

**Mechanistische Einblicke in die Aktivierung bimetallischer
Präkatalysatoren für die Norbornenpolymerisation:
Multinukleare Übergangsmetallkomplexe der Gruppen 9 – 11
mit α -Diimin Pyrazolatliganden**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin
Anna Sachse
aus Lübeck

Göttingen 2009

D7

Referent: Prof. Dr. Franc Meyer

Korreferent: Prof. Dr. Dietmar Stalke

Tag der mündlichen Prüfung:

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt habe.

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Oktober 2005 bis Mai 2009 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Franc Meyer am Anorganisch-Chemischen Institut der Georg-August-Universität Göttingen.

Für meinen Vater Dieter Sachse (*18.02.1939, † 03.03.2007)

INHALTSVERZEICHNIS

A ALLGEMEINER TEIL	1
1 EINLEITUNG UND KENNTNISSTAND	1
1.1 <i>Katalysatoren auf Basis früher Übergangsmetalle</i>	1
1.1.1 Ziegler-Natta-Katalyse	1
1.1.2 Metallocen/Methylaluminoxan-Katalyse	2
1.2 <i>Katalysatoren auf Basis später Übergangsmetalle</i>	3
1.2.1 Versipol-Katalysatoren nach Brookhart	4
1.3 <i>Norbornenpolymerisation</i>	6
1.3.1 Allgemeines zur Norbornenpolymerisation	6
1.3.2 Kationische und radikalische Polymerisation	6
1.3.3 Ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP)	7
1.3.4 Vinylpolymerisation (Additionspolymerisation)	8
1.4 <i>Bimetallische Pyrazolatkomplexe</i>	12
2 ZIELSETZUNG	15
3 PYRAZOLGRUNDBAUSTEINE	18
3.1 <i>Synthesestrategie</i>	18
3.2 <i>Synthese und Diskussion der Pyrazolgrundbausteine 1-4</i>	18
3.3 <i>Synthese und Diskussion der Pyrazolgrundbausteine 5-8</i>	23
3.4 <i>Synthese und Diskussion des Pyrazolgrundbausteins 9</i>	26
4 LIGANDSYNTHESE	29
4.1 <i>Synthesestrategie</i>	29
4.2 <i>Darstellung der Liganden HL^{1-4}</i>	30
4.3 <i>Darstellung der Liganden H_3L^5 und HL^5</i>	32
5 ALLGEMEINE KOMPLEXSYNTHESE	34
6 PALLADIUMKOMPLEXE	35
7 NICKELKOMPLEXE	41
7.1 <i>Nickelkomplexe vom Typ $[L^x_2Ni]$</i>	41
7.2 <i>Nickelkomplexe vom Typ $[L^x_2Ni_2]$</i>	43
7.3 <i>Nickelkomplexe vom Typ $[L^xNi_2(NO_3)_3(CH_3CN)_2]$</i>	46
7.4 <i>Nickelkomplexe vom Typ $[L^x_2Ni_4Br_6(C_4H_8O)(H_2O)_3]$ und $[L^x_2Ni_4Br_6(H_2O)_4]$</i>	50
8 KOBALTKOMPLEXE	57

9 RHODIUM- UND IRIDIUMKOMPLEXE	71
10 KUPFERKOMPLEXE	80
11 KATALYSE	92
<i>11.1 Vinylpolymerisation von Norbornen</i>	<i>92</i>
11.1.1 Eigenschaften und Verwendung von Polynorbornen und substituierten Polynorbornenen	92
11.1.2 MAO als Cokatalysator	94
11.1.3 Einfluss der Reaktionsparameter auf die Norbornenpolymerisation	96
11.1.4 Einfluss des Metallions und des Ligandgerüsts auf die Aktivität	100
11.1.5 Untersuchungen des Reaktionsverlaufs	102
11.1.6 Polymeranalytik	105
<i>11.2 Mechanistische Untersuchungen</i>	<i>112</i>
11.2.1 Die aktive Spezies	112
11.2.2 Aktivierung der Präkatalysatoren	113
11.2.3 Untersuchungen zur Reaktivität	123
12 ZUSAMMENFASSUNG	131
13 PERSPEKTIVEN	138
B EXPERIMENTELLER TEIL	141
1 ALLGEMEINES	141
2 ANALYTIK	143
3 DURCHFÜHRUNG DER EXPERIMENTE	147
<i>3.1 Synthese der Pyrazolgrundbausteine</i>	<i>147</i>
3.1.1 Synthese von 3,5-Diacetyl-1 <i>H</i> -pyrazole (1)	147
3.1.2 Synthese von 4-Iodo-1 <i>H</i> -pyrazole-3,5-dicarbonsäuredimethylester (2)	148
3.1.3 Synthese von 4-Iodo-1(tetrahydropyran-2-yl)-pyrazole-3,5-dicarbonsäuredimethylester (3)	149
3.1.4 Synthese von 3,5-Bis(iodmethyl)-1(tetrahydropyran-2yl)-pyrazol (4)	150
3.1.5 Synthese von 4-Phenyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -pyrazol-3,5-dicarbonsäuredimethylester (5)	152
3.1.6 Synthese von 4-Phenyl-1 <i>H</i> -pyrazole-3,5-dicarbonsäuredimethylester (6)	153
3.1.7 Synthese von 3,5-Bis(hydroxymethyl)-4-phenyl-1 <i>H</i> -pyrazol (7)	154
3.1.8 Synthese von 4-Phenyl-1 <i>H</i> -pyrazole-3,5-dicarbaldehyde (8)	155
3.1.9 Synthese von 3,5-Dibenzoyl-4-phenyl-1 <i>H</i> -pyrazole (9)	156

<i>3.2 Synthese der Liganden</i>	157
3.2.1 Synthese von HL ¹	157
3.2.2 Synthese von HL ²	158
3.2.3 Synthese von HL ³	160
3.2.4 Synthese von HL ⁴	161
3.2.5 Synthese von H₃L ⁵	162
3.2.6 Synthese von HL ⁵	164
<i>3.3 Synthese der Palladiumkomplexe</i>	165
3.3.1 Synthese von [L ² Pd ₂ Cl ₃]	165
3.3.2 Synthese von [L ³ Pd ₂ Cl ₃]	166
3.3.3 Synthese von [L ⁴ Pd ₂ Cl ₃]	167
3.3.4 Synthese von [L ¹ Pd ₂ (C ₄ H ₇) ₂] Cl	169
3.3.5 Synthese von [L ³ Pd ₂ (C ₃ H ₅) ₂] Cl	170
3.3.6 Synthese von [(L ¹ Pd ₂) ₂ (μ - CH ₂)(μ - Cl) ₂ (Me) ₂]	171
<i>3.4 Synthese der Nickelkomplexe</i>	173
3.4.1 Synthese von [L ¹ ₂ Ni]	173
3.4.2 Synthese von [L ⁴ ₂ Ni]	174
3.4.3 Synthese von [L ³ ₂ Ni ₂ (EtOH) ₂ (H ₂ O) ₂](Br) ₂	176
3.4.4 Synthese von [L ¹ Ni ₂ (NO ₃) ₃ (CH ₃ CN) ₂]	177
3.4.5 Synthese von [L ³ Ni ₂ (NO ₃) ₃ (CH ₃ CN) ₂]	178
3.4.6 Synthese von [L ² ₂ Ni ₄ Br ₆ (H ₂ O) ₄]	179
3.4.7 Synthese von [L ⁴ ₂ Ni ₄ Br ₆ (H ₂ O) ₄]	180
<i>3.5 Synthese der Kobaltkomplexe</i>	181
3.5.1 Synthese von [L ¹ Co ₂ Cl ₃ (EtOH)(H ₂ O) ₂]	181
3.5.2 Synthese von [L ³ ₃ Co ₄ Cl ₅]	182
3.5.3 Synthese von [L ⁴ ₂ Co ₄ Cl ₆ (H ₂ O) ₅]	183
<i>3.6 Synthese der Rhodiumkomplexe</i>	185
3.6.1 Synthese von [L ¹ Rh (cod)]	185
3.6.2 Synthese von [L ¹ Rh (CO) ₂]	186
<i>3.7 Synthese der Iridiumkomplexe</i>	188
3.7.1 Synthese von [L ¹ Ir (cod)]	188
3.7.2 Synthese von [L ¹ Ir (CO) ₂]	190
3.7.3 Synthese von [L ¹ Ir (CO)(PPh ₃)]	191

<i>3.8 Synthese der Kupferkomplexe</i>	<i>193</i>
3.8.1 Synthese von $[\text{L}^1_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$	193
3.8.2 Synthese von $[\text{L}^3_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$	194
3.8.3 Synthese von $[\text{L}^4_2\text{Cu}_5(\text{OAc})_6(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-OH})]$	195
<i>3.9 Polymerisation von Norbornen</i>	<i>196</i>
C ANHANG	202
1 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	202
2 RÖNTGENOGRAPHISCHER ANHANG	204
3 LITERATURVERZEICHNIS	214
4 FORMELÜBERSICHT	229

A ALLGEMEINER TEIL

1 Einleitung und Kenntnisstand

Kunststoffe spielen heutzutage eine entscheidende Rolle sowohl im ökonomischen als auch im ökologischen Sinne. Durch universelle Materialeigenschaften sind sie vielseitig einsetzbar. So sind Polymere die wichtigsten Endprodukte der organisch-technischen Chemie und deren Bedeutung wird anhand ihrer Jahresproduktion 2007 von 260 Millionen Tonnen deutlich (Abbildung 1.1). Durchschnittlich stieg die Polymerproduktion in den letzten 50 Jahren um 9 % pro Jahr.^[1] Den größten Anteil der produzierten Polymere besitzen die Polyolefine. Allein Polyethylen und Polypropylen nehmen 47 % des Kunststoffbedarfs 2007 in Europa ein.^[1]

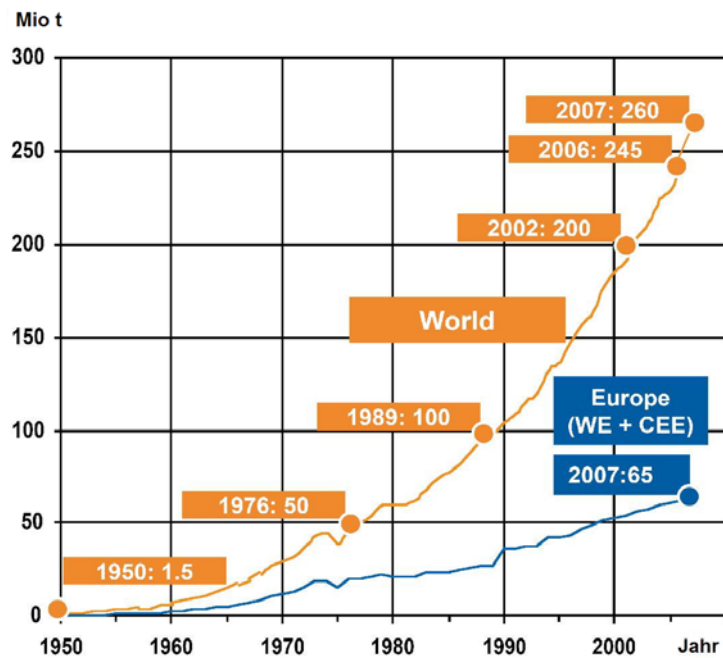


Abbildung 1.1: Weltweite Kunststoffproduktion.^[1]

1.1 Katalysatoren auf Basis früher Übergangsmetalle

1.1.1 Ziegler-Natta-Katalyse

1963 erhielten Karl Ziegler und Giulio Natta den Nobelpreis für ihre revolutionäre Entdeckung auf dem Gebiet der Polymerisation von Olefinen mit Mischkatalysatoren. Karl Ziegler versuchte, leichter handhabbare Reaktionsbedingungen für die Polymerisation von Ethylen zu

finden, die sonst großtechnisch bei Drücken von 300 MPa und Temperaturen von 150-350 °C durchgeführt wurden.^[2] Die besten Ergebnisse erzielte er mit einer Kombination aus Titan-tetrachlorid (TiCl₄) und Triethylaluminium (AlEt₃).^[3,4,5] Giulio Natta erkannte als Erster bei seinen Arbeiten mit Polypropylen, dass die makroskopischen Polymereigenschaften durch die Konfiguration der Seitenketten im Polymer bestimmt werden und prägte die Begriffe ataktisch, syndiotaktisch und isotaktisch.^[6,7,8] Im Laufe der Zeit wurden drei Generationen von so genannten Ziegler-Natta-Katalysatoren entwickelt, die hinsichtlich ihrer Isotaktizität und Aktivitäten stetig verbessert wurden (Tabelle 1.1.1.1).^[5,9,10,11,12]

Tabelle 1.1.1.1: Ziegler-Natta-Katalysatoren.

	Katalysatorsystem	Isotaktizität	Aktivität
1. Generation	TiCl ₄ /AlEt ₃	bis zu 27 %	4 kg _{PP} (g _{Ti}) ⁻¹
2. Generation	δ-TiCl ₃ /AlEt ₂ Cl/Lewis-Basen	bis zu 95 %	16 kg _{PP} (g _{Ti}) ⁻¹
3. Generation	MgCl ₂ /TiCl ₄ /AlEt ₃ /Diether	bis zu 99.5 %	600 kg _{PP} (g _{Ti}) ⁻¹

1.1.2 Metallocen/Methylaluminoxan-Katalyse

Um elementare Vorgänge, die an heterogenen Katalysatoren ablaufen besser verstehen zu können, untersuchten Natta et al. und Breslow et al. Katalysatorsysteme des Metallocen-Typs: Cp₂TiCl₂ mit Alkylaluminiumhalogeniden.^[13,14] Die Entdeckung von H. Sinn und W. Kaminsky, dass die Aktivität bei Metallocenkomplexen durch ein partielles Hydrolyseprodukt des Trimethylaluminiums, das Methylaluminoxan (MAO), auf das 10-100fache gesteigert werden kann, bewirkte ein steigendes akademisches und auch industrielles Interesse an Metallocen-Katalysatoren.^[15,16] Mit einem C₂-symmetrischen *ansa*-Zirconocen **I** und MAO als Cokatalysator gelang H. Brintzinger und W. Kaminsky 1985 die erste Polymerisation von rein isotaktischen Polypropylen in homogener Phase (Abbildung 1.1.2.1).^[17,18] 1988 wurde das erste syndiotaktische Polypropylen in homogener Phase von J. Ewen und A. Razoni mit einem C_s-symmetrischen *ansa*-Zirconocens **II** dargestellt (Abbildung 1.1.2.1).^[19] Heute ist es möglich, durch gezieltes Katalysatordesign Olefinbausteine mit höchster Präzision zu verknüpfen und so die gewünschten Materialeigenschaften der Polymere zu erhalten.

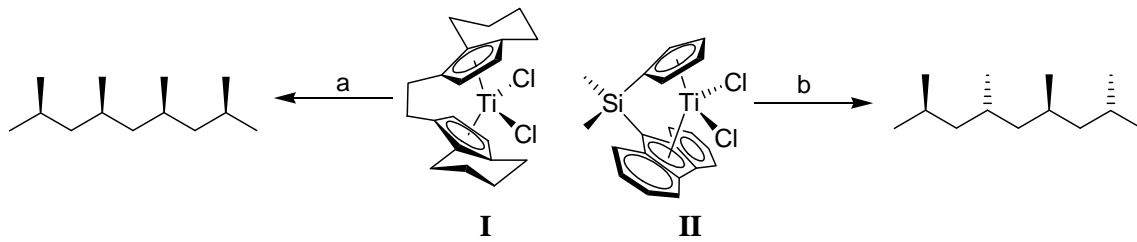


Abbildung 1.1.2.1: Metallocen-Katalysatoren **I** und **II** zur isospezifischen (a) und syndiospezifischen (b) Propylenpolymerisation.

1.2 Katalysatoren auf Basis später Übergangsmetalle

Durch die umfangreichen Untersuchungen der Aktivität und Selektivität von Metallocen-Katalysatoren in der Olefinpolymerisation konnten neue „Nicht-Metallocenkatalysatoren“ entwickelt werden, darunter die sogenannten „constrained geometry catalysts“ (CGC), welche u.a. Halbsandwich-Phenolatokomplexe des Typs **III** sind, Katalysatoren vom SHOP-Typ **IV** und Eisen- und Kobaltkomplexe mit Bis(imin)pyridinliganden **V** (Abbildung 1.2.1).^[20,21,22,23,24,25]

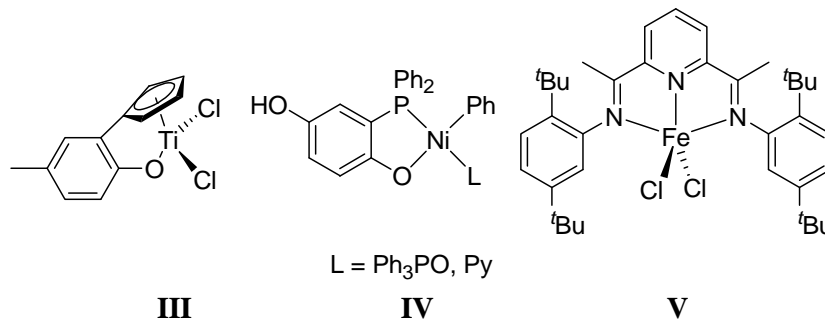


Abbildung 1.2.1: „Nicht-Metallocen-Katalysatoren“.

Hier sind vor allem die elektronenreichen Metallkomplexe der späten Übergangsmetalle zu nennen, die durch ihre geringere Lewis-Acidität deutlich unempfindlicher sind und funktionelle Gruppen mit freien Elektronenpaaren in katalytischen Reaktionen tolerieren.^[26] Allerdings zeigen sie eine ausgeprägte Tendenz zur β -H-Eliminierung. In Abbildung 1.2.2 ist ein Katalysemechanismus der Polymerisation von Ethylen dargestellt.

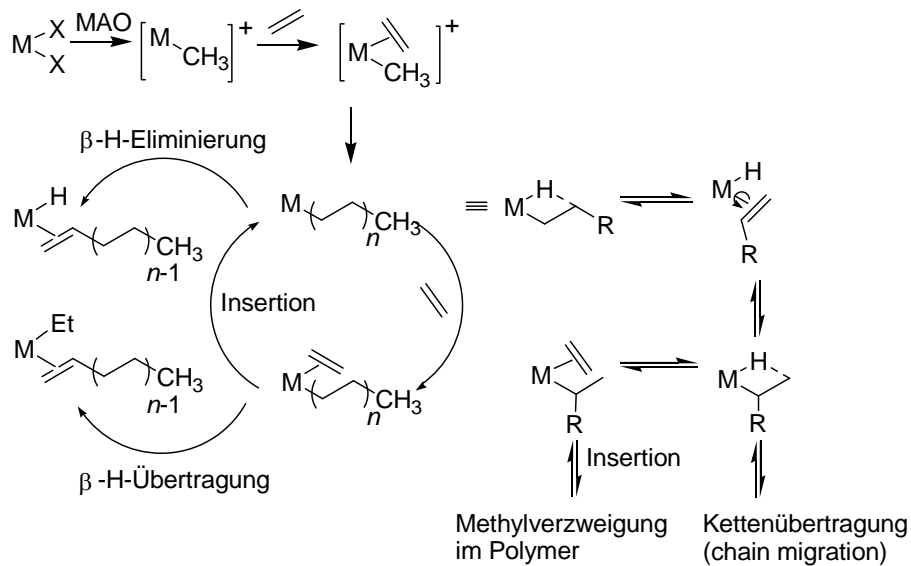


Abbildung 1.2.2: Mechanismus der Ethylenpolymerisation durch späte Übergangsmetallkomplexe.

1.2.1 Versipol-Katalysatoren nach Brookhart

1995 entwickelte M. Brookhart neue kationische Nickel(II)- und Palladium(II)- α -Diimin-Präkatalysatoren **VI**, die nach Aktivierung mit geeignetem Cokatalysator eine Vielzahl von α -Olefinen, cyclischen Olefinen und funktionalisierten Olefinen polymerisieren (Abbildung 1.2.1.1).^[27,28,29] Die Nickelpräkatalysatoren weisen in Ethylenpolymerisationen Aktivitäten von bis zu $10^5 \text{ kg}_{PP}(\text{g}_{Mh})^{-1}$ auf, die an die Werte der Metallocen-Katalysatoren heranreichen.^[30] Diese neue Katalysatorklasse wurde unter dem Namen Versipol-Katalysatoren patentiert und weckte erneut das Interesse an Katalysatoren für die Olefinpolymerisation.^[31,32,33,34,35,36,37,38,39,40]

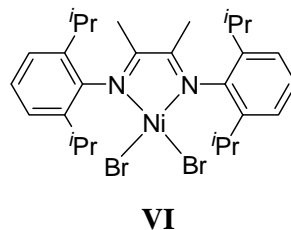


Abbildung 1.2.1.1: Beispiel eines Versipol-Katalysators **VI** nach Brookhart.

Durch das Einbringen von sterisch anspruchsvollen Substituenten am α -Diimingerüst, in der Regel in *ortho*-Position der N-Arylgruppen und am Rückgrat, ist es möglich, die β -H-

Eliminierung bzw. die Kettenübertragung zurückzudrängen und so das Kettenwachstum zu begünstigen, um hohe molare Massen zu erhalten.^[41,42] Die Polymere weisen im Gegensatz zu den mit Metallocen-Katalysatoren erhaltenen Produkten starke Alkylverzweigungen auf. M. Brookart schlug ein Mechanismus für die Kettenübertragung vor und prägte den Begriff "chain migration" bzw. "chain walking" (Kettenübertragung), der diesen Mechanismus der Insertionspolymerisation unter Isomerisierung der wachsenden Kette beschreibt (Abbildung 1.2.2).^[43,44]

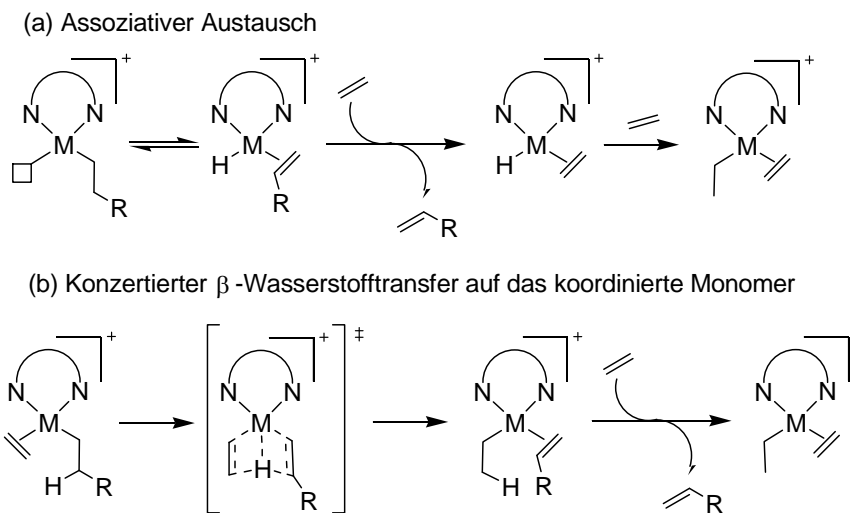


Abbildung 1.2.1.2: Mechanismus des Kettenabbruchs bei der Polymerisation von Ethylen.^[43]

Beim Kettenabbruch erfolgt zunächst eine β -H-Eliminierung unter Ausbildung eines Olefin-Hydridkomplexes und anschließend ein assoziativer Austausch des Olefins gegen ein neues Monomer (Abbildung 1.2.1.2a). Durch kombinierte quantenmechanische- und molekularmechanistische Berechnungen für die Ethylenpolymerisation mit Nickel(II)- α -Diimin-Katalysatoren konnte gezeigt werden, dass der Kettentransfer in einem konzertierten Prozess, in dem der β -ständige Wasserstoff direkt auf das koordinierte Monomer übertragen wird (Abbildung 1.2.1.2b), abläuft.^[45,46] Trotz großartiger Erfolge im Bereich der Polymerisationskatalyse ist die Entwicklung von Übergangsmetallkomplexen als Katalysatoren noch nicht ausgereift. Der Wunsch, die Produktpalette auf neue Arten von Monomerkombinationen auszudehnen, verlangt es, weitere Katalysatorsysteme in Betracht zu ziehen. Auch die Problemlösung bei der Verwendung von funktionalisierten Olefinen, insbesondere Olefine mit polaren Gruppen, ist Teil der heutigen Forschung.

1.3 Norbornenpolymerisation

1.3.1 Allgemeines zur Norbornenpolymerisation

Norbornen und dessen Derivate können durch Übergangsmetalle auf vier verschiedene Weisen polymerisiert werden (Abbildung 1.3.1.1): Kationische oder radikalische Polymerisation, Ringöffnende Metathese-Polymerisation, Vinylpolymerisation bzw. Additionspolymerisation und Copolymerisation, wobei die Copolymerisation als eigenständig angesehen werden kann und hier nicht weiter besprochen wird.^[47,48]

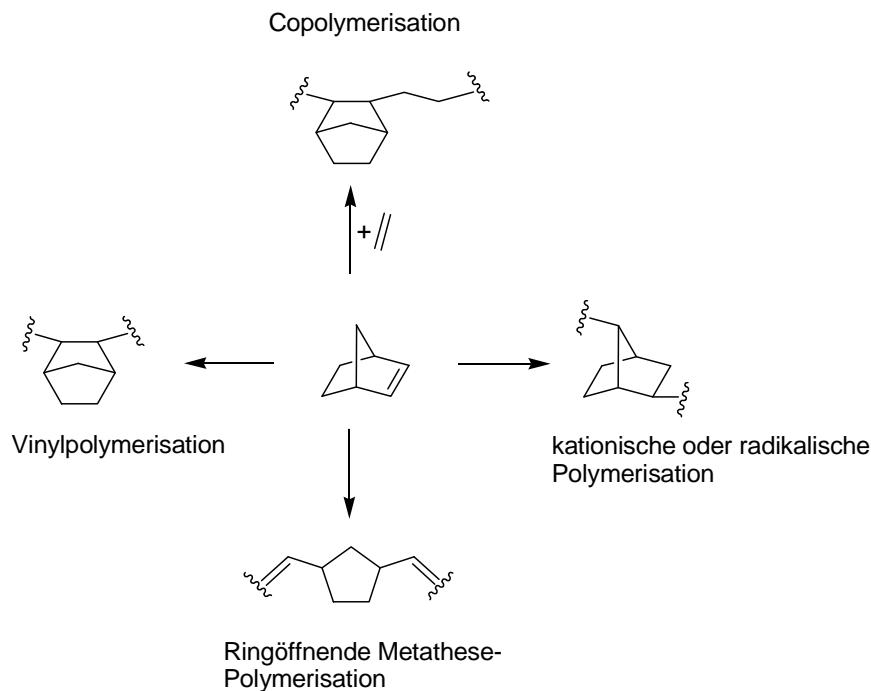


Abbildung 1.3.1.1: Schematische Darstellung der Polymerisationsarten von Norbornen.

Durch die unterschiedlichen Polymerisationsmechanismen kommt es zu strukturellen Unterschieden im Aufbau der Polymere, so dass die physikalischen und chemischen Eigenschaften der einzelnen Produkte sich voneinander unterscheiden. Im Folgenden sollen die einzelnen Polymerisationsrouten genauer betrachtet werden.

1.3.2 Kationische und radikalische Polymerisation

Über die kationische und radikalische Polymerisation von Norbornen wurde erst sehr wenig berichtet.^[49,50] 1967 fanden J. Kennedy und H. Makowski als Erste eine 2,7-Verknüpfung der

Monomereinheiten, wobei die bicyclische Struktur erhalten blieb.^[50] Die kationischen Polymerisationen wurden bei Temperaturen von -135 °C bis -30 °C mit Ethylaluminiumdichlorid (AlCl₂Et) als Katalysator durchgeführt. Die erhaltenen Polymere besaßen geringe Molekulargewichte und zeigten sowohl 2,3- als auch 2,7-Verknüpfungen. Der vorgeschlagene kationische Mechanismus ist in Abbildung 1.3.2.1 dargestellt.

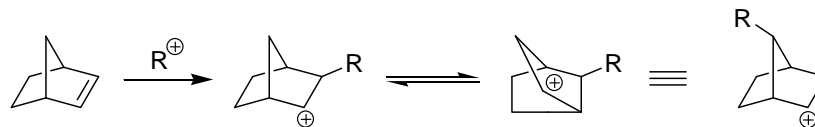


Abbildung 1.3.2.1: Reaktionsmechanismus der kationischen Polymerisation von Norbornen.

Die radikalische Polymerisation wurde erfolgreich mit diversen Radikalinitiatoren wie Azoisobutyronitril (AIBN), *tert*-Butylperpivalat (*t*BPP), *tert*-Butylperacetat (*t*BPA) und Di-*sec*-butylperoxydicarbonat (D^{*sec*}BPDC) durchgeführt. Dabei sind Temperaturen von 50-130 °C erforderlich, bei denen die Halbwertszeit der Radikale kurz ist. Dies lässt vermuten, dass die Polymerisation maßgeblich von der Initialisierung und der Propagation abhängig ist.

1.3.3 Ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP)

Die Ringöffnende Metathese-Polymerisation von Norbornen wurde erstmals in den 1950iger Jahren durch A. Andersen und N. Merckling beschrieben und ist seitdem Bestandteil intensiver Forschungen.^[51] Aus diesem Grund ist diese Polymerisationsroute die am besten verstandene. Das Polymerprodukt besitzt keine bicyclische Struktur mehr, enthält aber Doppelbindungen, die vor allem bei den Anwendungsmöglichkeiten von großer Bedeutung sind. Industriell wird Polynorbornen im sogenannten Norsorex-Prozess heterogenkatalytisch hergestellt. Als Katalysator hat sich eine Kombination von RuCl₃/HCl durchgesetzt, aber auch Metallhalogenide, -oxide und -oxochloride von weiteren Übergangsmetallen (wie Mo, W, Re) in Kombination mit Alkylierungsmitteln (SnR₄, AlClEt₂) und Promotoren (EtOH, O₂) werden eingesetzt.^[52] Um unter anderem die Stereochemie besser kontrollieren zu können, liegt das Interesse der Forschung heutzutage in der homogenen Norbornenpolymerisation mit definierten Einkomponentensystemen. Als Katalysatoren wird eine Reihe von

Übergangsmetallen (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Re, Ru, Os), die die unterschiedlichsten Liganden tragen (u.a. Carbene, Metallocene), verwendet.

1.3.4 Vinylpolymerisation (Additionspolymerisation)

Seit 1960 ist die vinylische Polymerisation von Norbornen bekannt. Die Katalysatoren, die diese Polymerisationsroute unterstützen, können in drei Gruppen eingeteilt werden: Katalysatoren mit frühen Übergangsmetallen, zentralen Übergangsmetallen und späten Übergangsmetallen. Um die Aktivitäten der drei Gruppen besser vergleichen zu können, sind in Abbildung 1.3.4.1 die Aktivitätsspannen der aktiven Metallzentren dargestellt. Vor allem die späten Übergangsmetalle wie Nickel und Palladium als Zentralatom zeigen besonders hohe Aktivitäten in der Norbornenpolymerisation.

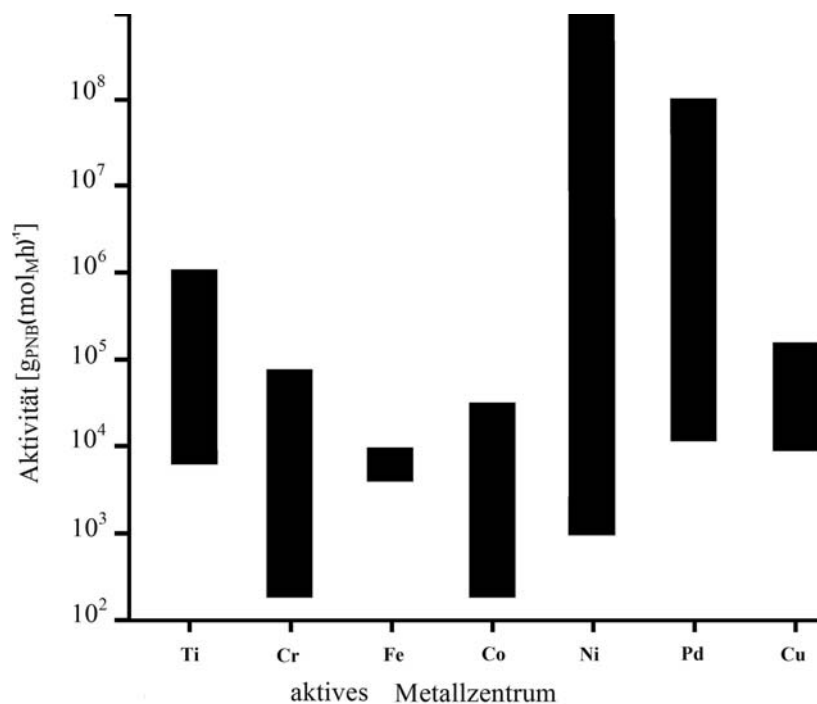


Abbildung 1.3.4.1: Aktivitätsspannen der aktiven Metallzentren.^[53]

Bei den Katalysatoren der frühen Übergangsmetalle sind Komplexe von Titan, Hafnium, Vanadium, aber vor allem von Zirkonium bekannt. Das erste Vinylpolymer von Norbornen wurde 1963 mittels eines $\text{TiCl}_4/\text{Al}^i\text{Bu}_3$ Katalysators hergestellt. Seitdem wurden Metallocen-, β -Diketon- und Bis(pyrrolidimin)komplexe **X** von Titan erfolgreich in der Norbornenpolymerisation eingesetzt. Besonders erwähnenswert sind die Metallocenkomplexe

des Zirkoniums wie z. B. $[\{\text{Et}(\text{indenyl})_2\}\text{ZrCl}_2]$, $[\{(\text{fluorenyl})\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})\}\text{ZrCl}_2]$ **XI** und $[\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{indenyl})_2\}\text{ZrCl}_2]$ (Abbildung 1.3.4.2). Die Bedeutung dieser Katalysatorklasse spiegelt sich in der Anzahl der veröffentlichten Patente wieder.^[54,55,56,57,58,59,60,61,62]

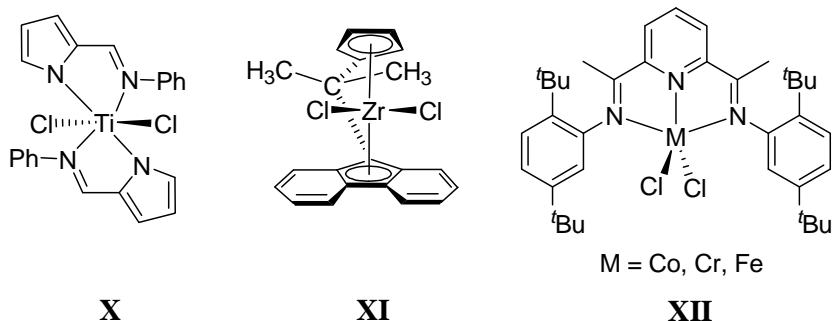


Abbildung 1.3.4.2: In der Vinylpolymerisation von Norbornen eingesetzte Komplexe der frühen und zentralen Übergangsmetalle **X-XII**.

Die Vinylpolymerisation mit zentralen Übergangsmetallkomplexen wie Co, Cr und Fe rückte erst vor kurzer Zeit in das Interesse der Forschung.^[63] 1995 wurde die erste Norbornenpolymerisation mit Cobaltneodecanoat von B. Goodall berichtet.^[64] Erst zwei Jahre später wurde ein Chrom(II)katalysator vom Typ $[\text{CpCrMeCl}]$ von U. Peukert und W. Heitz erfolgreich eingesetzt.^[65,66] In den letzten Jahren wurden einige Cobalt- und Chromsysteme basierend auf Terpyridin- oder Bis(imino)pyridinliganden **XII** entwickelt, die großes Potential aufweisen (Abbildung 1.3.4.2).^[67,68,69,70]

Die späten Übergangsmetalle wie Nickel und Palladium zeichnen sich durch ihre oft hohen Aktivitäten von mehr als $10^7 \text{ g}_{\text{PNB}}(\text{mol}_M\text{h})^{-1}$ in der Norbornenpolymerisation aus. Deshalb besteht heutzutage großes Interesse an diesem Forschungsgebiet.^[71,72,73,74] Nickelkomplexe werden seit Anfang der 1990er Jahre als Katalysatoren für die Vinylpolymerisation von Norbornen erforscht.^[75,76,77] Die ersten veröffentlichten Nickelkatalysatoren **XIII–XV** besaßen eine relativ einfache Struktur, wobei Nickel in den Oxidationsstufen 0 und +2 vorlag (Abbildung 1.3.4.3). Die Arbeitsgruppen von B. Novak und M. Grosmann veröffentlichten detaillierte Polymerisationsstudien dieser Katalysatoren.^[78,79]

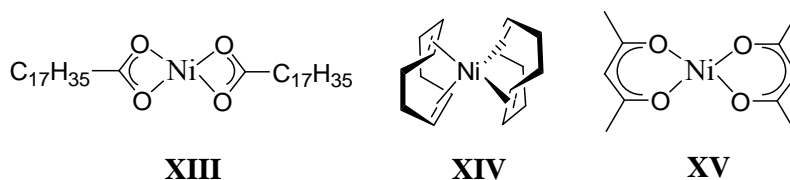


Abbildung 1.3.4.3: Die ersten eingesetzten Nickelkomplexe in der Norbornenpolymerisation **XIII-XV**.

Seit 2000 werden vermehrt Liganden eingesetzt, die den Klassen der Schiffbasen, tridentaten *N,N,N*-Bis(imino)pyridylen, bidentaten *N,N*-Anilidoimininen, *N,O*- β -Ketoiminaten, *N,O*-Salicylaldiminatonen, *O,O*- β -Diketonen, *P,P*-Bis(phosphino)alkanen und multidentaten Kohlenstoffliganden angehören.^[80,81] Vor allem über *N,N*- und *N,O*-Chelatliganden und deren Komplexe, u.a. **XVI** und **XVII**, wurde in den letzten Jahren vermehrt berichtet (Abbildung 1.3.4.4).^[82,83,84,85,86]

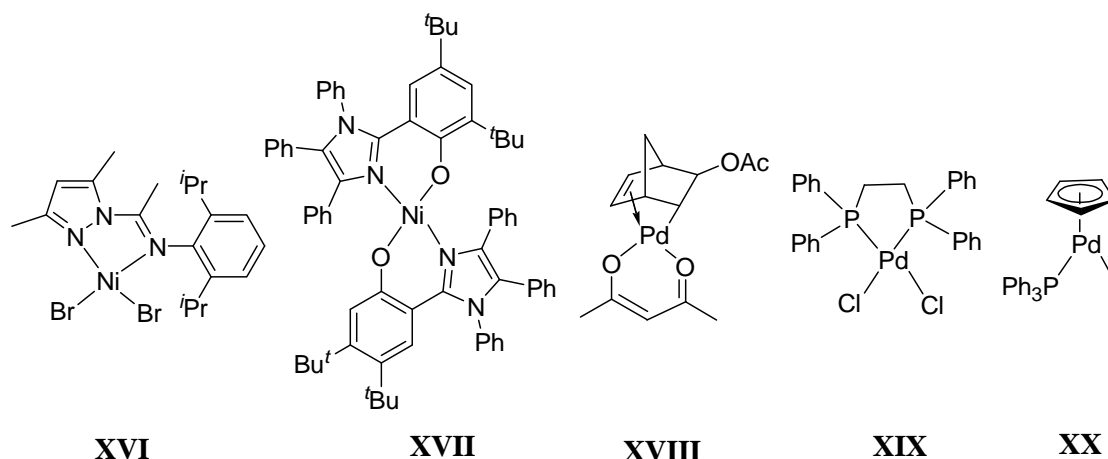


Abbildung 1.3.4.4: Ausgewählte Nickel- und Palladiumkomplexe in der Norbornenpolymerisation **XVI-XX**.

Als erste Palladiumverbindung für die Vinylpolymerisation von Norbornen wurde 1966 PdCl_2 eingesetzt, welches Reaktionszeiten von 20 Stunden (70 % Ausbeute) benötigt.^[87] In den folgenden Jahren wurden weitere Palladiumchlorokomplexe wie $[\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2]$ und $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ hinsichtlich ihrer Polymerisationseigenschaften untersucht, doch die Reaktionsgeschwindigkeit ließ sich nicht verbessern.^[88] Erst in den 1980iger Jahren gelang es Sen et al. mit $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ innerhalb von fünf Minuten eine Polymerausbeute von ca. 90 % zu erhalten.^[89] Dieses Katalysatorsystem, welches sogar ohne Cokatalysatorzugabe sehr aktiv war, wurde hinsichtlich des Einflusses der Nitrilliganden als auch des Gegenions

intensiv untersucht. Mitte der 1990iger Jahre wurden von A. Safir und B. Nodak σ,π -bicyclische Palladium(II)systeme **XVIII** eingeführt und von B. Heitz und J. Wendorff detaillierter untersucht.^[90,91,92] Seitdem wurde eine Vielzahl von Palladiumkomplexen mit unterschiedlichen Liganden wie Carbenen, Cyclopentadienylen und Chelaten publiziert. Aber auch bimetallische Komplexe von Nickel und Palladium werden in der Polymerisation eingesetzt.^[93,94,95,96,97,98,99,100] Interessant ist hierbei der Vergleich mit den entsprechenden mononuklearen Analoga. Abbildung 1.3.4.5 zeigt kürzlich veröffentlichte bimetallische Nickel- und Palladiumkomplexe und ihre mononuklearen Analoga, die in der Norbornenpolymerisation eingesetzt werden. C. Janiak et al. veröffentlichten 2003 und 2007 detaillierte Studien zu bimetallischen Schiffbasenkomplexen **XXI**, welche mit einem Nickelsalenkomplex **XXII** als mononukleare Variante verglichen wurden.^[101,102] Es zeigte sich, dass die bimetallischen Komplexe höhere Aktivitäten aufweisen.^[103] 2003 publizierten Y. Hu et. al. bimetallische Diiminokomplexe von Nickel und Palladium (**XXIII**), welche die erste bimetallische Variante von Brookharts Versipol-Katalysatoren **XXIV** darstellten.^[104] Die Palladiumkomplexe weisen eine höhere Aktivität ($10^6 \text{ g}_{\text{PNB}}(\text{mol}_{\text{Mh}})^{-1}$) im Gegensatz zu den Nickelkomplexen ($10^5 \text{ g}_{\text{PNB}}(\text{mol}_{\text{Mh}})^{-1}$) auf. Auch Y.-S. Li et al. synthetisierten 2006 eine Reihe von salicylaldiminbasierten Nickel- und Palladiumkomplexen **XXV** und setzten sie erfolgreich in der Norbornenpolymerisation ein.^[105] Die Aktivitäten der Komplexe lagen über $10^7 \text{ g}_{\text{PNB}}(\text{mol}_{\text{Mh}})^{-1}$ und sind deutlich höher als die des mononuklearen Komplexes **XXVI** ($10^5 \text{ g}_{\text{PNB}}(\text{mol}_{\text{Mh}})^{-1}$).

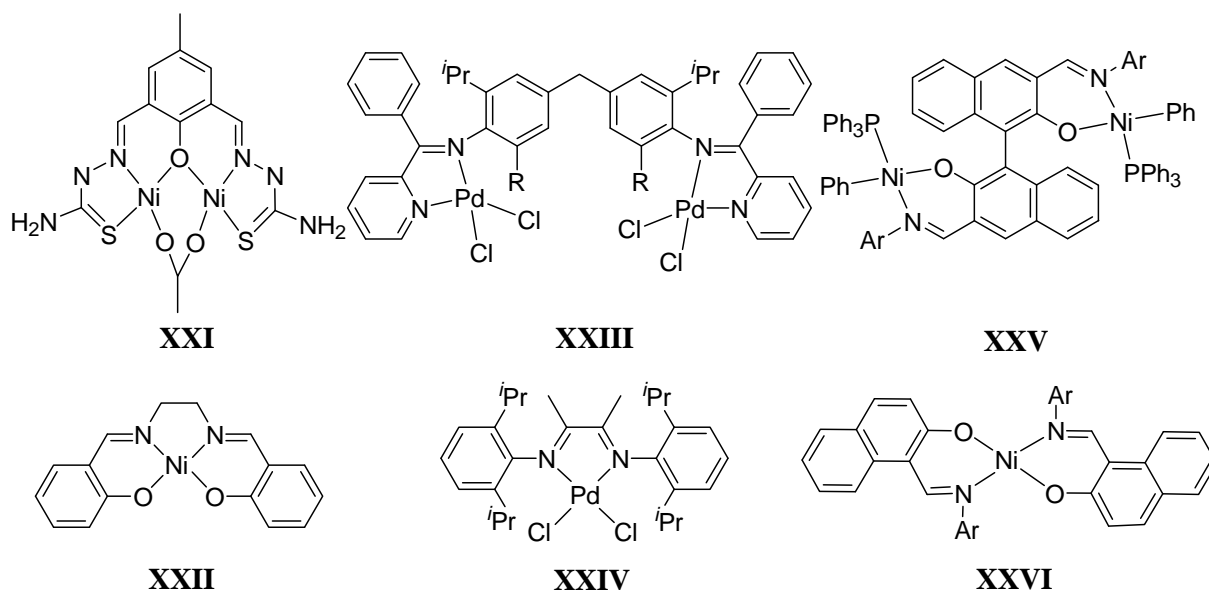


Abbildung 1.3.4.5: Ausgewählte bimetallische Komplexe **XXI**, **XXIII**, **XXV** und ihre mononuklearen Analoga **XXII**, **XXIV**, **XXVI** in der Norbornenpolymerisation.

Oft ist jedoch ein Vergleich mit der mononuklearen Variante nicht möglich. Auch sind die mechanistischen Details im Katalysezyklus und die Frage, wie die zwei Metallzentren kooperativ wirken, noch nicht geklärt und Bestandteil der aktuellen Forschung.^[106,107]

1.4 Bimetallische Pyrazolatkomplexe

Um bimetallische Komplexe aufzubauen, werden Verbindungen benötigt, die die Fähigkeit besitzen, zwei Metallzentren zu koordinieren. Die Klassifizierung solcher Verbindungen wird meist durch den verwendeten Brückenliganden vorgenommen. Als sehr erfolgreich erwies sich der aromatische Stickstoffheterozyklus Pyrazol.^[108,109,110,111] In seiner deprotonierten Form (als Pyrazolat) vermag dieser durch seinen anionischen Charakter und seine guten Donoreigenschaften zwei Metallionen verbrückend zu binden. Donoren an den Seitenarmen in den 3,5-Positionen des Pyrazolatgerüsts sind in der Lage durch den Chelateffekt eine zusätzliche Stabilität des bimetallichen Komplexes hervorzurufen (Abbildung 1.4.1).

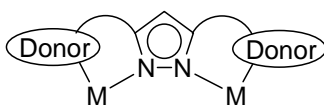


Abbildung 1.4.1: Schema eines bimetallichen Pyrazolatkomplexes.

Das Anbringen der Seitenarme verhindert nicht nur die Bildung von höheren Aggregaten, sondern ermöglicht es, die Eigenschaften des Grundgerüsts gezielt variieren zu können. So ist es möglich, Einfluss auf sterische und elektronische Eigenschaften der Metallzentren zu nehmen sowie auch den Metall-Metall Abstand zwischen 2.4 und 4.6 Å einzustellen.^[112,113,114] Seitenarme mit verschiedenen Kettenlängen sowie unterschiedlicher Anzahl und Art der Donoratome (Stickstoff-, Phosphor- oder Sauerstoffatome) werden zu diesem Zweck eingeführt (Abbildung 1.4.2).^[115,116,117,118,119,120,121]

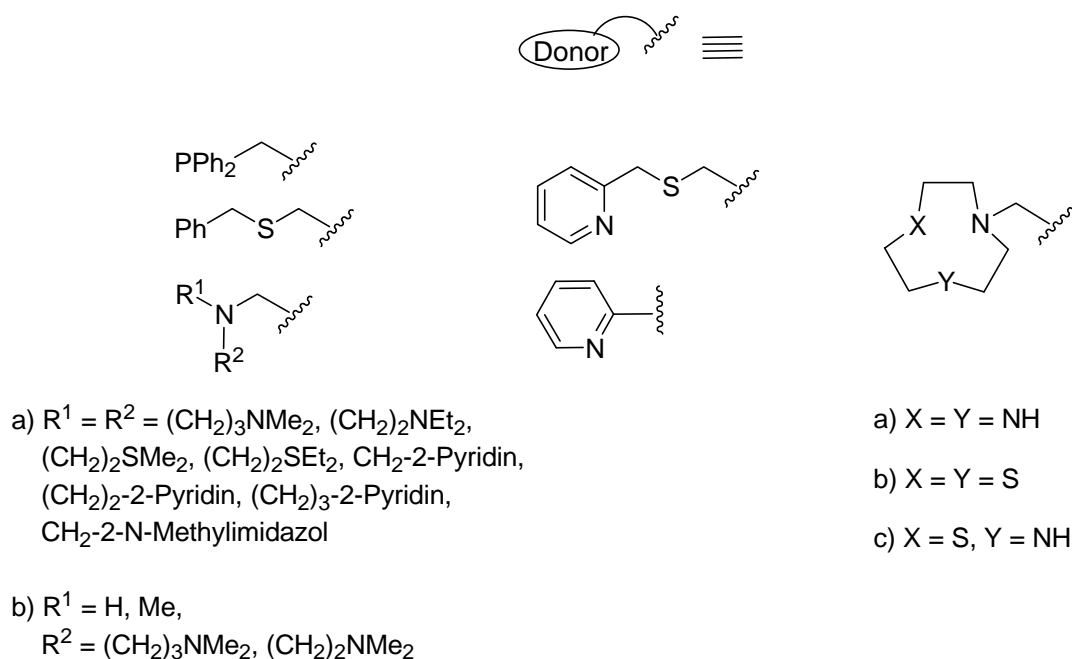


Abbildung 1.4.2: Ausgewählte Seitenarme von bimetallicen Pyrazolatliganden.

Da diese Veränderungen für das kooperative Zusammenwirken der beiden Metallzentren bzw. des aktiven Zentrums maßgeblich verantwortlich sind, wird ebenfalls die katalytische Aktivität des Komplexes beeinflusst. Somit können Struktur-Aktivitäts-Zusammenhänge effektiv beobachtet und untersucht werden.

Auf dem Gebiet der bioinspirierten Katalyse eignen sich die in Abbildung 1.4.3 gezeigten Komplexe **XXVII** und **XXVIII** z.B. als Modellsysteme für das Enzym Catechol-Oxidase, welches u.a. die Oxidation von *ortho*-Diphenolen zu den korrespondierenden Chinonen katalysiert.^[122,123] Untersuchungen bezüglich des Struktur-Aktivitäts-Zusammenhangs zeigten, dass deren Reaktivität u.a. mit dem Cu...Cu Abstand korreliert: je kleiner der Metall-Metall Abstand, desto größer ist die Reaktivität.^[124,125] Ähnliche Untersuchungen wurden mit

weiteren Modellkomplexen basierend auf Pyrazolatliganden
vorgenommen.^[126,127,128,129,130,131]

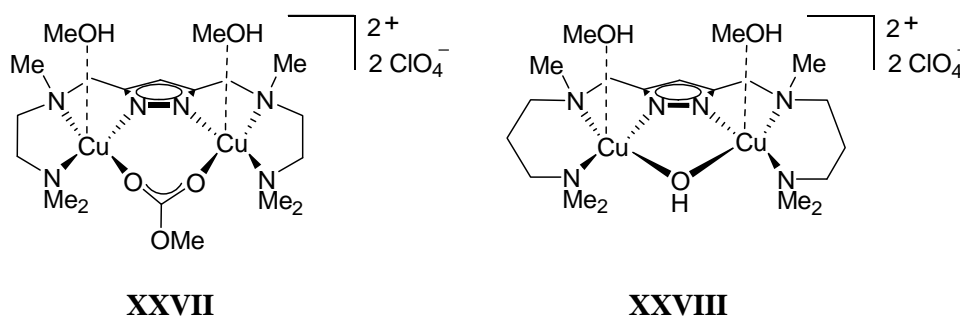


Abbildung 1.4.3: Bimetallische Kupfer(II)pyrazolatkomplexe.

Das Zusammenwirken zweier Metallzentren auf molekularer Ebene ist ebenso interessant für das Gebiet der Übergangsmetallkatalyse. B. Bosnich und auch M. Akita publizierten bimetalliche Pyrazolatkomplexe mit PNNP- (3,5-Bis((diphenylphosphino)methyl)pyrazolat) **XXIX** und PNNN- (3-Diphenylphosphinomethyl-5-pyridylpyrazolat) Liganden **XXX** (Abbildung 1.4.4), die erfolgreich als Katalysatoren eingesetzt worden sind.^[132,133,134,135,136]

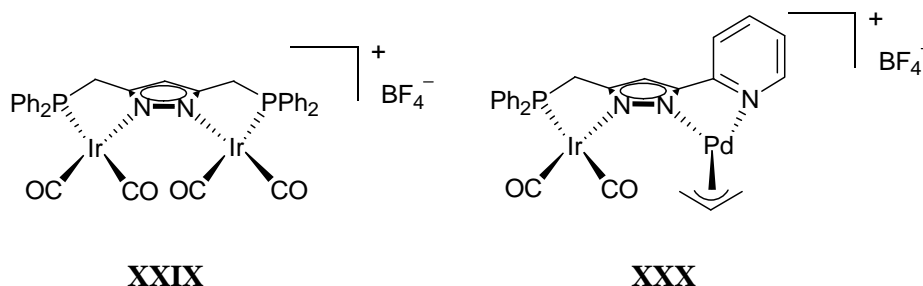


Abbildung 1.4.4: Beispiel von bimetallichen Pyrazolatkomplexen in der Katalyse.

M. Akita konnte zeigen, dass diese Komplexe sich in katalytischen Reaktionen wie Hydroformylierung, Hydrogenierungen und Allylierungen als reaktiv erweisen. Es wurde sogar ein Katalysezyklus für die Allylierung von Anilin mit einem Allylalkohol vorgeschlagen.^[137]

2 Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von neuartigen Übergangsmetallkomplexen der Gruppen 9 bis 11, basierend auf pyrazolatverbrückten α -Diiminliganden, zur Anwendung in der homogenkatalytischen Polymerisation von Norbornen speziell und von α -Olefinen im Allgemeinen.

Seit der Veröffentlichung von Brookharts Versipol-Katalysatoren **A**, die die homogene Polymerisation von α -Olefinen katalysieren, sind sie für den Einsatz als Präkatalysatoren in der homogenen Katalyse Bestandteil intensiver Forschungen.

Aufgrund dieser Erkenntnisse wurden neuartige dinukleare Komplexe des α -Diimintyps **B**, welche als bimetallische Analoga des klassischen α -Diimintyps **A** angesehen werden können, synthetisiert (Abbildung 2.1).

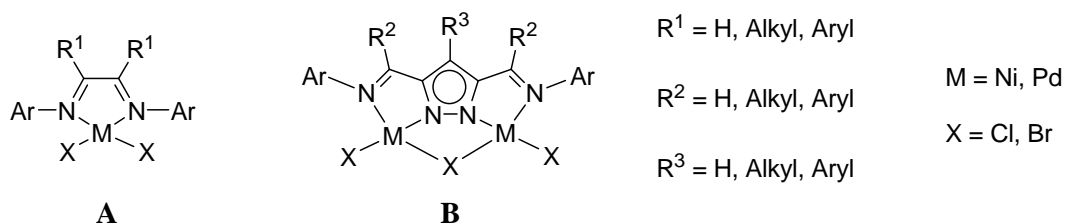


Abbildung 2.1: α -Diiminkomplex nach Brookhart **A** und bimetallische Variante **B**.

Die neuen Liganden basieren auf einer Pyrazoleinheit, die durch die Substitution an den Positionen 3 und 5 mit Iminseitenarmen verbrückend wirkt und so zwei Bindungstaschen für Metallionen bereitstellen kann. In früheren Arbeiten konnten bereits solche Liganden und deren bimetallische Nickel(II)- und Palladium(II)komplexe synthetisiert und erfolgreich in der Polymerisation von Ethylen eingesetzt werden.^[138]

Die vorliegende Arbeit verfolgt mehrere Ziele. Zunächst soll durch das Anbringen von verschiedenen Substituenten an die Pyrazoleinheit in 3-, 4- und 5-Position eine große und leicht zugängliche Auswahl von Pyrazolbausteinen erhalten werden, welche sich in ihren sterischen und elektronischen Eigenschaften unterscheiden. Die Pyrazolbausteine **C** und **D** sollen anschließend zu den entsprechenden Liganden \mathbf{HL}^X umgesetzt werden (Abbildung 2.2). Durch die hauptsächlich am Rückgrat erfolgte Variation der Substituenten R^2 und R^3 erhalten die verschiedenen \mathbf{HL}^X unterschiedliche Bindungseigenschaften als Chelatliganden.

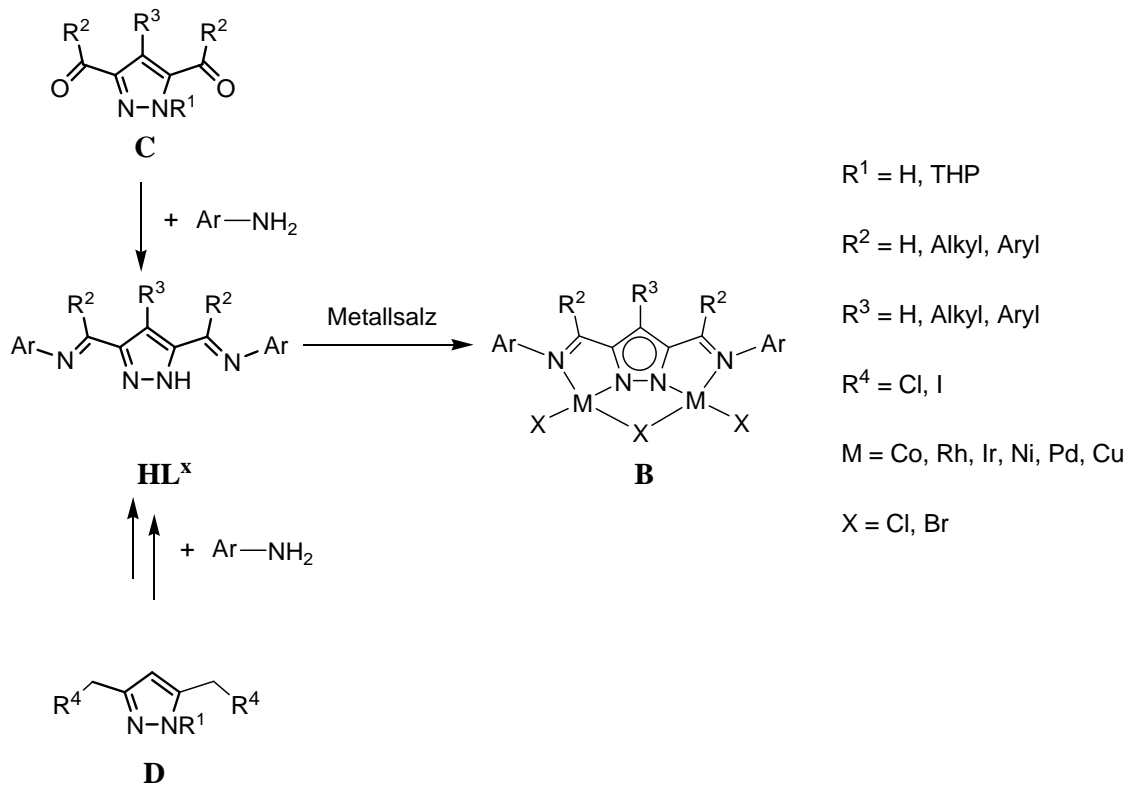


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der pyrazolatbasierten Komplexe.

Anschließend soll das koordinationschemische Verhalten gegenüber Übergangsmetallen sowie der Einfluss der verschiedenen Substituenten der Liganden **HL^x** untersucht werden. Besonderes Interesse gilt dabei vor allem bimetallic Nickel(II)- und Palladium(II)komplexen. Hierzu gehört unter anderem eine vollständige Charakterisierung und Kristallstrukturanalyse sowie die Untersuchung der spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften der Komplexe **B**. Auch kooperative Effekte zwischen den Metallionen, die aufgrund der räumlichen Nähe auftreten können, sollen aufgezeigt werden.

Im dritten Teil sollen die entwickelten α -Diimin-Nickel(II)- und Palladium(II)komplexe bezüglich der Polymerisation von Norbornen untersucht werden. Hierbei sollen die Präkatalysatoren mit MAO aktiviert werden (Abbildung 2.3).

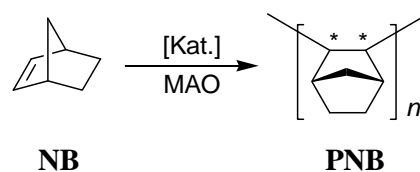


Abbildung 2.3: Polymerisation von Norbornen.

Durch eine systematische Variation der Polymerisationsparameter wie z.B. Monomer-Katalysator-Verhältnis, Katalysator-Cokatalysator-Verhältnis, die Katalysatorkonzentration, Reaktionszeit und Reaktionstemperatur können grundlegende Erkenntnisse in Bezug auf die Polymerisationseigenschaften der Komplexe gewonnen und wichtige Polymerisationsparameter wie die Aktivität und das kinetische Profil erhalten werden. Es gilt ebenso zu klären, in wieweit die unterschiedlichen Substitutionsmuster am Ligandengerüst einen Einfluss auf die Polymeraktivität ausüben. Die Aktivierung, d.h. die Bildung der polymerisationsaktiven Spezies, soll am Beispiel eines ausgewählten Präkatalysators untersucht und erste Einblicke in die ablaufenden Mechanismen und der auftretenden Zwischenstufen bzw. Folgeprodukte erhalten werden.

3 Pyrazolgrundbausteine

3.1 Synthesestrategie

Die meisten Synthesestrategien zur Darstellung von Pyrazolderivaten beinhalten zum einen die Kondensation von Hydrazin oder dessen Derivate mit β -Dicarbonylverbindungen bzw. 1,3-Diketonen oder die 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazoverbindungen an Dreifachbindungen.^[139,140,141,142] Diese Vorgehensweisen sind vor allem für Pyrazole mit einfachen Alkyl- und Arylsubstituenten in den 3,5-Positionen geeignet. Pyrazole mit elektrophil funktionalisierten Gruppen wie Aldehyden, Nitrilen, Estern und Alkylhalogeniden können nicht oder nur sehr schlecht über diese Syntheseroute erhalten werden. Hinzu kommt, dass der Einsatz des toxischen Hydrazins in der Synthese möglichst zu vermeiden ist.

Teil dieser Arbeit ist es, neue und einfache Strategien für die Synthese von Pyrazolbausteinen, welche an den 3,5-Positionen elektrophile Gruppen tragen, zu entwickeln. Diese Strategien sollen aber auch die Möglichkeit besitzen, sterische und elektronische Variationen durch Substituenten sowohl an der Pyrazol-C⁴-Position als auch an den funktionalisierten Seitenarmen einzubringen (Abbildung 3.1.1).

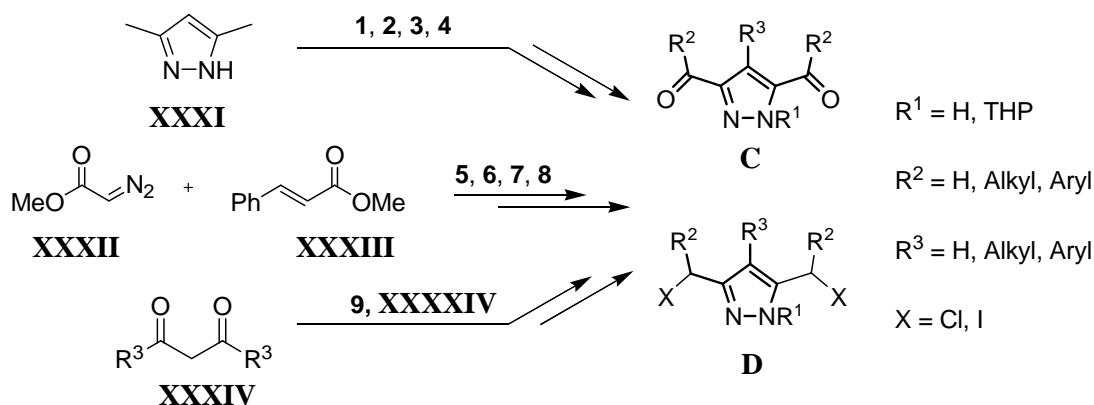


Abbildung 3.1.1: Synthesestrategien für die Pyrazolgrundbausteine 1-9.

3.2 Synthese und Diskussion der Pyrazolgrundbausteine 1-4

Nach Literaturvorschriften werden die Grundbausteine Pyrazol-3,5-dicarbonsäuremonokaliumsalz **XXXV**, Pyrazol-3,5-dicarbonsäuremethylester Hydrochlorid **XXXVI**, 3,5-Bis-(chlormethyl)-1-(tetrahydropyran-2-yl)pyrazol **XXXIX** und das Pyrazol-3,5-

dicarbaldehyd **XXXX** hergestellt.^[143,144,145] Die Syntheseroute ist in Abbildung 3.2.1 dargestellt. Ausgehend von kommerziell erhältlichem 3,5-Dimethylpyrazol **XXXI** wird das Monokaliumsalz **XXXV** durch Oxidation mit Kaliumpermanganat unter Einleitung von CO₂-Gas erhalten.

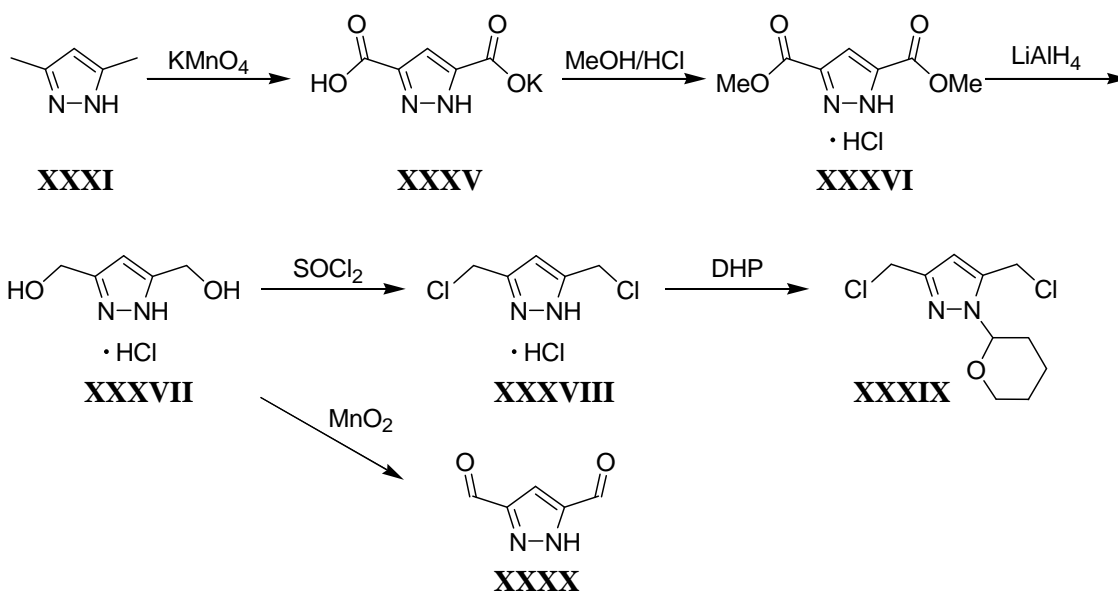


Abbildung 3.2.1: Synthese der Grundbausteine **XXXVI**, **XXXIX** und **XXXX**.

Anschließend säurekatalysierte Veresterung mit Methanol führt zum Methyl ester **XXXVI**. Dessen Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid ergibt den Dialkohol **XXXVII**, der entweder durch Umsetzung mit Thionylchlorid und folgender Einführung der THP-Schutzgruppe in den Grundbaustein **XXXIX** oder durch Oxidation mit Mangandioxid zu dem Grundbaustein **XXXX** umgesetzt werden kann. Unter Verwendung dieser Grundbausteine kann durch geeignete Reaktionen die Einführung von verschiedenen Substituenten sowohl an der Pyrazol-C⁴-Position als auch an den funktionalisierten Seitenarmen vorgenommen werden.

Durch eine Methylierung des Monokaliumsalzes **XXXV** kann 3,5-Diacetyl-1*H*-pyrazol **1** synthetisiert werden (Abbildung 3.2.2). Die Ausgangsverbindung **XXXV** wird in trockenem THF suspendiert, wobei ihre schlechte Löslichkeit entscheidend dazu beiträgt, dass die Umsetzung nur zu 60 % stattfindet. Auch eine Umsetzung in Diethylether brachte keine Verbesserung bezüglich des Löslichkeitsproblems. Zu der Suspension in THF wird bei -78 °C ein Überschuss an Methyllithium getropft, die Reaktionssuspension nach einer Stunde auf Raumtemperatur gebracht und weitere zwei Tage gerührt.

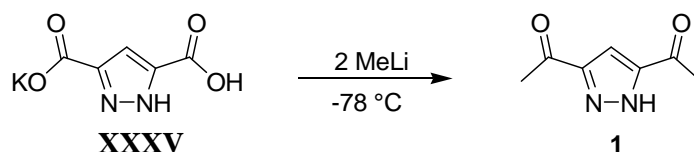


Abbildung 3.2.2: Synthese von **1**.

Nachdem überschüssiges Methyllithium vorsichtig mit Wasser hydrolysiert wurde, wird die Reaktionslösung mit Dichlormethan extrahiert und mit einer wässrigen Na_2CO_3 -Lösung gewaschen. Bei diesem Schritt sollte sichergestellt werden, dass möglichst wenig Produkt in der wässrigen Phase zurückbleibt, da die Löslichkeit des Produktes pH-abhängig ist und es bei niedrigerem pH-Wert in der wässrigen Phase verbleibt. Vermutlich kann durch Optimierung der Reaktion und der Aufarbeitung eine größere Ausbeute erzielt werden. Verbindung **1** wurde u.a. NMR-spektroskopisch und durch HR-MS charakterisiert, jedoch konnte keine verlässliche Elementaranalyse erhalten werden, da die Probe vermutlich Verunreinigungen wie Lithiumhydroxid enthält.

Durch die Einführung eines Halogenids in der Pyrazol- C^4 -Position ist es möglich, ein Pyrazolderivat mit elektronenreichen Substituenten zu erhalten, das das Potential zur vielfältigen Derivatisierung mittels Pd-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen aufweist. Ausgehend vom Dimethylester **XXXVI** kann 4-Iodo-1*H*-pyrazol-3,5-dicarbonsäure-dimethylester **2** durch dreitägiges Erhitzen unter Rückfluss in Anwesenheit von Iod und Ammoniumcer(IV)nitrat in Acetonitril in Anlehnung an eine Synthesevorschrift von M. Rodriguez-Franco^[146] synthetisiert werden (Abbildung 3.2.3).

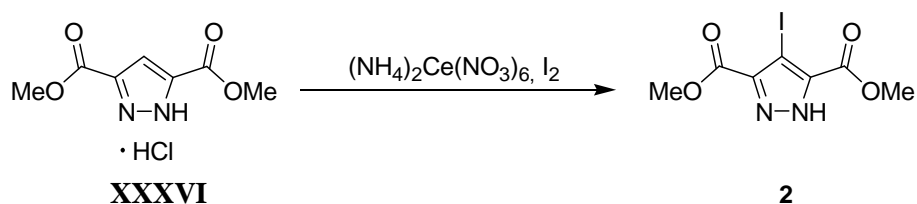


Abbildung 3.2.3: Synthese von **2**.

Nach dem Entfernen des überschüssigen Iods durch Extraktion mit einer wässrigen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und anschließender Aufarbeitung wird das Produkt in 95 %iger Ausbeute erhalten. Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sich eine zu erwartende starke Hochfeldverschiebung des $\text{C}^{\text{Pz}4}$ -Signals zu 65.3 ppm. Aus Chloroform konnten Einkristalle für die röntgenographische

Analyse erhalten werden. Verbindung **2** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle des orthorhombischen Gitters. In der Festkörperstruktur ist zu sehen, dass jeweils ein Molekül zwei intermolekulare N-H \cdots N Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet, wodurch es zu einer 1D-Zickzackstruktur kommt (Abbildung 3.2.4). Interaktionen zwischen den Sauerstoffatomen der Esterfunktionen in den Seitenketten und den Wasserstoffatomen der Pyrazolstickstoffatome sind vorhanden aber relativ schwach ausgeprägt. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 3.2.1 zusammengefasst.

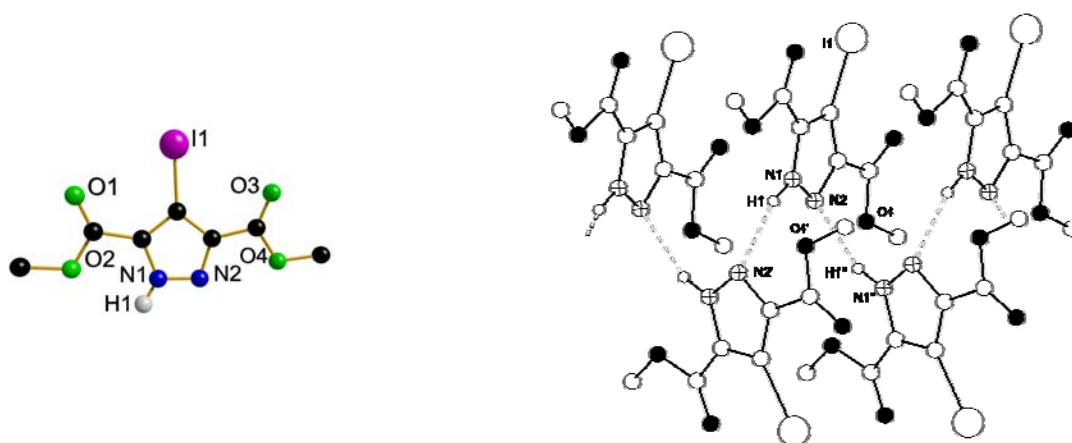


Abbildung 3.2.4: Wasserstoffbrückenbindungen in **2**, aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die meisten Wasserstoffatome nicht dargestellt. Symmetrietransformation um äquivalente Atome zu erzeugen: (') $-1/2+x, 3/2-y, 1-z$; (') $1/2+x, 3/2-y, 1$.

Tabelle 3.2.1: Ausgewählte Abstände und Winkel von **2**.

Abstände [\AA]				Winkel [$^\circ$]	
N1-N2	1.328(2)	N1 \cdots O4'	3.200(2)	N1-H1 \cdots N2'	147.25(2)
N1 \cdots N2'	2.890(2)	N2 \cdots O4'	3.940(2)	N1-H1 \cdots O4'	127.28(2)

Um die nachfolgenden Reaktionen zu erleichtern, ist es sinnvoll, die NH-Funktion der Verbindung **2** zu schützen. Da die THP-Schutzgruppe sich als sehr effizient für Pyrazolderivate bewährt hat, liegt es nahe, diese Schutzgruppe einzuführen.^[144,147,148] Das THP-geschützte Pyrazolderivat **3** kann leicht durch Umsetzung von **2** mit DHP in einer Ausbeute von 95 % erhalten werden (Abbildung 3.2.5). Nach erfolgreicher Reaktion kann die THP-Gruppe säurekatalytisch abgespalten werden.

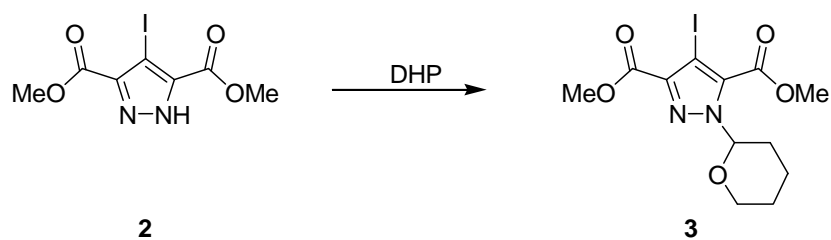


Abbildung 3.2.5: Synthese des THP-geschützten Pyrazolderivats **3**.

Leider war es in dieser Arbeit nicht möglich, Verbindung **2** oder **3** durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in den entsprechenden Alkohol zu überführen. Das Scheitern der Reaktion ist möglicherweise auf die zu drastischen Reaktionsbedingungen zurückzuführen, die eine Abspaltung des Iodsubstituenten bewirken. Eine Reduktion mit zwei Äquivalenten DIBAH könnte aber zu dem gewünschten Produkt führen, da DIBAH weniger drastische Reaktionsbedingungen benötigt. Auch der Einsatz der Verbindung **2** und **3** in Pd-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion lieferte nicht die gewünschten Produkte, was vermutlich auf nicht passende Reaktionsbedingungen zurückzuführen ist. Durch eine Optimierung der Reaktionsbedingungen sollte eine erfolgreiche Synthese möglich sein.

Während dieser Arbeit stellte sich heraus, dass das THP-geschützte Dichlorderivat **XXXV** nicht für alle gewünschten Reaktionen reaktiv genug war, vor allem bei sterisch anspruchsvollen und schwach nukleophilen Substraten. Daher war es nötig, eine reaktivere Verbindung zu synthetisieren. Das analoge Diiodderivat **4** ist für diesen Zweck eine vielversprechende Alternative. Aus der Literatur sind Austauschreaktionen von Halogeniden weit verbreitet und sollten auf das Pyrazolderivat übertragbar sein.

XXXIX und Kaliumiodid werden in Aceton 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt (Abbildung 3.2.6). Nach Filtration, Waschen mit wässriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels wird Verbindung **4** als beiger Feststoff in 88 % Ausbeute erhalten.

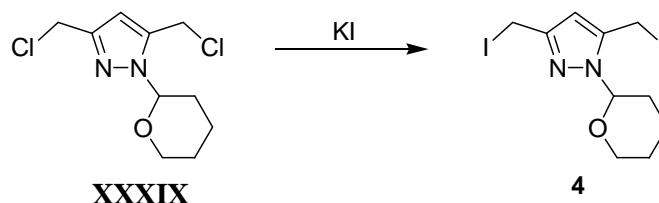


Abbildung 3.2.6: Synthese von **4** ausgehend von **XXXIX**.

Da **4** hygroskopisch ist, sollte die Verbindung gut verschlossen unter einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt werden. In Lösung zersetzt sie sich, je nach Lösungsmittel, innerhalb von einem Tag bis zu einer Woche, weshalb auch eine Kristallisation nicht möglich war. NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten jedoch durchgeführt werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind, wie zu erwarten, zwei Signale der CH_2I -Gruppen bei -10.0 ppm und bei -4.4 ppm zu erkennen. Ihre starke Verschiebung ins Hochfeld ist im Vergleich zu der Dichlorverbindung, bei der die CH_2Cl -Gruppen bei 22.4 und 24.9 ppm erscheinen und zu der Dibromverbindung, bei der die Signale bei 19.9 ppm und 24.6 ppm zu beobachten sind, auf den stark elektronenschiebenden Charakter der Iodsubstituenten zurückzuführen.

3.3 Synthese und Diskussion der Pyrazolgrundbausteine 5-8

Die zweite Synthesestrategie, die in Abbildung 3.3.1 dargestellt ist, folgt einer modifizierten, in 1902 von Buchner und Mitarbeitern veröffentlichten Synthesevorschrift.^[149] Sie ermöglicht es, eine einzelne Phenylgruppe an der Pyrazol- C^4 -Position einzuführen, wodurch sich der sterische Anspruch an dieser Stelle stark erhöht.

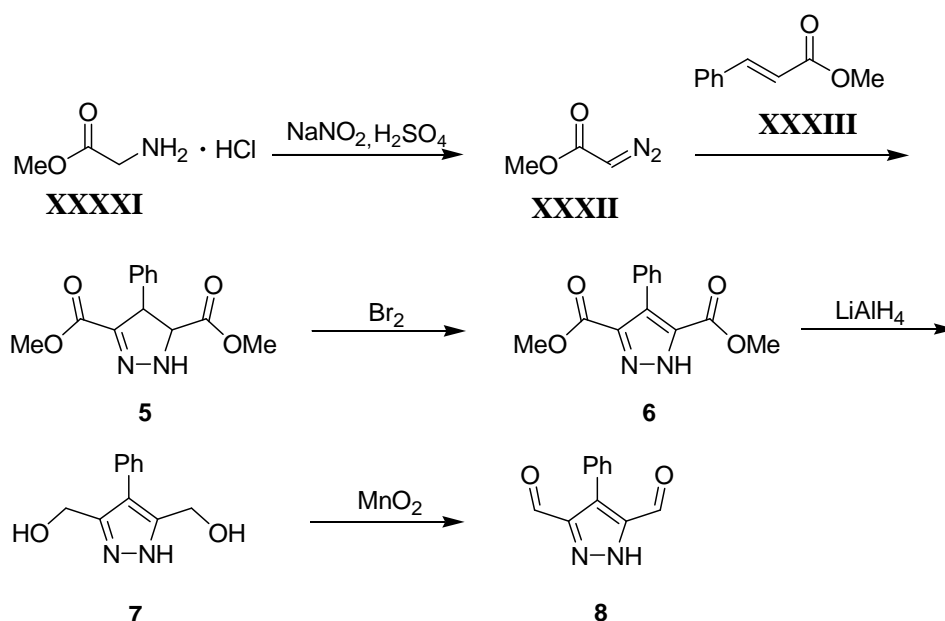


Abbildung 3.3.1: Syntheschema der Pyrazolgrundbausteine 5-8.

Die Synthese geht vom Glycinmethylester Hydrochlorid **XXXXI** aus, welches mit Natriumnitrit säurekatalytisch zum Diazoessigsäuremethylester **XXXII** umgesetzt wird. Die

Diazoverbindung sollte möglichst in der Kälte gelagert und schnell weiter umgesetzt werden, da das Produkt durch die leichte Abspaltung von Stickstoff zersetzt werden kann. Wird der Diazoessigsäuremethylester **XXXII** mit Zimtsäuremethylester **XXXIII** zur Reaktion gebracht, entsteht der 4-Phenyl-4,5-dihydro-1*H*-pyrazol-3,5-dicarbonsäuredimethylester **5**. Bei dieser dipolaren Cycloaddition werden die beiden Edukte ohne Lösungsmittel auf 60–90 °C für 18 Stunden erhitzt, wobei eine langsame Aufheizrate entscheidend ist, da sich sonst die Diazoverbindung zersetzt. Das entstandene Pyrazolin, welches für diese Art von Heterozyklus sehr stabil ist, wird aus Diethylether bei -30 °C umkristallisiert und in 70 %iger Ausbeute als weißer Feststoff erhalten. Ausgehend von **5** kann durch Oxidation 4-Phenyl-1*H*-pyrazol-3,5-dicarbonsäuredimethylester **6** synthetisiert werden. Dabei wird **5** in Chloroform gelöst und bei 0 °C Brom hinzugegeben. Nach zwei Tagen kann das Rohprodukt durch Waschen mit wässriger Na₂S₂O₃-Lösung vom überschüssigen Brom befreit, aufgearbeitet und aus Methanol kristallisiert werden. Das Produkt wird als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 93 % erhalten. Es konnten Einkristalle, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen, erhalten werden (Abbildung 3.3.2).

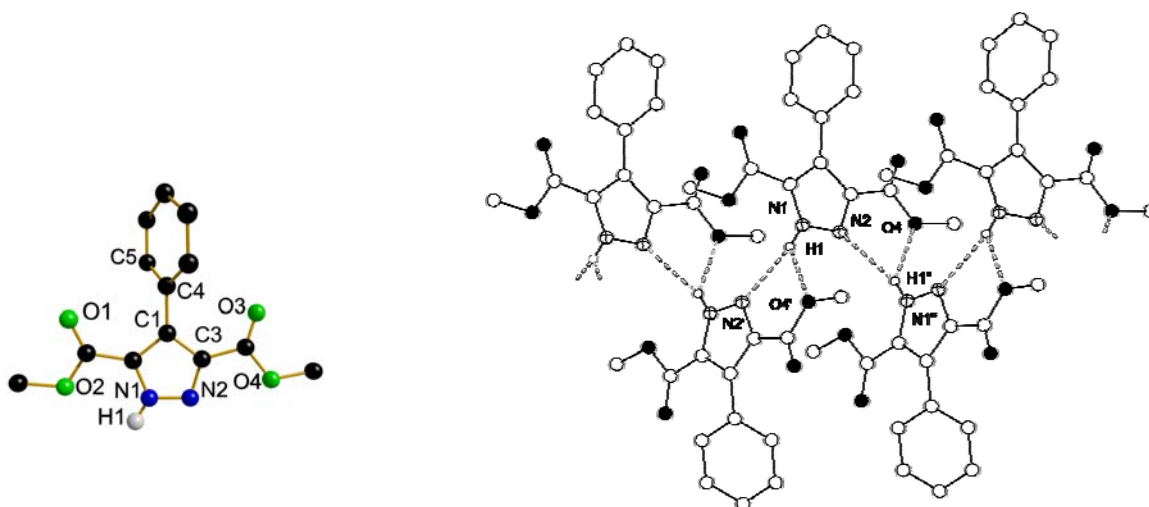


Abbildung 3.3.2: Röntgenstruktur und Wasserstoffbrückenbindungen von **6**, aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die meisten Wasserstoffatome nicht dargestellt. Symmetrietransformation um äquivalente Atome zu erzeugen: (') $y, 1-x, 2-z$; (') $1-y, x, 2-z$.

Verbindung **6** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Festkörperstruktur zeigt ebenso wie bei **2** ausgeprägte intermolekulare N-H...N Wasserstoffbrückenbindungen, die zu einer 1D-Zickzackstruktur führen (Tabelle 3.3.1). Interaktionen zwischen den Sauerstoffatomen und den Wasserstoffatomen der Pyrazolstickstoffatome sind in **6** ($d(\text{N1}\cdots\text{O4}') = 3.1 \text{ \AA}$) wesentlich stärker ausgeprägt als in **2**

($d(\text{N1}\cdots\text{O4}') = 3.2 \text{ \AA}$). Diese stärkere Einmischung der Seitenarmakzeptoren führt zu einer signifikanten Verlängerung des $\text{N1}\cdots\text{N2}'$ Abstandes (2.9 \AA in **2** gegenüber 3.1 \AA in **6**).

Tabelle 3.3.1: Ausgewählte Abstände und Winkel von **6**.

Abstände [\AA]				Winkel [$^\circ$]	
N1-N2	1.328(2)	N1 \cdots O4'	3.084(2)	N1-H1 \cdots N2'	146.45(2)
N1 \cdots N2'	3.120(2)	N2 \cdots O4'	3.469(2)	N1-H1 \cdots O4'	137.97(2)
				C3-C1-C4-C5	119.23(2)

Der Diester **6** kann anschließend zum 3,5-Bis(hydroxymethyl)-4-phenyl-1*H*-pyrazol **7** reduziert werden. Die Umsetzung erfolgt bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ in Diethylether mit einem Überschuss von Lithiumaluminiumhydrid. Nach der Reaktion wird das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid durch vorsichtiges Versetzen mit Wasser vernichtet. Die Reaktionslösung wird bis zur Trockene eingengt und in Methanol gelöst. Anschließend wird für zehn Minuten Kohlenstoffdioxidgas durch die Suspension geleitet und diese für sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Suspension wird filtriert, das Filtrat eingengt und aus Methanol umkristallisiert. Der Dialkohol **7** wird als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 70 % isoliert. Eine Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls konnte vorgenommen werden (Abbildung 3.3.3). Aufgrund von Verzwilligung und Fehlordnungen im Bereich der Sauerstoffatome ist die Qualität der Strukturbestimmung nicht ausreichend, um detaillierte Aussagen über die Strukturparameter zu machen.



Abbildung 3.3.3: Röntgenstruktur von **7**, aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die meisten Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Die Synthese vom Dialkohol **7** zum Dialdehyd **8** geschieht in 1,2-Dimethoxyethan mit Mangandioxid im zehnfachen Überschuss, nach einer modifizierten Synthesevorschrift von P.

Navarro et al.^[150] Die Suspension wird vier Stunden unter Rückfluss erhitzt und möglichst heiß über Celite abfiltriert. Darauffolgendes Waschen der Celite mit heißem Methanol bewirkt eine starke Ausbeutesteigerung. Der 4-Phenyl-1*H*-pyrazol-3,5-dicarbaldehyd **8** wird aus Petrolether umkristallisiert und kann als weißer Feststoff in 57 %iger Ausbeute isoliert werden. Die Gesamtausbeute über die letzten vier Schritte beträgt 24 %. Die mäßige Ausbeute im letzten Schritt ist auf das hohe Absorptionsvermögen des Mangandioxids zurückzuführen, wobei die Ausbeute des Grundbausteins **XXXX** (Abbildung 3.2.1) mit 20 % noch geringer ist. Hierbei spielen aber auch die unterschiedlichen Löslichkeiten dieser zwei Verbindungen eine große Rolle. Der Dialdehyd **8** ist im Gegensatz zu **XXXX** wesentlich besser in allen gängigen Lösungsmitteln löslich, welches auf den Einfluss der Phenylgruppe zurückzuführen ist. Der Dialdehyd **8** sowie der Dialdehyd **XXXX** liegen beide in einem Gleichgewicht mit ihren Dimeren vor, was eine weitere Umsetzung jedoch nicht beeinträchtigt (Abbildung 3.3.4).

