3a = 1.497(3) Å und C7a-C8a = 1.500(4) Å etwas kürzer ist. Anhand der genannten Veränderungen der Bin-

dungslängen lassen sich die PDI-Einheiten als monoanionisch beschreiben, sodass die beiden Zink-Zentralatome in der Oxidationsstufe II vorliegen (Zn(II)PDI⁻). Da sowohl die Iminbindungen als auch die C-C-Bindungen der reduzierten Spezies **[4-ZnCl]** in beiden PDI-Einheiten gleich lang sind, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um ein Diradikal handelt, in dem je ein Elektron in einer PDI-Einheit delokalisiert ist.^[64]

Von Komplex **[22-ZnCl]** konnte keine Kristallstruktur erhalten werden, sodass nicht mit Sicherheit von einem analogen Produkt ausgegangen werden kann. Die aufgenommenen UV/Vis-Spektren geben jedoch einen Hinweis darauf, dass die beiden Verbindungen **[4-ZnCl]** und **[22-ZnCl]** strukturell identisch sind. In dem UV/Vis-Spektrum des Komplexes **[4-ZnCl]** sind zwei Absorptionsmaxima bei 354 nm und 595 nm zu beobachten. Bei Komplex **[22-ZnCl]** sind die Absorptionsmaxima bathochrom zu 410 nm und 697 nm verschoben. Zusätzlich ist ein Absorptionsmaximum bei 1000 nm zu beobachten (vgl. Abbildung 37).

Das Absorptionsmaximum bei 595 nm beziehungsweise 697 nm ist vergleichbar mit den in Kapitel 6.2 beschriebenen λ_{\max} Werten der mononuklearen Komplexe **[(31-ZnCl)₂KCl]** - **[(34-ZnCl)₂KCl]** sowie **[31-ZnCl₂][CoCp*₂]** und **[33-ZnCl₂][CoCp*₂]** - **[36-ZnCl₂][CoCp*₂]**. Für die Anregung im mononuklearen Zink-Komplex **[31-ZnCl₂][CoCp*₂]** wurde mittels TD-DFT-Rechnung ein dominierender Beitrag des Überganges von einem pyridinzentrierten Orbital in ein Orbital der Phenylbrücke berechnet (vgl. Kapitel 6.2.2). Die für dinukleare Komplexe ähnlichen Absorptionsmaxima können ein Hinweis darauf sein, dass auch für Verbindung **[4-ZnCl]** und **[22-ZnCl]** der Übergang von Ladungsdichte aus pyridinbasierten Orbitalen in phenylbasierte Orbitale farbbestimmend ist. Einen weiteren Hinweis hierfür liefert die Festkörperstruktur des Komplexes **[4-ZnCl]**, aus der deutlich wird, dass beide PDI-Einheiten in ihrer monoanionischen Form vorliegen und das Elektron über die PDI-Einheit delokalisiert ist.

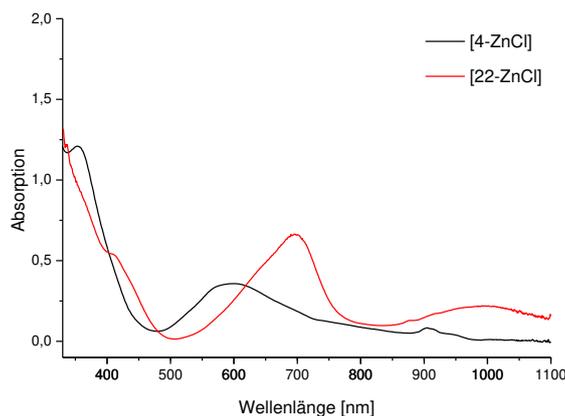


Abbildung 37: Vis-Spektrum der Komplexe **[4-ZnCl]** und **[22-ZnCl]**, in THF.

In den ESR-Spektren der paramagnetischen Komplexe **[4-ZnCl]** und **[22-ZnCl]** ist jeweils ein Signal mit einem g-Wert von $g = 1.998$ **[4-ZnCl]** und $g = 2.000$ **[22-ZnCl]** zu beobachten*, wobei keine Hyperfeinkopplung zu den Stickstoffatomen des PDI-Liganden beobachtet wurde. Da es sich sowohl bei Komplex **[4-ZnCl]** als auch **[22-ZnCl]** um NMR-inaktive Verbindungen handelt, konnte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren keine Information darüber erhalten werden, ob die Verbindungen strukturell identisch sind.

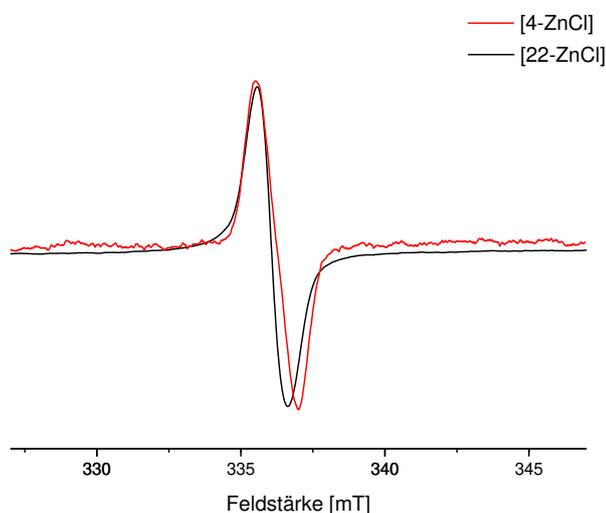
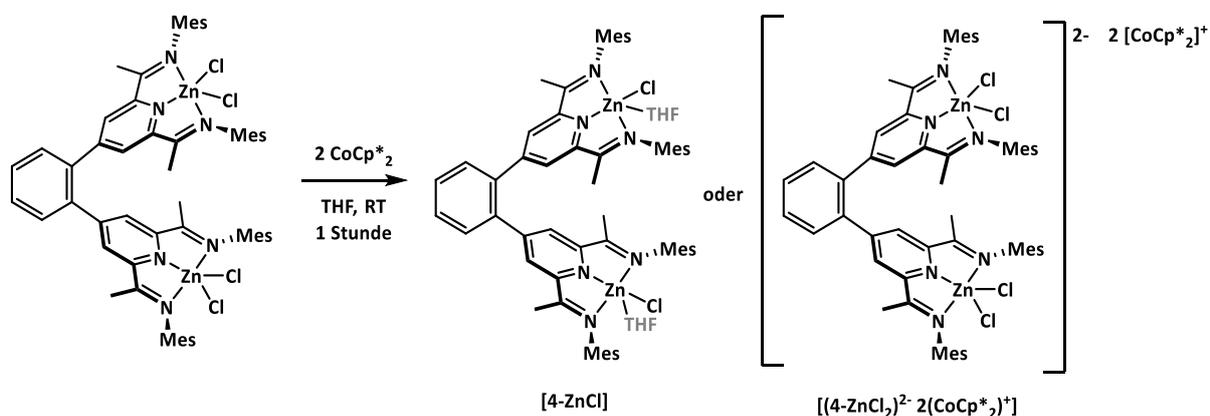


Abbildung 38: ESR-Spektren der Verbindungen **[4-ZnCl]** (rot) in THF-Lösung bei Raumtemperatur und **[22-ZnCl]** (schwarz) in Toluol-Lösung bei Raumtemperatur.

* Das ESR-Spektrum von **[4-ZnCl]** wurde bei -100 K in einer gefrorenen Toluol-Lösung gemessen, wohingegen das Spektrum von **[22-ZnCl]** in einer Toluol-Lösung bei Raumtemperatur gemessen wurde.

6.5.2 Reduktion mit Decamethylcobaltocen

Bei der Reduktion der mononuklearen Zink-Komplexe mit Decamethylcobaltocen wurde die Bildung des Zinkat-Komplexes $[31\text{-ZnCl}_2][\text{CoCp}^*_2]^+$ beobachtet. Analog sollte der Komplex $[4\text{-ZnCl}_2]$ mit Decamethylcobaltocen umgesetzt werden, um zu untersuchen, ob auch dinukleare Zinkat-Komplexe gebildet werden. Hierzu wurde der Komplex $[4\text{-ZnCl}_2]$ mit zwei Äquivalenten Decamethylcobaltocen in THF zur Reaktion gebracht, wobei ein sofortiger Farbumschlag nach dunkelblau beobachtet wurde. Die Reaktionszeiten betragen zwischen 45 Minuten und 3 Stunden. Das erhaltene Produkt weist im UV/Vis-Spektrum in Tetrahydrofuran Absorptionsmaxima bei 353 nm und 590 nm auf. Diese Absorptionsmaxima sind vergleichbar mit den Absorptionsmaxima des Komplexes $[4\text{-ZnCl}]$ und sind ein erster Hinweis auf eine erfolgreiche Reduktion. Da von dem Produkt der Reduktion von Komplex $[4\text{-ZnCl}_2]$ mit Decamethylcobaltocen keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden konnten, ist die Konstitution des Produktes nicht eindeutig geklärt. Ein mögliches Produkt ist die Verbindung $[4\text{-ZnCl}]$, analog zu der Reduktion mit Kaliumgraphit. Ein weiteres mögliches Produkt ist der Zinkat-Komplex $[(4\text{-ZnCl}_2)^{2-} \cdot 2(\text{CoCp}^*_2)^+]$, wobei die beiden Zink-PDI-Einheiten als $[\text{Zn}(\text{II})\text{Cl}_2]^-$ vorliegen und jeweils ein Cobaltoceniumion $[\text{CoCp}^*_2]^+$ als Gegenion vorliegt (vgl. Schema 21).



Schema 21: Reduktion des Komplexes $[4\text{-ZnCl}_2]$ mit zwei Äquivalenten CoCp^*_2 wobei die beiden möglichen Reaktionsprodukte $[4\text{-ZnCl}]$ und $[(4\text{-ZnCl}_2)^{2-} \cdot 2(\text{CoCp}^*_2)^+]$ dargestellt sind.

Eine Möglichkeit, die beiden möglichen Produkte zu unterscheiden, wären massenspektrometrische Untersuchungen. Hierbei wären für die dargestellten, möglichen Produkte $[4\text{-ZnCl}]$ und $[(4\text{-ZnCl}_2)^{2-} \cdot 2(\text{CoCp}^*_2)^+]$ unterschiedliche Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse zu erwarten. Als mögliche Ionisierungsmethoden sind hier sowohl die Elektrospray-Ionisation (ESI-MS) als auch die Matrix-Assistierte Laser-Desorption-

Ionisierung (MALDI-MS) denkbar. Allerdings konnten für den vergleichbaren diamagnetischen Komplex **[23-ZnCl₂]** in dem ESI-Massenspektrum keinerlei Signale beobachtet werden, die Hinweise auf das Vorliegen des Komplexes geben. Somit ist diese Methode nicht geeignet, um Zink-PDI-Komplexe und das Produkt zu charakterisieren. In dem von Komplex **[4-ZnCl₂]** aufgenommenen MALDI-Massenspektrum ist kein Signal mit dem Masse-zu-Ladungsverhältnis des Mutterions ($m/z = 1136$) zu beobachten, sondern nur Signale von Fragmenten. Für die Unterscheidung zwischen **[4-ZnCl]** und **[4(Zn-Cl₂)²⁻(CoCp*₂)⁺]** ist das Signal des Zinkfragments also nicht geeignet. Aufschlüsse über das gebildete Produkt könnten jedoch durch Detektion des [CoCp*₂]⁺-Fragments erhalten werden. Untersuchungen diesbezüglich wurden nicht durchgeführt.

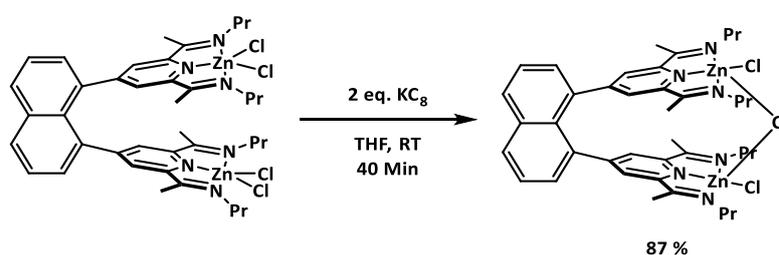
Eine Unterscheidung beider Produkte könnte anhand des ¹H-NMR-Spektrums möglich sein. Im ¹H-NMR-Spektrum sollte für die Methylprotonen des Cp*-Rings des diamagnetischen Gegenions [CoCp*₂]⁺ ein Signal zu beobachten sein, was einen Hinweis auf die Bildung von **[(4-ZnCl₂)²⁻·2(CoCp*₂)⁺]** wäre. Da das Produkt im ¹H-NMR-Spektrum inaktiv ist kann keine Aussage darüber getroffen werden ob es sich um Verbindung **[4-ZnCl]** oder **[4(Zn-Cl₂)²⁻(CoCp*₂)⁺]** handelt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl mit Kaliumgraphit als auch mit Decamethylcobaltocen eine erfolgreiche Reduktion phenylverbrückter Zink-PDI-Komplexe durchgeführt wurde. Bei Verwendung von Decamethylcobaltocen steht die Aufklärung der Konstitution des erhaltenen Produktes durch Röntgenstrukturanalyse jedoch noch aus.

6.6 Reduktion naphthylverbrückter Zink-PDI-Komplexe

6.6.1 Reduktion mit Kaliumgraphit

Analog zur Reduktion der phenylverbrückten Zink-Komplexe wurde die naphthylverbrückte Verbindung **[16-ZnCl₂]** mit zwei Äquivalenten Kaliumgraphit umgesetzt (Schema 22). Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung **[16-ZnCl₂]** in vielen organischen Lösungsmitteln (Kapitel 6.4.2) wurde die Reaktion als Suspension in THF oder Benzol durchgeführt. Es wurde eine braune Suspension erhalten, von der durch Filtration über Celite unlösliche Nebenprodukte entfernt werden konnten.



Schema 22: Reduktion des Komplexes **[16-ZnCl₂]** mit zwei Äquivalenten Kaliumgraphit zu **[16- μ -Cl(ZnCl)]**.

Für die Reduktion wurde eine Abhängigkeit der Reaktionszeit zum einem vom verwendeten Lösungsmittel, zum anderen von dem verwendeten Kaliumgraphit beobachtet. Wie erwartet, ist die Reduktion unter Verwendung von Kaliumgraphit-Pulver aufgrund der größeren Oberfläche schneller als mit Kaliumgraphit-Schuppen. Da sich das Edukt schlechter in Benzol als in Tetrahydrofuran löst, ist auch die Reaktionszeit in Benzol länger. Durch die Verwendung von Kaliumgraphit-Pulver als Reduktionsmittel und Tetrahydrofuran als Lösungsmittel konnte die Reaktionszeit von 30 Stunden auf 40 Minuten gesenkt werden, wobei Komplex **[16- μ -Cl(ZnCl)]** in einer Ausbeute von 87 % erhalten wurde. Bei dem erhaltenen paramagnetischen Komplex handelt es sich wie erwartet um eine NMR inaktive Substanz, für die zwischen 300 ppm und -300 ppm keine Signale im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet wurden.

Durch Kristallisation aus einem Reaktionsansatz, in dem Benzol als Lösungsmittel verwendet wurde, konnten Kristalle erhalten werden, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen. Der Komplex **[16- μ -Cl(ZnCl)]** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Fdd2. In der asymmetrischen Einheit sind ein Komplex-Molekül enthalten, sowie zwei fehlgeordnete Moleküle Benzol, die nicht verfeinert werden konnten. Die Daten wurden mit der Routine *squeeze* aus dem Platonprogrammpaket behandelt.^[138]

Bei der erhaltenen Kristallstruktur handelt es sich um einen neutralen μ -chloridoverbrückten Zink-Komplex (Abbildung 39). Da beide PDI-Einheiten nahezu coplanar sind, ist der Zink-Zink-Abstand mit 3.79 Å deutlich kleiner als in dem entsprechenden diamagnetischen Komplex **[16-ZnCl₂]**. Die beiden Zink-Zentren liegen in den PDI-Ebenen und sind fünffach koordiniert, wobei die tetragonal-pyramidalen Koordinationsgeometrien unterschiedlich stark verzerrt sind. Die Verzerrung der Pyramide für das Atom Zn1a ist mit $\tau = 0.17$ relativ gering, wohingegen mit $\tau = 0.46$ das Zink-Zentrum Zn1b eine stark verzerrte tetragonal-pyramidale Koordinationsgeometrie besitzt.

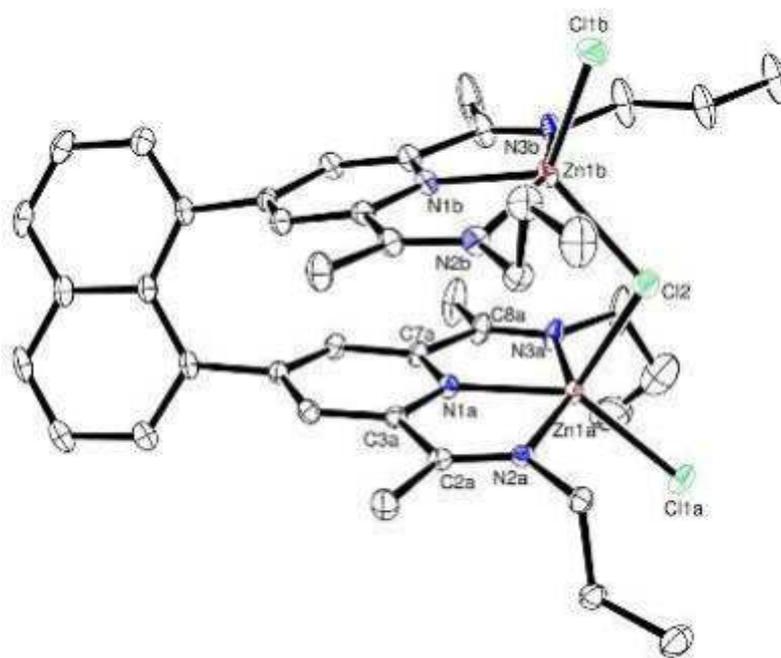


Abbildung 39: Ortep Darstellung des Komplexes **[16- μ -Cl(ZnCl)]**: Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Komplexe **[16-ZnCl₂]** und **[16-μ-Cl(ZnCl)]**. Für Komplex **[16-ZnCl₂]** sind die entsprechenden Daten der PDI-Einheit a angegeben und für Komplex **[16-μ-Cl(ZnCl)]** sind die Daten für PDI-Einheit a / b angegeben (b: oben A. unten, vgl. Abbildung 39).

Bindungs- längen [Å]	[16-ZnCl₂]	[16-μ-Cl(ZnCl)]	Bindungs- Winkel [°]	[16-ZnCl₂]	[16-μ-Cl(ZnCl)]
Zn1-Cl1	2.2477(5)	2.2709(9) / 2.2399(9)	Cl1-Zn1-Cl2	114.00(2)	99.93(3) / 117.82(4)
Zn1-Cl2	2.2800(5)	2.3681(9) / 2.3232(9)	N1-Zn1-N2	73.11(6)	75.25(11) / 75.66(11)
Zn1-N1	2.1052(15))	2.028(3) / 2.014(3)	N1-Zn1-N3	73.61(6)	75.43(11) / 75.56(11)
Zn1-N2	2.3205(18))	2.201(3) / 2.227(3)	N1-Zn1-Cl1	139.50(4)	140.30(8) / 119.38(9)
Zn1-N3	2.2410(16))	2.184(3) / 2.242(3)	N1-Zn1-Cl2	106.22(4)	119.28(8) / 122.72(9)
N1-C3	1.339(2)	1.338(4) / 1.358(4)	N2-Zn1-N3	145.18(6)	150.58(11) / 150.28(11)
N1-C7	1.338(2)	1.365(4) / 1.343(4)	Zn1-Cl2-Zn1	-	107.57(4)
N3-C8	1.279(2)	1.298(5) / 1.281(5)			
N2-C2	1.282(2)	1.279(4) / 1.290(5)			
C2-C3	1.499(2)	1.503(4) / 1.492(5)			
C7-C8	1.505(2)	1.471(5) / 1.490(5)			
Zn---Zn- Abstand	5.92	3.79			

Analog zu Komplex **[4-ZnCl]** wurden auch für den reduzierten Komplex **[16-μ-Cl(ZnCl)]** relevante Bindungslängen mit dem entsprechenden diamagnetischen Komplex **[16-ZnCl₂]** verglichen. Von Komplex **[16-ZnCl₂]** wurden die Bindungslängen und –winkel der PDI-Einheit a betrachtet. Für die Verbindung **[16-μ-Cl(ZnCl)]** wurden die Daten beider PDI-Einheiten betrachtet (vgl. Tabelle 12). Die CN-Doppelbindung der Imineinheit ist in Komplex **[16-μ-Cl(ZnCl)]** mit N3a-C8a = 1.298(5) Å und

$N3b-C8b = 1.281(5) \text{ \AA}$ im Vergleich zu **[16-ZnCl₂]** mit $N3a-C8a = 1.279(2) \text{ \AA}$ etwas länger. Für die andere $C_{\text{Imin}}-N_{\text{Imin}}$ -Doppelbindung ist keine signifikante Änderung zu beobachten ($N2a-C2a$ von $1.282(2) \text{ \AA}$ auf $1.279(4) \text{ \AA}$ und $N2b-C2b = 1.290(5) \text{ \AA}$). Auch bei der Betrachtung der $C_{\text{Imin}}-C_{\text{Pyridin}}$ -Bindung fällt auf, dass die Bindung $C7a-C8a$ durch die Reduktion von $1.505(2) \text{ \AA}$ auf $1.471(5) \text{ \AA}$ beziehungsweise $1.490(5) \text{ \AA}$ verkürzt wird. Für die Bindung $C2a-C3a$ konnte keine signifikante Änderung beobachtet werden ($C2a-C3a$ von $1.499(2) \text{ \AA}$ auf $1.503(4) \text{ \AA}$). Wie bereits in Kapitel 6.2 beschrieben, ist sowohl die Veränderung der CN-Imin-Doppelbindung als auch die der $C_{\text{Imin}}-C_{\text{Pyridin}}$ -Bindung ein Hinweis auf das Vorliegen eines monoanionischen PDI-Liganden (PDI_2^-). Im Vergleich zu dem reduzierten phenylverbrückten Komplex **[4-ZnCl]** sind die Änderungen der Bindungslängen weniger deutlich (vgl. Kapitel 6.5). Aus der erhaltenen Festkörperstruktur kann keine Aussage über die elektronische Struktur von Verbindung **[16- μ -Cl(ZnCl)]** getroffen werden, sodass für genauere Untersuchungen die Spindichte von Komplex **[16- μ -Cl(ZnCl)]** mittels DFT-Rechnung von BURGER berechnet wurde*. In Abbildung 40 (links) ist zu erkennen, dass die Ladung über beide PDI-Einheiten delokalisiert vorliegt, sodass beide Zink-Zentren der Oxidationsstufe +II haben und der Ligand einfach reduziert ist. Durch *constrained* DFT-Rechnung^[139] wurde deutlich, dass die Lokalisation der Spindichte auf einer PDI-Einheit um 7 kcal/mol ungünstiger ist (Abbildung 40, rechts).

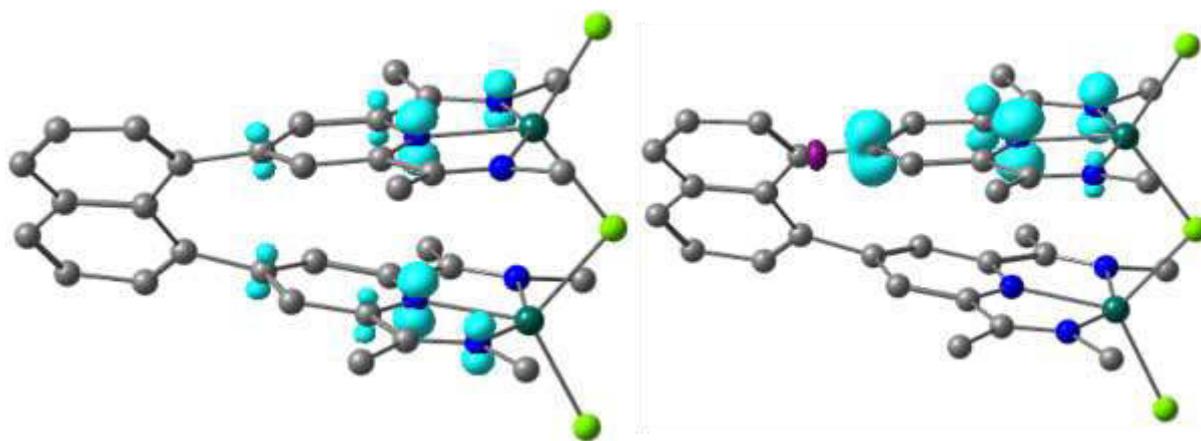


Abbildung 40: Spindichte des Komplexes **[16- μ -Cl(ZnCl)]**, Grundzustand (links), *constrained* Spindichte (rechts).

Die spektroskopischen Eigenschaften von Verbindung **[16- μ -Cl(ZnCl)]** geben Hinweise darauf, dass es sich um eine gemischtvalente Verbindung handelt. Diese weisen charakteristische elektronische Übergänge im nahen Infrarot Bereich auf (NIR), anhand

* DFT: Funktional: B3LYP-D3BJ-opt, Basissatz: def2-TZVP (Zn), def2-SVP (alle anderen Atome)

derer es möglich ist, diese Verbindungen bezüglich ihrer Delokalisation der Ladung zu untersuchen. Die Unterscheidung zwischen Verbindungen der Robin-Day-Klasse II und III kann anhand der Lösungsmittelabhängigkeit sowie der Halbwertsbreite des Absorptionsmaximums erfolgen. Charakteristische Merkmale von *intervalence charge transfer* (IVCT) -Banden der Robin-Day-Klasse III sind die Lösungsmittelunabhängigkeit des Absorptionsmaximums sowie die Halbwertsbreite des Maximums, welche kleiner gleich 2000 cm^{-1} ($\Delta\nu_{1/2} \leq 2000 \text{ cm}^{-1}$) ist.^[140-143]

Das UV/Vis/NIR-Spektrum von Komplex **[16- μ -Cl(ZnCl)]** in Tetrahydrofuran zeigt ein charakteristisches Absorptionsmaximum bei 1475 nm. Um die Lösungsmittelabhängigkeit dieser Absorption zu untersuchen, wurden weitere Vis/NIR-Spektren in Benzol, Methyl-*tert*-butylether und Diethylether aufgenommen. Aufgrund der hohen Reaktivität des Komplexes **[16- μ -Cl(ZnCl)]** konnten keine Lösungsmittel mit höheren Dielektrizitätskonstanten, wie beispielsweise Acetonitril verwendet werden. Die Lage der IVCT-Bande des Komplexes **[16- μ -Cl(ZnCl)]** ist unabhängig von den verwendeten Lösungsmitteln, was auf eine Robin-Day-Klasse III hindeutet (vgl. Abbildung 41). Wird jedoch ein Vis/NIR-Spektrum des Feststoffes als ölige Verreibung aufgenommen, ist eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu 1780 nm sichtbar. Die Ursachen für dieses Verhalten konnten nicht geklärt werden. Eventuell deutet dies darauf hin, dass in Lösung eine andere Spezies vorliegt. Die beobachtete Halbwertsbreite der IVCT Bande beträgt allerdings 500 nm (20000 cm^{-1}) und ist somit zu groß um einem Robin-Day-Klasse III System zugeordnet werden zu können.

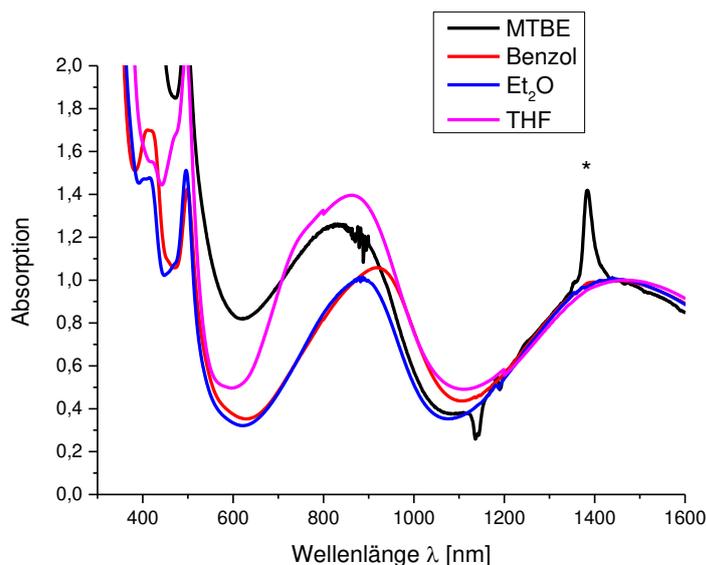


Abbildung 41: Vis/NIR-Spektren der Verbindung **[16- μ -Cl(ZnCl)]**, in Benzol (2.3), Methyl-*tert*-butylether, Diethylether (4.3) und Tetrahydrofuran (7.6). Die Dielektrizitätskonstanten sind in Klammern angegeben. Aufgrund intensiver Absorptionen der Lösungsmittel im Bereich von 1700 nm wird nur ein Ausschnitt der erhaltenen Spektren gezeigt. Das mit Stern markierte Absorptionsmaximum bei 1380 nm wurde dem Lösungsmittel zugeordnet.

Für den Komplex **[16- μ -Cl(ZnCl)]** wurden die Absorptionen im Vis/NIR-Spektrum mittels TD-DFT-Rechnungen analysiert. Dabei war der IVCT-Übergang im nahen Infrarot Bereich von besonderem Interesse. Die entsprechende Übergangsdichte für den Übergang im NIR-Bereich ist in Abbildung 42 dargestellt. Aus dieser wird deutlich, dass es sich um einen ligandzentrierten Übergang handelt, an dem beide PDI-Einheiten des Komplexes beteiligt sind.

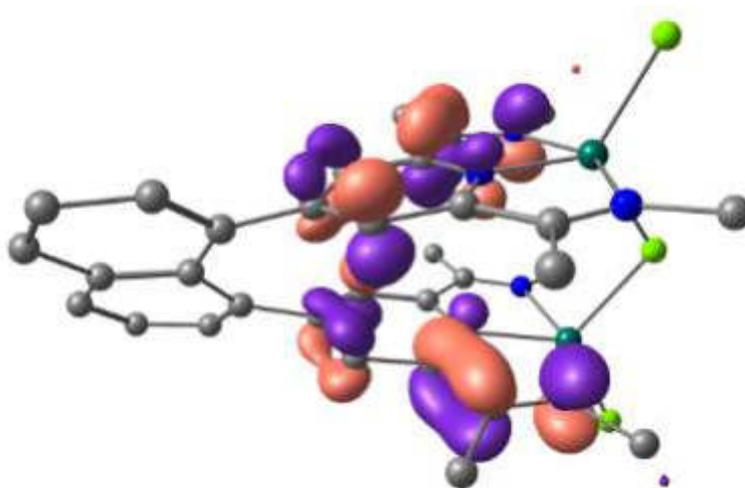
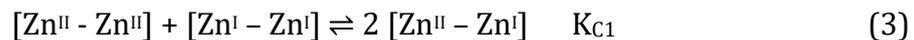


Abbildung 42: Berechnete Übergangsdichte des Komplexes **[16- μ -Cl(ZnCl)]** für die berechnete Absorption bei 1586 nm; orange: positive Übergangsdichte; violett: negative Übergangsdichte.*

* TD-DFT: Funktional: CAM-B3LYP, Basissatz: def2-TZVP (Zn), def2-SVP (alle anderen Atome)

Sowohl die erhaltene Kristallstruktur als auch die beobachteten IVCT-Banden legen nahe, dass es sich bei Komplex **[16- μ -Cl(ZnCl)]** um eine einfach reduzierte, gemischtvalente Spezies handelt. Dies steht im Gegensatz dazu, dass Komplex **[16-ZnCl₂]** mit zwei Äquivalenten Reduktionsmittel umgesetzt wurde.

Genauere Informationen über die Reduktionspotentiale von Komplex **[16-ZnCl₂]** können aus cyclovoltammetrischen Messungen erhalten werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **[16-ZnCl₂]** in THF wurde hierfür im Unterschied zu der chemischen Reduktion eine Acetonitril-Lösung verwendet. Im Cyclovoltammogramm sind bis zu einem Potential von -2.25 V drei Reduktionswellen mit Halbstufenpotentialen von $E_{1/2} = -1.34$ V, $E_{1/2} = -1.61$ V und $E_{1/2} = -1.88$ V zu beobachten (Abbildung 43), wobei die Abstände der jeweiligen Spitzenpotentiale $E_{p,a}$ und $E_{p,k}$ zwischen 146 mV und 516 mV liegen und somit sehr groß sind.* Das aufgenommene Voltammogramm liefert keinen Hinweis darauf, dass durch die Reduktion des Komplexes **[16-ZnCl₂]** eine Chloriddissoziation auftritt. Aus der Differenz der ersten beiden Halbstufenpotentiale $\Delta E_{1/2} = 0.27$ V lässt sich die Komproportionierungskonstante $K_{C1} = 4 \cdot 10^4$ für die Reaktion (3) bestimmen.^[137] Aus der Differenz des zweiten und dritten Halbstufenpotentials $\Delta E_{1/2} = 0.28$ V lässt sich eine Komproportionierungskonstante von $K_{C2} = 5.4 \cdot 10^4$ bestimmen (Gleichung (3)). Dies spricht für ein Robin-Day-System der Klasse II.



* Referenziert gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar

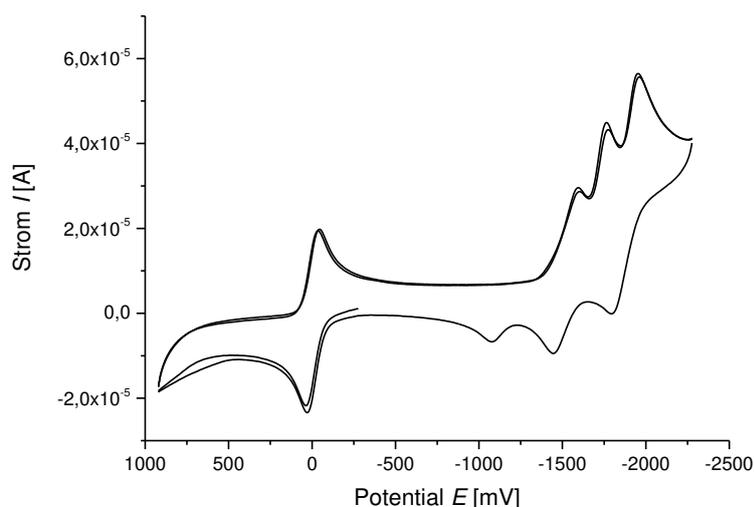


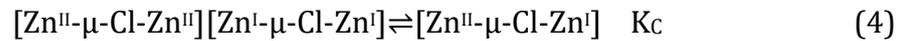
Abbildung 43: Cyclovoltammogramm von **[16-ZnCl₂]** als 1 mM Lösung in Acetonitril, V (mV/sec): 100; Arbeitselektrode: Glassy Carbon; Gegenelektrode: Ag/Ag⁺, Leitsalz: Bu₄NPF₆ (0.1 M), referenziert gegen Fc/Fc⁺. Der Elektronentransfer mit den Halbstufenpotential $E_{1/2} = 0$ V ist dem Fc/Fc⁺- Redoxpaar zuzuordnen.

Um zu untersuchen, ob eine chemische Reduktion mit nur einem Äquivalent Kaliumgraphit auch zur Bildung des Produktes **[16- μ -Cl(ZnCl)]** führt, wurde Komplex **[16-ZnCl₂]** mit einem Äquivalent KC₈ umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden war kein vollständiger Umsatz zu beobachten. Jedoch wurde analog zur Reduktion mit zwei Äquivalenten Kaliumgraphit eine braune Lösung erhalten.

Es ist möglich, dass Komplex **[16-ZnCl₂]** in der chemischen Reduktion mit Kaliumgraphit anders reagiert als unter elektrochemischen Bedingungen. Ursache hierfür ist zum einen die unterschiedliche Zeitskala, zum anderen kann unter chemischen Reduktionsbedingungen eine Chloriddissoziation, begünstigt durch die Anwesenheit von Kaliumionen, zur Ausbildung des μ -Chlorido verbrückten Komplexes **[16- μ -Cl(ZnCl)]** führen. Die Triebkraft dieser Reaktion ist das Ausfallen von Kaliumchlorid. Unter elektrochemischer Reduktion hingegen ist ein reiner E-Mechanismus denkbar, bei dem eine Einelektronenreduktion zur Bildung von **[16-ZnCl₂]^{•-}** und eine Zweielektronenreduktion zur Bildung von **[16-ZnCl₂]²⁻** führt.

Um Hinweise über das Redox-Verhalten von Komplex **[16- μ -Cl(ZnCl)]** zu erhalten, wurde ein Cyclovoltammogramm in Tetrahydrofuran aufgenommen. In erster Linie sollten hierdurch Hinweise darüber erhalten werden, ob eine weitere Reduktion dieser Verbindung möglich ist (vgl. Abbildung 44). Es sind zwei Reduktionen bei Halbstufenpotentialen von $E_{1/2} = -1.52$ V und -2.00 V zu beobachten. Die ersten zwei

Reduktionspotentiale von Komplex **[16-ZnCl₂]** sind mit $E_{1/2} = -1.34$ V und $E_{1/2} = -1.61$ V niedriger als die beiden Reduktionspotentiale von Komplex **[16- μ -Cl(ZnCl)]** mit $E_{1/2} = -1.52$ V und -2.00 V.



Anhand des Abstandes der beiden Halbstufenpotentiale im Cyclovoltammogramm von Komplex **[16- μ -Cl(ZnCl)]** $\Delta E_{1/2} = 0.48$ V wurde die Komproportionierungskonstante $K_c = 1.7 \cdot 10^8$ für Reaktion (4) bestimmt.^[137] Diese belegt, dass eine starke elektronische Wechselwirkung zwischen den PDI-Zink-Einheiten vorliegt, sodass Komplex **[16- μ -Cl(ZnCl)]** als Robin-Day Klasse III Verbindung klassifiziert werden kann. Hiermit unterscheidet sich Komplex **[16- μ -Cl(ZnCl)]** bezüglich der elektronischen Kopplung von dem entsprechenden diamagnetischen, unverbrückten Komplex **[16-ZnCl₂]**, was durch die strukturellen Unterschiede beider Komplexe zu erklären ist. Die μ -Chlorido-Verbrückung beider Zink-Zentren begünstigt demnach den Elektronentransfer.

Anhand des Verhältnis der Spitzenströme der ersten Reduktion $I_{p,k}/I_{p,a}$ von 1.16 kann diese Reduktion als reversibel betrachtet werden. Auch die Differenz der Spitzenpotentiale von ΔE_p 95 mV ist zwar größer als der ideale Wert von 59 mV/n (n = Anzahl der übertragenen Elektronen) erlaubt, den Elektronentransfer als quasi-reversibel zu beschreiben. Dies wird durch den linearen Zusammenhang zwischen dem Strom und der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit (v zwischen 10 mV/s und 500 mV/s) bestätigt (vgl. Anhang). Bei dem zweiten beobachteten Redoxprozess handelt es sich mit $I_{p,k}/I_{p,a} = 4.70$ und $\Delta E_p = 140$ mV hingegen nicht um einen reversiblen Redoxprozess. Auch bei der Auftragung des Stroms der Oxidation bei $E_{p,a} = -1.89$ V gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit ist kein linearer Zusammenhang zu beobachten, was auf einen elektrochemisch irreversiblen Redoxprozess hinweist. Die unveränderten Cyclovoltammogramme in Mehrfachsweeps belegen allerdings die chemische Reversibilität.

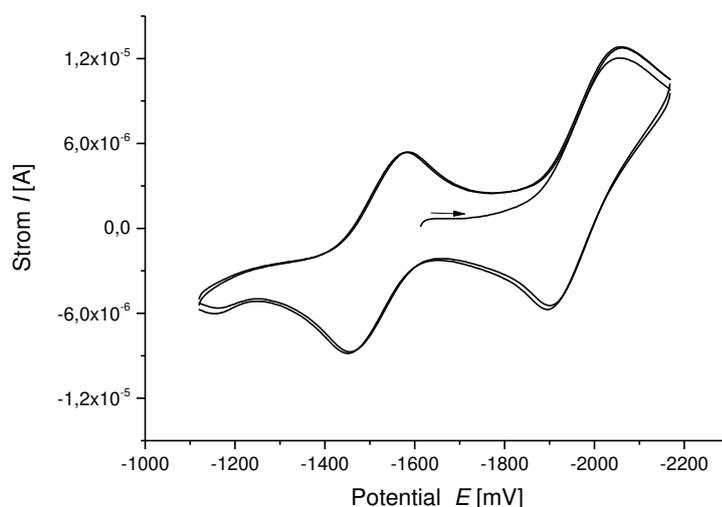
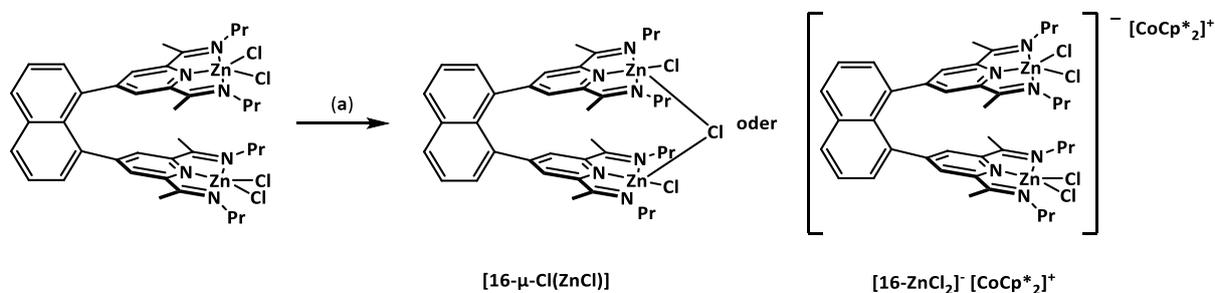


Abbildung 44: CV von **[16- μ -Cl(ZnCl)]** in THF als 1 mM Lösung in THF, V (mV/sec): 100; Arbeitselektrode: Glassy Carbon; Gegenelektrode: Ag/Ag⁺, Leitsalz: Bu₄NPF₆ (0.1 M), referenziert gegen Fc/Fc⁺.

6.6.2 Reduktion mit Decamethylcobaltocen

Analog zu der Umsetzung von **[16-ZnCl₂]** mit Kaliumgraphit wurde die Reduktion mit Decamethylcobaltocen durchgeführt. Hierzu wurde **[16-ZnCl₂]** mit zwei Äquivalenten Decamethylcobaltocen in THF zur Reaktion gebracht. Dabei wurde eine braune Lösung erhalten, die im UV/Vis/NIR-Spektrum eine IVCT-Bande mit einem Absorptionsmaximum von 1473 nm aufweist. Dieses Absorptionsmaximum ist vergleichbar mit dem Absorptionsmaximum von Komplex **[16- μ -Cl(ZnCl)]**. Auch die Umsetzung von **[16-ZnCl₂]** mit einem Äquivalent Decamethylcobaltocen führte zur Bildung einer braunen Lösung mit einer IVCT-Bande bei 1473 nm und spricht somit für das Vorliegen eines *mixed-valence*-Komplexes. Jedoch wurde bei der Reaktion kein vollständiger Umsatz erhalten, sodass zusätzlich das Edukt **[16-ZnCl₂]** reisoliert wurde.



Schema 23: Umsetzung von **[16-ZnCl₂]** mit Decamethylcobaltocen. Reaktionsbedingungen: (a) 2 eq. CoCp*₂, THF, RT, 2.5 Stunden.

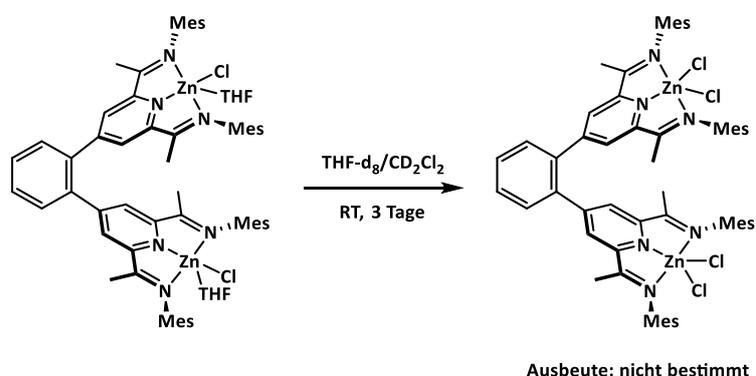
Das erhaltene braune Produkt konnte nicht weiter charakterisiert werden, sodass keine Aussage über die Konstitution möglich ist. Zum einen ist es möglich, dass die μ -chloridoverbrückte Verbindung **[16- μ -Cl(ZnCl)]** entstanden ist, zum anderen ist die Bildung des Zinkat-Komplexes **[16-ZnCl₂]-[CoCp*₂]⁺** (Schema 23) denkbar, die bereits bei der Reduktion mononuklearer Zink-Komplexe mit Decamethylcobaltocen beobachtet wurden (vgl. Kapitel 6.2.2).

6.7 Reaktivität der paramagnetischen Zink-Komplexe

Bei den in Kapitel 6.2, Kapitel 6.5 und Kapitel 6.6 dargestellten, reduzierten Zink-PDI-Komplexen handelt es sich, wie bei bereits literaturbekannten reduzierten Zink-PDI-Komplexen^[64], um sehr reaktive Verbindungen. Vor allem für mehrfach reduzierte Zink-PDI-Komplexe wurde eine schnelle Zersetzung beobachtet, wobei die entstandenen Produkte nicht charakterisiert wurden.^[74,64] Lediglich die Bildung eines Dimethylaminopyridin-Adduktes ausgehend aus einem paramagnetischen Zink-Komplex **[PDI-ZnCl]** wurde beschrieben.^[74] Daher soll im Folgenden auf die Reaktivität der dargestellten, paramagnetischen Zink-Komplexe eingegangen werden.

6.7.1 Untersuchung der Reaktivität des Komplexes mit Methylenchlorid

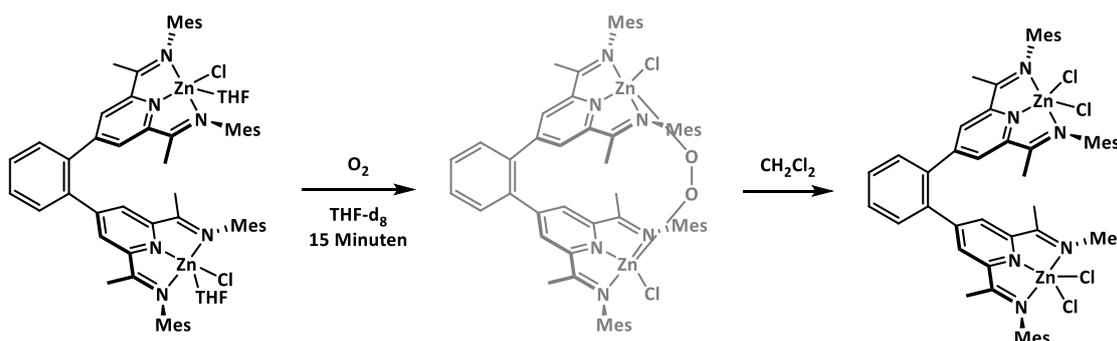
Für die dargestellten Komplexe **[4-ZnCl]**, **[(31-ZnCl)₂KCl - [(36-ZnCl)₂KCl]**, **[31-ZnCl₂][CoCp*₂]** und **[33-ZnCl₂][CoCp*₂] - [36-ZnCl₂][CoCp*₂]** wurde in einer Dichlormethan-Lösung eine Farbveränderung von blau über grün nach gelb beobachtet. Um diese Reaktivität für den Komplex **[4-ZnCl]** genauer zu untersuchen, wurde für eine Reaktion im NMR-Maßstab eine Lösung des Komplexes in THF-*d*₈ mit CD₂Cl₂ versetzt (Schema 24). Nach drei Tagen wurden gelbe Kristalle in der blauen Lösung erhalten. Die Kristalle wurden in CD₂Cl₂ ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht, wobei die beobachteten Resonanzen denen des Komplexes **[4-ZnCl₂]** entsprechen. Der paramagnetische Zink-Komplex **[4-ZnCl]** reagiert mit Dichlormethan unter Bildung des diamagnetischen Zink(II)-Chlorido-Komplexes **[4-ZnCl₂]**. Der Reaktionsmechanismus und Bildung weiterer Produkte wie beispielsweise Dichlorethan konnte nicht geklärt werden.



Schema 24: Reaktion des Komplexes **[4-ZnCl]** mit Dichlormethan zu **[4-ZnCl₂]**.

6.7.2 Untersuchung der Reaktivität gegenüber Oxidationsmitteln

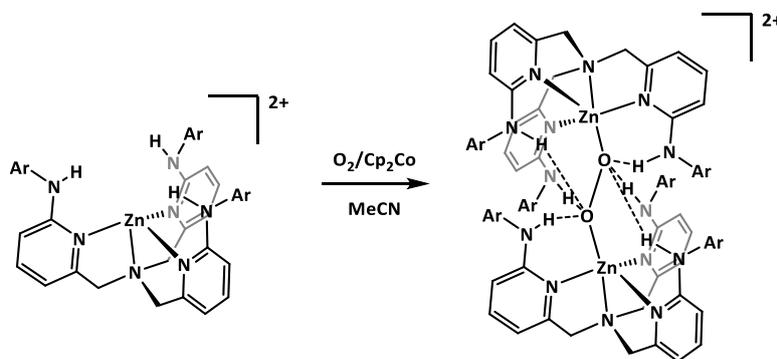
Auch in der Reaktion der paramagnetischen Zink-Komplexe mit Luft wurde eine schnelle Farbveränderung von blau nach gelb beobachtet. Um sicher zu gehen, dass es sich um eine Reaktion mit Sauerstoff handelt, wurde eine Lösung des Komplexes **[4-ZnCl]** mit einer Atmosphäre reinem Sauerstoff versetzt. Innerhalb weniger Sekunden war dabei ein Farbumschlag von blau zu gelb zu beobachten, wobei ein gelber, schlecht löslicher Feststoff ausfiel. Die Charakterisierung stellte sich aufgrund der schlechten Löslichkeit als schwierig dar. Im IR-Spektrum wurden zwei neue Banden mit Wellenzahlen von 1246 cm^{-1} und 1599 cm^{-1} beobachtet, wobei nicht geklärt werden konnte, um welche Schwingungen es sich hierbei handelt. Denkbar ist die Bildung eines verbrückenden Peroxo-Komplexes (Schema 25), jedoch unterscheiden sich die beobachteten IR-Banden von typischen Sauerstoff-Schwingungsbanden ν_{O_2} , welche für Peroxo-Komplexe im Bereich von 790 cm^{-1} - 932 cm^{-1} Wellenzahlen beobachtet werden.^[144] Superoxo-Komplexe hingegen weisen Banden zwischen 1075 cm^{-1} und 1195 cm^{-1} auf.^[144] Demnach konnten die für das Reaktionsprodukt aus Komplex **[4-ZnCl]** beobachteten Banden nicht zugeordnet werden. Bei der Kristallisation aus einer gesättigten Dichlormethan-Lösung wurde die Bildung des diamagnetischen Komplexes **[4-ZnCl₂]** beobachtet. Dies wurde sowohl kristallographisch als auch ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen.



Schema 25: Reaktion des Komplexes **[4-ZnCl]** mit Disauerstoff zu Komplex **[4-(ZnCl)₂O₂]** und anschließender Reaktion zum Dichlorido-Komplex **[4-ZnCl₂]**.

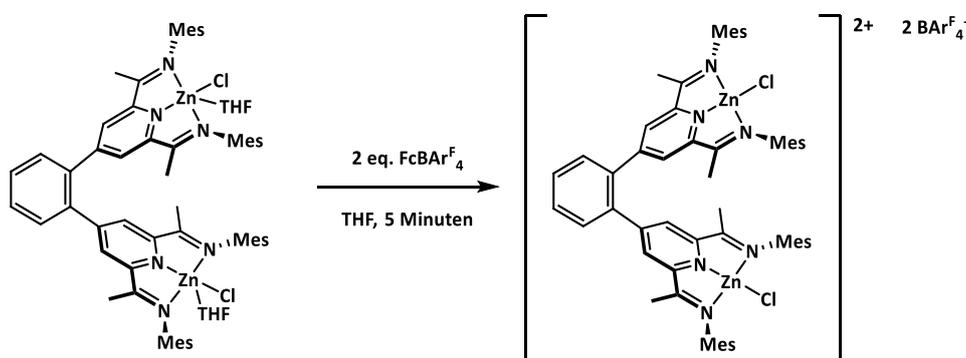
Von der Arbeitsgruppe SZYMCAK wurde 2018 durch Umsetzung eines *in situ* dargestellten kationischen Zink-Komplexes **[LZn]²⁺** mit Disauerstoff und Cobaltocen der μ -peroxoverbrückte Zink(II)-Komplex **[L₂Zn₂O₂][OTf]₂** erhalten (vgl. Schema 26).^[145] Die Anwesenheit der Peroxo-Einheit wurde anhand der erhaltenen Festkörperstruktur belegt, wobei der Zink-Zink-Abstand, in Abhängigkeit der verwendeten Substituenten,

zwischen 4.719 Å und 4.784 Å lag. Als Nebenprodukt wurde die Bildung des Hydroxido-Komplexes $[\text{LZn}(\text{OH})](\text{OTf})$ beobachtet. Die IR-spektroskopisch beobachteten Schwingungsbanden von Komplex $[\text{L}_2\text{Zn}_2\text{O}_2](\text{OTf})_2$ konnten keiner Peroxo-Schwingung zugeordnet werden, sodass sie nicht mit den für Komplex $[\text{4-(ZnCl)}_2\text{O}_2]$ beobachteten Banden verglichen werden können.



Schema 26: Darstellung des Peroxo-Komplexes $[\text{L}_2\text{Zn}_2\text{O}_2](\text{OTf})_2$ durch Umsetzung von $[\text{LZn}]^{2+}$ mit Disauerstoff und Cobaltocen. ^[145]

Im Folgenden sollte untersucht werden, ob durch Umsetzung der paramagnetischen Zink-Komplexe $[\text{4-ZnCl}]$ und $[\text{16-}\mu\text{-Cl}(\text{ZnCl})]$ mit Oxidationsmitteln die entsprechenden kationischen, diamagnetischen Komplexe erhalten werden können. Als Oxidationsmittel eignen sich hierbei Ferroceniumsalsze, die durch die geeignete Wahl des Gegenions ermöglichen, die Löslichkeit sowie das Kristallisationsverhalten der erhaltenen Produkte zu beeinflussen. Für die Oxidation des Komplexes $[\text{4-ZnCl}]$ sollte zunächst Tetrakis-[3,5-bis-(trifluoromethyl)phenyl]borat ($\text{BAR}^{\text{F}_4^-}$) als Gegenion verwendet werden, um eine möglichst hohe Löslichkeit des Produktes zu erhalten (vgl. Schema 27).



Schema 27: Oxidation von $[\text{4-ZnCl}]$ mit $\text{FcBAR}^{\text{F}_4}$.

Hierzu wurde Komplex $[\text{4-ZnCl}]$ mit zwei Äquivalenten $\text{FcBAR}^{\text{F}_4}$ in THF umgesetzt, wobei ein sofortiger Farbumschlag von dunkelblau über grün nach gelb beobachtet

wurde. Während der Reaktion fiel gelber Feststoff aus, der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht wurde. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Produktes in Tetrahydrofuran wurde die NMR-spektroskopische Untersuchung in Dichlormethan- d_2 durchgeführt. Die beobachteten Resonanzen entsprechen den Resonanzen des diamagnetischen Komplexes **[4-ZnCl₂]**, wobei nicht geklärt werden konnte, wie es zur Bildung dieses Komplexes kam. Denkbar ist, dass das Produkt der Oxidation mit dem NMR-Lösungsmittel CD_2Cl_2 unter Abstraktion eines Chloridions reagiert (vgl. Kapitel 6.7.1). In dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung (in CD_2Cl_2) wurden Resonanzen beobachtet, welche weder dem Dichlorido-Komplex **[4-ZnCl₂]**, noch dem Liganden **4** zuzuordnen sind und auf ein diamagnetisches, C_{2v} -symmetrisches Reaktionsprodukt hinweisen. Im aromatischen Bereich sind zwei Singulets mit einer chemischen Verschiebung von 7.71 ppm und 7.54 ppm zu beobachten, die den Protonen des Anions zugeordnet wurden. Von dieser Verbindung konnten keine Einkristalle erhalten werden, sodass keine Aussage über die Konstitution des erhaltenen Produktes getroffen werden kann. Da während der Reaktion die Bildung von Ferrocen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch beobachtet wurde, ist davon auszugehen, dass eine Reaktion von **[4-ZnCl]** mit $\text{FcBAR}^{\text{F}_4}$ stattgefunden hat.

Um eine Reaktion des Lösungsmittels Dichlormethan mit dem Oxidationsprodukt auszuschließen, müssten andere Lösungsmittel für die NMR-spektroskopische Untersuchung verwendet werden, was eine höhere Löslichkeit des Zink-Komplexes erfordert.

6.8 Vergleich dinuklearer reduzierter Zink-Komplexe

Auffällig bei den dargestellten paramagnetischen Zink Komplexen **[4-ZnCl]** und **[16- μ -Cl(ZnCl)]** ist der strukturelle Unterschied. Bei der Reduktion des phenylverbrückten Komplexes **[4-ZnCl₂]** mit zwei Äquivalenten Kaliumgraphit wurde der Komplex **[4-ZnCl]** erhalten, bei dem erwartungsgemäß jede PDI-Einheit einfach reduziert vorliegt. Anhand der Festkörperstrukturen wurde nach der Reduktion mit 9.14 Å ein großer Zink-Zink-Abstand beobachtet. Im Gegensatz dazu wurde durch Reduktion des naphthylverbrückten Komplexes **[16-ZnCl₂]** die μ -chloridoverbrückte Struktur **[16- μ -Cl(ZnCl)]** erhalten. Der Zink-Zink-Abstand ist mit 3.79 Å über zwei Angström kleiner als in dem diamagnetischen Komplex **[16-ZnCl₂]** (vgl. Abbildung 45).

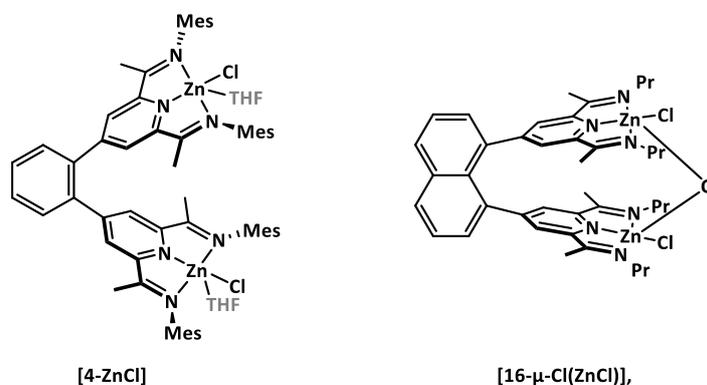


Abbildung 45: Vergleich der Struktur motive von **[4-ZnCl]** (links) und **[16- μ -Cl(ZnCl)]** (rechts).

Diese beobachteten strukturellen Unterschiede führen auch zu unterschiedlichen spektroskopischen Eigenschaften. Wie bereits in Kapitel 6.6 beschrieben, ist für Komplex **[16- μ -Cl(ZnCl)]** eine IVCT-Bande bei 1475 nm zu beobachten. Bei dem phenylverbrückten Komplex **[4-ZnCl]** konnte hingegen im NIR-Bereich keine Absorption beobachtet werden (vgl. Abbildung 46). Außerdem unterscheiden sich die Absorptionen im Bereich des sichtbaren Lichtes deutlich voneinander. Komplex **[16- μ -Cl(ZnCl)]** weist Absorptionsmaxima bei 496 nm und 857 nm auf, wohingegen Komplex **[4-ZnCl]** ein Maximum bei 595 nm aufweist.

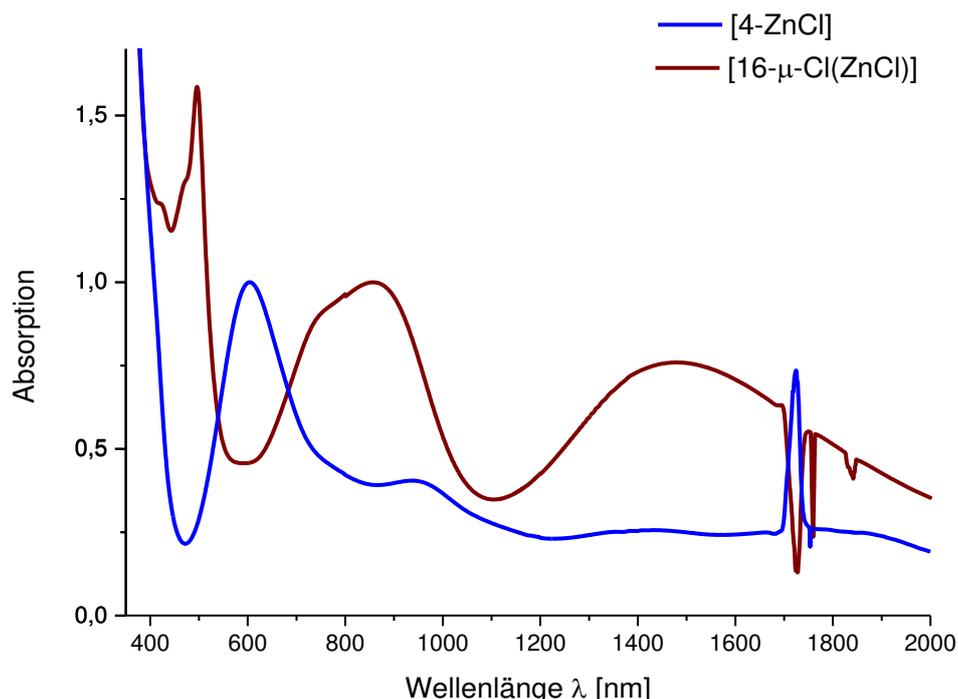


Abbildung 46: Vis/NIR-Spektren der Komplexe **[4-ZnCl]** und **[16- μ -Cl(ZnCl)]**, gelöst in THF.

Mögliche Ursachen für die unterschiedliche Reaktivität der Komplexe **[4-ZnCl₂]** und **[16-ZnCl₂]** gegenüber Reduktionsmitteln sind zum einen der Einfluss der Brückeneinheit und zum anderen die unterschiedlichen Substituenten an den Imin-Stickstoffatomen. Um zu klären, welcher strukturelle Unterschied die Reaktivität beeinflusst, wurde ebenfalls die Reduktion des Komplexes **[22-ZnCl₂]** untersucht, der im Unterschied zu Komplex **[4-ZnCl₂]** Propylsubstituenten an den Imin-Stickstoffatomen besitzt. Da von Komplex **[22-ZnCl]** keine Festkörperstruktur erhalten wurde, ist die Konstitution nicht gesichert. Die erhaltenen spektroskopischen Daten sind jedoch vergleichbar mit denen von Komplex **[4-ZnCl]** (vgl. Kapitel 6.5.1), was darauf hinweist, dass die Iminsubstituenten keinen Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften der reduzierten Spezies haben. Demnach ist die Brückeneinheit entscheidend für die Reaktivität dinuklearer Zink-PDI-Komplexe.

7 Untersuchung dinuklearer Rhodium-PDI-Komplexe

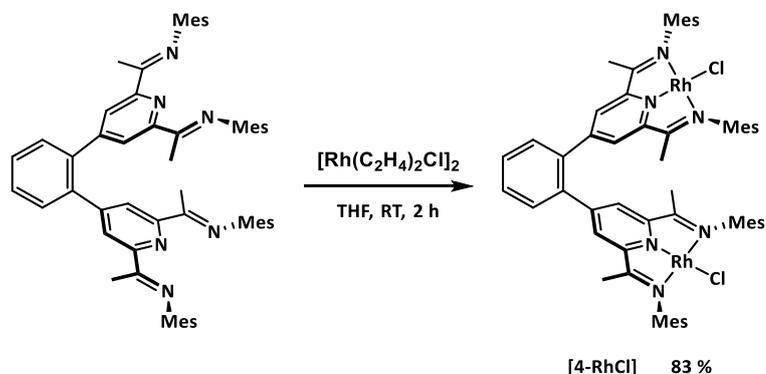
In Kapitel 1 wurde der Einfluss des Ligandensystems auf die Reaktivität und Eigenschaften von Zink-Komplexen beschrieben. Besonders die Brückeneinheit und der davon abhängige Metall-Metall-Abstand spielen bei der Reaktivität dinuklearer Komplexe eine entscheidende Rolle. Es sollten analoge Rhodium-Komplexe dargestellt werden, um deren Reaktivität in Abhängigkeit des Liganden zu untersuchen. Zunächst war geplant, entsprechende Rhodium(I)-Chlorido-Verbindungen zu synthetisieren, um an diesen die Reaktivität zu untersuchen. Der Fokus lag hierbei auf Reaktionen gegenüber kleinen Molekülen wie Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid. Außerdem sollte untersucht werden, ob mit dem verwendeten Ligandensystem die Darstellung eines persistenten Rhodium-Diradikals möglich ist und in wie weit die magnetischen Eigenschaften durch den verwendeten Liganden beeinflusst werden können.

7.1 Darstellung dinuklearer Rhodium(I)-Chlorido-Komplexe

Für die Darstellung von Rhodium- und Iridium-PDI-Komplexen haben sich quadratisch-planare Chlorido-Verbindungen als geeignete Ausgangsverbindung erwiesen. 1997 wurde erstmals die Synthese von Rh(I)-Chlorido-PDI-Komplexen beschrieben, die durch Umsetzung der PDI-Liganden mit unterschiedlichen Rh(I)-Vorläuferverbindungen erhalten wurden.^[146] Hierzu wurden beispielsweise $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$, $[\text{RhCl}(\text{COE})_2]_2$ und $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ verwendet, um Rhodium(I)-Chlorido-Komplexe mit aromatischen^[146] und aliphatischen^[147] Substituenten am Imin-Stickstoffatom zu erhalten, wobei die gewählten Reaktionsbedingungen sich hierbei unterscheiden. So wurde für die Darstellung der Rhodium-PDI-Komplexe mit aromatischen Substituenten der entsprechende Ligand bei 0 °C in Dichlormethan mit der Rhodium-Vorläuferverbindung $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ umgesetzt.^[146] Die Komplexierung von PDI-Liganden mit aliphatischen Substituenten erfolgte durch Umsetzung mit $[\text{RhCl}(\text{COE})_2]_2$ oder $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ in Benzol unter Rückfluss.^[147]

Seitdem wurde eine Vielzahl an Rh(I)-Chlorido-PDI-Komplexen mit unterschiedlichem Substitutionsmuster dargestellt, um sowohl die Löslichkeit zu beeinflussen als auch die Reaktivität zu steuern.^[148,149] Die Umsetzung der Metallvorläuferverbindung $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ mit dem entsprechenden Liganden in THF hat sich als geeigneter Syntheseweg für die Darstellung mononuklearer Rhodium(I)-Chlorido-Komplexe etabliert.^[80,150,151] Analog zu dieser Synthese wurden in dieser Arbeit dinukleare Rhodi-

um-PDI-Komplexe dargestellt. Hierzu wurde der Ligand **4** mit einem Äquivalent $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ in Tetrahydrofuran umgesetzt, wobei das phenylverbrückte Produkt **[4-RhCl]** innerhalb von zwei Stunden aus der Reaktionslösung ausgefallen ist (Schema 28) und in einer Ausbeute von 83 % als grüner Feststoff erhalten wurde.



Schema 28: Darstellung des Rhodium(I)-Chlorido-Komplexes **[4-RhCl]**.

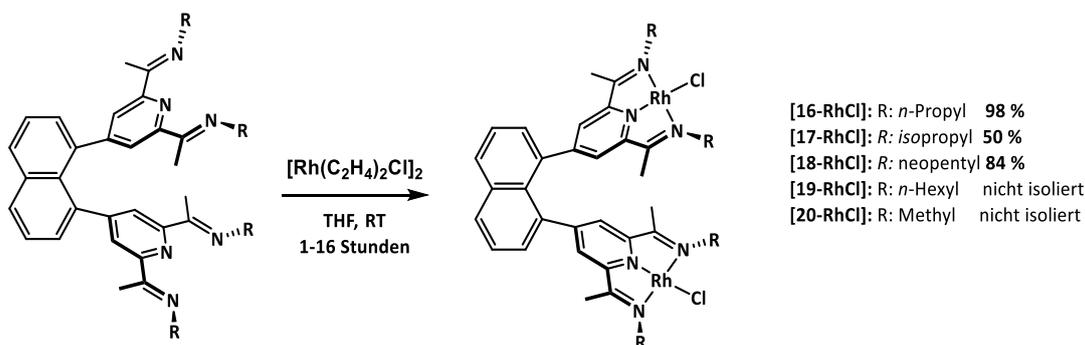
Das Produkt ist in gängigen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran und Aceton schlecht löslich, sowie in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan unlöslich. In polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan, DMF, DMSO und Propylencarbonat ist Verbindung **[4-RhCl]** löslich, wobei sich diese Lösungsmittel jedoch nur bedingt für weiterführende Synthesen eignen. Es ist bekannt, dass Dichlormethan oxidativ an Rhodium-Komplexe addieren kann^[147] (vgl. Kapitel 7.3), sodass es als Lösungsmittel ungeeignet ist. DMF, DMSO und Propylencarbonat besitzen hohe Siedepunkte, lassen sich schlecht aus Reaktionslösungen entfernen und sind somit als Lösungsmittel nur bedingt geeignet. Des Weiteren ist DMSO ein guter Ligand, der unter Umständen zur Ligandensubstitution führen kann oder eine freie Koordinationsstelle besetzt.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Komplex **[4-RhCl]** in $\text{DMF-}d_7$, wurde ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 8.00 ppm und einem Integral für 4 Protonen beobachtet. Dieses Signal konnte den *meta*-Pyridinprotonen zugeordnet werden. Auch für die Ketimin-Methylgruppe ist ein Singulett mit einem Integral für 12 Protonen bei einer chemischen Verschiebung von 1.55 ppm zu beobachten. Weitere Singulets werden für die Protonen der Mesitylsubstituenten mit chemischen Verschiebungen von 2.27 ppm (*para*- CH_3), 2.00 ppm (*ortho*- CH_3), und 6.90 ppm (*meta*-CH) beobachtet. Für die Protonen der Phenylbrücke werden zwei Multipletts mit chemischen Verschiebungen von 7.88-7.84 ppm und 7.75-7.72 ppm beobachtet. Daraus lässt sich auf eine zeitgemittelte C_{2v} -Symmetrie des Komplexes in Lösung schließen. Wird das

^1H -NMR-Spektrum in Dichlormethan- d_2 aufgenommen, sind im Tieffeld drei Singulett zu beobachten, was bedeutet, dass die Protonen der Phenylbrücke isochron sind. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Komplex **[4-RhCl]** und des erwarteten großen Metall-Metall-Abstandes wurde auf die Synthese weiterer phenylverbrückter Rhodium-Komplexe verzichtet.

Vielversprechender war die Darstellung analoger naphthylverbrückter Rhodium(I)-Chlorido-Komplexe, die ebenfalls durch Umsetzung des Liganden mit einem Äquivalent $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ in Tetrahydrofuran als grüner Feststoff erhalten wurden (Schema 29). Zunächst wurde der *n*-propylsubstituierte Komplex **[16-RhCl]** dargestellt, der aufgrund seiner geringen Löslichkeit aus der Reaktionslösung ausfiel. Die erhaltene Verbindung ist unlöslich in Tetrahydrofuran, Toluol, 1,2-Difluorbenzol, Diethylether, *n*-Hexan und 1,2-Dimethoxyethan, schlecht löslich in Aceton und Acetonitril und gut löslich in DMF und DMSO. Wie bereits erwähnt ist die Verwendung von DMF und DMSO als Lösungsmittel aufgrund der hohen Siedepunkte wenig geeignet. Außerdem ist der Komplex **[16-RhCl]** gut in CH_2Cl_2 löslich, was jedoch zur schnellen oxidativen Addition führt (vgl. Kapitel 7.3).^[147] Um die Löslichkeit des naphthylverbrückten Rhodium(I)-Chlorido-Komplexes zu erhöhen, wurden die Substituenten an den Imin-Stickstoffatomen variiert. Hierdurch konnten die Verbindungen **[17-RhCl]** – **[20-RhCl]** mit Ausbeuten zwischen 50 % und 98 % erhalten werden, welche sich in ihren Löslichkeitseigenschaften unterscheiden. Die geringste Löslichkeit weist der methylsubstituierte Komplex **[20-RhCl]** auf. Aufgrund seiner geringen Löslichkeit in DMF wurde er in der weiteren Arbeit nicht berücksichtigt. Die Löslichkeit der *iso*-propyl- und *n*-hexylsubstituierten Komplexe **[17-RhCl]** und **[19-RhCl]** ist mit der Löslichkeit von Verbindung **[16-RhCl]** vergleichbar.

Für den *iso*-propylsubstituierten Komplex **[17-RhCl]** wurden aufgrund des sterischen Anspruches der *iso*-Propylgruppen repulsive Wechselwirkungen erwartet, die zu einem vergrößerten Abstand beider PDI-Einheiten führen. Aus diesem Grund wurde Verbindung **[17-RhCl]** nicht weiter untersucht. Auch die Reaktivität des Komplexes **[19-RhCl]** wurde aufgrund des im Vergleich zu Komplex **[16-RhCl]** erwarteten schlechteren Kristallisationsverhaltens nicht weiterverfolgt.



Schema 29: Synthese der Rhodium(I)-Chlorido-Komplexe **[16-RhCl]** - **[20-RhCl]**.

Als einziger der dargestellten Komplexe ist der neopentylsubstituierte Komplex **[18-RhCl]** in Tetrahydrofuran löslich. Dies ermöglichte erstmals eine Umkristallisation, sodass Verbindung **[18-RhCl]** in analysenreiner Form erhalten werden konnte.

Die Komplexe **[16-RhCl]** - **[20-RhCl]** weisen vergleichbare $^1\text{H-NMR}$ spektroskopische Eigenschaften auf, weshalb hier exemplarisch nur die charakteristischen Signale von Verbindung **[18-RhCl]** diskutiert werden. Durch die Komplexierung erfährt das Singulett der homotopen Pyridinprotonen eine Hochfeldverschiebung von 7.72 ppm (Ligand **18**) zu 6.89 ppm (Komplex **[18-RhCl]**) (in $\text{THF-}d_6$). Das Singulett, das der Methylgruppe des Ketimins zugeordnet werden konnte, hat eine chemische Verschiebung von 1.60 ppm und ist somit im Vergleich zu dem entsprechenden Signal des Liganden (2.25 ppm) hochfeldverschoben. Für das Signal der stickstoffgebundenen Methylengruppe wurde durch die Komplexierung eine Aufspaltung des Signals beobachtet. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Liganden ist ein Multipllett mit einer chemischen Verschiebung von 3.16 ppm zu beobachten, wohingegen für Komplex **[18-RhCl]** zwei breite tieffeldverschobene Singuletts mit chemischen Verschiebungen von 4.08 ppm und 4.55 ppm zu beobachten sind. Die Methylenprotonen am selben Kohlenstoffatom sind diastereotop, da sie durch keine Symmetrieoperation ineinander überführbar sind. Zu den Methylenprotonen, die an ein anderes Kohlenstoffatom gebunden sind, sind sie homotop beziehungsweise enantiotop. Für dieses A_4B_4 -Spinsystem sind zwei Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu erwarten was auch den Beobachtungen entspricht. Für das Methylenkohlenstoffatom wurde im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 64.5 ppm beobachtet. Wie auch der Ligand **18** weist der Komplex **[18-RhCl]** in Lösung eine zeitlich gemittelte C_{2v} -Symmetrie auf. Die chemischen Verschiebungen der erhaltenen Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liegen im erwarteten Bereich.^[147]

Es wurde gezeigt, dass die Modifikation des Substituenten am Ketimin-Stickstoffatom einen Einfluss auf die Löslichkeit der dargestellten Komplexe nimmt. Um zu klären, ob der sterische Anspruch der verwendeten Substituenten gleich ist und somit eine vergleichbare Reaktivität der Komplexe erwartet werden kann, sollten die Kristallstrukturen von Verbindung **[16-RhCl]** und **[18-RhCl]** miteinander verglichen werden. Für Verbindung **[18-RhCl]** wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle durch Überschichten einer Tetrahydrofuran-Lösung des Komplexes mit *n*-Hexan erhalten. Aufgrund der niedrigen Löslichkeit war dies für Verbindung **[16-RhCl]** nicht erfolgreich. Einkristalle wurden erhalten, indem eine verdünnte Lösung des Liganden **16** in Tetrahydrofuran vorsichtig mit einer verdünnten Lösung von $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}]_2$ in Tetrahydrofuran überschichtet wurde. An der Grenzfläche dieser Lösung bildeten sich so für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle. Die beiden erhaltenen Kristallstrukturen der Komplexe **[16-RhCl]** und **[18-RhCl]** unterscheiden sich bezüglich ihrer Konstitution nicht voneinander, sodass exemplarisch die Struktur von **[16-RhCl]** dargestellt wird (Abbildung 47).

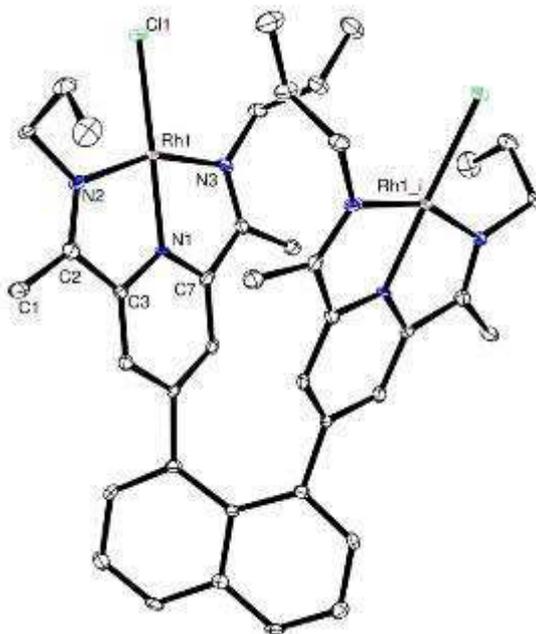


Abbildung 47: Ortep Darstellung von Komplex **[16-RhCl]**: Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind zwei Moleküle co-kristallisiertes THF und die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Da sich die in Tabelle 13 aufgeführten Bindungslängen und -winkel nicht von denen der in der Literatur beschriebenen Rhodium-Chlorido-Komplexe unterscheiden, werden sie nicht ausführlich diskutiert.^[147–149,80] Der Komplex **[16-RhCl]** kristallisiert in der

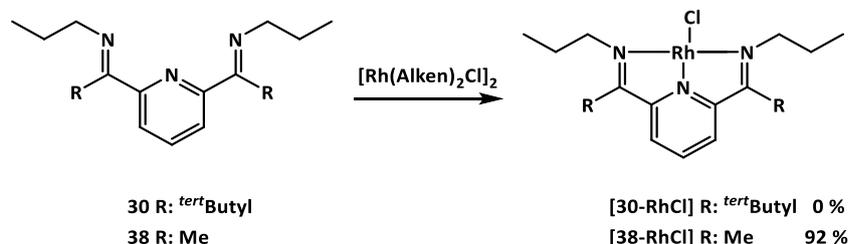
monoklinen Raumgruppe I2/a. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül **[16-RhCl]** sowie zwei Moleküle co-kristallisiertes Tetrahydrofuran. Die beiden PDI-Einheiten sind nahezu coplanar, wobei beide Rhodium-Zentren vierfach koordiniert sind und eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie besitzen (Winkelsumme: 359.9°). Der Winkel Cl1-Rh1-N1 beträgt 177.35(7)°, wohingegen derselbe Winkel in Komplex **[18-RhCl]** mit 170.08(10)° kleiner ist. Dies ist zusammen mit der Winkelsumme von 360.4° ein Hinweis darauf, dass der Chlorido-Ligand bei Verbindung **[18-RhCl]** nicht exakt in der Ebene liegt. Der Rhodium-Rhodium-Abstand ist mit 5.41 Å bei Komplex **[16-RhCl]** und 5.39 Å bei Komplex **[18-RhCl]** nahezu identisch. Somit unterscheiden sich beide Komplexe strukturell nicht voneinander, weisen aber unterschiedliche Löslichkeiten auf. Der sterische Anspruch des Neopentylsubstituenten hat keinen Einfluss auf die Abschirmung des Rhodium-Zentrums und den Abstand beider PDI-Einheiten. Im Folgenden wurde, je nach Bedarf, sowohl mit dem *n*-propylsubstituierten Komplex **[16-RhCl]**, als auch mit dem neopentylsubstituierten Komplex **[18-RhCl]** gearbeitet.

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Verbindungen **[16-RhCl]** und **[18-RhCl]**.

Bindungslängen [Å]	[16-RhCl]	[18-RhCl]	Bindungswinkel[°]	[16-RhCl]	[18-RhCl]
Rh1-Cl1	2.3532(8)	2.3792(10)	N1-Rh1-Cl1	177.35(7)	170.08(10)
Rh1-N1	1.885(2)	1.890(3)	N2-Rh1-N3	158.83(9)	158.52(13)
Rh1-N2	2.037(2)	2.022(3)	N1-Rh1-N2	79.38(9)	79.29(13)
Rh1-N3	2.037(2)	2.032(3)	N1-Rh1-N3	79.54(9)	79.64(13)
N1-C3	1.363(3)	1.362(5)	N3-Rh1-Cl1	99.32(7)	100.46(9)
N1-C7	1.373(3)	1.363(5)	N2-Rh1-Cl1	101.66(7)	101.01(9)
N2-C2	1.310(4)	1.319(5)			
Rh---Rh-Abstand	5.41	5.39			

7.2 Darstellung mononuklearer Rhodium-Chlorido-Komplexe

Die Liganden **30** und **38** sollten durch Umsetzung mit einer geeigneten Rhodium-Vorläuferverbindung zu den entsprechenden Rhodium(I)-Komplexen umgesetzt werden. Die beiden Liganden unterscheiden sich durch den Substituent R (vgl. Schema 30), wobei die *tert*-Butyl-Gruppe eingeführt wurde, um die Löslichkeit des resultierenden Komplexes zu erhöhen. Durch Umsetzung des Liganden **38** mit $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ in Tetrahydrofuran wurde Verbindung **[38-RhCl]** in einer Ausbeute von 92 % als kristalliner, grüner Feststoff erhalten, wohingegen bei der Umsetzung von Ligand **30** unter diesen Reaktionsbedingungen nicht die Bildung des gewünschten Komplexes **[30-RhCl]** beobachtet werden konnte (Schema 30). Auch durch Variation der verwendeten Lösungsmittel und der Reaktionstemperatur konnte das gewünschte Produkt nicht erhalten werden (vgl. Tabelle 14). Während der Reaktion konnte die Bildung eines Rhodiumspiegels beobachtet werden, was auf eine Zersetzung der Rhodium-Vorläuferverbindung hinweist. Um eine solche Zersetzung zu vermeiden, wurde der temperaturstabilere Komplex $[\text{Rh}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$ verwendet. Bei den gegebenen Reaktionsbedingungen wurden orangefarbene Lösungen erhalten. Auch hier konnte der gewünschte Komplex **[30-RhCl]** nicht erhalten werden, sondern lediglich der Ligand reisoliert werden.



Schema 30: Darstellung von Komplex **[38-RhCl]** und Syntheseveruche zur Darstellung von Komplex **[30-RhCl]**
 Reaktionsbedingungen **[38-RhCl]**: $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$, THF, RT, 1 Stunde, **[30-RhCl]**: vergleiche Tabelle 14.

Tabelle 14: Übersicht der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen für die Darstellung des Komplexes [30-RhCl]. Es wurden in allen Reaktionen 0.5 Äquivalente der jeweiligen Rhodium-Vorläuferverbindung eingesetzt.

