

**Pyrazolliganden mit Imin-Seitenarmen und ihre zweikernigen
Palladium(II)- und Nickel(II)-Komplexe: neue bimetallische
Katalysatoren für die Olefinpolymerisation**

Dissertation
Zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen
vorgelegt von

Diplom-Chemiker
Gilles Louis Lucien Noël
aus Guebwiller
(Frankreich)

Göttingen 2005

D7

Referent: Prof. Dr. Franc Meyer

Korreferent: Prof. Dr. Jörg Magull

Tag der mündlichen Prüfung: 03.11.2005

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

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von September 2002 bis September 2005 unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Franc Meyer am Anorganisch-Chemischen Institut der Georg-August-Universität Göttingen.

„Alles Gelingen hat sein Geheimnis, alles Mißlingen seine Gründe.“

Prof. Dr. Joachim Kaiser

Für meine Familie

Inhaltverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Kenntnisstand und Zielsetzungen	4
2.1	Allgemeines Katalysator-Design.....	4
2.2	Mononukleare Komplexe.....	8
2.2.1	Neutrale Liganden	8
2.2.1.1	Zweizähnige N \cap N Liganden	8
2.2.1.2	Zweizähnige P \cap P Liganden.....	9
2.2.2	Monoanionische Liganden.....	9
2.2.2.1	[PO]-Chelatliganden.....	9
2.2.2.2	[NO]-Chelatliganden	11
2.3	Katalysatortypen nach Brookhart et al.....	11
2.4	Dinukleare Komplexe als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation..	15
2.5	Pyrazol als Brückenligand	17
2.6	Zielsetzungen	22
3	Diskussion.....	24
3.1	Ligandsynthese	24
3.1.1	Syntheseroute für die Herstellung von 1 <i>H</i> -4-Methylpyrazol-3,5- dimethylketon (1).....	25
3.1.2	Syntheseroute für die Darstellung des 1 <i>H</i> -Pyrazol-3,5- dicarbaldehyd (2).....	26
3.1.3	Synthese von Diiminpyrazolatliganden HL ^x	27
3.1.3.1	Synthese von Diiminpyrazolliganden mit Terphenylseitenarmen – Darstellung von [L ¹⁴ Pd ₂ (PPh ₂)Cl ₂] (14a)	31
3.1.3.2	Versuch zur Synthese eines Zyklophanartigen Pyrazolliganden..	38
3.2	Komplexsynthese	43
3.2.1	Allgemeine Komplexsynthese	43
3.2.2	Darstellung von Palladium(II)komplexen	43
3.2.3	Palladium(II)komplexe des Typs LM ₂	44
3.2.3.1	Palladium(II)komplex des Liganden HL ⁹ – Synthese von [L ⁹ Pd ₂ Cl ₃] (9a)	44
3.2.3.2	Palladium(II)komplex des Liganden HL ² – Synthese von [L ² Pd ₂ Cl ₃] (2a)	49

3.2.4	Strukturell charakterisierte Palladium(II)komplexe des Typs L_2M_252	52
3.2.4.1	Palladium(II)komplex des Liganden HL^6 – Synthese von $[L^6_2Pd_2][PdCl_3(DMSO)]_2$ (6 _{2a})· $[PdCl_3(DMSO)]_2$	52
3.2.4.2	Palladium(II)komplex des Liganden HL^{11} – Synthese von $[L^{11}_2Pd_2][Pd_3Cl_8]$ (11 _{2a})· $[Pd_3Cl_8]$	55
3.2.5	Weitere Palladium(II)komplexe des Typs L_2M_2	58
3.2.5.1	Palladium(II)komplex des Liganden HL^1 – Synthese von $[L^1_2Pd_2]^{2n+}$ (1 _{2a})	59
3.2.5.2	Palladium(II)komplexe der Liganden HL^3 , HL^4 , HL^7 und HL^8	60
3.2.6	Darstellung von Nickel(II)komplexen	60
3.2.6.1	Nickel(II)komplex des Liganden HL^9 – Synthese von $[L^9_2Ni_4Br_5][TFA]$ (9b·TFA).....	61
3.2.6.2	Nickel(II)komplex des Liganden HL^9 – Synthese von $[L^9Ni_2Cl_3]_2$ (9b').....	64
3.2.7	Darstellung eines Kupfer(II)komplexes.....	68
3.2.8	Darstellung eines Kobalt(II)komplexes	76
3.3	Homopolymerisation von Ethylen	82
3.3.1	Test-Apparatur und allgemeine Reaktionsbedingungen.....	83
3.3.2	Der Cokatalysator.....	86
3.3.3	Reaktionsbedingungen – Erste Erkenntnisse.....	87
3.3.3.1.	Thermische Stabilität der Katalysatoren.....	89
3.3.3.2.	Einfluss des Cokatalysators auf die Ethylenpolymerisation	93
3.3.3.3.	Wiederverwendung der neu entwickelten Katalysatoren	95
3.3.3.4.	Einfluss des Ligandengerüsts auf die Aktivität.....	96
3.3.3.5.	Kinetische Untersuchungen	99
3.3.4.	Polymeranalytik	102
3.3.4.1.	Differential Scanning Calorimetrie (DSC).....	102
3.3.4.2.	Gelpermeations-Chromatographie (GPC).....	104
3.3.4.3.	NMR-Untersuchung	106
4.	Zusammenfassung	108
4.1.	Zielsetzung und Hintergrund	108
4.2.	Darstellung von Liganden.....	109
4.3.	Darstellung von Komplexen.....	111
4.4.	Ethylenpolymerisation	114

5.	Experimenteller Teil.....	118
5.1.	Ligandsynthese	122
5.1.1.	Synthese von 3,5-Diacetyl-4-methyl-pyrazol (1).....	122
5.1.2.	Synthese von 3,5-Bis(phenyliminoacetyl)-1 <i>H</i> -4-methylpyrazol HL ¹	124
5.1.3.	Synthese von 3,5-Bis(cyklohexyliminoacetyl)-1 <i>H</i> -4-methylpyrazol HL ²	125
5.1.4.	Synthese von 3,5-Bis(2,6-dimethylphenyliminoacetyl)-1 <i>H</i> -4- methylpyrazol HL ³	126
5.1.5.	Synthese von 3,5-Bis(2,6-dimethylphenyliminomethyl)-1 <i>H</i> -pyrazol HL ⁴	127
5.1.6.	Synthese von 3,5-Bis(3,5-dimethylphenyliminoacetyl)-1 <i>H</i> -4- methylpyrazol HL ⁵	128
5.1.7.	Synthese von 3,5-Bis(2-isopropylphenyliminoacetyl)-1 <i>H</i> -4- methylpyrazol HL ⁶	129
5.1.8.	Synthese von 3,5-Bis(2-isopropylphenyliminomethyl)-1 <i>H</i> -pyrazol HL ⁷	130
5.1.9.	Synthese von 3,5-Bis(2-methyl-6-isopropylphenylimino-acetyl)-1 <i>H</i> - 4-methylpyrazol HL ⁸	131
5.1.10.	Synthese von 3,5-Bis(2,6-diisopropylphenylimino-acetyl)-1 <i>H</i> -4- methyl-pyrazol HL ⁹	132
5.1.11.	Synthese von 3,5-Bis(2,6-diisopropylphenylimino-methyl)-1 <i>H</i> - pyrazol HL ¹⁰	134
5.1.12.	Synthese von 3,5-Bis(2,4,6-trimethylphenylimino-acetyl)-1 <i>H</i> -4- methylpyrazol HL ¹¹	135
5.1.13.	Synthese von 3,5-Bis-(2,6-dibromophenylimino-acetyl)-1 <i>H</i> -4- methylpyrazol HL ¹²	136
5.1.14.	Synthese von 2,6-Diphenylanilin (3).....	137
5.1.15.	Versuch zur Synthese eines Zyklophanartiger Pyrazolligand.....	138
5.2.	Komplexsynthese	141
5.2.1.	Synthese von [L ¹ ₂ Pd ₂ Cl ₂] (1 _{2a})	141
5.2.2.	Synthese von [L ¹ ₂ Ni ₂ Br ₂] (1 _{2b}).....	142
5.2.3.	Synthese von [L ² Pd ₂ Cl ₃] (2a).....	143
5.2.4.	Synthese von [L ² Ni ₂ Br ₃] (2b)	144
5.2.5.	Synthese von [L ³ ₂ Pd ₂ Cl ₂] (3 _{2a}).....	145

5.2.6.	Synthese von $[L^4_2Pd_2Cl_2]$ (4 _{2a})	146
5.2.7.	Synthese von $[L^4_2Ni_2Br_2]$ (4 _{2b})	147
5.2.8.	Synthese von $[L^6_2Pd_2][PdCl_3(DMSO)]_2$ (6 _{2a})· $[PdCl_3(DMSO)]_2$	148
5.2.9.	Synthese von $[L^6Ni_2Br_3]_2$ (6b)	149
5.2.10.	Synthese von $[L^7Pd_2Cl_3]$ (7a)	150
5.2.11.	Synthese von $[L^7_2Ni_2Br_3]$ (7 _{2b})	151
5.2.12.	Synthese von $[L^8Pd_2Cl_3]$ (8a)	152
5.2.13.	Synthese von $[L^8_2Ni_2Br_2]$ (8 _{2b})	153
5.2.14.	Synthese von $[L^9Pd_2Cl_3]$ (9a)	154
5.2.15.	Synthese von $[L^9Ni_2Br_3]$ (9b)	155
5.2.16.	Synthese von $[L^9Ni_2Cl_3]$ (9b')	156
5.2.17.	Synthese von $[L^{10}Pd_2Cl_3]$ (10a)	157
5.2.18.	Synthese von $[L^{10}Ni_2Br_3]_3$ (10b)	158
5.2.19.	Synthese von $[L^{11}_2Pd_2][Pd_3Cl_8]$ (11 _{2a})· $[Pd_3Cl_8]^{2-}$	159
5.2.20.	Synthese von $[L^{11}Ni_2Br_3]$ (11 _{2b})	160
5.2.21.	Synthese von $[L^{14}Pd_2(PPh_2)Cl_2]$ (14a)	161
5.2.22.	Synthese von $[L^{10}_2Cu_6(\mu-OAc)_6(\mu_4-O)_2]$ (10 _{2c})	162
5.2.23.	Synthese von $[L^{11}_2Co_2(H_2O)_4(ClO_4)_2]$ (11 _{2d})· $[ClO_4^-]_2$	164
5.3.	Ethylenpolymerisation	165
5.3.1.	Testbedingungen	165
5.3.2.	Ergebnisse	165
5.4.	Röntgenstrukturanalyse	167
5.4.1.	Allgemeines	167
5.4.2.	Kristalldaten und Angaben zur Struktur im Festkörper	168
6.	Literaturverzeichnis	175

Verwendete Abkürzungen

Å	Ångström (10^{-10} m)
Abb.	Abbildung
Ar	Aryl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
c	Zyklus
°C	Grad Celsius
COD	Zyklonoktadien
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan
CT	Charge Transfer
δ	Chemische Verschiebung
<i>d</i>	Abstand
DC	Dünnschichtchromatographie
DME	Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetrie
EI	Elektronenionisation
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
ESI	Elektrosprayionisation
Et ₂ O	Diethylether
ε	Extinktionskoeffizient [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
FAB	Fast Atom Bombardment
<i>g</i>	Landé-Faktor
GPC	Gelpermeationschromatographie
χ _M	Molekulare magnetische Suszeptibilität
HR-MS	High Resolution Mass Spektroskopie
Hz	Hertz
<i>I</i> _p	Polidispersitätsindex
iPr	Isopropyl
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
<i>k</i>	Geschwindigkeitskonstante
K	Kelvin
Kat.	Katalysator
KO ^t Bu	Kalium- <i>tert</i> -butylat

ABKÜRZUNGEN

L	Ligand
λ	Wellenlänge [nm]
M	Molar
M ⁺	Molekülkation
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl
MeOH	Methanol
M_n	Zahlenmittlere Molmasse
MS	Massenspektrometrie
M_w	Gewichtsmittlere Molmasse
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis
Nibeol	4-Nitrobenzylalkohol
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanzspektroskopie)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
<i>o</i>	ortho
OAc	Acetat
PE	Polyethylen
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
pz	Pyrazolyl
<i>p</i> -TSA	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
R	Rest
S_A	Gesamt Spin des Atoms A
<i>T</i>	Temperatur
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
μ_B	Bohrsches Magneton
μ_{eff}	Effektives magnetisches Moment
UV/Vis	Ultraviolett/Visible

1 Einleitung

Die aktuelle chemische Forschung zeigt ein zunehmendes Interesse an der Herstellung und Modellierung von komplexen Systemen mit speziellen, abstimmbaren Eigenschaften. Derartige Systeme sind wichtig für das Verständnis grundlegender Problemstellungen sowohl in der organischen und anorganischen Chemie, als auch in der Biochemie oder Materialforschung. Besonders wichtig wurden in den letzten Jahren Mehrkernkomplexe, wie zum Beispiel dinukleare Komplexe, die über einen Brückenligand miteinander verknüpft sind. In diesen dinuklearen Komplexen sind zwei Metallatome M^1 und M^2 über einen gemeinsamen Brückenliganden L miteinander gekoppelt (Abbildung 1).

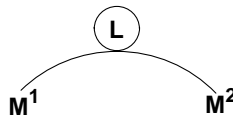


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines bimetallichen Komplexes.

Vielfältige bimetalliche Komplexe eignen sich zum praktischen Studium magnetischer und elektronischer Austauschphänomene zwischen den beiden Metallzentren.^[1,2,3,4,5] Diese bimetallichen Systeme sind besonders interessant, weil deren Eigenschaften nicht gleich der Summe der Eigenschaften der monometallischen Analoga sind. Andererseits kann die Zusammensetzung der dinuklearen Einheit innerhalb eines Komplexes auch ein kooperatives Verhalten der zwei Metallionen für die Aktivierung und Umsetzung von Substratmolekülen bewirken. Die Natur als Beispiel: Viele biologische Systeme mit dinuklearen Anordnungen innerhalb ihres aktiven Zentrums sind hochaktiv. Hydrolytisch wirksame Enzyme wie die Phosphatasen (z. B. Zn/Zn) oder die Urease (Ni/Ni) aber auch redoxaktive Enzyme wie die Catechol-Oxidase (Cu/Cu) bzw. Sauerstofftransportierende Proteine wie Hämocyanin (Cu/Cu) oder Hämerythrin (Fe/Fe) bedienen sich zweier Metallzentren.^[6,7,8,9] Die zwei Metallionen werden durch das Ligandgerüst, die Proteinmatrix (im Fall von Proteinen und Enzymen), auf einen bestimmten charakteristischen Abstand gebracht. Dieser Abstand lässt keine direkte Wechselwirkung zwischen den Metallionen zu, aber er ermöglicht ein elektronisches, über das Ligandgerüst vermitteltes Zusammenwirken, welches ursächlich für das

kooperative Verhalten gegenüber Substratmolekülen ist. In der Natur konnte man meist Metall-Metall-Abstände zwischen 2.7 und 4.5 Å feststellen.^[10] Eines der Ziele zur Aufklärung kooperativer Wechselwirkungen in dinuklearen Systemen ist ein besseres Verständnis der Reaktionsmechanismen dieser hocheffizienten, dinuklearen Enzyme zu erhalten. Natürlich wäre es unrealistisch - vermutlich unmöglich - die gesamte Proteinmatrix nachzubauen, deswegen reduziert man das Ligandengerüst auf die erste oder zweite Koordinationssphäre der beiden Metallionen. Dennoch gelingt es oft die Anordnung der aktiven Zentren von natürlichen Katalysatoren auf eine vereinfachte biomimetische Modellverbindung zu übertragen. Im Fall der Metallo- β -lactamasen konnten S. J. Lippard et al. und F. Meyer et al. mittels geeigneter Liganden die Umgebung der beiden Metallzentren der natürlichen Metallo- β -lactamasen nachbilden (Abbildung 2). Die zwei bimetallicen Zinkkomplexe **II** und **III** zeigen (s. Abbildung 2), wie ihr natürliches Vorbild **I** katalytische Aktivität, wenn auch mit kleinerem Umsatz.^[11,12,13]

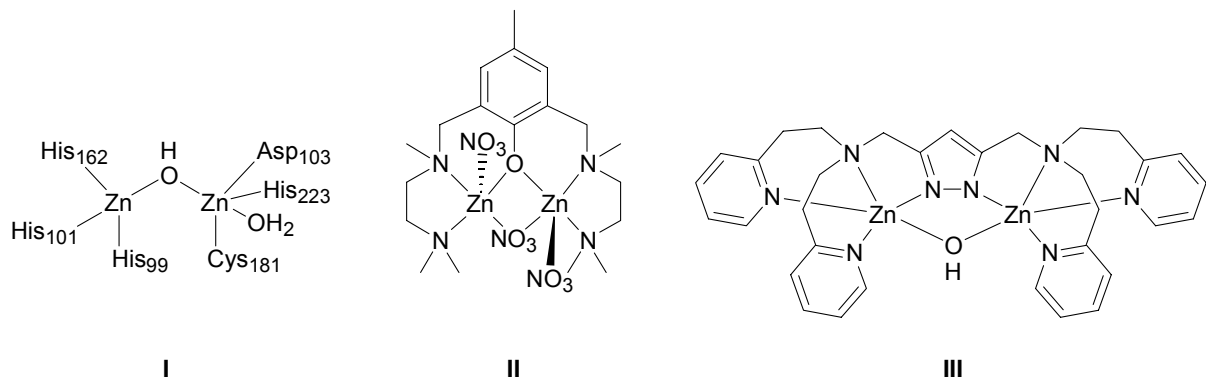
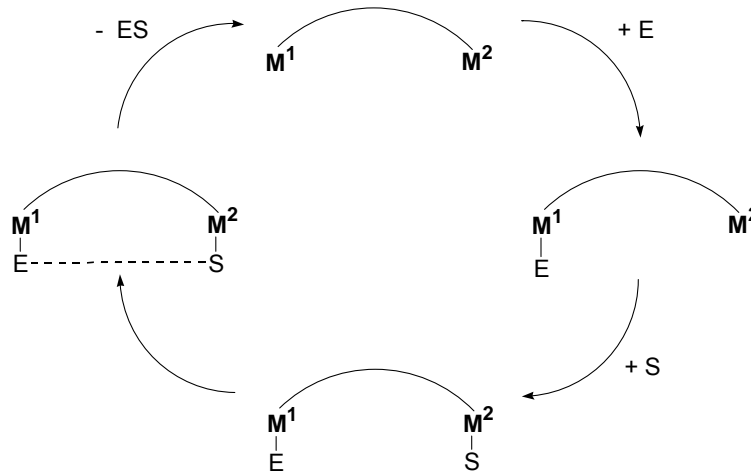


Abbildung 2: Schematische Darstellung des aktiven Zentrums einer Metallo- β -lactamase (I) (*Bacillus fragilis*) im Vergleich zu den Modellkomplexen von S. J. Lippard et al.^[11] (II) und F. Meyer et al.^[12] (III).

Das Zusammenwirken zweier Metalle kann von unterschiedlicher Natur sein. Deswegen wird hier nur allgemein das Prinzip einer Zweimetallionenkatalyse erläutert (s. Schema 1).



Schema 1: Zweizentrenkatalyse schematisiert.

Das Edukt E koordiniert zunächst an ein Metallion und das Substrat S an das andere. Die dadurch resultierende Aktivierung der beiden Reaktionspartner an den Metallen, ebenso wie der geringe Abstand zwischen Edukt und Reagens führt zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit. Das Übertragen dieses Prinzips der Natur auf die Katalyse industriell interessanter Reaktionen durch synthetische Zweikernkomplexe ist in wenigen Fällen bereits gelungen.^[14,15,16,17] Die Steuerung des Zusammenwirkens der beiden Metallzentren auf molekular Ebene ist jedoch weitgehend ungeklärt. M. Deppner et al. zeigte, dass alkylidenverbrückte asymmetrische zweikernige Metallocenkomplexe des Typs IV als Katalysatoren für die Ethylenpolymerisation effektiv eingesetzt werden können (Abbildung 3).^[18]

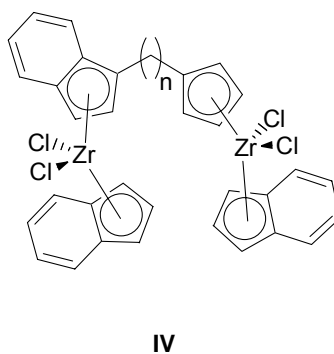


Abbildung 3: Bimetallischer Präkatalysator für die Olefinpolymerisation nach M. Deppner et al.^[18]

Die Aktivierung dieser Metallocenkomplexe (des Titans, Zirkoniums und Hafniums) mit Methylaluminoxan liefert Polymerisationskatalysatoren für α -Olefine.^[19,20,21] Die Zirkonium(IV)komplexe zeigen bei der Variation der Spacerkettenlänge (n) unterschiedliche Aktivitäten in der Homopolymerisation von Ethylen.