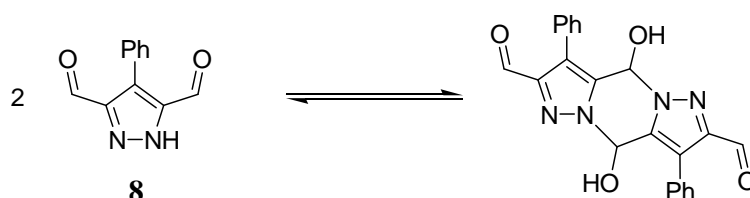


Abbildung 3.3.4: Gleichgewicht zwischen **8** und seinem Dimeren.

3.4 Synthese und Diskussion des Pyrazolgrundbausteins **9**

Eine weitere Syntheseroute, um 3,5-Dicarbonylpyrazole zu erhalten, ist in Abbildung 3.4.1 gezeigt. Sie erlaubt es, eine Vielzahl von symmetrischen sowie unsymmetrischen trisubstituierten Verbindungen dieses Typs darzustellen, abhängig von den Substituenten am β -Diketon.

der vermutlich die Bildung der gewünschten Verbindung anzeigt. Die Lösung sollte jedoch nicht zu sauer sein, da sonst die Phasengrenze bei der Extraktion schlecht zu erkennen ist. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Ethylacetat, 7:1, DC Hexan/Ethylacetat, 3:1), wobei das nicht umgesetzte Edukt **XXXIV** zu 90 % zurückgewonnen werden kann. Das Diketon **9** wird aus Hexan/Aceton umkristallisiert und als gelber Feststoff erhalten. Die Reaktionsbedingungen sollten noch optimiert werden, da das Produkt nur in Ausbeuten von 26 % erhalten wird. Einkristalle konnten zur röntgenographischen Analyse erhalten werden. Verbindung **9** kristallisiert in der Raumgruppe *I*-4 mit acht Molekülen in der Elementarzelle des tetragonalen Gitters. Durch die Benzoylgruppen in den 3,5-Positionen tritt das häufig beobachtete, S_4 -symmetrische tetramere Arrangement mit intermolekularen N-H1...N2' Wasserstoffbrücken auf (Abbildung 3.4.3, Tabelle 3.4.1). Die Carbonylseitenarme sind daran jedoch nicht beteiligt.

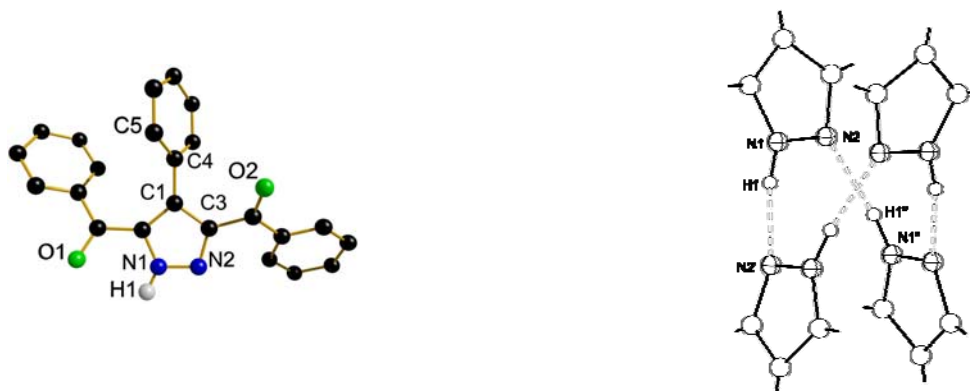


Abbildung 3.4.3: Röntgenstruktur und Wasserstoffbrückenbindungen von **9**, aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die meisten Wasserstoffatome nicht dargestellt. Symmetrietransformation um äquivalente Atome zu erzeugen: (') $y, 1-x, 2-z$; (') $1-y, x, 2-z$.

Tabelle 3.4.1: Ausgewählte Abstände und Winkel von **9**.

Abstände [Å]		Winkel [°]	
N1-N2	1.331(2)	N1-H1...N2'	167.34(2)
N1...N2'	2.841(2)	C3-C1-C4-C5	-119.64(2)

4 Ligandsynthese

4.1 Synthesestrategie

Die Synthese der Liganden basiert auf der Kupplung einer Pyrazolbrückeneinheit **C** oder **D** mit einem ausgewählten Amin. Hierdurch entstehen symmetrische Liganden des Typs **HL^x** bzw. **H₃L^x** mit chelatisierenden Seitenarmen, wodurch zwei Bindungstaschen aufgebaut werden können. Aus dem Arbeitskreis ist bekannt, dass die Kupplung der beiden Komponenten oft schwierig und eine sorgfältige Optimierung der Reaktionsbedingungen nötig ist. Prinzipiell können an der Pyrazolbrückeneinheit verschiedene funktionelle Gruppen, u.a. Säurechloride, Ester und Ketone zur Kupplung verwendet werden. In dieser Arbeit wurden die Liganden auf zwei verschiedenen Reaktionsrouten (a) und (b) dargestellt (Abbildung 4.1.1).

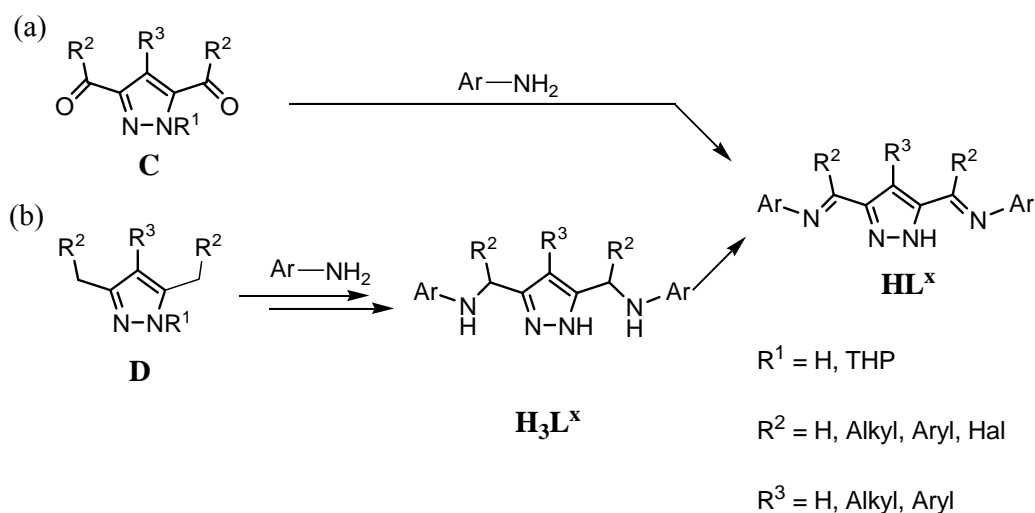


Abbildung 4.1.1: Allgemeine Darstellung der Pyrazolliganden mit Iminseitenarmen **HL^x**.

Bei der Kupplungsrouten (a) wird ein Grundbaustein des Typs **C**, welcher eine Aldehyd- oder Ketonfunktion besitzt, verwendet. Bekannt sind hier Kondensationsreaktionen mit Pyrazol-3,5-dicarbaldehyd **XXXX** und Methylpyrazol-3,5-dimethylketon **XXXXIV**, die erfolgreich mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Aminen zu den entsprechenden Liganden umgesetzt worden sind.^[138,152] Die Reaktionsroute (b) geht von einem Grundbaustein des Typs **D** aus, der in den 3,5-Positionen Alkylhalogenide als funktionelle Gruppen trägt. Für das THP-geschützte Dichlorderivat **XXXIX** wurde bereits eine effiziente Synthese zur Darstellung von

Ligandsystemen mit Amindonoren ($\mathbf{H}_3\mathbf{L}^x$) erarbeitet.^[153,154] Um die gewünschten Liganden mit Iminseitenarmen \mathbf{HL}^x zu erhalten, muss eine Oxidation angeschlossen werden.

4.2 Darstellung der Liganden \mathbf{HL}^{1-4}

Ausgehend vom jeweiligen Pyrazolgrundbaustein **1**, **8**, **9**, **XXXX** und **XXXXIV** können neuartige Liganden \mathbf{HL}^{1-4} sowie bereits bekannte Liganden \mathbf{HL}^{I-II} dargestellt werden (Abbildung 4.2.1).

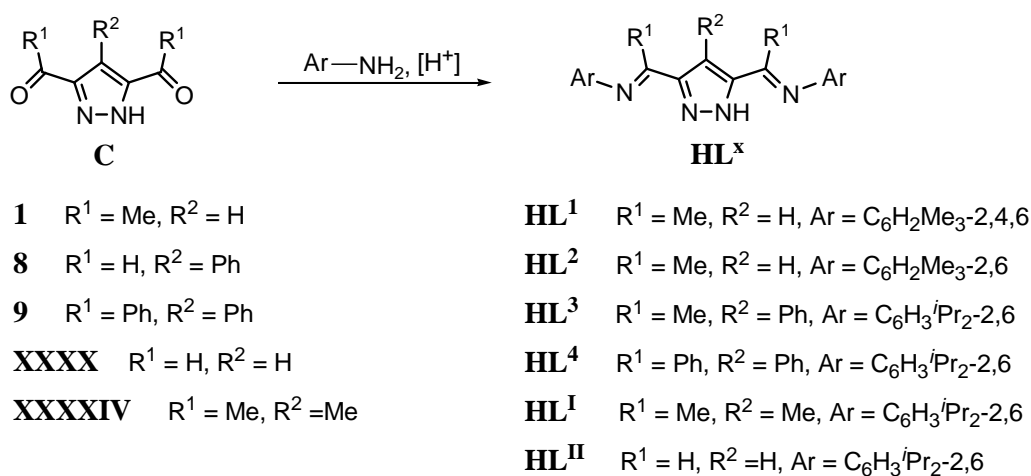


Abbildung 4.2.1: Darstellung der Liganden \mathbf{HL}^{1-4} und der bekannten Liganden \mathbf{HL}^{I-II} .

Der Pyrazolgrundbaustein **C** wird mit der Aminkomponente 2,4,6-Trimethylanilin bzw. 2,6-Di-*iso*-propylanilin, welche im sechsfachen Überschuss vorliegt, in Toluol für 72 Stunden unter Rückfluss zum Produkt umgesetzt. Bei der Reaktion mit Pyrazolketonen wird eine katalytische Menge von Säure zur Beschleunigung und zur Vervollständigung der Reaktion zugesetzt. Nach der Reaktion werden das Toluol sowie der Anilinüberschuss entfernt. Durch Umkristallisation können die Liganden \mathbf{HL}^{1-4} in Ausbeuten von bis zu 94 % analysenrein dargestellt werden.

Einkristalle konnten von den Liganden \mathbf{HL}^1 , \mathbf{HL}^3 und \mathbf{HL}^4 erhalten werden. \mathbf{HL}^1 kristallisiert aus Ethanol in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Festkörperstruktur bestätigt, dass die starre Iminogruppe die Flexibilität der Seitenarme zwischen Donoratom und Pyrazol einschränkt und eine coplanare Anordnung der Iminomethylgruppen und des Pyrazolrings bewirkt. Durch eine sp^2 -Hybridisierung des Iminstickstoffatoms muss die Bindung zum aromatischen Rest in der Ebene des

Heterozyklus liegen (Abbildung 4.2.2). Die Ebene des aromatischen Restes steht dadurch im Winkel von 63° bzw. 73° auf der Pyrazolebene. Die Seitenarme sind in einer *anti*-Konformation ausgerichtet, wobei N4 in einem Torsionswinkel (N2-C-C-N4) von 171° in die entgegengesetzte Richtung wie die übrigen Stickstoffatome orientiert ist (Tabelle 4.2.1). In der Molekülstruktur treten zwei intermolekulare N1/1'-H1/1'...N2/2' Wasserstoffbrückenbindungen auf, so dass eine Dimerstruktur ausgebildet wird.

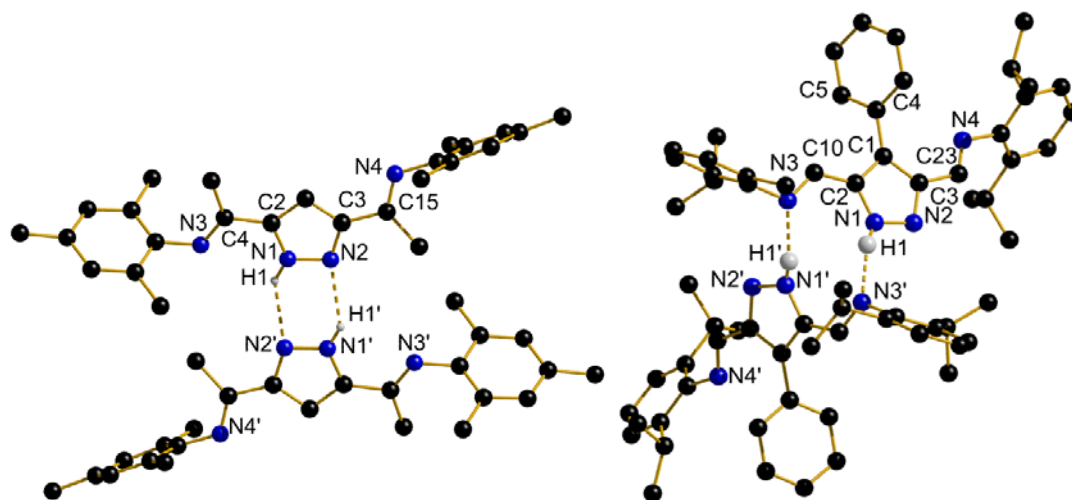


Abbildung 4.2.2: Festkörperstruktur von **HL**¹ (links) und **HL**³ (rechts). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die meisten Wasserstoffatome nicht dargestellt. Symmetrietransformation um äquivalente Atome von **HL**¹: (') $1-x, -y, 2-z$ und **HL**³: (') $-x, y, 0.5-z$ zu erzeugen.

Tabelle 4.2.1: Ausgewählte Abstände und Winkel von **HL**¹ und **HL**³.

Abstände [\AA] von HL ¹		Winkel [$^\circ$] von HL ¹	
N1-N2	1.355(5)	N1-H1...N2'	140.52(5)
N1...N2'	2.940(5)	N1-C2-C4-N3	-8.29(6)
N2...N1'	2.940(5)	N2-C3-C15-N4	170.74(4)
Abstände [\AA] von HL ³		Winkel [$^\circ$] von HL ³	
N1-N2	1.341(2)	N1-H1...N2'	166.18(2)
N1...N3'	2.923(2)	N1-C2-C10-N3	-11.71(3)
N3...N1'	2.923(2)	N2-C3-C23-N4	165.63(2)
		C2-C1-C4-C5	-63.12(3)

HL³ kristallisiert aus Ethanol in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **HL**³ unterscheidet sich von **HL**¹ hauptsächlich in

dem andersartigen Aufbau der Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 4.2.2). Die intermolekularen Bindungen treten zwischen den Atomen N1/1'-H1/1'...N3'/3 auf. Auch hierdurch werden Dimerstrukturen gebildet. Beide Bindungsmuster sind in der Literatur für Pyrazolverbindungen bekannt, wobei das erste Muster deutlich häufiger auftritt. ^[155]

Einkristalle von **HL**⁴ wurden durch langsames Verdunsten von Hexan/Aceton erhalten. Allerdings ist die Qualität der Strukturbestimmung nicht ausreichend, um detaillierte Aussagen über die Bindungslängen und Winkel zu machen. In der Molekülstruktur treten keine Wasserstoffbrückenbindungen und somit kein dimeres Arrangement auf, weil vermutlich der sterische Anspruch der Phenylgruppen am Rückgrat zu groß ist.

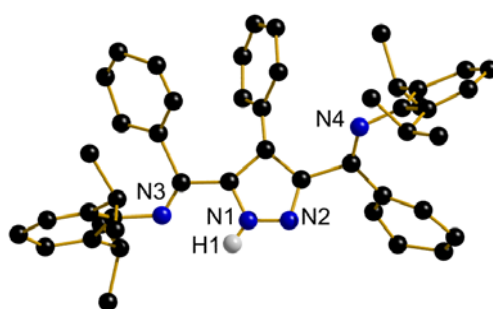


Abbildung 4.2.3: Festkörperstruktur von **HL**⁴. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die meisten Wasserstoffatome nicht dargestellt.

4.3 Darstellung der Liganden **H₃L**⁵ und **HL**⁵

Die Liganden **H₃L**⁵ und **HL**⁵ lassen sich nach der in Schema 4.3.1 gezeigten Synthese darstellen. Über einen nukleophilen Angriff des Triethylamins auf das Kohlenstoffatom des pseudo-benzylischen Iodids des THP-geschützten Diiodderivats **4** wird Iodid als gute Abgangsgruppe abgespalten. Versuche, diese Reaktion mit weniger guten Abgangsgruppen wie Bromid und Chlorid durchzuführen, scheiterten. Allerdings können bereits weniger sperrige Amine wie 2,6-Di-*iso*-propylanilin erfolgreich mit dem THP-geschützten Dichlorderivat zum gewünschten Produkt reagieren. Nach 72-stündigem Erhitzen unter Rückfluss in Acetonitril wird die Reaktionslösung aufgearbeitet.

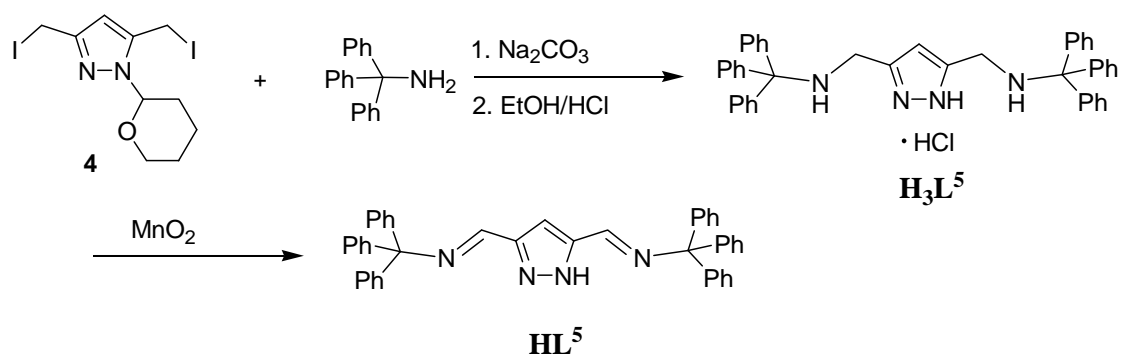


Abbildung 4.3.1: Darstellung der Liganden **H₃L⁵** und **HL⁵**.

Durch Zugabe von ethanolischer Salzsäure zu einer Lösung des aufgearbeiteten Rohproduktes in Aceton/Ethanol (1:1) wird die THP-Schutzgruppe abgespalten und das Hydrochlorid **H₃L⁵** gebildet, das durch Zugabe von Diethylether als weißer Feststoff ausfällt. **H₃L⁵** wurde vollständig charakterisiert und anschließend mit Mangandioxid in 1,2-Dimethoxyethan zum gewünschten Liganden **HL⁵** mit Iminseitenarmen oxidiert. Einkristalle, die sich für eine röntgenographische Analyse eigneten, konnten aus Hexan erhalten werden. In der Festkörperstruktur stehen die aromatischen Reste in Winkeln zwischen 105° bis 114° zueinander, so dass durch ihren großen sterischen Anspruch keine intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen auftreten können (Abbildung 4.3.2, Tabelle 4.3.1).

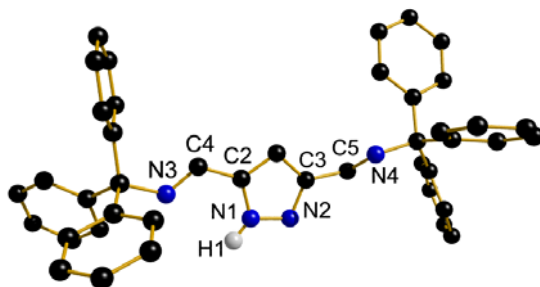


Abbildung 4.3.2: Festkörperstruktur von **HL⁵**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die meisten Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Tabelle 4.3.1: Ausgewählte Abstände und Winkel von **HL⁵**.

Abstände [Å] von HL⁵		Winkel [°] von HL⁵	
N1-N2	1.355(5)	N1-C2-C4-N3	-9.43(3)
		N2-C3-C5-N4	122.64(2)

5 Allgemeine Komplexsynthese

Die in dieser Arbeit neu dargestellten Liganden \mathbf{HL}^{2-4} sowie die bereits bekannten Liganden $\mathbf{HL}^{1,II}$ wurden für die Synthese von Metallkomplexen eingesetzt. Die Synthese verlief, wenn nicht anders vermerkt, nach immer der gleichen Methode.^[138,152,154] Der entsprechende Ligand wurde in THF mit einem Äquivalent KO^tBu umgesetzt und 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde das Metallsalz hinzugefügt und die Reaktionslösung bis zu drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der Aufbau der entstandenen Metallkomplexe variiert stark, folgende Ligand-Metall-Zusammensetzungen wurden in den Komplexen gefunden:

$[\mathbf{L}_2\mathbf{M}]$	$\mathbf{M} = \text{Ni}, \mathbf{L}^{1,4}$
$[\mathbf{LM}]$	$\mathbf{M} = \text{Rh}, \text{Ir}, \mathbf{L}^1$
$[\mathbf{LM}]_2$	$\mathbf{M} = \text{Ni}, \mathbf{L}^3$
$[\mathbf{LM}_2]$	$\mathbf{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Co}, \mathbf{L}^{2-4}$
$[\mathbf{LM}_2]_2$	$\mathbf{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \mathbf{L}^4$
$[\mathbf{L}_3\mathbf{M}_4]$	$\mathbf{M} = \text{Co}, \mathbf{L}^3$
$[\mathbf{L}_2\mathbf{M}_5]$	$\mathbf{M} = \text{Cu}, \mathbf{L}^{1,3}$
$[\mathbf{L}_2\mathbf{M}_6]$	$\mathbf{M} = \text{Cu}, \mathbf{L}^4$

6 Palladiumkomplexe

Zur Darstellung der Palladium(II)komplexe wurden die Liganden **HL**^{2,3,4} nach Deprotonierung mit zwei Äquivalenten Palladium(II)chlorid umgesetzt und drei Tage gerührt (Abbildung 6.1).

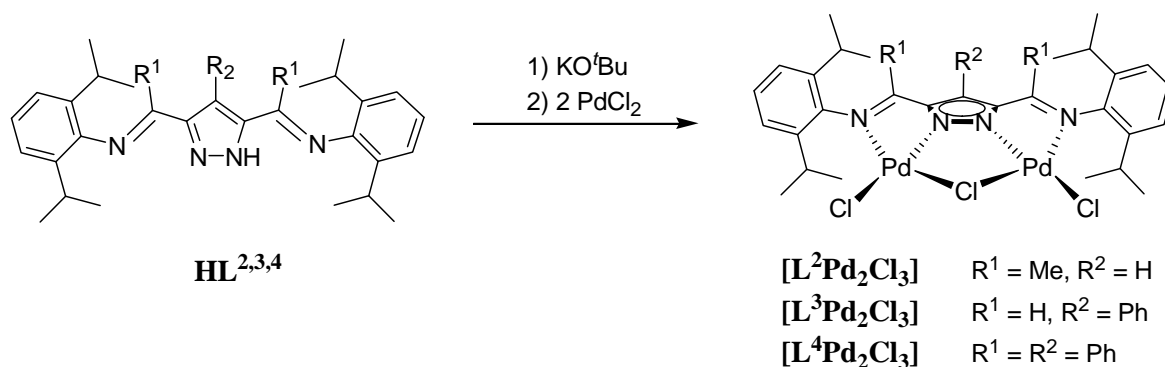


Abbildung 6.1: Synthese der Palladiumkomplexe [L^xPd₂Cl₃].

Kristalle der Palladiumkomplexe [L³Pd₂Cl₃] und [L⁴Pd₂Cl₃] konnten durch langsame Diffusion von Hexan in eine Chloroformlösung des Komplexes erhalten werden. Dabei entstanden in beiden Fällen rote Nadeln, die sich zur röntgenographischen Strukturanalyse eigneten. Die Molekülstrukturen von [L³Pd₂Cl₃] und [L⁴Pd₂Cl₃] sind in Abbildung 6.2 dargestellt.

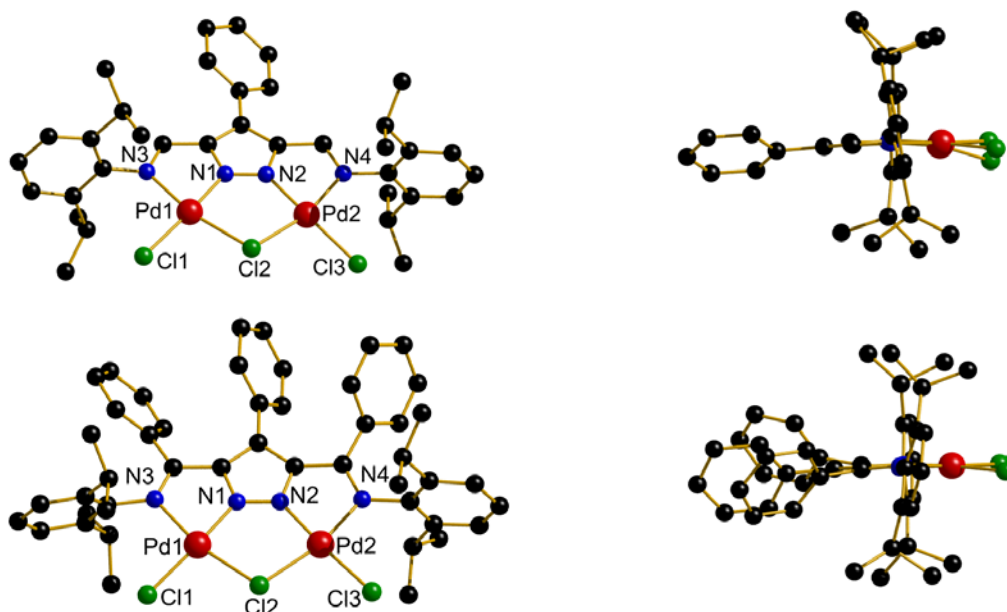


Abbildung 6.2: Molekülstrukturen von [L³Pd₂Cl₃] (oben) und [L⁴Pd₂Cl₃] (unten); Vorderansicht (links) und Seitenansicht (rechts), aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

8BPalladiumkomplexe

Die Palladiumkomplexe kristallisieren in der Raumgruppe $P2_1/c$ ($[L^3Pd_2Cl_3]$) bzw. $C2/c$ ($[L^4Pd_2Cl_3]$). Beide Molekülstrukturen beinhalten einen zentralen Pyrazolatliganden, der zwei Palladiumionen verbrückt und so einen bimetallischen Komplex bildet. Die Abstände der Metalle zu den Pyrazolstickstoffatomen N1/N2 sind um etwa 0.1 Å kürzer als die Bindungen zu den Iminstickstoffatomen N3/N4, in Übereinstimmung mit literaturbekannten Werten für Pd-N Bindungen (Tabelle 6.1).^[138,152] Die Palladiumatome befinden sich in einer näherungsweise quadratisch-planaren Koordinationsumgebung, mit einem Pd...Pd Abstand von ~3.7 Å und einem Chloratom Cl2, der diese verbrückt.

Tabelle 6.1: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[L^3Pd_2Cl_3]$ und $[L^4Pd_2Cl_3]$.

Abstände [Å] von $[L^3Pd_2Cl_3]$					
Pd1-N1	1.921(5)	Pd1-Cl2	2.3948(17)	Pd2-Cl3	2.2898(19)
Pd1-N3	2.052(5)	Pd2-N2	1.922(5)	Pd2-Cl2	2.3862(17)
Pd1-Cl1	2.2843(19)	Pd2-N4	2.032(5)	Pd1...Pd2	3.7435(7)
Winkel [°] von $[L^3Pd_2Cl_3]$					
N1-Pd1-N3	77.6(2)	Cl1-Pd1-Cl2	94.83(6)	N4-Pd2-Cl2	165.35(16)
N1-Pd1-Cl1	175.34(17)	N2-Pd2-N4	77.7(2)	Cl3-Pd2-Cl2	96.76(7)
N3-Pd1-Cl1	98.54(16)	N2-Pd2-Cl3	171.29(17)	Pd2-Cl2-Pd1	103.07(5)
N1-Pd1-Cl2	89.02(16)	N4-Pd2-Cl3	97.49(16)	N2-N1-Pd1	128.7(4)
N3-Pd1-Cl2	166.64(16)	N2-Pd2-Cl2	88.62(16)	N1-N2-Pd2	129.9(4)
Abstände [Å] von $[L^4Pd_2Cl_3]$					
Pd1-N1	1.911(4)	Pd1-Cl2	2.3797(13)	Pd2-Cl3	2.2854(14)
Pd1-N3	2.056(4)	Pd2-N2	1.921(4)	Pd2-Cl2	2.3809(13)
Pd1-Cl1	2.2685(12)	Pd2-N4	2.058(4)	Pd1...Pd2	3.7316(6)
Winkel [°] von $[L^4Pd_2Cl_3]$					
N1-Pd1-N3	77.57(16)	Cl1-Pd1-Cl2	94.35(5)	N4-Pd2-Cl2	166.49(11)
N1-Pd1-Cl1	175.05(13)	N2-Pd2-N4	77.49(16)	Cl3-Pd2-Cl2	94.10(5)
N3-Pd1-Cl1	98.74(11)	N2-Pd2-Cl3	176.48(12)	Pd2-Cl2-Pd1	103.23(5)
N1-Pd1-Cl2	89.39(12)	N4-Pd2-Cl3	99.40(11)	N2-N1-Pd1	128.9(3)
N3-Pd1-Cl2	166.91(11)	N2-Pd2-Cl2	89.01(11)	N1-N2-Pd2	129.3(3)

Die vierte Koordinationsstelle der Metalle wird durch ein terminales Chloratom Cl1/Cl3 besetzt. Die terminalen und verbrückenden Pd-Cl Bindungslängen stimmen mit Literaturwerten überein.^[138,152,154] Die Winkel zwischen den Ebenen der fünfgliedrigen Metallazyklen (C-N-Pd-N-C) und der terminale Arylringe betragen $81/89^\circ$ ($[\text{L}^3\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$) und $78/88^\circ$ ($[\text{L}^4\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$) zueinander. Aufgrund ihres sterischen Anspruchs sind die Winkel zwischen den Ebenen der Rückgrat-Phenylringe von $[\text{L}^4\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ und des Pyrazolatrings mit 51 bis 58° relativ groß. Derselbe Winkel beträgt bei $[\text{L}^3\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ dagegen nur 30° .

Der Unterschied im sterischen Anspruch der Palladiumkomplexe wird durch die Darstellung im Kalottenmodell deutlich. Abbildung 6.3 zeigt die bereits bekannten Palladiumkomplexe $[\text{L}^1\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ und $[\text{L}^2\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ und die neu dargestellten Palladiumkomplexe $[\text{L}^3\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ und $[\text{L}^4\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ im Kalottenmodell als Seitenansicht und als Frontalansicht. Die Abschirmung der Palladiumatome von oben nimmt durch die Substituenten am Rückgrat deutlich zu, nicht jedoch die Abschirmung von vorne bzw. hinten.

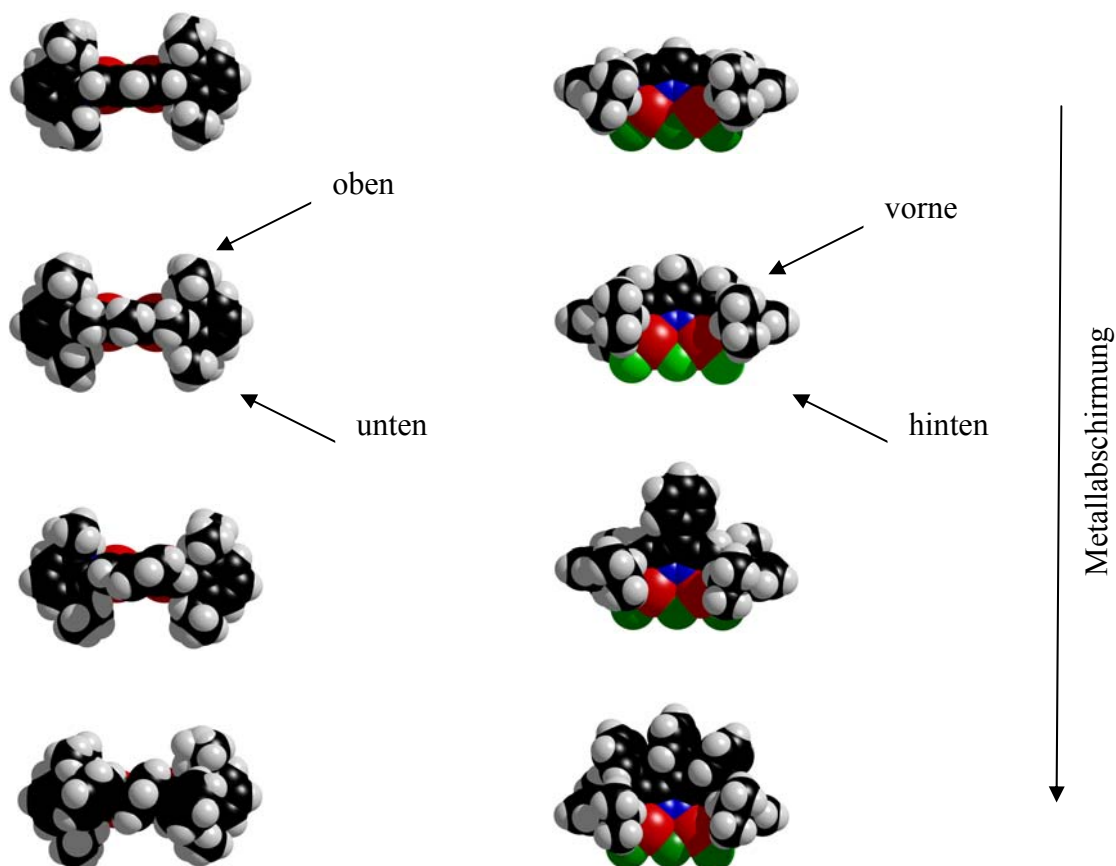


Abbildung 6.3: Kalottenmodelle der Palladiumkomplexe in Seitenansicht (links) und Frontalansicht (rechts). Oben $[\text{L}^1\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$, zweite von oben $[\text{L}^1\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$, zweite von unten $[\text{L}^3\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$, unten $[\text{L}^4\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$.

Die Struktur der Palladiumkomplexe kann mit Hilfe NMR-spektroskopischer Methoden bestätigt werden. Exemplarisch werden nachfolgend die NMR-Daten von $[\text{L}^4\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ diskutiert. Im ^{13}C -NMR-Spektrum verschieben sich die Resonanzen der Imin-C-Atome besonders deutlich zum tieferen Feld von 152 ppm (Ligand) zu 173 ppm (Komplex). Im ^1H -NMR-Spektrum sind dagegen nicht so deutliche Verschiebungen zu beobachten. Weder die Methinprotonen noch die Methylgruppen sind im Vergleich zum Liganden HL^4 wesentlich verschoben. Vermutlich spielen hier die Phenylgruppen an den Imingruppen eine entscheidende Rolle. Wird die Verschiebung der Methinprotonen des Komplexes $[\text{L}^4\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ mit der der Komplexe $[\text{L}^3\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ und $[\text{L}^1\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ verglichen, so findet bei diesen eine deutliche Tieffeldverschiebung um ca. 0.3 ppm statt.^[138,152]

Die Palladiumkomplexe $[\text{L}^3\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ und $[\text{L}^4\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ wurden zusätzlich durch IR-, UV/Vis-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Es gelang nicht den Komplex $[\text{L}^2\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ zu kristallisieren. Zur Charakterisierung wurde ein hochauflösendes Massenspektrum aufgenommen, bei dem das Signal bei m/z 787 für $[\text{LPd}_2\text{Cl}_3\text{-H}]^+$ zugeordnet werden konnte. Das gefundene Signal m/z 787.0383 (gef.) stimmt gut mit dem berechneten Wert von m/z 787.0394 (ber.) überein. Damit ist die Bildung des gewünschten Komplexes bestätigt.

Wird als Palladiumsalz Bis(η^3 -allyl)di- μ -chlorodipalladium(II) oder Bis(η^3 -(β -meth)allyl)di- μ -chlorodipalladium(II) verwendet, können Allylpalladium(II)komplexe gemäß der Abbildung 6.4 dargestellt werden.

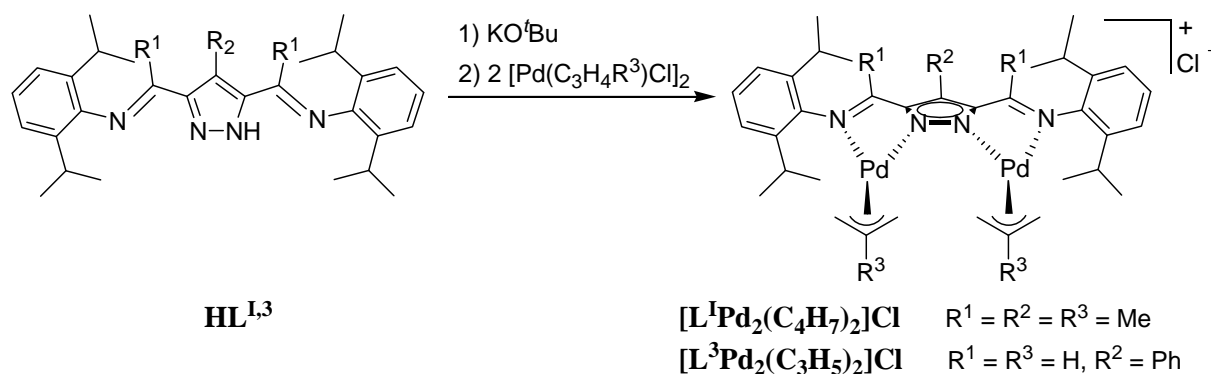


Abbildung 6.4: Synthese der Allylpalladiumkomplexe.

Die Bildung dieser Komplexe wurde durch hochauflösende Massenspektren bestätigt. Im Falle von $[\text{L}^1\text{Pd}_2(\text{C}_4\text{H}_7)_2]\text{Cl}$ ist ein Signal bei m/z 807 zu beobachten, welches dem Molekülkation $[\text{LPd}_2(\text{C}_4\text{H}_7)_2]^+$ entspricht. Das gefundene Signal m/z 807.2659 (gef.) stimmt gut mit dem berechneten Wert von m/z 807.2668 (ber.) überein (Abbildung 6.5).

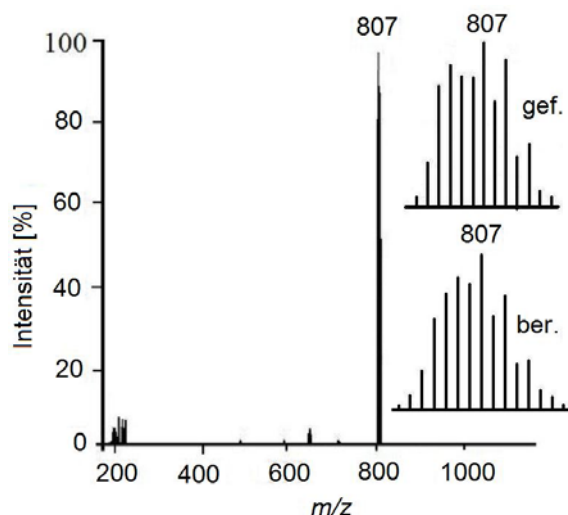


Abbildung 6.5: ESI⁺-Massenspektrum für [L¹Pd₂(C₄H₇)₂]Cl gemessen in CH₃CN; die Einfügung zeigt die gefundenen und berechneten Isotopenverteilungen für den Peak m/z 807.

Das Signal des Molekülkations [L³Pd₂(C₃H₅)₂]⁺ im HR-ESI⁺-Massenspektrum bei m/z 813.2197 (gef.) stimmt ebenfalls gut mit dem berechneten Wert m/z 813.2199 (ber.) überein.

Die NMR-spektroskopischen Daten deuten auch auf die Bildung dieser Komplexe hin. Das Vorliegen verschiedener isomerer Formen in Lösung, welche kürzlich in einem Allylpalladiumkomplex mit verwandten NHC-Pyrazol-Liganden beobachtet wurden, ist hier wahrscheinlich nicht der Fall.^[156,157] Versuche, die Verbindungen zu kristallisieren, um so genügend analysenreines Material zu erhalten, waren nicht erfolgreich. Um dieses Problem zu beheben, sollte in zukünftigen Arbeiten das Gegenion Chlorid durch ein anderes Gegenion ausgetauscht werden. Hier bietet sich das Tetrafluorboratanion oder Hexafluorophosphatanion an, die schon erfolgreich in der Synthese von Allylpalladiumkomplexen mit NHC-Liganden eingesetzt wurden.^[156,157]

Es konnten insgesamt fünf Palladiumkomplexe des Typs [LM₂] synthetisiert werden, wobei zwei Festkörperstrukturen mittels röntgenographischer Analyse bis jetzt erhalten werden konnten. Durch hochauflösende Massenspektren konnten aber alle Palladiumkomplexe eindeutig identifiziert werden. Im IR-Spektrum kommt es bei allen Komplexen zu einer signifikanten Verschiebung der Imin-Bande zu kleineren Wellenzahlen als bei den freien Liganden. Dies spricht für eine Schwächung der Iminbindung. In Tabelle 6.2 sind die einzelnen Imin-Streckschwingungen zusammengestellt. Hier bestätigt sich der große Einfluss

der Phenylgruppen am Rückgrat von $[\mathbf{L}^4\mathbf{Pd}_2\mathbf{Cl}_3]$, wodurch die stärkste Schwächung der Iminbindung zustande kommt.

Tabelle 6.2: Imin-Streckschwingungen der freien Liganden und der Palladiumkomplexe.

Ligand	$\tilde{\nu}_{\text{(C=N)}} [\text{cm}^{-1}]$	Komplex	$\tilde{\nu}_{\text{(C=N)}} [\text{cm}^{-1}]$
\mathbf{HL}^1	1630	$[\mathbf{L}^3\mathbf{Pd}_2\mathbf{Cl}_3]$	1596
\mathbf{HL}^3	1637	$[\mathbf{L}^4\mathbf{Pd}_2\mathbf{Cl}_3]$	1487
\mathbf{HL}^4	1627	$[\mathbf{L}^1\mathbf{Pd}_2(\text{C}_4\text{H}_7)_2]\mathbf{Cl}$	1580
		$[\mathbf{L}^3\mathbf{Pd}_2(\text{C}_4\text{H}_7)_2]\mathbf{Cl}$	1571

7 Nickelkomplexe

7.1 Nickelkomplexe vom Typ $[L^x_2Ni]$

Für die Synthese von Nickel(II)komplexen des Typs $[L^x_2Ni]$ wurden die Liganden HL^1 und HL^4 nach Deprotonierung mit 0.5 Äquivalenten $NiBr_2 \cdot dme$ umgesetzt (Abbildung 7.1.1).

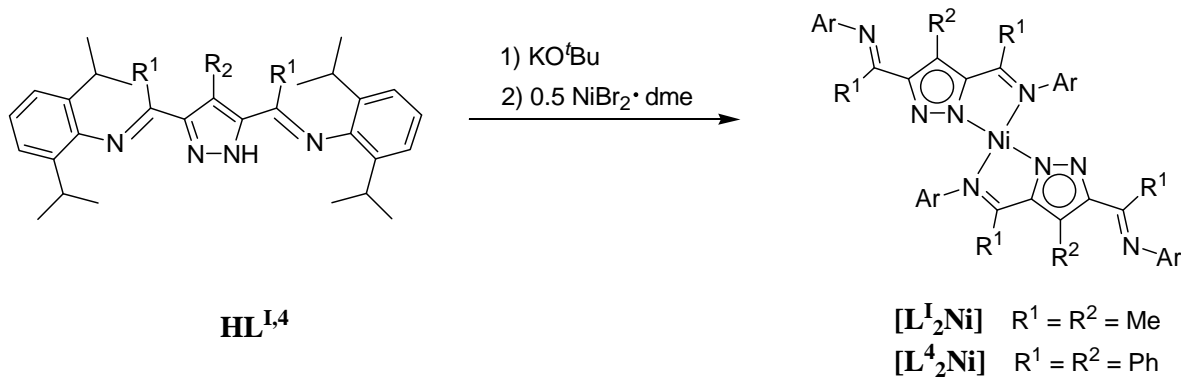


Abbildung 7.1.1: Synthese der Nickelkomplexe des Typs $[L^x_2Ni]$.

Die Verbindungen $[L^1_2Ni]$ und $[L^4_2Ni]$ wurden durch Diffusion von Hexan in eine THF-Lösung der Komplexe zur Kristallisation gebracht. Es konnten Kristalle (rote Nadeln) isoliert werden, die sich zur röntgenographischen Analyse eigneten (Abbildung 7.1.2). Jeweils zwei Liganden koordinieren ein Nickel(II)ion in einer quadratisch-planaren Anordnung.

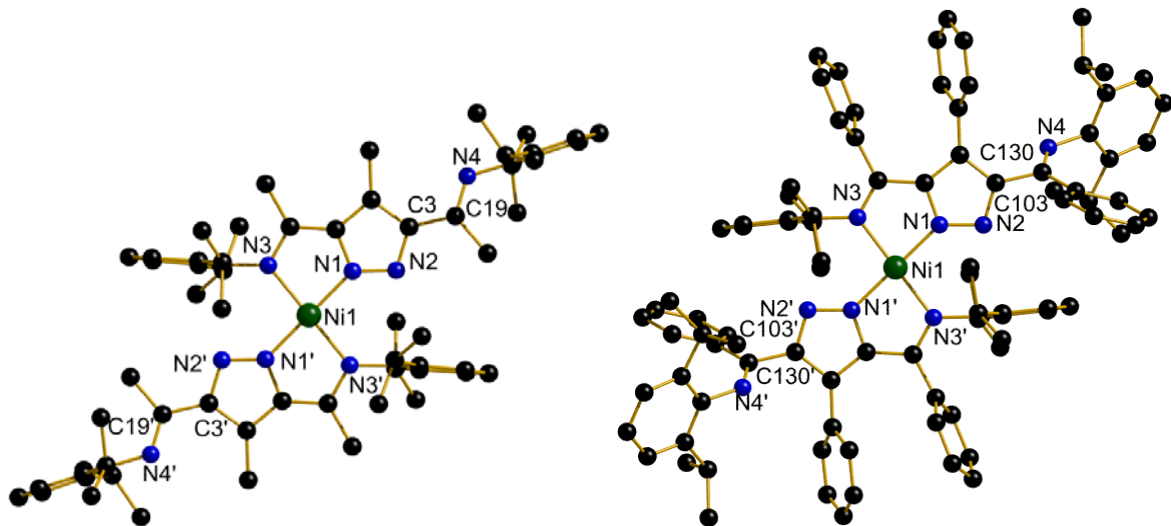


Abbildung 7.1.2: Molekülstruktur von $[L^1_2Ni]$ (links) und $[L^4_2Ni]$ (rechts), aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Symmetrietransformation um äquivalente Atome für beide Strukturen zu erzeugen: ($'$), $1-x$, $1-y$, $1-z$.

An ein Nickelzentrum binden zwei *trans*-ständige Stickstoffatome der Pyrazolatringe sowie zwei *trans*-ständige Stickstoffatome der Imingruppen. Die Ni-N Bindungslängen sind charakteristisch für diese Art von Liganden (Tabelle 7.1.1).^[138,152,154] Ein Seitenarm jedes Liganden ist nicht an ein Metall koordiniert und liegt in einer *anti*-Konformation vor. Diese Art von Konformation wurde auch bei der Molekülstruktur von **HL**³ beobachtet, wobei der Torsionswinkel (N2-C-C-N4) 171° betrug. Der hier ermittelte Torsionswinkel liegt bei 125° für [**L**¹₂Ni] bzw. bei 165° für [**L**⁴₂Ni]. Der große Winkelunterschied im Vergleich zu **HL**³ ist bedingt durch die verschiedenen Substitutionsmuster am Rückgrat. Durch einen größeren Torsionswinkel erhält die Phenylgruppe in [**L**⁴₂Ni] mehr Abstand zur Ebene des gegenüberliegenden aromatischen Restes des zweiten Liganden.

Tabelle 7.1.1: Ausgewählte Abstände und Winkel von [**L**¹₂Ni] und [**L**⁴₂Ni].

Abstände [Å] von [L ¹ ₂ Ni]		Abstände [Å] von [L ⁴ ₂ Ni]	
Ni1-N1	1.888(3)	Ni1-N1	1.893(3)
Ni1-N3	1.957(2)	Ni1-N3	1.943(3)
Winkel [°] von [L ¹ ₂ Ni]		Winkel [°] von [L ⁴ ₂ Ni]	
N1'-Ni1-N1	180.000(1)	N1'-Ni1-N1	180.000(2)
N1'-Ni1-N3	97.61(11)	N1'-Ni1-N3	98.55(14)
N1-Ni1-N3	82.39(11)	N1-Ni1-N3	81.45(14)

Die Bildung dieser Nickelkomplexe ließ sich gut mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgen. Im Bereich von 1 bis 4 ppm gibt es deutliche Unterschiede zwischen dem freien Liganden und in den Komplexen gebundenen Liganden. Abbildung 7.1.3 zeigt exemplarisch ein ¹H-NMR-Spektrum von [**L**¹₂Ni]. Durch die Koordination des Nickelions wird eine Erhöhung der Aufspaltung der diastereotopen Gruppen 1, 2 und 4 beobachtet. Mit Hilfe von HH-NOESY-Experimenten konnten die einzelnen Signale zugeordnet werden.

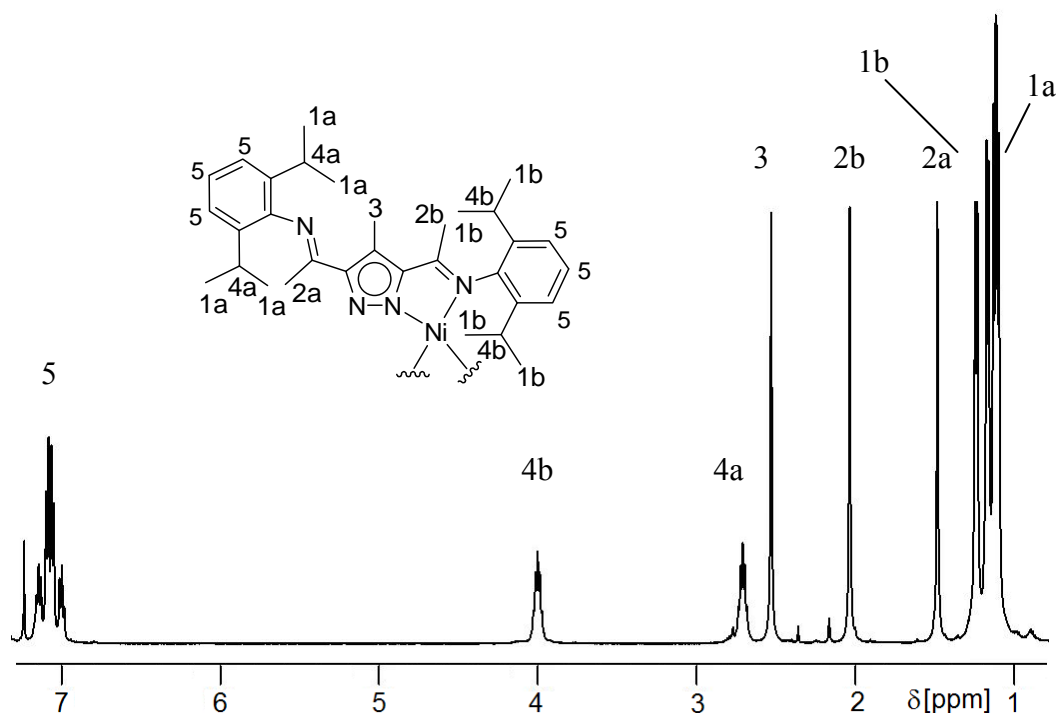


Abbildung 7.1.3: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{L}_2\text{Ni}]$ gemessen in CDCl_3 .

Zusätzlich wurden die Komplexe mittels UV/Vis- und IR-Spektroskopie sowie mittels Elementaranalyse charakterisiert. Im IR-Spektrum kommt es zu einer signifikanten Verschiebung der Imin-Bande des HL^1 -Liganden von 1630 cm^{-1} zu $1587/1564\text{ cm}^{-1}$ $[\text{L}_2^1\text{Ni}]$ und des HL^4 -Liganden von 1627 cm^{-1} zu $1552/1529\text{ cm}^{-1}$ $[\text{L}_2^4\text{Ni}]$. Zusätzlich sind die Imin-Banden der nicht koordinierten Ligandenseite bei 1630 cm^{-1} (HL^1) und 1621 cm^{-1} (HL^4) zu beobachten.

7.2 Nickelkomplexe vom Typ $[\text{L}_2^x\text{Ni}_2]$

Durch die Umsetzung des Liganden HL^3 nach Deprotonierung mit $\text{NiBr}_2\cdot\text{dme}$ sollte ein Nickelkomplex des Typs $[\text{L}_2^x\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ synthetisiert werden (vgl. Kapitel 7.4). Durch langsame Diffusion von Hexan in eine Lösung des Komplexes in Ethanol/THF (1:1) konnten Kristalle der Verbindung erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass nicht die gewünschte Zusammensetzung von $[\text{L}_2\text{M}_4]$ erhalten werden konnte. Stattdessen wird eine 1:1 Stöchiometrie von Metall zu Ligand beobachtet, obwohl zwei Äquivalente des Nickelsalzes eingesetzt wurden (Abbildung 7.2.1).

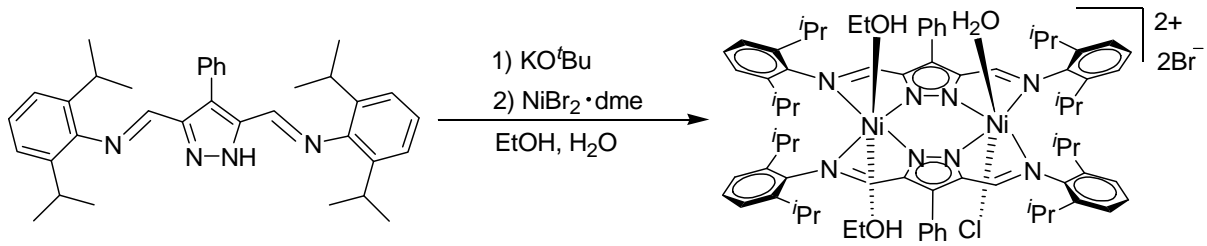


Abbildung 7.2.1: Synthese vom Nickelkomplex vom Typ $[L^x_2Ni_2]$.

Wie in Abbildung 7.2.2 zu erkennen ist, wird eine zweifach pyrazolatverbrückte Zweikernverbindung vom Typ $[L^x_2Ni_2]$ gebildet. Beide Nickelionen sind oktaedrisch koordiniert und sind in einem Abstand von 4.1 Å zueinander angeordnet (Tabelle 7.2.1). Die äquatorialen Grundflächen der Oktaeder werden jeweils von vier Stickstoffatomen gebildet. Wie in allen Verbindungen derartiger Iminchelatligenanden ist die Bindungslänge der Nickelionen zu den Iminstickstoffatomen N3/3' und N4/4' etwa um 0.1 Å länger als zu den Stickstoffatomen N1/1' und N2/2' des Pyrazolrings.^[138,152,154]

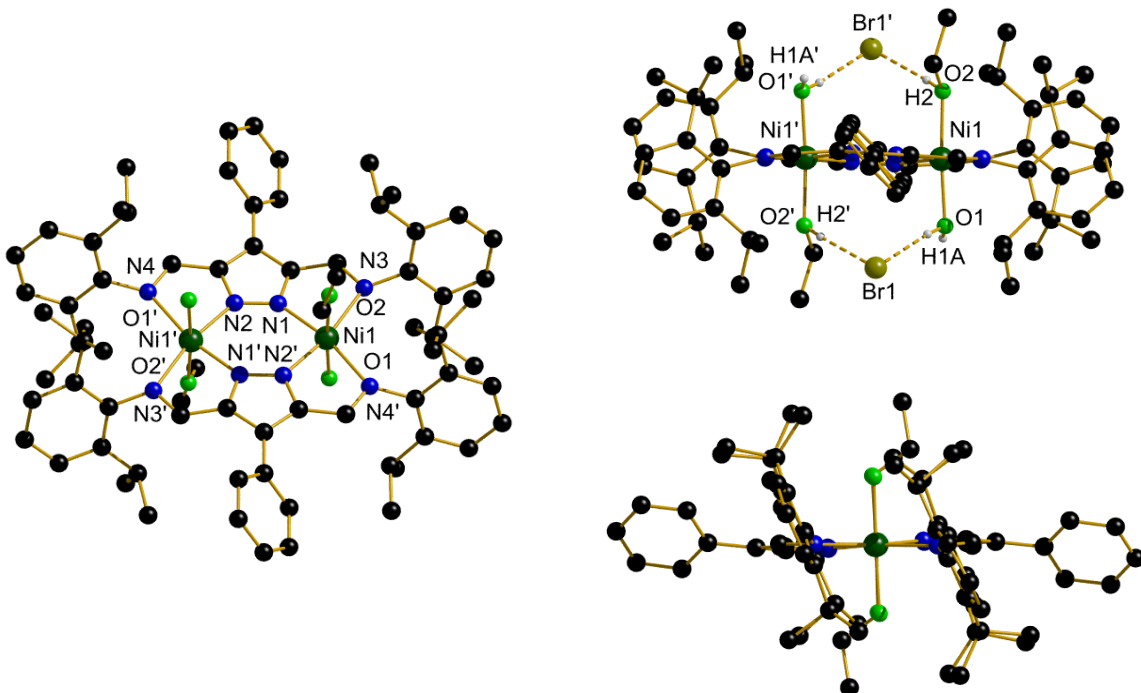


Abbildung 7.2.2: Links: Molekülstruktur von $[L^3_2Ni_2(EtOH)_2(H_2O)_2](Br)_2$. Rechts: Seitenansichten auf $[L^3_2Ni_2(EtOH)_2(H_2O)_2](Br)_2$ mit den resultierenden Wasserstoffbrückenbindungen (oben) und der Schräglage der Arylseitenarme (unten). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Gegenionen teilweise und die Wasserstoffatome meistens nicht abgebildet. Symmetrietransformation um äquivalente Atome zu erzeugen: (') 1-x, 1-y, 1-z.

Die axialen Positionen des oktaedrischen Koordinationspolyeders jedes Nickelions werden von einem Wassermolekül und einem Ethanolmolekül eingenommen. Die Bindungslängen zu den Sauerstoffatomen O1/1' und O2/2' betragen ca. 2.1 Å. Diese Längen zwischen den Nickelionen und den Sauerstoffatomen liegen im erwarteten Bereich für koordinierte Wasser- und Ethanolmoleküle an Nickelatome.^[158,159] Die Bromidgegenionen befinden sich mittig über den beiden Pyrazolringen. Diese Anordnung lässt auf die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Br1/1' und den Protonen H1A/H1A' und H2/H2' schließen. Die Abstände der Bromidionen zu den in der Strukturbestimmung berechneten Protonen betragen 2.4 Å. Eine direkte Koordination der Bromidionen an die Nickelatome kann aufgrund des großen Abstandes von ca. 4.5 Å ausgeschlossen werden. Die Arylringe der Seitenarme stehen parallel zueinander und sind um etwa 66° gegen die Pyrazolebene gekippt. Außerdem wird eine überdeckende Anordnung der Arylringe vermieden (Abbildung 7.2.2, Seitenansicht).

Tabelle 7.2.1: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{L}^3_2\text{Ni}_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Br})_2$.

Abstände [Å]					
Ni1-N2'	2.011(3)	Ni1-O2	2.110(3)	Ni1-Ni1'	4.138(1)
Ni1-N1	2.022(3)	Ni1-N4'	2.226(3)	Br1-O1	3.242(3)
Ni1-O1	2.084(3)	Ni1-N3	2.233(3)	Br1-O2'	3.231(3)
Winkel [°]					
N2'-Ni1-N1	91.71(12)	O1-Ni1-O2	175.53(12)	N2'-Ni1-N3	168.91(12)
N2'-Ni1-O1	93.69(12)	N2'-Ni1-N4'	77.33(12)	N1-Ni1-N3	77.75(12)
N1-Ni1-O1	89.71(12)	N1-Ni1-N4'	168.06(12)	O1-Ni1-N3	89.77(12)
N2'-Ni1-O2	90.41(12)	O1-Ni1-N4'	86.33(12)	O2-Ni1-N3	86.53(12)
N1-Ni1-O2	91.94(12)	O2-Ni1-N4'	92.85(11)	N4'-Ni1-N3	113.44(11)

Das UV/Vis-Spektrum von $[\text{L}^3_2\text{Ni}_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Br})_2$ in Acetonitril weist Absorptionen bei 220 und 273 nm auf, die auf π - π^* - und LMCT-Absorptionen zurückzuführen sind, sowie breite Banden bei 645 und 742 nm, die aus den d-d-Übergängen des Nickel(II)ions resultieren.

7.3 Nickelkomplexe vom Typ $[L^xNi_2(NO_3)_3(CH_3CN)_2]$

Komplexe vom Typ $[L^xNi_2(NO_3)_3(CH_3CN)_2]$ bilden sich, wenn die Liganden HL^1 und HL^3 nach Deprotonierung mit zwei Äquivalenten Nickel(II)nitrat Hexahydrat umgesetzt wird (Abbildung 7.3.1).

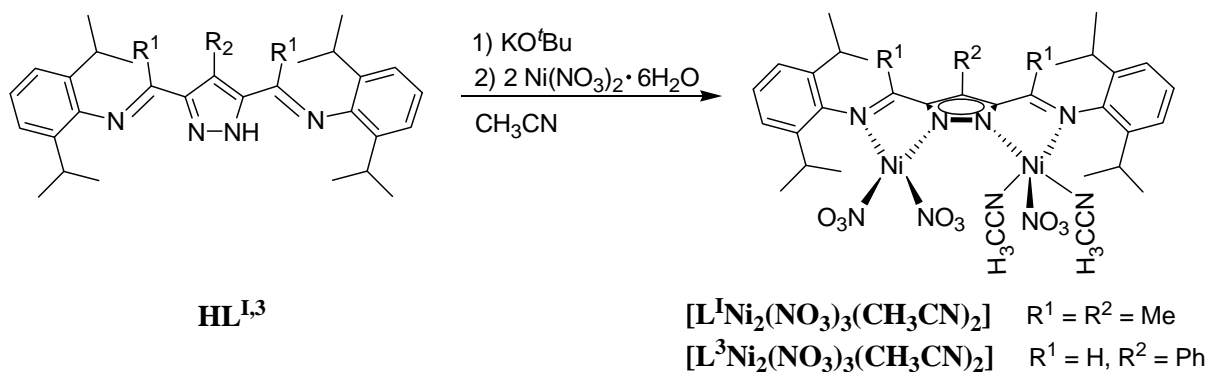


Abbildung 7.3.1: Synthese der Nickelkomplexe vom Typ $[L^xNi_2(NO_3)_3(CH_3CN)_2]$.

Nach Kristallisation wurden blaue Kristalle erhalten, die sich zur röntgenographischen Analyse eignen (Abbildung 7.3.2).



Abbildung 7.3.2: Fotografie der $[L^1Ni_2(NO_3)_3(CH_3CN)_2]$ Kristalle.

Eine Analyse der Molekülstruktur zeigt, dass ein Pyrazolatligand jeweils zwei Nickel(II)ionen verbrückt. Die Nickelionen werden von Stickstoff- und Sauerstoffdonoren koordiniert. Wie in Abbildung 7.3.3 zu erkennen ist, wird das eine Nickelatom von zwei Nitrationen, das andere von einem Nitration und zwei Acetonitrilmolekülen umgeben. Die Ni-O Abstände der Nitrationen, welche innerhalb eines Nitrations maximal um 0.1 Å variieren, sprechen für eine bidentate Bindung bei allen Nitrationen. Die O-Ni-O Winkel in den Nitrationen variieren von 61-64°, wodurch eine stark verzerrte Oktaedergeometrie zustande kommt (Tabelle 7.3.1). Beide Nickelatome werden in einem Abstand von ~4.3 Å gehalten. Dieser Wert ist um 0.2 Å größer als im Komplex $[L^3_2Ni_2(EtOH)_2(H_2O)_2](Br)_2$ und um 0.6 Å größer als in den

[L^xPd₂Cl₃] Komplexen, die eine Chloridbrücke zwischen den Metallen aufweisen. Mit diesem Nickelkomplex gelang erstmalig die Synthese eines Nickelkomplexes vom Typ [LM₂].

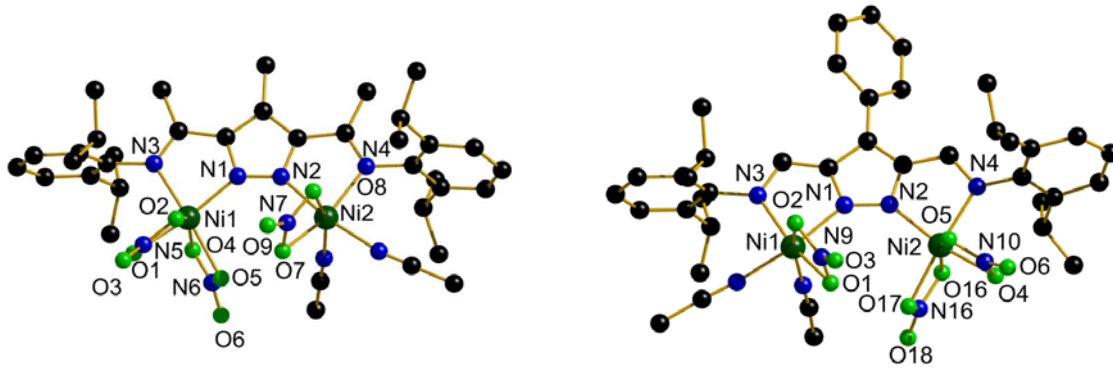


Abbildung 7.3.3: Molekülstrukturen von [L¹Ni₂(NO₃)₃(CH₃CN)₂] (links) und [L³Ni₂(NO₃)₃(CH₃CN)₂] (rechts), aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Tabelle 7.3.1: Ausgewählte Abstände und Winkel von [L¹Ni₂(NO₃)₃(CH₃CN)₂] und [L³Ni₂(NO₃)₃(CH₃CN)₂].

Abstände [Å] von [L ¹ Ni ₂ (NO ₃) ₃ (CH ₃ CN) ₂]					
Ni1-O4	2.0731(16)	Ni1-O5	2.1138(14)	Ni2-O8	2.1175(15)
Ni1-O2	2.0846(15)	Ni2-O7	2.1029(14)	Ni1...Ni2	4.2737(3)
Ni1-O1	2.0921(14)				
Winkel [°] von [L ¹ Ni ₂ (NO ₃) ₃ (CH ₃ CN) ₂]					
N3-Ni1-O4	99.10(6)	N3-Ni1-O1	96.90(6)	N4-Ni2-O7	157.48(6)
N1-Ni1-O2	104.02(6)	N1-Ni1-O5	101.80(6)	N2-Ni2-O8	90.23(6)
N3-Ni1-O2	102.70(6)	N3-Ni1-O5	160.97(6)	N4-Ni2-O8	96.31(6)
N1-Ni1-O1	165.19(7)	N2-Ni2-O7	96.78(6)		
Abstände [Å] von [L ³ Ni ₂ (NO ₃) ₃ (CH ₃ CN) ₂]					
Ni1-O1	2.098(13)	Ni2-O5	2.063(15)	Ni2-O17	2.089(18)
Ni1-O2	2.158(15)	Ni2-O16	2.045(21)	Ni1...Ni2	4.388(4)
Ni2-O4	2.066(16)				
Winkel [°] von [L ³ Ni ₂ (NO ₃) ₃ (CH ₃ CN) ₂]					
N1-Ni1-O1	95.90(7)	N2-Ni2-O4	165.26(8)	N4-Ni2-O5	92.56(7)
N1-Ni1-O2	91.43(7)	N2-Ni2-O5	104.91(8)	N4-Ni2-O16	99.17(7)
N2-Ni1-O1	160.62(7)	N2-Ni2-O16	93.26(8)	N4-Ni2-O17	162.85(7)
N2-Ni1-O2	99.37(7)	N4-Ni2-O4	92.32(6)		

Die UV/Vis-Spektren von $[\text{L}^{\text{I}}\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ und $[\text{L}^{\text{3}}\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ zeigen eine Reihe von Absorptionen zwischen 220 und 400 nm, die auf π - π^* - und LMCT-Absorptionen zurückzuführen sind. Zwei schwache breite Banden bei 623 bzw. 603 nm und bei 945 bzw. 937 nm sind charakteristisch für d-d-Übergänge des Nickel(II)ions. Die Festkörper-UV/Vis-Spektren zeigen die gleichen charakteristischen Absorptionen. Daraus ist ersichtlich, dass das bimetallische Motiv, welches in der Festkörperstruktur gefunden wurde, auch in Lösung stabil ist.

Die magnetischen Eigenschaften der Komplexe $[\text{L}^{\text{I}}\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ und $[\text{L}^{\text{3}}\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ wurden mittels SQUID-Messung zwischen 295 bis 2 K und bei Feldern von 0.2 und 0.5 T untersucht. Es konnte keine signifikante Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von der Feldstärke beobachtet werden. In Abbildung 7.3.4 ist die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ_M und des Produkts $\chi_M T$ für beide Verbindungen dargestellt.

Über die erhaltene Suszeptibilität χ_M kann mittels Gleichung 7.3.1 das effektive magnetische Moment μ_{eff} berechnet werden, das nach Gleichung 7.3.2 mit dem theoretischen „spin-only“ Wert verglichen werden kann.

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k}{N\beta^2}} \sqrt{\chi_M T} = 2.83 \sqrt{\chi_M T} \quad \text{Gleichung 7.3.1}$$

$$\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{S(S+1)} \mu_B \quad \text{Gleichung 7.3.2}$$

Der gefundene $\chi_M T$ Wert bei Raumtemperatur beträgt für $[\text{L}^{\text{I}}\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ $2.18 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ ($\mu_{\text{eff}} = 4.18 \mu_B$) und für $[\text{L}^{\text{3}}\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ $2.63 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ ($\mu_{\text{eff}} = 4.59 \mu_B$). Sie liegen nahe an dem theoretisch berechnete Wert für zwei ungekoppelte high-spin Nickel(II)ionen ($2.31 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$, bzw. $\mu_{\text{eff}} = 4.30 \mu_B$ für $S = 1$, $g = 2.15$). Der $\chi_M T$ Wert beider Komplexe nimmt mit sinkender Temperatur ab und tendiert gegen Null, wobei die Abnahme des $\chi_M T$ -Wertes von $[\text{L}^{\text{3}}\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ bei deutlich niedrigeren Temperaturen zu beobachten ist. Dieses Verhalten deutet auf eine antiferromagnetische Kopplung und einem $S = 0$ Grundzustand hin. Der Anstieg von χ_M bei sehr tiefen Temperaturen wird vermutlich durch einen geringen Anteil paramagnetischer Verunreinigungen verursacht.

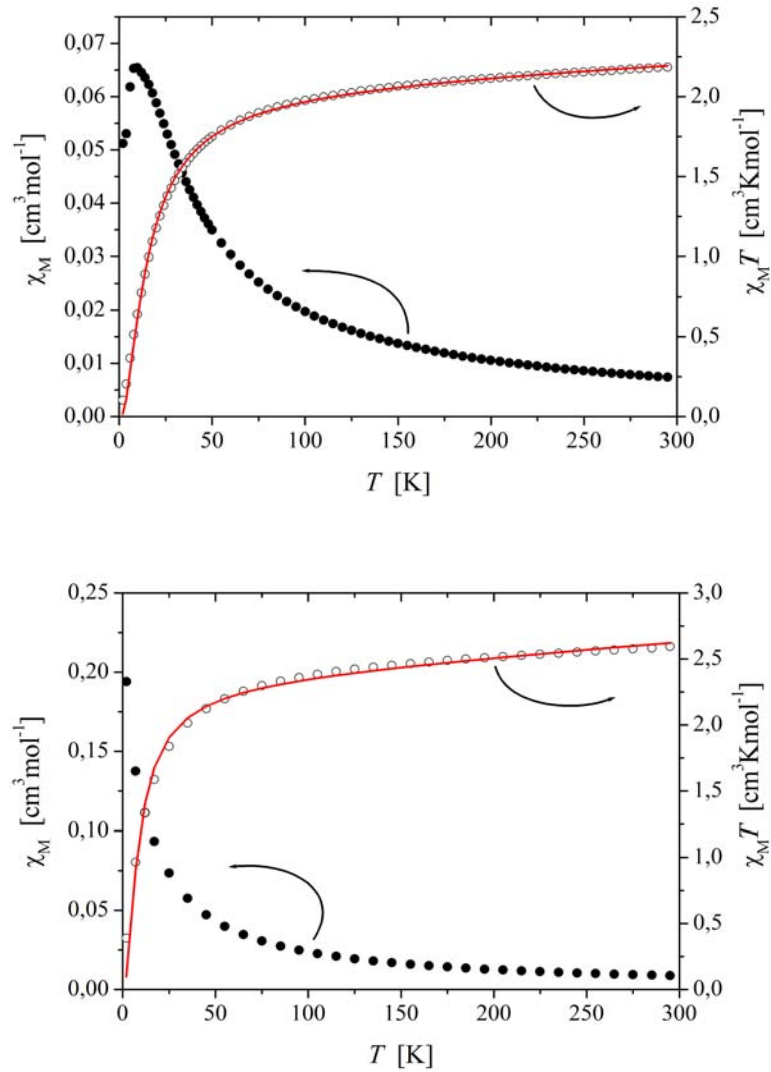


Abbildung 7.3.4: Auftragung von χ_M (●) und $\chi_M T$ (○) versus T für $[\text{L}^1\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (oben) und $[\text{L}^3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (unten) bei 0.5 T. Die Linie repräsentiert die berechneten Werte.

Die Simulation der experimentellen Daten erfolgte auf Basis eines Heisenberg-Dirac-van-Vleck-Hamiltonoperators mit einem zusätzlichen Term für die Zeeman-Aufspaltung (Gleichung 7.3.3).^[160]

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2 + g\mu_B B(\hat{S}_1 + \hat{S}_2) \quad \text{Gleichung 7.3.3}$$

Ein temperaturunabhängiger Paramagnetismus (*TIP*) und sehr kleine Anteile an paramagnetischen Verunreinigungen (*PI*), die ein Curie-Verhalten und aufweisen, wurden mit der Gleichung 7.3.4 berechnet.

$$\chi_{\text{ber}} = (1 - PI) \cdot \chi + PI \cdot \chi_{\text{mono}} + TIP$$

Gleichung 7.3.4

Die beste Übereinstimmung für $[\text{L}^1\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ wurde mit den Parametern $g = 2.06$ (g -Faktor), $J = -4.5 \text{ cm}^{-1}$ (Kopplungskonstante), $PI = 1.0 \%$, und dem $TIP = 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ erzielt. Die Parameter für $[\text{L}^3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ variieren leicht: $g = 2.17$ (g -Faktor), $J = -2.5 \text{ cm}^{-1}$ (Kopplungskonstante), $PI = 1.0 \%$, und $TIP = 10.3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Der Unterschied bei den Kopplungskonstanten und TIP wird vermutlich durch geringfügige Winkelunterschiede in den Komplexen hervorgerufen. Die kleinen negativen Kopplungskonstanten und die daraus resultierenden geringen antiferromagnetischen Kopplungen hängen wesentlich von dem relativ großen Ni...Ni Abstand ($\sim 4.3 \text{ \AA}$) ab, der eine starke Kopplung nicht möglich macht. Aus der Literatur sind die magnetischen Eigenschaften von pyrazolatverbrückten bimetallic Nickel(II)komplexen bekannt, die in der gleichen Größenordnung liegen.^[161,162,163] Die Kopplungskonstanten in pyrazolatverbrückten Nickelkomplexen variieren jedoch stark, je nach dem was für ein struktureller Aufbau in den Komplexen vorliegt.^[164,165,166]

7.4 Nickelkomplexe vom Typ $[\text{L}^x_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]$ und $[\text{L}^x_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$

Aus früheren Arbeiten sind Nickelkomplexe vom Typ $[\text{L}^x_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ bekannt, deren Struktur nicht durch zufriedenstellende Röntgenstrukturanalysen vollständig aufgeklärt werden konnte.^[152] In dieser Arbeit ist es gelungen, qualitativ hochwertige Einkristalle des Komplexes $[\text{L}^1_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]$ zu erhalten. Zusätzlich wurden die Liganden **HL**^{1,4} mit $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$ zu den entsprechenden Komplexen $[\text{L}^2_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ und $[\text{L}^4_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ umgesetzt (Abbildung 7.4.1).

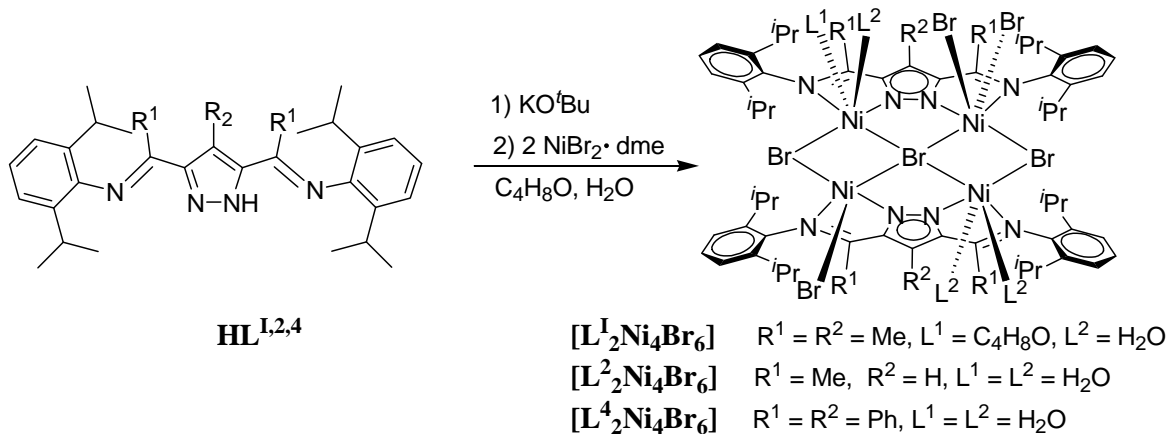


Abbildung 7.4.1: Synthese von Nickelkomplexen vom Typ [L^x₂Ni₄Br₆(C₄H₈O)(H₂O)₃] und [L^x₂Ni₄Br₆(H₂O)₄].

Deshalb wird exemplarisch die Molekülstruktur von [L¹₂Ni₄Br₆(C₄H₈O)(H₂O)₃] erörtert. In Abbildung 7.4.2 ist die Molekülstruktur von [L¹₂Ni₄Br₆(C₄H₈O)(H₂O)₃] dargestellt.

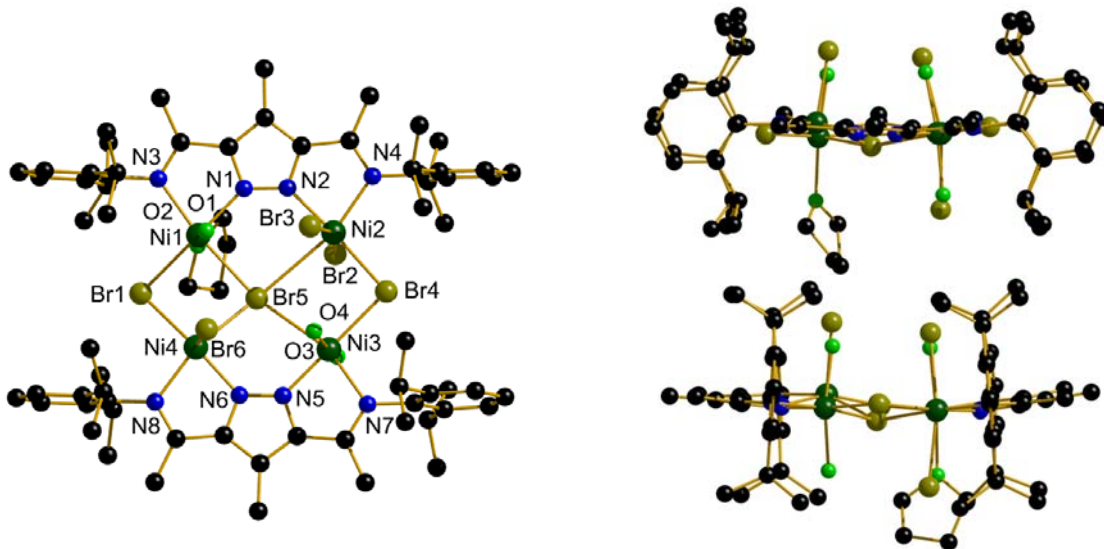


Abbildung 7.4.2: Links: Molekülstruktur von [L¹₂Ni₄Br₆(C₄H₈O)(H₂O)₃]. Rechts: Seitenansichten von [L¹₂Ni₄Br₆(C₄H₈O)(H₂O)₃], aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Der Komplex [L¹₂Ni₄Br₆(C₄H₈O)(H₂O)₃] kristallisiert in der Raumgruppe *P*2₁/*n* mit vier tetranuklearen Einheiten in der monoklinen Zelle. Zwei bimetallische {LNi₂Br₃}-Einheiten werden über μ₂- und μ₄-verbrückende Bromidionen zu einem tetranuklearen Aggregat zusammengelagert, in dem drei Metallionen sechsfach und eines fünffach koordiniert sind. Die vier Nickel(II)ionen und die zwei μ₂-verbrückenden Bromidionen spannen ein Sechseck

auf, in dessen Zentrum das μ_4 -verbrückende Bromidionen liegt, das etwa 0.7 Å aus dieser Ebene hinausragt.

Für die Beschreibung eines fünffach koordinierten Metallzentrums wurde der τ Parameter eingeführt.^[167] Er ergibt sich aus den beiden größten Winkeln α und β mit $\alpha > \beta$ (Ligand-Metall-Ligand) am Metallion und wird wie folgt berechnet: $\tau = (\alpha - \beta) / 60^\circ$. Der Wert von τ wird 1 für eine ideale trigonale Bipyramide und 0 für eine ideale quadratische Pyramide. Wird τ für den Komplex $[\text{L}^1_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]$ berechnet, so ergibt sich für die Koordinationsumgebungen des Ni4 ein Wert von 0.057. Es handelt sich also hier um eine fast ideale quadratisch-pyramidale Umgebung. Auffällig ist, dass jedes Nickelatom eine unterschiedliche Koordinationsumgebung besitzt, die durch Bromidionen, Wassermoleküle oder ein THF-Molekül zustande kommt. Hierdurch variieren die Ni...Ni Abstände stark (Tabelle 7.4.1). Die Arylsubstituenten der Seitenarme des Liganden stehen überdeckend aufeinander und sind um einen Winkel von 88° gegen die Koordinationsebene gekippt. Dieser Wert ist deutlich größer als bei $[\text{L}^3_2\text{Ni}_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Br})_2$. Ein weiterer Unterschied besteht in der Bevorzugung einer überdeckenden Anordnung der Arylringe (Abbildung 7.4.2, Seitenansicht).

Tabelle 7.4.1: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{L}^1_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Abstände [Å]					
Ni1-N1	1.991(4)	Ni2-Br2	2.5396(8)	Ni(4)-N(8)	2.093(4)
Ni1-N3	2.109(3)	Ni2-Br3	2.6174(10)	Ni1...Ni2	4.094(1)
Ni1-O1	2.097(3)	Ni2-Br4	2.4773(7)	Ni1...Ni3	5.341(1)
Ni1-O2	2.135(3)	Ni2-Br5	3.0779(8)	Ni1...Ni4	3.592(1)
Ni1-Br1	2.5202(9)	Ni3-N5	1.991(4)	Ni2...Ni3	3.6353(11)
Ni1-Br5	2.6180(7)	Ni3-N7	2.110(3)	Ni2...Ni4	5.5104(17)
Ni2-N2	1.980(3)	Ni4-N6	1.971(3)	Ni3...Ni4	4.0277(11)
Winkel [°]					
N1-Ni1-Br1	176.12(12)	Ni1-Br5-Ni3	161.19(2)	N1-Ni1-Br1	176.12(11)
N3-Ni-Br5	172.63(10)	N2-Ni2-Br4	174.41(11)	Ni2-Br5-Ni4	154.438(26)
O1-Ni1-O2	172.60(12)	Br2-Ni2-Br3	162.11(3)		

Die Molekülstrukturen von $[\text{L}^2_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ und $[\text{L}^4_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ sind analog aufgebaut. Jedoch sind die Positionen über- und unterhalb der Ebene $\{\text{N}_2\text{NiBr}_2\}$ statistisch von Wassermolekülen und Bromidionen, die an die Nickelatome koordinieren, besetzt (Abbildung 7.4.3).

Die μ_4 -Halogenid Koordination ist in der Literatur vor allem bei Komplexen mit Übergangsmetalle der Gruppen 11 und 12, insbesondere Kupfer-, Silber- und Quecksilberkomplexe, bereits beschrieben worden.^[168,169,170] Hierbei ist eine μ_4 -Cl Koordinationen am häufigsten anzutreffen. Andererseits sind nur sehr wenige μ_4 -Halogenid Koordination mit Übergangsmetallen anderer Gruppen bekannt, wobei als Halogenid vorwiegend Chlorid und Iodid zu finden sind.^[171,172] So sind nur zwei Palladiumkomplexe, die eine μ_4 -Halogenid Koordination besitzen, bereits publiziert worden.^[173,174] Vergleichbare Molekülstrukturen wie bei $[\text{L}^x_2\text{Ni}_4\text{Br}_6]$ wurde für Nickelkomplexe mit dem Liganden HL^{II} beobachtet.^[138,152,154,175] In diesen Fällen wurden jedoch drei bimetallische $\{\text{LNi}_2(\text{Br bzw. Cl})_3\}$ -Einheiten über μ_2 -, μ_3 - und μ_6 -verbrückende Halogenidionen zu einem hexanuklearen Aggregat zusammengelagert.

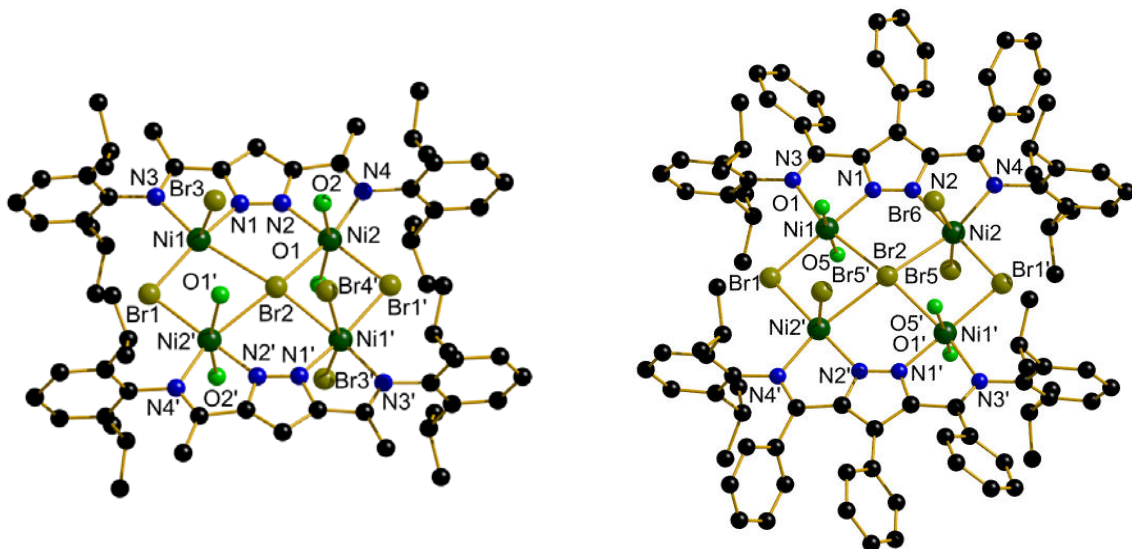


Abbildung 7.4.3: Molekülstrukturen von $[\text{L}^2_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ (links) und $[\text{L}^4_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ (rechts), aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Es konnte während der Kristallisationsversuche von $[\text{L}^1_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]$ beobachtet werden, dass sowohl grüne Kristalle als auch einige wenige rote Nadeln entstanden sind. Durch MS- und röntgenographische Analyse konnten diese dem Komplex $[\text{L}^1_2\text{Ni}]$ zugeordnet werden. Daraufhin wurde untersucht, ob eine direkte Synthese ausgehend vom monomeren

$[\text{L}_2^{\text{I}}\text{Ni}]$ zum gewünschten tetrameren Produkt $[\text{L}_2^{\text{I}}\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]$ möglich ist. Hierfür wurde eine THF/Aceton-Lösung (1:1) von $[\text{L}_2^{\text{I}}\text{Ni}]$ hergestellt und mit $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$ versetzt. Abbildung 7.4.4 zeigt die UV/Vis spektroskopische Untersuchung dieser Komplexumwandlung binnen mehrerer Tage. Die Abnahme der Absorption im grünen Bereich des sichtbaren Spektrums zwischen 340-370 nm beweist die Koordination zusätzlicher Liganden an den roten Komplex $[\text{L}_2^{\text{I}}\text{Ni}]$ mit quadratisch-planar koordiniertem Nickel. Gleichzeitig wird eine Zunahme der Absorption im roten Bereich des sichtbaren Spektrums zwischen 600-800 nm deutlich. Dies entspricht der erwarteten Bildung des grünen Komplexes $[\text{L}_2^{\text{I}}\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]$ mit oktaedrisch koordinierten Metallzentren. Eine Bestätigung der Bildung von $[\text{L}_2^{\text{I}}\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]$ erfolgte mittels Massenspektrometrie.