	Metallvorläufer	Lösungsmittel	Temperatur	Reaktionszeit
1	[Rh(C ₂ H ₄) ₂ Cl] ₂	1,2-Difluorbenzol	55 °C	18 Stunden
2	[Rh(C ₂ H ₄) ₂ Cl] ₂	Tetrahydrofuran	RT	Reaktionskontrolle nach 3 und 20 Stunden
3	[Rh(C ₂ H ₄) ₂ Cl] ₂	1,2-Difluorbenzol	RT	Reaktionskontrolle nach 3 und 20 Stunden
4	[Rh(C ₂ H ₄) ₂ Cl] ₂	Aceton	RT	19 Stunden
5	[Rh(C ₂ H ₄) ₂ Cl] ₂	Methanol	RT	2 Reaktionskontrolle nach 2 und 8 Stunden
6	[Rh(COE) ₂ Cl] ₂	Tetrahydrofuran	RT	3 Stunden
7	[Rh(COE) ₂ Cl] ₂	Dichlormethan	RT	3 Stunden
8	[Rh(COE) ₂ Cl] ₂	1,2-Difluorbenzol	RT	3 Stunden

Es ist bekannt, dass sterisch anspruchsvolle Substituenten der Ketimine eine Komplexierung deutlich verlangsamen. Von GIBSON *et al.* wurde beobachtet, dass *iso*-Propylsubstituenten die Komplexierung deutlich verlangsamen. So waren für die Komplexierung von Eisen(II)-chlorid 12 Stunden Reaktionszeit bei 80 °C notwendig,^[78] wohingegen die analoge Komplexierung eines methylsubstituierten Liganden innerhalb von 15 Minuten vollständig war.^[85] Die Komplexierung von Eisen mit einem *tert*-butylsubstituierten Liganden, der am Imin-Stickstoffatom 2,6-dimethylphenylsubstituiert ist, gelang der Arbeitsgruppe ZUBRIS unter denselben Reaktionsbedingungen hingegen nicht.^[108] Auch in siedender Essigsäure mit Reaktionszeiten bis zu 90 Stunden konnte der gewünschte Eisen(II)-PDI-Komplex nicht dargestellt werden.^[108] Mittels DFT-Rechnung wurden von ZUBRIS *et al.* energetische Unterschiede verschiedener Ligandenkonformationen bestimmt und als mögliche Erklärung für die schwierige Komplexierung in Betracht gezogen. Für den methylsubstituierten Liganden ist die *open*-Ligandenkonformation, die das aktive Konformer für die Metallierung ist, gegenüber der *closed*-Konformation um 7.9 kcal/mol bevorzugt. Im Kontrast dazu ist für den *tert*-butylsubstituierten Liganden das *closed*-Konformer thermodynamisch am stabilsten (-9.6 kcal/mol), was eine Metallierung erschwert (vgl. Abbildung 48). Diese Erklärung wurde durch die Festkörperstruktur des *tert*-butylsubstituierten Liganden bestätigt.^[108]



Abbildung 48: *closed*- (links) und *open*-Konformation (mittig) des *tert*-butylsubstituierten Liganden (rechts).^[108]

Da diese Erklärung auch für die Darstellung von Komplex **[30-RhCl]** eine Rolle spielen kann, wäre eine Synthesestrategie bei hohen Temperaturen, langen Reaktionszeiten und temperaturstabileren Rhodium-Vorläuferverbindungen wie $[\text{Rh}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$ vielversprechend. Eine weitere Möglichkeit ist die Komplexierung des Liganden mit RhCl_3 in Ethanol unter Rückfluss, um den Komplex **[30-RhCl₃]** darzustellen. Solche Rh(III)-Komplexe sind bereits für Terpyridin-Liganden bekannt.^[152] Um hieraus den gewünschten Rhodium(I)-Komplex zu erhalten, müsste **[30-RhCl₃]** mit einem geeigneten Reduktionsmittel umgesetzt werden. Diese Synthesestrategien wurden jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiterverfolgt.

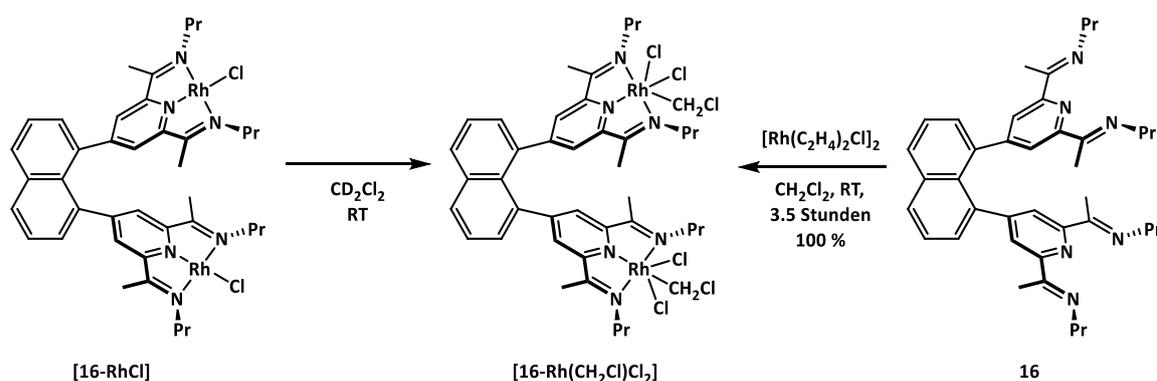
7.3 Oxidative Addition an Rhodium(I)-Chorido-Komplexe

Die oxidative Addition an Metall-Komplexe ist sowohl von wissenschaftlichem Interesse, als auch von industrieller Bedeutung^[153-155] und für viele Systeme bereits gut untersucht. In diesen Reaktionen besitzen zwei Faktoren einen großen Einfluss auf die Reaktivität. Zum einen ist die oxidative Addition abhängig von der elektronischen Struktur des Metallkomplexes. Zum anderen spielt auch das Substrat R-X eine wichtige Rolle, wobei eine Korrelation zur Bindungsenergie der R-X-Bindung vorliegt.^[156] Hier soll zunächst auf Aryl- und Alkylverbindungen fokussiert werden. Für den kationischen Rh(I)-Phosphan-Komplex $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{P}i\text{Bu}_3)_2\text{L}_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ wurde für die oxidative Addition von Chlorbenzol unter Bildung von dem $[\text{Rh}(\text{P}i\text{Bu}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$ -Komplex eine Reaktionszeit von über acht Stunden beobachtet. Die analoge Reaktion mit Brombenzol war mit einer Reaktionszeit von unter fünf Minuten deutlich schneller.^[157]

Des Weiteren ist die Nukleophile des Rhodium-Zentrums von Bedeutung für die Geschwindigkeit der oxidativen Addition. Eine einfache Möglichkeit zur Erhöhung der Elektronendichte ist die Einführung elektronenschiebender Liganden. So wurde für den Rhodium-Komplex $[\text{RhCp}(\text{CO})_2]$ keine Reaktion mit CH_2I_2 beobachtet. Durch Austausch des Cyclopentadienyl-Liganden gegen Pentamethylcyclopentadienyl und die damit verbundene Erhöhung der Elektronendichte am Metall-Zentrum konnte die Bildung von $[\text{RhI}(\text{CH}_2\text{I})\text{Cp}^*(\text{CO})]$ beobachtet werden.^[158] Durch die Einführung stark donierender Liganden wie beispielsweise 1,2-Bis-(dimethylphosphano)ethan (dmpe) im Komplex $[\text{Rh}(\text{dmpe})_2]\text{Cl}$ wird sogar die oxidative Addition von CH_2Cl_2 , unter Bildung von *trans*- $[(\text{dmpe})_2\text{RhCl}(\text{CH}_2\text{Cl})]\text{Cl}$, möglich.^[159] Auch Metall-Komplexe mit drei oder vier N-Donorliganden weisen Rhodium-Zentren auf, deren Nucleophilie stark genug ist, um eine oxidative Addition von CH_2Cl_2 zu ermöglichen. So wurde bereits 1973 die oxidative Addition von CH_2Cl_2 an einen Rhodium(I)-Komplex mit einem tetradentaten zyklischem Dioxim-Liganden beschrieben.^[160]

7.3.1 Oxidative Addition von Dichlormethan

Auch Rhodium(I)-PDI-Komplexe reagieren unter oxidativer Addition mit Dichlormethan sowie weiteren chlorierten Verbindungen wie beispielsweise Chloroform, Benzylchlorid, Benzoldichlorid.^[147] Auch die in dieser Arbeit dargestellten dinuklearen Rhodium(I)-Verbindungen sind in der Lage Dichlormethan oxidativ zu addieren (Schema 31). Bei der Reaktion von Komplex **[16-RhCl]** mit Dichlormethan-*d*₂ wurde innerhalb weniger Minuten eine Farbveränderung von dunkelgrün nach orange beobachtet, was ein Hinweis auf die Bildung des Rhodium(III)-Komplexes **[16-Rh(CH₂Cl)Cl₂]** ist. Ein alternativer Syntheseweg für Verbindung **[16-Rh(CH₂Cl)Cl₂]** ist die Umsetzung des Liganden **16** mit einem Äquivalent der Rhodium-Vorläuferverbindung $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ in Dichlormethan. Nach dreieinhalb Stunden Reaktionszeit wurde das orange-rote Produkt **[16-Rh(CH₂Cl)Cl₂]** quantitativ erhalten.



Schema 31: Oxidative Addition von Dichlormethan an den Komplex **[16-RhCl]**.

Der Komplex **[16-Rh(CH₂Cl)Cl₂]** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. In der asymmetrischen Einheit sind ein Komplexmolekül, sowie drei Moleküle THF enthalten. Beide Rhodium-Zentren besitzen eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie, wobei beide Chlorido-Liganden *cis*-ständig sind. Der äquatorial koordinierte Chloromethyl-Ligand ist für die PDI-Einheit **b** in endo-Stellung, wohingegen er bei PDI-Einheit **a** in exo-Stellung vorliegt (vgl. Abbildung 49). Die Naphthalinbrücke ist leicht verdrillt, was dazu führt, dass die PDI-Einheiten nicht coplanar sind. Deutlich wird dies am Torsionswinkel C5a-C1-C10-C8 mit 25.78° und dem Torsionswinkel C5b-C8-C10-C1 mit 24.00° . Die Ursache dieser Verdrillung ist vermutlich die oktaedrische Koordinationsgeometrie, welche im Vergleich zu Komplex **[16-RhCl]** einen höheren sterischen Anspruch besitzt. Hieraus resultiert ein Rhodi-

um-Rhodium-Abstand von 6.98 Å, der im Vergleich zu Komplex **[16-RhCl]** (5.41 Å) um etwa 1.5 Å größer ist.

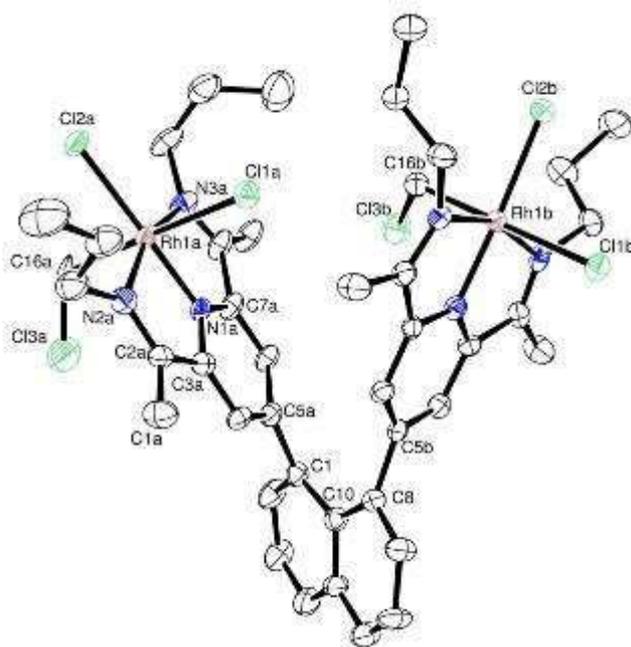


Abbildung 49: Ortep Darstellung von Komplex **[16-Rh(CH₂Cl)Cl₂]**: Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden drei Moleküle co-kristallisiertes THF und die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Beim Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit für die oxidative Addition von Dichlormethan an Rhodium-PDI-Komplexe wird eine Abhängigkeit von dem verwendeten Ligandensystem deutlich. Die Synthese der alkylsubstituierten Komplexe **[16-Rh(CH₂Cl)Cl₂]** und **[*i*Pr-Rh(CH₂Cl)Cl₂]**^[147] erfolgte bei Raumtemperatur, wobei die Reaktionszeiten zwischen wenigen Minuten und 16 Stunden variieren. Im Vergleich dazu war für die Darstellung von Komplexen mit Arylsubstituent am Imin-Stickstoffatom eine Reaktionstemperatur von 55 °C notwendig. Die Reaktionszeit betrug für Komplex **[Me-Rh(CH₂Cl)Cl₂]** 39 Stunden und für Komplex **[Cl-Rh(CH₂Cl)Cl₂]** 16 Stunden.^[149,80]

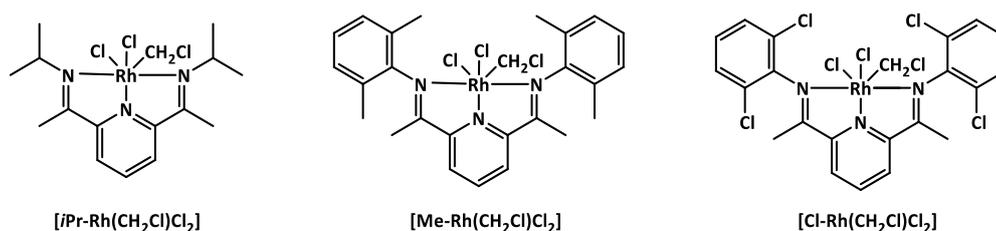


Abbildung 50: Mononukleare Rhodium-Chloromethyl-Komplexe.^[147,149,80]

Die unterschiedliche Reaktivität der beschriebenen Rhodium-Komplexe hat sowohl elektronische als auch sterische Ursachen. Wie zuvor bereits beschrieben ist die oxidative Addition an nucleophilen Metall-Komplexen begünstigt. Durch den positiven induktiven Effekt der Propylsubstituenten von Komplex **[16-RhCl]** wird die Nucleophilie im Vergleich zu aromatisch substituierten Komplexen wie **[Me-RhCl]** erhöht. Der Einfluss des sterischen Anspruchs wird deutlich, wenn sterisch anspruchsvolle Substituenten verwendet werden. Durch das Einführen von Diisopropylsubstituenten am Imin-Stickstoffatom konnte eine oxidative Addition von Dichlormethan bei Temperaturen bis 40 °C verhindert werden.^[161]

Die in Tabelle 15 aufgeführten Bindungslängen und -winkel von Verbindung **[16-Rh(CH₂Cl)Cl₂]** unterscheiden sich prinzipiell nicht von bereits beschriebenen Rh(III)-Chloromethyl-Komplexen.^[147,80] Für den Winkel N1a-Rh1a-Cl1a wurden jedoch Unterschiede beobachtet. Bei Komplex **[16-Rh(CH₂Cl)Cl₂]** ist dieser mit 86.24(16)° ähnlich groß wie von VRIEZE^[147] für Verbindung **[iPr-Rh(CH₂Cl)Cl₂]** beschrieben (86.93(13)°). In dem von NÜCKEL^[80] beschriebenen Komplex **[Me-Rh(CH₂Cl)Cl₂]** ist dieser Winkel mit 79.73(14)° kleiner.

Die Bindungslänge der Rhodium-Chlorido-Bindung unterscheiden sich zwischen dem äquatorial und dem axial gebundenen Chlorido-Liganden. Die Bindung Rh1a-Cl1a ist mit 2.4589(18) Å länger als die Bindung Rh1a-Cl2a mit 2.3705 Å. Diese Verlängerung der Bindung vom Rhodiumatom zum axialen Chlorido-Liganden wurde bereits für andere Rhodium-Chloromethyl-Komplexe beobachtet und ist durch den trans-Einfluss des Chloromethyl-Liganden zu erklären.^[147] Auffällig an der Struktur sind die unterschiedlichen Bindungslängen des Chloromethyl-Liganden in den beiden PDI-Einheiten a und b. Die Bindungen Rh1b-C16b mit 2.052 Å und C16b-Cl3b 1.822(8) Å sind vergleichbar mit den entsprechenden Bindungen in Komplex **[iPr-Rh(CH₂Cl)Cl₂]**.^[147] Bei den analogen Bindungen in der PDI-Einheit a ist Rh1a-C16a mit 2.150(9) Å länger und C16a-Cl3a mit 1.694(10) Å kürzer. Hierbei handelt es sich vermutlich um ein Artefakt in der Festkörperstruktur.

Bei Betrachtung der CN-Doppelbindung fällt auf, dass sie für Verbindung **[16-Rh(CH₂Cl)Cl₂]** mit durchschnittlich 1.297 Å kürzer ist als für Komplex **[16-RhCl]** mit 1.320 Å. Diese Unterschiede in der Bindungslänge entsprechen den Erwartungen, da das Rhodium-Zentrum in **[16-Rh(CH₂Cl)Cl₂]** in der Oxidationsstufe +3 vorliegt, was zu

einer schwächeren Rückbindung in die antibindenden π^* -Ligandorbitale und somit kürzeren CN-Imin-Bindungen führt.^[162]

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel des Komplexes **[16-Rh(CH₂Cl)Cl₂]**. Angegeben sind die jeweiligen Daten der PDI-Einheiten a / b.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel[°]	
Rh1-Cl1	2.4589(18) / 2.4968(17)	N1-Rh1-Cl1	86.24(16) / 91.18(16)
Rh1-Cl2	2.3705(17) / 2.3709(17)	N1-Rh1-Cl2	179.03(16) / 177.16(16)
Rh1-C16	2.150(9) / 2.052(7)	N1-Rh1-C16	92.6(3) / 89.0(3)
Rh1-N1	1.905(5) / 1.913(5)	N1-Rh1-N2	80.5(2) / 80.2(2)
Rh1-N2	2.053(7) / 2.034(6)	N1-Rh1-N3	79.8(2) / 80.0(2)
Rh1-N3	2.037(6) / 2.034(6)	N2-Rh1-N3	160.2(2) / 159.8(2)
N1-C3	1.354(9) / 1.357(8)	N3-Rh1-Cl1	92.00(18) / 87.48(15)
N1-C7	1.343(9) / 1.333(8)	N2-Rh1-Cl1	89.37(18) / 89.38(17)
N2-C2	1.301(9) / 1.301(8)	Rh1-C16-Cl3	16.2(4)116.2(4)
C16-Cl3	1.694(10) / 1.822(8)	C5a-C1-C10-C8	25.78
Rh---Rh-Abstand	6.981	C5b-C8-C10-C1	24.00

In dem ¹H-NMR-Spektrum von Komplex **[16-Rh(CH₂Cl)Cl₂]** in CD₂Cl₂ konnten im Bereich zwischen 4.80 ppm und 4.15 ppm vier Dubletts für die Chloromethylprotonen mit einem Integral von vier beobachtet werden. Die geminale ²J_{Rh-H} Kopplung dieser Dubletts besitzt eine Kopplungskonstante von etwa 3 Hz, was vergleichbar mit der analogen Kopplungskonstante in Komplex **[Me-Rh(CH₂Cl)Cl₂]**^[80] ist (vgl. Abbildung 50). Die chemische Verschiebung ist charakteristisch für die Rh-CH₂Cl-Protonen und die Verhältnisse der Integrale betragen 1.6:1:1:0.6. Für die Chloromethyl-Protonen wurden vier Dubletts beobachtet, obwohl nur eins erwartet wurde. Auch in dem restlichen ¹H-NMR-Spektrum wurden deutlich mehr Resonanzen beobachtet als erwartet, was ein Hinweis auf das Vorliegen mehrerer Produkte oder unterschiedlicher Isomere sein kann. Da die Verbindung in analysenreiner Form erhalten wurde ist ein Produktgemisch auszuschließen.

In der Festkörperstruktur wurde beobachtet, dass ein Chloromethyl-Ligand in exo-Stellung und der zweite Chloromethyl-Ligand in endo Stellung ist (Abbildung 51, Mitte). Zusätzlich zu diesem beobachteten Atropisomer können das exo/exo-Isomer und das endo/endo-Isomer auftreten. Falls alle Isomere nebeneinander vorliegen würden, wären im ¹H-NMR-Spektrum vier Dubletts für die Chloromethylprotonen zu beobachten.

Bei statistischer Verteilung aller Isomere wäre ein Integralverhältnis von 2:1:1:2 zu erwarten. Die Umwandlung der Isomere hat eine große Barriere und ist aus sterischen Gründen fast unmöglich.

DFT-Rechnungen von BURGER* haben ergeben, dass das endo/endo-Isomer um etwa 5 kcal/mol ungünstiger als das exo/exo- und endo/exo-Isomer ist. Somit ist eine statistische Verteilung der drei Isomere aus thermodynamischer Sicht nicht zu erwarten, was mit dem beobachteten Integralverhältnis 1.6:1:1:0.6 übereinstimmt.

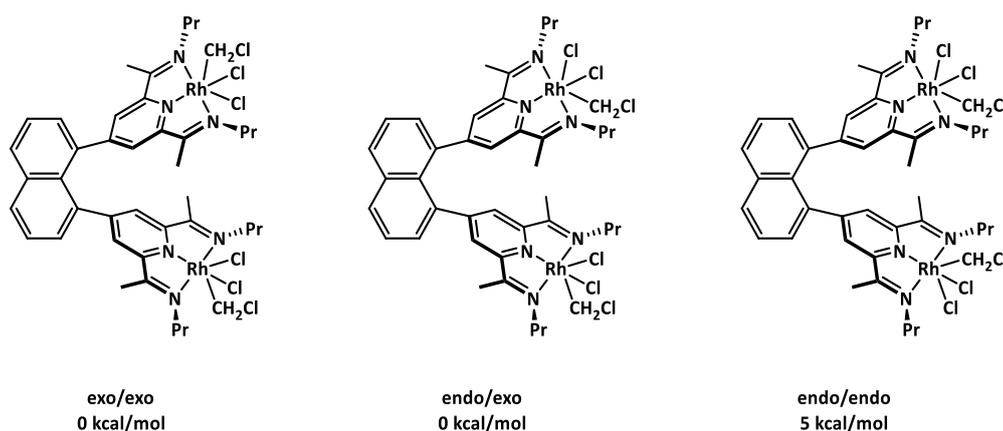


Abbildung 51: Mögliche Konformere der Verbindung **[16-Rh(CH₂Cl)₂Cl₂]**.

Wird von derselben Probe ein ¹H-NMR-Spektrum in DMSO-*d*₆ aufgenommen ist für die Chloromethylprotonen nur ein Dublett mit einer chemischen Verschiebung von 4.36 ppm und einem Integral für vier Protonen zu beobachten. Das entsprechende Kohlenstoffatom weist im ¹³C-NMR-Spektrum eine Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von 41.2 ppm auf. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass in DMSO bei Raumtemperatur nur eines der drei diskutierten Isomere vorliegt.

Um die Vermutung der unterschiedlichen Atropisomere genauer zu untersuchen, sollten ¹H-NMR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen werden. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes von DMSO konnte nicht untersucht werden, ob bei tiefen Temperaturen mehrere Isomere vorliegen. In Dichlormethan ist es interessant zu untersuchen, ob bei hohen Temperaturen eine Umwandlung der beobachteten Isomere möglich ist. Da das Erhitzen der Dichlormethan-Lösung aufgrund des niedrigen Siedepunktes nicht möglich war wurden die VT-Messungen in Chloroform-*d* durchgeführt. In

* DFT: Funktional: PBE-D3BJ, Basissatz: def2-TZVP (Rhodium: ECP-28-MWB), def2-SVP (alle anderen Atome)

dem Bereich zwischen 4 und 5 ppm wurden für die Chloromethylprotonen, analog zum Spektrum in Dichlormethan, mehrere Signale beobachtet, die sich über einen Temperaturbereich von 20 °C bis 68 °C nicht veränderten. In Chloroform können die drei Isomere (Abbildung 51) demnach auch bei höheren Temperaturen nicht ineinander überführt werden.

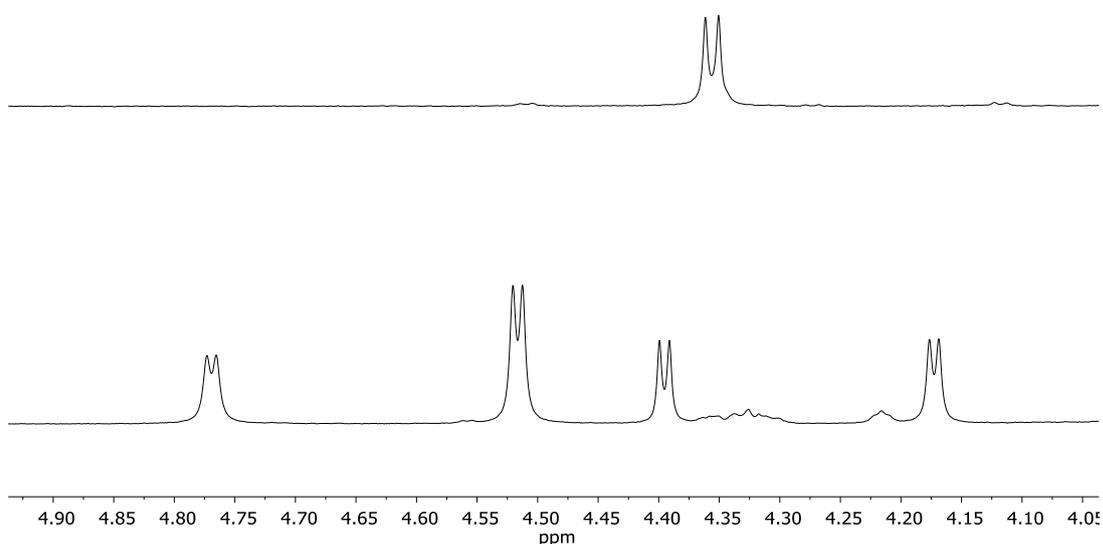


Abbildung 52: ^1H -NMR Spektrum des Komplexes $[\mathbf{16}\text{-Rh}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}_2]$ in $\text{DMSO-}d_6$ (oben) und CD_2Cl_2 (unten). Dargestellt ist der charakteristische Bereich der $\text{Rh-CH}_2\text{Cl}$ Gruppe.

Für mononukleare Rhodium-Chloromethyl-Komplexe wurden von VRIEZE *et al.* bereits Auffälligkeiten im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet. So wurden für die CH- und die CH_3 -Protonen der Isopropylgruppe und die Chloromethylprotonen von Komplex $[\mathbf{iPr}\text{-Rh}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}_2]$ (markiert mit * in Abbildung 53) bei Raumtemperatur breite Signale beobachtet, die bei einer Temperatur von 243 K scharf sind.^[147] Das postulierte Gleichgewicht ist in Abbildung 53 dargestellt.

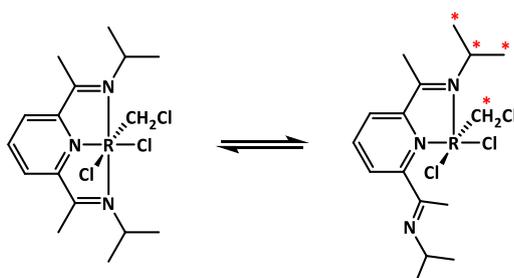
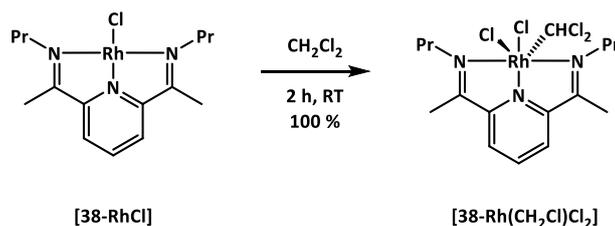


Abbildung 53: Postuliertes Gleichgewicht für Komplex $[i\text{Pr-Rh}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}_2]$, das zur Signalverbreiterung in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren führt. Die Protonen, die bei Raumtemperatur breite Signale aufweisen sind mit * markiert.

Um auszuschließen, dass der von VRIEZE *et al.*^[147] beschriebene Prozess auch für Verbindung $[\mathbf{16-Rh}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}_2]$ eine Rolle spielt, wurde der entsprechende mononukleare Komplex $[\mathbf{38-Rh}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}_2]$ durch Umsetzung von $[\mathbf{38-RhCl}]$ mit Dichlormethan dargestellt. Innerhalb weniger Minuten wurde ein Farbumschlag von grün nach orange beobachtet und der Komplex $[\mathbf{38-Rh}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}_2]$ nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden in quantitativer Ausbeute erhalten.



Schema 32: Oxidative Addition von CH_2Cl_2 an den Chlorido-Komplex $[\mathbf{38-RhCl}]$.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung $[\mathbf{38-Rh}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}_2]$ in CD_2Cl_2 wurden im Gegensatz zu den Beobachtungen der Gruppe von VRIEZE ausnahmslos scharfe Signale beobachtet. Für die Chloromethylprotonen wurde ein Dublett mit einem Integral für vier Protonen und einer $^2J_{\text{Rh-H}}$ Kopplung von 3.1 Hz bei einer chemischen Verschiebung von 4.33 ppm beobachtet, was den Erwartungen entspricht.^[147,80] Für den Komplex $[\mathbf{38-Rh}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}_2]$ liegen demnach keine Hinweise auf das Vorliegen eines weiteren Isomeres vor.

Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der Komplexe $[\mathbf{38-Rh}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}_2]$ und $[i\text{Pr-Rh}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}_2]$ in CD_2Cl_2 -Lösung wurden die Festkörperstrukturen miteinander verglichen. Der Komplex $[\mathbf{38-Rh}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}_2]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$, wobei die asymmetrische Einheit zwei Moleküle des Komplexes, sowie zwei Moleküle co-kristallisiertes THF enthält. Das Rhodium-Zentrum liegt in einer leicht verzerrten, oktaedrischen Koordinationsgeometrie vor. Die Bindungslängen und -winkel

sind vergleichbar mit denen von Komplex $[iPr-Rh(CH_2Cl)Cl_2]$, sodass sie nicht im Detail diskutiert werden.

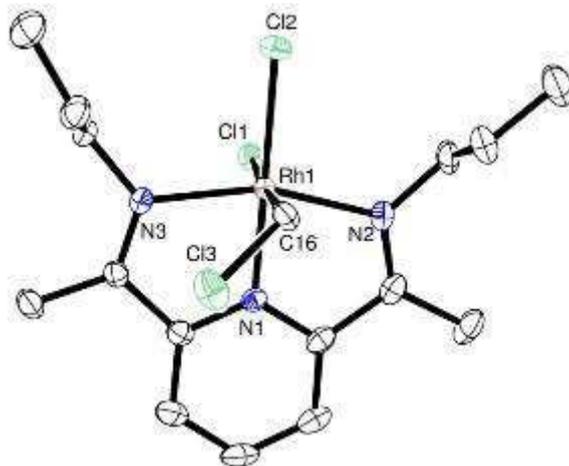


Abbildung 54: Ortep Darstellung von Komplex $[38-Rh(CH_2Cl)Cl_2]$: Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden das co-kristallisierte THF und die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Die Lösungsmittelabhängigkeit des 1H -NMR-Spektren von Verbindung $[16-Rh(CH_2Cl)Cl_2]$ konnten nicht vollständig geklärt werden. Weitere Untersuchungen sind notwendig um Informationen über eine mögliche Umwandlung der Isomere zu erhalten.

7.3.2 Oxidative Addition von Disauerstoff

Um Rhodium-Peroxo-Komplexe zu erhalten, können Rhodium(I)-Komplexe mit Disauerstoff umgesetzt werden, wobei durch oxidative Addition der entsprechende Rhodium(III)-Komplex gebildet wird. Bereits 1977 wurde die Festkörperstruktur des Phosphan-Komplexes $[Rh(PPh_3)_3ClO_2]$ von VASKA beschrieben.^[163] Auch in den letzten Jahren wurden weitere Rhodium-Peroxo-Komplexe beschrieben. So wurde 2015 von der Gruppe CASTARLENAS der NHC-Pyridin-Komplex $[RhCl(IPr)(O_2)(py)]$ durch oxidative Addition von Sauerstoff an den Komplex $[RhCl(IPr)(py)]$ dargestellt.^[164] Die Rhodium-Peroxo-Komplexe mit bidentaten N-Donor-Liganden $[RhCl(O_2)tBuPNNH]$ und $[RhCl(O_2)(dmbpy)(DMSO)]$ wurden von DE BRUIN^[165] und MILSTEIN^[166] beschrieben. Auch für Rhodium und Iridium-PDI-Komplexe ist die oxidative Addition von Sauerstoff bekannt. Durch Umsetzung des jeweiligen Chlorido-Komplexes mit Disauerstoff wurden Komplex $[Me-IrClO_2]$ und $[iPr-RhClO_2]$ dargestellt, wobei von dem Rhodium-Komplex $[iPr-RhClO_2]$ keine Festkörperstruktur erhalten wurde.^[80,167] Die Sauerstoff-Sauerstoff

Bindung der Peroxo-Einheiten liegen zwischen $1.413(9) \text{ \AA}$ ^[163] und $1.472(8) \text{ \AA}$ ^[80] und damit im Bereich für Peroxo-Einheiten ($1.43\text{-}1.50 \text{ \AA}$). Für die O-O Schwingung wurden mittels IR- oder Ramanspektroskopie Wellenzahlen von 965 cm^{-1} für $[\text{RhCl}(\text{IPr})(\text{O}_2)(\text{py})]$ ^[164], 879 cm^{-1} $[\text{iPr-RhClO}_2]$ ^[167] und 870 cm^{-1} $[\text{RhCl}(\text{O}_2)(\text{dmbpy})(\text{DMSO})]$ ^[166] beobachtet, wodurch deutlich wird, dass es sich bei den beschriebenen Verbindungen um klassische Peroxo-Komplexe handelt.^[167]

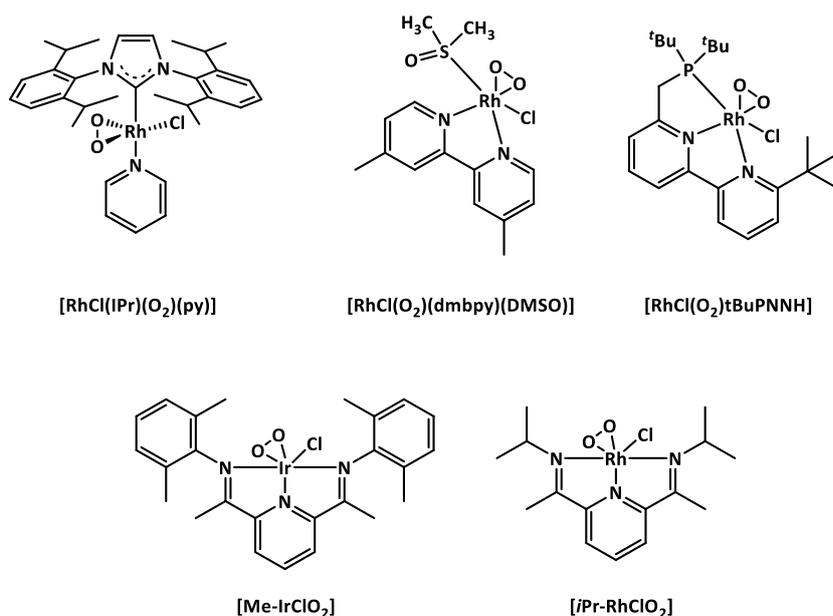


Abbildung 55: Beispiele literaturbekannter Iridium und Rhodium-Peroxo-Komplexe. $[\text{RhCl}(\text{IPr})(\text{O}_2)(\text{py})]$ ^[164]; $[\text{RhCl}(\text{O}_2)(\text{dmbpy})(\text{DMSO})]$ ^[166]; $[\text{RhCl}(\text{O}_2)\text{tBuPNNH}]$ ^[165]; $[\text{Me-IrClO}_2]$ ^[80] und $[\text{iPr-RhClO}_2]$ ^[167].

In dieser Arbeit sollte die oxidative Addition von Disauerstoff an dinukleare Rhodium-Komplexe untersucht werden. Hierbei war von besonderem Interesse, ob die benachbarten Rhodium-Zentren die Reaktivität beeinflussen können. Ein mögliches Produkt ist die Bildung von Rhodium(III)-Peroxo-Komplexen, analog zu den bereits beschriebenen mononuklearen Komplexen. Eine weitere Möglichkeit wäre, bei geringem Metall-Metall-Abstand, die Bildung eines Rhodium(II)-Komplexes mit verbrückender Peroxo-Einheit (vgl. Abbildung 56).

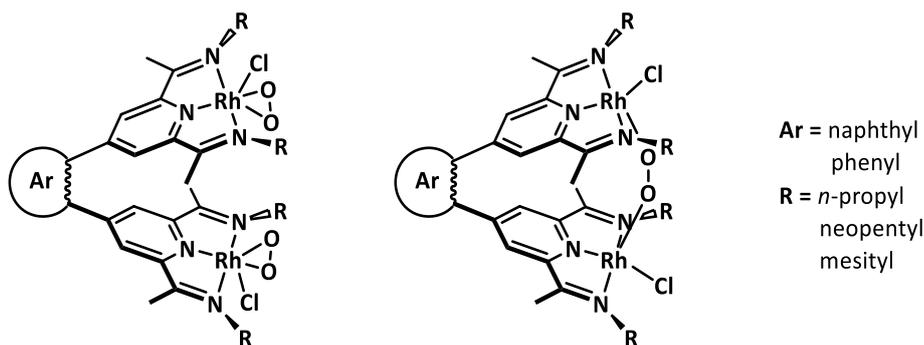
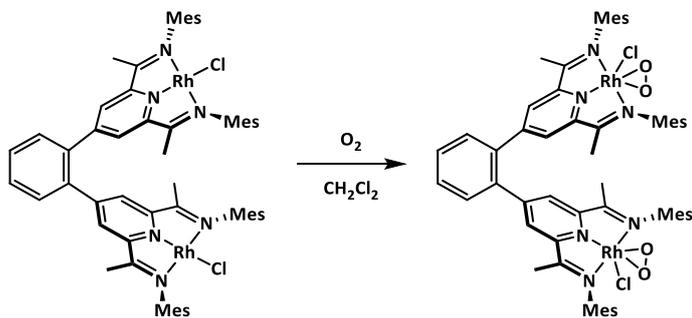


Abbildung 56: Mögliche Reaktionsprodukte der Umsetzung dinuklearer Rhodium(I)-Chlorido-Komplexe mit Disauerstoff.

Zunächst wurde die Reaktivität des phenylverbrückten Komplexes **[4-RhCl]** gegenüber Sauerstoff untersucht. Hierzu wurde die Verbindung in einer Dichlormethan- d_2 -Lösung mit einer Atmosphäre Disauerstoff versetzt, wobei eine Farbveränderung von grün nach braun zu beobachten war. Unmittelbar nach der Farbveränderung konnte die Entstehung eines dunklen Feststoffes beobachtet werden. Die erhaltene Suspension wurde filtriert und ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Filtrats (CD_2Cl_2) aufgenommen. In dem aliphatischen Bereich sind neben kleineren Signalen drei Singulets mit chemischen Verschiebungen von 2.33 ppm, 2.23 ppm und 1.88 ppm zu beobachten, welche den Methyl-Ketiminprotonen, sowie den Methylprotonen des Mesitylring zuzuordnen sind. Dies weist auf eine zeitgemittelte C_{2v} -Symmetrie in Lösung hin. Der Feststoff wurde getrocknet und ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in $\text{DMSO-}d_6$ aufgenommen, wobei eine Vielzahl an Resonanzen beobachtet wurde, welche nicht zugeordnet werden konnten.



Schema 33: Oxidative Addition von Disauerstoff an den Rhodium-Komplex **[4-RhCl]** unter Bildung von **[4-RhClO₂]**.

Bei der Umsetzung von **[4-RhCl]** mit Sauerstoff ist analog zu Komplex **[16-Rh(CH₂Cl)Cl₂]** die Bildung unterschiedlicher Isomere möglich. Bei dem gemäß Schema 33 dargestellten Isomer handelt es sich um das endo/endo-Isomer bei dem bei-

de Peroxo-Einheiten in endo-Stellung sind. Weitere Möglichkeiten sind das endo/exo- und das exo/exo-Isomer. Informationen darüber, welches Isomer bei der Umsetzung von **[4-RhCl]** mit Sauerstoff gebildet wurde, konnten aus den erhaltenen spektroskopischen Daten nicht erhalten werden.

Diese Reaktion wurde nicht weiterverfolgt, da aus den Studien der Zink-Komplexe deutlich wurde, dass die phenylverbrückten PDI-Komplexe einen relativ großen Metall-Metall-Abstand aufweisen und somit die Reaktivität denen der mononuklearen Komplexe ähnelt. Da die naphthylverbrückten Komplexe einen geringeren Metall-Metall-Abstand aufweisen, schienen diese Systeme vielversprechender, sodass die Reaktivität von Sauerstoff an den naphthylverbrückten Komplexen **[16-RhCl]** und **[18-RhCl]** untersucht wurde (Abbildung 57).

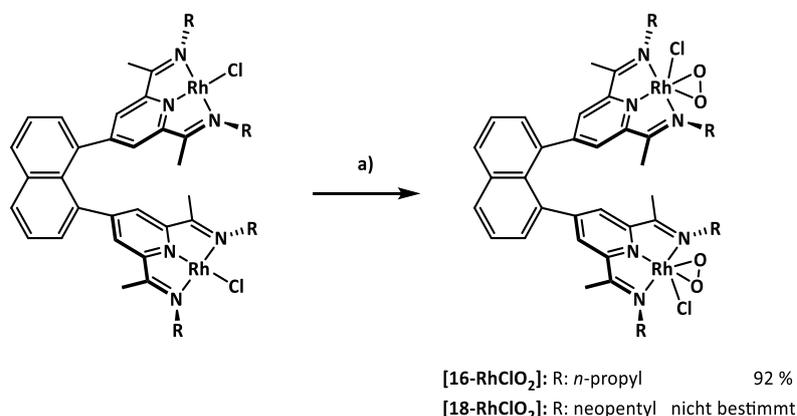


Abbildung 57: Umsetzung der Rhodium-Komplexe **[16-RhCl]** und **[18-RhCl]** mit einem Überschuss an Disauerstoff. Reaktionsbedingungen für **[16-RhClO₂]**: O₂ (1 Atm.), CH₂Cl₂, -55 °C nach RT, 5 Stunden **[18-RhClO₂]**: O₂ (1 Atm.), THF, RT, 15 Minuten.

Da die Komplexe unterschiedliche Löslichkeitseigenschaften besitzen, unterscheiden sich die Reaktionsbedingungen für die Umsetzung mit Sauerstoff voneinander. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Komplexes **[16-RhCl]** in Tetrahydrofuran wurde Dichlormethan als Lösungsmittel gewählt. Um eine oxidative Addition des Lösungsmittels zu verhindern, wurde zunächst das Lösungsmittel und anschließend ein Überschuss Sauerstoff auf die feste Probe aufkondensiert. Nach fünfstündigem Rühren bei -55 °C wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und eine braune Lösung erhalten. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde Komplex **[16-RhClO₂]** in 92 % Ausbeute als dunkelbrauner, schlecht löslicher Feststoff erhalten. Um ein ¹H-NMR-Spektrum von Komplex **[16-RhClO₂]** zu erhalten, wurde die Umsetzung von **[16-RhCl]** mit Sauerstoff im NMR-Maßstab in CD₂Cl₂ durchgeführt. In Dichlorme-

than- d_2 -Lösung konnte bei einer chemischen Verschiebung von 7.39 ppm ein Singulett mit einem Integral für vier Protonen beobachtet werden, das den homotopen Pyridinprotonen zugeordnet wurde. Im Hochfeld des ^1H -NMR-Spektrums wurde ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 2.36 ppm und einem Integral für 12 Protonen beobachtet, das den Ketimin-Methylprotonen zugeordnet wurde. Die Resonanzen des Propylsubstituenten besitzen chemische Verschiebungen von 3.56 ppm, 2.07-1.86 ppm, 1.78-1.60 ppm und 0.94 ppm. Es handelt sich bei dem Komplex **[16-RhClO₂]** in Lösung um eine zeitgemittelte C_{2v} -symmetrische Verbindung, die anhand ihrer Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum eindeutig von Komplex **[16-Rh(CH₂Cl)Cl₂]** unterschieden werden kann (vgl. Kapitel 7.3.1). Die oxidative Addition des Sauerstoffs findet also selektiv auch in Anwesenheit von Dichlormethan statt. Die Synthese des Komplexes **[16-RhClO₂]** wurde auch in einer Tetrahydrofuran/DMF-Lösung durchgeführt. Nachdem die Reaktionslösung mit Diethylether versetzt wurde, konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

Aufgrund der besseren Löslichkeit von Komplex **[18-RhCl]** konnte die Umsetzung mit Sauerstoff in Tetrahydrofuran durchgeführt werden. Hierzu wurde eine Lösung von **[18-RhCl]** mit einem Überschuss Sauerstoff versetzt, wobei innerhalb von fünf Minuten eine Farbveränderung von grün nach braun beobachtet wurde und das Produkt **[18-RhClO₂]** als dunkler Feststoff aus der Reaktionslösung ausgefallen ist. Der erhaltene Feststoff besitzt eine geringe Löslichkeit in Tetrahydrofuran und Dichlormethan und ist unlöslich in *n*-Hexan, Toluol und Diethylether. In DMSO ist die Verbindung etwas löslich, sodass eine ^1H -NMR-spektroskopische Charakterisierung durchgeführt werden konnte. Die chemischen Verschiebungen der Resonanzen unterscheiden sich nicht wesentlich von Komplex **[16-RhClO₂]**, sodass sie hier nicht genauer diskutiert werden. Das Singulett der Pyridinprotonen ist jedoch mit einer chemischen Verschiebung von 7.95 ppm, im Vergleich zu 7.39 ppm in Verbindung **[16-RhClO₂]**, deutlich tieffeldverschoben. Dieser Unterschied könnte auf die Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel zurückzuführen sein. Beide Komplexe weisen in Lösung eine zeitgemittelte C_{2v} -Symmetrie auf.

Es konnten sowohl von Komplex **[16-RhClO₂]** als auch von **[18-RhClO₂]** Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. **[16-RhClO₂]** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ wobei ein Molekül des Komplexes

sowie co-kristallisierte DMF Moleküle in der asymmetrischen Einheit enthalten sind. Komplex **[18-RhClO₂]** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁ mit einem Flack-Parameter von 0.512(3), wobei die asymmetrische Einheit ein Molekül **[18-RhClO₂]** sowie sechs Moleküle co-kristallisiertes THF enthält, von denen ein Molekül nicht verfeinert werden konnte. Da sich die Festkörperstrukturen der Komplexe **[16-RhClO₂]** und **[18-RhClO₂]** nicht wesentlich voneinander unterscheiden (vgl. Bindungslängen und -winkel in Tabelle 16) wird an dieser Stelle exemplarisch die Struktur von **[18-RhClO₂]** abgebildet (Abbildung 58). Wird der Peroxo-Ligand als eine Koordinationseinheit betrachtet, lässt sich die Koordinationsumgebung beider Rhodium-Zentren als trigonal-bipyramidal beschreiben. Die beiden Peroxo-Einheiten sind in Komplex **[16-RhClO₂]** und **[18-RhClO₂]** in beiden PDI-Einheiten in endo-Stellung, entsprechend die Chlorido-Liganden in exo-Stellung. Hinweise auf das Vorliegen des exo/endo-Isomers sowie des exo/exo-Isomers wurden in den Festkörperstrukturen nicht gefunden. Wie bereits bei Komplex **[16-Rh(CH₂Cl)Cl₂]** sind beide PDI-Einheiten nicht coplanar sondern gegeneinander verschoben. Deutlich wird dies an den Torsionswinkeln C5a-C1-C9-C8 mit 19.97° und C5b-C8-C9-C1 mit 18.78°. Eine mögliche Erklärung dieser Verdrillung ist der erhöhte sterische Anspruch der fünffach koordinierten Rhodium-PDI-Einheiten, da es sich nicht wie bei Komplex **[18-RhCl]** um quadratisch-planare Strukturen handelt, sondern um eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie. Der Rhodium-Rhodium-Abstand beträgt 5.68 Å und ist damit nur wenig größer als in Komplex **[18-RhCl]** (5.39 Å). Die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung liegt mit 1.437(2) Å im Bereich von Peroxo-Liganden und somit vergleichbar mit den in Abbildung 55 gezeigten mononuklearen Verbindungen.^[80,164–167] Da sich die Bindungslängen und -winkel nur unwesentlich von dem Komplex **[Me-IrRhClO₂]** unterscheiden, werden sie nicht genauer diskutiert.^[80] Beim Vergleich der CN-Imin-Doppelbindungslänge fällt auf, dass diese mit durchschnittlich 1.307 Å in Komplex **[18-RhClO₂]** und 1.306 Å in **[16-RhClO₂]** kürzer ist als in den entsprechenden Rhodium(I)-Verbindungen **[18-RhCl]** und **[16-RhCl]** mit jeweils 1.320 Å. Diese kürzere CN-Doppelbindung wurde bereits für den Rhodium(III)-Komplex **[16-Rh(CH₂Cl)Cl₂]** mit 1.297 Å beobachtet (Kapitel 7.3.1).

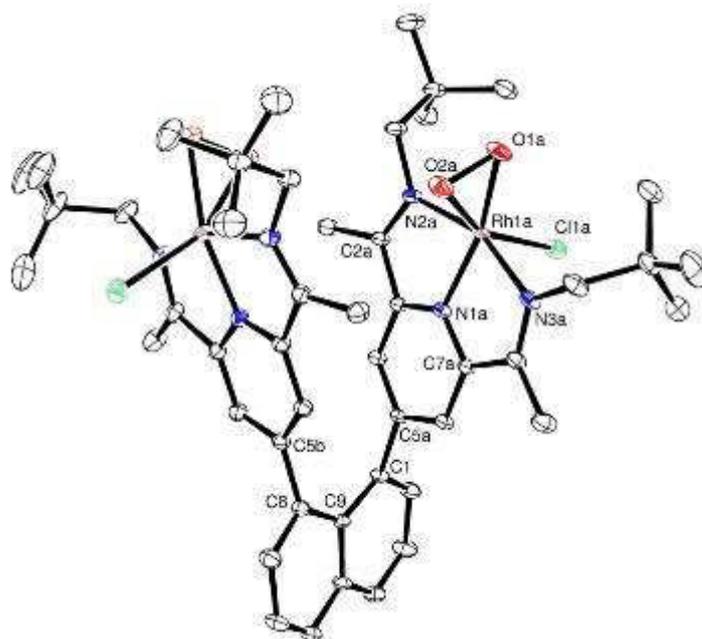


Abbildung 58: Ortep Darstellung der Verbindung **[18-RhClO₂]**: Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden co-kristallisierte THF Moleküle und die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

In dem IR-Spektrum von Komplex **[16-RhClO₂]** wurde eine Bande bei 876 cm⁻¹ beobachtet, bei der es sich vermutlich um die ν_{O_2} Schwingungsbande handelt. Vergleichbare mononukleare Komplexe weisen Wellenzahlen von 857 cm⁻¹ und 879 cm⁻¹ auf, was mit der für **[16-RhClO₂]** beobachteten Bande gut übereinstimmt.^[167] Die für eine eindeutige Zuordnung notwendige Isotopenmarkierung wurde jedoch nicht durchgeführt.

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Komplexe [18-RhClO₂] und [16-RhClO₂].

Bindungs- längen [Å]	[16-RhClO ₂]	[18-RhClO ₂]	Bindungs- winkel [°]	[16-RhClO ₂]	[18-RhClO ₂]
Rh1a-Cl1a	2.3959(15)	2.4111(6)	N1a-Rh1a- Cl1a	87.48(13)	84.09(6)
Rh1a-N1a	1.925(4)	1.9332(15)	N2a-Rh1a-N3a	158.40(17)	159.01(7)
Rh1a-N2a	2.047(5)	2.051(2)	N1a-Rh1a-N2a	79.35(18)	79.64(7)
Rh1a-N3a	2.049(4)	2.0445(19)	N1a-Rh1a-N3a	79.70(18)	80.12(7)
Rh1a-O1a	2.014(4)	2.0143(16)	N3a-Rh1a- Cl1a	91.85(13)	89.98(6)
Rh1a-O2a	1.976(4)	1.9821(17)	O1a-Rh1a-O2a	42.24(14)	42.13(7)
O1a-O2a	1.438(5)	1.437(2)	N1a-Rh1a-O1a	163.45(16)	161.65(7)
N1a-C3a	1.359(7)	1.342(3)	N1a-Rh1a-O2a	121.21(17)	119.53(7)
N1a-C7a	1.359(7)	1.342(3)	N2a-Rh1a- Cl1a	92.43(13)	93.43(6)
N2a-C2a	1.308(7)	1.308(3)	C5a-C1-C9-C8	18.32	19.97
N3a-C8a	1.307(6)	1.309(3)	C5b-C8-C9-C1	21.28	18.78
Rh---Rh- Abstand	5.60	5.68			

7.4 Darstellung von Rhodium-Distickstoff-Komplexen und Untersuchung der Reaktivität

Der erste Distickstoff-Übergangsmetallkomplex wurde 1965^[168] beschrieben, wodurch die Hoffnung geweckt wurde, mittels homogener Katalyse molekularen Stickstoff zu Ammoniak reduzieren zu können. Dies gelang erstmals SCHROCK *et al.* im Jahre 2003 durch einen Molybdän-Stickstoff-Komplex.^[169] Seitdem wurden Beispiele für Distickstoff-Komplexe mit Übergangsmetallen wie Ti,^[170] V,^[171] Mo,^[172-176] Fe,^[177-184] Ru,^[185] Os^[185] und Co^[186] beschrieben, die in der Lage sind, katalytisch Stickstoff zu Ammoniak zu reduzieren. Nach wie vor ist es allerdings von Interesse, die Katalyse unter mildereren Reaktionsbedingungen und mit höheren Umsätzen durchführen zu können.^[187] Für Rhodium-Distickstoff-Komplexe ist eine solche katalytische Darstellung von Ammoniak jedoch nicht bekannt.^[188,189] Von der Gruppe SCHNEIDER wurden die diamagnetischen Komplexe $[\mu\text{-N}_2\text{-(Rh-PNP)}_2]$ und $[\text{RhN}_2\text{-PNP}]$ beschrieben, deren Verhältnis sich je nach Reaktionsbedingungen unterscheiden.^[189]

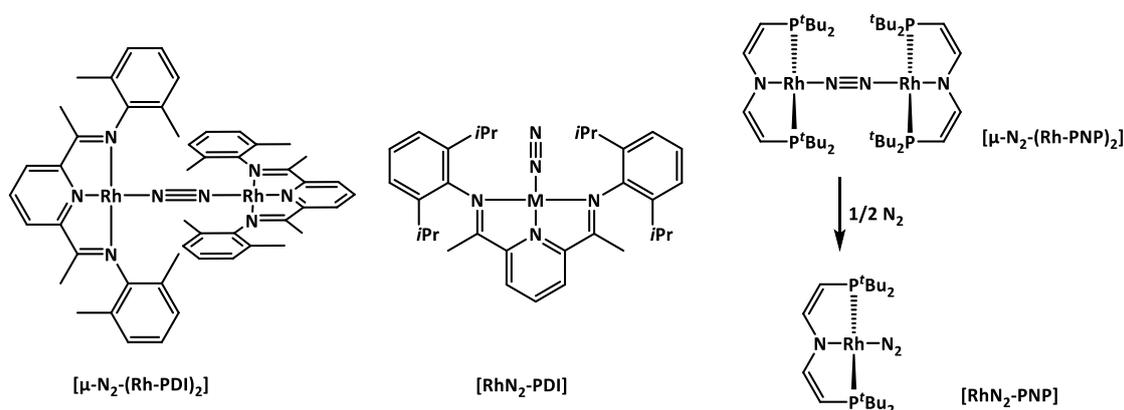


Abbildung 59: Bekannte N_2 -Rh-Pincer-Komplexe.

Auch für Rhodium-PDI-Komplexe wurde die Synthese von Distickstoff-Komplexen beschrieben. Durch Reduktion entsprechender Rhodium-Chlorido- und -Methoxido-Komplexe mit Natriumamalgam unter Stickstoffatmosphäre wurden in Abhängigkeit vom Ligandensystem entweder der terminale Komplex $[\text{RhN}_2\text{-PDI}]$ oder der N_2 -verbrückte Komplex $[\mu\text{-N}_2\text{-(Rh-PDI)}_2]$ erhalten.^[190] Es handelt sich um paramagnetische Verbindungen, die breite Resonanzen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufweisen und deren magnetische Suszeptibilitätsmessungen einen $S = 1$ Grundzustand bestätigen. Die beobachteten Schwingungsbanden im IR- beziehungsweise Raman-Spektrum von 2059 cm^{-1} für $[\mu\text{-N}_2\text{-(Rh-PDI)}_2]$ und 2139 cm^{-1} bei $[\text{RhN}_2\text{-PDI}]$ lassen auf eine, im Vergleich zu

Stickstoff (2331 cm^{-1}), nur leicht aktivierte NN-Dreifachbindung schließen. Auch die naphthylverbrückte Verbindung **[18-RhCl]** sollte unter Stickstoffatmosphäre reduziert werden, um ein persistentes Rhodium-Diradikal darzustellen. Von Interesse war es hier, inwiefern das Ligandensystem Einfluss auf die Reaktivität und die Eigenschaften des Diradikals nimmt.

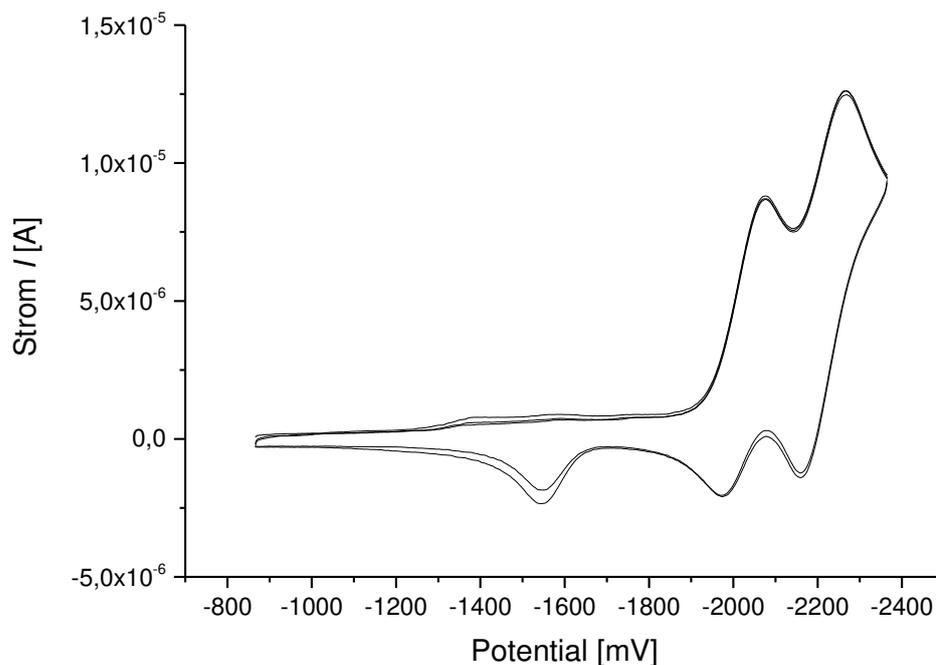


Abbildung 60: Cyclovoltammogramm der Verbindung **[18-RhCl]** in THF, v (mV/sec): 50; Arbeitselektrode: Glassy Carbon; Gegenelektrode: Ag/Ag⁺, Leitsalz: Bu₄NPF₆ (0.1 M), referenziert gegen Fc/Fc⁺.

Durch cyclovoltametrische Untersuchungen wurden zunächst Informationen über die Reduktionspotentiale von Komplex **[18-RhCl]** erhalten. Im Cyclovoltammogramm in Tetrahydrofuran wurden zwei Reduktionswellen bei Spitzenpotentialen von $E_{p,k} = -2.08\text{ V}$ und $E_{p,k} = -2.26\text{ V}$ und drei Oxidationswellen bei Spitzenpotentialen von $E_{p,a} = -2.18\text{ V}$, $E_{p,a} = -1.97\text{ V}$ und $E_{p,a} = -1.55\text{ V}$ beobachtet (Abbildung 60). Die dritte Oxidationswelle ($E_{p,a} = -1.55\text{ V}$) ist ein Hinweis auf eine chemische Reaktion und wurde genauer untersucht. Hierzu wurde das Cyclovoltammogramm bei größeren Vorschubgeschwindigkeiten von 100 mV/s , 250 mV/s und 500 mV/s aufgenommen. Hierbei ist zu beobachten, dass der Strom (bei $E_{p,a} = -1.55\text{ V}$) bei steigenden Vorschubgeschwindigkeiten im Verhältnis zu den anderen Strömen kleiner wird (vgl. Abbildung 61).

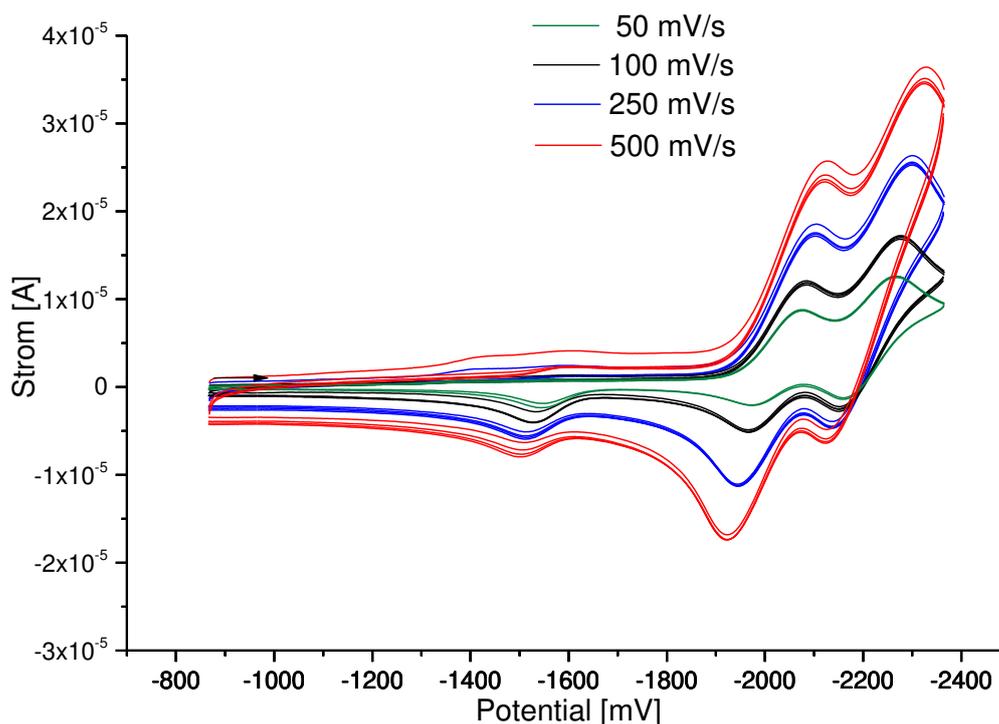
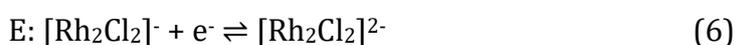
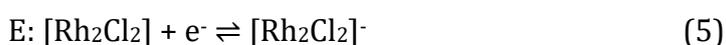
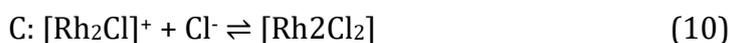
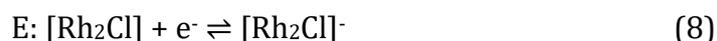
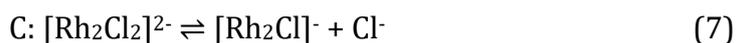


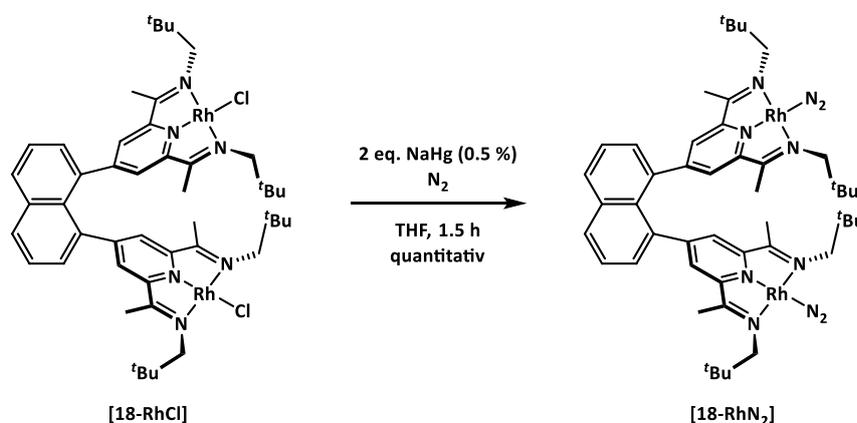
Abbildung 61: Cyclovoltammogramme von Komplex **[18-RhCl]** bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten in THF-Lösung, Arbeitselektrode: Glassy Carbon; Gegenelektrode: Ag/Ag⁺, Leitsalz: Bu₄NPF₆, referenziert gegen Fc/Fc⁺.

Für weitere Untersuchungen wurde das Cyclovoltammogramm von einem Startpotential von -0.70 V bis zu einem Umkehrpotential von -2.10 V aufgenommen. Auch hier ist die dritte Oxidationswelle ($E_{p,a} = -1.55$ V) zu beobachten, wobei der Strom geringer ist als bei Messungen mit Umkehrpotentialen von -2.37 V. Diese Ergebnisse sind ein Hinweis darauf, dass nach der zweiten Reduktion ($E_{p,k} = -2.26$ V, Gleichung 6) eine chemische Reaktion auftritt und es sich um einen EEC₂EC-Mechanismus (Gleichungen 5-9) handelt. Denkbar ist hier die Dissoziation eines Chloridions von der zweifach reduzierten Verbindung **[18-RhCl]²⁻** (Gleichung 7), wobei es sich bei der zweiten chemischen Reaktion um die Reaktion mit einem Chloridion handeln könnte. Hierbei wurde nicht geklärt, ob diese Reaktion mit dem Molekül **[Rh₂Cl]⁺** (Gleichung 10) oder gegebenenfalls mit **[Rh₂Cl]** stattfindet. Dass die Oxidation auch auftritt, wenn nur bis zu einem Umkehrpotential von -2.10 V gemessen wird, liegt vermutlich an der schlechten Separation beider Reduktionswellen.





Aus den erhaltenen Reduktionspotentialen lässt sich erkennen, dass für eine chemische Zweielektronenreduktion von Komplex **[18-RhCl]** starke Reduktionsmittel wie Natriumamalgame, Kaliumgraphit oder Natriumnaphthalid notwendig sind. Da für mononukleare Komplexe eine Reduktion mit Natriumamalgame erfolgreich war^[190], sollte auch Verbindung **[18-RhCl]** hiermit reduziert werden. Unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Tetrahydrofuran-Lösung von Komplex **[18-RhCl]** mit zwei Äquivalenten Natriumamalgame versetzt, wobei zunächst ein Farbwechsel von grün nach braun und nach 30 Minuten nach einem intensiven grün beobachtet wurde. Entstandenes Natriumchlorid konnte durch Filtration über Celite entfernt und die Verbindung **[18-RhN₂]** in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Es handelt sich um einen grünen Feststoff, der im Vergleich zu Komplex **[18-RhCl]** eine bessere Löslichkeit aufweist. In Tetrahydrofuran ist er gut löslich und in aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol und Toluol ist er etwas löslich. In Diethylether ist der Komplex schlecht und in aliphatischen Lösungsmitteln wie *n*-Hexan und *n*-Pentan unlöslich.



Schema 34: Synthese von Komplex **[18-RhN₂]** durch Reduktion von Komplex **[18-RhCl]** mit zwei Äquivalenten Natriumamalgame.

In dem in THF-*d*₈ aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrum wurden scharfe Resonanzen mit chemischen Verschiebungen zwischen ca. 8 ppm und 1 ppm beobachtet, was für die Bildung eines diamagnetischen Produktes spricht. Die Resonanz für die *meta*-Pyridinprotonen ist von 6.90 ppm in Komplex **[18-RhCl]** zu 6.42 ppm in Komplex **[18-RhN₂]** hochfeldverschoben. Auch für die beiden Resonanzen der diastereotopen Methylenprotonen ist eine Hochfeldverschiebung zu 3.84 ppm und 3.51 ppm zu beobachten. Im Gegensatz dazu erfährt die Resonanz der Methyl-Ketimingruppe durch Reduktion eine Tieffeldverschiebung von 1.60 ppm zu 2.14 ppm.

Bei Durchführung der Reduktion (Schema 34) mit 1.9 Äquivalenten Natriumamalgam (substöchiometrisch) wurde ein brauner Feststoff erhalten, der im ¹H-NMR-Spektrum, zusätzlich zu den Signalen des Produktes, breite Resonanzen bei chemischen Verschiebungen von 16.67 ppm, 1.54 ppm, -12.74 ppm und -15.42 ppm aufweist. Dies weist auf das Vorliegen einer paramagnetischen Spezies hin, die im Rahmen dieser Arbeit nicht isoliert und charakterisiert wurde. Es handelt sich hierbei vermutlich um das Produkt einer Eielektronenreduktion. Durch nachfolgende Zugabe von zusätzlichem Reduktionsmittel zu der Reaktionslösung wurde ein Farbumschlag von braun nach grün beobachtet und in dem ¹H-NMR-Spektrum wurden ausschließlich Resonanzen beobachtet, die dem Komplex **[18-RhN₂]** zugeordnet werden konnten.

Der Komplex **[18-RhN₂]** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, wobei zwei Moleküle des Komplexes in der asymmetrischen Einheit enthalten sind. Die beiden Rhodium-Zentren weisen eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie auf (Winkelsumme: 359.3°). Alternativ kann die Geometrie als quadratische Pyramide beschrieben werden. In diesem Fall nähme das jeweils andere Rhodiumatom die apikale Position ein. Im Unterschied zu den bisher beschriebenen Strukturen von Rhodium-Komplexen mit Ligand **18** liegen beide PDI-Einheiten coplanar zueinander, wodurch ein im Vergleich zur Ausgangsverbindung kurzer Rhodium-Rhodium-Abstand von 2.9883(9) Å erhalten wird. Der Abstand der Flächenschwerpunkte der Pyridinringe ist mit 3.08 Å etwas kleiner als der Abstand zweier Graphitschichten (3.35 Å). Die Coplanarität der PDI-Einheiten ist zum einen begründet durch die sehr kleinen Torsionswinkel C5a-C1-C10-C8 mit 0.15° und C5b-C8-C10-C1 mit 2.06° und zum anderen durch die Winkel C4a-C5a-C1-C10 mit 92.88° und C6b-C5b-C8-C10 und 93.83°. Die Ebene der

Naphthylgruppe steht also annähernd senkrecht auf der Ebene der Pyridinringe, die ekliptisch angeordnet sind (Abbildung 62, rechts).

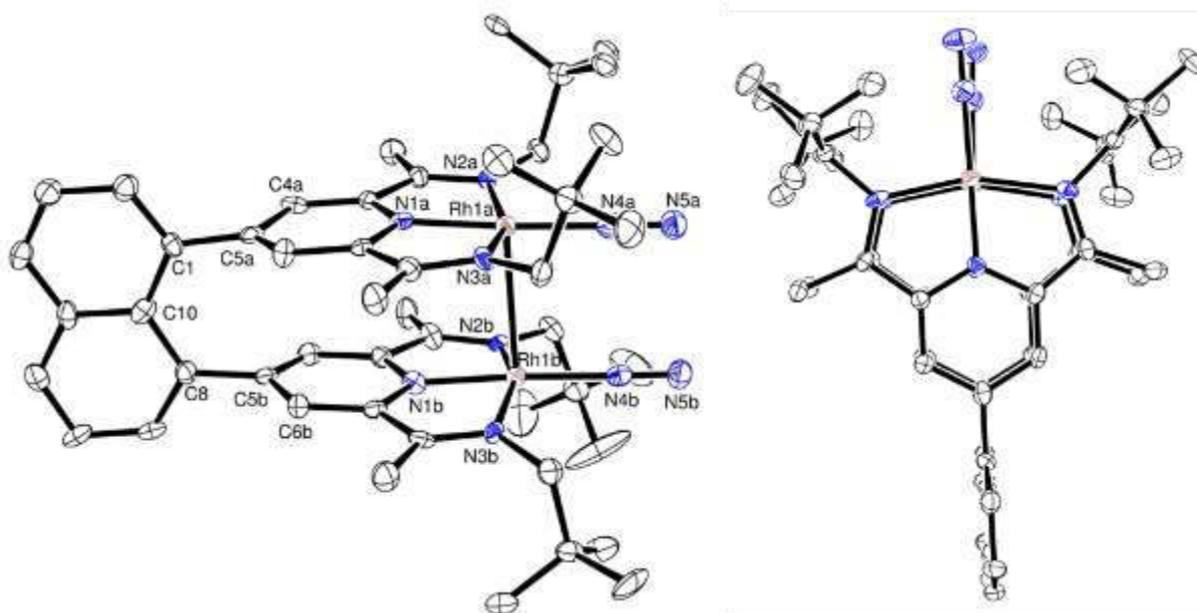


Abbildung 62: Ortep Darstellung der Verbindung **[18-RhN₂]**: Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Bei dem Vergleich der Imin-CN-Doppelbindungen von Komplex **[18-RhCl]** und **[18-RhN₂]** fällt eine leichte, jedoch nicht signifikante, Verlängerung von durchschnittlich 1.320 Å zu 1.348 Å auf. Die C_{imin}-C_{Pyridin}-Bindung hingegen sind mit 1.439 Å etwas kürzer als in Komplex **[18-RhCl]** (1.464 Å). Diese Verlängerung der Imin-CN-Doppelbindung wurde bereits für den paramagnetischen Komplex [Dipp-Rh(THF)] beschrieben.^[191] Für die Verbindungen $[\mu\text{-N}_2\text{-(Rh-PDI)}_2]$ und $[\text{RhN}_2\text{-PDI}]$ wurden CN-Bindungslängen zwischen 1.335(3) Å und 1.338(2) Å beobachtet, die im Vergleich zu Komplex **[18-RhN₂]** etwas kürzer sind.^[190] Die Bindung N4a-N5a ist mit 1.117(8) Å etwas kürzer als in Komplex $[\mu\text{-N}_2\text{-(Rh-PDI)}_2]$ (1.129(7) Å) und um 0.03 Å länger als in Verbindung $[\text{RhN}_2\text{-PDI}]$ (1.087(3) Å) (vgl. Abbildung 59).

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel unterschiedlicher Rhodium-Komplexe. Angegeben sind die jeweiligen Daten der PDI-Einheiten a / b.

Bindungs- längen [Å]	[18-RhCl]	[18-RhN₂]	Bindungswinkel [°]	[18-RhN₂]
Rh1-N4	-	1.935(7) / 1.921(6)	N1a-Rh1a-N4a	176.4(2)
Rh1-N1	1.890(3) / 1.892(3)	1.907(6) / 1.906(6)	N2a-Rh1a-N3a	157.3(2)
Rh1-N2	2.022(3) / 2.020(3)	2.029(6) / 2.032(6)	Rh1a-N4a-N5a	178.1(6)
Rh1-N3	2.032(3) / 2.024(3)	2.033(6) / 2.032(6)	N4a-Rh1a-N3a	99.2(2)
N4-N5	-	1.117(8) / 1.119(8)	N4a-Rh1a-N2a	101.4(2)
N _{Imin} -C _{Imin}	1.319(5) / 1.319(5)	1.347(8) / 1.340(9)		
	1.325(5) / 1.315(5)	1.353(9) / 1.353(9)		
C _{Imin} -C _{Pyridin}	1.460(5) / 1.462(5)	1.433(9) / 1.434(9)		
	1.463(5) / 1.469(5)	1.440(9) / 1.449(10)		
Rh---Rh- Abstand	5.385	2.988		

Im Unterschied zu den Komplexen $[\mu\text{-N}_2\text{-(Rh-PDI)}_2]$ und $[\text{RhN}_2\text{-PDI}]$ ist Verbindung **[18-RhN₂]** nicht para- sondern diamagnetisch.^[190] Für die paramagnetische Verbindung $[\mu\text{-N}_2\text{-(Rh-PDI)}_2]$ konnte durch Suszeptibilitätsmessungen im Festkörper auf eine partielle antiferromagnetische Kopplung geschlossen werden.^[192] Auch 2010 wurde von BERRY *et al.*^[193] ein Ruthenium-PDI-Komplex beschrieben, der in Lösung paramagnetisch ist und im Festkörper durch π -stacking diamagnetische Eigenschaften aufweist.

Formal handelt es sich bei Komplex **[18-RhN₂]** um eine diradikalische Verbindung mit zwei Rh(0)-Zentralatomen. Jedoch wurde bereits beschrieben, dass es sich bei ähnlichen Rhodium-PDI-Komplexen um Rhodium-Zentren mit einer d⁸-Elektronenkonfiguration und einem einfach reduzierten PDI-Liganden handelt. Das Radikal ist hierbei in einem π^* -Orbital des Liganden mit etwas Zumischung des d_{xz}-Orbitals delokalisiert.^[192,194] Auch anhand der von Verbindung **[18-RhN₂]** erhaltenen Spindichte wird deutlich, dass die Radikale auf beiden PDI-Einheiten delokalisiert sind, sodass die beiden Rhodium-Zentren in einer d⁸-Elektronenkonfiguration vorliegen. Eine Erklärung für die diamagnetischen Eigenschaften von Verbindung **[18-RhN₂]** ist die coplanare Anordnung zweier PDI-Einheiten. Hierdurch kann in Lösung eine antiferromagnetische Kopplung der Radikale beider PDI-Einheiten ermöglicht werden. Für Komplex **[18-RhN₂]** wurde mittels DFT-Rechnung ein *closed-shell* Singulett Grundzu-

stand ermittelt (Abbildung 63, rechts), was die experimentell beobachteten diamagnetischen Eigenschaften erklärt.

Da bekannt ist, dass die elektronische Struktur von PDI-Liganden Einfluss auf die CN-Doppelbindungslänge und die C_{Imin}-C_{Pyridin} Kohlenstoffbindung hat, wurde eine Geometrieoptimierung der unterschiedlichen Zustände von Komplex **[18-RhN₂]** durchgeführt. Hierbei wurden sowohl der Singulett- und Triplett-Zustand (+14 kcal/mol) untersucht als auch der Zustand in dem die Spindichte auf einer PDI-Einheit lokalisiert (+13 kcal/mol) ist. Die CN-Bindungsängen dieser Zustände liegen zwischen 1.353 Å und 1.344 Å, wobei keine signifikanten Unterschiede zwischen den drei Zuständen beobachtet werden konnten.

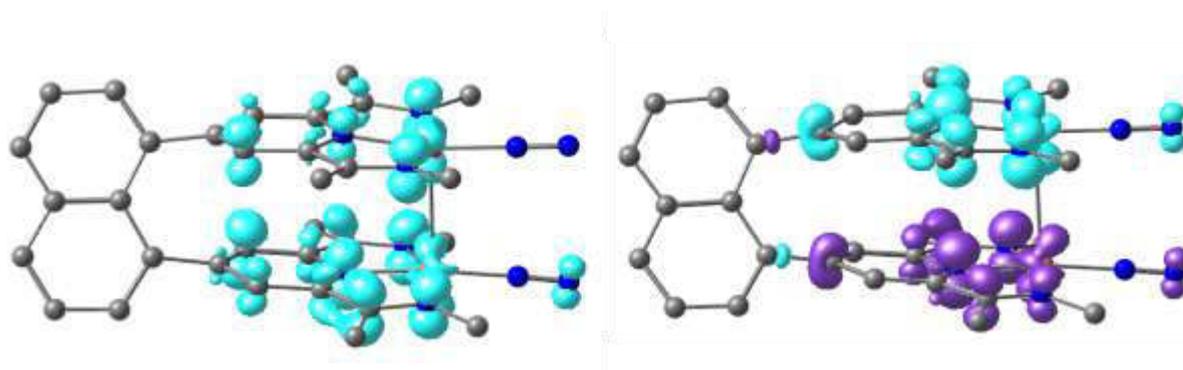
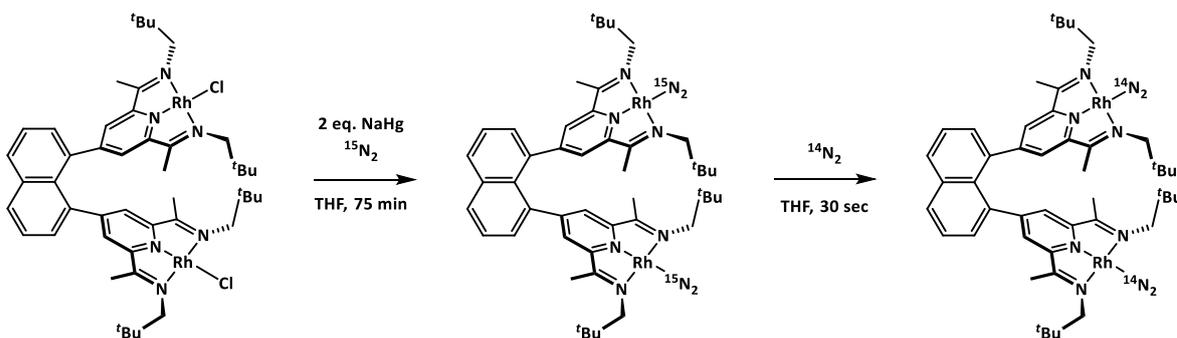


Abbildung 63: Spindichte von Komplex **[18-RhN₂]**. Triplett-Zustand S=1 (links) und Singulett-Zustand S=0 (rechts), *constrained* DTF, alpha-Spin (türkis), beta-Spin (violett) *

Die Untersuchung zur Stabilität des Stickstoff-Komplexes in Lösung sollte anhand des isoto­penmarkierten Komplexes **[18-Rh¹⁵N₂]** durchgeführt werden. Durch Reduktion des Komplexes **[18-RhCl]** unter ¹⁵N₂-Atmosphäre in Tetrahydrofuran wurde eine grüne Lösung der isoto­penmarkierten Verbindung **[18-Rh¹⁵N₂]** erhalten (vgl. Schema 35). Von der erhaltenen Lösung wurde ein IR-Spektrum aufgenommen. Dazu wurde die Lösung mit einer gasdichten Spritze in eine IR-Küvette überführt. Die beobachteten Banden bei 2046 cm⁻¹ und 2014 cm⁻¹ konnten den ¹⁵N¹⁵N-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Im Anschluss daran wurde die Reaktionslösung für ca. 30 Sekunden mit ¹⁴N₂ begast und erneut ein IR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 64). Die Banden bei 2046 cm⁻¹ und 2014 cm⁻¹ waren verschwunden und neue Banden bei 2112 cm⁻¹ und 2080 cm⁻¹ wurden beobachtet, die den ¹⁴N¹⁴N-Valenzschwingungen entsprechen. Dies deutet auf einen schnellen Austausch der N₂-Liganden in Lösung hin.

* DFT: Funktional: PBE-D3BJ, Basissatz def2-TZVP (Rhodium: ECP-28-MWB), def2-SVP (alle anderen Atome)



Schema 35: Synthese von Komplex **[18-¹⁵RhN₂]** und anschließender Austausch des ¹⁵N₂-Liganden unter ¹⁴N₂-Atmosphäre.

Die Schwingungsbande der ¹⁵N-markierten Verbindung lässt sich auf Basis des harmonischen Oszillators mithilfe von Gleichung 11 und der für Verbindung **[18-Rh¹⁴N₂]** erhaltenen Schwingungsbande berechnen. Hieraus lässt sich eine Schwingungsbande $\nu_{15N_2} = 2041 \text{ cm}^{-1}$ ermitteln, die in guter Übereinstimmung mit der experimentell beobachteten Schwingung bei 2046 cm^{-1} ist. Aus den beobachteten Valenzschwingungen kann auf eine nur leichte Aktivierung der NN-Dreifachbindung geschlossen werden.

$$\nu_{15N_2} = \nu_{14N_2} \sqrt{\frac{\mu_{14N_2}}{\mu_{15N_2}}} = 2112 \text{ cm}^{-1} \cdot \sqrt{\frac{28.0061}{30.0002}} = 2041 \text{ cm}^{-1} \quad (11)$$

Mittels DFT-Rechnung wurden von BURGER* für Komplex **[18-RhN₂]** zwei Schwingungsbanden für die symmetrische $\nu_{\text{sym}} = 2104 \text{ cm}^{-1}$ und asymmetrische Valenzschwingung $\nu_{\text{asym}} = 2079 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Diese Daten sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Banden für die nun die Zuordnung $\nu_{\text{sym}} = 2112 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{asym}} = 2080 \text{ cm}^{-1}$ getroffen werden kann.