2 Kenntnisstand und Zielsetzungen

Im Jahre 1835 wurde der Begriff „Katalysator“ (griech. καταλυσις: Auslösung, Loslösung) von dem schwedischen Chemiker Jöns Jakob Berzelius eingeführt. In den fünfziger Jahre fand Karl Ziegler ein neues Verfahrens zur Herstellung von Polyethylen, bei dem bereits geringe Drücke ausreichten.^[22] In den vergangenen zwanzig Jahren ist das Interesse der Chemiker an neuen Generation von Katalysatoren zur Olefinpolymerisation enorm gestiegen. Viele Ergebnisse auf diesem Gebiet zeigen, dass frühere oder auch spätere Übergangsmetalle wie Titan(IV), Zirkonium(IV) aber auch Nickel und Palladium sich gut dafür eignen. Die Metallkomplexe der späten Übergangsmetalle weisen jedoch, aufgrund ihrer geringeren Oxophilie, eine sehr viel höhere Toleranz gegenüber polaren Gruppen auf.^[23]

2.1 Allgemeines Katalysator-Design

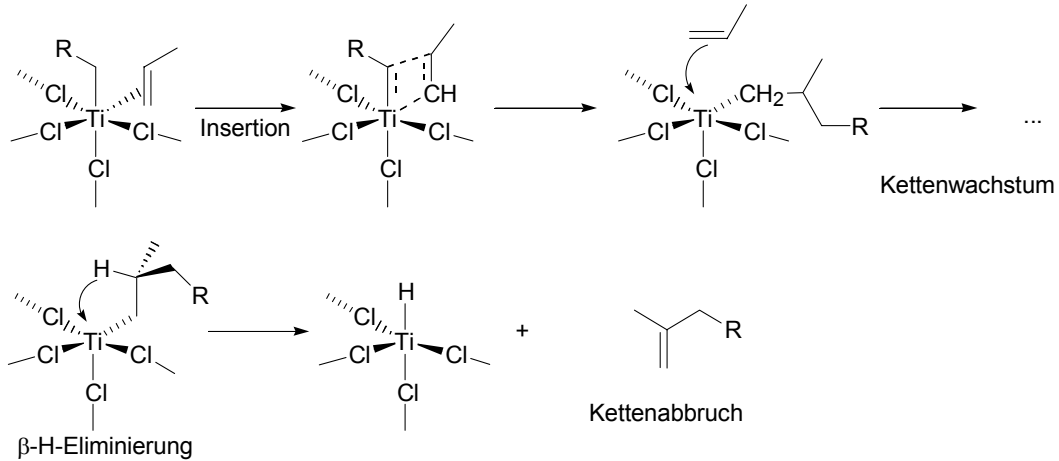
Ein Katalysator muss verschiedene Bedingungen erfüllen um in einen wirtschaftlichen Prozess eingesetzt zu werden:

- (i) die zu katalysierende Reaktion muss thermodynamisch erlaubt sein: die durch die Thermodynamik festgelegte Gleichgewichtslage einer Reaktion kann durch den Katalysator nicht verändert werden.
- (ii) die katalysierte Reaktion muss mit hinreichender Geschwindigkeit ablaufen.
- (iii) die katalysierte Reaktion muss eine große Selektivität bezüglich des gewünschten Produkts haben.
- (iv) der Katalysator muss eine ausreichend große Lebensdauer besitzen.^[24]

Die Polymerisation von α -Olefinen hat in den letzten Dekaden einen Aufschwung sowohl in der akademischen Forschung als auch in der Industrielwelt erlebt. Begonnen mit der Olefinpolymerisation mittels Ziegler-Natta-Katalysatoren (Titanetrachlorid und Triethylaluminium), gefolgt von der Entwicklung der Metallocenkomplexe mit hauptsächlich frühen Übergangsmetallen hat die Forschung

an der katalytischen α -Olefinpolymerisation durch Komplexe später Übergangsmetalle ermöglicht.^[23]

a) Heterogenverfahren zur Polymerisation von α -Olefinen



b) Homogenverfahren zur Polymerisation von α -Olefinen

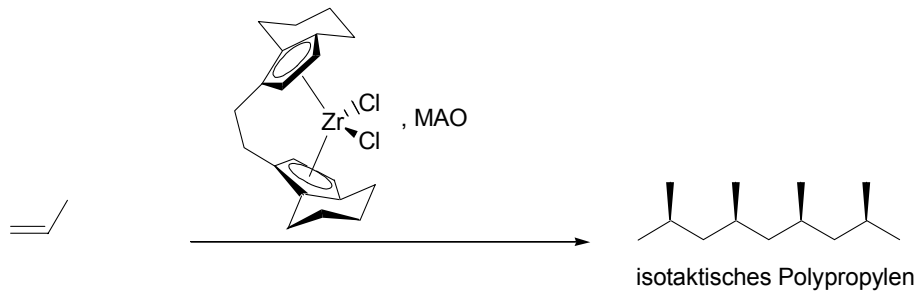
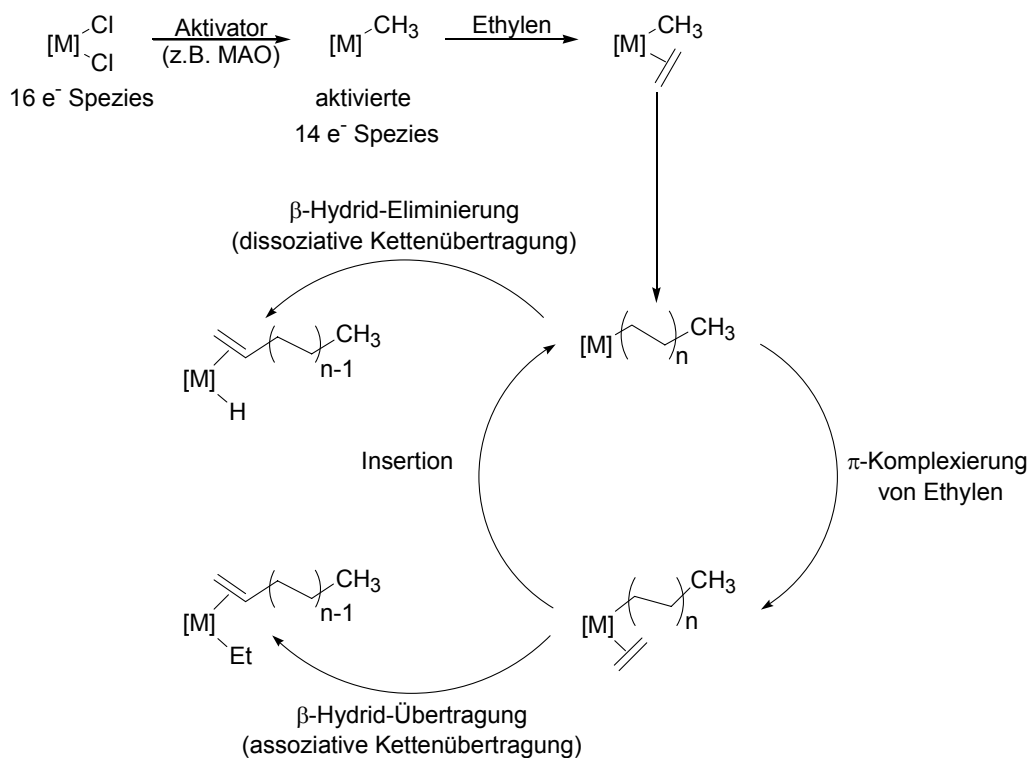


Abbildung 4: Vereinfachter Verlauf der heterogen katalysierten Polymerisation von α -Olefinen nach Ziegler (a) und ein Beispiel eines homogen α -Olefin Katalysators, entwickelt von Kaminsky et al. (b).^[25]

In Abbildung 4a ist der Mechanismus der heterogenen Katalyse mit Titan-tetrachlorid und Triethylaluminium dargestellt. Als katalytisch aktive Spezies wird oberflächlich alkyliertes faseriges Titantrichlorid betrachtet. Der sog. Cossee-Arlman-Mechanismus zeigt, wie entweder Kettenabbruch oder Kettenwachstum erfolgen kann. Bei Kettenwachstum lagert sich das Monomer zunächst am Metallzentrum an. Über eine Insertion wächst die Polymerkette; dabei entsteht eine freie Koordinationsstelle am Metall wodurch ein weiteres Monomer angelagert werden kann. Ein Kettenabbruch kommt zustande, wenn statt der α -Olefin-Anlagerung eine β -H-Eliminierung begünstigt wird. In den 50er Jahren berichtete K. Ziegler über die Synthese von langkettigen α -Olefinen durch Umsetzung von Ethen mit Triethylaluminium.^[26] Durch die Entdeckung des MAOs stieg das Interesse an

Metallocen-Katalysatoren stark an. Im Jahre 1982 gelang H. H. Brintzinger et al. erstmalig die Synthese des chiralen *ansa*-Titanocens [Ethylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)]titandichlorid und die Isolierung des reinen C_2 -symmetrischen (S,S)-Enantiomers.^[27] Mit Hilfe des von Brintzinger hergestellten analogen *ansa*-Zirconocens (s. Abbildung 4b) gelang W. Kaminsky et al. unter Verwendung von MAO als Cokatalysator zum erstem Mal die Synthese rein isotaktischen Polypropens in homogener Phase.^[28]

Sowohl die nach Ziegler als auch die nach Kaminsky entwickelten Katalysatortypen laufen nach obigem Reaktionsprinzip ab. Das Kettenwachstum eines Polymers findet durch Insertion in dem Alkyl-Olefin-Komplexe und den Kettentransfer statt. Beide dieser Mechanismen sind in der Literatur bereits bekannt. Eine charakteristische Eigenschaft von Katalysatoren der späten Übergangsmetalle ist deren Neigung zur β -H-Eliminierung. Mit diesen Komplexen werden oft Dimere oder Oligomere anstelle von polymeren Produkten erhalten. Ein vereinfachter Katalysezyklus der Oligo- und Polymerisation von Ethylen ist in Schema 2 dargestellt.^[29,30,31]



Schema 2: Vereinfachter Katalysezyklus der Oligomerisierung und Polymerisation von Ethylen durch Komplexe später Übergangsmetalle $[M]$.^[32]

Alle bekannten Katalysatoren sind Elektronenmangelverbindungen, mit Ausnahme seltener 15- und 16-Elektronen-Verbindungen weisen die meisten 14 oder weniger Valenzelektronen auf.^[33] Wie in Schema 2 dargestellt ist, muss eine freie Koordinationsstelle in der Nachbarschaft der wachsenden Polymerkette am aktiven Zentrum vorhanden sein. Der aktive Katalysator sollte ein positiv geladenes Metallion besitzen, das die Elektrophilie der aktiven Stelle erhöht und auch die Blockierung bestimmter Desaktivierungswege unterstützt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist entweder die π -Komplexierung von Ethylen oder die Insertion. Ein wichtiger Punkt bei den Entwicklungen zur Olefinpolymerisation mittels Komplexen später Übergangsmetalle ist der Entwurf von Katalysatoren, die die Herstellung makromolekularer Produkte zulassen. Eine Erhöhung der Aktivierungsbarriere für die Kettenübertragung um $\Delta\Delta G^* \approx 3$ bis 4 kcal kann einen Oligomerisierungs-Katalysator in einen Polymerisations-Katalysator verwandeln.^[23] Die Polymerisations-Katalysatoren, die hohe Aktivitäten besitzen, basieren oft auf neutralen Nickel(II)-Komplexen mit einem monoanionischen zweizähligen Ligand (V, Abbildung 5) oder auf kationischen Eisen-, Kobalt-, Nickel- oder Palladiumkomplexen mit Stickstoff-Donoratomen (VI, Abbildung 5).^[34,35,36,37,38,39,40,41] Die elektronischen und die sterischen Eigenschaften am Metallzentrum des Katalysators bestimmen die Charakteristika der erhaltenen Polymere, besonders das Molekulargewicht. Die sterische Hinderung am Metall kann durch einen zwei- oder dreizähligen Liganden beeinflusst werden (s. Abbildung 5).

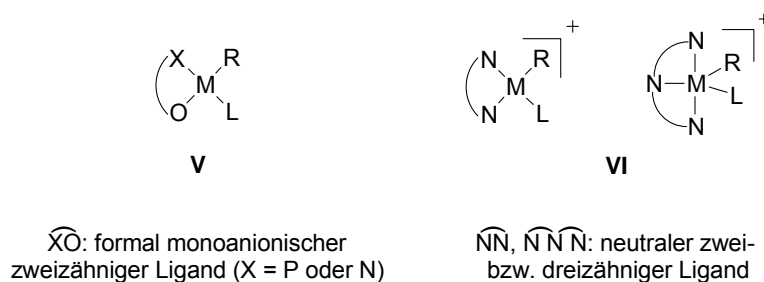


Abbildung 5: Strukturen neutraler und kationischer Komplexe später Übergangsmetalle für die Ethylen-Homopolymerisation.

Im Präkatalysator ist L (s. Abbildung 5) ein einzähliger Ligand, oft schwach koordinierend und durch das Monomer einfach verdrängbar. Betrachtet man die

mögliche aktive Spezies, ist R meistens die wachsende Polymerkette und L das Monomer oder ein Lösungsmittel Molekül.

2.2 Mononukleare Komplexe

2.2.1 Neutrale Liganden

2.2.1.1 Zweizählige N⋮N Liganden

Mehrere Forschungsgruppen haben in den letzten Jahren an der Entwicklung von neuartigen α -Olefinkatalysatoren mit neutralen N⋮N Liganden geforscht. Es wurden zum Beispiel Bipyridin-^[42] (**VII**, **VIII** s. Abbildung 6), asymmetrische Iminopyridin-^[43,44] (**IX**) oder Benzoimidazol-Derivate (**X**)^[45] als Liganden eingesetzt.

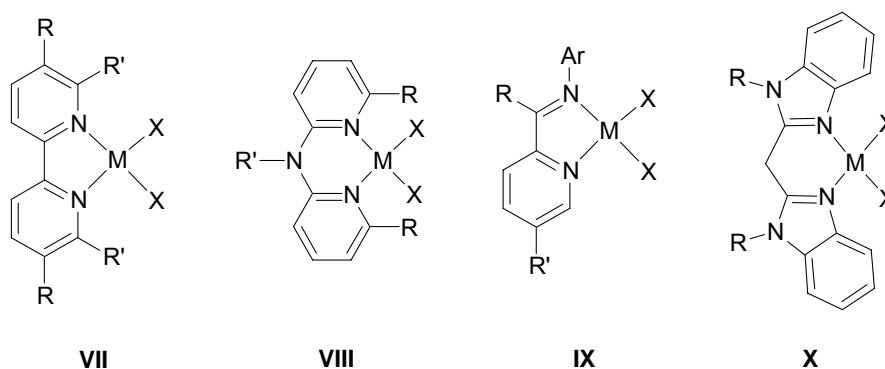


Abbildung 6: Präkatalysatoren mit neutralen [N⋮N] Liganden für die Olefinpolymerisation.^[46]

Diese Liganden erwiesen sich als besonders geeignet für späte Übergangsmetalle (M) wie Nickel(II) oder Palladium(II). Die sterische Hinderung am Metallion kann durch diese Liganden gut angepasst werden. Hierdurch können die Eigenschaften der hergestellten Polymere entsprechend variiert werden. So katalysieren Komplexe des Typs **VIII** (s. Abbildung 6) mit R = H die Bildung von Oligomeren oder Polymeren mit niedrigem Molekulargewicht, wohingegen mit R = Isopropyl Polymere mit hohem Molekulargewicht erhalten werden.^[47,48]

2.2.1.2 Zweizählige P₂N Liganden

Eine große Vielfalt von Phosphinliganden mit späten Übergangsmetallen wurde in der Vergangenheit dargestellt. Die Verwendung dieser Liganden in katalytischen Reaktionen, die ein nukleophiles Metallion benötigen, hat sich wegen ihres starken σ -Donor Charakters als günstiger erwiesen.^[49] Liganden, die Phosphordonoratome anstelle der Stickstoffatome enthalten, bestätigen diese Beobachtung durch ihre niedrigen Aktivitäten bei der Ethylenpolymerisation. Die Verwendung von Phosphor statt Stickstoff als Donoratome beeinflusst die Polymerisationsaktivität von α -Olefinen, insbesondere bei Katalysatoren mit späten Übergangsmetallen.^[50,51] Überraschenderweise haben P. G. Pringle, D. F. Wass et al. bei der Verwendung von Komplexen mit Liganden des Typs **XI** (s. Abbildung 7), die Phosphoratome als Donor besitzen, hohe Ethylen-Polymerisationsaktivitäten (bis zu $2200 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) beobachtet.^[52]

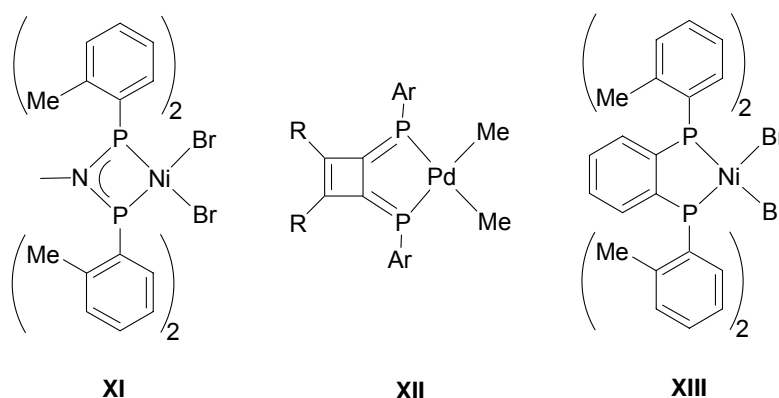


Abbildung 7: Katalysatoren späte Übergangsmetalle mit neutralen phosphorhaltigen Liganden.^[49,50,51]

2.2.2 Monoanionische Liganden

2.2.2.1 [PO]-Chelatliganden

Komplexe aus monoanionischen Liganden und Metallen der 10. Gruppe wurden im Zusammenhang mit dem „Shell Higher Olefin Process“ (SHOP) zur Ethylen-Oligomerisation äußerst genau untersucht. Abhängig von den Reaktionsbedingungen konnte mit Katalysatoren des SHOP-Typs jedoch auch festes Polyethylen hergestellt werden. Der hierzu eingesetzte Nickelkatalysator des Typs **XIV** ist in Abbildung 8 wiedergegeben.^[53,54]

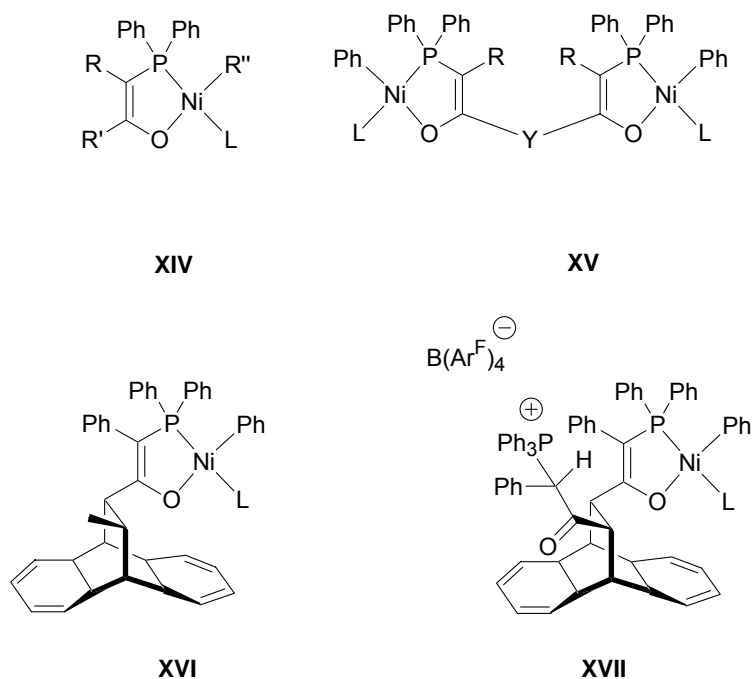


Abbildung 8: Nickel-Komplexe mit monoanionischen [PO]-Liganden.

Diese neutralen Katalysatoren sind weniger empfindlich gegenüber polaren Monomeren als die geladenen Katalysatoren. In Anwesenheit von Wasser wiesen diese Spezies ebenfalls gute Umsätze in der Polymerisation von α -Olefinen auf. Die Komplexe des Typs **XIV** und **XV** haben in der wässrigen Emulsionspolymerisation hohe Aktivitäten gezeigt.^[55,56,57] Die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel führte ebenso zum Erfolg, besonders bei Copolymerisationsreaktionen von α -Olefinen.^[58,59] Die Komplexe des Typs **XVI** und **XVII** wurden erfolgreich in der Copolymerisation von Ethylen und Methylmethacrylat (MMA) eingesetzt. Die erhaltenen Polymere sind mit einem MMA-Monomer an beiden Seiten funktionalisiert. Dies kann durch die Insertion von MMA in eine wachsende Polyethylenkette direkt gefolgt von einer Kettenterminierung mittels eines β -H-Transfers erklärt werden.^[60,61]

2.2.2.2 [NO]-Chelatliganden

R. H. Grubbs et al. haben von zahlreichen Nickelkomplexen des Typs **XVIII** (s. Abbildung 9) berichtet.^[62]

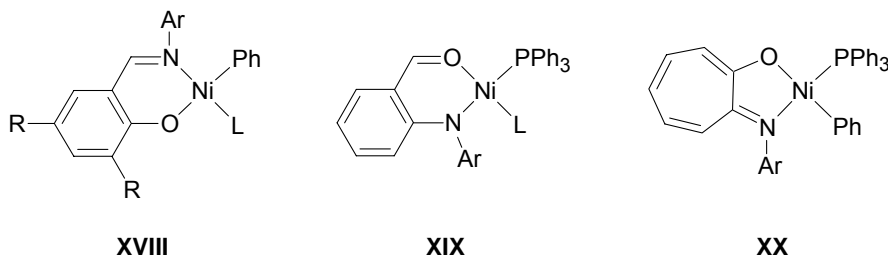


Abbildung 9: Nickel-Komplexe mit monoanionischen [NO]-Liganden.

Diese Komplexe können ebenso wie die Komplexe mit [PO]-Chelatliganden in protischen oder polaren Lösungsmitteln α -Olefine polymerisieren.^[63,64,65] Sie konnten auch in der schwierigen Copolymerisation von Ethylen und α,ω -funktionalisiertem Norbornen erfolgreich eingesetzt werden.^[66,67] Die Oligomerisation von Ethylen mit Komplexen des Typs **XVIII** oder **XIX** wurde von C. Carlini et al. untersucht. Die Ergebnisse zeigten eine mittelmäßige Aktivität selbst unter hohem Ethylendruck.^[68,69,70,71] Der neutrale Nickel-Katalysator **XX**, der von M. Brookhart et al. entdeckt wurde, basiert auf einem Anilinitropon-Liganden. Im Vergleich zu **XVIII** und **XIX** ermöglicht dieser Ligandtyp die Bildung eines Fünfringchelats.^[72]

2.3 Katalysatortypen nach Brookhart et al.

1995 entdeckte M. Brookhart et al. eine neue Klasse von Katalysatoren für die Polymerisation von Ethylen und weiteren α -Olefinen. Diese Ergebnisse haben das Interesse an der Entwicklung an ähnlichen Olefinpolymerisationskatalysatoren des sog. Brookhart-Typs in akademischen wie auch industriellen Kreisen neu geweckt (s. Abbildung 10).^[73]

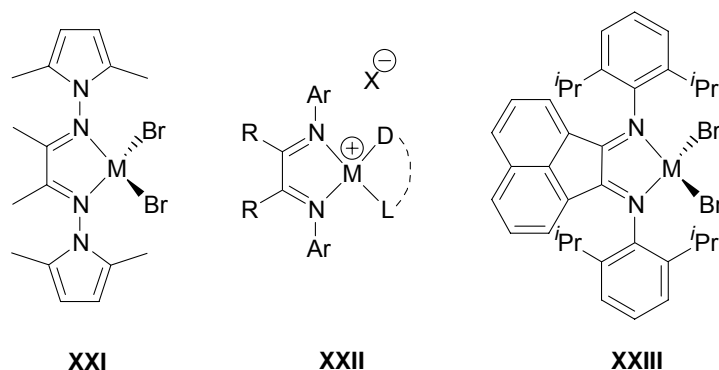


Abbildung 10: Bedeutende α -Diimin Präkatalysatoren des Brookhart-Typs ($M = Ni^{2+}$ od. Pd^{2+}).