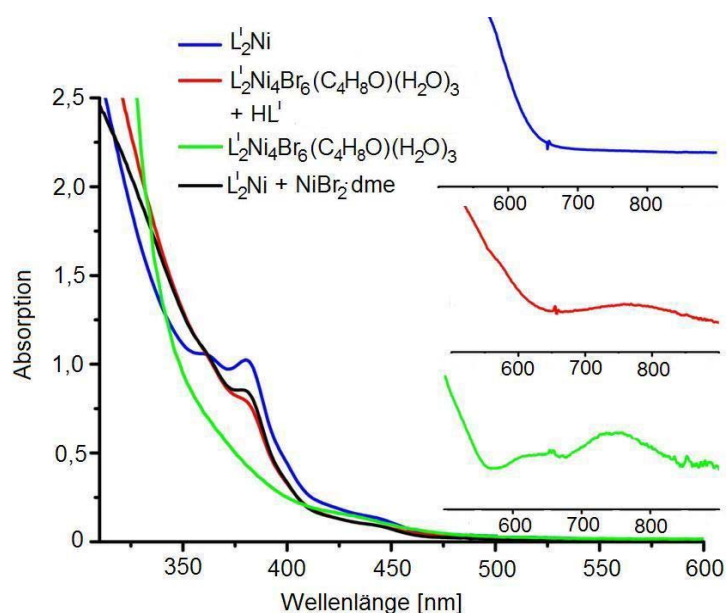


Abbildung 7.4.4: UV/Vis-Spektrum der Umwandlung von $[\text{L}_2^{\text{I}}\text{Ni}]$ in $[\text{L}_2^{\text{I}}\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]$ gemessen in THF/Aceton.

Zur Überprüfung, ob diese Reaktion über langlebige Zwischenprodukte verläuft, wurde eine schrittweise Zugabe von $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$ vorgenommen. Hierbei wurde beobachtet, dass nach der Zugabe von einem Äquivalent Metallsalz nach etwa einer Woche keine wesentlichen Veränderungen auftraten. Das resultierende Spektrum wies sowohl charakteristische Absorptionen von $[\text{L}_2^{\text{I}}\text{Ni}]$ als auch von $[\text{L}_2^{\text{I}}\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]$ auf, jedoch keine neuen Banden. Langlebige Zwischenprodukte konnten somit nicht nachgewiesen werden, Zwischenprodukte sind jedoch vermutlich an dieser Umwandlung beteiligt. Eventuell besitzen

diese einen ähnlichen strukturellen Aufbau wie Komplex $[\text{L}^3_2\text{Ni}_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Br})_2$, so dass das Metall-Ligand-Verhältnis von 1:2 über 1:1 zu 2:1 zunimmt.

In Folge dieser Beobachtung wurde auch die Umwandlung vom Komplex $[\text{L}^1_2\text{Ni}_4\text{Br}_6]$ zum Komplex $[\text{L}^1_2\text{Ni}]$ untersucht. Hierzu wurde eine Lösung von $[\text{L}^1_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]$ mit sechs Äquivalenten HL^1 versetzt. Direkt nach der Zugabe des Liganden konnte ein Farbwechsel von grün nach rot beobachtet werden, der charakteristisch für den Wechsel von oktaedrisch zu quadratisch-planar koordinierten Nickel(II)ionen ist. Das UV/Vis-Spektrum sowie ESI-Massenspektren bestätigen die Bildung des monomeren Produkts $[\text{L}^1_2\text{Ni}]$. Es ist also möglich, beide Nickelkomplexe reversibel ineinander zu überführen (Abbildung 7.4.5). Ein analoges Verhalten konnte für die reversible Umwandlung von $[\text{L}^4_2\text{Ni}]$ in $[\text{L}^4_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ nachgewiesen werden.

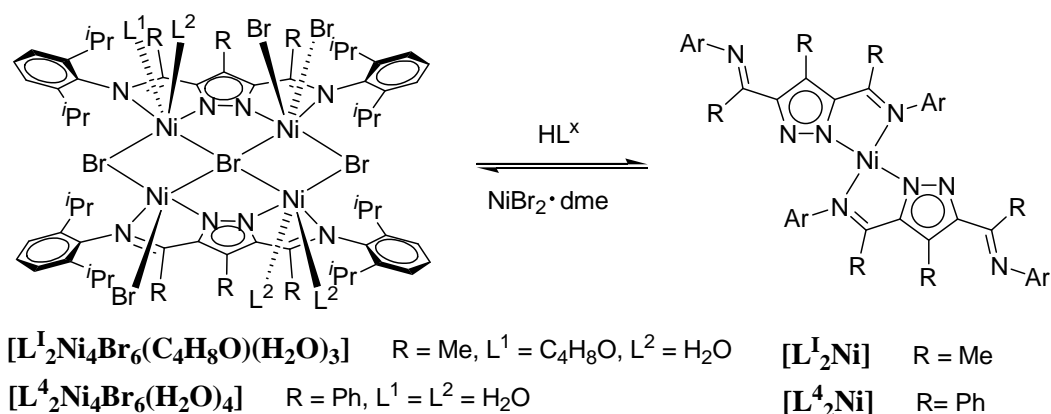


Abbildung 7.4.5: Umwandlung der Nickelkomplexe ineinander.

Ein Sortiment an Nickelkomplexen vom Typ $[\text{L}^x_2\text{Ni}]$, $[\text{L}^x_2\text{Ni}_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Br})_2$, $[\text{L}^x\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ und $[\text{L}^x_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ konnte während dieser Arbeit erfolgreich synthetisiert werden. Hierbei konnte das koordinationschemische Verhalten der Liganden, das sich als sehr vielfältig herausstellte, verglichen werden. Der Komplextyp $[\text{LM}_2]$, der bei den Palladiumkomplexen gefunden wurde, konnte bei den Nickelkomplexen nur bei der Umsetzung mit Nickelnitrat Hexahydrat gefunden werden. Eine Zusammenfassung der $\text{Ni}1 \cdots \text{Ni}2$ Abstände der Nickelkomplexe ist in Tabelle 7.4.2 dargestellt. Der kleinste $\text{Ni}1 \cdots \text{Ni}2$ Abstand wurde in $[\text{L}^1_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]$ gefunden, bei dem die Nickelatome durch μ_4 -verbrückende Bromidionen verbunden sind. Die relativ großen $\text{Ni}1 \cdots \text{Ni}2$ Abstände in den Nickelnitratkomplexen bewirken eine sehr schwache antiferromagnetische Kopplung zwischen den Metallzentren.

Tabelle 7.4.1: Zusammenfassung der Ni1...Ni2 Abstände.

Komplex	Ni1...Ni2 Abstand [Å]
$[\text{L}^3\text{Ni}_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Br})_2$	4.138(1)
$[\text{L}^1\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$	4.2737(3)
$[\text{L}^3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$	4.388(4)
$[\text{L}^1_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]$	4.094(1)

8 Kobaltkomplexe

Die dargestellten Liganden **HL**^{1,3,4} wurden deprotoniert und mit zwei Äquivalenten wasserfreiem CoCl_2 in THF umgesetzt. Innerhalb weniger Minuten war in allen Reaktionslösungen ein Farbumschlag zu beobachten. Durch Charakterisierung der entstandenen Kobalt(II)komplexe mittels Röntgenstrukturanalyse wurde festgestellt, dass sich diese stark in ihrem strukturellen Aufbau unterscheiden.

Wird **HL**^I mit dem Kobaltsalz zur Reaktion gebracht, bildet sich ein bimetallischer Komplex vom Typ **[LM₂]** in Ausbeuten von 95 % (Abbildung 8.1).

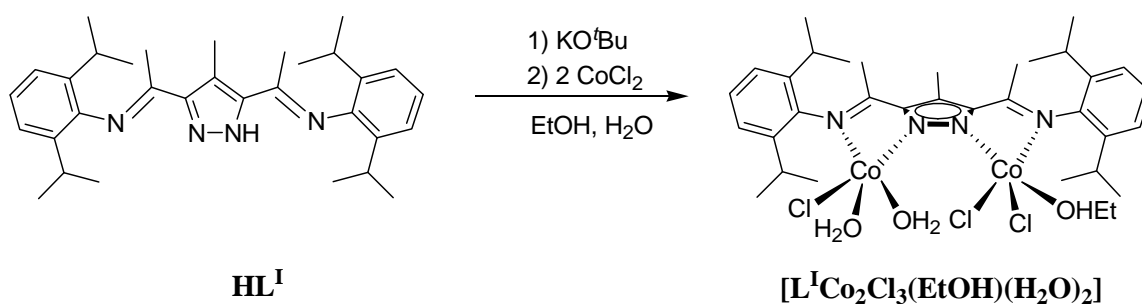


Abbildung 8.1: Synthese von $[\text{L}^{\text{I}}\text{Co}_2\text{Cl}_3(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Durch langsames Verdampfen einer Chloroform/Ethanol- oder einer Aceton/Ethanol-Lösung dieses Komplexes konnten innerhalb einer Woche violette Einkristalle, die für eine röntgenographische Charakterisierung geeignet waren, erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *Iba*2 mit acht Molekülen in der orthorhombischen Zelle (Abbildung 8.2).

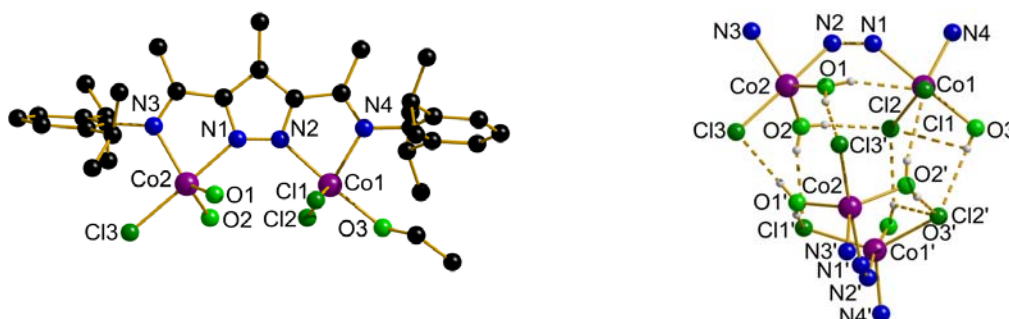


Abbildung 8.2: Links: Molekülstruktur von $[\text{L}^{\text{I}}\text{Co}_2\text{Cl}_3(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_2]$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Rechts: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{L}^{\text{I}}\text{Co}_2\text{Cl}_3(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_2]$. Symmetrietransformation um äquivalente Atome zu erzeugen: ('), 1-x, 1-y, z.

Der Molekülstruktur ist aufgebaut aus zwei Kobaltmetallzentren, die über einen Pyrazolatliganden verbrückt sind. Beide Kobalt(II)ionen besitzen einen verzerrt trigonalbipyramidalen Koordinationspolyeder ($\tau_{\text{Co1}} = 0.92$, $\tau_{\text{Co2}} = 0.68$) und weisen einen relativ großen Co \cdots Co Abstand von 4.4 Å auf (Tabelle 8.1). Dieser Co \cdots Co Abstand unterscheidet sich jedoch nicht wesentlich von den Co \cdots Co Abständen weiterer bekannter zweikerniger Kobalt(II)komplexe mit verbrückenden Pyrazolatliganden.^[176,177]

Tabelle 8.1: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{L}^1\text{Co}_2\text{Cl}_3(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Abstände [Å]					
Co2-N4	2.074(2)	Co2-Cl2	2.3482(6)	Co1-N1	2.113(2)
Co2-N2	2.0947(19)	Co1-O1	2.017(2)	Co1-Cl1	2.3315(7)
Co2-O3	2.0991(18)	Co1-O2	2.038(2)	Co1 \cdots Co2	4.4191(5)
Co2-Cl3	2.3304(7)	Co1-N3	2.077(2)		
Winkel [°]					
N4-Co2-O3	98.27(8)	N2-Co2-Cl2	92.10(6)	O1-Co1-N1	85.55(8)
N2-Co2-O3	173.38(8)	O3-Co2-Cl2	84.86(6)	O2-Co1-N1	88.49(8)
N4-Co2-Cl3	112.46(6)	Cl3-Co2-Cl2	132.43(3)	O1-Co1-Cl1	96.15(6)
N2-Co2-Cl3	92.26(6)	O1-Co1-O2	117.42(9)	O2-Co1-Cl1	91.13(6)
O3-Co2-Cl3	94.13(6)	O1-Co1-N3	115.81(8)	N3-Co1-Cl1	101.79(6)
N4-Co2-Cl2	114.73(6)	O2-Co1-N3	123.14(8)	N1-Co1-Cl1	178.24(6)

Die Co-Cl und Co-O Abstände liegen mit 2.3-2.4 Å und 2.0-2.1 Å in der Größenordnung weiterer zweikerniger Kobaltkomplexe, welche in der CSD aufgeführt sind.^[178,179] Bimetallische Komplexe vom Typ $[\text{LCo}_2]$ sind in der Literatur bereits beschrieben.^[180,181,182,183,184] Durch die Koordination von Wassermolekülen, welche vermutlich aus dem Lösungsmittel der Kristallisation stammen, und durch Chloridionen an den Kobaltzentren werden inter- und intramolekulare O-H \cdots Cl Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet, die eine Dimerstruktur stabilisieren (Abbildung 8.2. rechts). Der Winkel zwischen den Ebenen der Pyrazolatliganden $\{\text{N}_3\text{N}_1\text{N}_2\text{N}_4\}$ und $\{\text{N}_3'\text{N}_1'\text{N}_2'\text{N}_4'\}$ beträgt 66°, wodurch die vier Kobaltatome in einer verzerrt tetraedrischen Geometrie angeordnet sind.

Wird **HL**³ mit Kobaltchlorid umgesetzt, entsteht der Komplex **[L³Co₄Cl₅]** (Abbildung 8.3). Es wurden dunkelgrüne Einkristalle durch langsame Diffusion von Hexan in eine THF/Acetonitril- oder eine Toluol-Lösung erhalten.

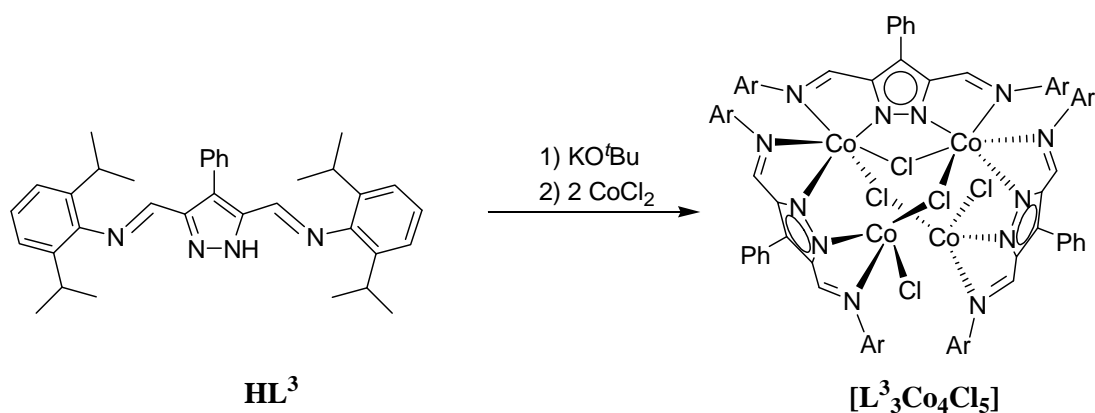


Abbildung 8.3: Synthese von **[L³Co₄Cl₅]**.

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$. Es befinden sich vier Moleküle **[L³Co₄Cl₅]** in der monoklinen Zelle. Ein Teil der Molekülstruktur ist in Abbildung 8.4 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 8.2 aufgelistet. Das Molekül besteht aus vier Kobaltmetallzentren und drei Pyrazolatliganden, die verbrückend an je zwei Kobalt(II)ionen koordinieren.

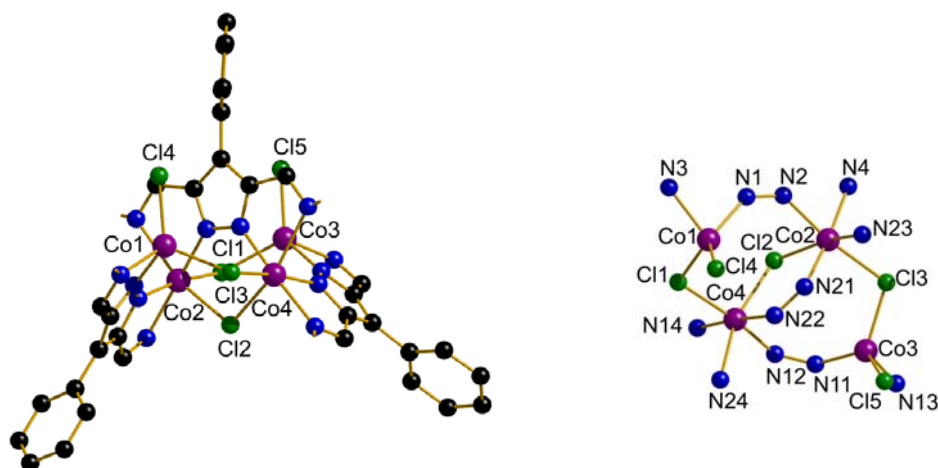


Abbildung 8.4: Links: Molekülstruktur von **[L³Co₄Cl₅]**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die aromatischen Reste am Iminstickstoff nicht dargestellt. Rechts: Darstellung des **{Co₄Cl₅}**-Motivs.

Die Kobaltatome Co1 und Co3 sind verzerrt tetraedrisch durch zwei Stickstoffatome des Liganden und zwei Chloratome koordiniert. Die beiden anderen Kobaltatome Co2 und Co4 liegen in einer verzerrt oktaedrischen Umgebung vor, bedingt durch die Bindung zweier Pyrazolatliganden und zweier verbrückender Chloride. Das resultierende $\{Co_4Cl_5\}$ -Motiv ist in Abbildung 8.4 dargestellt. Durch die verschiedenen Verknüpfungen der Metallatome variieren die Co...Co Abstände von 3.8 Å für die einfach Cl-verbrückten bis zu 6.7 Å (Tabelle 8.2). Die terminalen Co-Cl Abstände von ~ 2.2 Å sind in der Größenordnung von anderen tetraedrisch aufgebauten Kobaltkomplexen.^[185] Die Co-Cl Bindungslängen an oktaedrisch koordinierten Kobaltatomen, welche mit 2.3 Å relativ kurz sind, sind um 0.2 Å länger als die der terminalen Chloride. Das Vorliegen dieser beiden unterschiedlichen Koordinationsumgebungen in einem Komplex ist in der Literatur nur wenig beschrieben. Lediglich wenige Beispiele konnten in der CSD gefunden werden.^[186,187,188]

Tabelle 8.2: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[L^3Co_4Cl_5]$.

Abstände [Å]					
Co1-N1	2.016(3)	Co2-Cl3	2.4288(9)	Co4-Cl1	2.4182(9)
Co1-N3	2.089(3)	Co3-N11	2.015(3)	Co4-Cl2	2.4437(10)
Co1-Cl1	2.283(19)	Co3-N13	2.089(3)	Co1...Co2	4.2348(6)
Co1-Cl4	2.1958(10)	Co3-Cl3	2.2765(10)	Co1...Co3	6.6501(7)
Co2-N2	2.044(3)	Co3-Cl5	2.1857(12)	Co1...Co4	3.7711(6)
Co2-N4	2.190(3)	Co4-N12	2.053(3)	Co2...Co3	3.8068(7)
Co2-N21	2.031(3)	Co4-N14	2.209(3)	Co2...Co4	3.9522(7)
Co2-N23	2.412(3)	Co4-N22	2.032(3)	Co3...Co4	4.2490(7)
Co2-Cl2	2.4877(9)				
Winkel [°]					
Co1-Cl1-Co4	106.63(4)	N21-Co2-N4	175.17(11)	N11-Co3-Cl3	114.06(9)
Co4-Cl2-Co2	106.53(3)	N2-Co2-Cl3	168.78(9)	N22-Co4-N14	174.20(11)
Co3-Cl3-Co2	107.96(4)	N23-Co2-Cl2	158.46(8)	N12-Co4-Cl1	168.89(8)
N3-Co1-Cl4	110.09(9)	N11-Co3-Cl5	127.18(10)		

Der dritte Kobalt(II)komplex, der bei der Umsetzung von HL^4 mit KO^tBu und Kobaltchlorid erhalten wurde, liegt in einer dimeren Struktur vom Typ $[\text{LM}_2]_2$ vor (Abbildung 8.5). Es war möglich, grüne Einkristalle der Verbindung $[\text{L}^4_2\text{Co}_4\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_5]$ durch langsame Diffusion von Hexan in eine Aceton/Chloroform-Lösung des Komplexes innerhalb einer Woche zu erhalten.

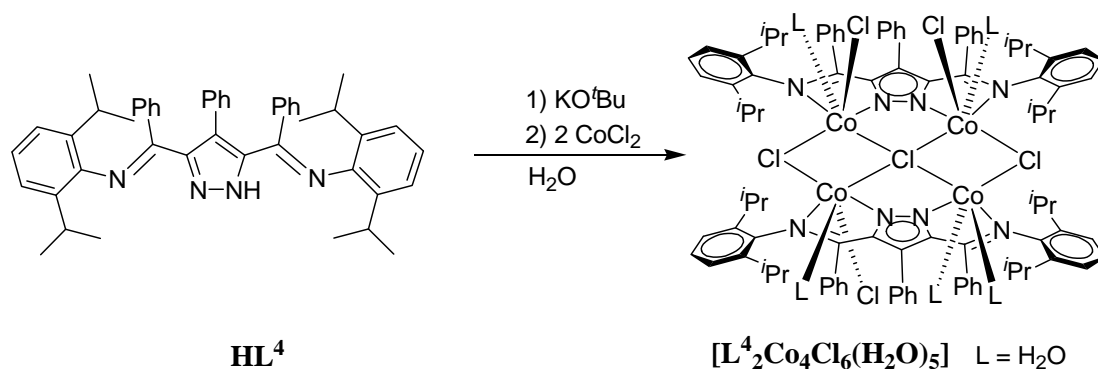


Abbildung 8.5: Synthese von $[\text{L}^4_2\text{Co}_4\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_5]$.

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P-1$ mit einem Molekül $[\text{L}^4_2\text{Co}_4\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_5]$ in der monoklinen Zelle. Der Komplex besitzt vier Metallatome, von denen zwei kristallographisch unabhängige Kobaltatome durch den Pyrazolatliganden verbrückt sind (Abbildung 8.6). Zwei dieser Pyrazol-basierten Struktureinheiten $\{\text{LCo}_2\}$ sind durch drei Chloratome verknüpft, dabei liegt ein einzelnes μ_4 -Chloratom im Zentrum des dimeren Komplexes.

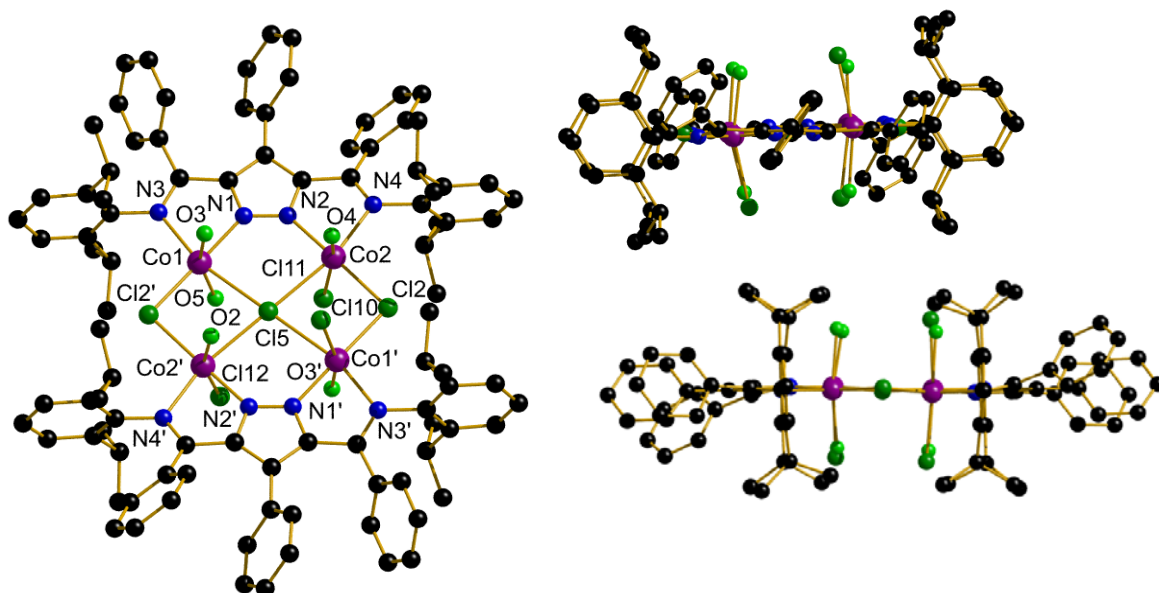


Abbildung 8.6: Links: Molekülstruktur von $[\text{L}^4_2\text{Co}_4\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_5]$. Rechts: Seitenansichten von $[\text{L}^4_2\text{Co}_4\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_5]$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Symmetrietransformation um äquivalente Atome zu erzeugen: ('), $2-x$, $-y$, $2-z$.

Die Positionen über- und unterhalb der Ebene $\{N_2CoCl_2\}$ sind statistisch von Wassermolekülen und Chloratomen, die an das Kobaltatom koordinieren, besetzt. Wegen der unterschiedlichen Bindungen der Chloratome variiert der Co-Cl Abstand von 2.4 Å für die μ -verbrückten Co-Cl über 2.5 Å für die terminal gebundenen Chloratome bis zu 2.7 Å für das μ_4 -verbrückende Atom Cl5 (Tabelle 8.3). Die oktaedrisch koordinierten Kobaltatome besitzen Co...Co Abstände zwischen 3.5 Å (Co1...Co2'), 4.0 Å (Co1...Co2) und 5.4 Å (Co1...Co1'). Die resultierenden Co-Cl-Co Winkel liegen zwischen 96° für Co1-Cl2'-Co2 und 180° für Co1-Cl5-Co1'.

Aus der Seitenansicht der Molekülstruktur wird zum Einen deutlich, dass die Phenylringe am Rückgrat des Liganden eine eher gestaffelte Anordnung bevorzugen, zum Anderen ist eine überdeckende Anordnung der Arylringe der Seitenarme deutlich (Abbildung 8.6, Seitenansicht).

Tabelle 8.3: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[L^4_2Co_4Cl_6(H_2O)_5]$.

Abstände [Å]					
Co1-N1	2.026(3)	Co2-O4	1.994(8)	Co2-Cl5	2.6601(6)
Co1-O5	2.099(12)	Co2-N2	2.016(3)	Cl5-Co2'	2.6601(6)
Co1-N3	2.158(3)	Co2-O2	2.169(19)	Cl5-Co1'	2.6949(6)
Co1-O3	2.176(4)	Co2-N4	2.169(3)	Co1...Co2	4.0370(7)
Co1-Cl2'	2.3750(11)	Co2-Cl2	2.3582(11)	Co1...Co1'	5.3899(11)
Co1-Cl10	2.510(5)	Co2-Cl12	2.491(3)	Co1...Co2'	3.5183(9)
Co1-Cl5	2.6949(6)	Co2-Cl11	2.527(6)		
Winkel [°]					
N3-Co1-Cl5	164.66(8)	N4-Co2-Cl5	165.124(89)	Co1-Cl5-Co2	97.860(19)
N1-Co1-Cl2'	174.5261(01)	O4-Co2-Cl11	165.9272(94)	Co1-Cl2'-Co2	96.029(41)
O5-Co1-O3	160.6994(82)	Cl2'-Co1-Cl5	90.159(34)	Co1-Cl5-Co1'	180.00(0)
N2-Co2-Cl2	175.0791(01)				

Eine μ_4 -Halogen-Koordination wie sie in $[L^4_2Co_4Cl_6(H_2O)_5]$ zu finden ist, ist für Kobaltkomplexe bis jetzt noch nicht beschrieben. Diese Art von Koordination wurde aber bereits in dieser Arbeit für die Komplexe $[L^1_2Ni_4Br_6(C_4H_8O)(H_2O)_3]$, $[L^2_2Ni_4Br_6(H_2O)_4]$

und $[\text{L}^4_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ vorgestellt. Der Kobaltkomplex $[\text{L}^4_2\text{Co}_4\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_5]$ und die Nickelkomplexe $[\text{L}^1_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]$, $[\text{L}^2_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ und $[\text{L}^4_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ besitzen beide eine dimere Struktur vom Typ $[\text{LM}_2]_2$. Der strukturelle Aufbau aus zwei bimetallischen $\{\text{LM}_2\text{X}_3\}$ -Einheiten ($\text{X} = \text{Halogen}$), die sich über μ_2 - und μ_4 -verbrückende Halogenidionen zu einem tetranuklearen Aggregat, ist identisch. Die unterschiedlichen Metall-Metall-Abstände sind in Tabelle 8.4 zusammen gestellt.

Tabelle 8.4: Zusammenfassung der Metall-Metall-Abstände in den Komplexen des Typs $[\text{LM}_2]_2$.

Komplex	M1...M2	M1...M1' bzw.	M1...M2' bzw.
	Abstand [Å]	M1...M3 Abstand [Å]	M1...M4 Abstand [Å]
$[\text{L}^1_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]$	4.094(1)	5.341(1)	3.592(1)
$[\text{L}^2_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$	4.049(1)	5.5016(19)	3.6023(9)
$[\text{L}^4_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$	4.0470(3)	5.4049(5)	3.6212(3)
$[\text{L}^4_2\text{Co}_4\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_5]$	4.0370(7)	5.3899(11)	3.5183(9)

Die kleineren Metall-Metall-Abstände in $[\text{L}^4_2\text{Co}_4\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_5]$ sind auf den kleineren Ionenradius von Chlorionen zurückzuführen. In früheren Arbeiten mit den Liganden HL^{III} wurden außerdem auch μ_6 -Br- und μ_6 -Cl-Koordinationen erwähnt, bei denen dieser Unterschied ebenfalls beobachtet wurde.^[138,152,154,175]

Kobaltkomplexe vom Typ $[\text{L}_4\text{Co}_4]$ sind als Grid-Komplexe, in denen die Liganden in einem Winkel von nahezu 90° aufeinander stehen, bekannt.^[189] Weiterhin wurden einige Kobaltkomplexe mit Metall-Metall-Bindungen publiziert.^[190,191] Komplexe vom Typ $[\text{L}_2\text{Co}_4]$ ohne Metall-Metall-Bindungen, deren Stickstoff-Liganden in einer Ebene liegen und so ein Dimer bilden, wurden bei einer Suche in der CSD nicht gefunden, allerdings sind bimetallische Komplexe vom Typ $[\text{L}_2\text{Co}_2]$ häufiger in der Literatur zu finden.^[192,193]

Werden die UV/Vis-Spektren der einzelnen Komplexe miteinander verglichen, so finden sich auch hier Merkmale für einen unterschiedlichen Aufbau (Abbildung 8.7). Es ist bekannt, dass für tetraedrische Kobalt(II)ionen drei Energieübergänge möglich sind: $^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_2(\text{F})$, $^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{F})$ und $^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})$. Hierbei spaltet der dritte Übergang durch Spin-Bahn-Kopplung auf; außerdem sind schwache Banden im Bereich von 500-588 nm durch spin-verbotene Übergänge möglich. Für oktaedrisch koordinierte Kobalt(II)ionen sind drei

Übergänge möglich: ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$, ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ und ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$. Außerdem kann eine Absorption bei ~ 460 nm beobachtet werden, die von einem Übergang zu einem 2X -Niveau stammt. Alle Spektren zeigen zwischen 500 und 800 nm mehrere d-d-Übergänge des Kobalt(II)ions. Die Übergänge variieren in ihrer Anzahl, der Lage ihrer Maxima und ihrer Intensität (Tabelle 8.5). Diese Unterschiede sind vor allem auf die verschiedenen Koordinationsumgebungen der Kobaltzentren zurückzuführen.

Tabelle 8.5: Wellenlängen der d-d-Übergänge von $[L^1Co_2Cl_3(EtOH)(H_2O)_2]$, $[L^3Co_4Cl_5]$ und $[L^4Co_4Cl_6(H_2O)_5]$ in Lösung (ϵ) und im Festkörper als KBr Verreibung.

	$[L^1Co_2Cl_3(EtOH)(H_2O)_2]$	$[L^3Co_4Cl_5]$	$[L^4Co_4Cl_6(H_2O)_5]$
Lösung (ϵ)	531 (76)		
	556 (91)	584 (237)	560 (257)
	587 (102)	636 (226)	584 (291)
	672 (100)	688 (331)	671 (290)
Festkörper	533	579	562
	583	633	584
	628	688	675

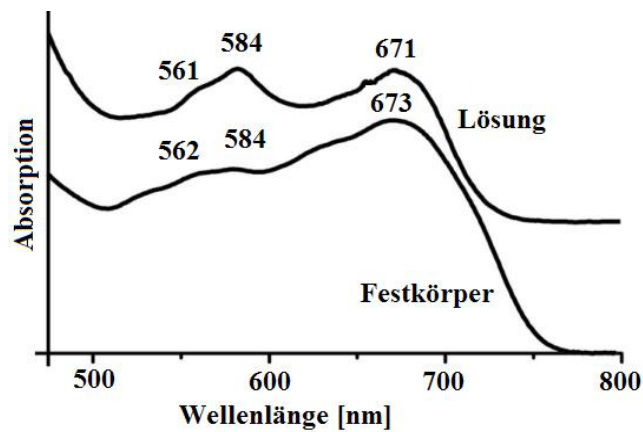
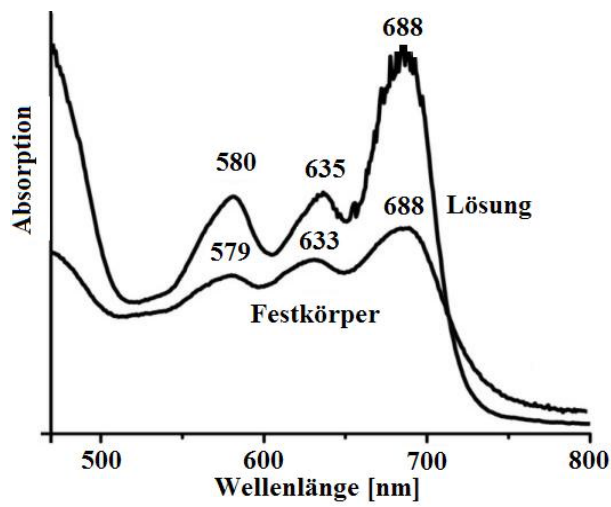
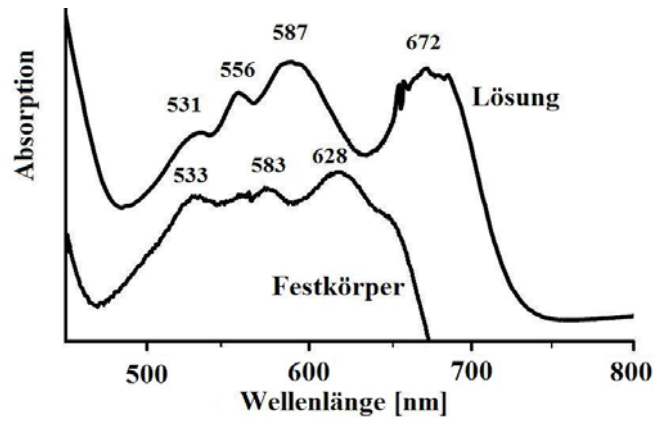


Abbildung 8.7: UV/Vis-Spektren von $[L^1Co_2Cl_3(EtOH)(H_2O)_2]$ (oben), $[L^3Co_4Cl_5]$ (mitte) und $[L^4Co_4Cl_6(H_2O)_5]$ (unten) in Lösung (gemessen in CH_2Cl_2) und als KBr Verreibung.

Die Festkörper-UV/Vis-Spektren zeigen im Wesentlichen die gleichen Absorptionen wie die Spektren in Lösung. Daraus ist ersichtlich, dass die gefundenen Festkörperstrukturen auch in Lösung vorliegen. Eine Ausnahme stellt $[\text{L}^{\text{I}}\text{Co}_2\text{Cl}_3(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ dar, dessen UV/Vis-Festkörper-Spektrum eine starke Verschiebung der Absorptionsbande in Lösung bei 672 nm hin zu kleineren Wellenlängen 628 nm aufzeigt. Werden die UV/Vis-Spektren in Lösung der einzelnen Komplexe untereinander verglichen, so kann eine relativ große Ähnlichkeit der Absorptionsbanden von $[\text{L}^{\text{I}}\text{Co}_2\text{Cl}_3(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ und $[\text{L}_2^{\text{IV}}\text{Co}_4\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_5]$ festgestellt werden. Dies deutet auf das Vorhandensein einer dimeren Struktur vom Typ $[\text{LM}_2]_2$ hin.

Der Komplex $[\text{L}^{\text{I}}\text{Co}_2\text{Cl}_3(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ konnte zusätzlich massenspektrometrisch charakterisiert werden (Abbildung 8.8). Das intensivste Signal bei m/z 671 (100 %) konnte dem Fragment $[\text{LCo}_2\text{Cl}_2]^+$ zugeordnet werden. Bei Betrachtung des hochaufgelösten Massenspektrums stimmen die gefundenen Werte sowie die Isotopenverteilung gut mit den berechneten überein. Allerdings konnten weitere Signale, vor allem bei höheren m/z -Werten, größeren Aggregaten zugeordnet werden: 1026 $[\text{L}_2\text{CoH}]^+$, 1119 $[\text{L}_2\text{Co}_2\text{Cl}]^+$, 1155 $[\text{L}_2\text{Co}_2\text{Cl}_2\text{H}]^+$, 1250 $[\text{L}_2\text{Co}_3\text{Cl}_3]^+$ und 1379 $[\text{L}_2\text{Co}_4\text{Cl}_5]^+$. Durch diese Beobachtung und das Vorfinden des Signals bei $m/z = 1379$, welches dem Fragment $[\text{L}_2\text{Co}_4\text{Cl}_5]^+$ zugeordnet werden konnte, wird die Vermutung bestätigt, dass $[\text{L}^{\text{I}}\text{Co}_2\text{Cl}_3(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ vermutlich in einer dimeren Struktur analog $[\text{L}_2^{\text{IV}}\text{Co}_4\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_5]$ vorliegt.

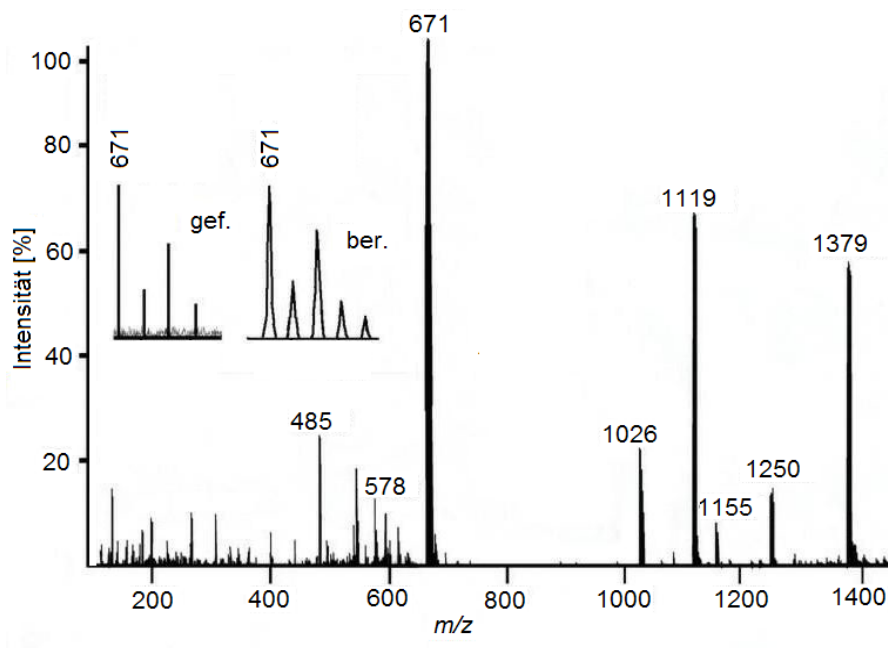


Abbildung 8.8: ESI⁺-Massenspektrum für $[\text{L}^{\text{I}}\text{Co}_2\text{Cl}_3(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ gemessen in CH_3CN ; der vergrößerte Ausschnitt zeigt die gefundenen und berechneten Isotopenverteilungen der HR-MS Analyse für den Peak bei m/z 671.

Außerdem kann die Bildung dieser Komplexe anhand von IR-Spektren nachgewiesen werden. Bei allen drei Komplexen verschiebt sich die charakteristische C=N Streckschwingung der Imingruppe von 1663-1625 cm^{-1} im freien Liganden nach 1572 cm^{-1} ($[\text{L}^1\text{Co}_2\text{Cl}_3(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_2]$), 1603 cm^{-1} ($[\text{L}^3\text{Co}_4\text{Cl}_5]$) and 1554 cm^{-1} ($[\text{L}^4\text{Co}_4\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_5]$) in den Komplexen.

Die magnetischen Suszeptibilitäten der drei Kobalt(II)komplexe wurden bei zwei verschiedenen magnetischen Feldstärken (0.2 und 0.5 T) in einem Temperaturbereich von 295 bis 2 K gemessen und verglichen. Abbildung 8.9 (oben) zeigt die Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität χ_M und des Produkts $\chi_M T$ von $[\text{L}^1\text{Co}_2\text{Cl}_3(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_2]$. Der $\chi_M T$ -Wert von 5.04 $\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ($\mu_{\text{eff}} = 6.36 \mu_B$) deutet auf ein Vorhandensein von zwei high-spin Kobalt(II)ionen mit einem Spin von $S = 3/2$ hin. Der erwartete „spin-only“ Wert von 3.93 $\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ($\mu_{\text{eff}} = 5.61 \mu_B$) ist deutlich kleiner. Bei tieferen Temperaturen nimmt der $\chi_M T$ -Wert bis auf 0.47 $\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ($\mu_{\text{eff}} = 1.95 \mu_B$) ab und tendiert bei 2 K gegen Null. Ein solches Verhalten ist charakteristisch für antiferromagnetische Kopplung mit einem $S = 0$ Grundzustand. Die Simulation der experimentellen Daten erfolgte auf Basis eines Heisenberg-Dirac-van-Vleck-Hamiltonoperators mit einem zusätzlichen Term für die Zeeman-Aufspaltung (vgl. Gleichung 7.3.3). Die beste Übereinstimmung wurde mit den Parametern $g = 2.33$, $J = -1.6 \text{ cm}^{-1}$, $PI = 5.0 \%$, und $TIP = 19.3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ erzielt. Die kleine negative Kopplungskonstante und die daraus resultierende geringe antiferromagnetische Kopplung hängen wesentlich von dem Fehlen einer Brücke, zwischen den Kobaltatomen ab. Ein Austausch ist nur über das Pyrazol und über die Wasserstoffbrückenbindungen möglich. Hierdurch kann kein effektiver Superaustausch zwischen diesen Metallen stattfinden. Der relativ große Co...Co Abstand (4.4 Å) spielt hier eher eine untergeordnete Rolle. Die Kopplungswerte sind aber vergleichbar mit den Werten der Nickelkomplexe vom Typ $[\text{L}^x\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, die ebenfalls keine verbrückenden Metalle und einen großen Metall-Metall-Abstand besitzen.

Die magnetischen Messungen von $[\text{L}^3\text{Co}_4\text{Cl}_5]$ zeigen eine antiferromagnetische Kopplung, bei der der $\chi_M T$ -Wert von 11.60 $\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ($\mu_{\text{eff}} = 9.64 \mu_B$) bei 295 K auf 2.43 $\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ($\mu_{\text{eff}} = 4.41 \mu_B$) abnimmt (Abbildung 8.9 Mitte). Der „spin-only“ Wert für vier ungekoppelte Kobalt(II)ionen beträgt 7.87 $\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ und liegt somit deutlich unter dem beobachteten Wert. Drei Austauschwege sind in diesem Komplex vorstellbar. In Abbildung 8.10 (links) ist das Kopplungsschema dargestellt.

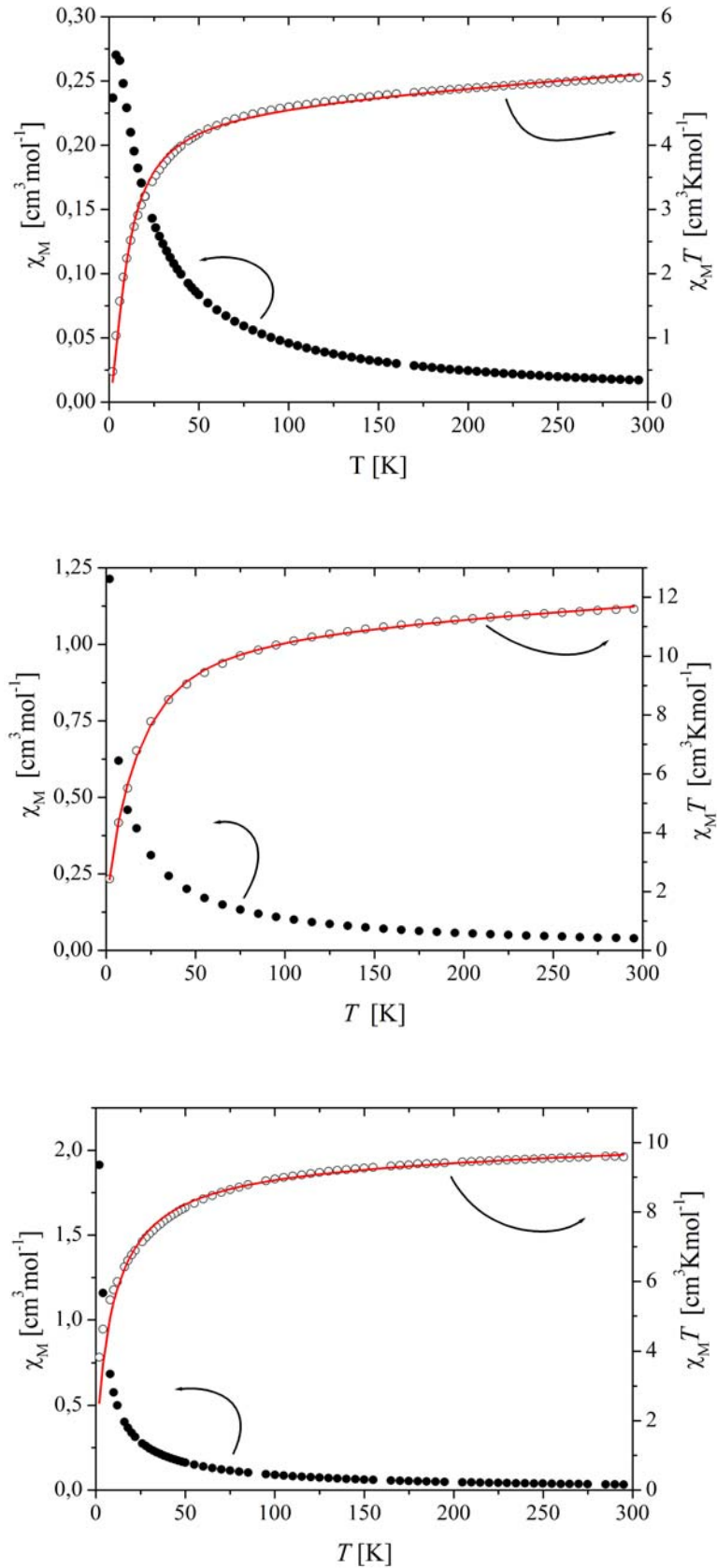


Abbildung 8.9: Auftragung von χ_M (●) und $\chi_M T$ (○) versus T für $[\text{L}^1\text{Co}_2\text{Cl}_3(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (oben) $[\text{L}^3\text{Co}_4\text{Cl}_5]$ (mitte) und $[\text{L}^4\text{Co}_4\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_5]$ (unten). Die Linie repräsentiert die berechneten Werte.

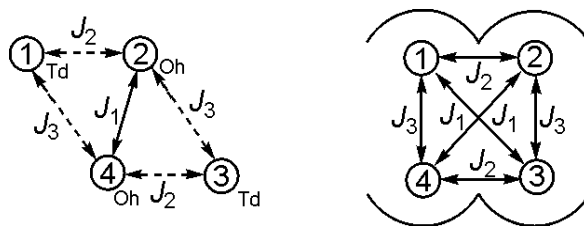


Abbildung 8.10: Kopplungsschema für $[\text{L}_3\text{Co}_4\text{Cl}_5]$ (links) und $[\text{L}_4\text{Co}_4\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_5]$ (rechts).

Der verwendete Heisenberg-Dirac-van-Vleck-Hamiltonoperator beinhaltet diese drei isotropen Kopplungswege, sowie zusätzliche Terme für die Zeeman-Aufspaltung und die Nullfeld-Aufspaltung (Gleichung 8.1)

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -2J_1\hat{S}_2\hat{S}_4 - 2J_2(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_3\hat{S}_4) - 2J_3(\hat{S}_1\hat{S}_4 + \hat{S}_2\hat{S}_3) \\ & + g\mu_B B \sum_{i=1}^4 \hat{S}_{zi} + \sum_{i=1,3} D_i [S_{zi}^2 - 1/3 S_i(S_i + 1)] \end{aligned} \quad \text{Gleichung 8.1}$$

Die beste Übereinstimmung wurde mit den Parametern $g_1 = g_3 = 2.33$, $g_2 = g_4 = 2.60$, $J_1 = -4.6 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = +0.4 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = +0.003 \text{ cm}^{-1}$, $PI = 5.0 \%$ und $TIP = 33.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ erzielt. Die Nullfeld-Aufspaltungs-Parameter sind $|D_1| = |D_2| = 11.5 \text{ cm}^{-1}$ und $|D_3| = |D_4| = 0 \text{ cm}^{-1}$. Die negative Kopplungskonstante J_1 ist charakteristisch für pyrazol- und chloridverbrückte oktaedrische koordinierte Kobalt(II)ionen. Wegen der Symmetrie der Hamiltonoperatoren sind die Werte für J_2 und J_3 mit Vorsicht zu betrachten, u.a. ist der Wert für die Kopplungskonstante J_3 vermutlich 0. Der positive Wert der Kopplungskonstanten zwischen den oktaedrisch und tetraedrisch koordinierten Kobaltionen ist erklärbar durch die orthogonale Stellung der magnetischen Orbitale. Diese sind die e_g und t_{2g} Orbitale des oktaedrischen und das t_2 Orbital der tetraedrischen high-spin Kobalt(II)ionen. Ähnlich schwache ferromagnetische Kopplung wurde bei Ketten von alternierenden oktaedrischen und tetraedrischen Kobalt(II)zentren gefunden.^[194] Wird für $[\text{L}_3\text{Co}_4\text{Cl}_5]$ ein einfaches Dimermodell wie bei $[\text{L}^1\text{Co}_2\text{Cl}_3(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ verwendet, mit einem zusätzlichen Curie-Term für die tetraedrischen Metallatome und einem Nullfeld-Aufspaltungs-Term, werden zufriedenstellende Ergebnisse erhalten. In diesem Fall vergrößert sich der Parameter J_1 auf -3.8 cm^{-1} .

Der Komplex $[\text{L}_4\text{Co}_4\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_5]$ wurde auch im Hinblick auf seine magnetischen Eigenschaften untersucht. Es sind ebenfalls drei Austauschwege denkbar (Abbildung 8.10,

rechts). Der verwendete Heisenberg-Dirac-van-Vleck-Hamiltonoperator beinhaltet diese drei isotropen Kopplungskonstanten, sowie einen zusätzlichen Term für die Zeeman-Aufspaltung (Gleichung 8.2).

$$\hat{H} = -2J_1(\hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_4) - 2J_2(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_3\hat{S}_4) - 2J_3(\hat{S}_1\hat{S}_4 + \hat{S}_2\hat{S}_3) + g\mu_B B \sum_{i=1}^4 \hat{S}_{zi} \quad \text{Gleichung 8.2}$$

Auf Grund der verschiedenen Kopplungswege war zu vermuten, dass die Werte für die Kopplungskonstanten J_1 bis J_3 unterschiedlich sind. Allerdings wurde die beste Anpassung für die Parameter $J_1 = J_2 = J_3 = -1.5 \text{ cm}^{-1}$ gefunden, obwohl teilweise auch positive Startwerte für die Simulation benutzt wurden. Die Ergebnisse der übrigen Parameter sind: $g_1 = g_2 = g_3 = g_4 = 2.50$, $PI = 5.0 \%$ und $TIP = 33.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Wird ein Dimermodell mit nur einer Kopplungskonstanten für die Simulation verwendet, wird kein gutes Ergebnis erhalten. Dies deutet auf eine größere Komplexität der Austauschwege und Wechselwirkungen im Komplex $[\text{L}^4_2\text{Co}_4\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_5]$ hin.

Die strukturellen Unterschiede im Aufbau der Kobaltkomplexe reichen von $[\text{LCo}_2\text{Cl}_3]$ über $[\text{L}_3\text{Co}_4\text{Cl}_5]$ bis zu $[\text{L}_2\text{Co}_4\text{Cl}_6]$. Auch durch mehrmaliges Reproduzieren und einer Variation der Stöchiometrie der Edukte, sowie des für die Kristallisation verwendeten Lösungsmittels, wurde immer dasselbe Ligand-Metall-Verhältnis im Produkt gefunden. Der einzige Unterschied bestand in den verwendeten Pyrazolatliganden, die offenbar strukturbestimmend sind. Als möglicher Grund für die strukturellen Unterschiede ist somit nur der unterschiedliche sterische Anspruch der verschiedenen Rückgratsubstituenten der Liganden zu nennen.

9 Rhodium- und Iridiumkomplexe

Ein Meilenstein in der historischen Entwicklung der Übergangsmetallchemie war der 1961 von L. Vaska synthetisierte Komplex Carbonylchlorobis(triphenylphosphan)iridium(I)^[195,196], der in der Lage ist, reversibel Sauerstoff zu binden, und der 1965 von G. Wilkinson und R. Coffey hergestellte Komplex Chlorotris(triphenylphosphan)rhodium(I), mit dem homogenkatalytisch Alkene hydriert werden konnte.^[197,198,199] In Folge der hohen katalytischen Aktivität setzte eine rege Forschungstätigkeit ein. Heute ist eine Vielzahl von katalytisch aktiven Rhodium- und Iridiumkomplexen bekannt. Um dieses große Potential zu nutzen, wurden Rhodium- und Iridiumkomplexe der neuen Pyrazolatliganden synthetisiert.

Wird der deprotonierte Liganden **HL**^I mit $[M(\text{cod})\text{Cl}]_2$ in THF umgesetzt, so ist binnen zwei Minuten ein Farbumschlag nach orange (Rhodiumkomplex) bzw. nach dunkelrot (Iridiumkomplex) zu beobachten (Abbildung 9.1).

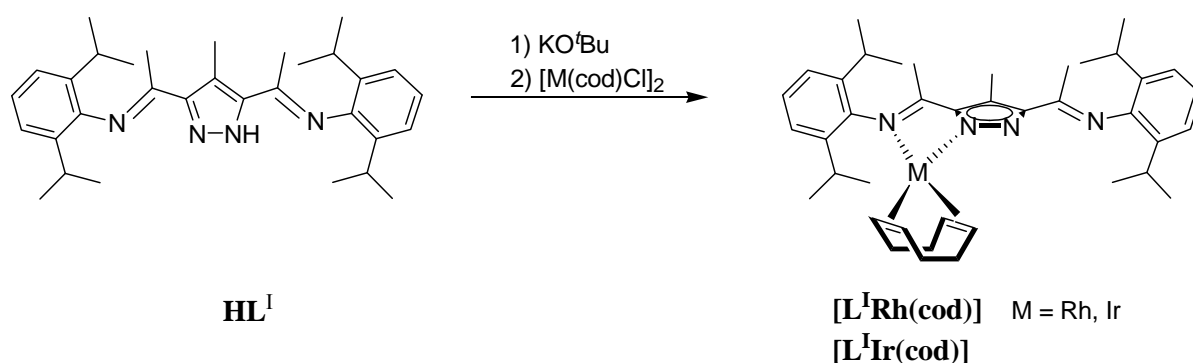


Abbildung 9.1: Synthese von $[\text{L}^{\text{I}}\text{Rh}(\text{cod})]$ und $[\text{L}^{\text{I}}\text{Ir}(\text{cod})]$.

In beiden Fällen entsteht ein mononuklearer Komplex, der aus Ethylacetat bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 24 Stunden in rautenförmigen Einkristallen kristallisierte (Abbildung 9.2).

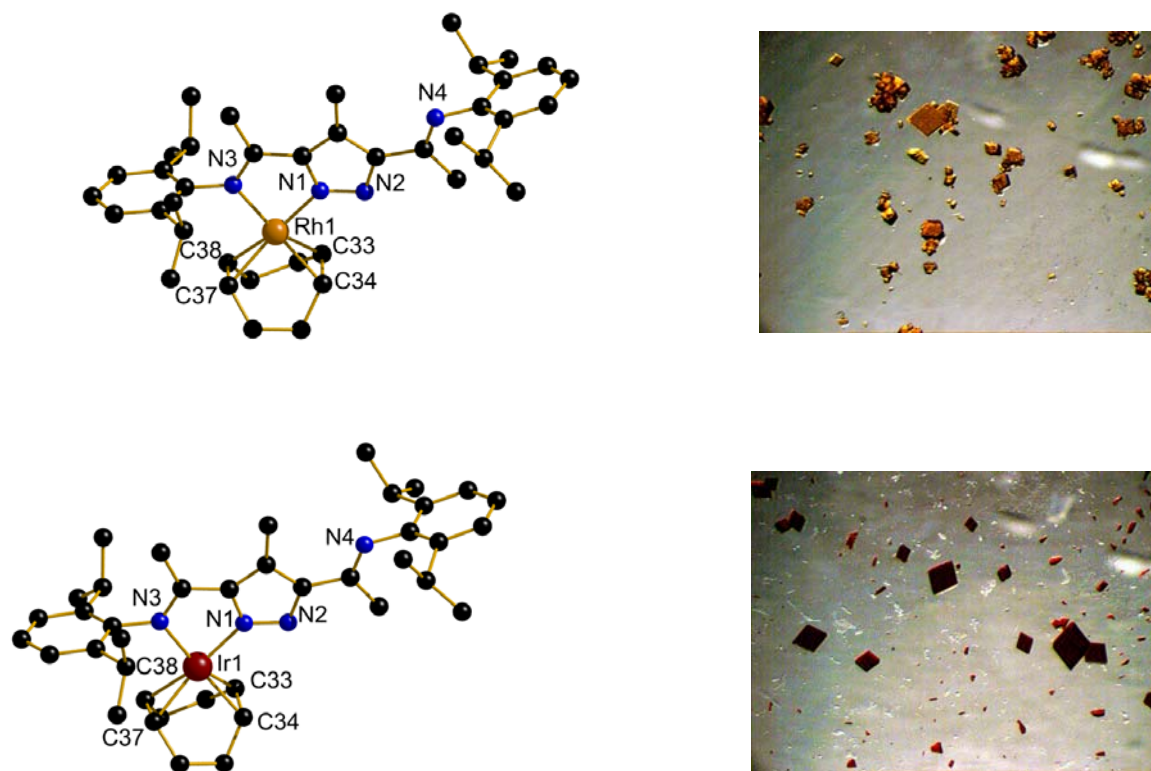


Abbildung 9.2: Molekülstruktur und Fotografie der Kristalle von **[L¹Rh(cod)]** (oben) und **[L¹Ir(cod)]** (unten), aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Die Komplexe kristallisieren in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der monoklinen Zelle. Die η^2 -Koordination an das Cyclooctadien und die Bindung an den Liganden bewirken eine quadratisch-planare Koordinationsumgebung des Metalls. Die Seitenarme sind in einer *anti*-Konformation ausgerichtet, wobei N4 in die entgegengesetzte Richtung wie die übrigen Stickstoffatome orientiert ist. Durch die etwa gleich großen Ionenradien der Metalle sind die Molekülstrukturen, selbst in ihren Abständen und Winkeln, nahezu identisch. Ausnahme sind die C=C Bindungsabstände des Diens C33-C34 / C37-C38, die im Iridium(I)komplex um 0.02 Å aufgeweitet sind (Tabelle 9.1). Dies deutet auf eine stärkere π -Rückbindung des Iridiums in antibindende Orbitale des Liganden hin.

Tabelle 9.1: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{L}^{\text{I}}\text{Rh}(\text{cod})]$ und $[\text{L}^{\text{I}}\text{Ir}(\text{cod})]$.

Abstände [\AA] von $[\text{L}^{\text{I}}\text{Rh}(\text{cod})]$					
Rh1-C33	2.1152(14)	Rh1-C37	2.1320(14)	C33-C34	1.393(2)
Rh1-C34	2.1291(14)	Rh1-C38	2.1567(14)	C37-C38	1.384(2)
Winkel [$^{\circ}$] von $[\text{L}^{\text{I}}\text{Rh}(\text{cod})]$					
C33-Rh1-C34	38.33(6)	C34-Rh1-C37	82.31(6)	C34-Rh1-C38	90.15(6)
C33-Rh1-C37	98.47(6)	C33-Rh1-C38	82.28(6)	C37-Rh1-C38	37.64(6)
Abstände [\AA] von $[\text{L}^{\text{I}}\text{Ir}(\text{cod})]$					
Ir1-C33	2.115(2)	Ir1-C34	2.131(2)	C33-C34	1.412(4)
Ir1-C37	2.123(2)	Ir1-C38	2.147(2)	C37-C38	1.412(4)
Winkel [$^{\circ}$] von $[\text{L}^{\text{I}}\text{Ir}(\text{cod})]$					
C33-Ir1-C37	98.13(10)	C37-Ir1-C34	81.68(10)	C37-Ir1-C38	38.61(11)
C33-Ir1-C34	38.84(10)	C33-Ir1-C38	81.58(10)	C34-Ir1-C38	90.11(10)

Die $\text{M}(\text{cod})$ -Komplexe erwiesen sich als relativ stabil und wurden mittels cyclovoltammetrischer Messungen untersucht. In Abbildung 9.3 sind die Cyclovoltammogramme von $[\text{L}^{\text{I}}\text{Rh}(\text{cod})]$ (links) und $[\text{L}^{\text{I}}\text{Ir}(\text{cod})]$ (rechts) in DMF dargestellt. Beide Komplexe zeigen eine reversible Reduktion bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = -2.016 \text{ V}$ (Rh) bzw. von $E_{1/2} = -1.762 \text{ V}$ (Ir). Diese führt vermutlich zum Rhodium(0)- und Iridium(0)komplex. Das Potential des Iridiumkomplexes liegt um ca. 0.2 V höher und ist auf das höhere Reduktionspotential des Iridiums ($\text{Ir}^+/\text{Ir}^0 = 1.156 \text{ V}$, $\text{Rh}^+/\text{Rh}^0 = 0.758 \text{ V}$) zurückzuführen.^[200] Eine Änderung der Vorschubgeschwindigkeit bis auf 500 mVs^{-1} zeigte keine Auswirkungen auf die Reversibilität dieses Vorganges. Außerdem wurde bei beiden Komplexen eine irreversible Oxidation beobachtet ($E_{\text{p}}^{\text{ox}} = 1.118 \text{ V}$ (Rhodiumkomplex), $E_{\text{p}}^{\text{ox}} = 1.044 \text{ V}$ (Iridiumkomplex)).

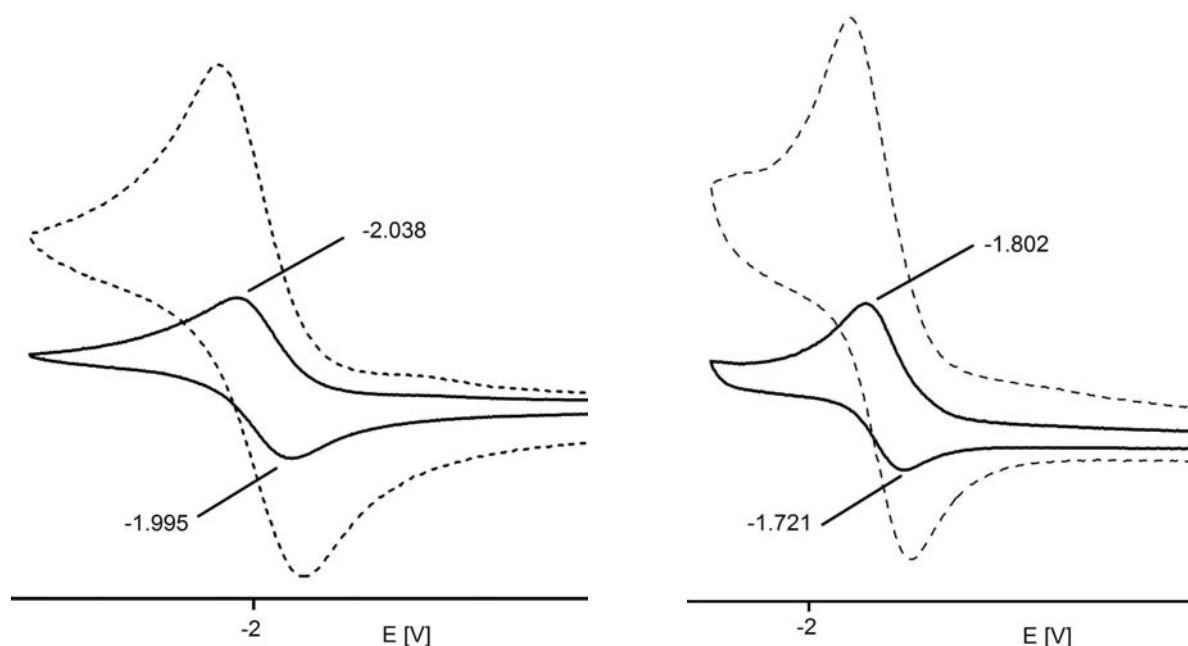


Abbildung 9.3: Cyclovoltammogramm von $[\text{L}^1\text{Rh}(\text{cod})]$ (links) und $[\text{L}^1\text{Ir}(\text{cod})]$ (rechts). Gemessen in DMF bei 100 mVs^{-1} (—) und 1000 mVs^{-1} (---). Die Potentiale sind *versus* SCE aufgetragen.

Beide Komplexe wurden zusätzlich mittels IR-, UV/Vis- und NMR-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Teile dieser Ergebnisse werden im Zusammenhang mit den korrespondierenden Carbonylkomplexen $[\text{L}^1\text{Rh}(\text{CO})_2]$ und $[\text{L}^1\text{Ir}(\text{CO})_2]$ erörtert, welche aus den $\text{M}(\text{cod})$ -Komplexen unter einer Kohlenstoffmonoxidatmosphäre dargestellt werden können (Abbildung 9.4).

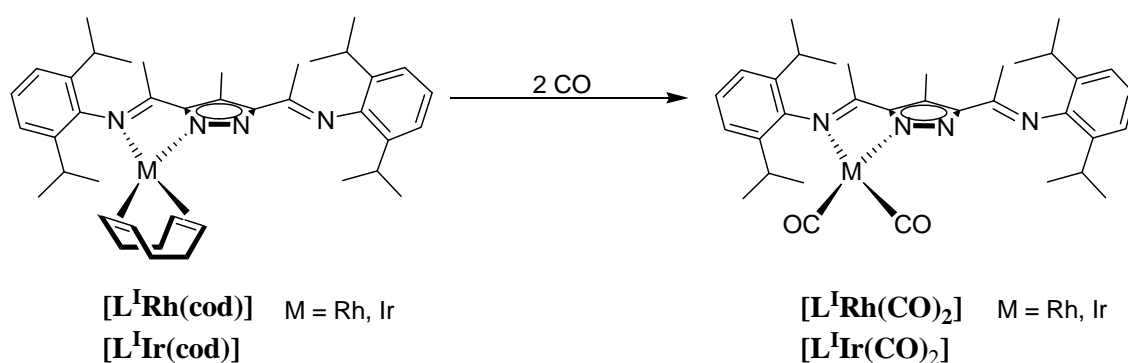


Abbildung 9.4: Synthese von $[\text{L}^1\text{Rh}(\text{CO})_2]$ und $[\text{L}^1\text{Ir}(\text{CO})_2]$.

Während des Einleitens von Kohlenstoffmonoxidgas in die Reaktionslösung konnte ein Farbänderung nach gelb innerhalb weniger Minuten beobachtet werden. Einkristalle, die sich

zur Röntgenstrukturanalyse eignen, wurden aus Ethylacetat bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ binnen 24 Stunden erhalten. Die Festkörperstruktur ist in Abbildung 9.5 abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 9.2 aufgeführt.

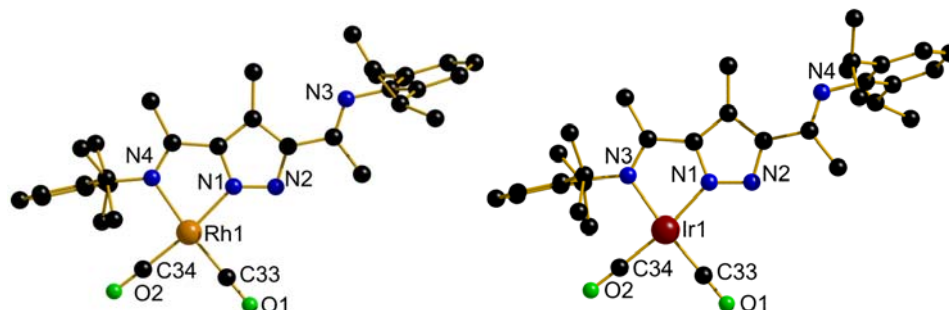


Abbildung 9.5: Molekülstrukturen von $[\text{L}^1\text{Rh}(\text{CO})_2]$ (links) und $[\text{L}^1\text{Ir}(\text{CO})_2]$ (rechts), aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Tabelle 9.2: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{L}^1\text{Rh}(\text{CO})_2]$ und $[\text{L}^1\text{Ir}(\text{CO})_2]$.

Abstände [\AA] von $[\text{L}^1\text{Rh}(\text{CO})_2]$					
Rh1-C33	1.857(4)	Rh1-N1	2.022(3)	O1-C33	1.139(5)
Rh1-C34	1.858(4)	Rh1-N4	2.088(3)	O2-C34	1.152(5)
Winkel [$^{\circ}$] von $[\text{L}^1\text{Rh}(\text{CO})_2]$					
C33-Rh1-C34	90.17(16)	C33-Rh1-N4	173.87(16)	O1-C33-Rh1	178.2(5)
C33-Rh1-N1	97.06(14)	C34-Rh1-N4	95.32(13)	O2-C34-Rh1	178.3(4)
C34-Rh1-N1	172.68(13)				
Abstände [\AA] von $[\text{L}^1\text{Ir}(\text{CO})_2]$					
Ir1-C34	1.855(3)	Ir1-N1	2.025(2)	O1-C33	1.143(4)
Ir1-C33	1.858(4)	Ir1-N3	2.082(2)	O2-C34	1.153(4)
Winkel [$^{\circ}$] von $[\text{L}^1\text{Ir}(\text{CO})_2]$					
C34-Ir1-C33	90.43(13)	C34-Ir1-N3	174.31(11)	O1-C33-Ir1	177.9(4)
C34-Ir1-N1	171.58(11)	C33-Ir1-N3	94.92(11)	O2-C34-Ir1	178.1(3)
C33-Ir1-N1	97.91(12)				

Die Entstehung der Komplexe konnte auch durch NMR-Messungen bestätigt werden. Abbildung 9.6 zeigt die ^1H -NMR-Spektren des Ausgangskomplexes $[\text{L}^{\text{Ir}}(\text{cod})]$ (unten) und des entstandenen Komplexes $[\text{L}^{\text{Ir}}(\text{CO})_2]$ (oben). Eine deutliche Verschiebung der ^1H -NMR-Signale gegenüber dem freien Liganden, die typische Aufspaltung der nun unterschiedlichen CH^{Ir} -Gruppen (4) in zwei Septetts sowie die zu erwartenden Signale des Cyclooctadien (6 und 7) konnten nachgewiesen werden.

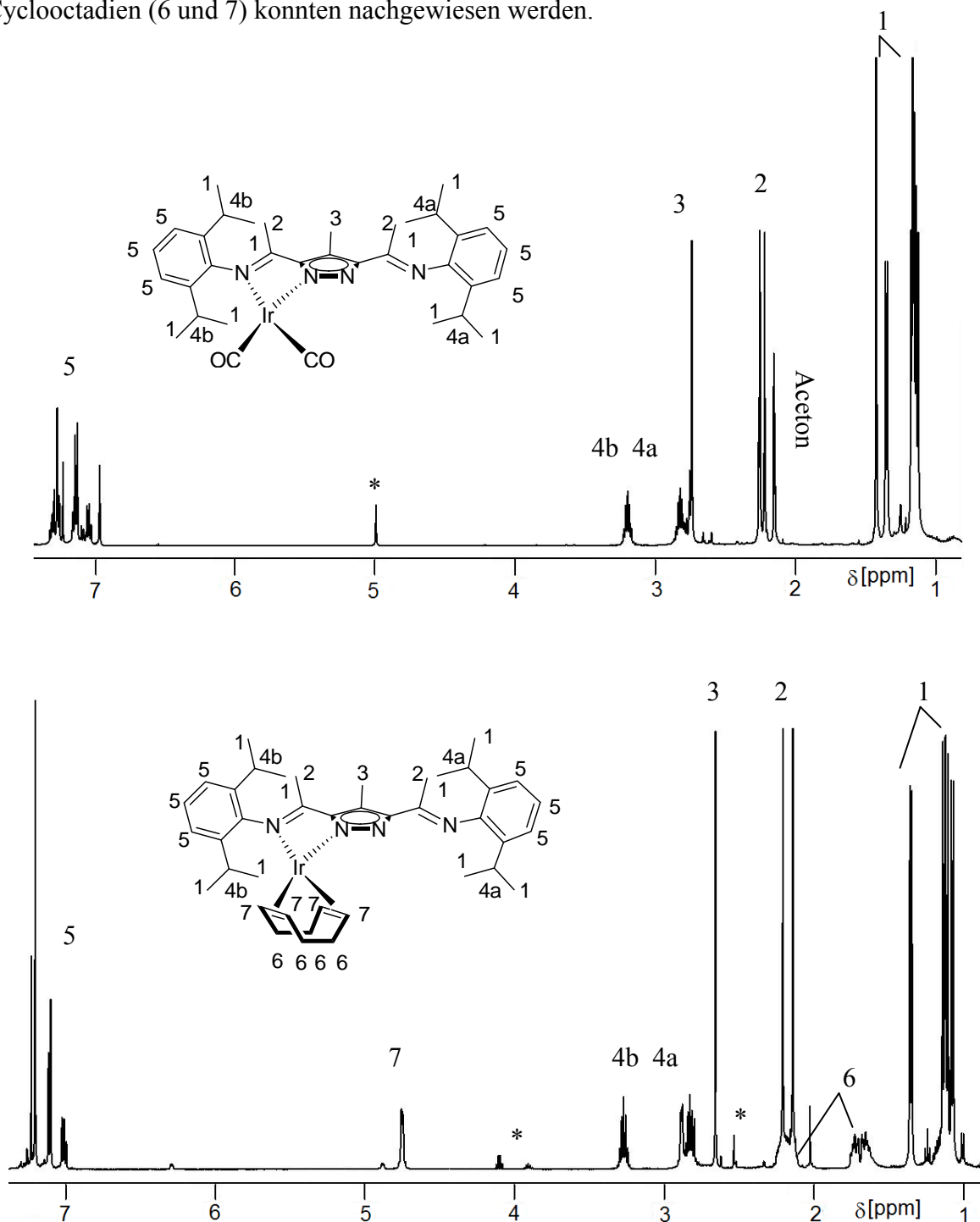


Abbildung 9.6: Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren von $[\text{L}^{\text{Ir}}(\text{CO})_2]$ (oben) und $[\text{L}^{\text{Ir}}(\text{cod})]$ (unten) gemessen in CDCl_3 , * markieren Verunreinigungen.

Mittels der IR-Spektroskopie wurden die Komplexe zusätzlich untersucht und miteinander verglichen (Abbildung 9.7). Die charakteristischen Valenzschwingungen der CO-Liganden liegen bei 2081 und 2009 cm^{-1} für den Rhodium(I)komplex und bei 2072 und 1992 cm^{-1} für den Iridium(I)komplex. Da die Lage der CO-Valenzschwingung durch die Metall-Kohlenstoff-Bindung beeinflusst wird, können Rückschlüsse auf die Metall-Kohlenstoff-Bindung gezogen werden. Die CO-Banden des Iridiumkomplexes liegen bei niedrigeren Wellenzahlen, d.h. die CO-Bindung ist schwächer (bzw. die M-C-Bindung stärker), da über die π -Rückbindung mehr Elektronen in antibindende Orbitale gelangen. Dieser spektroskopische Rückschluss, als auch die röntgenographische Analyse der M(cod)-Komplexe, bestätigt die Vermutung, dass die π -Rückbindungen des Iridiums stärker als die des Rhodiums sind.

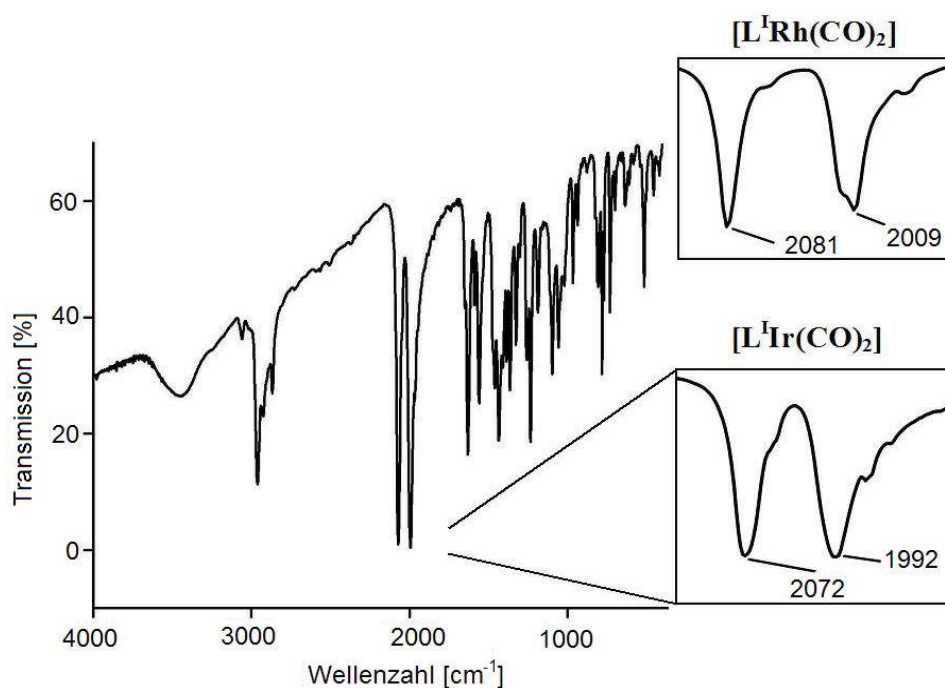


Abbildung 9.7: Vollständiges IR-Spektrum von [L¹Ir(CO)₂] und eine Vergrößerung der CO-Schwingung von [L¹Rh(CO)₂] und [L¹Ir(CO)₂].

Die cyclovoltammetrischen Messungen zeigen bei den $\text{M}(\text{CO})_2$ -Komplexen keine reversiblen Reduktionspotentiale mehr. Dies steht im Zusammenhang mit der geringeren Stabilität der Carbonylkomplexe im Vergleich zu den Cyclooctadienkomplexen. Durch Abspaltung von Kohlenstoffmonoxid sind die Komplexe in Lösung bei Raumtemperatur bis zu eine Woche

haltbar, wohingegen bei den Ausgangskomplexen keine Zersetzungerscheinungen beobachtet worden sind.

Die Reaktion des Liganden **HL^I** mit $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ führt ebenfalls zu einer monometallischen Verbindung $[\text{L}^{\text{I}}\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ (Abbildung 9.8). Die Kristallisation des Komplexes erwies sich als schwierig. In Lösung zersetzt sich der Komplex, je nach Lösungsmittel, innerhalb sieben Tage unter Bildung eines schwarzen Niederschlages, der für die Reduktion des Iridium(I) zu Iridium(0) spricht.

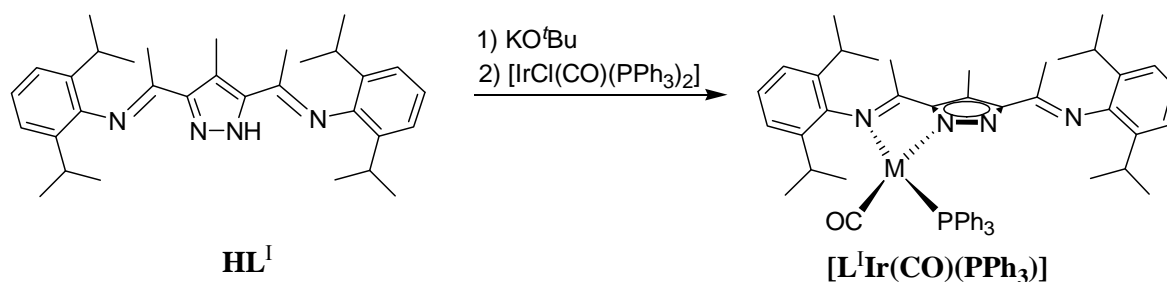


Abbildung 9.8: Synthese von $[\text{L}^{\text{I}}\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$.

Durch langsames Verdampfen von Diethylether konnten einige wenige Kristalle erhalten werden, die sich auch für die Röntgenstrukturanalyse eignen (Abbildung 9.9). Der Komplex wurde mittels IR-, UV/Vis- und NMR-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie charakterisiert, wobei die charakteristische CO-Bande im IR-Spektrum deutlich bei kleinerer Wellenzahl (1969 cm^{-1}) liegt.

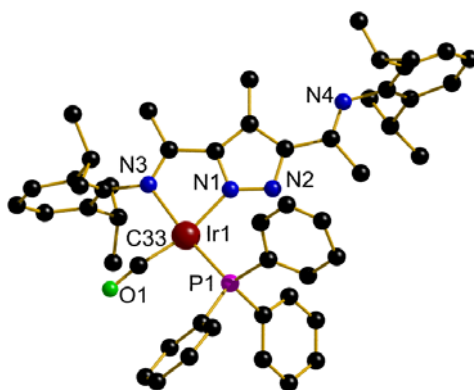


Abbildung 9.9: Molekülstruktur von $[\text{L}^{\text{I}}\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$, aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

11BRhodium- und Iridiumkomplexe

Tabelle 9.3: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{L}^{\text{I}}\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$.

Abstände [\AA]					
Ir1-C33	1.821(15)	Ir1-N(3)	2.117(10)	C33-O1	1.18(3)
Ir1-N1	2.042(8)	Ir1-P1	2.278(3)		
Winkel [$^\circ$]					
C33-Ir1-N1	165.9(10)	C33-Ir1-P1	90.9(5)	N3-Ir1-P1	172.8(3)
C33-Ir1-N3	92.9(6)	N1-Ir1-P1	98.2(2)	O1-C33-Ir1	152.72(3)
N1-Ir1-N3	76.9(3)				

10 Kupferkomplexe

Aus früheren Arbeiten ist ein Kupferkomplex vom Typ $[\text{L}^{\text{II}}_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$ bekannt, der in dieser Arbeit reproduziert und untersucht werden sollte.^[152] Zusätzlich sollten Kupfer(II)komplexe desselben Typs mit den Liganden HL^{I} und HL^{3} synthetisiert werden, um das koordinationschemische Verhalten der neuen Liganden HL^{x} untersuchen zu können. Hierbei sollte der Einfluss der verschiedenen Substituenten am Rückgrat genauer betrachtet werden. Die Liganden wurden in THF gelöst und mit je drei Äquivalenten Kupferacetat Monohydrat versetzt (Abbildung 10.1). Die zu erwartenden Kupferkomplexe vom Typ $[\text{LM}_2]_2$ konnten so erhalten werden. Alle Komplexe wurden vollständig durch Elementaranalyse, Massenspektrometrie, IR- und UV/Vis-Spektroskopie, sowie durch Röntgenstrukturanalyse und magnetische Messungen charakterisiert.

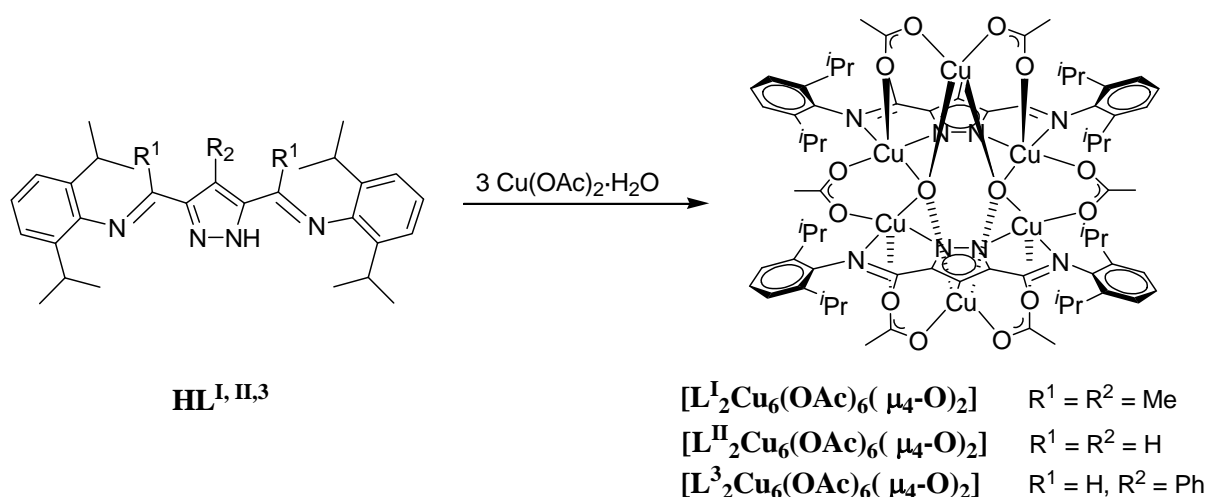


Abbildung 10.1: Synthese von $[\text{L}^{\text{I}}_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$, $[\text{L}^{\text{II}}_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$ und $[\text{L}^{\text{3}}_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$.

Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine konzentrierte THF-Lösung der Komplexe oder durch langsames Verdampfen einer THF- bzw. Dichlormethan-Lösung der Komplexe konnten grün-braune Einkristalle von $[\text{L}^{\text{I}}_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$, $[\text{L}^{\text{II}}_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$ und $[\text{L}^{\text{3}}_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$ erhalten werden. Die Qualität der Strukturbestimmung von $[\text{L}^{\text{3}}_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$ ist nicht ausreichend, um detaillierte Aussagen über die Bindungsparameter zu machen. Die Molekülstruktur von $[\text{L}^{\text{I}}_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$ ist exemplarisch in Abbildung 10.2 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in der Tabelle 10.1 aufgelistet.

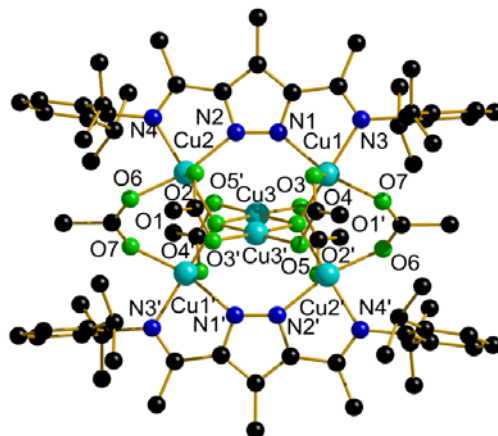


Abbildung 10.2: Molekülstruktur von $[\text{L}_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Symmetrietransformation um äquivalente Atome zu erzeugen: ('), $-x+3$, $-y+2$, $-z$.

Tabell 10.1: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{L}_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$.

Abstände [Å]					
Cu1-O1	1.912(4)	Cu2-O6	2.229(4)	Cu1...Cu3	3.0576(9)
Cu2-O1'	1.923(4)	Cu2-N2	2.042(4)	Cu2...Cu3	3.0822(9)
Cu3-O1	1.933(3)	Cu2-N4	2.052(4)	Cu1...Cu3'	3.2006(8)
Cu3-O1'	1.939(3)	Cu3-O3	1.951(4)	Cu2...Cu3'	3.1930(8)
Cu1-O2	2.239(4)	Cu3-O7	1.957(4)	Cu3...Cu3'	2.9273(12)
Cu1-N1	2.055(4)	Cu1...Cu2	4.4247(8)	O1...O1'	2.5358(43)
Cu1-N3	2.048(4)	Cu1...Cu2'	3.3378(9)		
Winkel [°]					
O1-Cu1-O4	97.10(15)	O1'-Cu2-N4	159.18(16)	Cu1-O1-Cu3	105.08(16)
O1-Cu1-N1	97.45(15)	N2-Cu2-N4	80.12(16)	Cu2'-O1-Cu3	111.51(19)
O1-Cu1-N3	159.00(16)	Cu1-O1-Cu2'	120.98(15)	Cu3'-O1-Cu3	98.20(13)
O1'-Cu3-O1	81.80(13)	Cu1-O1-Cu3'	112.65(19)	N2-N1-Cu1	139.3(4)
N1-Cu1-N3	79.54(16)	Cu2'-O1-Cu3'	106.11(16)	N1-N2-Cu2	139.9(4)
O1'-Cu2-N2	97.30(16)				

Der C_i -symmetrische Komplex besitzt sechs Metallatome, von denen zwei kristallographisch unabhängige Kupferatome durch den Pyrazolatliganden verbrückt sind. Zwei dieser Pyrazol-basierten Struktureinheiten $\{LCu_2\}$ sind durch zwei Acetatbrücken verknüpft. Das daraus resultierende Rechteck aus Kupferionen wird durch zwei weitere Kupferionen (Cu3 und Cu3'), die sich unterhalb und oberhalb der Ebene befinden, besetzt, so dass zwei Kantenverknüpfte Cu_4 -Tetraeder aufgebaut werden. Das zentrale Arrangement der sechs Kupferionen enthält außerdem zwei Sauerstoffatome, die sich jeweils im Zentrum eines der Kupfertetraeder befinden (Abbildung 10.3). Die terminalen Kanten des Tetraeders werden durch Acetatliganden verbrückt.