* DFT: Funktional: PBE-D3BJ, Basissatz def2-TZVP (Rhodium: ECP-28-MWB), def2-SVP (alle anderen Atome)

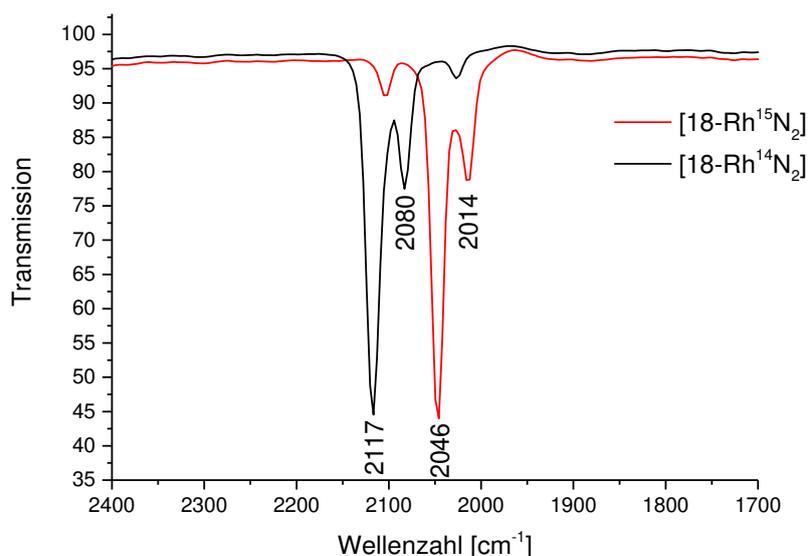


Abbildung 64: IR-Spektrum des Komplexes [18-Rh¹⁴N₂] (schwarz) und des isotopenmarkierten Komplexes [18-Rh¹⁵N₂] (rot).

Um die Abspaltung der Stickstoff-Liganden von Komplex [18-RhN₂] im Festkörper zu untersuchen, wurde die Stabilität im Vakuum untersucht. Hierzu wurde die Verbindung [18-RhN₂] im Vakuum getrocknet, wodurch die analysenreine Substanz erhalten wurde. Es lässt sich sagen, dass dieser Komplex im Vakuum im Festkörper bei Raumtemperatur keinem Stickstoffverlust unterliegt. Im Folgenden wurde die feste Probe für eine längere Zeit (5.5 Stunden) unter Hochvakuum getrocknet, wodurch eine leichte Veränderung der Elementzusammensetzung beobachtet wurde (von 13.99 % Stickstoff zu 13.64 % Stickstoff).

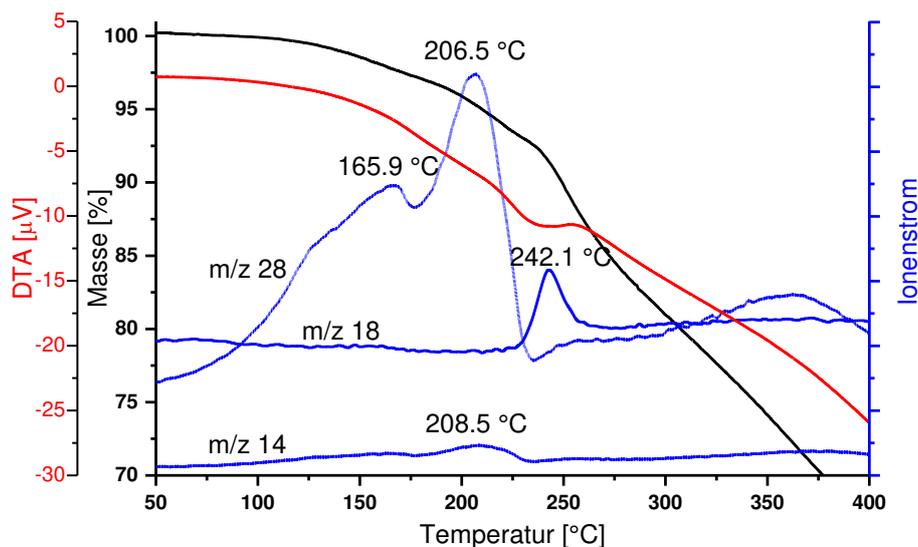


Abbildung 65: TG/DTA-MS von Verbindung **[18-RhN₂]** zwischen 50 und 400 °C.

Um die Abspaltung des Stickstoffliganden von Verbindung **[18-RhN₂]** genauer zu untersuchen, wurde diese thermoanalytisch vermessen. In Abbildung 65 sind die Ergebnisse der Thermogravimetrie (TG) und Differenzthermoanalyse (DTA) dargestellt. Zusätzlich wurden flüchtige Abspaltungsprodukte massenspektrometrisch untersucht.

Im Temperaturbereich zwischen 95 °C und 220 °C tritt ein Masseverlust von 6.17 % auf, was gut mit der Abspaltung von zwei Molekülen N₂, mit einem berechneten Masseverlust von 5.67 %, übereinstimmt. Die Abspaltung von Stickstoff wird von den aufgenommenen Massenspektren bestätigt, für die im selben Temperaturbereich ein Signal für N₂⁺ (m/z = 28) mit zwei Maxima bei 165.9 °C und 206.5 °C beobachtet wird. Außerdem wurde ein Signal für N₂²⁺ (m/z = 14) beobachtet. Das Signal mit einem Maximum bei 242.1 °C entspricht einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von m/z = 18, was jedoch nicht zugeordnet werden konnte.

Abschließend lässt sich sagen, dass die Abspaltung des Stickstoff-Liganden im Festkörper deutlich schlechter geht als der Ligandenaustausch von ¹⁵N₂ und ¹⁴N₂ in Lösung. Die Stabilität des Komplexes **[18-RhN₂]** im Vakuum ist ein Hinweis darauf, dass ein dissoziativer Ligandenaustausch unwahrscheinlich ist. Es sind jedoch weitere experimentelle Untersuchungen notwendig um hierüber eine genaue Aussage treffen zu können. DFT-Rechnungen von BURGER* haben gezeigt, dass die Abspaltung eines N₂-Moleküls von Komplex **[18-RhN₂]** thermodynamisch ungünstig ist. Abhängig von

* DFT: Basissatz def2-TZVP (Rhodium: ECP-28-MWB).

dem verwendeten Funktional wurden für eine Temperatur von 198 K Energien zwischen $\Delta G = 16.5$ kcal/mol (PW6B95) und $\Delta G = 24$ kcal/mol (PBE) erhalten, was ebenfalls ein Hinweis auf einen dissoziativen Mechanismus sein kann. Für eine genauere Aussage über den Mechanismus ist die Barriere für den Ligandenaustausch von Interesse.

7.4.1 Reaktivität des Komplexes [18-RhN₂] gegenüber Gasen

In der heterogen katalysierten industriellen Darstellung von Methanol wird Synthesegas, also eine Mischung aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff, verwendet.^[195] Auch in der homogenen Katalyse ist die Umsetzung von Synthesegas zu Methanol von Interesse. Es wird hier zwischen zwei unterschiedlichen Reaktionswegen unterschieden. Eine Möglichkeit ist die migratorische Insertion von CO in eine Metall-Hydridbindung unter Bildung von Formyl-Komplexen. Eine weitere Möglichkeit ist die Hydrierung metallgebundener Carbonyl-Liganden. Eine Vielzahl an Beispielen für beide Reaktionen wurde in einem Übersichtsartikel zusammengefasst.^[195]

Für Rhodium und Iridium sind unterschiedliche CO-Komplexe mit terdentaten Pincer-Liganden bekannt (Abbildung 66). Von CHAPLIN *et al.* wurden die kationischen Rhodium-Komplexe [PNP-Rh-CO]⁺ und [NNN-Rh-CO]⁺ mit IR-spektroskopisch beobachteten CO-Schwingungsbanden von 1998 cm⁻¹ und 2019 cm⁻¹ beschrieben.^[196] Für PDI-Komplexe sind sowohl der kationische Komplex [PDI-Ir-CO]⁺, als auch die neutrale Verbindung [PDI-Ir-CO] bekannt.^[150]

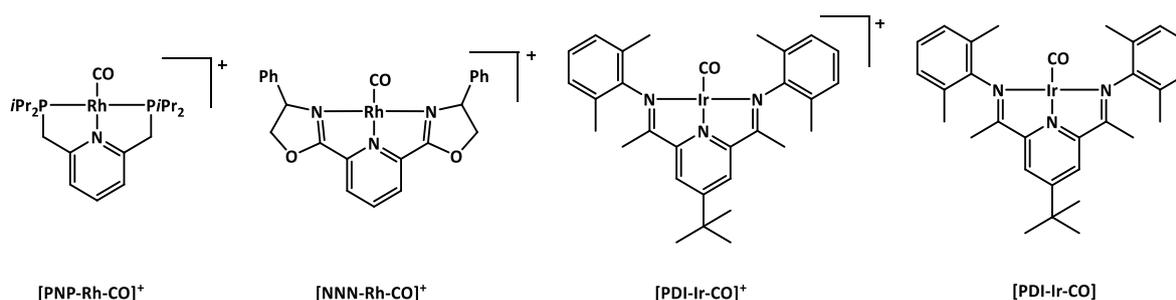
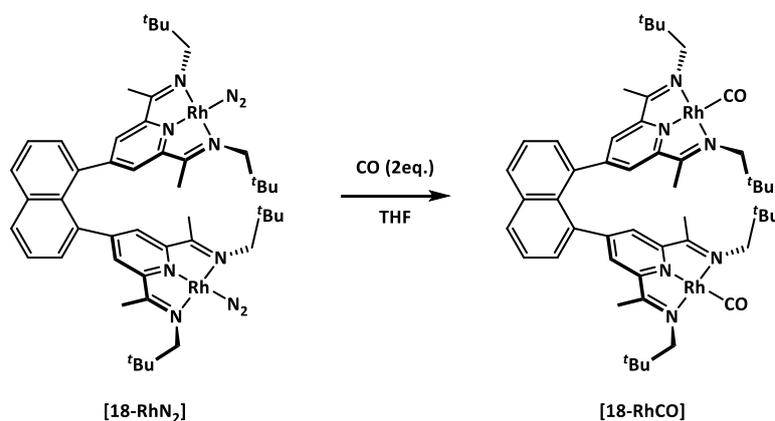


Abbildung 66: Bekannte Iridium- und Rhodium-CO-Komplexe von CHAPLIN ([PNP-Rh-CO][BAR^F₄]⁺ und [NNN-Rh-CO][BAR^F₄]⁺)^[196] und Angersbach-Bludau ([PDI-Ir-CO][BPh₄]⁺ und [PDI-Ir-CO]).^[150]

Durch die Umsetzung des isotopenmarkierten Komplexes [18-Rh¹⁵N₂] mit ¹⁴N₂ wurde bereits gezeigt, dass der Stickstoff-Ligand des Komplexes [18-RhN₂] in Lösung leicht ausgetauscht werden kann. Im Folgenden sollte die Reaktivität des Komplexes gegenüber Kohlenmonoxid untersucht werden. Hierzu wurde Komplex [18-RhN₂] mit einem Überschuss Kohlenmonoxid in Tetrahydrofuran-*d*₈ in einem NMR-Rohr umgesetzt, wo-

bei einer Farbveränderung von grün nach rotbraun beobachtet wurde. In dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurden Resonanzen beobachtet, die dem freien Liganden **18** zugeordnet werden konnten, was auf die Zersetzung des Komplexes hinweist. Im IR-Spektrum wurden im Bereich der CO-Streckschwingungen Banden bei 2032 cm^{-1} , 1982 cm^{-1} , 1852 cm^{-1} , 1822 cm^{-1} und 1773 cm^{-1} beobachtet. Diese Vielzahl an Banden ist ein Hinweis auf die Bildung eines Rhodium-Carbonylclusters, wobei die Banden nicht mit denen des Rhodium-Clusters $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ (2107 cm^{-1} , 2075 cm^{-1} , 2069 cm^{-1} , 2045 cm^{-1} , 2042 cm^{-1} , 2035 cm^{-1} , 1920 cm^{-1} , 1880 cm^{-1}) übereinstimmen.^[197]



Schema 36: Umsetzung von Komplex **[18-RhN₂]** mit zwei Äquivalenten Kohlenmonoxid.

Da bereits für mononukleare Rhodium-PDI-Komplexe bekannt ist, dass die Umsetzung mit einem Überschuss Kohlenmonoxid zur Zersetzung des Komplexes unter Bildung des freien Liganden führt^[191], wurde die Reaktion analog mit zwei Äquivalenten CO durchgeführt. Dabei hat eine leichte Farbveränderung von grün nach grün-türkis stattgefunden. In dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurden breite Resonanzen bei chemischen Verschiebungen von 7.57 ppm , 6.53 ppm und 3.82 ppm sowie ein scharfes Singulett bei 1.06 ppm beobachtet, was ein Hinweis auf eine paramagnetische Verbindung sein kann. Das Produkt besitzt im ESR-Spektrum in Toluol bei -173 °C ein Signal mit einem g-Wert von $g = 1.998$, ist jedoch bei Raumtemperatur ESR inaktiv (Abbildung 67).

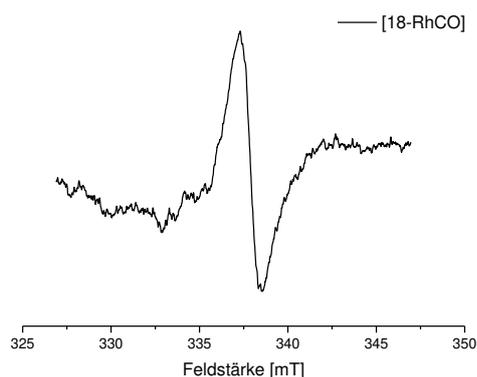


Abbildung 67: ESR-Spektrum von Komplex **[18-RhCO]** in Toluol bei 100 K.

In dem IR-Spektrum von Komplex **[18-RhCO]** im Festkörper ist eine vollständige Umsetzung der Verbindung **[18-RhN₂]** daran zu erkennen, dass keine ν_{N_2} -Valenzschwingungen bei 2117 cm^{-1} und 2083 cm^{-1} mehr zu beobachten sind. Stattdessen sind in dem für Carbonylschwingungen charakteristischen Bereich zwei Schwingungsbanden bei 1940 cm^{-1} und 1904 cm^{-1} zu beobachten. Bei unvollständiger Umsetzung **[18-RhN₂]** mit Kohlenmonoxid liegen die beiden ν_{N_2} -Schwingungen des Eduktes sowie die beiden Carbonylschwingungen vor (vgl. Abbildung 68).

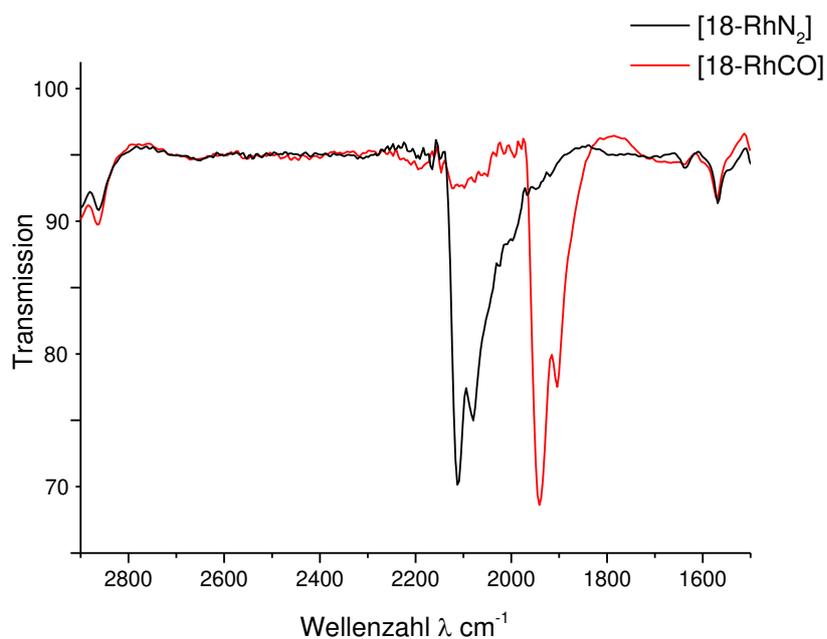


Abbildung 68: IR-Spektren von Komplex **[18-RhN₂]** und Komplex **[18-RhCO]**.

Anhand der erhaltenen Festkörperstruktur wird deutlich, dass es sich um den erwarteten Komplex **[18-RhCO]** handelt (Abbildung 69). Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, wobei die asymmetrische Einheit zwei Komplexmoleküle enthält. Die PDI-Einheiten sind wie schon in Komplex **[18-RhN₂]** coplanar, was zu einem kurzen Rhodium-Rhodium von 2.9905(6) Å Abstand führt.

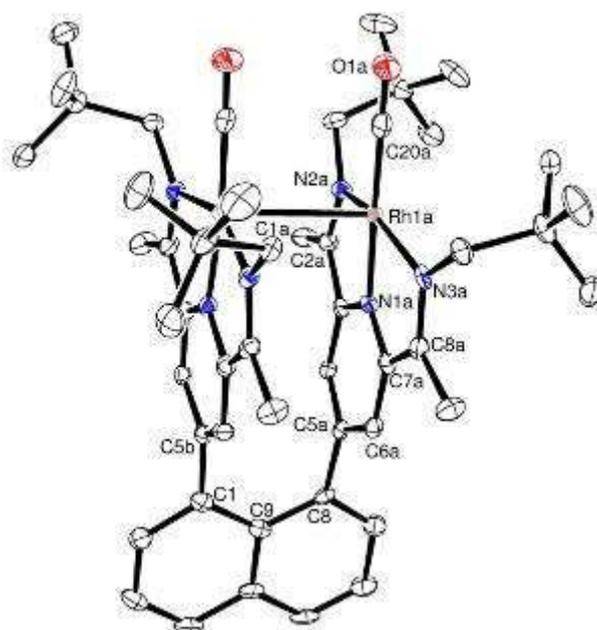


Abbildung 69: Ortep Darstellung der Verbindung **[18-RhCO]**: Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome und das zweite Molekül der asymmetrischen Einheit nicht abgebildet.

Zur Aufklärung des Zusammenhanges zwischen den unterschiedlichen ¹H-NMR-spektroskopischen Eigenschaften und der elektronischen Struktur der Komplexe **[18-RhN₂]** und **[18-RhCO]** werden nachfolgend relevante Bindungslängen beider Komplexe miteinander verglichen. Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt, können die CN-Doppelbindung und die C_{Imin}-C_{Pyridin}-Bindung einen Hinweis darauf geben, ob der Ligand in der neutralen oder anionischen Form vorliegt. Bei Betrachtung der gemittelten CN-Bindungslängen (**[18-RhN₂]**: 1.348 Å; **[18-RhCO]**: 1.333 Å) und des C_{Imin}-C_{Pyridin}-Bindungsabstands (**[18-RhN₂]**: 1.439 Å; **[18-RhCO]**: 1.444 Å) fallen nur marginale Unterschiede auf, sodass die Festkörperstrukturen eine vergleichbare elektronische Struktur liefern. Das heißt, dass im Komplex **[18-RhCO]** die Rhodiumzentren eine d⁸-Elektronenkonfiguration aufweisen und die PDI-Einheiten in ihrer monoanionischen Form vorliegen.

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Komplex **[18-RhCO]**.

Bindungslängen [Å]	[18-RhCO]	Bindungswinkel [°]	[18-RhCO]
Rh1a-C20a	1.851(5)	N1a-Rh1a-C20a	178.58(18)
Rh1a-N1a	1.942(4)	N2a-Rh1a-N3a	154.64(14)
Rh1a-N2a	2.054(4)	N1a-Rh1a-N2a	77.92(14)
Rh1a-N3a	2.039(4)	N1a-Rh1a-N3a	78.67(15)
C20a-O1a	1.155(6)	N2a-Rh1a-C120a	102.22(18)
N2a-C2a	1.327(6)	N3a-Rh1a-C20a	100.94(18)
N3a-C8a	1.348(6)	C5a-C8-C9-C1	0.18
C7a-C8a	1.436(6)	C5b-C1-C9-C8	1.00
Rh---Rh-Abstand	2.9905(6)		

Im Vergleich zu dem bereits beschriebenen paramagnetischen mononuklearen Komplex **[PDI-Ir-CO]** (vgl. Abbildung 66) unterscheidet sich die CO-Bindungslänge (**[18-RhCO]**: 1.155(6) Å; **[PDI-Ir-CO]**: 1.1614(32) Å) und der Metall-Kohlenstoff-Abstand (Rh-CO: 1.851(5) Å und Ir-C: 1.8351(26) Å) nicht wesentlich.

Um weitere Informationen über die Bildung von Komplex **[18-RhCO]** zu erhalten, wurde die Umsetzung von Komplex **[18-RhN₂]** mit zwei Äquivalenten CO ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Hierzu wurde eine Lösung von Komplex **[18-RhN₂]** in THF-*d*₈ in einem NMR-Rohr mit Teflon-Spindelventil mit zwei Äquivalenten Kohlenmonoxid versetzt, wobei die benötigte Gasmenge über ein Standardvolumen abgemessen wurde. In Abbildung 70 sind ¹H-NMR-Spektren des Eduktes und Spektren nach 1.5 Stunden, 5 Stunden und 6.5 Stunden abgebildet. Nach 1.5 Stunden wird im ¹H-NMR-Spektrum eine Verschiebung der Dubletts der Methylenprotonen von 3.84 ppm und 3.51 ppm nach 3.88 ppm und 3.68 ppm beobachtet, was auf die Bildung einer neuen Spezies hindeutet. Die Signale des Eduktes sind nahezu vollständig verschwunden. Nach weiteren 3.5 Stunden ist zu beobachten, dass die Signale der neu gebildeten Verbindung an Intensität verlieren. Nach einer gesamten Reaktionszeit von 6 Stunden sind bis auf das Singulett bei 1.06 ppm für die *tert*-Butylprotonen, die Signale vollkommen verschwunden. Es sind nur noch drei breite Signale mit chemischen Verschiebungen von 7.57 ppm, 6.53 ppm und 3.82 ppm zu beobachten, die sich in einem Temperaturbereich zwischen 214 K und 333 K nicht verändern. Dies spricht für die Bildung eines paramag-

netischen Produktes. Es konnte nicht geklärt werden, um welche Verbindung es sich bei dem gebildeten Zwischenprodukt (1.5 Stunden) handelt.

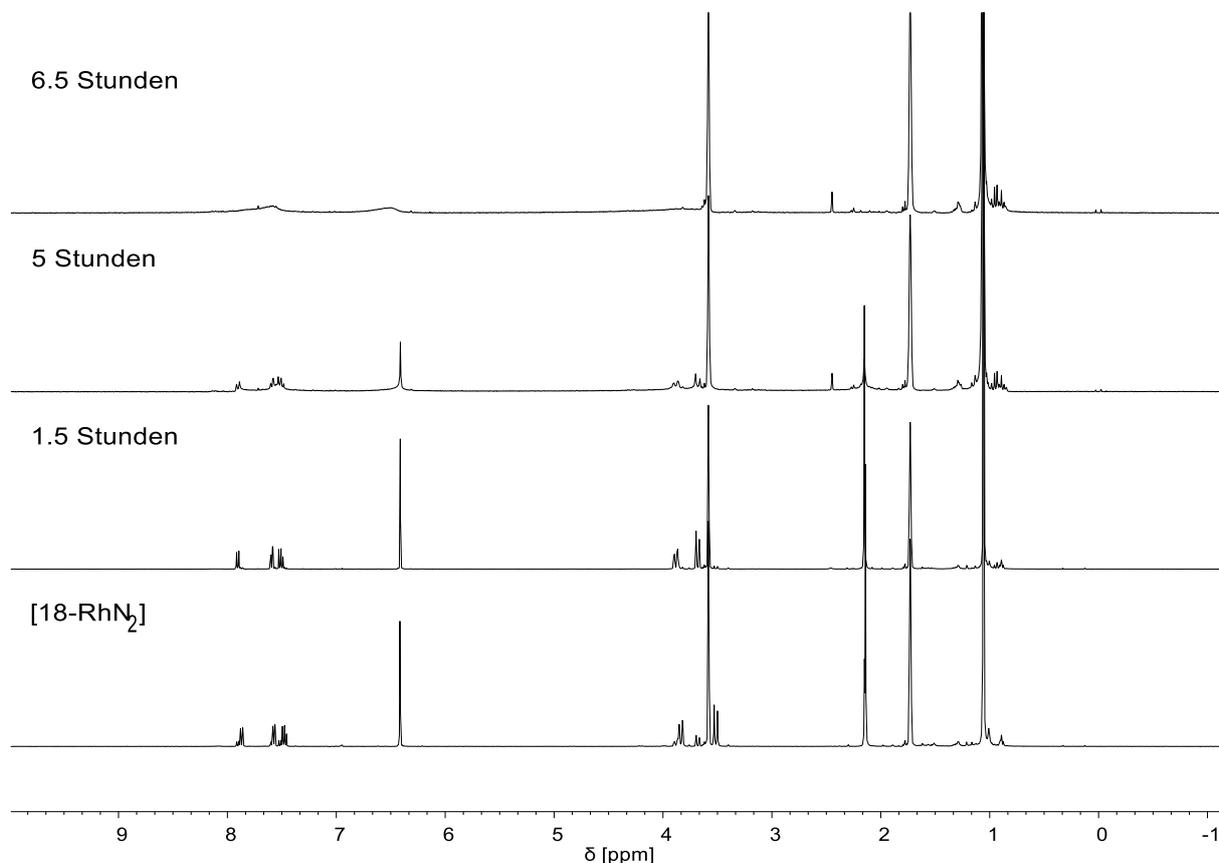


Abbildung 70: ¹H-NMR Spektrum; Reaktionsverfolgung der Umsetzung des Stickstoff-Komplexes [18-RhN₂] mit zwei äquivalenten CO. Unmittelbar nach dem Auftauen, 1.5 Stunden nach dem Auftauen, 5 Stunden nach dem Auftauen, 6.5 Stunden nach dem Auftauen (von unten nach oben).

Das nach 1.5 Stunden Reaktionszeit beobachtete Zwischenprodukt (Abbildung 70) konnte auch bei unvollständiger Umsetzung von Komplex [18-RhN₂] mit Kohlenmonoxid beobachtet werden. Jedoch handelt es sich hierbei um überlagerte Resonanzen des Zwischenproduktes und des Komplexes [18-RhN₂] (Abbildung 71). Verdeutlicht wird dies insbesondere durch die Resonanzen der Naphthalineinheit bei chemischen Verschiebungen zwischen 7.96 ppm und 7.44 ppm und den beiden Dubletts für die Methylenprotonen mit chemischen Verschiebungen von 3.84 ppm und 3.51 ppm für [18-RhN₂] sowie 3.88 ppm und 3.68 ppm für das Zwischenprodukt. Am deutlichsten wird dies jedoch an dem Singulett des Eduktes für die Methyl-Ketimingruppen bei 2.14 ppm und 2.15 ppm des Zwischenproduktes, welche bei der unvollständigen Umsetzung beide im ¹H-NMR-Spektrum zu beobachten sind. Auch nach Reaktionszeiten von 17 Stunden fand keine weitere Reaktion statt.

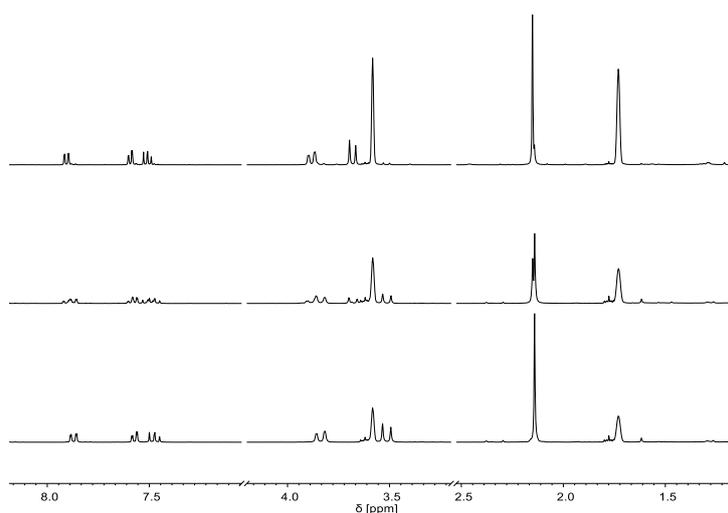
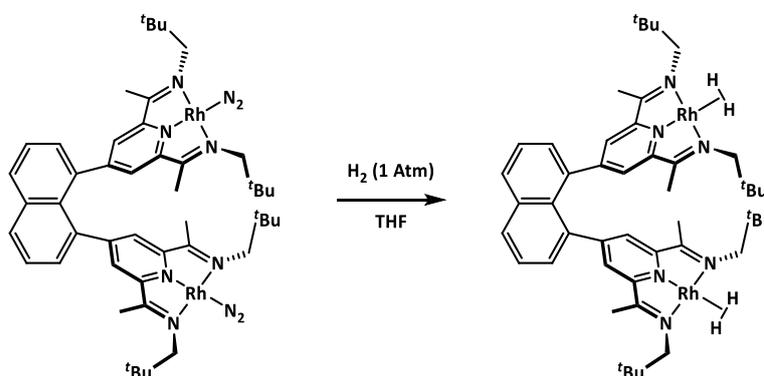


Abbildung 71: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren von Komplex **[18-RhN₂]** (unten), der substöchiometrischen Umsetzung von **[18-RhN₂]** mit CO (Mitte) und dem Zwischenprodukt der Umsetzung von **[18-RhN₂]** mit CO (oben).

Um die Reaktivität von Komplex **[18-RhN₂]** gegenüber Wasserstoff zu untersuchen, wurde eine Lösung in THF-*d*₈ entgast und mit einem Überschuss Diwasserstoff versetzt. In dem ^1H -NMR-Spektrum ist die Bildung einer neuen Verbindung zu beobachten, jedoch wurde keine vollständige Umsetzung erreicht. Erst nach Entgasen der Lösung und erneuter Zugabe von einer Atmosphäre Wasserstoff konnte die vollständige Umsetzung des Komplexes **[18-RhN₂]** beobachtet werden. Das Entgasen und erneute Versetzen der Reaktionslösung mit Wasserstoff war für eine vollständige Umsetzung des Produktes notwendig und deutet darauf hin, dass die Koordination des Distickstoffs gegenüber Diwasserstoff bevorzugt ist.



Schema 37: Umsetzung des Komplexes **[18-RhN₂]** mit einem Überschuss an H₂.

In dem ^1H -NMR-Spektrum des grünen Produktes wurden scharfe Resonanzen bei chemischen Verschiebungen zwischen 8.00 ppm und -4 ppm beobachtet, was für das

Vorliegen einer diamagnetischen Verbindung spricht. Die Resonanz, die den *meta*-Protonen des Pyridinringes zugeordnet wurde, erfährt gegenüber den entsprechenden Resonanzen des Komplexes **[18-RhN₂]** eine leichte Tieffeldverschiebung von 6.42 ppm zu 6.49 ppm. Die beiden Dubletts der Methylenprotonen hingegen erfahren eine Hochfeldverschiebung von 3.84 ppm und 3.51 ppm nach 3.77 ppm und 3.28 ppm. Auch das Singulett der *tert*-Butylgruppe ist mit einer chemischen Verschiebung von 1.00 ppm leicht hochfeldverschoben. Von besonderem Interesse ist jedoch das breite Singulett bei einer chemischen Verschiebung von -3.78 ppm mit einem Integral für vier Protonen. Diese Resonanz konnte den Protonen des Diwasserstoff-Liganden zugeordnet werden, wobei auffällig war, dass keine $^1J_{\text{H-Rh}}$ -Kopplung zu den Rhodiumatomen zu beobachten war. Für diese Protonen wurde bei Raumtemperatur wie erwartet kein HD-Austausch mit dem verwendeten Lösungsmittel THF-*d*₈ beobachtet.

Da Komplex **[18-RhH₂]** unter H₂-Atmosphäre stabil ist wurden die ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen unter H₂-Atmosphäre durchgeführt. Um die Stabilität des Komplexes **[18-RhH₂]** gegenüber Ligandenverlust zu untersuchen, wurde das Lösungsmittel der NMR-Probe im Vakuum entfernt und anschließend entgastes THF-*d*₈ aufkondensiert. Hierbei wurde eine teilweise Zersetzung der Verbindung **[18-RhH₂]** beobachtet, wobei das Hydridsignal bei -3.78 ppm noch zu beobachten war. Es konnte nicht abschließend geklärt werden, ob Komplex **[18-RhH₂]** nur unter H₂-Atmosphäre stabil ist. Um dies zu untersuchen müsste Verbindung **[18-RhH₂]** unter Vakuum oder Argonatmosphäre charakterisiert werden.

Um die Reaktion von Komplex **[18-RhN₂]** mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid genauer zu untersuchen, wurde von BURGER mittels DFT* das in Abbildung 72 dargestellte Energiediagramm berechnet. Hieraus wird deutlich, dass die Umsetzung von Verbindung **[18-RhN₂]** mit Diwasserstoff endotherm ist, wobei für jede Ligandensubstitution eine Reaktionsenergie von +8 kcal/mol notwendig ist. Um für diese Gleichgewichtsreaktion eine vollständige Umsetzung zu **[18-RhH₂]** zu erreichen, muss also ein Überschuss an Wasserstoff vorliegen. Dies kann durch mehrfache Umsetzung mit Wasserstoff, sowie Entfernen restlichen Stickstoffs aus dem Gleichgewicht erreicht werden (vgl. oben). Für die Rotation des H₂-Liganden um die Rh-H₂-Achse wurde eine sehr kleine Barriere von 8 kcal/mol berechnet. Im Unterschied dazu entsteht bei der Umsetzung von Verbindung

* DFT: Funktional: PBE-D3BJ, Basissatz def2-TZVP (Rhodium: ECP-28-MWB), def2-SVP (alle anderen Atome)

[18-RhN₂] mit Kohlenmonoxid der Carbonyl-Komplex **[18-RhCO]**, der um 48 kcal/mol begünstigt ist.

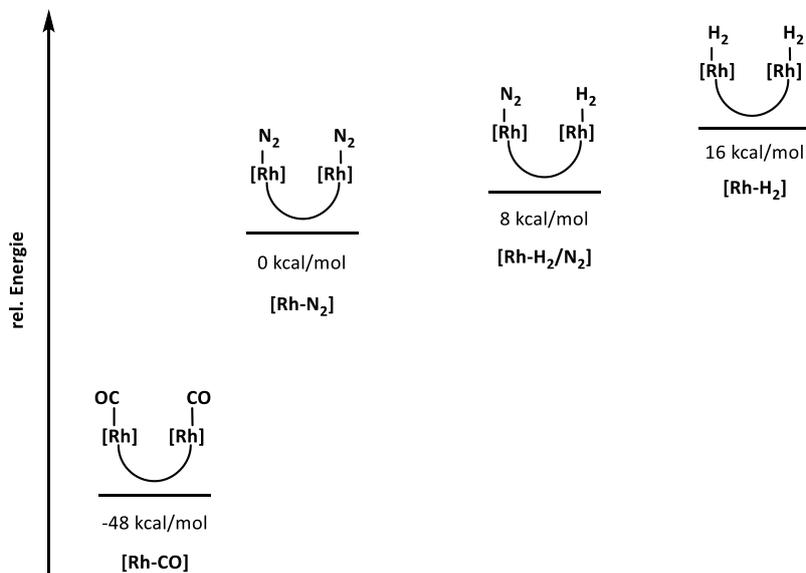


Abbildung 72: Energiediagramm für die Umsetzung von **[18-RhN₂]** mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid.

Um die Resonanz bei -3.78 ppm genauer zu untersuchen, wurden temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren über einen Temperaturbereich von 20 °C bis -80 °C aufgenommen (vgl. Abbildung 73). Von besonderem Interesse war hier unter anderem, ob bei tiefen Temperaturen eine Kopplung zu den Rhodium-Zentren zu beobachten war. Für die Resonanzen mit chemischen Verschiebungen zwischen 7.89 ppm und 1.00 ppm treten keine signifikanten Unterschiede auf. Für das $\delta = -3.78$ ppm wird bei tiefen Temperaturen eine Vergrößerung der Halbwertsbreite von 47 Hz (Raumtemperatur) auf 130 Hz (-80 °C), jedoch keine aufgelöste ¹J_{H-Rh}-Kopplung beobachtet. Für eine Rh-H-Kopplung in Diwasserstoff-Komplexen wurden ca. 16 Hz^[198] beobachtet, die deutlich geringer ist, als die gemessene Halbwertsbreite für die Resonanz des Hydrid-Liganden von Komplex **[18-Rh-H₂]**. Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine schnelle Rotation des H₂-Liganden um die Rh-H₂-Achse, die Bestätigung durch die kleine berechnete Barriere von 8 kcal/mol findet (s.o.). Auch von der Gruppe um MILSTEIN wurde bereits ein Rhodium-Diwasserstoff-Komplex beschrieben, der bei tiefen Temperaturen keine Kopplung zum Rhodium-Zentrum aufweist. Dies wurde unter anderem durch eine schnelle Rotation des H₂-Liganden, als auch durch Wechselwirkungen metallgebundener H₂-Protonen mit den Protonen des ipso-Kohlenstoffatoms.^[199]

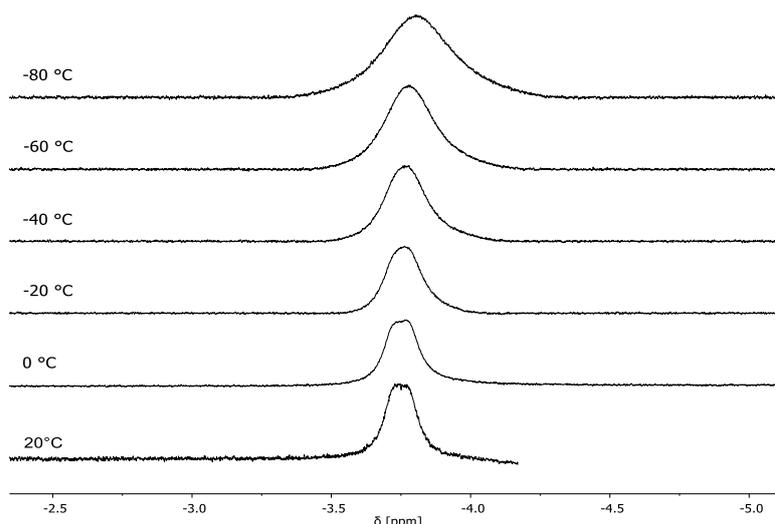


Abbildung 73: Ausschnitt aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Komplex **[18-RhH₂]** bei RT (unten) bis -80 °C (oben).

Zur weiteren Charakterisierung des Produktes wurde die T_1 -Relaxationszeit der metallgebundenen Wasserstoffe (-3.78 ppm) mit Hilfe der *inversion-recovery*-Pulssequenz in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Die Messung wurde über einen Temperaturbereich von 296 K bis 193 K durchgeführt (Abbildung 74), wobei bei Absenkung der Temperatur zunächst auch eine Verringerung der T_1 -Relaxationszeit beobachtet wird. Bei noch tieferen Temperaturen steigt die T_1 -Relaxationszeit wieder an und bildet damit den typischen Verlauf der Temperaturabhängigkeit von T_1 -Zeiten ab.^[200,201] Es konnte hieraus eine minimale T_1 -Relaxationszeit von 11.4 ms bei 252.4 K (400 MHz) bestimmt werden, die darauf schließen lässt, dass es sich bei Verbindung **[18-RhH₂]** um einen Diwasserstoff-Komplex handelt. Diese T_1 -Relaxationszeit ist vergleichbar mit T_1 -Zeiten literaturbekannter Rhodium-Diwasserstoff-Komplexe.^[202–208]

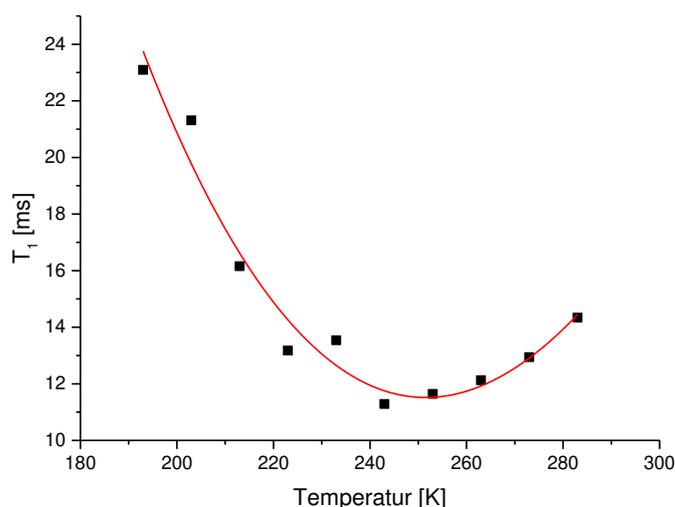


Abbildung 74: Abhängigkeit der T₁-Relaxationszeit der metallgebundenen Wasserstoffatome von Komplex **[18-RhH₂]** von der Temperatur, 400 MHz.

Anhand der T₁-Relaxationszeiten lassen sich Diwasserstoff-Komplexe und klassische Hydrid-Komplexe voneinander unterscheiden. Während Diwasserstoff-Komplexe T₁-Zeiten von T₁ < 50 ms aufweisen, werden für klassische Hydride Werte von über 100 ms beobachtet.^[209] Die Ursache hierfür ist, dass die T₁-Relaxationszeit wesentlich durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen benachbarter Wasserstoffatome beeinflusst wird und sich proportional zur sechsten Potenz des Wasserstoff-Wasserstoff-Abstandes d_{HH} verhält.^[208,209]

Aufgrund der Abhängigkeit der T₁-Relaxationszeit von dem Wasserstoff-Wasserstoff-Abstand lässt sich anhand der erhaltenen T_{1(min)}-Relaxationszeit und der Spektrometerfrequenz ν der Abstand beider metallgebundenen Wasserstoffatome in Komplex **[18-RhH₂]** berechnen.^[210] Für die T_{1(min)}-Zeit von 11.4 ms und einer Spektrometerfrequenz von 400 MHz wurde ein Wasserstoff-Wasserstoff-Abstand von 1.02 Å ermittelt.

$$d_{\text{HH}} = 5.81 [T_{1(\text{min})} / \nu]^{1/6} = 1.02 \text{ \AA}$$

Eine weitere Möglichkeit um den Abstand d_{HH} in Diwasserstoff-Komplexen zu bestimmen, geht aus der empirischen Beziehung zwischen der Kopplungskonstante $^1J_{\text{HD}}$ und dem Abstand d_{HH} im Festkörper hervor. Von MORRIS^[211] und HEINEKEY^[212] wurde dieser Zusammenhang durch folgende Gleichungen beschrieben.

$$d_{\text{HH}} = 1.42 - 0.0167 \cdot J_{\text{HD}} \text{ \AA} \quad \text{MORRIS}^{[211]}$$

$$d_{\text{HH}} = 1.44 - 0.0168 \cdot J_{\text{HD}} \text{ \AA} \quad \text{HEINEKEY}^{[212]}$$

Zur Bestimmung der $^1J_{\text{HD}}$ -Kopplungskonstante wurde Komplex **[18-RhH₂]** mit D₂ versetzt. Hierzu wurde eine THF-*d*₈-Lösung des Komplexes durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und der Gasraum über der gefrorenen Lösung mit einer Atmosphäre D₂ versetzt. Innerhalb von 15 Minuten wurde eine Veränderung der Hydridresonanz beobachtet, die sich auch nach 18 Stunden nicht verändert hat (Abbildung 75). Es fand dabei eine Aufspaltung des breiten Singulettts bei -3.78 ppm in vier Signale statt, die äquidistante Abstände von $\Delta\delta = 25$ Hz zueinander haben. Außerdem ist eine Abnahme des Integrals dieser Resonanz von 4 auf etwa 1 zu beobachten, die auf einen HD-Austausch schließen lässt. Die beobachteten Ergebnisse weichen von der für **[18-RhHD]** erwarteten Aufspaltung in ein Triplet mit dem Verhältnis 1:1:1 ab. Die beobachtete Aufspaltung des Signals ist durch das Vorliegen einer Mischung der Isotopologen Rh₂(H₄), Rh₂(H₃D), Rh₂(H₂D₂) und Rh(HD₃) zu erklären. Es ist außerdem eine Isotopenverschiebung von -3.78 ppm zu -3.69 ppm beobachtet worden. Unter Verwendung von $^1J_{\text{HD}} = 25$ Hz wurde anhand der oben genannten Gleichungen ein Wasserstoff-Wasserstoff-Abstand von 1.00 Å (MORRIS) und 1.02 Å (HEINEKEY) bestimmt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem aus der T_{1(min)}-Relaxationszeit bestimmten Abstand von 1.02 Å.

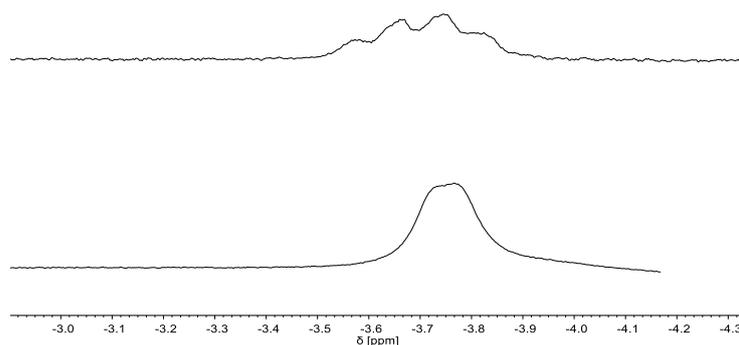
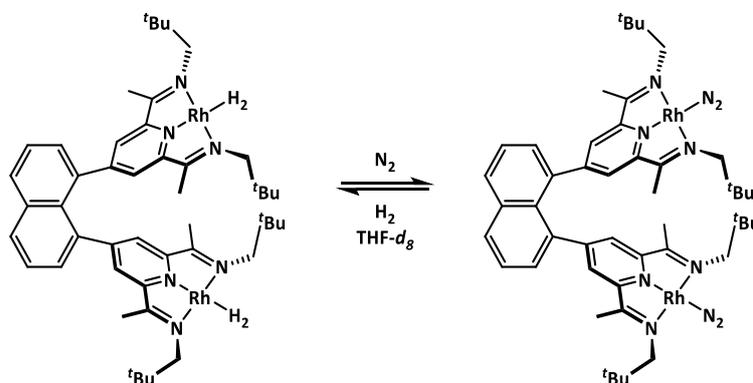


Abbildung 75: Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums von der Umsetzung von **[18-RhH₂]** mit D₂.(unten); **[18-RhH₂]** nach 18 Stunden Umsetzung mit D₂ bei RT (oben).

Für die geometrieoptimierte Struktur **[18-RhH₂]** wurde ein Wasserstoff-Wasserstoff-Abstand $d_{\text{HH}} = 0.975 \text{ \AA}$ berechnet, wobei beide Wasserstoffmoleküle senkrecht zur PDI-Ebene stehen.*

Um Informationen über die Stabilität des Diwasserstoff-Komplexes **[18-RhH₂]** zu erhalten, wurde dieser mit Distickstoff versetzt (Schema 38). Dazu wurde das Lösungsmittel einer **[18-RhH₂]**-Lösung im Vakuum entfernt und unter Stickstoffatmosphäre in THF-*d*₈ gelöst. Das hiervon aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum belegt den vollständigen Umsatz zu Verbindung **[18-RhN₂]**. Auch IR-spektroskopisch konnte der H₂/N₂-Ligandenaustausch beobachtet werden. Mithilfe einer gasdichten Spritze wurde eine Lösung von Komplex **[18-RhH₂]** in eine IR-Küvette überführt und vermessen, wobei jedoch keine ν_{H_2} -Bande beobachtet wurde. Nachdem die Lösung für wenige Sekunden mit N₂ versetzt wurde, waren in dem aufgenommenen IR-Spektrum die ν_{N_2} -Valenzbanden bei 2117 cm⁻¹ und 2083 cm⁻¹ von Verbindung **[18-RhN₂]** zu sehen. Bei der Reaktion von Komplex **[18-RhH₂]** zu **[18-RhN₂]** handelt es sich demnach um eine Gleichgewichtsreaktion (vgl. Abbildung 72).



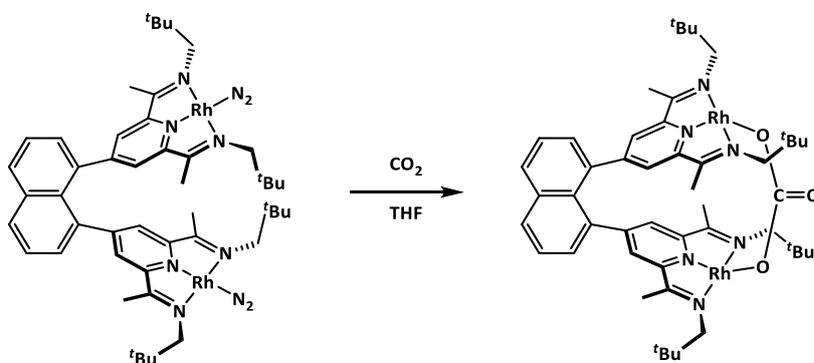
Schema 38: Gleichgewichtsreaktion von Komplex **[18-H₂]** und **[18-RhN₂]**.

Zusätzlich zur Umsetzung von Komplex **[18-RhN₂]** mit Kohlenmonoxid und Diwasserstoff wurden auch erste Versuche zur Umsetzung mit Kohlendioxid durchgeführt. Hierzu wurde eine Lösung des Komplexes in Tetrahydrofuran mit einer Atmosphäre Kohlendioxid versetzt, wobei innerhalb von zwei Stunden eine Farbveränderung nach braun-grün stattgefunden hat. Für das Produkt wurde im IR-Spektrum eine Schwingungsbande von 1941 cm⁻¹ beobachtet. Für den mononuklearen Rhodium-Carbonato-Komplex $[\text{Rh}\{\kappa^2\text{OC}(\text{O})\text{O}\}\{4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N}\}(\text{CN}t\text{Bu})(\text{PEt}_3)_2]$ ^[213] wurde eine Valenzschwingung

* DFT: Funktional: PBE-D3BJ, Basissatz: def2-TZVP (Rhodium: ECP-28-MWB), def2-SVP (alle anderen Atome)

von 1664 cm^{-1} beobachtet. Die Verbindung $[\text{Rh}(\kappa^4\text{-tpa})(\text{CO}_3)]^+$ ^[214] (tpa: Tris(2-pyridylmethyl)amin) hat mit 1690 cm^{-1} , 1661 cm^{-1} , 1631 cm^{-1} und 1205 cm^{-1} mehr Valenzschwingungen, die allerdings im selben Bereich liegen. Auch bei dem dinuklearen Rhodium-Carbonato-Komplex $\{[\text{Rh}(\text{CO})(\mu\text{-}^i\text{Or}_2\text{PCH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)]\}_2(\mu\text{-O}_2\text{CO})$ wurden für den verbrückenden Carbonato-Liganden Valenzschwingungen von 1631 cm^{-1} und 1445 cm^{-1} beobachtet^[215] Die für die Umsetzung von Komplex **[18-RhN₂]** beobachtete Schwingung stimmt somit mit den Schwingungen bereits beschriebener Carbonato-Liganden überein.

In dem aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrum fällt auf, dass im Bereich zwischen 4.90 ppm und 3.65 ppm vier Dubletts beobachtet werden. In diesem Bereich werden typischerweise zwei Resonanzen der Methylenprotonen beobachtet. Die Anzahl der hier beobachteten Resonanzen kann ein Hinweis darauf sein, dass ein Produktgemisch gebildet wurde. Eine andere Möglichkeit ist, dass das gebildete Produkt eine niedrigere Symmetrie besitzt als die Ausgangsverbindung **[18-RhN₂]**. Die vollständige Charakterisierung aller entstehenden Reaktionsprodukte für die Umsetzung von Komplex **[18-RhN₂]** mit Kohlendioxid steht jedoch noch aus.



Schema 39: Umsetzung von Komplex **[18-RhN₂]** mit einer Atmosphäre CO₂.

Aus der Reaktionslösung konnten allerdings für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Aufgrund der mangelnden Güte der erhaltenen Daten wird die Festkörperstruktur nicht im Detail diskutiert. Es wird allerdings deutlich, dass es sich bei der kristallisierten Verbindung um einen unerwarteten dinuklearen $\mu\text{-CO}_3$ -verbrückten Rhodium-Komplex **[18-Rh- $\kappa\text{O1},\kappa\text{O2}-\mu\text{-CO}_3$]** handelt. Die Festkörperstruktur kann die IR-Bande bei 1941 cm^{-1} nicht erklären.

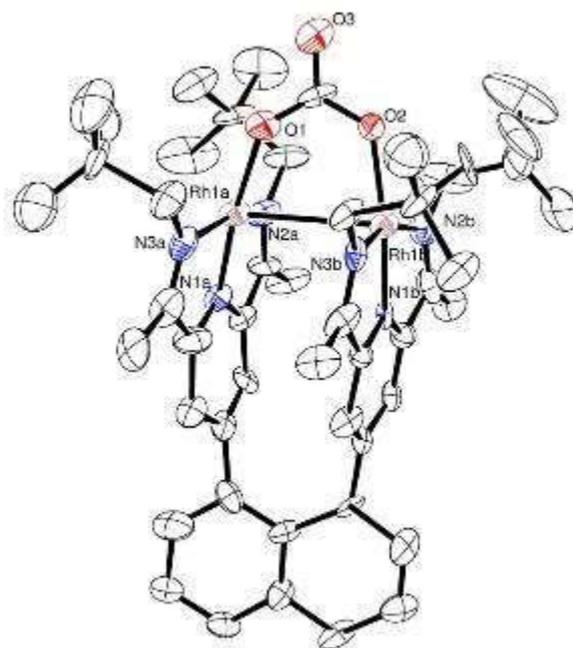


Abbildung 76: Ortep Darstellung der Verbindung **[18-Rh- μ - κ O1, κ O2-CO₃]**: Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome und das zweite Molekül der asymmetrischen Einheit nicht abgebildet.

8 Experimenteller Teil

8.1 Allgemeines

Die beschriebenen Synthesen wurden, wenn nicht anders angegeben in einer Stickstoffatmosphäre unter Verwendung von Standardschlenktechniken oder einer Glovebox durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit gängigen Trockenmitteln in Umlaufdestillen absolutiert oder in einem *solvent purification system* von MBRAUN getrocknet. Deuterierte Lösungsmittel wurden ebenfalls nach Standardmethoden^[216] unter Stickstoff-Atmosphäre getrocknet, mit der *freeze-pump-thaw* Methode entgast und im Hochvakuum überkondensiert.

Für die Begasungsreaktionen wurden die jeweiligen Gase mit Hilfe eines Standardvolumens zu der Reaktionslösung gegeben. Das benötigte Volumen wurde mittels der idealen Gasgleichung berechnet.

8.2 Analytische Methoden

NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden an Spektrometern der Firma RS²D (NMRCube, 300 MHz) oder BRUKER (Fourier 300, 300 MHz oder Avance, 300 MHz und 600 MHz) durchgeführt. Sofern nicht anders angegeben wurden die Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen. Zur Referenzierung der ¹H-NMR-Spektren dienten die Resonanzen der Restprotonen der verwendeten deuterierten Lösungsmittel. Die Referenzierung der ¹³C-NMR-Spektren erfolgte anhand der Signale des verwendeten Lösungsmittels. Für die ¹⁹F-NMR-Spektren diente CCl₃F als Standard. Für die Zuordnung der Signale wurden zweidimensionale NMR-Techniken (HSQC, HMBC und NOESY) durchgeführt. Für die Beschreibung der Multipletts wurden folgende Abkürzungen verwendet. s: Singulett, d: Dublett, t: Triplet, q: Quartett, m: Multiplett, sept: Septett, br: breit.

IR-Spektroskopie

Die Proben wurden an einem FT-IR Spektrometer Cary630 der Firma AGILENT unter Stickstoffatmosphäre vermessen. Feste Proben wurden unter Verwendung einer Diamant-ATR-Einheit gemessen. Lösungen wurden in Flüssigkeitsküvetten (KBr)

durchgeführt. Die Intensitäten werden wie folgt angegeben: s: stark, m: mittel, w: schwach.

UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden in Quarzglasküvetten (1 cm Weglänge) an einem UV/Vis-Spektrometer VARIAN Cary50 aufgenommen. Die UV/Vis/NIR-Spektren in Lösung wurden mit dem Spektrometer Cary 5000 der Firma VARIAN in Quarzglasküvetten (1 cm Weglänge) aufgenommen. Die ölige Verreibung wurde zwischen KBr-Platten in Nujol vermessen.

Cyclovoltammetrie

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre an dem Zellstand BAS C3 mit einer Drei-Elektrodenanordnung durchgeführt. Als Potentiostat wurde ein BAS CV-100W und ein BAS CV-50W verwendet.

Elementaranalytik

Die Elementaranalysen wurden mit einem CHN-Elementanalysator Valio EL III der Firma ELEMENTAR ANALYSENSYSTEME GmbH oder einem CHNS-O-Elementanalysator EuroEA Elemental Analyzer mit HEKAtech HAT Sauerstoff-Analysator der Firma EuroVECTOR/HEKATECH durchgeführt.

Kristallstrukturanalyse

Die Messungen der Einkristalle wurden mit einem BRUKER AXS SMART APEX Einkristall Diffraktometer mit graphitmonochromatischer MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) oder einem Oxford Diffraktometer Supernova der Firma AGILANT TECHNOLOGIES mit einer CuK α - und einer MoK α -Strahlungsquelle bei 100 K durchgeführt. Die Einkristalle wurden in hochviskosem Polybutenöl an einem Glasfaden auf dem Goniometerkopf befestigt. Die Auswertung der Daten erfolgte mit den Softwarepaketen saint und sadabs (BRUKER) und Chrysalis Pro (OXFORD DIFFRACTION). Die Struktur wurde mit dem Programm Shelx^[217] und Olex^[218] gelöst. Hierbei wurden bis auf die Wasserstoffatome alle Atome anisotrop verfeinert.

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 wenn nötig unter Stickstoffatmosphäre in einer Glovebox. Als Matrix für die MALDI-MS-Messungen wurde Anthracen verwendet.

ESR-Spektroskopie

Die ESR-Messungen wurden in 4 mm Quarzglasröhrchen an einem MircoScope-Spektrometer der Firma MAGNETECH durchgeführt.

Thermoanalyse (TG/DTA-MS)

Die thermogravimetrischen Messungen wurden an einem NETSCH STA/TG 449F3 gekoppelt mit einem NETSCH QMS 403C Aëolos Quadrupol Massenspektrometer aufgenommen.

Die Probenpräparation erfolgte in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre und die Messung erfolgte unter Argonatmosphäre.

8.3 Synthesen

8.3.1 Synthesen nach Literaturvorschrift

KC₈^[219]

1,8-Diiodnaphthalin^[220]

2,6-Bis(2-methyl-1,3-dioxolan-2-yl)pyridin (Verbindung **13**)^[104]

Di- μ -Chlorido-bis(1,5-cyclooctadien)diiridium(I) [Ir(Cl)COD]₂^[221]

Di- μ -Methoxido-bis(1,5-cyclooctadien)diiridium(I) [Ir(OMe)(1,5-COD)]₂^[222]

4,4'-Bis(*tert*-butyl)-2,2'-bipyridin^[223]

Di- μ -Chlorido-tetrakis(ethen)dirhodium(I) [Rh(C₂H₄)₂Cl]₂^[224]

1,2-Dibrom-4,5-dimethylbenzol^[225]

Pyridin-2,6-dicarbonyl-dichlorid (Verbindung **24**)^[109]

2,6-Bis(2',2'-dimethylpropionyl)pyridin (Verbindung **25**)^[110]

2,6-Bis[1-[(3,5-dimethylphenyl)imino]ethyl]pyridin^[226]

2,6-Bis[1-[(2,4,6-trimethylphenyl)imino]ethyl]pyridin^[227]

3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-dinitronaphthalin

Cp₂FeBF₄^[123]

Natrium-tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat Na[BAr^F₄]^[228]

Cp₂FeBAr^F₄^[229]

Boronsäureester **2**^[92,1]

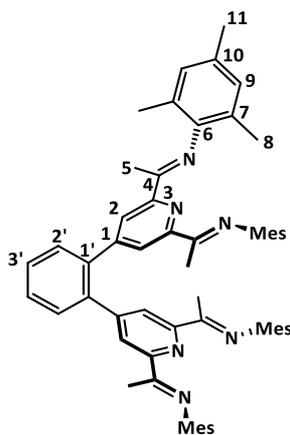
Ligand **20**^[1]

Zink(II)-chlorid wurde im Vakuum unter Erhitzen getrocknet.

Für die Synthese folgender Verbindung wurde die Literaturvorschrift modifiziert.

2,6-Bis[1-(Propylimino)ethyl]pyridin^[106] (Durch Zugabe von *para*-Toluolsulfonsäure als Katalysator wurde die Reaktionszeit auf 22 Stunden reduziert, Ausbeute: 73 %)

8.4.2 Darstellung von Ligand 4



Der Boronsäureester **2** (5.46 g, 10.4 mmol), 1,2-Dibrombenzol (0.60 mL, 5.0 mmol), Pd(PPh₃)₄ (86 mg, 74 μmol) und K₂CO₃ (5.00 g, 36.2 mmol) wurden mit THF (50 mL) versetzt und für 10 Tage bei 95 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die erhaltene Suspension filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert und das Produkt als gelbe Kristalle erhalten (3.19 g, 3.67 mmol, 73 %).

Alternative Synthese: Der Borsäureester **2** (100 mg, 191 μmol) wurde mit KF (38 mg, 0.27 mmol), K₃PO₄ (116 mg, 0.546 mmol), Pd₂dba₃ (0.8 mg, 0.9 μmol) und X-Phos (0.4 mg, 0.9 μmol) in einem Schlenkrohr mit Teflon-Spindelventil vorgelegt. Im N₂-Gegenstrom wurde entgastes Dioxan (7 mL), entgastes H₂O (1 mL) und 1,2-Dibrombenzol (11 μL, 91 μmol) hinzugegeben. Es wurde für 3 Stunden bei 110 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan (7 mL) gelöst und mit H₂O (7 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan wurden gelbe Kristalle erhalten (70 mg, 81 μmol, 88 %). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus *n*-Hexan erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 8.32 (s, 4H, *H*-2); 7.71 (dd, ⁴*J*_{H-H} = 5.69 Hz, ³*J*_{H-H} = 3.35 Hz, 2H, *H*-2'); 7.60 (dd, ⁴*J*_{H-H} = 5.69 Hz, ³*J*_{H-H} = 3.35 Hz, 2H, *H*-3'); 6.83 (s, 8H, *H*-9); 2.26 (s, 12H, *H*-11); 2.12 (s, 12H, *H*-5); 1.81 (s, 24H, *H*-8).

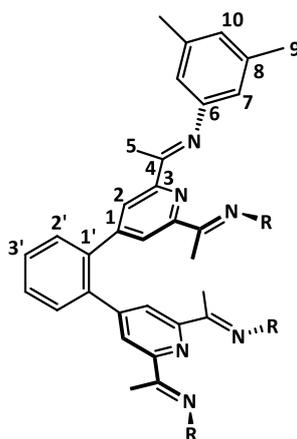
¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 167.4 (*C*-4); 155.7 (*C*-3); 149.8 (*C*-1); 146.8 (*C*-6); 138.9 (*C*-1'); 132.5 (*C*-10); 131.0 (*C*-2'); 129.7 (*C*-3'); 128.9 (*C*-9); 125.5 (*C*-7); 123.9 (*C*-2); 21.0 (*C*-11); 18.0 (*C*-8); 16.5 (*C*-5).

CHN berechnet: C: 82.91 H: 7.42 N: 9.67

CHN gefunden: C: 82.99 H: 7.49 N: 9.61

Masse: MALDI [M]⁺ 868.523 m/z (gemessen); 868.519 m/z (berechnet).

8.4.3 Darstellung von Ligand 5



Boronsäureester **3** (3.00 g, 6.05 mmol) wurde mit K_2CO_3 (1.90 g, 13.8 mmol), KF (0.16 g, 2.8 mmol) und $Pd(PPh_3)_4$ (64 mg, 0.55 μ mol) in ein Schlenkrohr mit Teflon-Spindelventil gegeben und mit entgastem THF (30 mL) und entgastem H_2O (2 mL) versetzt. Es wurde 1,2-Dibrombenzol (332 μ L, 2.75 mmol) hinzugegeben und für 1.5 Stunden bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde die wässrige Phase abgetrennt und das Lösungsmittel der organischen Phase im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde in Dichlormethan (50 mL) gelöst und mit H_2O (3 · 50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über $NaSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in Ethylacetat (5 mL) gelöst, über Celite filtriert und mit Methanol (100 mL) versetzt. Der entstehende beige Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet, sodass das Produkt als beigefarbener Feststoff erhalten wurde (847 mg, 1.07 mmol, 38 %). Durch Diffusion von Methanol in eine THF Lösung konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

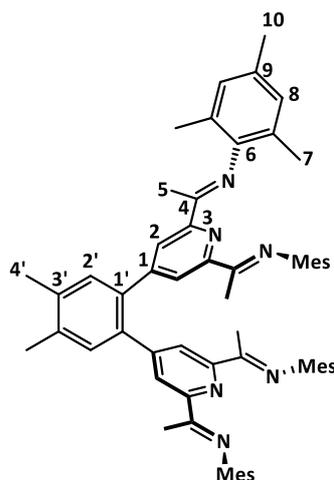
1H -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 8.16 (s, 4H, *H*-2); 7.64 (dd, $^4J_{H-H}$ = 5.71 Hz, $^3J_{H-H}$ = 3.33 Hz, 2H, *H*-2'); 7.56 (dd, $^4J_{H-H}$ = 5.71 Hz, $^3J_{H-H}$ = 3.33 Hz, 2H, *H*-3'); 6.74 (s, 4H, *H*-10); 6.30 (s, 8H, *H*-7); 2.34 (s, 12H, *H*-5); 2.29 (s, 24H, *H*-9).

^{13}C -NMR (150 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 166.9 (*C*-4); 156.1 (*C*-3); 152.0 (*C*-6); 149.8 (*C*-1); 139.1 (*C*-8); 138.9 (*C*-1'); 130.6 (*C*-2'); 129.5 (*C*-3'); 125.5 (*C*-10); 123.8 (*C*-2); 117.2 (*C*-7); 21.6 (*C*-9); 16.3 (*C*-5).

CHN berechnet: C: 82.72 H: 6.94 N: 10.34

CHN gefunden: C: 82.15 H: 6.90 N: 10.19

8.4.4 Darstellung von Ligand 6



Boronsäureester **2** (1.43 g, 2.73 mmol), 1,2-Dibrom-orthoxylyl (350 mg, 1.3 mmol), K_2CO_3 (898 mg, 6.50 mmol), KF (77 mg, 1.3 mmol) und $Pd(dppf)Cl_2$ (katalytische Mengen) wurden in einem Schlenkrohr mit Teflon-Spindelventil mit entgastem THF (8 mL) und entgastem H_2O (3 mL) versetzt und für 1.5 Tage bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die organische Phase von der wässrigen Phase getrennt und mit Methanol (200 mL) versetzt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wurde abfiltriert und aus *n*-Hexan umkristallisiert. Das Produkt wurde abfiltriert, im Vakuum getrocknet und als gelber Feststoff erhalten (342 mg, 381 μ mol, 14 %).

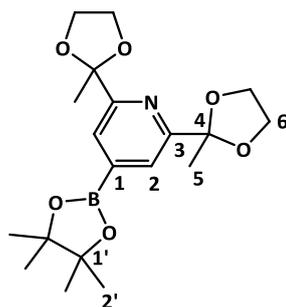
1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 8.30 (s, 4H, *H*-2); 7.47 (s, 2H, *H*-2'); 6.83 (s, 8H, *H*-8); 2.39 (s, 6H, *H*-4'), 2.28 (s, 12H, *H*-10); 2.14 (s, 12H, *H*-5), 1.85 (s, 24H, *H*-7).

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 167.3 (*C*-4); 155.1 (*C*-3); 149.6 (C_{Phenyl}); 146.2 (*C*-6); 138.1 (C_{Phenyl}); 135.6 (*C*-1); 132.2 ($C_{Mesityl}$); 131.9 (*C*-2'), 128.6 (*C*-8); 125.3 ($C_{Mesityl}$); 123.6 (*C*-2); 20.9 (*C*-10); 19.6 (*C*-4'); 17.9 (*C*-7); 16.5 (*C*-5).

CHN berechnet: C: 82.99 H: 7.64 N: 9.37

CHN gefunden: C: 81.82 H: 7.57 N: 9.02

8.4.5 Darstellung von Verbindung 14



Bis(pinacolato)diboran (8.3 g, 33 mmol), 4,4-Di-*tert*-butylbipyridin (107 mg, 400 μ mol) und [Ir(OMe)COD]₂ (265 mg, 400 μ mol) wurden in *n*-Hexan gelöst (abs. 450 mL) und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der entstandenen roten Lösung wurde 2,6-Bis(2-methyl-1,3-dioxolan-2-yl)pyridin (7.05 g, 29.8 mmol) hinzugegeben und für 4.5 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung auf 200 mL eingeeengt, der entstandene farblose Niederschlag filtriert und mit kaltem *n*-Pentan gewaschen. Durch Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten. (9.44 g, 25.0 mmol, 84 %)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.80 (s, 2H, *H*-2); 4.11-3.93 (m, 8H, *H*-6); 1.76 (s, 6H, *H*-5); 1.34 (s, 12H, *H*-2').

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 159.6 (*C*-3); 123.8 (*C*-2); 109.0 (*C*-4); 84.6 (*C*-1'); 56.2 (*C*-6); 25.0 (*C*-2'); 24.9 (*C*-5).

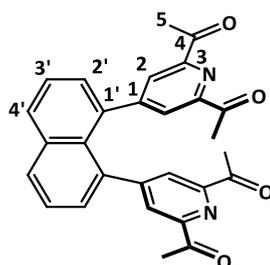
Für das Kohlenstoffatom *C*-1 konnte in den ¹³C-Spektren kein Signal beobachtet werden.

ESI-MS [M+H]⁺: 378.210 m/z (gemessen); 378.209 m/z (berechnet).

CHN berechnet: C: 60.49 H: 7.48 N: 3.71

CHN gefunden: C: 60.57 H: 7.41 N: 3.67

8.4.6 Darstellung von Verbindung 15



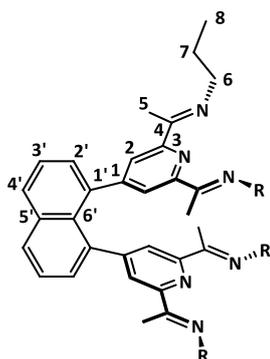
Boronsäureester **14** (7.81 g, 19.0 mmol), 1,8-Diiodnaphthalin (3.29 g, 8.65 mmol), K_2CO_3 (5.98 g, 43.3 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (200 mg, 173 μ mol) und KF (1.10 g, 19.0 mmol) wurden in einem Schlenkrohr mit Teflon-Spindelventil mit entgastem THF (50 mL) und entgastem H_2O (2 mL) versetzt. Es wurde bei 100 °C über Nacht gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch über eine Glasfritte filtriert und das Lösungsmittel des Filtrates im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde in CH_2Cl_2 (100 mL) gelöst und mit Wasser (3 · 70 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel der organischen Phase wurde im Vakuum entfernt. Das erhaltene braune Öl wurde in Aceton (100 mL) gelöst, mit wässriger HCl (10 %, 5 mL) versetzt und über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der erhaltene weiße Niederschlag filtriert, mit Aceton (50 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten (1.99 g, 4.42 mmol, 51 %).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 8.08 (dd, $^3J_{H4'-H3'} = 8.22$ Hz, $^4J_{H4'-H2'} = 1.34$ Hz, 2H, $H-4'$); 7.71(s, 4H, $H-2$); 7.63 (dd, $^3J_{H3'-H2'} = 7.09$ Hz, $^3J_{H3'-H4'} = 8.22$ Hz, 2H, $H-3'$); 7.43 (dd, $^3J_{H2'-H3'} = 7.09$ Hz, $^4J_{H2'-H4'} = 1.34$ Hz, 2H, $H-2'$); 2.65 (s, 12H, $H-5$).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 198.4 ($C-4$); 152.9 ($C-1$); 151.9 ($C-3$); 135.4 ($C_{quartär}$); 135.2 ($C_{quartär}$); 131.3 ($C-2'$); 131.0 ($C-4'$); 128.1 ($C_{quartär}$); 125.9 ($C-3'$); 125.5 ($C-2$); 25.5 ($C-5$).

CHN berechnet: C: 74.65 H: 4.92 N: 6.22

CHN gefunden: C: 74.54 H: 4.95 N: 6.16

8.4.7 Darstellung von Ligand **16**

Das Keton **15** (600 mg, 1.33 mmol) und katalytische Mengen *para*-Toluolsulfonsäure wurden in *n*-Propylamin (3 mL, 36 mmol) suspendiert und für zwei Tage bei 45 °C gerührt. Überschüssiges *n*-Propylamin wurde im Vakuum entfernt. Durch Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt als weißer Feststoff erhalten (582 mg, 0.947 mmol, 71 %).

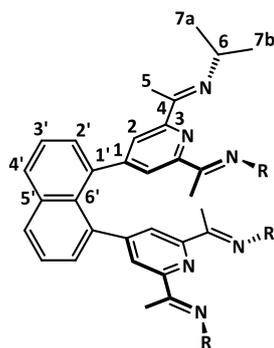
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.98 (dd, $^3J_{H4'-H3'} = 8.21$ Hz, $^4J_{H4'-H2'} = 1.39$ Hz, 2H, *H-4'*); 7.68 (s, 4H, *H-2*); 7.56 (dd, $^3J_{H3'-H2'} = 7.03$ Hz, $^3J_{H3'-H4'} = 8.21$ Hz, 2H, *H-3'*); 7.49 (dd, $^3J_{H2'-H3'} = 7.03$ Hz, $^4J_{H2'-H4'} = 1.39$ Hz, 2H; *H-2'*); 3.39-3.34 (m, 8H, *H-6*); 2.24 (s, 12H, *H-5*); 1.73-1.67 (m, 8H, *H-7*); 0.98 (t, $^3J_{H8-H7} = 7.39$ Hz, 12H, *H-8*).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 165.8 (*C-4*); 155.1 (*C-3*); 151.2 (*C-1*); 137.8 (*C-1'*); 135.3 (*C-5'*); 131.2 (*C-2'*); 129.8 (*C-4'*); 128.8 (*C-6'*); 125.4 (*C-3'*); 122.0 (*C-2*); 54.5 (*C-6*); 24.2 (*C-7*); 13.7 (*C-5*); 12.4 (*C-8*).

CHN berechnet: C: 78.14 H: 8.20 N: 13.67

CHN gefunden: C: 78.13 H: 8.23 N: 13.69

MALDI-MS [M+H]⁺: 615.420 m/z (gemessen); 615.417 m/z (berechnet).

8.4.8 Darstellung von Ligand **17**

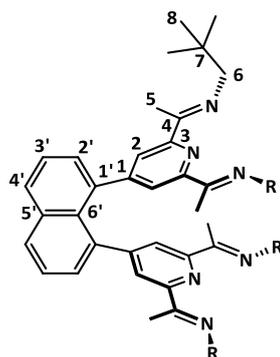
Das Keton **15** (250 mg, 555 μmol), und eine Spatelspitze *para*-Toluolsulfonsäure wurden mit Isopropylamin (15 mL) in einen Druckreaktor gegeben und für 16 Stunden bei 120 °C gerührt. Das überschüssige Isopropylamin und entstandenes H₂O wurden im Vakuum entfernt. Der erhaltene braune Rückstand wurde in 15 mL Diethylether extrahiert und die *para*-Toluolsulfonsäure durch Filtration abgetrennt. Die Lösung wurde mit 10 mL *n*-Hexan versetzt und die Lösung auf 10 mL eingeeengt. Das Produkt wurde durch Kristallisation bei 4 °C erhalten (210 mg, 423 μmol , 76 %).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 8.10 (s, 4H, *H*-2); 7.52 (dd, $^3J_{\text{H}4'-\text{H}3'} = 8.23$ Hz, $^3J_{\text{H}4'-\text{H}2'} = 1.37$ Hz, 2H, *H*-4'); 7.14 (dd, $^3J_{\text{H}2'-\text{H}3'} = 7.10$ Hz, $^3J_{\text{H}2'-\text{H}4'} = 1.37$ Hz, 2H, *H*-2'); 7.00 (dd, $^3J_{\text{H}3'-\text{H}4'} = 8.23$ Hz, $^3J_{\text{H}3'-\text{H}2'} = 7.10$ Hz, 2H, *H*-3'); 3.77 (sept, $^3J_{\text{H}6-\text{H}7} = 6.18$ Hz, 4H, *H*-6); 2.31 (s, 12H, *H*-5); 1.31 (d, $^3J_{\text{H}7-\text{H}6} = 6.18$ Hz, 12H, *H*-7a); 1.14 (d, $^3J_{\text{H}7-\text{H}6} = 6.18$ Hz, 12H, *H*-7b).

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 163.3 (*C*-4); 156.4 (*C*-3); 151.8 (*C*-1); 138.3 (*C*-1'); 136.1 (*C*_{Naphthyl}); 131.8 (*C*-2'); 130.0 (*C*-4'); 129.3 (*C*_{Naphthyl}); 126.0 (*C*-3'); 122.7 (*C*-2); 52.2 (*C*-6); 24.6 (*C*-7a); 23.9 (*C*-7b); 13.6 (*C*-5).

CHN berechnet: C: 78.14 H: 8.20 N: 13.67

CHN gefunden: C: 78.12 H: 8.64 N: 13.17

8.4.9 Darstellung von Ligand **18**

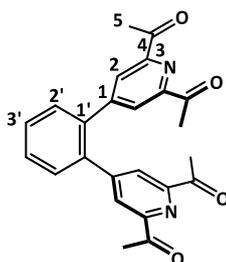
Neopentylamin (2.9 mL, 25 mmol), das Keton **15** (2.00 g, 4.44 mmol) und katalytische Mengen *para*-Toluolsulfonsäure wurden in Benzol (100 mL) gelöst und unter Rückfluss für 42 h gerührt. Entstehendes Wasser wurde mittels Wasserabscheider aus der Reaktion entfernt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene beige Feststoff aus *n*-Hexan umkristallisiert. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten (2.00 g, 2.75 μ mol, 62 %). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer gesättigter *n*-Hexan Lösung bei -35 °C erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.04 (dd, $^3J_{\text{H}4'-\text{H}3'} = 8.26$ Hz; $^4J_{\text{H}4'-\text{H}2'} = 1.42$ Hz, 2H, *H-4'*); 7.68 (s, 4H, *H-2*); 7.63 (dd, $^3J_{\text{H}3'-\text{H}2'} = 8.26$ Hz, $^3J_{\text{H}3'-\text{H}4'} = 7.08$ Hz, 2H, *H-3'*); 7.51 (dd, $^3J_{\text{H}2'-\text{H}3'} = 7.08$ Hz, $^4J_{\text{H}2'-\text{H}4'} = 1.42$ Hz, 2H, *H-2'*); 3.11 (m, 8H, *H-6*); 2.22 (s, 12H, *H-5*); 0.95 (s, 36H, *H-8*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 165.1 (*C-4*); 155.5 (*C-3*); 150.9 (*C-1*); 138.3 (*C-1'*); 135.4 (*C-5'*); 131.2 (*C-4'*); 129.8 (*C-2'*); 128.8 (*C-6'*); 125.6 (*C-3'*); 122.0 (*C-2*); 64.3 (*C-6*); 32.6 (*C-7*); 28.2 (*C-8*); 13.8 (*C-5*).

CHN berechnet:	C: 79.29	H: 9.15	N: 11.56
CHN gefunden:	C: 79.10	H: 9.35	N: 11.43

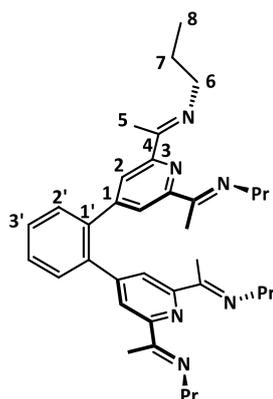
8.4.11 Darstellung von Verbindung 21



Boronsäureester **14** (5.00 g, 13.3 mmol), 1,2-Dibrombenzol (0.8 mL, 6.6 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (70 mg, 96 μmol), K₃PO₄ (2.82 g, 13.3 mmol) und KF (770 mg, 13.3 mmol) wurden in ein Schlenkrohr mit Teflon-Spindelventil gegeben und mit entgastem Dioxan (75 mL) sowie entgastem Wasser (2 mL) versetzt. Es wurde für 16 Stunden bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan (3 · 150 mL) ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen (3 · 100 mL). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, das erhaltene braune Öl in Aceton (200 mL) aufgenommen und mit wässriger HCl (5 %, 5 mL) versetzt. Es wurde für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und nach säulenchromatographischer Trennung (Petrolether/Ethylacetat = 9/1) wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten (1.62 g, 4.05 mmol, 61 %).

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein:^[1]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.94 (s, 4H, *H*-2); 7.63-7.56 (m, 2H, *H*_{Phenyl}); 7.54-7.46 (m, 2H, *H*_{Phenyl}); 2.74 (s, 12H, *H*-5).

8.4.12 Darstellung von Ligand **22**

Verbindung **21** (544 mg, 1.27 mmol) und *para*-Toluolsulfonsäure (katalytische Menge) wurden in einem Schlenkrohr mit *n*-Propylamin (12 mL) versetzt und für 19 Stunden bei 40 °C gerührt. Von der erhaltenen klaren Lösung wurde überschüssiges Amin und entstandenes Wasser im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff aus *n*-Hexan umkristallisiert. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten (490 mg, 868 μ mol, 68 %).

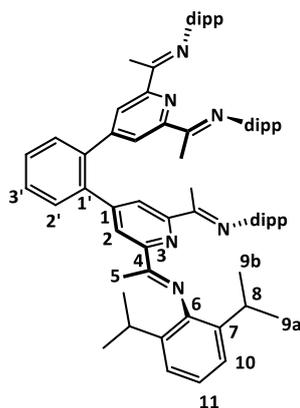
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 7.90 (s, 4H, *H*-2), 7.50 (s, 4H, *H*-2'/3'), 3.39 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.04$ Hz, 8H, *H*-6), 2.31 (s, 12H, *H*-5), 1.65 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 7.14$ Hz, 8H, *H*-7), 0.91 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.38$ Hz, 12H, *H*-8).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.89 (s, 4H, *H*-2); 7.52-7.43 (m, 4H, *H*-2'/3'); 3.40 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.79$ Hz, 8H, *H*-6); 2.31 (s, 12H, *H*-5); 1.67 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 7.21$ Hz, 8H, *H*-7); 0.91 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.21$ Hz, 12H, *H*-8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 166.1 (*C*-4), 156.6 (*C*-3), 149.4 (*C*_{quartär}), 139.1 (*C*_{quartär}), 130.8 (*C*_{Phenyl}), 129.0 (*C*_{Phenyl}), 122.2 (*C*-2), 54.6 (*C*-6), 24.6 (*C*-7), 13.7 (*C*-5), 12.4 (*C*-8).