In Abbildung 10 dargestellte Brookhart-Typ Katalysatoren verfügen über neutrale diiminhaltige Liganden. Ein Vorteil dieser Liganden ist, dass man durch Variation der Substituenten (R in **XXII**) die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Liganden und somit auch der Katalysatoren steuern kann.^[74] Vor kurzem wurde von A. C. Gottfried und M. Brookhart die sog. „living-polymerisation“ von Ethylen unter Verwendung eines Palladiumkomplexes des Typs **XXII**, bei 5 °C im Bereich von 100 bis 400 psi Ethylendruck veröffentlicht.^[75] Der aktivierte kationische Komplex polymerisiert Ethylen mit sehr hohen Aktivitäten zu hochverzweigten und hochmolekularen Homopolymeren. Tabelle 1 gibt eine allgemeine Übersicht über die in den letzten Jahren entwickelten Katalysatortypen und deren Aktivitäten bei der Ethylenpolymerisation. Neben den Aktivitäten findet man auch das Molekulargewicht, die Polydispersitäten, und die Verzweigungsstruktur des Polyethylens.

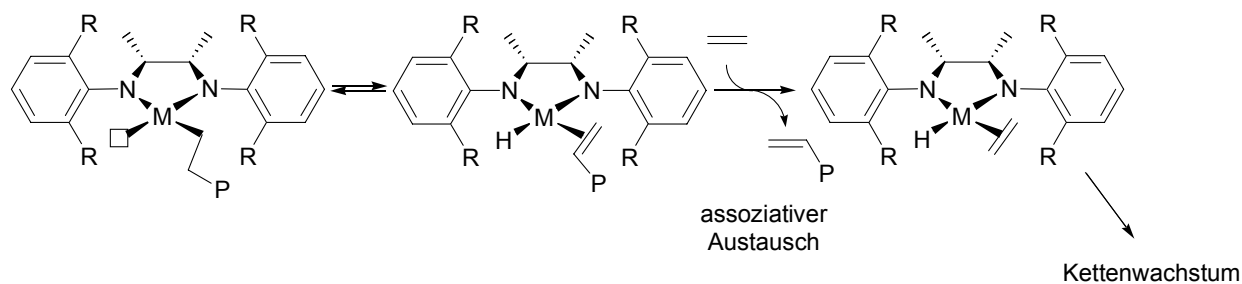
Jahre	Katalysatortyp	Aktivität [TOh ⁻¹] ^[a,b]	Typische erreichbare Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]		Verzweigungsstruktur des Polyethylens
			M_w	M_w/M_n	
1960	Neutrale Ni ^{II} -P [^] O- Komplexe	6 x 10 ³	Oligomere	-	Lineare Oligomere
1980	Neutrale Ni ^{II} -P [^] O- Komplexe; Typ xiv	1.8 x 10 ⁵	10 ⁶	25 ^[c]	Linear ^[76, 77, 78]
1995	Kationische Ni ^{II} - und Pd ^{II} -Komplexe; Typ xxii	4 x 10 ⁶ (Ni) 4 x 10 ³ (Pd)	> 8 x 10 ⁵	1.5 – 3	Hochverzweigt bis linear (Ni) Hypervverzweigt (Pd)
1998	Neutrale Ni ^{II} -N [^] O- Komplexen; Typ xviii	2.3 x 10 ⁵	5 x 10 ⁵	1.5 – 3	Moderat verzweigt bis linear
1998	Kationische Fe ^{II} - und Co ^{II} - Komplexe; Typ xxiii	10 ⁷	6 x 10 ⁵	9	Hochlinear

^[a] Aktivitäten der Katalysatoren wurden unter unterschiedlichen Bedingungen ermittelt, sind sie nur als Richtwert angegeben. ^[b] Bei der Homopolymerisation von Ethylen. ^[c] Für niedermolekulare Materialien wurden Werten für $M_w/M_n = 2$ berichtet.^[37]

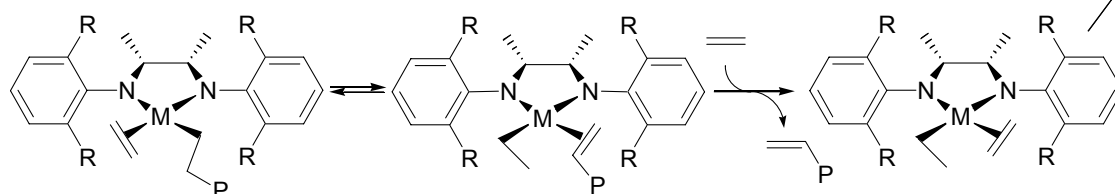
Tabelle 1 : Beispiele für die Polymerisation von Ethylen durch Komplexe später Übergangsmetalle.^[a]

Die Nickel(II)-Katalysatoren zeigen Aktivitäten von bis zu 4 x 10⁶ TO h⁻¹, welche an die Werte von Metallocenen heranreichen.^[79,80] Die Polydispersitäten sind relativ nahe an 1.5 und liegen im Bereich von Single-Site-Katalysatoren. Entscheidend für die Synthese von Polymeren mit hohen Molekulargewichten ist die Unterdrückung der Kettenübertragung, was durch den sterischen Anspruch der *o*-Arylsubstituenten realisiert wird. Wie in Schema 3 dargestellt ist, orientieren sich diese Substituenten oberhalb und unterhalb der quadratisch-planaren Koordinationsebene.

a) Kettenübertragung durch assoziativen Austausch



b) Kettenübertragung zum Monomer



Schema 3: Entstehung von Verzweigungen bei der Homopolymerisation von Ethylen durch kationische Diimin-substituierte Pd(II)- und Ni(II)-Katalysatoren.^[40,81]

Zuerst hat man postuliert, dass die Zurückdrängung der Kettenübertragung an der Behinderung des assoziativen Austausches der ungesättigten Polymerketten vom Metallion durch das Monomer liegt (s. Schema 3a). Vor kurzem zeigten jedoch Berechnungen, dass in den Nickel(II)-Komplexen eine direkte β -H-Übertragung auf koordiniertes Monomer erfolgen kann (s. Schema 3b), deren Energiebarriere durch sperrige 2,6-Substituenten erhöht wird.^[40] Für weniger sperrige Substituenten ($R = H$; s. Schema 3b) bei Nickel(II)-Komplexen ergeben sich hochaktive Spezies, die eine Oligomerisierung von Ethylen zu α -Olefinen begünstigen.^[42]

Mit den Palladium(II)-Katalysatoren wurden hochverzweigte amorphe Polymere isoliert (ca. 100 Verzweigungen pro 1000 C-Atome)^[82]; mit den Nickel(II)-Analoga hingegen kann der Verzweigungsgrad über die Ethylenkonzentration gesteuert werden (1 bis 100 Verzweigungen pro 1000 C-Atome). Die makroskopischen Eigenschaften der erhaltenen Polymere können von hochviskos (hochmolekulare Polymere) über gummiartige Elastomere bis zu steifen linearen Polyethylen reichen (s. Tabelle 1).

Die Entdeckung von M. Brookhart et al. initiierte eine intensive Suche nach unterschiedlichen Ligandenstrukturen. In 1998 berichteten drei Arbeitsgruppen

(M. Brookhart, V. C. Gibson und A. M. A. Bennet von DuPont) unabhängig voneinander über neue kationische Eisen- und Kobalt-Katalysatoren des Typs **XXIV** und **XXV** (s. Abbildung 11).^[83,84,85]

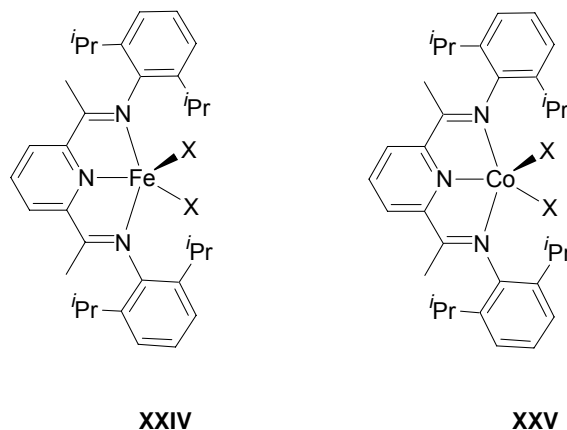


Abbildung 11: Eisen(II)- und Kobalt(II)-Komplexen mit neutralen Diiminliganden.^[83,84,85]

Die Aktivitäten dieser Komplexe (Typ **XXIV** und **XXV**) waren erstaunlich hoch. Sie erreichten bis zu 10^7 TOh⁻¹ (40 bar Ethylendruck). Die erhaltenen Polyethylene waren hochlinear und kristallin, sog. High Density Polyethylen (HDPE). Bis zu diesem Zeitpunkt gab es keine bekannten Einkomponenten-Katalysator-Precursoren als Alternative zu den Aluminiumalkyl-aktivierten-Systemen. Die Unternehmen BP-Amoco und DuPont haben hiernach eine Vereinbarung abgeschlossen mit dem Ziel der Kommerzialisierung der eisenkatalytisch gewonnenen steifen Polyethylene.^[86,87] Hierbei wurden sehr hohe Aktivitäten (bis zu 10^8 TO h⁻¹) für die Umsetzung von α -Olefinen zu hochlinearen Polymeren beobachtet, was die Werte der bekannten SHOP-Kalysatoren weit übersteigt.

2.4 Dinukleare Komplexe als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation

In der Literatur wurde jüngst über einige dinukleare Komplexe zur Anwendung in der Homopolymerisation von Olefinen berichtet. Drei Beispiele werden in diesem Kapitel präsentiert. C. Janiak et al. berichteten über dinukleare Nickel(II)- und Palladium(II)-Komplexe mit substituierten Phenolverbindungen als sechszähligen Liganden (s. Abbildung 12).^[88] Diese mit MAO-aktivierten Komplexe wurden in der

Polymerisation von Norbornen eingesetzt. Sie zeigten dabei hohe Aktivitäten (bis zu $2.3 \times 10^7 \text{ TOh}^{-1}$). Die Polymere besaßen eine Molekulargewichts-verteilung nahe 2; dies deutet auf „single-site“ aktive Spezies hin.^[89]

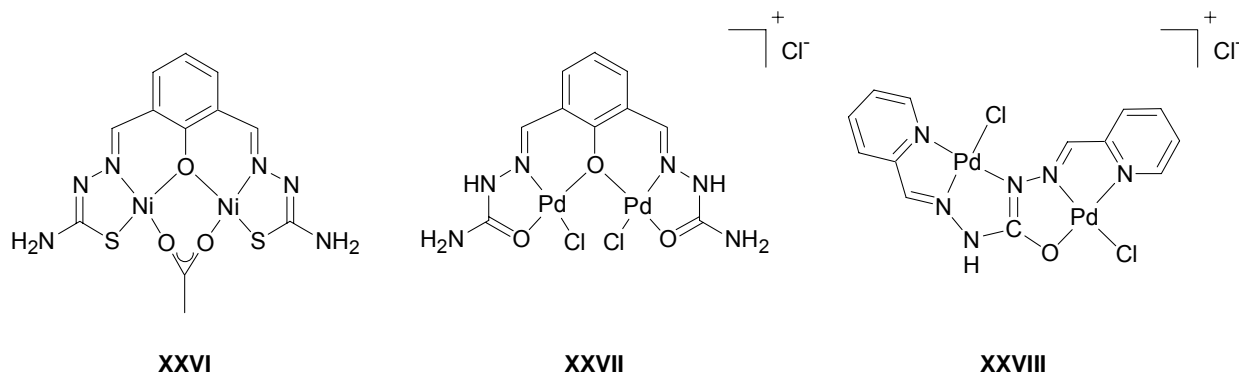


Abbildung 12: Nickel(II) und Palladium(II) dinukleare Komplexe.^[88]

Eine Serie von dinuklearen Komplexen von Liganden mit zwei Pyridylimin-Brückungstaschen wurde von W. Chein et al. berichtet (s. Abbildung 13).^[90] Diese Liganden, die besonders geeignet für späte Übergangsmetalle wie z.B. Nickel(II) oder Palladium(II) sind, wurden in der Homopolymerisation von Ethylen eingesetzt. Diese Reihe von Zweikernkomplexen waren die ersten bimetallichen Brookhart-Typ Analoga. Die Polymerisationsaktivitäten erreichten Werte bis zu $3 \times 10^3 \text{ kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Kat} \cdot \text{h}^{-1}$. Damit waren zwar die hohen Aktivitäten des Brookhart-Systems nicht erreicht, aber erste Erkenntnisse über dinukleare Komplexe konnten erhalten werden.

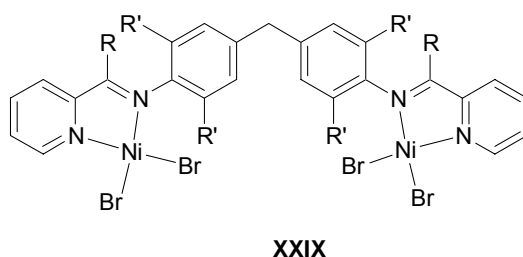


Abbildung 13: Dinuklearer Nickel(II)-Komplex von W. Chein et al.^[90]

Ein weiteres Beispiel dinuklearer Komplexe wurde von der Gruppe von J. Darkwa et al. entwickelt.^[93] Diese zweizähligen, Pyrazol-haltigen basierte Liganden haben die Möglichkeit an zwei Stellen mit einem Palladiumion eine Bindung einzugehen.^[91,92] Die Komplexe des Typs **XXX** und **XXXI** unterscheiden in der Organisation des zentralen Palladiumdichlorids als Dimer (s. Abbildung 14).

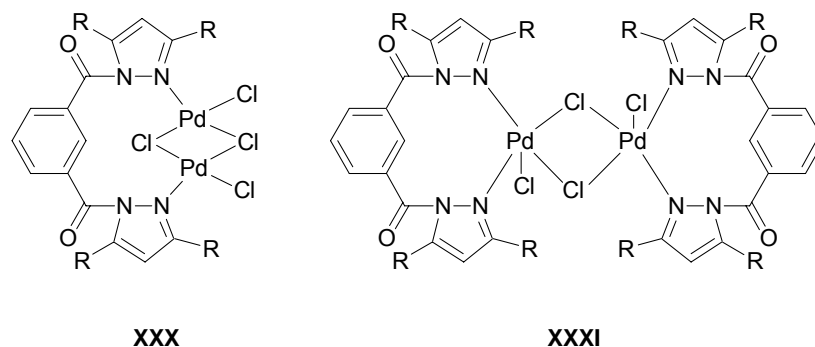


Abbildung 14: Dinukleare Palladium(II)-Komplexe von J. Darkwa et al.^[93]

Diese dinuklearen Palladium(II)-Komplexe wurden in der Polymerisation von Ethylen eingesetzt. Nach der Aktivierung mit MAO liegen vermutlich jedoch einkernige Spezies vor. Die angegebenen Aktivitäten weisen nur auf mäßige Werte hin (bis zu 2.3 TO h^{-1}), aber die Polydispersitäten beweisen das Vorliegen einer „single-site“ Aktivspezies.

2.5 Pyrazol als Brückenligand

Alle Liganden, die zwei Metallionen verbrücken können, bieten sich zum Aufbau zweikerniger Komplexe sehr gut an. Die Verbrückung kann über ein gemeinsames Ligandgerüst, welches die zwei Metallionen koordiniert, erfolgen. Mit koordinierenden Donoren in den entsprechenden Seitenarmen des Ligandgerüsts sind die erhaltenen dinuklearen Komplexe durch den Chelateffekt stabilisiert (s. Abbildung 15). Mit sterisch ausreichend gehinderten Seitenarmen wird die Bildung von Koordinationspolymeren inhibiert.

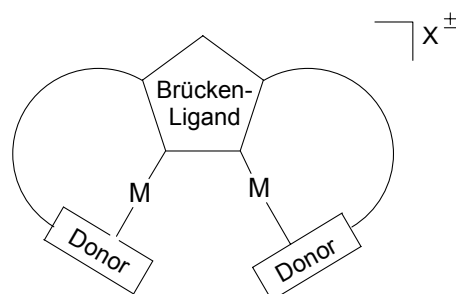


Abbildung 15: Allgemeiner Aufbau chelatstabilisierter Bimetallkomplexe.

Als koordinierender Brückenligand kommen Heterozyklen die benachbarte Donoratome wie z. B. Stickstoff enthalten in Frage. Phtalazine, Pyridazine, Triazole und Pyrazole könnten sich als Brückenligand in solchen dinuklearen Komplexen eignen. Das Pyrazolat ist hierfür als aromatischer Stickstoff-Heterozyklus besonders gut geeignet. Aufgrund des anionischen Charakters der Pyrazolate und somit der ausdrücklich guten Donoreigenschaft stabilisieren sie bevorzugt positiv geladene Metallionen.^[94,95] Eine andere wichtige Eigenschaft von Pyrazole als Brückenliganden ist, dass der Intermetallabstand sehr unterschiedlich sein kann. Dieser Abstand bewegt sich je nach Verbindungen im Bereich zwischen 2.35 Å (für den Rh-Rh)^[96] über 4.28 Å (in einem Mangankomplex)^[97] 4.56 Å (in einem Chromkomplex)^[98] (s. Abbildung 16).

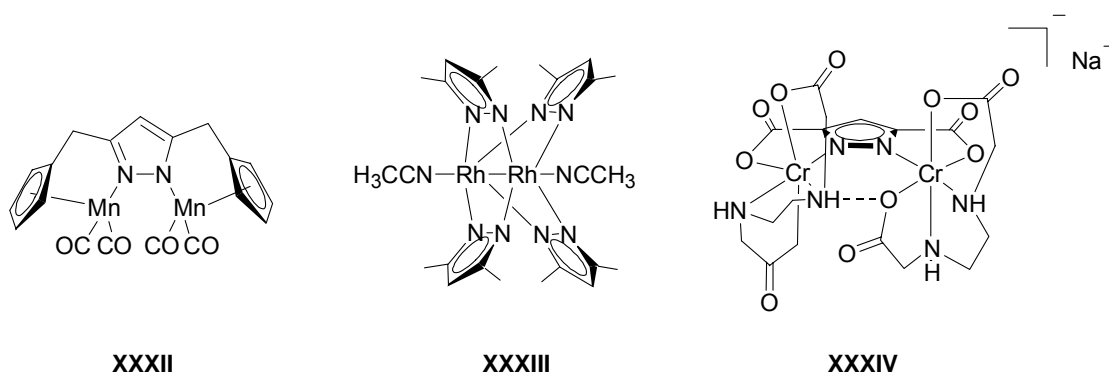


Abbildung 16: Pyrazolatverbrückter Mangankomplex^[97], Rhodiumkomplex^[96] und Chromkomplex.^[98]

Vor langer Zeit ist von E. Bucher Silberpyrazolat^[99] entdeckt worden. Die Strukturklärung dieser Verbindung gelang allerdings erst mehr als hundert Jahre später.^[100] Es handelt sich um eine Polymerverbindung, welche aus linear koordinierten Silber-Pyrazolat-Einheiten aufgebaut ist. Die Anzahl von charakterisierten Zweikernkomplexen auf dem Gebiet ist relativ hoch.^[94,95,100] Diese intensive Forschung hat auch als Ergebnis, dass einer Vielzahl von Ligandsystemen auf der Basis von Pyrazolat-Grundbausteinen entwickelt worden ist.^[101] Beispiele von Pyrazolatliganden, die an den 3,5-Positionen mit chelatisierenden Seitenarmen funktionalisiert sind, sind in Abbildung 17 abgebildet. Bislang ist die Chelatfunktion überwiegend mit Stickstoffatomen gewährleistet.^[102-115]

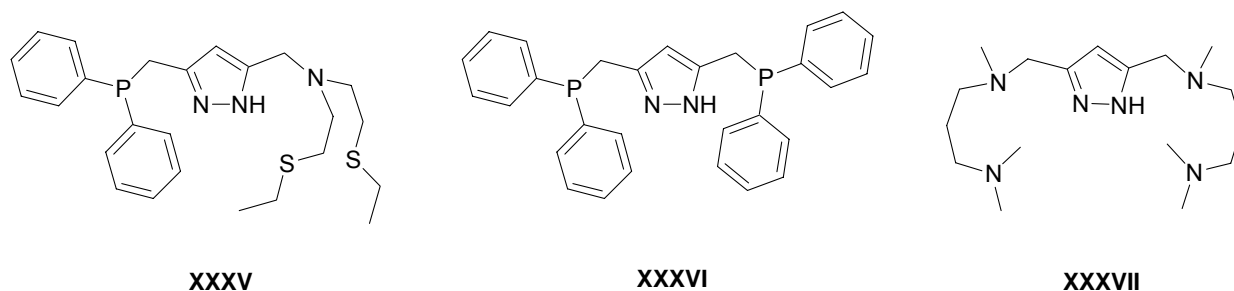
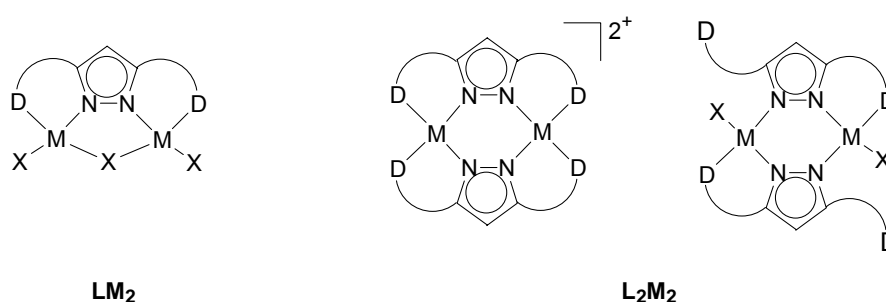


Abbildung 17: Mehrzählige 3,5-substituierte Pyrazolliganden.^[107,109,110]

Es existieren jedoch auch Beispiele, in denen Sauerstoff^[116,117,118], Phosphor^[107,119] und Schwefel^[120] als koordinierende Heteroatome eingesetzt wurden. Einige wenige unsymmetrische Pyrazolatliganden mit verschiedenen Donoratomen wurden ebenfalls entwickelt (s. Abbildung 17).^[110,112]

Durch Variation der chelatisierenden Seitenarme können unterschiedliche Metallkomplextypen wie z.B. LM_2 oder L_2M_2 erhalten werden (s. Abbildung 18). Komplexe des Typs LM_2 erhält man mit einer Stöchiometrie Metall : Ligand von 2 zu 1, wenn sterisch genügend anspruchsvolle Substituenten R an 3,5-Position des Pyrazolats die Koordination eines zweiten Pyrazolatliganden verhindern. Bei den Komplexen des Typs LM_2 wird als zweiter Brückenligand oft ein kleiner, anionischer Coligand X in den Komplex eingebaut. Wenn die Substituenten R nicht sperrig genug sind, dann ist die Koordination einer zweiten Pyrazolateinheit im verbrückenden Modus begünstigt. Man erhält in diesem Fall Komplexe des Typs L_2M_2 (s. Abbildung 18).^[94,101]



M: zweiwertige Metallionen
 D: Donorfunktion
 X: Halogenid

Abbildung 18: Darstellung von Komplexen des Typs LM_2 und L_2M_2 mit Pyrazolat-Brückenliganden.