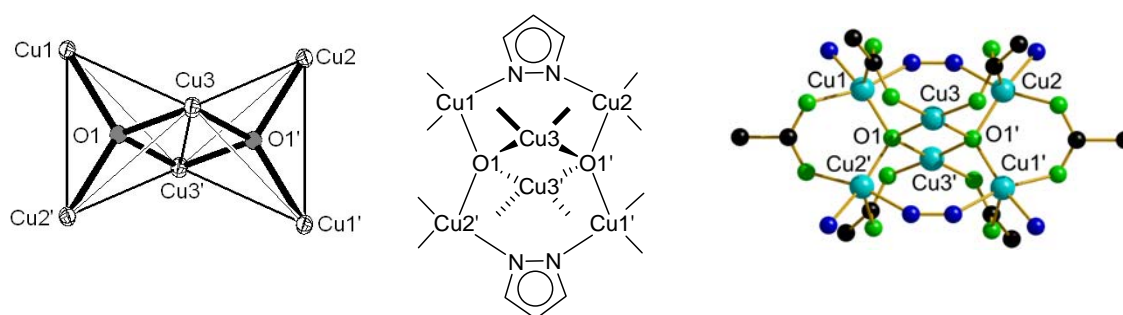


Abbildung 10.3: Unterschiedliche Darstellungsweisen des $\{Cu_6(\mu_4-O)_2\}$ -Kerns.

Aus kristallographischer Sicht ist eine $\{LCu_3(\mu-OAc)_3\}$ -Einheit über eine μ_4 -Oxo Brücke mit seinem durch Symmetrie erzeugten Gegenstück verbunden. Die Koordinationsumgebung für die Pyrazol-gebundenen Kupferatome ist verzerrt quadratisch-pyramidal mit einer erweiterten, an der Spitze liegenden Cu-OAc Bindung. Das dritte Kupferatom wird nur von Sauerstoffatomen koordiniert und bildet eine verzerrte quadratisch-planare Koordinationsumgebung. Die Cu-O Abstände des bitetraedrischen Kerns mit den zwei μ_4 -O-Atomen befinden sich in den Bereichen von ca. 1.9 Å. Wegen der verschiedenen Bindungen der Metallatome variiert der Cu...Cu Abstand von 2.9 Å für die doppelt Oxo-verbrückten $Cu_3 \cdots Cu_3'$ bis zu 3.3 Å für die Pyrazol-gebundenen Acetato-/Oxo-verbrückten Atome Cu1 und Cu2. Die resultierenden Cu-O-Cu Winkel liegen zwischen 98° für $Cu_3-O_1-Cu_3'$ und 121° für $Cu_1-O_1-Cu_2'$ und sind damit weit entfernt von perfekt tetraedrischen Winkeln.

Während tetranukleare Komplexe mit einem $\{Cu_4(\mu_4-O)\}$ -Kern häufig sind und intensiv untersucht wurden,^[201,202,203,204] ist bis jetzt nur ein weiteres Beispiel mit einem bitetraedrischen $\{Cu_6(\mu_4-O)_2\}$ -Kern veröffentlicht worden: ein achtkerniger Kupfer(II)acetatkomplex mit Pyridonatliganden der Formel $[L_8Cu_8O_2(O_2CCH_3)_4]$

(L = 6-Chlor,6-brom,6-methyl-2-pyridonat).^[205] Interessanterweise ist in diesem Fall der $\{\text{Cu}_6(\mu_4\text{-O})_2\}$ -Kern auf dieselbe Weise verzerrt wie in $[\text{L}^{\text{I}}_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$, obwohl gravierende Unterschiede in der Ligandenstruktur, sowie im gesamten Aufbau des Komplexes vorliegen. Der kürzeste Cu··Cu Abstand und der kleinste Cu-O-Cu Winkel im Pyridonatkomplex ist an der gemeinsamen Seite (2.9-3.0 Å und 95-98°), der längste Cu··Cu Abstand (3.5-3.6 Å) und größte Cu-O-Cu Winkel ($136 \pm 4^\circ$) ist bei den externen vertikalen Kupferatomen zu finden. Weil sich keine zusätzliche Brücke zwischen den externen Seiten befindet, sind die Bindungen um 0.2-0.3 Å länger als in $[\text{L}^{\text{I}}_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$. Die Festkörperstrukturen von $[\text{L}^{\text{II}}_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$ und $[\text{L}^{\text{III}}_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$ sind in derselben Weise aufgebaut.

Das UV/Vis-Spektrum von $[\text{L}^{\text{I}}_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$ in Dichlormethan ist in Abbildung 10.4 dargestellt und zeigt eine Serie von intensiven π - π^* - und LMCT-Absorptionen unter 410 nm und eine schwache breite Bande bei 748 nm, welche charakteristisch für d-d-Übergänge von Kupfer(II)ionen ist. Das Festkörper-UV/Vis-Spektrum zeigt die gleichen charakteristischen Absorptionen. Daraus ist ersichtlich, dass das hexanukleare Motiv, welches in der Festkörperstruktur gefunden wurde, auch in Lösung stabil ist.

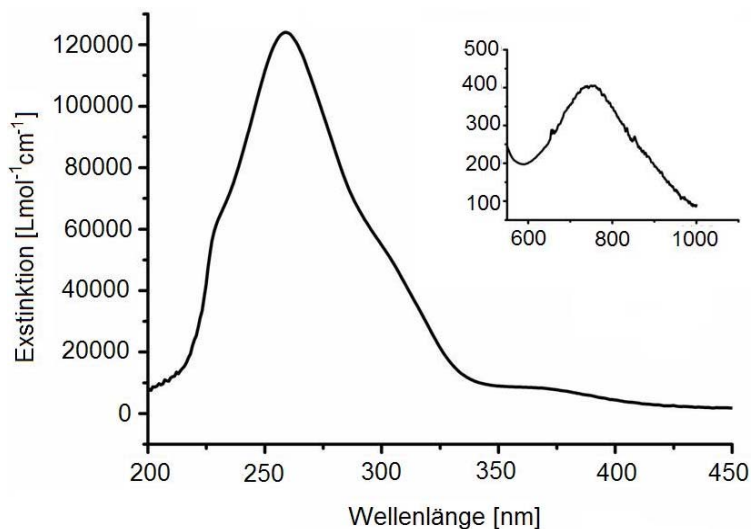


Abbildung 10.4: UV/Vis-Spektrum für $[\text{L}^{\text{I}}_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$ in Lösung gemessen in CH_2Cl_2 ; die Einfügung zeigt eine Vergrößerung der d-d-Bande der Kupfer(II)ionen.

Dies wird durch das ESI-Massenspektrum in Lösung bestätigt, welches den Peak für das Ion $[\text{L}_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_5(\mu_4\text{-O})_2]^+$ bei $m/z = 1675$ zeigt (Abbildung 10.5). Vergleichbare Ergebnisse wurden ebenfalls für die anderen Kupferkomplexe gefunden.

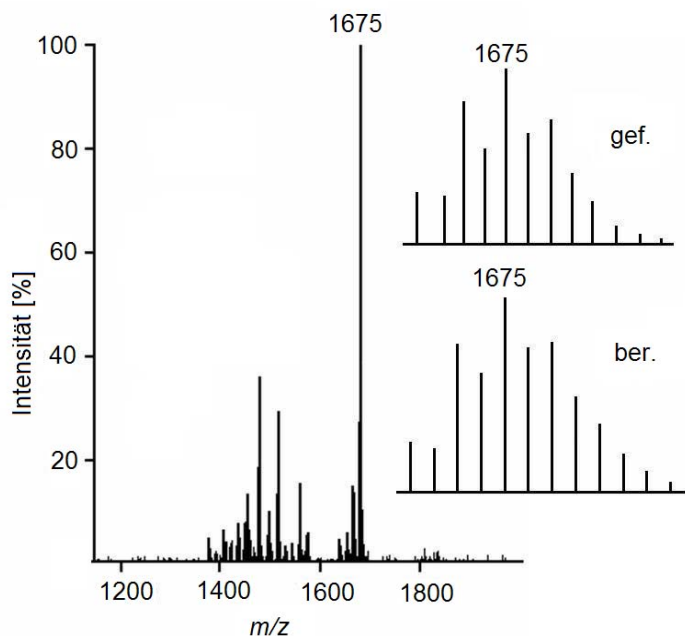


Abbildung 10.5: Ausschnitt eines ESI^+ -Massenspektrum für $[\text{L}_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$ gemessen in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$; die Einfügung zeigt die gefundenen und berechneten Isotopenverteilungen für den Peak bei m/z 1675.

Für den Komplex $[\text{L}^{\text{II}}_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$ wurden Pulver-ESR-Messungen bei einer Frequenz von 93 GHz und magnetischen Feldern von bis zu 6 T durchgeführt. Ein schwacher breiter Absorptionspeak konnte bei Temperaturen von 120-130 K beobachtet werden (Abbildung 10.6). Das Peakmaximum liegt bei einem magnetischen Feld von 3.13 T, was einem g -Faktor von 2.12 entspricht. Das ESR-Signal kann überlagerten Resonanzen der Auswahlregel $\Delta S^z = \pm 1$ zugeordnet werden. Es wurden keine verbotenen Übergänge ($\Delta S^z = \pm 2$) bei halber Resonanzstärke beobachtet. Die unsymmetrische Form des Signals deutet auf einen anisotropen g -Faktor hin, was für Cu^{2+} nicht ungewöhnlich ist. Der gemessene g -Faktor sollte deshalb als Mittelwert angesehen werden.

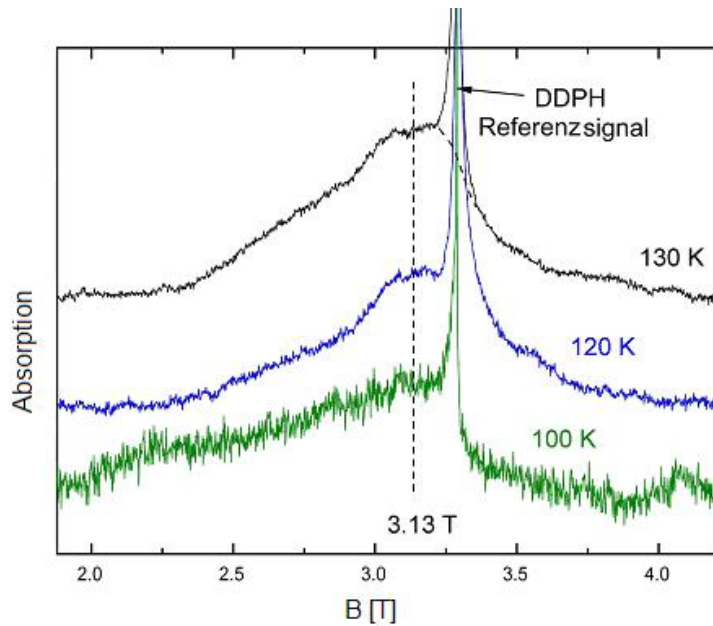


Abbildung 10.6: Pulver-ESR-Messungen von $[\text{L}^{\text{II}}_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$.

Die magnetischen Eigenschaften des $[\text{L}^{\text{X}}_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$ -Komplexes wurden mittels SQUID-Messung zwischen 295 bis 2 K und bei Feldern von 0,2 und 0,5 T untersucht, um die Austausch-Kopplung des hexanuklearen Kupfer(II)zentrums zu charakterisieren. Exemplarisch wird die Analyse des $[\text{L}^{\text{II}}_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$ -Komplexes besprochen. Es wurde keine bedeutende Feldabhängigkeit beobachtet. Die Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität χ_M und des Produkts $\chi_M T$ ist in Abbildung 10.7 gezeigt.

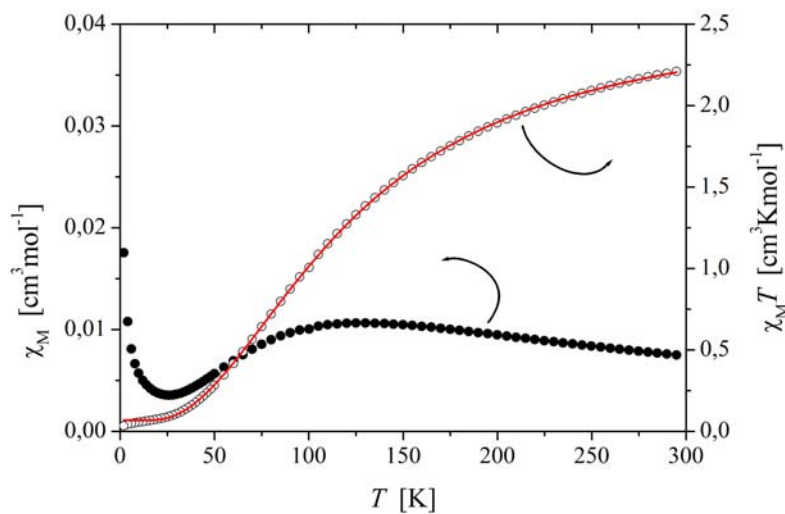


Abbildung 10.7: Auftragung von χ_M (•) und $\chi_M T$ (◦) versus T für $[\text{L}^{\text{II}}_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$ bei 0,5 T. Die Linie repräsentiert die berechneten Werte.

Der gefundene $\chi_M T$ Wert bei Raumtemperatur ist $2.21 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ ($\mu_{\text{eff}} = 4.21 \mu_B$), der etwas kleiner als der theoretisch berechnete Wert für sechs ungekoppelte Kupfer(II)ionen ($2.53 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$, bzw. $\mu_{\text{eff}} = 4.50 \mu_B$ für $g = 2.12$) ist. Bei tieferen Temperaturen durchläuft χ_M ein breites Maximum bei ca. 130 K und $\chi_M T$ läuft gegen Null, was typisch für ein antiferromagnetische Kopplung und einem $S = 0$ Grundzustand ist. Der Anstieg von χ_M bei sehr tiefen Temperaturen wird vermutlich durch einen geringen Anteil paramagnetischer Verunreinigungen verursacht.

Die magnetischen Eigenschaften wurden über simulierte Heisenberg-Terme (Gleichung 10.1) ausgewertet, denen das Kopplungsschema in Abbildung 10.8 zu Grunde liegt.

$$\begin{aligned}
 H = & -2J_1 \vec{S}_3 \cdot \vec{S}_4 + J_2 (\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_5 \cdot \vec{S}_6) - 2J_3 (\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_5 + \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_6) \\
 & - 2J_4 (\vec{S}_4 \cdot (\vec{S}_1 + \vec{S}_5) + \vec{S}_3 \cdot (\vec{S}_2 + \vec{S}_6)) \\
 & - 2J_5 (\vec{S}_3 \cdot (\vec{S}_1 + \vec{S}_5) + \vec{S}_4 \cdot (\vec{S}_2 + \vec{S}_6))
 \end{aligned}
 \tag{Gleichung 10.1}$$

Die S_i stehen für einen Spinoperator mit einem Wert von $1/2$ und ein antiferromagnetischer Austausch wird durch $J_i < 0$ ausgedrückt. Mit Hilfe eines sehr ähnlichen Modells wurde der bereits bekannte $\{\text{Cu}_6(\mu_4\text{-O})_2\}$ -Kern berechnet.^[205] Allerdings wird in diesem neuen Modell ein zusätzlicher Austausch J_3 und eine größere Anzahl von unabhängigen Austauschkonstanten zugelassen.

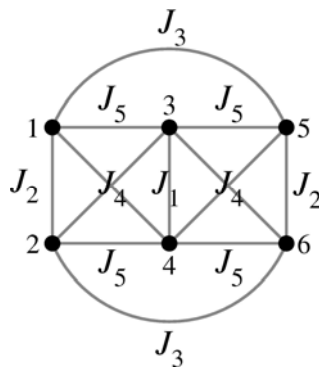


Abbildung 10.8: Magnetisches Kopplungsschema für die sechs Kupfer(II)ionen (•) im bitetraedrischen Zentrum.

Die Berechnungen dafür wurden von Dr. Andreas Honecker durchgeführt, wobei $g = 2.12$ aus der ESR-Messung übernommen und $J_4 = J_5$ festgelegt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10.2 dargestellt.

Tabelle 10.2: Berechnete Austauschkonstanten (in K bzw. in cm^{-1}).

	(a)	(b)	(c)	(d)
J_1	-68.5 (-47.6)	-125.4 (-87.2)	-164.8 (-114.5)	-69.7 (-48.4)
J_2	-161.9 (-112.5)	-100.8 (-70.1)	-78.4 (-54.5)	-135.7 (-94.3)
J_3	-59.7 (-41.5)	151.4 (105.2)	-50.6 (-35.2)	59.0 (41.0)
$J_5 = J_4$	52.9 (36.7)	-6.2 (-4.3)	39.1 (27.2)	12.5 (8.7)
C	0.1612	0.1604	0.1610	0.1627

Die berechnete Kurve in Abbildung 10.7 wurde mit der Parametergruppe (a) der berechneten Austauschkonstanten dargestellt, allerdings führen alle Parametergruppen zu zufriedenstellenden Kurven der magnetischen Suszeptibilität. Die Parametergruppe (a) ist wegen ihrer magneto-strukturellen-Korrelationen am wahrscheinlichsten. Hierbei spielen vor allem die Cu-O-Cu Winkel eine entscheidende Rolle für die magnetische Kopplung zwischen den verbrückten Kupfer(II)ionen:

- (i) Die stärkste antiferromagnetische Kopplung ($J_2 = -112.5 \text{ cm}^{-1}$) tritt zwischen den (μ_4 -Oxo)(μ -carboxylato)-verbrückten Paaren der Kupferionen $\text{Cu1} \cdots \text{Cu2}'$ auf, da der Winkel $\text{Cu1-O1-Cu2}'$ sehr groß und die Brücke in der Ebene der magnetischen Kupferorbitale liegt.
- (ii) Eine relativ schwache antiferromagnetische Kopplung ($J_3 = -41.5 \text{ cm}^{-1}$) ist für Pyrazolat-verbrückte Kupfer(II)ionen wie $\text{Cu1} \cdots \text{Cu2}$ bekannt.^[206]
- (iii) Die magnetischen Orbitale der quadratisch-planaren $\text{Cu3/3}'$ und die der quadratisch-pyramidalen $\text{Cu1/1}'/\text{Cu2/2}'$ sind orthogonal und fördern eine ferromagnetische Kopplung ($J_4 = J_5 = +36.7 \text{ cm}^{-1}$).^[207]
- (iv) Für die Kupferionen an der gemeinsamen Seite des bitetraedrischen Zentrums war zu vermuten, dass sehr schwache antiferromagnetische oder sogar ferromagnetische Kopplung auftritt, da der $\text{Cu3-O1}'\text{-Cu3}'$ Winkel von 98° sehr klein ist.^[208] Allerdings weisen alle Parametergruppen eine signifikante antiferromagnetische Kopplung von z.B. $J_1 = -47.6 \text{ cm}^{-1}$ (a) auf. Im Gegensatz dazu, aber in Übereinstimmung mit den Erwartungen, wurde eine ferromagnetische Kopplung bei einem hexanuklearen Komplex, dessen Topologie deutlich anders ist, gefunden. Dieser enthält eine zentrale $\text{Cu}(\mu\text{-OH})_2\text{Cu}$ -Einheit

mit einem Cu-O(H)-Cu Winkel von 95.1° .^[209] Die Korrelation zwischen J und dem Brückenwinkel für $\text{Cu}(\mu\text{-OH})_2\text{Cu}$ -Einheit muss allerdings nicht auf das $\text{Cu}(\mu_4\text{-O})\text{Cu}$ -Motiv übertragbar sein.

Auch wenn die Austauschkonstanten J_x aufgrund der großen Zahl an Parametern nicht eindeutig aus den magn. Suszeptibilitäten bestimmt werden können, ergeben sich doch folgende Ergebnisse:

- (i) Der Grundzustand des Moleküls ist ein Singulett (Gesamtspin $S = 0$)
- (ii) Der erste angeregte Zustand ist ein Triplett ($S = 1$) mit einer Anregungsenergie von $\Delta E \approx 140 \text{ K}$ (ca. 95 cm^{-1}).
- (iii) Der Zustand mit dem größten Spin ist $S = 3$ mit einer Energie von $\Delta E \approx 600 \text{ K}$ ($\approx 400 \text{ cm}^{-1}$).
- (iv) Das gesamte Spektrum erstreckt sich über einen Energiebereich von $\Delta E \approx 1000 \text{ K}$ ($\approx 700 \text{ cm}^{-1}$).
- (v) Die Probe besitzt eine Verunreinigungsverteilung von $C/6 \approx 2.7\%$ der Atome.

Durch zusätzliche mikroskopische Informationen über z. B. das lokale Spin-Arrangement im Grundzustand wäre es möglich zu bestimmen, welche der Parametergruppen (a)-(d) die beste Beschreibung für diese Cu_6 -Komplexe ist. Ein Berechnung mit einem einfachen Dimermodell, bei dem $J_3 = J_4 = J_5 = 0$ entsprechen, liefert kein zufriedenstellendes Ergebnis.

Wird der Ligand **HL**⁴ unter den gleichen Bedingungen mit Kupferacetat umgesetzt, entsteht ein pentanuklearer Kupfer(II)komplex der Formel $[\text{L}^4_2\text{Cu}_5(\text{OAc})_6(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-OH})]$. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 10.9 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 10.3 zusammengefasst.

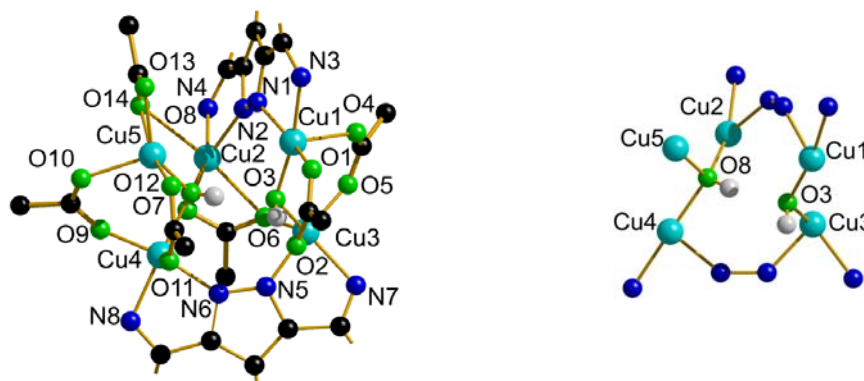


Abbildung 10.9: Links: Molekülstruktur von $[\text{L}^4_2\text{Cu}_5(\text{OAc})_6(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-OH})]$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die meisten Wasserstoffatome, die Phenylgruppen am Rückgrat und die aromatischen Reste nicht dargestellt. Rechts: Darstellung des $\{\text{Cu}_5(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-OH})\}$ -Motivs.

Analog der Molekülstruktur von $[\text{L}^1_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$ werden je zwei Kupferzentren durch einen Pyrazolatliganden koordiniert, wobei die beiden Ligandenebenen um einen Winkel von 75° gegeneinander verdreht sind. Die Struktureinheiten $\{\text{LCu}_2\}$ sind durch drei Acetatbrücken und zwei $\mu\text{-OH}$ Brücken miteinander verknüpft. Ein fünftes Kupferatom, welches nur von Sauerstoffatomen umgeben ist, liegt oberhalb der Ebene. Drei weitere Acetate sind unsymmetrisch an die Kupferatome Cu1, Cu2 und Cu5 koordiniert, wirken aber nicht verbrückend.

Tabell 10.3: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[\text{L}^4_2\text{Cu}_5(\text{OAc})_6(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-OH})]$.

Abstände [\AA]					
Cu1...Cu2	4.2477(7)	Cu2...Cu3	3.6451(7)	Cu3...Cu5	5.1633(7)
Cu1...Cu3	3.5096(7)	Cu2...Cu4	3.4506(6)	Cu4...Cu5	3.1385(6)
Cu1...Cu4	5.2749(6)	Cu2...Cu5	3.2867(7)	O3...O8	2.5752(39)
Cu1...Cu5	4.0144(7)	Cu3...Cu4	4.1756(6)		

Winkel [°]					
O5-Cu3-O3	100.75(12)	O12-Cu5-O10	100.85(12)	Cu2-O8-Cu4	123.30(14)
O3-Cu3-O6	109.56(11)	O8-Cu5-O10	107.00(10)	Cu2-O8-Cu5	112.81(13)
O9-Cu4-O11	112.78(10)	O13-Cu5-O10	102.78(12)	Cu5-O8-Cu4	104.94(12)
O12-Cu5-O14	161.98(12)	Cu1-O3-Cu3	129.60(14)	Cu3-O6-Cu2	99.88(10)
O8-Cu5-O13	142.31(12)				

Die Koordinationsumgebung aller Kupferatome ist in Abbildung 10.10 dargestellt.

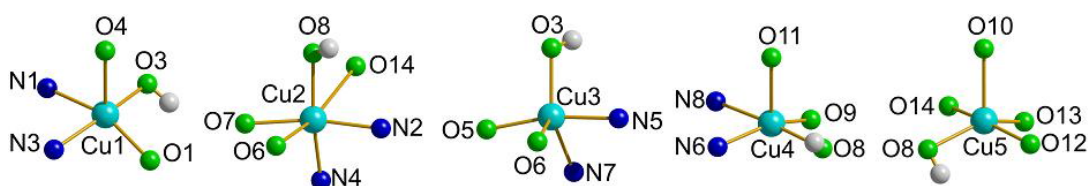


Abbildung 10.10: Koordinationsumgebung der fünf Kupferzentren von $[\text{L}^4_2\text{Cu}_5(\text{OAc})_6(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-OH})]$.

Über den Parameter τ ist es möglich, die Koordinationsumgebung für die Metallzentren zu bestimmen:

Cu1 ($\tau = 0.19$)	quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung
Cu3 ($\tau = 0.45$)	stark verzerrte quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung
Cu4 ($\tau = 0.35$)	verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung
Cu5 ($\tau = 0.07$)	fast ideale quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung.

Wegen der Verdrillung der beiden Liganden variiert der Cu...Cu Abstand stark von 3.1 Å für den Acetat-verbrückten Cu4...Cu5 Abstand bis zu 5.3 Å für die Atome Cu1 und Cu5. Die resultierenden Cu-O-Cu Winkel liegen zwischen 100° für Cu3-O6-Cu2 und 130° für Cu1-O3-Cu3. Die Bindungslängen von ($\mu_3\text{-OH}$)-Cu₃ und ($\mu_2\text{-OH}$)-Cu₂ liegen im Bereich ähnlicher publizierter Komplexe.^[210,211] Das Auftreten zweier unterschiedlich verbrückender OH-Gruppen ($\{\text{Cu}_5(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-OH})\}$ -Motiv) in einem Komplex ist in der Literatur bereits bekannt.^[212,213,214]

Der Komplex $[\text{L}^4_2\text{Cu}_5(\text{OAc})_6(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-OH})]$ wurde auch mittels der ESI⁺- und FAB-Massenspektrometrie analysiert. Hierbei konnten nur Signale niedriger Molmassen wie

m/z 1679 [$L^4_2Cu_3(OAc)_2(O)_2$], 1622 [$L^4_2Cu_3(OAc)(O)_2+H$], 795 [L^4Cu_2], 731 [L^4Cu], 717 [L^4Cu_2-Ph+H], 789 (100) [$L^4Cu-iPr$]⁺ und nicht der erwartete Massenpeak für [$L^4_2Cu_5(OAc)_6(OH)_2$], wie bei [$L^1_2Cu_6(OAc)_6(\mu_4-O)_2$] beobachtet werden. Das UV/Vis-Spektrum zeigt eine Serie von intensiven $\pi-\pi^*$ - und LMCT-Absorptionen unter 410 nm und eine schwache breite Bande bei 756 nm, welche charakteristisch für d-d-Übergänge von Kupfer(II)ionen ist. Das Festkörper-UV/Vis-Spektrum zeigt im Wesentlichen die gleichen Signale wie die Komplexe [$L^1_2Cu_6(OAc)_6(\mu_4-O)_2$] und [$L^3_2Cu_6(OAc)_6(\mu_4-O)_2$]. Daraus kann geschlossen werden, dass das pentanukleare Motiv, welches in der Festkörperstruktur gefunden wurde, vermutlich auch in Lösung stabil ist, obwohl das Massenspektrum dies nicht bestätigen kann. Auch konnten keine magnetischen Eigenschaften bestimmt werden, da nicht genügend analysenreines Material zu Verfügung stand.

Der unterschiedliche Aufbau der Kupferkomplexe kann zwei Gründe haben. Zum einen ist es möglich, dass die Stöchiometrie des Liganden und des Kupfersalzes nicht richtig waren. Ein Mangel an Acetat hätte zur Folge, dass keine μ_4 -Oxo-Spezies aus Wasser gebildet werden konnte. Dies wurde versucht auszuschließen, indem diese Reaktion wiederholt wurde. Leider konnten bis jetzt keine Einkristalle erhalten werden, um einen Vergleich der Festkörperstrukturen vorzunehmen. Der andere Grund ist der sterische Unterschied in den Liganden. **HL**⁴ besitzt am Rückgrat drei Phenylgruppen, die in die Ebene über der Pyrazolebene ragen. In dieser Ebene befinden sich auch die Acetat-verbrückten Kupferatome Cu3/3' von [$L^1_2Cu_6(OAc)_6(\mu_4-O)_2$]. Um den sterischen Anspruch zu verringern, ist möglicherweise ein anderer Komplexaufbau die Folge.

11 Katalyse

11.1 Vinylpolymerisation von Norbornen

11.1.1 Eigenschaften und Verwendung von Polynorbornen und substituierten Polynorbornenen

Die Homopolymere von Vinylpolynorbornen sind in die Klasse der Spezialpolymere einzuordnen. Aufgrund einer Rotationshinderung der Monomereinheiten (Abbildung 11.1.1.1) besitzen die Polymere besondere Eigenschaften wie z. B. hohe Glasübergangstemperaturen ($>220\text{ °C}$; ROMP-Polymere 30 °C), extrem hohe Schmelzpunkte bis 600 °C und hohe Brechdehnungswerte.^[215,216,217]

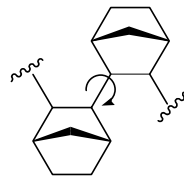


Abbildung 11.1.1.1: Rotationshinderung der Vinylpolynorbornene.

Sie sind aufgrund dieser Eigenschaften interessante Werkstoffe, die als thermoplastische Formmassen oder in Form von Lösungen für Oberflächenbeschichtungen bei Kondensator- und Isolatorschichten eingesetzt werden können. Norbornenfilme besitzen außergewöhnliche Transparenz und geringe optische Doppelbrechung, wodurch sie als UV-Fotoresist eingesetzt werden können. Amorphe Polynorbornene besitzen hohe Packungsdichten, so dass ihr Einsatz als Materialien im Gas- und Ionentransport erforscht wird. Vor allem ihre hohe Ionen-Selektivität ist in diesem Zusammenhang von Bedeutung.^[218,219] Polynorborne stellen eine kostengünstige Alternative zu den bisher in diesen Bereichen eingesetzten Materialien dar, so dass bereits Patente auf die vielfältigen Anwendungen offengelegt wurden.^[220] Ein Patent von 2007 beschreibt die Verwendung von Kompositen aus einem elastischen Trägermaterial, bestehend aus Polynorbornen und magnetisierbaren Partikeln.^[221] Diese Partikel können in einem Magnetfeld reversibel polarisiert werden, so dass die mechanischen Eigenschaften solcher MRE Komposite (magneto-rheologische Elastomere) in Abhängigkeit von einem externen Magnetfeld um bis zu zwei Größenordnungen, schnell und reversibel geändert

werden können. Hieraus ergeben sich weitreichende Anwendungsmöglichkeiten, z. B. für adaptive Dämpfungssysteme, künstliche Muskeln und Sicherungsschalter. Vinylpolynorbornen wird außerdem unter dem Handelsnamen ATRAVEL® von der Firma Goodrich Cooperation vertrieben. ATRAVEL® wird auf Grund seiner geringen dielektrischen Konstante (2.4-2.5) als dielektrische Zwischenschicht in der mikroelektronischen Industrie eingesetzt, sowie in Leiterplatten und Multichipmodulen.^[222] In Flüssigkristallbildschirmen (LCD) wird ATRAVEL® anstelle von Polyiminen als Schutzschicht und wegen der geringen Wasserabsorption (<0.1 % ATRAVEL®, 2-3 % Polyimide) als Wasserbarriere verwendet.^[223,224]

Auch Norbornenderivate, die in der 5-Position substituiert sind (Abbildung 11.1.1.2), finden als Materialien Anwendung. Als Substituenten werden Ester-, Alkyl-, Carbinol- und Alkoxysilylgruppen verwendet. Vor allem die Derivate 5-Vinyl-2-norbornen (a) und 5-Ethyliden-2-norbornen (b) sind Gegenstand intensiver Forschungen. Auch das Interesse an der Polymerisation von Norbornenderivaten mit Carbonsäuregruppen nimmt stetig zu.^[225,226,227]

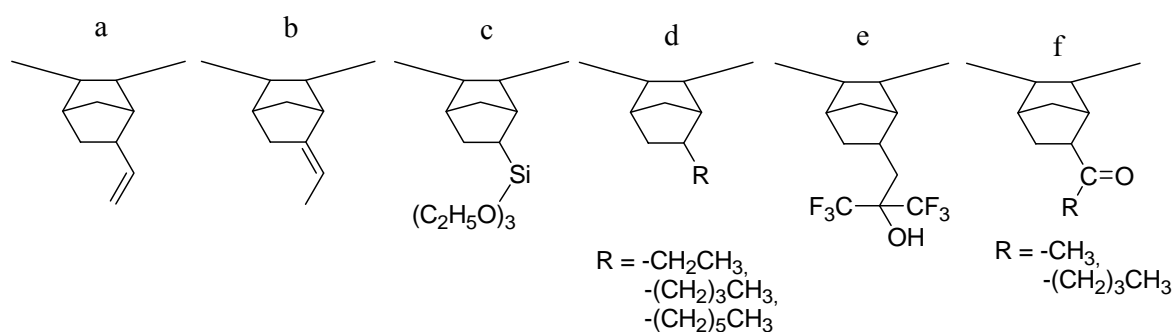


Abbildung 11.1.1.2: Substituierte Norbornenderivate a-f.

Die Anwendungsmöglichkeiten dieser substituierten Norbornene sind vielfältig: Alkoxysilylsubstituierte Norbornene wurden im Hinblick auf eine Verbesserung der Adhäsionseigenschaften der Polynorbornene synthetisiert. Auch Norbornene mit Triethoxysilylgruppen (c) wurden erfolgreich zur Polymerkette aufgebaut. Durch die Hydrolyse der Alkoxygruppen kann eine Kondensationsreaktion der Hydroxylgruppe mit einer Metall- bzw. Oxidoberfläche stattfinden, um Si-O-M (M = Substrat der Oberfläche) Bindungen auszubilden und dadurch eine Verbesserung der Adhäsion hervorzurufen. Eine weitere Möglichkeit stellt die Hydrolysierung anderer Silangruppen dar, so dass die Bildung von Si-

O-Si Bindungen zu einer Quervernetzung führt. Die Einführung von Alkylgruppen in das Norbornengrundgerüst (d) bewirkt dagegen eine geringere Starrheit des Systems und führt zu einer Erhöhung der Brechdehnungswerte und einem Abfall der Rückstandsbelastung. Durch diese Eigenschaften und aufgrund ihrer hohen Glas temperatur, niedrigen Dielektrizitätskonstante und niedrigen Wasserabsorption sind diese Derivate geeignet, als Filme von dielektrischen Zwischenschichten in der Mikroelektroindustrie eingesetzt zu werden.^[228] Bis(trifluorcarbinol)substituierte Norbornene (e) werden als Fotolackbinder in der Halbleiterindustrie verwendet, da die C-F Bindungen die optische Transparenz vor allem bei kleinen Wellenlängen von 157 und 193 nm verbessern. Außerdem steigert der Substituent die Löslichkeit in wässrigen basischen Lösungen, was äußerst wichtig für die Anwendung in der Photolithographie ist.^[229,230] Polynorbornencarboxylester (f), die geringe Dielektrizitätskonstanten besitzen, finden als Materialien in der mikroelektronischen und der Bildschirmindustrie Anwendung.^[231]

11.1.2 MAO als Cokatalysator

Wie in dem Kapitel Einleitung und Kenntnisstand schon erwähnt, wird zur Aktivierung des Katalysators für die Polymerisation meistens ein Cokatalysator benötigt. Wichtige Eigenschaften eines effektiven Cokatalysators sind neben einer schwachen Nukleophilie und einer hohen Lewis-Acidität auch eine chemische, sowie eine thermische Stabilität. Die bekanntesten Cokatalysatorklassen sind neben den Boranen bzw. Boraten besonders die Aluminiumalkyle, unter denen MAO (Methylaluminoxan) ein häufig verwendetes.^[232,233] Die Darstellung von MAO erfolgt durch partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium, wobei Toluol als Lösungsmittel dient (Abbildung 11.1.2.1).^[234] Es wird vermutet, dass ein Gemisch aus Oligomeren, deren Molekulargewichte abhängig von den jeweiligen Reaktionsbedingungen sind, gebildet wird.

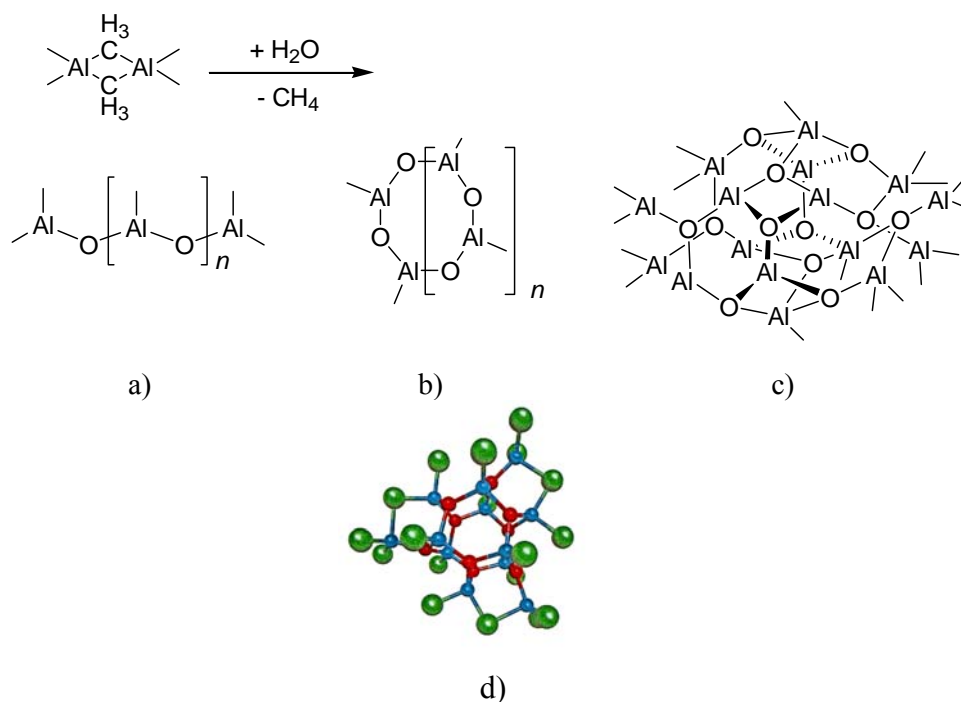


Abbildung 11.1.2.1: Synthese von MAO und vorgeschlagene Strukturen der resultierenden Oligomere:

a) Kettenstruktur, b) Ringstruktur, c) sphärische Struktur und d) C_{3h} -symmetrische Struktur nach Eilerstein.^[238]

Erschwert wird die Strukturaufklärung vor allem durch das Vorliegen dynamischer Assoziations- und Dissoziationsreaktionen in Lösung. Zuerst wurde angenommen, dass MAO in Ketten- (Abbildung 11.1.2.1, a) und Ringstrukturen (Abbildung 11.1.2.1, b) mit $[\text{-O-Al}(\text{CH}_3)\text{-}]_n$ -Einheiten ($n = 8\text{-}20$) vorliegt.^[235] Untersuchungen mittels ^{27}Al -NMR-Spektroskopie zeigten jedoch, dass der größte Teil der Aluminiumatome vierfach koordiniert vorliegt. Daneben wurden aber auch dreifach koordinierte Aluminiumatome gefunden, die eine besonders hohe Lewis-Acidität aufweisen. 1993 gelang es A. Barron die Struktur von *tert*-Butylaluminoxan aufzuklären, das in einer sphärischen Form vorliegt.^[236] Daraufhin wurde eine analoge Struktur für MAO postuliert (Abbildung 11.1.2.1, c), deren Summenformel $[\text{Al}_4\text{O}_3(\text{CH}_3)_6]_4$ ist.^[237] Neuste Erkenntnisse aus quantenmechanischen Berechnungen deuten allerdings auf eine C_{3h} -symmetrische Struktur (Abbildung 11.1.2.1, d) mit der Summenformel $[\text{Al}_{12}\text{O}_9(\text{CH}_3)_{18}]$ hin.^[238] In der formulierten Struktur wirken 17 % der Methylgruppen verbrückend zwischen zwei Aluminiumatomen. Nur diese Methylgruppen sollen in der Lage sein, mit den Halogenatomen des Katalysators zu reagieren.

Kommerziell erhältliches MAO enthält noch einen gewissen Anteil Trimethylaluminium, da beobachtet wurde, dass hierdurch sowohl die Polymerisationsgeschwindigkeit als auch das Molekulargewicht erhöht wird. Der Grund liegt vermutlich in der Verringerung der

Oligomergröße des MAOs, wodurch weniger Aluminium im Verhältnis zum Metall des Katalysators benötigt wird.

11.1.3 Einfluss der Reaktionsparameter auf die Norbornenpolymerisation

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Reaktionsparameter der Norbornenpolymerisation variiert, deren Auswirkung auf die Polymerisationen untersucht und diese optimiert. Zu diesem Zweck wurden Standardparameter und eine Standardvorgehensweise festgelegt, die im Folgenden erörtert werden.

In einem Schlenkkolben wird unter Inertgasbedingungen eine Toluol-Lösung von Norbornen, der Cokatalysator MAO in Toluol (10 Gew.%) und das Lösungsmittel gegeben. Als Lösungsmittel wurde entweder Toluol oder Dichlormethan verwendet. Das Lösungsmittelstandardvolumen betrug 10 mL. Diese Lösung wird, wenn nicht anders vermerkt, in einem Wasserbad auf 20 °C temperiert. Durch Zugabe der Komplexlösung (Präkatalysator) wird die Polymerisation gestartet und in der Regel eine Minute gerührt. Die Reaktion wird abgebrochen, aufgearbeitet und getrocknet (siehe Experimenteller Teil, Abschnitt 3.9). Alle Experimente wurden mindestens zweimal durchgeführt. Zur Analyse der Daten wurde stets der Mittelwert gebildet, wobei Werte, die über 10 % abwichen nicht berücksichtigt wurden. Als Standardkatalysator wurde $[\text{L}^1\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ verwendet, der als Dichlormethanolösung in einer Konzentration von $6.45 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ vorlag und dessen eingesetzte Stoffmenge immer $5.31 \mu\text{mol}$ betrug. Um die einzelnen Ergebnisse gut vergleichen zu können, wurde die Aktivität als Gütekriterium eingeführt. Sie wird wie folgt berechnet:

$$\text{Aktivität} = \frac{\text{Polymermasse}}{\text{Metallstoffmenge} \cdot \text{Zeit}} \quad \text{Gleichung 11.1.3.1}$$

Variation des MAO-Katalysator-Verhältnisses

Als erstes wurde die Cokatalysatormenge als Reaktionsparameter untersucht. Um dessen Einfluss festzustellen, wurde das MAO-Katalysator-Verhältnis zwischen 750 und 2000 variiert (Abbildung 11.1.3.1), wobei das Norbornen-Katalysator-Verhältnis auf 1000:1 festgelegt wurde.

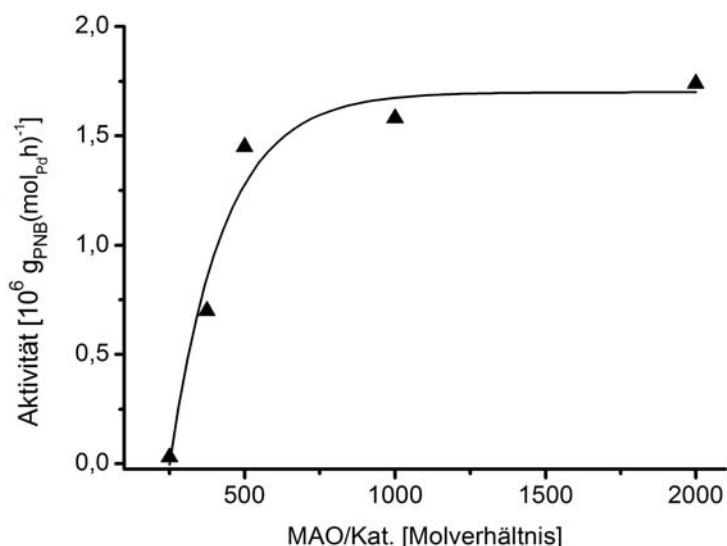


Abbildung 11.1.3.1: Einfluss des MAO-Katalysator-Verhältnisses auf die Aktivität. NB/Kat. = 1000:1.

Durch die Variation konnte gezeigt werden, dass ein erheblicher Überschuss von MAO in der Polymerisation notwendig ist. Die geringe Aktivität bei kleinen Cokatalysator-Katalysator-Verhältnissen kann sowohl mit einer Gleichgewichtsverschiebung in Richtung des inaktiven Präkatalysators bei der Bildung der aktiven Spezies, als auch mit dem wachsenden Einfluss von Verunreinigungen bei geringen MAO-Überschüssen erklärt werden (Abbildung 11.1.3.2). Ähnliche Komplexbildungsgleichgewichte wurden bereits in der Olefinpolymerisation mit Metallocen/MAO-Katalysatoren beobachtet.^[239]

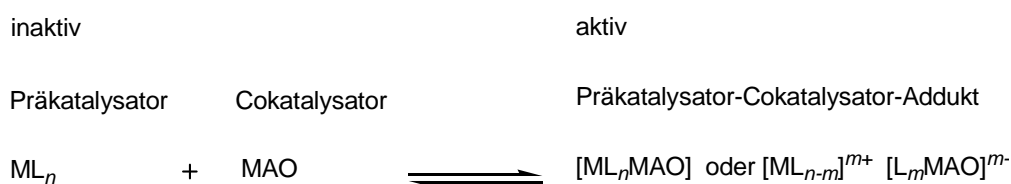


Abbildung 11.1.3.2: Gleichgewicht bei der Polymerisation.

Ab einem MAO-Katalysator-Verhältnis von 500:1 konnten gute Aktivitäten festgestellt werden. Bei einer Erhöhung des Verhältnisses von 250 auf 500, wird die Aktivität auf $1.5 \cdot 10^6 \text{ g}_{\text{PNB}}(\text{mol}_{\text{Pd}} \text{ h})^{-1}$ fast verdreifacht. Diese Aktivitätssteigerung wird vermutlich durch die Erhöhung der Anzahl von aktiven Spezies in der Reaktionslösung hervorgerufen. Eine weitere Erhöhung des MAO-Anteils bedingt kaum noch eine weitere Steigerung der Aktivität. Dieses Verhalten stimmt gut mit Beobachtungen aus der Literatur überein.^[240] Die Einsätze

von Präkatalysatoren mit guten Aktivitäten bei einem geringeren MAO-Katalysator-Verhältniss als 500:1 sind selten publiziert.^[241]

Variation des Norbornen-Katalysator-Verhältnisses

Als nächstes wurde der Einfluss des Norbornen-Katalysator-Verhältnis untersucht. Hierfür wurde das Norbornen-Katalysator-Verhältnis zwischen 500 und 2000 bei 20 und 0 °C systematisch variiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 11.1.3.3 dargestellt. Es wurde eine lineare Zunahme der Aktivität bei steigender Anfangskonzentration von Norbornen sowohl bei 20 °C als auch bei 0 °C gefunden. Dieser Aktivitätsanstieg wird bei den meisten Polymerisationen gefunden. Oft wird aber beobachtet, dass bei noch größeren Verhältnissen die Aktivität wieder stark abnimmt.

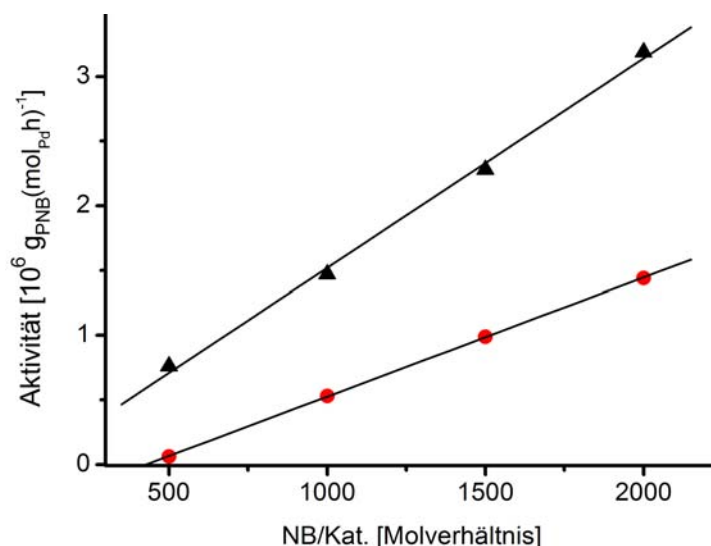


Abbildung 11.1.3.3: Einfluss des Norbornen-Katalysator-Verhältnisses auf die Aktivität bei 20 °C (▲) und bei 0 °C (●). MAO/Kat. = 500:1.

Variation der Anfangskonzentration von Norbornen

Die Auswirkungen der Anfangskonzentration von Norbornen auf die Polymerisation wurden sowohl in Toluol als auch in Dichlormethan als Lösungsmittel untersucht. Die Resultate sind in Abbildung 11.1.3.4 abgebildet. Wird Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet, ist bei Erniedrigung der Anfangskonzentration von Norbornen ein drastischer Ausbeuterückgang zu beobachten. Bei einer Norbornenkonzentration von ca. 0.4 molL^{-1} strebt die Ausbeute gegen Null.

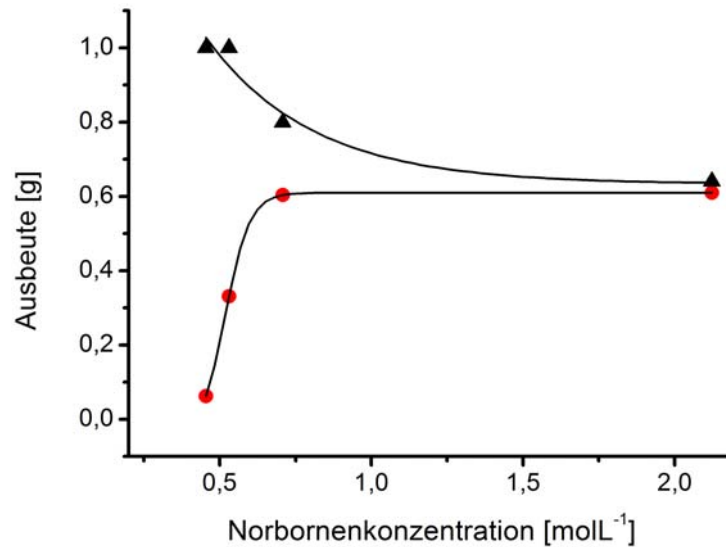


Abbildung 11.1.3.4: Einfluss der Norbornenkonzentration auf die Polymerausbeute in Toluol (▲) und in Dichlormethan (●).

Wird der Kurvenverlauf der Polymerisationsausbeute in Toluol betrachtet, so ist hier ein entgegengesetztes Verhalten zu beobachten. Bei einer anfänglichen Norbornenkonzentration von ca. 0.5-0.4 molL⁻¹ wird eine Ausbeute von 100 % erreicht. In der Literatur sind beide Einflüsse der Monomeranfangskonzentration beschrieben, wobei die Aktivität maßgeblich von der Löslichkeit des Komplexes und des Polymers bestimmt wird.^[83,105] In diesem Fall scheinen die Vorteile, die durch die Löslichkeit bedingt sind, in Toluol hervorzutreten. Folglich scheint Toluol das besser geeignete Lösungsmittel zu sein.

Durch die Variation der einzelnen Reaktionsparameter und die Untersuchung der daraus resultierenden Auswirkungen konnten die optimalen Reaktionsbedingungen gefunden werden. Soweit nicht anders vermerkt, wurden folgende Bedingungen für die weiterführenden Polymerisationen verwendet:

- MAO-Katalysator-Verhältnis 1000:1
- Norbornen-Katalysator-Verhältnis 2000:1
- Reaktionszeit 1 Minute
- Reaktionstemperatur 20 °C
- Lösungsmittelvolumen 10 mL

11.1.4 Einfluss des Metallions und des Ligandgerüsts auf die Aktivität

Eine Reihe von Komplexen wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen in der Vinylpolymerisation von Norbornen sowohl in Dichlormethan als auch in Toluol getestet. Hierbei sollte untersucht werden, welchen Einfluss sowohl das Metallion als auch das Ligandgerüst auf die Aktivität besitzt. Die Nickelkomplexe $[\text{L}^{\text{I}}_2\text{Ni}]$ und $[\text{L}^{\text{IV}}_2\text{Ni}]$ wurden als Präkatalysatoren in der Polymerisation von Norbornen getestet. Allerdings konnte kein Polymerprodukt erhalten werden. Dies ist nicht verwunderlich, da keine freie Koordinationsstelle durch MAO-Aktivierung erhalten werden kann. Auch erwiesen sich alle Kobaltkomplexe als nicht aktiv. Folgende Komplexe erwiesen sich jedoch als aktiv und wurden zu diesem Zweck detaillierter untersucht:

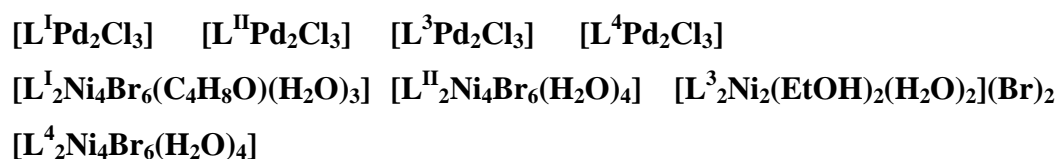


Abbildung 11.1.4.1 vergleicht die Aktivitäten der Palladiumkomplexe (rot) und der Nickelkomplexe (grün) bei der Polymerisation in Dichlormethan. Es ist deutlich zu erkennen, dass alle Palladiumkomplexe hohe Aktivitäten von bis zu $1.69 \cdot 10^6 \text{ g}_{\text{PNB}}(\text{mol}_{\text{Pd}}\text{h})^{-1}$ aufweisen. Dieser Wert liegt in guter Übereinstimmung von anderen bekannten, in der Norbornenpolymerisation verwendeten, Übergangsmetallkomplexen.^[81,95,99,105] Der Aktivitätsunterschied zwischen den einzelnen Palladiumkomplexen ist nicht groß, was darauf schließen lässt, dass die unterschiedlichen Liganden keinen, oder nur einen geringen Einfluss auf die Aktivität haben.

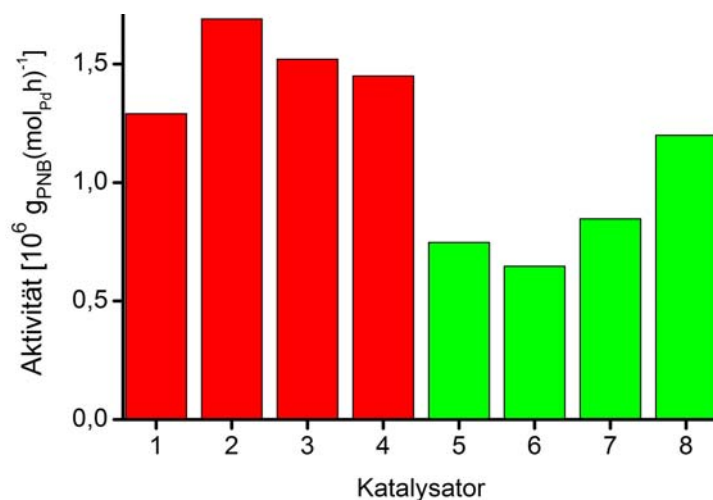


Abbildung 11.1.4.1 Aktivitäten der Palladiumkomplexe (rot): 1 $[\text{L}^{\text{I}}\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$, 2 $[\text{L}^{\text{II}}\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$, 3 $[\text{L}^{\text{III}}\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$, 4 $[\text{L}^{\text{IV}}\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ und der Nickelkomplexe (grün): 5 $[\text{L}^{\text{I}}\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]$, 6 $[\text{L}^{\text{II}}\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$, 7 $[\text{L}^{\text{III}}\text{Ni}_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Br})_2$, 8 $[\text{L}^{\text{IV}}\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ bei der Polymerisation in Dichlormethan.

Die Aktivitäten aller Nickelkomplexe bei der Polymerisation in Dichlormethan liegen unterhalb denen der Palladiumkomplexe. Auffällig ist die relativ große Aktivität des Komplexes $[\text{L}^{\text{IV}}\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ von $1.20 \cdot 10^6 \text{ g}_{\text{PNB}}(\text{mol}_{\text{Ni}}\cdot\text{h})^{-1}$, die fast an die Aktivitäten der Palladiumkomplexe heranreicht. Es ist eine gewisse Korrelation der Aktivität mit der Größe der Rückgratsubstituenten zu verzeichnen. Der Komplex mit den größten Substituenten (d.h. Phenylgruppen) $[\text{L}^{\text{IV}}\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ besitzt die größte Aktivität, wohingegen $[\text{L}^{\text{II}}\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$, der nur Wasserstoffatome als Substituenten trägt, die geringste Aktivität aufweist. Dies könnte durch die ungleiche Abschirmung der Metallionen bedingt sein.

Werden die Polymerisationsversuche in Toluol als Lösungsmittel durchgeführt, werden andere Resultate erhalten. Abbildung 11.1.4.2 zeigt die Aktivitäten der Palladiumkomplexe (rot) und der Nickelkomplexe (grün) bei der Polymerisation in Toluol. Hier ist ebenfalls zu beobachten, dass die Palladiumkomplexe deutlich aktiver sind als die entsprechenden Nickelkomplexe. Die Aktivitäten der Palladiumkomplexe sind bis auf $2.37 \cdot 10^6 \text{ g}_{\text{PNB}}(\text{mol}_{\text{Pd}}\cdot\text{h})^{-1}$ angestiegen, wohingegen die Aktivitäten der Nickelkomplexe bis auf $1.00 \cdot 10^6 \text{ g}_{\text{PNB}}(\text{mol}_{\text{Ni}}\cdot\text{h})^{-1}$ abgefallen sind. Die erhöhten Werte stimmen mit der Beobachtung überein, dass Toluol das besser geeignete Lösungsmittel bei der palladiumkatalysierten Polymerisation ist. Es konnte aber keine signifikante Abhängigkeit bezüglich des Substitutionsmusters im Liganden festgestellt werden.

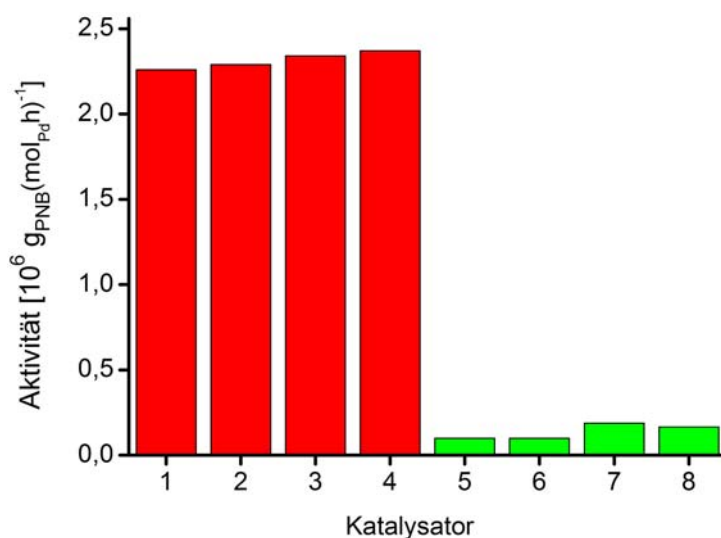


Abbildung 11.1.4.2: Aktivitäten der Palladiumkomplexe (rot): 1 [$L^I Pd_2 Cl_3$], 2 [$L^{II} Pd_2 Cl_3$], 3 [$L^3 Pd_2 Cl_3$], 4 [$L^4 Pd_2 Cl_3$] und der Nickelkomplexe (grün): 5 [$L^I Ni_4 Br_6 (C_4 H_8 O) (H_2 O)_3$], 6 [$L^{II} Ni_4 Br_6 (H_2 O)_4$], 7 [$L^3 Ni_2 (EtOH)_2 (H_2 O)_2 (Br)_2$], 8 [$L^4 Ni_4 Br_6 (H_2 O)_4$] bei der Polymerisation in Toluol.

Zum Vergleich der Polymerisationsaktivitäten wurden Polymerisationen mit den von Brookhart verwendeten Präkatalysatoren **VI** und **XXIV** (siehe Einleitung und Kenntnisstand, 1.2.1) durchgeführt. Die Nickelkomplexe **VI** zeigten nur sehr geringe Aktivität gegenüber Norbornen. Es konnten nur Spuren von Polynorbornen beobachtet werden. Die Palladiumkomplexe wiesen eine Aktivität von $2,81 \cdot 10^6 \text{ g}_{\text{PNB}}(\text{mol}_{\text{Pd}}\text{h})^{-1}$ und liegen damit im Bereich der bimetallichen Analoga.

11.1.5 Untersuchungen des Reaktionsverlaufs

Im Weiteren wurde das kinetische Profil der Norbornenpolymerisation näher untersucht. Bei der Untersuchung wurde unter Standardmethoden mit dem Katalysator [$L^I Pd_2 Cl_3$] die Reaktionszeit bei 0 °C und bei -20 °C variiert. Die Polymerisationen wurden nach 10, 20, 30, 40, 50 und 60 s gestoppt und die erhaltenen Ausbeuten ermittelt. Versuche, diese Reaktionen bei 20 °C durchzuführen, schlugen fehl, da ein schneller Abbruch der Reaktionslösung bei dieser Temperatur zu stark Fehlerbehaftet war. Hierdurch konnten keine zuverlässigen Werte bei 10 bis 30 s erhalten werden. Es wurde aber gezeigt, dass die Polymerausbeute (0,62 g) unter Standardbedingungen nach einer Minute und nach einer Stunde gleich groß, die Polymerisation also innerhalb weniger einer Minute beendet war. Die übrigen Ergebnisse sind in Abbildung 11.1.5.1 dargestellt.

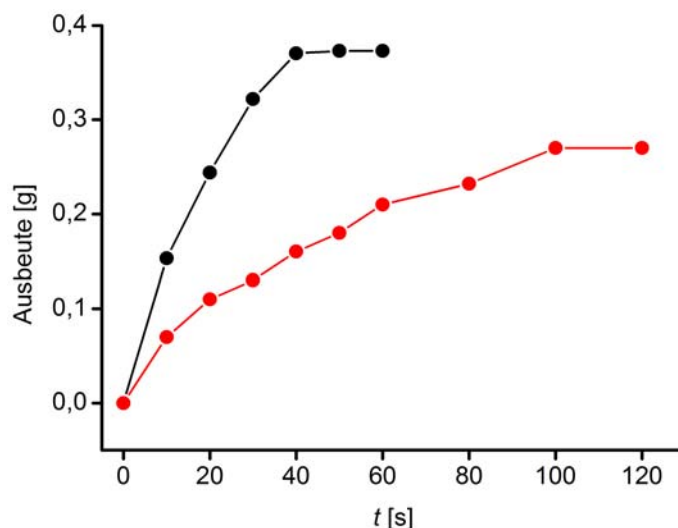


Abbildung 11.1.5.1: Abhängigkeit der Polymerausbeute von der Reaktionszeit bei 0 °C (●) und -20 °C (●).

Die Reaktionsverläufe entsprechen den Erwartungen, da es bei höheren Temperaturen zu einer schnelleren Aktivierung des Katalysators und zu schneller ablaufenden Folgereaktionen kommt. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur kann dabei über die Arrhenius-Gleichung ausgedrückt werden.

Aus der Auftragung ist ersichtlich, dass die Ausbeute mit zunehmender Zeit ansteigt, sowohl bei 0 °C als auch bei -20 °C. Es wird zu Anfang ein nahezu linearer Anstieg der Polymermasse beobachtet, der jedoch nach 40 s bei 0 °C und nach 100 s bei -20 °C stagniert. Die Reaktion ist somit sehr schnell abgeschlossen. In Vinylpolymerisationen von Norbornen bei vergleichbaren Präkatalysatoren sind solche hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten selten der Fall.

Die Stagnation der Polymerisation lässt drei Schlussfolgerungen zu. Zum einen kann vermutet werden, dass der Präkatalysator nur eine geringe Lebenszeit aufweist. Folglich werden keine aktiven Spezies mehr gebildet und es findet keine Polymerisation statt. Dies kann unter anderem durch Verunreinigungen oder durch chemische und thermische Instabilität des Komplexes hervorgerufen werden. Andererseits ist es möglich, dass nicht mehr genügend Monomer in der Lösung vorhanden ist und deshalb kein Polymer mehr gebildet wird. Als dritte Möglichkeit besteht ein Mangel an Cokatalysator, weswegen wiederum nicht genügend aktive Spezies gebildet werden können (siehe Abbildung 11.1.3.2).

Auch die Tatsache, dass meist eine Polymerausbeute von ca. 50-60 % erzielt wird, könnte damit in Zusammenhang stehen. Um dieses Verhalten verstehen zu können, wurde durch erneute Zugabe von MAO nach einer Minute getestet, ob dieser Mangel der bestimmende

Faktor ist. Es konnte jedoch nur eine deutliche Palladium(0)-Bildung und keine vermehrte Bildung von Polymer beobachtet werden. Ebenfalls wurde getestet, ob der Präkatalysator der bestimmende Faktor ist. Es wurde eine Polymerisation gestartet, zu deren Reaktionslösung nach einer Minute die gleiche Stoffmenge an Präkatalysator zugegeben wurde. Es konnte aber kein Anstieg der Polymerausbeute festgestellt werden. Als letzte Möglichkeit sollte die Monomerkonzentration während der Polymerisation erhöht werden. Hierzu wurde wiederum nach einer Minute die gleiche Stoffmenge an Monomer zur Reaktionslösung zugegeben. Es wurde dabei ein Anstieg der Ausbeute von 0.25 g (Zusätzliche Zugabe von Kat.) auf 0.45 g (Zusätzliche Zugabe von NB) beobachtet. Folglich bedeutet dies, dass nicht mehr genügend Monomer in der Lösung vorhanden ist. Da aber keine 100 %ige Polymerausbeute gefunden wird, ist es wahrscheinlich, dass noch Oligomere, die nicht durch Fällung isoliert werden konnten, in Lösung vorhanden sind (siehe später).

Bei einem weiteren Experiment wurde die Temperaturveränderung in Abhängigkeit der Reaktionszeit beobachtet (Abbildung 11.1.5.2). In allen Temperaturverläufen ist ein Anstieg der Temperatur zu beobachten, die durch eine exotherme Reaktion bedingt ist. Die Temperaturerhöhung bei den verschiedenen Komplexen unterscheidet sich nicht wesentlich voneinander, wobei die Abweichung von $[L^4Pd_2Cl_3]$ (●) noch überprüft werden müsste. Auffällig ist, dass das Maximum der Temperaturerhöhung schon nach 30 Sekunden zu finden ist. Dies bestätigt den schnellen Reaktionsstopp, der durch das erste kinetische Experiment angenommen wurde. Die darauf folgende Temperaturniedrigung ist durch eine Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit zu erklären.

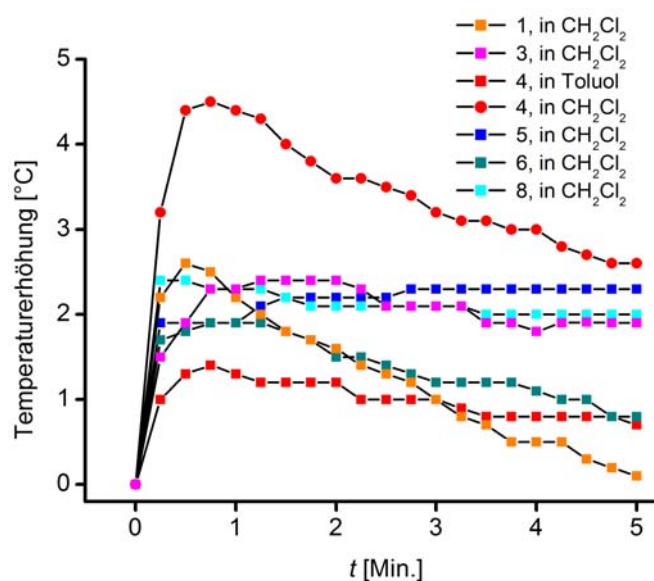


Abbildung 11.1.5.2: Temperaturverläufe während der Reaktionszeit (einmalige Durchführung). 1 $[L^1Pd_2Cl_3]$, 3 $[L^3Pd_2Cl_3]$, 4 $[L^4Pd_2Cl_3]$, 5 $[L^1_2Ni_4Br_6(C_4H_8O)(H_2O)_3]$, 6 $[L^II_2Ni_4Br_6(H_2O)_4]$, 8 $[L^4_2Ni_4Br_6(H_2O)_4]$.

11.1.6 Polymeranalytik

Die hergestellten Polynorbornene, die in Abbildung 11.1.6.1 zu sehen sind, wurden mit Hilfe von verschiedenen Analysemethoden untersucht und verglichen.



Abbildung 11.1.6.1: Polynorbornen hergestellt mit Palladiumkomplex (links) und Nickelkomplex (rechts).

Die mit Palladiumkomplexen hergestellten Polymere wiesen eine leicht graue Farbe auf, die durch Palladium(0) hervorgerufen wird. Die Bildung von reduziertem elementarem Palladium ist ein Anzeichen für die Zersetzung des Katalysators. Es wurde aber beobachtet, dass diese Palladium(0)-Bildung erst bei dem Abbruch der Polymerisation auftritt.

Das Löslichkeitsverhalten

Die erhaltenen Polymere, die sowohl mit Nickelkomplexen als auch mit Palladiumkomplexen hergestellt wurden, waren in allen gängigen Lösungsmitteln schlecht löslich. Die größte Löslichkeit wurde in heißem Trichlorbenzol beobachtet, jedoch konnte die Probe nie vollständig in Lösung gebracht werden. Deshalb konnten auch keine Molmassenbestimmungen mittels Gelpermeationschromatographie oder Viskositätsmessung durchgeführt werden. Dieses Löslichkeitsproblem ist für viele palladiumkatalysierte Vinylpolynorbornene in der Literatur berichtet worden.^[83,95,98,240] Allgemein wird angenommen, dass das Löslichkeitsverhalten der Polynorbornene durch die Konfiguration bestimmt wird. Polynorbornen besitzt pro Monomereinheit zwei Stereozentren, die eine exo/endo-Stereoisomerie ermöglichen (Abbildung 11.1.6.2).

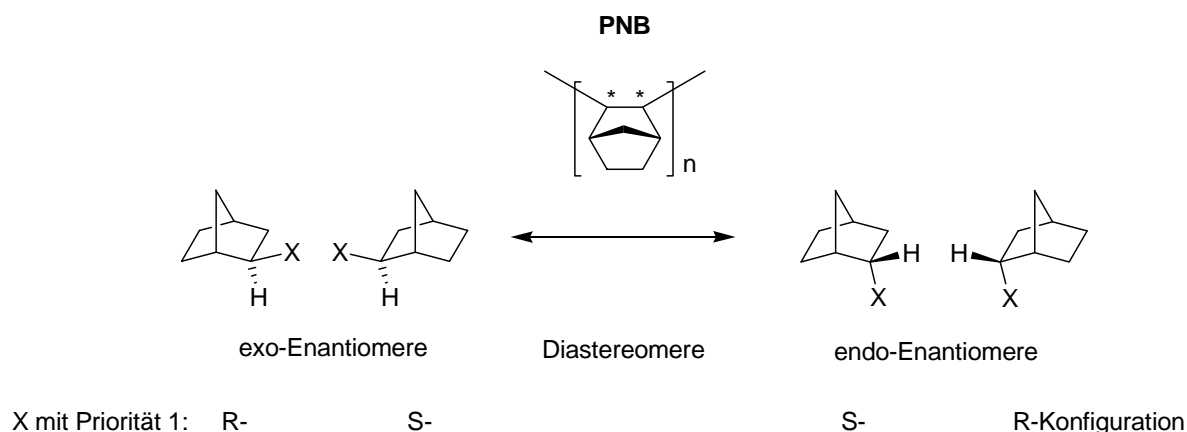


Abbildung 11.1.6.2: Mögliche exo/endo-Stereoisomerie in der Polymerkette von Vinylpolynorbornen.^[69]

Unter Annahme einer ausschließlichen *cis*-Öffnung der Doppelbindung bei der Vinylpolymerisation ergeben sich mit der exo/endo-Unterscheidung und der R,S-Konfiguration im Prinzip sechs isomere Norbornenpolymere (Abbildung 11.1.6.3). Hierbei wird die relative Konfiguration zwischen den aufeinanderfolgenden asymmetrischen Einheiten unterschieden. Eine (*meso*) mmm-Tetrade besitzt vier Einheiten mit gleicher relativer Konfiguration. Eine (*racematische*) rrr-Tetrade ist dagegen aus vier Einheiten mit unterschiedlicher Konfiguration aufgebaut.

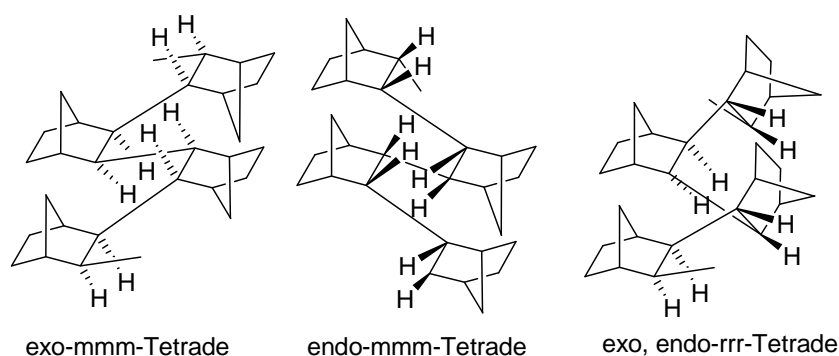


Abbildung 11.1.6.3: Drei der sechs unterschiedlichen, stereoregulären Polynorbornene am Beispiel von tetrameren Einheiten.^[69]

Es wird angenommen, dass eine exo-exo-Fixierung während der Polymerisation stattfindet.^[242,243] Den hoch stereoregulären exo-mmm-Polynorbornenen (erythro-diisotaktisch) werden die unlöslichen Eigenschaften zugesprochen.^[244] Es ist also wahrscheinlich, dass die in dieser Arbeit hergestellten Polymere diesen hoch stereoregulierten

Aufbau besitzen. Die Bildung einer solchen Struktur ist nur durch eine präzise Kontrolle der Stereochemie der gebildeten Polymere möglich. Das Metallzentrum muss folglich in der Lage sein, eine *exo/endo*-Annäherung und eine *oben/unten*-Koordination relativ zur letzten insertierten Monomereinheit, unterscheiden zu können (Abbildung 11.1.6.4).

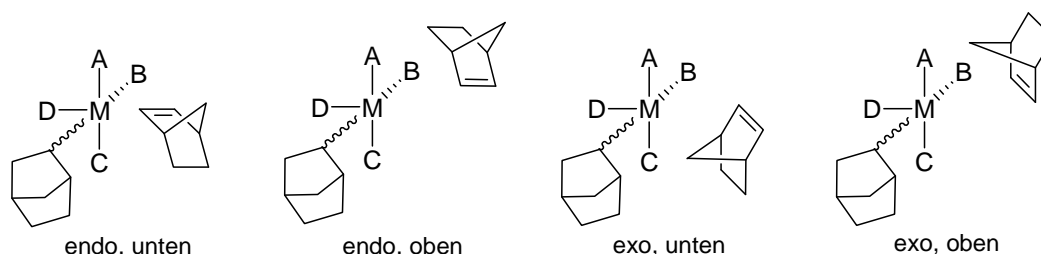


Abbildung 11.1.6.4: Unterscheidungsmöglichkeiten bei der Insertion am Metallzentrum.^[69]

Thermisches Verhalten

Die Zersetzungspunkte der Polymere weisen alle sehr hohe Werte zwischen 420 und 470 °C auf, die mit literaturbekannten Werten übereinstimmen.^[95,99,105] Für ausgewählte Polynorbornene wurden TG/DSC-Messungen vorgenommen, wobei sich die Spektren nur wenig unterscheiden. In Abbildung 11.1.6.5 ist exemplarisch eine TG/DSC-Messung eines Polymers dargestellt. Dort ist zum Einen eine Zersetzung des Polynorbornens ab etwa 436 °C, zum Anderen ist ein endothermer Prozess bei 384 °C, der vermutlich auf einen Glasübergang zurückzuführen ist, zu erkennen. Um einen Glasübergang, der auch von der thermischen Vorgeschichte abhängig ist, genauer analysieren zu können, muss ein mehrfaches Aufheizen und Abkühlen der Probe stattfinden. Das führt jedoch auf Grund der relativ nahen Lage zum Zersetzungspunkt nicht zu zuverlässigen Ergebnissen. Dieses Problem wurde in der Literatur bereits beobachtet und diskutiert.^[99] Auch stellt die schlechte Löslichkeit der Polymere ein Problem bei der Reinigung des Probenbehälters dar.

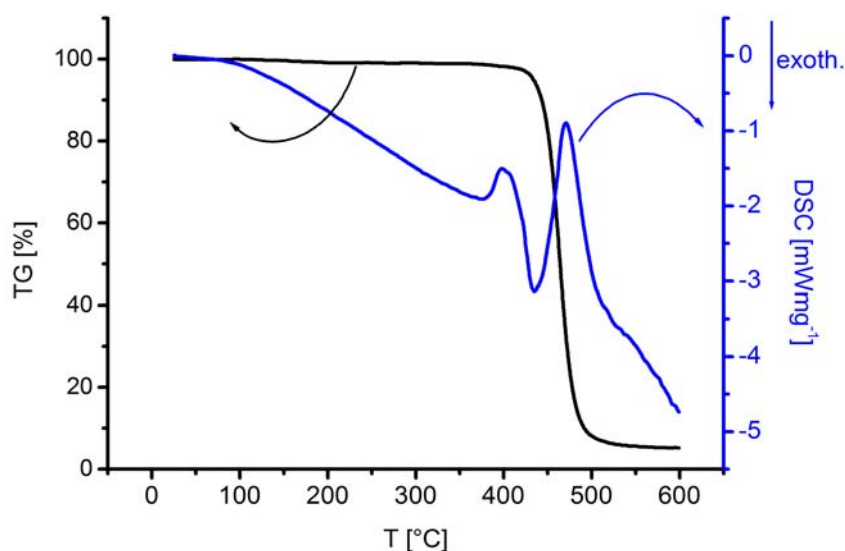


Abbildung 11.1.6.5: TG/DSC-Messung von Polynorbornen hergestellt durch $[\text{L}^{\text{II}}\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$.

Charakterisierung durch IR-Spektroskopie

Zur Aufklärung der Polymerstruktur wurden die Polynorbornene mittels IR-Spektroskopie untersucht. Abbildung 11.1.6.6 zeigt das IR-Spektrum eines Polymers hergestellt durch $[\text{L}^{\text{I}}\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$.

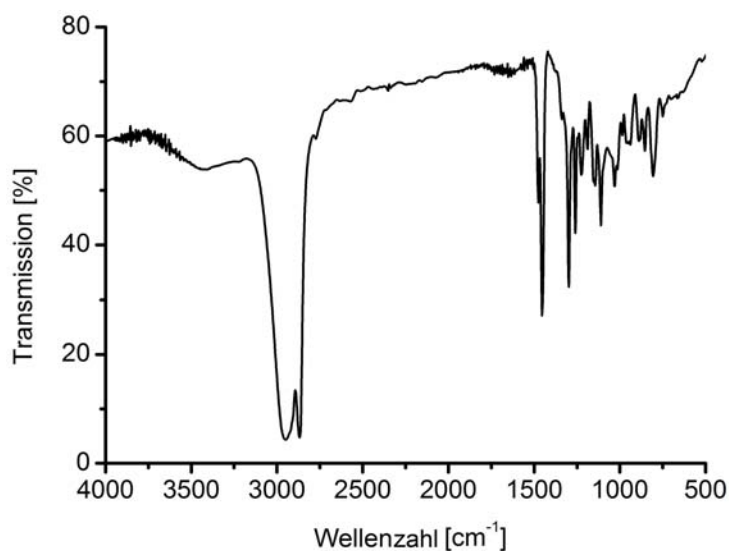


Abbildung 11.1.6.6: IR-Spektrum von Polynorbornenen hergestellt durch $[\text{L}^{\text{I}}\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$.

Die IR-Daten bestätigen die Abwesenheit von C-C-Doppelbindungen in der Polymerstruktur durch das Fehlen von charakteristischen Absorptionen bei $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. Es wurden auch keine Banden im Bereich $700\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ gefunden, die auf eine radikalische oder kationische

Polymerisation hinweisen. Dagegen deuten Absorptionen bei 1294 cm^{-1} bzw. 1297 cm^{-1} auf eine 2,3-Verknüpfung der einzelnen Monomere hin. Eine für das Bicyclo[2.2.1.]heptan-Ringsystem typische Bande wird zusätzlich bei ca. 941 cm^{-1} gefunden. Diese beiden Strukturmerkmale konnten bei allen Polymerproben nachgewiesen werden.

Im Vergleich der IR-Spektren fällt auf, dass die Polymere, die mit Palladiumkomplexen hergestellt wurden, untereinander recht ähnlich sind. Im Vergleich zu den mit Nickelkomplexen hergestellten Polymeren zeigen sie jedoch Unterschiede im Bereich der Wellenzahlen von $1400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 11.1.6.7). Diese resultieren vermutlich aus geringfügigen strukturellen Unterschieden. Auffällig sind vor allem Banden bei den Wellenzahlen 1374 , 854 und 727 cm^{-1} .

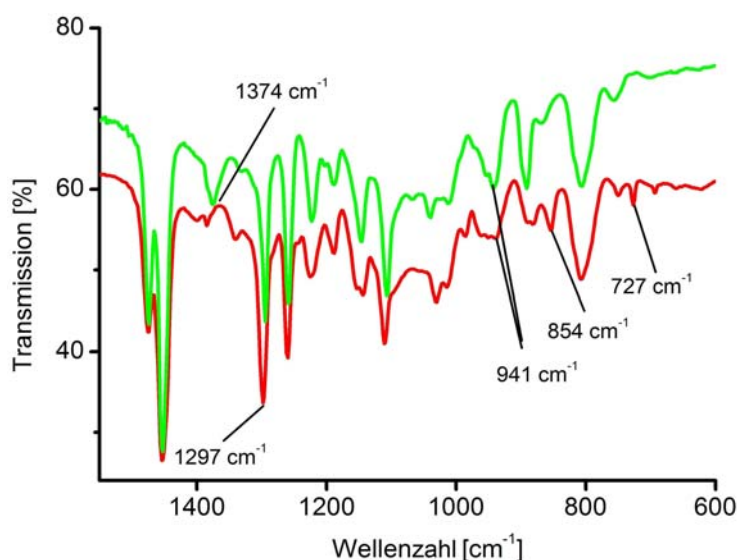


Abbildung 11.1.6.7: Vergleich der IR-Spektren von Polynorbornenen hergestellt durch $[\text{L}^{\text{I}}\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ (rot) und $[\text{L}^{\text{I}}\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ (grün).

Charakterisierung durch NMR-Spektroskopie

Trotz der schlechten Löslichkeit der Polymere war es möglich, von einigen Polymeren ^1H -NMR-Spektren aufzunehmen. Als Lösungsmittel diente ein Gemisch aus 1,2,4-Trichlorbenzol (0.5 mL) und Tetrachlorethan- d_2 (0.2 mL), das jedoch nicht die gesamte Probe in Lösung brachte. Wie in Abbildung 11.1.6.8 zu erkennen ist, wird durch das Fehlen von Signalen zwischen 5.0-6.0 ppm, die Abwesenheit von Doppelbindungsanteilen im Polymer bestätigt, so dass eine ROMP ausgeschlossen werden kann.

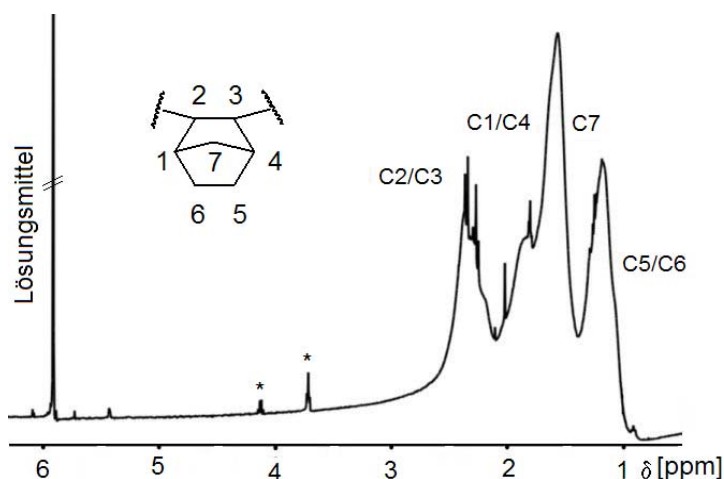


Abbildung 11.1.6.8: Ausschnitt eines ^1H -NMR-Spektrum von Polynorbornen hergestellt durch $[\text{L}^4\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$, (* markieren Verunreinigungen), gemessen in 1,2,4-Trichlorbenzol/Tetrachlorethan- d_2 .

Das Spektrum zeigt vier unterschiedliche Signalgruppen zwischen 0 und 3 ppm, die den Methinprotonen C1/C4 und C2/C3 sowie den Methylenprotonen C5/C6 und C7 zugeordnet werden können.^[99,245]

Außerdem wurden Festkörper-CPMAS- ^{13}C -NMR-Spektren von ausgewählten Polymerprodukten aufgenommen (Abbildung 11.1.6.9). Alle Spektren weisen Resonanzen zwischen 28 und 60 ppm auf, wobei die Anzahl der Resonanzen unterschiedlich ist. Es wurde gefunden, dass die Methylengruppen in dem Bereich 28-38 ppm und die Methingruppen bei 38-55 ppm zu finden sind.^[104,246] Eine genaue Aufstellung aller Signale ist im Experimentellen Teil (Abschnitt 3.9) der Arbeit zu finden. Auffällig ist, dass alle Polynorbornene, die mit Nickelkomplexen hergestellt wurden, ausschließlich vier Resonanzen im gesamten Spektrum aufweisen, die in diesem Bereich liegen. Es wird angenommen, dass solch ein Spektrum für das Vorhandensein von Erythrodisyndiotaktizität spricht.^[247] Die mit Palladiumkomplexen hergestellten Polymere weisen alle mehr Signale auf. Der Unterschied wird in der Literatur durch das Auftreten von einer isotaktischen Struktur mit Quervernetzungen innerhalb des Polymers erklärt.^[79] Bei einigen Polymeren sind Resonanzen zwischen 20 ppm und 24 ppm zu beobachten, die laut Literatur auf eine seltene endo-Verknüpfung der Monomer-Einheiten hinweisen.^[94,105,248] Resonanzen bei 127-130 ppm, die von C-C-Doppelbindungen herrühren können, wurden bei ebendiesen Spektren festgestellt. Es scheint, dass mit dem Vorliegen einer endo-Verknüpfung eine Doppelbindungsstruktur einhergeht. Eine Bestätigung dieser Vermutung mittels IR-Spektroskopie wurde jedoch nicht gefunden. Es konnte auch kein

Zusammenhang dieses Phänomens mit Strukturmerkmalen der Katalysatoren oder Reaktionsbedingungen gefunden werden.