CHN berechnet: C: 76.55 H: 8.57 N: 14.88

CHN gefunden: C: 76.36 H: 8.61 N: 14.52

8.4.13 Darstellung von Ligand **23**

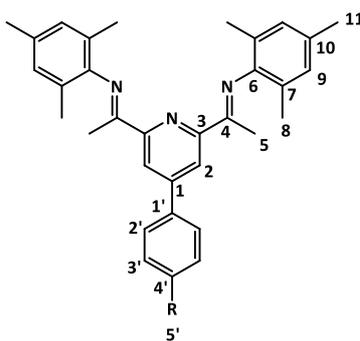
Verbindung **21** (500 mg, 1.25 mmol) und 2,6-Diisopropylanilin (1.33 g, 1.41 mL, 7.49 mmol) wurden in Toluol (20 mL) gelöst, mit *para*-Toluolsulfonsäure (katalytische Menge) sowie Molsieb (3 Å) versetzt und für 23 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat mit Methanol (150 mL) versetzt. Der bei 4 °C entstehende Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Durch Entfernen des Lösungsmittels von dem Filtrat und anschließender Umkristallisation des erhaltenen Rohproduktes aus Methanol/Toluol (3/1) konnte eine zweite Fraktion des hellgelben Feststoffes erhalten werden. Es wurden 994 mg (9.58 μmol, 77 %) eines hellgelben Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.45 (s, 4H, *H-2*); 7.66-7.56 (m, 4H, *H-2'*/*3'*); 7.14-7.00 (m, 12H, *H-10/11*); 2.63-2.50 (m, 8H, *H-8*), 2.21 (s, 12H, *H-5*); 1.04 (d, ³J_{H9-H8} = 6.85 Hz, 24H, *H-9a*); 0.96 (d, ³J_{H9-H8} = 6.30 Hz, 24H, *H-9b*).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 166.3 (*C-4*); 155.0 (*C-3*); 149.6 (*C-1*); 146.7 (*C-6*); 138.4 (*C-2*); 135.6 (*C-7*); 131.5 (*C*_{Phenyl}); 129.3 (*C*_{Phenyl}); 123.5 (*C*_{Dipp}); 123.1 (*C*_{Dipp}); 123.0 (*C*_{Dipp}), 28.3 (*C-8*); 22.7 (*C-9a*); 23.2 (*C-9b*); 17.1 (*C-5*).

CHN berechnet: C: 83.35 H: 8.55 N: 8.10

CHN gefunden: C: 83.03 H: 8.93 N: 7.58

8.4.15 Darstellung von Ligand **32**, **33**, **35** und **36**

Allgemeine Synthesevorschrift:

Boronsäureester **2** (2.00 g, 3.82 mmol) wurde mit K_2CO_3 (2.64 g; 19.1 mmol), KF (222 mg, 3.82 mmol) und $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (28 mg, 38 μmol) und dem entsprechenden Brombenzol (3.82 mmol) in entgastem THF (60 mL) und entgastem Wasser (5 mL) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde für zehn Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die wässrige Phase von der organischen Phase getrennt und mit THF extrahiert (20 mL). Die vereinten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und auf ca. 10 mL eingeeengt. Es wurde so viel Methanol zugegeben bis das Produkt anfang als gelber Feststoff auszufallen. Nach 18 Stunden bei 4 °C wurde der Niederschlag filtriert und im Vakuum getrocknet. Falls notwendig wurde der erhaltene Feststoff aus *n*-Hexan umkristallisiert.

Ligand **32** (R = NMe_2)

Ausbeute: 1.08 g (2.10 mmol, 55 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.71 (s, 2H, H-2); 7.81 (d, $^3J_{\text{H}2'-\text{H}3'}$ = 8.86 Hz, 2H, H-2'); 6.92 (s, 4H, H-9); 6.82 (d, $^3J_{\text{H}3'-\text{H}2'}$ = 8.86 Hz, 2H, H-3'); 3.04 (s, 6H, H-5'); 2.32 (s, 6H, H-11); 2.27 (s, 6H, H-5); 2.06 (s, 12H, H-8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 167.9 (C-4); 155.7 (C-3); 151.3 (C-4'); 149.2 (C-1); 146.5 (C-6); 132.2 (C-10); 128.7 (C-9); 128.2 (C-2'); 125.5 (C-1'); 125.4 (C-7); 118.7 (C-2); 112.5 (C-3'); 40.5 (C-5'); 20.9 (C-11); 18.1 (C-8); 16.8 (C-5).

CHN berechnet:

C: 81.35

H: 7.80

N: 10.84

CHN gefunden:

C: 80.87

H: 7.61

N: 10.70

Ligand **33** (R: OMe)

Ausbeute: 1.21 g (2.40 mmol, 63 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.70 (s, 2H, *H*-2); 7.82 (d, ³*J*_{H2'-H3'} = 8.83 Hz, 2H, *H*-2'); 7.03 (d, ³*J*_{H3'-H2'} = 8.83 Hz, 2H, *H*-3'); 6.91 (s, 4H, *H*-9); 3.88 (s, 3H, *H*-5'); 2.31 (s, 6H, *H*-11); 2.27 (s, 6H, *H*-5); 2.04 (s, 12H, *H*-8).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 167.7 (*C*-4); 160.8 (*C*-4'); 155.9 (*C*-3); 148.9 (*C*-1); 146.4 (*C*-6); 132.3 (*C*-10); 130.5 (1'); 128.7 (*C*-9/2'); 125.4 (*C*-7); 119.4 (*C*-2); 114.6 (*C*-3'); 55.5 (*C*-5'); 20.9 (*C*-11); 18.1 (*C*-8); 16.7 (*C*-5).

CHN berechnet:	C: 81.08	H: 7.40	N: 8.34
----------------	----------	---------	---------

CHN gefunden:	C: 81.12	H: 7.50	N: 8.42
---------------	----------	---------	---------

Ligand **35** (R: CF₃)

Ausbeute: 1.27 g (2.34 mmol, 61 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.74 (s, 2H, *H*-2); 7.95 (d, ³*J*_{H2'-H3'} = 8.10 Hz, 2H, *H*-2'); 7.76 (d, ³*J*_{H3'-H2'} = 8.10 Hz, 2H, *H*-3'); 6.92 (s, 4H, *H*-9); 2.31 (s, 6H, *H*-11); 2.28 (s, 6H, *H*-5); 2.04 (s, 12H, *H*-8).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 167.5 (*C*-4); 156.2 (*C*-3); 148.0 (*C*-1); 146.2 (*C*-6); 141.9 (*C*-1'); 132.5 (*C*-10); 128.8 (*C*-9); 128.0 (*C*-2'); 126.2 (*C*-3'); 125.4 (*C*-7); 120.1 (*C*-2); 20.9 (*C*-11); 18.1 (*C*-8); 16.7 (*C*-5).

¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = -62.6.

Im ¹³C-NMR-Spektrum wurde für den CF₃ Substituent kein Signal beobachtet.

CHN berechnet:	C: 75.39	H: 6.33	N: 7.76
----------------	----------	---------	---------

CHN gefunden:	C: 75.67	H: 6.45	N: 7.73
---------------	----------	---------	---------

Ligand **36** (R: CN)

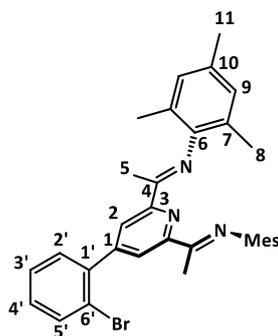
Ausbeute: 1.32 g (2.65 mmol, 69 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.73 (s, 2H, *H*-2); 7.94 (d, $^3J_{H2'-H3'} = 8.65$ Hz, 2H, *H*-2'); 7.80 (d, $^3J_{H3'-H2'} = 8.65$ Hz, 2H, *H*-3'); 6.92 (s, 4H, *H*-9); 2.31 (s, 6H, *H*-11); 2.28 (s, 6H, *H*-5); 2.03 (s, 12H, *H*-8).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 167.4 (*C*-4); 156.3 (*C*-3); 147.4 (*C*-1); 146.2 (*C*-6); 142.8 (*C*-1'); 132.5 (*C*-10); 128.8 (*C*-9); 128.2 (*C*-2'); 125.3 (*C*-7); 120.0 (*C*-2); 118.6 (*C*-5'); 113.0 (*C*-4'); 20.9 (*C*-11); 18.0 (*C*-8); 16.7 (*C*-5).

CHN berechnet:	C: 81.89	H: 6.87	N: 11.24
----------------	----------	---------	----------

CHN gefunden:	C: 81.66	H: 6.99	N: 11.05
---------------	----------	---------	----------

8.4.16 Darstellung von Ligand **37**

Boronsäureester **2** (2.00 g, 3.82 mmol), 1-Brom-2-iodbenzol (1.08 g, 3.82 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (125 mg, 154 μmol) und K₂CO₃ (2.64 g, 19.1 mmol) wurden in ein Schlenkrohr mit Teflon-Spindelventil gegeben und mit 40 mL THF suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 Stunden bei 95 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Der erhaltene braun-gelbe Feststoff wurde aus Ethanol/Hexan (3/2) umkristallisiert und das Produkt als gelber Feststoff (1.01 g, 1.82 mmol, 48 %) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 8.61 (s, 2H, *H*-2); 7.76 (dd, ³*J*_{H5'-H4'} = 8.07 Hz, ⁴*J*_{H5'-H3'} = 1.13 Hz, 1H, *H*-5'); 7.53 (dd, ³*J*_{H2'-H3'} = 7.69 Hz, ⁴*J*_{H2'-H4'} = 1.75 Hz, 1H, *H*-2'), 7.47 (ddd, ³*J*_{H3'-H4'} = 7.52 Hz, ³*J*_{H3'-H2'} = 7.69 Hz, ⁴*J*_{H3'-H5'} = 1.13 Hz, 1H, *H*-3'); 7.32 (ddd, ³*J*_{H4'-H5'} = 8.07 Hz, ³*J*_{H4'-H3'} = 7.52 Hz, ⁴*J*_{H4'-H2'} = 1.75 Hz, 1H, *H*-4'), 6.92 (s, 4H, *H*-9), 2.31 (s, 6H, *H*-11), 3.20 (s, 6H, *H*-5), 2.04 (s, 12H, *H*-8).

¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 167.8 (*C*-4); 155.9 (*C*-3); 150.0 (*C*-1); 146.9 (*C*-6); 140.6 (*C*-1'); 134.0 (*C*-5'); 132.7 (*C*-10); 131.7 (*C*-2'); 130.6 (*C*-4'); 129.1 (*C*-9); 128.4 (*C*-3'); 125.7 (*C*-7); 123.3 (*C*-2); 122.5 (*C*-6'); 21.1 (*C*-11); 18.2 (*C*-8); 16.9 (*C*-5).

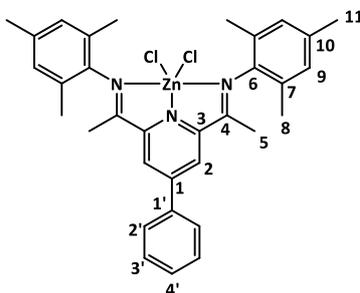
Masse: MALDI [M+H]⁺ 552.190 m/z (gemessen); 552.201 m/z (berechnet).

CHN berechnet: C: 71.73 H: 6.20 N: 7.60

CHN gefunden: C: 71.61 H: 6.29 N: 7.58

8.5 Synthesen aus Kapitel 1

8.5.1 Darstellung von Komplex [31-ZnCl₂]

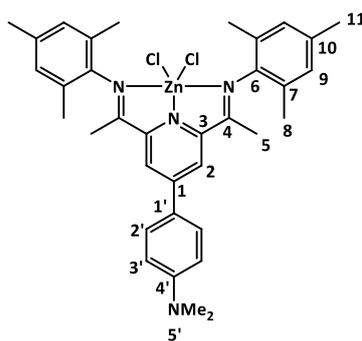


Der Ligand **31** (300 mg, 633 μmol) und ZnCl_2 (85 mg, 0.63 mmol) wurden in einem Schlenkrohr in Acetonitril (45 mL) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 Stunden gerührt, wobei eine gelbe Suspension entstand. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff aus Acetonitril/ CH_2Cl_2 umkristallisiert. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten (231 μmol , 378 μmol , 60 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 8.41 (s, 2H, *H-2*); 7.84 (m, 2H, *H-2'*); 7.65 (m, 3H, *H-3'/4'*); 6.94 (s, 4H, *H-9*); 2.37 (s, 6H, *H-5*); 2.31 (s, 6H, *H-11*); 2.19 (s, 12H, *H-8*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 164.9 (*C-4*); 157.1 (*C-1*); 149.9 (*C-3*); 143.0 (*C-6*); 136.5 (*C-1'*); 135.5 (*C*_{Mesityl}); 131.7 (*C-4'*); 130.4 (*C-3'*); 129.5 (*C-9*); 128.3 (*C*_{Mesityl}); 128.1 (*C-2'*); 124.9 (*C-2*); 21.1 (*C-11*); 19.1 (*C-8*); 17.4 (*C-5*).

CHN berechnet:	C: 64.98	H: 5.78	N: 6.89
CHN gefunden:	C: 64.31	H: 6.02	N: 6.63

8.5.2 Darstellung von Komplex [32-ZnCl₂]

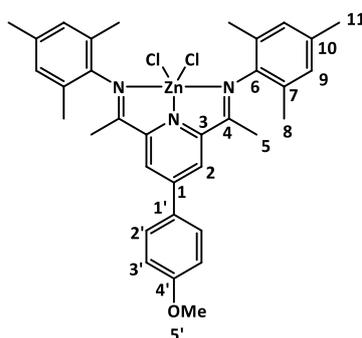
In einem Schlenkrohr wurde ZnCl₂·2 THF (160 mg, 570 μmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) suspendiert und mit dem Ligand **32** (160 mg, 570 μmol) versetzt. Nach 4 Stunden Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene orange Feststoff wurde mit *n*-Pentan (30 mL) und H₂O (30 mL) gewaschen und durch Überschichten einer CH₂Cl₂-Lösung mit Diethylether umkristallisiert. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten (365 mg, 559 μmol, 97 %)

¹H-NMR (400 MHz, MeCN-*d*₃): δ [ppm] = 8.52 (s, 2H, *H*-2); 7.99 (d, ³*J*_{H2'-H3'} = 9.07 Hz, 2H, *H*-2'); 6.94 (s, 4H, *H*-9); 6.92 (d, ³*J*_{H3'-H2'} = 9.07 Hz, 2H, *H*-3'); 3.08 (s, 6H, *H*-5'); 2.38 (s, 6H, *H*-5); 2.28 (s, 6H, *H*-11); 2.14 (s, 12H, *H*-8).

¹³C-NMR (100 MHz, MeCN-*d*₃): δ [ppm] = 167.6 (*C*-4); 156.3 (*C*-3); 153.8 (*C*-4'); 149.3 (*C*-1); 143.6 (*C*-6); 135.77 (*C*-10); 130.0 (*C*-2'); 129.7 (*C*-9); 129.0 (*C*-7); 123.7 (*C*-2); 122.1 (*C*-1'); 113.2 (*C*-3'); 40.3 (*C*-5'); 20.8 (*C*-11); 18.9 (*C*-8); 17.4 (*C*-5).

CHN berechnet: C: 64.38 H: 6.17 N: 8.58

CHN gefunden: C: 63.67 H: 6.23 N: 8.39

8.5.3 Darstellung von Komplex [33-ZnCl₂]

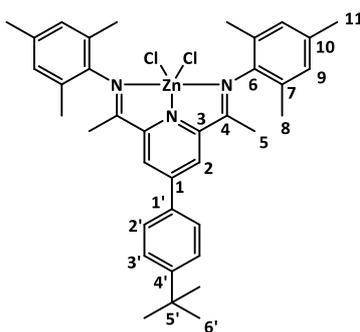
Ligand **33** (500 mg, 993 μmol) wurde in CH_2Cl_2 gelöst und mit ZnCl_2 (134 mg, 983 μmol) versetzt. Die gelbe Suspension wurde für 22 Stunden bei 40 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene gelbe Feststoff mit Wasser (20 mL) und *n*-Pentan (20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten (530 mg, 828 μmol , 84 %). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer gesättigten CH_2Cl_2 Lösung erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 8.37 (s, 2H, *H*-2); 7.83 (d, ³*J*_{H2'-H3'} = 8.87 Hz, 2H, *H*-2'); 7.15 (d, ³*J*_{H3'-H2'} = 8.87 Hz, 2H, *H*-3'); 6.93 (s, 4H, *H*-9); 3.92 (s, 3H, *H*-5'); 2.36 (s, 6H, *H*-5); 2.30 (s, 6H, *H*-11); 2.19 (s, 12H, *H*-8).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 165.1 (*C*-4); 163.0 (*C*-4'); 156.3 (*C*-1); 149.7 (*C*-3); 143.1 (*C*-6); 135.4 (*C*_{Mesityl}); 129.6 (*C*-2'); 129.5 (*C*-9); 128.3 (*C*_{Mesityl} / *C*-1'); 123.9 (*C*-2); 115.8 (*C*-3'); 56.2 (*C*-5'); 21.1 (*C*-11); 19.1 (*C*-8); 17.3 (*C*-5).

CHN berechnet: C: 63.81 H: 5.83 N: 6.57

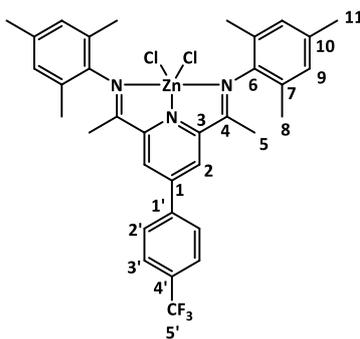
CHN gefunden: C: 63.42 H: 5.88 N: 6.67

8.5.4 Darstellung von Komplex [34-ZnCl₂]

Ligand **34** (200 mg, 378 μmol) und ZnCl_2 (50 mg, 367 μmol) wurden in ein Schlenkrohr gegeben und mit CH_2Cl_2 versetzt. Nach 16 Stunden Rühren wurde das Lösungsmittel der erhaltenen gelben Suspension im Vakuum entfernt. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde mit Diethylether (20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Durch Umkristallisation aus $\text{CHCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (10/1) wurde das Produkt als gelber Feststoff erhalten (190 mg, 285 μmol , 78 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 8.41 (s, 2H, H-2); 7.80 (d, $^3J_{\text{H}2'-\text{H}3'} = 8.52$ Hz, 2H, H-2'); 7.67 (d, $^3J_{\text{H}3'-\text{H}2'} = 8.52$ Hz, 2H, H-3'); 6.94 (s, 4H, H-9); 2.36 (s, 6H, H-5); 2.31 (s, 6H, H-11); 2.19 (s, 12H, H-8); 1.41 (s, 9H, C-6').

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 165.2 (C-4); 156.9 (C-3); 155.7 (C-4'); 149.7 (C-6); 143.0 ($C_{\text{quartär}}$); 135.5 ($C_{\text{quartär}}$); 133.5 (C-1'); 129.5 (C-9); 128.4 ($C_{\text{quartär}}$); 127.9 (C-2'); 127.4 (C-3'); 124.7 (C-2); 35.5 (C-5'); 31.5 (C-6'); 21.1 (C-11); 19.1 (C-8); 17.4 (C-5).

8.5.5 Darstellung von Komplex [35-ZnCl₂]

Ligand **35** (500 mg, 923 μmol) wurde zusammen mit ZnCl_2 (123 mg, 903 μmol) und CH_2Cl_2 (10 mL) in ein Schlenkrohr gegeben und für 18 Stunden bei 40 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff mit Wasser (5 mL) und *n*-Hexan (10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten (556 mg, 820 μmol , 91 %).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 8.64 (s, 2H, *H-2*); 8.18 (d, $^3J_{\text{H}2'-\text{H}3'} = 8.16$ Hz, 2H, *H-2'*); 7.98 (d, $^3J_{\text{H}3'-\text{H}2'} = 8.16$ Hz, 2H, *H-3'*); 6.95 (s, 4H, *H-9*); 2.40 (s, 6H, *H-5*); 2.29 (s, 6H, *H-11*); 2.17 (s, 12H, *H-8*).

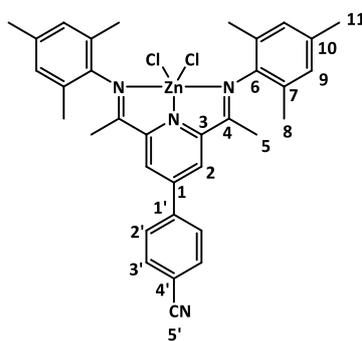
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 166.9 (*C-4*); 155.2 (*C-1*); 150.0 (*C-3*); 143.6 (*C-6*); 140.7 (*C-1'*); 135.8 (*C-10*); 129.9 (*C-2'*); 129.7 (*C-9*); 129.1 (*C-7*); 127.3 (*C-3'*); 127.0 (*C-2*); 20.8 (*C-11*); 19.0 (*C-8*); 17.6 (*C-5*).

Signale für die Kohlenstoffatome *C-4'* und *C-5'* sind weder im DEPTQ-Spektrum noch in den Spektren der 2D-Experimente zu beobachten.

$^{19}\text{F-NMR}$ (MHz, CD_3CN): δ [ppm] = -63.35.

CHN berechnet: C: 60.24 H: 5.06 N: 6.20

CHN gefunden: C: 59.95 H: 5.16 N: 6.15

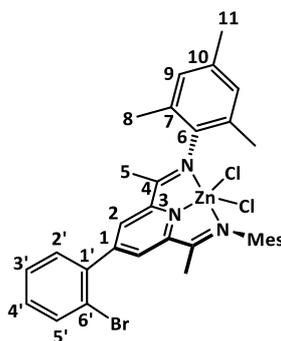
8.5.6 Darstellung von Komplex [36-ZnCl₂]

Ligand **36** (500 mg, 1.00 mmol) und ZnCl₂ (135 mg, 0.991 mmol) wurden in einem Schlenkrohr mit CH₂Cl₂ (10 mL) versetzt. Die Suspension wurde für 22 Stunden bei 40 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der erhaltene Feststoff mit H₂O (20 mL) und *n*-Pentan (20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten (620 mg, 0.976 mmol, 98 %).

¹H-NMR (300 MHz, DMF-*d*₇): δ [ppm] = 9.08 (s, br, 2H, *H*-2); 8.49 (s, br, 2H, *H*-2'); 8.19 (d, 2H, ³*J*_{H3'-H2'} = 7.58 Hz, *H*-3'); 6.95 (s, 4H, *H*-9); 2.56 (s, br, 6H); 2.28 (s, br, 6H); 2.19 (s, br, 12H, *H*-8).

Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnten keine ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten erhalten werden.

CHN berechnet:	C: 64.32	H: 5.40	N: 8.82
CHN gefunden:	C: 63.68	H: 5.48	N: 8.67

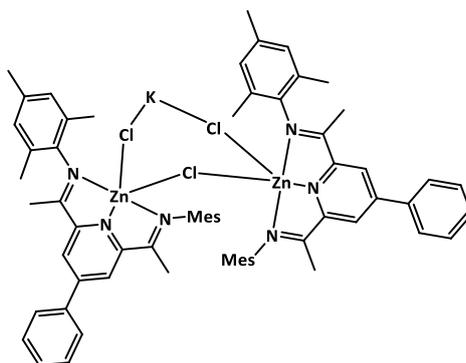
8.5.7 Darstellung von Komplex [37-ZnCl₂]

Der Ligand **37** (150 mg, 272 μmol) und ZnCl_2 (37 mg, 272 μmol) wurden in einem Schlenkrohr mit 5 mL Dichlormethan versetzt und für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene gelbe Feststoff in Diethylether suspendiert. Die Suspension wurde filtriert, der Feststoff im Vakuum getrocknet und das Produkt als gelber Feststoff erhalten (128 mg, 185 μmol , 68 %). Durch Kristallisation aus einer Dichlormethan-Lösung konnten Kristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 8.35 (s, 2H, *H*-2); 7.85 (dd, $^3J_{\text{H}5'-\text{H}4'} = 8.05$ Hz, $^4J_{\text{H}5'-\text{H}3'} = 1.13$ Hz, 1H, *H*-5'); 7.58 (ddd, $^3J_{\text{H}3'-\text{H}2'} = 7.54$ Hz, $^3J_{\text{H}3'-\text{H}4'} = 7.53$ Hz, $^4J_{\text{H}3'-\text{H}5'} = 1.13$ Hz, 1H, *H*-3'); 7.51 (dd, $^3J_{\text{H}2'-\text{H}3'} = 7.54$ Hz, $^4J_{\text{H}2'-\text{H}4'} = 1.74$ Hz, 1H, *H*-2'); 7.46 (ddd, $^3J_{\text{H}4'-\text{H}5'} = 8.05$ Hz, $^3J_{\text{H}4'-\text{H}3'} = 7.53$ Hz, $^4J_{\text{H}4'-\text{H}2'} = 1.74$ Hz, 1H, *H*-4'); 6.90 (s, 4H, *H*-9); 2.33 (s, 6H, *H*-5); 2.30 (s, 6H, *H*-11); 2.20 (s, 12H, *H*-8).

¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 164.8 (*C*-4); 156.9 (*C*-3); 149.4 (*C*-1); 142.9 (*C*-6); 137.9 (*C*-1'); 135.5 (*C*_{Mesityl}); 134.5 (*C*-5'); 132.3 (*C*-4'); 131.5 (*C*-2'); 129.5 (*C*-9); 129.1 (*C*-3'); 128.3 (*C*_{Mesityl}); 127.8 (*C*-2); 21.1 (*C*-11); 19.1 (*C*-8); 17.4 (*C*-5).

CHN berechnet:	C: 57.54	H: 4.98	N: 6.10
CHN gefunden:	C: 57.14	H: 5.01	N: 5.97

8.5.8 Darstellung der Komplexe **[(31-ZnCl)₂KCl]** bis **[(36-ZnCl)₂KCl]**

Allgemeine Synthesevorschrift:

Zu einer Suspension des Komplexes **[33-ZnCl₂]** (100 mg, 156 μ mol) in THF (5 mL) wurde eine Suspension von KCl₈ Schuppen (21 mg, 0.16 mmol) in THF (10 mL) gegeben. Die Suspension wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Bildung einer blauen oder grünen Lösung beobachtet wurde. Es wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als blauer Feststoff erhalten (72 mg; 56 μ mol, 72 %).

[(31-ZnCl)₂KCl]: 62 % (blauer Feststoff) UV/Vis (THF) λ_{\max} [nm]: 660.

Durch Kristallisation aus einer Toluol/*n*-Hexan-Lösung konnten, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, Einkristalle von Verbindung **[(31-ZnCl)₂KCl]** erhalten werden.

[(32-ZnCl)₂KCl]: 94 % (grüner Feststoff) UV/Vis (THF) λ_{\max} [nm]: 620.

[(33-ZnCl)₂KCl]: 72 % (blauer Feststoff) UV/Vis (THF) λ_{\max} [nm]: 622.

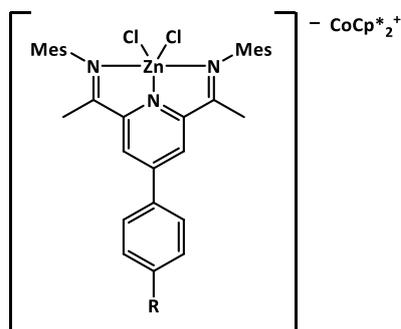
[(34-ZnCl)₂KCl]: 38 % (blauer Feststoff) UV/Vis (THF) λ_{\max} [nm]: 647.

[(35-ZnCl)₂KCl]: 42 % (blauer Feststoff) UV/Vis (THF) λ_{\max} [nm]: 730.

[(36-ZnCl)₂KCl]: 91 % (grüner Feststoff) UV/Vis (THF) λ_{\max} [nm]: 792.

[(1-ZnCl)₂KCl]: 99 % (brauner Feststoff) UV/Vis (THF) λ_{\max} [nm]: 504.

8.5.9 Darstellung der Komplexe **[31-ZnCl₂][CoCp*₂]**, **[33-ZnCl₂][CoCp*₂]** - **[36-ZnCl₂][CoCp*₂]**



Allgemeine Synthesevorschrift:

Zu einer Suspension des Komplexes **[33-ZnCl₂]** (60 mg, 94 μmol) in THF (7 mL) wurde unter Rühren eine braune Lösung aus CoCp*₂ (31 mg, 94 μmol) in THF (3 mL) gegeben. Es konnte ein sofortiger Farbumschlag von gelb nach blau oder grün beobachtet werden. Nachdem für 10 Minuten gerührt wurde, wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Der dunkelblaue oder dunkelgrüne Feststoff wurde mit Benzol (15 mL) extrahiert, filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als blauer Feststoff erhalten (67 mg, 69 μmol , 74 %). Durch Diffusion von *n*-Hexan in eine THF-Lösung konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

[31-ZnCl₂][CoCp*₂]: 67 % (blauer Feststoff) UV/Vis (THF) λ_{max} [nm]: 657.

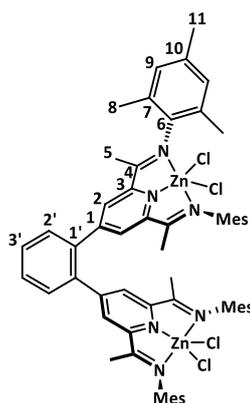
Durch Diffusion von *n*-Hexan in eine THF-Lösung konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von Verbindung **[31-ZnCl₂][CoCp*₂]** und **[33-ZnCl₂][CoCp*₂]** erhalten werden.

[33-ZnCl₂][CoCp*₂]: 74 % (blauer Feststoff) UV/Vis (THF) λ_{max} [nm]: 612.

[34-ZnCl₂][CoCp*₂]: 67 % (blauer Feststoff) UV/Vis (THF) λ_{max} [nm]: 635.

[35-ZnCl₂][CoCp*₂]: 73 % (blauer Feststoff) UV/Vis (THF) λ_{max} [nm]: 718.

[36-ZnCl₂][CoCp*₂]: 66 % (grüner Feststoff) UV/Vis (THF) λ_{max} [nm]: 787.

8.5.10 Darstellung von Komplexes [4-ZnCl₂]

Zu einer gelben Lösung von Ligand **4** (400 mg, 460 μmol) in Dichlormethan (5 mL) wurde ZnCl₂ (138 mg, 1.01 mmol) hinzugefügt. Die Suspension wurde für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel der erhaltenen gelben Suspension wurde im Vakuum entfernt, der erhaltene Feststoff mit Wasser (20 mL) gewaschen und das Produkt als gelber Feststoff (407 mg, 357 μmol , 89 %) erhalten. Durch Diffusion von Methanol in eine Dichlormethan-Lösung konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

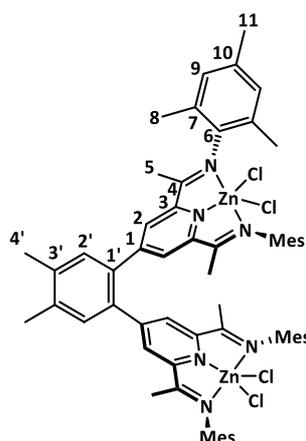
¹H-NMR (300 MHz, CD₃NO₂): δ [ppm] = 8.45 (s, 4H, *H-2*); 7.87 (s, 4H, *H-2'* / *H-3'*); 6.92 (s, 8H, *H-9*); 2.26 (s, 12H); 2.25 (s, 12H); 2.16 (s, 24H, *H-8*).

¹H-NMR (300 MHz, DMF-*d*₇): δ [ppm] = 8.60 (s, 4H, *H-2*), 8.02 (s, 2H, *C*_{Phenyl}); 7.89 (s, 2H, *C*_{Phenyl}); 6.91 (s, 8H, *H-9*); 2.26 (s, 24H, *H-11* / *H-5*), 1.99 (s, 24H, *H-8*).

¹H-NMR (300 MHz, MeCN-*d*₃): δ [ppm] = 8.30 (s, 4H, *H-2*), 7.83 (s, 4H, *H-2'* / *H-3'*); 6.91 (s, 8H, *H-9*), 2.27 (s, 12H); 2.16 (s, 12H); 2.09 (s, 24H, *H-8*).

Aufgrund der geringen Löslichkeit konnten keine ¹³C-spektroskopischen Daten erhalten werden.

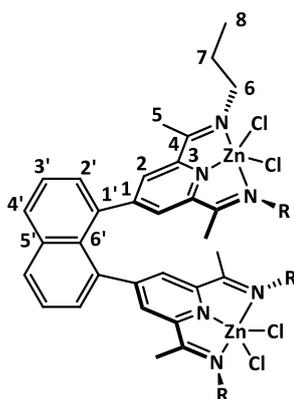
CHN berechnet:	C: 63.12	H: 5.65	N: 7.36
CHN gefunden:	C: 62.64	H: 5.83	N: 7.25

8.5.11 Darstellung von Komplex [6-ZnCl₂]

Der Ligand **6** (89 mg, 99 μmol) und ZnCl_2 (27 mg, 198 μmol) wurden in einem Schlenkrohr mit CH_2Cl_2 (10 mL) versetzt und für 4 Tage bei 40 °C gerührt. Die erhaltene gelbe Suspension wurde auf 5 mL eingengt und anschließend filtriert. Der Feststoff wurde mit Wasser (10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten (60 mg, 51 μmol , 52 %).

¹H-NMR (300 MHz, MeCN-*d*₃): δ [ppm] = 8.26 (s, 4H, *H*-2); 7.65 (s, 2H, *H*-2'); 6.91 (s, 8H, *H*-9); 2.49 (s, 6H, *H*-4'); 2.27 (s, 12H, *H*-11); 2.16 (s, 12H, *H*-5); 2.09 (s, 24H, *H*-8).

¹³C-NMR (75 MHz, MeCN-*d*₃): δ [ppm] = 166.4 (*C*-4); 156.7 (*C*-1); 149.3 (*C*-3); 143.5 (*C*-6); 141.0 (*C*-3'); 135.7 (*C*_{Mesityl}); 134.4 (*C*-1'); 133.1 (*C*-2'); 129.6 (*C*-9); 129.2 (*C*-2); 128.9 (*C*_{Mesityl}); 20.8 (*C*-11); 19.7 (*C*-4'); 19.0 (*C*-8); 17.4 (*C*-5).

8.5.12 Darstellung von Komplex [16-ZnCl₂]

Eine Lösung aus **16** (95 mg, 0.15 mmol) in Dichlormethan (2 mL) wurde zu einer Suspension aus ZnCl₂ (44 mg, 0.32 mmol) in Dichlormethan (3 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die erhaltene hellgelbe Suspension filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Vakuum entfernt und das Produkt als hellgelber Feststoff erhalten (104 mg, 117 μ mol, 76 %). Einkristalle, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch Diffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte THF-Lösung erhalten.

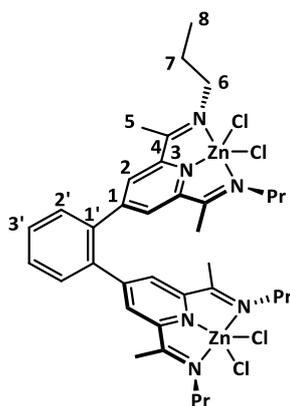
¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 8.22 (dd, $^3J_{\text{Hz-H}} = 8.42$ Hz, $^3J_{\text{Hz-H}} = 1.10$ Hz, 2H, *H-4'*); 7.84-7.76 (m, 2H, *H-3'*); 7.74 (s, 4H, *H-2*); 7.58 (dd, $^3J_{\text{Hz-H}} = 7.24$ Hz, $^3J_{\text{Hz-H}} = 1.10$ Hz, 2H, *H-2'*); 3.95-3.60 (m, 8H, *H-6*); 2.29 (s, 12H, *H-5*); 1.88 (m, 8H, *H-7*); 0.96 (t, $^3J_{\text{Hz-H}} = 7.39$ Hz, 12H, *H-8*).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 161.1 (*C-4*); 159.2 (*C-1*); 149.0 (*C-3*); 136.0 (*C*_{quartär}); 134.5 (*C-3'*); 133.6 (*C-2'*); 132.2 (*C-4'*); 128.1 (*C*_{quartär}); 127.2 (*C*_{quartär}); 124.8 (*C-2*); 54.4 (*C-6*); 23.2 (*C-7*); 15.3 (*C-5*); 12.4 (*C-8*).

CHN berechnet: C: 54.14 H: 5.68 N: 9.47

CHN gefunden: C: 53.59 H: 5.81 N: 9.21

Masse: MALDI [M+ZnCl₃]⁺ 713.306 m/z (gemessen); 713.307 m/z (berechnet).

8.5.13 Darstellung von Komplex [22-ZnCl₂]

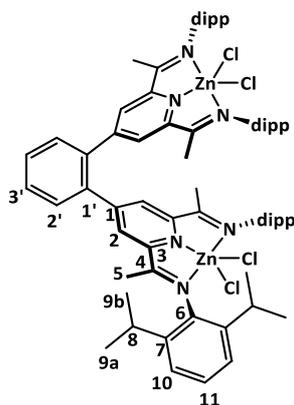
Zu einer Lösung des Liganden **22** (259 mg, 458 μmol) in Dichlormethan (15 mL) wurde ZnCl₂ (125 mg, 917 μmol) gegeben und die Suspension für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene trübe Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde mit 5 mL Wasser gewaschen und das Produkt als blassgelber Feststoff (363 mg, 433 μmol , 95 %) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 7.81 (s, 4H, *H*-2), 7.77 (dd, ³*J*_{H-H} = 5.73 Hz, ²*J*_{H-H} = 3.31 Hz, 2H, *H*_{Phenyl}), 7.61 (dd, ³*J*_{H-H} = 5.73 Hz, ²*J*_{H-H} = 3.31 Hz, 2H, *H*_{Phenyl}), 3.81 (t, ³*J*_{H-H} = 8.17 Hz, 8H, *H*-6), 2.30 (s, 12H, *H*-5), 1.96 (m, 8H, *H*-7), 0.97 (t, ³*J*_{H-H} = 7.47 Hz, 12H, *H*-8).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 160.8 (*C*-4), 155.9 (*C*_{quartär}), 149.8 (*C*-3), 136.5 (*C*_{quartär}), 131.5 (*C*-2'/3'), 124.8 (*C*-2), 53.4 (*C*-6), 22.7 (*C*-7), 14.5 (*C*-5), 11.9 (*C*-8).

CHN berechnet: C: 51.64 H: 7.78 N: 10.04

CHN gefunden: C: 51.48 H: 5.88 N: 9.77

3.5.14 Darstellung des Komplexes [23-ZnCl₂]

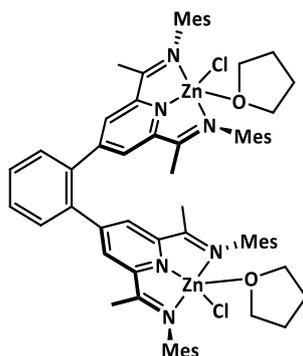
Der Ligand **23** (100 mg, 96 μmol) und ZnCl_2 (26 mg, 0.19 mmol) wurden in einem Schlenkrohr mit CH_2Cl_2 (5 mL) versetzt und für 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Von der erhaltenen gelben Suspension wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene gelbe Feststoff aus Chloroform umkristallisiert. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten (57 mg, 44 μmol , 45 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{MeCN-}d_3$): δ [ppm] = 8.39 (s, 4H, *H-2*); 7.81 (s, 4H, *H-2'/3'*); 7.23 (s, 12H, *H-10/11*); 2.96-2.83 (m, 8H, *H-8*); 2.29 (s, 12H, *H-5*); 1.18 (d, $^3J_{\text{H9-H8}}$, = 6.59 Hz, *H-9a*); 0.99 (d, $^3J_{\text{H9-H8}}$, = 6.84 Hz, *H-9b*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{MeCN-}d_3$): δ [ppm] = 167.1 (*C-4*); 156.8 (*C-3*); 149.4 (*C-1*); 143.2 (*C-6*); 139.9 (*C-7*); 132.2; 131.4 (*C-2'/3'*); 129.5 (*C-2*); 127.2; 124.7 (*C-10/11*); 29.0 (*C-8*); 24.9 (*C-9*); 24.7 (*C-9*); 19.4 (*C-5*).

Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnten nicht alle Signale des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums zugeordnet werden.

8.5.15 Darstellung von Komplex [4-ZnCl]

**Reduktion mit Kaliumgraphit**

Zu KC_8 -Schuppen (24 mg, 0.18 mmol) und Komplex [4-ZnCl₂] (100 mg, 88 μmol) wurde THF (15 mL) hinzugegeben und die Suspension für 3.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei wurde eine Farbveränderung von gelb über grün nach dunkelblau beobachtet. Die Suspension wurde über Celite filtriert, das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt und das Produkt als blauer Feststoff erhalten (107 mg, 88 μmol , 100 %).

UV/Vis (THF) λ_{max} [nm]: 354, 595.

ESR (Toluol; -196 °C): g-Faktor: 2.0085

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈): δ [ppm] = 6.77; 2.25.

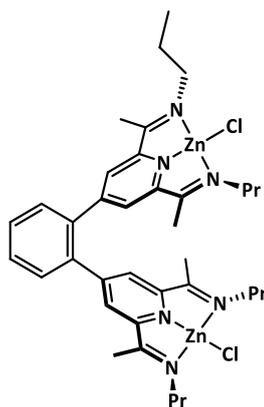
Reduktion mit Decamethylcobaltocen

Komplex [4-ZnCl₂] (100 mg, 88 μmol) wurde in THF (5 mL) suspendiert und mit einer Lösung aus Decamethylcobaltocen (58 mg, 175 μmol) in THF (15 mL) versetzt. Es wurde ein sofortiger Farbumschlag von gelb nach dunkelblau beobachtet. Nachdem eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde die Suspension über Celite filtriert und das Filtrat auf ca. 10 mL eingengt. Durch Kristallisation bei -35 °C wurde ein dunkelblauer Feststoff erhalten (20 mg)

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈): δ [ppm] = 6.77 ppm (s, breit); 2.25 ppm (s, breit).

UV/Vis (THF) λ_{max} [nm]: 353, 590.

8.5.16 Darstellung von Komplex [22-ZnCl]

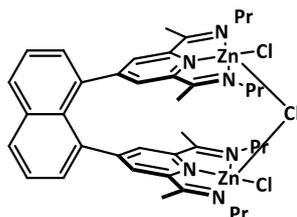


Zu einer Suspension aus [22-ZnCl₂] (50 mg, 60 μmol) in Benzol (2 mL) wurde eine Suspension aus KC₈-Pulver (16 mg, 119 μmol) in Benzol (8 mL) gegeben. Nach drei stündigem Rühren wurde THF (5 mL) hinzugegeben und weitere 1.5 Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel des blauen Filtrats im Vakuum entfernt. Es wurde ein dunkelblauer Feststoff erhalten (33 mg, 43 μmol, 72 %).

UV/Vis (THF) λ_{\max} [nm]: 410, 697.

ESR (Toluol; RT): g-Faktor: 1.9997

8.5.17 Darstellung von Komplex [16- μ -Cl(ZnCl)]



Reduktion mit Kaliumgraphit

Der Zink-Komplex [16-ZnCl₂] (60 mg, 68 μ mol) wurde in THF (5 mL) suspendiert und unter Rühren mit einer Suspension aus KC₈-Pulver (18.3 mg, 135 μ mol) in THF (5 mL) versetzt, wobei ein Farbumschlag von hellgelb nach braun beobachtet wurde. Es wurde für 40 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und das Reaktionsgemisch über Celite filtriert. Das Lösungsmittel des braunen Filtrats wurde im Vakuum entfernt und ein brauner Feststoff erhalten (50 mg, 59 μ mol, 87 %).

Kristalle der Verbindung wurden erhalten, indem die Reduktion analog in Benzol durchgeführt wurde. Dabei sind die Kristalle aus dem Filtrat auskristallisiert.

UV/Vis (THF) λ_{\max} [nm]: 496, 857, 1475.

ESR (THF; -196 °C): g-Faktor: 1.9983

ESR (THF; RT): g-Faktor: 2.005

Reduktion mit Decamethylcobaltocen

Zu einer Suspension aus [16-ZnCl₂] (15 mg, 17 μ mol) in THF (3 mL) wurde eine Lösung aus CoCp*₂ (11 mg, 34 μ mol) in THF (4 mL) gegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 2.5 Stunden wurde eine braune Suspension erhalten, die über Celite filtriert wurde. Die erhaltene braune Lösung wurde UV/Vis/NIR-spektroskopisch untersucht.

UV/Vis (THF) λ_{\max} [nm]: 496, 877, 1470.

8.5.18 Umsetzung des Komplexes **[4-ZnCl]** mit Sauerstoff

Eine Lösung aus Komplex **[4-ZnCl]** (50 mg, 44 μmol) in THF (5 mL) wurde durch ein *freeze-pump-thaw* Zyklus entgast und der Gasraum über der gefrorenen Lösung mit einer Atmosphäre Sauerstoff versetzt (Überschuss). Beim Erwärmen auf Raumtemperatur trat ein Farbumschlag über braun nach gelb auf, wobei gelber Feststoff ausfiel. Die Suspension wurde zentrifugiert und der Feststoff im Vakuum getrocknet (34 mg).

IR(ATR): ν_{max} [cm^{-1}] = 2981 (m), 2908 (m), 2866 (m), 1641 (w), 1599 (m), 1546 (w), 1476 (m), 1443 (m), 1368 (m), 1251 (m), 1214 (m), 1145 (w), 1090 (w), 1017 (w), 890 (w), 852 (m), 804 (w), 771 (w).

Durch Kristallisation aus einer Dichlormethan-Lösung wurde Einkristalle von Komplex **[4-ZnCl₂]** erhalten.

8.5.19 Umsetzung des Komplexes **[4-ZnCl]** mit FcBAR^F₄

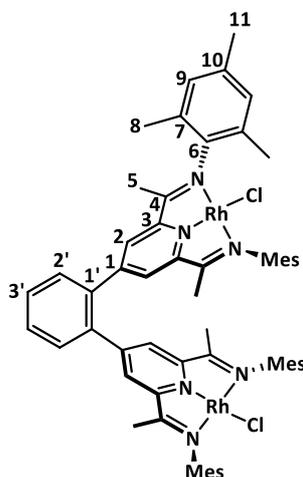
Zu einer dunkelblauen Lösung von **[4-ZnCl]** (43 mg, 40 μmol) in THF (10 mL) wurde eine Lösung von FcBAR^F₄ (84 mg, 80 μmol) in THF (5 mL) gegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag nach gelb und das Ausfallen eines gelben Feststoffes beobachtet wurde. Das Lösungsmittel der entstandenen Suspension wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff mit *n*-Pentan (3x3 mL) und THF (2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurde ein gelber Feststoff (26 mg) erhalten dessen ¹H-NMR-Spektrum, gemessen in CD₂Cl₂, dem Komplex **[4-ZnCl₂]** entspricht.

Von der THF-Lösung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und ein ¹H-NMR-Spektrum im CD₂Cl₂ aufgenommen.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 8.23 (s); 7.71 (s); 7.53 (s); 6.94 (s); 3.65 (s), 2.25 (s); 2.09 (s); 1.80 (s).

8.6 Synthesen aus Kapitel 7

8.6.1 Darstellung von Komplex [4-RhCl]



Zu einer Lösung von Ligand **4** (50 mg, 58 μmol) in THF (5 mL) wurde eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ (24 mg, 61 μmol) in THF (5 mL) gegeben und für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene dunkelgrüne Suspension wurde für 16 Stunden bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und die erhaltene Suspension zentrifugiert. Der Feststoff wurde mit THF (5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als dunkler Feststoff (55 mg; 48 μmol , 83 %) erhalten.

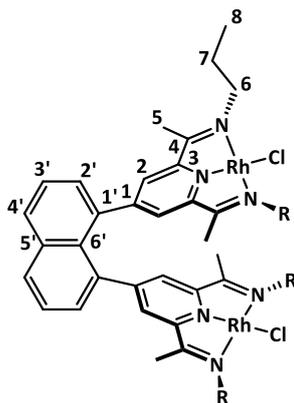
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMF-*d*₇): δ [ppm] = 8.00 (s, 4H, *H-2*); 7.88-7.84 (m, 2H, *H-2'*); 7.75-7.72 (m, 2H, *H-3'*); 6.90 (s, 8H, *H-9*); 2.27 (s, 12H, *H-11*); 2.00 (s, 24H, *H-8*); 1.55 (s, 12H, *H-5*).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 7.64 (s, 4H); 7.61 (s, 4H); 6.93 (s, 8H, *H-9*); 2.33 (s, 12H); 2.00 (s, 24H, *H-8*); 1.44 (s, 12H).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 7.90 (s, 4H, *H-2*), 7.81-7.76 (m, 2H); 7.72-7.67 (m, 2H); 6.87 (s, 8H, *H-9*); 2.25 (s, 12H); 1.89 (s, 24H, *H-8*); 1.46 (s, 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMF-*d*₇): δ [ppm] = 169.1 (*C-4*); 155.8 (*C-3*); 146.7 (*C-6*); 139.6 (*C-1'*); 137.1 (*C-1*); 134.7 (*C*_{Mesityl}); 129.7 (*C*_{Mesityl}); 128.8 (*C-3'*); 128.7 (*C-9*); 128.4 (*C-2'*); 127.5 (*C-2*); 20.5 (*C-11*); 18.3 (*C-8*); 16.2 (*C-5*).

8.6.2 Darstellung von Komplex [16-RhCl]



Zu einer Lösung des Liganden **16** (176 mg, 286 μmol) in THF (10 mL) wurde langsam eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ (130 mg, 334 μmol) in THF (5 mL) gegeben. Die Lösung verfärbte sich schlagartig grün. Es wurde für 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die erhaltene dunkelgrüne Suspension zentrifugiert. Der Feststoff wurde mit THF (10 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als dunkler Feststoff (250 mg, 280 μmol , 98 %) erhalten.

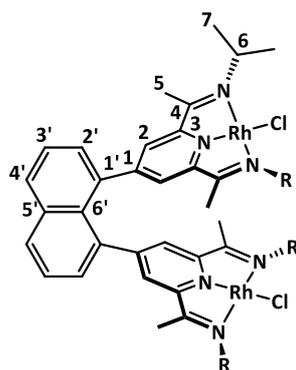
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMF- d_7): δ [ppm] = 8.31 (t, $^3J_{\text{HH}}=4.76$ Hz, 2H; $H-3'$); 7.68 (dd, $^3J_{\text{HH}}=4.76$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=0.85$ Hz, 4H, $H-2'/4'$); 7.36 (s, 4H, $H-2$); 4.09 (t; $^3J_{\text{HH}}=7.48$ Hz, 8H, $H-6$); 1.98-1.88 (m, 8H, $H-7$); 1.87 (s, 12H, $H-5$); 0.99 (t, $J_{\text{HH}}=7.36$ Hz, 12H, $H-8$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMF- d_7): δ [ppm] = 156.4 ($C-4$); 155.0 ($C-3$); 141.0 ($C-1'$); 138.5 ($C_{\text{quartär}}$); 135.9 ($C_{\text{quartär}}$); 129.2 ($C-3'$), 128.3, 126.0; 125.6 ($C-2$), 57.4 ($C-6$), 23.5 ($C-7$), 14.3 ($C-5$); 11.5 ($C-8$).

Aufgrund der schlechten Löslichkeit wurden nicht alle ^{13}C -Signale der quartären Kohlenstoffatome beobachtet.

Masse: MALDI $[\text{M-Cl}]^+$ 855.196 m/z (gemessen); 855.189 m/z (berechnet).

8.6.3 Darstellung von Komplex [17-RhCl]

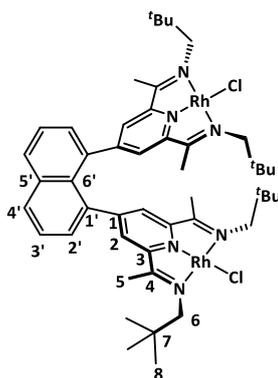


Eine Lösung von Ligand **17** (27 mg, 44 μmol) gelöst in THF (4 mL) wurde mit einer Lösung bestehend aus $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ (17 mg, 44 μmol) in THF (3 mL) versetzt. Die grüne Suspension wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene dunkle Feststoff wurde mit *n*-Hexan (5 mL) und Diethylether (5 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde mit THF (13 mL) extrahiert, die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als dunkler Feststoff (20 mg, 22 μmol , 50 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 8.24 (dd, $^3J_{\text{H}4'-\text{H}3'} = 8.26$ Hz, $^4J_{\text{H}4'-\text{H}2'} = 1.30$ Hz, 2H, *H*-4'); 7.64 (dd, $^3J_{\text{H}3'-\text{H}4'} = 8.26$ Hz, $^3J_{\text{H}3'-\text{H}2'} = 7.12$ Hz, 2H, *H*-3'); 7.51 (dd, $^3J_{\text{H}2'-\text{H}3'} = 7.12$ Hz, $^4J_{\text{H}2'-\text{H}4'} = 1.30$ Hz, 2H, *H*-2'); 7.29 (s, 4H, *H*-2); 4.61-4.45 (m, 4H, *H*-6), 1.75 (s, 12H, *H*-5); 1.61 (d, $^3J_{\text{H}1-\text{H}2} = 6.42$ Hz, 12H; *H*-7); 1.49 (d, $^3J_{\text{H}1-\text{H}2} = 6.50$ Hz, 12H, *H*-7).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 163.5 (*C*-4); 153.5 (*C*-3); 140.1 (*C*-1'); 137.9 (*C*_{quartär}); 134.6 (*C*_{quartär}); 128.9 (*C*-4'); 127.5 (*C*-2'); 126.6 (*C*-2); 125.2 (*C*-3'); 124.8 (*C*_{quartär}); 56.4 (*C*-6); 22.0 (*C*-7); 20.7 (*C*-7); 14.6 (*C*-5).

8.6.4 Darstellung von Komplex [18-RhCl]



Zu einer Lösung des Liganden **18** (1.02 mg, 1.40 mmol) in 35 mL THF wurde eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ (570 mg, 1.47 mmol) in 25 mL THF langsam zugegeben. Die grüne Lösung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der erhaltene dunkle Feststoff wurde aus einer mit *n*-Hexan überschichteten THF-Lösung umkristallisiert. Das Produkt wurde als dunkelgrüner Feststoff (1.19 g, 1.19 mmol, 85 %) erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer gesättigten THF-Lösung erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, THF-*d*₈): δ [ppm] = 8.08 (t, $J_{\text{HH}} = 5.36$ Hz, 2H, H_{Naphthyl}); 7.53 (d, $J_{\text{HH}} = 5.36$ Hz, 4H, H_{Naphthyl}), 6.89 (s, 4H, $H-2$); 4.55 (s, br, 4H, $H-6\text{a}$); 4.08 (s, br, 4H, $H-6\text{b}$); 1.59 (s, 12H, $H-5$); 1.01 (s, 36H, $H-8$).

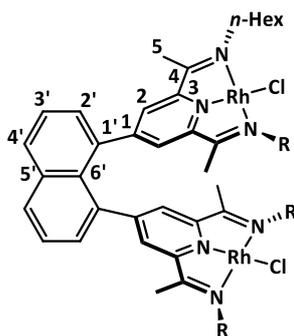
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 8.28 (dd, $J_{\text{HH}} = 8.08$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.42$ Hz, 2H, H_{Naphthyl}); 7.79-7.70 (m, br, 2H; H_{Naphthyl}); 7.64 (t; $J_{\text{HH}} = 7.51$ Hz, 2H, H_{Naphthyl}); 7.34 (s, 4H, $H-2$); 4.08 (d, br, $J_{\text{HH}} = 23.6$ Hz, 8H, $H-6$); 1.77 (s, 12H, $H-5$); 0.92 (s, 36H, $H-8$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 166.7 ($C-4$); 154.0 ($C-3$), 140.6 ($C_{\text{quartär}}$); 137.8 ($C_{\text{quartär}}$); 129.0 (C_{Naphthyl}); 126.6 (C_{Naphthyl}); 125.9 ($C-2$); 64.5 ($C-6$); 34.9 ($C-7$); 29.9 ($C-8$); 16.4 ($C-5$).

Aufgrund der schlechten Löslichkeit wurden nicht alle ^{13}C -Signale der quartären Kohlenstoffatome beobachtet.

CHN berechnet:	C: 57.43	H: 6.63	N: 8.37
CHN erhalten	C: 57.01	H: 6.73	N: 7.97

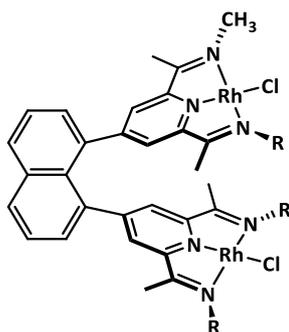
8.6.5 Darstellung von Komplex [19-RhCl]



Zu einer Lösung von Ligand **19** (34 mg, 41 μmol) in THF (1.5 mL) wurde eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ (30 mg, 77 μmol) in THF (1.5 mL) gegeben. Es wurde ein Farbumschlag nach grün beobachtet, wobei dunkelgrüner Feststoff ausfiel. Die Suspension wurde für 2.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Da der erhaltene dunkelgrüne Feststoff im Vergleich zu Komplex [16-RhCl] nicht besser löslich war, wurde nach $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Charakterisierung des Rohproduktes auf eine Isolierung verzichtet.

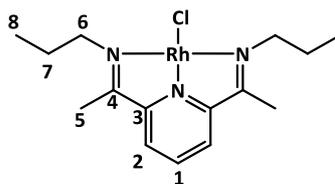
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMF-}d_7$): δ [ppm] = 8.37-8.32 (m, 2H, H_{Naphthyl}); 7.747.69 (m, 4H, H_{Naphthyl}); 7.36 (s, 4H, $H-2$); 4.27-4.10 (m, 8H, H_{Hexyl}); 2.10-1.80 (m, H_{Hexyl}); 1.89 (s, 12H, $H-5$); 1.59-1.26 (m, H_{Hexyl}); 1.06-0.90 (m, H_{Hexyl}).

8.6.6 Darstellung von Komplex [20-RhCl]



Zu einer Lösung aus Ligand **20** (10 mg, 20 μmol) in THF (5 mL) wurde eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ (9 mg, 23 μmol) in THF (3 mL) gegeben. Es wurde ein Farbumschlag nach grün beobachtet, wobei dunkelgrüner Feststoff ausgefallen ist. Die Suspension wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene dunkle Feststoff konnte nicht gelöst werden und wurde daher nicht weiter charakterisiert.

8.6.7 Darstellung von Komplex [38-RhCl]



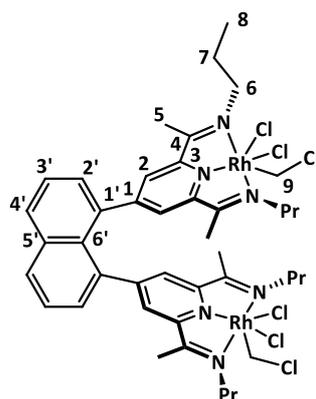
Zu einer farblosen Lösung des Liganden (600 mg, 2.45 mmol) in THF (15 mL) wurde unter Rühren langsam eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ (476 mg, 1.22 mmol) in THF (5 mL) hinzugegeben. Die nun grüne Lösung wurde für eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der erhaltene Feststoff mit *n*-Hexan (15 mL) gewaschen und in THF (40 mL) gelöst. Nach dem Filtrieren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt als dunkler Feststoff erhalten (864 mg, 2.25 mmol, 92 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = 8.26 (t, $^3J_{\text{H}1-\text{H}2} = 7.92$ Hz, 1H, *H-1*); 7.42 (d, $^3J_{\text{H}2-\text{H}1} = 7.92$ Hz, 2H, *H-2*); 4.23 (t, $^3J_{\text{H}6-\text{H}7} = 7.55$ Hz, 4H, *H-6*); 2.06-1.93 (m, 4H, *H-7*); 1.91 (s, 4H, *H-5*); 1.01 (t, $^3J_{\text{H}8-\text{H}7} = 7.41$ Hz, 6H, *H-8*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = 165.5 (*C-4*); 157.4 (*C-3*); 124.1 (*C-2*); 123.2 (*C-1*); 58.0 (*C-6*); 24.2 (*C-7*); 15.0 (*C-5*); 12.1 (*C-8*).

CHN berechnet: C: 46.95 H: 6.04 N: 10.95

CHN gefunden: C: 46.49 H: 5.98 N: 10.86

8.6.8 Darstellung von Komplex [16-Rh(CH₂Cl)Cl₂]

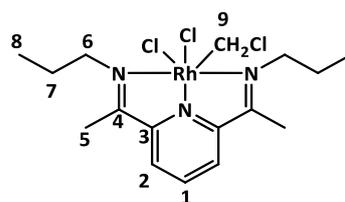
Zu einer Lösung aus Ligand **16** (100 mg, 163 μ mol) in Dichlormethan (3 mL) wurde eine Lösung aus [Rh(C₂H₄)₂Cl]₂ (70 mg, 0.18 mmol) in Dichlormethan (3 mL) gegeben und für 3.5 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel der entstandenen orangefarbenen Lösung wurde im Vakuum entfernt und das Produkt als orangefarbener Feststoff (173 mg, 163 μ mol, 100 %) erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer mit THF überschichteten Dichlormethan-Lösung erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 8.42 (dd; $J = 8.42$ Hz, $J = 1.29$ Hz, 2H, H_{Naphthyl}); 8.14 (s, 4H, $H-2$); 7.94-7.82 (m, 4H, H_{Naphthyl}); 4.36 (d, $^2J_{\text{H-Rh}} = 3.26$ Hz, $H-9$); 3.90-3.70 (m, 8H, $H-6$); 2.62 (s, 12H, $H-5$); 1.95-1.78 (m, 4H, $H-7a$); 1.65-1.50 (m, 4H, $H-7b$); 0.95 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.45$ Hz, 12H, $H-8$).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 175.5 ($C-4$); 155.8 ($C-3$); 134.5 ($C_{\text{quartär}}$); 131.7 (C_{Naphthyl}); 133.0 (C_{Naphthyl}); 128.6 ($C-2$); 57.0 ($C-6$); 41.2 ($C-9$); 22.1 ($C-7a$); 21.6 ($C-7b$); 16.5 ($C-5$); 11.2 ($C-8$).

Aufgrund der schlechten Löslichkeit wurden nicht alle ¹³C-Signale der quartären Kohlenstoffatome beobachtet.

CHN berechnet:	C: 47.53	H: 5.13	N: 7.92
CHN gefunden:	C: 47.70	H: 5.32	N: 7.37

8.6.9 Darstellung von Komplex **[38-Rh(CH₂Cl)Cl₂]**

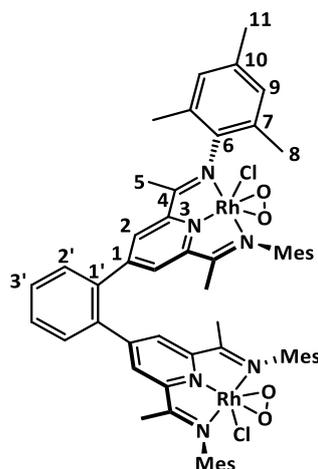
Rhodium-Komplex **[38-RhCl]** (100 mg, 261 μmol) wurde in Dichlormethan (15 mL) gelöst und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Eine Farbveränderung von dunkelgrün zu orange war innerhalb der ersten fünf Minuten zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produkt als oranger Feststoff (122 mg, 261 μmol , 100 %) erhalten. Durch Diffusion von *n*-Hexan in eine THF-Lösung konnten, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 8.12 (dd, $^3J_{\text{H1-H2}} = 8.09$ Hz, 1H, *H-1*); 7.84 (d, $^3J_{\text{H2-H1}} = 8.09$ Hz, 2H, *H-2*); 4.33 (d, $^2J_{\text{H9-Rh}} = 3.18$ Hz, 2H, *H-9*); 4.07-3.90 (m, 4H, *H-6*); 2.61 (s, 6H, *H-5*); 2.15-2.00 (m, 2H, *H-7a*); 1.93-1.77 (m, 2H, *H-7b*); 1.01 (t, $^3J_{\text{H8-H7}} = 7.41$ Hz, 6H, *H-8*).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 172.8 (*C-4*); 157.2 (*C-3*); 137.9 (*C-1*); 125.9 (*C-2*); 57.7 (*C-6*); 41.6 (d, $^1J_{\text{C9-Rh}} = 28.5$ Hz, *C-9*); 22.9 (*C-7*); 15.9 (*C-5*); 12.1 (*C-8*).

CHN berechnet: C: 41.01 H: 5.38 N: 8.97

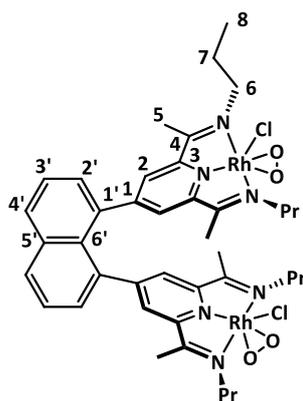
CHN gefunden: C: 41.17 H: 5.48 N: 8.96

8.6.10 Versuch zur Darstellung von Komplex [4-RhClO₂]

Der Rhodium Komplex [4-RhCl] (15 mg, 13 μmol) wurden in 0.7 mL CD_2Cl_2 gelöst und durch drei *freeze-pump-thaw* Zyklen entgast und der Gasraum mit einer Atmosphäre Disauerstoff versetzt. Beim Auftauen der Lösung verfärbte sich die grüne Lösung braun und es viel ein dunkelbrauner Feststoff aus. Die erhaltene Suspension wurde filtriert und das Filtrat und der Feststoff im Vakuum getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 7.86 (s, 8H); 6.87 (s, 4H); 6.79 (s, 4H); 2.33 (s, 12H); 2.23 (s, 24H, *H-9*); 1.88 (s, 12H).

Aufgrund der geringen Löslichkeit von Verbindung [4-RhClO₂] konnten keine $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopische Daten erhalten werden.

8.6.11 Darstellung von Komplex [16-RhClO₂]

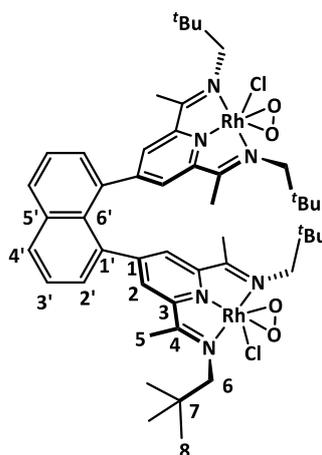
Zu dem Komplex [16-RhCl] (102 mg, 114 μmol) wurde Dichlormethan (20 mL) aufkondensiert und der Gasraum über der gefrorenen Lösung mit einer Atmosphäre Disauerstoff versetzt (ca. 50 Äquivalente). Die Lösung wurde auf $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und für 5 Stunden gerührt, wobei sie sich langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Die braune Lösung wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als dunkler Feststoff (100 mg, 105 μmol , 92 %) erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Kristallisation aus einer DMF/THF/Et₂O-Lösung bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 8.19 (dd, ³J_{HH} = 8.29 Hz, ⁴J_{HH} = 1.01 Hz, 2H, H_{Naphthyl}); 7.73 (t, ³J_{HH} = 7.13, 2H, H-3'); 7.49 (dd, ³J_{HH} = 6.91 Hz, ⁴J_{HH} = 0.97 Hz, 2H, H_{Naphthyl}); 7.39 (s, 4H, H-2); 3.56 (t, ³J_{HH} = 7.18 Hz, 8H, H-6); 2.36 (s, 12H, H-5); 2.07-1.86 (m, 4H, H-7a); 1.78-1.60 (m, 4H, H-7b); 0.94 (t, ³J_{HH} = 7.40 Hz, 12H, H-8).

Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung [16-RhClO₂] konnten keine ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten erhalten werden.

IR (ATR): ν_{max} [cm⁻¹] = 3039 (w), 2962 (m), 2926 (m), 2670 (m), 1298 (w), 1572 (w), 1456 (w), 1437 (w), 1414 (w), 1375 (m), 1285 (m), 1243 (w), 1213 (w), 1154 (w), 1098 (w), 1065 (w), 876 (m), 836 (w), 774 (m), 728 (w), 656 (w).

CHN berechnet:	C: 50.28	H: 5.27	N: 8.79
CHN gefunden:	C: 50.00	H: 5.10	N: 8.67

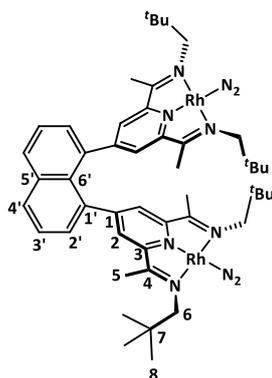
8.6.12 Darstellung von Komplex [18-RhClO₂]

Eine Lösung aus Komplex [18-RhCl] (15 mg, 15 μ mol) in THF (2 mL) wurde durch drei *freeze-pump-thaw* Zyklen entgast, der Gasraum über der gefrorenen Lösung mit einer Atmosphäre Disauerstoff versetzt und nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur für 15 Minuten gerührt. Die entstandene braune Suspension wurde filtriert und der Feststoff im Vakuum getrocknet, wobei ein dunkler Feststoff erhalten wurde (15 mg, 14 μ mol, 93 %). Aus der Reaktionslösung wurden bei -35 °C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 8.29 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.08 Hz, 2H, H_{Naphthyl}); 7.95 (s, 4H, H -2); 7.78 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.08 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.24 Hz, 2H, H -3'); 7.57 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.24 Hz, 2H, H_{Naphthyl}); 3.33-3.26 (m, 8H, H -6); 2.41 (s, 8H, H -5); 1.08 (s, 36H, H -8).

Wird von der Probe nach einem Tag erneut ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen wurden für Komplex [18-RhClO₂] breite Signale beobachtet.

Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung [18-RhClO₂] konnten keine ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten erhalten werden.

8.6.13 Darstellung von Komplex [18-RhN₂]

Eine Lösung aus [18-RhCl] (70 mg, 70 μmol) in THF (10 mL) wurde zu NaHg (0.5%ig, 650 mg, 141 μmol) in THF (5 mL) gegeben. Es wurde für 3 Stunden kräftig gerührt und das grüne Reaktionsgemisch über Celite filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff durch Überschichten einer THF-Lösung mit *n*-Hexan umkristallisiert. Das dunkelgrüne Produkt wurde im Vakuum getrocknet (ca. 1 h, 1×10^{-1}) (69 mg, 70 μmol , 100 %). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Diffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte THF-Lösung erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈): δ [ppm] = 7.87 (dd, $^3J_{\text{H}4'-\text{H}3'} = 8.18$ Hz, $^4J_{\text{H}4'-\text{H}2'} = 1.44$ Hz, 2H, *H-4'*); 7.57 (dd, $^3J_{\text{H}2'-\text{H}3'} = 6.97$ Hz, $^4J_{\text{H}2'-\text{H}3'} = 1.44$ Hz, 2H, *H-2'*); 7.48 (dd, $^3J_{\text{H}3'-\text{H}4'} = 8.18$ Hz, $^3J_{\text{H}3'-\text{H}2'} = 6.97$ Hz, 2H, *H-3'*); 6.42 (s, 4H, *H-2*); 3.84 (d, $^2J_{\text{H}6a-\text{H}6b} = 12.18$ Hz, 4H, *H-6a*); 3.51 (d, $^2J_{\text{H}6b-\text{H}6a} = 12.18$ Hz, 4H, *H-6b*); 2.14 (s, 12H, *H-5*); 1.06 (s, 36H, *H-8*).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-*d*₈): δ [ppm] = 148.2 (*C-4*); 142.4 (*C-1'*); 140.0 (*C-3*); 137.4 (*C-5'*); 136.6 (*C-6'*); 135.4 (*C-1*); 129.0 (*C-4'*); 128.1 (*C-2'*); 126.2 (*C-3'*); 122.3 (*C-2*); 67.4 (*C-6*); 36.3 (*C-7*); 29.7 (*C-8*); 15.2 (*C-5*).

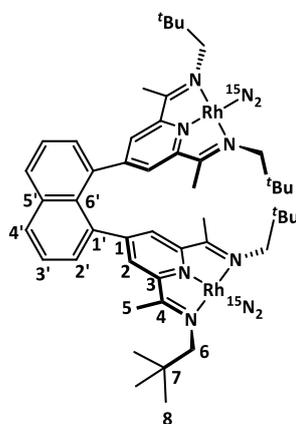
IR (ATR): ν_{max} [cm^{-1}] = 2944 (m), 2862 (m), 2112 (s, ν_{N_2}), 2080 (m, ν_{N_2}), 1474 (w), 1444 (w), 1338 (m), 1308 (m), 1227 (s), 1169 (m), 1104 (w), 1054 (m), 955 (w), 816 (w), 771 (m), 693 (w).

CHN berechnet: C: 58.30 H: 6.73 N: 14.16

CHN erhalten C: 58.25 H: 6.92 N: 13.99

CHN nach Hockvakuum (6 h bei ca. 1×10^{-5})

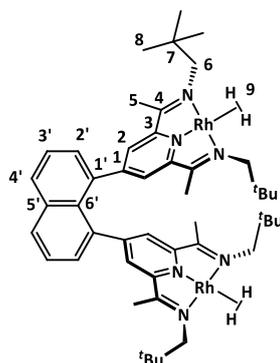
CHN berechnet:	C: 58.30	H: 6.73	N: 14.16
CHN erhalten	C: 57.98	H: 6.88	N: 13.64

8.6.14 Darstellung von Komplex **[18-Rh¹⁵N₂]**

Der Komplex **[18-RhCl]** (44 mg, 44 μmol) wurde in ein Schlenkrohr mit Teflon-Spindelventil vorgelegt, mit NaHg (1%ig, 300 mg, 130 μmol) versetzt und anschließend wurde unter Vakuum entgastes THF (4 mL) aufkondensiert. Direkt im Anschluss wurde der Gasraum mit einer Atmosphäre ¹⁵N₂ versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und für 75 Minuten gerührt. Es wurde eine grüne Lösung erhalten, von der mithilfe einer gasdichten Spritze eine Probe in eine IR-Küvette überführt wurde.

IR (THF): ν_{max} [cm^{-1}] = 2046, 2014 (¹⁵N₂).

Im Anschluss wurde die Lösung unter ¹⁴N₂ Atmosphäre dreimal mit einer Pipette aufgezogen, sodass eine Lösung von Komplex **[18-¹⁴N₂]** erhalten wurde.

8.6.15 Darstellung von Komplex [18-RhH₂]

Eine Lösung aus [18-RhN₂] (10 mg, 10 μmol) in THF-*d*₈ (0.7 mL) wurde durch drei *freeze-pump-thaw* Zyklen entgast und mit einer Atmosphäre Diwasserstoff versetzt und geschüttelt. Die Probe wurde zwei weitere Male entgast und mit einer Atmosphäre Diwasserstoff versetzt eine vollständige Umsetzung zu dem Produkt zu erhalten. Es wurde eine intensiv grüne Lösung erhalten.

Bei Zugabe von N₂ zu Verbindung [18-RhH₂] konnte NMR-spektroskopisch und IR-spektroskopisch die Bildung von [18-RhN₂] beobachtet werden.

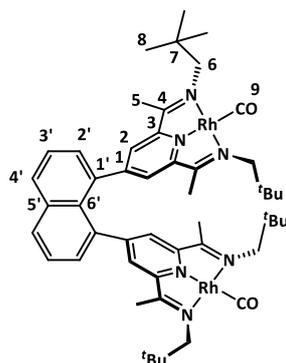
Im Vakuum wurde ¹H-NMR-spektroskopisch die Zersetzung von Komplex [18-RhH₂] beobachtet. Die entstehende Verbindung wurde nicht charakterisiert.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈): δ [ppm] = 7.89 (dd, ³J_{H4'-H3'} = 8.16 Hz, ⁴J_{H4'-H2'} = 1.42 Hz, 2H, *H-4'*); 7.62 (dd, ³J_{H2'-H3'} = 6.97 Hz, ⁴J_{H2'-H4'} = 1.42 Hz, 2H, *H-2'*); 7.50 (dd, ³J_{H3'-H4'} = 8.16 Hz, ³J_{H3'-H2'} = 6.97 Hz, 2H, *H-3'*); 6.49 (s, 4H, *H-2*); 3.77 (d, ²J_{H6a-H6b} = 11.91 Hz, 4H, *H-6a*); 3.28 (d, ²J_{H6b-H6a} = 11.91 Hz, 4H, *H-6b*); 2.13 (s, 12H, *H-5*); 1.00 (s, 36H, *H-8*); -3.78 (s, br, 4H, *H-9*).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-*d*₈): δ [ppm] = 146.6 (*C-4*); 142.9 (*C-3*); 136.7 (*C*_{quartär}); 128.9 (*C-4'*); 128.5 (*C-2'*); 125.9 (*C-3'*); 121.9 (*C-2*); 71.5 (*C-6*); 34.9 (*C-7*); 30.4 (*C-8*); 14.8 (*C-5*).

Es wurden nicht alle ¹³C-Signale der quartären Kohlenstoffatome in dem ¹³C-Spektrum, sowie in den Spektren der 2D-Experimente beobachtet.

8.6.16 Darstellung von Komplex [18-RhCO]



Der Komplex [18-RhN₂] (55 mg, 56 μ mol) wurde in THF (10 mL) gelöst und in einem Schlenkrohr mit Teflon-Spindelventil durch einen *freeze-pump-thaw* Zyklus entgast. Über ein Standardvolumen (7.93 cm³, 420 mbar, 134 μ mol) wurde Kohlenstoffmonoxid hinzugegeben. Nachdem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Probe für 80 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel der intensiv grünen Lösung wurde im Vakuum entfernt und ein dunkel grüner Feststoff (51 mg; 51 μ mol, 91 %) erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer gesättigten Diethylether-Lösung erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈): δ [ppm] = 7.63 (s, br); 6.55 (s, br); 3.87 (s (br)), 1.06 (s).

IR (ATR): ν_{\max} [cm⁻¹] = 2949 (m), 2865 (m), 1940 (s, vco), 1904 (s, vco), 1572 (w), 1476 (m), 1447 (m), 1390 (w), 1374 (m), 1338 (s), 1313 (s), 1285 (w), 1225 (s), 1173 (s), 1105 (w), 1054 (m), 956 (m), 884 (w), 856 (w), 820 (w), 777 (m), 698 (w).

8.6.17 Umsetzung von **[18-RhN₂]** mit CO₂

Eine Lösung von **[18-RhN₂]** (11 mg, 11 μmol) in THF-*d*₈ (0.7 mL) wurde in einem NMR-Rohr mit Teflon-Spindelventil durch drei *freeze-pump-thaw* Zyklen entgast. Der Gasraum über der gefrorenen Lösung wurde mit einer Atmosphäre CO₂ (99.995 %ig) versetzt und die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, wobei innerhalb von zwei Stunden eine Farbveränderung nach braungrün stattgefunden hat. Nach 5 Tagen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und ein dunkler Feststoff (10 mg) erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer mit *n*-Hexan überschichteten THF-Lösung erhalten.

IR (ATR): ν_{\max} [cm⁻¹] = 2942 (m), 2896 (m), 2859 (m), 1940 (m), 1894 (w), 1529 (w), 1529 (w), 1473 (w), 1445 (w), 1340 (w), 1312 (w), 1231 (m), 1200 (w), 1175 (w), 1053 (w), 958 (w), 819 (w), 770 (m), 732 (w), 693 (w).

9 Literatur

- [1] T. Buban, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2017**.
- [2] R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2239–2314.
- [3] N. Mitić, S. J. Smith, A. Neves, L. W. Guddat, L. R. Gahan, G. Schenk, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3338–3363.
- [4] J. Ling, L. P. Nestor, R. S. Czernuszewicz, T. G. Spiro, R. Fraczkiewicz, K. D. Sharma, T. M. Loehr, J. Sanders-Loehr, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7682–7691.
- [5] E. J. Land, C. A. Ramsden, P. A. Riley, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 300–308.
- [6] C. Gerdemann, C. Eicken, B. Krebs, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 183–191.
- [7] E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2563–2605.
- [8] A. Company, S. Palavicini, I. Garcia-Bosch, R. Mas-Ballesté, L. Que, E. V. Rybak-Akimova, L. Casella, X. Ribas, M. Costas, *Chemistry* **2008**, *14*, 3535–3538.
- [9] G. Battaini, M. de Carolis, E. Monzani, F. Tucek, L. Casella, *Chem. Commun.* **2003**, 726–727.
- [10] L. M. Mirica, M. Vance, D. J. Rudd, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9332–9333.
- [11] S. Itoh, H. Kumei, M. Taki, S. Nagatomo, T. Kitagawa, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6708–6709.
- [12] L. Santagostini, M. Gullotti, E. Monzani, L. Casella, R. Dillinger, F. Tucek, *Chemistry* **2000**, *6*, 519–522.
- [13] S. Palavicini, A. Granata, E. Monzani, L. Casella, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18031–18036.
- [14] I. Garcia-Bosch, A. Company, J. R. Frisch, M. Torrent-Sucarrat, M. Cardellach, I. Gamba, M. Güell, L. Casella, L. Que, X. Ribas et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2406–2409.

- [15] N. Xiong, G. Zhang, X. Sun, R. Zeng, *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 185–201.
- [16] M. E. Broussard, B. Juma, S. G. Train, W. J. Peng, S. A. Laneman, G. G. Stanley, *Science* **1993**, *260*, 1784–1788.
- [17] K. M. Gramigna, D. A. Dickie, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 3153–3164.
- [18] R. C. Cammarota, C. C. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12486–12489.
- [19] B. G. Cooper, J. W. Napoline, C. M. Thomas, *Catal. Rev.* **2012**, *54*, 1–40.
- [20] I. Dutta, S. De, S. Yadav, R. Mondol, J. K. Bera, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *849-850*, 117–124.
- [21] C. E. Elwell, N. L. Gagnon, B. D. Neisen, D. Dhar, A. D. Spaeth, G. M. Yee, W. B. Tolman, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2059–2107.
- [22] K. Esguerra, J.-P. Lumb, *Synthesis* **2019**, *51*, 334–358.
- [23] Y. Gao, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **2001**, *20*, 1882–1888.
- [24] A. E. Sherry, B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1259–1261.
- [25] Kenneth J. Del Rossi and Bradford B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7941–7944.
- [26] K. J. Del Rossi, B. B. Wayland, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *276*, C27-C30.
- [27] A. E. Sherry, B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5010–5012.
- [28] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 245–269.
- [29] W. D. Jones, F. J. Feher, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 91–100.
- [30] C. K. Ghosh, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4726–4727.
- [31] A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3929–3939.
- [32] T. G. P. Harper, R. S. Shinomoto, M. A. Deming, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7915–7916.

- [33] Xiao-Xiang Zhang and Bradford B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7897–7898.
- [34] B. B. Wayland, S. Ba, A. E. Sherry, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5305–5311.
- [35] Jack Halpern and Marijan Pribanic, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2616–2618.
- [36] J. Halpern, *Inorganica Chimica Acta* **1982**, *62*, 31–37.
- [37] J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *77*, L105-L106.
- [38] B. B. Wayland, S. Ba, A. E. Sherry, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 148–150.
- [39] K. B. Capps, A. Bauer, G. Kiss, C. D. Hoff, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *586*, 23–30.
- [40] X.-X. Zhang, B. B. Wayland, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5318–5325.
- [41] X.-X. Zhang, G. F. Parks, B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7938–7944.
- [42] W. Cui, X. P. Zhang, B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4994–4995.
- [43] P. F. Barbara, T. J. Meyer, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13148–13168.
- [44] R. Harrer, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, *37*, 234–241.
- [45] E. C. Slater, *J. Biol. Chem.* **2003**, *278*, 16455–16461.
- [46] B. S. Brunschwig, C. Creutz, N. Sutin, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 168–184.
- [47] S. Dümmler, W. Roth, I. Fischer, A. Heckmann, C. Lambert, *Chemical Physics Letters* **2005**, *408*, 264–268.
- [48] A. Heckmann, C. Lambert, M. Goebel, R. Wortmann, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5976–5981.
- [49] J.-P. Launay, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 386–397.
- [50] W. Schmidt, E. Steckhan, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 577–585.
- [51] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1968**, *10*, 247–422.
- [52] M. M. Hansmann, M. Melaimi, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2206–2213.
- [53] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3988–3989.

- [54] U. Fuerholz, S. Joss, H. B. Buergi, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 943–948.
- [55] D. Yokogawa, H. Sato, Y. Nakao, S. Sakaki, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1966–1974.
- [56] J. Ribas Gispert, *Coordination chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [57] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1086–1094.
- [58] C. Creutz, M. H. Chou, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2995–3000.
- [59] K. D. Demadis, C. M. Hartshorn, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2655–2686.
- [60] D. E. Richardson, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1278–1285.
- [61] K. J. Moore, L. Lee, J. E. Figard, J. A. Gelroth, A. J. Stinson, H. D. Wohlers, J. D. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2274–2279.
- [62] D. A. Shultz, H. Lee, R. K. Kumar, K. P. Gwaltney, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 9124–9136.
- [63] K. M. Carsch, J. T. Lukens, I. M. DiMucci, D. A. Iovan, S.-L. Zheng, K. M. Lancaster, T. A. Betley, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**.
- [64] A. Arnold, T. J. Sherbow, R. I. Sayler, R. D. Britt, E. J. Thompson, M. T. Muñoz, J. C. Fettinger, L. A. Berben, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15792–15803.
- [65] Budzelaar, Peter H. M., B. de Bruin, A. W. Gal, K. Wieghardt, J. H. van Lenthe, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4649–4655.
- [66] B. de Bruin, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2936–2947.
- [67] Q. Knijnenburg, S. Gambarotta, Budzelaar, Peter H. M., *Dalton Trans.* **2006**, *46*, 5442–5448.
- [68] Britovsek, George J. P., V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, White, Andrew J. P., D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, *7*, 849–850.
- [69] Brooke L. Small, Maurice Brookhart, Alison M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049–4050.
- [70] H. Sugiyama, I. Korobkov, S. Gambarotta, A. Möller, Budzelaar, Peter H M, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5771–5779.