Bei pyrazolatverbrückten Komplexen des Typs LM_2 gibt es die Möglichkeit, den Intermetallabstand durch die Auswahl chelatisierender Substituenten gezielt zu verändern. Beispielsweise beträgt im Kupferkomplex mit den längeren C3-Seitenarmen (**XXXVIII**) der Metall-Metallabstand etwa 3.54 Å, verglichen mit dem deutlich größeren Abstand von 4.09 Å im Komplex des Liganden mit den kürzeren C2-Seitenarmen (**XXXIX**) (s. Abbildung 19). Beim letzteren werden die beiden koordinierten Metalle durch die kurzen Alkylketten an den chelatisierenden Seitenarmen voneinander weggezogen und die koordinierten Metallionen befinden sich dadurch in einem größeren Abstand zueinander.^[121,122]

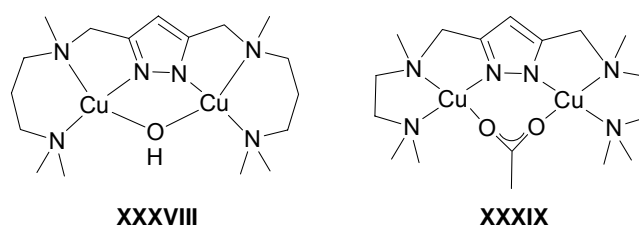


Abbildung 19: Bimetallische Komplexe LM_2 mit unterschiedlichen chelatisierenden Seitenarmen.

Der Abstand zwischen den beiden Metallionen ist ein wesentlicher Faktor für die katalytische Aktivität der Komplexe des Typs LM_2 . Entscheidend dabei ist der „kooperative Effekt“, der zwischen den beiden Metallionen stattfinden kann. Durch Modulation der chelatisierenden Seitenarme kann der Intermetallabstand gezielt eingestellt werden.^[123]

Die Koordinationseigenschaften von Diimin[N,N]-Liganden wurde seit langer Zeit erforscht.^[124] Die Synthese derartiger einkerniger Diiminkomplexe mit mehr als einem Diiminchelatligen (s. Abbildung 20) ist seit langem bekannt.

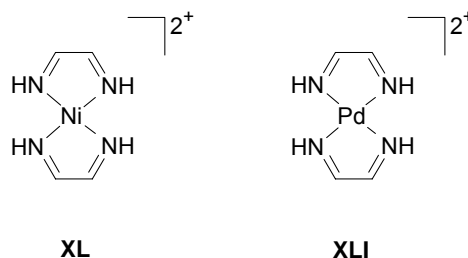


Abbildung 20: Nickel(II)- und Palladium(II)-Diiminchelatkomplexe.^[125,126]

Die Koordination eines zweiten Diiminliganden kann verhindert werden durch die Anbringung von sterisch anspruchsvolleren Arylsubstituenten an den Stickstoffdonoratomen. Dies wurde von M. Brookhart et al. im Jahre 1995 geschickt genutzt. Die optimal abgeschirmte Umgebung am Metallion ermöglicht derartigen Komplexen die Anwendung zur Ethylen- und Olefinpolymerisation. Diese Präkatalysatoren werden durch Auswahl eines geeigneten Cokatalysators (z. B. MAO) aktiviert (s. Abbildung 21).

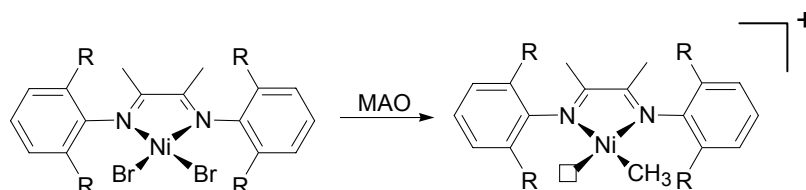


Abbildung 21: Bildung der katalytisch aktiven Spezies im Fall eines Nickel(II)-Brookhart-Typ Komplexes.

Die einkernigen Nicht-Metallocenkomplexe des Typs **XLII** (s. Abbildung 22) haben in den letzten Jahren eine stetig zunehmende Bedeutung als Präkatalysatoren in der homogenkatalysierten Olefinpolymerisation erlangt. Diese neuen Präkatalysatoren ermöglichen auch die Anwendung von späten Übergangsmetallen wie z. B. Palladium, welches bis vor kurzem als ungeeignet zur Darstellung von Polymerisationskatalysatoren galt. Hieraus resultiert eine einfachere Darstellung und Handhabung der Katalysatorvorstufen, verglichen mit den bisher üblichen oxophilen frühen Übergangsmetallen wie Titan oder Zirkonium.^[23,33,74,127]

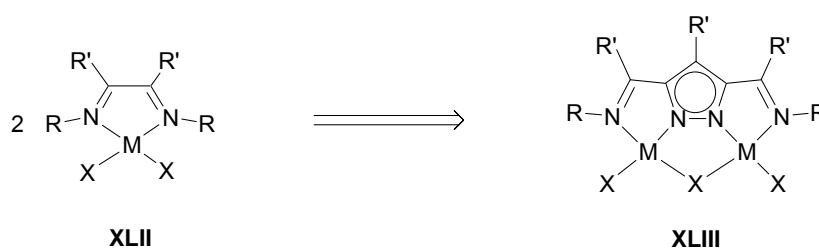


Abbildung 22: Einkerniger α -Diiminokomplexe **XLII** und Pyrazolat-basierte dinukleare Variante **XLIII**.

In einer früheren Arbeit wurde die Übertragung des nach M. Brookhart et al. synthetisierten Diiminokomplexes **XLII** auf eine Pyrazolat-basierte dinukleare Variante **XLIII** (s. Abbildung 22) mit einem einzigen Ligand untersucht.^[97] Deutlich ist die

Analogie der pyrazolatverbrückten Dimereinheit zu den mononuklearen Vorbildern zu erkennen.

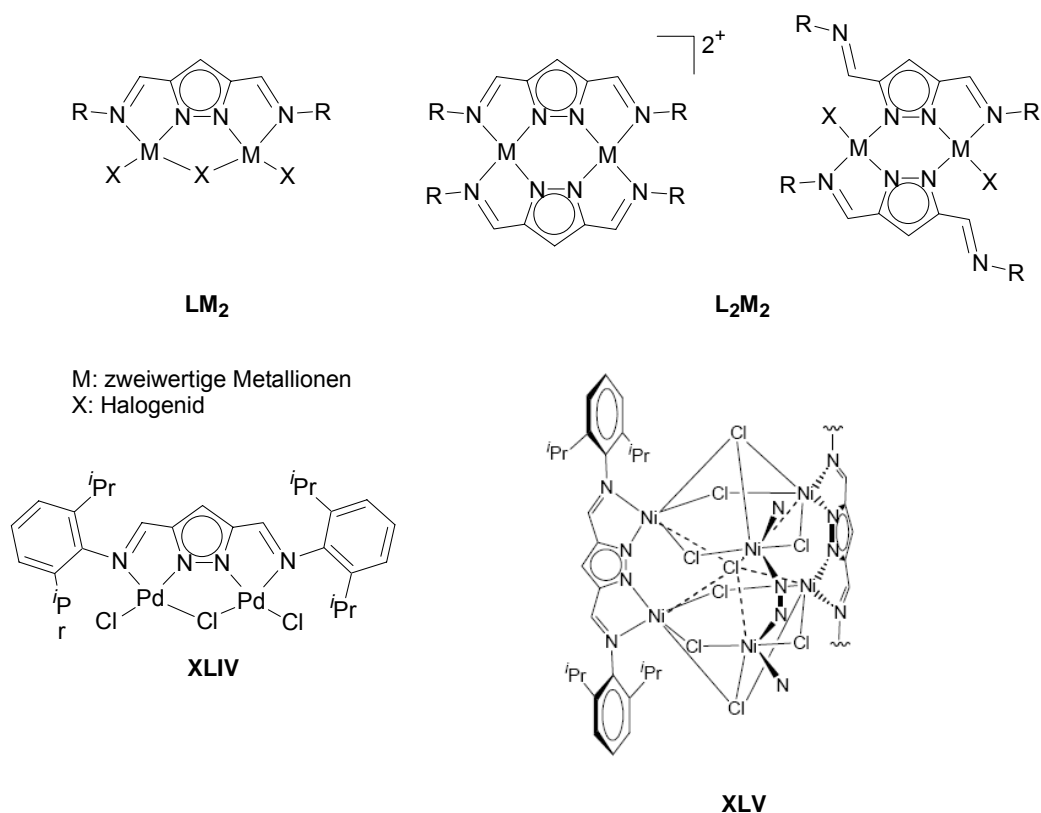


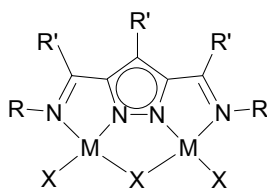
Abbildung 23: Darstellung von Komplexen des Typs LM_2 und L_2M_2 mit Diiminpyrazolat Brückenliganden, mit ausgewählte bereits bekannte Beispiele des Typs LM_2 (**XLIV**) und $[\text{LM}_2]_3$ (**XLV**).^[97]

In Abbildung 23 sind die zwei möglichen Komplexsysteme des Typs LM_2 bzw. L_2M_2 , die bei der Verwendung von Diiminpyrazolat-Brückenliganden entstehen können, dargestellt.

2.6 Zielsetzungen

Ziel dieser Arbeit war die Synthese eines Sortiments neuer Pyrazolliganden mit Imin-Seitenarmen und die Synthese zweikerniger Metallkomplexe dieser Liganden, insbesondere mit den Metallionen Nickel(II) und Palladium(II). Hintergrund des Vorhabens war die Übertragung des Konzepts der Pyrazolatverbrückung auf

Diiminsysteme, um auf diese Weise zu deren zweikernigen Analoga **XLIII** zu gelangen (s. Abbildung 24).



XLIII

Abbildung 24: Allgemeine Darstellung des Zielkomplexes **XLIII** mit Diiminpyrazolat-Brückenliganden.

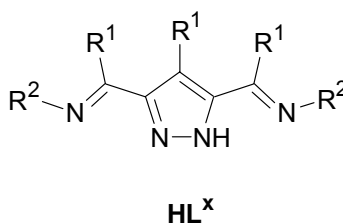
Sowohl die Substituenten am Rückgrad (R' in Abbildung 24) als auch an den Seitenarmen (R) sollten dabei variiert werden. Es stand zu erwarten, dass diese Variationen auch die Art der Komplexierung beeinflussen. Die erhaltenen Metallkomplexe sollten im Rahmen dieser Arbeit sodann als Präkatalysatoren in der Homopolymerisation von Ethylen eingesetzt werden. Der Einfluss der unterschiedlich sperrigen Reste (R und R') der Liganden sowohl auf die Polymerisationsaktivitäten als auch auf die Polymereigenschaften sollte dabei untersucht werden.

3 Diskussion

In diesem Kapitel werden unterschiedliche Ansätze zur Synthese verschiedener Ligand- und Komplexsysteme aufgezeigt. Die strukturellen, chemischen und physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Komplexe werden vorgestellt und die Ergebnisse diskutiert.

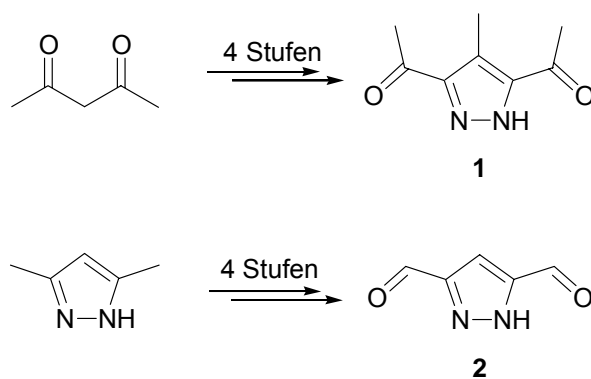
3.1 Ligandsynthese

Als Grundbausteine für die Darstellung symmetrischer Pyrazolatliganden HL^x mit chelatisierenden Iminomethylseitenarmen stehen das in einer vierstufigen Synthese aus Acetylaceton darstellbare 1-*H*-4-Methylpyrazol-3,5-dimethylketon **1** ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$) und der ebenso in vier Stufen aus 3,5-Dimethylpyrazol erhältliche 1-*H*-Pyrazol-3,5-dicarbaldehyd **2** ($\text{R}^1 = \text{H}$) zur Verfügung (s. Schema 4). Die chelatisierenden Seitenarme können dann je nach ihrer chemischen Beschaffenheit an einen dieser Grundbausteine gekoppelt werden. Die Synthesen der verwendeten Bausteine folgen dabei prinzipiell literaturbekannten Methoden.^[128,129,130]



Schema 4: Allgemeine Darstellung des Bis(iminomethyl)pyrazol-Liganden HL^x .

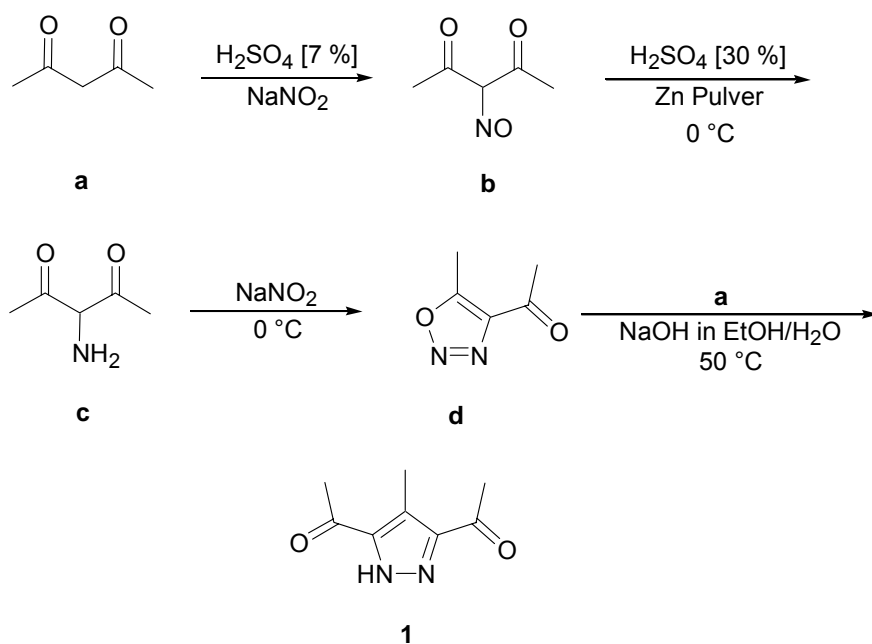
Eine neue Synthesemethode mit kostengünstigen Edukten wurde entwickelt, um die Herstellung von Pyrazolat-Diimin-Liganden mit Methylgruppen oder H-Atomen am Rückgrat zu bekommen (s. Schema 5). Die Pyrazolat-Derivate **1** und **2** mit Carbonylgruppen an der 3- und 5-Position des Heterozyklus wurden mit kleinen Änderungen wie beschrieben erhalten,^[128,129,130] und für die weitere Synthese eingesetzt.



Schema 5: Benutzte Pyrazol-Bausteine in dieser Arbeit.

3.1.1 Syntheseroute für die Herstellung von 1*H*-4-Methylpyrazol-3,5-dimethylketon (1)

Acetylaceton **a** wird mit Natriumnitrit in 7 %iger Schwefelsäure zum 3-Nitroso-pentan-2,4-dion **b** umgesetzt. Nach Reduktion mit Zinkpulver in 30 %iger Schwefelsäure bei 0 °C wird 3-Aminopentan-2,4-dion **c** isoliert. Durch weitere Umsetzung mit Natriumnitrit in 15 %iger Schwefelsäure bei 0 °C wird der bei Normalbedingungen nicht lange stabile Heterozyklus, 4-Acetyl-5-methyl-[1,2,3]-Oxadiazol **d** erhalten. Schließlich wird das gewünschte Produkt **1** durch die Reaktion von **d** mit Acetylaceton **a** und Natriumhydroxid in einem Wasser/Ethanol Gemisch (4:1) erhalten und als hellgelber Feststoff isoliert (s. Schema 6).

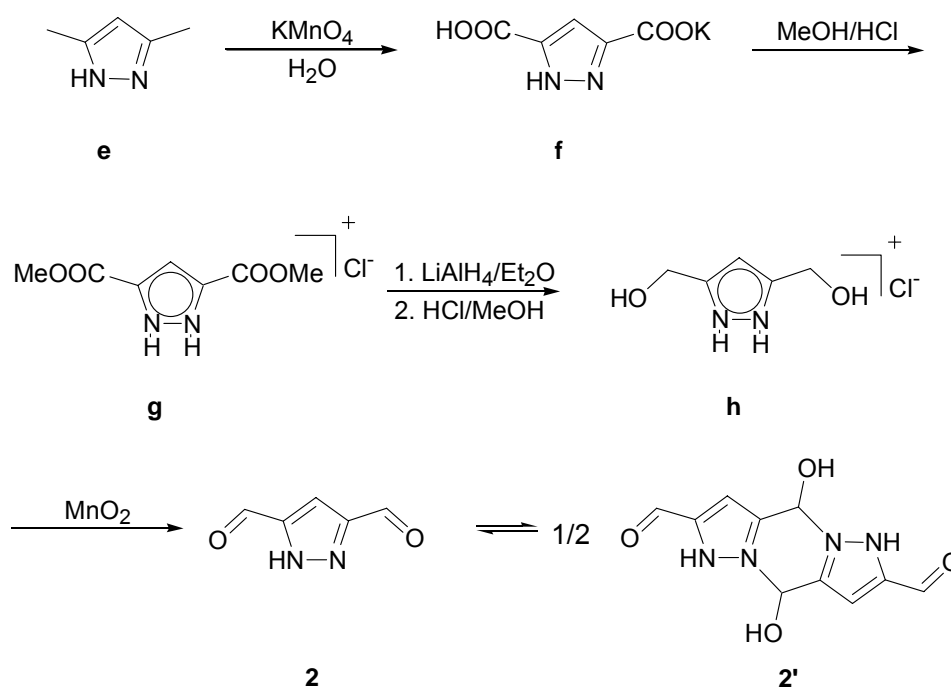


Schema 6: Syntheseweg von 1-*H*-4-Methylpyrazol-3,5-dimethylketon **1**.^[130]

Die Darstellung des bereits veröffentlichten Diketons **1** wird gegenüber der Literaturvorschrift etwas modifiziert. Wegen der geringen Ausbeute wurde als Lösungsmittel in dieser Reaktion statt Wasser eine Mischung aus Ethanol und Wasser (1:4) verwendet. Diese Änderung verdoppelte die Endausbeute für die vier Stufen auf 42 %.

3.1.2 Syntheseroute für die Darstellung des 1*H*-Pyrazol-3,5-dicarbaldehyd (**2**)

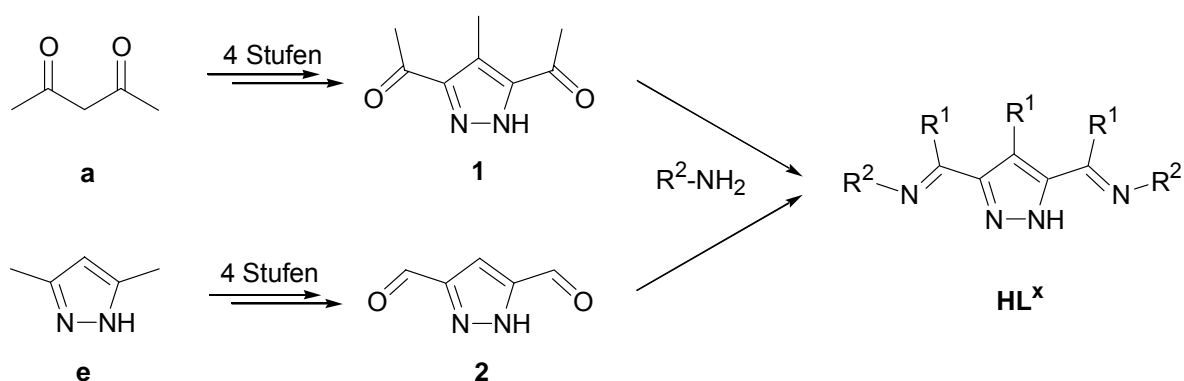
Über Oxidation des kommerziell erhältlichen 3,5-Dimethylpyrazols **e** durch KMnO_4 zum Pyrazol-3,5-dicarbonsäuremonokaliumsalz **f** und anschließende Veresterung zum Dimethylester **g** lässt sich nach Reduktion das 3,5-Dihydroxymethylpyrazol **h** darstellen. Dieses wird durch Oxidation mit Mangandioxid gemäß einer von P. Navarro et al.^[131] beschriebenen Methode in den 1*H*-Pyrazol-3,5-dicarbaldehyd **2** überführt (s. Schema 7). Schon die schlechte Löslichkeit des Alkohols **h** in organischen Lösungsmitteln beschränkt hier die Größe des Reaktionsansatzes. Der hergestellte Dialdehyd **2** ist ebenfalls in allen Lösungsmitteln schlecht löslich und liegt zudem noch im Gleichgewicht mit dem Dimeren **2'** vor, welches aber bei späterer Umsetzung zu den gewünschten Diiminen nicht weiter störend ist.



Schema 7: Syntheseweg zum 1*H*-Pyrazol-3,5-dicarbaldehyd **2**.^[119,131,132]

3.1.3 Synthese von Diiminpyrazolatliganden HL^x

Als nächste Problemstellung stand die Kondensationsreaktion von 1*H*-4-Methylpyrazol-3,5-dimethylketon bzw. 1*H*-Pyrazol-3,5-dicarbaldehyd mit ausgewählten Aminen an (s. Schema 8). Diese an sich einfach erscheinende Umsetzung erwies sich jedoch als unerwartet schwierig, und eine sorgfältige Optimierung der Reaktionsbedingungen war notwendig, um akzeptable Umsätze und Ausbeuten zu erhalten.