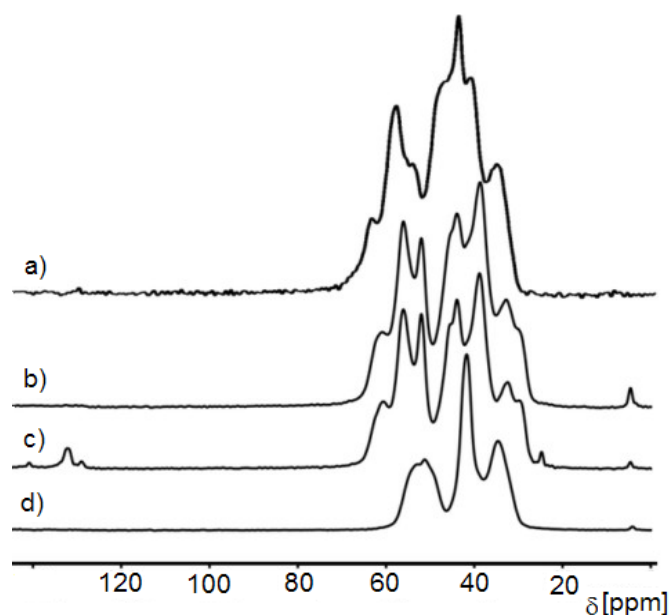


Abbildung 11.1.6.9: CPMAS- ^{13}C -NMR-Spektren von Polynorbornen. a) $[\text{L}^4\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$; Reaktionsbedingungen: Präkatalysator: $[\text{L}^1\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$, MAO:Kat. = 2000:1, NB:Kat. = 2000:1, 1 Min., 20 °C, 50 mL Toluol, b) $[\text{L}^1\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$, c) $[\text{L}^1\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ und d) $[\text{L}^4_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$, Standardbedingungen.

Charakterisierung von kurzkettigen Polymerprodukten

Das Vorhandensein kurzkettiger Polymerprodukte wurde, wie im Abschnitt 11.1.5 diskutiert, in Betracht gezogen. Daraufhin wurde versucht, diese Oligomere zu isolieren, zu detektieren, und zu charakterisieren. Zu diesem Zweck wurden die Lösungen, die nach der Filtration der unlöslichen Polymerprodukte anfielen, über Silicagel erneut filtriert und mittels GC-MS-Messungen analysiert. Die GC-MS-Methode erlaubt es, Oligomere mit bis zu vier Monomereinheiten zu detektieren. Bei allen mit Nickelkomplexen angefallenen Reaktionslösungen konnten Norbornendimere festgestellt werden, jedoch nicht bei den Lösungen, die bei Einsatz von Palladiumkatalysatoren erhalten wurden. Da höherkettige Oligomere auf diese Weise nicht gefunden werden können, wurden ESI-Massenspektren aufgenommen, die jedoch keine Bestätigung lieferten. Auch durchgeführte ^1H -NMR-Messungen der Lösungen waren nicht aussagekräftig. Eine Möglichkeit, diese Oligomere zu isolieren, ist eine HPLC-Trennung, die jedoch noch nicht vorgenommen wurde.

11.2 Mechanistische Untersuchungen

11.2.1 Die aktive Spezies

Trotz intensiver Bemühungen, die aktive Spezies bei Übergangsmetallkatalysierten Polymerisationen von Olefinen aufzuklären, ist die Struktur der aktiven Spezies sowie die genaue Cokatalysatorwirkung noch nicht vollständig geklärt. Am besten ist die Aktivierung von Metallocenen untersucht worden. Es wird davon ausgegangen, dass MAO eine Methylierung des Metallocendichlorids und eine Chlorid- oder Methylidabstraktion zur Bildung eines Metallocenkations als aktive Spezies bewirkt (Abbildung 11.2.1.1). Das Vorliegen dieses Kations als aktive Spezies in der Olefinpolymerisation gilt als gesichert.^[249,250]

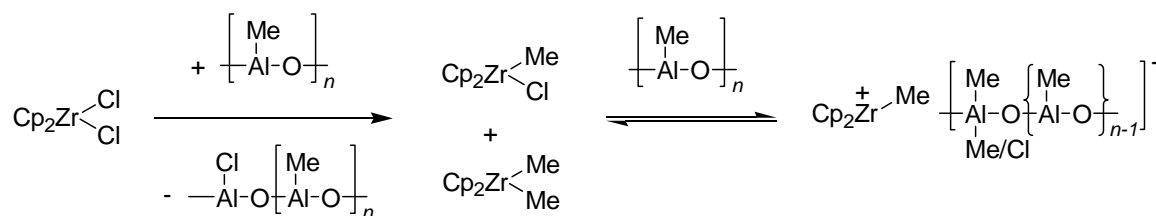


Abbildung 11.2.1.1: Aktivierung eines Metallocens durch MAO.^[251]

Die Ligandabstraktion erzeugt sowohl die notwendige freie Koordinationsstelle als auch das freie Metallorbital, um eine σ -Wechselwirkung mit dem olefinischen Monomer eingehen zu können und so den Katalysezyklus in Gang zu setzen.

Die Aktivierung von Präkatalysatoren mit späten Übergangsmetallen bei Polymerisationen von Olefinen sollte nach einem ähnlichen Mechanismus ablaufen. Die Synthese von aktiven kationischen Palladiumkomplexen unter anderem des Brookhart-Typs untermauert diese Vermutung (Abbildung 11.2.1.2).^[252] Allerdings ist über die Aktivierung von bimetallicen Komplexen, die als Präkatalysatoren eingesetzt werden, bis heute wenig bekannt.

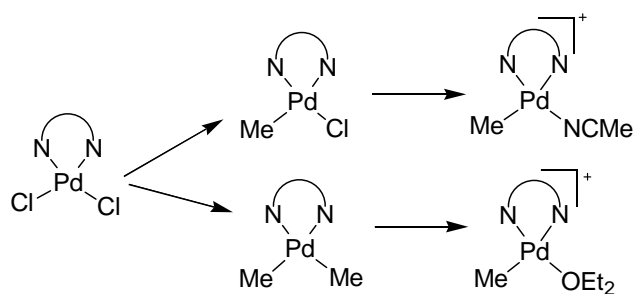


Abbildung 11.2.1.2: Beispiel aktiver kationischer Palladiumkomplexe des Brookhart-Typs. Die Anionen wurden nicht mit abgebildet.

11.2.2 Aktivierung der Präkatalysatoren

Die verwendeten Komplexe sind Präkatalysatoren, d.h. sie sind selber nicht aktiv in der Polymerisation, sondern bedürfen der Aktivierung durch den Cokatalysator MAO, durch den die aktive Spezies gebildet wird. Während der Zugabe des Cokatalysators zu den Reaktionslösungen der Präkatalysatoren kann eine Farbänderung beobachtet werden. Palladiumkomplexlösungen wechseln die Farbe von orange nach gelb, Nickelkomplexlösungen von hellgrün nach rot (Abbildung 11.2.2.1). Die Veränderung kann mittels UV/Vis-Spektroskopie gut beobachtet werden, wobei im Falle der Nickelkomplexe vor allem das Verschwinden der Banden der d-d-Übergänge des Metalls bei ca. 718 nm festzustellen war (Abbildung 11.2.2.1).

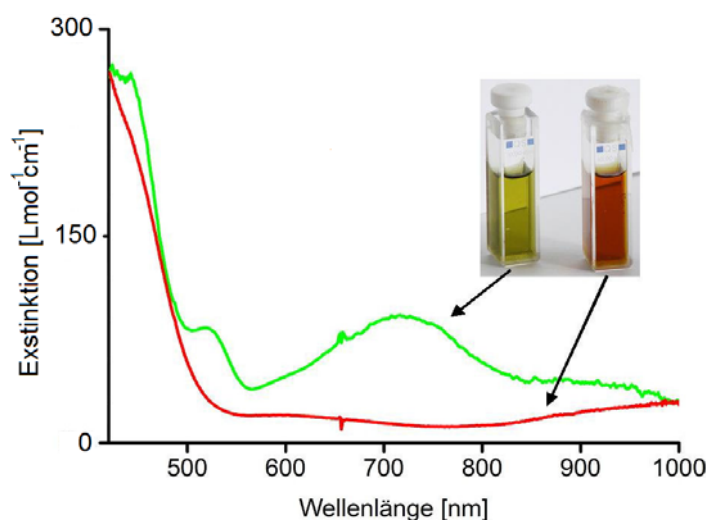


Abbildung 11.2.2.1: UV/Vis-Spektrum und Fotografie von einer $[\text{L}^1\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]$ -Lösung (grün) und einer $[\text{L}^1\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]/\text{MAO}$ -Lösung (rot), gemessen in CH_3CN .

Der Farbwechsel des Nickel(II)komplexes ist, wie in Abschnitt 7 beschrieben, charakteristisch für einen Wechsel der Koordinationsumgebung von oktaedrisch nach quadratisch-planar. Die im Falle von Nickelkomplexen vorliegenden Spezies sollten nach der Aktivierung also quadratisch-planar sein, wofür ein Aufbrechen der dimeren Struktur nötig ist. Es wurde versucht, diese Struktur mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie aufzuklären, was jedoch wegen paramagnetischer Verunreinigungen nicht gelang. Versuche, die Dimerstruktur $[\text{L}^{\text{I}}_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]$ durch andere Methylierungsreagenzien in zwei Monomere zu überführen und so einen Hinweis auf die Struktur der aktivierten Spezies zu erhalten, waren ebenfalls nicht erfolgreich. In früheren Arbeiten wurde angenommen, dass die in Abbildung 11.2.2.2 dargestellte Reaktionsabfolge möglich wäre, dieses Gleichgewicht konnte bis jetzt jedoch nicht bestätigt werden^[152].

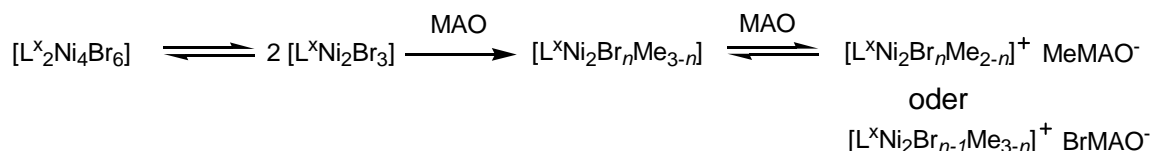


Abbildung 11.2.2.2: Mögliches Gleichgewicht bei der Aktivierung von Nickelkomplexen vom Typ $[\text{L}^{\text{x}}_2\text{Ni}_4\text{Br}_6]$.

Auch im Fall der Palladiumkomplexe wurden Experimente durchgeführt, um nähere Informationen über die Aktivierung zu erhalten. Hierzu sollte zuerst ein Folgeprodukt nach MAO Zugabe isoliert werden. Da dies nicht die gewünschten Erfolge brachte, wurde dazu übergegangen, die Aktivierungsreaktion durch andere Methylierungsreagenzien zu imitieren, um so Einblick in den Aktivierungsmechanismus zu erhalten. Aus der Literatur sind einige kationische Palladium(II)- α -diiminkomplexe bekannt, die durch Methylierungsreagenzien in die vermutliche aktive Spezies überführt worden sind.^[253,254,255,256,257,258,259]

In Analogie sollte der Komplex $[\text{L}^{\text{I}}\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ methyliert werden. Erste Versuche dies mit MAO, Methyllithium und Methylmagnesiumbromid zu bewerkstelligen, schlugen fehl. Es konnte nur eine Zersetzung des Komplexes unter Bildung von Palladium(0) beobachtet werden. Daraufhin wurde versucht, bei tiefen Temperaturen zu arbeiten, doch hier konnte keine Reaktion beobachtet werden. Der entscheidende Durchbruch gelang durch die Verwendung von Tetramethylzinn, wobei keine Bildung von größeren Mengen Palladium(0) beobachtet wurde. Der Komplex $[\text{L}^{\text{I}}\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ wird mit einem 20fachen Überschuss Tetramethylzinn in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach Rühren über Nacht bildet sich eine hellgelbe Lösung, die nur Spuren von Palladium(0) enthält. Hierbei entsteht der Komplex

$[(L^I Pd_2)_2(\mu-CH_2)(\mu-Cl)_2(Me)_2]$ (Abbildung 11.2.2.3). Es konnte allerdings noch nicht bestätigt werden, dass die Umsetzung mit MAO und Tetramethylzinn zum selben Produkt führt (Abbildung 11.2.2.3).

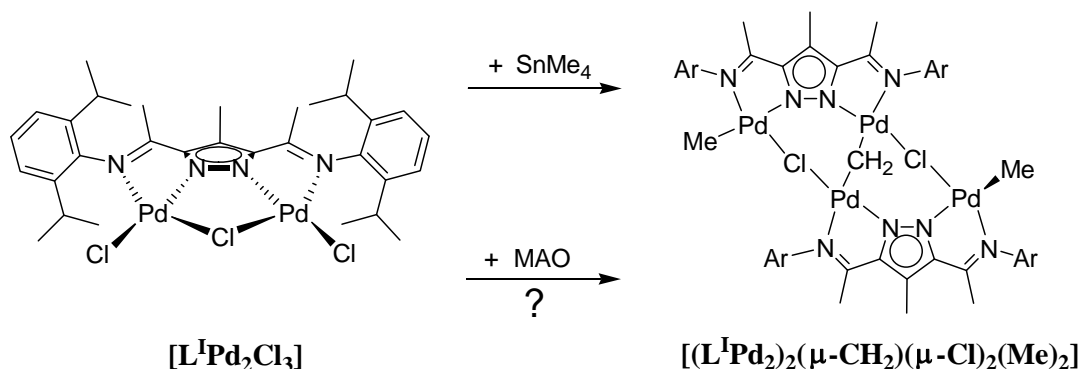


Abbildung 11.2.2.3: Synthese von $[(L^I Pd_2)_2(\mu-CH_2)(\mu-Cl)_2(Me)_2]$ und mögliches Aktivierungsprodukt von $[L^I Pd_2 Cl_3]$.

Um das Auftreten von Palladium(0) zu vermeiden, wurden Umsetzungen mit weniger Äquivalenten Tetramethylzinn vorgenommen. Hierbei stellte sich jedoch heraus, dass die Reaktion sehr viel langsamer abläuft. Nach drei Tagen war die Umsetzung noch nicht vollständig. Bei der Umsetzung mit deutlich mehr Äquivalenten Tetramethylzinn bildete sich schon nach wenigen Minuten ein schwarzer Niederschlag von Palladium(0).

Nachdem die Reaktionslösung aufgearbeitet wurde, konnten innerhalb von 24 Stunden aus Dichlormethan bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gelbe Einkristalle erhalten werden. Durch schnelles Entweichen von Lösungsmittel aus den Kristallen zerfallen diese rasch außerhalb der Dichlormethan-Lösung (Abbildung 11.2.2.4).

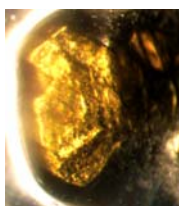


Abbildung 11.2.2.4: Fotografie eines Kristalls von $[(L^I Pd_2)_2(\mu-CH_2)(\mu-Cl)_2(Me)_2]$.

Der in Abbildung 11.2.2.5 gezeigte Komplex kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ mit vier Molekülen in der monoklinen Elementarzelle. Der Komplex beinhaltet vier Metallatome von denen zwei kristallographisch unabhängige Palladiumatome durch einen Pyrazolatliganden verbrückt werden. Zwei dieser Pyrazol-basierten Struktureinheiten $\{LPd_2\}$ sind durch eine $\mu-$

CH₂- und zwei μ-Cl-Brücken verknüpft und stehen in einem Winkel von 69° zueinander. Das zentrale Arrangement der vier Palladiumatome enthält außerdem zwei Chloratome, die terminal an die verzerrt quadratisch-planaren Metallatome gebunden sind. Der Winkel zwischen N1-N3-C33-Cl1-Pd1 und N2-N4-Cl1'-C34-Pd2 beträgt 52°. Der Pd1...Pd2 Abstand beträgt 4.4 Å und ist 0.6 Å länger als in [L¹Pd₂Cl₃] (3.8 Å), bei dem die Palladiumatome über ein Chloridatom verbrückt werden (Tabelle 11.2.2.1). Der Pd1...Pd2' Abstand, bei dem ebenfalls eine Verbrückung über ein Chloratom vorliegt, ist mit 4.0 Å auch signifikant länger.

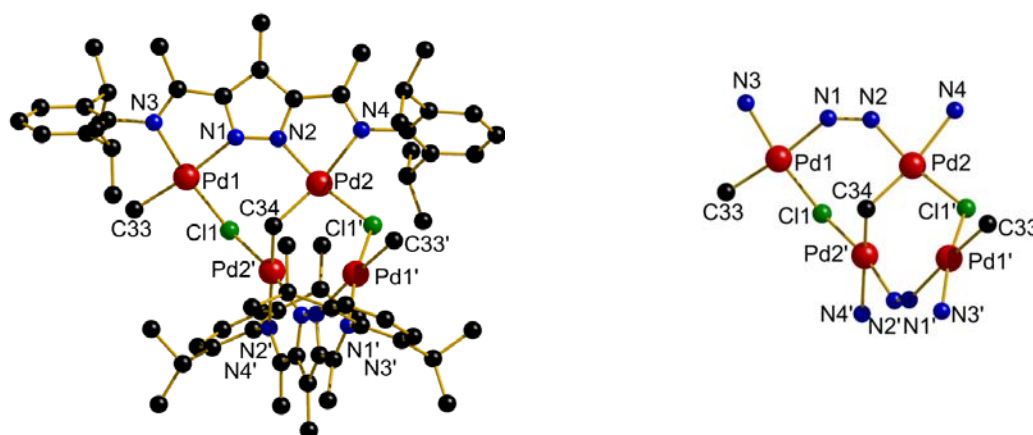


Abbildung 11.2.2.5: Molekülstruktur von $[(L^1Pd_2)(\mu-CH_2)(\mu-Cl)_2(Me)_2]$ und des $\{L_2Pd_4\}$ -Motivs, aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Symmetrietransformation um äquivalente Atome zu erzeugen: (*), $2-x, y, 0.5-z$.

Die Pd-Cl1/1' und die Pd-C33/33' Abstände sind vergleichbar mit literaturbekannten Werten. Der Winkel Pd2-C34-Pd2' ist mit 109° im Bereich von typischen Metall-Kohlenstoff-Metall Bindungen (89-123°) und ist sehr viel größer als bei Komplexen mit Metall-Metall-Bindungen (75-78°).^[260,261,262]

Während Palladiumkomplexe mit Pd-Me Bindungen verbreitet sind und intensiv untersucht wurden, sind bislang nur zwei weitere Beispiele für bimetallische Palladiumkomplexe mit einer μ-CH₂ Brücke veröffentlicht worden, nämlich ein Komplex der Formel $[(N^{\wedge}N)Pd(\mu-CH_2)(\mu-Me)Pd(N^{\wedge}N)]^+$ ($N^{\wedge}N = C_6H_3-^iPr_2-2,6-N=CMeCMe=N-C_6H_3-^iPr_2-2,6$).^[263] Dieser verfügt allerdings über eine Metall-Metall-Bindung. Interessanterweise wird der Komplex ebenfalls durch eine Dimerisierungsreaktion mit einem Methylierungsreagenz gewonnen. Die andere Veröffentlichung beschreibt einen Komplex der Formel $[Pd_2Cl_2(\mu-CH_2)(\mu-dppm)_2]$ (dppm = Bis(diphenylphosphin)methan), der keine Metall-Metall-Bindung aufweist und über eine Reaktion mit einem Acetylderivat dargestellt wird.^[264]

$[(L^I Pd_2)_2(\mu-CH_2)(\mu-Cl)_2(Me)_2]$ ist somit der erste Komplex, der sowohl eine Pd-Me- als auch eine $\mu-CH_2$ -Gruppe besitzt.

Tabelle 11.2.2.1: Ausgewählte Abstände und Winkel von $[(L^I Pd_2)_2(\mu-CH_2)(\mu-Cl)_2(Me)_2]$.

Abstände [Å]					
Pd1-C33	2.036(8)	Pd1-Cl1	2.324(2)	Pd2-N4	2.191(7)
Pd1-N3	2.048(7)	Pd2-C34	2.005(6)	Pd2-Cl1'	2.3222(18)
Pd1-N1	2.117(6)	Pd2-N2	2.016(7)	Pd1...Pd2	4.3943(11)
Winkel [°]					
C33-Pd1-N3	96.0(3)	N1-Pd1-Cl1	98.44(18)	N2-Pd2-Cl1'	169.57(19)
C33-Pd1-N1	173.3(3)	C34-Pd2-N2	95.26(18)	N4-Pd2-Cl1'	95.13(17)
N3-Pd1-N1	77.3(2)	C34-Pd2-N4	170.5(2)	Pd2'-Cl1-Pd1	120.29(8)
C33-Pd1-Cl1	88.1(3)	N2-Pd2-N4	76.8(2)	Pd2'-C34-Pd2	109.4(5)
N3-Pd1-Cl1	168.09(19)	C34-Pd2-Cl1'	92.16(6)		

Die Charakterisierung dieses ungewöhnlichen Komplexes konnte auch mittels NMR-spektroskopischer Methoden vorgenommen werden. Zur eindeutigen Zuordnung der Komplexsignale wurden 1H -, ^{13}C -, COSY-, NOSY-, DOSY- und HSQC-Experimente aufgenommen. Abbildung 11.2.2.6 zeigt das 1H -NMR-Spektrum des Ausgangskomplexes $[L^I Pd_2 Cl_3]$ (oben) und des Produktkomplexes $[(L^I Pd_2)_2(\mu-CH_2)(\mu-Cl)_2(Me)_2]$ (unten). Werden die beiden Spektren verglichen, ist zu erkennen, dass sich die meisten Signale signifikant ändern. Die Signale der acht Methylgruppen der Isopropylreste (1a/b \rightarrow 1a-g) sind zwar nicht deutlich verschoben, doch spalten sie in sieben Signalgruppen auf, wobei eine Signalgruppe (1e) aus einem zufällig übereinander fallen resultiert (Abbildung 11.2.2.6, Vergrößerung). Auch ist eine Aufspaltung der Methylgruppensignale der Imingruppen (2 \rightarrow 2a/b) und der Methingruppen (4) zu beobachten, die in vier separate Septetts (4 \rightarrow 4a-d) aufspalten. Zusätzlich sind zwei neue Signale im Spektrum zu erkennen. Das im Hochfeld liegende Signal bei -0.06 ppm kann einer Methylgruppe am Palladium und das Signal bei 3.7 ppm der $\mu-CH_2$ -Brücke zugeordnet werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist die Methylgruppe bei 2.4 ppm und die $\mu-CH_2$ -Brücke bei 50.7 ppm zu finden. Ähnliche Hochfeldverschiebungen wurden für palladiumgebundene Methylgruppen in der Literatur bereits

berichtet.^[255] Die chemische Verschiebung der μ -CH₂-Brücke im ¹H-NMR-Spektrum liegt jedoch weder im Bereich des Komplexes $[(N^{\wedge}N)Pd(\mu-CH_2)(\mu-Me)Pd(N^{\wedge}N)]^+$ (5.71 ppm) noch des Komplexes $[Pd_2Cl_2(\mu-CH_2)(\mu-dppm)_2]$ (1.65 ppm).

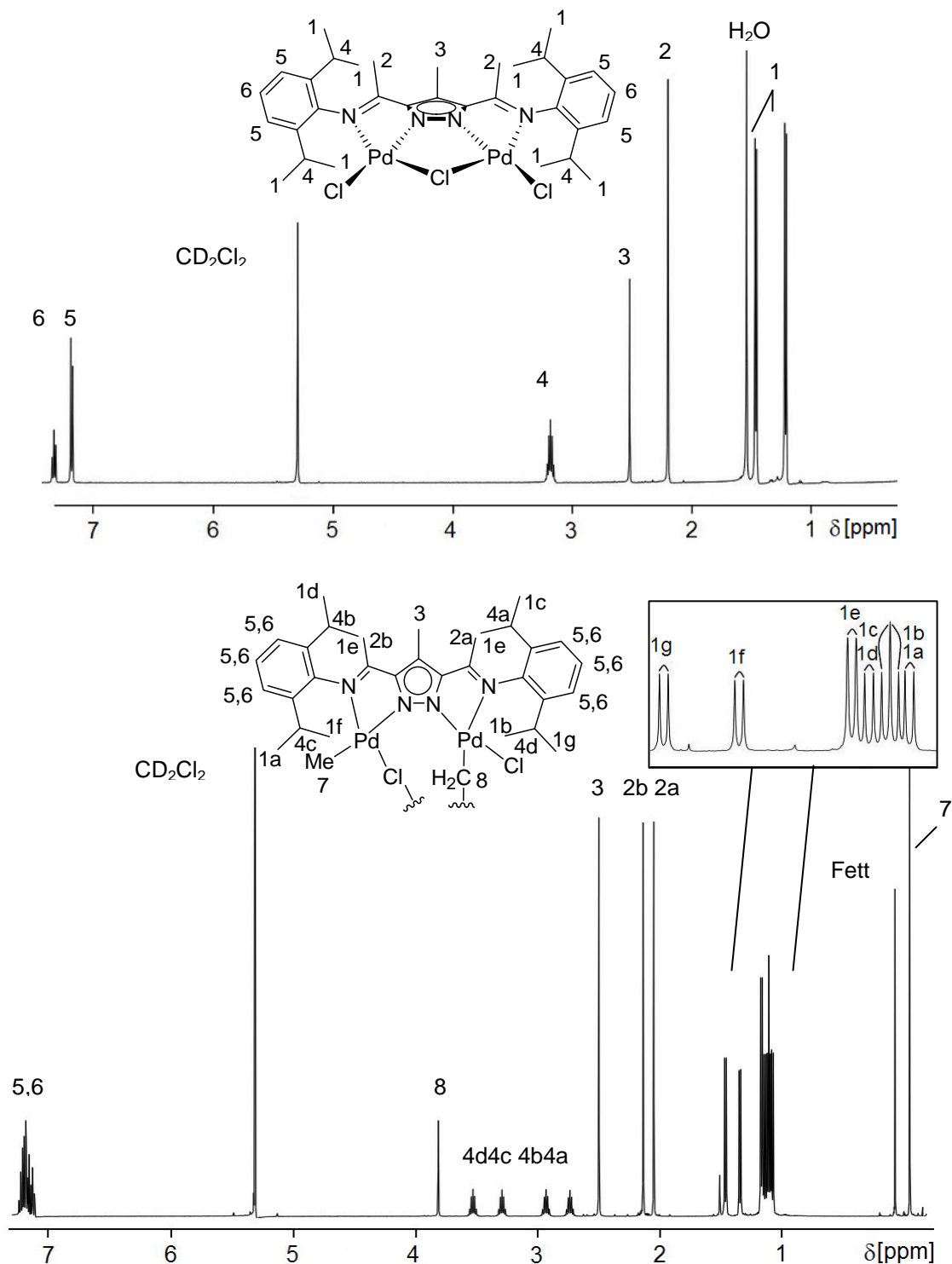


Abbildung 11.2.2.6: ¹H-NMR-Spektrum von $[L^1Pd_2Cl_3]$ (oben) und $[(L^1Pd_2)_2(\mu-CH_2)(\mu-Cl)_2(Me)_2]$ gemessen in CD₂Cl₂.

Durch die eindeutige Zuordnung jedes Edukt- und Produkt-Signals war es möglich, die Bildung von $[(L^1Pd_2)(\mu-CH_2)(\mu-Cl)_2(Me)_2]$ mittels NMR-Spektroskopie zu verfolgen. Hierbei konnten Intermediate und Folgeprodukte eindeutig identifiziert werden. Abbildung 11.2.2.7 zeigt einen Ausschnitt aus dem HH-NOESY-NMR-Spektrum der gebildeten Reaktionsmischung aus $[L^1Pd_2Cl_3]$ und Tetramethylzinn. Abgebildet ist der Bereich der Pyrazol-gebundenen Methylgruppe (3) und der Imin-gebundenen Methylgruppen (2) auf der hor./vert. Achse. Es sind zum einen die zu erwarteten Eduktsignale ($[L^1Pd_2Cl_3]$) und Produktsignale ($[(L^1Pd_2)(\mu-CH_2)(\mu-Cl)_2(Me)_2]$) zu erkennen, aber auch neue Resonanzen, die von Methylgruppen stammen. Über die Korrelation der Methylgruppen-Signale können zwei Intermediate identifiziert werden. Durch die Aufspaltung der Imin-gebundenen Methylgruppen (2) wird ersichtlich, dass Intermediat 1 eine unsymmetrische Struktur aufweist. Intermediat 2 dagegen besitzt eine symmetrische Struktur. Die Zuordnung der NOE-Korrelationen innerhalb eines Intermediates zeigt, dass jedes Intermediat Palladium-gebundene Methylgruppen besitzt, wobei diese teilweise sehr breit sind und durch andere Signale überlagert werden.

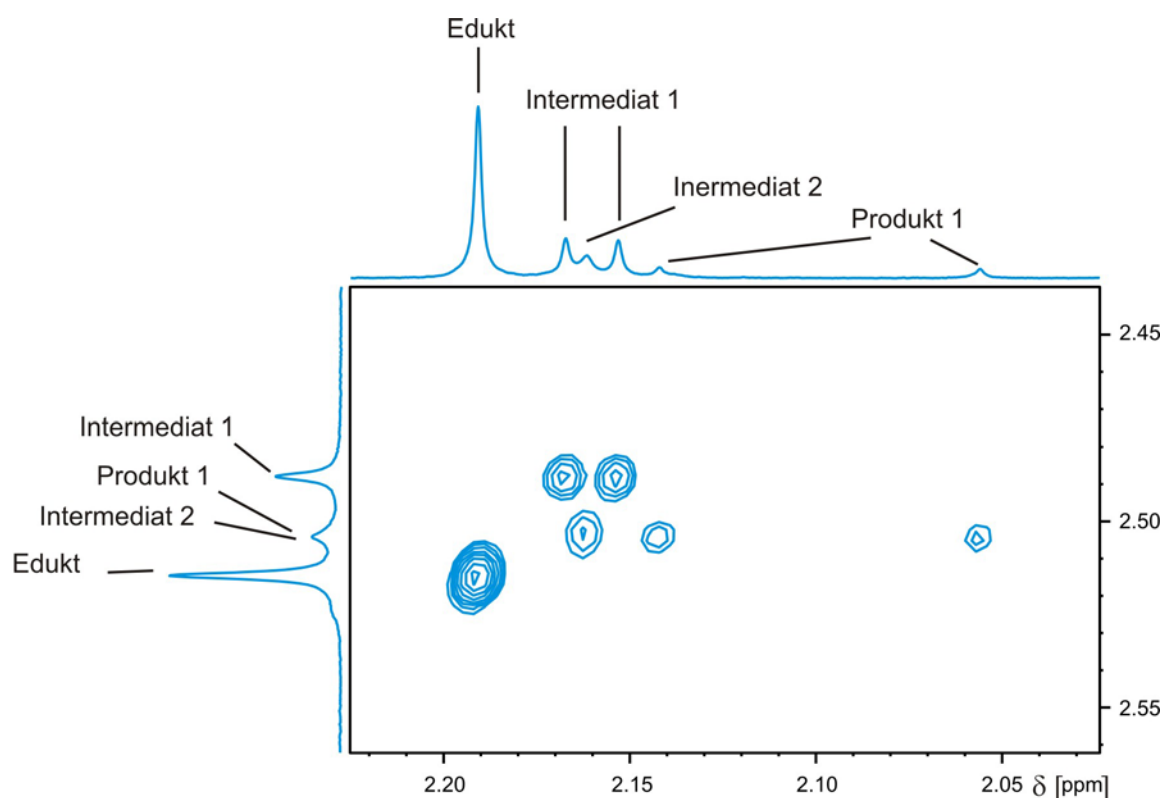


Abbildung 11.2.2.7: Ausschnitt aus dem HH-NOESY-Spektrum der aus $[L^1Pd_2Cl_3]$ und Tetramethylzinn gebildeten Produktmischung gemessen in CD_2Cl_2 .

Um weitere Informationen über die Struktur der Intermediate zu erhalten, wurden DOSY-Experimente mit der aus $[\text{L}^{\text{I}}\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ und Tetramethylzinn gebildeten Produktmischung vorgenommen. Mit Hilfe dieses Experimentes ist die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten D der beteiligten Spezies und folglich eine Aussage über die Molmassen dieser Spezies möglich. Ein Ausschnitt eines DOSY-NMR-Spektrums ist in Abbildung 11.2.2.8 abgebildet. Bei Betrachtung der Diffusionskoeffizienten zeigt sich, dass das Produktsignal deutlich zu größeren Koeffizienten hin verschoben ist, was auf das Vorhandensein einer dimeren Spezies d.h. $[\text{LPd}_2]_2$ schließen lässt. Im Vergleich dazu besitzen das Edukt sowie die Intermediate 1 und 2 weitaus kleinere Molmassen, so dass diese wahrscheinlich als monomere Spezies d.h. $[\text{LPd}_2]$ vorliegen. Zusätzlich war es möglich, eine weitere Signalgruppe zu identifizieren, die während dieser Reaktion als Produkt entsteht. Hierbei stellte sich heraus, dass es sich vermutlich um eine monomere Spezies handelt, wobei keine weiteren Aussagen über deren genaue Struktur getroffen werden konnte.

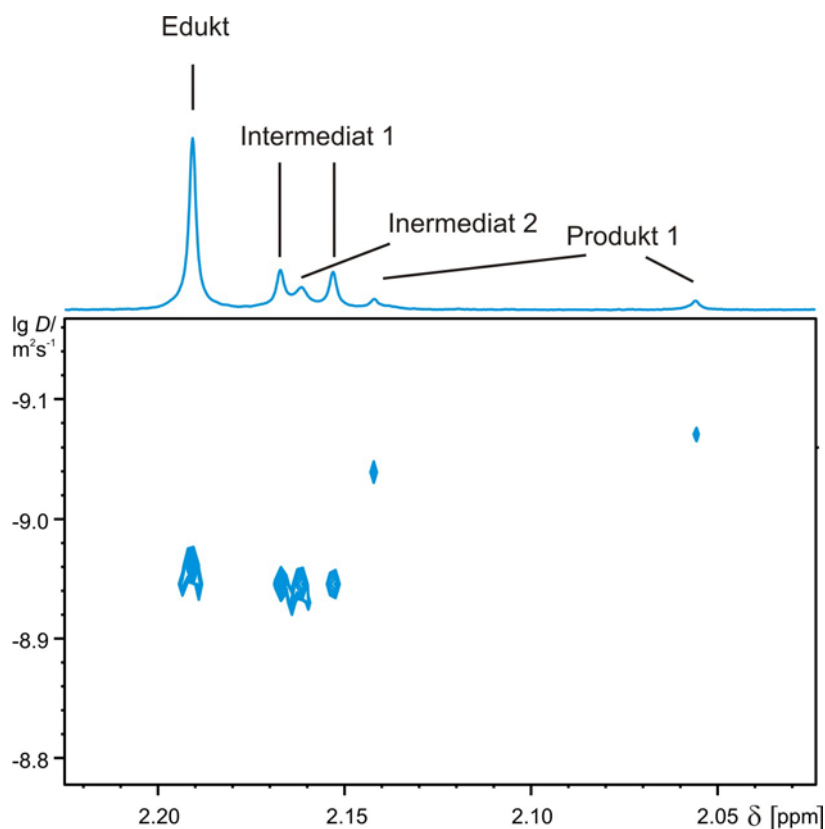


Abbildung 11.2.2.8: Ausschnitt aus dem DOSY-NMR-Spektrum der aus $[\text{L}^{\text{I}}\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ und Tetramethylzinn gebildeten Produktmischung gemessen in CD_2Cl_2 .

Der Verlauf der Reaktion konnte durch Integration des Eduktes, der Intermediate 1 und 2 und der Produkte 1 und 2 verfolgt werden (Abbildung 11.2.2.9). Es ist zu erkennen, dass das Eduktsignal in den ersten fünf Stunden erst langsam und dann schnell abnimmt. Gleichzeitig nimmt der Anteil der Intermediate 1 und 2 zu, wobei Intermediat 1 nach sieben Stunden und Intermediat 2 nach zehn Stunden eine Maximalkonzentration erreicht hat.

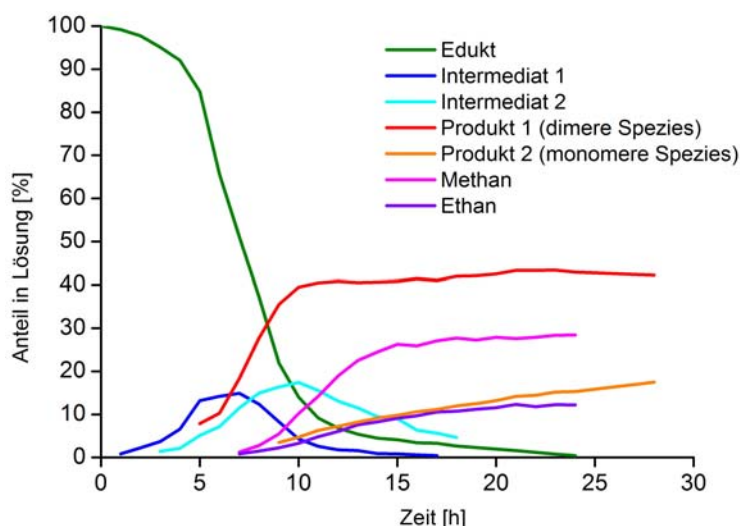


Abbildung 11.2.2.9: Auftragung der Anteile in Lösung der gebildeten Produktmischung aus $[L^1Pd_2Cl_3]$ und Tetramethylzinn gegen die Zeit.

Etwas verzögert setzt die Bildung des Produktes 1 ein, das nach etwa 23 Stunden seine Maximalkonzentration erreicht. Ein ähnlicher jedoch zeitlich versetzter Kurvenverlauf ist für die Bildung von Methan festzustellen. Diese deutet auf eine Korrelation zwischen der Bildung von Produkt 1 und Methan hin. Das monomere Produkt 2 bildet sich erst nach ca. 10 Stunden und wird selbst nach 28 Stunden noch gebildet. Im gleichen Maße und innerhalb der gleichen Zeit bildet sich Ethan. Hieraus kann zum einen geschlossen werden, dass sich Produkt 2 eventuell über eine Folgereaktion aus Produkt 1 bildet und zum anderen, dass Ethan durch eben diese Folgereaktion gebildet wird.

Um Folgeprodukte zu identifizieren, wurde eine Reihe weiterer NMR-Experimente unternommen. Über die ^{119}Sn -Resonanzen bei 168 ppm konnte die Entstehung von $SnMe_3Cl$ nachgewiesen werden. Eine Bestätigung dafür wurde durch ein Signal im 1H -NMR-Spektren der Reaktionslösung bei 0.66 ppm mit erwarteten Sn-Kopplungskonstanten von 54 Hz gefunden. Mit Hilfe von 1H - und DOSY-Experimenten konnte außerdem gezeigt werden, dass Methan und Ethan während der Reaktion entstehen. Die entsprechende 1H -Resonanz des

Methans liegt bei 0.21 ppm, die aber wegen des großen Überschusses an Tetramethylzinn teilweise überlagert wird. Mit den erhaltenen Informationen über die Intermediate und Folgeprodukte lässt sich ein Reaktionsverlauf postulieren (Abbildung 11.2.2.10). Im Edukt $[\text{L}^{\text{I}}\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ wird ein Palladiumatom durch Tetramethylzinn methyliert, wodurch das unsymmetrische Intermediat 1 gebildet wird. In einem weiteren Methylierungsschritt folgt die Bildung des symmetrischen Intermediates 2. Über eine Dimerisierungsreaktion wird Methan abgespalten und das dimere Produkt 1, welches langsam zu einem bisher unbekanntem monomeren Produkt 2 weiterreagiert, gebildet.

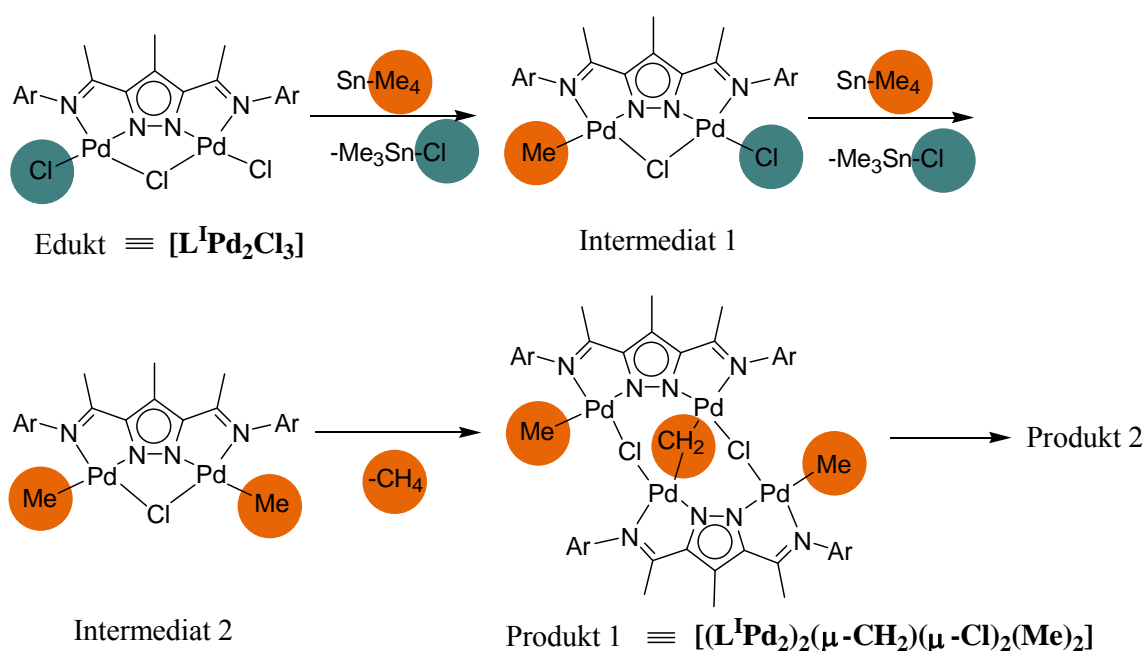


Abbildung 11.2.2.10: Postulierter Reaktionsweg der Synthese von $[(\text{L}^{\text{I}}\text{Pd}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-Cl})_2(\text{Me})_2]$.

$[(\text{L}^{\text{I}}\text{Pd}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-Cl})_2(\text{Me})_2]$ ist temperaturstabil, bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ und $25\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommene Spektren unterscheiden sich nur minimal bezüglich der chemischen Verschiebung. Im Gegensatz dazu verändern sich die NMR-Spektren mit steigender Temperatur. Wird die Probe auf $100\text{ }^\circ\text{C}$ in Tetrachlorethan- d_2 erhitzt, so bildet sich sehr schnell ein grauer Niederschlag. Nach etwa drei Tagen ist ein Palladiumspiegel zu erkennen, der auf die Zersetzung des Komplexes hindeutet (Abbildung 11.2.2.11). $^1\text{H-NMR}$ -Messungen zeigten die charakteristischen Signale von $[\text{L}^{\text{I}}\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ und Methan. Zusätzlich sind eine Reihe bisher noch nicht zugeordneter Signale zu beobachten. Es konnte bis jetzt noch nicht geklärt werden, ob Tetrachlorethan- d_2 ausschließlich als Lösungsmittel oder auch als Chloriddonor fungiert und so zur Bildung von $[\text{L}^{\text{I}}\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ beiträgt. Wird $[(\text{L}^{\text{I}}\text{Pd}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-Cl})_2(\text{Me})_2]$ in

Anwesenheit von SnMe_4 erwärmt, so treten nicht zu identifizierende Zersetzungsprodukte auf. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum sind zudem Signale unbekannter Spezies festzustellen.

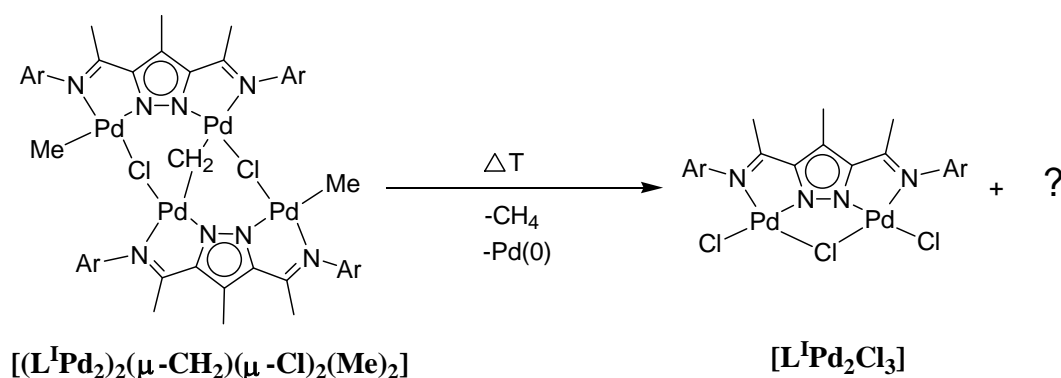


Abbildung 11.2.2.11: Zersetzungsreaktion von $[(\text{L}^1\text{Pd})_2(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-Cl})_2(\text{Me})_2]$.

11.2.3 Untersuchungen zur Reaktivität

Die Reaktivität des Komplexes $[(\text{L}^1\text{Pd})_2(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-Cl})_2(\text{Me})_2]$ wurde auf Grund seiner interessanten Struktur und der Annahme, dass es sich um ein Aktivierungsprodukt des Präkatalysators mit möglicher Relevanz für den Katalysezyklus handelt, untersucht. Zu diesem Zweck wurde der Komplex in NMR-Versuchen mit verschiedenen Substraten bei Raumtemperatur umgesetzt (Abbildung 11.2.3.1). Parallel wurden die gleichen Substrate dem Komplex $[\text{L}^1\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ zum Vergleich zugesetzt.

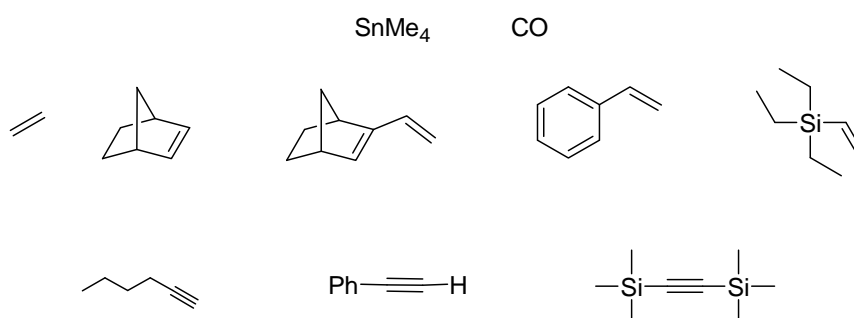


Abbildung 11.2.3.1: Eingesetzte Substrate.

Bei dem Komplex $[\text{L}^1\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ konnte keine Reaktion mit den Substraten innerhalb von 14 Tagen festgestellt werden. Die einzige Ausnahme ist hier die Umsetzung mit Phenylacetylen, bei der ein Farbumschlag von orange nach dunkelrot beobachtet werden konnte. Im

^1H -NMR-Spektrum konnte sowohl das Verschwinden der charakteristischen Komplexsignale als auch das Auftreten neuer Protonenresonanzen innerhalb von zwei Tagen beobachtet werden. Es konnten jedoch keine weiteren Aussagen über das gebildete Produkt getroffen werden.

Gleiche Beobachtungen wurden bei der Umsetzung von Phenylacetylen mit dem tetranuklearen Palladiumkomplex gemacht. Auch hier war es nicht möglich, das entstandene Produkt zu identifizieren. Aus der Feststellung, dass beide Komplexe mit Phenylacetylen reagieren, ist eine Reaktion am Liganden eher wahrscheinlich als eine Bildung eines Alkinadduktes. Bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)acetylen und Triethylvinylsilan mit $[(\text{L}^{\text{I}}\text{Pd}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-Cl})_2(\text{Me})_2]$ konnte über einen Zeitraum von zwei Wochen keinerlei Veränderung im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden. Weniger erfolgreich verlief auch das Einleiten von Kohlenstoffmonoxid in eine Komplexlösung von $[(\text{L}^{\text{I}}\text{Pd}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-Cl})_2(\text{Me})_2]$, um einen Ligandenaustausch oder eine Insertionsreaktion herbeizuführen. Direkt während der Zugabe des Gases konnte die Bildung von reduziertem elementarem Palladium beobachtet werden. Nach Filtration der Reaktionslösung wurde eindeutig der freie Ligand detektiert.

Bei allen übrigen Substratumsetzungen konnte NMR-spektroskopisch eine Reaktion beobachtet werden, wobei keine unmittelbare Zerstörung des Komplexes einsetzte. Im Wesentlichen wurden bei jeder Umsetzung eine Abnahme der Komplexsignale und das Auftreten neuer Signale beobachtet. Hierbei führte eine Zugabe äquivalenter Mengen der Substrate als auch ein Überschuss dieser zum selben Ergebnis. Allerdings konnte in keinem Fall ein Olefinaddukt oder ein anderes Folgeprodukt identifiziert werden.

Die Ausnahme bildete hier die Umsetzung mit Ethylen, bei der anschließend detailliertere Analysen durchgeführt wurden. Mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Messungen konnte die Bildung von kurzkettigen Olefinen durch C-C-Verknüpfung nachgewiesen und eine Reaktionskinetik 2. Ordnung vermutet werden. Über die charakteristischen Verschiebungen und Kopplungsmuster der einzelnen Olefine war es möglich, diese als Methan, Ethan, Propen, *cis*-Buten, *trans*-Buten und 1-Buten zu identifizieren (Abbildung 11.2.3.2).^[265,266] Die Bildung dieser Folgeprodukte wurde mittels GC-MS-Messungen bestätigt.

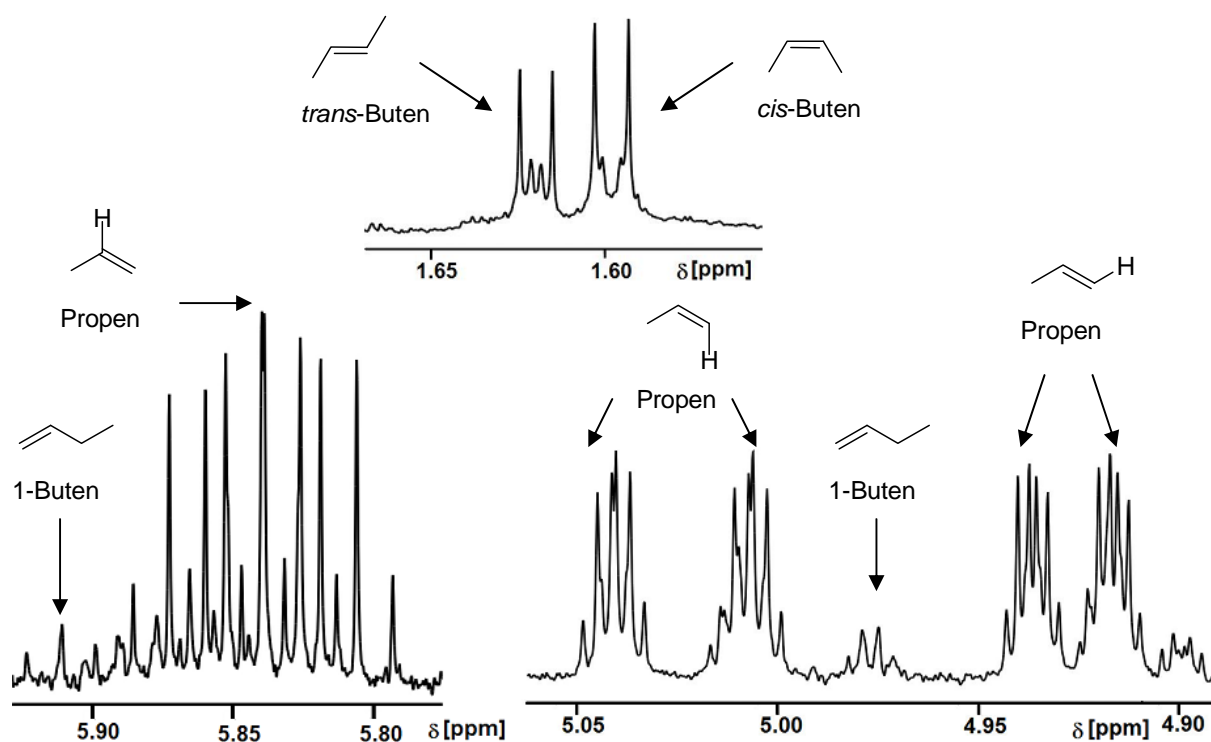


Abbildung 11.2.3.2: Charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Signale der gefundenen Folgeprodukte gemessen nach 48 Stunden Reaktionszeit in CD_2Cl_2 .

Um die Bildung dieser Olefine quantitativ zu verfolgen, wurde die Umsetzung des Komplexes mit Ethylen über einen Zeitraum von drei Tagen mittels NMR-Spektroskopie verfolgt. Über einen Vergleich der Integrale der Eduktsignale sowie der einzelnen Produktsignale konnten die Anteile der einzelnen Spezies in Lösung bestimmt werden. Aus Abbildung 11.2.3.3 ist zu erkennen, dass die Eduktsignale der Methylgruppe am Palladium als auch die Methylen-Brücke erst schnell und anschließend langsamer abnehmen. Die Bildung von Propen ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach fünf Stunden gut zu erkennen und steigt innerhalb von 40 Stunden an, bis eine Stagnation einsetzt. Die Butenisomere werden allgemein weniger häufig gebildet und erreichen im Fall von *cis*-Buten und *trans*-Buten ebenfalls eine Sättigung, die vermutlich durch die Zersetzung des Komplexes $[(\text{L}^1\text{Pd})_2(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-Cl})_2(\text{Me})_2]$ bedingt ist. Auffällig ist, dass die Bildung der Butene zum ungefähr gleichen Zeitpunkt wie die Bildung von Propen beginnt, so dass ein sukzessiver Aufbau des Butens über Propen eher unwahrscheinlich ist.

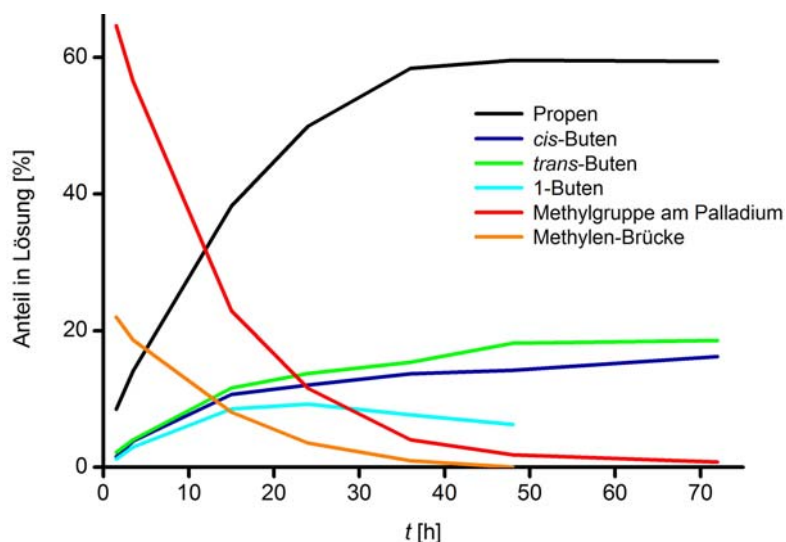


Abbildung 11.2.3.3: Anteil der gebildeten Produkte in Lösung.

Darüber hinaus wurden Umsetzungen von $[(L^1Pd_2)_2(\mu-CH_2)(\mu-Cl)_2(Me)_2]$ mit C_2D_4 vorgenommen. Hierbei sollte die Frage geklärt werden, ob die endständige Methylgruppe oder die Methylenbrücke in die kurzkettigen Olefine eingebaut und ob Buten sukzessiv aus Propen aufgebaut wird. Zu diesem Zweck wurde die Gasphase der Reaktionslösung durch GC-MS-Messungen mit einer SPME-Sonde (solid phase micro extraction) analysiert. Es zeigte sich, dass sowohl eine Mischung aus allen möglichen vorkommenden Isotopomeren des Propens als auch der Butenisomere vorliegen. Um genauere Informationen über diese Reaktion zu erhalten, wurden 1H -, 2H - und $^1H\{^2H\}$ -NMR-Untersuchungen vorgenommen. Hierbei war es möglich, deuteriertes Methan (CH_3D), die Ethan Isotomere C_2D_5H , CD_2H-CD_2H und Ethylen- d_2 zu detektieren. Über den Vergleich der Kopplungsmuster und der Isotopenshifts wurde bestätigt, dass ein Austausch des Wasserstoffs und des Deuteriums während der Reaktion stattfindet und so die möglichen Isotomere gebildet werden.^[267,268,269] Exemplarisch sind Ausschnitte von $^1H\{^2H\}$ -NMR-Spektren bei zwei verschiedenen Zeiten in Abbildung 11.2.3.4 dargestellt.

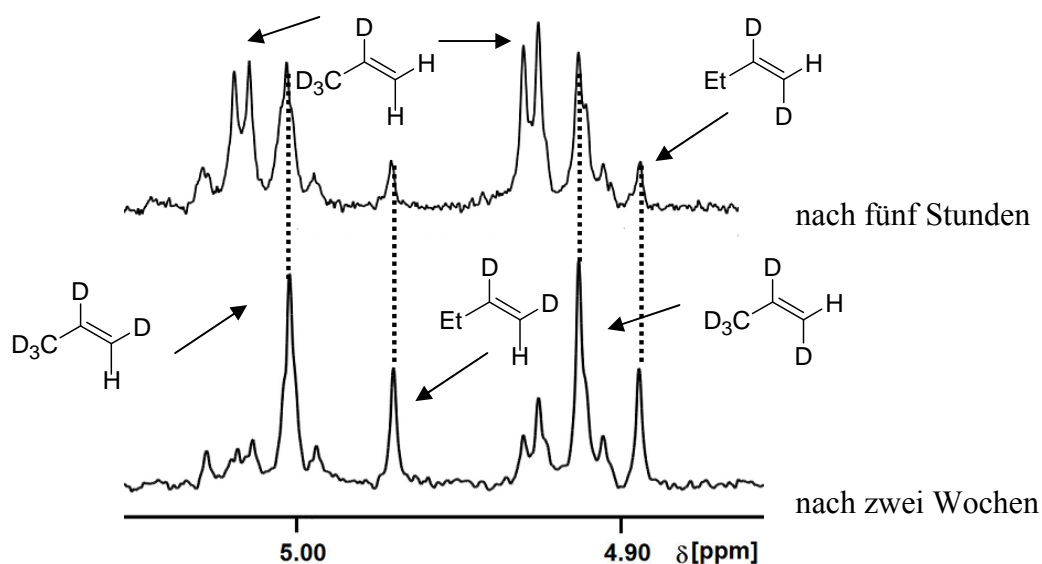


Abbildung 11.2.3.4: Ausschnitte von $^1\text{H}\{^2\text{H}\}$ -NMR-Spektren und die Zuordnung der Isotopomere gemessen in CD_2Cl_2 .

Wie zu erkennen ist, verändern sich die Signalintensitäten während eines Zeitraums von zwei Wochen deutlich. Eine Zunahme der stärker deuterierten Isotopomerensignale ist hierbei zu beobachten. Leider konnte durch diese Versuche nicht geklärt werden, ob die endständige Methylgruppe oder die Methylenbrücke in die kurzkettigen Olefine eingebaut wird.

Um weitere Erkenntnisse über die Reaktion von $[(\text{L}^1\text{Pd}_2)(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-Cl})_2(\text{Me})_2]$ mit Ethylen zu erhalten, wurden Experimente mit ^{13}C -markiertem Ethylen ($^{13}\text{CH}_2=^{13}\text{CH}_2$) vorgenommen. Über die unterschiedlichen Kopplungsgrößen und Kopplungsmuster der Olefine in den ^{13}C -, ^1H -, $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ -NMR-Spektren war es möglich die einzelnen Isotopomere zu identifizieren. Abbildung 11.2.3.5 zeigt Ausschnitte eines ^{13}C -NMR-Spektrums einer solchen Reaktionsmischung.

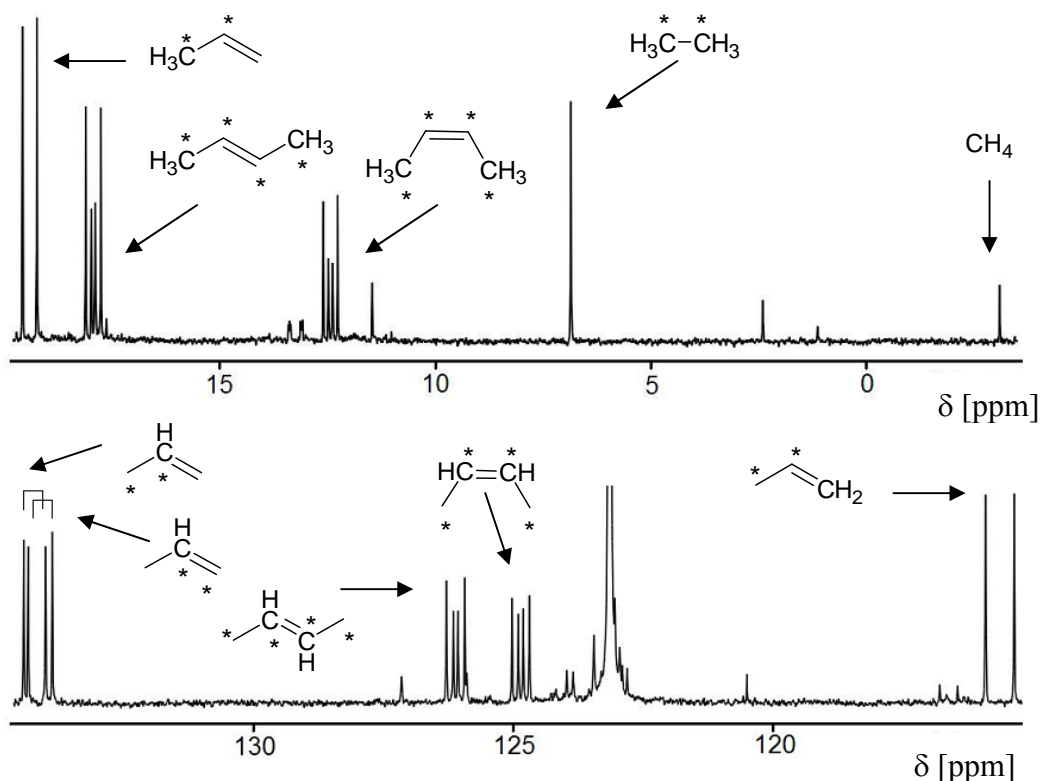


Abbildung 11.2.3.5: Ausschnitte vom ^{13}C -NMR-Spektrum und die Zuordnung der Isotopomere, gemessen nach 17 Stunden Reaktionszeit in CD_2Cl_2 , * markiert die ^{13}C -Kohlenstoffe.

Aus den Spektren wird ersichtlich, dass *cis*-Buten, *trans*-Buten, 1-Buten und Ethan nur aus markierten ^{13}C -Kohlenstoffatomen aufgebaut sind. Propen liegt in Form zweier Isotopomere vor, bei denen jeweils ein endständiges (CH_3 -Gruppe oder CH_2 -Gruppe) und das mittlere Kohlenstoffatom (CH -Gruppe) ^{13}C -markiert sind (Abbildung 11.2.3.5). Das Kohlenstoffatom des Methans ist nicht ^{13}C -markiert.

Hieraus kann geschlossen werden, dass Propen entweder durch die Übertragung einer Methylgruppe am Palladium oder der Methylenbrücke des Komplexes $[(\text{L}^1\text{Pd}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-Cl})_2(\text{Me})_2]$ aufgebaut wird. Buten dagegen wird über eine Dimerisierung von Ethylen und nicht über einen sukzessiven Aufbau von Propen synthetisiert.

Es kann jedoch nicht geklärt werden, woher die Protonen, die unter anderem in das Methan und Ethan eingebaut werden, stammen.

Die katalytische Dimerisierung von Ethen in eine Mischung aus Butenisomeren ist in Abbildung 11.2.3.6 dargestellt. Diese wurde von M. Brookhart für die Dimerisierung von Ethylen durch monometallisches $[\text{Pd}(\text{Phen})\text{Me}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)]^+$ postuliert. R. Jordan konnte diesen Reaktionsweg mit Palladiumkomplexen von Bis(pyrazol)methanliganden des Typs $[\text{Pd}(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{Me}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)]^+$ bestätigen.^[270,271,272]

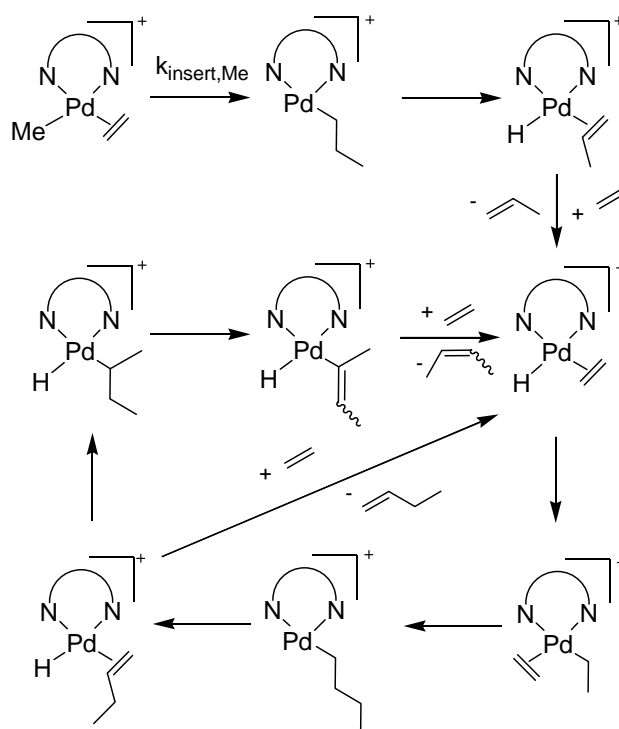


Abbildung 11.2.3.6: Katalytische Dimerisierung von Ethylen.^[271]

Nachfolgende Reaktionen mit $[(L^1Pd_2)(\mu-CH_2)(\mu-Cl)_2(Me)_2]$ und Ethylen wurden bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, um eine Bindung des Olefins an den Komplex oder eine Palladium-Hydridspezies zu beobachten, die während der katalytischen Dimerisierung von Ethylen gebildet werden müssten. Noch während des Gaseinleitens in die kalte klare Komplexlösung wurde die Fällung eines gelben Feststoffes beobachtet. Es wird vermutet, dass es sich hierbei um den Olefinaddukt-Komplex handelt. Folglich wurde eine NMR-spektroskopische Messung bei tiefen Temperaturen durchgeführt, doch durch die Anwesenheit des Feststoffs war es nicht möglich, ein aussagekräftiges Spektrum zu erhalten. Beim sukzessiven Erwärmen der Probe während der Messung wurde bei ca. $-20\text{ }^\circ\text{C}$ die Auflösung des Feststoffs beobachtet. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte daraufhin jedoch nur die charakteristischen Signale des Edukts und der Olefine.

Während all dieser Experimente wurde nach etwa zwei bis drei Tagen ein Palladiumspiegel im NMR-Röhrchen beobachtet, der von Palladium(0) herrührt und die Zersetzung des Komplexes $[(L^1Pd_2)(\mu-CH_2)(\mu-Cl)_2(Me)_2]$ bestätigt. Um Informationen über die im Rahmen der Komplexzersetzung gebildete Verbindung zu erhalten, wurden aus den Lösungen mittels Stickstoffgas die olefinischen Spezies entfernt. Hierbei konnte die Verbindung $[L^1Pd_2Cl_3]$ sowohl NMR-spektroskopisch als auch röntgenografisch nachgewiesen werden.

Zusätzlich konnten zwei weitere Verbindungen aus einer Umsetzung von $[(L^I Pd_2)_2(\mu-CH_2)(\mu-Cl)_2(Me)_2]$ mit Norbornen identifiziert werden (Abbildung 11.2.3.7). Der hellgelbe Komplex $[L^I_2 Pd]$ konnte ebenfalls NMR-spektroskopisch als auch röntgenografisch nachgewiesen werden. Die Kristalle wiesen allerdings nicht die gewünschte Qualität auf, so dass nur ein Strukturmotiv erhalten werden konnte. Die Molekülstruktur von $[L^I_2 Pd]$ ist identisch mit der von $[L^I_2 Ni]$ (Abschnitt 7). Das geringere Metall-Ligand-Verhältnisses von 1:2 ist durch das Auftreten von elementarem Palladium zu erwarten gewesen. Der zweite Komplex konnte auf Grund einer Röntgenstrukturanalyse identifiziert werden, wobei die Kristallqualität auch hier nur für ein Strukturmotiv ausreichte.

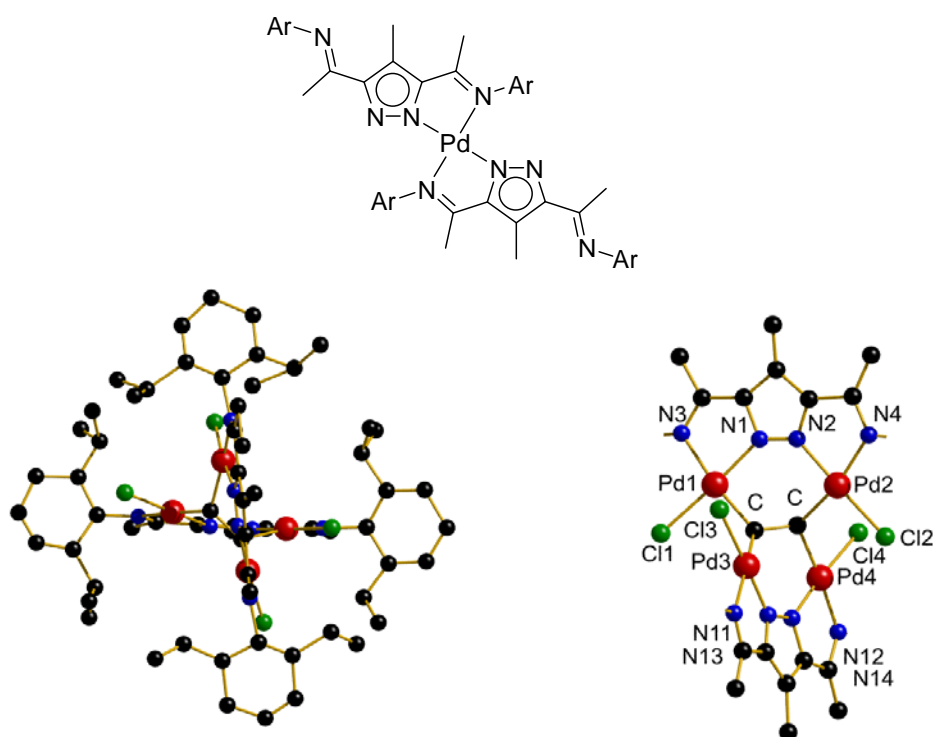


Abbildung 11.2.3.7: Isolierte Folgekomplexe $[L^I_2 Pd]$ (oben) und $[(L^I Pd_2 Cl_2)(\mu-C_2H_x)]$ (unten), aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden links die Wasserstoffatome und die Arylringe der Seitenarme teilweise nicht dargestellt.

Es wurde ein dimerer tetranuklearer Palladiumkomplex mit vier terminalen Chloridatomen gefunden. Zwei $\{L^I Pd_2 Cl_2\}$ -Motive werden über eine C_2H_x -Brücke verknüpft. Es ist jedoch nicht möglich gewesen, den genauen Aufbau dieser C_2H_x -Brücke zu klären. Trotzdem ist dieses Strukturmotiv sehr interessant und bedarf einer Reproduktion sowie weiterer Analysen. Auch sollte der Zusammenhang dieser Verbindung mit der Umsetzung von Norbornen genauer betrachtet werden.

12 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Synthese von neuartigen Übergangsmetallkomplexen der Gruppen 9-11, basierend auf pyrazolatverbrückten α -Diiminliganden entwickelt. Diese können als bimetallische Analoga des klassischen α -Diimintyps angesehen werden. Die Anwendung der bimetallischen Nickel- und Palladiumkomplexe in der homogenen Vinylpolymerisation von Norbornen wurde detailliert untersucht. Erste Einblicke in den ablaufenden Aktivierungsmechanismus der Olefinpolymerisation wurden erhalten und auftretende Zwischenstufen bzw. Folgeprodukte identifiziert. Im Folgenden wird auf die Synthese der Liganden und Metallkomplexe, deren Anwendung in der Norbornenpolymerisation und die Untersuchungen des Aktivierungsmechanismus der Olefinpolymerisation eingegangen.

Pyrazolbausteine und Liganden

Es wurde eine große und leicht zugängliche Auswahl von Pyrazolbausteinen **1-9** mit verschiedenen Substituenten in 3-, 4- und 5-Position des Pyrazolringes synthetisiert. Als besonders geeignete Ausgangsverbindungen erwiesen sich **1**, **4**, **8** und **9**, die anschließend zu den entsprechenden Liganden \mathbf{HL}^x in guten Ausbeuten umgesetzt werden konnten (Abbildung 12.1). Die sterisch und elektronisch variablen Substitutionsmuster am Rückgrat erlaubten es, die Auswirkung dieser Einflüsse zu untersuchen und zu vergleichen.

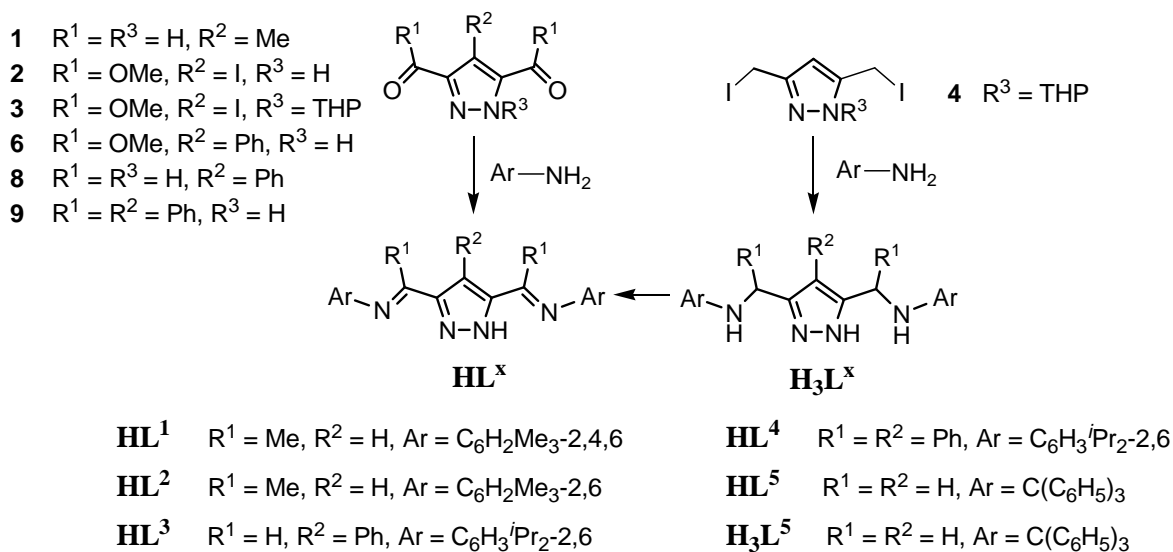


Abbildung 12.1: Syntheseweg zur Darstellung der Liganden \mathbf{HL}^x und $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^x$.

Übergangsmetallkomplexe der Gruppen 9 bis 11

Die in dieser Arbeit neu dargestellten Liganden \mathbf{HL}^{2-4} sowie die bereits bekannten Liganden $\mathbf{HL}^{1,II}$ wurden erfolgreich für die Synthese von multinuklearen Metallkomplexen der Gruppen 9 bis 11 eingesetzt. Die Zusammensetzung der entstandenen Metallkomplexe variiert stark, dabei wurden folgende Ligand-Metall-Verhältnisse gefunden:

Palladiumkomplexe	$[\mathbf{LM}_2]$
Nickelkomplexe	$[\mathbf{L}_2\mathbf{M}]$, $[\mathbf{LM}]_2$, $[\mathbf{LM}_2]$, $[\mathbf{L}_2\mathbf{M}_4]$
Kobaltkomplexe	$[\mathbf{LM}_2]$, $[\mathbf{L}_2\mathbf{M}_4]$, $[\mathbf{L}_3\mathbf{M}_4]$
Rhodium- und Iridiumkomplexe	$[\mathbf{LM}]$
Kupferkomplexe	$[\mathbf{L}_2\mathbf{M}_5]$, $[\mathbf{L}_2\mathbf{M}_6]$

Palladiumkomplexe

Die Umsetzung der Liganden mit Palladiumsalzen führte zu isolierbaren Palladiumkomplexen der Zusammensetzung $[\mathbf{LM}_2]$ (Abbildung 12.2). Die Komplexe wurden mittels IR- und NMR-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie charakterisiert. In den Fällen von $[\mathbf{L}^{3,4}\mathbf{Pd}_2\mathbf{Cl}_3]$ konnte durch röntgenographische Analyse die bimetallische Struktur nachgewiesen werden.

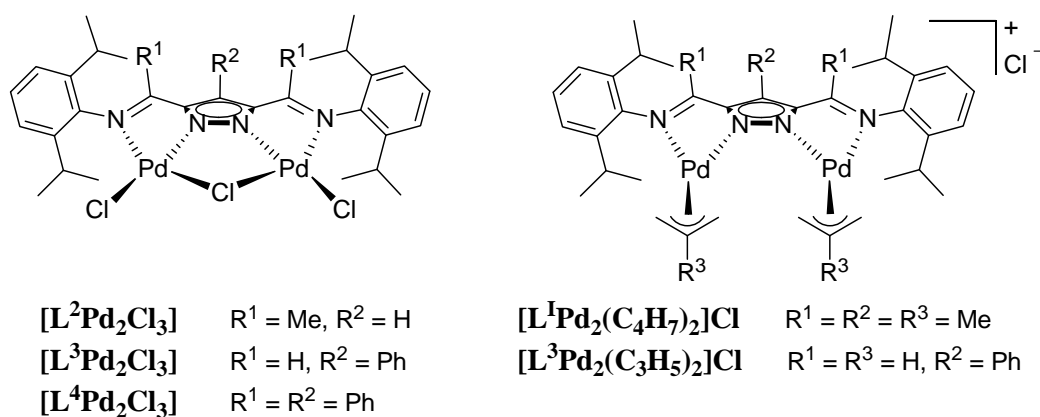


Abbildung 12.2: Synthetisierte Palladiumkomplexe.

Nickelkomplexe

Ein Sortiment an Nickelkomplexen der Typen $[\mathbf{L}^x_2\mathbf{Ni}]$, $[\mathbf{L}^x_2\mathbf{Ni}_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Br})_2$, $[\mathbf{L}^x\mathbf{Ni}_2(\text{NO}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, $[\mathbf{L}^x_2\mathbf{Ni}_4\text{Br}_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]$ und $[\mathbf{L}^x_2\mathbf{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ konnte synthetisiert werden. Es konnte durch UV/Vis-Spektroskopie und Massenspektrometrie gezeigt werden, dass die Nickelkomplexe des Typs $[\mathbf{L}^x_2\mathbf{Ni}]$ und des Typs

$[\text{L}^x_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]$ bzw. $[\text{L}^x_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ reversibel ineinander überföhrbar sind (Abbildung 12.3). Zwischenprodukte konnten nicht nachgewiesen werden, sind jedoch vermutlich an dieser Umwandlung beteiligt. Eventuell besitzen diese einen ähnlischen strukturellen Aufbau wie Komplex $[\text{L}^3_2\text{Ni}_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Br})_2$, so dass das Metall-Ligand-Verhältnis von 1:2 über 1:1 zu 2:1 zunimmt.

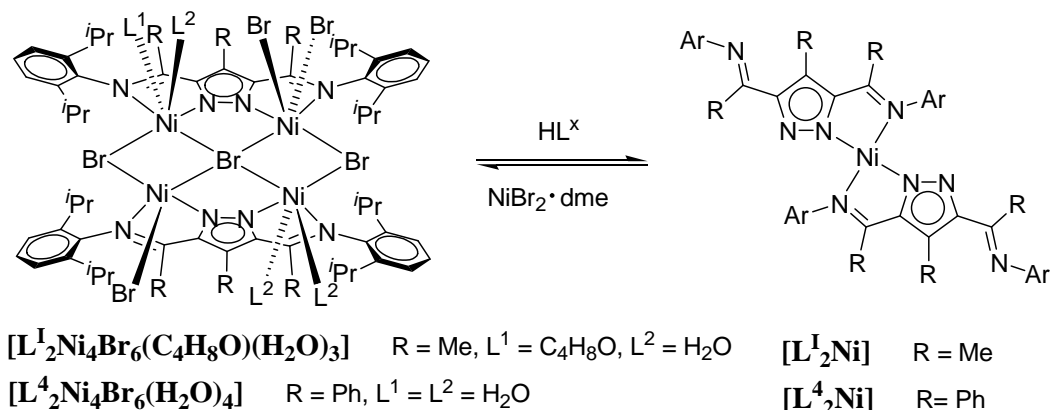


Abbildung 12.3: Umwandlung der Nickelkomplexe ineinander.

Kobaltkomplexe

Ausgehend von Kobalt(II)chlorid konnten multinukleare Komplexe dargestellt, charakterisiert und magnetisch untersucht werden. Diese sind in Abbildung 12.4 dargestellt.

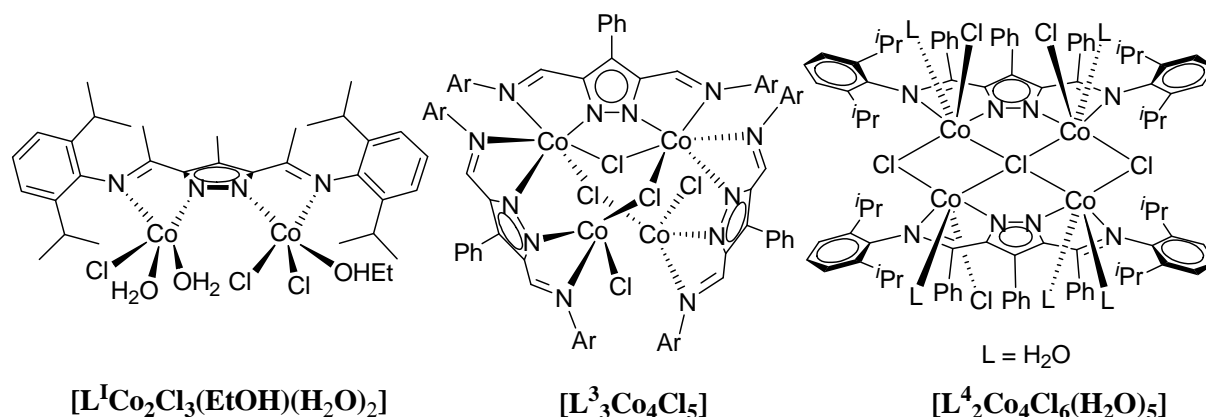


Abbildung 12.4: Dargestellte Kobaltkomplexe.

Die Kobaltkomplexe besitzen alle große Unterschiede im strukturellen Aufbau, die nur durch die verschieden sperrigen Rückgratsubstituenten der Liganden zu erklären sind. Intensive

UV/Vis spektroskopische Untersuchungen der Komplexe zeigten, dass alle Spektren zwischen 500 und 800 nm mehrere d-d-Übergänge der Kobalt(II)ionen aufweisen, die sich in ihrer Anzahl, der Lage ihrer Maxima und ihrer Intensität unterscheiden.

Die magnetischen Eigenschaften der drei Kobaltkomplexe wurden auf Grund ihrer interessanten Festkörperstrukturen mittels SQUID-Messungen untersucht. Die erhaltenen Kopplungskonstanten J sind die erwartete Folge von Pyrazol- und chloridverbrückten oktaedrischen antiferromagnetisch gekoppelten Kobalt(II)ionen. Während $[\text{L}^3\text{Co}_4\text{Cl}_5]$ auch mit einer einfachen Dimermodell-Rechnung gute Ergebnisse liefert, deuten Dimermodell-Rechnungen für $[\text{L}^4_2\text{Co}_4\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_5]$ auf eine größere Komplexität der Austauschwege und Wechselwirkungen im Komplex hin.

Rhodium- und Iridiumkomplexe

Es konnte eine Reihe von monometallischen Rhodium(I)- und Iridium(I)komplexen mit HL^I dargestellt werden (Abbildung 12.5). Die Bildung dieser konnte mit Hilfe von IR- und NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Elektrochemische Untersuchungen zeigten eine reversible Reduktion bei $[\text{L}^I\text{M}(\text{cod})]$.

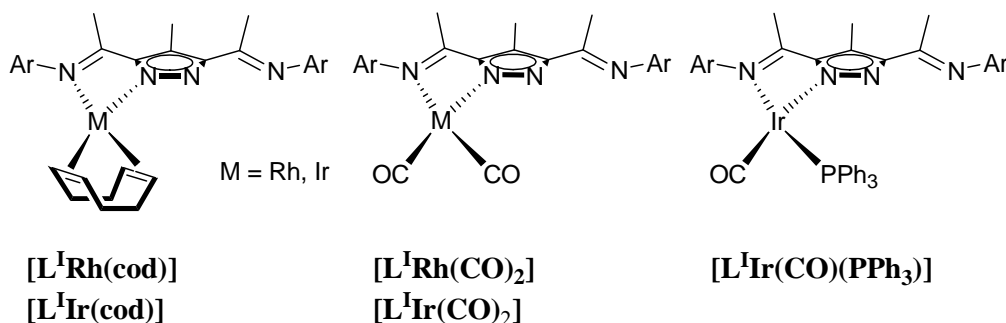


Abbildung 12.5: Dargestellte Rhodium- und Iridiumkomplexe.

Kupferkomplexe

Im Falle der Umsetzung mit Kupferacetat stabilisieren die Liganden Komplexaggregate mit bis zu sechs Kupferionen (Abbildung 12.6). Hierbei wurde ein ungewöhnliches $\{\text{Cu}_6(\mu_4\text{-O})_2\}$ -Motiv gefunden. Spektroskopische und spektrometrische Analysen bestätigen, dass die hexanuklearen Komplexe in Lösung stabil sind. Magnetische Messungen und Hochfeld-ESR-Messungen deuten auf einen $S = 0$ Grundzustand mit einem ersten angeregten Zustand bei ca. 95 cm^{-1} hin.

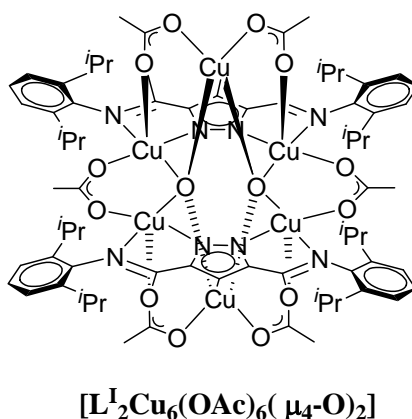


Abbildung 12.6: Dargestellter Kupferkomplex $[\text{L}^1_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$.

Katalyse

Ausgewählte Nickel- und Palladiumkomplexe wurden in der Vinylpolymerisation von Norbornen, mit MAO als Cokatalysator, getestet (Abbildung 12.7). Hierbei wurden die Polymerisationsparameter wie Monomer/Katalysator-Verhältnis, Katalysator/Cokatalysator-Verhältnis, die Katalysatorkonzentration, Reaktionszeit und Reaktionstemperatur systematisch variiert.

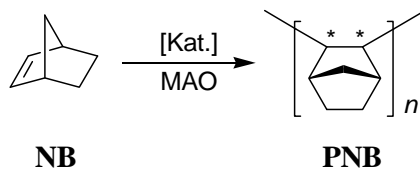


Abbildung 12.7: Polymerisation von Norbornen.

Hierbei stellte sich heraus, dass die Polymerisation außergewöhnlich schnell verläuft. Alle getesteten Komplexe sind als Präkatalysatoren aktiv, wobei die Palladiumkomplexe Aktivitäten von bis zu $2.8 \cdot 10^6 \text{ g}_{\text{PNB}}(\text{mol}_{\text{Pd}}\text{h})^{-1}$ zeigen, die alle deutlich über denen der Nickelkomplexe liegen.

Die Analyse dieser Polymere wird durch die geringe Löslichkeit erschwert, die vermutlich durch einen hoch stereoregulären Polynorbornenaufbau verursacht wird. Eine Charakterisierung über TG/DSC, IR- und NMR-Spektroskopie bestätigt eine 2,3-vinylische Verknüpfung der Monomere. Detaillierte CPMAS- ^{13}C -NMR-Untersuchungen weisen bei einigen Polymerprodukten auf einen teilweisen endo-Polynorbornenaufbau und auf das

Vorhandensein eines geringen Anteils von C-C-Doppelbindungen hin. Außerdem konnte im Falle der Katalyse mit Nickelkomplexen mittels GC-MS-Messungen die Bildung von Norbornendimeren festgestellt werden.

Da die verwendeten Komplexe Präkatalysatoren sind, bedürfen sie einer Aktivierung durch einen Cokatalysator, so dass die aktive Spezies gebildet wird. Dieser Aktivierungsmechanismus wurde während dieser Arbeit untersucht. Hierzu konnte der Komplex $[\text{L}^{\text{I}}\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ mit Tetramethylzinn methyliert werden, um eine Imitierung der ersten Schritte der Aktivierungsreaktion durch MAO zu erhalten. Die Struktur des so erhaltenen tetranuklearen dimeren Palladiumkomplexes $[(\text{L}^{\text{I}}\text{Pd}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-Cl})_2(\text{Me})_2]$ wurde über Röntgen-strukturanalyse und NMR-Spektroskopie analysiert (Abbildung 12.8). Die Bildung dieses Komplexes konnte durch detaillierte NMR-Experimente aufgeklärt werden. Sie läuft über eine monomethylierte (Intermediat 1) und über eine zweifach methylierte bimetallische Zwischenstufe (Intermediat 2) ab, wobei Methan, Trimethylzinnchlorid und eine unbekannte Folgeverbindung (Produkt 2) gebildet werden.