- [71] D. Reardon, F. Conan, S. Gambarotta, G. Yap, Q. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9318–9325.
- [72] D. Enright, S. Gambarotta, Yap, Glenn P. A., Budzelaar, Peter H. M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3873–3876.
- [73] T. W. Myers, T. J. Sherbow, J. C. Fettinger, L. A. Berben, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5989–5998.
- [74] T. Chu, L. Belding, P. K. Poddutoori, A. van der Est, T. Dudding, I. Korobkov, G. I. Nikonov, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 13440–13448.
- [75] L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Dalton Trans.* **2007**, 955–964.
- [76] R. M. Haas, Z. Hern, S. Sproules, C. R. Hess, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 14738–14742.
- [77] Di Zhu, Budzelaar, Peter H. M., *Organometallics* **2008**, *27*, 2699–2705.
- [78] S. McTavish, G. J.P. Britovsek, T. M. Smit, V. C. Gibson, A. J.P. White, D. J. Williams, *J. Mol. Catal. A Chem* **2007**, *261*, 293–300.
- [79] L. Guo, Y. Liu, K. Lian, W. Sun, H. Zhu, Q. Du, Z. Liu, X. Chen, S. Dai, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 4887–4892.
- [80] S. C. Nüchel, *Dissertation*, Universität Zürich, **2002**.
- [81] R. W. Stotz, R. C. Stoufer, *Chem. Commun.* **1970**, 1682–1683.
- [82] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414–6415.
- [83] M. Brookhart, B. L. Small, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 7143–7144.
- [84] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169–1204.
- [85] Britovsek, George J. P., M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Strömberg et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728–8740.
- [86] V. C. Gibson, S. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, White, Andrew J. P., D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2003**, 221–226.

- [87] H. Sugiyama, G. Aharonian, S. Gambarotta, Yap, Glenn P. A., Budzelaar, Peter H. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12268–12274.
- [88] J. Scott, S. Gambarotta, I. Korobkov, Budzelaar, Peter H. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13019–13029.
- [89] Atienza, Crisita Carmen Hojilla, C. Milsmann, S. P. Semproni, Z. R. Turner, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5403–5417.
- [90] P. Barbaro, C. Bianchini, G. Giambastiani, I. G. Rios, A. Meli, W. Oberhauser, A. M. Segarra, L. Sorace, A. Toti, *Organometallics* **2007**, *26*, 4639–4651.
- [91] Q. Chen, H. Suo, W. Zhang, R. Zhang, G. A. Solan, T. Liang, W.-H. Sun, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 8264–8278.
- [92] W. Dammann, T. Buban, C. Schiller, P. Burger, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 12105–12117.
- [93] S. M. Preshlock, B. Ghaffari, P. E. Maligres, S. W. Krska, R. E. Maleczka, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7572–7582.
- [94] P. Harrisson, J. Morris, T. B. Marder, P. G. Steel, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3586–3589.
- [95] A. Biffis, P. Centomo, A. Del Zotto, M. Zecca, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2249–2295.
- [96] L.-C. Campeau, N. Hazari, *Organometallics* **2019**, *38*, 3–35.
- [97] K. Chen, W. Chen, X. Yi, W. Chen, M. Liu, H. Wu, *Chem. Commun.* **2019**.
- [98] I. Maluenda, O. Navarro, *Molecules* **2015**, *20*, 7528–7557.
- [99] N. Miyaura, A. Suzuki, *J. C. S. Chem. Comm.* **1979**, 866–867.
- [100] P. R. Meehan, *Acta Cryst. C* **1997**, *C53*, 888–890.
- [101] S. M. Boyt, A. B. Chaplin, *Acta Cryst. E* **2014**, *70*, o73.
- [102] A. de Bettencourt-Dias, S. Viswanathan, A. Rollett, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15436–15437.
- [103] P. V. Ivchenko, I. E. Nifant'ev, I. V. Buslov, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 217–219.

- [104] R. Breslow, S. Singh, *Bioorg. Chem.* **1988**, 408–417.
- [105] S. A. Sadler, H. Tajuddin, I. A. I. Mkhallid, A. S. Batsanov, D. Albesa-Jove, M. S. Cheung, A. C. Maxwell, L. Shukla, B. Roberts, D. C. Blakemore et al., *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 7318–7327.
- [106] A. Lavery, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1984**, 615–620.
- [107] K. S. Lokare, R. J. Staples, A. L. Odom, *Organometallics* **2008**, *27*, 5130–5138.
- [108] J. E. Steves, M. D. Kennedy, K. P. Chiang, W. S. Kassel, W. G. Dougherty, T. J. Dudley, D. L. Zubris, *Dalton Trans.* **2009**, 1214–1222.
- [109] M. Ying, J. Fubin, H. Wei, M. Xiangguang, Y. Xiaoqi, Z. Xiancheng, *J. Disper. Sci. Technol.* **2006**, *27*, 15–21.
- [110] A. S. Ionkin, W. J. Marshall, *Heteroatom Chem.* **2002**, *13*, 662–666.
- [111] X. Liang, J. Jiang, X. Xue, L. Huang, X. Ding, D. Nong, H. Chen, L. Pan, Z. Ma, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 10488–10504.
- [112] R. N. Davis, J. M. Tanski, J. C. Adrian, L. A. Tyler, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 3061–3068.
- [113] B. Su, G. Feng, *Polym. Int.* **2010**, *59*, 1058–1063.
- [114] L. Zhang, Y. Yang, R. Fan, P. Wang, L. Li, *Dyes and Pigments* **2012**, *92*, 1314–1319.
- [115] M. Delgado, S. K. Sommer, S. P. Swanson, R. F. Berger, T. Seda, L. N. Zakharov, J. D. Gilbertson, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7239–7248.
- [116] X. Wang, Y. Yang, R. Fan, Z. Jiang, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2599–2604.
- [117] R.-Q. Fan, H. Chen, P. Wang, Y.-L. Yang, Y.-B. Yin, W. Hasi, *J. Coord. Chem.* **2010**, *63*, 1514–1530.
- [118] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1984**, 1349–1356.
- [119] L. Sacconi, *Pure Appl. Chem.* **1968**, *17*, 95–128.
- [120] X. Li, D. Zhu, W. Gao, Y. Zhang, Y. Mu, *J. Chem. Res.* **2006**, 371–373.

- [121] S. Pfirrmann, C. Limberg, C. Herwig, C. Knispel, B. Braun, E. Bill, R. Stösser, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13684–13691.
- [122] W. Schmitt, C. E. Anson, J. P. Hill, A. K. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11142–11143.
- [123] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [124] D. A. Dixon, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3656–3664.
- [125] J. S. Merola, M. Ngo, G. W. Karpin, *Acta Cryst. E* **2013**, *69*, m504.
- [126] M. M. Clark, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Acta Cryst. E* **2009**, *65*, m391.
- [127] J. H. Ammeter, J. D. Swalen, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 678–698.
- [128] M. Stephan, *Masterarbeit*, Universität Hamburg, **2018**.
- [129] Y. Marcus, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 409–416.
- [130] E. J. Carrington, R. Pétuya, R. K. Hylton, Y. Yan, D. Antypov, G. R. Darling, M. S. Dyer, N. G. Berry, A. P. Katsoulidis, M. J. Rosseinsky, *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 5604–5618.
- [131] L. Conte, T.-Y. Zhou, O. T. Qazvini, L. Liu, D. R. Turner, S. G. Telfer, C. Richardson, *Aust. J. Chem.* **2019**, *72*, 811.
- [132] P. Vishnoi, S. K. Sharma, D. Kaleeswaran, R. Murugavel, *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 6658–6668.
- [133] A. Dhamija, B. Saha, S. P. Rath, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 15203–15215.
- [134] A. Geersing, N. Ségaud, M. G. P. van der Wijst, M. G. Rots, G. Roelfes, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 7748–7756.
- [135] M.-X. Xu, Z. Liu, B.-W. Dong, H.-H. Cui, Y.-X. Wang, J. Su, Z. Wang, Y. Song, X.-T. Chen, S.-D. Jiang et al., *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 2330–2335.
- [136] S. Grimme, *Journal of chemical theory and computation* **2019**, *15*, 2847–2862.
- [137] K. Ventura, M. B. Smith, J. R. Prat, L. E. Echegoyen, D. Villagrán, *J. Chem. Educ.* **2017**, *94*, 526–529.

- [138] A. L. Spek, *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 9–18.
- [139] B. Kaduk, T. Kowalczyk, T. van Voorhis, *Chemical reviews* **2012**, *112*, 321–370.
- [140] N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem* **1967**, *8*, 391.
- [141] N. S. Hush, *Electrochim. Acta* **1968**, *13*, 1005–1023.
- [142] R. Hernández Sánchez, S.-L. Zheng, T. A. Betley, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11126–11143.
- [143] C. Creutz in *Progress in Inorganic Chemistry* (Hrsg.: S. J. Lippard), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **1983**, S. 1–73.
- [144] L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 175–183.
- [145] E. W. Dahl, J. J. Kiernicki, M. Zeller, N. K. Szymczak, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10075–10079.
- [146] H. F. Haarman, F. R. Bregman, J.-M. Ernsting, N. Veldman, A. L. Spek, K. Vrieze, *Organometallics* **1997**, *16*, 54–67.
- [147] H. F. Haarman, J. M. Ernsting, M. Kranenburg, H. Kooijman, N. Veldman, A. L. Spek, van Leeuwen, Piet W. N. M., K. Vrieze, *Organometallics* **1997**, *19*, 887–900.
- [148] S. Nüchel, P. Burger, *Organometallics* **2001**, *20*, 4345–4359.
- [149] D. Sieh, J. Schöffel, P. Burger, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9512–9524.
- [150] F. Angersbach-Bludau, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2014**.
- [151] J. Schöffel, *Dissertation*, Universität Hamburg, Hamburg, **2008**.
- [152] P. Paul, B. Tyagi, A. K. Bilakhiya, M. M. Bhadbhade, E. Suresh, G. Ramachandraiah, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5733–5742.
- [153] P. M. Maitlis, A. Haynes, G. J. Sunley, M. J. Howard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1996**, 2187–2196.
- [154] L. Cavallo, M. Solà, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12294–12302.

- [155] A. Haynes, P. M. Maitlis, G. E. Morris, G. J. Sunley, H. Adams, P. W. Badger, C. M. Bowers, D. B. Cook, P. I. P. Elliott, T. Ghaffar et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2847–2861.
- [156] V. V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1047–1062.
- [157] T. M. Douglas, A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Organometallics* **2008**, *27*, 2918–2921.
- [158] W. Paul, H. Werner, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3032–3040.
- [159] T. B. Marder, W. C. Fultz, J. C. Calabrese, R. L. Harlow, D. Milstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1543–1545.
- [160] J. P. Collman, D. W. Murphy, G. Dolcetti, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2687–2689.
- [161] E. L. Dias, M. Brookhart, P. S. White, *Chem. Commun.* **2001**, 423–424.
- [162] D. Sieh, M. Schlimm, L. Andernach, F. Angersbach, S. Nücker, J. Schöffel, N. Šušnjar, P. Burger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 444–462.
- [163] M. J. Bennett, P. B. Donaldson, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1581–1585.
- [164] L. Palacios, A. Di Giuseppe, R. Castarlenas, F. J. Lahoz, J. J. Pérez-Torrente, L. A. Oro, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 5777–5789.
- [165] C. Rebreyend, V. Mouarrawis, M. A. Siegler, J. I. van der Vlugt, B. de Bruin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 4249–4255.
- [166] R. Dorta, L. J. W. Shimin, H. Rozenberg, D. Milstein, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1827–1834.
- [167] H. F. Haarman, F. R. Bregman, van Leeuwen, P. W. N. M., K. Vrieze, *Organometallics* **1997**, *16*, 979–985.
- [168] A. D. Allen, C. V. Senoff, *Chem. Commun.* **1965**, *24*, 621–622.
- [169] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76–78.
- [170] L. R. Doyle, A. J. Wooles, L. C. Jenkins, F. Tuna, E. J. L. McInnes, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6314–6318.

- [171] Y. Sekiguchi, K. Arashiba, H. Tanaka, A. Eizawa, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9064–9068.
- [172] K. Arashiba, E. Kinoshita, S. Kuriyama, A. Eizawa, K. Nakajima, H. Tanaka, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5666–5669.
- [173] K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Nature chemistry* **2011**, *3*, 120–125.
- [174] Y. Ashida, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Nature* **2019**, *568*, 536–540.
- [175] A. Eizawa, K. Arashiba, H. Tanaka, S. Kuriyama, Y. Matsuo, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14874.
- [176] Y. Ashida, S. Kondo, K. Arashiba, T. Kikuchi, K. Nakajima, S. Kakimoto, Y. Nishibayashi, *Synthesis* **2019**, *51*, 3792–3795.
- [177] J. S. Anderson, J. Rittle, J. C. Peters, *Nature* **2013**, *501*, 84–87.
- [178] T. M. Buscagan, P. H. Oyala, J. C. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6921–6926.
- [179] M. J. Chalkley, T. J. Del Castillo, B. D. Matson, J. P. Roddy, J. C. Peters, *ACS central science* **2017**, *3*, 217–223.
- [180] S. E. Creutz, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1105–1115.
- [181] T. J. Del Castillo, N. B. Thompson, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5341–5350.
- [182] P. J. Hill, L. R. Doyle, A. D. Crawford, W. K. Myers, A. E. Ashley, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13521–13524.
- [183] S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Matsuo, H. Tanaka, K. Ishii, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12181.
- [184] G. Ung, J. C. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 532–535.
- [185] J. Fajardo, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16105–16108.
- [186] S. Kuriyama, K. Arashiba, H. Tanaka, Y. Matsuo, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14291–14295.

- [187] S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, H. Tanaka, N. Kamaru, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9719–9731.
- [188] R. Kawakami, S. Kuriyama, H. Tanaka, K. Arashiba, A. Konomi, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 14886–14889.
- [189] M. G. Scheibel, Y. Wu, A. C. Stückl, L. Krause, E. Carl, D. Stalke, B. de Bruin, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17719–17722.
- [190] J. Schöffel, N. Šušnjar, S. Nüchel, D. Sieh, P. Burger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4911–4915.
- [191] Y. Cwielong, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **2014**.
- [192] P. Burger, *Habilitation*, Universität Zürich, **2002**.
- [193] N. L. Wieder, M. Gallagher, P. J. Carroll, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4107–4109.
- [194] Q. Knijnenburg, A. D. Horton, H. van der Heijden, T. M. Kooistra, D. G.H. Hetterscheld, J. M.M. Smits, B. de Bruin, P. H.M. Budzelaar, A. W. Gal, *J. Mol. Catal. A Chem* **2005**, *232*, 151–159.
- [195] N. M. West, A. J.M. Miller, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 881–898.
- [196] G. L. Parker, S. Lau, B. Leforestier, A. B. Chaplin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 3791–3798.
- [197] J. A. Creighton, B. T. Heaton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1981**, 1498–1500.
- [198] S. Nemeh, C. Jensen, E. Binamira-Soriaga, W. C. Kaska, *Organometallics* **1983**, *2*, 1442–1447.
- [199] A. Vigalok, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **1996**, *15*, 1839–1844.
- [200] D. G. Hamilton, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4126–4133.
- [201] D. G. Gusev, D. Nietlispach, A. B. Vymenits, V. I. Bakhmutov, H. Berke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3270–3276.

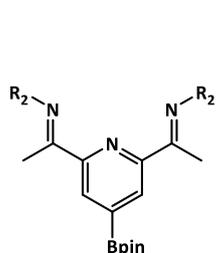
- [202] M. Findlater, K. M. Schultz, W. H. Bernskoetter, A. Cartwright-Sykes, D. M. Heinekey, M. Brookhart, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4672–4678.
- [203] A. V. Polezhaev, M. G. Ezernitskaya, A. A. Koridze, *Inorg. Chim. Acta* **2019**, *496*, 118844.
- [204] A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Organometallics* **2011**, *30*, 4466–4469.
- [205] V. I. Bakhmutov, C. Bianchini, M. Peruzzini, F. Vizza, E. V. Vorontsov, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1655–1660.
- [206] K.-W. Huang, J. H. Han, C. B. Musgrave, E. Fujita, *Organometallics* **2007**, *26*, 508–513.
- [207] F. L. Taw, H. Mellows, P. S. White, F. J. Hollander, R. G. Bergman, M. Brookhart, D. M. Heinekey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5100–5108.
- [208] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8750–8769.
- [209] G. J. Kubas, *Metal Dihydrogen and σ -Bond Complexes. Structure Theory and Reactivity*, Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, **2002**.
- [210] V. Bakhmutov, *Practical nuclear magnetic resonance relaxation for chemists*, Wiley, Chichester, **2004**.
- [211] P. A. Maltby, M. Schlaf, M. Steinbeck, A. J. Lough, R. H. Morris, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, R. C. Srivastava, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5396–5407.
- [212] T. A. Luther, D. M. Heinekey, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 127–132.
- [213] G. Meier, T. Braun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12564–12569.
- [214] W. I. Dzik, C. Creusen, R. de Gelder, T. P. J. Peters, J. M. M. Smits, B. de Bruin, *Organometallics* **2010**, *29*, 1629–1641.
- [215] H. Werner, M. Manger, M. Laubender, M. Teichert, D. Stalke, *Journal of Organometallic Chemistry* **1998**, *569*, 189–194.
- [216] W. L. F. Armarego, *Purification of laboratory chemicals*, 8. Aufl., Butterworth-Heinemann, Amsterdam, **2017**.

- [217]G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [218]G. M. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, J. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [219]D. Savoia, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2907–2910.
- [220]H. O. House, D. G. Koepsell, W. J. Campbell, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1003–1011.
- [221]J. L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 18–20.
- [222]R. Uson, L. A. Oro, J. A. Cabeza, *Inorg. Synth.* **1985**, *23*, 126–130.
- [223]P. Belser, A. von Zelewsky, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1675–1702.
- [224]R. Cramer, J. A. McCleverty, J. Bray, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 86–88.
- [225]P. R. Ashton, U. Girreser, D. Giuffrida, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, F. M. Raymo, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5422–5429.
- [226]B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, M. Brookhart, P. S. White, *J. Mol. Catal. A Chem* **1999**, *142*, 101–112.
- [227]Britovsek, George J. P., M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Strömberg et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728–8740.
- [228]D. L. Reger, C. A. Little, J. J. S. Lamba, K. J. Brown, *Inorg. Synth.* **2004**, *34*, 3–8.
- [229]I. Chávez, A. Alvarez-Carena, E. Molins, A. Roig, W. Maniukiewicz, A. Arancibia, V. Arancibia, H. Brand, J. M. Manríquez, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 126–132.

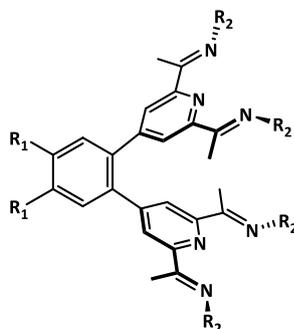
10 Anhang

10.1 Verbindungsverzeichnis

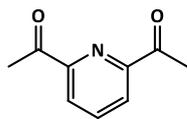
10.1.1 Liganden und Ligandenvorläuferverbindungen



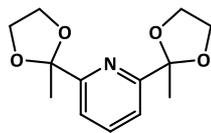
2: R₂: Mesityl
3: R₂: 3,5-Dimethylphenyl



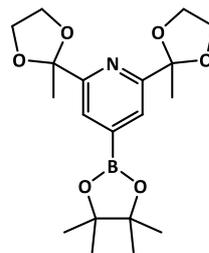
4: R₁: H, R₂: Mesityl
5: R₁: H, R₂: 3,5-Dimethylphenyl
6: R₁: CH₃, R₂: Mesityl



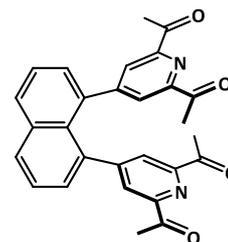
12



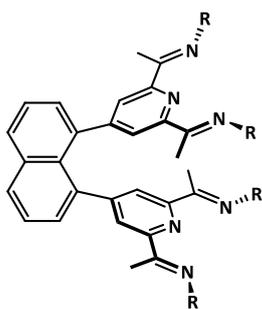
13



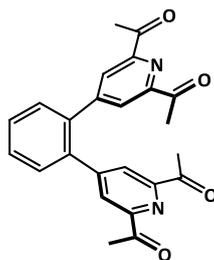
14



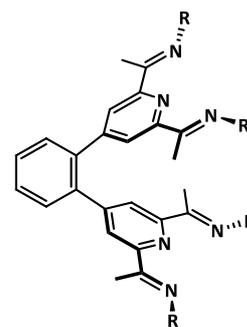
15



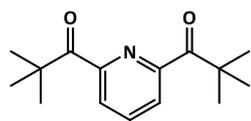
16: R: *n*-propyl
17: R: *iso*-propyl
18: R: neopentyl
19: R: *n*-hexyl
20: R: methyl



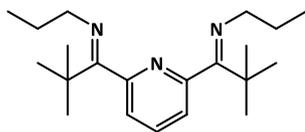
21



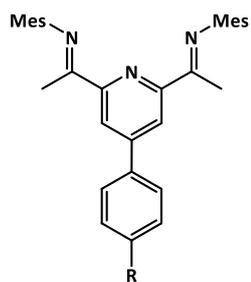
22: R': H, R: *n*-propyl
23: R': H, R: 2,6-Diisopropylphenyl



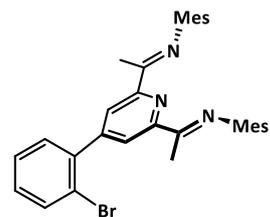
25



30

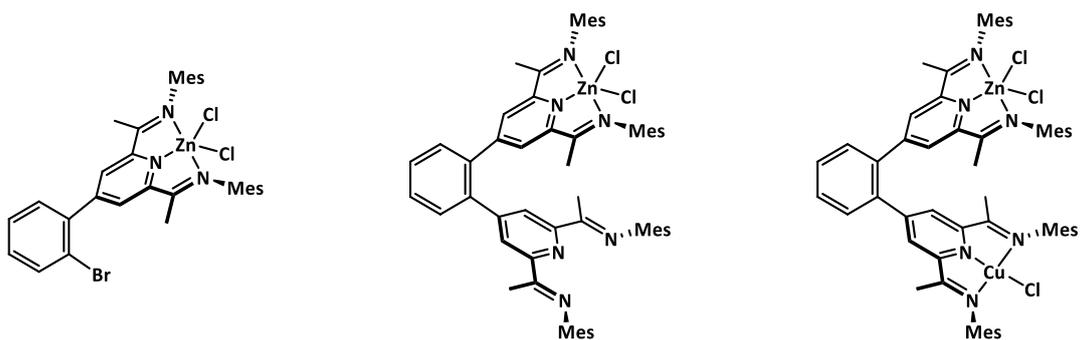
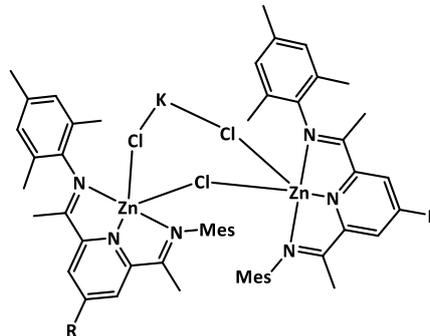
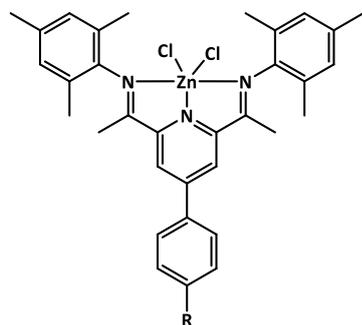


31: R: H
32: R: NMe₂
33: R: OMe
34: R: tBu*
35: R: CF₃
36: R: CN



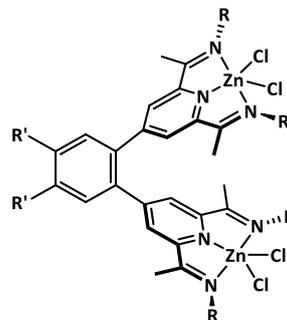
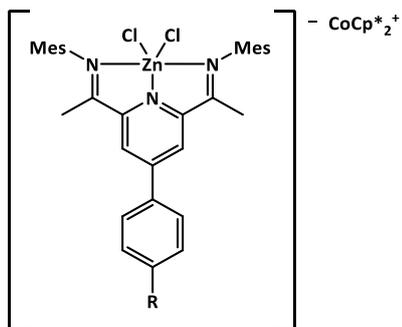
37

10.1.2 Zink-Komplexe

37-[Zn]Cl₂[4^a-ZnCl₂]4-[Zn]Cl₂[Cu]Cl

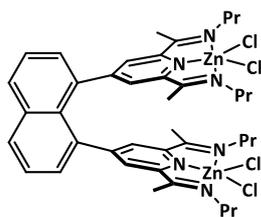
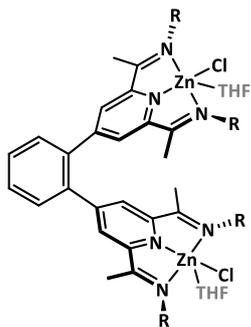
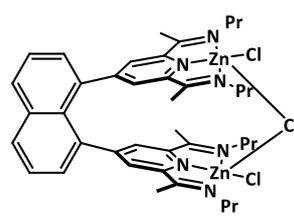
[31-ZnCl₂]: R: H
 [32-ZnCl₂]: R: NMe₂
 [33-ZnCl₂]: R: OMe
 [34-ZnCl₂]: R: tBu
 [35-ZnCl₂]: R: CF₃
 [36-ZnCl₂]: R: CN

[(31-ZnCl)₂KCl]: R: Ph-H
 [(32-ZnCl)₂KCl]: R: Ph-NMe₂
 [(33-ZnCl)₂KCl]: R: Ph-OMe
 [(34-ZnCl)₂KCl]: R: Ph-tBu
 [(35-ZnCl)₂KCl]: R: Ph-CF₃
 [(36-ZnCl)₂KCl]: R: Ph-CN
 [(1-ZnCl)₂KCl]: R: H



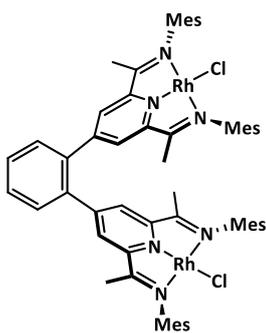
[31-ZnCl₂][CoCp*₂]: R: H
 [33-ZnCl₂][CoCp*₂]: R: OMe
 [34-ZnCl₂][CoCp*₂]: R: tBu
 [35-ZnCl₂][CoCp*₂]: R: CF₃
 [36-ZnCl₂][CoCp*₂]: R: CN

[4-ZnCl₂]: R': H R: Mesityl
 [6-ZnCl₂]: R': CH₃ R: Mesityl
 [22-ZnCl₂]: R': H R: *n*-Propyl
 [23-ZnCl₂]: R': H R: 2,6-Diisopropylphenyl

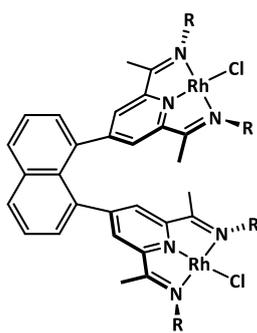
[16-ZnCl₂][4-ZnCl]: R: Mesityl 100 %
[22-ZnCl]: R: Propyl 72 %

[16-μ-Cl(ZnCl)]

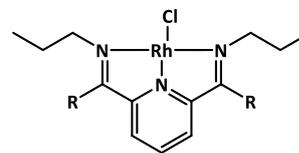
10.1.3 Rhodium-Komplexe



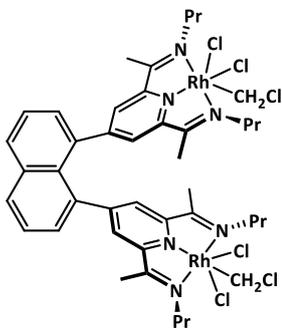
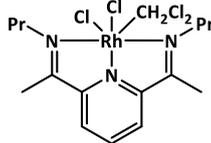
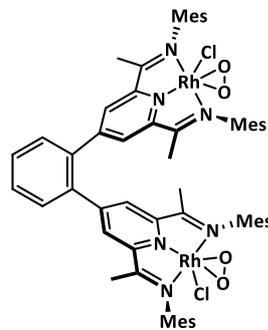
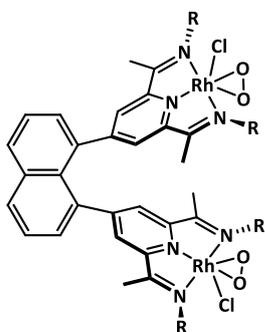
[4-RhCl]



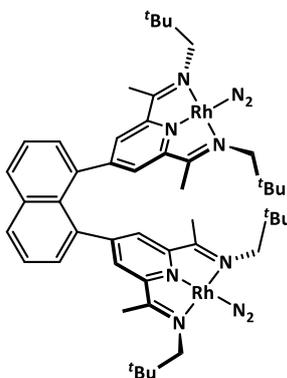
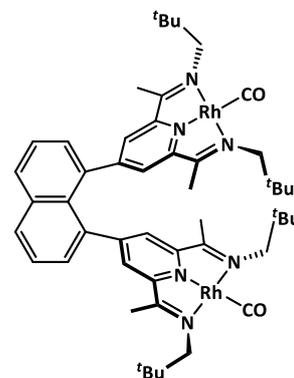
[16-RhCl]: R: *n*-Propyl
 [17-RhCl]: R: *iso*-Propyl
 [18-RhCl]: R: *neo*-Pentyl
 [19-RhCl]: R: *n*-Hexyl
 [20-RhCl]: R: Methyl



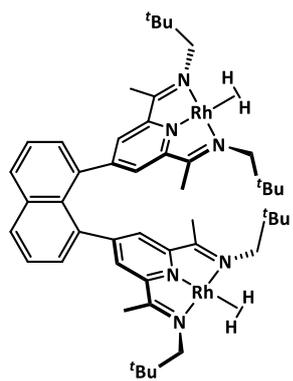
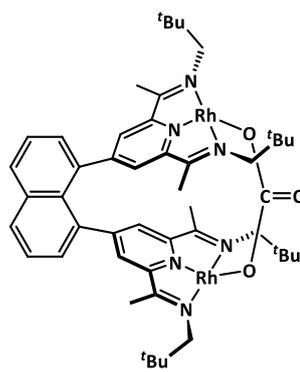
[30-RhCl] R: *tert*Butyl
 [38-RhCl] R: Me

[16-Rh(CH₂Cl)Cl₂][38-Rh(CH₂Cl)Cl₂][16-RhClO₂]

[16-RhClO₂]: R: *n*-Propyl
 [18-RhClO₂]: R: neopentyl

[18-RhN₂]

[18-RhCO]

[18-RhH₂][18 Rh-μ-CO₃]

10.2 Kristallographische Daten

Tabelle 19: Kristallographische Informationen von Ligand 4, 5, 16 und 17.

	Ligand 4	Ligand 5	Ligand 16
Summenformel	C ₆₀ H ₆₄ N ₆	C ₅₆ H ₄₅ N ₆	C ₄₀ H ₅₀ N ₆
Molmasse [g/mol]	869.17	813.06	614.86
Habitus	gelb	gelb, Platte	farblos, Block
Kristallgröße	0.1x0.1x0.1	0.1x0.1x0.01	0.2x0.18x0.1
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	P1 (Nr. 2)	P2 ₁ /c (Nr. 14)
<i>a</i> [Å]	10.6256(16)	11.7100(7)	12.4198(2)
<i>b</i> [Å]	21.043(3)	14.9339(9)	11.24410(10)
<i>c</i> [Å]	23.059(4)	15.8330(10)	25.6150(3)
α [°]	90.00	100.8330(10)	90.00
β [°]	93.035(2)	95.7680(10)	102.0880
γ [°]	90.00	111.6140(10)	90.00
V [Å ³]	5148.7(14)	2367.7(2)	3497.81(8)
T [K]	100(2)	100	100
Z	4	2	4
Berechnete Dichte	1.126	1.140	1.1675
Strahlung λ	MoK α	MoK α	CuK α
Anzahl gem. Reflexe	37410	36953	70576
Anzahl unabh. Reflexe	5905	11375	7316
Anz. Daten / restraints / Parameter	5905/ 0/ 306	11375/0/586	7316/ 0/ 465
θ_{\max} [°] / (Vollständigkeit)	27.5/ 99.7%	28.553/99.4%	76.51/ 99.5%
R_{int}	0.0265	0.0204	0.0473
R_1 Wert ($I > 2\sigma(I)$)	0.0423	0.0507	0.0377
$wR(F^2)$ Wert ($I > 2\sigma(I)$)	0.1054	0.1291	0.1003
R_1 Wert (alle Daten)	0.0480	0.0620	0.0413
$wR(F^2)$ Werte (alle Daten)	0.1104	0.1375	0.1038
Goof, S	1.047	1.035	1.042
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.31/ -0.24	0.33/ -0.361	0.24/ -0.20
Flack Parameter	-	-	-

Tabelle 20: Kristallographische Informationen von Ligand **17**, **18** und **33**.

	Ligand 17	Ligand 18	Ligand 33
Summenformel	C ₄₀ H ₅₁ N ₆	C ₄₈ H ₆₆ N ₆	C ₃₄ H ₃₈ N ₃ O
Molmasse [g/mol]	651.89	727.06	503.66
Habitus	farblos, Block	farblos, Block	gelb, Platte
Kristallgröße	0.2x0.24x0.32	0.15x0.2x0.28	0.06x0.28x0.3
Kristallsystem	monoklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)	<i>P</i> 1 (Nr. 2)	<i>P</i> na2 ₁ (Nr. 33)
<i>a</i> [Å]	14.84267(12)	10.8210(3)	28.1214(2)
<i>b</i> [Å]	16.91614(10)	12.6112(4)	8.56110(10)
<i>c</i> [Å]	16.52674(11)	19.3792(5)	11.50280(10)
α [°]	90	82.496(2)	90
β [°]	107.5618(8)	77.379(2)	90
γ [°]	90	85.977(2)	90
V [Å ³]	3956.14(5)	2556.23(13)	2769.30(4)
T [K]	100	100.00(10)	99.96(16)
<i>Z</i>	4	3	4
Berechnete Dichte	1.094	1.417	1.208
Strahlung λ	CuK α	CuK α	CuK α
Anzahl gem. Reflexe	84659	54065	99041
Anzahl unabh. Reflexe	8297	10643	5524
Anz. Daten / restraints / Parameter	8297/0/454	10643/0/559	5524/1/363
θ_{\max} [°] / (Vollständigkeit)	76.417/100	76.433/100	76.684/ 99.97
<i>R</i> _{int}	0.0357	0.0405	0.0370
<i>R</i> ₁ Wert (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.1022	0.0569	0.0313
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) Wert (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.2915	0.1732	0.0853
<i>R</i> ₁ Wert (alle Daten)	0.1073	.0.767	0.0319
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) Werte (alle Daten)	0.2971	0.1850	0.0862
Goof, S	1.039	1.117	1.046
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	3.684/ -0.108	0.282/ -0.049	0.172/ -0.430
Flack Parameter	-	-	0.11(6)

Tabelle 21: Kristallographische Informationen der Zink-Komplexe [31-ZnCl₂], [33-ZnCl₂] und [(31-ZnCl)₂KCl].

	[31-ZnCl ₂]	[33-ZnCl ₂]	[(31-ZnCl) ₂ KCl]
Summenformel	C _{102.5} H ₁₁₁ N ₉ Cl ₁₃ Zn ₃	C ₃₆ H ₄₁ Cl ₆ N ₃ Ozn	C ₇₆ H ₈₅ Cl ₃ KN ₆ Zn ₂
Molmasse [g/mol]	609.91	809.79	339.67
Habitus	gelb, Block	gelb, Block	blau, Block
Kristallgröße	0.15x0.22x0.3	0.163x0.145x0.096	0.28 x 0.18 x 0.12
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)	<i>P</i> 1 (Nr. 2)
<i>a</i> [Å]	16.83290(10)	12.869(3)	11.9569(2)
<i>b</i> [Å]	28.52950(10)	17.172(4)	12.67860(10)
<i>c</i> [Å]	23.82770(10)	17.798(3)	23.4053(3)
α [°]	90	90	81.6410(10)
β [°]	110.5150(10)	103.262(2)	83.1020(10)
γ [°]	90	90	84.4520(10)
<i>V</i> [Å ³]	10717.17(11)	3828.2(15)	3473.71(8)
<i>T</i> [K]	99.9(3)	100	100
<i>Z</i>	4	4	2
Berechnete Dichte	2.930	1.405	1.299
Strahlung λ	CuK α	MoK α	CuK α
Anzahl gem. Reflexe	399461	56201	131340
Anzahl unabh. Reflexe	22420	9454	14470
Anz. Daten / restraints / Parameter	22420/0/1186	9454/0/433	14471/0/811
θ_{\max} [°] / (Vollständigkeit)	76.1160/ 99.97	28.898/99.9	76.439/99.93
<i>R</i> _{int}	0.0550	0.0347	0.0365
<i>R</i> ₁ Wert (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0470	0.0323	0.0402
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) Wert (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.1281	0.0806	0.1129
<i>R</i> ₁ Wert (alle Daten)	0.0499	0.0412	0.0440
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) Werte (alle Daten)	0.1319	0.0864	0.1170
GooF, <i>S</i>	1.020	1.028	1.036
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.788/ -0.862	0.64/ -0.70	1.10/ -0.80
Flack Parameter	-	-	-

Tabelle 22: Kristallographische Informationen der Zink-Komplexe [31-ZnCl][CoCp*₂], [4-ZnCl₂] und [4-ZnCl].

	[31-ZnCl][CoCp* ₂]	[33-ZnCl][CoCp* ₂]	[4-ZnCl ₂]
Summenformel	C ₁₁₈ H ₁₄₉ Cl ₄ Co ₂ N ₆ O ₃ Zn ₂	C ₅₈ H ₇₅ Cl ₂ CoN ₃ O ₂ Zn	C ₆₀ H ₆₄ Cl ₄ N ₆ Zn ₂
Molmasse [g/mol]	491.72	1041.41	1141.77
Habitus	grün, Platte	Türkis, Platte	gelb
Kristallgröße	0.08x0.18x0.18	0.07x0.12x0.2	0.13x0.1x0.07
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)	<i>P</i> 1 (Nr. 2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
<i>a</i> [Å]	21.5731(3)	13.1337(3)	21.4563(15)
<i>b</i> [Å]	24.0442(3)	20.0723(5)	12.4924(9)
<i>c</i> [Å]	21.6876(3)	21.7490(4)	23.3307(17)
α [°]	90	87.868(2)	90.00
β [°]	90.2390(10)	81.885(2)	101.8830(10)
γ [°]	90	83.413(2)	90.00
<i>V</i> [Å ³]	11249.4(3)	5637.4(2)	6121.2(8)
<i>T</i> [K]	99.9(2)	99.9(2)	100
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte	1.234	1.227	1.274
Strahlung λ	CuK α	CuK α	MoK α
Anzahl gem. Reflexe	108770	68169	69742
Anzahl unabh. Reflexe	22832	23000	14016
Anz. Daten / restraints / Parameter	22832/0/1255	2300/0/1248	14016/ 0/ 685
θ_{\max} [°] / (Vollständigkeit)	76.650/97.65	76.470	27.5/ 99.6
<i>R</i> _{int}	0.0523	0.0485	0.0752
<i>R</i> ₁ Wert (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0658	0.0641	0.0437
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) Wert (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.1829	0.1920	0.0826
<i>R</i> ₁ Wert (alle Daten)	0.0737	0.0725	0.0784
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) Werte (alle Daten)	0.1899	0.2022	0.0943
Goof, <i>S</i>	1.031	1.020	1.016
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.80/ -0.73	3.09/ -0.70	0.37/ -0.49
Flack Parameter	-	-	-

Tabelle 23: Kristallographische Informationen der Zink-Komplexe [16-ZnCl₂] und [16- μ -Cl(ZnCl)].

	[4-ZnCl]	[16-ZnCl ₂]	[16- μ -Cl(ZnCl)]
Summenformel	C ₃₄ H ₄₀ ClN ₃ Ozn	C ₄₄ H ₅₈ Cl ₄ N ₆ OZn ₂	C ₄₀ H ₅₀ Cl ₃ N ₆ Zn ₂
Molmasse [g/mol]	607.51	959.50	851.95
Habitus	blau, Nadel	gelb, Block	schwarz, Block
Kristallgröße	0.176x0.123x0.062	0.1x0.05x0.05	0.24x0.15x0.1
Kristallsystem	triklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P1 (Nr. 2)	P2 ₁ /c (Nr. 14)	Fdd2 (Nr. 43)
<i>a</i> [Å]	13.616(3)	10.1202(11)	33.0315(7)
<i>b</i> [Å]	15.937(4)	13.9999(15)	42.2785(9)
<i>c</i> [Å]	19.960(5)	31.600(3)	12.5988(3)
α [°]	70.436(3)	90	90
β [°]	86.486(3)	91.6246(14)	90
γ [°]	65.857(2)	90	90
V [Å ³]	3709.7(14)	4475.3(8)	17594.5(7)
T [K]	100	100	100
<i>Z</i>	4	4	16
Berechnete Dichte	1.088	1.168	1.286
Strahlung λ	MoK α	MoK α	MoK α
Anzahl gem. Reflexe	41885	66780	100933
Anzahl unabh. Reflexe	16694	10236	10599
Anz. Daten / restraints / Parameter	16694/0/737	10236/0/580	10599/1/468
θ_{\max} [°] / (Vollständigkeit)	28.456/99.03	27.5/99.6	27.999/99.81
R_{int}	0.0476	0.0228	0.0272
R_I Wert ($I > 2\sigma(I)$)	0.0583	0.0309	0.0268
$wR(F^2)$ Wert ($I > 2\sigma(I)$)	0.1579	0.0729	0.0814
R_I Wert (alle Daten)	0.0753	0.0353	0.0274
$wR(F^2)$ Werte (alle Daten)	0.1716	0.0755	0.0817
GooF, S	1.029	1.050	1.170
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	2.02/ -0.85	1.20/-0.97	1.00/ -0.41
Flack Parameter	-	-	0.0153(18)

Tabelle 24: Kristallographische Informationen der Rhodium-Komplexe **[16-RhCl]**, **[18-RhCl]** und **[16-Rh(CH₂Cl)Cl₂]**.

	[16-RhCl]	[18-RhCl]	[16-Rh(CH₂Cl)Cl₂]
Summenformel	C ₂₈ H ₄₁ ClN ₃ O ₂ Rh	C ₅₂ H ₇₄ Cl ₂ N ₆ ORh	C ₅₄ H ₇₄ Cl ₆ N ₆ O ₃ Rh ₂
Molmasse [g/mol]	590.00	1075.89	1273.71
Habitus	grün, Platte	grün, Nadel	orange, Block
Kristallgröße	0.245x0.187x0.071	0.07x0.08x0.28	0.109x0.083x0.073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	I2/a (Nr. 15)	P2 ₁ /c (Nr. 14)	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)
<i>a</i> [Å]	18.345(5)	11.3128(10)	12.3198(10)
<i>b</i> [Å]	13.930(2)	21.1245(14)	20.0695(17)
<i>c</i> [Å]	21.559(3)	21.3542(16)	23.763(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	100.2222(10)	90	90
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	5422.0(18)	5103.2(7)	5875.4(8)
T [K]	100	100	100
<i>Z</i>	8	4	4
Berechnete Dichte	1.446	1.400	1.440
Strahlung λ	MoK α	MoK α	MoK α
Anzahl gem. Reflexe	39538	82538	67932
Anzahl unabh. Reflexe	6164	13043	13486
Anz. Daten / restraints / Parameter	6164/0/321	13043/0/584	13486/0/648
θ_{\max} [°] / (Vollständigkeit)	27.499/99.99	29.559/99.77	27.498/100
<i>R</i> _{int}	0.0723	0.0778	0.0569
<i>R</i> ₁ Wert (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0399	0.0500	0.0457
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) Wert (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0670	0.0968	0.1102
<i>R</i> ₁ Wert (alle Daten)	0.0644	0.0922	0.0582
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) Werte (alle Daten)	0.0732	0.1163	0.1187
GooF, S	1.055	1.078	1.017
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.72/-0.81	1.90/ -1.15	1.82/ -0.87
Flack Parameter	-	-	0.007(10)

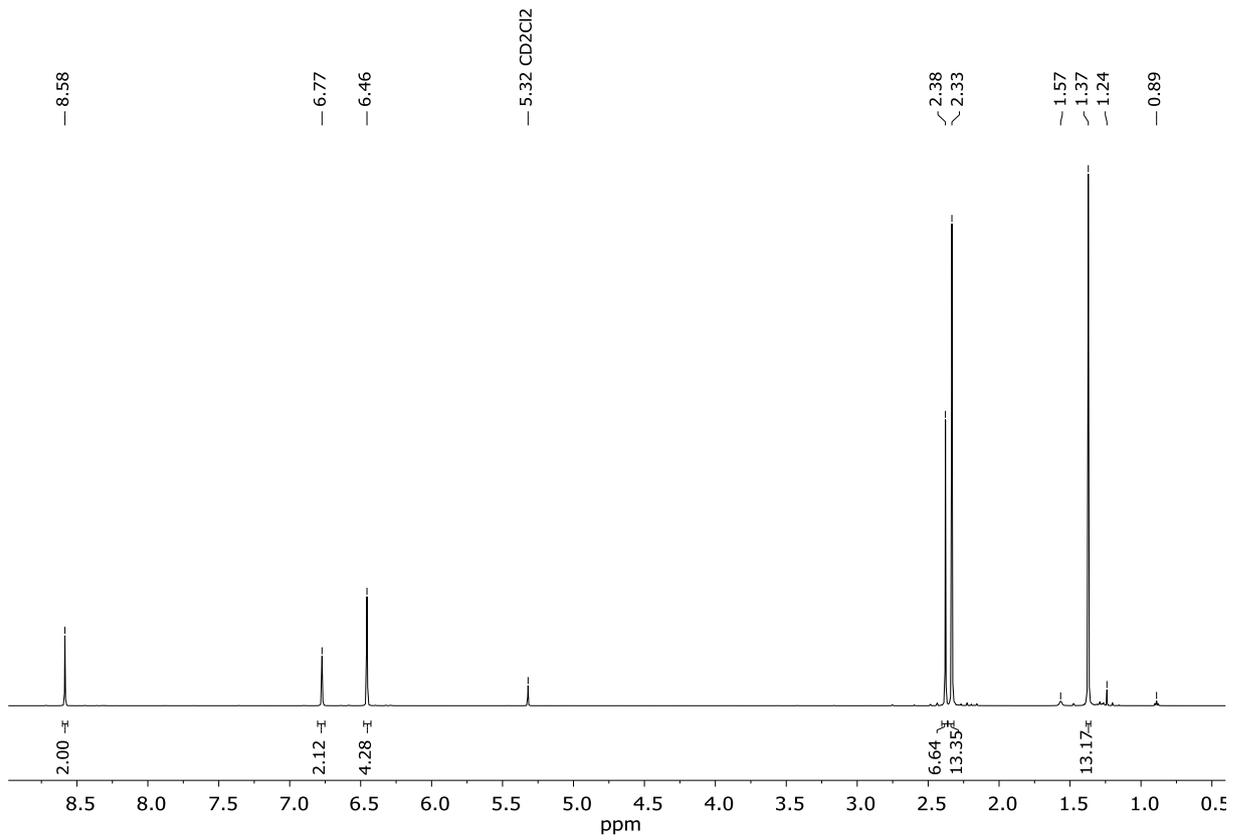
Tabelle 25: Kristallographische Informationen der Rhodium-Komplexe **[38-Rh(CH₂Cl)Cl₂]**, **[16-RhClO₂]**, **[18-RhClO₂]**.

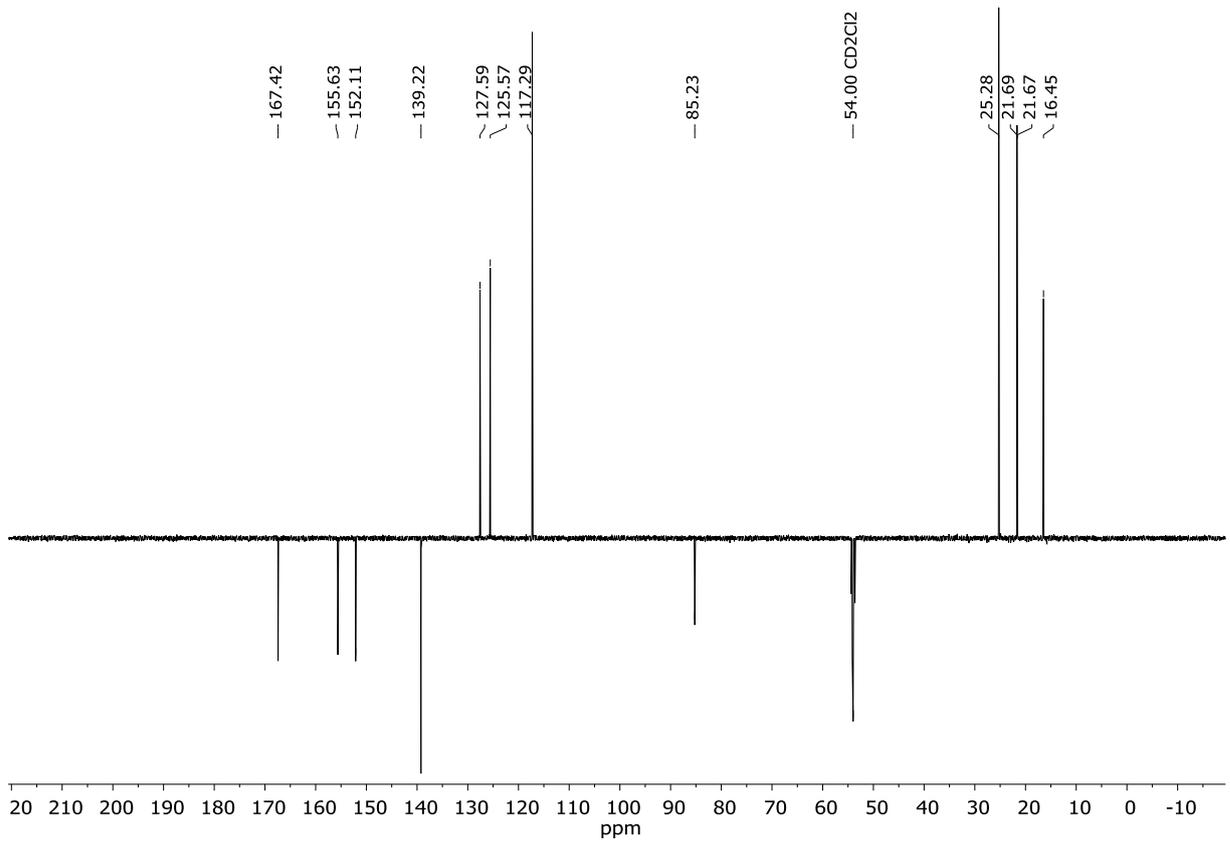
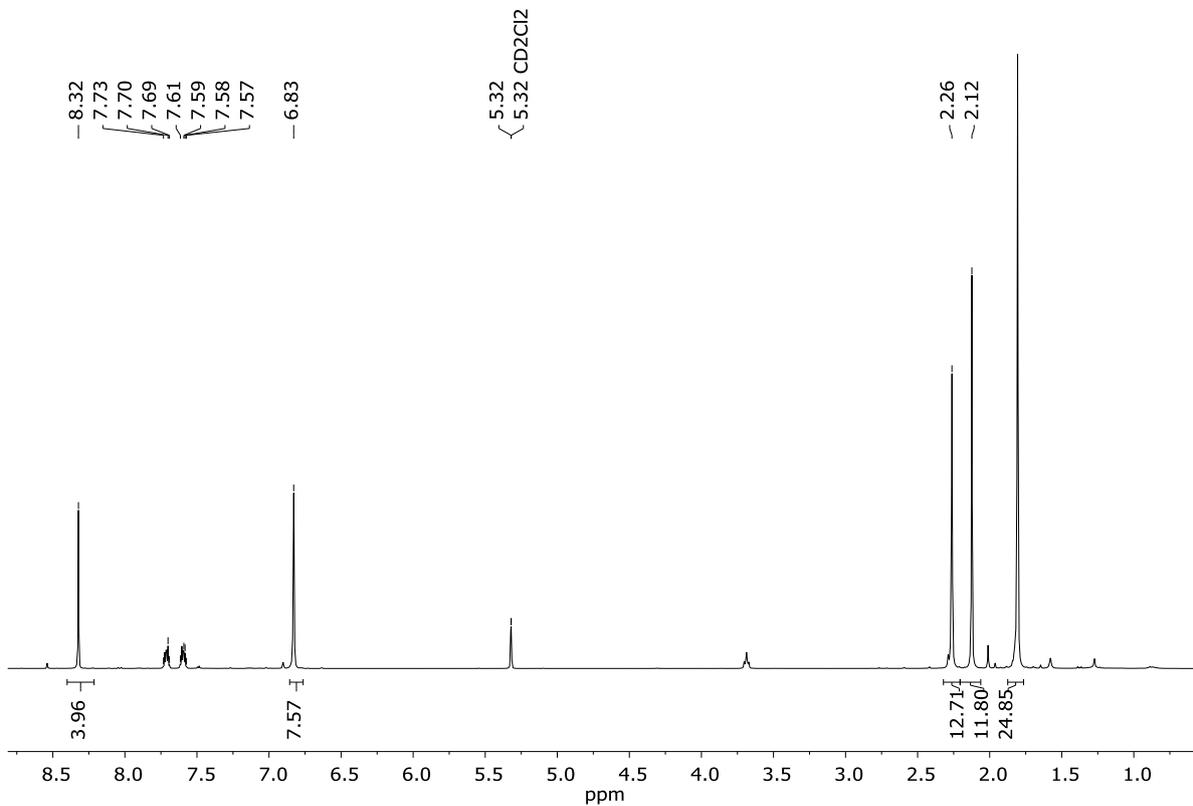
	[38-Rh(CH₂Cl)Cl₂]	[16-RhClO₂]	[18-RhClO₂]
Summenformel	C ₄₀ H ₆₆ Cl ₆ N ₆ O ₂ Rh ₂	C ₄₆ H ₆₀ Cl ₂ N ₈ O ₆ Rh ₂	C ₄₈ H ₆₆ N ₆ O ₄ Cl ₂ Rh ₂
Molmasse [g/mol]	1081.50	1097.74	1067.78
Habitus	orange, Platte	braun, Platte	orange, Platte
Kristallgröße	0.1x0.28x0.3	0.067x0.059x0.43	0.2x0.2x0.02
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
<i>a</i> [Å]	16.7139(2)	16.458(3)	13.8777(4)
<i>b</i> [Å]	24.2091(3)	12.473(2)	15.4045(4)
<i>c</i> [Å]	12.27870(10)	26.558(5)	18.8770(5)
α [°]	90	90	90
β [°]	101.6410(9)	105.182(3)	102.0442(7)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	4866.12(9)	5261.8(18)	3946.67(19)
T [K]	100	100	100
Z	4	4	4
Berechnete Dichte	1.476	1.386	1.797
Strahlung λ	MoK α	MoK α	MoK α
Anzahl gem. Reflexe	82295	76605	111958
Anzahl unabh. Reflexe	11732	12622	30693
Anz. Daten / restraints / Parameter	11732/0/513	12622/0/597	30693/1/859
θ_{\max} [°] / (Vollständigkeit)	28.000/99.80	27.998/100	34.259/99.97
<i>R</i> _{int}	0.0391	0.1753	0.0210
<i>R</i> ₁ Wert (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0320	0.0596	0.0296
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) Wert (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0771	0.1248	0.0763
<i>R</i> ₁ Wert (alle Daten)	0.0383	.01273	0.0316
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) Werte (alle Daten)	0.0814	.01521	0.0775
Goof, S	1.098	1.016	1.051
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.16/ -0.93	1.36/ -0.89	1.04/ -0.45
Flack Parameter	-	-	0.512(3)

Tabelle 26: Kristallographische Informationen der Rhodium-Komplexe [18-RhN₂] und [18-RhCO].

	[18-RhN ₂]	[18-RhCO]
Summenformel	C ₄₈ H ₆₆ N ₁₀ Rh ₂	C ₅₀ H ₆₆ N ₆ O ₂ Rh ₂
Molmasse [g/mol]	988.92	988.90
Habitus	grün	grün, Block
Kristallgröße	0.071x0.049x0.033	0.115x0.047x0.03
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P1 (Nr. 2)	P1 (Nr. 2)
<i>a</i> [Å]	14.545(3)	14.5240(18)
<i>b</i> [Å]	16.128(3)	16.156(2)
<i>c</i> [Å]	21.128(4)	21.196(3)
α [°]	75.244(2)	75.167(2)
β [°]	82.681(2)	82.474(2)
γ [°]	77.972(2)	77.839(2)
<i>V</i> [Å ³]	4673.2(15)	4684.5(10)
<i>T</i> [K]	100	100
<i>Z</i>	4	4
Berechnete Dichte	1.406	1.402
Strahlung λ	MoK α	MoK α
Anzahl gem. Reflexe	55903	56126
Anzahl unabh. Reflexe	22377	22326
Anz. Daten / restraints / Parameter	22377/0/1113	22326/0/1113
θ_{\max} [°] / (Vollständigkeit)	28.875/99.66	28.899/99.73
<i>R</i> _{int}	0.1169	0.0682
<i>R</i> ₁ Wert (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0724	0.0506
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) Wert (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.1469	0.1147
<i>R</i> ₁ Wert (alle Daten)	0.1621	0.0916
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) Werte (alle Daten)	0.1852	0.1315
Goof, <i>S</i>	0.975	1.030
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.97/ -1.35	2.16/ -0.89
Flack Parameter	-	-

10.3 NMR-Spektren der Liganden

Abbildung 77: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 3 in CD_2Cl_2 , 600 MHz.

Abbildung 78: ^{13}C -NMR-Spektrum des Liganden **3** in CD_2Cl_2 , 125 MHz.Abbildung 79: ^1H -NMR-Spektrum des Liganden **4** in CD_2Cl_2 , 400 MHz.

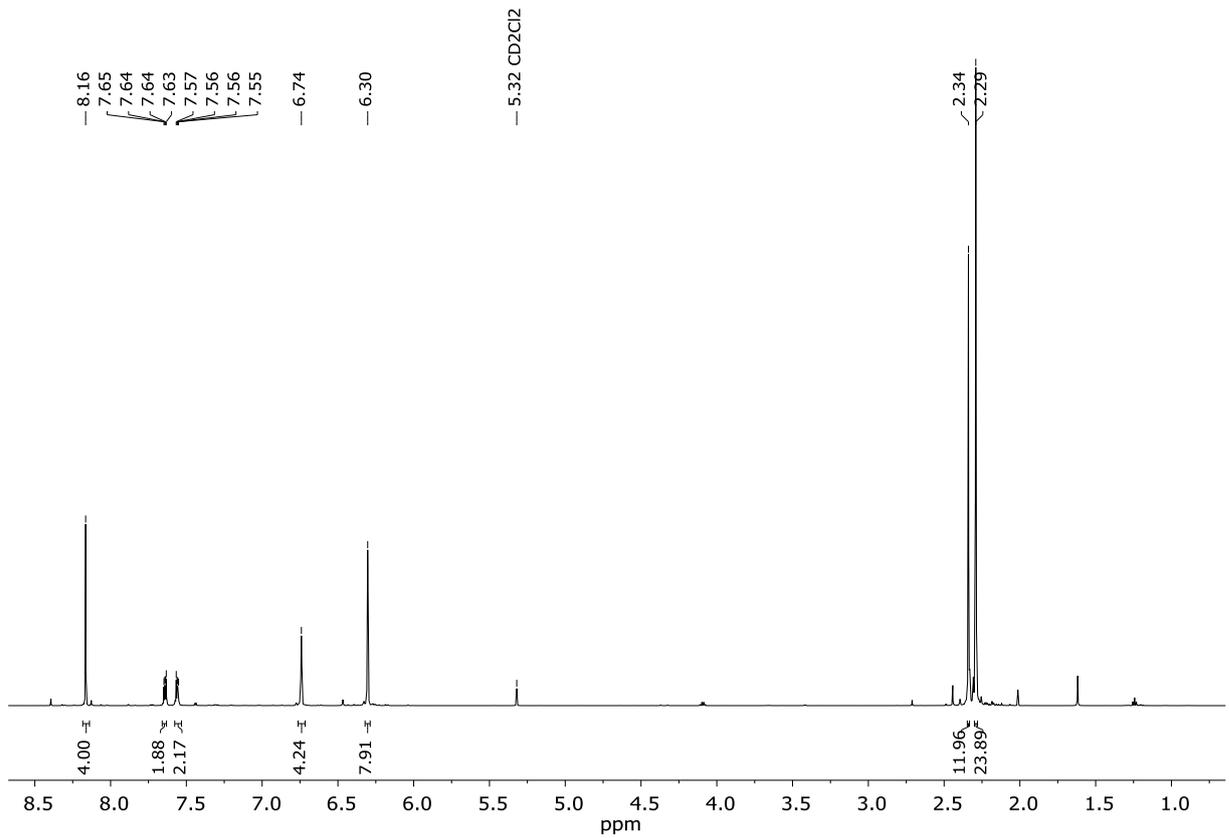


Abbildung 82: ¹H-NMR-Spektrum des Liganden **5** in CD₂Cl₂, 600 MHz.

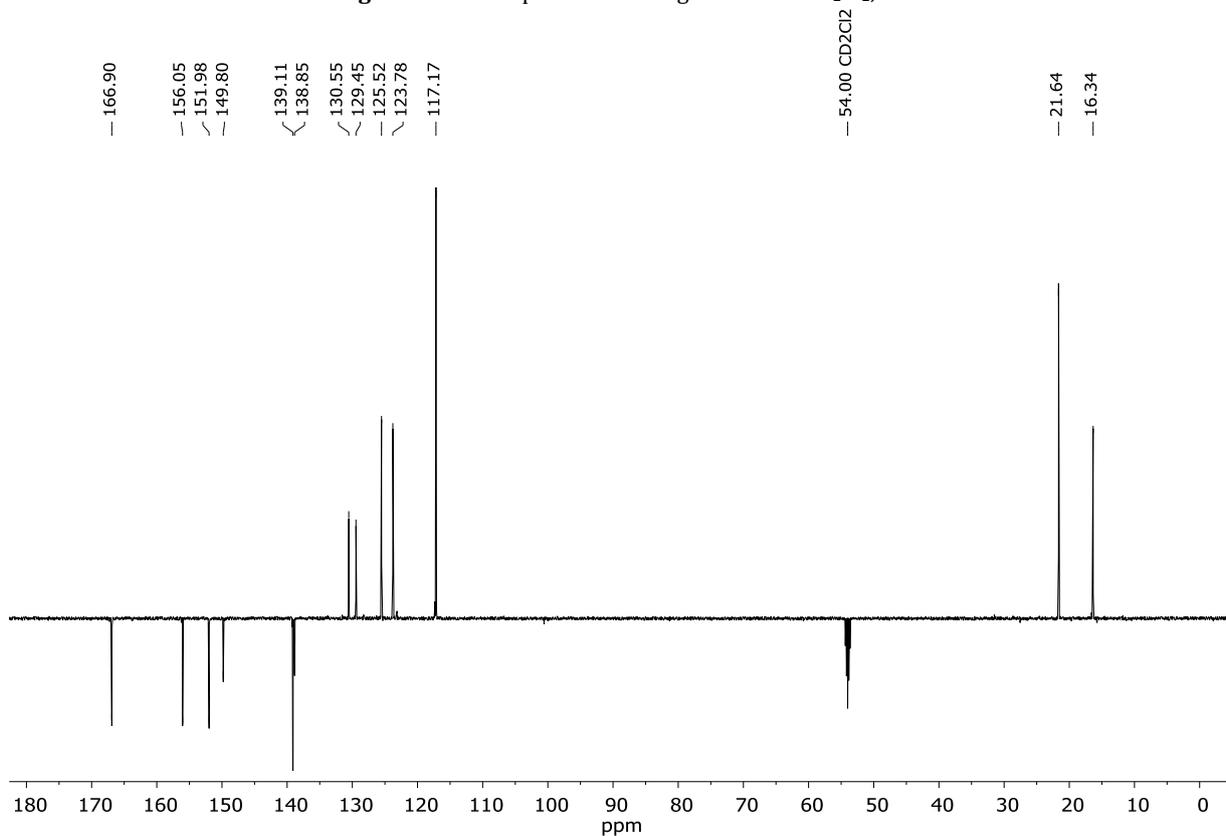


Abbildung 83: ¹³C-NMR-Spektrum des Liganden **5** in CD₂Cl₂, 125 MHz.

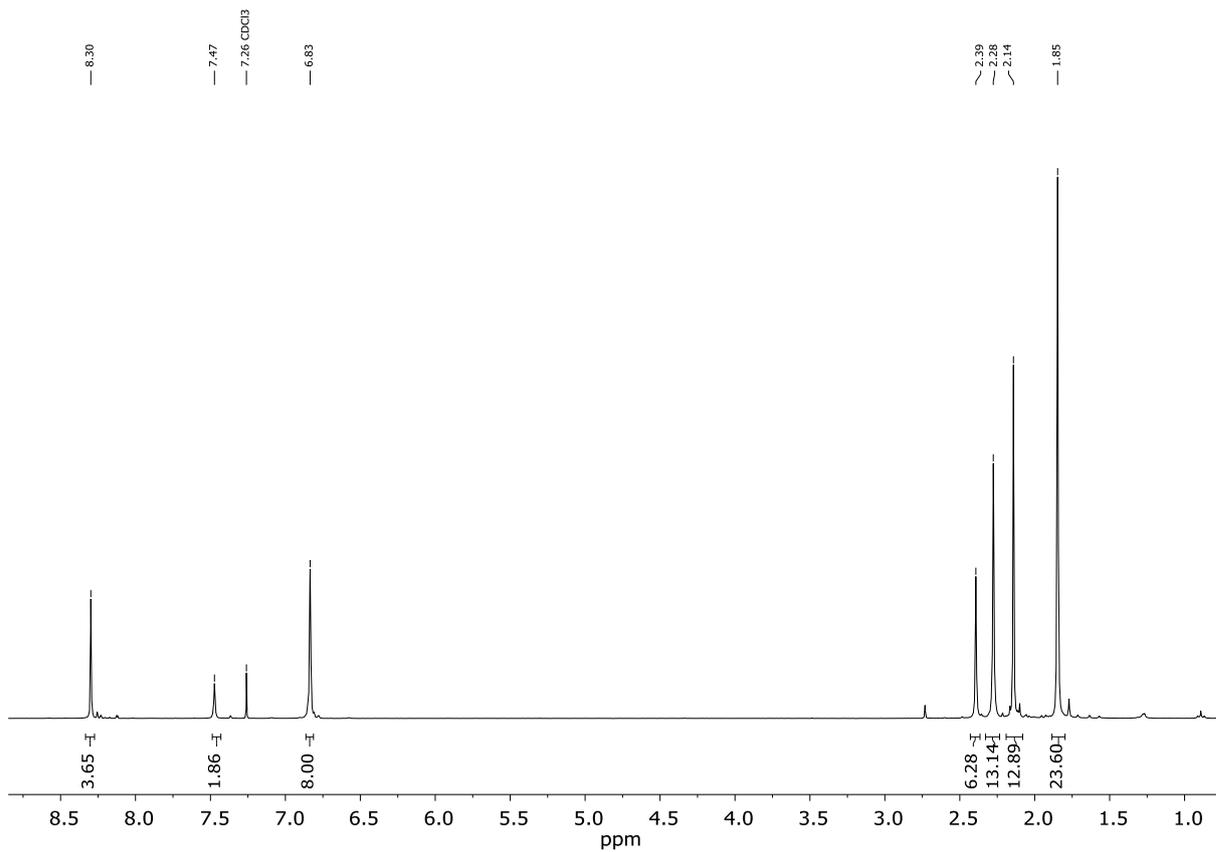


Abbildung 84: ¹H-NMR-Spektrum des Liganden 6 in CDCl₃, 300 MHz.

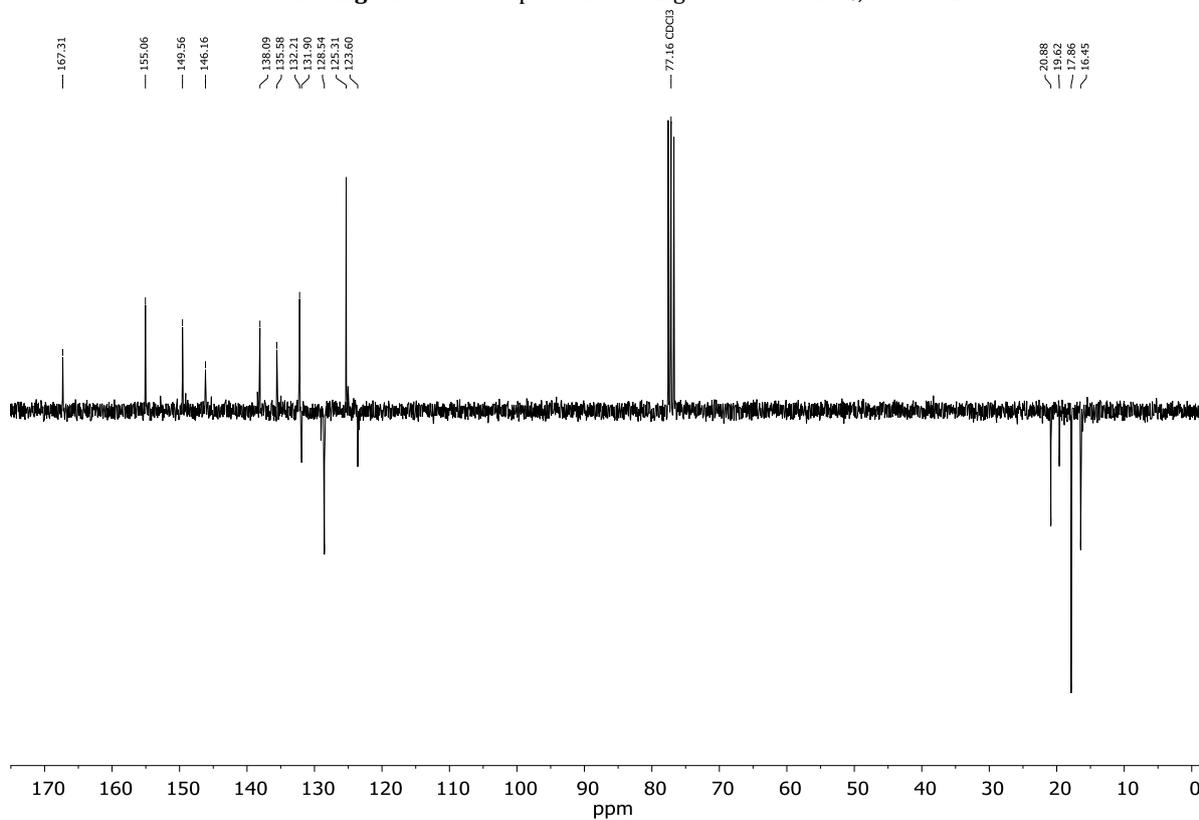


Abbildung 85: ¹³C-NMR-Spektrum des Liganden 6 in CDCl₃, 75 MHz.

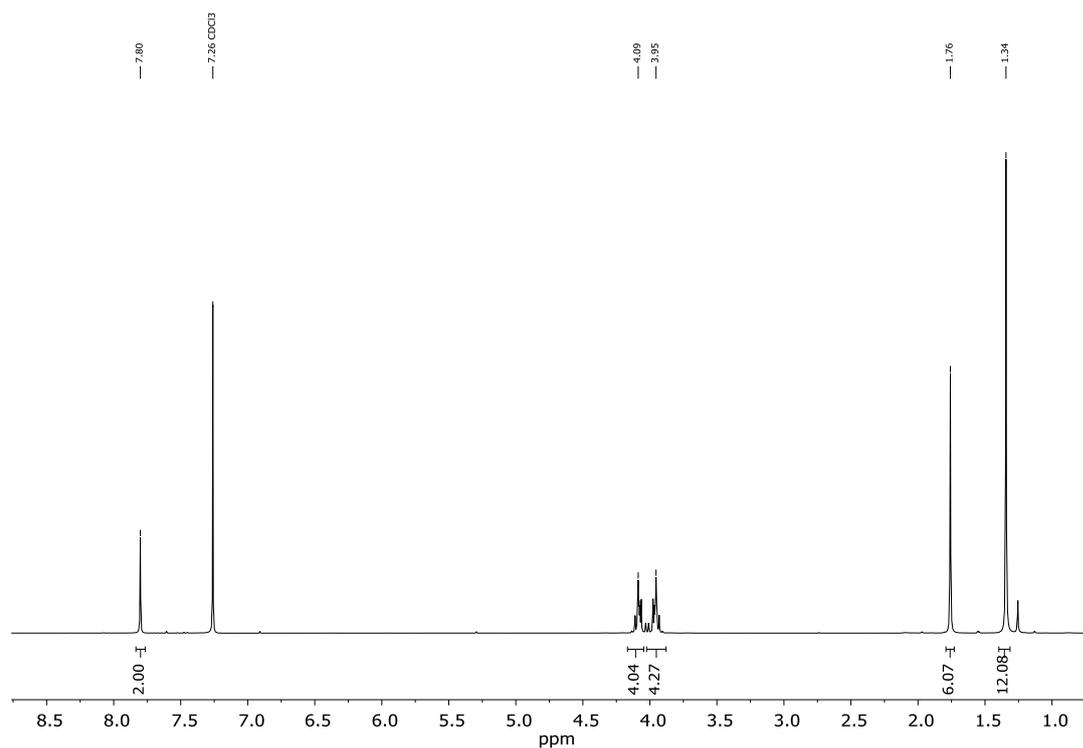


Abbildung 86: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 14 in CDCl₃, 300 MHz.

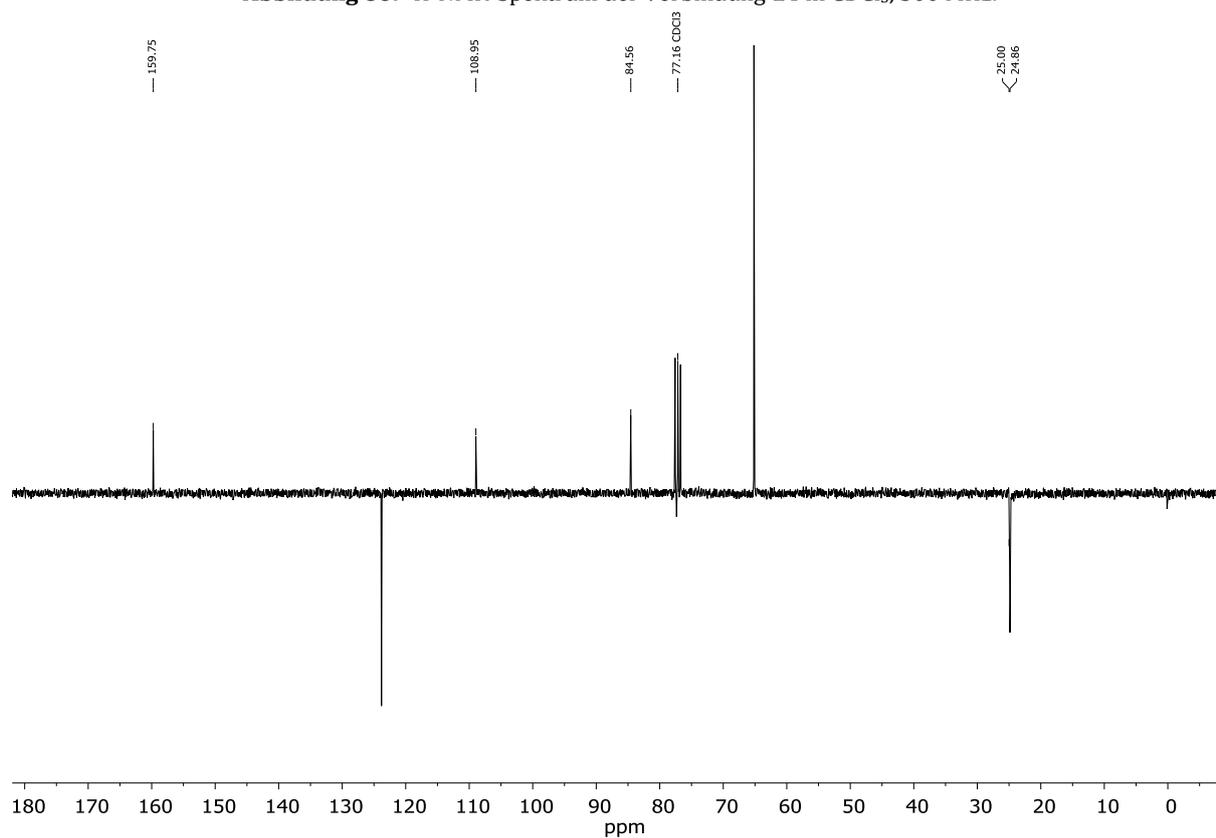
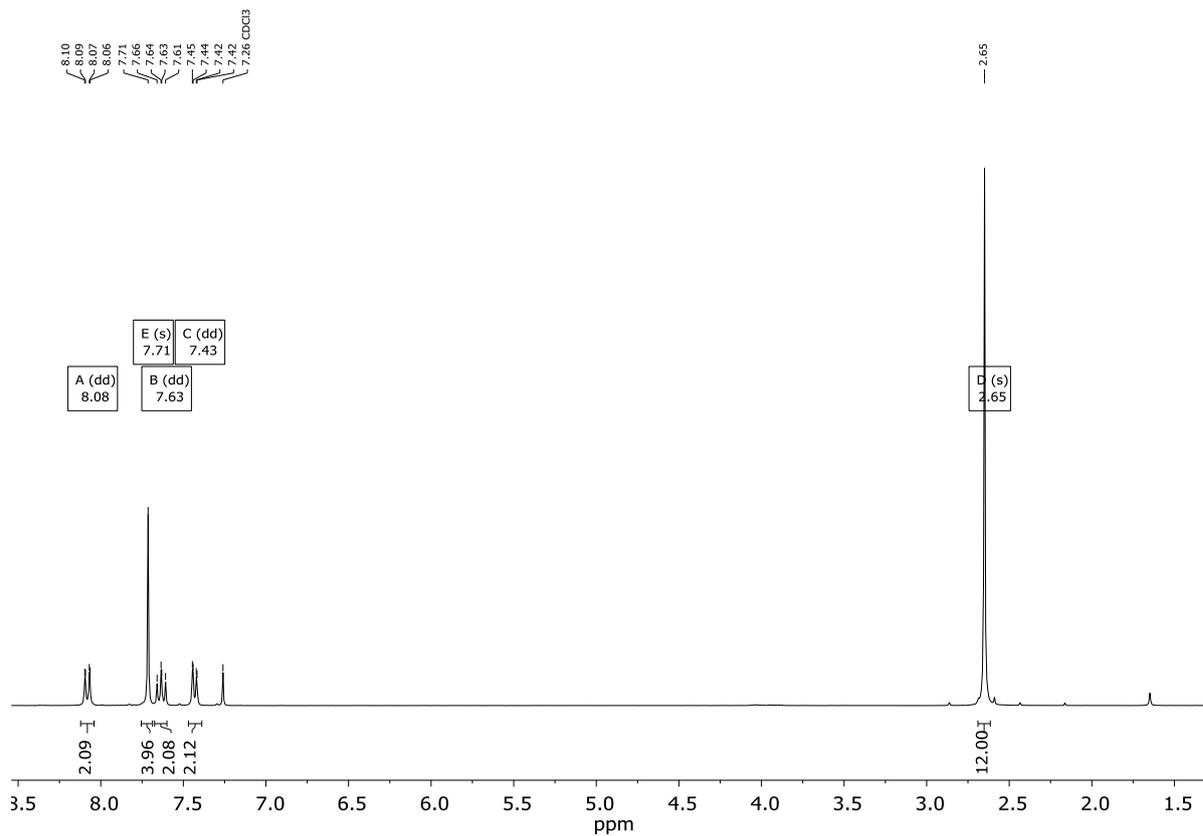
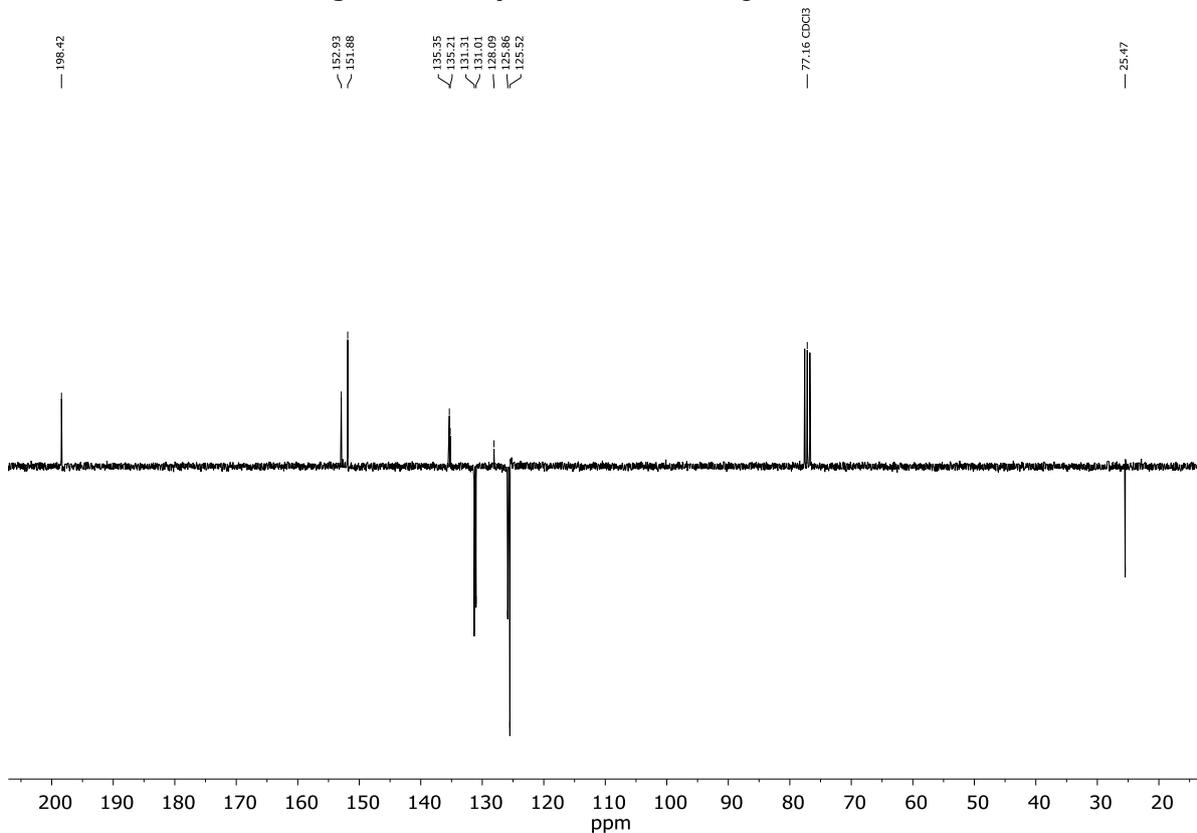


Abbildung 87: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung 14 in CDCl₃, 75 MHz.

Abbildung 88: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 15 in CDCl₃, 300 MHz.Abbildung 89: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung 15 in CDCl₃, 75 MHz.