HL¹ (R¹ = Me, R² = Ph)

HL² (R¹ = Me, R² = *c*-C₆H₁₁)

HL³ (R¹ = Me, R² = C₆H₃Me₂-2,6)

HL⁴ (R¹ = H, R² = C₆H₃Me₂-2,6)

HL⁵ (R¹ = Me, R² = C₆H₃Me₂-3,5)

HL⁶ (R¹ = Me, R² = C₆H₄iPr-2)

HL⁷ (R¹ = H, R² = C₆H₄iPr-2)

HL⁸ (R¹ = Me, R² = C₆H₃iPr-2-Me-6)

HL⁹ (R¹ = Me, R² = C₆H₃iPr₂-2,6)

HL¹⁰ (R¹ = H, R² = C₆H₃iPr₂-2,6)

HL¹¹ (R¹ = Me, R² = C₆H₂Me₃-2,4,6)

HL¹² (R¹ = Me, R² = C₆H₂Br₂-2,6-Me-4)

Schema 8: In dieser Arbeit hergestellte Liganden HL^x.

Für die Kondensationsreaktion wurden die Bedingungen daher genauer untersucht. In der Literatur werden mehrere Methoden für ähnliche Kondensationsreaktionen vorgestellt, wie z. B. eine Kondensation in reinem Methanol bei Raumtemperatur mit katalytischen Mengen von Säure (Salzsäure, *p*-Toluolsulfonsäure o. ä.), aber diese Arbeitsvorschriften zeigten im vorliegenden Fall kaum oder keinen Umsatz. Sodann wurde die Reaktionsmischung in Methanol zum Rückfluss erhitzt, aber ohne Verbesserung des Umsatzes. Die Verwendung von höher siedenden Lösungsmitteln brachte mehr Erfolg. Mehrere Herstellungsmethoden wurden getestet, die in Tabelle 2 zusammengefasst sind. Es hat sich erwiesen, dass die beste Ausbeute mit

p-Xylol als Lösemittel und *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator erreicht werden kann. Spezifisch für substituierte Aniline gab eine Reaktionsmischung aus Toluol und *p*-Toluolsulfonsäure gute Ausbeuten mit dem Nachteil, dass die *p*-Toluolsulfonsäure durch Säulechromatographie abgetrennt werden muss.

Lösungsmittel	Katalysator	Katalysatormenge	Temperatur	Ausbeute
	Typ	[mol%]	[°C]	[%]
Methanol	HCl	15 mol %	50	5
Methanol	TFA	15 mol %	50	8
Methanol	<i>p</i> -TSA	15 mol %	50	0
Toluol	Kein	0	110	25
Toluol	<i>p</i> -TSA	15 mol %	110	78
<i>p</i> -Xylol	<i>p</i> -TSA	15 mol %	130	80

Tabelle 2: Untersuchte Reaktionsbedingungen für HL⁹.

Gute Umsetzung und Ausbeute für die Kondensationsreaktion waren schwierig zu erreichen. Die Reaktionsbedingungen wurden untersucht. Eine Reaktionsmischung aus 6.0 Äquivalenten des gewünschten substituierten Anilins mit 1.0 Äquivalent des Pyrazolderivats **1** oder **2** zusammen mit einer katalytischen Menge an *p*-Toluolsulfonsäure (15 mol %) hat sich als optimal erwiesen und erzielte die beste Ausbeute. Die Reaktionsmischung wurde 72 h am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt. Damit konnten Ausbeuten bis zu 80 % erhalten werden.

Bei der Umsetzung dieser Liganden mit Metallsalzen ist zum einen die Bildung bimetallischer Komplexe vom Typ L₂M₂ denkbar, bei denen zwei Pyrazolatliganden beide Metalle verbrücken. Zum andern könnte durch den hohen sterischen Anspruch der Arylsubstituenten eine doppelte Pyrazolatverbrückung ungünstig sein und stattdessen eine LM₂-Zusammensetzung, in der ein Pyrazolatligand beide Metalle verbrückt, entstehen. Abbildung 25 zeigt unterschiedliche literaturbekannte Ligandsysteme auf Triazol-, Pyrazol- bzw. Pyridazinbasis, die bei der gezielten Darstellung bimetallischer Komplexe des Typs L₂M₂ eingesetzt wurden.^[120,133]

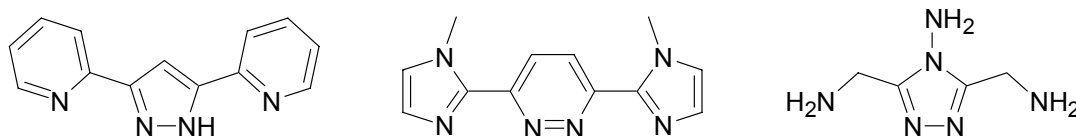


Abbildung 25: Ligandsysteme zur Herstellung bimetallischer Komplexe vom Typ L_2M_2 .^[134,135,136]

Diese Ligandsysteme haben die Gemeinsamkeit, dass sie die strukturellen Vorgaben des $N\cup NN\cup N$ Chelatgerüsts bilden und das Fehlen sperriger Substituenten eine L_2M_2 -Koordination begünstigt. Die meisten der hieraus synthetisierten Nickel(II)- und Kupfer(II)-Komplexe zeigen eine oktaedrische Koordinationssphäre der Metalle, da der Raum über und unter der Koordinationsebene der Heterozyklen für die Koordination weiterer Coliganden frei zugänglich ist.^[134,135,136,137,138,139,140,141] Mit Systemen, die den neuen synthetisierten Liganden **HL**¹, **HL**², **HL**³, **HL**⁴, **HL**⁵, **HL**⁶, **HL**⁷, **HL**⁸, **HL**⁹, und **HL**¹¹ ähneln, konnten in vorangegangenen Arbeiten mit **HL**¹⁰ ebenfalls Komplexe vom Typ L_2M_2 und LM_2 gezielt synthetisiert werden.^[97]

Kristalle von **HL**⁹ wurden bei langsamer Diffusion von *n*-Hexan in eine Lösung der Verbindung in Ethanol erhalten. Ebenso wurden Kristalle von **HL**⁷ erhalten, allerdings in reinem Chloroform statt Ethanol. Die molekularen Festkörperstrukturen von **HL**⁹ und **HL**⁷ sind in Abbildung 26 und Abbildung 27 dargestellt.

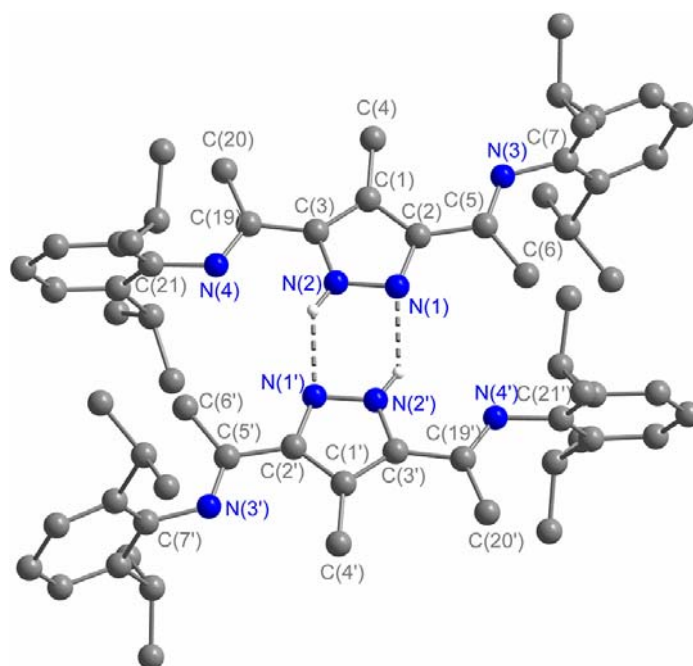


Abbildung 26: Struktur der dimeren Assoziante von **HL**⁹ im Festkörper.

Abstände [Å]			
N(1)-N(2)	1.331(3)	N(3)-C(7)	1.418(3)
N(1)-C(2)	1.345(3)	N(4)-C(19)	1.274(3)
N(2)-C(3)	1.356(3)	N(4)-C(21)	1.422(3)
N(3)-C(5)	1.273(3)		

Winkel [°]			
N(2)-N(1)-C(2)	105.41(19)	N(1)-C(2)-C(1)	110.9(2)
N(1)-N(2)-C(3)	112.7(2)	N(1)-C(2)-C(5)	119.7(2)
C(5)-N(3)-C(7)	123.8(2)	N(2)-C(3)-C(1)	107.1(2)
C(19)-N(4)-C(21)	122.5(2)	N(2)-C(3)-C(19)	116.5(2)
C(3)-C(1)-C(2)	103.9(2)	N(3)-C(5)-C(2)	117.9(2)
C(3)-C(1)-C(4)	129.6(2)	N(3)-C(5)-C(6)	125.3(2)
C(2)-C(1)-C(4)	126.5(2)		

Tabelle 3: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Bindungswinkel (°) von **HL**⁹.

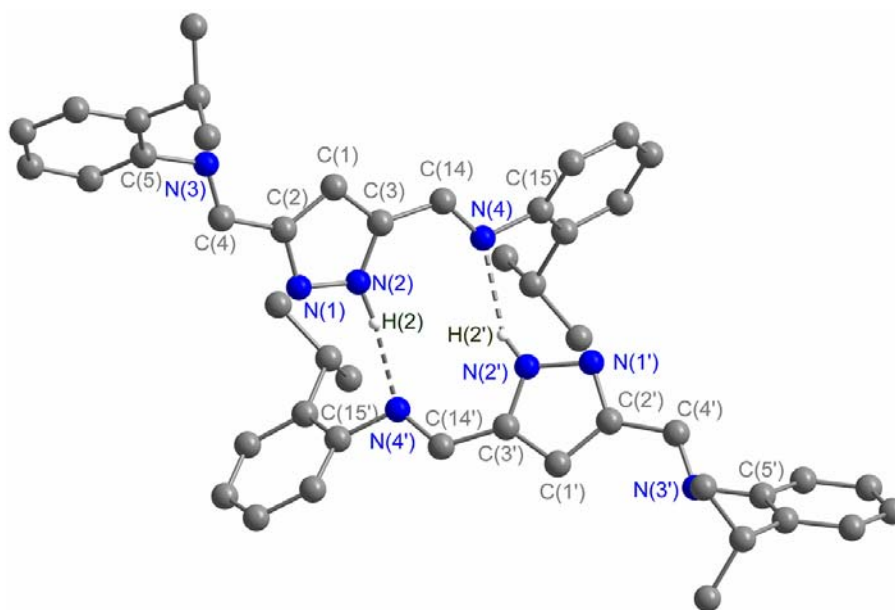


Abbildung 27: Struktur der dimeren Assoziante von **HL**⁷ im Festkörper.

Abstände [Å]			
C(2)-N(1)	1.329(3)	C(14)-N(4)	1.295(4)
C(3)-N(2)	1.338(2)	C(15)-N(4)	1.441(5)
C(4)-N(3)	1.262(2)	N(1)-N(2)	1.333(3)

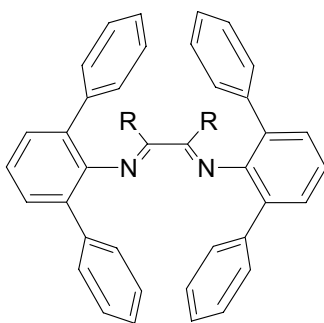
C(5)-N(3)	1.435(3)	N(2)-H(2)	0.956(3)
Winkel [°]			
C(2)-N(1)-N(2)	104.36(3)	C(6)-C(5)-C(10)	121.12(2)
H(2)-N(2)-N(1)	109.67(2)	C(6)-C(5)-N(3)	121.26(4)
H(2)-N(2)-C(3)	137.10(2)	C(10)-C(5)-N(3)	117.62(2)
N(1)-N(2)-C(3)	112.01(2)	C(20)-C(15)-N(4)	118.89(2)
C(4)-N(3)-C(5)	118.81(2)	C(16)-C(15)-N(4)	119.56(1)
C(14)-N(4)-C(15)	117.54(2)		

Tabelle 4: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Bindungswinkel (°) von **HL**⁷.

In beiden Fällen sind die an der 3- und 5-Position des Pyrazolringes gebundenen Iminomethylgruppen nahezu coplanar zum Pyrazolring. Beide Molekularstrukturen zeigen eine *anti*-Konformation der beiden Seitenarme mit N(4) in der Nähe vom Pyrazol-N(2), während N(3) in die Gegenrichtung – weg von N(1) – orientiert ist. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Stickstoffatomen haben als Ergebnis die Bildung einer Dimerstruktur im Festkörper. Das Muster der Wasserstoffbrückenbindungen unterscheidet sich aber. Bei **HL**⁹ sind nur die Stickstoffatome N(1) und N(2) der Pyrazolringe beteiligt und das erhaltene Dimer hat eine kristallographische Inversionssymmetrie. Anders ist es bei **HL**⁷, in diesem Fall befinden sich die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Stickstoffatomen Paare: von Pyrazol (N(2), N(12)) und Imine (N(4), N(14)). Das Muster, das bei **HL**⁹ auftritt, ist für Pyrazolverbindungen recht üblich.^[142] Dagegen ist die bei **HL**⁷ beobachtete Anordnung, bei der um jeweils eines der Pyrazol-N-Atome an den H-Brücken beteiligt ist, selten.

3.1.3.1 Synthese von Diiminpyrazolliganden mit Terphenylseitenarmen – Darstellung von $[L^{14}Pd_2(PPh_2)Cl_2]$ (14a)

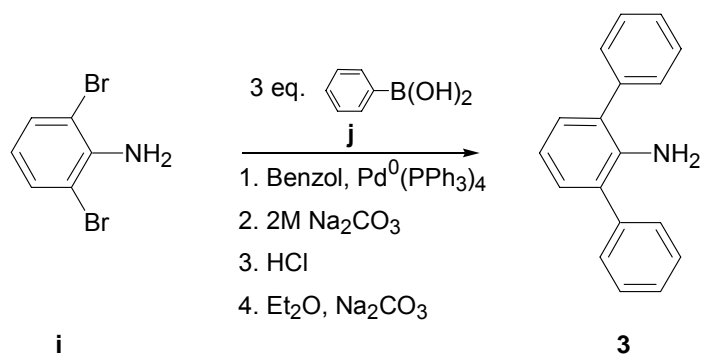
Um eine noch größere sterische Abschirmung der zwei Metallionen in Komplexen der Diiminpyrazolat-Liganden zu erreichen, wurde 2,6-Diphenylanilin synthetisiert. Dieses Anilin wurde schon in Systemen **XLVI** von M. Brookhart et al. mit Erfolg verwendet (s. Abbildung 28).



XLVI

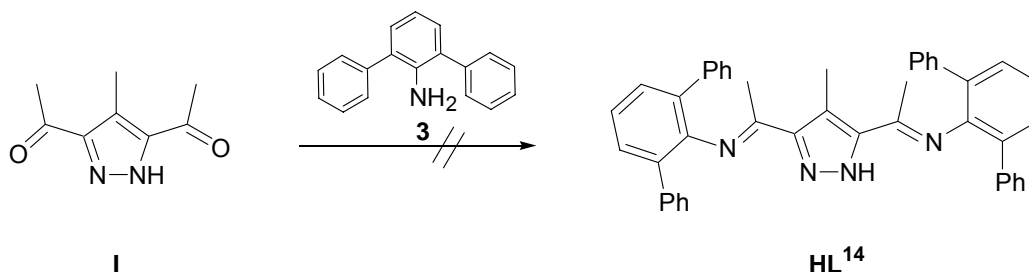
Abbildung 28: Ligand des Brookhart-Typs mit Terphenylseitenarmen.^[143]

Mit Hilfe einer literaturbekannten Suzuki-Reaktion^[143], bei der 2,6-Dibromanilin **i** mit Phenylboronsäure **j** in Benzol umgesetzt wird, konnte das erwünschte Arylsubstituierte Anilin **3** erhalten werden (s. Schema 9).



Schema 9: Suzuki-Reaktion zur Herstellung von 2,6-Diphenylanilin (**3**).

Die Isolierung des Ligandes **HL¹⁴** war in dieser Arbeit jedoch nicht möglich (s. Schema 10).



Schema 10: Kondensationsreaktion von 2,6-Diphenylanilin (**3**) mit **I**.

Stattdessen wurde bei der Umsetzung von 2,6-Diphenylanilin als Hydrochlorid mit dem Diketon **I** und 15 mol% TFA in *p*-Xylol in geringer Ausbeute der Komplex $[L^{14}Pd_2(PPh_2)Cl_2]$ (**14a**) als gelbes Pulver isoliert.

Dabei waren folgende Aspekte zu klären:

- Aus welcher Quelle stammen die Palladiumionen?
- Welche Palladium-Spezies führte zu dem entstandenen dinuklearen Komplex?

Die Darstellung des Seitenarms wurde mit Hilfe einer Suzuki-Reaktion durch die Kopplung von 2,6-Dibromanilin **i** und Phenylboronsäure **j** unter klassischen Bedingungen durchgeführt (s. Schema 9).^[143] Die einzige Palladiumquelle in diesem Weg ist die Suzuki-Reaktion, dabei wurde Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator verwendet. Das substituierte Anilin wird als Hydrochlorid isoliert, indem die abgetrennte organische Phase mit konzentrierter Salzsäure angesäuert wird. Wenn an dieser Stelle ein Überschuss an Säure verwendet wird, ist das Hydrochlorid deutlich gelblich verfärbt. Dieses deutet auf eine palladiumhaltige Verunreinigung im Produkt hin. Das gelbe Hydrochlorid **3**·HCl wurde in Dichlormethan suspendiert, dabei färbte sich die Lösung gelblich. Das so erhaltene farblose Hydrochlorid wurde abfiltriert und das Filtrat eingengt. Schließlich durch langsame Diffusion von Petrolether in die verbliebene gelbe Dichlormethan Lösung konnten gelbe Kristalle von $[Pd(PPh_3)Cl_2]_2$ (**7**) erhalten werden (s. Abbildung 29). Dieser Palladium(II)-Komplex **7** wurde zuerst von J. Vicente et al. und von C. Sui-Seng et al. röntgenographisch charakterisiert.^[144,145]

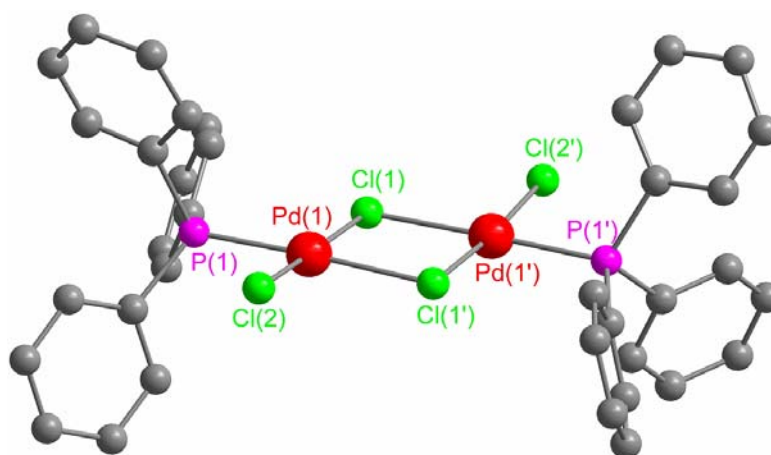
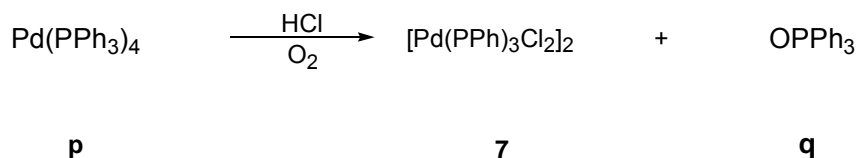


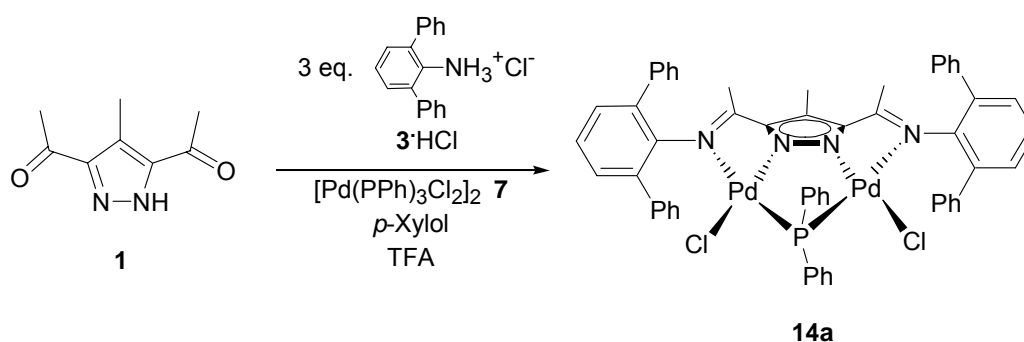
Abbildung 29: Festkörperstruktur von $[Pd(PPh_3)Cl_2]_2$ (**7**).

Es deutet alles darauf hin, dass der eingesetzte Palladium(0)-Katalysator mit der überschüssigen Salzsäure im Verlauf der Aufarbeitung zum Palladium(II)komplex **7** und Triphenylphosphinoxid ($^{31}\text{P-NMR } \delta = 27.1 \text{ ppm}$) reagiert hat.



Schema 11: Möglicher Bildungsweg des Komplexes **7**.

Die Entstehung von **14a** wurde dann bei der Kondensation von **1** und **3** durch die Anwesenheit von **7** ermöglicht (s. Schema 12). Während dieser Synthese wurde offenbar aus einem der Phosphanreste ein Phenylring (vermutlich als Benzol) abgespalten. Die Trifluoressigsäure und damit die sauren Reaktionsbedingungen haben diese Abspaltung eines Benzolmoleküls möglicherweise begünstigt.



Schema 12: Darstellung von Komplex $[\text{L}^{14}\text{Pd}_2(\text{PPh}_2)\text{Cl}_2]$ (**14a**).

Durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in eine Komplexlösung in THF wurden gelbe Kristalle von $[\text{L}^{14}\text{Pd}_2(\text{PPh}_2)\text{Cl}_2]$ (**14a**) isoliert. Der sterische Anspruch der Phenylring-Substituenten ist ausreichend um eine L_2M_2 -Zusammensetzung zu verhindern. Der Komplex kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$, es befinden sich vier Komplexmoleküle in der monoklinen Zelle. Die Molekülstruktur einer dinuklearen Einheit $[\text{L}^{14}\text{Pd}_2(\text{PPh}_2)\text{Cl}_2]$ (**14a**) ist in Abbildung 30 dargestellt.