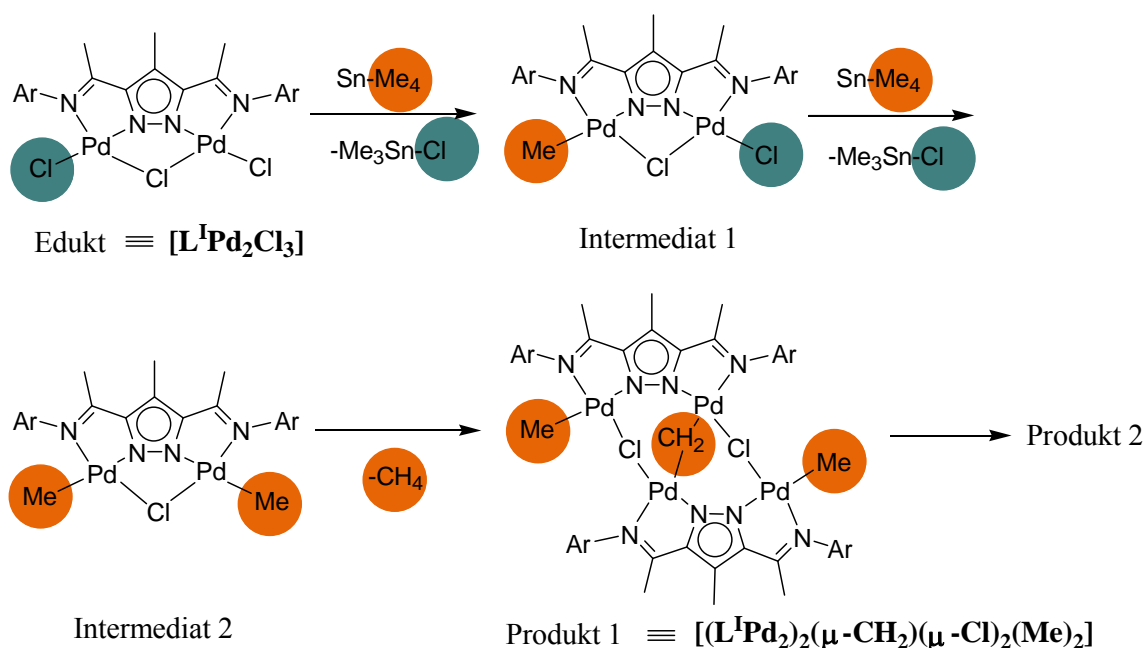


Abbildung 12.8: Postulierter Reaktionsweg der Bildung von $[(\text{L}^{\text{I}}\text{Pd}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-Cl})_2(\text{Me})_2]$.

Die Reaktivität des Komplexes $[(\text{L}^{\text{I}}\text{Pd}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-Cl})_2(\text{Me})_2]$ wurde auf Grund seiner interessanten Struktur und der Annahme, dass es sich um ein Aktivierungsprodukt des Präkatalysators mit möglicher Relevanz für den Katalysezyklus handelt, durch Umsetzung mit

verschiedenen Substraten untersucht. Im Falle der Umsetzung mit Ethylen gelang es, kurzkettige Olefine (Propen, *cis*-Buten, *trans*-Buten und 1-Buten) zu identifizieren. Die Bildung dieser Olefine wurde quantitativ über einen Zeitraum von drei Tagen NMR-spektroskopisch verfolgt. Hier konnte eine Sättigung nach mehreren Tagen bei allen Olefinen beobachtet werden, die vermutlich durch die Zerstörung des Komplexes $[(L^I Pd_2)_2(\mu-CH_2)(\mu-Cl)_2(Me)_2]$ bedingt ist.

Detaillierte 1H -, 2H - und $^1H\{^2H\}$ -NMR-Studien mit deuteriertem Ethylen (C_2D_4) konnten zeigen, dass deuteriertes Methan (CH_3D), die Ethan Isotopomere C_2D_5H , CD_2H-CD_3 und CD_2H-CD_2H als auch eine Mischung aus allen möglichen vorkommenden Isotopomeren des Propens als auch des Butens vorliegen. Diese Resultate sind auf einen schnellen Austausch des Wasserstoffs und des Deuteriums während der Reaktion zurückzuführen.

Zusätzlich wurden Untersuchungen mit ^{13}C -markiertem Ethylen ($^{13}CH_2=^{13}CH_2$) durchgeführt. Aus den Spektren konnte entnommen werden, dass *cis*-Buten, *trans*-Buten, 1-Buten und Ethan nur aus markierten ^{13}C -Kohlenstoffatomen aufgebaut sind. Propen dagegen liegt in Form zweier Isotopomere vor, bei denen jeweils ein endständiges (CH_3 -Gruppe oder CH_2 -Gruppe) und das mittlere Kohlenstoffatom (CH -Gruppe) ^{13}C -markiert sind. Das Kohlenstoffatom des Methans ist nicht ^{13}C -markiert.

Hieraus konnte geschlossen werden, dass Propen entweder durch die Übertragung einer Methylgruppe am Palladium oder der Methylenbrücke des Komplexes $[(L^I Pd_2)_2(\mu-CH_2)(\mu-Cl)_2(Me)_2]$ aufgebaut wird. Buten dagegen wird über eine Dimerisierung von Ethylen und nicht über einen sukzessiven Aufbau von Propen synthetisiert.

Auch gelang die Detektion zweier Komplexe ($[L^I_2Pd]$ und $[(L^I Pd_2Cl_2)(\mu-C_2H_x)]$), die bei der Umsetzung von $[(L^I Pd_2)_2(\mu-CH_2)(\mu-Cl)_2(Me)_2]$ mit Norbornen entstanden (Abbildung 12.9).

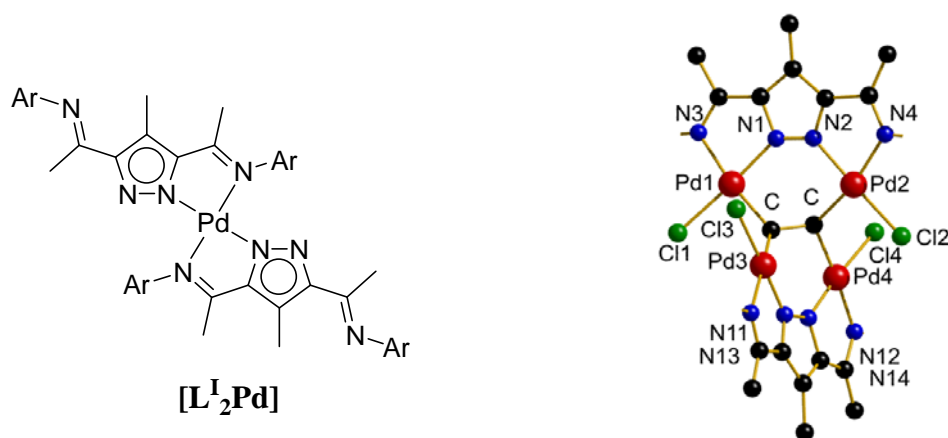


Abbildung 12.9: Mögliche Folgeprodukte $[L^I_2Pd]$ (links) und $[(L^I Pd_2Cl_2)(\mu-C_2H_x)]$ (rechts), aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome und die Arylringe der Seitenarme teilweise nicht dargestellt

13 Perspektiven

Die zentralen Zukunftsperspektiven umfassen vor allem zwei Bereiche. Zum Einen die weitere Aufklärung des Aktivierungs- und Polymerisationsmechanismus der bimetallichen Präkatalysatoren, zum Anderen die Anwendung der Präkatalysatoren in neuen Katalysereaktionen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein tetranuklearer dimerer Komplex $[(L^I Pd_2)_2(\mu-CH_2)(\mu-Cl)_2(Me)_2]$ mittels Tetramethylzinn aus $[L^I Pd_2 Cl_3]$ hergestellt werden, der vermutlich auch bei der Aktivierung durch MAO gebildet wird. Weitere interessante Aktivierungsprodukte von $[L^I Pd_2 Cl_3]$ könnten durch die Verwendung von Tetraethylzinn und Tetraphenylzinn, die im Handel erhältlich sind, gewonnen werden. Durch die Einführung großer Gruppen, wie z.B. Phenylgruppen, sollte es gelingen, die Intermediate, die während der Bildung entstehen, zu isolieren.

Auch die Detektion einer Palladium-Hydridspezies, die sich bei der Reaktion von $[(L^I Pd_2)_2(\mu-CH_2)(\mu-Cl)_2(Me)_2]$ mit Olefinen bildet, wird bei zukünftigen Forschungsarbeiten eine wichtige Rolle spielen. Hierfür sollten Monomere eingesetzt werden, die weniger schnell als Ethylen reagieren. Es bieten sich vor allem die Monomere an, die bereits eine Reaktion mit dem tetranukleareren dimeren Palladiumkomplex gezeigt haben, wie beispielsweise Norbornen und 1-Hexin. Auch könnten fluorierte Monomere hierbei eingesetzt werden, da diese durch ^{19}F -NMR-Spektroskopie leicht zu detektieren sind.

Untersuchungen zur Bildung des bereits diskutierten tetrameren Palladiumkomplexes $[(L^I Pd_2 Cl_2)(\mu-C_2H_x)]$ sind ebenfalls Bestandteile weiterer Aufgaben. Auch sollte dessen Relevanz im Katalysemechanismus aufgeklärt werden.

Die andere zentrale Perspektive ist die Anwendung der Übergangsmetallkomplexe in neuen Katalysereaktionen. Eine Möglichkeit ist der Einsatz dieser Komplexe in der Copolymerisation.^[273,274] Copolymere aus Ethylen/Norbornen (COCs) (Abbildung 13.1),^[275] oder CO/Styrol stellen interessante Testsysteme dar, da sie einfach zu charakterisieren und technisch von großem Interesse sind. Aber auch katalytische Copolymerisationen von polaren Vinylmonomeren wie Vinylchlorid, Vinylacetat, Acrylat und Acrylnitril sind eine interessante Forschungsperspektive (Abbildung 13.1).

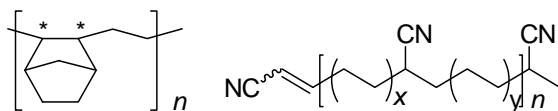


Abbildung 13.1: Beispiel möglicher Produkte der Copolymerisationen.

Ebenso können die dargestellten Allyl-Palladiumkomplexe $[\text{L}^1\text{Pd}_2(\text{C}_4\text{H}_7)_2]\text{Cl}$ und $[\text{L}^3\text{Pd}_2(\text{C}_4\text{H}_7)_2]\text{Cl}$ in katalytischen Reaktionen wie z. B. Heck-Reaktionen eingesetzt werden. Die mononuklearen Rhodium- und Iridiumkomplexe bieten sich für die Synthese von heterobimetallischen Komplexen an (Abbildung 13.2). Die Einführung eines zweiten Metalls ist vor allem für eine katalytische Anwendung interessant. Durch kooperative Wechselwirkungen zwischen den beiden Metallen kann es zu interessanten Reaktivitätsmustern und außergewöhnlichen Produktzusammenstellungen kommen. Hier könnten beispielsweise Allylierungen und Hydroformylierungen durchgeführt werden (Abbildung 13.2), die bereits erfolgreich durch Rhodium- und Iridiumkomplexe katalysiert werden.

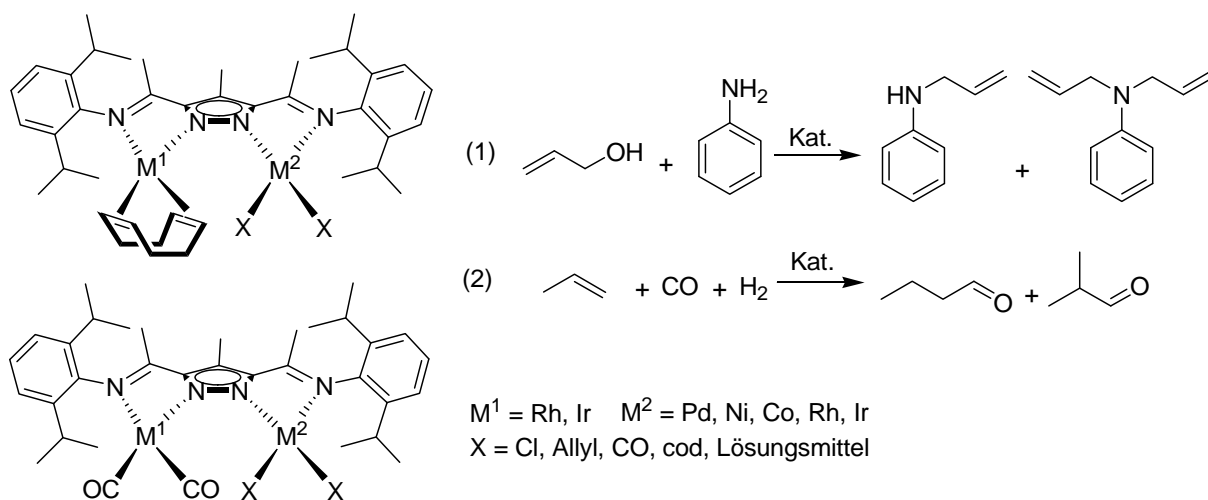


Abbildung 13.2: Denkbare heterobimetallische Komplexe und Testreaktionen. Allylierung von Anilin (1) und Hydroformulierung von 1-Buten (2).

Auch könnte die Fixierung der Komplexe auf eine Oberfläche neue Möglichkeiten der pyrazolatverbrückten α -Diimin-Komplexe in der Katalyse aufzeigen. So könnten die Vorteile der Heterogenenkatalyse als auch die Vorteile der Homogenenkatalyse ausgenutzt werden. In der Literatur wurden z. B. Metallodendrimere, die Übergangsmetalle in der Peripherie

aufweisen, erfolgreich in der Oligomerisation und Polymerisation eingesetzt.^[276,277] Zur Fixierung der Komplexe auf einen Träger, Harz oder an Dendrimere müsste eine Kupplungsgruppe X eingeführt werden (Abbildung 13.3). Dies dürfte durch die vielfältigen Synthesestrategien der Pyrazolbausteine an verschiedenen Stellen möglich sein.

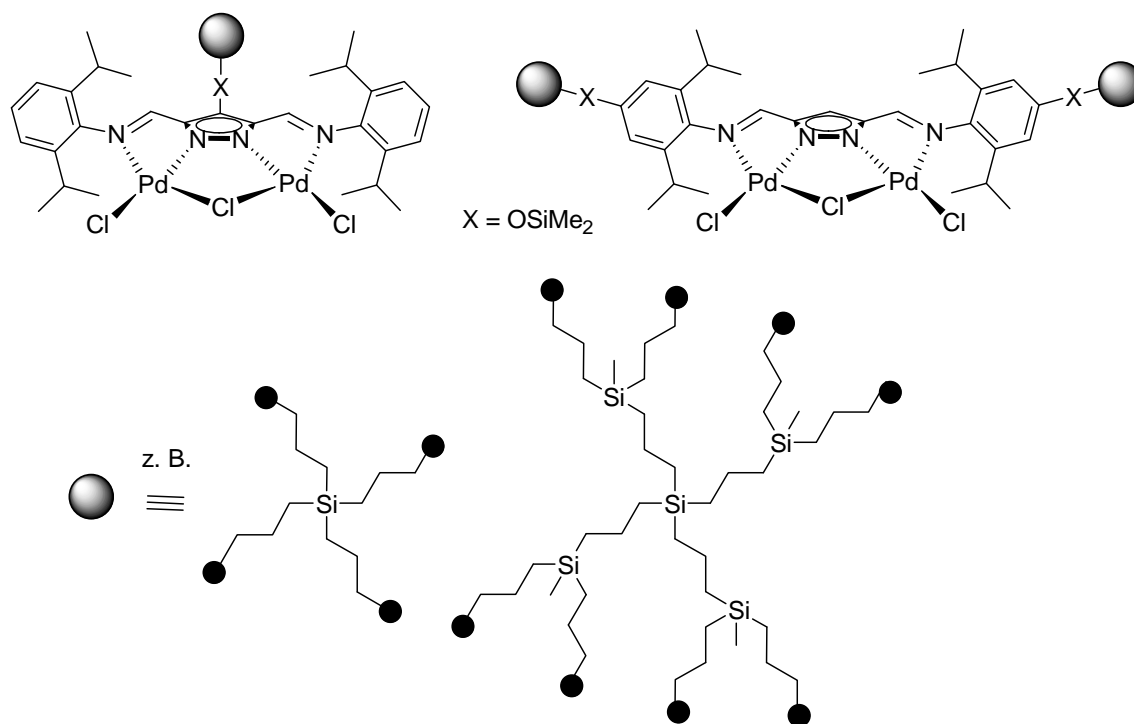


Abbildung 13.3: Mögliche Metallodendrimere für die Katalyse.

B EXPERIMENTELLER TEIL

1 Allgemeines

Apparaturen

Es wurden konventionelle Glasapparaturen oder Schlenkkolben verwendet. Diese wurden, wenn nötig, unter Ölpumpenvakuum mit Hilfe eines Heißluftföns ausgeheizt und mehrfach mit Stickstoff gespült. Die Reinigung des Stickstoffs erfolgte durch Trocknung über Sicapent (MERCK) und Desoxygenierung durch Kupferkatalysator R3-11 (BASF). Alternativ oder ergänzend zur Schlenk-Technik wurde teilweise in einer Glovebox des Typs LabMaster (MBRAUN) unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet.

Lösungsmittel

Sofern nötig, wurden Reaktionen in frisch absolutierten und destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Trocknung erfolgte nach Standardmethoden.^[278]

Folgende Trocknungsmittel fanden Verwendung:

Diethylether	Vortrocknung über Kaliumhydroxid, dann über Natrium/Kalium
THF	Kalium
Toluol	Natrium

Chromatographie

Dünnschichtchromatographie (DC)

Es wurden Fertigfolien Alugram oder Polygram SIL G/UV254 (MACHEREY-NAGEL) verwendet. Die Detektion erfolgte unter UV-Licht (254 nm/ 366 nm).

Säulenchromatographie

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (70-230 mesh ASTM) (MERCK) verwendet.

Reagenzien

Die nicht aufgeführten Chemikalien waren durch die Chemikalienausgabe des Anorganisch-Chemischen Institutes erhältlich.

Folgende Chemikalien wurden von den angegebenen Firmen bezogen:

Bis(η^3 -allyl)di- μ -chlorodipalladium(II)	ABCR
Celite [®] 545	ROTH
Deuterierte Lösungsmittel	DEUTERO, MERCK
Dibenzoylmethan	ABCR
Dichlormethan (über Molsieb)	FLUKA
2,6-Di- <i>iso</i> -propylanilin	FLUKA
Mangandioxid	FLUKA
Methylaluminoxan (10 Gew.%, in Toluol)	ALDRICH
Methylithium	ALDRICH
NiBr ₂ ·dme	ALDRICH
Nickelnitrat Hexahydrat	ALDRICH
Norbornen	FLUKA
Palladiumchlorid	ABCR
Phenylacetylen	MERCK
Tetramethylzinn	ALDRICH
Trichlorbenzol	FLUKA
Vinylnorbornen	ALDRICH

Folgende Reagenzien wurden nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert:

3,5-Bis(chlormethyl)-1-(tetrahydropyran-2-yl)pyrazol **XXXIX**^[143,144]

Bis(η^3 -(β -meth)allyl)di- μ -chlorodipalladium(II)^[279]

Diazoacetylaceton **XXXIV**^[280]

2-Diazo-1,3-diphenylpropan-1,3-dion **XXXIV**^[280]

Diazoessigsäuremethylester **XXXII**^[281]

Di- μ -chlor-bis(η^4 -1,5-cyclooctadien)dirhodium(I)^[282]

Di- μ -chlor-bis(η^4 -1,5-cyclooctadien)diiridium(I)^[282]

1*H*-Pyrazol-3,5-dicarbaldehyd **XXXX**^[143,144,145]

Toluolsulfonylazid^[283]

Tritylamin^[284]

Versipol-Katalysatoren **VI**, **XXIV**^[27,28,29]

Norbornen wurde für die Polymerisationsversuche unter Inertgasbedingungen destilliert als auch aufbewahrt und als Toluol-Lösung (6.72-8.39 molL⁻¹) verwendet.

Warnung

3,5-Bis(chlormethyl)-1*H*-pyrazol Hydrochlorid **XXXVIII** sollte mit extremer Vorsicht gehandhabt werden. Bei Berührung mit der Haut und beim Einatmen kann diese Verbindung zu schweren allergischen Reaktionen führen!

2 Analytik

Schmelz- und Zersetzungspunkte

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in offenen Glaskapillaren an einem Schmelzpunkt-Messgerät OptiMelt MPA 100 (STANFORD RESEARCH SYSTEMS, INC.) bestimmt und sind unkorrigiert.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

NMR-Spektren wurden mit den Geräten Avance 200 (BRUKER) (¹H: 200.13 MHz), Avance 300 (BRUKER) (¹H: 300.13 MHz, ¹³C: 75.47 MHz) sowie Avance 500 (BRUKER) (¹H: 500.13 MHz, ¹³C: 125.77 MHz, ¹¹⁹Sn: 111.93 MHz) aufgenommen. Die Messungen wurden, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur (25 °C) aufgenommen. Die Werte der chemischen Verschiebung δ für ¹H- und ¹³C-Resonanzen beziehen sich auf das Lösungsmittel CDCl₃ (δ = 7.27 ppm für ¹H-NMR bzw. δ = 77.0 ppm für ¹³C-NMR), CD₂Cl₂ (δ = 5.32 ppm für ¹H-NMR bzw. δ = 53.8 ppm für ¹³C-NMR), DMSO-d₆ (δ = 2.50 ppm für ¹H-NMR bzw. δ = 40.2 ppm für ¹³C-NMR) und CD₃CN (δ = 1.94 ppm für ¹H-NMR bzw. δ = 1.39 ppm und 118.7 ppm für ¹³C-NMR) als interner Standard relativ zu externem Tetramethylsilan (TMS, δ = 0 ppm). Die ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-entkoppelt

aufgenommen. Die Referenzierung von ^{119}Sn erfolgte indirekt mit $\Xi(\text{SnMe}_4) = 0.037290632$. Diffusionskoeffizienten wurden bei 25 °C mit 2D-DOSY-Experimenten bestimmt. Die Feldgradienten wurden als bipolares Paar von sinusförmigen Gradientenpulsen mit einer Dauer von (δ) 2 ms ausgeführt und von 1 bis 50 G/cm gesteigert. Außerdem wurden $^1\text{H}\{^2\text{H}\}$ -Experimente (2.5 kHz entkoppelt) und ^2H -Experimente durchgeführt. Falls nötig wurden verschiedene 2D-Spektren (u.a. COSY, NOESY (500 ms), CH-COSY / HSQC und HMBC (optimiert für $J_{\text{CH}} = 7$ Hz)). Verwendete Abkürzungen für Signalmultiplizitäten: s = Singulett, d = Duplett, t = Triplett, sept = Septett, m = Multipllett, br = breites Signal.

Massenspektrometrie (MS)

Die Elektronenstoßionisations-(EI)-Massenspektren wurden auf dem Gerät MAT 8200 (FINNIGAN) aufgenommen (70 eV). Die Elektronensprayionisations-(ESI)-Massenspektren wurden auf den Geräten API 2000 (APPLIED BIOSYSTEMS) und MAT LCQ (FINNIGAN), welches auch für hochaufgelöste Massenspektren verwendet wurde. Für Fast-Atom-Bombardement-(FAB)-Massenspektren wurde ein MAT 95 (FINNIGAN) verwendet, wobei die zu messende Substanz in einer Matrix aus 3-Nitrobenzylalkohol (3-NBA) eingelagert und durch Beschuss mit Cäsium-Kationen ionisiert wurde. Für Gaschromatographie mit Massenspektren-Kopplung (GC-MS) wurde ein TRACMS GC (TERMO FINNIGAN) verwendet.

Infrarotspektroskopie (IR)

Die Infrarotspektren wurden an einem Excalibur Series FTS 3000-Spektrometer (DIGILAB) aufgenommen. Die Feststoffe wurden als Kaliumbromid-Presslinge gemessen. Die Intensitäten der Banden sind wie folgt abgekürzt: w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark.

UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren von Feststoffen wurden an einem Cary 5000 Spektrometer (VARIAN) und die UV/Vis-Spektren von Lösungen an einem Specord S100 (ANALYTIK JENA) aufgenommen. Die Spektren wurden in Lösung in einer Quarzküvette mit einer Schichtdicke von 1 cm und die Festkörper-Spektren als Kaliumbromid-Verreibung gemessen.

Elementaranalyse (EA)

Die Elementaranalysen erfolgten an einem CHN-O-Rapid-Gerät (HERAEUS) und einem CHNOS Elementaranalysator Vario EL III-Gerät (ELEMENTAR) und wurden vom Analytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen durchgeführt.

Thermogravimetrische Untersuchungen (TG-DSC)

Die thermogravimetrischen Untersuchungen mit gleichzeitiger dynamischer Differenzkalorimetrie erfolgten an einem STA 409PC-Gerät (NETZSCH) und wurden vom Analytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen durchgeführt.

Magnetische Untersuchungen

Für die Untersuchung von magnetischen Eigenschaften wurden ein MPMS-5S-SQUID-Magnetometer (QUANTUM-DESIGN) verwendet. Die Probe wurde in Gelatinekapseln präpariert und in einem nicht magnetischen Probenhalter für die Messung fixiert. Für die diamagnetischen Korrekturen wurde nach Korrektur des Probenhalters (incl. Gelatinekapsel) die aus den Inkrementen ermittelten Werte verwendet.^[285,286] Die Anpassung der Messkurven erfolgte mit dem Programm *julX*.^[287]

Cyclovoltammetrie (CV)

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden an einem Potentiostat/Galvanostat Model 263 A (PERKIN-ELMER) durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde DMF mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (0.1 M) als Leitsalz verwendet. Als Arbeitselektrode diente eine Glassy Carbon Elektrode, als Gegenelektrode eine Platinelektrode und als Referenzelektrode eine Silberelektrode. Die Spektren wurden gegen einen internen Ferrocen-Standard bei Raumtemperatur gemessen und die Potentiale relativ zur SCE (Saturated Calomel Electrode) umgerechnet.^[288]

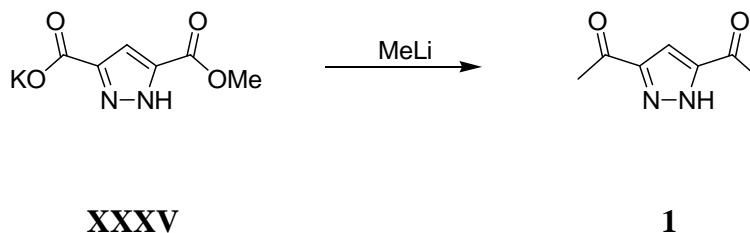
ESR-Spektroskopie

Die ESR-Messungen wurden an einem selbstgebauten hochfeld ESR-Spektrometer des Institutes für Festkörperphysik (IFW) in Dresden von Alexei Alfonsov und Dr. Vladislav Kataev gemessen. Die pulverförmigen Proben wurden als Presslinge präpariert und während der Messung mit flüssigem Helium gekühlt.

3 Durchführung der Experimente

3.1 Synthese der Pyrazolgrundbausteine

3.1.1 Synthese von 3,5-Diacetyl-1H-pyrazole (1)

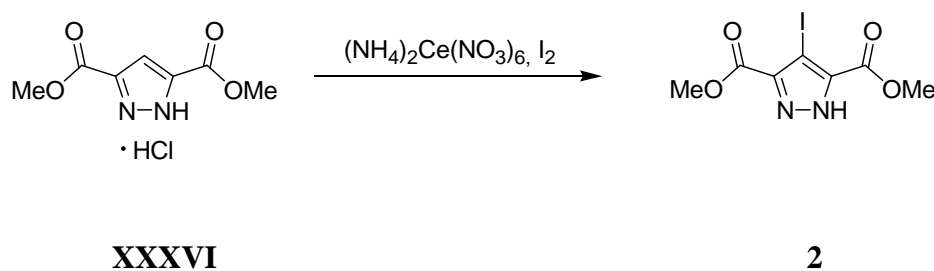


Zu einer $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalten Suspension des Pyrazol-3,5-dicarbonsäuremonokaliumsalzes **XXXV** (1.00 g, 5.15 mmol, 1.0 Äq) in THF (200 mL), wird Methyllithium (16 mmol, 1.6 M, Lsg. in Diethylether) getropft. Es wird 1 Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und weitere zwei Tage gerührt. Überschüssiges Methyllithium wird mit Wasser hydrolysiert. Die resultierende Suspension wird mit Dichlormethan (2 x 100 mL) extrahiert, mit einer wässrigen Na_2CO_3 -Lsg. (2 x 50 mL) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute:	0.40 g, (2.63 mmol, 60 %)
Summenformel:	$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$
Molmasse:	152.15 g/mol
Schmelzpunkt:	$146\text{ }^{\circ}\text{C}$
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	δ (ppm) = 2.59 (s, 6 H, CH_3), 7.29 (s, 1 H, CH^{Pz4}), 11.42 (br, 1 H, NH).
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	δ (ppm) = 26.8 (CH_3), 108.9 (C^{Pz4}), 147.5 (br, $\text{C}^{\text{Pz3/5}}$), 191.3 ($\text{O}=\text{C}$).
MS (EI) m/z (%):	152 (51) $[\text{M}]^+$, 137 (100) $[\text{M}-\text{Me}]^+$.

HR-MS (ESI ⁻ , CH ₃ CN) <i>m/z</i>	für C ₇ H ₇ N ₂ O ₂ [M-H] ⁻ :
(%)	berechnet: 151.05130 gefunden: 151.05129
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3433 (w), 3296 (m), 3206 (w), 3126 (w), 3001 (w), 2919 (w), 1668 (w), 1602 (s), 1561 (w), 1497(m), 1567 (m), 1430 (w), 1375 (s), 1306 (w), 1261 (m), 1236 (w), 1220 (m), 1205 (w), 1140 (w), 1097 (m), 1016 (s), 999 (w), 962 (m), 946 (w), 867 (m), 796 (s), 705 (w), 661 (m), 622 (w), 531 (m), 507 (w), 483 (w).

3.1.2 Synthese von 4-Iodo-1*H*-pyrazole-3,5-dicarbonsäuredimethylester (**2**)

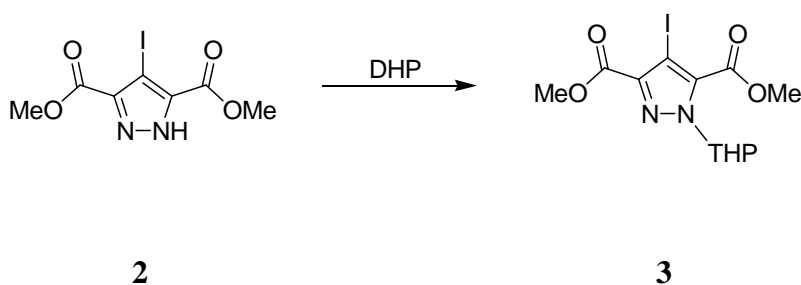


Eine Lösung von 1*H*-Pyrazole-3,5-dicarbonsäuredimethylester Hydrochlorid **XXXVI** (3.70 g, 16.8 mmol, 1.0 Äq), Iod (5.50 g, 21.7 mmol, 1.3 Äq) und (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (10.0 g, 18.2 mmol, 1.1 Äq) in Acetonitril (500 mL) wird drei Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Zugabe von Ethylacetat, wird der Iodüberschuss durch wässrige 5% Na₂S₂O₃-Lösung zerstört. Die Reaktionsmischung wird mit einer wässrigen Natriumhydroxid-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt aus Chloroform umkristallisiert und als hell gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute:	5.00 g, (16.1 mmol, 95 %)
Summenformel:	C ₇ H ₇ N ₂ O ₄ I
Molmasse:	310.05 g/mol
Schmelzpunkt:	157 °C (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	δ (ppm) = 3.97 (s, 6 H, CH_3), 8.48 (br, 1 H, NH).
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	δ (ppm) = 52.6 (CH_3), 65.3 ($\text{C}^{\text{Pz}4}$), 141.1 ($\text{C}^{\text{Pz}3/5}$), 159.8 (C=O).
MS (EI) m/z (%):	310 (100) $[\text{M}]^+$, 279 (67) $[\text{M-OMe}]^+$.
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3876 (m), 3618 (m), 3232 (m), 2939 (m), 2846 (w), 2344 (s), 2279 (s), 1587 (m), 1329 (m), 1040 (m), 961 (w), 753 (w), 633 (w).
Elementaranalyse (%):	für $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_4\text{I}$: berechnet: C 27.12, H 2.28, N 9.04; gefunden: C 27.38, H 2.46, N 8.88.

3.1.3 Synthese von 4-Iodo-1(tetrahydropyran-2-yl)-pyrazole-3,5-dimethylcarbonäuredimethylester (**3**)

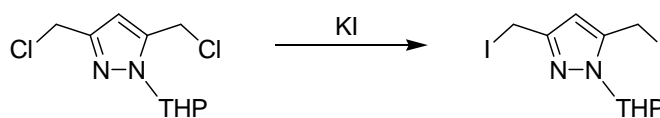


Eine Mischung von **2** (1.00 g, 3.22 mmol, 1.0 Äq) und 3,4-Dihydro-2H-pyran (0.26 g, 3.22 mmol, 1.0 Äq) in Dichlormethan (50 mL) wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit einer wässrigen NaHSO_3 -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute:	1.20 g, (3.04 mmol, 95 %)
Summenformel:	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_5\text{I}$
Molmasse:	394.16 g/mol
Schmelzpunkt:	114 °C (Zersetzung)
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	δ (ppm) = 1.63-1.65 (m, 3 H, $\text{CH}_2^{\text{THP}4/5}$), 2.12 (m, 2 H, $\text{CH}_2^{\text{THP}3/4}$), 2.41 (m, 1 H, $\text{CH}^{\text{THP}3}$), 3.62 (m, 1 H, $\text{CH}_2^{\text{THP}6}$),

	3.89 (s, 3 H, CH ₃), 3.93 (s, 3 H, CH ₃), 4.09 (m, 1 H, CH ₂ ^{THP6}), 6.09-6.11 (dd, ³ J _{HH} = 9.2 Hz, ³ J _{HH} = 2.7 Hz, 1 H, CH ^{THP2}).
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ (ppm) = 22.0 (CH ₂ ^{THP4}), 24.7 (CH ₂ ^{THP5}), 28.7 (CH ₂ ^{THP3}), 52.5 (CH ₃), 65.3 (C ^{Pz4}), 67.7 (CH ₂ ^{THP6}), 86.8 (CH ^{THP2}), 137.0 (C ^{Pz5}), 143.3 (C ^{Pz3}), 159.4 (C=O), 161.5 (C=O).
MS (EI) <i>m/z</i> (%):	394 (18) [M] ⁺ , 310 (100) [M-THP] ⁺ , 279 (70) [M-2Me] ⁺ , 247 (43) [M-Me,-CH ₃ -C=O-O] ⁺ .
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3200 (s), 2955 (s), 2743 (m), 2008 (w), 1950 (w), 1878 (w), 1735 (vs), 1637 (w), 1528 (s), 1459 (s), 1420 (m), 1375 (m), 1280 (w), 1244 (m), 1173 (w), 1059 (m), 1017 (m), 940 (m), 868 (w), 847 (w), 816 (s), 776 (s), 654 (m), 633 (s), 569 (s), 506 (m).
Elementaranalyse (%):	für C ₁₂ H ₁₅ N ₂ O ₅ I: berechnet: C 36.57, H 3.84, N 7.11; gefunden: C 36.39, H 3.83, N 7.01.

3.1.4 Synthese von 3,5-Bis(iodmethyl)-1(tetrahydropyran-2-yl)-pyrazol (4)



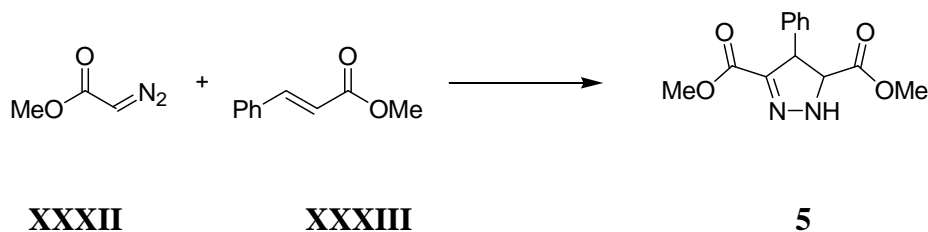
XXXIX

4

Eine Mischung aus 3,5-Bis(chlormethyl)-1(tetrahydropyran-2-yl)pyrazol **XXXIX** (22.0 g, 92.9 mmol, 1.0 Äq) und Kaliumiodid (93.1 g, 557 mmol, 6.0 Äq) in Aceton (500 mL) wird 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Es wird abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und die Lösung mit einer wässrigen Na₂S₂O₃-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und das Produkt als beiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 35.1 g, (81.2 mmol, 88 %)

Summenformel:	$C_{10}H_{14}N_2O_2$
Molmasse:	432.04 g/mol
Schmelzpunkt:	84 °C (Zersetzung)
1H -NMR ($CDCl_3$):	δ (ppm) = 1.55-1.78 (m, 3 H, $CH_2^{THP4/5}$), 1.95-2.17 (m, 2 H, $CH_2^{THP3/4}$), 2.34-2.41 (m, 1 H, CH^{THP3}), 3.61-3.74 (m, 1 H, CH_2^{THP6}), 3.90-4.01 (m, 1 H, CH_2^{THP6}), 4.33-4.35 (d, $^4J_{HH} = 4.0$ Hz, 2 H, CH_2), 4.39-4.41 (d, $^4J_{HH} = 1.9$ Hz, 2 H, CH_2), 5.33-5.39 (dd, $^3J_{HH} = 9.3$ Hz, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz, 1 H, CH^{THP2}), 6.35 (s, 1 H, CH^{Pz4}).
^{13}C -NMR ($CDCl_3$):	δ (ppm) = -10.0 (CH_2), -4.4 (CH_2), 22.3 (CH_2^{THP4}), 24.9 (CH_2^{THP5}), 29.2 (CH_2^{THP3}), 67.6 (CH_2^{THP6}), 85.0 (CH^{THP2}), 107.2 (C^{Pz4}), 140.8 (C^{Pz5}), 149.3 (C^{Pz3}).
MS (EI) m/z (%):	305 (100) $[M-I]^+$, 213 (31) $[M-THP]^+$, 178 (33) $[M-2I]^+$, 85 (82) $[DHP+H]^+$.
MS (ESI $^+$, CH_3CN) m/z (%):	455 (100) $[M+Na]^+$.
HR-MS (ESI $^+$, CH_3CN) m/z (%):	für $C_{10}H_{14}N_2O_2Na$: berechnet: 454.90877 gefunden: 454.90874
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3455 (s), 2965 (m), 2935 (w), 2851 (w), 1632 (m), 1541 (m), 1451 (m), 1418 (m), 1362 (w), 1342 (w), 1318 (w), 1287 (w), 1261 (s), 1210 (w), 1190 (w), 1155 (s), 1143 (m), 1084 (vs), 1061 (m), 1044 (s), 1005 (w), 916 (m), 885 (w), 845 (w), 804 (s), 728 (w), 704 (w), 681 (m), 623 (w), 522 (w), 503 (m).
Elementaranalyse (%):	für $C_{10}H_{14}N_2O_2$: berechnet: C 28.44, H 3.27, N 6.48; gefunden: C 28.44, H 3.35, N 6.58.

3.1.5 Synthese von 4-Phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-3,5-dicarbon-säuredimethylester (**5**)

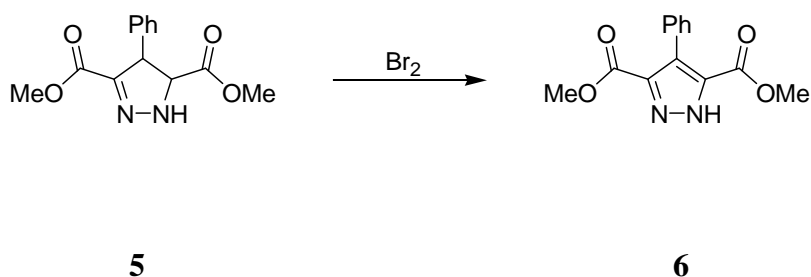
Eine Mischung aus Methyldiazoacetat **XXXII** (6.00 g, 0.06 mol, 1.0 Äq) und Zimtsäuremethylester **XXXIII** (9.70 g, 0.06 mol, 1.0 Äq) wird 18 Stunden auf 60 °C bis 90 °C erhitzt (Heizrate 5 °C/30 Minuten). Das Rohprodukt wird aus Diethylether bei -20 °C umkristallisiert und als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute:	10.9 g, (41.6 mmol, 70 %)
Summenformel:	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₄
Molmasse:	262.26 g/mol
Schmelzpunkt:	106 °C
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ (ppm) = 3.73 (s, 3 H, CH ₃), 3.81 (s, 3 H, CH ₃), 4.31 (d, ³ J _{HH} = 3.8 Hz, 1 H, CH), 4.65 (d, ³ J _{HH} = 3.8 Hz, 1 H, CH), 7.19-7.32 (m, 5 H, CH ^{Ar}).
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ (ppm) = 52.2 (OCH ₃), 53.0 (OCH ₃), 53.4 (CH), 69.9 (CH), 127.1 (CH ^{Ar}), 127.9 (CH ^{Ar}), 129.1 (CH ^{Ar}), 138.8 (C ^{Ar}), 145.2 (N=C), 161.8 (C=C-C=O), 171.4 (HC-C=O).
MS (EI) <i>m/z</i> (%):	262 (18) [M] ⁺ , 231 (7) [M-OCH ₃] ⁺ , 203 (100) [M-CH ₃ OC=O] ⁺ , 171 (83) [M-CH ₃ OC=O, -CH ₃ O] ⁺ , 159 (30) [M-CH ₃ OC=O, -CH ₃ OC] ⁺ , 144 (11) [M-2CH ₃ OC=O] ⁺ .
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3446 (w), 3308 (s), 3066 (w), 3028 (m), 3004 (m), 2954 (s), 2846 (m), 2089 (m), 2020 (w), 1955 (s), 1732 (s), 1694 (s), 1601 (s), 1532 (m), 1494 (w), 1445 (m), 1416 (m), 1349 (m), 1258 (m), 1204 (w), 1153 (w), 1114 (m), 1047 (w), 1013 (w), 973 (m), 908 (m), 893 (m), 870 (m), 827 (m), 793

(m), 773 (m), 750 (m), 700 (s), 621 (s), 611 (s), 525 (m), 492 (m), 474 (m).

Elementaranalyse (%): für $C_{13}H_{15}N_2O_4$:
 berechnet: C 59.54, H 5.38, N 10.68;
 gefunden: C 59.26, H 5.47, N 10.49.

3.1.6 Synthese von 4-Phenyl-1*H*-pyrazole-3,5-dicarbonsäuredimethylester (**6**)



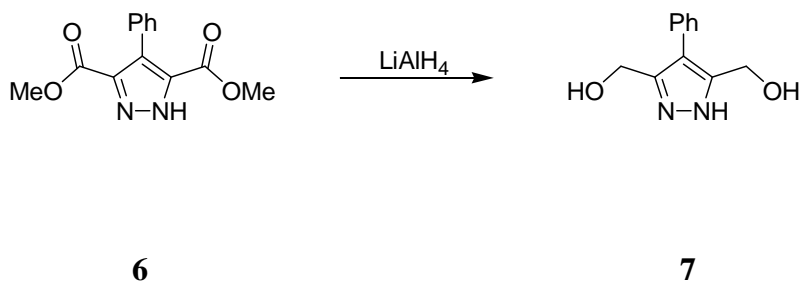
Verbindung **5** (22.0 g, 83.9 mmol, 1.0 Äq) wird in Chloroform (250 mL) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird Brom (14.7 g, 91.8 mmol, 1.1 Äq) hinzugegeben und für zwei Tage gerührt. Die Lösung wird mit wässriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gewaschen, mit Chloroform (2 x 200 mL) extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Produkt wird nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Methanol als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 20.3 g, (78.0 mmol, 93 %)
 Summenformel: $C_{13}H_{12}N_2O_4$
 Molmasse: 260.25 g/mol
 Schmelzpunkt: 130 °C (Zersetzung)
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 3.82 (s, 6 H, CH_3), 7.32-7.43 (m, 5 H, CH^{Ar}).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 52.2 (OCH_3), 127.5 ($\text{CH}^{\text{Ar}4}$), 128.0 ($\text{CH}^{\text{Ar}2/6}$), 130.2 ($\text{CH}^{\text{Ar}3/5}$), 130.3 (C^{Ar}), 138.0 (br, $\text{C}^{\text{Pz}3/5}$), 160.9 ($\text{C}=\text{O}$), $\text{C}^{\text{Pz}4}$ nicht beobachtet.
 MS (EI) m/z (%): 260 (100) $[\text{M}]^+$, 229 (27) $[\text{M-OMe}]^+$.
 IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3447 (w), 3264 (s), 3065 (m), 3008 (m), 2957 (s),

1964 (w), 1894 (w), 1746 (s), 1729 (s), 1582 (w), 1561 (m),
 1508 (m), 1459 (s), 1441 (m), 1416 (w), 1381 (m), 1280 (m),
 1226 (s), 1195 (s), 1172 (m), 1144 (m), 1077 (m), 1019 (s),
 1009 (s), 942 (s), 821 (m), 801 (m), 781 (w), 766 (m), 749
 (w), 699 (m), 684 (w), 646 (w), 611 (w), 509 (m), 501 (w),
 476 (m).

Elementaranalyse (%): für $C_{13}H_{12}N_2O_4$:
 berechnet: C 60.00, H 4.65, N 10.76;
 gefunden: C 59.85, H 4.67, N 10.75.

3.1.7 Synthese von 3,5-Bis(hydroxymethyl)-4-phenyl-1H-pyrazol (7)

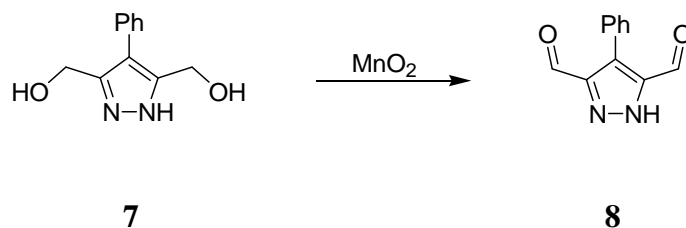


Zu einer $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalten Suspension von LiAlH_4 (2.60 g, 68.4 mmol, 5.3 Äq) in Diethylether (250 mL) wird eine Lösung von **6** (3.40 g, 13.1 mmol, 1.0 Äq) in THF (50 mL) getropft. Es wird eine Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und überschüssiges LiAlH_4 mit Wasser hydrolysiert. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand in Methanol (250 mL) aufgenommen. Es wird für zehn Minuten Kohlenstoffdioxidgas durch die Suspension geleitet, sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt und abfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird aus Methanol umkristallisiert und das Produkt als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.40 g, (11.7 mmol, 70 %)
 Summenformel: $C_{11}H_{12}N_2O_2$
 Molmasse: 204.23 g/mol
 Schmelzpunkt: $197\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ (ppm) = 4.42 (s, 4 H, CH_2), 4.81-5.38 (br, 2 H, OH), 7.38-7.55 (m, 5 H, CH^{Ar}), 12.74 (s, 1 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6):	δ (ppm) = 53.6 (br, CH_2), 55.6 (br, CH_2), 117.6 ($\text{C}^{\text{Pz}4}$), 125.9 (CH^{Ar}), 128.3 (CH^{Ar}), 128.9 (CH^{Ar}), 133.4 (C^{Ar}), 140.0 (br, $\text{C}^{\text{Pz}3/5}$), 149.0 (br, $\text{C}^{\text{Pz}5/3}$).
MS (EI) m/z (%):	204 (100) $[\text{M}]^+$, 169 (18) $[\text{M}-\text{CH}_2\text{OH}]^+$
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3435 (s), 2954 (w), 2924 (s), 2854 (m), 2360 (w), 2341 (w), 1636 (s), 1520 (m), 1454 (m), 1383 (w), 1235 (w), 1212 (w), 1175 (w), 1081 (w), 1056 (m), 1006 (m), 922 (w), 811 (w), 783 (w), 758 (w), 704 (m), 679 (w), 557 (w), 494 (w).
Elementaranalyse (%):	für $(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2$, HBr: berechnet: C 54.00, H 5.15, N 11.45; gefunden: C 54.17, H 5.72, N 11.48.

3.1.8 Synthese von 4-Phenyl-1H-pyrazole-3,5-dicarbaldehyd (**8**)

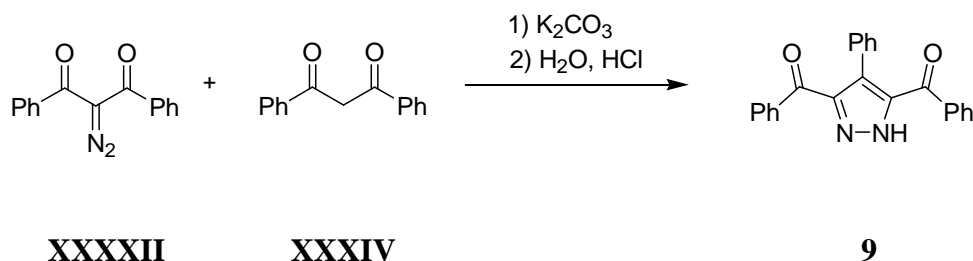


Eine Suspension von **7** (2.50 g, 12.2 mmol, 1.0 Äq) und Mangandioxid (10.6 g, 122 mmol, 10 Äq) in 1,2-Dimethoxyethan (500 mL) wird vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wird über Celite heiß filtriert und mit heißem Methanol gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird aus Petrolether umkristallisiert und das Produkt als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute:	1.92 g, (9.59 mmol, 57 %)
Summenformel:	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$
Molmasse:	200.19 g/mol
Schmelzpunkt:	60 °C (Zersetzung)
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6):	δ (ppm) = 7.38-7.61 (m, 5 H, CH^{Ar}), 9.82 (s, 2 H, $\text{O}=\text{CH}$), 14.99 (br, 1 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6):	δ (ppm) = 124.2 (C^{Pz4}), 128.0 (CH^{Ar}), 128.2 (CH^{Ar}), 130.4 (CH^{Ar}), 136.2 (C^{Ar}), 143.3 ($\text{C}^{\text{Pz3/5}}$), 183.8 ($\text{C}=\text{O}$).
MS (EI) m/z (%):	200 (100) $[\text{M}]^+$.
MS (ESI^+ , CH_3CN) m/z (%):	223 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 207 (11) $[\text{M}+\text{Li}]^+$, 201 (8) $[\text{M}+\text{H}]^+$.
MS (ESI^- , CH_3CN) m/z (%):	199 (100) $[\text{M}-\text{H}]^-$.
HR-MS (ESI^+ , CH_3CN) m/z (%):	für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2$: berechnet: 201.06584 gefunden: 201.06585
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3384 (s), 3245 (s), 3059 (w), 2954 (m), 2925 (m), 2856 (w), 1699 (vs), 1609 (w), 1493 (m), 1436 (m), 1398 (w), 1311 (s), 1289 (s), 1204 (w), 1158 (m), 1067 (s), 1043 (w), 1016 (s), 932 (s), 868 (w), 843 (w), 819 (w), 792 (m), 771 (m), 733 (w), 698 (s), 537 (w), 467 (w).

3.1.9 Synthese von 3,5-Dibenzoyl-4-phenyl-1H-pyrazole (9)



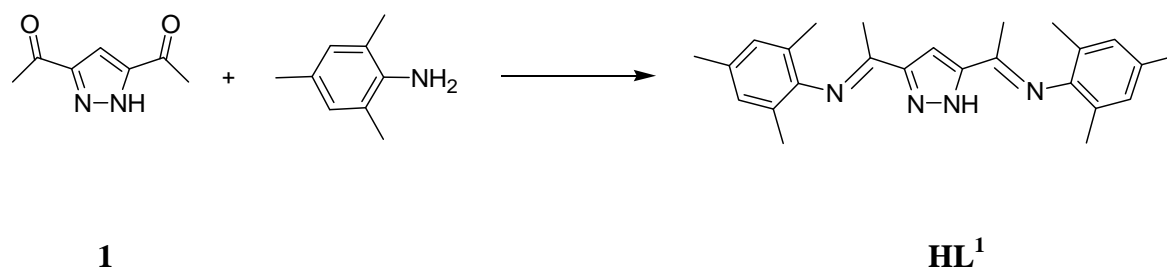
Zu einer Lösung von Diphenylpropanedion **XXXIV** (3.2 g, 14 mmol, 1.0 Äq) in Methanol (200 mL) wird Diazodiphenylpropanedion **XXXXII** (2.4 g, 19 mmol, 1.3 Äq) und K_2CO_3 (4.1 g, 29 mmol, 2.0 Äq) gegeben. Es wird zwei Tage gerührt, Wasser (50 mL) und konz. Salzsäure zugegeben bis die Lösung sich gelb färbt, mit Diethylether extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das erhaltene orangefarbene Öl wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat, 7:1, DC, 3:1) gereinigt. Das Produkt wird als gelber Feststoff nach Kristallisation aus Aceton/Hexan erhalten.

Ausbeute:	1.31 g, (3.72 mmol, 26 %)
Summenformel:	$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$
Molmasse:	352.39 g/mol

Schmelzpunkt:	154 °C
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	δ (ppm) = 7.01 – 7.81 (m, 15 H, CH^{Ar}), 9.98 (br, 1 H, NH).
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	δ (ppm) = 127.3 (C^{Pz4}), 127.4 (CH^{Ar}), 127.6 (CH^{Ar}), 127.9 (CH^{Ar}), 130.0 (CH^{Ar}), 130.3 (C^{Ar}), 130.5 (CH^{Ar}), 132.9 (CH^{Ar}), 136.4 (C^{Ar}), 143.6 ($\text{C}^{\text{Pz3/5}}$), 188.0 ($\text{C}=\text{O}$).
MS (EI) m/z (%):	352 (100) $[\text{M}]^+$.
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3264 (m), 3201 (m), 3056 (w), 1958 (w), 1811 (m), 1729 (w), 1669 (w), 1648 (s), 1598 (m), 1578 (m), 1500 (m), 1449 (s), 1418 (s), 1375 (m), 1310 (m), 1284 (m), 1226 (s), 1177 (m), 1075 (w), 1048 (m), 1024 (w), 1015 (w), 1001 (w), 911 (s), 799 (m), 769 (m), 740 (s), 691 (s), 568 (m), 534 (w), 524 (m).
Elementaranalyse (%):	für $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$: berechnet: C 78.39, H 4.58, N 7.95; gefunden: C 78.06, H 4.56, N 8.03.

3.2 Synthese der Liganden

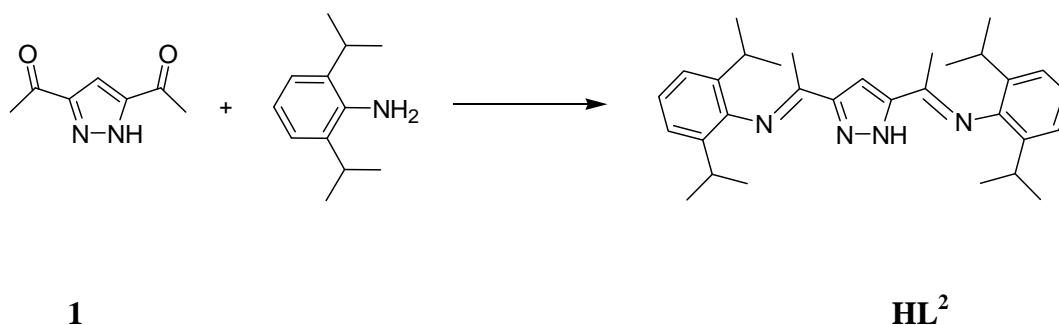
3.2.1 Synthese von HL^1



2,4,6-Trimethylanilin (1.10 g, 8.15 mmol, 6.0 Äq) und eine katalytische Menge Trifluoressigsäure (14 Mol %) werden zu einer Lösung aus **1** (0.21 g, 1.38 mmol, 1.0 Äq) in Toluol (200 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 72 Stunden über einen Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und des restlichen 2,4,6-Trimethylanilins wird das Produkt aus Ethanol umkristallisiert und als hellbrauner Feststoff isoliert.

Ausbeute:	0.18 g, (0.47 mmol, 33 %)
Summenformel:	C ₂₅ H ₃₀ N ₄
Molmasse:	386.53 g/mol
Schmelzpunkt:	210 °C
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ (ppm) = 1.98 (s, 12 H, CH ₃ ^{Ar}), 2.09 (s, 6 H, CH ₃ ^{Ar}), 2.26 (s, 6 H, N=CCH ₃), 6.83 (s, 4 H, CH ^{Ar}), 7.35 (s, 1 H, CH ^{Pz4}), NH nicht beobachtet.
MS (EI) <i>m/z</i> (%):	386 (8) [M] ⁺ , 371 (100) [M-Me] ⁺ .
MS (ESI ⁺ , CH ₃ CN) <i>m/z</i> (%):	795 (34) [2M+Na] ⁺ , 409 (60) [M+Na] ⁺ , 387 (100) [M+H] ⁺ .
HR-MS (ESI ⁺ , CH ₃ CN) <i>m/z</i> (%):	für C ₂₅ H ₃₁ N ₄ : berechnet: 387.25432 gefunden: 387.25439
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3275 (s), 2953 (m), 2914 (m), 2855 (w), 1682 (m), 1636 (vs), 1472 (s), 1439 (w), 1401 (w), 1364 (m), 1295 (m), 1262 (w), 1235 (m), 1207 (s), 1178 (m), 1148 (m), 1003 (m), 964 (m), 862 (m), 828 (s), 695 (m), 572 (w), 518 (w), 456 (w).

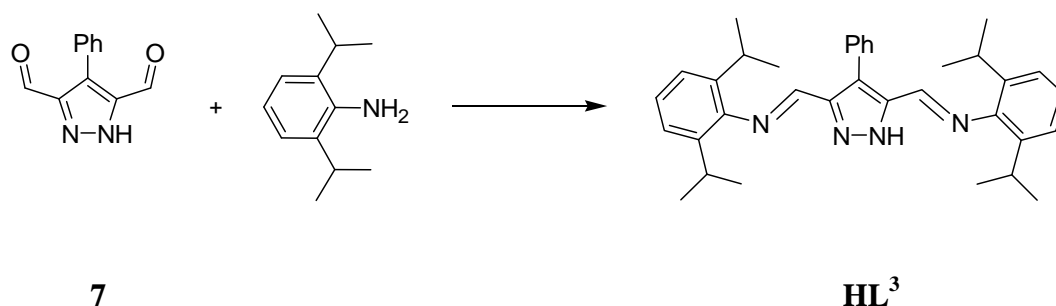
3.2.2 Synthese von HL²



2,6-Di-*iso*-propylanilin (1.4 g, 7.90 mmol, 6.0 Äq) und eine katalytische Menge Trifluoressigsäure (14 Mol %) werden zu einer Lösung aus **1** (0.20 g, 1.31 mmol, 1.0 Äq) in Toluol (200 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 72 Stunden über einen Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und des restlichen 2,6-Di-*iso*-propylanilins wird das Produkt aus Ethanol umkristallisiert und als hellbrauner Feststoff isoliert.

18BDurchführung der Experimente

Ausbeute:	1.21 g, (2.57 mmol, 33 %)
Summenformel:	$C_{31}H_{42}N_4$
Molmasse:	470.34 g/mol
Schmelzpunkt:	242 °C
1H -NMR ($CDCl_3$):	δ (ppm) = 1.13 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 24 H, CH_3^{iPr}), 2.15 (s, 6 H, CH_3), 2.71-2.84 (sept, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, 4 H, CH^{iPr}), 7.07-7.18 (m, 6 H, CH^{Ar}), 7.33 (s, 1 H, CH^{Pz4}), 11.15 (br, 1 H, NH).
^{13}C -NMR ($CDCl_3$):	δ (ppm) = 17.8 ($N=CCH_3$), 23.0 (CH_3^{iPr}), 23.3 (CH_3^{iPr}), 28.3 (CH^{iPr}), 105.1 (C^{Pz4}), 123.1 (CH^{Ar}), 124.0 (CH^{Ar}), 136.4 (C^{Ar}), 145.2 ($C^{Pz3/5}$), 159.4 ($N=CCH_3$).
MS (EI) m/z (%):	469 (2) $[M]^+$, 427 (100) $[M-iPr]^+$.
MS (ESI $^+$, CH_3CN) m/z (%):	471 (100) $[M+H]^+$, 365 (36), 178 (93).
HR-MS (ESI $^+$, CH_3CN) m/z (%):	für $C_{31}H_{42}N_4$: berechnet: 471.34822 gefunden: 471.34806
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3440 (vs), 3243 (m), 2963 (s), 2927 (w), 2868 (m), 1682 (m), 1645 (s), 1634 (s), 1590 (w), 1461 (w), 1436 (m), 1410 (m), 1384 (m), 1365 (m), 1327 (w), 1301 (w), 1262 (s), 1228 (m), 1197 (m), 1183 (w), 1139 (w), 1099 (s), 1058 (w), 1022 (m), 958 (m), 936 (w), 837 (w), 802 (vs), 771 (m), 725 (w), 701 (m), 662 (w).
Elementaranalyse (%):	für $C_{31}H_{41}N_4$, 0,5 H_2O : berechnet: C 77.78, H 8.84, N 11.70; gefunden: C 77.32, H 8.99, N 11.38.

3.2.3 Synthese von **HL³**

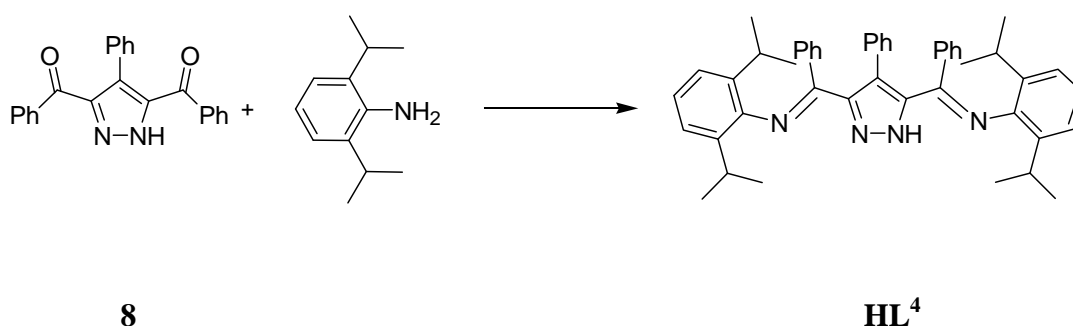
2,6-Di-*iso*-propylanilin (10.0 g, 56.5 mmol, 6.0 Äq) wird zu einer Lösung aus **7** (1.90 g, 9.49 mmol, 1.0 Äq) in Toluol (500 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 72 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und des restlichen 2,6-Di-*iso*-propylanilins wird der Rückstand mit Petrolether gewaschen. Das Produkt wird aus Ethanol oder Aceton umkristallisiert und als weißen Feststoff isoliert.

Ausbeute:	4.48 g, (8.60 mmol, 91 %)
Summenformel:	C ₃₅ H ₄₂ N ₄
Molmasse:	518.73 g/mol
Schmelzpunkt:	120 °C
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ (ppm) = 1.15-1.28 (d, ³ J _{HH} = 4.5 Hz, 24 H, CH ₃ ^{iPr}), 2.98 (br, 4 H, CH ^{iPr}), 7.10-7.44 (m, 11 H, CH ^{Ar}), 8.15 (s, 2 H, HN=C).
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ (ppm) = 23.6 (CH ₃ ^{iPr}), 28.0 (CH ^{iPr}), 118.9 (C ^{Ar}), 123.1 (CH ^{Ar}), 123.2 (CH ^{Ar}), 124.8 (CH ^{Ar}), 128.2 (CH ^{Ar}), 128.4 (CH ^{Ar}), 128.5 (CH ^{Ar}), 130.3 (CH ^{Ar}), 130.5 (CH ^{Ar}), 137.7, (C ^{Ar}), 148.5 (C ^{Ar}), 152.5 (C=N).
MS (EI) <i>m/z</i> (%):	518 (9) [M] ⁺ , 475 (100) [M- ⁱ Pr] ⁺ .
MS (ESI ⁺ , CH ₃ CN) <i>m/z</i> (%):	1059 (25) [2M+Na] ⁺ , 559 (100) [M+K] ⁺ , 541 (65) [M+Na] ⁺ , 519 (72) [M+H] ⁺ .
HR-MS (ESI ⁺ , CH ₃ CN) <i>m/z</i> (%):	für C ₃₅ H ₄₃ N ₄ : berechnet: 519.34822 gefunden: 519.34815
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3450 (w), 3395 (w), 3213 (w), 3061 (w), 3026 (w), 2961 (vs), 2928 (s), 2868 (s), 1637 (vs), 1462 (s), 1440

(s), 1382 (m), 1363 (m), 1326 (w), 1260 (m), 1204 (m), 1180 (m), 1142 (w), 1102 (w), 1043 (w), 1012 (w), 935 (w), 886 (w), 801 (m), 764 (m), 701 (m).

Elementaranalyse (%): für $C_{35}H_{42}N_4$, $0.5 H_2O$:
 berechnet: C 79.66, H 8.21, N 10.62;
 gefunden: C 79.65, H 8.12, N 10.61.

3.2.4 Synthese von **HL⁴**



22,6-Di-*iso*-propylanilin (3.00 g, 16.9 mmol, 6.0 Äq) und eine katalytische Menge *p*-Toluolsulfonsäure (14 Mol %) werden zu einer Lösung aus **8** (1.00 g, 2.84 mmol, 1.0 Äq) in Toluol (150 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 72 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und des restlichen 2,6-Di-*iso*-propylanilins wird das Produkt durch langsames Abdampfen von Aceton/Hexan oder Ethanol als gelber Feststoff isoliert.

Ausbeute: 1.78 g, (2.66 mmol, 94 %)

Summenformel: $C_{47}H_{50}N_4$

Molmasse: 670.93 g/mol

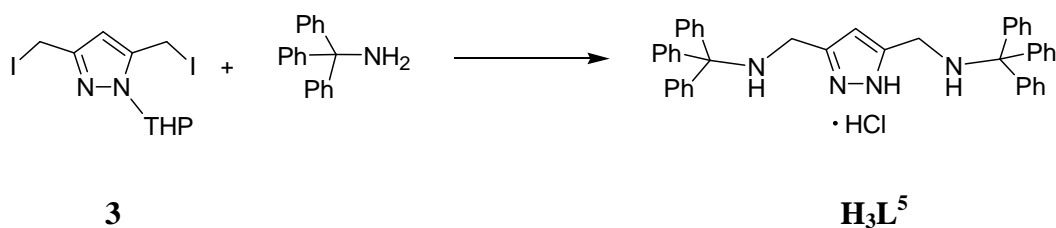
Schmelzpunkt: 138 °C

1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 0.93 (d, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 12 H, CH_3^{iPr}), 1.22 (d, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 12 H, CH_3^{iPr}), 3.33 (sept, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 4 H, CH^{iPr}), 6.32-7.66 (m, 21 H, CH^{Ar}).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 21.9 (CH_3^{iPr}), 24.0 (CH_3^{iPr}), 28.3 (CH^{iPr}), 122.7 (CH^{Ar}), 122.8 (CH^{Ar}), 126.2 (CH^{Ar}), 126.8 (CH^{Ar}), 127.1 (CH^{Ar}), 127.3 (CH^{Ar}), 127.6 (CH^{Ar}), 128.8 (CH^{Ar}), 128.9

	(CH ^{Ar}), 129,1 (CH ^{Ar}), 130.6 (CH ^{Ar}), 131.7 (C ^{Ar}), 134.2 (C ^{Ar}), 135.5 (C ^{Ar}), 135.9, (C ^{Ar}), 144.5 (C ^{Ar}), 145.8 (C ^{Ar}), 160.1 (C=N).
MS (EI) <i>m/z</i> (%):	670 (2) [M] ⁺ , 627 (100) [M- ⁱ Pr] ⁺ .
MS (ESI ⁺ , CH ₃ CN) <i>m/z</i> (%):	1364 (5) [2M+Na] ⁺ , 693 (21) [M+Na] ⁺ , 671 (100) [M+H] ⁺ .
MS (ESI ⁻ , CH ₃ CN) <i>m/z</i> (%):	669 (100) [M-H] ⁻ .
HR-MS (ESI ⁺ , CH ₃ CN) <i>m/z</i> (%):	für C ₄₇ H ₅₁ N ₄ : berechnet: 671.41082 gefunden: 671.41067
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3435 (m), 3424 (m), 3059 (w), 3025 (w), 2963 (vs), 2934 (m), 2868 (s), 1705 (m), 1626 (s), 1599 (m), 1588 (s), 1575 (m), 1497 (w), 1459 (m), 1447 (w), 1433 (s), 1383 (m), 1364 (s), 1322 (m), 1281 (w), 1255 (w), 1238 (w), 1220 (m), 1179 (w), 1151 (w), 1103 (w), 1074 (w), 1055 (w), 1043 (w), 1017 (w), 938 (vs), 930 (vs), 910 (m), 800 (w), 780 (m), 766 (s), 747 (m), 725 (w), 696 (vs), 629 (w), 533 (w).
Elementaranalyse (%):	für C ₄₇ H ₅₀ N ₄ , 0,5 H ₂ O, C ₂ H ₆ O: berechnet: C 81.06, H 7.91, N 7.72; gefunden: C 80.67, H 7.93, N 7.78.

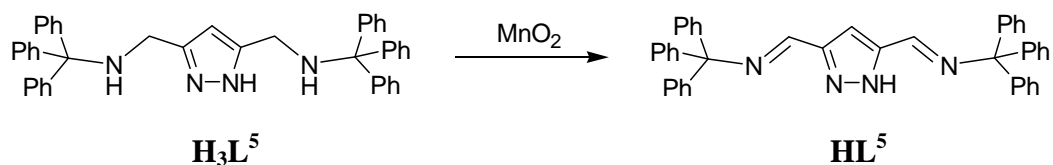
3.2.5 Synthese von H₃L⁵



Eine Mischung von **3** (2.60 g, 6.02 mmol, 1.0 Äq), Tritylamin (3.12 g, 12.1 mmol, 2.0 Äq) und Na₂CO₃ (6.40 g, 60.4 mmol, 10 Äq) in Acetonitril (200 mL) wird 72 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird filtriert, eine wässrige Na₂S₂O₃-Lösung (100 mL) hinzugegeben und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in möglichst wenig Aceton/Ethanol (1:1) gelöst und mit ethanolischer HCl versetzt. Die vollständige Fällung wird

durch Zugabe von Diethylether (1.0 L) erreicht. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute:	3.38 g, (5.53 mmol, 80 %)
Summenformel:	$C_{43}H_{39}N_4Cl$
Molmasse:	646.29 g/mol
Schmelzpunkt:	106 °C
1H -NMR ($CDCl_3$):	δ (ppm) = 3.41 (s, 4 H, CH_2), 6.24 (s, 1 H, CH^{Pz4}), 7.18-7.56 (m, 30 H, CH^{Ar}), NH nicht beobachtet.
^{13}C -NMR ($CDCl_3$):	δ (ppm) = 40.8 (CH_2), 70.9 (CN), 102.2 (CH^{Pz4}), 126.4 (CH^{Ar}), 127.9 (CH^{Ar}), 128.5 (CH^{Ar}), 145.6 (C^{Ar1}), $C^{Pz3/5}$ nicht beobachtet.
MS (EI) m/z (%):	609 (100) $[M-H, -HCl]^-$, 367 (51) $[M-C_{19}H_{15}, -HCl]^+$.
MS (ESI $^+$, CH_3CN) m/z (%):	611 (16) $[M+H, -HCl]^+$, 327 (25), 305 (100), 243 (54) $[C_{19}H_{15}]^+$.
HR-MS (ESI $^+$, CH_3CN) m/z (%):	für $C_{43}H_{39}N_4$: berechnet: 611.3169 gefunden: 611.3186
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3401 (m), 3206 (m), 3082 (w), 3055 (m), 3019 (w), 2963 (m), 2848 (m), 1956 (w), 1893 (w), 1816 (w), 1740 (w), 1595 (m), 1578 (w), 1489 (s), 1448 (s), 1336 (w), 1318 (w), 1662 (m), 1207 (w), 1180 (w), 1154 (w), 1097 (s), 1080 (s), 1028 (s), 1002 (w), 941 (w), 899 (m), 802 (m), 766 (m), 745 (m), 704 (vs), 638 (w), 624 (w), 608 (w), 535 (w), 476 (w).
Elementaranalyse (%):	für $C_{43}H_{38}N_4, H_2O$: berechnet: C 77.63, H 6.21, N 8.42; gefunden: C 77.73, H 6.26, N 8.36.

3.2.6 Synthese von **HL**⁵

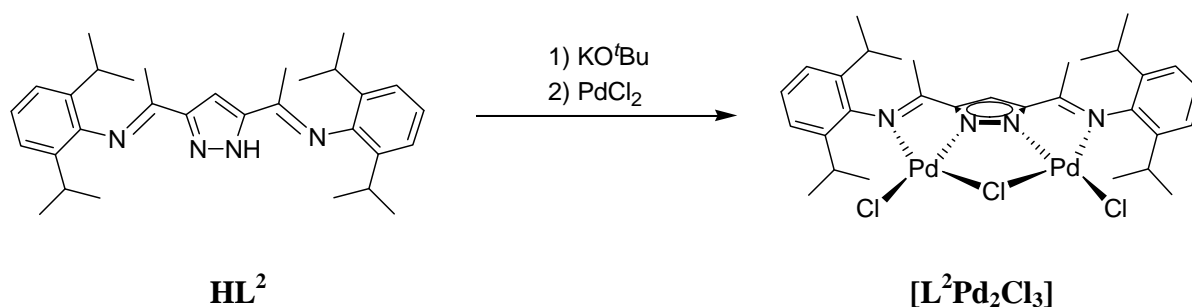
Eine Suspension von **H₃L⁵** (4.38 g, 7.12 mmol, 1.0 Äq) und Mangandioxid (6.20 g, 71 mmol, 10 Äq) in 1,2-Dimethoxyethan (500 mL) wird zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wird über Celite heiß filtriert und mit heißem Methanol gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird aus Hexan umkristallisiert und das Produkt als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute:	2.32 g, (3.82 mmol, 53 %)
Summenformel:	C ₄₃ H ₃₄ N ₄
Molmasse:	606.76 g/mol
Schmelzpunkt:	186 °C (Zersetzung)
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ (ppm) = 7.21 (s, 1 H, CH ^{Pz4}), 7.24-7.29 (m, 30 H, CH ^{Ar}), 7.91 (s, 2 H, NCH), NH nicht beobachtet.
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ (ppm) = 78.6 (CN), 106.8 (CH ^{Pz4}), 127.0 (CH ^{Ar}), 127.8 (CH ^{Ar}), 129.7 (CH ^{Ar}), 145.1 (C ^{Ar}), 151.6 (C ^{Pz3/5}), N=C nicht beobachtet.
MS (ESI ⁺ , CH ₃ CN) <i>m/z</i> (%):	607 (3) [M+H] ⁺ , 243 (100) [C ₁₉ H ₁₅] ⁺ .
HR-MS (ESI ⁺ , CH ₃ CN) <i>m/z</i> (%):	für C ₄₃ H ₃₅ N ₄ : berechnet: 607.2856 gefunden: 607.2868
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3342 (m), 3130 (w), 3084 (w), 3054 (m), 3030 (w), 2964 (m), 2905 (w), 1962 (m), 1888 (w), 1821 (w), 1708 (m), 1649 (s), 1595 (m), 1550 (w), 1489 (s), 1445 (s), 1370 (w), 1333 (w), 1316 (w), 1296 (w), 1261 (vs), 1212 (w), 1180 (m), 1140 (m), 1094 (vs), 1030 (vs), 949 (m), 896 (m), 865 (w), 802 (vs), 766 (m), 755 (m), 699 (vs), 637 (s), 618 (w), 581 (w), 480 (w).

Elementaranalyse (%): für $C_{43}H_{34}N_4$, H_2O :
 berechnet: C 82.66, H 5.81, N 8.97;
 gefunden: C 82.23, H 5.82, N 8.57.

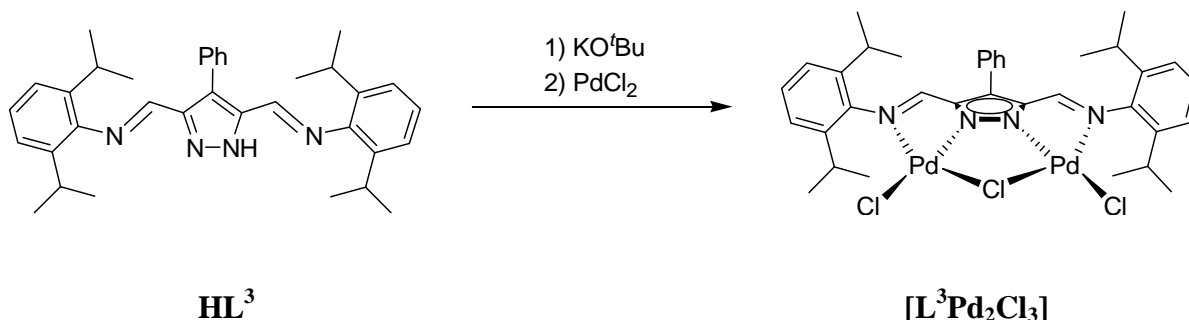
3.3 Synthese der Palladiumkomplexe

3.3.1 Synthese von $[L^2Pd_2Cl_3]$



Zu einer Lösung von HL^2 (100 mg, 0.21 mmol, 1.0 Äq) in THF (50 mL) wird KO^tBu (23.9 mg, 0.21 mmol, 1.0 Äq) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird $PdCl_2$ (75.5 mg, 0.42 mmol, 2.0 Äq) gegeben und 15 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt als roter Feststoff isoliert.

Ausbeute: 80 mg, (1.02 mmol, 50 %)
 Summenformel: $C_{31}H_{41}N_4Cl_3Pd_2$
 Molmasse: 788.88 g/mol
 MS (ESI⁺, CH_3CN) m/z (%): 1187 (67) $[L_2Pd_2Cl]^+$, 1045 (100) $[L_2Pd+H]^+$.
 MS (ESI⁻, CH_3CN) m/z (%): 964 (86), 787 (100) $[M-H]^-$, 630 (65).
 HR-MS (ESI⁻, CH_3CN/CH_2Cl_2) m/z (%): für $C_{31}H_{40}N_4Cl_3Pd_2$:
 berechnet: 787.0394
 gefunden: 787.0383
 MS (FAB) m/z (%): 1187 (67) $[L_2Pd_2Cl]^+$, 1045 (100) $[L_2Pd+H]^+$.

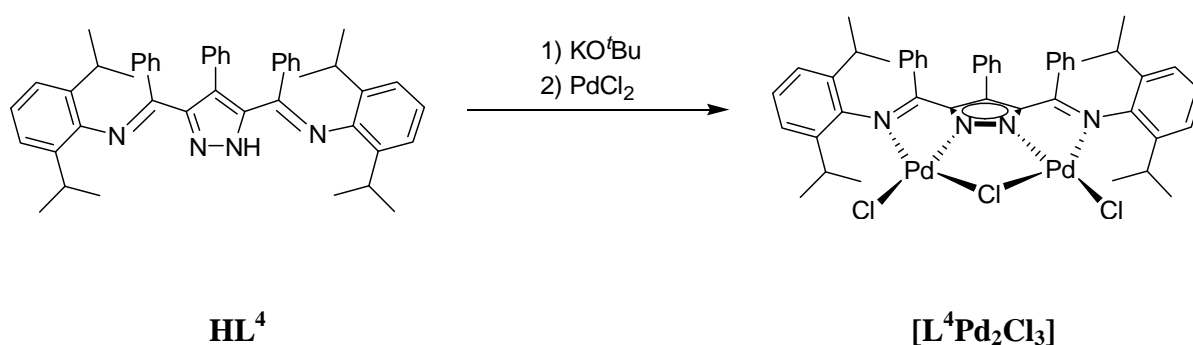
3.3.2 Synthese von $[L^3Pd_2Cl_3]$ 

Zu einer Lösung von **HL³** (390 mg, 0.75 mmol, 1.0 Äq) in THF (50 mL) wird KO^tBu (84.3 mg, 0.75 mmol, 1.0 Äq) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird PdCl₂ (267 mg, 1.50 mmol, 2.0 Äq) gegeben und 72 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Feststoff in Chloroform oder Aceton aufgenommen und durch langsame Diffusion von Hexan kristallisiert. Das Produkt wird als roter kristalliner Feststoff isoliert.

Ausbeute:	230 mg, (0.27 mmol, 81 %)
Summenformel:	C ₃₅ H ₄₁ N ₄ Cl ₃ Pd ₂
Molmasse:	836.93 g/mol
Schmelzpunkt:	232 °C (Zersetzung)
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ (ppm) = 1.19 (d, ³ J _{HH} = 6.8 Hz, 12 H, CH ₃ ^{iPr}), 1.35 (d, ³ J _{HH} = 6.8 Hz, 12 H, CH ₃ ^{iPr}), 3.38 (sept, ³ J _{HH} = 6.8 Hz, 4 H, CH ^{iPr}), 7.17-7.46 (m, 11 H, CH ^{Ar}), 7.77 (s, 2 H, N=CH).
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ (ppm) = 22.9 (CH ₃ ^{iPr}), 24.5 (CH ₃ ^{iPr}), 29.0 (CH ^{iPr}), 123.7 (C ^{Pz4}), 127.7 (CH ^{Ar}), 128.2 (CH ^{Ar}), 129.4 (CH ^{Ar}), 130.3 (CH ^{Ar}), 130.7 (CH ^{Ar}), 141.2 (C ^{Ar1}), 143.0 (C ^{Ar2/6}), 143.4 (C ^{Pz3/5}), 163.5 (C=N).
MS (ESI ⁺ , CH ₃ CN) <i>m/z</i> (%):	1231 (100) [L ₂ PdCl ₂ +H ₂ O,+3H] ⁺ , 1195 (50) [L ₂ PdCl+H ₂ O,+2H] ⁺ .
MS (ESI ⁻ , CH ₃ CN) <i>m/z</i> (%):	872 (33) [M+Cl] ⁻ , 695 (100) [M-Cl-Pd] ⁻ .
HR-MS (ESI ⁻ , CH ₃ CN) <i>m/z</i> (%):	für C ₃₅ H ₄₁ N ₄ Cl ₄ Pd ₂ :
	berechnet: 872.0162
	gefunden: 872.0144

IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3465 (m), 3060 (m), 2960 (s), 2927 (w), 2868 (w), 1596 (vs), 1591 (s), 1546 (m), 1490 (w), 1462 (s), 1433 (s), 1360 (m), 1332 (s), 1284 (w), 1257 (m), 1179 (m), 1100 (m), 1055 (m), 1035 (m), 999 (m), 915 (m), 804 (s), 778 (s), 744 (s), 695 (s), 656 (w), 606 (w), 550 (w), 524 (w).
UV/Vis (nm)(CH ₃ CN):	λ_{\max} (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]) = 224 (25582), 241 (24328), 304 (15644).
UV/Vis (nm)(KBr):	λ = 220, 288, 318.
Elementaranalyse (%):	für C ₃₅ H ₄₁ N ₄ Pd ₂ Cl ₃ , 3.5 CH ₂ Cl ₂ , H ₂ O: berechnet: C 40.32, H 4.40, N 4.89; gefunden: C 39.08, H 4.43, N 4.90.

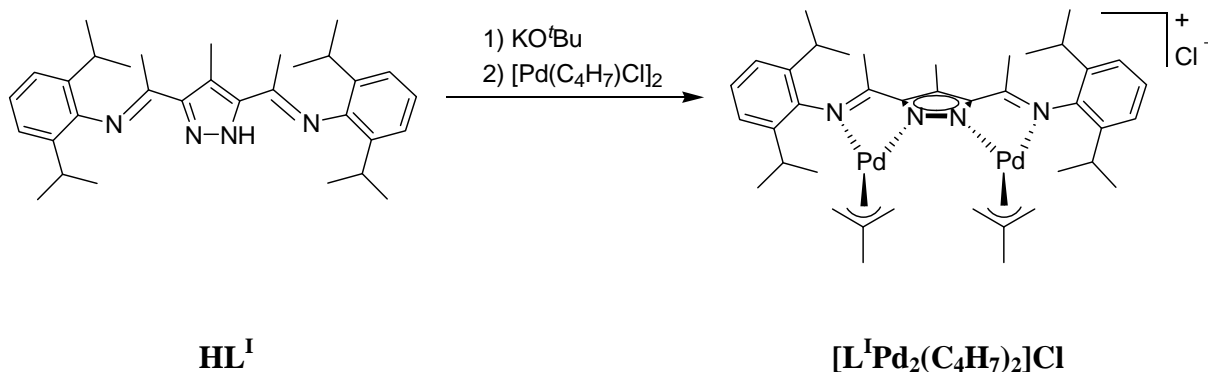
3.3.3 Synthese von [L⁴Pd₂Cl₃]



Zu einer Lösung von **HL⁴** (120 mg, 0.18 mmol, 1.0 Äq) in THF (50 mL) wird KO^tBu (20.1 mg, 0.18 mmol, 1.0 Äq) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird PdCl₂ (63.4 mg, 0.36 mmol, 2.0 Äq) gegeben und 72 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Feststoff in Chloroform aufgenommen und durch langsame Diffusion von Hexan kristallisiert. Das Produkt wird als roter kristalliner Feststoff isoliert.

Ausbeute:	170 mg, (0.17 mmol, 95 %)
Summenformel:	C ₄₇ H ₄₉ N ₄ Cl ₃ Pd ₂
Molmasse:	989.12 g/mol
Schmelzpunkt:	76 °C (Zersetzung)
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ (ppm) = 0.94 (d, ³ J _{HH} = 6.8 Hz, 12 H, CH ₃ ^{iPr}), 1.23 (d, ³ J _{HH} = 6.8 Hz, 12 H, CH ₃ ^{iPr}), 3.31 (sept, ³ J _{HH} = 6.7 Hz, 4 H,

	CH^{iPr} , 6.29-7.21 (m, 21 H, CH^{Ar}).
^{13}C -NMR ($CDCl_3$):	δ (ppm) = 23.1 (CH_3^{iPr}), 24.2 (CH_3^{iPr}), 29.1 (CH^{iPr}), 123.5 (CH^{Ar}), 127.5 (CH^{Ar}), 127.6 (CH^{Ar}), 127.8 (CH^{Ar}), 128.4 (CH^{Ar}), 128.5 (C^{Ar}), 128.8 (CH^{Ar}), 129.5 (CH^{Ar}), 130.5 (C^{Ar}), 131.1 (CH^{Ar}), 140.5 (C^{Ar1}), 140.8 ($C^{Ar2/6}$), 144.9 ($C^{pz3/5}$), 173.9 ($C=N$).
MS (ESI ⁺ , CH_3CN) m/z (%):	1012 (43) $[M+Na]^+$, 953 (76) $[M-Cl]^+$, 775 (100) $[LPd]^+$.
HR-MS (ESI ⁺ , CH_3CN) m/z (%):	für $C_{47}H_{49}N_4Cl_2Pd_2$: berechnet: 953.1410 gefunden: 953.1401
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3435 (m), 2962 (m), 2962 (w), 2866 (w), 1637 (s), 1601 (w), 1574 (m), 1545 (w), 1524 (w), 1492 (w), 1467 (m), 1438 (w), 1383 (w), 1361 (w), 1318 (w), 1289 (w), 1260 (s), 1235 (w), 1201 (w), 1180 (w), 1099 (s), 1021 (s), 974 (m), 936 (m), 865 (w), 802 (s), 766 (w), 745 (m), 734 (m), 697 (m), 666 (w), 640 (w), 546 (m), 469 (m).
UV/Vis (nm)(CH_3CN):	λ_{max} (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 203 (22853), 219 (25034), 307 (10992).
UV/Vis (nm)(KBr):	λ = 231, 320, 442.
Elementaranalyse (%):	für $C_{47}H_{49}N_4Cl_3Pd_2$, 2.5 $CHCl_3$: berechnet: C 46.17, H 4.03, N 4.35; gefunden: C 46.41, H 4.09, N 4.38.