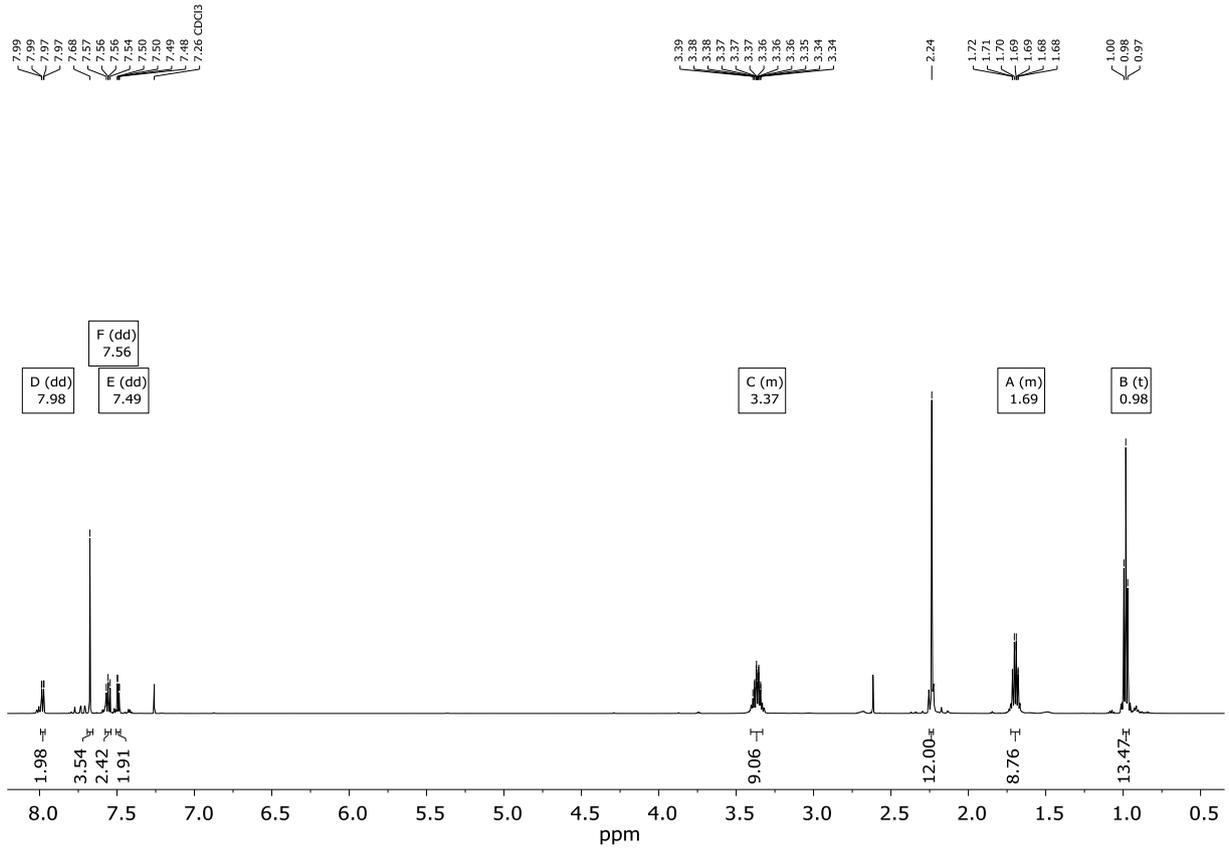


Abbildung 90: ¹H-NMR-Spektrum des Liganden **16** in CDCl₃, 600 MHz.

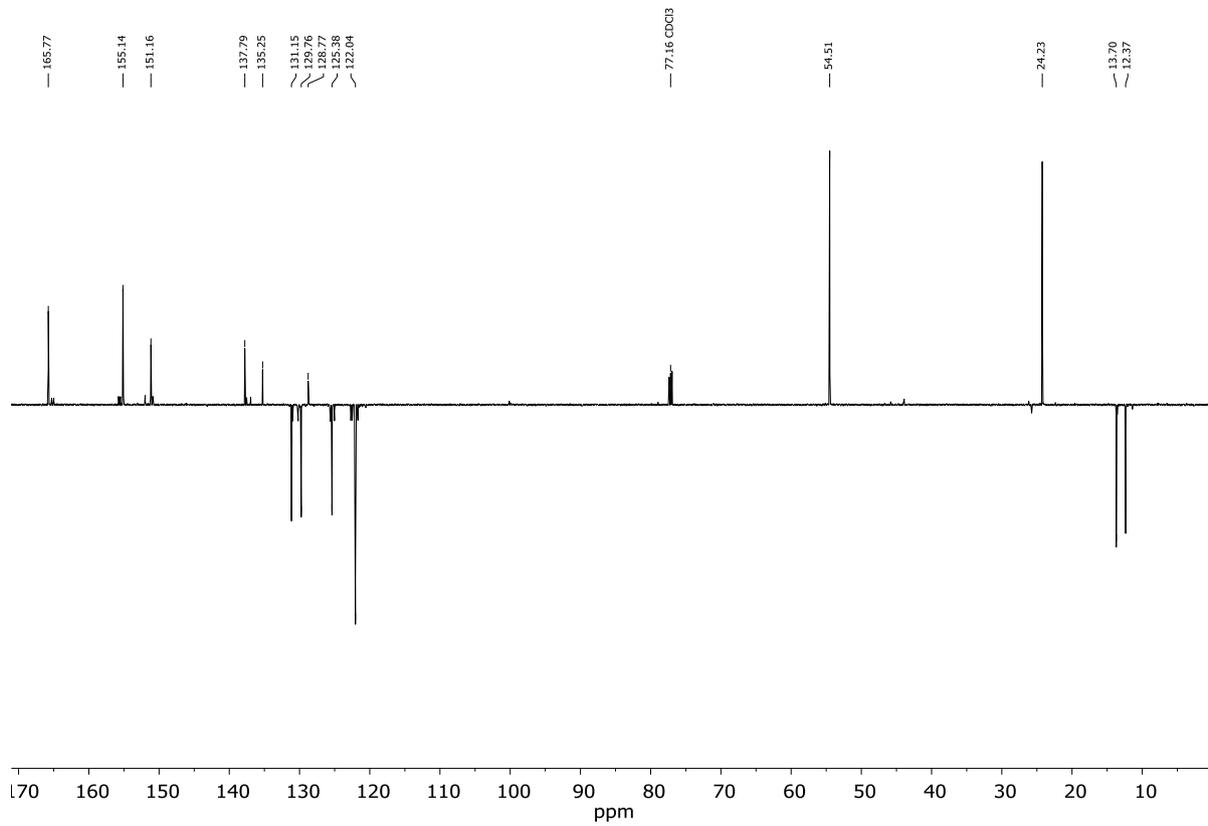
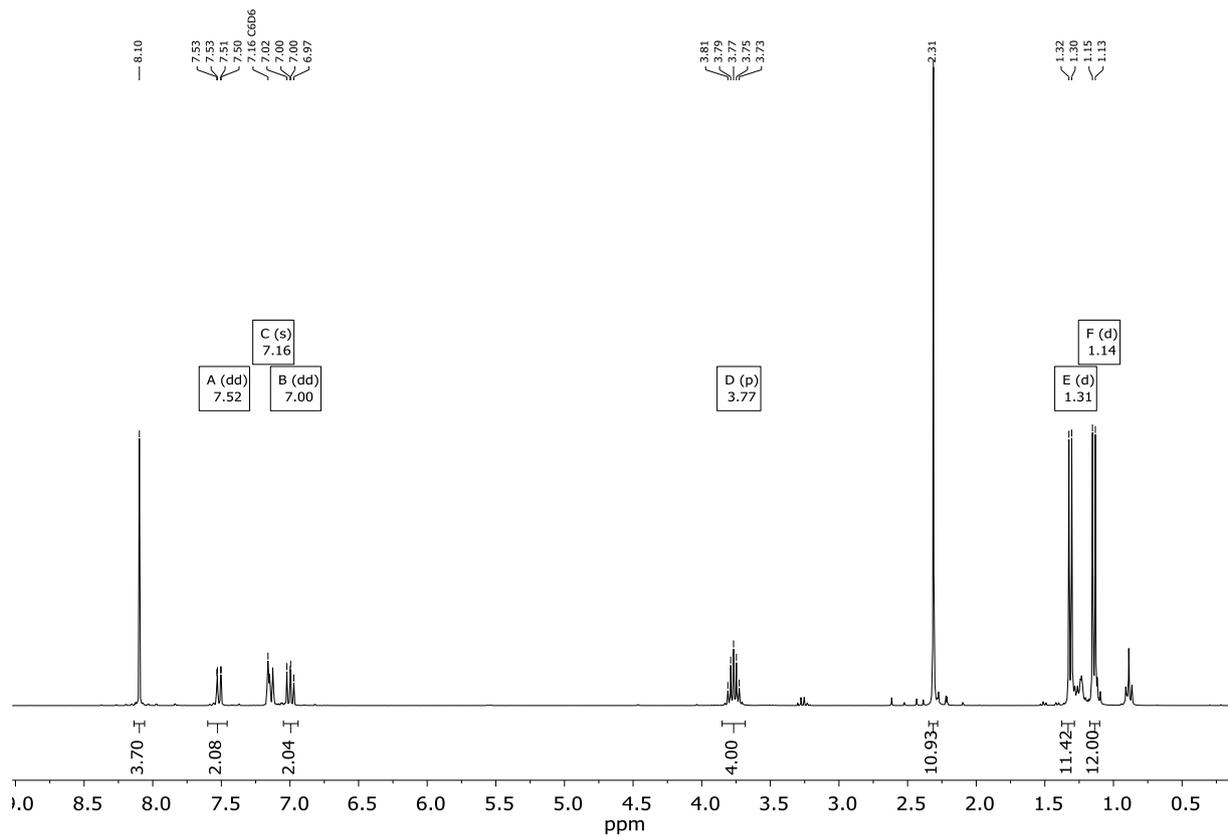
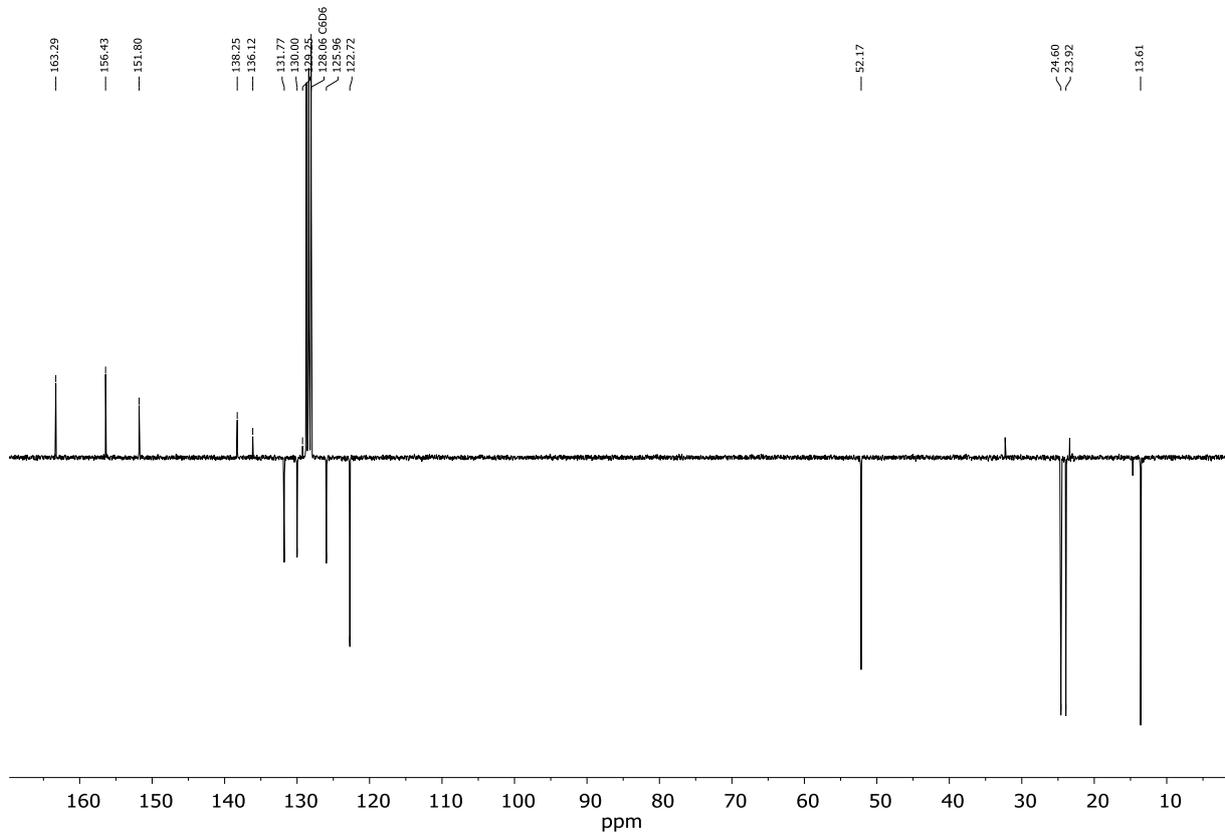


Abbildung 91: ¹³C-NMR-Spektrum des Liganden **16** in CDCl₃, 125 MHz.

Abbildung 92: ^1H -NMR-Spektrum des Liganden **17** in C_6D_6 , 300 MHz.Abbildung 93: ^{13}C -NMR-Spektrum des Liganden **17** in CDCl_3 , 75 MHz.

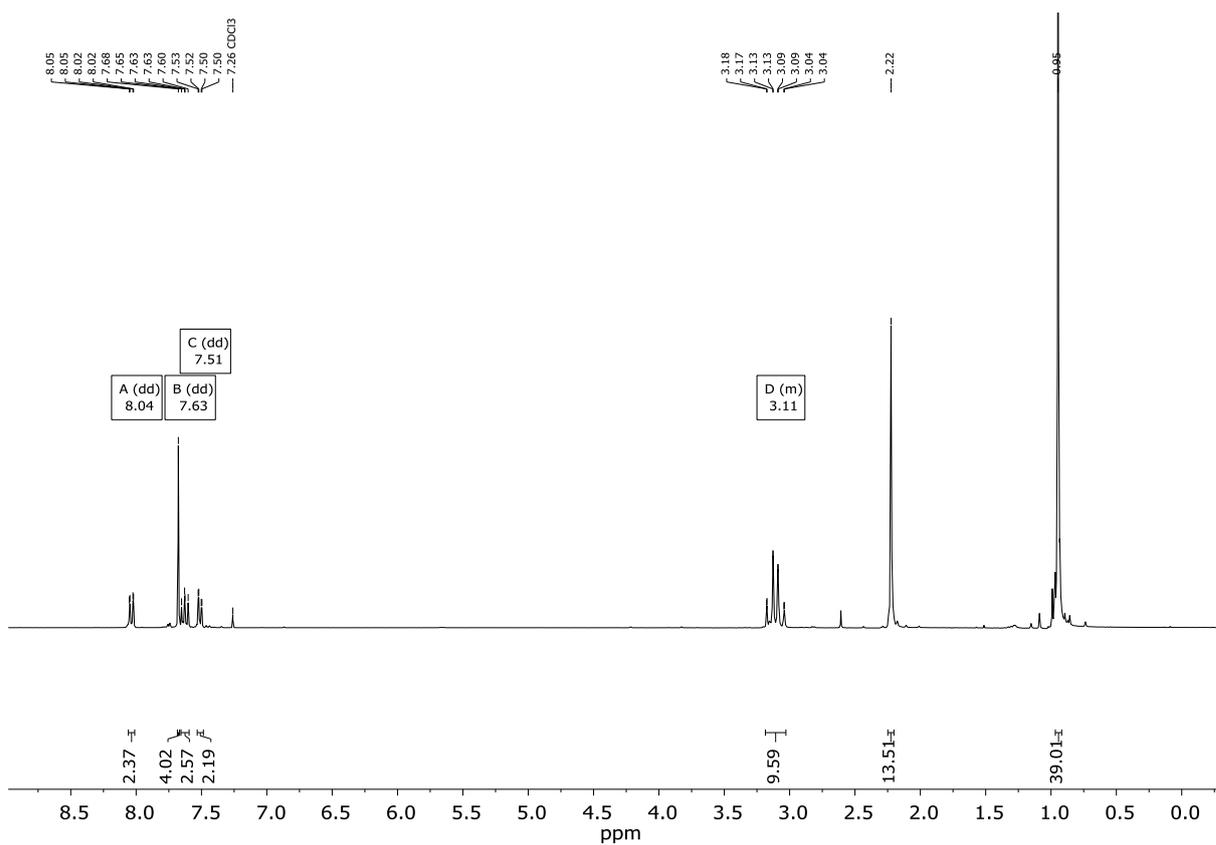
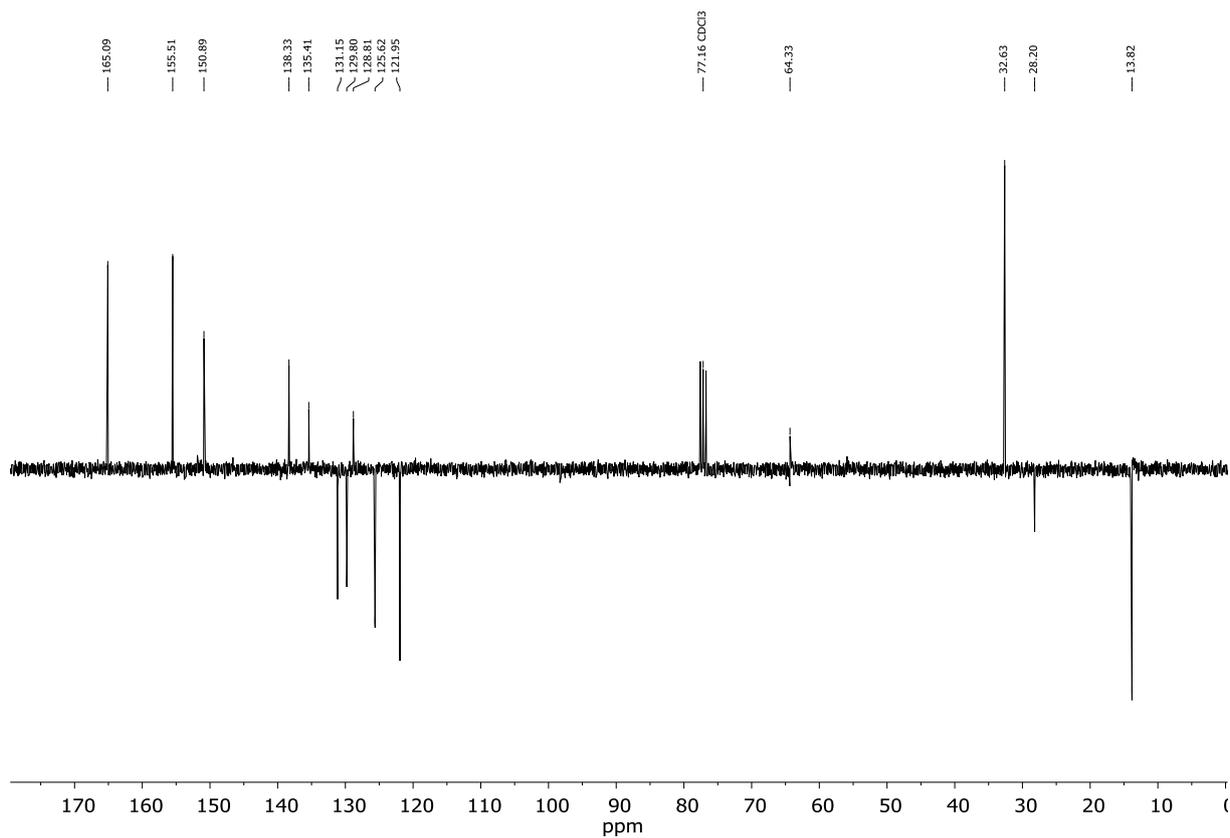
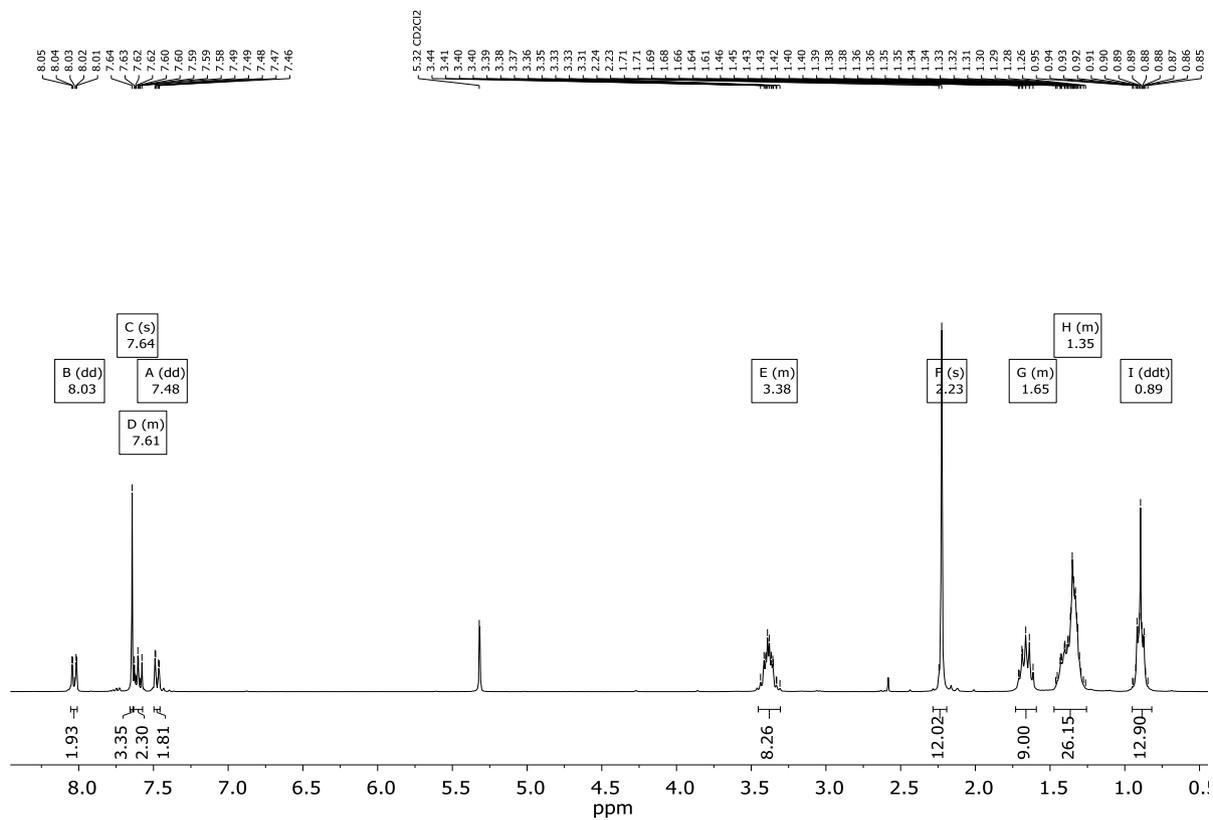
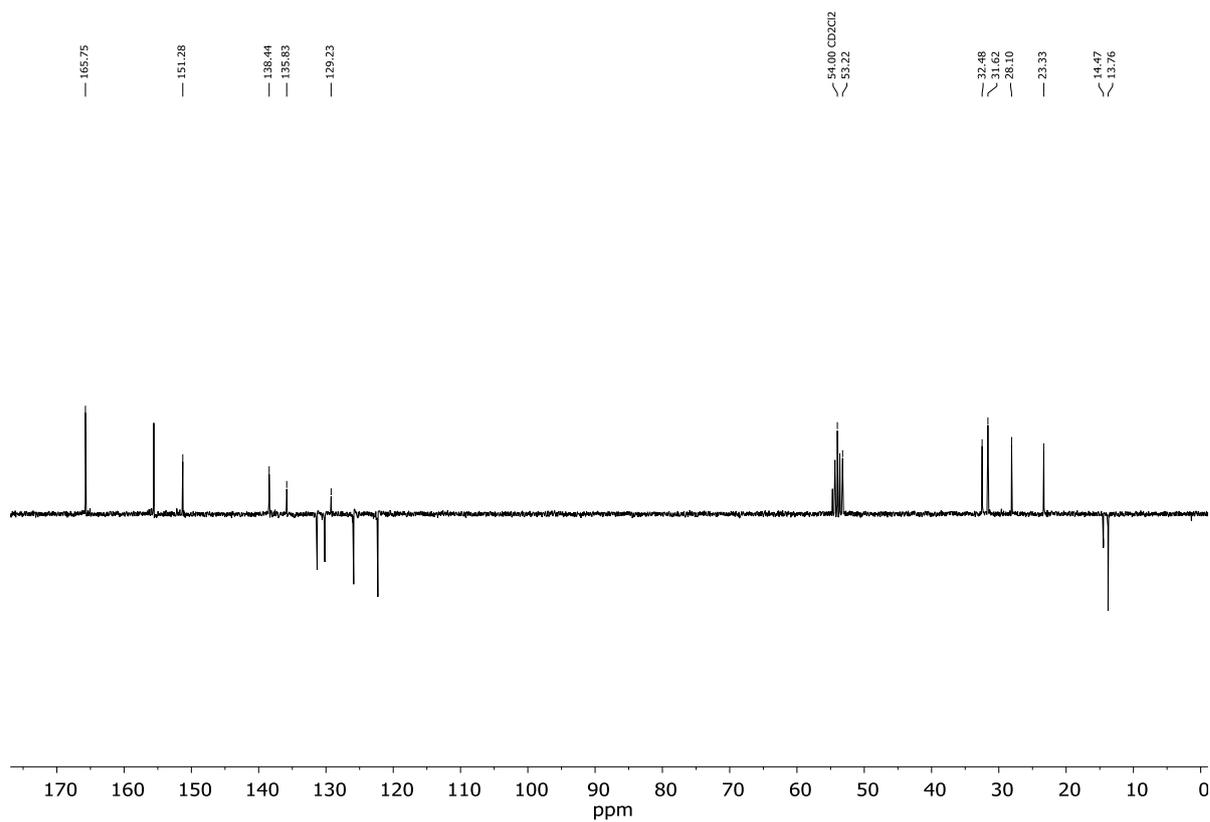
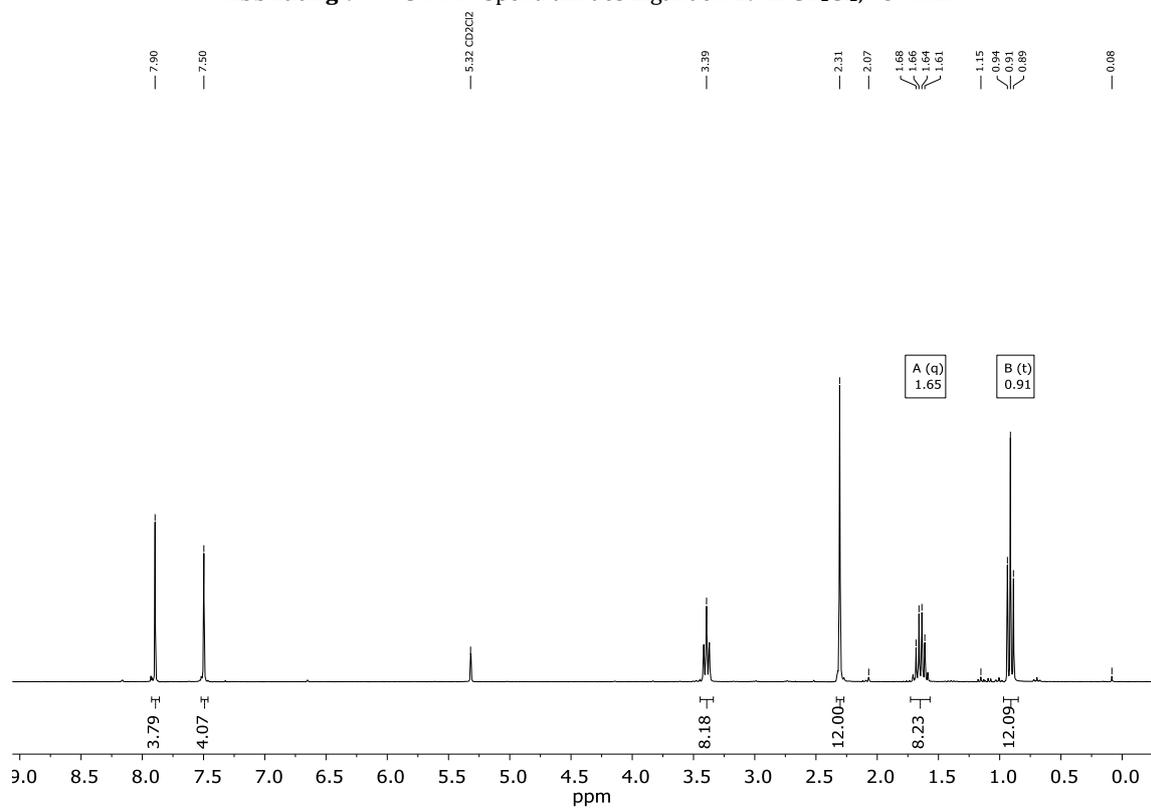
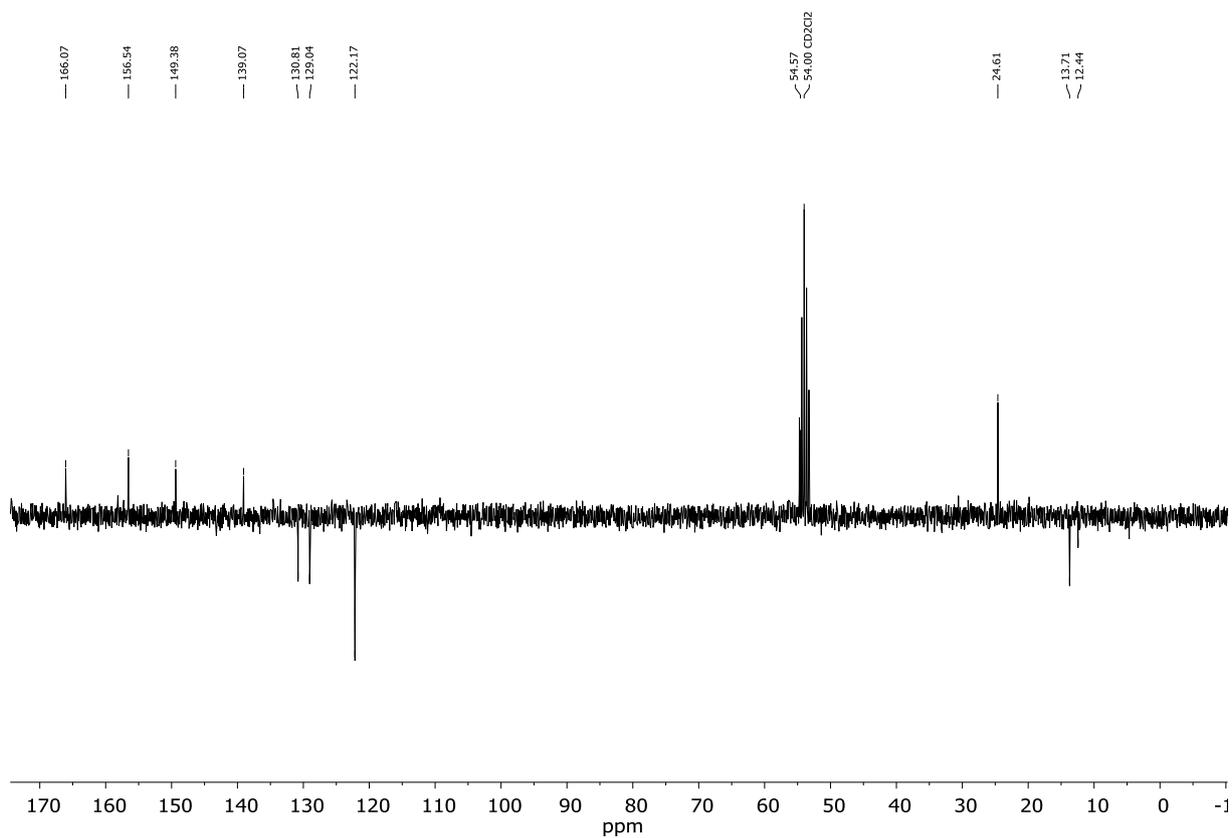
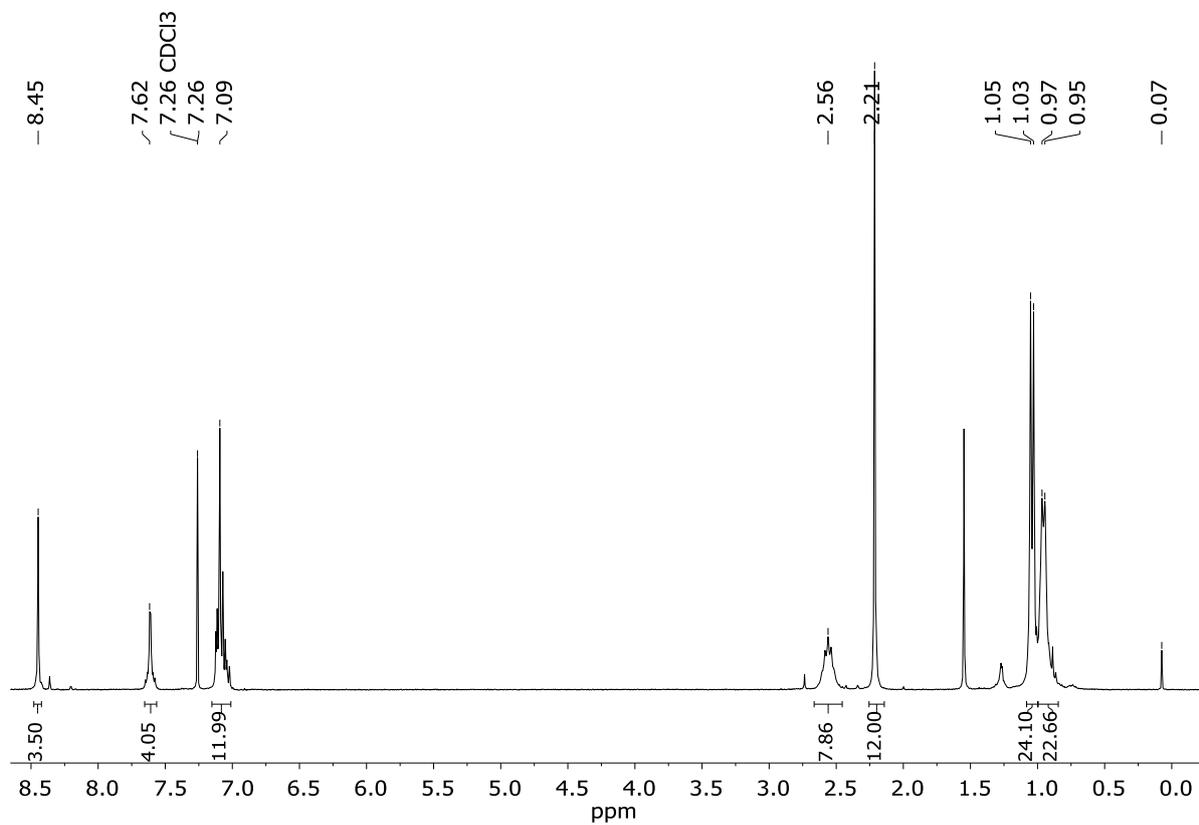


Abbildung 94: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Liganden **18** in CDCl_3 , 300 MHz.

Abbildung 95: ^{13}C -NMR-Spektrum des Liganden **18** in CDCl_3 , 75 MHz.Abbildung 96: ^1H -NMR-Spektrum des Liganden **19** in CD_2Cl_2 , 300 MHz.

Abbildung 97: ^{13}C -NMR-Spektrum des Liganden **19** in CD_2Cl_2 , 75 MHz.Abbildung 98: ^1H -NMR-Spektrum des Liganden **22** in CD_2Cl_2 , 300 MHz.

Abbildung 99: ¹³C-NMR-Spektrum des Liganden **22** in CD₂Cl₂, 75 MHz.Abbildung 100: ¹H-NMR-Spektrum des Liganden **23** in CDCl₃, 300 MHz.

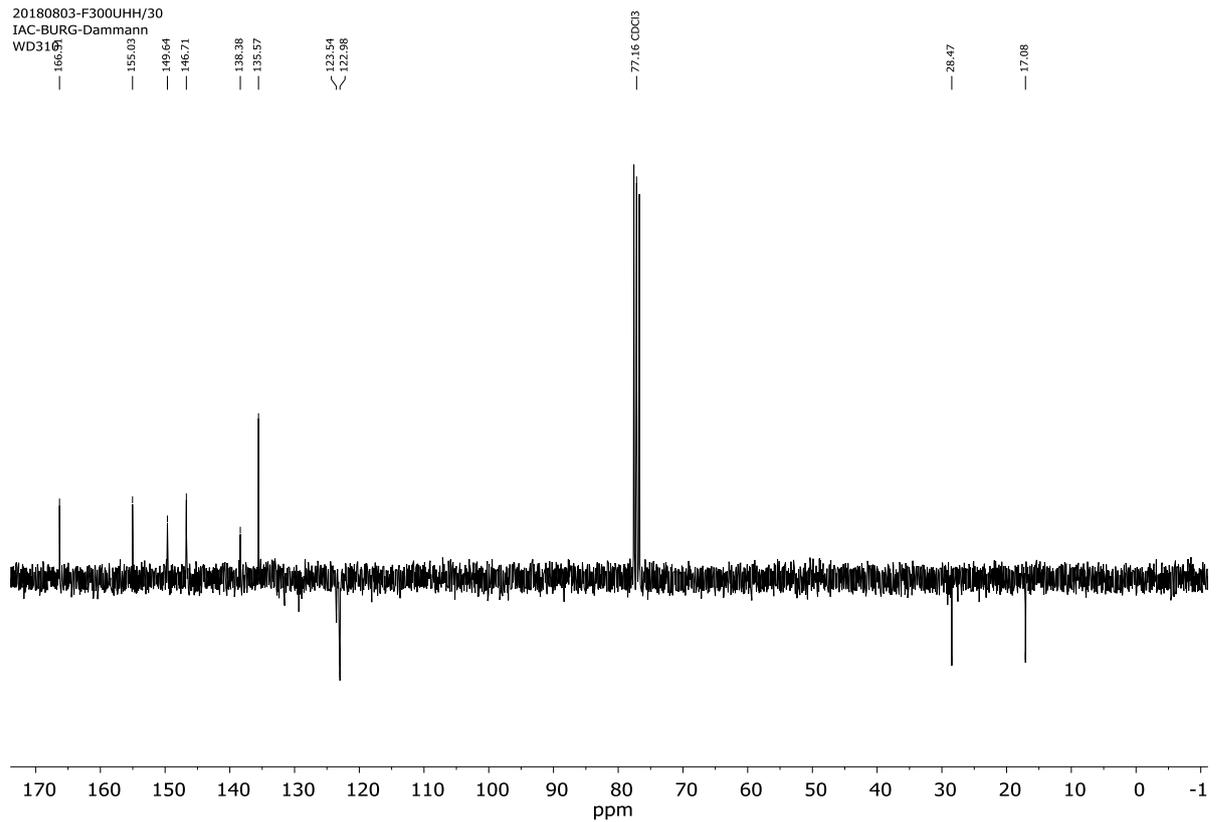


Abbildung 101: ¹³C-NMR-Spektrum des Liganden **23** in CDCl₃, 75 MHz.

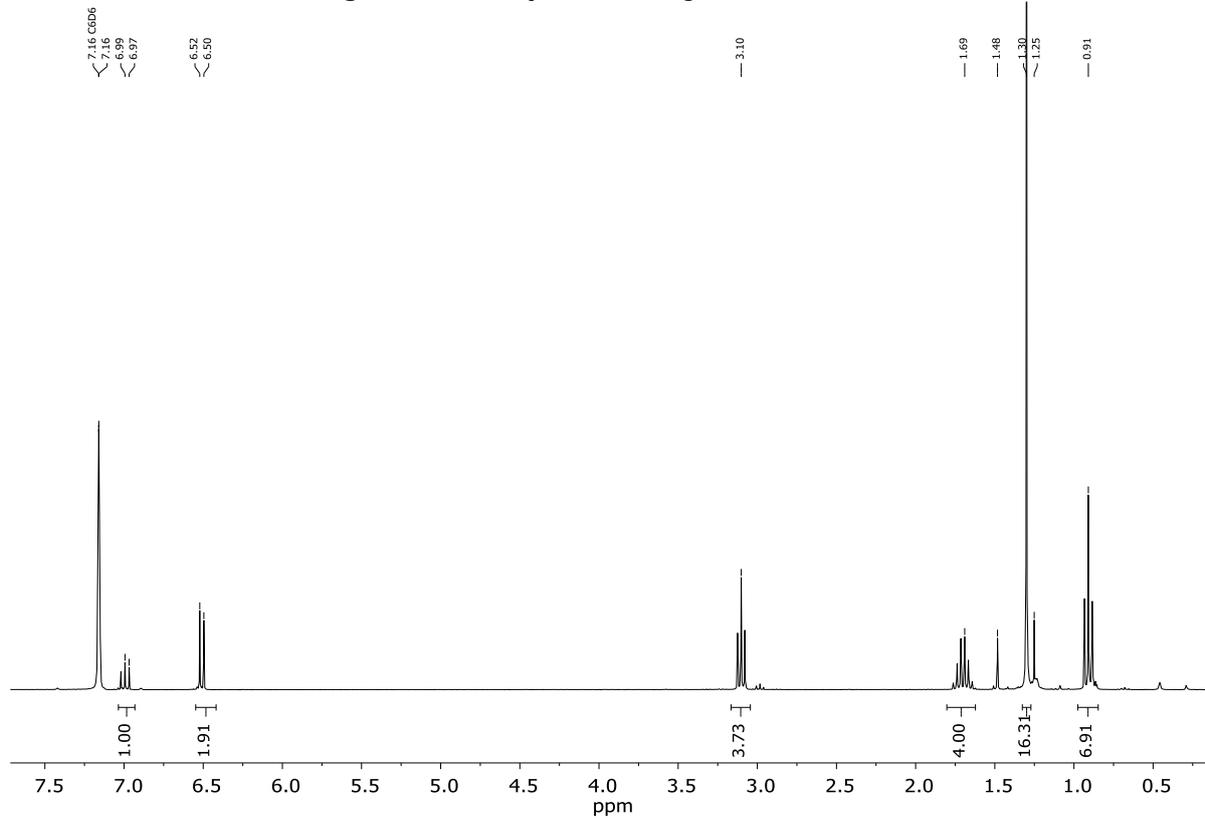
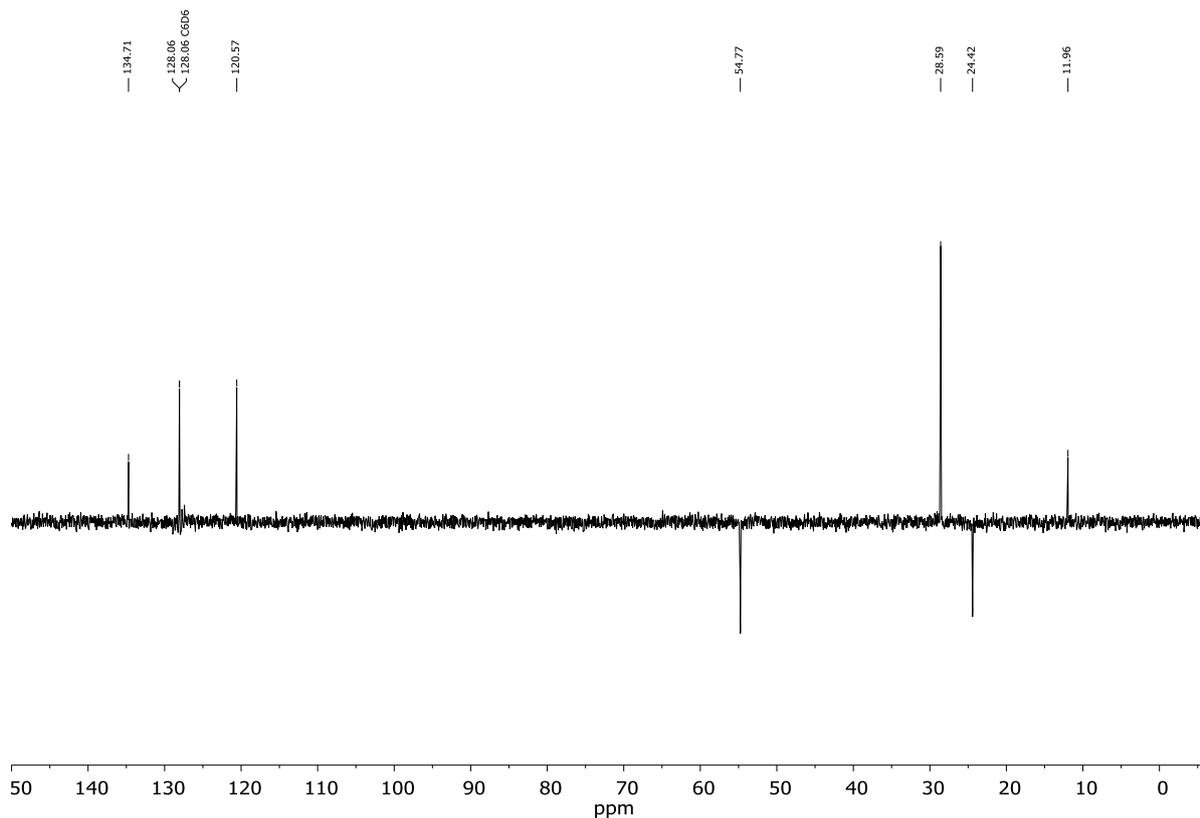
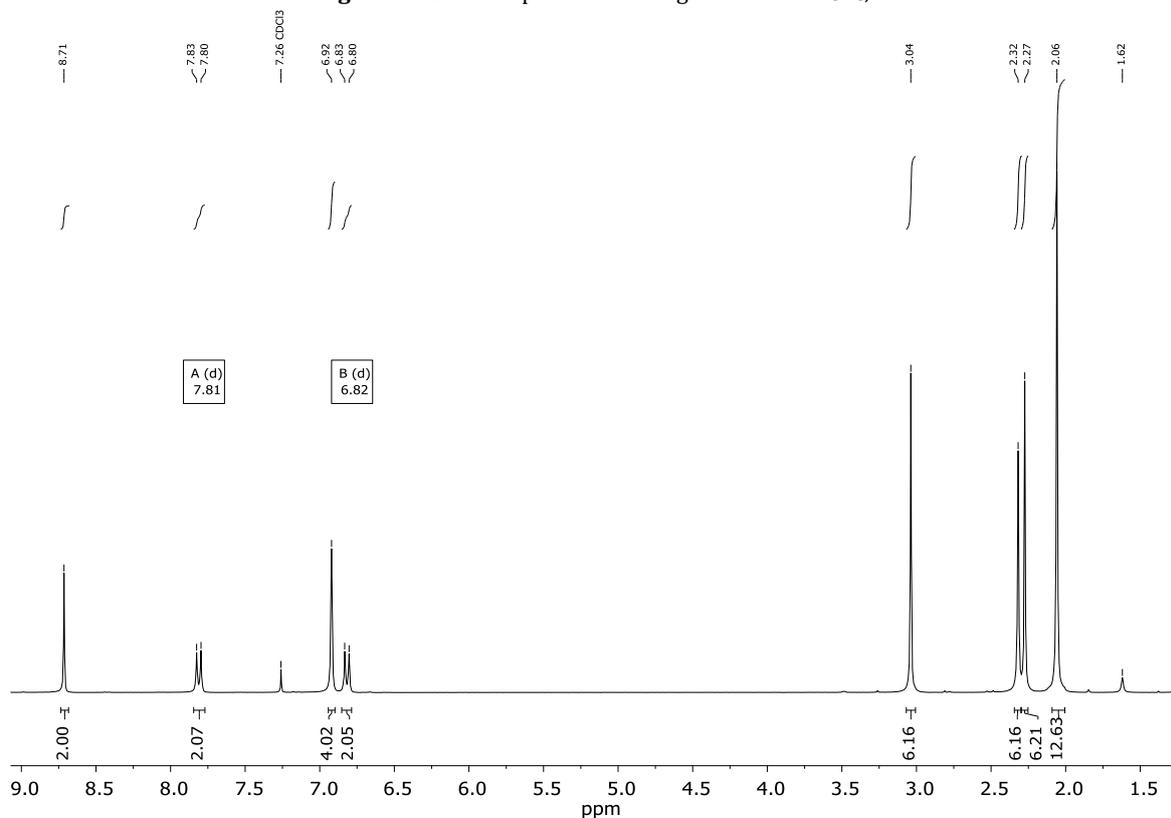


Abbildung 102: ¹H-NMR-Spektrum des Liganden **30** in C₆D₆, 300 MHz.

Abbildung 103: ^{13}C -NMR-Spektrum des Liganden **30** in C_6D_6 , 75 MHz.Abbildung 104: ^1H -NMR-Spektrum des Liganden **32** in CDCl_3 , 300 MHz.

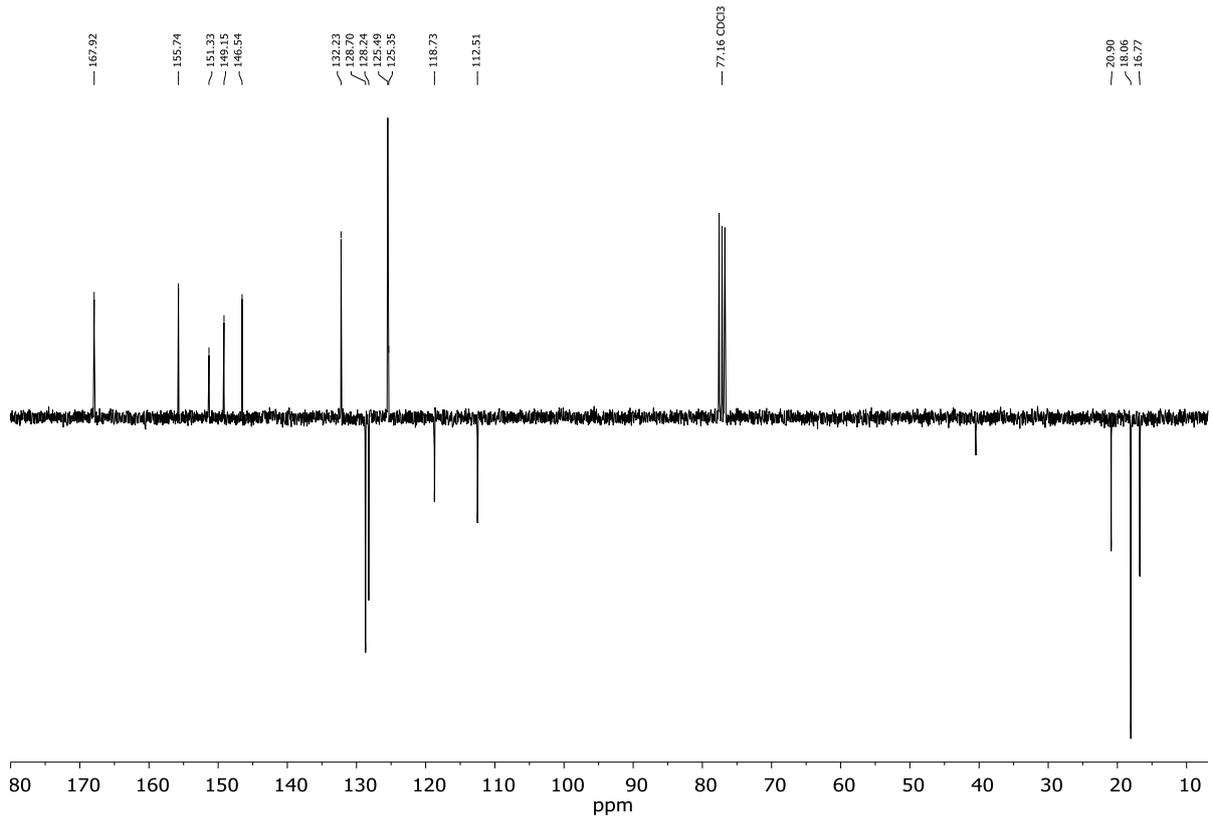


Abbildung 105: ¹³C-NMR-Spektrum des Liganden 32 in CDCl₃, 75 MHz.

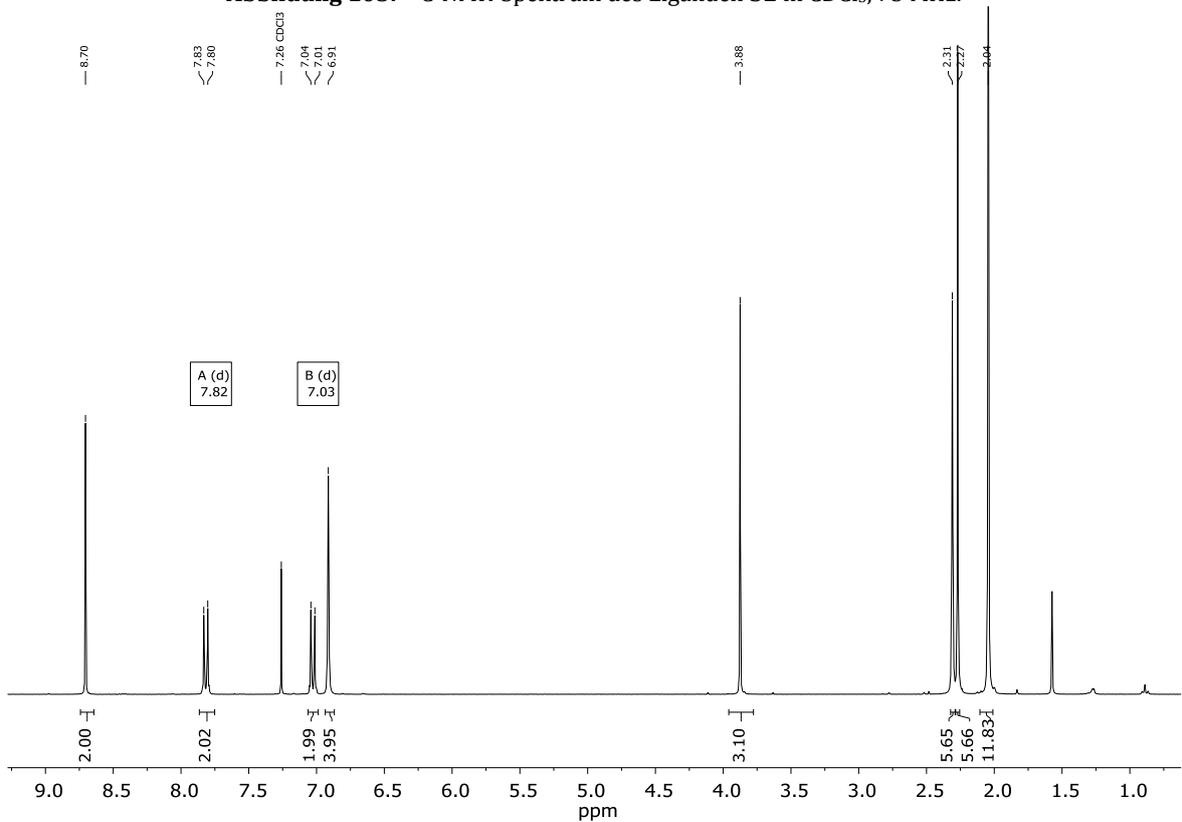


Abbildung 106: ¹H-NMR-Spektrum des Liganden 33 in CDCl₃, 300 MHz.

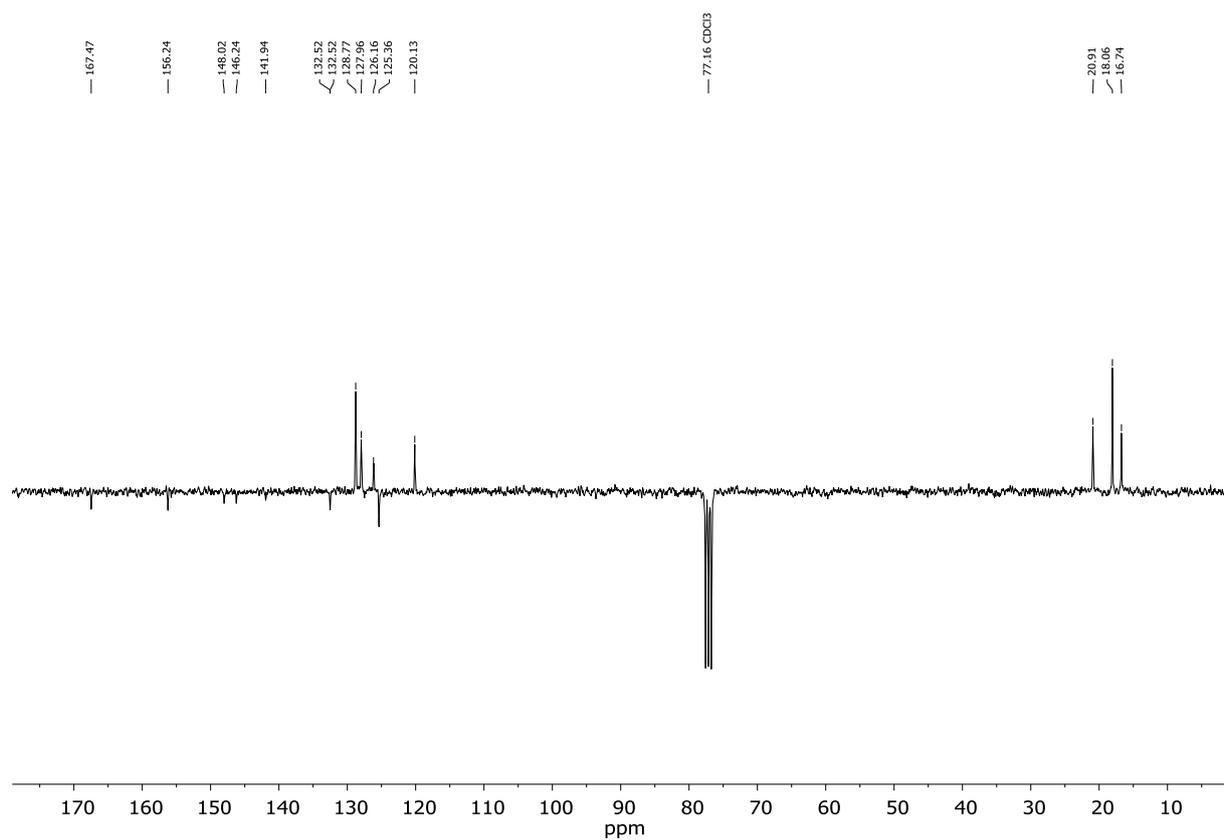


Abbildung 109: ¹³C-NMR-Spektrum des Liganden **35** in CDCl₃, 75 MHz.

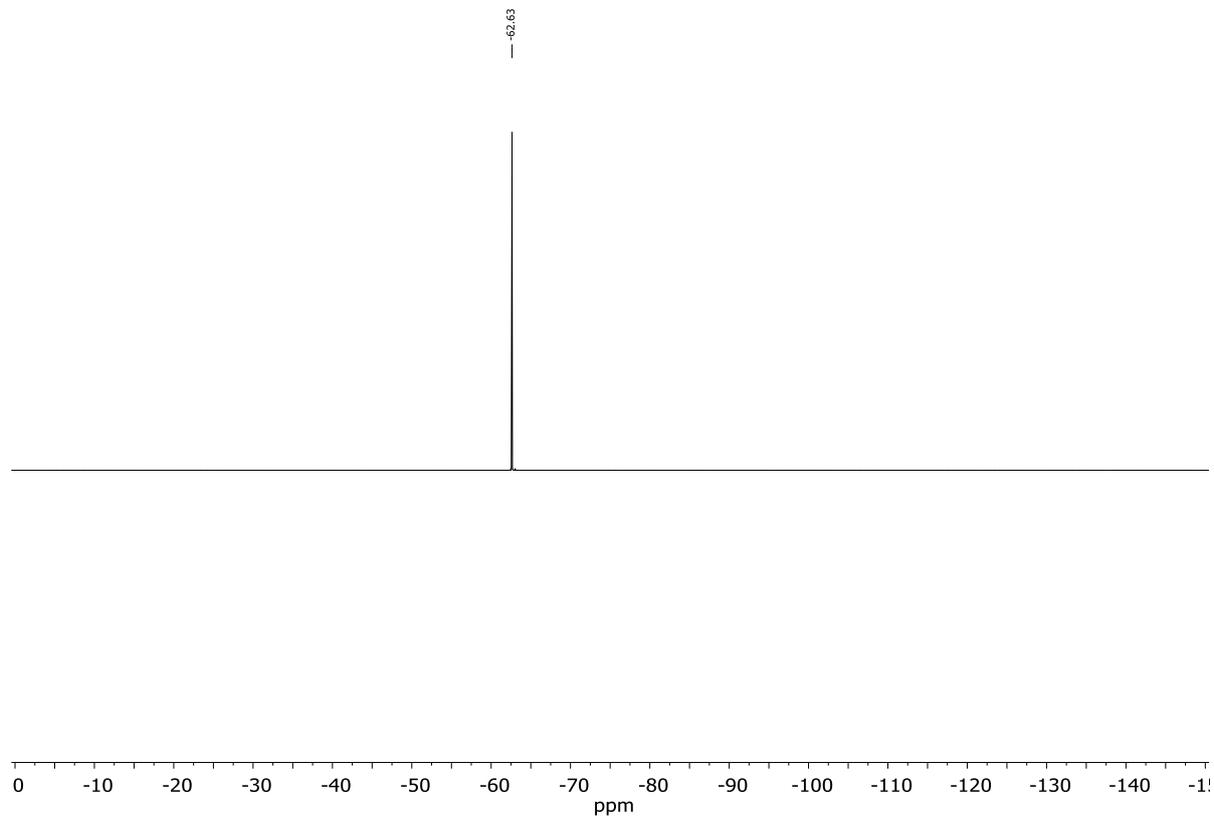
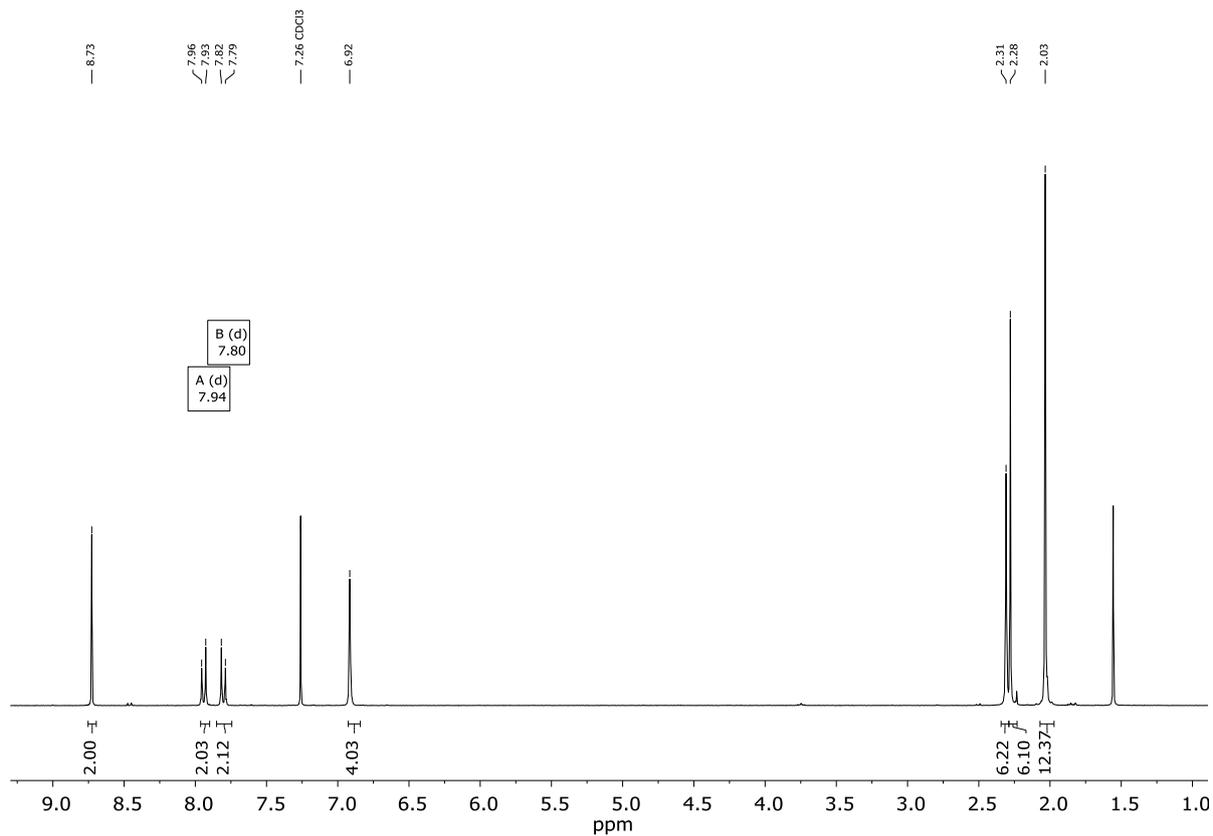
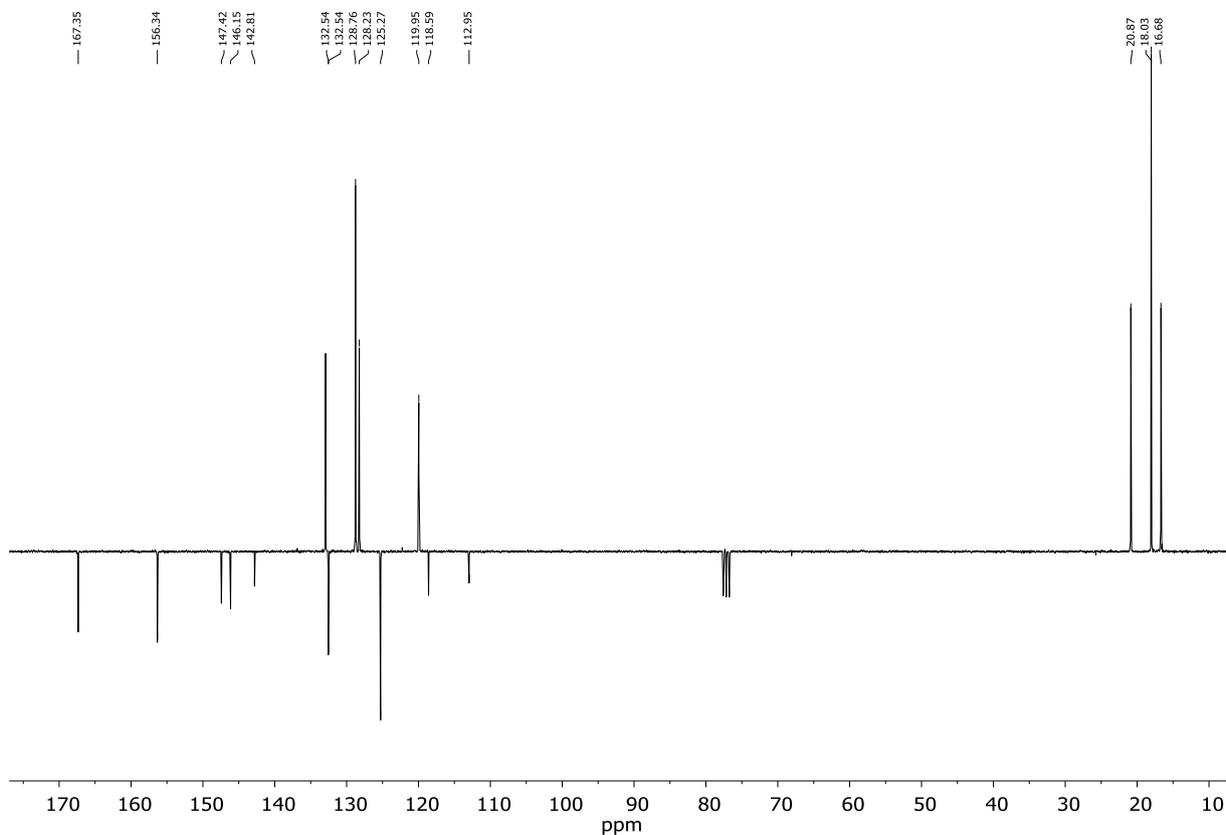
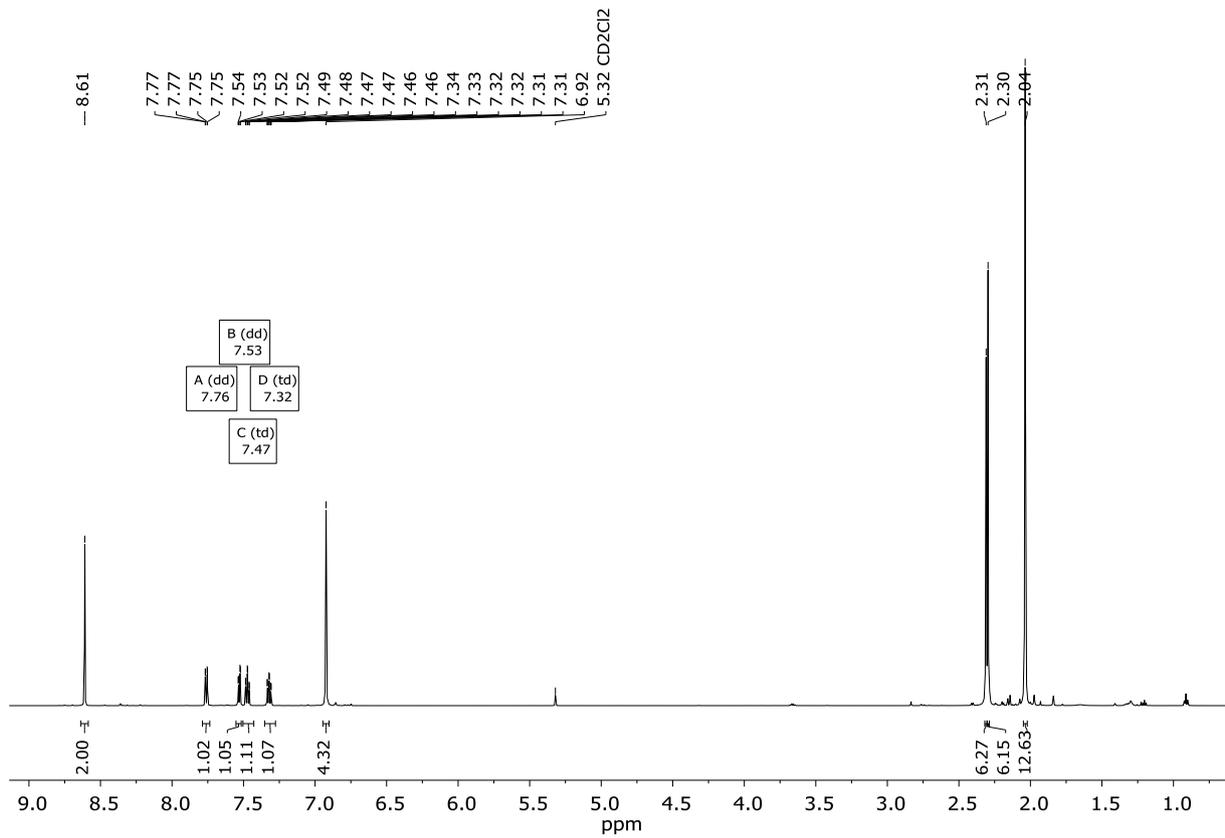
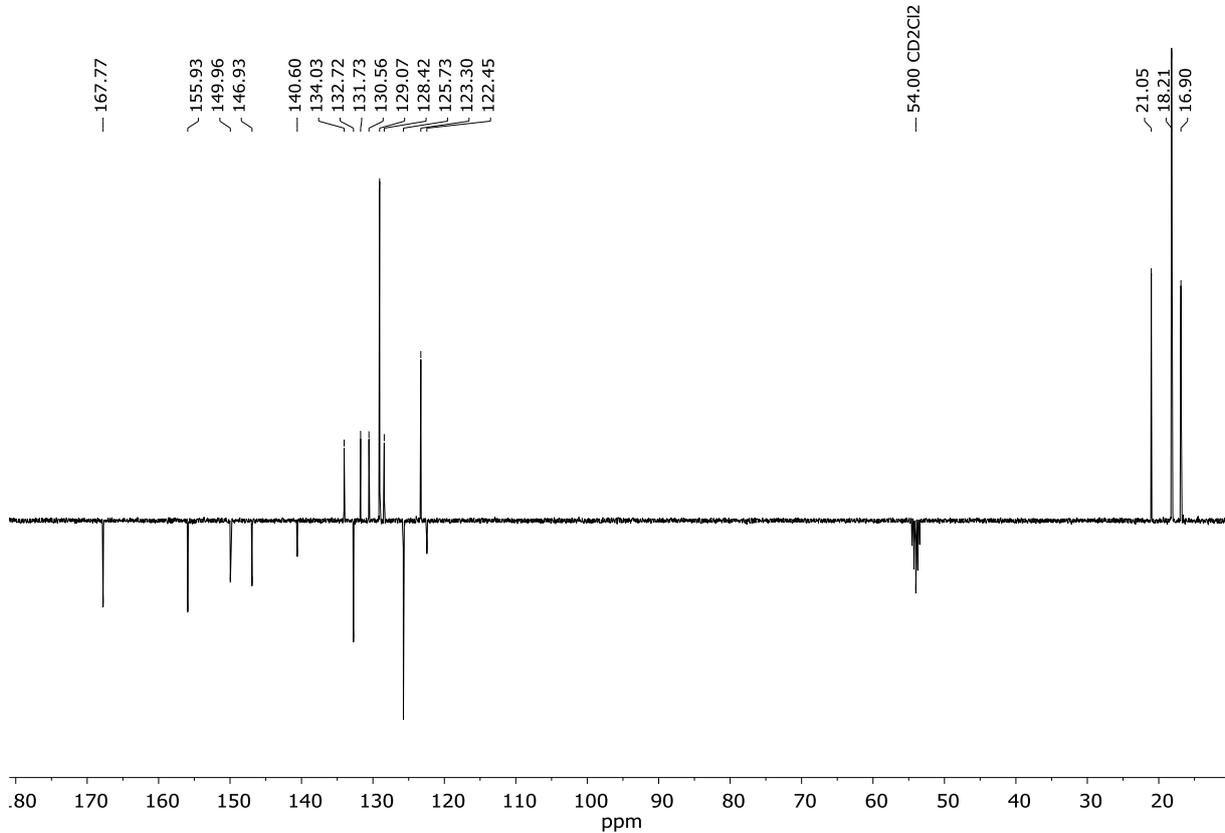


Abbildung 110: ¹⁹F-NMR-Spektrum des Liganden **35** in CDCl₃, 564 MHz.

Abbildung 111: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Liganden **36** in CDCl_3 , 300 MHz.Abbildung 112: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Liganden **36** in CDCl_3 , 75 MHz.

Abbildung 113: ¹H-NMR-Spektrum des Liganden **37** in CD₂Cl₂, 600 MHz.Abbildung 114: ¹³C-NMR-Spektrum des Liganden **37** in CD₂Cl₂, 100 MHz.

10.4 NMR-Spektren der Zink-Komplexe

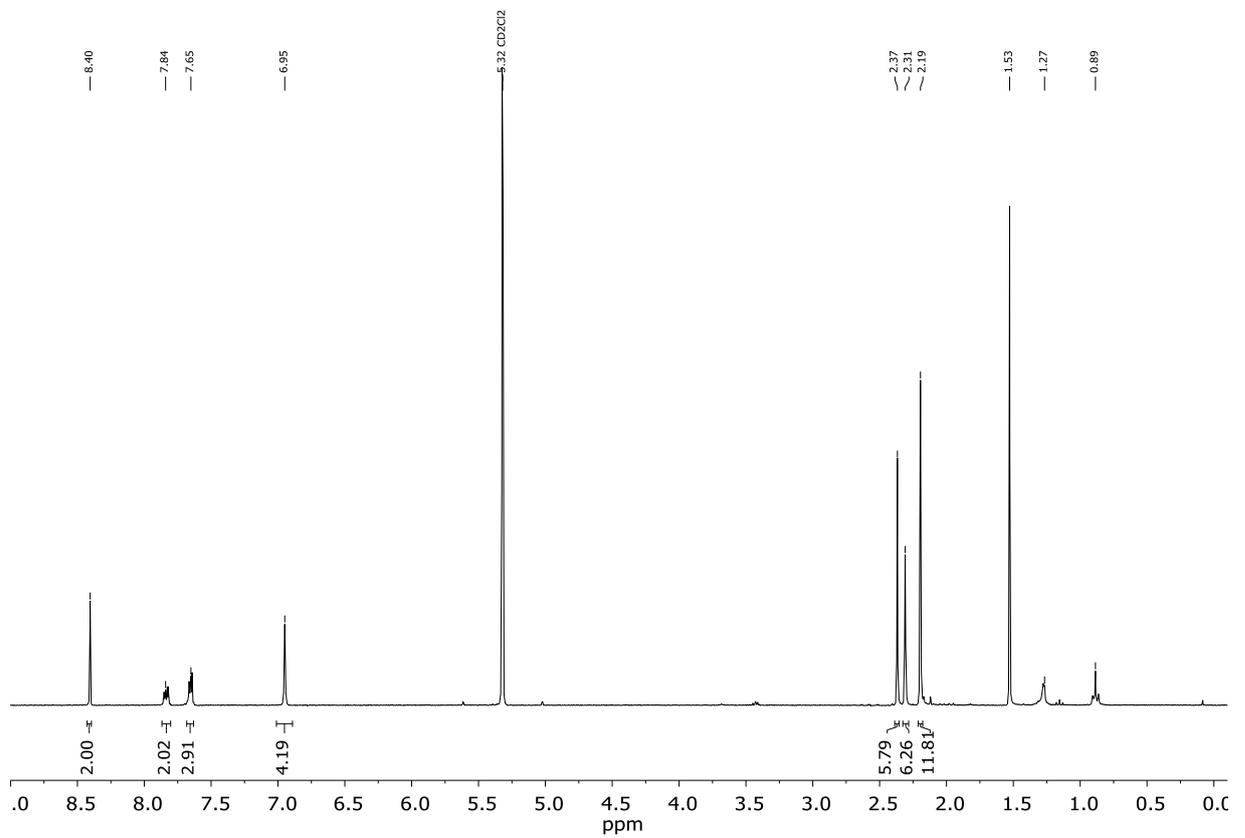


Abbildung 115: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Komplexes $[\mathbf{31-ZnCl}_2]$ in CD_2Cl_2 , 300 MHz.

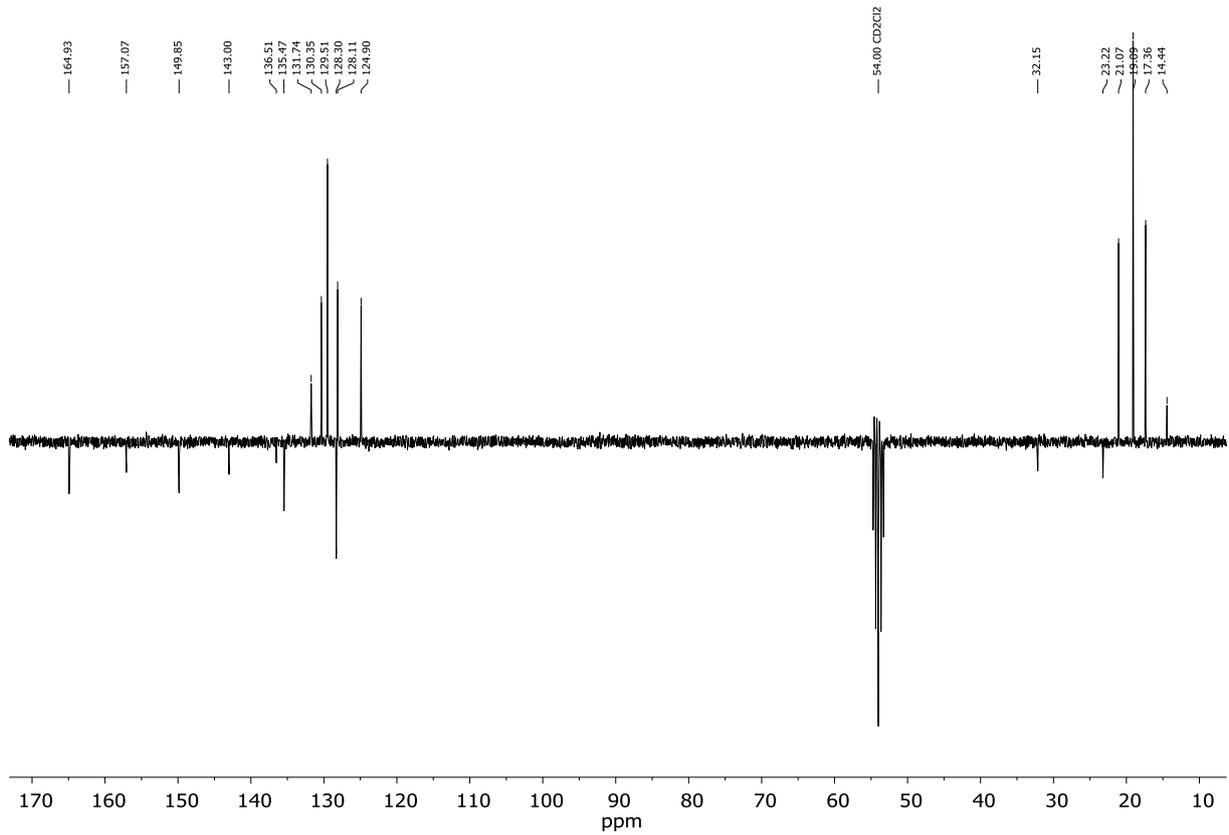


Abbildung 116: ¹³C-NMR-Spektrum des Komplexes [31-ZnCl₂] in CD₂Cl₂, 75 MHz.

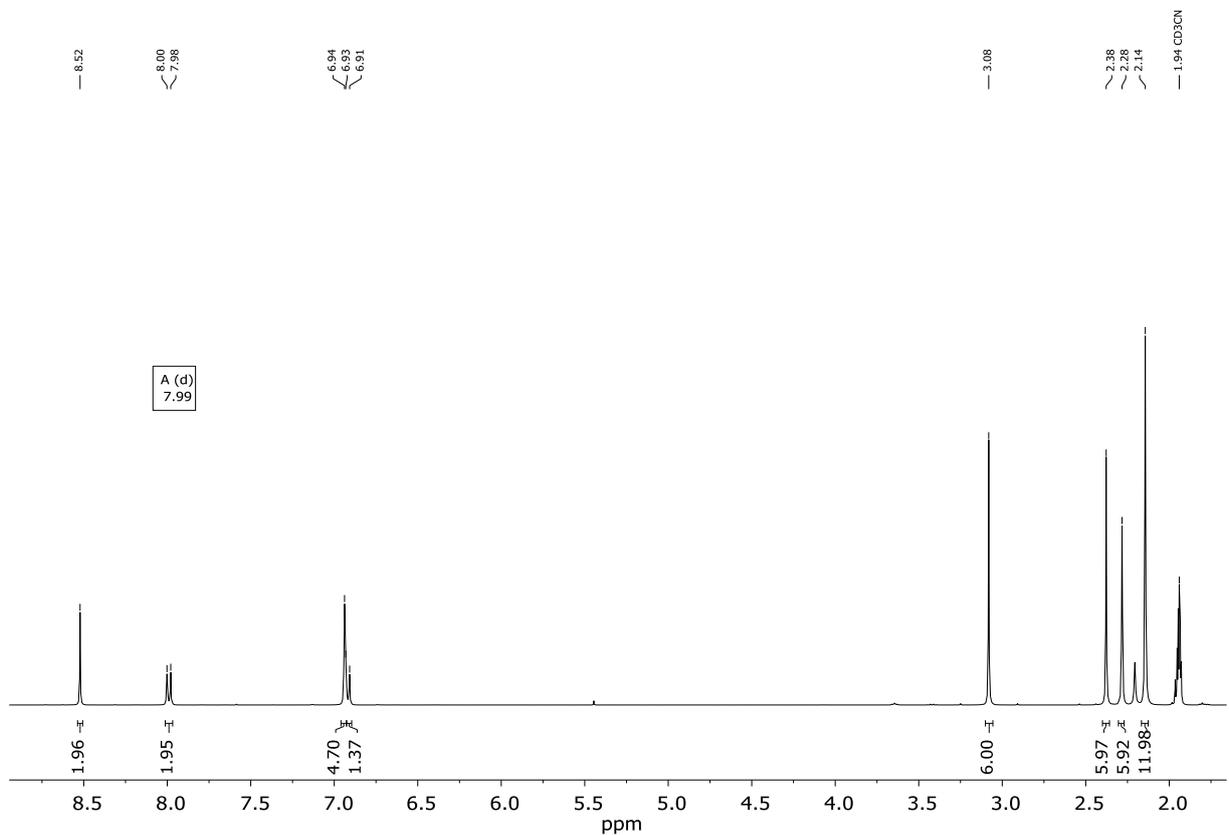


Abbildung 117: ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes [32-ZnCl₂] in MeCN-*d*₃, 400 MHz.