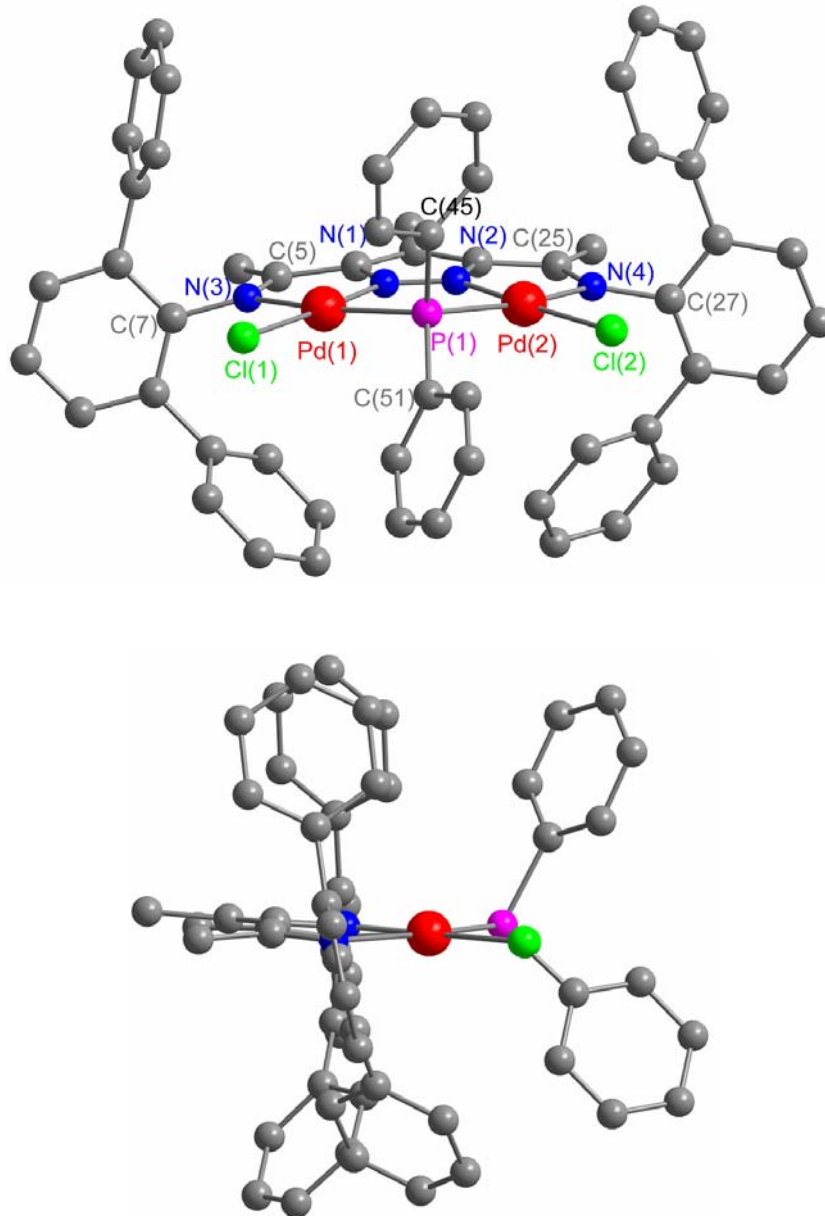
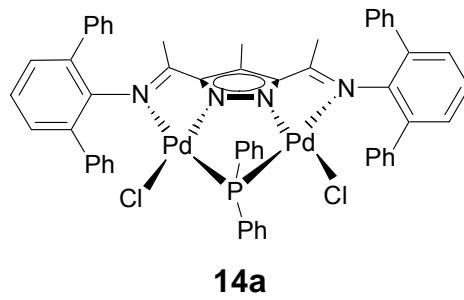


Abbildung 30: Festkörperstruktur von $[L^{14}Pd_2(PPh_2)Cl_2]$ (**14a**). Schrägansicht (oben) und Seitenansicht entlang der Metall-Metall-Achse (unten).

Die Palladiumionen sind quadratisch-planar koordiniert mit einem Abstand von 3.6715 Å voneinander. Die Ecken der Quadrate werden jeweils von zwei Stickstoffatomen, einen terminalen Chloratom und einem Phosphoratom gebildet. Die bei der Komplexierung entstehenden Chelatfünfringe sind planar. In diesem Komplex des Typs LM₂ überbrückt ein Pyrazolat die beiden Metallionen. Eine weitere Brücke wird durch ein verbrückendes Phosphoratom P(1) gebildet. Die an jedem Palladiumatom verbliebene vierte Koordinationsstelle ist von einem weiteren, terminalen Chloridion Cl(1) bzw. Cl(2) besetzt. Die Bindungslänge des verbrückenden Phosphoratoms zu den Metallionen sind mit 2.2830 Å (Pd(1)-P(2)) und 2.2834 Å (Pd(2)-P(2)). Ebenso sind die Bindungen der Iminstickstoffe N(3) und N(4) zu den Palladiumzentren um etwa 0.25 Å länger als die Bindungen zwischen den Metallen und den Pyrazolatstickstoffatomen N(1) bzw. N(2). Bei **2a** und **9a** ist ein Chloridion als Brückenligand zwischen den zwei Palladiumionen vorhanden. Dort ist ein Bindungslängenunterschied von nur 0.1 Å vorhanden. Die längeren Bindungen zu den Iminstickstoffe N(3) und N(4) sind bei **14a** durch einen *trans*-Effekt zu erklären.

Abstände [Å]

Pd(1)-N(1)	1.936(3)	Pd(2)-P(1)	2.2834(10)
Pd(1)-N(3)	2.196(3)	Pd(2)-Cl(2)	2.3405(9)
Pd(1)-P(1)	2.2830(10)	Pd(1)···Pd(2)	3.6715(4)
Pd(1)-Cl(1)	2.3349(9)	P(1)-C(51)	1.813(4)
Pd(2)-N(2)	1.941(3)	P(1)-C(45)	1.825(4)
Pd(2)-N(4)	2.216(3)		

Winkel [°]

N(1)-Pd(1)-N(3)	75.23(13)	P(1)-Pd(2)-Cl(2)	94.82(3)
N(1)-Pd(1)-P(1)	88.29(10)	C(51)-P(1)-C(45)	106.35(19)
N(3)-Pd(1)-P(1)	163.51(9)	C(51)-P(1)-Pd(1)	111.16(13)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	175.93(10)	C(45)-P(1)-Pd(1)	110.07(13)
N(3)-Pd(1)-Cl(1)	100.77(9)	C(51)-P(1)-Pd(2)	113.42(14)
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	95.72(3)	C(45)-P(1)-Pd(2)	108.80(14)
N(2)-Pd(2)-N(4)	74.46(13)	Pd(1)-P(1)-Pd(2)	107.03(4)
N(2)-Pd(2)-P(1)	88.60(10)	N(2)-N(1)-Pd(1)	128.2(3)
N(4)-Pd(2)-P(1)	163.05(9)	C(2)-N(1)-Pd(1)	122.7(3)

N(2)-Pd(2)-Cl(2)	176.54(10)	N(1)-N(2)-Pd(2)	126.7(3)
N(4)-Pd(2)-Cl(2)	102.11(9)		

Tabelle 5: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Bindungswinkel (°) von $[L^{14}\text{Pd}_2(\text{PPh}_2)\text{Cl}_2]$ (**14a**).

Das Signal von $[L^{14}\text{Pd}_2(\text{PPh}_2)\text{Cl}_2]^-$ mit $m/z = 1087$ wurde im FAB^- -Massenspektrum beobachtet (s. Abbildung 31).

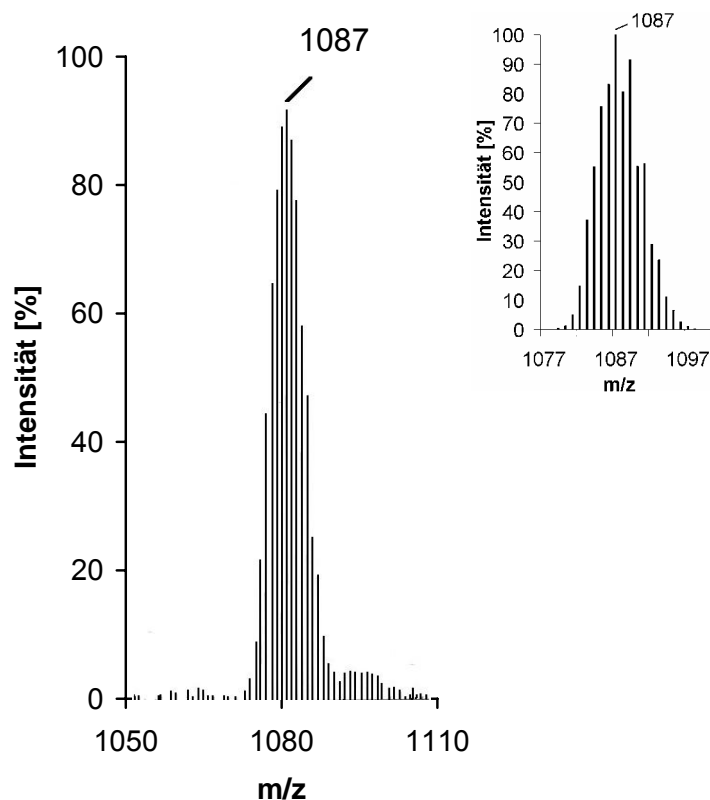


Abbildung 31: Ausschnitt aus dem FAB^- -MS-Spektrum von **14a**; experimentell gefundene (links) und berechnete (rechts) Isotopenverteilungen für $[L^{14}\text{Pd}_2\text{P}(\text{Ph})_2\text{Cl}_2]^-$.

Das Signal bei $m/z = 1087$ gehört zu der anionischen dinuklearen Spezies, die durch Verlust eines Protons entstanden ist. Die experimentell gefundene Isotopenverteilung entspricht im Wesentlichen der berechneten.

Ein hochauflösendes Massenspektrum (HR-MS) wurde für den Komplex $[L^{14}\text{Pd}_2(\text{PPh}_2)\text{Cl}_2]$ (**14a**) zusätzlich aufgenommen. In Abbildung 32 ist die theoretische Isotopenverteilung von $[L^{14}\text{Pd}_2(\text{PPh}_2)\text{Cl}]^+$ (links) und das gemessene Massenspektrum (rechts) dargestellt.

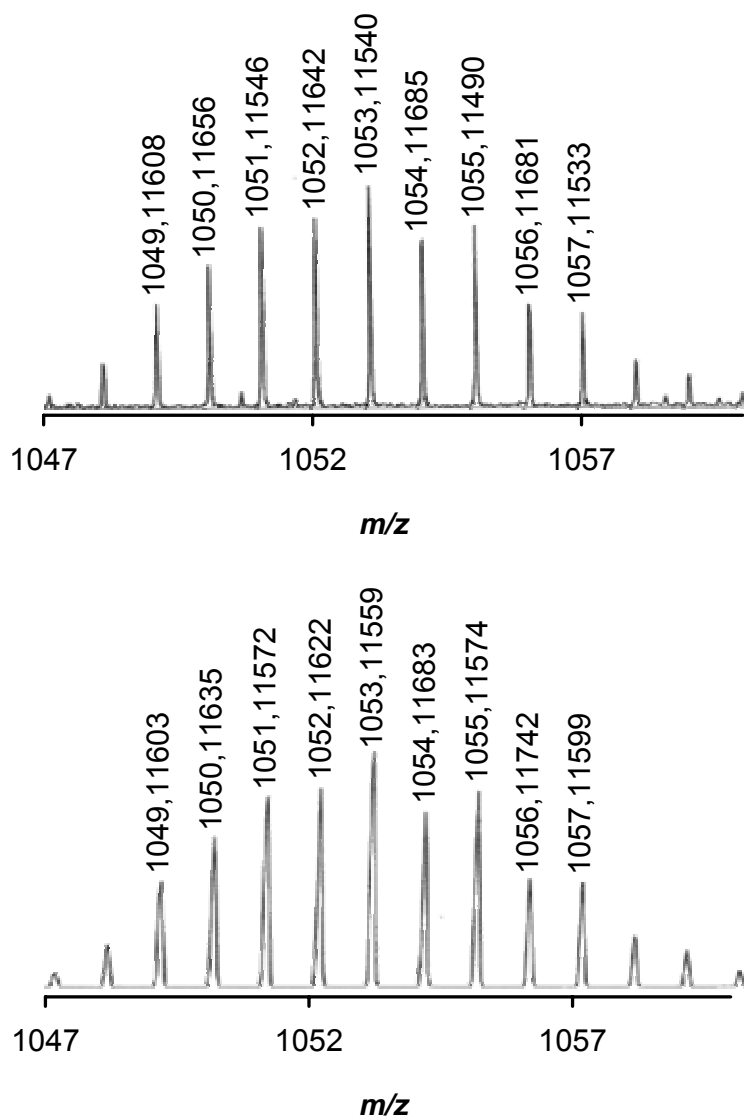


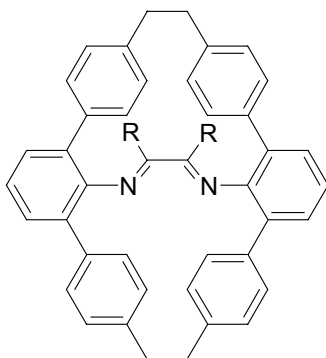
Abbildung 32: Hochauflösendes Massenspektrum von $[L^{14}\text{Pd}_2\text{P}(\text{Ph})_2\text{Cl}_2]$ **14a** in Methanol; experimentell gefundene (oben) und berechnete Isotopenverteilung (unten).

Der theoretisch ermittelte Wert des intensivsten Signals beträgt $1053.11540 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und der entsprechende experimentell gefundene $1053.11559 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Diese Werte unterscheiden sich weniger als 1 ppm und belegen damit die Zusammensetzung der Verbindung **14a**.

3.1.3.2 Versuch zur Synthese eines Zyklophanartigen Pyrazolliganden

Im Verlauf der hier beschriebenen Untersuchungen wurde von Z. Guan et al. Zyklophandiiminliganden des Typs **XLVII** entwickelt.^[146] Dieses Ringsystem

ermöglicht eine Abschirmung von oben und unten an dem koordinierten Metallion, und die Komplexe zeigen interessante Eigenschaften, wie z. B. die Steuerung der Taktizität bei der Olefinpolymerisation.



XLVII

Abbildung 33: Zyklophanligand **XLVII** von Z. Guan et al.^[146]

Daraufhin wurden im Rahmen dieser Arbeit erste Versuche zur Synthese einer ähnlich überbrückten Verbindung auf der Basis eines zentralen Pyrazols durchgeführt. Das Zielsystem **HL¹³** ist in Abbildung 34 dargestellt.

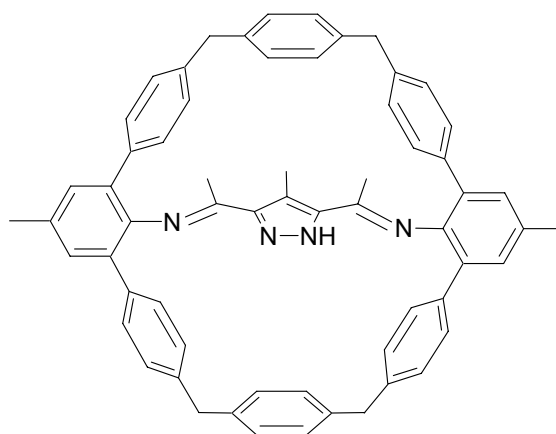
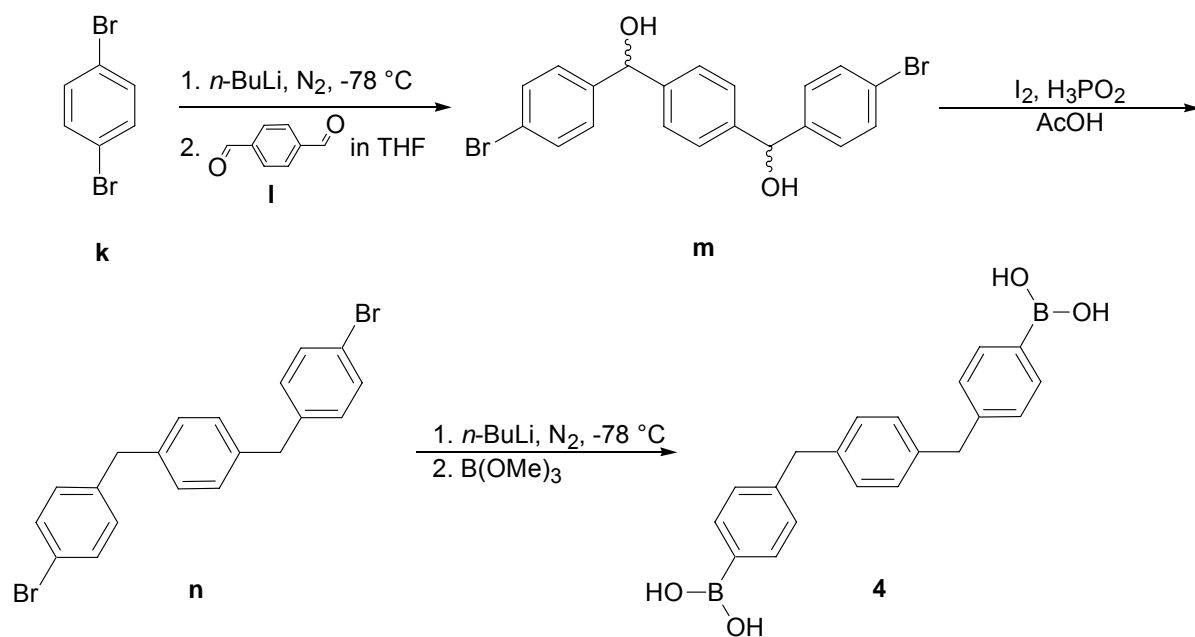
HL¹³

Abbildung 34: Zielverbindung **HL¹³**.

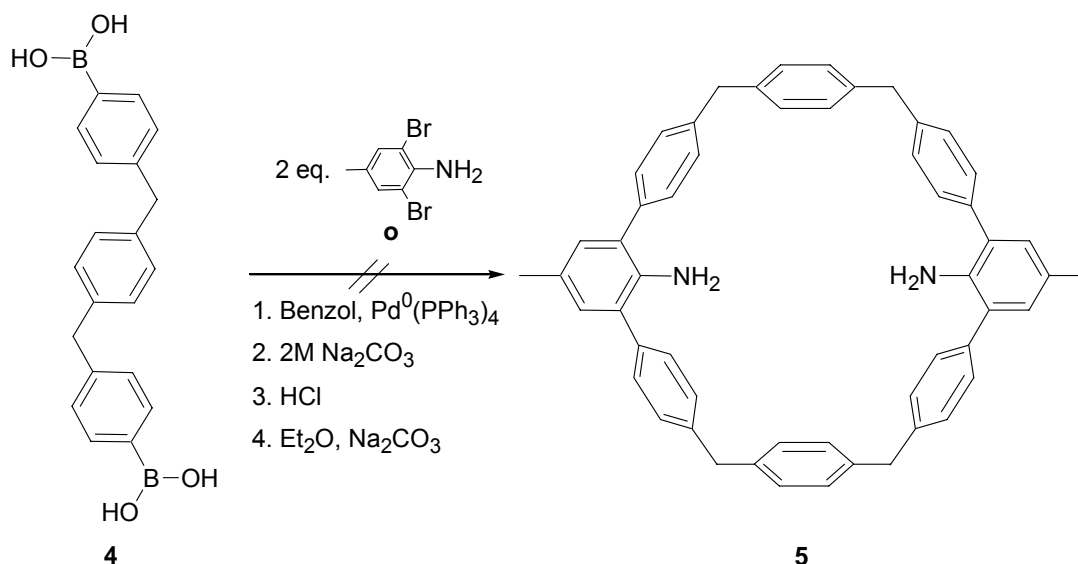
Ein mehrstufiger Syntheseweg wurde für die Synthese von **HL¹³** erprobt. Zuerst wurden drei Vorstufen dargestellt. Bei der Umsetzung von 1,4-Dibrombenzol **k** mit *n*-Butyllithium unter Stickstoffatmosphäre bei -78 °C und anschließend mit Terephthalaldehyd **I** wird 1,4-Bis(4-bromphenylhydroxymethyl)-benzol **m** isoliert. Die Verbindung **m** wird bei Raumtemperatur mit unterphosphoriger Säure und Jod in

Essigsäure umgesetzt um das 1,4-Bis(4-bromphenylmethyl)benzol **n** herzustellen. Anschließend wird **n** mit *n*-Butyllithium unter Stickstoffatmosphäre bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und mit Trimethylborat umgesetzt. Das 1,4-Bis(4-boronsäurephenylmethyl)-benzol **4** wird dann als weißer Feststoff isoliert, und zur doppelten Kopplung durch Anwendung einer Suzuki-Reaktion verwendet (s. Schema 13).



Schema 13: Syntheseweg zur Diboronsäure **4**.^[147,148]

Im nächsten Schritt sollte die Diboronsäure **4** in einer Suzuki-Reaktion mit 2,6-Dibrom-4-methylanilin **o** umgesetzt werden. Hierbei waren die Reaktionsbedingungen zu untersuchen. Diese doppelte Suzuki-Kopplung wurde unter Standardbedingungen in Benzol mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und Natriumcarbonat durchgeführt. Allerdings konnte nur die Entstehung von kettenartigen Produkten (EI-Massenspektrometrie) festgestellt werden. Ein weiterer Versuch mit einer besonders verdünnten Reaktionsmischung brachte ebenfalls nicht das gewünschte Produkt (s. Schema 14).



Schema 14: Syntheseweg zum Dianilincyclophan **5**.^[149]

Massenspektrometrische Untersuchungen zeigen, dass die Kopplung nur teilweise erfolgreich war. Die Verbindung **6** (s. Abbildung 35), in der zwei Diboronsäure-Moleküle **4** mit einem 2,6-Dibrom-4-methylanilin **o** reagiert haben, wurde massenspektrometrisch identifiziert. Damit hat sich die Herstellung des gewünschten Dianilinzyklophans **5** auf diesem Syntheseweg als nicht möglich erwiesen.