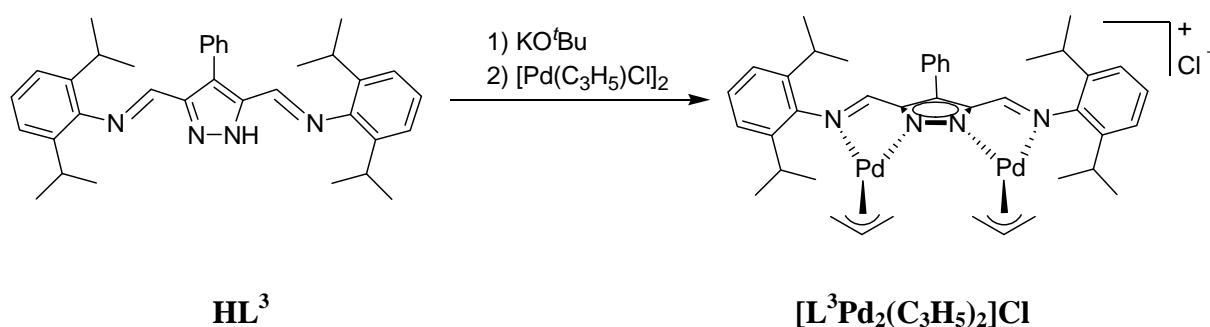
3.3.4 Synthese von $[L^I Pd_2(C_4H_7)_2]Cl$ 

Zu einer Lösung von **HL^I** (306 mg, 0.63 mmol, 1.0 Äq) in THF (50 mL) wird KO^tBu (70.8 mg, 0.63 mmol, 1.0 Äq) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird [Pd(C₄H₇)Cl]₂ (273 mg, 0.70 mmol, 1.1 Äq) gegeben und 15 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Feststoff mit Petrolether gewaschen und filtriert. Das Produkt wird als gelber Feststoff isoliert.

Ausbeute:	235 mg, (28.0 mmol, 44 %)
Summenformel:	C ₄₀ H ₅₇ N ₄ ClPd ₂
Molmasse:	840.23 g/mol
Schmelzpunkt:	123 °C (Zersetzung)
¹ H-NMR (CD ₃ CN):	δ (ppm) = 1.15 (d, ³ J _{HH} = 6.8 Hz, 12 H, CH ₃ ^{iPr}), 1.28 (d, ³ J _{HH} = 6.8 Hz, 12 H, CH ₃ ^{iPr}), 2.04 (s, 6 H, CH ₃ ^{Allyl}), 2.27 (s, 6 H, N=CCH ₃), 2.56 (s, 3 H, CH ₃ ^{Pz4}), 3.00-3.08 (br, 12 H, CH ^{iPr} , CH ₂ ^{Allyl}), 7.28-7.31 (m, 6 H, CH ^{Ar}).
¹³ C-NMR (CD ₃ CN):	δ (ppm) = 11.2 (CH ₃ ^{Pz4}), 20.3 (N=CCH ₃), 23.2 (CH ₃ ^{Allyl}), 23.7 (CH ₃ ^{iPr}), 24.0 (CH ₃ ^{iPr}), 27.6 (CH ^{iPr}), 29.2 (CH ^{iPr}), 124.0 (C ^{Pz4}), 124.9 (CH ^{Ar}), 128.0 (CH ^{Ar}), 135.5 (C ^{Allyl}), 139.9 (C ^{Ar1}), 145.3 (C ^{Ar2/6}), 153.7 (C ^{Pz3/5}), 172.8 (N=C), (CH ^{Allyl}) nicht beobachtet.
MS (ESI ⁺ , CH ₃ CN) <i>m/z</i> (%):	807 (100) [M-Cl] ⁺ , 645 (94) [LPdC ₄ H ₇ +H] ⁺ .
HR-MS (ESI ⁺ , CH ₃ CN) <i>m/z</i> (%):	für C ₄₀ H ₅₇ N ₄ Pd ₂ : berechnet: 807.2668 gefunden: 807.2659

MS (FAB) m/z (%):	807 (100) $[M-Cl]^+$.
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3419 (s), 3061 (w), 2962 (s), 2925 (m), 2867 (w), 1622 (m), 1580 (s), 1462 (m), 1435 (s), 1383 (m), 1363 (m), 1325 (m), 1310 (m), 1260 (m), 1229 (m), 1191 (w), 1097 (s), 1058 (m), 1024 (s), 960 (w), 935 (w), 861 (w), 836 (w), 802 (s), 776 (m), 727 (w), 579 (w), 455 (w).
UV/Vis (nm)(CH_3CN):	λ_{max} (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 202 (47036), 246 (27702), 279 (26787).
UV/Vis (nm)(KBr):	λ = 222, 268, 323.

3.3.5 Synthese von $[\text{L}^3\text{Pd}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_2]\text{Cl}$

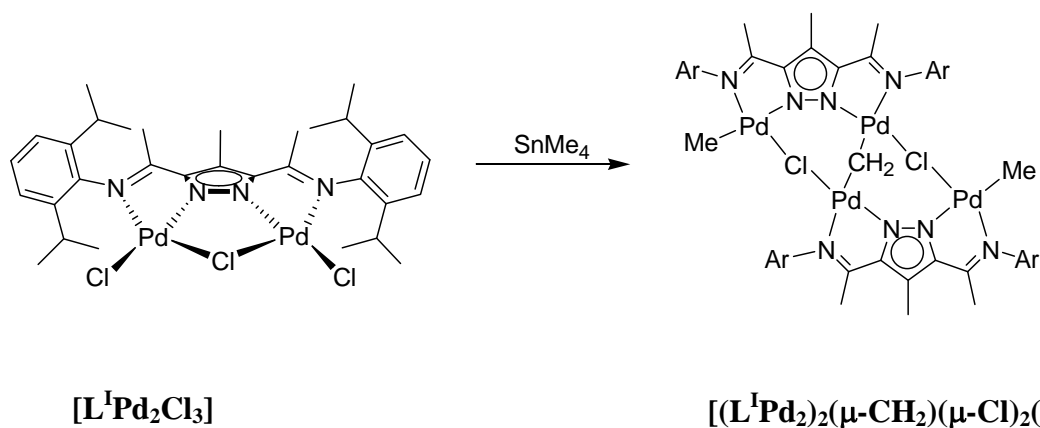


Zu einer Lösung von HL^3 (307 mg, 0.59 mmol, 1.0 Äq) in THF (50 mL) wird KO^tBu (66.4 mg, 0.59 mmol, 1.0 Äq) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ (238 mg, 0.65 mmol, 1.1 Äq) gegeben und 15 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Feststoff mit Petrolether gewaschen und filtriert. Das Produkt wird als hell brauner Feststoff isoliert.

Ausbeute:	288 mg, (0.34 mmol, 57 %)
Summenformel:	$\text{C}_{41}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{ClPd}_2$
Molmasse:	846.19 g/mol
Schmelzpunkt:	82 °C (Zersetzung)
MS (ESI ⁺ , CH_3CN) m/z (%):	813 (100) $[M-Cl]^+$, 665 (46) $[\text{LPd}(\text{C}_3\text{H}_5)+\text{H}]^+$.
HR-MS (ESI ⁺ , CH_3CN) m/z (%):	für $\text{C}_{41}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{Pd}_2$: berechnet: 813.2199 gefunden: 813.2197
MS (FAB) m/z (%):	813 (100) $[M-Cl]^+$.

IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3499 (m), 2960 (vs), 2925 (m), 2867 (m), 1732 (w), 1624 (w), 1571 (vs), 1492 (m), 1437 (m), 1384 (s), 1364 (m), 1326 (m), 1259 (s), 1181 (m), 1100 (s), 1059 (s), 1026 (s), 936 (w), 860 (w), 837 (w), 801 (s), 773 (s), 731 (m), 694 (m), 658 (w), 584 (w), 459 (m).
UV/Vis (nm)(CH ₃ CN):	λ_{max} (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]) = 207 (52068), 241 (32727), 293 (24295).
UV/Vis (nm)(KBr):	λ = 221, 250, 340.

3.3.6 Synthese von [(L¹Pd₂)₂(μ -CH₂)(μ -Cl)₂(Me)₂]



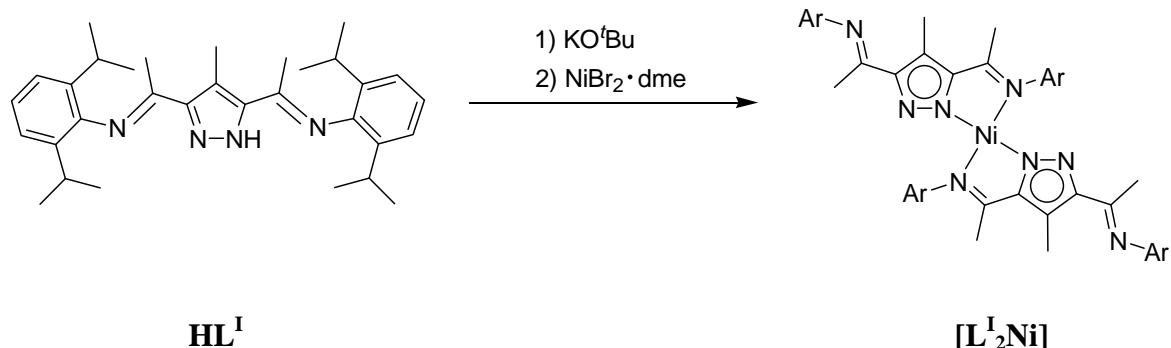
Zu einer Lösung von $[\text{L}^1\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ (250 mg, 0.31 mmol, 2.0 Äq) in Dichlormethan (100 mL) wird Tetramethylzinn (1.73 mL, 12.5 mol, 80 Äq) gegeben und 15 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und des überschüssigen Tetramethylzinn wird der Feststoff in Dichlormethan (50 mL) aufgenommen und über Celite filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Feststoff aus Dichlormethan bei -20 °C kristallisiert. Das Produkt wird als gelber kristalliner Feststoff isoliert.

Ausbeute:	200 mg, (0.13 mmol, 87 %)
Summenformel:	C ₆₇ H ₉₄ N ₈ Cl ₂ Pd ₄
Molmasse:	1508.10 g/mol
Schmelzpunkt:	100 °C (Zersetzung)
¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂):	δ (ppm) = -0.06 (s, 6 H, CH ₃ ^{Pd}), 1.06-1.55 (m, 48 H, CH ₃ ^{iPr}), 2.04 (s, 6 H, N=CCH ₃), 2.12 (s, 6 H, N=CCH ₃), 2.49 (s, 6 H, CH ₃ ^{Pz4}), 2.71 (sept, ³ J _{HH} = 6.8 Hz, 2 H, CH ^{iPr}), 2.92 (sept,

	$^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, 2 H, CH^{iPr} , 3.28 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, 2 H, CH^{iPr}), 3.52 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, 2 H, CH^{iPr}), 3.80 (s, 2 H, CH_2), 7.07-7.16 (m, 12 H, CH^{Ar}).
^{13}C -NMR (CD_2Cl_2):	δ (ppm) = 2.4 (CH_3^{Pd}), 11.5 (CH_3^{Pz4}), 20.0 ($\text{N}=\text{CCH}_3$), 20.9 ($\text{N}=\text{CCH}_3$), 22.9 (CH_3^{iPr}), 23.5 (CH_3^{iPr}), 23.9 (CH_3^{iPr}), 23.9 (CH_3^{iPr}), 24.1 (CH_3^{iPr}), 24.2 (CH_3^{iPr}), 24.2 (CH_3^{iPr}), 25.0 (CH_3^{iPr}), 28.2 (CH^{iPr}), 28.3 (CH^{iPr}), 28.5 (CH^{iPr}), 28.7 (CH^{iPr}), 50.7 (CH_2), 120.5 (C^{Pz4}), 123.4 (CH^{Ar}), 123.8 (CH^{Ar}), 124.0 (CH^{Ar}), 125.9 (CH^{Ar}), 127.1 (CH^{Ar}), 140.0 (C^{Ar1}), 140.5 (C^{Ar1}), 140.8 ($\text{C}^{\text{Ar2,6}}$), 141.0 ($\text{C}^{\text{Ar2,6}}$), 141.7 ($\text{C}^{\text{Ar2,6}}$), 142.5 ($\text{C}^{\text{Ar2,6}}$), 150.5 ($\text{C}^{\text{Pz3,5}}$), 153.3 ($\text{C}^{\text{Pz3,5}}$), 165.3 ($\text{N}=\text{C}$), 170.3 ($\text{N}=\text{C}$).
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3441 (s), 3063 (w), 2960 (vs), 2925 (s), 2868 (m), 1708 (m), 1626 (m), 1564 (vs), 1459 (m), 1435 (vs), 1383 (m), 1363 (m), 1326 (m), 1260 (m), 1225 (m), 1189 (w), 1158 (w), 1098 (m), 1058 (m), 1023 (w), 967 (w), 936 (w), 800 (m), 771 (m), 580 (w), 530 (w).
UV/Vis (nm)(CH_2Cl_2):	λ_{max} (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 245 (26), 275 (27), 313 (26).
Elementaranalyse (%):	für $\text{C}_{67}\text{H}_{94}\text{N}_8\text{Cl}_2\text{Pd}_4$: berechnet: C 53.45, H 6.29, N 7.44; gefunden: C 53.74, H 6.24, N 7.39.

3.4 Synthese der Nickelkomplexe

3.4.1 Synthese von $[L_2Ni]$

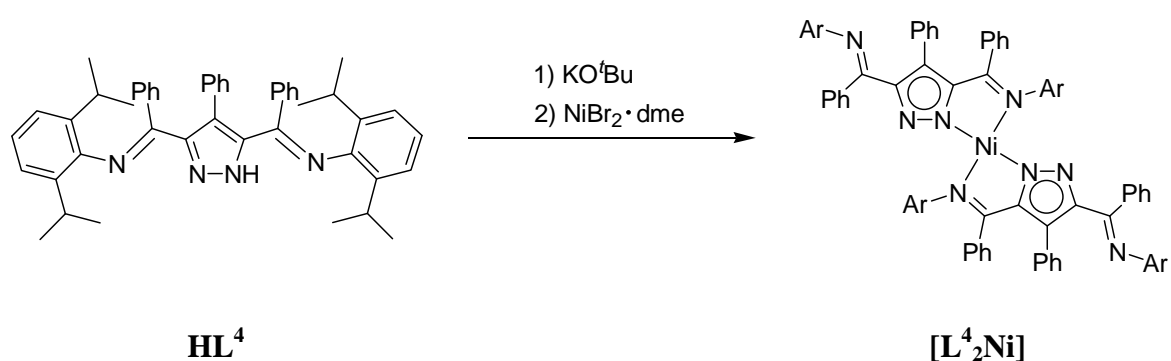


Zu einer Lösung von HL^I (400 mg, 0.83 mmol, 1.0 Äq) in THF (50 mL) wird KO^tBu (93 mg, 0.83 mmol, 1.0 Äq) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird NiBr₂·dme (256 mg, 0.83 mmol, 1.0 Äq) gegeben und 15 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Feststoff in THF aufgenommen und durch langsame Diffusion von Hexan kristallisiert. Das Produkt wird als roter kristalliner Feststoff isoliert.

Ausbeute:	510 mg, (0.05 mmol, 60 %)
Summenformel:	C ₆₄ H ₈₆ N ₈ Ni
Molmasse:	1024.63 g/mol
Schmelzpunkt:	171 °C (Zersetzung)
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ (ppm) = 1.09-1.16 (m, 48 H, CH ₃ ^{iPr}), 1.23 (d, ³ J _{HH} = 6.7 Hz, 12 H, CH ₃ ^{iPr}), 1.47 (s, 6 H, N=CCH ₃), 2.03 (s, 6 H, N=CCH ₃), 2.52 (s, 6 H, CH ₃ ^{Pz4}), 2.70 (sept, ³ J _{HH} = 6.8 Hz, 4 H, CH ^{iPr}), 4.00 (sept, ³ J _{HH} = 6.6 Hz, 4 H, CH ^{iPr}), 7.00-7.15 (m, 12 H, CH ^{Ar}).
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ (ppm) = 11.1 (CH ₃ ^{Pz4}), 18.1 (N=CCH ₃), 19.2 (N=CCH ₃), 22.8 (CH ₃ ^{iPr}), 23.0 (CH ₃ ^{iPr}), 23.3 (CH ₃ ^{iPr}), 23.9 (CH ₃ ^{iPr}), 28.0 (CH ^{iPr}), 29.2 (CH ^{iPr}), 120.1 (C ^{Pz4}), 122.4 (CH ^{Ar}), 122.6 (CH ^{Ar}), 123.3 (CH ^{Ar}), 127.2 (CH ^{Ar}), 128.5 (CH ^{Ar}), 131.9 (CH ^{Ar}), 136.0 (C ^{Ar1}), 141.1 (C ^{Ar2/6}), 142.4 (C ^{Ar1}), 147.3 (C ^{Ar2/6}), 149.1 (C ^{Pz3/5}), 150.8 (C ^{Pz3/5}), 164.0 (N=C), 172.5 (N=C).

MS (EI) m/z (%):	1024 (100) [M], 981 (30) [M-2H, - ^{<i>i</i>} Pr] ⁻ , 540 (55) [LNi-2H] ⁻ , 441 (27) [L- ^{<i>i</i>} Pr] ⁺ .
MS (ESI ⁺ , CH ₃ CN) m/z (%):	1025 (100) [M+H] ⁺ .
HR-MS (ESI ⁺ , CH ₃ CN) m/z (%):	für C ₆₄ H ₈₇ N ₈ Ni: berechnet: 1025.6402 gefunden: 1025.6407
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3054 (m), 2957 (vs), 2926 (w), 2867 (s), 1645 (w), 1630 (s), 1587 (m), 1564 (s), 1533 (w), 1468 (m), 1435 (vs), 1382 (m), 1362 (m), 1324 (m), 1256 (w), 1229 (s), 1188 (m), 1160 (w), 1120 (w), 1095 (s), 1058 (m), 1019 (w), 962 (m), 936 (w), 809 (m), 780 (m), 769 (m), 747 (m), 728 (s), 695 (s), 655 (w), 579 (w), 533 (s), 508 (m), 494 (m), 460 (w), 426 (w).
UV/Vis (nm)(CH ₂ Cl ₂):	λ_{max} (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]) = 248 (12125), 277 (12032), 313 (11995), 364 (5956), 380 (5883), 440 (1157).
UV/Vis (nm)(KBr):	λ = 224, 285, 383, 445.

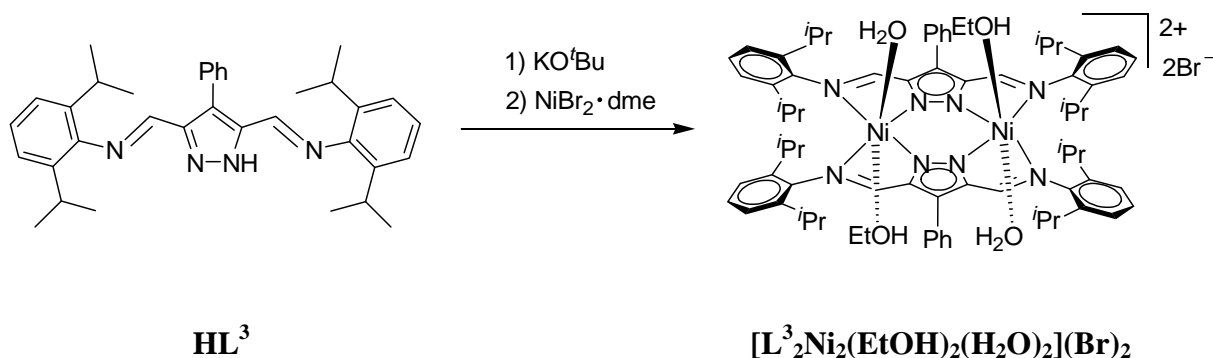
3.4.2 Synthese von [L⁴₂Ni]



Zu einer Lösung von **HL⁴** (54 mg, 0.08 mmol, 2.0 Äq) in THF (50 mL) wird KO^{*t*}Bu (8.65 mg, 0.08 mmol, 2.0 Äq) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird NiBr₂·dme (11.9 mg, 0.04 mmol, 1.0 Äq) gegeben und 15 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Feststoff in THF aufgenommen und durch langsame Diffusion von Hexan kristallisiert. Das Produkt wird als roter kristalliner Feststoff isoliert.

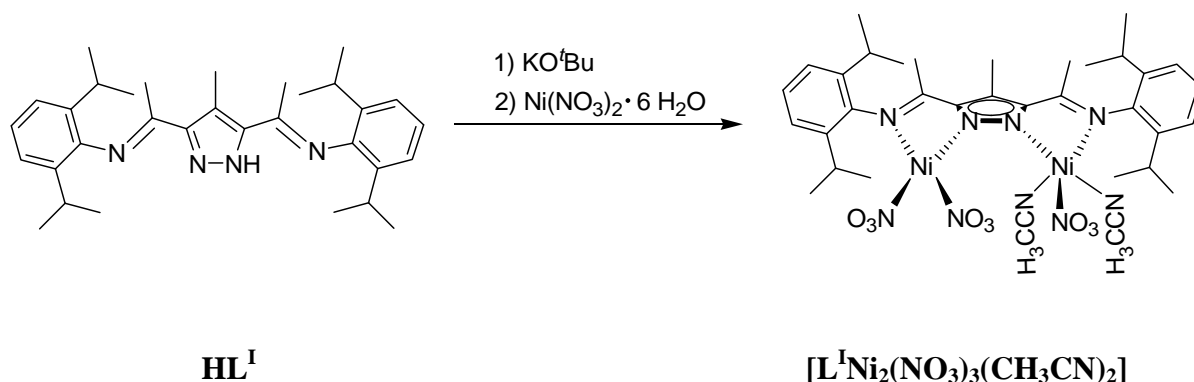
18BDurchführung der Experimente

Ausbeute:	50 mg, (0.04 mmol, 87 %)
Summenformel:	C ₉₄ H ₉₈ N ₈ Ni
Molmasse:	1396.73 g/mol
Schmelzpunkt:	150 °C (Zersetzung)
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ (ppm) = 0.65-1.38 (m, 48 H, CH ₃ ^{iPr}), 2.45 (m, 4 H, CH ^{iPr}), 4.07 (m, 4 H, CH ^{iPr}), 6.56-7.11 (m, 27 H, CH ^{Ar}).
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ (ppm) = 22.0 (CH ₃ ^{iPr}), 22.2 (CH ₃ ^{iPr}), 23.4 (CH ₃ ^{iPr}), 24.1 (CH ₃ ^{iPr}), 27.6 (CH ^{iPr}), 28.3 (CH ^{iPr}), 29.1 (CH ^{iPr}), 29.7 (CH ^{iPr}), 122.5 (C ^{Pz4}), 122.7 (CH ^{Ar}), 125.4 (CH ^{Ar}), 126.5 (CH ^{Ar}), 126.7 (CH ^{Ar}), 126.9 (CH ^{Ar}), 127.4 (CH ^{Ar}), 128.1 (CH ^{Ar}), 128.8 (CH ^{Ar}), 129.0 (CH ^{Ar}), 129.8 (CH ^{Ar}), 130.5 (CH ^{Ar}), 135.6 (C ^{Ar}), 137.0 (C ^{Ar}), 140.6 (C ^{Ar}), 141.8 (C ^{Ar}), 145.8 (C ^{Ar}), 147.8 (C ^{Pz3/5}), 152.2 (C ^{Pz3/5}), 161.3 (N=C), 171.7 (N=C).
MS (EI) <i>m/z</i> (%):	1397 (100) [M] ⁺ , 1354 (42) [M- ^{iPr}] ⁺ , 728 (68) [LNi] ⁺ , 627 (77) [L- ^{iPr}] ⁺ .
MS (ESI ⁺ , CH ₃ CN) <i>m/z</i> (%):	1397 (60) [M+H] ⁺ , 671 (100) [L+H] ⁺ .
HR-MS (ESI ⁺ , CH ₃ CN) <i>m/z</i> (%):	für C ₉₄ H ₉₉ N ₈ Ni ₈ : berechnet: 1397.73407 gefunden: 1397.73348
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3059 (m), 3026 (m), 2959 (vs), 2925 (w), 2865 (m), 1621 (s), 1589 (m), 1578 (w), 1552 (m), 1529 (m), 1495 (vs), 1462 (s), 1432 (s), 1400 (m), 1381 (m), 1360 (m), 1324 (m), 1269 (m), 1258 (w), 1221 (m), 1179 (w), 1159 (w), 1099 (w), 1071 (w), 1058 (w), 1044 (m), 1018 (m), 964 (m), 942 (s), 912 (m), 847 (w), 801 (w), 779 (m), 762 (w), 744 (m), 693 (vs), 674 (w), 631 (w), 615 (w), 574 (w), 548 (m), 470 (w), 427 (w).
UV/Vis (nm)(CH ₂ Cl ₂):	λ_{\max} (ε [M ⁻¹ cm ⁻¹]) = 248 (21236), 290 (20266), 314 (22711), 388 (12035), 407 (17753).
UV/Vis (nm)(KBr):	λ = 242, 301, 390, 408, 474, 583.

3.4.3 Synthese von $[\text{L}^3_2\text{Ni}_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Br})_2$ 

Zu einer Lösung von **HL³** (139 mg, 0.27 mmol, 2.0 Äq) in THF (50 mL) wird KO^tBu (30 mg, 0.27 mmol, 2.0 Äq) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird NiBr₂·dme (83 mg, 0.27 mmol, 2 Äq) gegeben und 15 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Feststoff in Ethanol/THF (1:1) aufgenommen und durch langsame Diffusion von Hexan kristallisiert. Das Produkt wird als grüner kristalliner Feststoff isoliert.

Ausbeute:	200 mg, (0.17 mmol, 64 %)
Summenformel:	C ₇₄ H ₉₈ N ₈ O ₄ Br ₂ Ni ₂
Molmasse:	1436.48 g/mol
Schmelzpunkt:	192 °C (Zersetzung)
MS (EI) <i>m/z</i> (%):	1092 (79) [L ₂ Ni], 1049 (53) [L ₂ Ni- ⁱ Pr] ⁺ , 576 (42) [L ₂ Ni ₂] ²⁺ , 475 (100) [L- ⁱ Pr], 300 (43).
MS (FAB) <i>m/z</i> (%):	1231 (27) [L ₂ Ni ₂ Br] ⁺ , 1150 (14) [L ₂ Ni ₂ -H] ⁻ , 795 (10) [LNi ₂ Br ₂] ⁺ , 714 (15) [LNi ₂ Br], 132 (100).
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3392 (vs), 3223 (w), 2963 (s), 2928 (w), 2867 (w), 2294 (w), 2271 (w), 1624 (vs), 1579 (m), 1525 (w), 1462 (m), 1433 (m), 1383 (m), 1364 (m), 1328 (w), 1254 (w), 1178 (m), 1109 (w), 1196 (w), 1058 (w), 1045 (w), 1021 (w), 907 (m), 801 (w), 789 (w), 752 (m), 699 (w), 644 (m), 451 (m).
UV/Vis (nm)(CH ₃ CN):	λ_{max} (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]) = 220 (28984), 273 (17698), 645 (128), 702 (96).
UV/Vis (nm)(KBr):	λ = 213, 242, 286, 314.

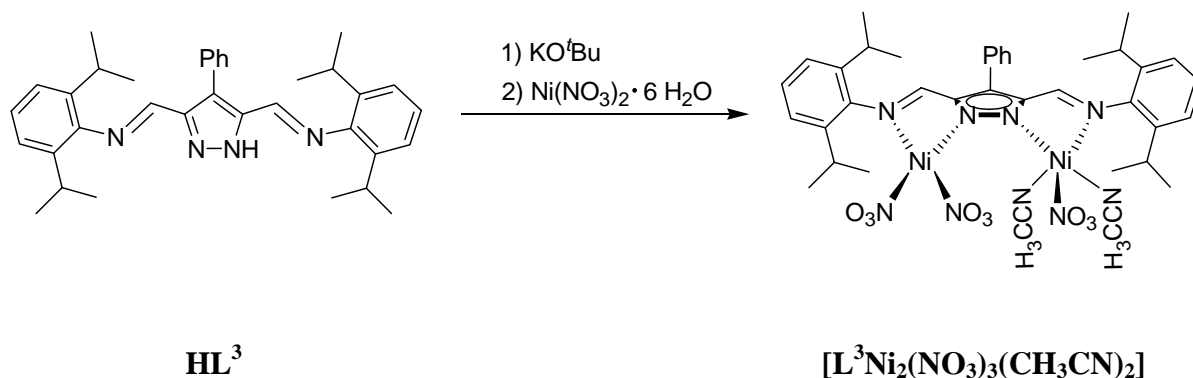
3.4.4 Synthese von $[\text{L}^{\text{I}}\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ 

Zu einer Lösung von **HL^I** (400 mg, 0.83 mmol, 1.0 Äq) in THF (50 mL) wird KO^tBu (92.6 mg, 0.83 mmol, 1.0 Äq) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird Ni(NO₃)₂·6H₂O (481 mg, 1.65 mmol, 2.0 Äq) gegeben und 15 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Feststoff in Ethylacetat/Acetonitril (10:1) aufgenommen und durch langsame Diffusion von Hexan kristallisiert. Das Produkt wird als blaue kristalliner Feststoff isoliert.

Ausbeute:	0.59 g, (0.68 mmol, 82 %)
Summenformel:	C ₃₆ H ₄₉ N ₉ O ₉ Ni ₂
Molmasse:	867.24 g/mol
Schmelzpunkt:	196 °C (Zersetzung)
MS (EI) <i>m/z</i> (%):	1024 (100) [L ₂ Ni], 981 (37) [L ₂ Ni- ⁱ Pr] ⁺ , 540 (68) [LNi] ⁺ , 441 (48) [L- ⁱ Pr] ⁺ .
MS (ESI ⁺ , CH ₃ CN) <i>m/z</i> (%):	723 (100) [M-NO ₃ -2CH ₃ CN] ⁺ .
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3414 (m), 3062 (w), 2968 (s), 2938 (m), 2870 (m), 2511 (w), 2311 (m), 2285 (m), 2249 (m), 1736 (m), 1598 (s), 1586 (s), 1517 (s), 1490 (s), 1465 (w), 1442 (m), 1429 (w), 1385 (m), 1367 (m), 1329 (s), 1273 (s), 1237 (m), 1186 (m), 1105 (m), 1070 (m), 1056 (w), 1042 (w), 1021 (s), 989 (w), 969 (m), 936 (m), 852 (w), 806 (m), 774 (m), 755 (m), 732 (m), 695 (w), 611 (w), 581 (m), 518 (w), 453 (w).
UV/Vis (nm)(CH ₂ Cl ₂):	λ_{max} (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]) = 233 (9915), 265 (13605), 299 (7948), 623 (29), 945 (19).

UV/Vis (KBr):	$\lambda = 222, 266, 310, 626, 942.$
Elementaranalyse (%):	für $C_{36}H_{49}N_9O_9Ni_2$:
	berechnet: C 49.74, H 5.68, N 14.507;
	gefunden: C 49.56, H 5.69, N 14.87.

3.4.5 Synthese von $[L^3Ni_2(NO_3)_3(CH_3CN)_2]$

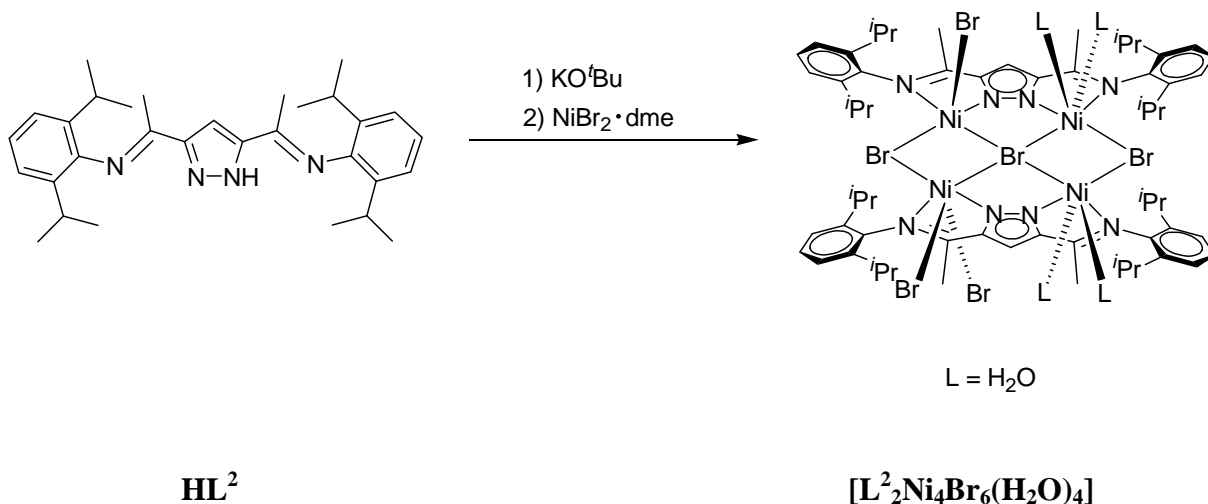


Zu einer Lösung von HL^3 (140 mg, 0.27 mmol, 1.0 Äq) in THF (50 mL) wird KO^tBu (30.3 mg, 0.27 mmol, 1.0 Äq) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (157 mg, 0.54 mmol, 2.0 Äq) gegeben und 15 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Feststoff in Ethylacetat/Acetonitril/ CH_2Cl_2 (10:3:1) aufgenommen und durch langsame Diffusion von Hexan kristallisiert. Das Produkt wird als grüner kristalliner Feststoff isoliert.

Ausbeute:	190 mg, (0.21 mmol, 78 %)
Summenformel:	$C_{39}H_{47}N_9O_9Ni_2$
Molmasse:	901.22 g/mol
Schmelzpunkt:	120 °C (Zersetzung)
MS (ESI^+ , CH_3CN) m/z (%):	757 (100) $[M-NO_3-2CH_3CN]^+$.
HR-MS (ESI^+ , CH_3CN) m/z (%):	für $C_{35}H_{41}N_6O_6Ni_2$:
	berechnet: 757.17891
	gefunden: 757.17912
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3411 (vs), 2993 (s), 2869 (m), 2427 (w), 1614 (s), 1587 (w), 1464 (w), 1442 (w), 1384 (vs), 1348 (w), 1327 (w), 1265 (w), 1180 (m), 1096 (m), 1026 (w), 901 (m), 840 (w),

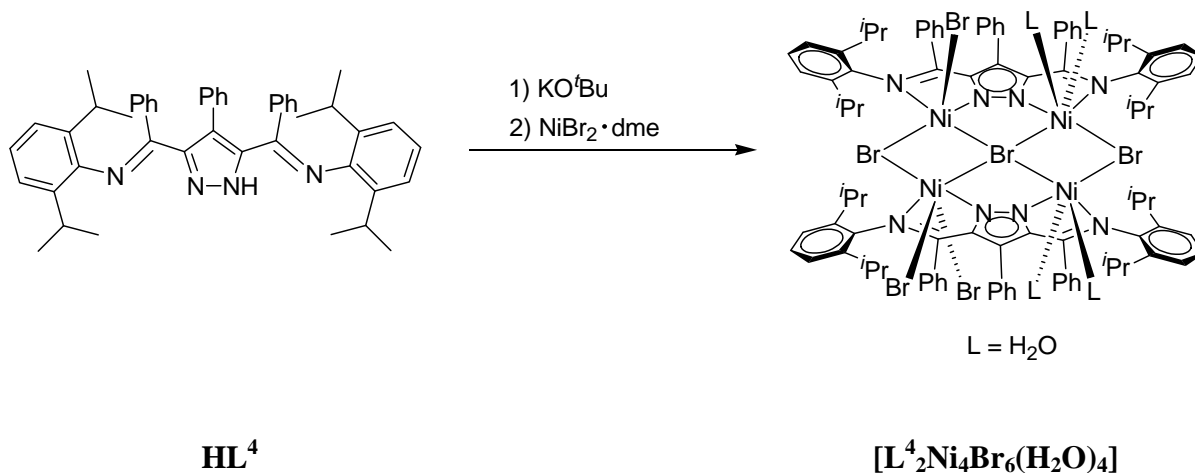
	803 (m), 756 (w), 701 (w), 631 (w), 548 (w), 473 (w).
UV/Vis (nm)(CH ₃ CN):	λ_{\max} (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]) = 224 (16799), 277 (17573), 406 (728), 603 (31), 937 (19).
UV/Vis (nm)(KBr):	λ = 220, 291, 451, 641.

3.4.6 Synthese von [L²₂Ni₄Br₆(H₂O)₄]



Zu einer Lösung von **HL²** (66.0 mg, 0.14 mmol, 1.0 Äq) in THF (50 mL) wird KO^tBu (15.8 mg, 0.14 mmol, 1.0 Äq) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird NiBr₂·dme (86.7 mg, 0.28 mmol, 2.0 Äq) gegeben und 15 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Feststoff in Dichlormethan aufgenommen und mit Petrolether überschichtet. Das Produkt wird als grüner kristalliner Feststoff isoliert.

Ausbeute:	51 mg, (0.03 mmol, 41 %)
Summenformel:	C ₆₂ H ₉₀ N ₈ O ₄ Br ₆ Ni ₄
Molmasse:	1715.96 g/mol
Schmelzpunkt:	> 285 °C (Zersetzung)
MS (FAB) <i>m/z</i> (%):	666 (100) [LNi ₂ Br], 745 (40) [LNi ₂ Br ₂] ⁻ .

3.4.7 Synthese von $[\text{L}^4\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ 

Zu einer Lösung von HL^4 (77.0 mg, 0.11 mmol, 1.0 Äq) in THF (50 mL) wird KO^tBu (12.9 mg, 0.11 mmol, 1.0 Äq) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird $\text{NiBr}_2\cdot\text{dme}$ (70.8 mg, 0.22 mmol, 2.0 Äq) gegeben und 15 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Feststoff in Chloroform oder Dichlormethan aufgenommen und durch langsame Diffusion von Hexan kristallisiert. Das Produkt wird als grüner kristalliner Feststoff isoliert.

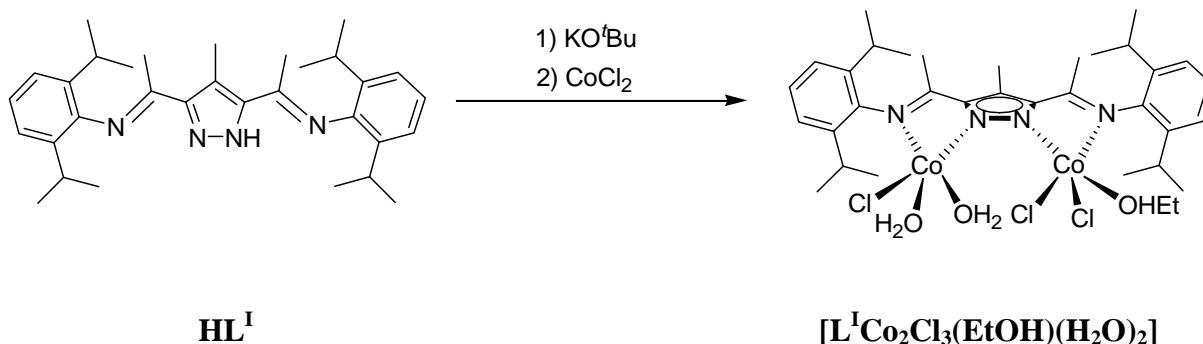
Ausbeute:	100 mg, (0.047 mmol, 88 %)
Summenformel:	$\text{C}_{94}\text{H}_{106}\text{N}_8\text{O}_4\text{Br}_6\text{Ni}_4$
Molmasse:	2116.09 g/mol
Schmelzpunkt:	151 °C (Zersetzung)
MS (EI) m/z (%):	1397 (12) $[\text{L}_2\text{Ni}]$, 1354 (6) $[\text{L}_2\text{Ni}-^i\text{Pr}]^+$, 728 (10) $[\text{LNi}]$, 627 (100) $[\text{L}-^i\text{Pr}]^+$.
MS (FAB) m/z (%):	1398 (22) $[\text{L}_2\text{Ni}+\text{H}]^+$, 947 (56) $[\text{LNi}_2\text{Br}_2]^+$, 866 (100) $[\text{LNi}_2\text{Br}]^-$, 807 (70) $[\text{LNiBr}]$, 671 (30) $[\text{L}+\text{H}]^+$.
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3402 (vs), 3059 (w), 2965 (s), 2929 (w), 2868 (w), 1625 (s), 1582 (w), 1557 (m), 1494 (m), 1462 (m), 1384 (w), 1362 (w), 1336 (m), 1291 (w), 1260 (m), 1218 (w), 1168 (w), 1100 (m), 1074 (w), 1056 (w), 1043 (w), 1022 (w), 981 (m), 935 (w), 913 (w), 807 (w), 780 (m), 771 (w), 744 (m), 696 (s), 642 (w), 619 (w), 564 (w), 524 (w), 448 (w), 418 (m).

UV/Vis (nm)(CH₃CN): λ_{\max} (ϵ [M⁻¹cm⁻¹]) = 219 (13060), 267 (10463), 711 (65).

UV/Vis (nm)(KBr): λ = 229, 287, 712.

3.5 Synthese der Kobaltkomplexe

3.5.1 Synthese von [L^ICo₂Cl₃(EtOH)(H₂O)₂]



Zu einer Lösung von **HL^I** (375 mg, 0.77 mmol, 1.0 Äq) in THF (50 mL) wird KO^tBu (86.8 mg, 0.77 mmol, 1.0 Äq) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird CoCl₂ (200 mg, 1.55 mmol, 2.0 Äq) gegeben und 15 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Feststoff in Chloroform/Ethanol (1:1) oder Aceton/Ethanol (1:1) aufgenommen und durch langsames Verdampfen kristallisiert. Das Produkt wird als violetter kristalliner Feststoff isoliert.

Ausbeute: 520 mg, (0.66 mmol, 86 %)

Summenformel: C₃₄H₅₃N₄O₃Cl₃Co₂

Molmasse: 788.18 g/mol

MS (ESI⁺, CH₃CN) *m/z* (%): 1379 (56) [L₂Co₄Cl₅]⁺, 1250 (20) [L₂Co₃Cl₃]⁺, 1155 (11) [L₂Co₂Cl₂+H]⁺, 1119 (67) [L₂Co₂Cl]⁺, 1091 (33), 1026 (23) [L₂Co+H]⁺, 960 (30), 671 (100) [M-Cl, 2H₂O, EtOH]⁺, 578 (14) [LCoCl+H]⁺, 484 (20) [L+H]⁺.

HR-MS (ESI⁺, CH₃CN) *m/z* für C₃₂H₄₃N₄Cl₂Co₂:

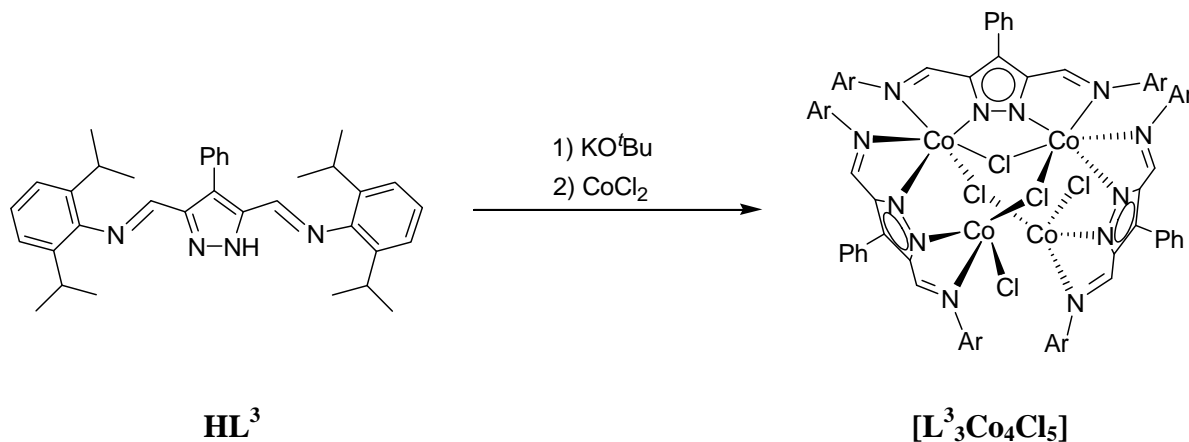
(%): berechnet: 671.1524

gefunden: 671.1528

MS (FAB) *m/z* (%): 1379 (37) [L₂Co₄Cl₅]⁺, 1250 (100) [L₂Co₃Cl₃]⁺, 1026 (34)

	$[L_2Co+H]^+$, 671 (95) $[M-Cl-EtOH-2H_2O]^+$, 578 (51)
	$[LCoCl+H]^+$, 485 (17) $[L+H]^+$.
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3413 (vs), 3063 (w), 2963 (vs), 2926 (s), 2867 (m), 1732 (m), 1698,(w) 1622 (m), 1572 (vs), 1486 (w), 1462 (m), 1440 (m), 1426 (m), 1383 (w), 1363 (m), 1328 (s), 1254 (w), 1235 (m), 1184 (m), 1102 (m), 1068 (w), 1057 (w), 1024 (w), 1007 (w), 964 (w), 937 (w), 851 (w), 801 (m), 772 (m), 727 (m), 577 (m), 450 (w).
UV/Vis (nm)(CH_2Cl_2):	λ_{max} (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 248 (157152), 269 (145945), 531 (85), 556 (101), 587 (113), 673 (111).
UV/Vis (nm)(KBr):	λ = 223, 256, 317, 533, 583, 628, 659.
Elementaranalyse (%):	für $C_{34}H_{53}N_4O_3Cl_3Co_2$, 0.75 $CHCl_3$: berechnet: C 47.45, H 6.15, N 6.36; gefunden: C 47.53, H 6.04, N 6.21.

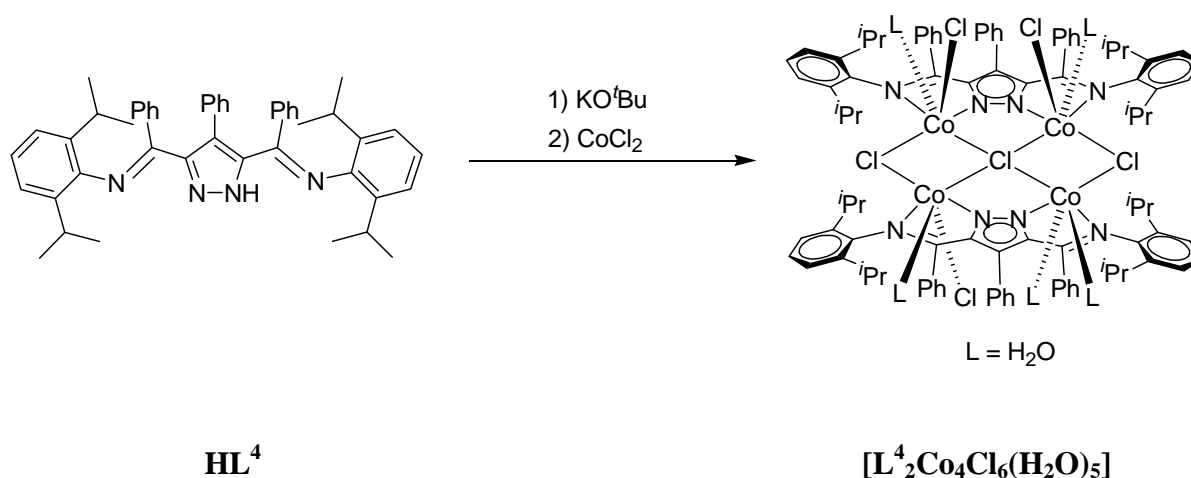
3.5.2 Synthese von $[L^3Co_4Cl_5]$



Zu einer Lösung von HL^3 (200 mg, 0.39 mmol, 1.0 Äq) in THF (50 mL) wird KO^tBu (43.2 mg, 0.39 mmol, 1.0 Äq) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird $CoCl_2$ (99.4 mg, 0.77 mmol, 2 Äq) gegeben und 15 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Feststoff in THF/Acetonitril, Dichlormethan oder Toluol aufgenommen und durch langsame Diffusion von Hexan kristallisiert. Das Produkt wird als grüner kristalliner Feststoff isoliert.

Ausbeute:	220 mg, (0.11 mmol, 86 %)
Summenformel:	$C_{105}H_{123}N_{12}Cl_5Co_4$
Molmasse:	1966.18 g/mol
MS (FAB) m/z (%):	1964 (21) $[M]^+$, 1929 (82) $[M-Cl]^+$, 1449 (29) $[L_2Co_4Cl_5]^+$, 1318 (100) $[L_2Co_3Cl_3]^+$, 1187 (45) $[L_2Co_2Cl]^+$, 1152 (36) $[L_2Co_2]$.
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3401 (s), 3061 (w), 3027 (w), 2962 (vs), 2927 (s), 2868 (m), 1769 (w), 1720 (w), 1603 (vs), 1540 (w), 1461 (s), 1441 (m), 1383 (w), 1363 (w), 1326 (w), 1292 (w), 1255 (w), 1244 (w), 1179 (m), 1099 (w), 1057 (w), 1038 (m), 1018 (w), 977 (w), 923 (w), 899 (m), 844 (w), 801 (m), 754 (m), 701 (m), 583 (w), 536 (w), 473 (w).
UV/Vis (nm)(CH_2Cl_2):	λ_{max} (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 242 (635833), 276 (655208), 584 (237), 636 (226), 688 (331).
UV/Vis (nm)(KBr):	λ = 224, 284, 475, 579, 633, 691.
Elementaranalyse (%):	für $C_{105}H_{123}N_{12}Cl_5Co_4$, 3 THF, CH_3CN , H_2O : berechnet: C 63.76, H 6.83, N 8.12; gefunden: C 63.75, H 6.81, N 8.05.

3.5.3 Synthese von $[L^4_2Co_4Cl_6(H_2O)_5]$

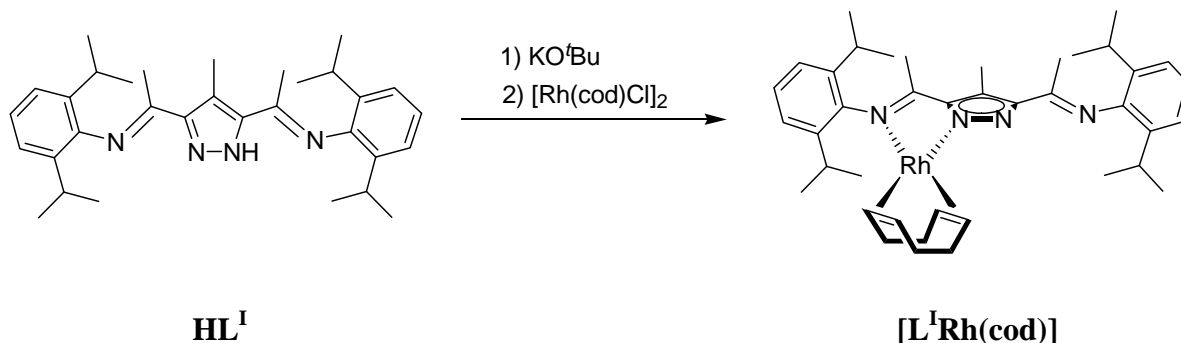


Zu einer Lösung von **HL**⁴ (70.0 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äq) in THF (50 mL) wird KO^tBu (11.7 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äq) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird CoCl₂ (26.9 mg, 0.20 mmol, 2.0 Äq) gegeben und 15 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Feststoff in Aceton/Chloroform (1:1) oder Aceton aufgenommen und durch langsame Diffusion von Hexan kristallisiert. Das Produkt wird als grüner kristalliner Feststoff isoliert.

Ausbeute:	50 mg, (0.03 mmol, 54 %)
Summenformel:	C ₉₈ H ₁₁₄ N ₈ O ₅ Cl ₆ Co ₄
Molmasse:	1928.43 g/mol
MS (ESI ⁺) <i>m/z</i> (%): (CH ₃ CN)	1528 (15) [L ₂ Co ₂ Cl ₂ +H] ⁺ , 1398 (12) [L ₂ Co+H] ⁺ , 857 (29) [LCo ₂ Cl ₂] ⁺ , 728 (17) [LCo] ⁺ , 671 (100) [L+H] ⁺ .
MS (ESI ⁻ , CH ₃ CN) <i>m/z</i> (%):	798 (30) [LCoCl ₂] ⁻ , 669 (100) [L-H] ⁻ .
MS (FAB) <i>m/z</i> (%):	1435 (20) [L ₂ CoCl] ⁻ , 1399 (47) [L ₂ Co], 764 (90) [LCoCl], 671 (98) [L+H] ⁺ , 627 (100) [L- ⁱ Pr] ⁺ .
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3375 (s), 3059 (w), 3027 (w), 2963 (vs), 2928 (w), 2867 (m), 1618 (w), 1603 (w), 1581 (m), 1554 (s), 1494 (m), 1461 (s), 1432 (s), 1384 (m), 1363 (w), 1327 (s), 1251 (m), 1217 (w), 1178 (w), 1162 (w), 1100 (w), 1055 (m), 1043 (w), 1022 (m), 978 (s), 935 (w), 913 (w), 806 (w), 779 (m), 770 (w), 744 (m), 722 (w), 695 (vs), 640 (w), 602 (w), 564 (w), 539 (w), 523 (w), 442 (w).
UV/Vis (nm)(CH ₂ Cl ₂):	λ_{\max} (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]) = 239 (617491), 262 (701053), 561 (271), 584 (307), 671 (305).
UV/Vis (nm)(KBr):	λ = 224, 289, 562, 584, 673.
Elementaranalyse (%):	für C ₉₄ H ₁₀₈ N ₈ O ₅ Cl ₆ Co ₄ : berechnet: C 60.16, H 5.93, N 5.79; gefunden: C 59.93, H 6.14, N 5.84.

3.6 Synthese der Rhodiumkomplexe

3.6.1 Synthese von $[L^I Rh(cod)]$

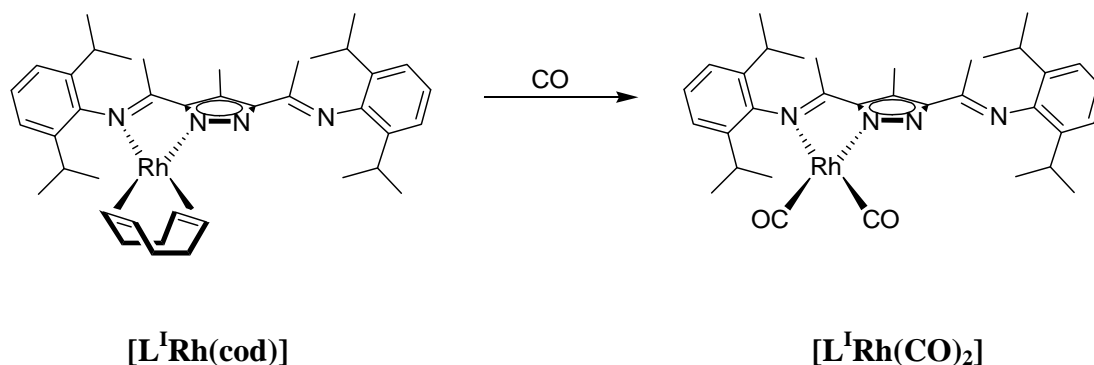


Zu einer Lösung von **HL^I** (390 mg, 0.81 mmol, 1.0 Äq) in THF (50 mL) wird KO^tBu (90.2 mg, 0.81 mmol, 1.0 Äq) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird [Rh(cod)Cl]₂ (198 mg, 0.40 mmol, 0.5 Äq) gegeben und 24 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Feststoff in Ethylacetat aufgenommen und bei -20 °C kristallisiert. Das Produkt wird als orangener kristalliner Feststoff isoliert.

Ausbeute:	560 mg, (0.81 mmol, 88 %)
Summenformel:	C ₄₀ H ₅₅ N ₄ Rh
Molmasse:	694.80 g/mol
Schmelzpunkt:	223 °C (Zersetzung)
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ (ppm) = 1.08-1.14 (m, 18 H, CH ₃ ^{iPr}), 1.37-1.38 (d, ³ J _{HH} = 6.7 Hz, 6 H, CH ₃ ^{iPr}), 1.74-1.92 (m, 4 H, CH ₂ ^{cod}), 2.15 (s, 3 H, N=CCH ₃), 2.16 (s, 3 H, N=CCH ₃), 2.34-2.51 (m, 4 H, CH ₂ ^{cod}), 2.67 (s, 3 H, CH ₃ ^{Pz4}), 2.85 (sept, ³ J _{HH} = 6.8 Hz, 2 H, CH ^{iPr}), 2.87 (s, 2 H, CH ^{cod}), 3.35 (sept, ³ J _{HH} = 6.7 Hz, 2 H, CH ^{iPr}), 4.23 (s, 1 H, CH ^{cod}), 4.94 (s, 1 H, CH ^{cod}), 7.00-7.21 (m, 6 H, CH ^{Ar}).
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ (ppm) = 11.0 (CH ₃ ^{Pz4}), 18.9 (N=CCH ₃), 19.4 (N=CCH ₃), 22.8 (CH ₃ ^{iPr}), 23.4 (CH ₃ ^{iPr}), 23.4 (CH ₃ ^{iPr}), 24.9 (CH ₃ ^{iPr}), 28.0 (CH ^{iPr}), 28.2 (CH ^{iPr}), 30.1 (CH ₂ ^{cod}), 30.6 (CH ₂ ^{cod}), 30.9 (CH ₂ ^{cod}), 78.6 (CH ^{cod}), 81.8 (CH ^{cod}), 83.5 (CH ^{cod}), 120.8 (C ^{Pz4}), 122.4 (CH ^{Ar}), 122.7 (CH ^{Ar}), 123.7 (CH ^{Ar}), 126.8

	(CH ^{Ar}), 128.7 (C ^{Ar}), 136.0 (C ^{Ar}), 140.4 (C ^{Ar}), 147.3 (C ^{Ar}), 150.9 (C ^{Pz3/5}), 151.7 (C ^{Pz3/5}), 163.9 (N=C), 172.5 (N=C).
MS (EI) <i>m/z</i> (%):	694 (77) [M] ⁺ , 679 (100) [M-Me] ⁺ , 651 (90) [M- ⁱ Pr] ⁺ .
MS (ESI ⁺ , CH ₃ CN) <i>m/z</i> (%):	695 (100) [M+H] ⁺ .
HR-MS (ESI ⁺ , CH ₃ CN) <i>m/z</i> (%):	für C ₄₀ H ₅₆ N ₄ Rh: berechnet: 695.35545 gefunden: 695.35537
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3484 (m), 3056 (w), 2962 (s), 2933 (w), 2869 (m), 2834 (w), 2361 (w), 2342 (w), 1626 (s), 1587 (m), 1561 (s), 1464 (m), 1432 (s), 1382 (m), 1364 (m), 1325 (m), 1302 (w), 1262 (s), 1229 (m), 1178 (m), 1096 (s), 1021 (s), 961 (m), 867 (m), 801 (s), 726 (m), 697 (w), 580 (w), 516 (w), 484 (w), 455 (w).
UV/Vis (nm)(CH ₂ Cl ₂):	λ_{max} (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]) = 236 (10869), 246 (9597), 281 (14350), 347 (4451), 456 (370).
UV/Vis (nm)(KBr):	λ = 221, 239, 286, 343, 450.
Elementaranalyse (%):	für C ₄₀ H ₅₅ N ₄ Rh, 0,5 H ₂ O: berechnet: C 68.26, H 8.01, N 7.96; gefunden: C 68.51, H 7.90, N 7.98.

3.6.2 Synthese von [L^IRh(CO)₂]



In eine Lösung von [L^IRh(cod)] (130 mg, 0.18 mmol, 1.0 Äq) in THF (150 mL) wird für 10 Minuten Kohlenstoffmonoxidgas durchgeleitet. Die Reaktionslösung wird unter einer Kohlenstoffmonoxidgas-Atmosphäre 15 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des

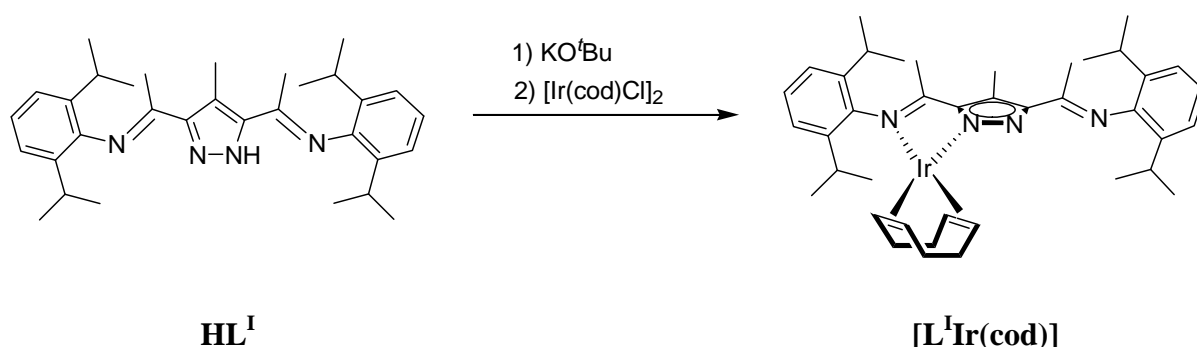
Lösungsmittels wird der Feststoff in Ethylacetat aufgenommen und bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert. Das Produkt wird als gelber kristalliner Feststoff isoliert.

Ausbeute:	80 mg, (0.12 mmol, 67 %)
Summenformel:	$\text{C}_{34}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{O}_2\text{Rh}$
Molmasse:	642.64 g/mol
Schmelzpunkt:	$220\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung)
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	δ (ppm) = 1.12-1.17 (m, 18 H, CH_3^{iPr}), 1.33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, 6 H, CH_3^{iPr}), 2.19 (s, 3 H, $\text{N}=\text{CCH}_3$), 2.22 (s, 3 H, $\text{N}=\text{CCH}_3$), 2.70 (s, 3 H, CH_3^{Pz4}), 2.84 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$, 2 H, CH^{iPr}), 3.20 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, 2 H, CH^{iPr}), 7.03-7.28 (m, 6 H, CH^{Ar}).
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	δ (ppm) = 11.1 (CH_3^{Pz4}), 17.5 ($\text{N}=\text{CCH}_3$), 18.9 ($\text{N}=\text{CCH}_3$), 22.8 (CH_3^{iPr}), 23.3 (CH_3^{iPr}), 23.5 (CH_3^{iPr}), 23.9 (CH_3^{iPr}), 28.2 (CH^{iPr}), 28.4 (CH^{iPr}), 122.4 (C^{Pz4}), 122.8 (CH^{Ar}), 124.2 (CH^{Ar}), 127.8 (CH^{Ar}), 136.0 (C^{Ar}), 139.7 (C^{Ar}), 144.6 (C^{Ar}), 147.0 (C^{Ar}), 151.8 ($\text{C}^{\text{Pz3/5}}$), 152.5 ($\text{C}^{\text{Pz3/5}}$), 163.6 ($\text{N}=\text{C}$), 174.7 ($\text{N}=\text{C}$), CO nicht beobachtet.
MS (EI) m/z (%):	1172 (18) [L_2Rh_2], 642 (40) [M] $^+$, 599 (63) [M-Me,-CO] $^+$, 569 (63) [M-Me-2CO], 541 (100) [M-3Me,-2CO].
MS (ESI $^+$, CH_3CN) m/z (%):	643 (100) [M+H] $^+$, 613 (51) [M-CO].
HR-MS (ESI $^+$, CH_3CN) m/z (%):	für $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_2\text{Rh}$: berechnet: 643.25138 gefunden: 643.25104
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3461 (m), 3061 (w), 2962 (s), 2928 (w), 2868 (w), 2360 (w), 2340 (w), 2079 (s), 2010 (s), 1628 (m), 1588 (w), 1561 (m), 1462 (w), 1434 (m), 1409 (w), 1383 (m), 1362 (m), 1325 (m), 1261 (s), 1231 (m), 1188 (w), 1096 (s), 1022 (s), 962 (m), 935 (w), 867 (m), 802 (s), 779 (m), 727 (m), 697 (w), 602 (w), 579 (w), 501 (w), 454 (w).
UV/Vis (nm)(CH_2Cl_2):	λ_{max} (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 248 (15680), 281 (17333), 329 (8062), 386 (2654).
UV/Vis (nm)(KBr):	$\lambda = 222, 254, 286, 331, 387$.

Elementaranalyse (%): für $C_{34}H_{43}N_4O_2Rh$, H_2O :
 berechnet: C 61.81, H 6.87, N 8.48;
 gefunden: C 61.27, H 6.65, N 8.35.

3.7 Synthese der Iridiumkomplexe

3.7.1 Synthese von $[L^I Ir(cod)]$



Zu einer Lösung von HL^I (329 mg, 0.68 mmol, 1.0 Äq) in THF (50 mL) wird KO^tBu (76.1 mg, 0.68 mmol, 1.0 Äq) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird $[Ir(cod)Cl]_2$ (228 mg, 0.34 mmol, 0.5 Äq) gegeben und 24 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Feststoff in Ethylacetat aufgenommen und bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert. Das Produkt wird als dunkelroter kristalliner Feststoff isoliert.

Ausbeute: 420 mg, (0.54 mmol, 78 %)

Summenformel: $C_{40}H_{55}N_4Ir$

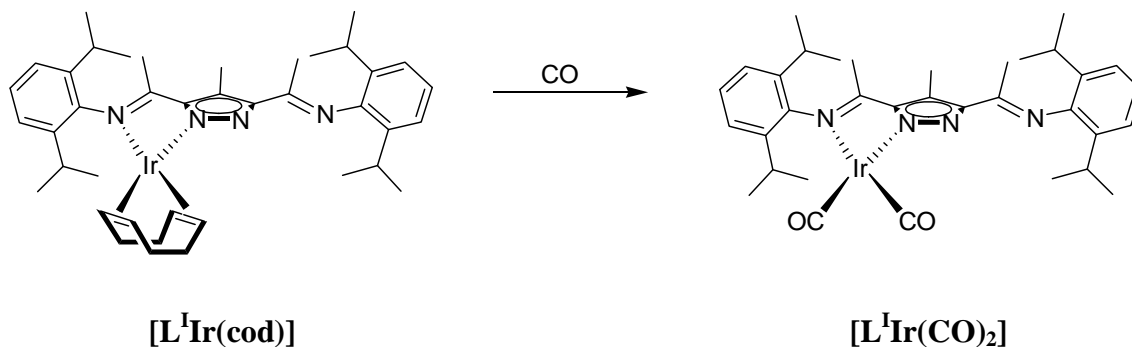
Molmasse: 784.11 g/mol

Schmelzpunkt: $310\text{ }^\circ\text{C}$ (Zersetzung)

1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 1.07-1.14 (m, 18 H, CH_3^{iPr}), 1.35-1.36 (d, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, 6 H, CH_3^{iPr}), 1.66-1.73 (m, 4 H, CH_2^{cod}), 2.14 (s, 3 H, $N=CCH_3$), 2.14-2.21 (m, 4 H, CH_2^{cod}), 2.21 (s, 3 H, $N=CCH_3$), 2.66 (s, 3 H, CH_3^{Pz4}), 2.83 (sept, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 2 H, CH^{iPr}), 2.88 (m, 2 H, CH^{cod}), 3.27 (sept, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 2 H, CH^{iPr}), 4.76 (m, 2 H, CH^{cod}), 7.02-7.21 (m, 6 H, CH^{Ar}).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 11.3 (CH_3^{Pz4}), 18.9 ($N=CCH_3$), 19.0 ($N=CCH_3$),

	22.8 ($\text{CH}_3^{i\text{Pr}}$), 23.4 ($\text{CH}_3^{i\text{Pr}}$), 23.4 ($\text{CH}_3^{i\text{Pr}}$), 24.9 ($\text{CH}_3^{i\text{Pr}}$), 28.1 ($\text{CH}^{i\text{Pr}}$), 30.9 (CH_2^{cod}), 31.6 (CH_2^{cod}), 97.8 (CH^{cod}), 103.2 (CH^{cod}), 122.2 ($\text{C}^{\text{Pz}4}$), 122.6 (CH^{Ar}), 122.7 (CH^{Ar}), 123.7 (CH^{Ar}), 127.4 (CH^{Ar}), 135.9 (C^{Ar}), 139.3 (C^{Ar}), 141.1 (C^{Ar}), 147.1 (C^{Ar}), 152.0 ($\text{C}^{\text{Pz}3/5}$), 154.3 ($\text{C}^{\text{Pz}3/5}$), 163.8 ($\text{N}=\text{C}$), 175.6 ($\text{N}=\text{C}$).
MS (EI) m/z (%):	784 (63) $[\text{M}]^+$, 769 (100) $[\text{M}-\text{Me}]^+$, 651(38) $[\text{M}-i\text{Pr}]^+$.
MS (ESI ⁺ , CH ₃ CN) m/z (%):	785 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.
HR-MS (ESI ⁺ , CH ₃ CN) m/z (%):	für C ₄₀ H ₅₆ N ₄ Ir: berechnet: 785.4131 gefunden: 785.4128
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 3435 (m), 3058 (m), 2959 (s), 2930 (s), 2868 (s), 2834 (m), 2362 (w), 2341 (w), 1629 (s), 1588 (m), 1555 (s), 1528 (w), 1463 (s), 1433 (s), 1383 (m), 1364 (s), 1325 (m), 1258 (m), 1230 (s), 1187 (m), 1155 (w), 1096 (s), 1058 (m), 1043 (w), 1026 (w), 1001 (w), 975 (w), 964 (m), 934 (w), 899 (w), 887 (w), 867 (w), 808 (m), 780 (s), 769 (m), 727 (s), 696 (w), 656 (w), 581 (w), 521 (w), 498 (w), 463 (w), 418 (w).
UV/Vis (nm)(CH ₂ Cl ₂):	λ_{max} (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]) = 247 (12849), 276 (14004), 338 (7991), 444 (982), 541 (533).
UV/Vis (nm)(KBr):	λ = 224, 284, 348, 447, 544.
Elementaranalyse (%):	für C ₄₀ H ₅₅ N ₄ Ir, 0.5 H ₂ O: berechnet: C 60.57, H 7.12, N 7.06; gefunden: C 60.18, H 7.06, N 6.83.

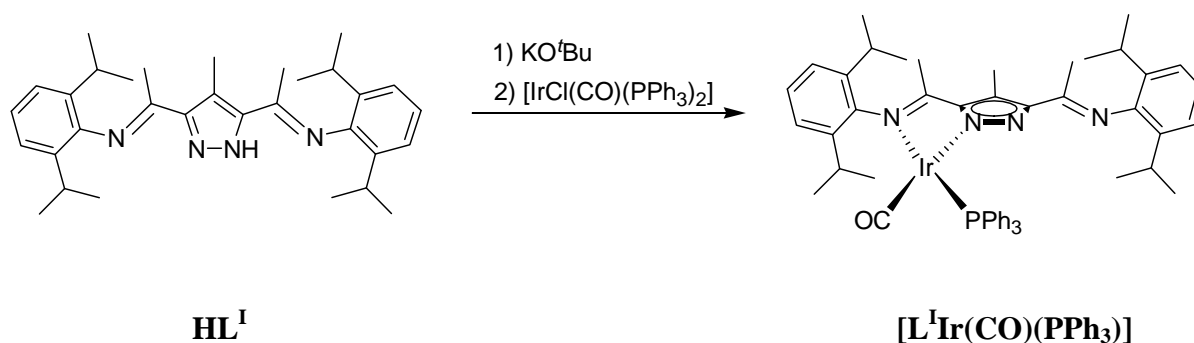
3.7.2 Synthese von $[\text{L}^{\text{I}}\text{Ir}(\text{CO})_2]$ 

In eine Lösung von $[\text{L}^{\text{I}}\text{Ir}(\text{cod})]$ (266 mg, 0.34 mmol, 1.0 Äq) in THF (150 mL) wird für 10 Minuten Kohlenstoffmonoxidgas durchgeleitet. Die Reaktionslösung wird unter einer Kohlenstoffmonoxidgas-Atmosphäre 15 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Feststoff in Ethylacetat aufgenommen und bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert. Das Produkt wird als gelber kristalliner Feststoff isoliert.

Ausbeute:	110 mg, (0.15 mmol, 44 %)
Summenformel:	$\text{C}_{34}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ir}$
Molmasse:	731.95 g/mol
Schmelzpunkt:	$318\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung)
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	δ (ppm) = 1.12-1.17 (m, 18 H, CH_3^{iPr}), 1.34 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, 6 H, CH_3^{iPr}), 2.22 (s, 3 H, $\text{N}=\text{CCH}_3$), 2.25 (s, 3 H, $\text{N}=\text{CCH}_3$), 2.74 (s, 3 H, CH_3^{Pz4}), 2.82 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$, 2 H, CH^{iPr}), 3.20 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, 2 H, CH^{iPr}), 6.97-7.30 (m, 6 H, CH^{Ar}).
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	δ (ppm) = 11.0 (CH_3^{Pz4}), 17.2 ($\text{N}=\text{CCH}_3$), 18.9 ($\text{N}=\text{CCH}_3$), 22.8 (CH_3^{iPr}), 23.4 (CH_3^{iPr}), 23.5 (CH_3^{iPr}), 24.0 (CH_3^{iPr}), 28.2 (CH^{iPr}), 28.4 (CH^{iPr}), 122.8 (CH^{Ar}), 124.3 (CH^{Ar}), 125.5 (C^{Ar}), 128.3 (CH^{Ar}), 135.8 (C^{Ar}), 140.3 (C^{Ar}), 143.0 (C^{Ar}), 146.8 (C^{Ar}), 152.7 ($\text{C}^{\text{Pz3/5}}$), 153.3 ($\text{C}^{\text{Pz3/5}}$), 163.4 ($\text{N}=\text{C}$), 172.6 ($\text{N}=\text{C}$), 176.5 (CO), 176.8 (CO).
MS (EI) m/z (%):	732 (48) $[\text{M}]^+$, 717 (100) $[\text{M}-\text{Me}]^+$, 689 (43) $[\text{M}-\text{iPr}]^+$.
MS (ESI ⁺ , CH_3CN) m/z (%):	755 (38) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 731 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HR-MS (ESI ⁺ , CH ₃ CN) <i>m/z</i>	für C ₃₄ H ₄₄ N ₄ O ₂ Ir:
(%)	berechnet: 731.30647 gefunden: 731.30625
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) = 4117 (w), 4035 (w), 3447 (m), 3060 (m), 2961 (s), 2925 (w), 2867 (m), 2072 (s), 1993 (s), 1629 (s), 1587 (m), 1559 (s), 1459 (m), 1434 (m), 1409 (w), 1383 (m), 1364 (m), 1325 (m), 1300 (w), 1258 (m), 1233 (s), 1186 (m), 1095 (m), 1056 (m), 1020 (w), 965 (m), 936 (w), 876 (w), 804 (m), 781 (s), 770 (m), 729 (m), 698 (w), 633 (w), 609 (w), 581 (w), 514 (m), 454 (w), 418 (w).
UV/Vis (nm)(CH ₂ Cl ₂):	λ_{max} (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]) = 242 (18250), 279 (26110), 314 (10570), 343 (12156), 389 (4071), 442 (1935).
UV/Vis (nm)(KBr):	λ = 226, 281, 342, 398, 450.

3.7.3 Synthese von [L^IIr(CO)(PPh₃)]



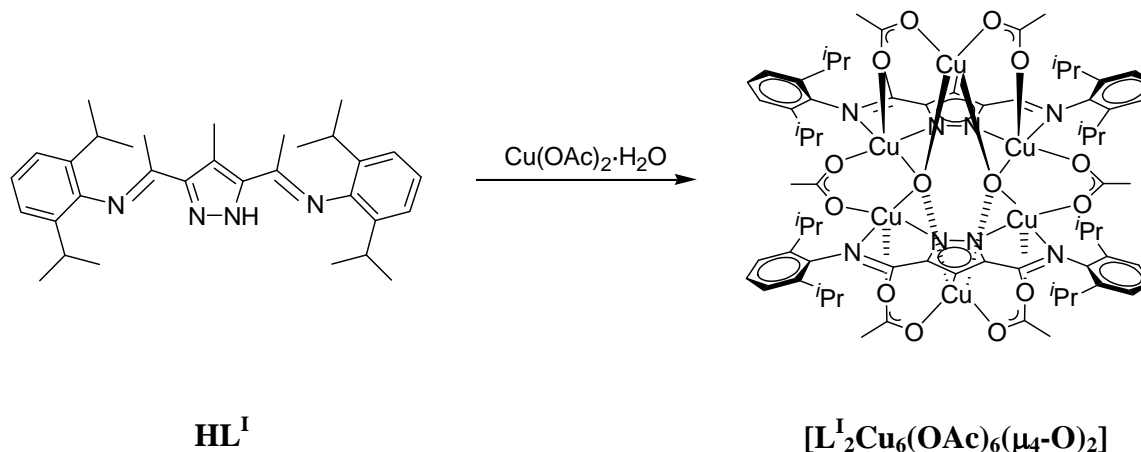
Zu einer Lösung von **HL^I** (322 mg, 0.67 mmol, 1.0 Äq) in THF (50 mL) wird KO^tBu (74.5 mg, 0.67 mmol, 1.0 Äq) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird [IrCl(CO)(PPh₃)₂] (519 mg, 0.67 mmol, 1.0 Äq) gegeben und 15 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wird über Celite filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird mit Petrolether gewaschen und filtriert. Das Produkt wird als roter Feststoff isoliert.

Ausbeute:	559 mg, (0.58 mmol, 87 %)
Summenformel:	C ₅₁ H ₅₈ N ₄ O ₁ P ₁ Ir ₁
Molmasse:	966.22 g/mol

Schmelzpunkt:	105 °C (Zersetzung)
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3Cl):	δ (ppm) = 1.07-1.22 (m, 18 H, $\text{CH}_3^{i\text{Pr}}$), 1.41 (m, 6 H, $\text{CH}_3^{i\text{Pr}}$), 1.48 (s, 3 H, CH_3), 2.14 (s, 3 H, CH_3), 2.66 (s, 3 H, CH_3), 2.74 (m, 2 H, $\text{CH}^{i\text{Pr}}$), 3.48 (m, 2 H, $\text{CH}^{i\text{Pr}}$), 7.08-7.70 (m, 18 H, CH^{Ar}).
MS (EI) m/z (%):	966 (100) $[\text{M}]^+$, 951 (53) $[\text{M-Me}]^+$, 923 (44) $[\text{M-}^i\text{Pr}]^+$, 262 (78) $[\text{PPh}_3]$.
MS (ESI^+ , CH_3CN) m/z (%):	967 (100) $[\text{M+H}]^+$.
HR-MS (ESI^+ , CH_3CN) m/z (%):	für $\text{C}_{51}\text{H}_{59}\text{N}_4\text{O}_1\text{P}_1\text{Ir}_1$: berechnet: 965.40269 gefunden: 965.40350
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3454 (m), 3058 (w), 2958 (s), 2926 (w), 2866 (w), 1969 (vs), 1630 (s), 1589 (w), 1567 (m), 1462 (m), 1435 (s), 1383 (w), 1363 (m), 1326 (w), 1231 (m), 1187 (m), 1097 (m), 1057 (w), 1028 (w), 964 (w), 875 (w), 810 (w), 779 (m), 768 (w), 747 (m), 729 (m), 694 (s), 626 (w), 574 (w), 532 (s), 512 (w).
UV/Vis (nm)(CH_2Cl_2):	λ_{max} (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 234 (13374), 273 (12378), 317 (8470), 366 (3758), 436 (1223).
UV/Vis (nm)(KBr):	λ = 233, 285, 316, 375, 412, 441, 509.

3.8 Synthese der Kupferkomplexe

3.8.1 Synthese von $[\text{L}^{\text{I}}_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$

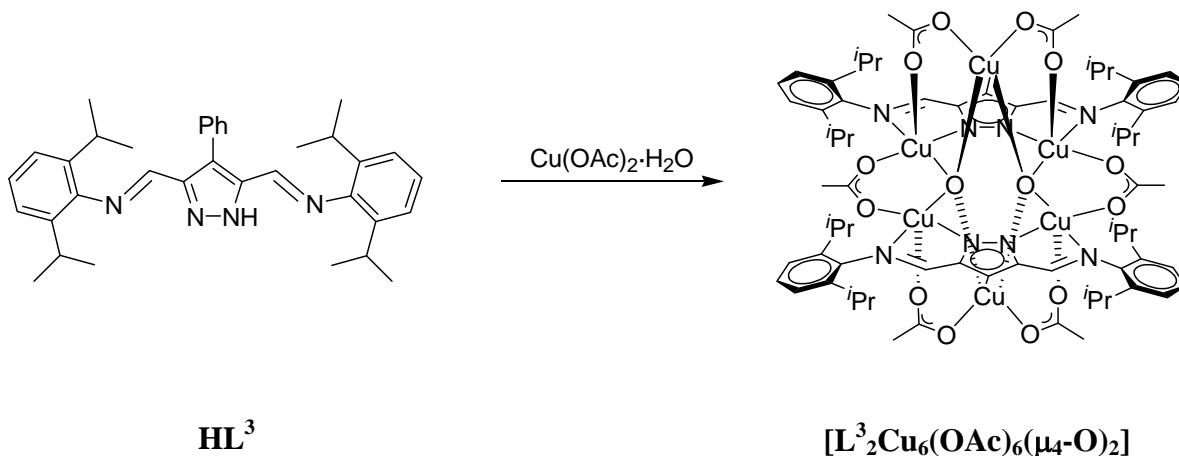


Zu einer Lösung von **HL^I** (500 mg, 1.03 mmol, 1.0 Äq) in THF (50 mL) wird $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (618 mg, 3.09 mmol, 3.0 Äq) gegeben und 24 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Feststoff aus THF oder Dichlormethan umkristallisiert. Das Produkt wird als grün-brauner kristalliner Feststoff isoliert.

Ausbeute:	150 mg, (0.09 mmol, 41 %)
Summenformel:	$\text{C}_{76}\text{H}_{104}\text{N}_8\text{O}_{14}\text{Cu}_6$
Molmasse:	1734.96 g/mol
Schmelzpunkt:	222 °C (Zersetzung)
MS (ESI^+ , $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$)	1675 (100) $[\text{L}_2\text{Cu}_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_5]^+$, 1473 (40), 727 (42)
m/z (%):	$[\text{LCu}_2(\text{OAc})_2]^+$.
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3428 (br), 3063 (w), 2965 (m), 2929 (w), 2869 (w), 1603 (vs), 1586 (vs), 1500 (w), 1433 (s), 1364 (w), 1329 (m), 1255 (w), 1234 (w), 1188 (w), 1102 (w), 1058 (w), 1019 (w), 967 (w), 935 (w), 852 (w), 802 (w), 774 (m), 729 (w), 676 (w), 619 (w), 577 (w), 530 (w), 456 (w).
UV/Vis (nm)(CH_2Cl_2):	λ_{max} (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 229 (61330), 258 (124020), 303 (50550), 368 (8324), 748 (405).
UV/Vis (nm)(KBr):	λ = 221, 262, 370, 474, 733.

Elementaranalyse (%): für $C_{76}H_{104}N_8O_{14}Cu_6$, 2 CH_2Cl_2 :
 berechnet: C 49.18, H 5.71, N 5.88;
 gefunden: C 49.17, H 5.98, N 5.94.

3.8.2 Synthese von $[L^3_2Cu_6(OAc)_6(\mu_4-O)_2]$

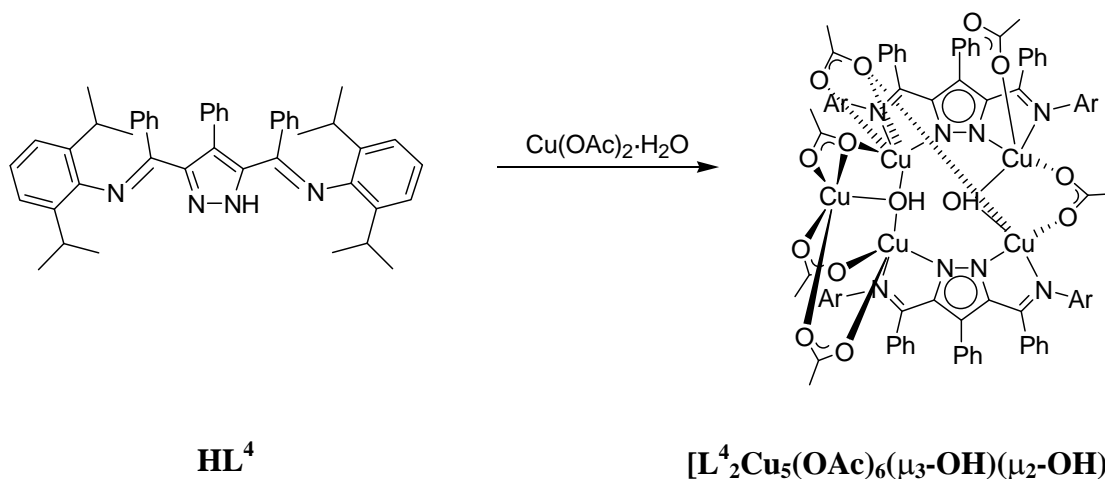


Zu einer Lösung von **HL³** (270 mg, 0.52 mmol, 1.0 Äq) in THF (50 mL) wird $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (312 mg, 1.56 mmol, 3.0 Äq) gegeben und 24 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt durch langsames Verdampfen von THF als brauner kristalliner Feststoff isoliert.

Ausbeute: 143 mg, (0.08 mmol, 30 %)
 Summenformel: $C_{82}H_{100}N_8O_{14}Cu_6$
 Molmasse: 1802.99 g/mol
 Schmelzpunkt: 257 °C (Zersetzung)
 MS (EI) m/z (%): 1304 (29) $[L_2Cu_3(OAc)_2\text{-}^iPr]$, 1162 (100) $[L_2Cu_2]$, 643 (55) $[LCu_2]^+$.
 MS (FAB) m/z (%): 1314 (62) $[L_2Cu_2(OAc)_2(O)_2]$, 1225 (100) $[L_2Cu_2(OAc)]$, 1162 (28) $[L_2Cu_2]$, 643 (54) $[LCu_2]$.

IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3434 (br), 3064 (w), 2964 (s), 2928 (w), 2870 (w), 1618 (w), 1589 (vs), 1464 (w), 1435 (s), 1416 (s), 1385 (w), 1363 (w), 1343 (m), 1261 (m), 1182 (m), 1098 (m), 1018 (m), 934 (w), 901 (m), 875 (m), 845 (w), 802 (m), 772 (w), 754 (m), 713 (w), 700 (w), 676 (w), 617 (w), 564 (w).
UV/Vis (nm)($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$):	λ_{max} (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 235 (8556), 277 (10928), 383 (1000), 487 (191), 743 (63).
UV/Vis (nm)(KBr):	λ = 221, 276, 309, 493, 750.
Elementaranalyse (%):	für $\text{C}_{82}\text{H}_{100}\text{N}_8\text{O}_{14}\text{Cu}_6$, 2 THF, 2 H_2O : berechnet: C 54.51, H 6.09, N 5.65; gefunden: C 54.24, H 6.04, N 5.49.

3.8.3 Synthese von $[\text{L}^4_2\text{Cu}_5(\text{OAc})_6(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-OH})]$

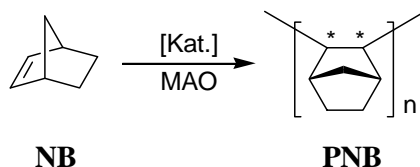


Zu einer Lösung von HL^4 (272 mg, 0.41 mmol, 1.0 Äq) in THF (50 mL) wird $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (323 mg, 1.62 mmol, 4.0 Äq) gegeben und 15 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Hexan gelöst und abfiltriert. Das Produkt wird durch langsames Verdampfen von THF als brauner kristalliner Feststoff isoliert.

Ausbeute:	392 mg, (0.19 mmol, 95 %)
Summenformel:	$\text{C}_{106}\text{H}_{118}\text{N}_8\text{O}_{14}\text{Cu}_5$
Molmasse:	2045.85 g/mol

Schmelzpunkt:	105 °C (Zersetzung)
MS (FAB) m/z (%):	1679 (13) $[\text{L}_2\text{Cu}_3(\text{OAc})_2(\text{O})_2]$, 1622 (12) $[\text{L}_2\text{Cu}_3(\text{OAc})(\text{O})_2+\text{H}]$, 795 (49) $[\text{LCu}_2]$, 731 (42) $[\text{LCu}]$, 717 (94) $[\text{LCu}_2\text{-Ph}]$, 789 (100) $[\text{LCu-}^i\text{Pr}]^+$, 558 (41), 264 (100), 248 (81), 206 (65).
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3433 (br), 3060 (w), 2964 (s), 2928 (w), 2868 (w), 1661 (w), 1620 (s), 1590 (vs), 1495 (w), 1432 (m), 1332 (m), 1262 (vs), 1098 (vs), 1021 (vs), 976 (w), 924 (w), 864 (w), 803 (vs), 743 (m), 695 (m), 675 (w), 616 (w), 471 (w).
UV/Vis (nm)(CH_2Cl_2):	λ_{max} (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 233 (32039), 268 (42435), 401 (3302), 756 (368).
UV/Vis (nm)(KBr):	λ = 216, 264, 310, 434, 721.

3.9 Polymerisation von Norbornen



Unter Inertbedingungen wird in folgender Reihenfolge eine Toluol-Lösung von Norbornen, MAO in Toluol (10 Gew.%) und anschließend das Lösungsmittel gegeben. Die Lösung wird auf eine definierte Temperatur gebracht und durch Zugabe der Dichlormethan-Lösung des Präkatalysators gestartet. Zum Abbrechen der Polymerisation wird vorsichtig eine Lösung von Methanol/konz. HCl (10:1) zugesetzt. Zur Reaktionslösung wird 20 mL Methanol gegeben, 10 Minuten gerührt und das ausgefallene Polymer abfiltriert. Der Feststoff wird mit Methanol (10 mL), Wasser (10 mL) und Aceton (10 mL) gewaschen und bei 70 °C im Vakuum getrocknet.

Ergebnisse

Variation des MAO-Katalysator-Verhältnisses

MAO:Kat.	Ausbeute [g]	Umsatz [%]	Aktivität [$\text{g}_{\text{PNB}}(\text{mol}_{\text{Pd}}\text{h})^{-1}$]
250:1	Spuren	Spuren	-
375:1	0.12	24	$6.97 \cdot 10^5$
500:1	0.25	50	$1.47 \cdot 10^6$
1000:1	0.27	54	$1.59 \cdot 10^6$
2000:1	0.30	60	$1.77 \cdot 10^6$

Präkatalysator: $[\text{L}^1\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$, NB:Kat. = 1000:1, 1 Min., 20 °C, 10 mL CH_2Cl_2 .