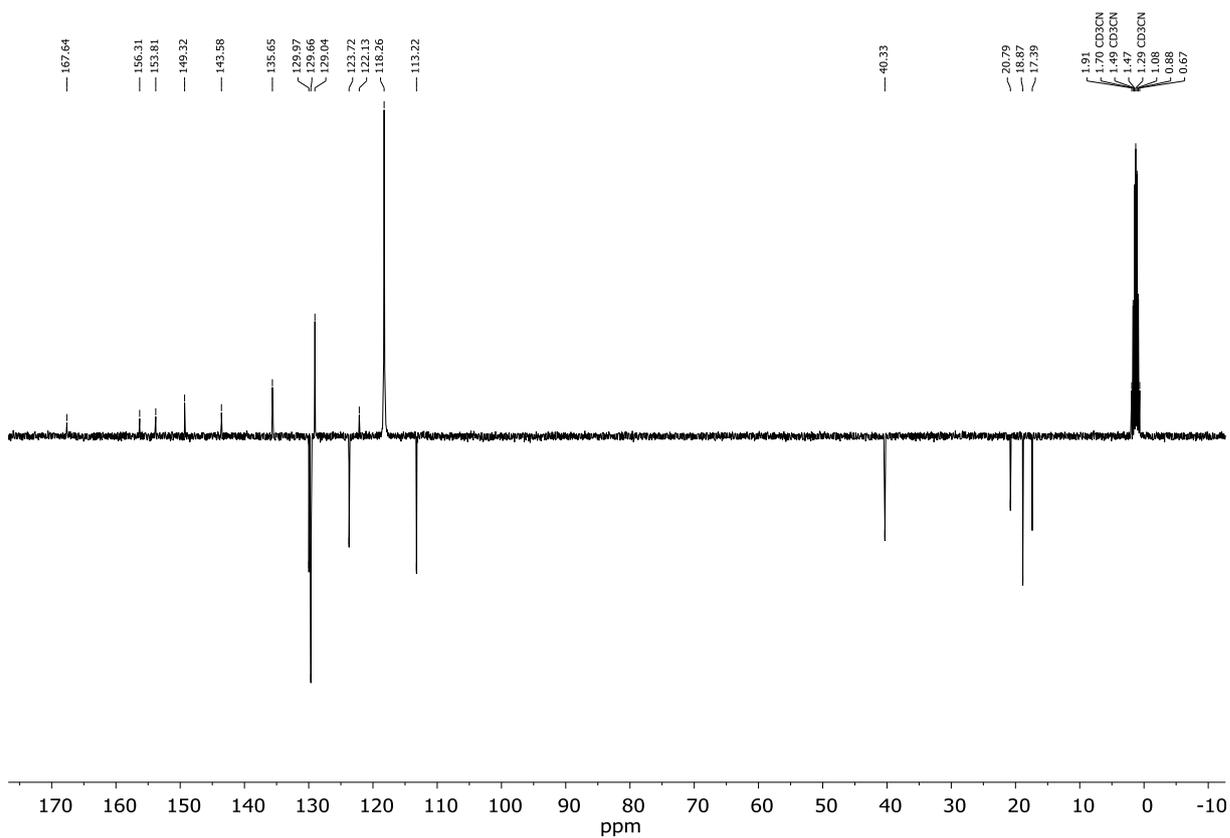


Abbildung 118: ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes $[\mathbf{32}\text{-ZnCl}_2]$ in $\text{MeCN-}d_3$, 75 MHz.

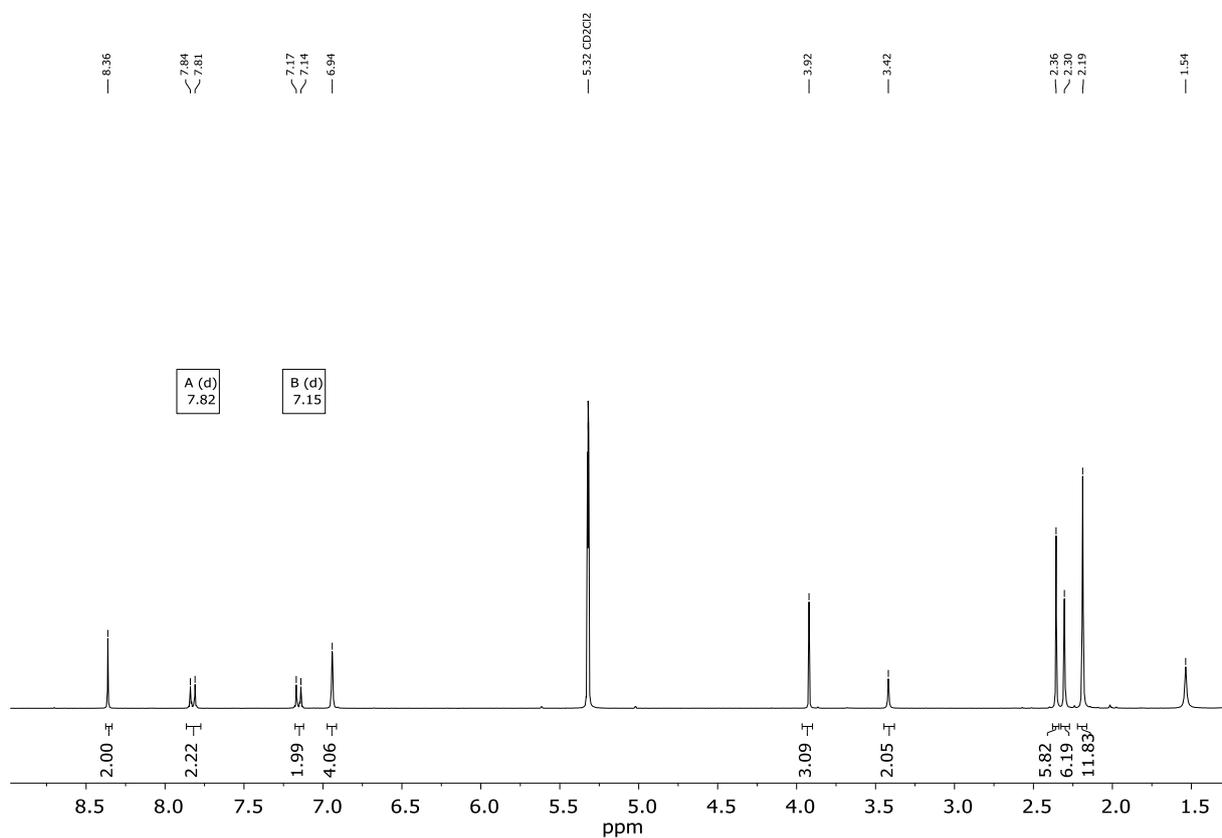


Abbildung 119: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes $[\mathbf{33}\text{-ZnCl}_2]$ in CD_2Cl_2 , 300 MHz.

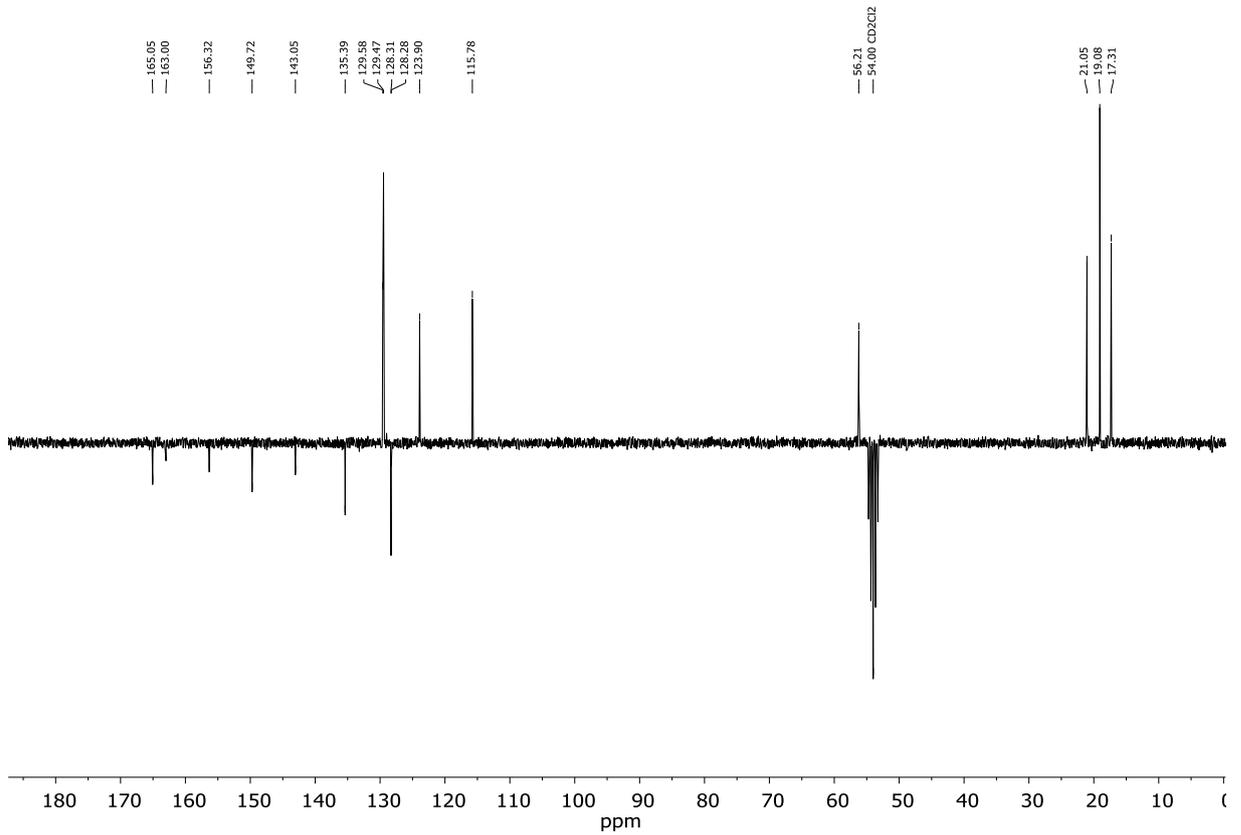


Abbildung 120: ¹³C-NMR-Spektrum des Komplexes [33-ZnCl₂] in CD₂Cl₂, 75 MHz.

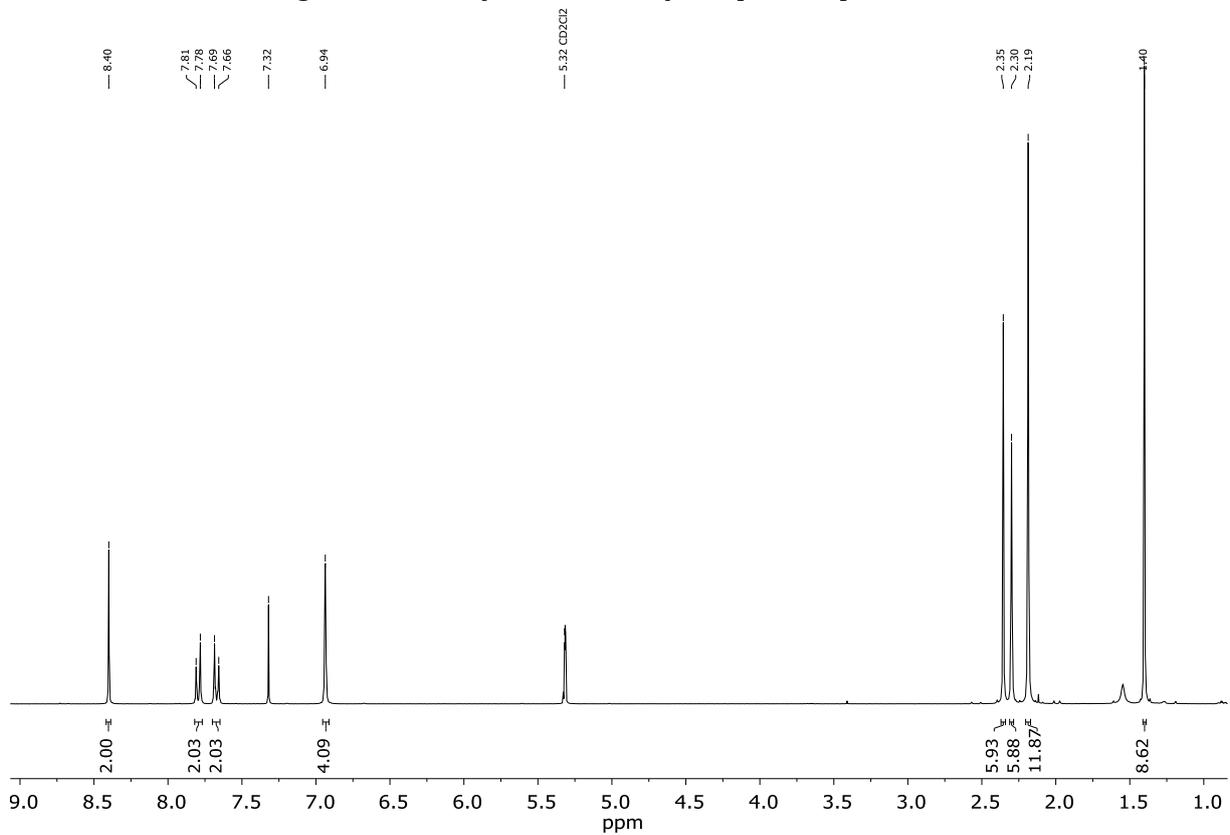


Abbildung 121: ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes [34-ZnCl₂] in CD₂Cl₂, 300 MHz.

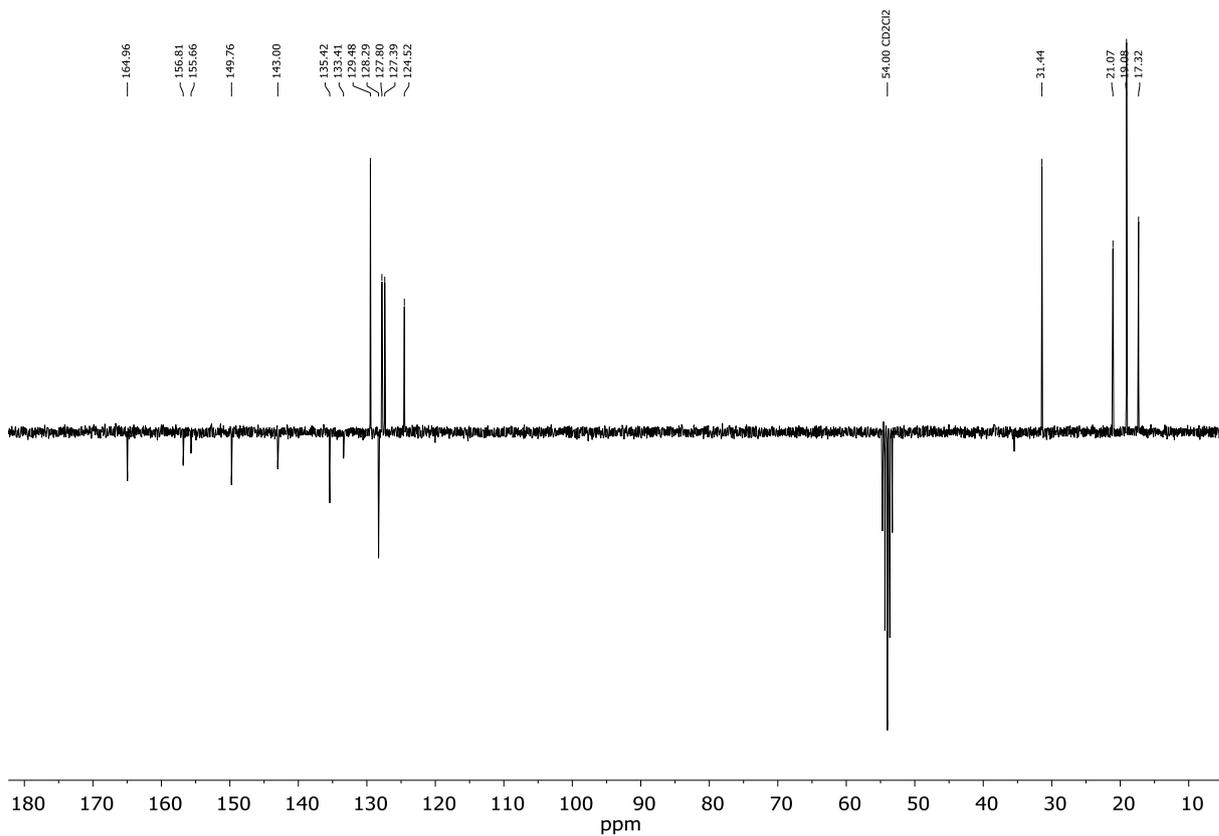


Abbildung 122: ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes $[\mathbf{34}\text{-ZnCl}_2]$ in CD_2Cl_2 , 75 MHz.

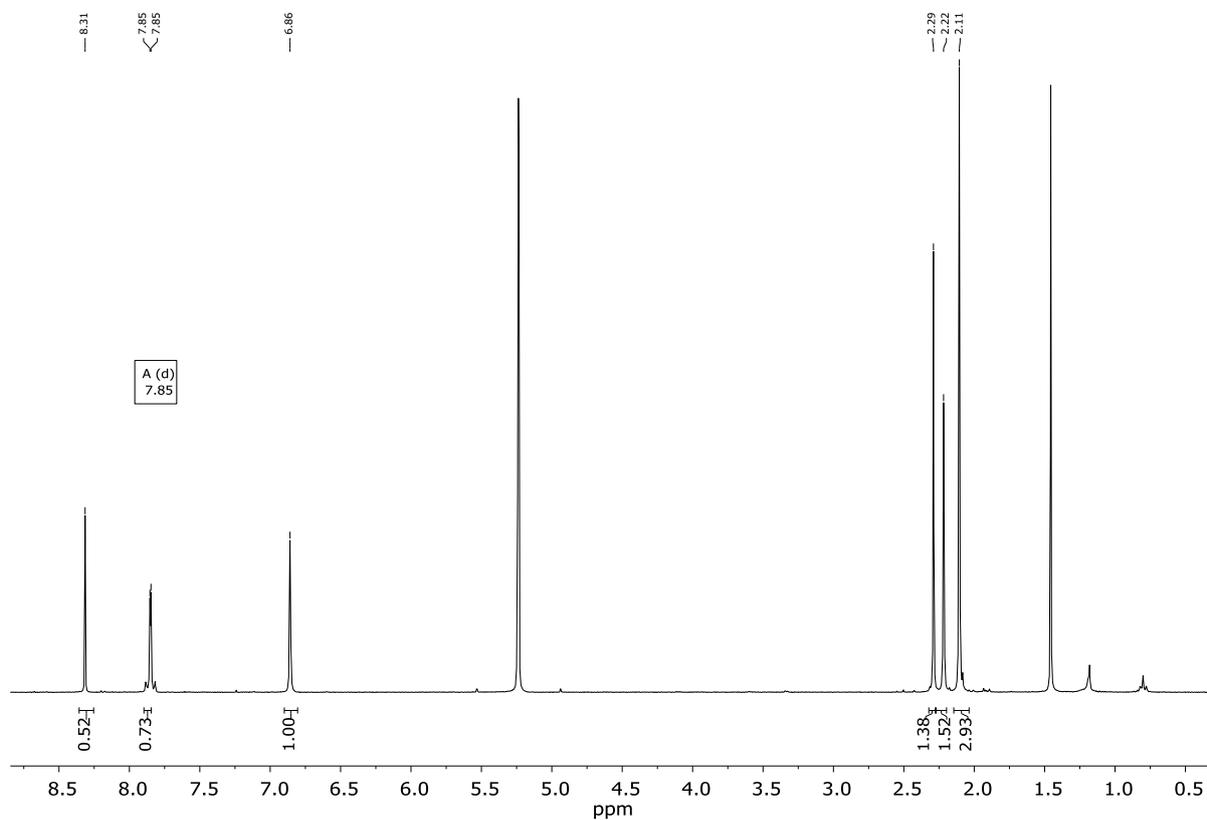


Abbildung 123: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes $[\mathbf{35}\text{-ZnCl}_2]$ in CD_2Cl_2 , 300 MHz.

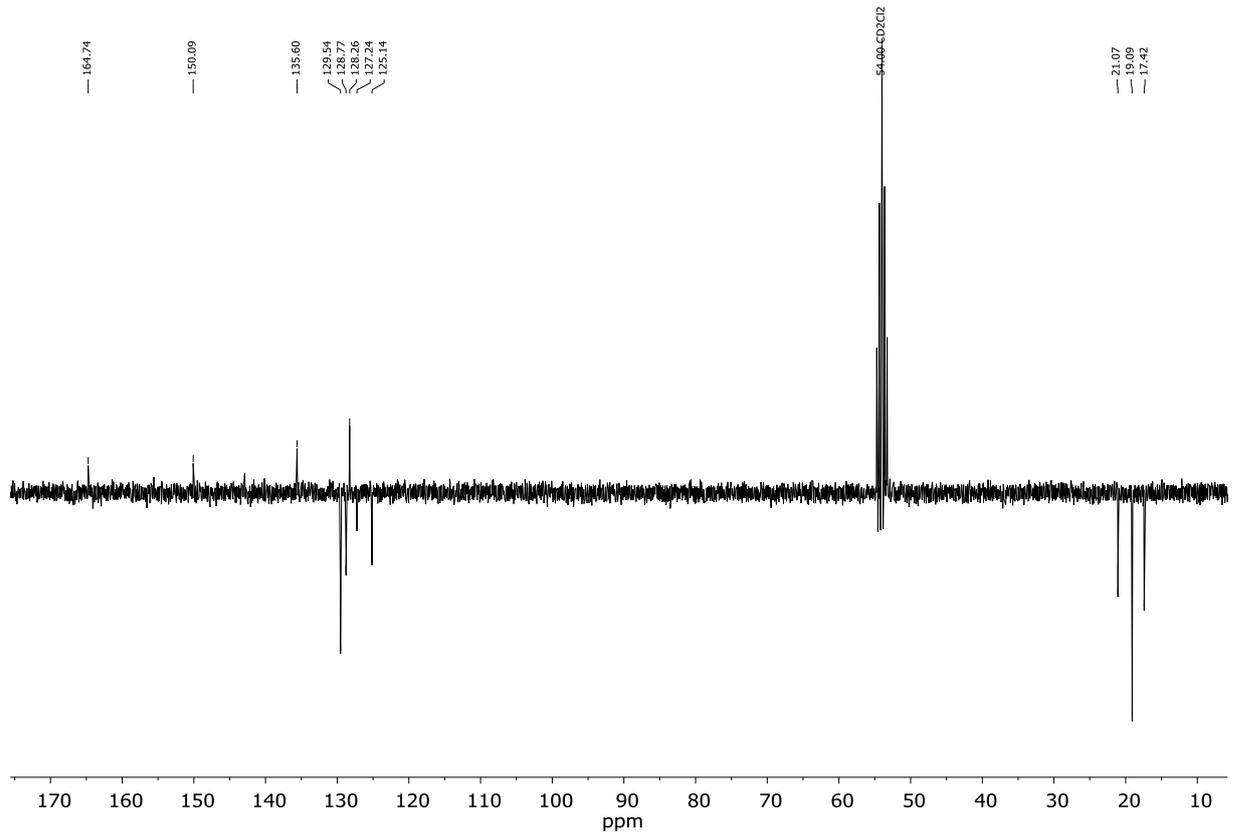


Abbildung 124: ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes [35-ZnCl₂] in CD₂Cl₂, 300 MHz.

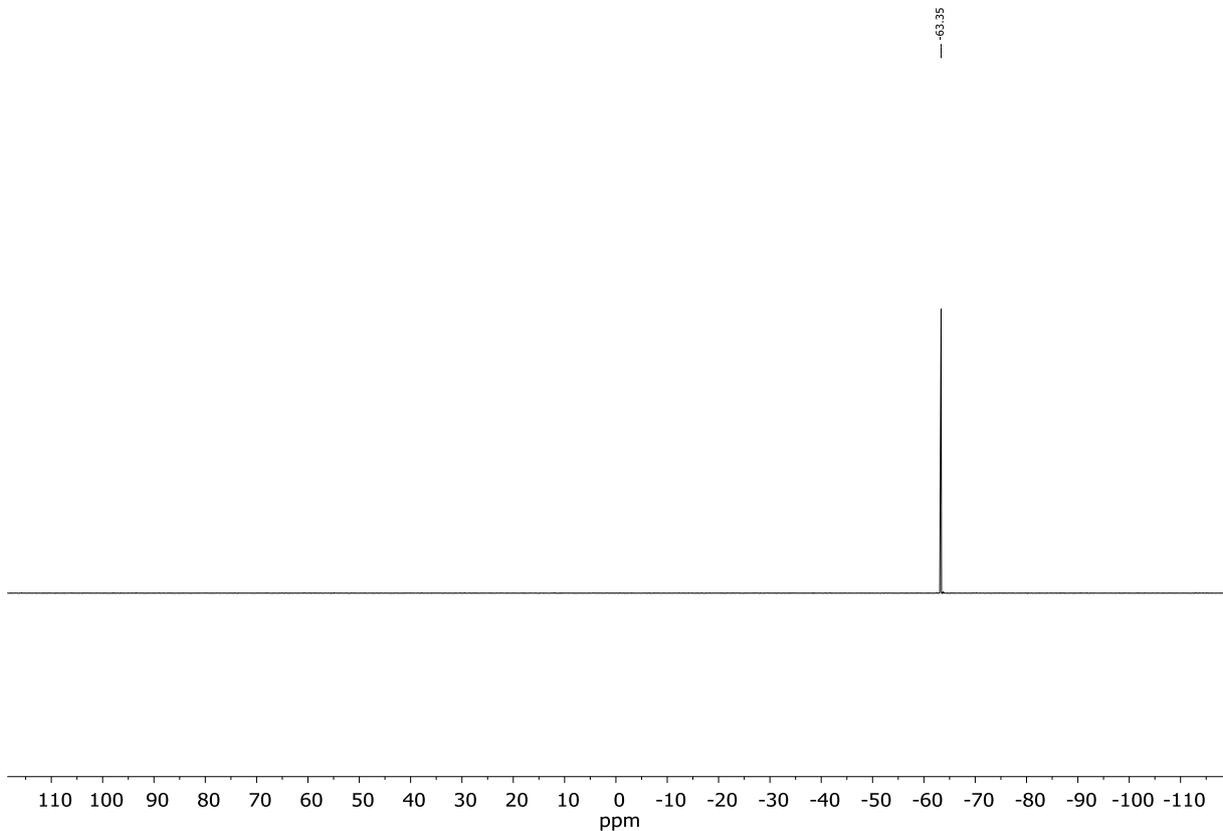
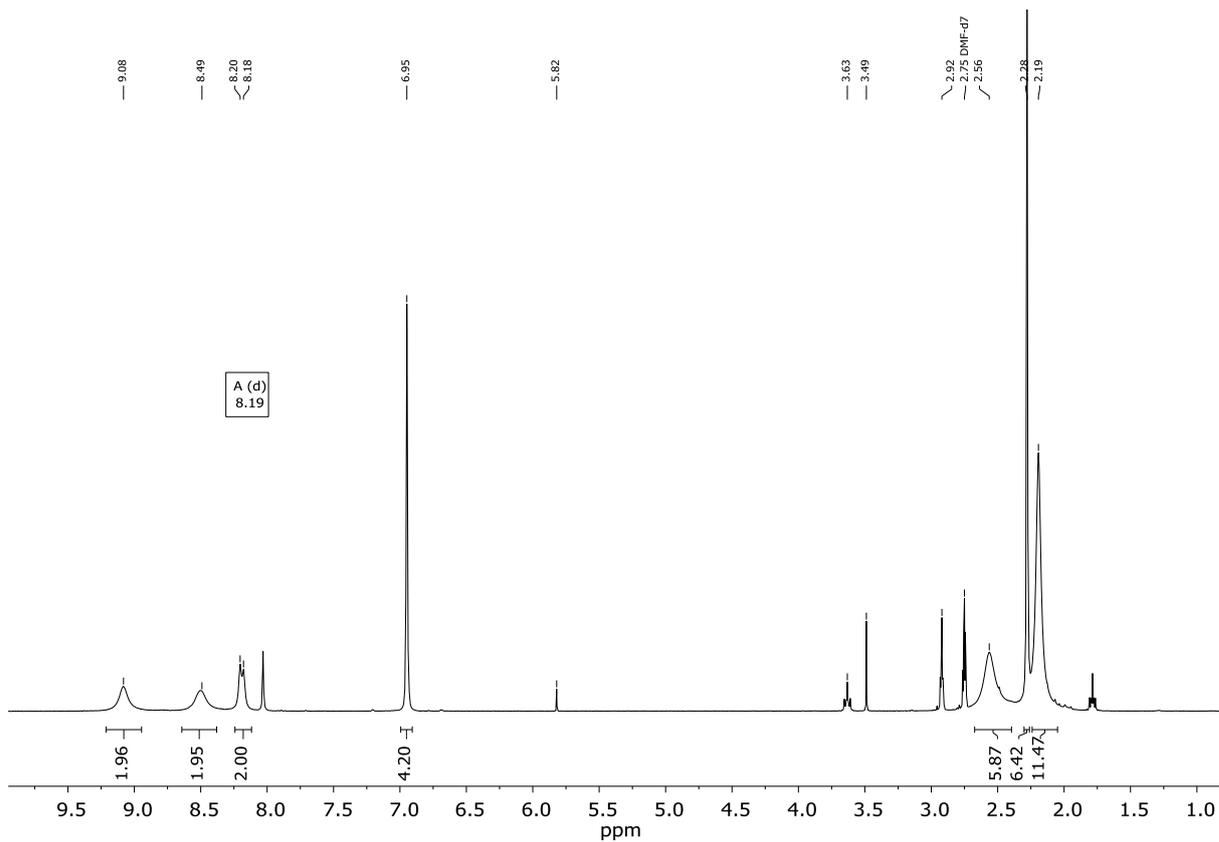
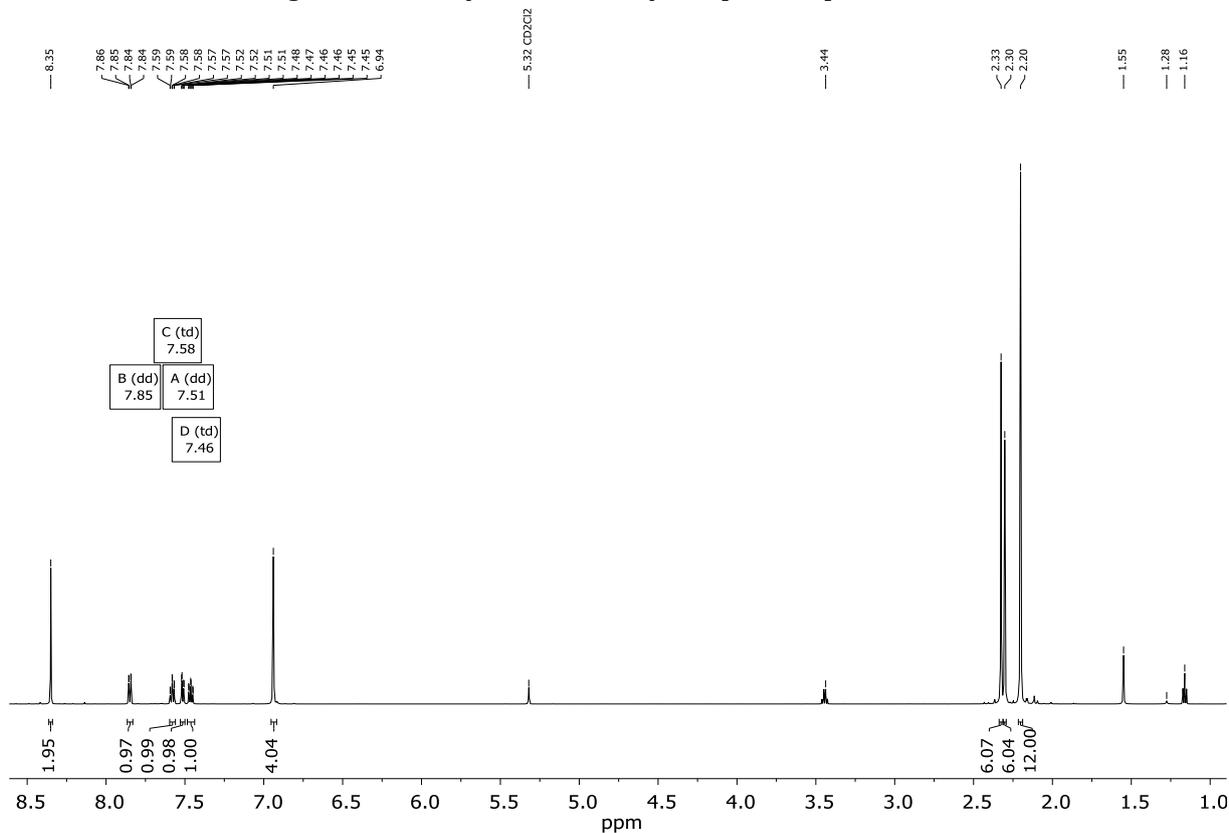


Abbildung 125: ¹⁹F-NMR-Spektrum des Komplexes [35-ZnCl₂] in MeCN-*d*₃, 564 MHz.

Abbildung 126: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes $[\mathbf{36}\text{-ZnCl}_2]$ in $\text{DMF-}d_7$, 300 MHz.Abbildung 127: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes $[\mathbf{37}\text{-ZnCl}_2]$ in CD_2Cl_2 , 600 MHz.

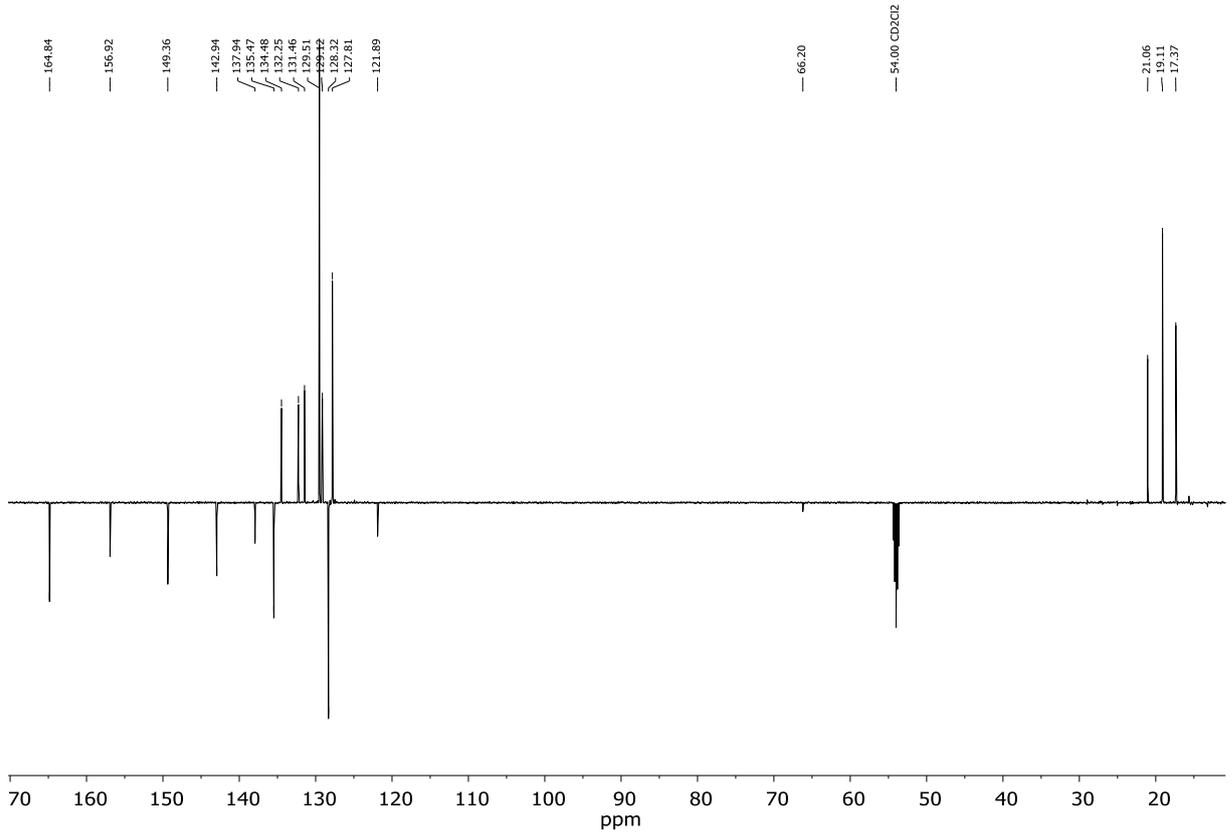


Abbildung 128: ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes $[\mathbf{37}\text{-ZnCl}_2]$ in CD_2Cl_2 , 125 MHz.

20161110-AVIII400.430.fid
IAC-BURG-Dammann
WD136
15mg

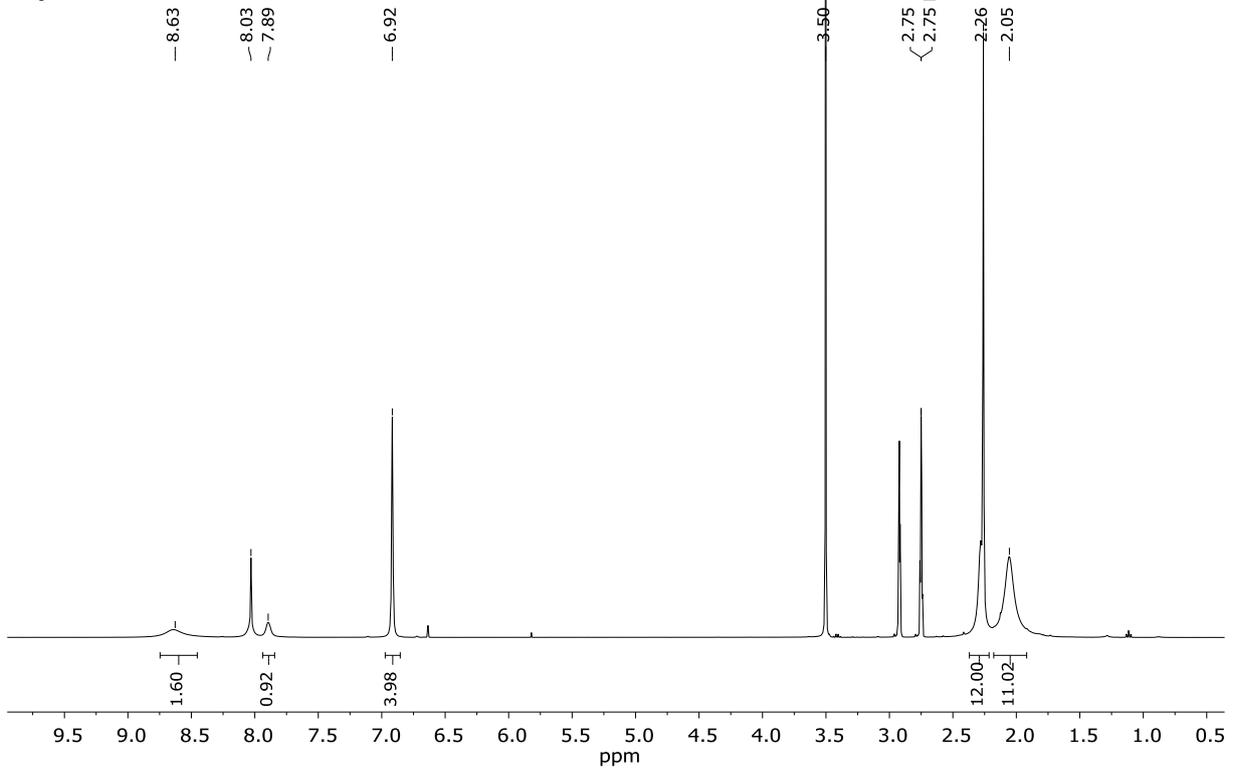


Abbildung 129: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes $[\mathbf{4}\text{-ZnCl}_2]$ in $\text{DMF-}d_7$, 400 MHz.

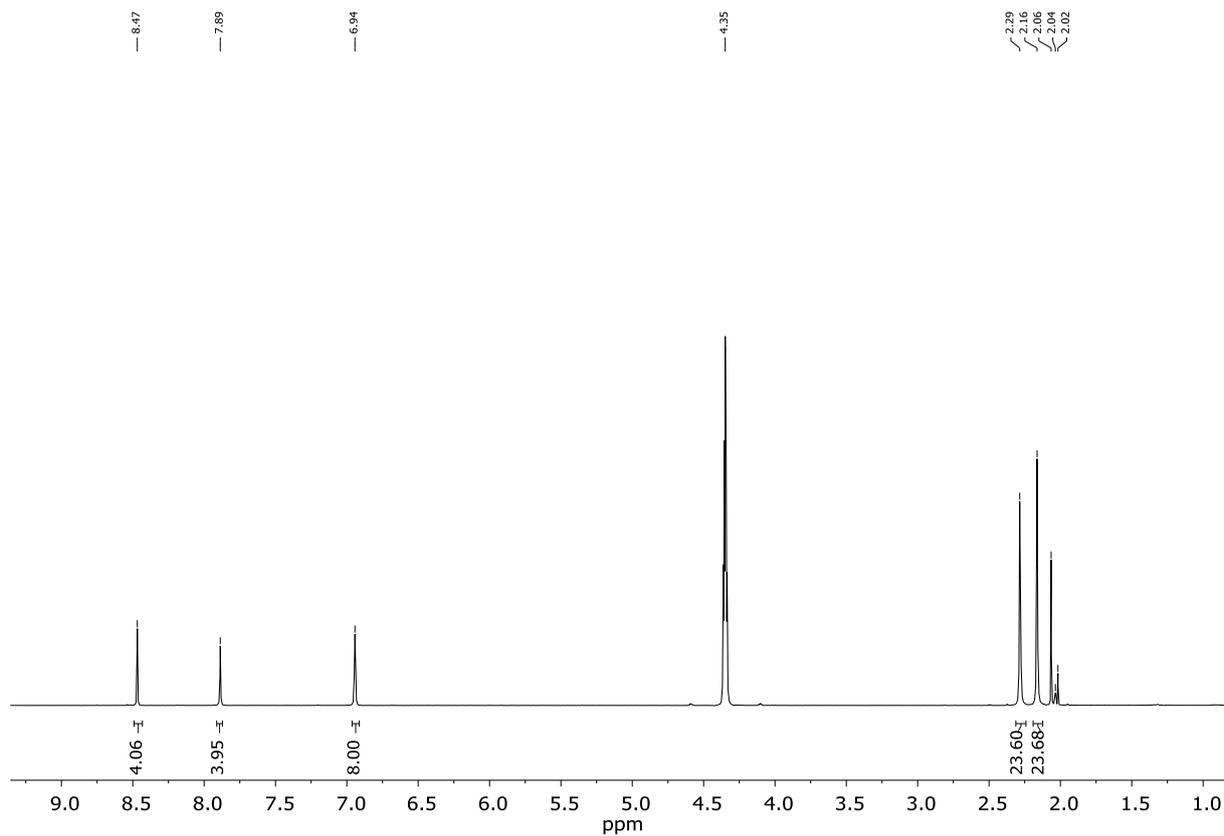


Abbildung 130: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes $[\mathbf{4}\text{-ZnCl}_2]$ in CD_3NO_2 , 300 MHz.

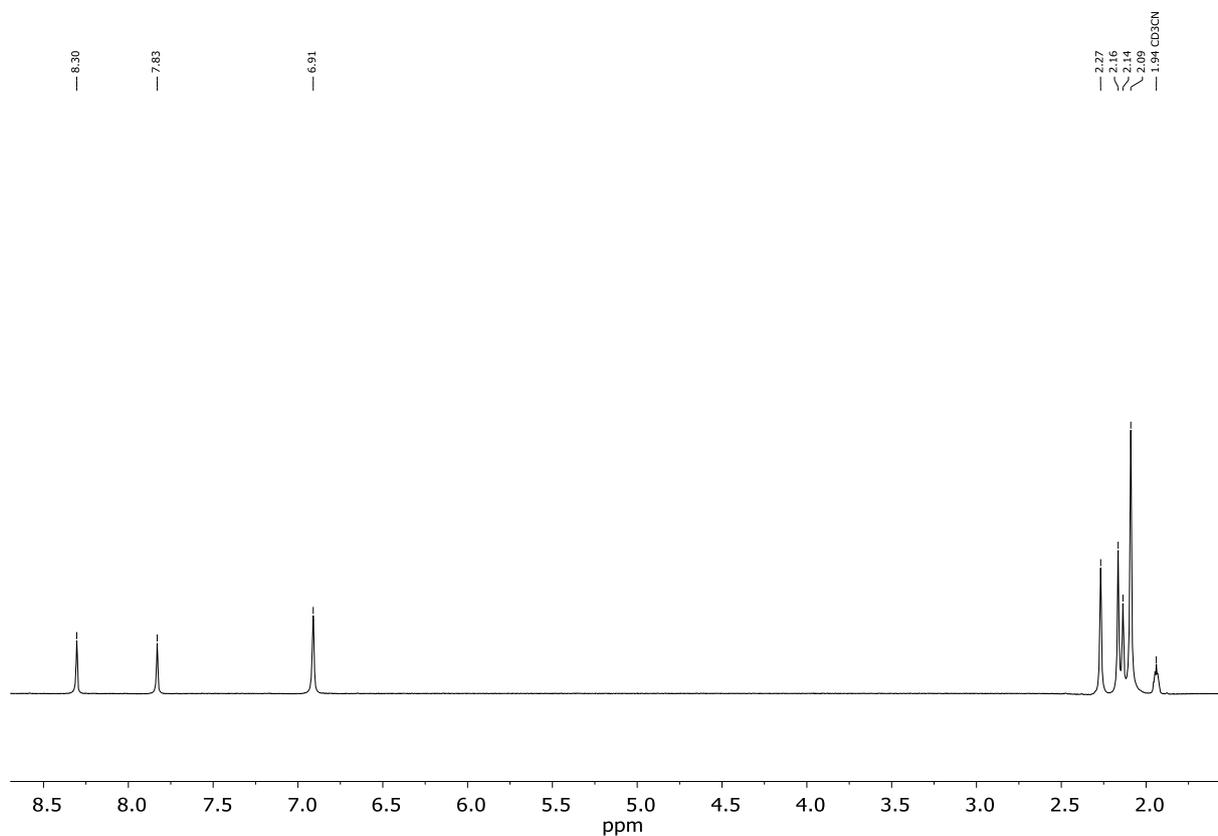


Abbildung 131: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes $[\mathbf{4}\text{-ZnCl}_2]$ in $\text{MeCN-}d_3$, 300 MHz.

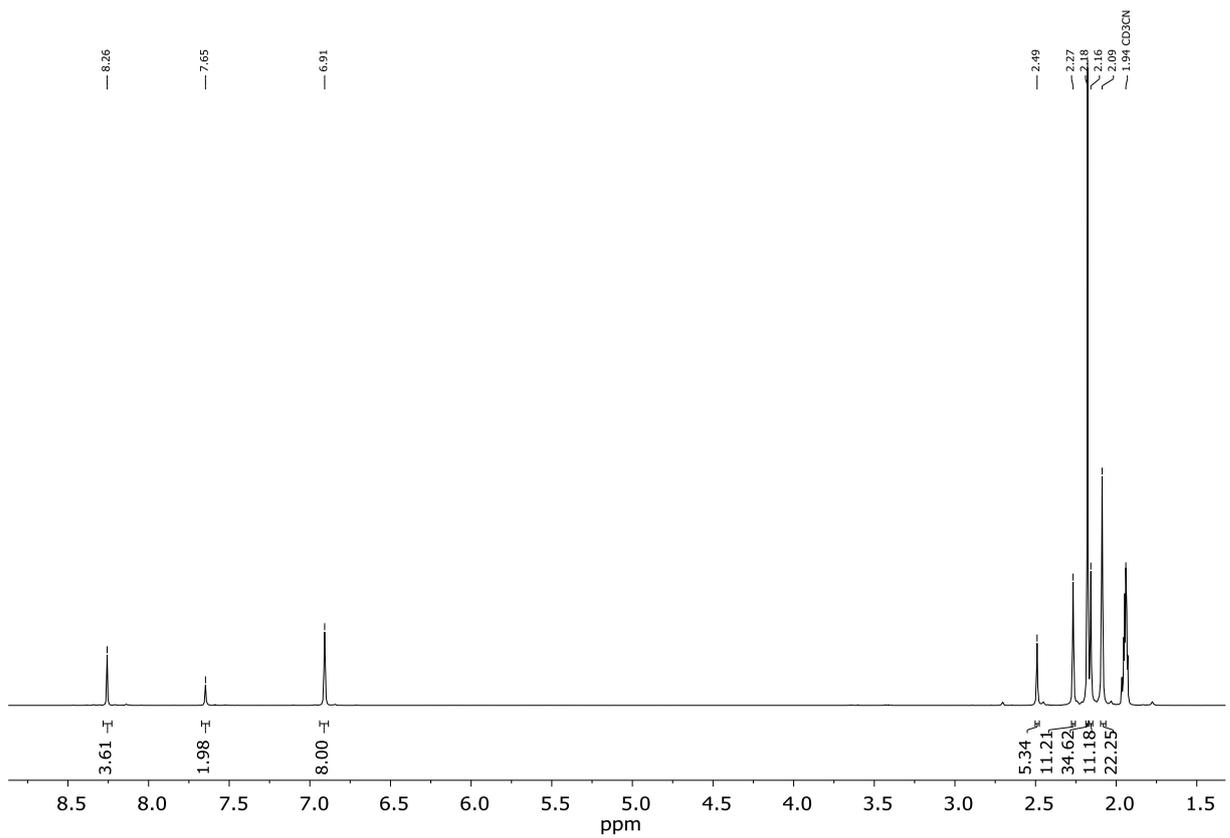


Abbildung 132: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes $[\mathbf{6}\text{-ZnCl}_2]$ in $\text{MeCN-}d_3$, 400 MHz.

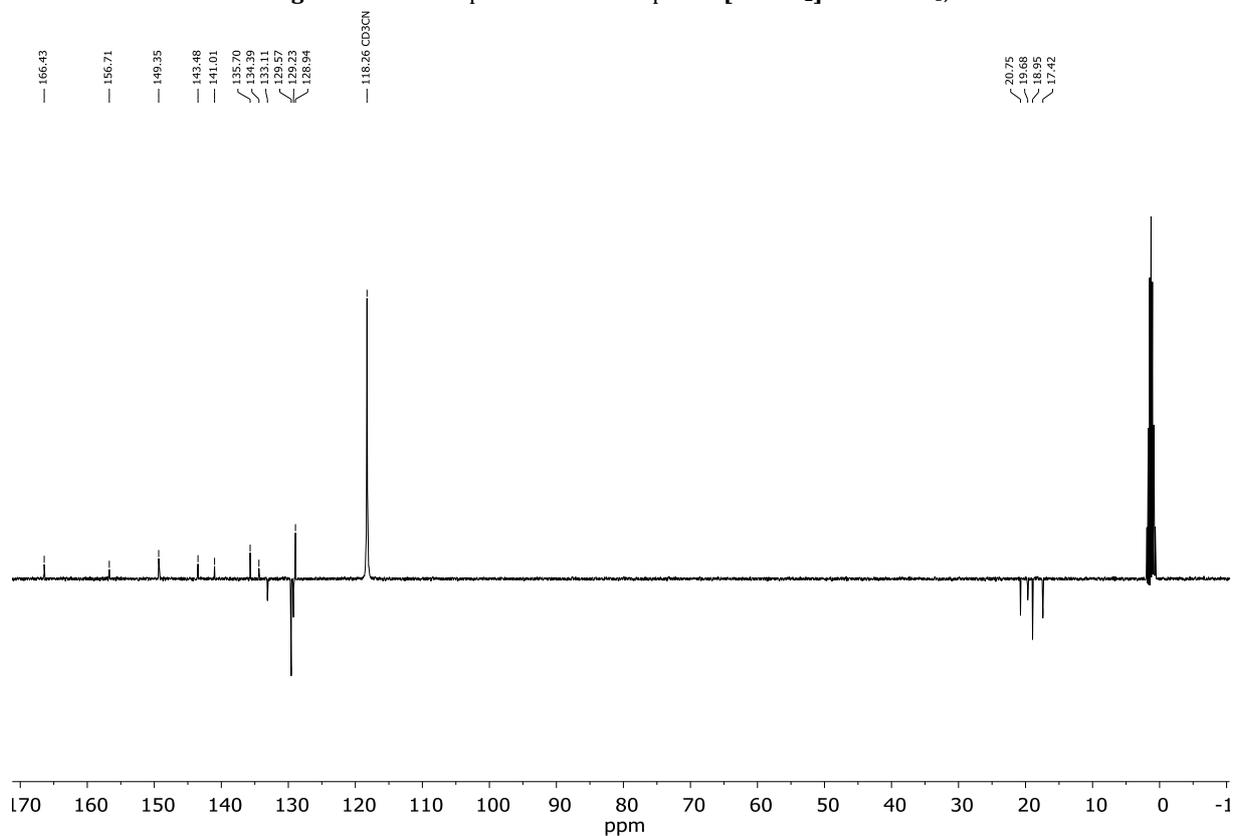


Abbildung 133: ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes $[\mathbf{6}\text{-ZnCl}_2]$ in $\text{MeCN-}d_3$, 100 MHz.

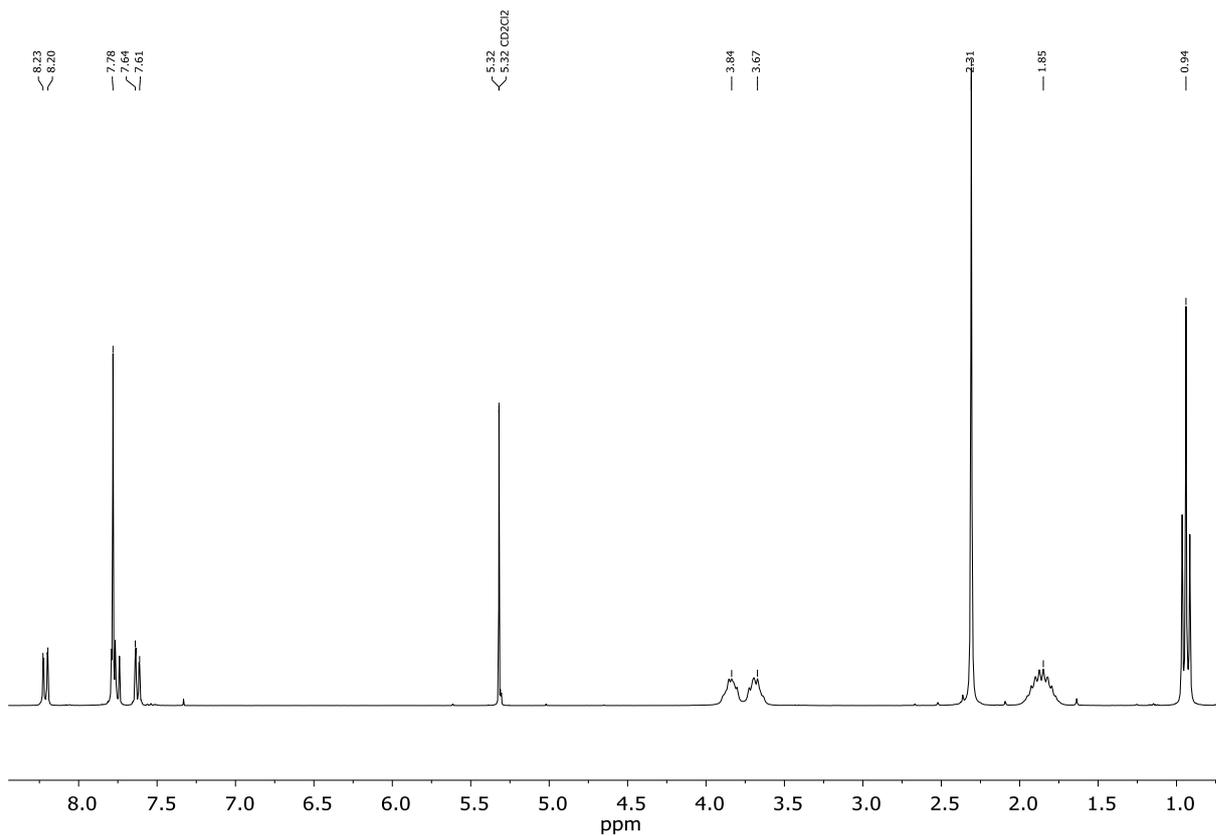


Abbildung 134: ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes [16-ZnCl₂] in CD₂Cl₂, 300 MHz.

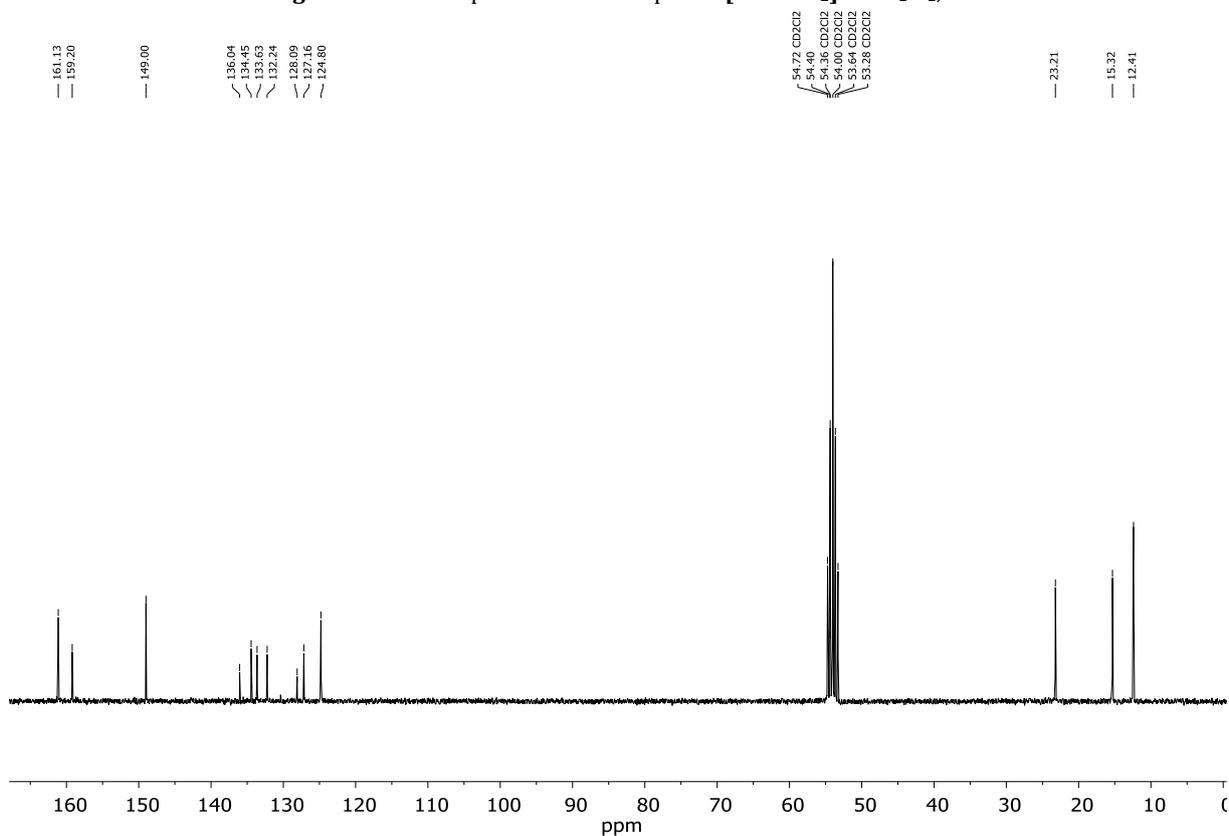


Abbildung 135: ¹³C-NMR-Spektrum des Komplexes [16-ZnCl₂] in CD₂Cl₂, 75 MHz.

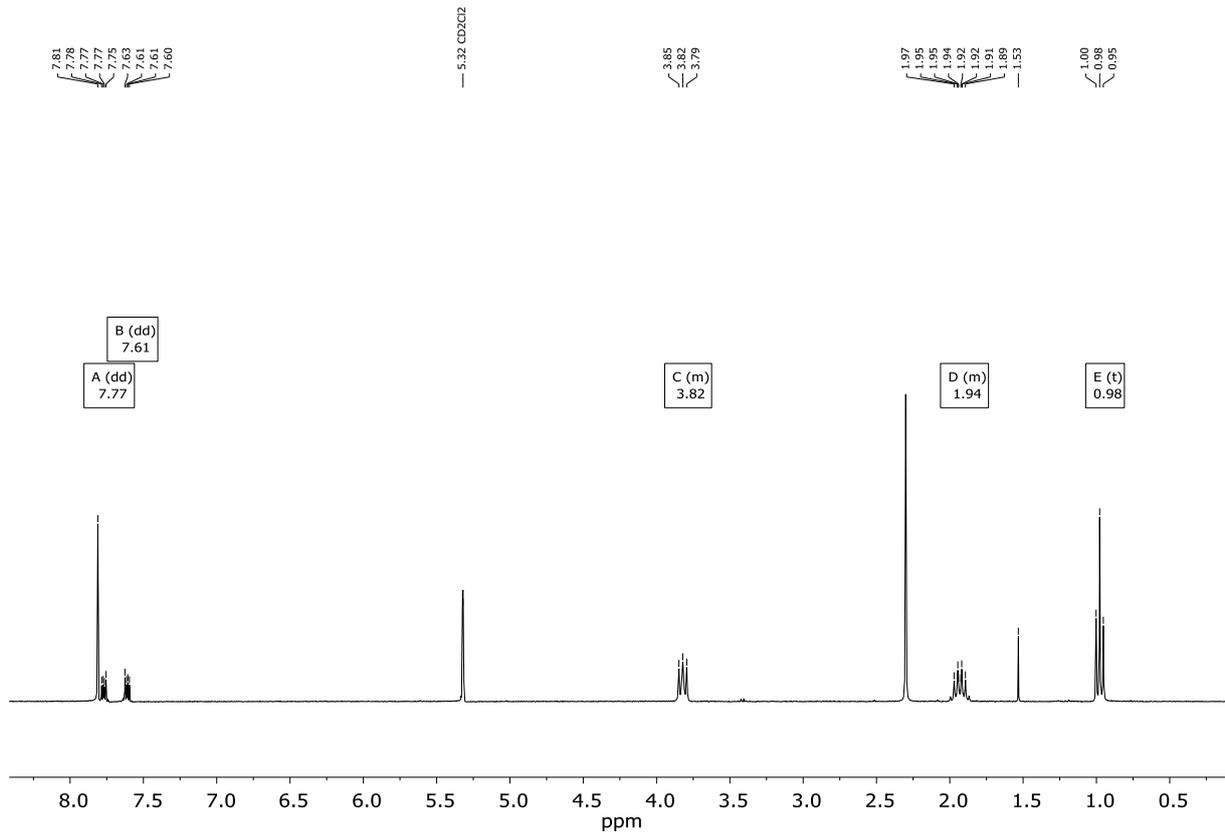


Abbildung 136: ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes [22-ZnCl₂] in CD₂Cl₂, 300 MHz.

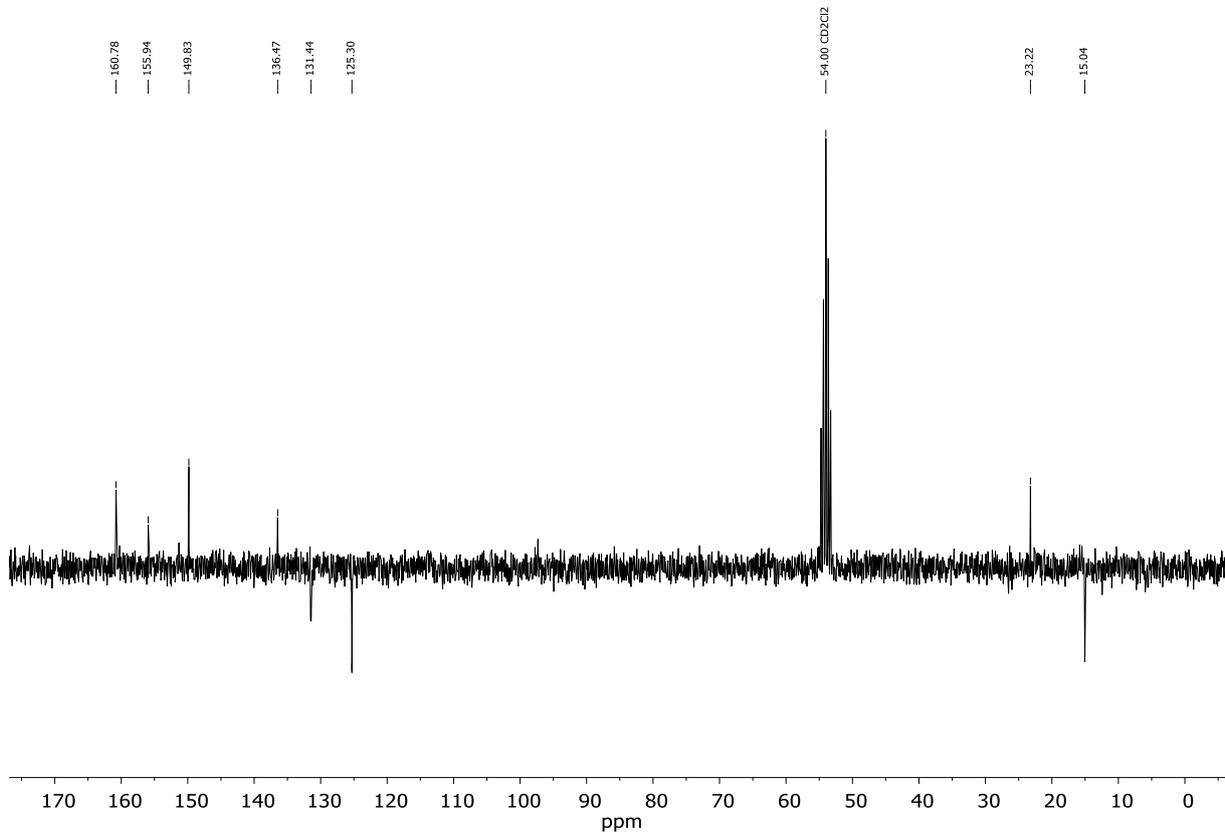


Abbildung 137: ¹³C-NMR-Spektrum des Komplexes [22-ZnCl₂] in CD₂Cl₂, 75 MHz.

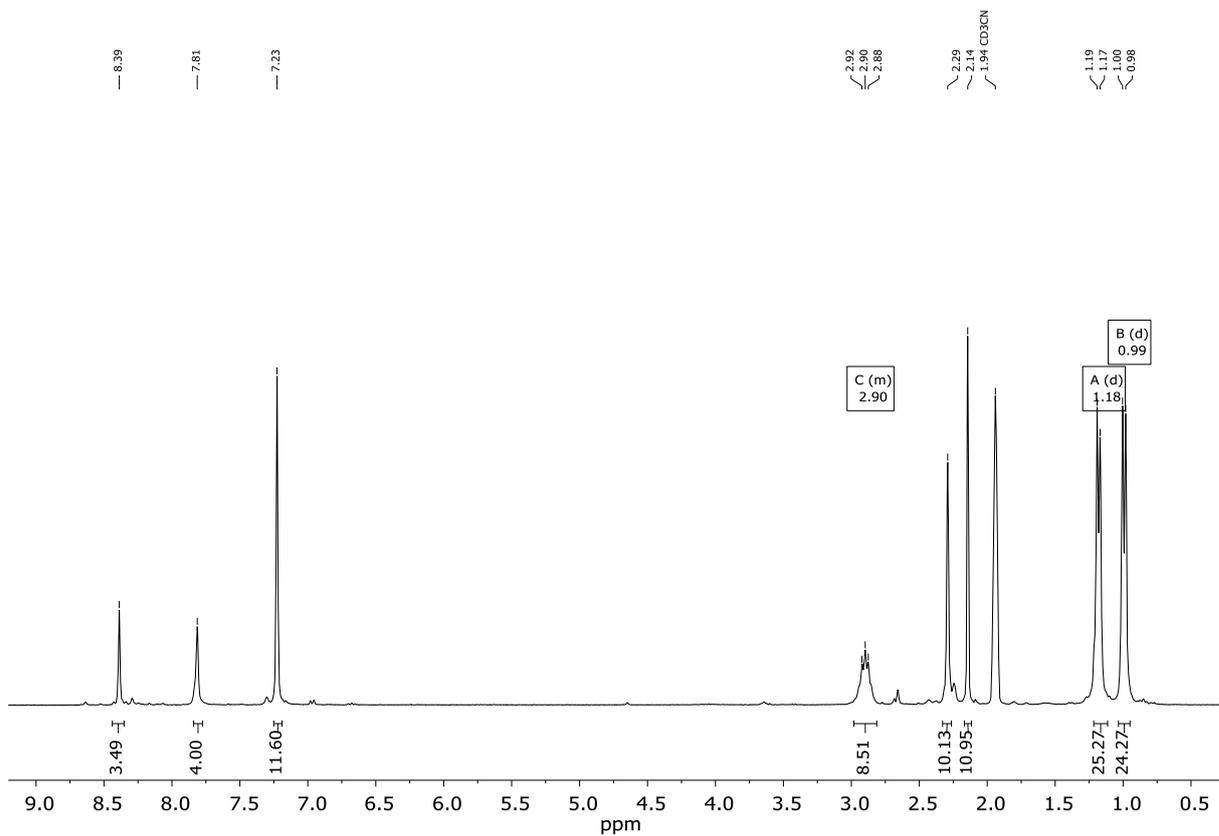


Abbildung 138: ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes [23-ZnCl₂] in MeCN-d₃, 300 MHz.

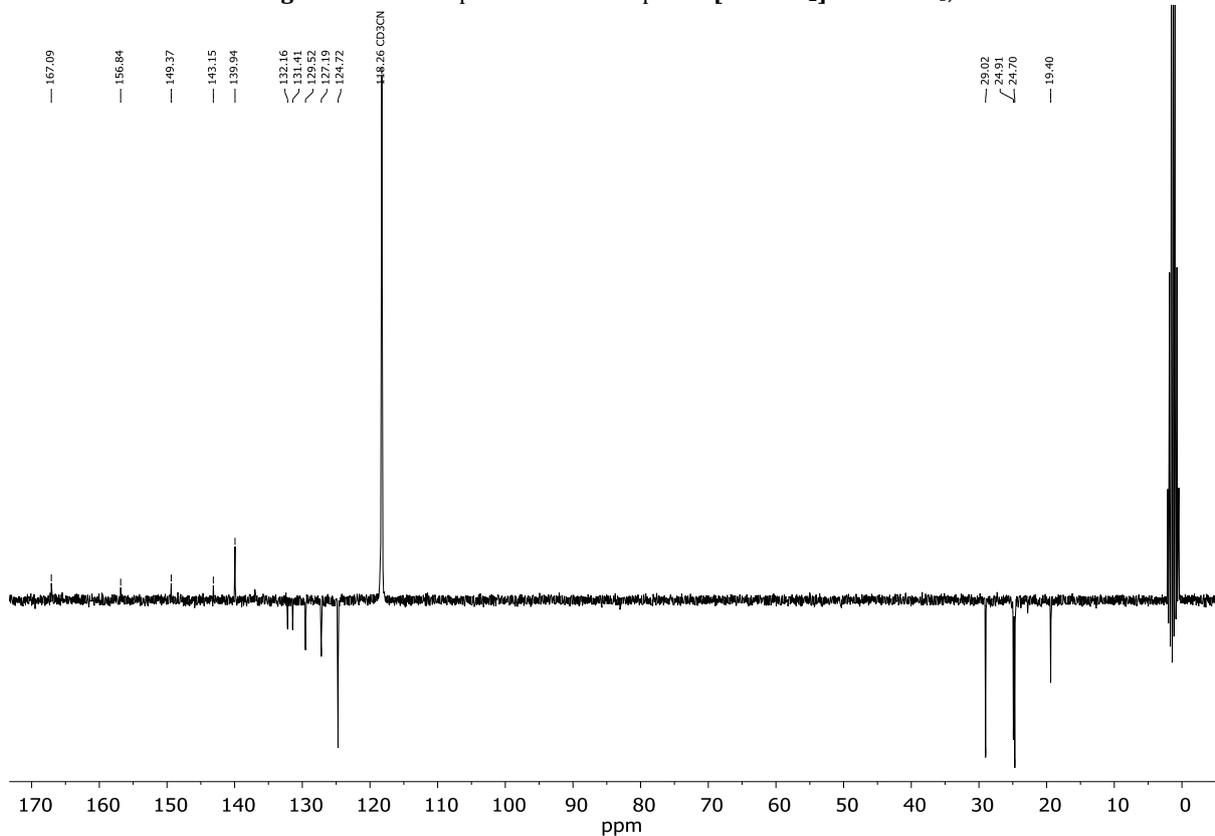


Abbildung 139: ¹³C-NMR-Spektrum des Komplexes [23-ZnCl₂] in MeCN-d₃, 75 MHz.

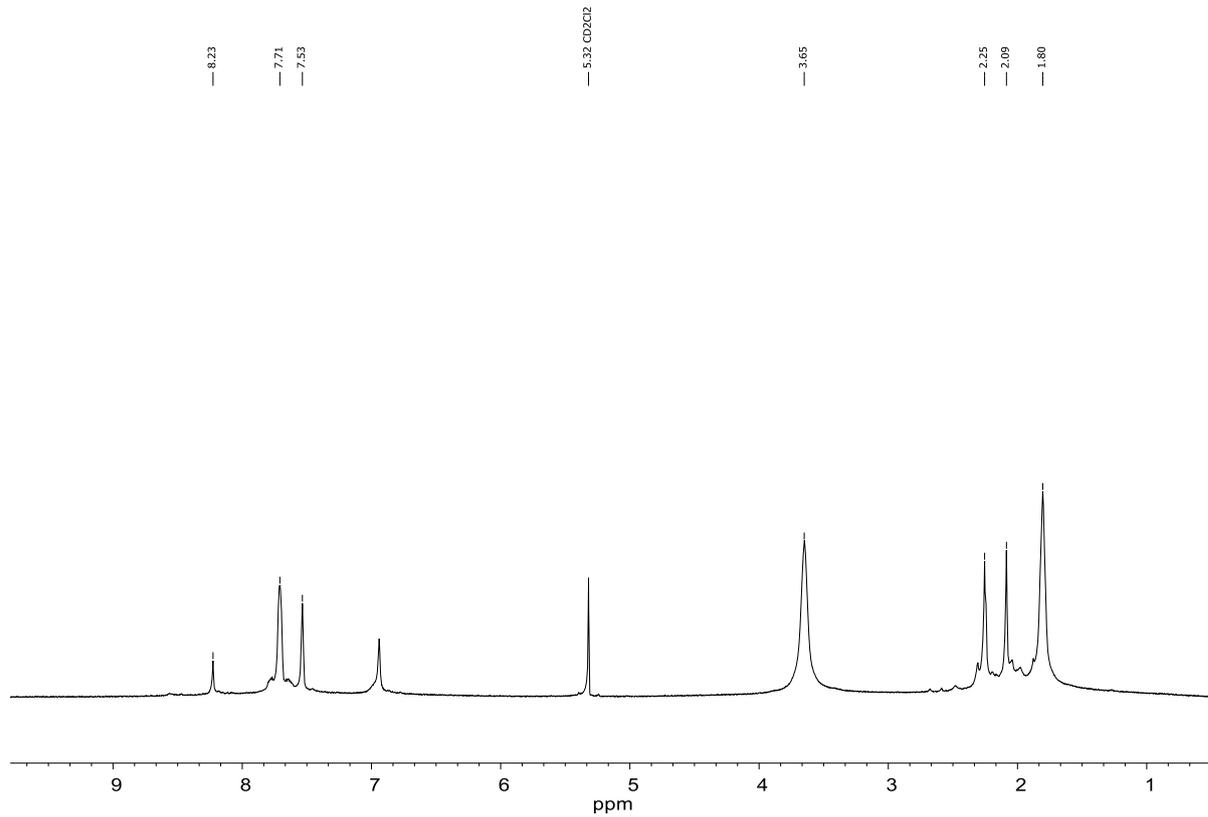


Abbildung 140: ¹H-NMR-Spektrum der THF-Lösung von Komplex [4-ZnCl] mit FcBARF₄ in CD₂Cl₂, 300 MHz

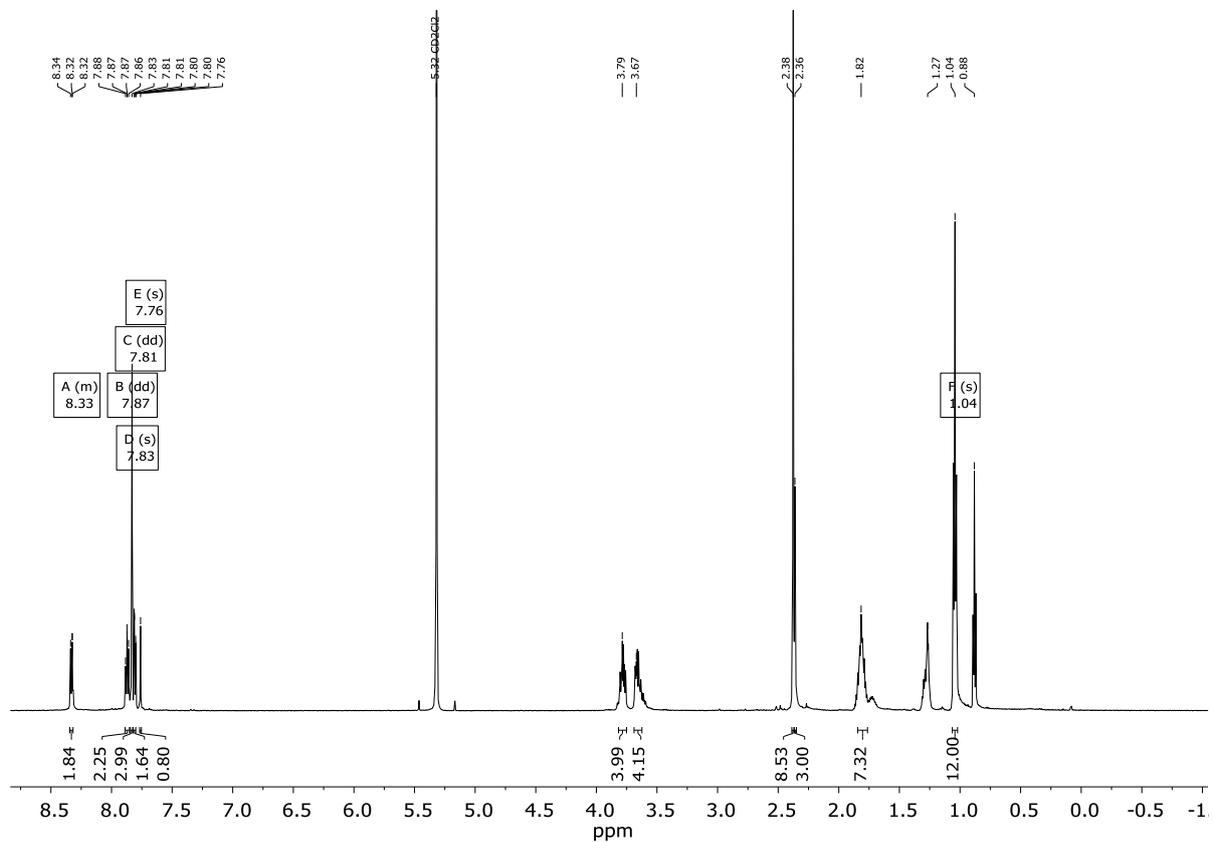


Abbildung 141: ¹H-NMR-Spektrum von Komplex [16-μ-Cl(ZnCl)] mit FcPF₆ in CD₂Cl₂, 300 MHz.

10.5 NMR-Spektren der Rhodium-Komplexe

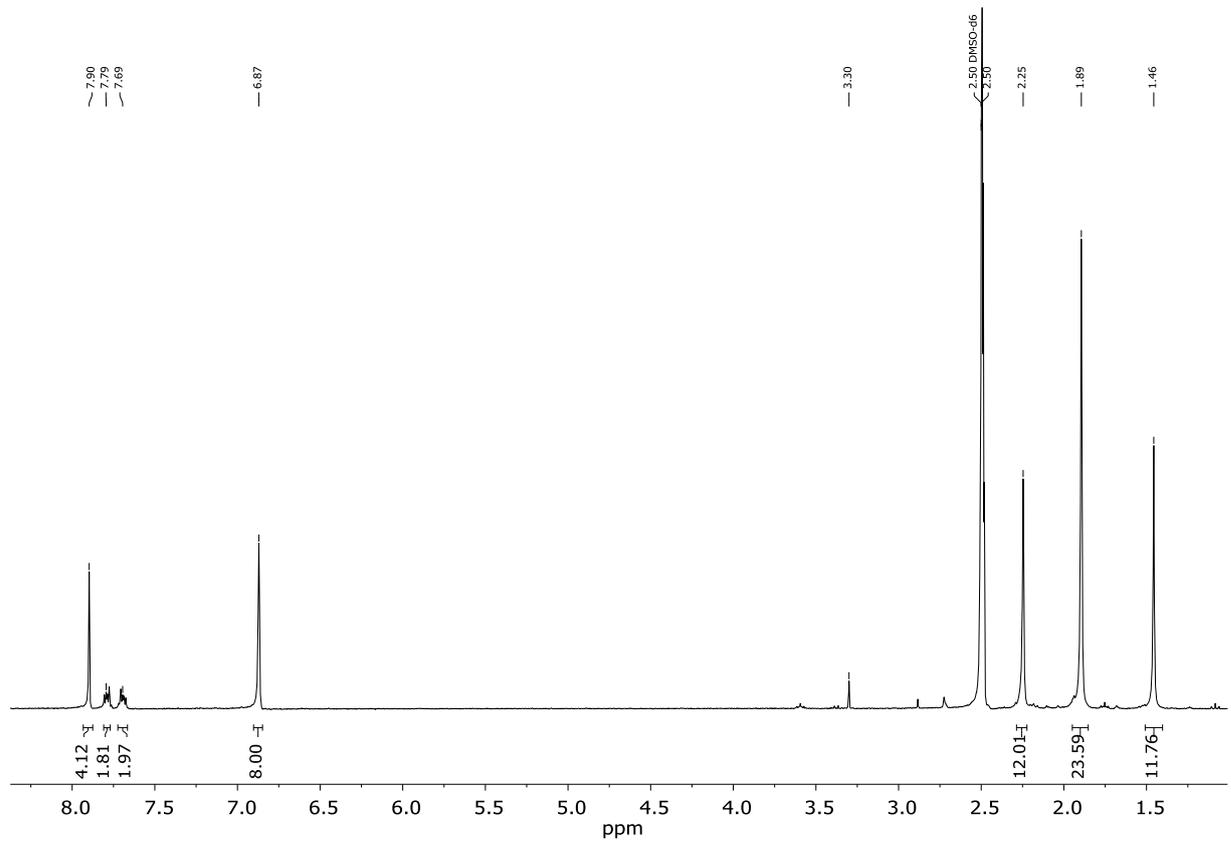


Abbildung 142: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Komplexes **[4-RhCl]** in $\text{DMSO-}d_6$, 300 MHz.