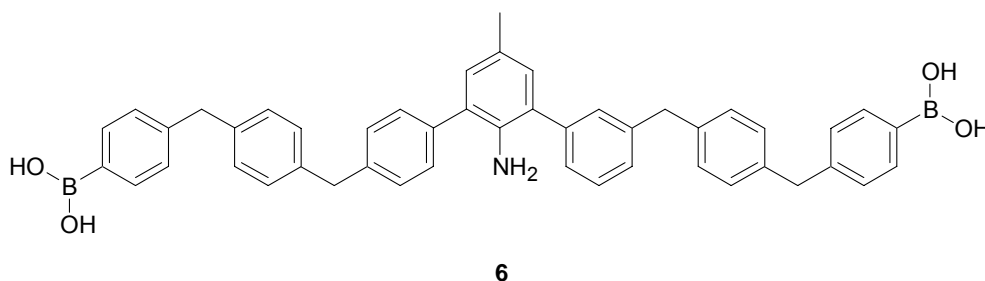
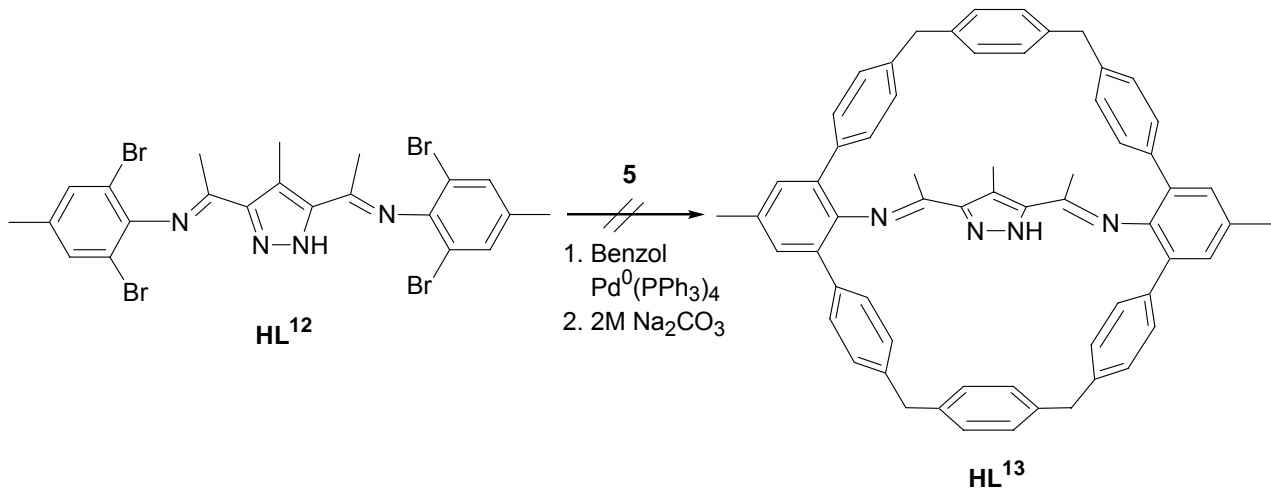


Abbildung 35: Massenspektrometrisch identifiziertes Kopplungsprodukt **6**.

Als alternative Syntheseroute wurde der Ligand **HL**¹² in einer Suzuki-Reaktion mit Diboronsäure **4** umgesetzt (s. Schema 15). Allerdings gab es auch hierbei keine erkennbare Umsetzung.



Schema 15: Syntheseweg zum Zylophanliganden **HL¹³**.

Der Versuch der Herstellung des Zylophanliganden **HL¹³** gab also kein zufriedenstellendes Ergebnis. Möglicherweise ist die sterische Hinderung oder die Flexibilität des Pyrazolgerüsts zu groß, und somit scheint die Überbrückung mit der Diboronsäure (**5**) nicht möglich zu sein.

3.2 Komplexsynthese

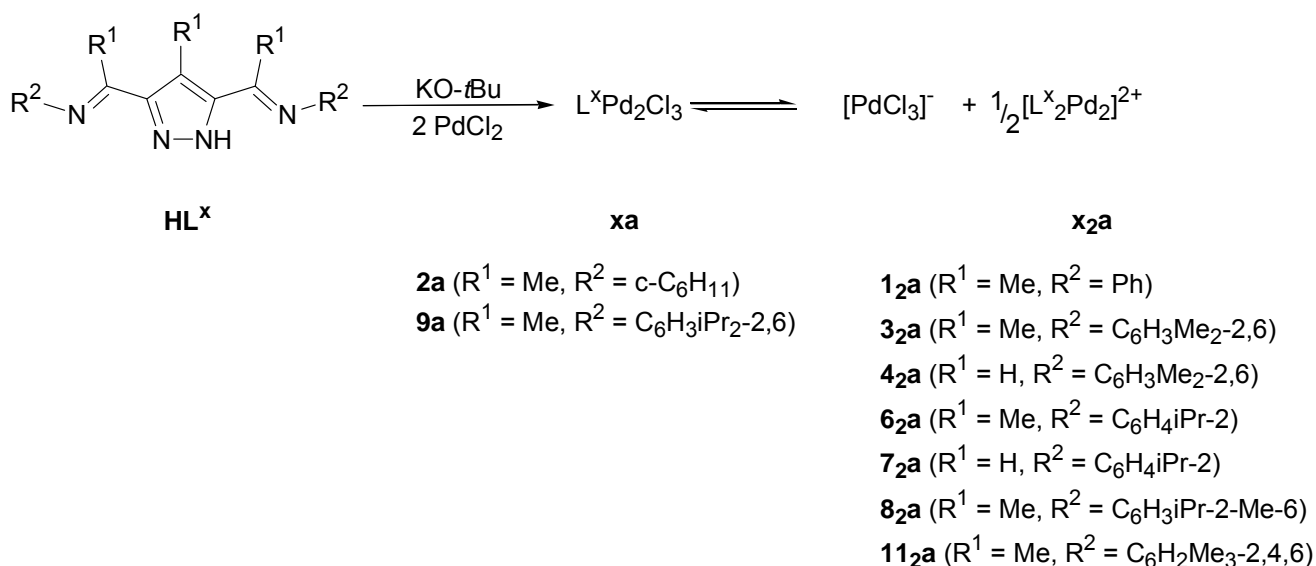
3.2.1 Allgemeine Komplexsynthese

In dieser Arbeit wurde – wie im Kapitel 3.1 beschrieben – eine Vielzahl an Diiminliganden dargestellt, die mit unterschiedlichen Metallsalzen zur Herstellung von dinuklearen Metallkomplexen eingesetzt wurden. Wie in der Literatur bereits bekannt ist, können ähnliche Diiminliganden und deren Palladium(II)- bzw. Nickel(II)komplexe sinnvoll zur Anwendung in der Polymerisationskatalyse eingesetzt werden.^[150,151]

Die Synthese der Metallkomplexe mit den Liganden **HL^x** (s. Schema 16) wurde jeweils nach der gleichen Methode durchgeführt. Die Liganden wurden in THF gelöst und mit einem Äquivalent Kalium-*tert*-butanolat deprotoniert. Nach 15 Minuten wurde das entsprechende Metallsalz zugegeben und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur mehrere Tage gerührt. Die erhaltenen Metallkomplexe wurden zur Reinigung aus verschiedenen organischen Lösemitteln kristallisiert. Der unterschiedliche Aufbau der Ligandenseitenarme hat Auswirkungen auf die Koordinationschemie und die Art der erhaltenen Komplexe.

3.2.2 Darstellung von Palladium(II)komplexen

Durch die Umsetzung der deprotonierten Liganden **HL^x** mit Palladium(II)chlorid können die Palladium(II)komplexe **xa** mit einer LM₂- oder **x₂a** mit einer L₂M₂-Zusammensetzung erhalten werden (s. Schema 16).



Schema 16: In dieser Arbeit hergestellte Palladium(II)komplexe (xa und x_2a).

Mehrere der erhaltenen Palladium(II)komplexe waren in diversen organischen Lösungsmitteln kaum löslich (z. B. CH_2Cl_2 , MeOH, DMF usw.). Trotz immenser Schwierigkeiten gelang es jedoch in einigen Fällen kristalline reine Verbindungen zu erhalten.

3.2.3 Palladium(II)komplexe des Typs LM_2

3.2.3.1 Palladium(II)komplex des Liganden HL^9 – Synthese von $[\text{L}^9\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ (9a)

Durch die Umsetzung des deprotonierten Liganden HL^9 mit Palladium(II)chlorid konnte der Komplex $[\text{L}^9\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ 9a erhalten werden. Die Entstehung des Metallkomplexes zeigt sich bereits während der Darstellung: die Farbe des Reaktionsgemisches ändert sich bei Zugabe des Metallsalzes von farblos nach tieforange.

Durch langsame Diffusion von Petrolether in eine konzentrierte Dichlormethanolösung des Komplexes konnten nadelförmige rote Kristalle von $[\text{L}^9\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ (9a) erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalles zeigt, dass ein Komplex des Typs LM_2 entstanden ist. Die eingesetzte Stöchiometrie mit einem Äquivalent Ligand

und zwei Äquivalenten Metallsalz spiegelt sich in der Verbindung wider. Der sterische Anspruch der Substituenten des Arylrings ist ausreichend um eine L_2M_2 -Zusammensetzung zu verhindern. Der Komplex kristallisiert in der Raumgruppe *Pcba* (Nr. 61), bei der sich acht Komplexmoleküle in der orthorhombischen Zelle befinden. Die Molekülstruktur einer dinuklearen Einheit $[L^9Pd_2Cl_3]$ **9a** ist in Abbildung 36 dargestellt.

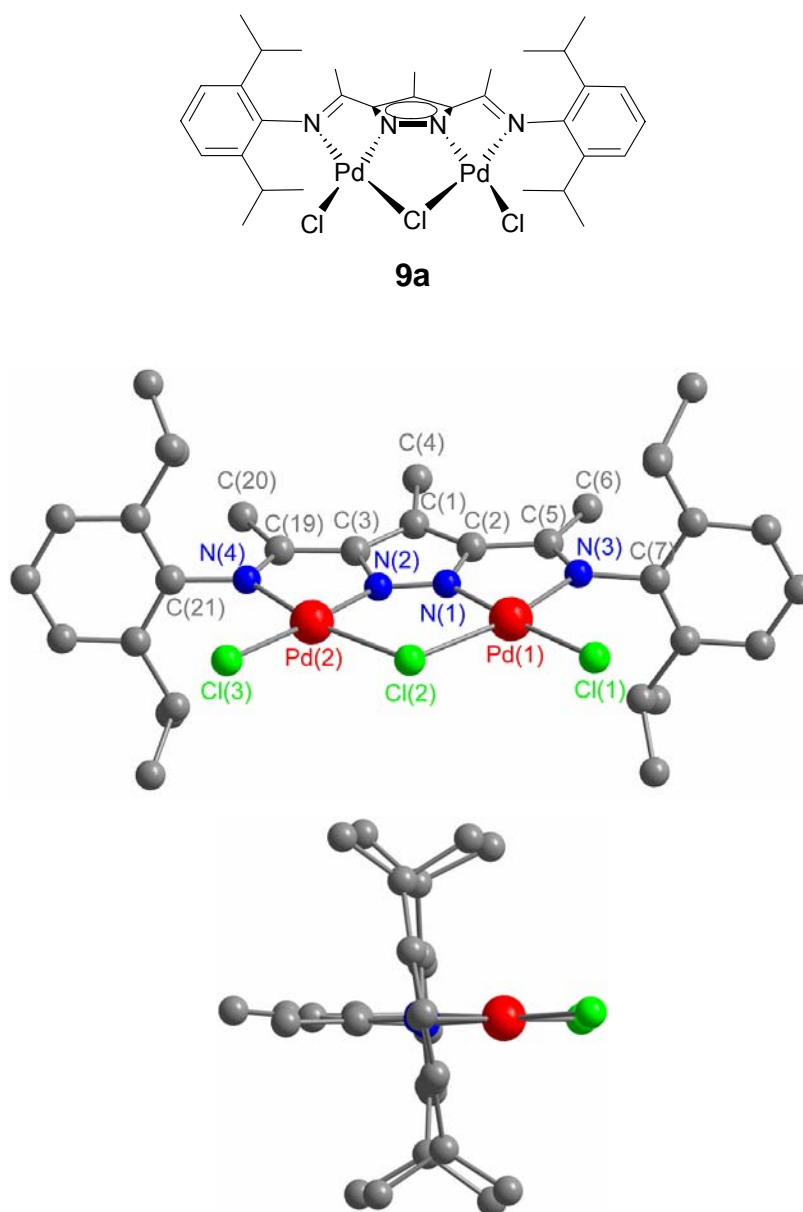


Abbildung 36: Struktur von $[L^9Pd_2Cl_3]$ (**9a**). Schrägansicht (oben) und Seitenansicht entlang der Metall-Metall-Achse (unten).

DISKUSSION

Abstände [Å]			
Pd(1)-N(1)	1.909(5)	Pd(2)-N(2)	1.930(6)
Pd(1)-N(3)	2.050(6)	Pd(2)-N(4)	2.051(6)
Pd(1)-Cl(1)	2.2758(17)	Pd(2)-Cl(2)	2.3720(18)
Pd(1)-Cl(2)	2.3964(19)	Pd(2)-Cl(3)	2.289(2)
Pd(1)···Pd(2)	3.7636(8)		
Winkel [°]			
N(1)-Pd(1)-N(3)	78.2(2)	Cl(2)-Pd(2)-Cl(3)	96.01(7)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	175.19(18)	Cl(2)-Pd(2)-N(4)	165.61(18)
N(1)-Pd(1)-Cl(2)	87.64(17)	N(2)-N(1)-Pd(1)	130.7(5)
Cl(1)-Pd(1)-Cl(2)	97.17(7)	C(2)-N(1)-Pd(1)	120.1(4)
Cl(1)-Pd(1)-N(3)	96.98(16)	C(5)-N(3)-Pd(1)	115.7(5)
Cl(2)-Pd(1)-N(3)	165.82(16)	C(7)-N(3)-Pd(1)	124.6(4)
Pd(1)-Cl(2)-Pd(2)	104.23(7)	N(1)-N(2)-Pd(2)	129.1(4)
N(2)-Pd(2)-N(4)	77.6(2)	C(3)-N(2)-Pd(2)	120.8(5)
N(2)-Pd(2)-Cl(2)	88.07(17)	C(19)-N(4)-Pd(2)	114.7(5)
N(2)-Pd(2)-Cl(3)	175.90(17)	C(21)-N(4)-Pd(2)	124.8(5)
N(4)-Pd(2)-Cl(3)	98.35(18)		

Tabelle 6: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Bindungswinkel (°) von [L⁹Pd₂Cl₃] (**9a**).

Beide Palladium(II)ionen sind quadratisch-planar koordiniert, der Abstand zwischen ihnen beträgt 3.764 Å. Die Ecken der Quadrate werden jeweils von zwei Stickstoffatomen und zwei Chloridionen gebildet. Die bei der Komplexbildung entstehenden Chelatfünfringe sind planar. In diesem Komplex des Typs LM₂ überbrückt ein Pyrazolat die beiden Metallionen. Eine weitere Brücke wird durch das verbrückende Chloridion Cl(2) gebildet. Die an jedem Palladiumatom verbliebene vierte Koordinationsstelle ist von einem weiteren, terminalen Chloridion Cl(1) bzw. Cl(3) besetzt. Die Bindungslängen des verbrückenden Chlorids zu den Metallionen sind mit $d(\text{Pd}(1)\text{-Cl}(2)) = 2.396 \text{ Å}$ und $d(\text{Pd}(2)\text{-Cl}(2)) = 2.372 \text{ Å}$ länger als die Bindungen zwischen den Zentralmetallen und den terminalen Halogeniden ($d(\text{Pd}(1)\text{-Cl}(1)) = 2.276 \text{ Å}$ und $d(\text{Pd}(2)\text{-Cl}(3)) = 2.289 \text{ Å}$). Ebenso sind die Bindungen der Iminstickstoffe N(3) und N(4) zu den Palladiumzentren um etwa 0.1 Å länger als die Bindungen zwischen den Metallen und den Pyrazolatstickstoffatomen N(1) bzw. N(2), in Übereinstimmung mit literaturbekannten Werten für Pd-N-Bindungen.^[152] Die Arylringe sind mit einem Winkel von 85° nahezu orthogonal zur Koordinationsebene

angeordnet. Die Festkörperstruktur von **9a** zeigt, dass mit dem Ligandensystem **HL**⁹ die Darstellung einer bimetallichen Variante von Systemen des Brookhart-Typs möglich ist.^[153]

Die Entstehung des Komplexes **9a** konnte auch mittels einer NMR-Untersuchung in Lösung bestätigt werden (s. Abbildung 37). Der freie Ligand **HL**⁹ sowie der Palladium(II)komplex **9a** im zeigen Bereich von 1 bis 3.5 ppm charakteristische Signale im ¹H-NMR-Spektrum. Deutliche Unterschiede gibt es zwischen dem Komplex und dem freien Liganden in diesen Bereich.

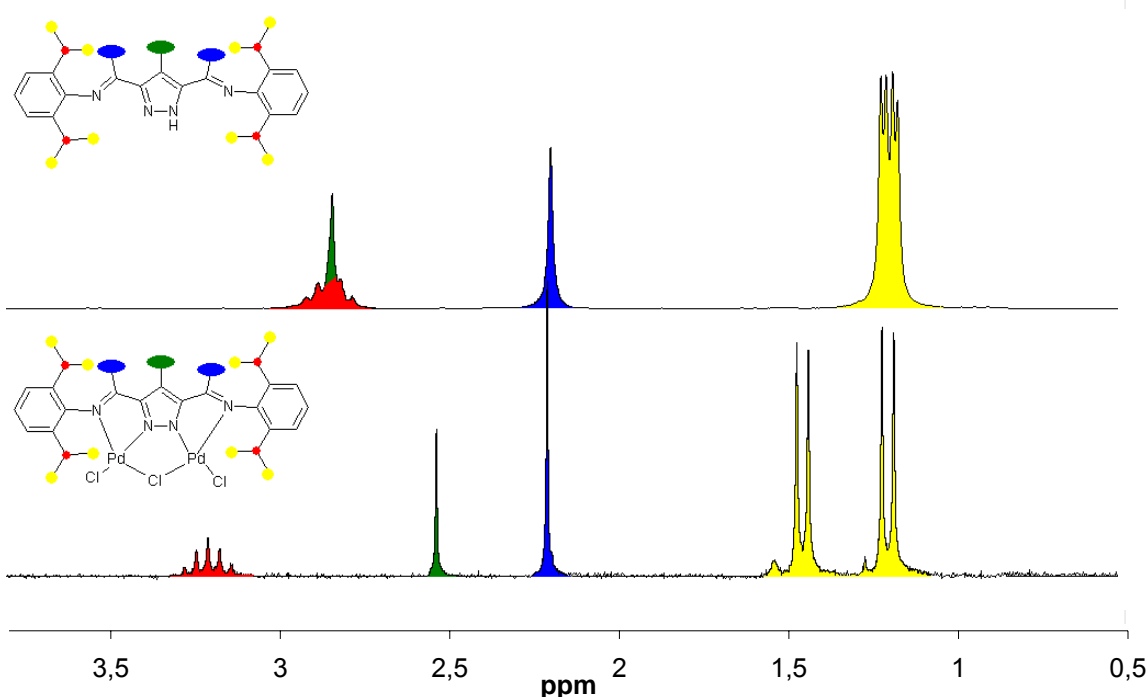


Abbildung 37: Ausschnitt aus den ¹H-NMR Spektren in CDCl₃ von **HL**⁹ (oben) und von [L⁹Pd₂Cl₃] **9a** (unten).

Erstens beobachtet man eine Verschiebung des Signals der Methylgruppe am Pyrazolring von etwa 0.3 ppm Richtung höheres Feld. Zweitens sieht man eine genau so große Verschiebung des CH-Septetts der Isopropylgruppen, aber diesmal in Richtung tieferes Feld. Außerdem beobachtet man eine Erhöhung der Aufspaltung der Signale der diastereotopen Methylgruppen des Isopropylrests.

Auch das ESI-Massenspektrum in Acetonitril belegt das Vorliegen der dinuklearen Palladium(II)-Spezies (s. Abbildung 38).

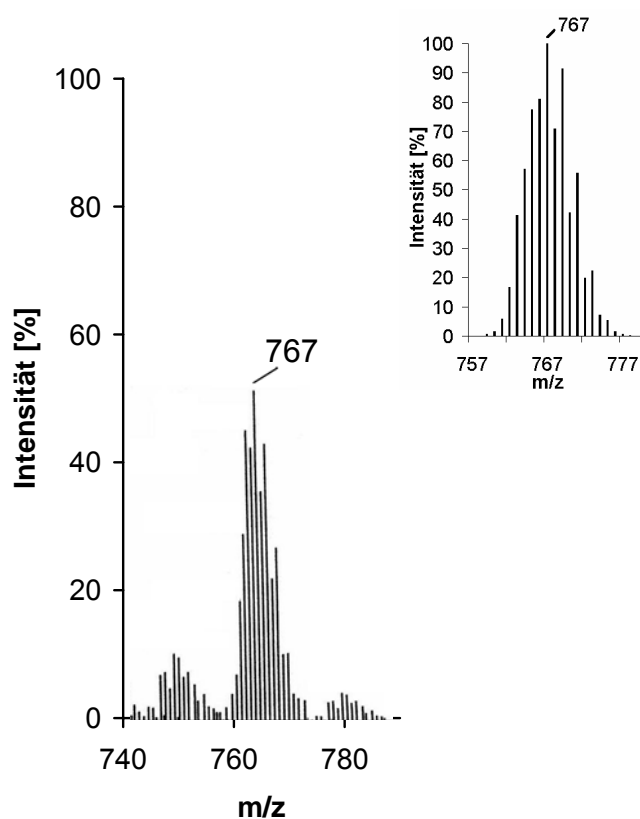


Abbildung 38: Ausschnitt aus dem ESI⁺-MS Spektrum von $[L^9Pd_2Cl_3]$ (**9a**) in Acetonitril und berechnete Isotopenverteilung der dinuklearen Spezies $[L^9Pd_2Cl_2]^+$ (rechts).

In Abbildung 38 erkennt man das Signal für das Kation $[L^9Pd_2Cl_2]^+$, welches durch Verlust eines Chloridions entstanden ist. Die experimentelle Isotopenverteilung entspricht der berechneten. Außer dinuklearen Palladium(II)-Spezies wurden in Lösung auch tetranukleare Palladium(II)-Spezies beobachtet, in Abbildung 39 erkennt man das Signal für das Kation $[L^9_2Pd_4Cl_5]^+$. Dies könnte auf das Vorliegen höhernuklearer Aggregate in Lösung hinweisen. Allerdings zeigt das NMR-Spektrum (s. Abbildung 37) nur einen Signalsatz, so dass die höhernukleare Spezies entweder hohe Symmetrie aufweist oder nur unter den Bedingungen der ESI-Massenspektrometrie entsteht.