Variation des NB-Katalysator-Verhältnisses bei 20 °C

NB:Kat.	Ausbeute [g]	Umsatz [%]	Aktivität [$\text{g}_{\text{PNB}}(\text{mol}_{\text{Pd}}\text{h})^{-1}$]
500:1	0.13	52	$7.64 \cdot 10^5$
1000:1	0.25	49	$1.47 \cdot 10^6$
1500:1	0.39	49	$2.28 \cdot 10^6$
2000:1	0.54	54	$3.19 \cdot 10^6$

Präkatalysator: $[\text{L}^1\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$, MAO:Kat. = 500:1, 1 Min., 20 °C, 10 mL CH_2Cl_2 .

Variation des NB-Katalysator-Verhältnisses bei 0 °C

NB:Kat.	Ausbeute [g]	Umsatz [%]	Aktivität [$\text{g}_{\text{PNB}}(\text{mol}_{\text{Pd}}\text{h})^{-1}$]
500:1	Spuren	-	-
1000:1	0.09	18	$5.27 \cdot 10^5$
1500:1	0.17	21	$9.85 \cdot 10^5$
2000:1	0.24	24	$1.44 \cdot 10^6$

Präkatalysator: $[\text{L}^1\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$, MAO:Kat. = 500:1, 1 Min., 20 °C, 10 mL CH_2Cl_2 .

Variation der Norbornenkonzentration in Dichlormethan

Norbornenkonzentration [molL ⁻¹]	Lösungsmittelvolumen [mL]	Ausbeute [g]	Umsatz [%]	Aktivität [g _{PNB} (mol _{Pd} h) ⁻¹]
2.12	10	0.61	61	3.59·10 ⁶
0.71	30	0.60	60	3.53·10 ⁶
0.53	40	0.32	32	1.88·10 ⁶
0.45	50	0.06	6	3.53·10 ⁵

Präkatalysator: [L¹Pd₂Cl₃], MAO:Kat. = 2000:1, NB:Kat. = 2000:1, 1 Min., 20 °C, CH₂Cl₂.

Variation der Norbornenkonzentration in Toluol

Norbornenkonzentration [molL ⁻¹]	Lösungsmittelvolumen [mL]	Ausbeute [g]	Umsatz [%]	Aktivität [g _{PNB} (mol _{Pd} h) ⁻¹]
2.12	10	0.64	64	3.77·10 ⁶
0.71	30	0.80	80	4.71·10 ⁶
0.53	40	1.00	100	5.88·10 ⁶
0.45	50	1.00	100	5.88·10 ⁶

Präkatalysator: [L¹Pd₂Cl₃], MAO:Kat. = 2000:1, NB:Kat. = 2000:1, 1 Min., 20 °C, Toluol.

Variation der Präkatalysatoren in Dichlormethan

Präkatalysator	Ausbeute [g]	Umsatz [%]	Aktivität [$\text{g}_{\text{PNB}}(\text{mol}_{\text{Pd}}\text{h})^{-1}$]
$[\text{L}^{\text{I}}\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$	0.22	44	$1.29 \cdot 10^6$
$[\text{L}^{\text{II}}\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$	0.29	58	$1.69 \cdot 10^6$
$[\text{L}^{\text{III}}\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$	0.26	52	$1.52 \cdot 10^6$
$[\text{L}^{\text{IV}}\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$	0.25	50	$1.45 \cdot 10^6$
$[\text{L}^{\text{I}}_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]$	0.13	26	$7.47 \cdot 10^5$
$[\text{L}^{\text{II}}_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$	0.11	22	$6.47 \cdot 10^5$
$[\text{L}^{\text{III}}_2\text{Ni}_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Br})_2$	0.14	28	$8.47 \cdot 10^5$
$[\text{L}^{\text{IV}}_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$	0.20	40	$1.20 \cdot 10^6$

MAO:Kat. = 1000:1, NB:Kat. = 2000:1, 1 Min., 20 °C, 10 mL CH_2Cl_2 .

Variation der Präkatalysatoren in Toluol

Präkatalysator	Ausbeute [g]	Umsatz [%]	Aktivität [$\text{g}_{\text{PNB}}(\text{mol}_{\text{Pd}}\text{h})^{-1}$]
$[\text{L}^{\text{I}}\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$	0.38	76	$2.26 \cdot 10^6$
$[\text{L}^{\text{II}}\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$	0.39	78	$2.29 \cdot 10^6$
$[\text{L}^{\text{III}}\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$	0.40	80	$2.34 \cdot 10^6$
$[\text{L}^{\text{IV}}\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$	0.40	80	$2.37 \cdot 10^6$
$[\text{L}^{\text{I}}_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]$	0.02	4	$1.00 \cdot 10^5$
$[\text{L}^{\text{II}}_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$	0.02	4	$1.00 \cdot 10^5$
$[\text{L}^{\text{III}}_2\text{Ni}_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Br})_2$	0.03	6	$1.88 \cdot 10^5$
$[\text{L}^{\text{IV}}_2\text{Ni}_4\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$	0.03	6	$1.65 \cdot 10^5$

MAO:Kat. = 1000:1, NB:Kat. = 2000:1, 1 Min., 20 °C, 10 mL Toluol.

Variation der Reaktionszeit bei 20 °C

t [s]	Ausbeute [g]	Umsatz [%]
1/6	0.44	44
3600	0.62	62

Präkatalysator: $[L^1Pd_2Cl_3]$, MAO:Kat. = 2000:1, NB:Kat. = 2000:1, 20 °C, 10 mL CH_2Cl_2 .

Variation der Reaktionszeit bei 0 °C

t [s]	Ausbeute [g]	Umsatz [%]
10	0.15	30
20	0.24	48
30	0.32	64
40	0.37	74
50	0.37	74
60	0.37	74

Präkatalysator: $[L^1Pd_2Cl_3]$, MAO:Kat. = 2000:1, NB:Kat. = 2000:1, 0 °C, 10 mL CH_2Cl_2 .

Variation der Reaktionszeit bei -20 °C

t [s]	Ausbeute [g]	Umsatz [%]
10	0.07	14
20	0.11	22
30	0.13	26
40	0.16	32
50	0.18	36
60	0.21	22
80	0.23	46
100	0.27	54
120	0.27	54

Präkatalysator: $[L^1Pd_2Cl_3]$, MAO:Kat. = 2000:1, NB:Kat. = 2000:1, 0 °C, 10 mL CH_2Cl_2 .

Zusätzliche Gabe von NB oder Katalysator

Zusätzliche Gabe von	Ausbeute [g]
Kat.	0.25
NB	0.45

Präkatalysator: $[L^1Pd_2Cl_3]$, MAO:Kat. = 2000:1, NB:Kat. = 1000:1, 20 °C, 30 mL CH_2Cl_2 .

CPMAS- ^{13}C -NMR-Resonanzen

Resonanz (ppm)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$[L^1Pd_2Cl_3]^a$	23.0	28.0	30.8	37.0	42.2		50.3	54.3	59.0	127.3	130.5	139.3
$[L^1Pd_2Cl_3]^b$	22.8	28.0	30.6	37.0	42.4	43.8	50.3	54.4	58.8	127.3	130.6	139.3
$[L^1Pd_2Cl_3]^c$		28.5	30.6	37.0	39.8	42.5	50.4	54.3	59.			
$[L^1Pd_2Cl_3]^d$			31.0	37.2	40.7	43.6	51.1	55.0	60.7			
$[L^H Pd_2Cl_3]^e$		28.2	31.0	37.0	42.3		50.4	54.3	59.3			
PNB von $[L^1Pd_2Cl_3]^e$	23.6	28.3	31.2	37.6	42.6	44.3	50.7	54.8	59.4	127.8	131.0	139.7
$[L^H Ni_4Br_6(H_2O)_4]^e$			33.4	40.4			49.9	51.7				
$[L^1Ni_4Br_6(C_4H_8O)(H_2O)_3]^e$			33.4	40.4			50.0	52.2				
$[L^3Pd_2Cl_3]^e$	22.9	28.1	31.1	37.1	42.3		50.4	54.5	59.0	127.4	130.3	139.3
$[L^4Pd_2Cl_3]^e$		28.6	31.5	37.4	42.7	44.3	50.8	54.9	59.7			
$[L^4Ni_4Br_6(H_2O)_4]^e$			33.3	40.5			49.9	51.9				

^a MAO:Kat. = 2000:1, NB:Kat. = 2000:1, 60 Min., 20 °C, 10 mL CH_2Cl_2 .

^b MAO:Kat. = 2000:1, NB:Kat. = 2000:1, 1 Min., 0 °C, 10 mL CH_2Cl_2 .

^c MAO:Kat. = 2000:1, NB:Kat. = 2000:1, 1 Min., 20 °C, 10 mL Toluol.

^d MAO:Kat. = 2000:1, NB:Kat. = 2000:1, 1 Min., 20 °C, 50 mL Toluol.

^e MAO:Kat. = 1000:1, NB:Kat. = 2000:1, 1 Min., 20 °C, 10 mL CH_2Cl_2 .

C ANHANG

1 Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
Ar	Aryl
B	Feld
br	breit
Cp	Cyclopentadien
cod	1,5-Cyclooctadien
CSD	Cambridge Structural Database
CT	Charge Transfer
CV	Cyclovoltammetrie
δ	Chemische Verschiebung
d	Duplett
<i>d</i>	Abstand
DC	Dünnschichtchromatographie
DHP	3,4-Dihydropyran
DSC	Differential Scanning Calorimetrie
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
ESI	Elektrosprayionisation
ϵ	Extinktionskoeffizient
FAB	Fast Atom Bombardment
<i>g</i>	Landé-Faktor
G	Gauß
χ_M	Molekulare magnetische Suszeptibilität
HR-MS	Hochauflösende Massenspektrometrie
Hz	Hertz
^{<i>i</i>} Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante

19B Abkürzungsverzeichnis

Kat.	(Prä)-Katalysator
KO ^t Bu	Kalium- <i>tert</i> -butylat
L	Lösungsmittel
λ	Wellenlänge
M ⁺	Molekülkation
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
<i>m/z</i>	Masse/Ladungs-Verhältnis
NB	Norbornen (= Bicyclo[2.2.1]hept-2-en)
3-NBA	3-Nitrobenzylalkohol
NiBr ₂ ·dme	Nickelbromidethylenglykoldimethylether
NMR	Kernresonanzspektroskopie
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
OAc	Acetat
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
PNB	Polynorbornen (= Poly(2,3-bicyclo[2.2.1]hept-2-en))
pp	Polypropylen
ppm	parts per million
Py	Pyridin
Pz	Pyrazol
R	Rest
SHOP	Shell Higher-Olefins Process
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyran-2-yl
μ_B	Bohrsches Magneton
μ_{eff}	Effektives magnetisches Moment
UV/Vis	Ultraviolett/sichtbar

2 Röntgenographischer Anhang

Die Bestimmung der Elementarzelle und die Sammlung der Messdaten erfolgte an einem STOE-IPDS II-Gerät mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.711 \text{ \AA}$) bei 133 K, 150 K (im Fall von as58) oder bei 293 K (im Fall von as14, as15). Die Messwerte wurden bezüglich Lorentz- und Polarisierungseffekten korrigiert.^[289] Zusätzlich erfolgten Absorptionskorrekturen.^[290] Die Lösung und Verfeinerung wurde mit den Programmen *SHELXS-97* und *SHELXL-97* durchgeführt.^[291,292,293]

Strukturanalysen von as2, as3, as5, as6, as8, as9, as10, as11, as12, as13, as14, as15, as16 und as25 wurden von Sebastian Dechert, alle anderen wurden von Anna Sachse durchgeführt.

20BRöntgenographischer Anhang

Verbindung	2	6	7
Interner Name	as25	as14	as15
Formel	C ₇ H ₇ N ₂ O ₄ I	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₄	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂ , C ₁₁ H ₁₃ N ₂ O ₂ ⁺ , Br ⁻ , 0.5 CH ₄ O, 0.5 H ₂ O
<i>M</i> [g mol ⁻¹]	310.05	260.25	514.40
Kristallgröße [mm]	0.49 x 0.04 x 0.04	0.47 x 0.34 x 0.31	0.30 x 0.21 x 0.11
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)	<i>P</i> -1 (Nr. 2)
<i>a</i> [Å]	4.5086(2)	6.2569(3)	9.4338(14)
<i>b</i> [Å]	12.6705(6)	14.1156(9)	9.7537(13)
<i>c</i> [Å]	17.1726(10)	14.5255(8)	13.6894(18)
α [°]	90	90	101.433(11)
β [°]	90	90	108.673(11)
γ [°]	90	90	100.573(11)
<i>V</i> [Å ³]	981.01(9)	1282.89(12)	1127.5(3)
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	2.099	1.347	1.515
<i>Z</i>	4	4	2
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]	3.255	0.102	1.866
<i>F</i> (000)	592	544	532
θ Bereich [°]	2.00 – 26.94	2.01 – 27.35	2.21 – 24.82
<i>hkl</i> Bereich	-5 – 4, ± 16 , ± 21	-8 – 7, ± 18 , ± 18	-11 – 10, ± 11 , -16 – 15
Gemessene Reflexe	9592	25226	7117
Unabhängige Reflexe [<i>R</i> _{int}]	2128 [0.0405]	2897 [0.0490]	2248 [0.0658]
Daten / Restraints / Parameter	2128 / 0 / 133	2897 / 0 / 178	2248 / 3 / 293
Goodness-of-fit	1.013	1.028	1.165
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0151, 0.0373	0.0408, 0.1115	0.1053, 0.2958
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0165, 0.0378	0.0516, 0.1165	0.1638, 0.3402
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.249 / -0.709	0.182 / -0.187	0.618 / -0.732

20BRöntgenographischer Anhang

Verbindung	9	HL¹	HL³
Interner Name	as13	as55	as36
Formel	C ₂₃ H ₁₆ N ₂ O ₂ , 0.5 C ₃ H ₆ O	C ₂₅ H ₃₀ N ₄	C ₃₅ H ₄₂ N ₄
<i>M</i> [g mol ⁻¹]	381.42	386.53	518.43
Kristallgröße [mm]	0.48 x 0.37 x 0.25	0.43 x 0.24 x 0.14	0.33 x 0.23 x 0.19
Kristallsystem	Tetragonal	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>I</i> -4 (Nr. 82)	<i>P</i> -1 (Nr. 2)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (Nr. 15)
<i>a</i> [Å]	12.9187(5)	8.3676(11)	27.7190(14)
<i>b</i> [Å]	12.9187(5)	11.8474(17)	8.8990(3)
<i>c</i> [Å]	24.7001(13)	11.9168(17)	25.4394(14)
α [°]	90	91.132(11)	90
β [°]	90	102.735(11)	100.727(4)
γ [°]	90	104.762(10)	90
<i>V</i> [Å ³]	4122.3(3)	1110.7(3)	6165.5(5)
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.229	1.156	1.118
<i>Z</i>	8	2	8
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]	0.080	0.069	0.066
<i>F</i> (000)	1600	416	2240
θ Bereich [°]	1.65 – 27.42	1.78 – 27.01	1.50 – 26.78
<i>hkl</i> Bereich	±16, ±16, ±31	±10, -14 – 15, ±15	±34, -11 – 10, ±32
Gemessene Reflexe	31940	10114	26988
Unabhängige Reflexe [<i>R</i> _{int}]	4678 [0.0503]	4814 [0.1265]	6546 [0.1088]
Daten / Restraints / Parameter	4678 / 5 / 267	4814 / 0 / 266	6546 / 0 / 356
Goodness-of-fit	1.007	1.032	0.999
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0413, 0.1109	0.0987, 0.2295	0.0617, 0.1224
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0476, 0.1144	0.1781, 0.2715	0.1073, 0.1383
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.411 / -0.300	0.428 / -0.400	0.212 / -0.238

20BRöntgenographischer Anhang

Verbindung	HL⁵	[L³Pd₂Cl₃]	[L⁴Pd₂Cl₃]
Interner Name	as22	as3	as6
Formel	C ₄₃ H ₃₄ N ₄ , 0.5 C ₆ H ₁₄	C ₃₅ H ₄₁ N ₄ Cl ₃ Pd ₂ , 2 C ₃ H ₆ O	C ₄₇ H ₄₉ N ₄ Cl ₃ Pd ₂ , 2.5 CHCl ₃
<i>M</i> [g mol ⁻¹]	649.83	953.02	1287.47
Kristallgröße [mm]	0.45 x 0.24 x 0.16	0.21 x 0.15 x 0.10	0.18 x 0.14 x 0.10
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (Nr. 2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (Nr. 15)
<i>a</i> [Å]	9.3845(10)	10.0887(6)	36.082(3)
<i>b</i> [Å]	13.0233(15)	30.3130(16)	12.8094(6)
<i>c</i> [Å]	16.5671(17)	13.8048(8)	28.7200(19)
α [°]	108.025(8)	90	90
β [°]	99.287(8)	90.161(5)	124.805(5)
γ [°]	106.502(8)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1775.8(3)	4221.8(4)	10899.2(13)
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.215	1.499	1.569
<i>Z</i>	2	4	8
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]	0.071	1.080	1.212
<i>F</i> (000)	690	1944	5176
θ Bereich [°]	1.76 – 24.86	1.62 – 24.79	1.37 – 24.71
<i>hkl</i> Bereich	-10 – 11, -15 – 14, \pm 19	\pm 11, \pm 33, \pm 16	-42 – 41, -15 – 14, -32 – 33
Gemessene Reflexe	16093	25842	31067
Unabhängige Reflexe [<i>R</i> _{int}]	6105 [0.0806]	6973 [0.1174]	8805 [0.0898]
Daten / Restraints / Parameter	6105 / 0 / 451	6973 / 4 / 475	8805 / 10 / 626
Goodness-of-fit	0.893	1.011	1.004
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0567, 0.1250	0.0505, 0.0761	0.0442, 0.0656
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1166, 0.1570	0.1042, 0.0860	0.0891, 0.0742
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.298 / -0.345	0.590 / -0.426	0.504 / -0.688

20BRöntgenographischer Anhang

Verbindung	$[(L^I Pd_2)_2(\mu-CH_2)(\mu-Cl)_2(Me)_2]$	$[L^I_2Ni]$	$[L^4_2Ni]$
Interner Name	as42	as58	as33
Formel	$C_{67}H_{94}N_8Cl_2Pd_4$ 8 CH_2Cl_2	$C_{64}H_{86}N_8Ni$	$C_{94}H_{98}N_8Ni$
M [$g\text{mol}^{-1}$]	2187.41	1026.12	1398.51
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.17 x 0.09	0.54 x 0.15 x 0.09	0.41 x 0.25 x 0.07
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)	$P-1$ (Nr. 2)	$P-1$ (Nr. 2)
a [Å]	33.458(6)	8.813(5)	9.7920(6)
b [Å]	12.605(2)	11.806(5)	14.7660(9)
c [Å]	24.263(4)	14.793(5)	27.8400(16)
α [°]	90	73.936(5)	83.335(5)
β [°]	112.118(13)	89.425(5)	80.671(5)
γ [°]	90	86.727(5)	86.048(5)
V [Å ³]	9479(3)	1476.6(12)	3940.1(4)
$\rho_{\text{ber.}}$ [$g\text{cm}^{-3}$]	1.533	1.154	1.179
Z	4	2	2
μ (Mo- K_α) [mm^{-1}]	1.297	0.374	0.298
$F(000)$	4424	554	1492
θ Bereich [°]	1.74 – 26.87	1.96 – 27.12	1.49 – 27.03
hkl Bereich	-41 – 42, ± 15 , -30 – 27	-9 – 11, ± 15 , -18	-11 – 12, ± 18 , ± 35
Gemessene Reflexe	41917	13134	37618
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	10074 [0.1012]	6369 [0.0694]	17062 [0.1101]
Daten / Restraints / Parameter	10074 / 6 / 471	6369 / 0 / 331	17062 / 0 / 1076
Goodness-of-fit	1.077	0.991	0.922
R_1 ($I > 2 \sigma(I)$)	0.0792, 0.1746	0.0646, 0.1195	0.0691, 0.0775
wR_2 (alle Daten)	0.1208, 0.1944	0.1182, 0.1401	0.1917, 0.0984
Restelektronendichte [$e\text{Å}^{-3}$]	2.395 / -2.132	0.408 / -0.643	0.404 / -0.533

20BRöntgenographischer Anhang

Verbindung	[L ³ Ni ₂ (EtOH) ₂ (H ₂ O) ₂](Br) ₂	[L ¹ Ni ₂ (NO ₃) ₃ (CH ₃ CN) ₂]	[L ³ Ni ₂ (NO ₃) ₃ (CH ₃ CN) ₂]
Interner Name	as2	as10	as37
Formel	C ₇₄ H ₉₈ N ₈ O ₄ Br ₂ Ni ₂ , 2 C ₄ H ₈ O ₂	C ₃₆ H ₄₉ N ₉ O ₉ Ni ₂ , CH ₃ CN	C ₃₉ H ₄₇ N ₉ O ₉ Ni ₂ , 3 CH ₂ Cl ₂ , 2 H ₂ O
<i>M</i> [g mol ⁻¹]	1617.05	910.32	2093.33
Kristallgröße [mm]	0.16 x 0.15 x 0.14	0.50 x 0.42 x 0.31	0.26 x 0.22 x 0.17
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂₁ / <i>n</i> (Nr. 14)	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i> (Nr. 14)	<i>P</i> -1 (Nr. 2)
<i>a</i> [Å]	14.1124(9)	10.3761(3)	14.2722(15)
<i>b</i> [Å]	20.3932(9)	17.3716(4)	16.7303(19)
<i>c</i> [Å]	14.1745(11)	28.7637(10)	22.1294(19)
α [°]	90	90	87.197(8)
β [°]	101.593(6)	96.844(3)	86.422(8)
γ [°]	90	90	73.674(8)
<i>V</i> [Å ³]	3996.2(4)	5147.7(3)	5058.4(9)
ρ _{ber.} [g cm ⁻³]	1.344	1.175	1.374
<i>Z</i>	2	4	2
μ (Mo-K _α) [mm ⁻¹]	1.530	0.785	0.963
<i>F</i> (000)	1704	1912	1976
θ Bereich [°]	1.77 – 24.83	1.37 – 24.83	1.54 – 25.68
<i>hkl</i> Bereich	±16, ±24, ±16	-10 – 12, ±20, ±33	±17, ±20, -23 – 24
Gemessene Reflexe	35270	90726	15100
Unabhängige Reflexe [<i>R</i> _{int}]	6865 [0.1075]	8850 [0.0692]	8253 [0.1268]
Daten / Restraints / Parameter	6865 / 3 / 480	8850 / 0 / 575	8253 / 0 / 1131
Goodness-of-fit	1.000	1.053	0.918
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>))	0.0488, 0.0799	0.0354, 0.0945	0.0854, 0.1776
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0906, 0.0876	0.0429, 0.0980	0.2060, 0.2301
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.940 / -0.368	0.355 / -0.560	0.703 / -0.501

20BRöntgenographischer Anhang

Verbindung	[L ^I ₂ Ni ₄ Br ₆ (C ₄ H ₈ O)(H ₂ O) ₃]	[L ^I Co ₂ Cl ₃ (EtOH)(H ₂ O) ₂]	[L ³ ₂ Co ₄ Cl ₅]
Interner Name	as31	as24	as49
Formel	C ₆₈ H ₉₄ N ₈ O ₄ Br ₆ Ni ₄	C ₃₄ H ₅₃ N ₄ O ₃ Cl ₃ Co ₂ ,	C ₁₀₅ H ₁₂₃ N ₁₂ Cl ₅ Co ₄ ,
	C ₄ H ₈ O	1.5 CHCl ₃	0.5 C ₄ H ₈ O, C ₂ H ₃ N
<i>M</i> [g mol ⁻¹]	1873.92	969.07	2043.23
Kristallgröße [mm]	0.34 x 0.19 x 0.11	0.53 x 0.27 x 0.22	0.56 x 0.39 x 0.26
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ / <i>n</i> (Nr. 14)	<i>I</i> ba2 (Nr. 45)	<i>P</i> ₂ / <i>n</i> (Nr. 14)
<i>a</i> [Å]	15.2779(3)	16.3211(11)	16.5141(4)
<i>b</i> [Å]	39.1721(6)	17.7522(11)	22.4226(4)
<i>c</i> [Å]	16.1305(4)	31.585(3)	31.4461(9)
α [°]	90	90	90
β [°]	110.19(3)	90	102.388(2)
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	9060.5(3)	9151.2(11)	11373.0(5)
ρ _{ber.} [g cm ⁻³]	1.374	1.407	1.193
<i>Z</i>	4	8	4
μ (Mo-K _α) [mm ⁻¹]	3.509	1.200	0.740
<i>F</i> (000)	3808	4008	4288
θ Bereich [°]	1.44 – 26.75	1.69 – 26.58	1.12 – 25.74
<i>hkl</i> Bereich	-16 – 19, -49 – 48, ±20	±20, ±22, ±39	±20, -27 – 25, ±38
Gemessene Reflexe	83278	37227	86436
Unabhängige Reflexe [<i>R</i> _{int}]	19235 [0.0926]	9530 [0.0387]	21492 [0.1459]
Daten / Restraints / Parameter	19235 / 0 / 869	9530 / 4 / 519	21492 / 0 / 1210
Goodness-of-fit	1.010	1.049	1.028
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>))	0.0477, 0.1161	0.0298, 0.0754	0.0677, 0.1914
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0691, 0.1232	0.0314, 0.0761	0.0827, 0.2050
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	2.502 / -1.385	0.582 / -0.615	1.488 / -1.196

20BRöntgenographischer Anhang

Verbindung	[L ⁴ Co ₄ Cl ₆ (H ₂ O) ₅]	[L ¹ Rh(cod)]	[L ¹ Rh(CO) ₂]
Interner Name	as40	as9	as35
Formel	C ₉₄ H ₉₈ N ₈ O ₅ Cl ₆ Co ₄ , 2 CHCl ₃	C ₄₀ H ₅₅ N ₄ Rh	C ₃₄ H ₄₃ N ₄ O ₂ Rh
<i>M</i> [g mol ⁻¹]	2106.96	694.79	642.63
Kristallgröße [mm]	0.24 x 0.18 x 0.12	0.48 x 0.47 x 0.45	0.31 x 0.20 x 0.09
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (Nr. 2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)	<i>P</i> -1 (Nr. 2)
<i>a</i> [Å]	11.2650(7)	13.0762(4)	8.640(5)
<i>b</i> [Å]	15.1857(9)	10.9570(3)	9.060(5)
<i>c</i> [Å]	17.6502(10)	26.8277(9)	21.936(5)
α [°]	112.618(4)	90	78.545(5)
β [°]	90.388(5)	103.892(2)	85.036(5)
γ [°]	106.495(4)	90	76.225(5)
<i>V</i> [Å ³]	2649.4(3)	3731.3(2)	1633.1(14)
ρ _{ber.} [g cm ⁻³]	1.321	1.237	1.307
<i>Z</i>	1	4	2
μ (Mo-K _α) [mm ⁻¹]	0.969	0.489	0.557
<i>F</i> (000)	1084	1472	672
θ Bereich [°]	1.90 – 27.03	1.56 – 26.97	1.90 – 27.45
<i>hkl</i> Bereich	±14, ±19, -22 – 20	±16, ±13, ±34	±11, ±11, ±28
Gemessene Reflexe	22714	69915	21879
Unabhängige Reflexe [<i>R</i> _{int}]	11412 [0.0392]	8070 [0.0320]	21879
Daten / Restraints / Parameter	11412 / 0 / 587	8070 / 8 / 463	21879 / 0 / 390
Goodness-of-fit	1.041	1.051	1.000
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>))	0.0688, 0.1654	0.0221, 0.0582	0.0674, 0.1796
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0974, 0.1775	0.0254, 0.0594	0.0795, 0.1893
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	1.113 / -1.454	0.348 / -0.443	1.786 / -1.327

20BRöntgenographischer Anhang

Verbindung	[L ^I Ir(cod)]	[L ^I Ir(CO) ₂]	[L ^I Ir(CO)(PPh ₃)]
Interner Name	as11	as20	as56
Formel	C ₄₀ H ₅₅ N ₄ Ir	C ₃₄ H ₄₃ N ₄ O ₂ Ir	C ₅₁ H ₅₈ N ₄ OPIr
<i>M</i> [g mol ⁻¹]	784.08	731.92	966.18
Kristallgröße [mm]	0.31 x 0.27 x 0.25	0.43 x 0.31 x 0.26	0.79 x 0.35 x 0.07
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)	<i>P</i> -1 (Nr. 2)	<i>P</i> -1 (Nr. 2)
<i>a</i> [Å]	13.0501(4)	8.6291(5)	9.5601(8)
<i>b</i> [Å]	10.9645(3)	9.0640(5)	13.4975(10)
<i>c</i> [Å]	26.8174(10)	21.9421(12)	18.3639(14)
α [°]	90	78.555(5)	85.965(6)
β [°]	103.923(3)	85.189(5)	79.936(6)
γ [°]	90	76.209(5)	86.992(6)
<i>V</i> [Å ³]	3724.5(2)	1632.36(16)	2325.4(3)
ρ _{ber.} [g cm ⁻³]	1.398	1.489	1.380
<i>Z</i>	4	2	2
μ (Mo-K _α) [mm ⁻¹]	3.616	4.124	2.945
<i>F</i> (000)	1600	736	984
θ Bereich [°]	1.56 – 27.35	1.90 – 24.78	1.51 – 27.04
<i>hkl</i> Bereich	±16, ±14, ±34	±10, -9 – 10, ±25	-12 – 10, ±17, ±23
Gemessene Reflexe	74538	24388	21494
Unabhängige Reflexe [<i>R</i> _{int}]	8391 [0.0410]	5579 [0.0564]	10079 [0.1150]
Daten / Restraints / Parameter	8391 / 8 / 463	5579 / 0 / 382	10079 / 0 / 523
Goodness-of-fit	1.044	1.047	0.996
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>))	0.0200, 0.0451	0.0206, 0.0509	0.0863, 0.2112
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0279, 0.0467	0.0228, 0.0515	0.1164, 0.2390
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.808 / -0.548	0.960 / -0.985	2.986 / -4.720

20BRöntgenographischer Anhang

Verbindung	[L ^I ₂ Cu ₆ (OAc) ₆ (μ ₄ -O) ₂]	[L ⁴ ₂ Cu ₅ (OAc) ₆ (μ-OH) ₂]
Interner Name	as21	as8
Formel	C ₇₆ H ₁₀₄ N ₈ O ₁₄ Cu ₆ , 6 C ₄ H ₈ O	C ₁₀₆ H ₁₁₈ N ₈ O ₁₄ Cu ₅ , 2 H ₂ O
<i>M</i> [g mol ⁻¹]	2167.54	2081.82
Kristallgröße [mm]	0.29 x 0.25 x 0.15	0.46 x 0.39 x 0.31
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (Nr. 15)
<i>a</i> [Å]	15.6652(8)	38.9044(13)
<i>b</i> [Å]	18.7972(8)	16.1981(5)
<i>c</i> [Å]	17.8818(8)	38.2539(14)
α [°]	90	90
β [°]	101.325(4)	107.874(3)
γ [°]	90	90
<i>V</i> [Å ³]	5163.0(4)	22943.2(13)
ρ _{ber.} [g cm ⁻³]	1.394	1.205
<i>Z</i>	2	8
μ (Mo-K _α) [mm ⁻¹]	1.283	0.972
<i>F</i> (000)	2284	8696
θ Bereich [°]	1.58 – 24.69	1.10 – 24.83
<i>hkl</i> Bereich	±18, ±22, -21 – 20	-44 – 45, ±19, ±44
Gemessene Reflexe	72143	71873
Unabhängige Reflexe [<i>R</i> _{int}]	8753 [0.1038]	19364 [0.0704]
Daten / Restraints / Parameter	8753 / 294 / 604	19364 / 35 / 1248
Goodness-of-fit	0.999	1.036
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>))	0.0546, 0.1236	0.0519, 0.1276
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0922, 0.1363	0.0765, 0.1375
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.713 / -0.530	0.638 / -0.677

3 Literaturverzeichnis

- [1] PlasticsEurope, *The Compelling Facts About Plastic 2007*, **2008**, 8-10.
- [2] K. S. Whiteley, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Auflage, VCH, Weinheim, **1992**, 488-517.
- [3] K. Ziegler, H. Beil, E. Holzkamp, H. Martin, *Patent DE 973626*, **1953**.
- [4] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Beil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 426.
- [5] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Beil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541-547.
- [6] G. Natta, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 393-403.
- [7] G. Natta, P. Corradini, *J. Polymer Sci.* **1956**, 20, 251-266.
- [8] M. L. Huggins, G. Natta, V. Desreux, H. Mark, *J. Polymer Sci.* **1962**, 56, 153-161.
- [9] J. P. Hermans, P. Henriouille, *Patent DE 2264560*, Solvay & Cie (BE), **1971**.
- [10] Y. Takahashi, S. Tomiyasu, M. Takitani, *Patent DE 2838013*, Toyo Stauffer Chemical Co (JP), **1979**.
- [11] U. Giannini, A. Cassata, P. Longi, R. Mazzocchi, *Patent DE 2643143*, Montedison SPA (I), **1976**.
- [12] M. Kioka, H. Kitani, N. Kashiwa, *Patent DE 3022738*, Mitsui Petrochemicals (JP), **1980**.
- [13] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2975-2976.
- [14] D. S. Breslow, N. R. Newberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5073-5074.
- [15] H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 396-402; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1980**, 19, 390-392.
- [16] H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Patent DE 3007725*, Universität Hamburg, BASF AG (DE), **1981**.
- [17] F. R. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233-247.
- [18] W. Kaminsky, K. Kuelper, H. H. Brintzinger, F. R. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 507-508; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, 24, 507-508.
- [19] J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 100, 6255-6256.
- [20] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 448-468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 428-447.

- [21] C. Bianchini, G. Giambastiani, I. G. Rios, G. Mantovani, A. Meli, A. M. Segarra, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1391-1418.
- [22] V. C. Gibson, C. Redshaw, G. A. Solan, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1745-1776.
- [23] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283-315.
- [24] S. Mecking, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 550-557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 534-540.
- [25] B. L. Small, M. Brookhart, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2120-2130.
- [26] L. S. Boffa, B. M. Novak, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1479-1493.
- [27] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414-6415.
- [28] L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267-268.
- [29] L. K. Johnson, C. M. Killian, S. D. Arthur, J. Feldman, E. F. McCord, S. J. McLain, K. A. Kreuzer, M. A. Bennett, E. B. Coughlin, S. D. Ittel, A. Parthasarathy, D. J. Tempel, M. S. Brookhart, *Patent* WO 9623010, University of North Carolina-Chapel Hill/ E. I. DuPont de Nemours (US), **1996**.
- [30] M. Brookhart, L. K. Johnson, C. M. Killian, S. Mecking, D. J. Tempel, *J. Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1996**, *37*, 254.
- [31] M. Schmid, R. Eberhardt, M. Klinga, M. Leskelä, B. Rieger, *Organometallics* **2001**, *20*, 2321-2330.
- [32] K. Li, J. Darkwa, I. A. Guzei, S. F. Mapolie, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *660*, 108-115.
- [33] S. M. Nelana, J. Darkwa, I. A. Guzei, S. F. Mapolie, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1835-1842.
- [34] Z. Weng, S. Teo, L. L. Koh, T. S. A. Hor, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7732-7736; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7560-7564.
- [35] M. S. Mohlala, I. A. Guzei, J. Darkwa, S. F. Mapolie, *J. Molec. Cat. A: Chem.* **2005**, *241*, 93-100.
- [36] Y. D. M. Champouret, J. Fawcett, W. J. Nodes, K. Singh, G. A. Solan, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9890-9900.
- [37] S. Jie, S. Zhang, W.-H. Sun, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5584-5598.
- [38] I. Göttker-Schnetmann, P. Wehrmann, C. Röhr, S. Mecking, *Organometallics* **2007**, *26*, 2348-2362.

- [39] P. Hao, S. Zhang, W.-H. Sun, Q. Shi, S. Adewuyi, X. Lu, P. Li, *Organometallics* **2007**, *26*, 2439-2446.
- [40] D. Meinhard, B. Rieger, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 386-392.
- [41] D. Meihard, M. Wegner, G. Kipiani, A. Hearley, P. Reuter, S. Fischer, O. Marti, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9182-9191.
- [42] O. Pyrlík, M. Grossmann, M. Arndt-Rosenau, W. Kaminsky, *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerisation*, Springer-Verlag, **1999**, 212.
- [43] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169-1203.
- [44] S. A. Svejda, K. L. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10634-10635.
- [45] L. Deng, T. K. Woo, L. Cavallo, P. M. Margl, T. Ziegler, *J. Am Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6177-6186.
- [46] L. Deng, P. M. Margl, T. Ziegler, *J. Am Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1094-1100.
- [47] C. Janiak, P. G. Lassahn, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2001**, *166*, 193-209.
- [48] C. Janiak, P. G. Lassahn, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 479-492.
- [49] N. G. Gylord, A. B. Deshpande, B. M. Mandal, M. Martan, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1977**, *A11*, 1053-1070.
- [50] J. P. Kennedy, H. S. Makowski, *J. Macromol. Sci.* **1967**, *3*, 345-370.
- [51] A. W. Andersen, N. G. Merckling, *Patent* DE 2721189, DuPont (US), **1954**.
- [52] K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Methathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego, **1997**, 407-410.
- [53] F. Blank, C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* ASAP **2008**.
- [54] M.-J. Brekner, M. Antberg, W. Spaleck, J. Rohrman, *Patent* EP 407870, Hoechst AG (DE), **1992**.
- [55] M.-J. Brekner, H. Deckers, F. Osan, *Patent* EP 683797, Hoechst AG (DE), **1994**.
- [56] U. Epple, M.-J. Brekner, *Patent* EP 566988, Hoechst AG (DE), **1994**.
- [57] F. Osan, W. Kreuder, *Patent* EP 661308, Hoechst AG (DE), Mitsui Petrochemical Ind. (JP), **1995**.
- [58] F. Osan, W. Kreuder, *Patent* EP 661310, Hoechst AG (DE), **1995**.
- [59] F. Osan, J. Kulpe, W. Kreuder, *Patent* EP 694567, Hoechst AG (DE), **1996**.
- [60] F. Osan, W. Kreuder, J. Kulpe, *Patent* EP 694568, Hoechst AG (DE), Mitsui Petrochemical Ind. (JP), **1996**.

- [61] T. Weller, M.-J. Brekner, F. Osan, *Patent* EP 610813, Hoechst AG (DE), **1996**.
- [62] M. Ratzsch, M. Arnold, J. Knorr, *Patent* EP 884356, PCD Polymere AG (DE), **1998**.
- [63] G. Ricci, A. Boglia, A. C. Boccia, L. Zetta, *Macromol. Symp.* **2007**, 260, 172-178.
- [64] B. L. Goodall, L. H. McIntosh III, L. F. Rhodes, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1995**, 89, 421-432.
- [65] T. F. A. Haselwander, W. Heitz, M. Maskos, *Macromol. Rapid. Commun.* **1997**, 18, 689-697.
- [66] U. Peukner, W. Heitz, *Macromol. Rapid. Commun.* **1998**, 19, 159-162.
- [67] J. Chen, Y. Huang, Z. Li, Z. Zhang, C. Wie, T. Lan, W. Zhang, *J. Molec. Cat. A: Chem.* **2006**, 259, 133-141.
- [68] M. C. Sacchi, M. Sonzogni, S. Losio, F. Forlini, P. Locatelli, I. Tritto, M. Licchelli, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 2052-2058.
- [69] Y. Sato, Y. Nakayama, H. Yasuda, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 744-750.
- [70] P. Frédéric, J. L. Pierre, W. Marcel, K. Jacky, *Macromol. Rapid. Commun.* **2003**, 24, 768-771.
- [71] J. A. Casares, P. Espinet, G. Salas, *Organometallics* **2008**, 27, 3761-3769.
- [72] B. Liu, B.-G. Shin, D. Y. Yoon, I. Kim, L. Zhang, W. Yan, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, 45, 3391-3399.
- [73] D. Crosbie, J. Stubbs, D. Sundberg, *Macromolecules* **2007**, 40, 8947-8953.
- [74] P.-G. Lassahn, V. Lozan, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 927-935.
- [75] M. Hiroshi, M. Junichi, A. Hideki, A. Satoshi, *Patent* EP 445755B1, Idemitsu Kosan Co. (JP), **1991**.
- [76] B. L. Goodall, G. M. Benedikt, L. H. McIntosh III, D. A. Barnes, L. F. Rhodes, *Patent* EP 729480B1, B. F. Goodrich Co. (US), **1995**.
- [77] C. Mast, M. Krieger, K. Dehnicke, A. Greiner, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, 10, 232-235.
- [78] T. J. Deming, B. M. Novak, *Macromolecules* **1993**, 26, 7089-7091.
- [79] M. Arndt, M. Grosmann, *Polym. Bull.* **1998**, 41, 433-440.
- [80] H. A. Kalamarides, S. Iyer, J. Lipian, L. F. Rhodes, C. Day, *Organometallics* **2000**, 19, 3983-3990.
- [81] Y.-B. Huang, W.-G. Jia, G.-X. Jin, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 86-90.

- [82] N. H. Tarte, H. Y. Cho, S. I. Woo, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8162-8167.
- [83] F.-B. Han, Y.-L. Zhang, X.-L. Sun, B.-G. Li, Y.-H. Guo, Y. Tang, *Organometallics* **2008**, *27*, 1924-1928.
- [84] Y.-Y. Wang, S.-A. Lin, F.-M. Zhu, H.-Y. Gao, Q. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110*, 3590-3595.
- [85] X. He, Q. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 4172-4180.
- [86] E. Nelkenbaum, M. Kapon, M. S. Eisen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3154-3164.
- [87] R. G. Schulz, *Polym. Lett.* **1966**, *4*, 541-546.
- [88] C. Tanielian, A. Kiennemann, T. Osparpucu, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 2022-2027.
- [89] A. Sen, T.-W. Lai, R. R. Thomas, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *158*, 567-588.
- [90] A. L. Safir, B. M. Novak, *Macromolecules* **1995**, *28*, 5396-5398.
- [91] B. M. Novak, A. L. Safir, *Polym. Prepr.* **1996**, *37*, 335-336.
- [92] B. S. Heinz, W. Heitz, S. A. Krügel, F. Raubacher, J. H. Wendorff, *Acta Polym.* **1997**, *48*, 385-391.
- [93] Q. Shi, S. Jie, S. Zhang, H. Yang, W.-H. Sun, *Macromol. Symp.* **2007**, *260*, 74-79.
- [94] D. A. Barnes, G. M. Benedikt, B. L. Goodall, S. S. Huang, H. A. Kalamarides, S. Lenard, L. H. McIntosh III, K. T. Selvy, R. A. Shick, L. F. Rhodes, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2623-2632.
- [95] X. Mi, Z. Ma, N. Cui, L. Wang, Y. Ke, Y. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 3273-3278.
- [96] E. Szuromi, H. Shen, B. L. Goodall, R. F. Jordan, *Organometallics* **2008**, *27*, 402-409.
- [97] Y.-B. Huang, G.-R. Tang, G.-Y. Jin, G.-X. Jin, *Organometallics* **2008**, *27*, 259-269.
- [98] Y.-Y. Wang, S.-A. Lin, F.-M. Zhu, H.-Y. Gao, Q. Wu, *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 2308-2317.
- [99] C. Janiak, P.-G. Lassahn, V. Lozan, *Macromol. Symp.* **2006**, *236*, 88-99.
- [100] P.-G. Lassahn, V. Lozan, G. A. Timco, P. Christian, C. Janiak, R. E. P. Winpenny, *J. Cat.* **2004**, *222*, 260-267.
- [101] G. Siedle, P.-G. Lassahn, V. Lozan, C. Janiak, B. Kersting, *Dalton Trans.* **2007**, 52-61.
- [102] V. Lozan, P.-G. Lassahn, C. Zhang, B. Wu, C. Janiak, G. Rheinwald, H. Lang, *Z. Naturforsch.* **2003**, *58b*, 1152-1164.
- [103] S. Borkar, P. K. Saxena, *Polym. Bulletin* **2000**, *44*, 167-172.
- [104] X. Mi, Z. Ma, L. Wang, Y. Ke, Y. Hu, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 868-876.

- [105] T. Hu, Y.-G. Li, Y.-S. Li, N.-H. Hu, *J. Molec. Cat. A: Chem.* **2006**, *253*, 155-164.
- [106] B. A. Rodriguez, M. Delferro, T. J. Marks, *Organometallics* **2008**, *27*, 2166-2168.
- [107] M. R. Salata, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12-13.
- [108] A. L. Gavrilova, B. Bosnich, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 349-383.
- [109] B. Mernari, F. Abraham, M. Lagrenee, M. Drillon, P. Legoll, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1707-1711.
- [110] M. Itoh, K. Motoda, K. Shindo, T. Kamiyusuki, H. Sakiyama, N. Matsumoto, H. Ōkawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3635-3641.
- [111] T. Kamiyusuki, H. Ōkawa, E. Kitaura, M. Koikawa, N. Matsumoto, S. Kida, H. Oshido, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2077-2081.
- [112] A. R. Barron, G. Wilkinson, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *Polyhedron*, **1985**, *4*, 1131-1134.
- [113] N. Nakagami, M. Nakahanada, K. Ino, A. Hioki, S. Kaizaki, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 683-688.
- [114] S. Demeshko, G. Leibelng, S. Dechert, S. Fuchs, T. Pruschke, F. Meyer, *Chem. Phys. Chem.* **2007**, *8*, 405-417.
- [115] F. Meyer, A. Jacobi, L. Zsolnai, *Chem. Ber./Rec.* **1997**, *130*, 1441-1447.
- [116] J. Casabó, J. Pons, K. S. Siddiqi, F. Teixidor, E. Molins, C. Miravittles, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1401-1403.
- [117] T. Kamiyusuki, H. Ōkawa, N. Matsumoto, S. Kida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 195-198.
- [118] L. Behle, M. Neuburger, M. Zehnder, T. Kaden, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 693-702.
- [119] F. Meyer, A. Jacobi, B. Nuber, P. Rutsch, L. Zsolnai, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1213-1218.
- [120] F. Meyer, S. Beyreuter, K. Heinze, L. Zsolnai, *Chem. Ber./Rec.* **1997**, *130*, 605-613.
- [121] J. Teichgräber, G. Leibelng, S. Dechert, F. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2613-2618.
- [122] A. Prokofieva, A. I. Prikhod'ko, E. A. Enyedy, E. Farkas, W. Maringgele, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4298-4307.
- [123] A. Prokofieva, A. I. Prikhod'ko, S. Dechert, F. Meyer, *Chem. Chommun.* **2008**, 1005-1007.

- [124] J. Ackermann, F. Meyer, E. Kaifer, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 247-258.
- [125] J. Ackermann, S. Buchler, F. Meyer, *C. R. Chimie* **2007**, *10*, 421-432.
- [126] M. Alvariño Gil, W. Maringgele, S. Dechert, F. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2178-2186.
- [127] B. Bauer-Siebenlist, S. Dechert, F. Meyer, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5343-5352.
- [128] B. Bauer-Siebenlist, F. Meyer, E. Farkas, D. Vidovic, S. Dechert, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4349-4360.
- [129] F. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3789-3800.
- [130] S. V. Kryatov, E. V. Rybak-Akimova, F. Meyer, H. Pritzkow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1581-1590.
- [131] S. Buchler, F. Meyer, E. Kaifer, H. Pritzkow, *Inorganica Chimica Acta* **2002**, *337*, 371-386.
- [132] C. Dubs, A. Inagaki, M. Akita, *Chem. Commun.* **2004**, 2760-2761.
- [133] S. Tanaka, C. Dubs, A. Inagaki, M. Akita, *Organometallics* **2004**, *23*, 317-319.
- [134] S. Tanaka, C. Dubs, A. Inagaki, M. Akita, *Organometallics* **2005**, *24*, 163-184.
- [135] C. Dubs, T. Yamamoto, A. Inagaki, M. Akita, *Organometallics* **2006**, *25*, 1344-1358.
- [136] T. Schenck, C. R. Downes, J. F. Sawyer, B. Bosnich, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2338-2344.
- [137] C. Dubs, T. Yamamoto, A. Inagaki, M. Akita, *Organometallics* **2006**, *25*, 1359-1367.
- [138] G. Noël, J. C. Röder, S. Dechert, H. Pritzkow, L. Bolk, S. Mecking, F. Meyer, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 887-897.
- [139] V. K. Aggarwalde, J. Vicente, R. V. Bonnert, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5381-5383.
- [140] B. C. Bishop, K. M. J. Brands, A. D. Gibb, D. J. Kennedy, *Synthesis* **2004**, *1*, 43-52.
- [141] A. Padwa, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1984**, Vol 1.
- [142] B. Stanovnik, J. Svete, *Science of Synthesis* **2002**, *12*, 15-225.
- [143] T. Schenck, C. Milne, J. Sawyer, B. Bosnich, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2334-2337.
- [144] J. C. Röder, F. Meyer, H. Pritzkow, *Organometallics*, **2001**, *20*, 811-817.
- [145] V. J. Arán, M. Kumar, J. Molina, L. Lamarque, P. Navarro, E. Garcia-España, J. A. Ramirez, S. V. Luis, B. Escuder, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6135-6146.

- [146] M. I. Rodríguez-Franco, I. Dorronsoro, A. I. Hernández-Higuera, G. Antequera, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 863-865.
- [147] J. S. Bradshaw, R. B. Nielsen, P.-K. Tse, G. Arena, B. E. Wilson, N. K. Dalley, J. D. Lamb, J. J. Christensen, R. M. Izatt, *J. Heterocycl. Chem.* **1986**, *23*, 361-368.
- [148] H. Müller, B. Bauer-Siebenlist, E. Csapo, S. Dechert, E. Farkas, F. Meyer, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5278-5292.
- [149] E. Buchner, C. v. Heide, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, *35*, 31-34.
- [150] C. Acerete, J. M. Bueno, L. Campayo, P. Navarro, M. I. Rodríguez-Franco, A. Samat, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4765-4774.
- [151] L. Wolff, *Liebigs Ann. Chem.* **1902**, *325*, 186-192.
- [152] G. Noël, *Dissertation*, Georg-August-Universität Göttingen, **2005**.
- [153] J. C. Röder, F. Meyer, E. Kaifer, H. Pritzkow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1646-1660.
- [154] J. Röder, *Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2001**.
- [155] V. I. Minkin, A. D. Garnovskii, J. Elguero, A. R. Katritzky, O. V. Denisko, *Adv. Heterocycl. Chem.* **2000**, *76*, 157-323.
- [156] U. J. Scheele, M. John, S. Dechert, F. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 373-377.
- [157] U. J. Scheele, *Dissertation*, Georg-August-Universität Göttingen, **2008**.
- [158] Eine Suche in der CSD für $d(^{16}\text{Ni-OH}_2)$ ergab 1393 Treffer, in einer Größenordnung von 1.856-2.515 Å, mit einem arithmetischen Mittelwert von 2.082 Å und einem Median von 2.075 Å.
- [159] Eine Suche in der CSD für $d(^{16}\text{Ni-OHC}_2\text{H}_5)$ ergab 42 Treffer, in einer Größenordnung von 1.991-2.245 Å, mit einem arithmetischen Mittelwert von 2.110 Å und einem Median von 2.106 Å.
- [160] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, Weinheim, **1993**.
- [161] M. Konrad, F. Meyer, A. Jacobi, P. Kircher, P. Rutsch, L. Zsolnai, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4559-4566.
- [162] F. Meyer, I. Hyla-Kryspin, E. Kaifer, P. Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 771-781.
- [163] F.-M. Nie, G. Leibelng, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1233-1239.
- [164] F. Meyer, E. Kaifer, P. Kircher, K. Heinze, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1617-1630.

- [165] F. Meyer, M. Konrad, E. Kaifer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1851-1854.
- [166] S. Demeshko, G. Leibelng, S. Dechert, F. Meyer, *Dalton Trans.* **2006**, 3458-3465.
- [167] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.
- [168] A. R. Paital, C. S. Hong, H. C. Kim, D. Ray, *Eur. Inorg. Chem.* **2007**, 1644-1653.
- [169] P. Teo, L. L. Koh, T. S. A. Hor, *Chem. Commun.* **2007**, 4221-4223.
- [170] W.-F. Fu, X. Gan, C.-M. Che, Q.-Y. Cao, Z.-Y. Zhou, N. N.-Y. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2228-2236.
- [171] Y. Fuma, M. Ebihara, S. Kutsumizu, T. Kawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12238-12239.
- [172] C. S. Yi, D. W. Lee, Z. He, *Organometallics* **2000**, *19*, 2909-2915.
- [173] C. Bartolomé, R. de Blas, P. Espinet, J. M. Martín-Álvarez, F. Villafañe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2521-2524.
- [174] E. G. Mednikov, L. F. Dahl, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1557-1570.
- [175] J. C. Röder, F. Meyer, H. Pritzkow, *Chem. Commun.* **2001**, 2176-2177.
- [176] F. Meyer, K. Heinze, B. Nuber, L. Zsolnai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 207-213.
- [177] P. J. Zinn, T. N. Sorrell, D. R. Powell, V. W. Day, A. S. Borovik, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10120-10132.
- [178] Eine Suche in der CSD für d(^{T5}Co-Cl) ergab 194 Treffer, in einer Größenordnung von 2.150-2.694 Å, mit einem arithmetischen Mittelwert von 2.306 Å und einem Median von 2.289 Å.
- [179] Eine Suche in der CSD für d(^{T5}Co-O) ergab 504 Treffer, in einer Größenordnung von 1.782-2.561 Å, mit einem arithmetischen Mittelwert von 2.025 Å und einem Median von 2.005 Å.
- [180] Y. D. M. Champouret, J. Fawcett, W. J. Nodes, K. Singh, G. A. Solan, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9890-9900.
- [181] C. Bianchini, G. Giamastiani, I. G. Rios, A. Meli, W. Oberhauser, L. Sorace, A. Toti, *Organometallics* **2007**, *26*, 5066-5078.
- [182] S. Zhang, I. Vystorop, Z. Tang, W.-H. Sun, *Organometallics* **2007**, *26*, 2456-2460.

- [183] S. Buchler, F. Meyer, A. Jacobi, P. Kircher, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch.* **1999**, *54b*, 1295-1306.
- [184] P. J. Zinn, D. R. Powell, V. W. Day, M. P. Hendrich, T. N. Sorrell, A. S. Borovik, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3484-3486.
- [185] Eine Suche in der CSD für d(¹⁴Co-Cl) ergab 546 Treffer, in einer Größenordnung von 2.024-2.477 Å, mit einem arithmetischen Mittelwert von 2.258 Å und einem Median von 2.258 Å.
- [186] T. S. Billson, J. D. Crane, O. D. Fox, S. L. Heath, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 718-720.
- [187] Z. Shirin, C. J. Carrano, *Polyhedron* **2004**, *23*, 239-244.
- [188] C. S. Campos-Fernández, B. W. Smucker, R. Clérac, K. R. Dunbar, *Isr. J. Chem.* **2001**, *41*, 207-218.
- [189] J. I. van der Vlugt, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1576-1585.
- [190] J. F. Berry, F. A. Cotton, C. A. Murillo, B. K. Roberts, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2277-2283.
- [191] C.-Y. Yeh, C.-H. Chou, K.-C. Pan, C.-C. Wang, G.-H. Lee, Y. O. Su, S.-M. Peng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2670-2677.
- [192] S. G. Telfer, T. Sato, R. Kuroda, J. Lefebvre, D. B. Leznoff, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 421-429.
- [193] I. A. Koval, M. Huisman, A. F. Stassen, P. Gamez, M. Lutz, A. L. Spek, D. Pusche, B. Krebs, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 294-300.
- [194] J.-C. Hierso, D. D. Ellis, A. L. Spek, E. Bouwman, J. Reedijk, *Chem. Commun.* **2000**, 1359-1360.
- [195] L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2784-2785.
- [196] L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 679-680.
- [197] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem., Soc. Sect A*, **1966**, 1711-1732.
- [198] K. Weisermehl, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.

- [199] J. F. Young, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1965**, 131.
- [200] Periodensystem der Elemente nach Fluck und Heumann, Wiley-VCH, **1999**.
- [201] S. Teipel, K. Griesar, W. Haase, B. Krebs, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 456-464.
- [202] L. Chen, S. R. Breeze, R. J. Rousseau, S. Wang, L. K. Thompson, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 454-465.
- [203] S. Mukherjee, T. Weyermüller, E. Bothe, K. Wiegardt, P. Chaudhuri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 875-863.
- [204] M. Bera, W. T. Wong, G. Aromi, J. Ribas, D. Ray, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4787-4789.
- [205] A. J. Blake, C. M. Grant, C. I. Gregory, S. Parson, J. M. Rawson, D. Reed, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 163-175.
- [206] W. L. Driessen, L. Chang, C. Finazzo, S. Gorter, D. Rehorst, J. Reedijk, M. Lutz, A. L. Spek, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 25-31.
- [207] O. Kahn, *Molekular Magnetism*, VCH Publishers Inc., New York, **1993**.
- [208] V. H. Crawford, H. W. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2107-2110.
- [209] P. E. Kruger, G. D. Fallon, B. Moubaraki, K. J. Berry, K. S. Murray, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4808-4814.
- [210] Eine Suche in der CSD für $d((\mu_3\text{-OH})\text{-Cu}_3)$ ergab 113 Treffer, in einer Größenordnung von 1.790-2.555 Å, mit einem arithmetischen Mittelwert von 2.035 Å und einem Median von 1.984 Å.
- [211] Eine Suche in der CSD für $d((\mu_2\text{-OH})\text{-Cu}_2)$ ergab 307 Treffer, in einer Größenordnung von 1.830-2.451 Å, mit einem arithmetischen Mittelwert von 1.931 Å und einem Median von 1.925 Å.
- [212] R. Carballo, B. Covelo, E. M. Vázquez-López, E. García-Martínez, A. Castineiras, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 907-908.
- [213] J. Ackermann, F. Meyer, H. Pritzkow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2627-2631.
- [214] Y.-Q. Zheng, J.-L. Lin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 203-208.
- [215] T. F. A. Haselwander, W. Heitz, S. A. Krügel, J. H. Wendorff, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5345-5351.

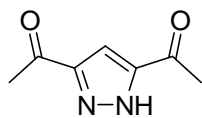
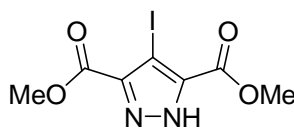
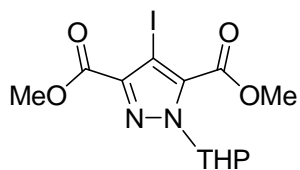
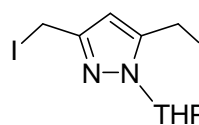
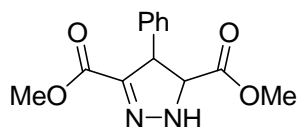
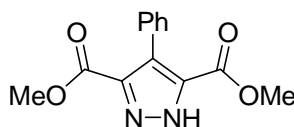
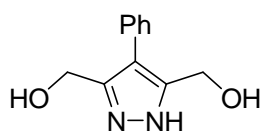
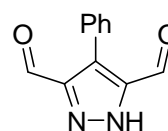
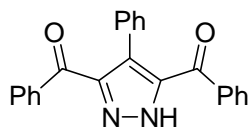
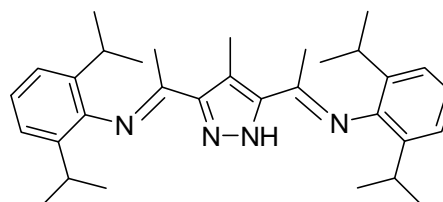
- [216] T. F. A. Haselwander, W. Heitz, S. A. Krügel, J. H. Wendorff, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3435-3453.
- [217] F. Peruch, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 757-762.
- [218] C.-T. Zhao, M. Rosário, Ribeiro, M. N. Pinho, V. S. Subrahmanyam, C. L. Gil, A. P. Lima, *Polymer* **2001**, *42*, 2455-2462.
- [219] A. P. Contreras, M. A. Tlenkopatchev, T. Ogawa, T. Nakagawa, *Polym. J.* **2002**, *34*, 49-53.
- [220] G. Benedikt, D. M. Aleksa, L. P. Tenney, *Patent* EP0374874A2, B. F. Goodrich Company (US), **1990**.
- [221] H. Böse, R. Röder, N. Rennar, *Patent* DE102006016773A1, Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. (DE), **2007**.
- [222] N. R. Grove, P. A. Kohl, S. A. Bidstrup-Allen, R. A. Shick, B. L. Goodall, S. Jayaraman, *IEEE Multichip Modules Conf. Proc.* **1997**, 224-227.
- [223] L. B. Goodall, S. Jayaraman, A. R. Shick, F. L. Rhodes, D. R. Allen, A. R. DiPietro, T. Wallow, *Patent* DE102007061548A1, B. F. Goodrich Company (US), **2000**.
- [224] R. A. Shick, S. Jayaraman, B. L. Goodall, L. F. Rhodes, W. C. McDougall, *Advancing Microelectronics* **1998**, *25*, 13-14.
- [225] T. Hattori, H. Akita, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3351-3355.
- [226] A. Reinmuth, J. P. Mathew, J. Melia, W. Risse, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 173-180.
- [227] B. Heinz, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **1998**.
- [228] N. R. Grove, P. A. Kohl, S. A. Bidstrup-Allen, S. Jayaraman, R. Shick, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1999**, *37*, 3003-3010.
- [229] T. Hoskins, W. J. Chung, A. Agrawal, P. J. Ludovice, C. L. Henderson, *Macromolecules* **2004**, *37*, 4512-4518.
- [230] C. Chang, J. Lipian, D. A. Barnes, L. Seger, C. Burns, B. Bennett, L. Bonney, L. F. Rhodes, G. M. Benedikt, R. Lattimer, S. S. Huang, V. W. Day, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 1988-2000.
- [231] T. J. Lee, G. Byun, K. S. Jin, K. Heo, G. Kim, S. Y. Kim, I. Cho, M. Ree, *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, 620-625.
- [232] H. W. Turner, G. G. Hladky, R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2728-2729.

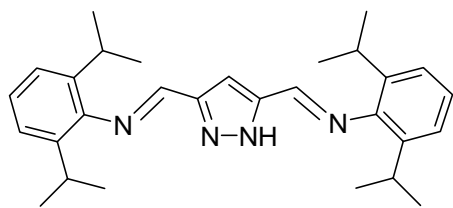
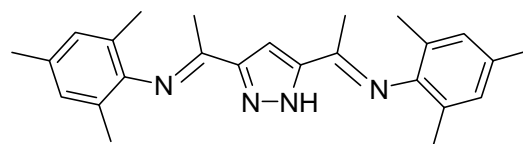
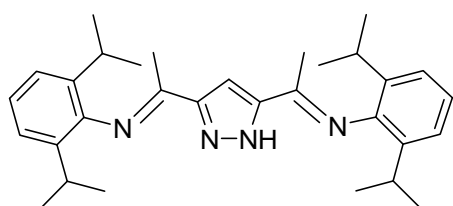
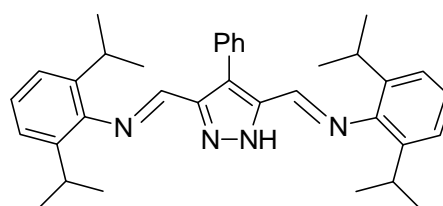
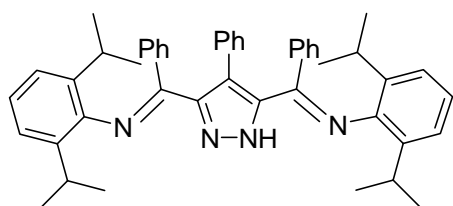
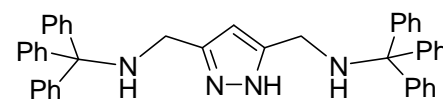
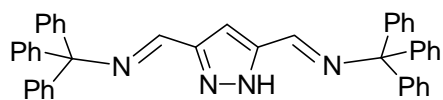
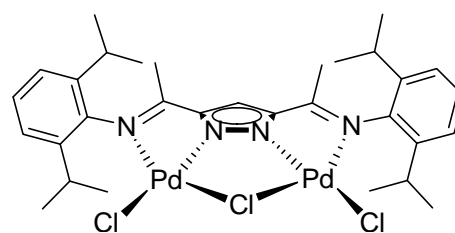
- [233] W. M. Tsai, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *Makrom. Chem. Makromol. Symp.* **1993**, *66*, 141.
- [234] A. Anderson, H.-G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 689-690; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1976**, *15*, 630-632.
- [235] H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Patent DE3007725*, Universität Hamburg/ BASF AG (DE), **1981**.
- [236] M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4971-4984.
- [237] H. Sinn, *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 27-52.
- [238] M. Ystenes, J. L. Eilerstein, J. Liu, M. Ott, E. Rytter, J. A. Støvneng, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3106-3127.
- [239] B. Rieger, C. Janiak, *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *215*, 35-46.
- [240] P. G. Lassahn, *Dissertation*, Universität Freiburg, **2003**.
- [241] W.-H. Sun, H. Yang, Z. Li, Y. Li, *Organometallics* **2003**, *22*, 3678-3683.
- [242] S. Ahmed, S. A. Bidstrup, P. A. Kohl, P. J. Ludovice, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 9783-9790.
- [243] C. Karafildis, K. Angermund, B. Gabor, A. Ruffńska, R. J. Mynott, G. Breitenbruch, W. Thiel, G. Fink, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3819-3823; *Angew. Chem. Int Ed.* **2007**, *46*, 3745-3749.
- [244] S. Ahmed, P. J. Ludovice, P. Kohl, *Comp. Theor. Polym. Sci.* **2000**, *10*, 221-233.
- [245] Y. Sato, Y. Nakayama, H. Yasuda, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 744-750.
- [246] G. Ricci, A. Boglia, A. C. Boccia, L. Zetta, A. Famulari, S. V. Meille, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3109-3113.
- [247] M. Arndt, M. Grosman, *Polymer Bulletin* **1998**, *41*, 433-440.
- [248] W. Kaminsky, A. Bark, M. Arndt, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1991**, *47*, 83-93.
- [249] P. G. Gasmann, M. R. Callstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7875-7878.
- [250] C. Sishta, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1112-1114.
- [251] Autorenkollektiv, *Moderne Anorganische Chemie*, 2. bearbeitete und erweiterte Auflage, de Gruyter, Berlin, **2003**, 722-723.

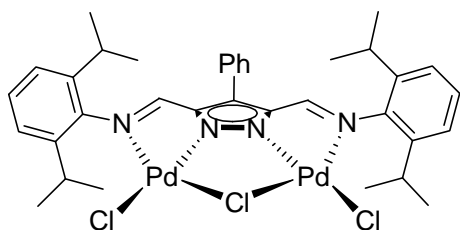
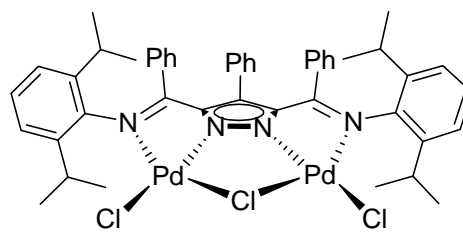
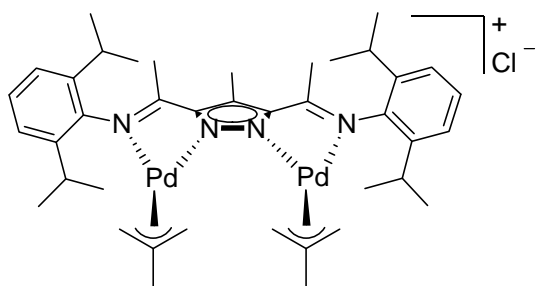
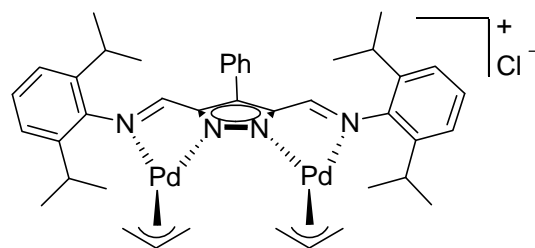
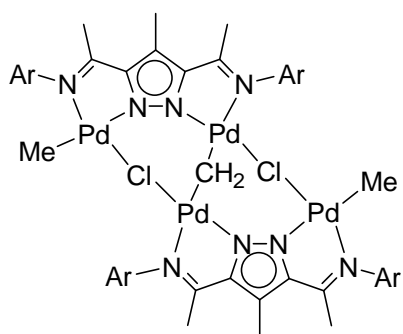
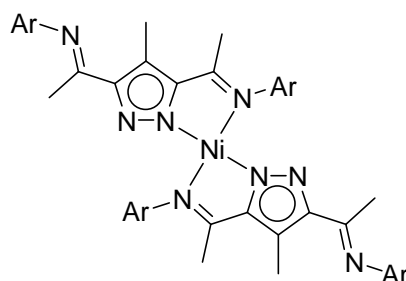
- [252] T. M. J. Anselment, S. I. Vagin, B. Rieger, *Dalton Trans.* **2008**, 4537-4548.
- [253] D. Meinhard, P. Reuter, B. Rieger, *Organometallics* **2007**, *26*, 751-754.
- [254] M. P. Conley, C. T. Burns, R. F. Jordan, *Organometallics* **2007**, *26*, 6750-6759.
- [255] A. Satake, H. Koshino, T. Nakata, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 208-214.
- [256] O. Daugulis, M. Brookhart, *Organometallics* **2002**, *21*, 5926-5934.
- [257] M. D. Doherty, S. Trudeau, P. S. White, J. P. Morken, M. Brookhart, *Organometallics* **2007**, *26*, 1261-1269.
- [258] M. D. Leathermann, S. A. Svejda, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3068-3081.
- [259] D. J. Tempel, L. K. Johnson, R. L. Huff, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6686-6700.
- [260] W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *20*, 159-263.
- [261] C. P. Casey, J. D. Audett, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 339-352.
- [262] R. J. Puddephatt, *Polyhedron* **1988**, *7*, 767-773.
- [263] J. H. Brownie, M. C. Baird, *Organometallics* **2003**, *22*, 33-41.
- [264] S. R. Klopstein, C. Kluwe, K. Kirschbaum, J. A. Davies, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 2331-2339.
- [265] R. K. Harris, B. R. Howes, *J. Mol. Spectr.* **1968**, *28*, 191-203.
- [266] R. J. Abraham, M. Canton, L. Griffiths, *Magn. Reson. Chem.* **2001**, *39*, 421-431.
- [267] H. Batiz-Hernandez, R. A. Bernheim, *Prog. NMR Spectr.*, Pergamon, Oxford, **1967**, *2*, 63-85.
- [268] M. C. Baird, *J. Magn. Resonance* **1974**, *114*, 117-120.
- [269] A. Loaiza, D. Borchardt, F. Zaera, *Specochemica Acta, Part A* **1997**, *53*, 2481-2493.
- [270] C. T. Burns, R. F. Jordan, *Organometallics* **2007**, *26*, 6737-6749.
- [271] C. T. Burns, R. F. Jordan, *Organometallics* **2007**, *26*, 6726-6736.
- [272] M. P. Conley, C. T. Burns, R. F. Jordan, *Organometallics* **2007**, *26*, 6750-6759.
- [273] D. Meinhard, B. Rieger, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 386-392.
- [274] X. Li, Z. Hou, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1842-1869.
- [275] J. Kieswetter, W. Kaminsky, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1750-1758.
- [276] J. M. Benito, E. de Jesús, F. Javier de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, *Organometallics* **2006**, *25*, 3045-3055.

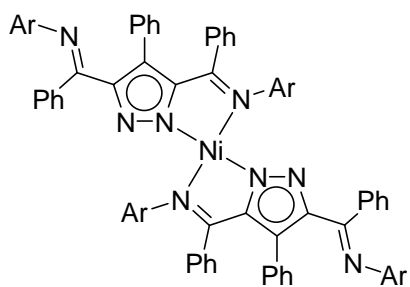
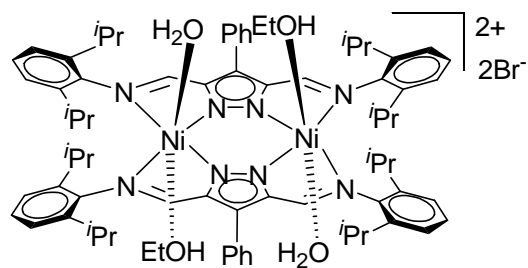
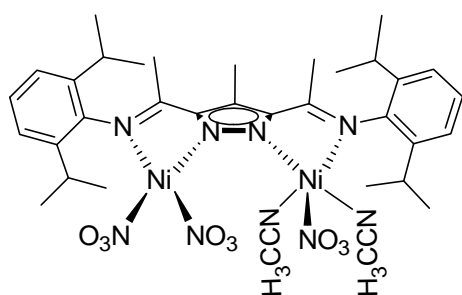
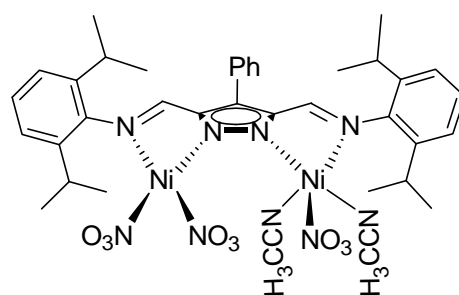
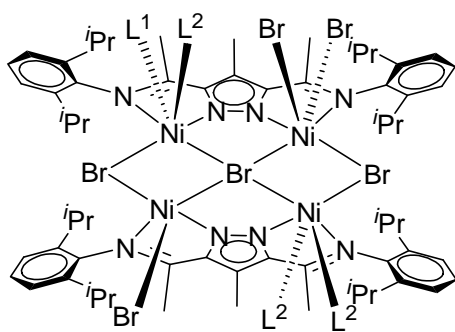
- [277] C. Müller, L. J. Ackermann, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14960-14963.
- [278] Autorenkollektiv, *Organikum*, 20. bearbeitete und erweiterte Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, 685-708.
- [279] Y. Tatsuno, T. Yoshida, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1988**, *28*, 342-343.
- [280] O. Meth-Cohn, E. Vuorinen, T. A. Modro, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4822-4827.
- [281] P. C. Myhre, C. T. Maxey, D. C. Bebout, S. H. Swedberg, B. L. Petersen, *J. Org. Chem. Soc.* **1990**, *55*, 3417-3421.
- [282] G. Giordano, R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 218-220.
- [283] L. McElwee-White, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3466-3474.
- [284] D. J. Chadwick, S. T. Hodgson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1983**, 93-102.
- [285] W. Haberditzl, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 277-288.
- [286] W. Haberditzl, *Magnetochemie*, Akademie-Verlag, **1968**.
- [287] E. Bill, *JulX*, Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie, Mülheim/Ruhr.
- [288] J. R. Aranzaes, M.-C. Daniel, D. Astruc, *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 288-299.
- [289] STOE & CIE GmbH, X-Area, Darmstadt, **2002**.
- [290] STOE & CIE GmbH, X-Red, Darmstadt, **2002**.
- [291] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.
- [292] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1997**.
- [293] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-122.

4 Formelübersicht

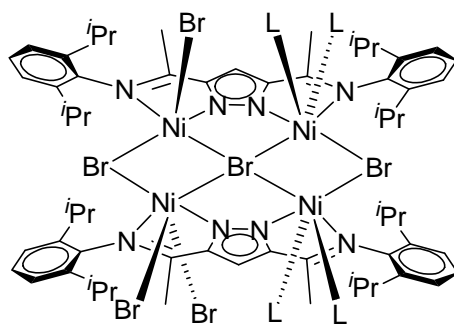
**1****2****3****4****5****6****7****8****9****HL^I**

**HL^{II}****HL^I****HL²****HL³****HL⁴****H₃L⁵****HL⁵****[L²Pd₂Cl₃]**

 $[L^3Pd_2Cl_3]$  $[L^4Pd_2Cl_3]$  $[L^1Pd_2(C_4H_7)_2]Cl$  $[L^3Pd_2(C_3H_5)_2]Cl$  $[(L^1Pd_2)_2(\mu-CH_2)(\mu-Cl)_2(Me)_2]$  $[L^2Ni]$

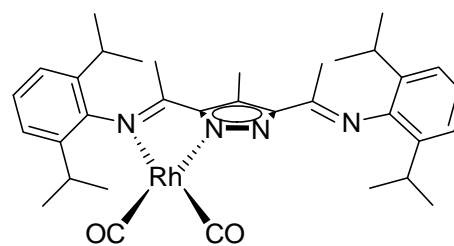
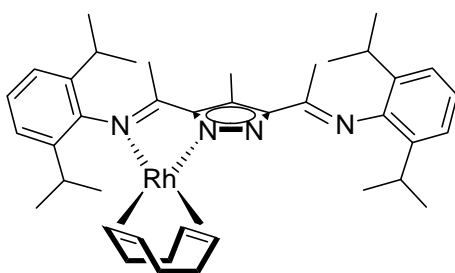
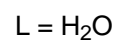
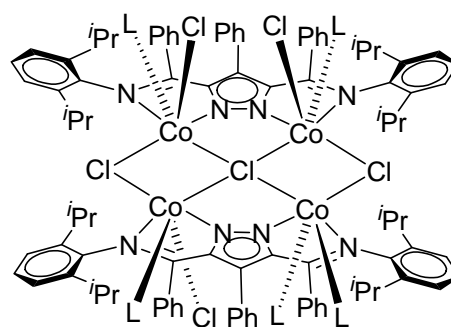
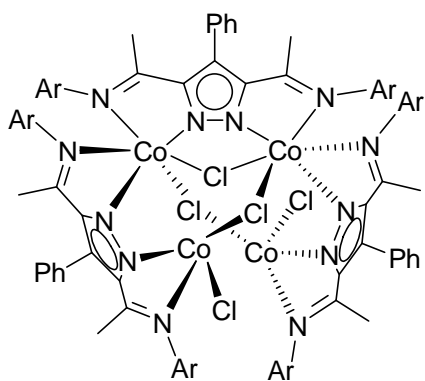
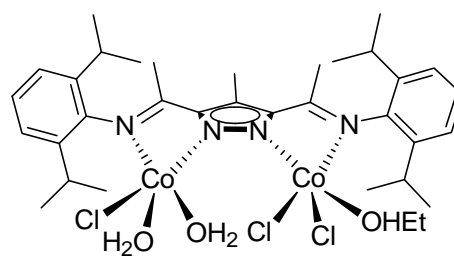
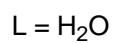
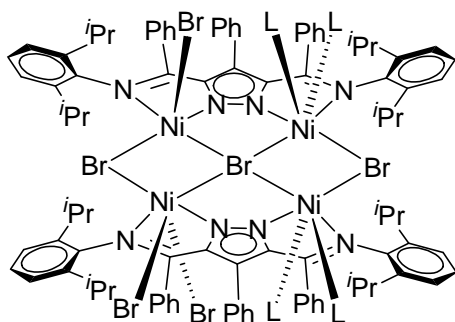
[L⁴₂Ni][L³₂Ni₂(EtOH)₂(H₂O)₂](Br₂)[L¹Ni₂(NO₃)₃(CH₃CN)₂][L³Ni₂(NO₃)₃(CH₃CN)₂]

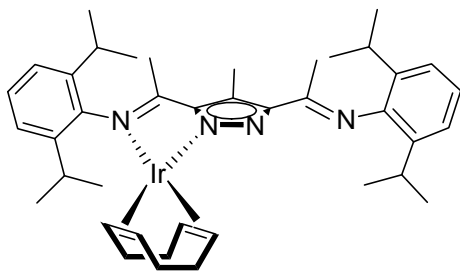
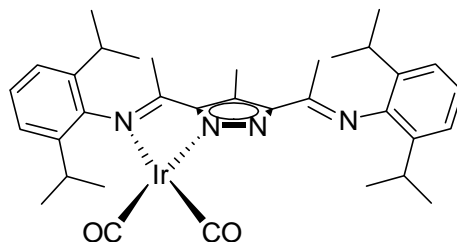
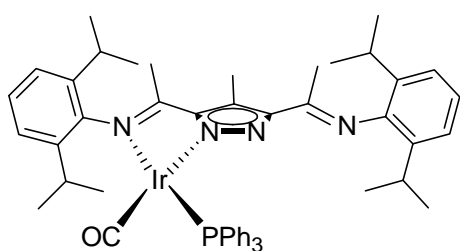
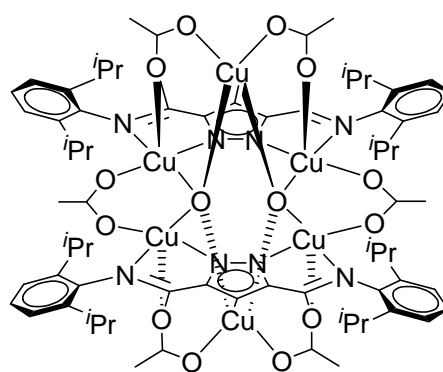
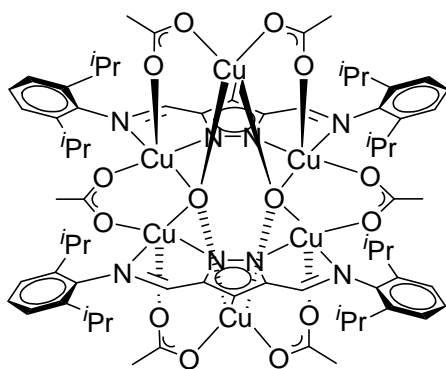
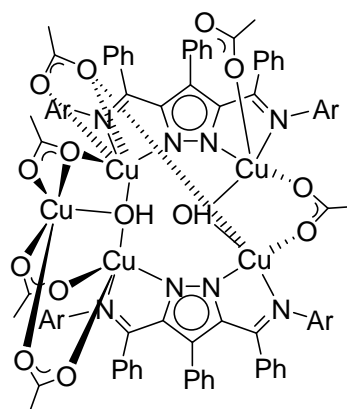
L¹ = C₄H₈O
L² = H₂O

[L²Ni₄Br₆(C₄H₈O)(H₂O)₃]

L = H₂O

[L²Ni₄Br₆(H₂O)₄]



 $[L^1Ir(cod)]$  $[L^1Ir(CO)_2]$  $[L^1Ir(CO)(PPh_3)]$  $[L^2Cu_6(OAc)_6(\mu_4-O)_2]$  $[L^3Cu_6(OAc)_6(\mu_4-O)_2]$  $[L^4Cu_5(OAc)_6(\mu_3-OH)(\mu_2-OH)]$

Publikationen

N. C. Mösch-Zanetti, A. Sachse, R. Pfoh, D. Vidovic, J. Magull, *Dalt. Trans.* **2005**, 2124-2129. „*Rhenium oxo compounds containing η^2 -pyrazolate ligands*“

A. Sachse, N. C. Mösch-Zanetti, G. Lyashenko, J. W. Wielandt, K. Most, J. Magull, F. Dall'Antonia, A. Pal, R. Herbst-Irmer, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 7129-7135. „*Rhenium(V) Oxo Complexes with Acetylacetonone Derived Schiff Bases: Structure and Catalytic Epoxidation*“

A. Sachse, L. Penkova, G. Noël, S. Dechert, O. A. Varzatskii, I. O. Fritsky, F. Meyer, *Synthesis* **2008**, 5, 800-806. „*Efficient syntheses of some versatile 3,5-bifunctional pyrazole building blocks*“

A. Sachse, G. Noël, S. Dechert, S. Demeshko, A. Honecker, A. Alfonsov, V. Kataev, F. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5390-5396. „*Bulky pyrazolate-based compartmental ligand scaffolds: encapsulation of an edge-sharing Cu_6O_2 bitetrahedral core*“

Vorträge und Poster

3. Koordinationschemiker Treffen, Februar **2007**, Berlin

„*Palladium(II)- und Nickel(II)-Komplexe des α -Diimin-Typs mit Pyrazolat-Brückenliganden: Bimetallische Katalysatoren für die Olefinpolymerisation*“ (Vortrag)

2. Göttinger Chemie-Forum, Juni **2008**, Göttingen

„*Bimetallische Palladium(II)- und Nickel(II)-Komplexe mit α -Diimin Pyrazolliganden: Norbornenpolymerisation und mechanistische Einblicke*“ (Poster)

4th EuCheMS Conference on Nitrogen ligands, August **2008**, Garmisch-Patenkirchen

„*Synthesis and Catalytic Application of Bimetallic Pd(II) and Ni(II) Complexes with Novel Pyrazole-Bridged Diimine Ligands*“ (Poster)

Danksagung

Bei allen, die mich im Laufe der Promotionszeit, begleitet haben, möchte ich mich an dieser Stelle bedanken.

Herrn Prof. Dr. Franc Meyer danke ich für die interessante Themenstellung, sein stetes Interesse an der Arbeit (vor allen in den letzten Monaten), der hilfsbereiten und freundlichen Betreuung während dieser Zeit, als auch für die Vermittlung und Unterstützung meiner zukünftigen Postdoc-Stelle.

Viele weitere Personen haben zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen, bei denen ich mich bedanken möchte:

- den Mitarbeitern des Analytischen Labor, der MS-Abteilung, der NMR-Abteilung und den Werkstätten. Besonders hervorheben möchte ich Herrn Dr. Michael John, der mir bei meinen letzten NMR-Versuchen half und Herrn Dr. Holm Frauendorf, der immer Zeit erübrigen konnte
- Herrn Prof. Dr. Jörg Magull für die Hilfe bei den ersten Schritten in der Röntgenstrukturanalyse
- Venita Daebel und Herrn Dr. Adam Lange für die schnellen Festkörper-NMR-Messungen
- Herrn Priv.-Doz. Dr. Andreas Honecker für die magnetischen Berechnungen und deren Auswertungen
- Alexei Alfonsov und Herrn Dr. Vladislav Kataev für die ESR-Messungen
- Meinen Abteilungspraktikanten Lena Möller, Arne Heins, Nils Wittenberg, Daniel Frese, Stefan Jackenkroll und Arne Ficks möchte ich für die Unterstützung im Labor danken.

Mein persönlicher Dank geht an alle Mitarbeiter der Arbeitsgruppe für die schöne Zeit, die gute Zusammenarbeit und gemeinsamen Unternehmungen. Besonders danke ich:

- Herrn Dr. Sebastian Dechert für die investierte Zeit, die er mit mir vor dem Defraktometer/Computer verbracht hat und für die aufgebrachte Geduld
- Jörg Teichgräber, Andreas Schwarz und Petra Unger für die Unterstützung während der gesamten Zeit

Danksagung

- Meinen Laborkollegen Herrn Dr. Ulrich Scheele, Jan Wimberg und Arne Ficks für die Zusammenarbeit, die mir immer sehr viel Spaß gemacht hat
- Herrn Dr. Serhiy Demeshko für die SQUID-Messungen und deren Auswertung
- Maria Georgiou für die Bereitschaft mit mir die AK-Tour 2007 zu planen und die gemeinsame Zeit
- Tine Gräf, mit der ich viel Spaß im Klinikum und in Garmisch-Patenkirchen hatte
- Frau Dr. Sarah Fakih für die tatkräftige Hilfe bei meinem Stipendiums Antrag und die Beantwortung aller meiner Fragen
- Boris Burger, Dr. Joachim Ballmann, Dr. Sebastian Dechert, Dr. Sarah Fakih, Maria Georgiou, Tine Gräf, Vera Kruse, Dr. Ulrich Scheele, Benjamin Schneider und Simone Wöckel für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Inbesondere danke ich Edith, Germund, Jessica, Katja und Steffi für ihre Freundschaft.

Juliane Schnabel danke ich für die entspannenden Abende.

Meinem Freund Kamil danke ich vom ganzen Herzen für seine Geduld in anstrengenden Zeiten sowie die Begleitung und Stärkung während dieser entscheidenden Lebensphase.

Mein besonderer Dank gebührt meiner Familie für ihre unermüdliche Unterstützung, ihr Interesse und vieles mehr. Sie haben mich in allen Umbrüchen und Veränderungen gestärkt und mir vieles möglich gemacht, das ohne ihre Hilfe nicht möglich gewesen wäre.

Lebenslauf

Name	<u>Anna</u> Lena Katharina Sachse
Geburtsdatum	30. August 1980
Geburtsort	Lübeck
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch
1987-1991	Grundschule Lauerholz
1991-2000	Ernestienenschule zu Lübeck
24/06/2000	Abitur
10/2000-5/2005	Studium der Chemie an der Universität Göttingen
10/2002	Diplomvorprüfung in Anorganischer, Organischer und Physikalischer Chemie sowie Physik
10/2003-1/2004	Erasmus-Aufenthalt in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Christina Moeberg, an der Königlich Technischen Hochschule, Institut für Organische Chemie, Schweden (<i>"Dendritic oxazolines in asymmetric catalysis"</i>)
2/2004-6/2004	Studium der Chemie an der Universität Göttingen
7/2004-1/2005	Diplomarbeit: „Sauerstoff-Transfer-Reaktionen mit Rhenium-oxiden“, in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Nadia C. Mösch-Zanetti am Institut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen
9/5/2005	Diplomhauptprüfung in Anorganischer, Organischer, Physikalischer und Technischer Chemie
5/2005-9/2005	Forschung in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Nadia C. Mösch-Zanetti am Institut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen
10/2005-5/2009	Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Franc Meyer am Institut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen
5/2009	Rigorosum (Dr. rer. nat.) in den Fächern Anorganische Chemie, Kristallographie und Pharmakologie