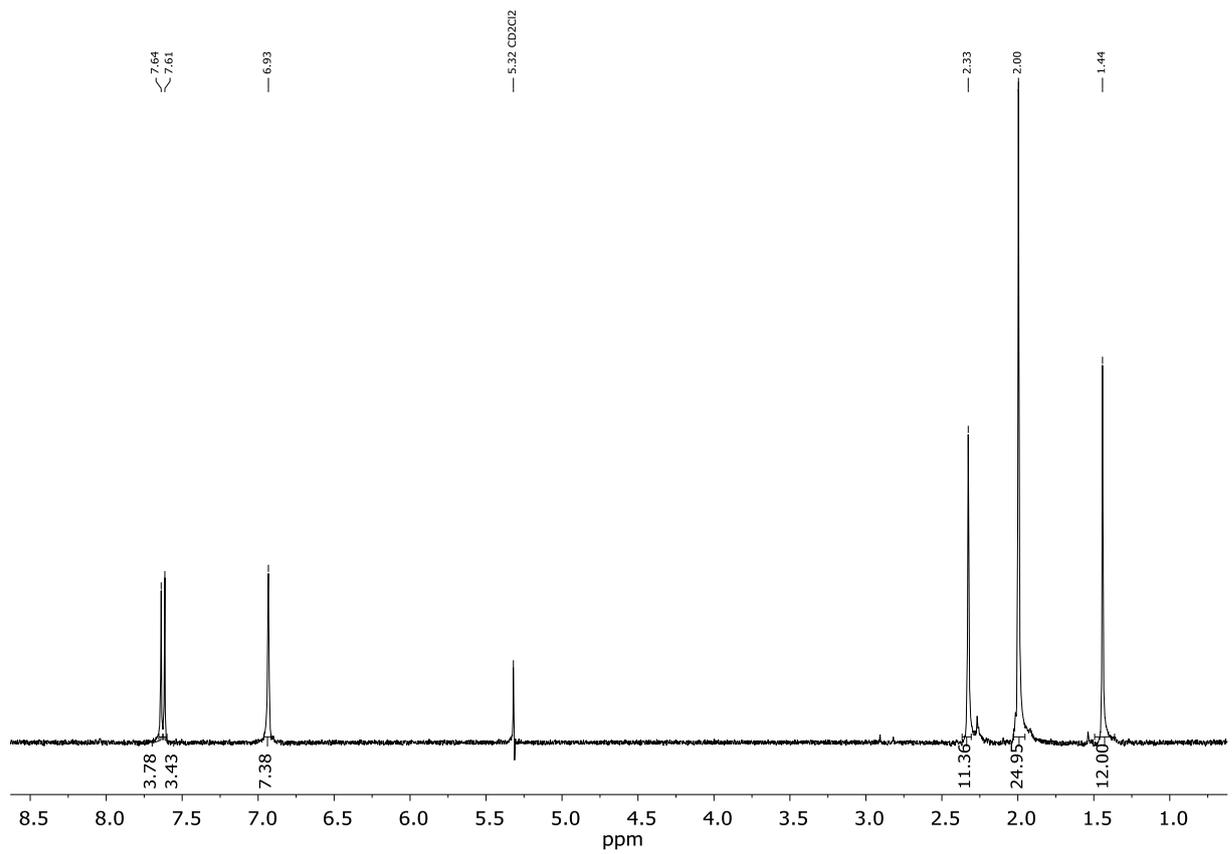


Abbildung 143: ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes [4-RhCl] in CD₂Cl₂, 300 MHz.

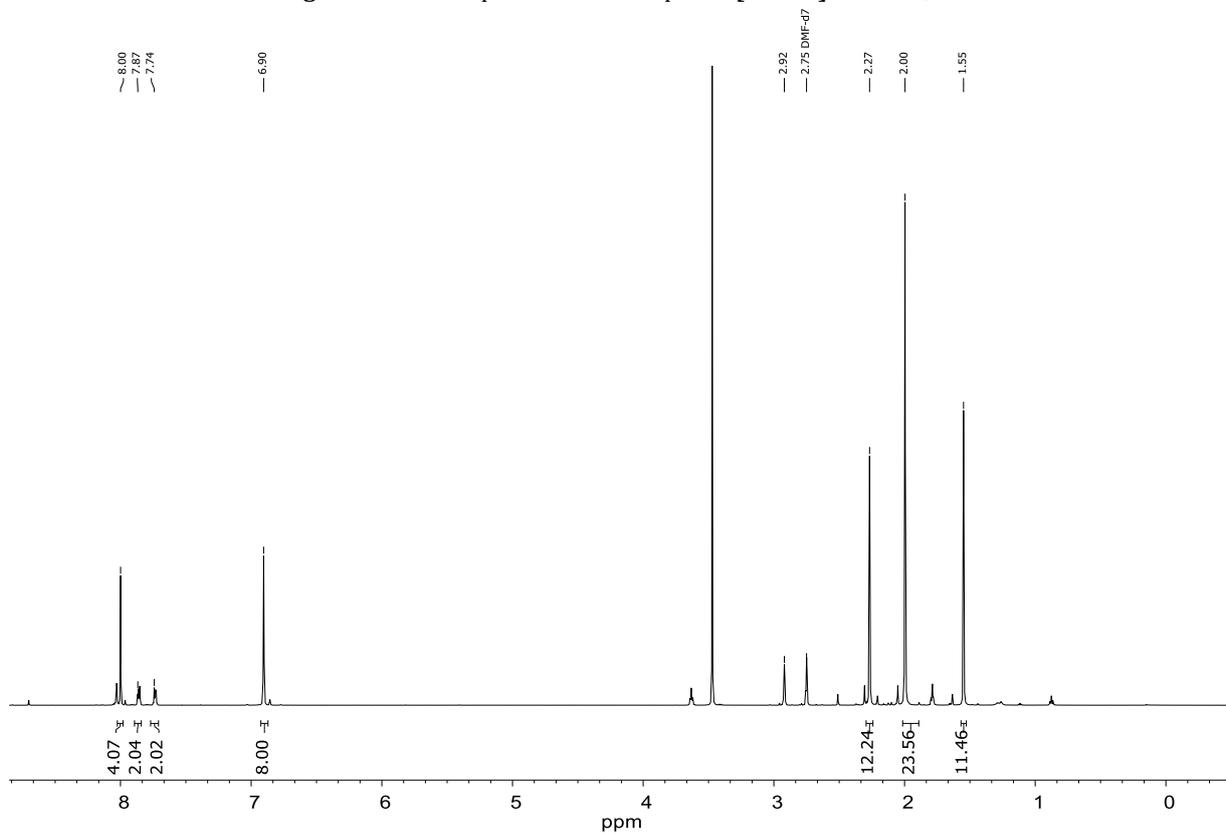


Abbildung 144: ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes [4-RhCl] in DMF-d₇, 600 MHz.

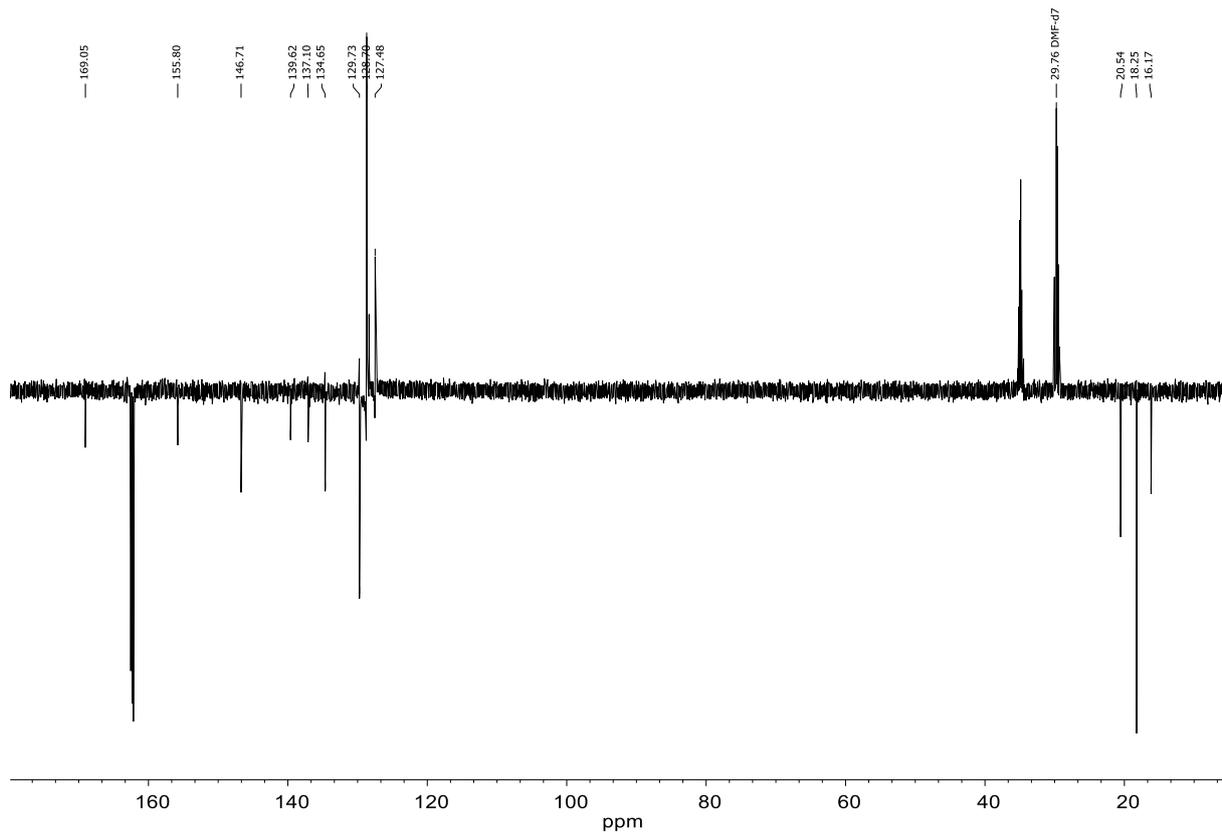


Abbildung 145: ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes [4-RhCl] in DMF- d_7 , 125 MHz.

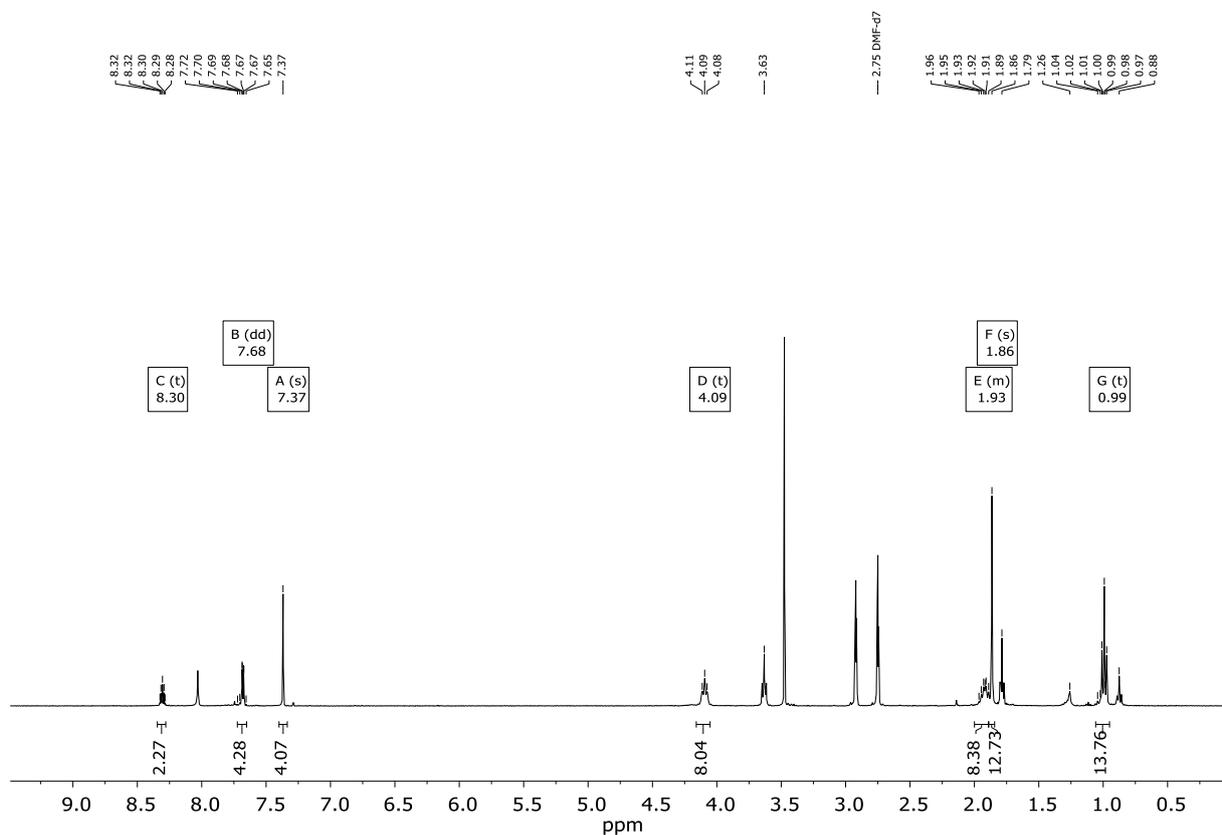
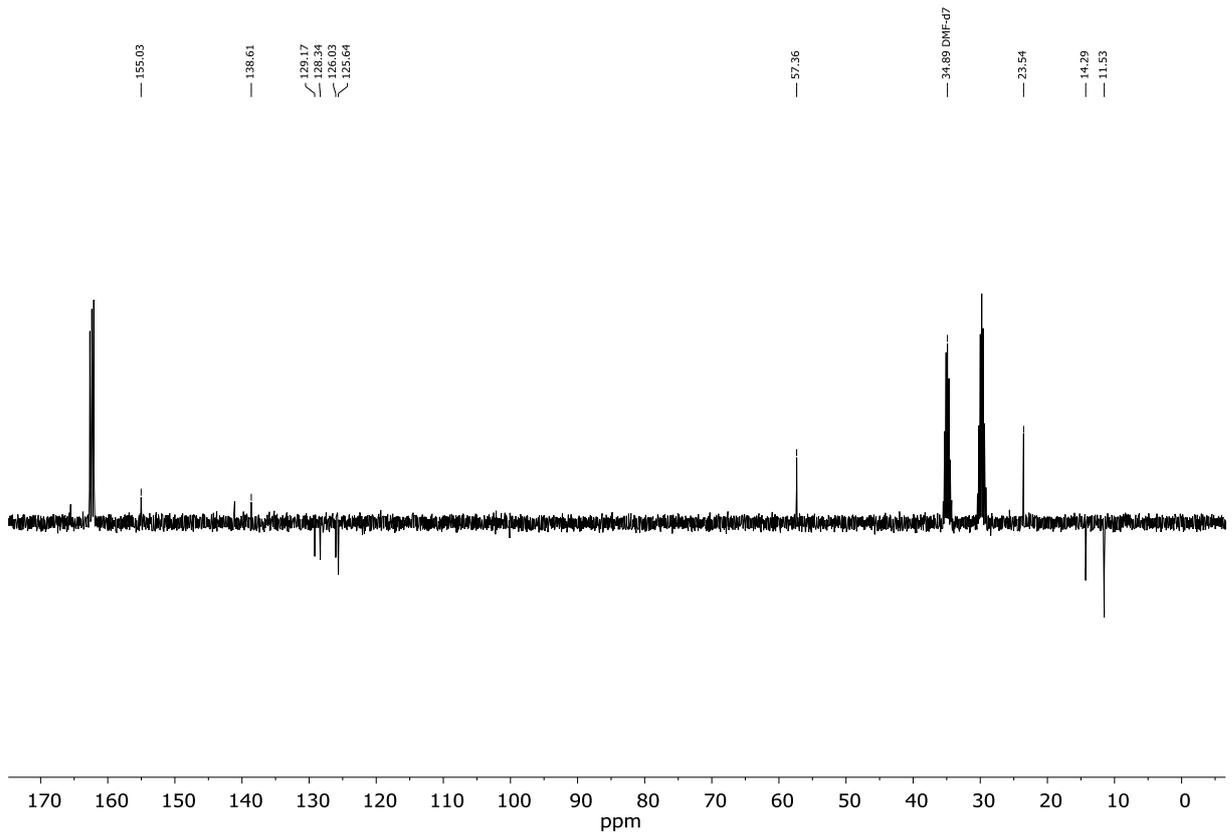
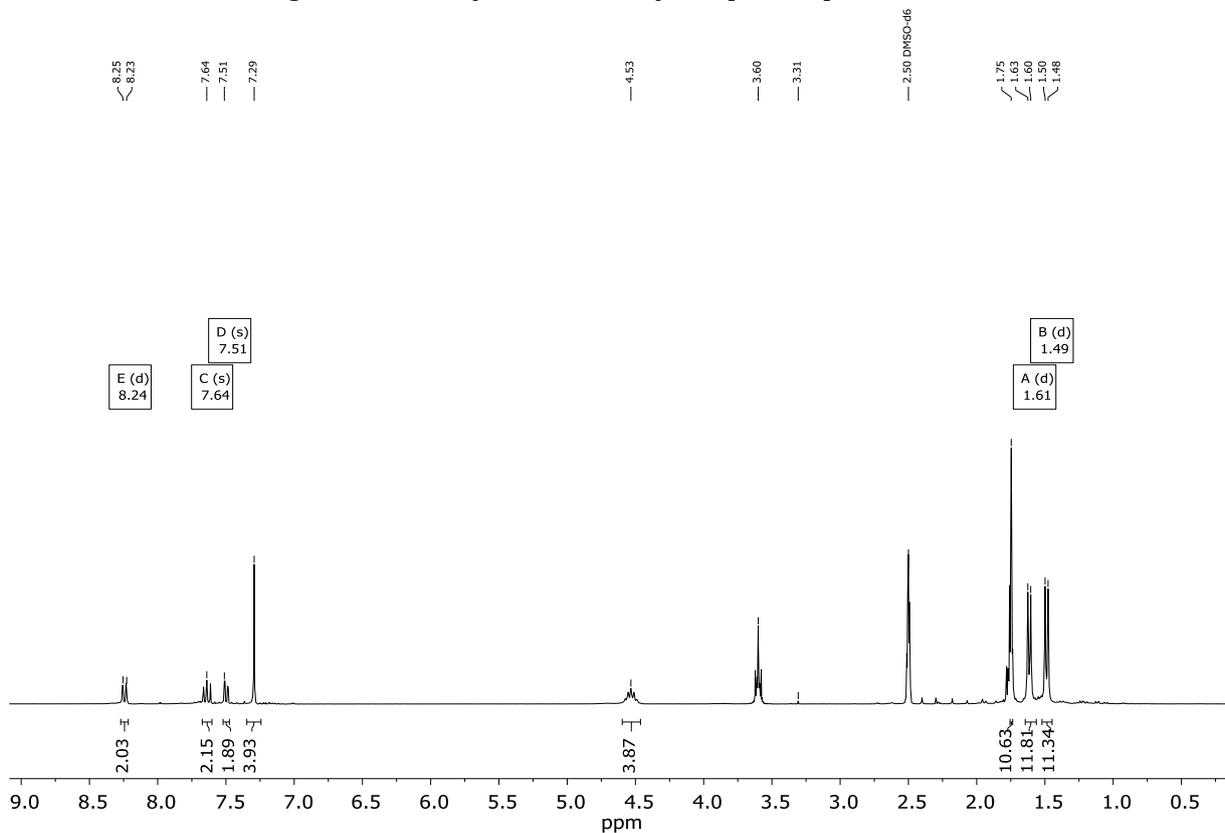


Abbildung 146: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes [16-RhCl] in DMF- d_7 , 400 MHz.

Abbildung 147: ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes **[16-RhCl]** in $\text{DMF-}d_7$, 100 MHz.Abbildung 148: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **[17-RhCl]** in $\text{DMSO-}d_6$, 300 MHz.

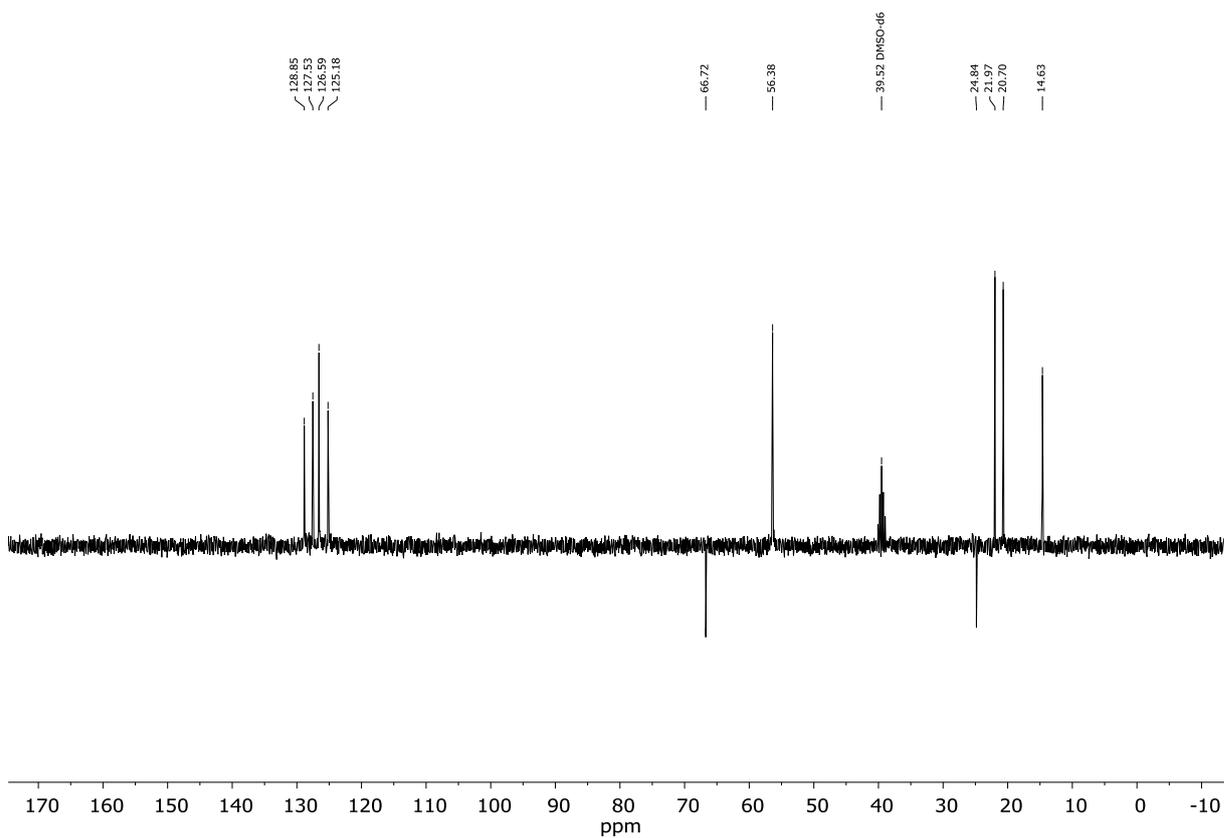


Abbildung 149: ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes [17-RhCl] in DMSO- d_6 , 75 MHz.

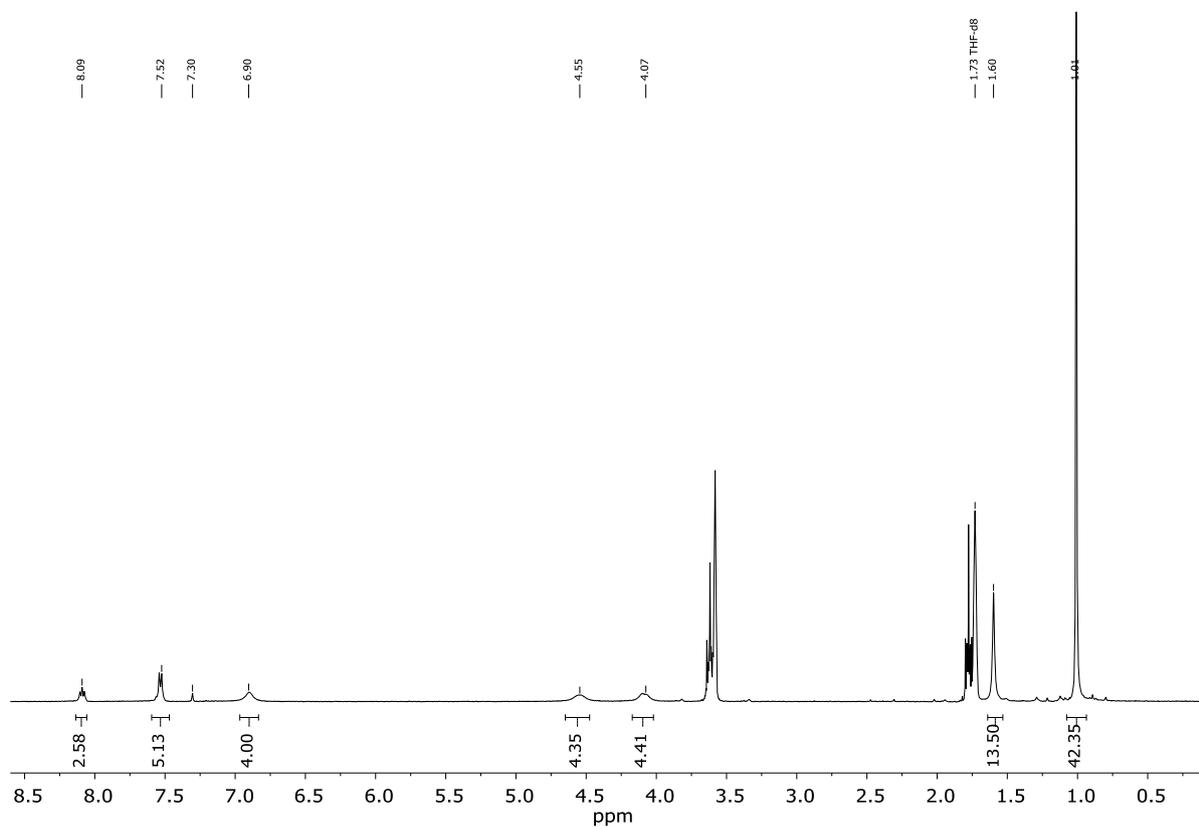


Abbildung 150: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes [18-RhCl] in THF- d_8 , 300 MHz.

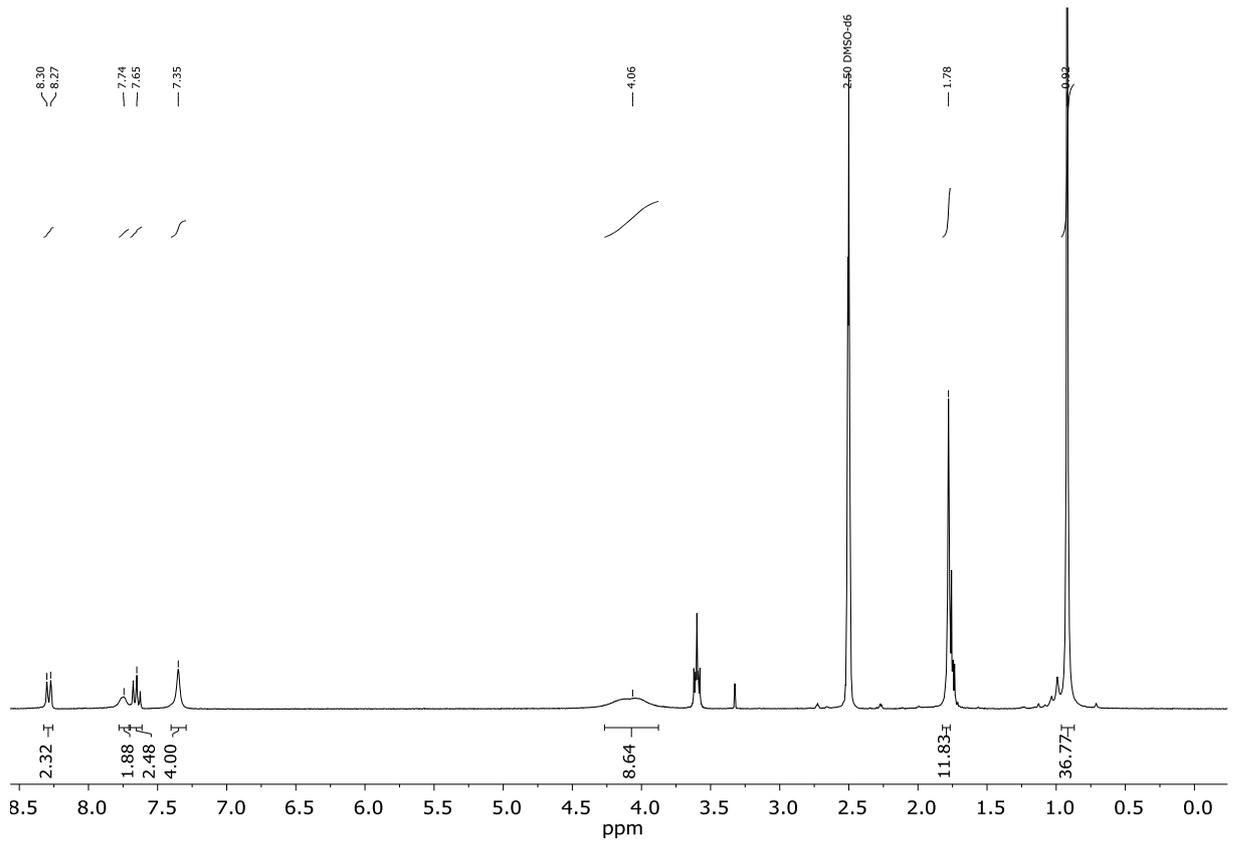


Abbildung 151: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **[18-RhCl]** in $\text{DMSO-}d_6$, 300 MHz.

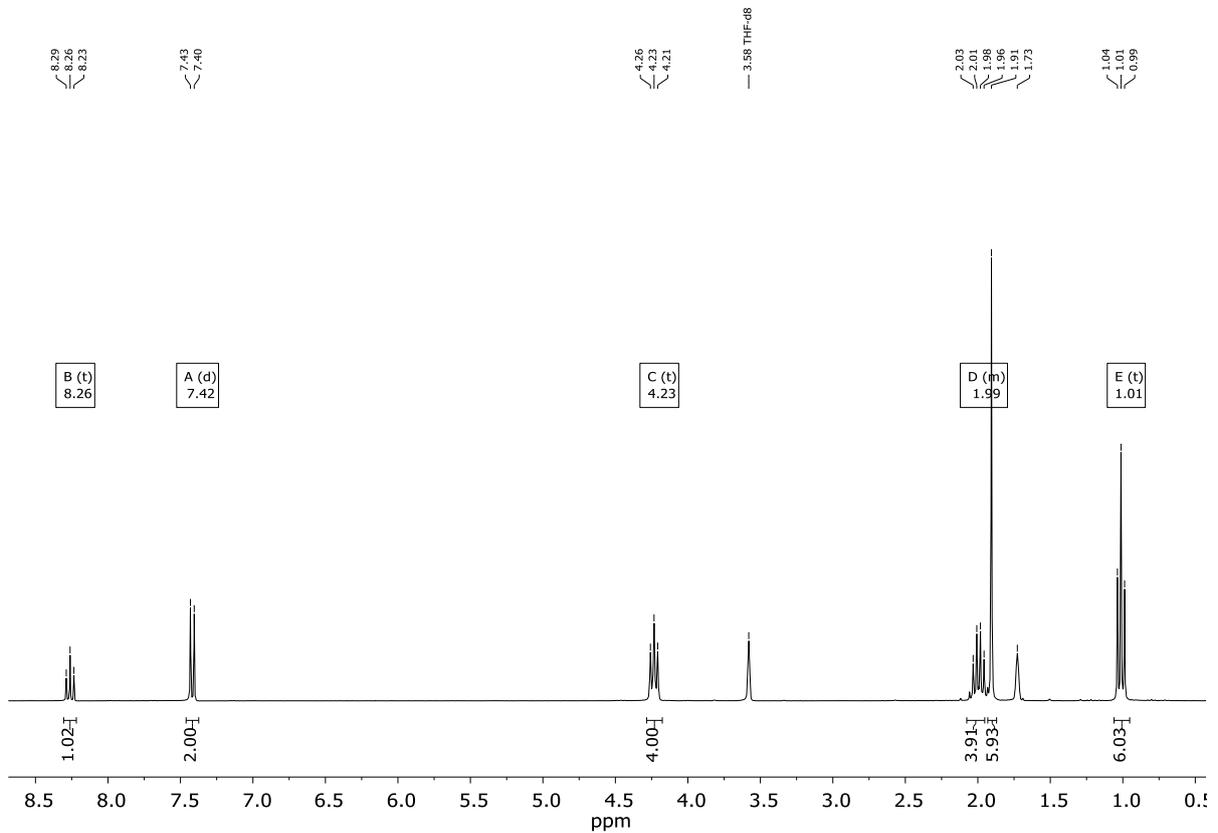
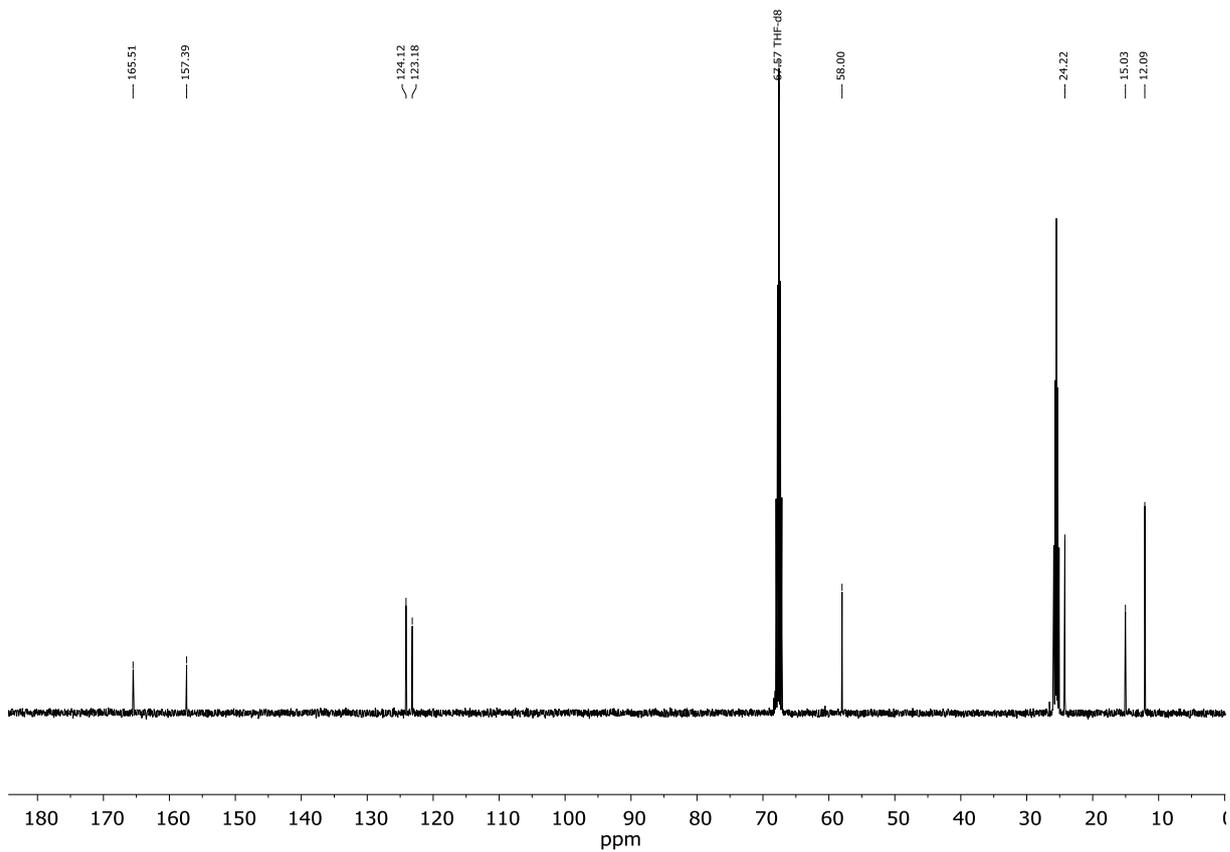
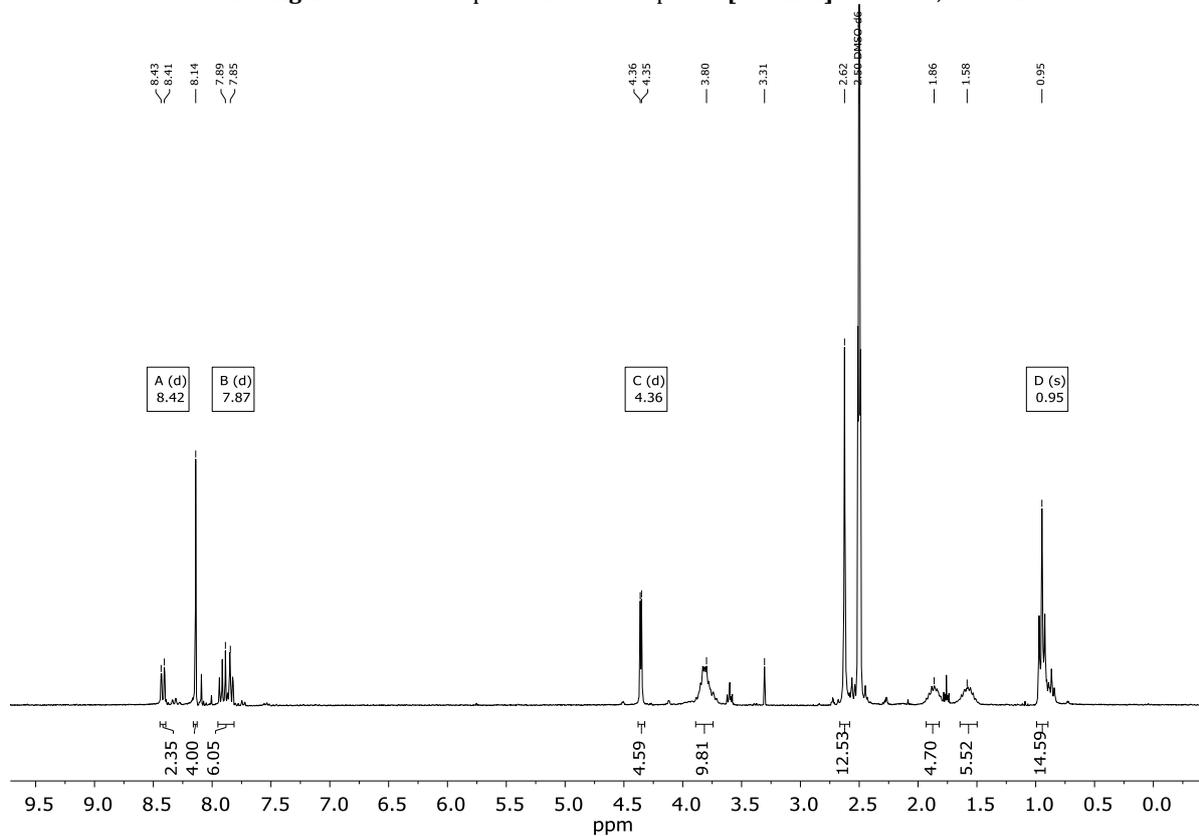


Abbildung 152: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **[38-RhCl]** in $\text{THF-}d_8$, 300 MHz.

Abbildung 153: ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes **[38-RhCl]** in $\text{THF-}d_8$, 75 MHz.Abbildung 154: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **[16-Rh(CH₂Cl)₂]** in $\text{DMSO-}d_6$, 300 MHz.

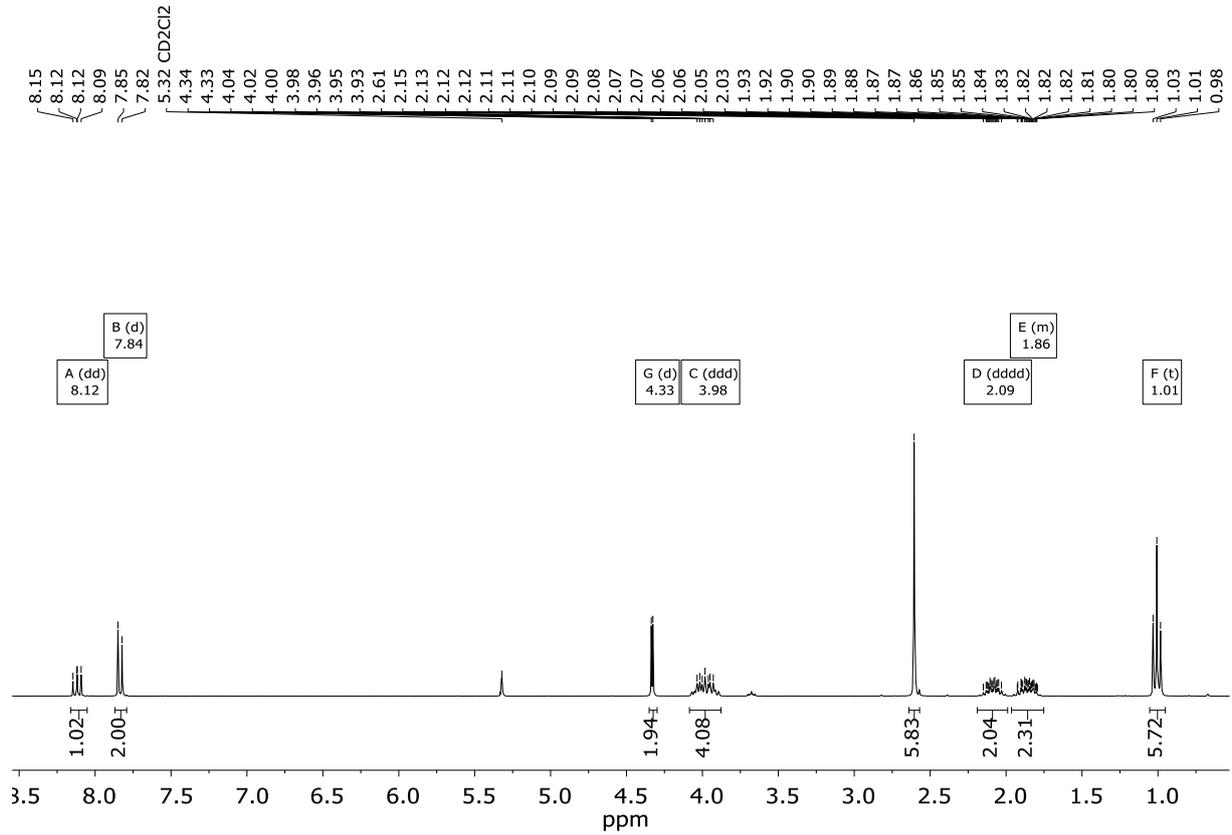


Abbildung 155: ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes [38-Rh(CH₂Cl)Cl₂] in CD₂Cl₂, 300 MHz.

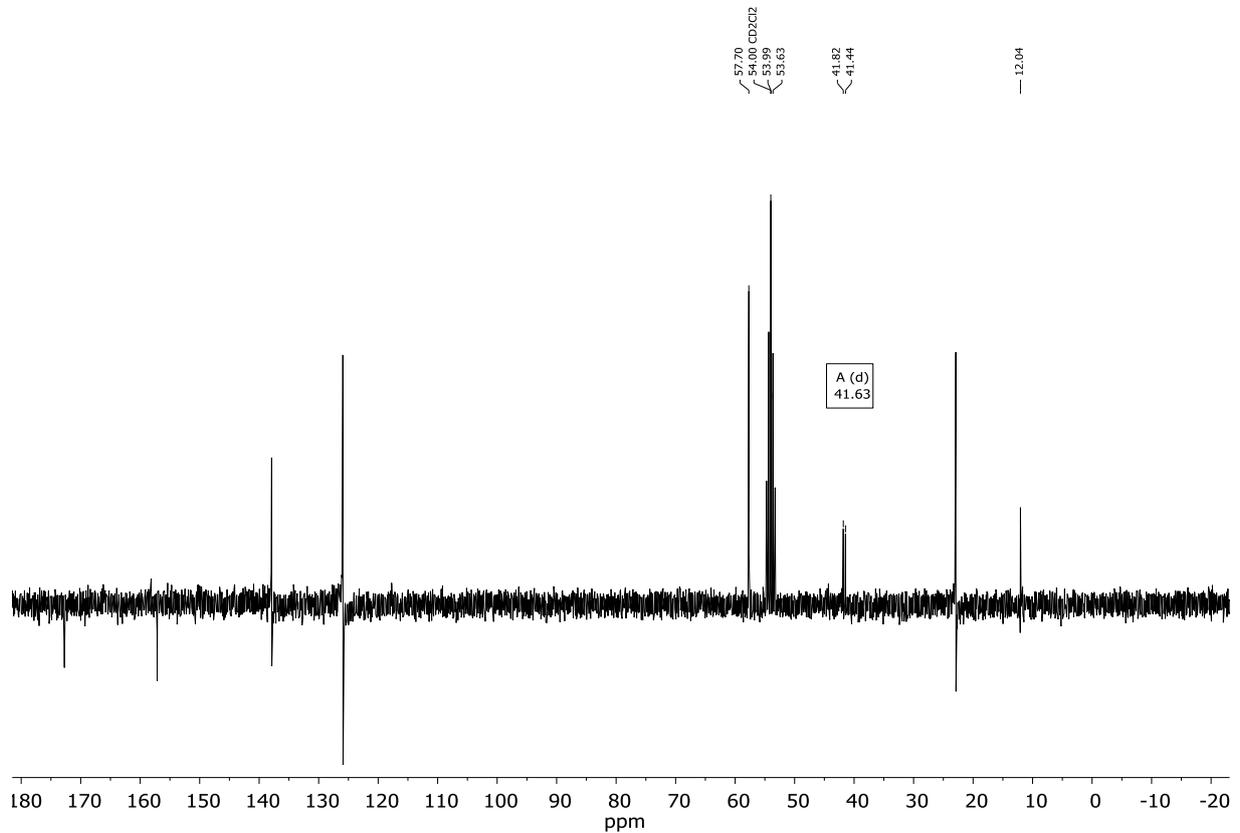


Abbildung 156: ¹³C-NMR-Spektrum des Komplexes [38-Rh(CH₂Cl)Cl₂] in CD₂Cl₂, 75 MHz.

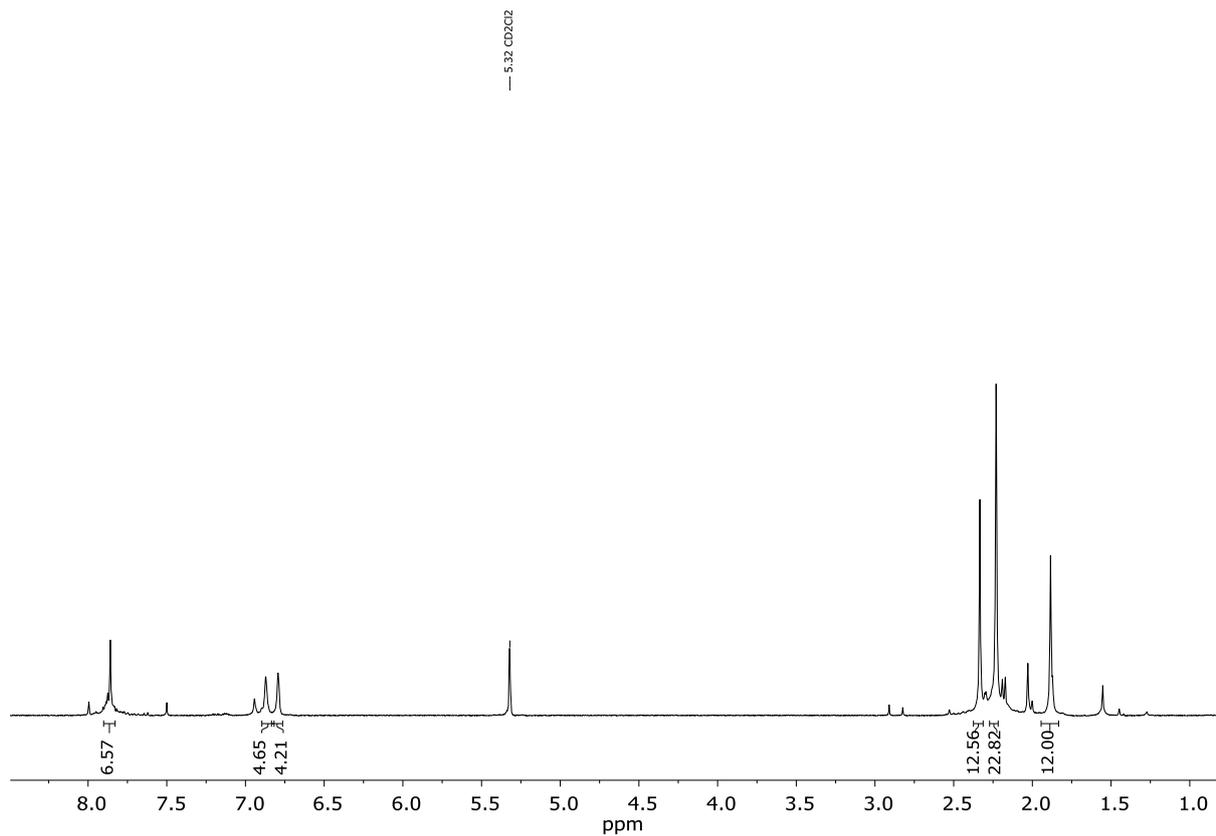


Abbildung 157: ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes [4-RhCl] nach Umsetzung mit Disauerstoff in CD₂Cl₂, 300 MHz.

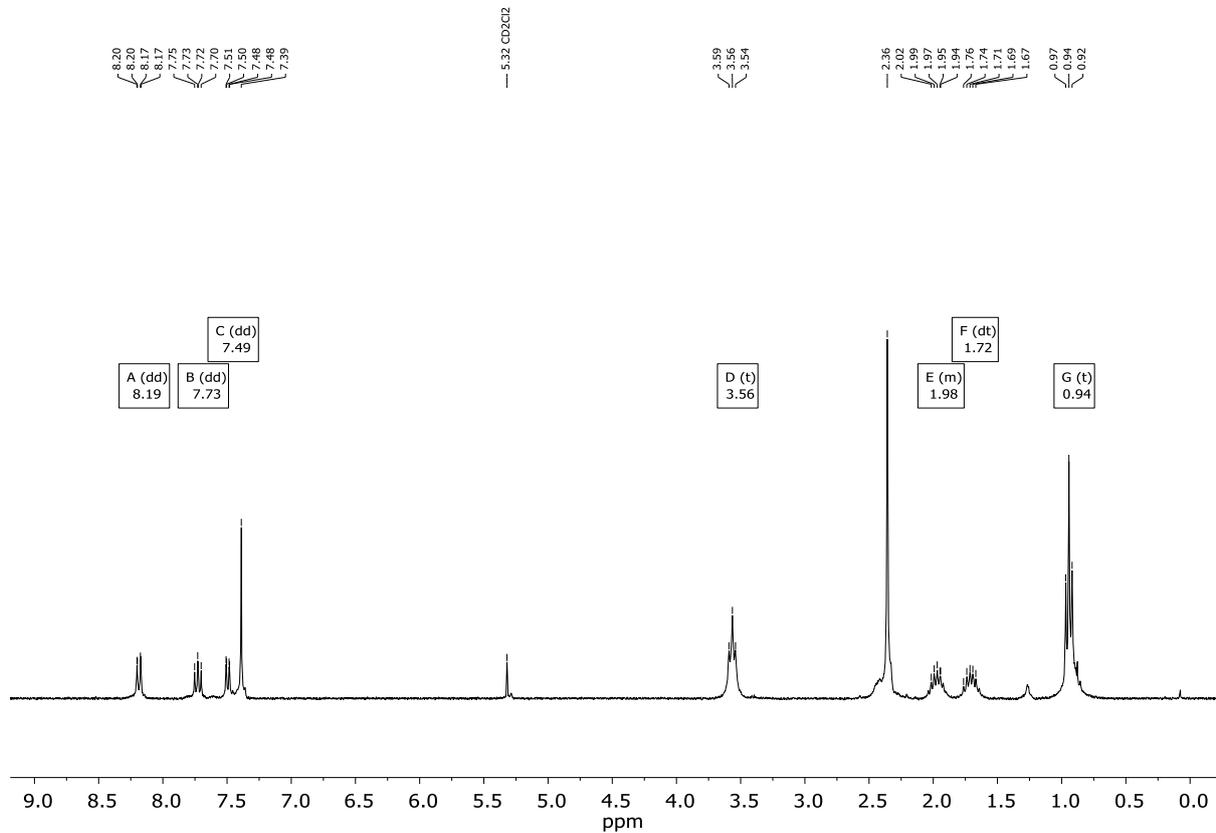


Abbildung 158: ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes [16-RhClO₂] in CD₂Cl₂, 300MHz.

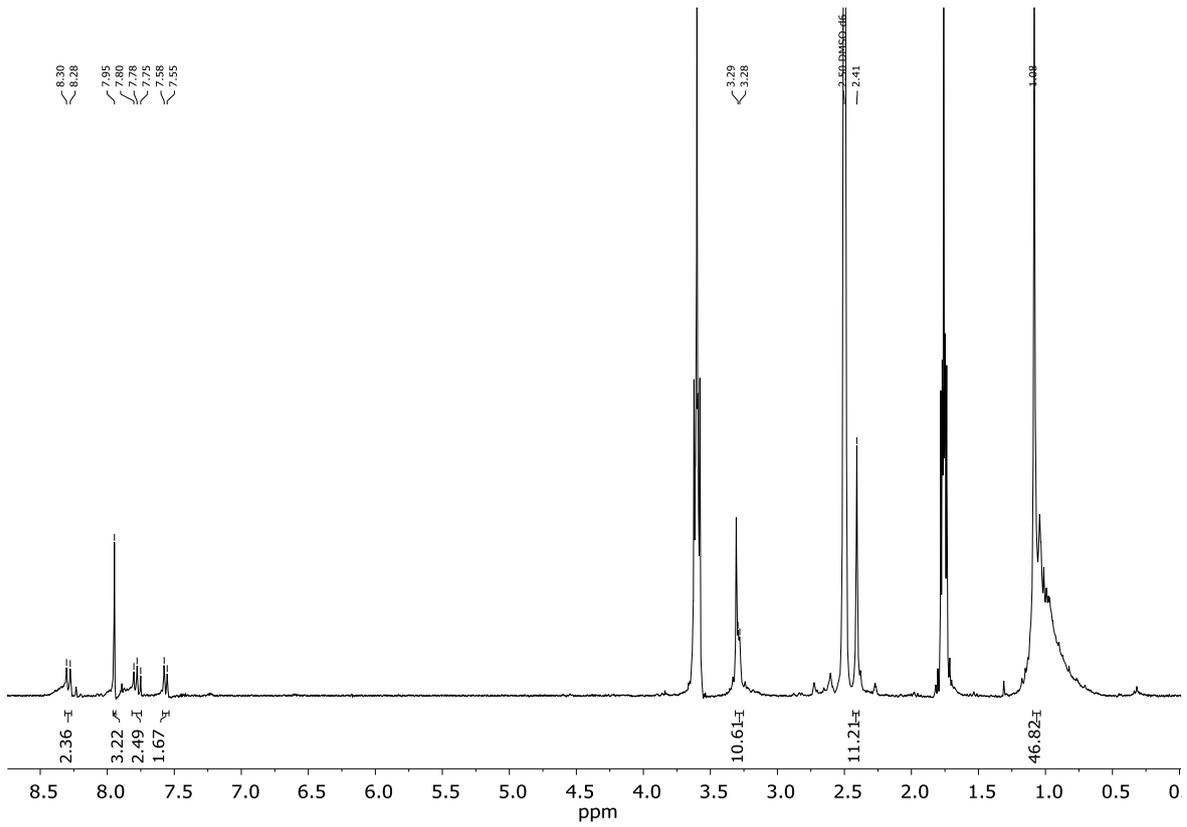


Abbildung 159: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **[18-RhClO₂]** in DMSO-*d*₆, 300MHz.

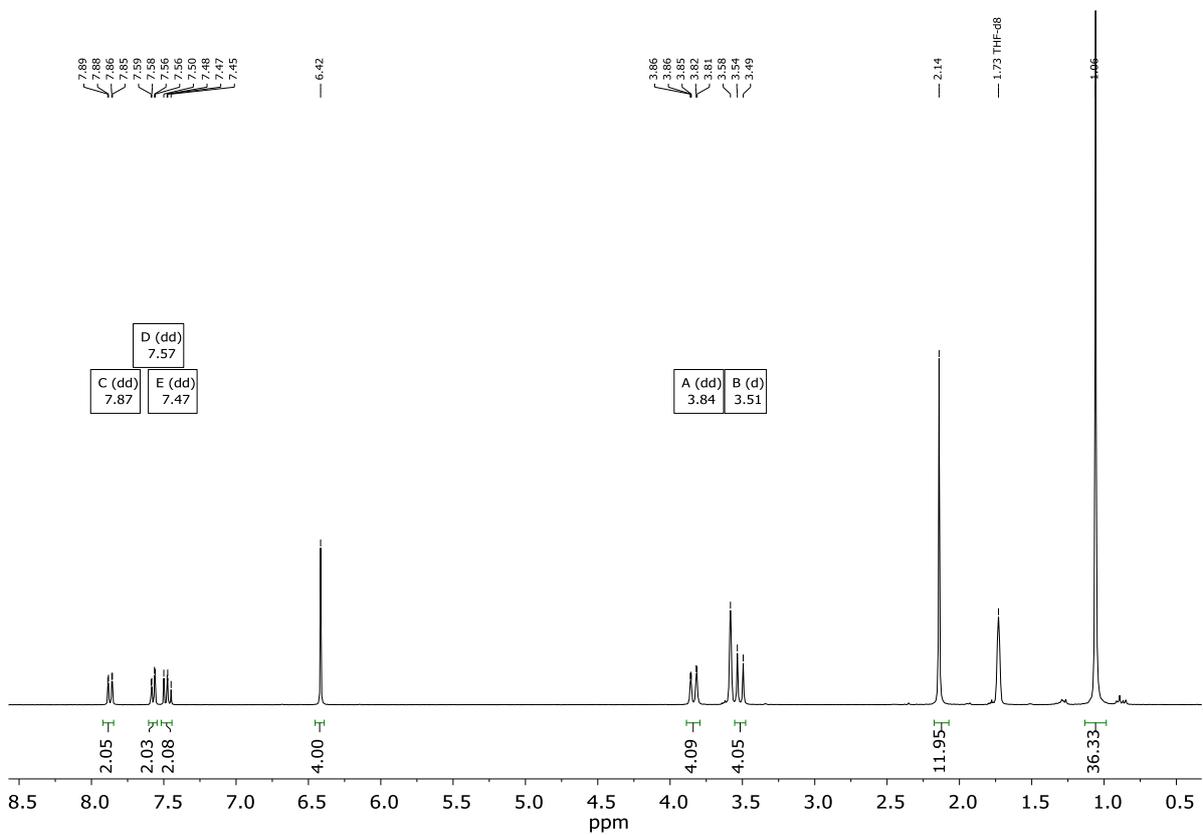
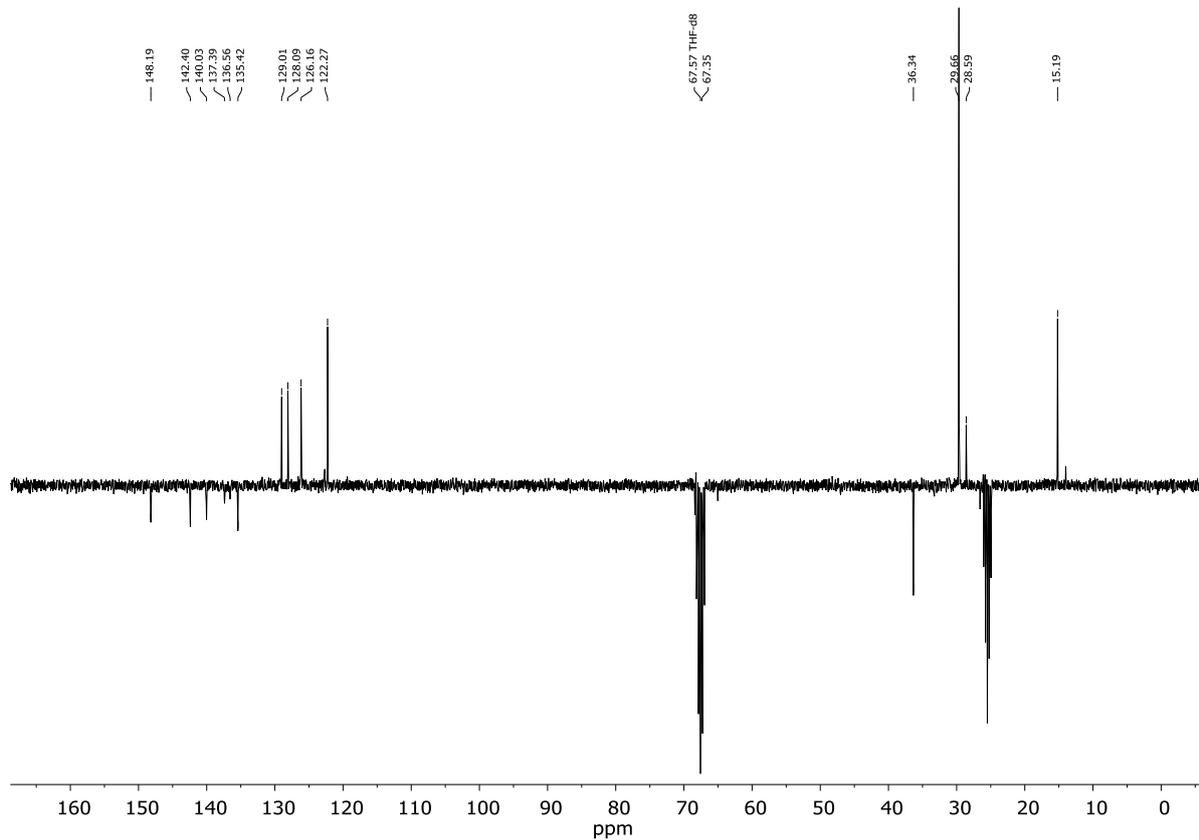
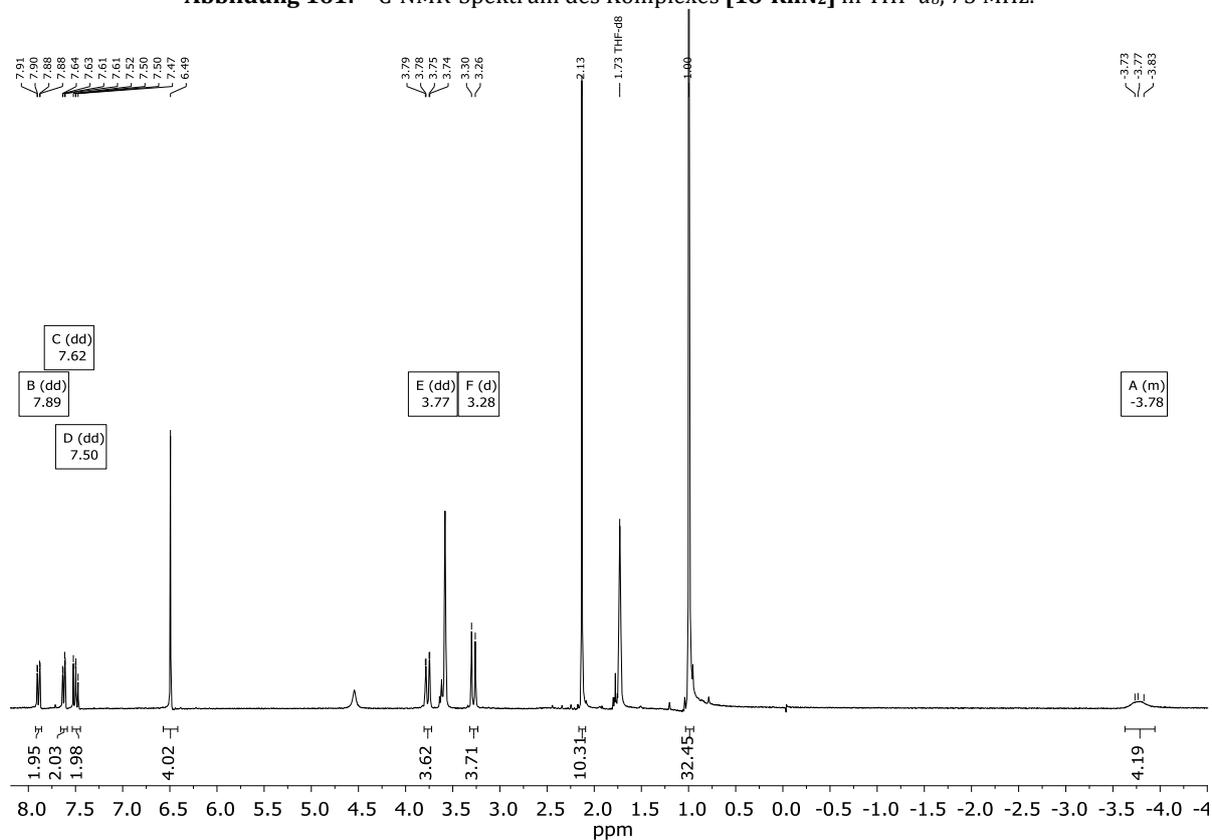


Abbildung 160: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **[18-RhN₂]** in THF-*d*₈, 300 MHz.

Abbildung 161: ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes **[18-RhN₂]** in THF-*d*₈, 75 MHz.Abbildung 162: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **[18-RhH₂]** in THF-*d*₈, 300 MHz.

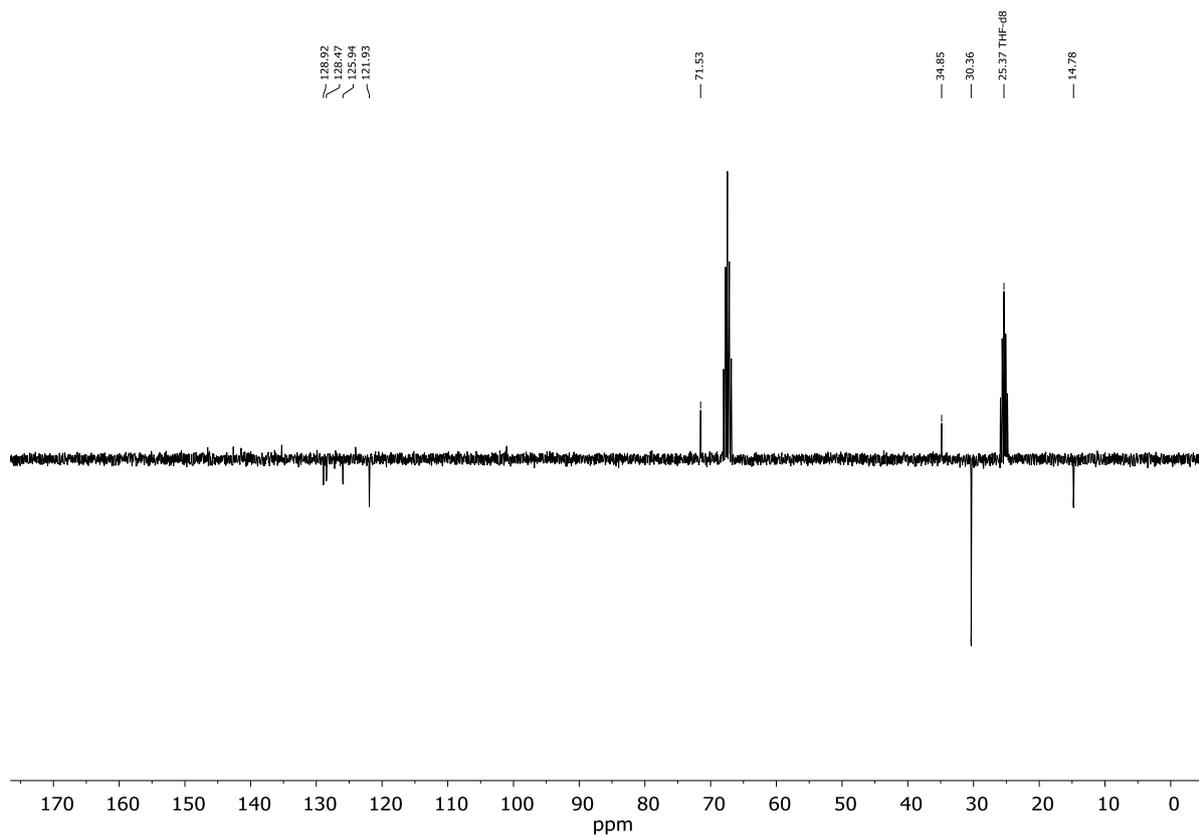


Abbildung 163: ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes **[18-RhH₂]** in THF-*d*₈, 75 MHz.

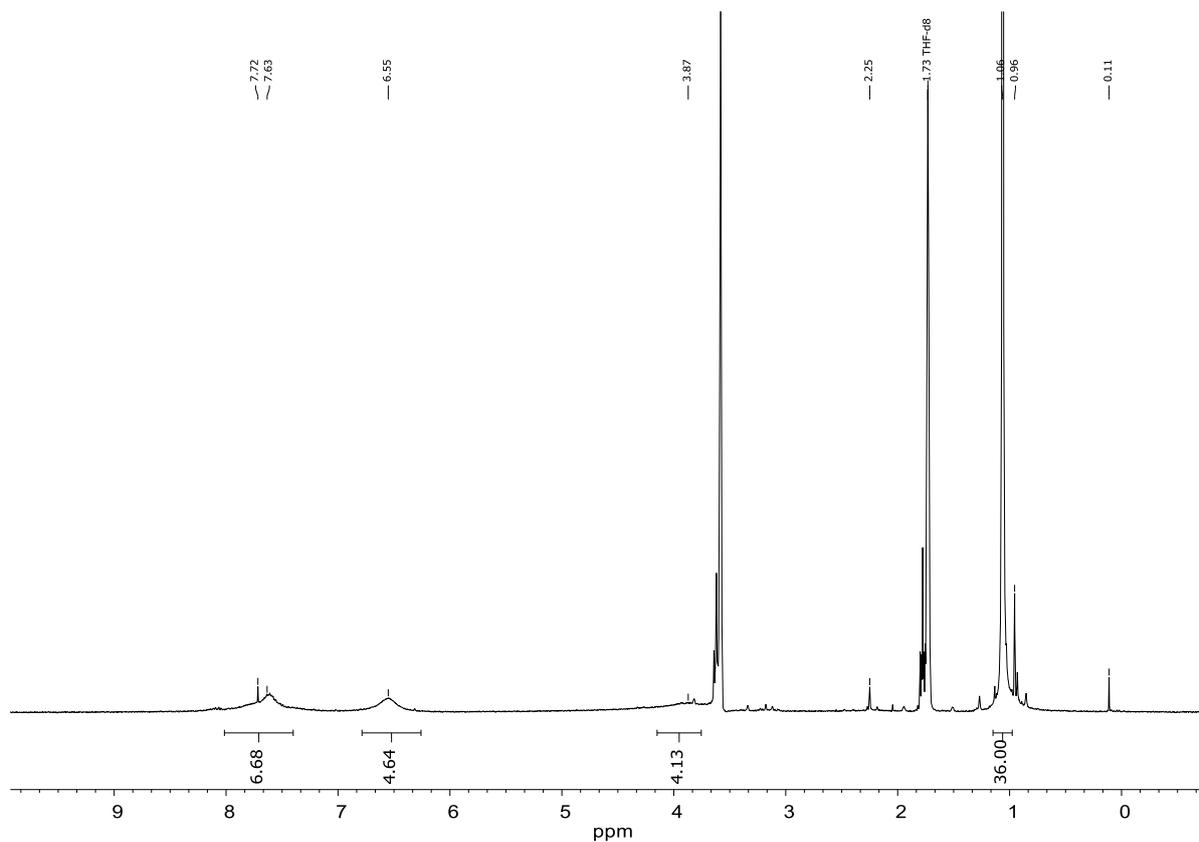


Abbildung 164: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **[18-RhCO]** in THF-*d*₈, 300 MHz.

10.6 IR-Spektren ausgewählter Verbindungen

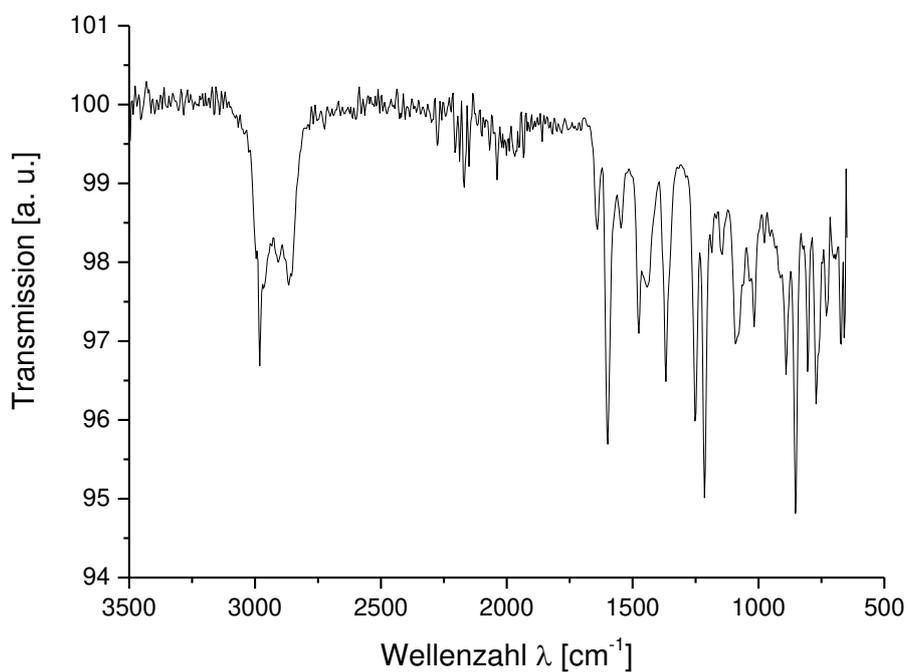


Abbildung 165: IR-Spektrum von Komplex **[4-ZnCl]** nach der Umsetzung mit Sauerstoff.

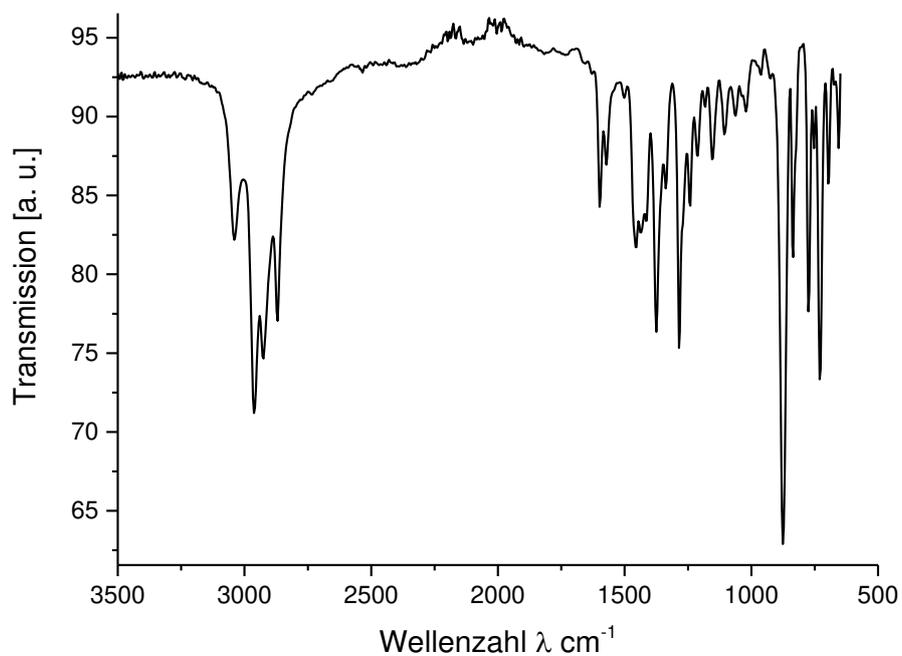


Abbildung 166: IR-Spektrum des Komplexes **[16-RhClO₂]**.

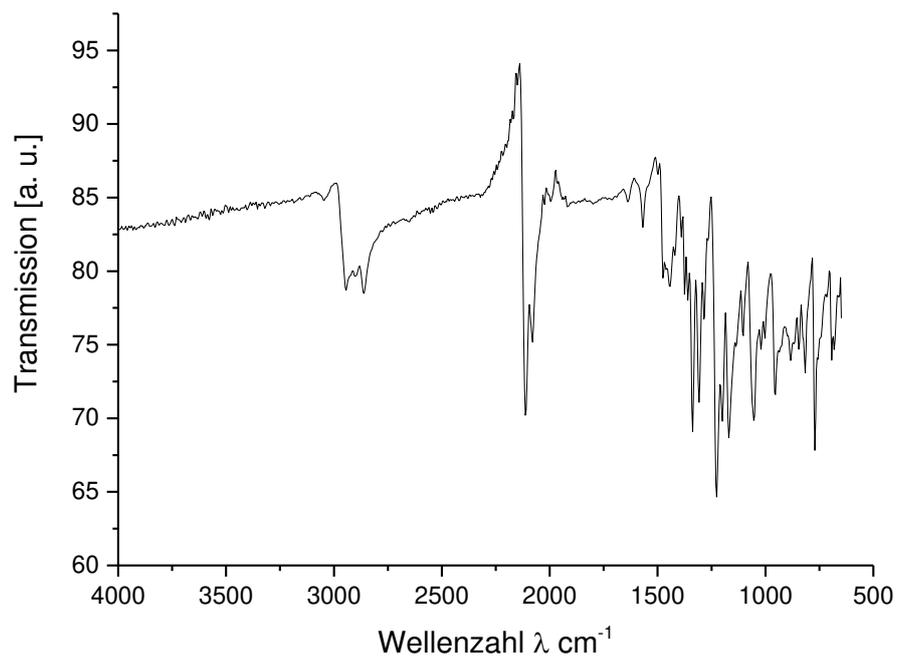


Abbildung 167: IR-Spektrum des Komplexes [18-RhN₂].

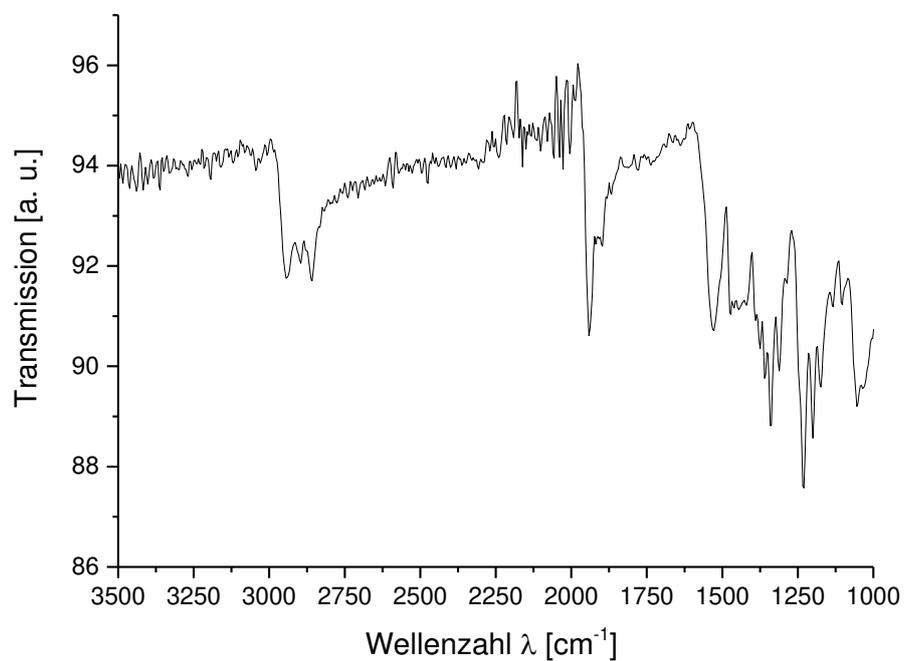


Abbildung 168: IR-Spektrum des Produktes nach der Umsetzung von [18-RhN₂] mit CO₂.

10.7 Cyclovoltammogramme

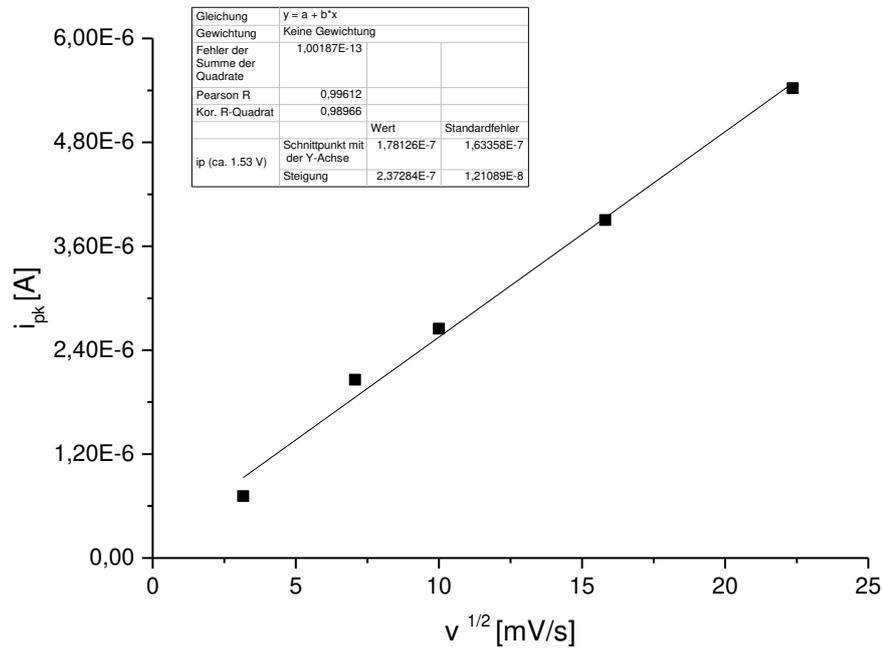


Abbildung 169: Exemplarische Auftragung von $i_{p,k}$ gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit der Reduktionswelle bei $E_{p,k} = 1.58$ V von Komplex **[16- μ -Cl(ZnCl)]**.

10.8 Gefahrstoffe

Tabelle 27: 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-Brombenzonnitril	H: 302+312, 319, 412 P: 273, 302+352, 305+351+338	
4-Bromo- <i>N,N</i> -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(dibenzylidenaceton)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	
Decamethylcobaltocen		

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	
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	H: 226, 312, 332, 319, 360D P: 201, 210, 302+352, 304+340, 305+351+338, 308+313	
Dimethylsulfoxid	Kein gefährlicher Stoff nach GHS	
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_2FePF_6	H: 315, 319, 335 P: 261, 305+351+338	
Ferroceniumtetrafluoroborat Cp_2FeBF_4	H: 314 P: 260, 280, 301+330+331, 303+361+353, 305+351+338+310	
<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-tert-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(trifluoromethyl)phenyl)borat $\text{Na}[\text{BAR}^{\text{F}_4}]$	H: 315, 319, 335 P: 302, 352	
Natriumsulfat	Kein gefährlicher Stoff nach GHS	

Neopentylamin	H: 318, 302, 332, 225, 314 P: 210, 260, 301+330+331, 303+361+353, 305+351+338, 310	  
<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	  
Kaliumcarbonat	H: 315+319+335 P: 302+352, 305+351+338	
Kaliumfluorid	H: 301+311+331 280; 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	   
<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	  
Tetra- kis(triphenylphospin) palladium(0) Pd(PPh ₃) ₄	H: 302 P: 264, 301+330+331, 312	
<i>para</i> -Toluolsulfonsäure	H: 290, 314, 335 P: 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338	 
Wasserstoff	H: 220, 280 P: 210, 377, 381, 403	 
X-Phos	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr.1272/2008	
Zinkchlorid	H: 302, 314, 410 P: 273, 280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310	  

Danksagung

Zuerst möchte Prof. Dr. Peter Burger für die Überlassung dieses Themas danken und für die Möglichkeit so eigenständig zu arbeiten. Außerdem möchte ich mich für die Durchführung der DFT Rechnungen bedanken.

Prof. Dr. Michael Steiger danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Gruppe danke ich für die tolle Arbeitsatmosphäre die immer kollegial war und die ich als hilfsbereit empfunden habe. Besonders Max und Carl ist zu danken, für die vielen Stunden, die ihr mit dem Messen meiner Einkristalle verbracht habt.

Außerdem 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 zu Sondermessungen, Isabelle Nevoigt für die Messungen meiner Einkristalle, Maria Riedner und ihren Mitarbeiterinnen für die massenspektrometrischen Untersuchungen meiner Proben und Uta Sazama 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 Inga danken, die mir auch als HiWi eine große Hilfe war und mich in dieser Zeit durch ihr Interesse für meine Arbeit motiviert hat.

Meiner Familie möchte ich danken, dass sie mich immer ermutigt und unterstützt hat.

Besonders möchte ich Sören danken, der mich die letzten Jahre immer unterstützt hat und der es sich zum Ziel gemacht hat mich jeden Tag zum Lachen zu bringen.

Eidesstattliche Erklärung

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,

Wiebke Dammann