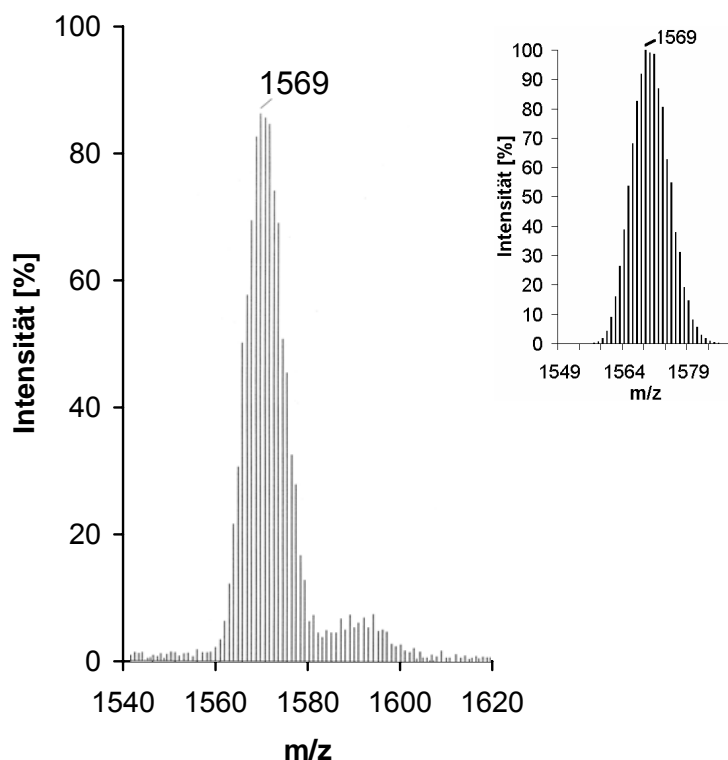


Abbildung 39: ESI-MS Spektrum von $[L^9Pd_2Cl_3]$ (**9a**) in Acetonitril, die Vergrößerung zeigt die berechnete (rechts) Isotopenverteilung der tetranuklearen Spezies $[L^9_2Pd_4Cl_5]^+$.

3.2.3.2 Palladium(II)komplex des Liganden HL^2 – Synthese von $[L^2Pd_2Cl_3]$ (**2a**)

Bei der Umsetzung des deprotonierten Liganden HL^2 mit Palladium(II)chlorid konnte der Komplex $[L^2Pd_2Cl_3]$ (**2a**) isoliert werden. Auch bei dieser Komplexsynthese konnte bei Zugabe von Metallsalz zum Reaktionsgemisch eine Farbänderung von farblos nach tieforange beobachtet werden. Durch langsame Diffusion von Petrolether in eine Dichlormethanolösung des Komplexes konnten rote Kristalle gezüchtet werden. Aus der röntgenographisch ermittelten Struktur im Festkörper konnte wiederum die Konstitution des Komplextyps LM_2 bestätigt werden (s. Abbildung 40).

Da keine Substituenten an der 2- und 6-Position des Zylohexylrings vorhanden sind, könnte man erwarten, dass eine Zusammensetzung des Typs L_2M_2 bei diesem Komplex möglich ist. Aber der sterische Anspruch eines Zylohexylrings ist aufgrund

der Nichtplanarität größer als der eines Phenylrings. Bei der Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls wurde daher ein Komplex vom Typ LM_2 gefunden. Dieser Komplex kristallisiert in der Raumgruppe $Pbca$. In der orthorhombischen Zelle befinden sich sechzehn dinukleare $[L^2Pd_2Cl_3]$ **2a**-Moleküle.

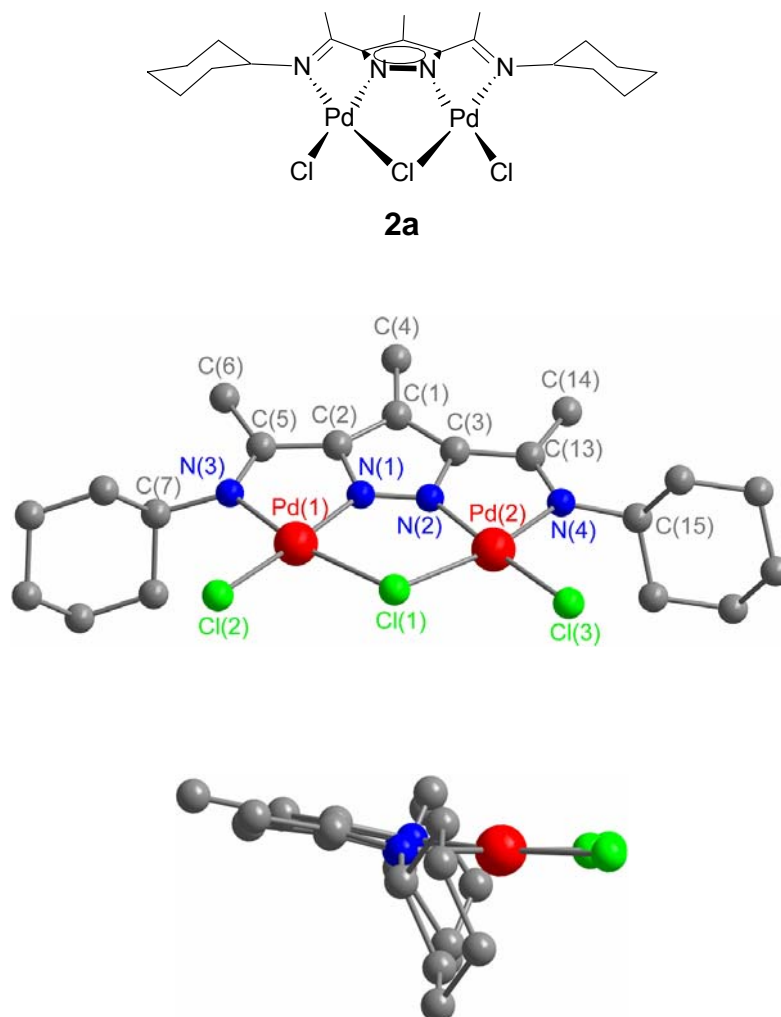


Abbildung 40: Struktur von $[L^2Pd_2Cl_3]$ (**2a**). Schrägansicht (oben) und Seitenansicht entlang der Metall-Metall-Achse (unten).

Beide Palladiumionen sind quadratisch-planar koordiniert mit einem Abstand von 3.742 Å voneinander. Die Ecken der Quadrate werden jeweils von zwei Stickstoffatomen und zwei Chloridionen gebildet. Die bei der Komplexbildung entstehenden Chelatfünfringe sind nahezu planar. In diesem Komplex des Typs LM_2 überbrückt ein Pyrazolat die beiden Metallionen. Eine weitere Brücke wird durch das verbrückende Chloridion Cl(2) gebildet. Die an jedem Palladiumatom verbliebene,

vierte Koordinationsstelle ist von einem weiteren, terminalen Chloridion Cl(1) bzw. Cl(3) besetzt. Die Bindungslängen des verbrückenden Chlorids zu den Metallionen sind mit $d(\text{Pd}(1)\text{-Cl}(2)) = 2.286 \text{ \AA}$ und $d(\text{Pd}(2)\text{-Cl}(3)) = 2.298 \text{ \AA}$ länger als die Bindungen zwischen den Zentralmetallen und den terminalen Halogeniden ($d(\text{Pd}(1)\text{-Cl}(1)) = 2.381 \text{ \AA}$ und $d(\text{Pd}(2)\text{-Cl}(3)) = 2.298 \text{ \AA}$). Wie bei $[\text{L}^9\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ (**9a**) sind die Bindungen der Iminstickstoffe N(3) und N(4) zu den Palladiumzentren um etwa 0.1 \AA länger als die Bindungen zwischen den Metallen und den Pyrazolatstickstoffatomen N(1) bzw. N(2) und somit in Übereinstimmung mit literaturbekannten Werten für Pd-N-Bindungen.^[152] Der Torsionwinkel zwischen dem Pyrazolatring und der Chelatfünfring-Ebene beträgt etwa 10° .

Abstände [\AA]

Pd(1)-N(1)	1.911(4)	Pd(2)-N(4)	2.092(4)
Pd(1)-N(3)	2.077(4)	Pd(2)-Cl(3)	2.2980(13)
Pd(1)-Cl(2)	2.2861(14)	Pd(2)-Cl(1)	2.3760(13)
Pd(1)-Cl(1)	2.3812(13)	Pd(1)···Pd(2)	3.7421(6)
Pd(2)-N(2)	1.911(4)		

Winkel [$^\circ$]

N(1)-Pd(1)-N(3)	77.11(18)	Cl(3)-Pd(2)-Cl(1)	90.39(4)
N(1)-Pd(1)-Cl(2)	176.25(13)	Pd(2)-Cl(1)-Pd(1)	103.74(5)
N(3)-Pd(1)-Cl(2)	102.70(13)	N(2)-N(1)-Pd(1)	129.6(3)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	88.34(13)	C(2)-N(1)-Pd(1)	120.8(4)
N(3)-Pd(1)-Cl(1)	165.37(13)	N(1)-N(2)-Pd(2)	129.4(3)
Cl(2)-Pd(1)-Cl(1)	91.92(5)	C(3)-N(2)-Pd(2)	120.6(4)
N(2)-Pd(2)-N(4)	77.17(17)	C(5)-N(3)-Pd(1)	114.6(4)
N(2)-Pd(2)-Cl(3)	174.75(13)	C(7)-N(3)-Pd(1)	125.0(3)
N(4)-Pd(2)-Cl(3)	103.91(12)	C(13)-N(4)-Pd(2)	114.0(3)
N(2)-Pd(2)-Cl(1)	88.56(13)	C(15)-N(4)-Pd(2)	125.5(3)
N(4)-Pd(2)-Cl(1)	165.70(12)		

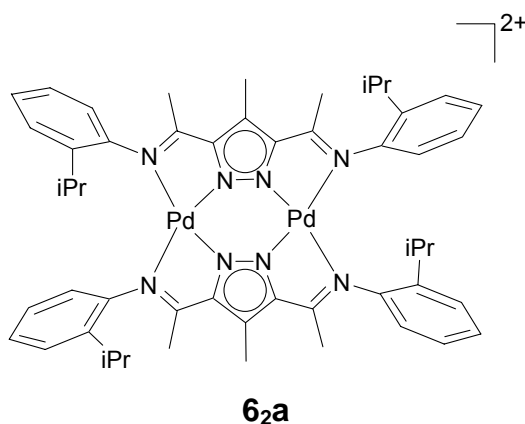
Tabelle 7: Ausgewählte Atomabstände (\AA) und Bindungswinkel ($^\circ$) von $[\text{L}^2\text{Pd}_2\text{Cl}_3]$ (**2a**).

3.2.4 Strukturell charakterisierte Palladium(II)komplexe des Typs L_2M_2

3.2.4.1 Palladium(II)komplex des Liganden HL^6 – Synthese von $[L^6_2Pd_2][PdCl_3(DMSO)]_2$ (**6_{2a}**)· $[PdCl_3(DMSO)]_2$

Durch die Umsetzung des deprotonierten Liganden HL^6 mit Palladium(II)chlorid konnte kein Komplex des Typs LM_2 , wie z. B. bei der Komplexierung von HL^9 mit dem gleichen Metallsalz, erhalten werden. Dagegen wurde ein dinuklearer Palladiumkomplex des Typs L_2M_2 isoliert. Während der Darstellung dieses Komplexes zeigte sich, dass die erhaltene Palladiumspezies schwerlöslich in unterschiedlichen üblichen Lösungsmitteln ist.

Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine konzentrierte Dimethylsulfoxidlösung des Komplexes konnten rote Kristalle von $[L^6_2Pd_2][PdCl_3(DMSO)]_2$ **6_{2a}**· $[PdCl_3(DMSO)]_2$ erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls dieser Verbindung bewies hierbei die Zusammensetzung eines Komplexes des Typs L_2M_2 . Trotz der Zugabe zweier Äquivalente des eingesetzten Palladiumsalzes wurde die zweifach pyrazolatverbrückte Zweikernverbindung (**6_{2a}**) gebildet (s. Abbildung 41). Dieser Komplex kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$. In der monoklinen Zelle befinden sich zwei dinukleare Moleküle $[L^6_2Pd_2]^{2+}$ und vier Anionen des Typs $[PdCl_3(DMSO)]^-$.



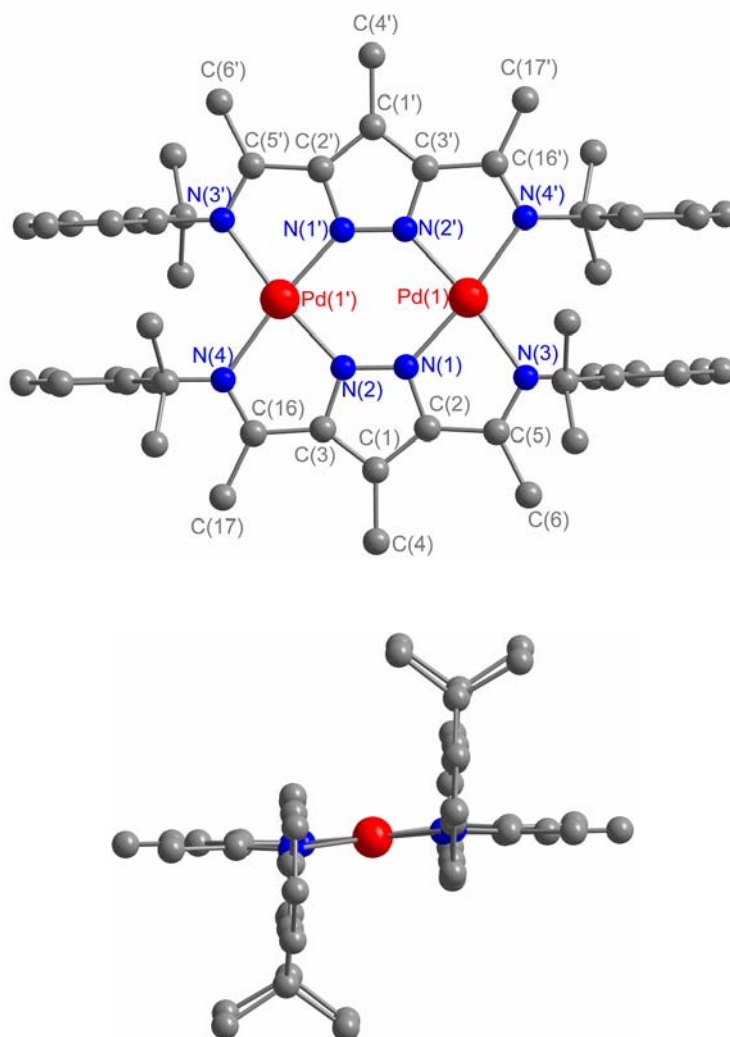


Abbildung 41: Struktur von $[L^6_2Pd_2]^{2+}$ (**6_{2a}**). Schrägansicht (oben) und Seitenansicht entlang der Metall-Metall-Achse (unten).

Die Molekülstruktur der kationischen dinuklearen Einheit $[L^6_2Pd_2]^{2+}$ (**6_{2a}**) ist in Abbildung 41 und die gesamte neutrale Struktur ist in Abbildung 42 dargestellt.

Abstände [Å]

Pd(1)-N(1)	1.960(2)	Pd(2)-S(1)	2.2390(8)
Pd(1)-N(2')	1.962(2)	Pd(2)-Cl(1)	2.3037(9)
Pd(1)-N(4')	2.072(2)	Pd(2)-Cl(2)	2.3073(9)
Pd(1)-N(3)	2.080(2)	Pd(2)-Cl(3)	2.3168(8)
Pd(1)-O(1)	2.860(2)	N(2)-Pd(1')	1.962(2)
Pd(1)⋯Pd(1')	3.9538(5)	N(4)-Pd(1')	2.072(2)

Winkel [°]			
N(1)-Pd(1)-N(2')	95.71(10)	S(1)-Pd(2)-Cl(2)	93.86(3)
N(1)-Pd(1)-N(4')	173.41(9)	Cl(1)-Pd(2)-Cl(2)	178.80(4)
N(2')-Pd(1)-N(4')	77.72(9)	S(1)-Pd(2)-Cl(3)	176.55(3)
N(1)-Pd(1)-N(3)	77.43(10)	Cl(1)-Pd(2)-Cl(3)	90.82(3)
N(2')-Pd(1)-N(3)	172.65(10)	Cl(2)-Pd(2)-Cl(3)	89.26(3)
N(4')-Pd(1)-N(3)	109.16(9)	O(1)-S(1)-Pd(2)	117.18(10)
N(1)-Pd(1)-O(1)	74.03(9)	C(27)-S(1)-Pd(2)	113.52(14)
N(2')-Pd(1)-O(1)	103.59(9)	C(28)-S(1)-Pd(2)	108.26(13)
N(4')-Pd(1)-O(1)	106.74(8)	N(2)-N(1)-Pd(1)	132.24(18)
N(3)-Pd(1)-O(1)	77.26(8)	C(2)-N(1)-Pd(1)	118.84(19)
S(1)-Pd(2)-Cl(1)	86.09(3)		

Tabelle 8: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Bindungswinkel (°) von **6_{2a}**·[PdCl₃(DMSO)]₂.

Die zwei Palladiumionen sind quadratisch-planar koordiniert mit einem Abstand von 3.9538 Å voneinander. Die Grundfläche der Quadrate wird jeweils von vier Stickstoffatomen gebildet. Die Palladiumionen Pd(1) und Pd(1') befinden sich genau in der Ebene der koordinierenden Stickstoffatomen N(1), N(2'), N(3), N(4') für Pd(1) und N(1'), N(2), N(3'), N(4) für Pd(1').

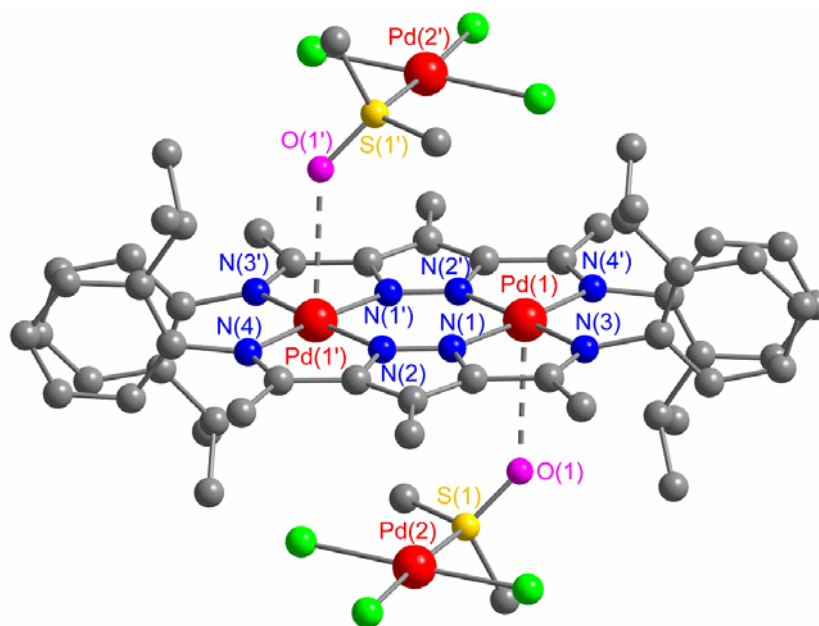


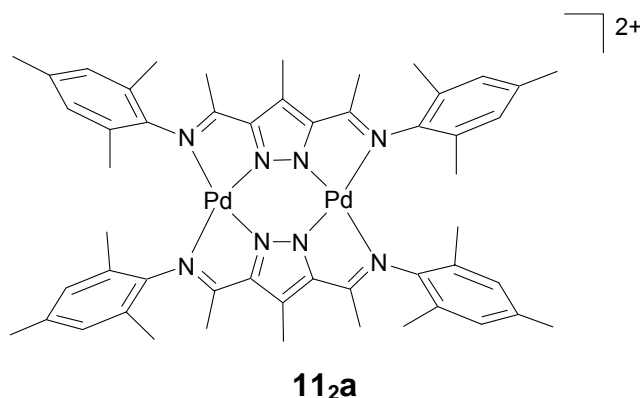
Abbildung 42: Die gesamte dinukleare Einheit der Struktur von **6_{2a}**·[PdCl₃(DMSO)]₂.

Wie in allen Verbindungen derartiger Iminchelatligenanden ist die Bindungslänge der Zentralmetalle Pd(1) und Pd(1') zu den Iminstickstoffatomen N(3), N(3'), N(4) und N(4') etwa um 10% länger als zu den Stickstoffatomen N(1), N(1'), N(2) und N(2') der Heterozyklen, was mit der unterschiedlichen Hybridisierung dieser Atome erklärt werden kann.^[152] Die bei der Komplexierung entstehenden Chelatfünfringe sind planar.

Als Anion wurde $[\text{PdCl}_3(\text{DMSO})]^-$ ermittelt. Dieses Anion wurde bereits von A. Hazell et al. veröffentlicht.^[154]

3.2.4.2 Palladium(II)komplex des Liganden HL^{11} – Synthese von $[\text{L}^{11}_2\text{Pd}_2][\text{Pd}_3\text{Cl}_8]$ (11_2a)- $[\text{Pd}_3\text{Cl}_8]$

Durch die Umsetzung des deprotonierten Liganden HL^{11} mit Palladium(II)chlorid konnte ebenfalls kein Komplex des Typs LM_2 isoliert werden. Stattdessen wurde im Festkörper ein dinuklearer Palladiumkomplex des Typs L_2M_2 gefunden. Während der Synthese dieses Komplexes schien die erhaltene Palladiumspezies genauso schwerlöslich wie bei der Komplexierung von HL^6 zu sein. Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine konzentrierte Dimethylsulfoxidlösung des Komplexes konnten rote Kristalle von $[\text{L}^{11}_2\text{Pd}_2][\text{Pd}_3\text{Cl}_8]$ erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Einkristalls zeigte das Vorliegen eines Komplexes vom Typ L_2M_2 . Trotz der Zugabe zweier Äquivalente des eingesetzten Palladiumsalzes wurde – wie bereits in 3.2.4.1 beschrieben – die zweifach pyrazolatverbrückte Zweikernverbindung gebildet. Der Komplex kristallisiert in der Raumgruppe $P-1$, es befinden sich zwei dikationische dinukleare Moleküle $[\text{L}^{11}_2\text{Pd}_2]^{2+}$ (11_2a) und zwei dianionische $[\text{Pd}_3\text{Cl}_8]^{2-}$ -Moleküle in der triklinen Zelle.



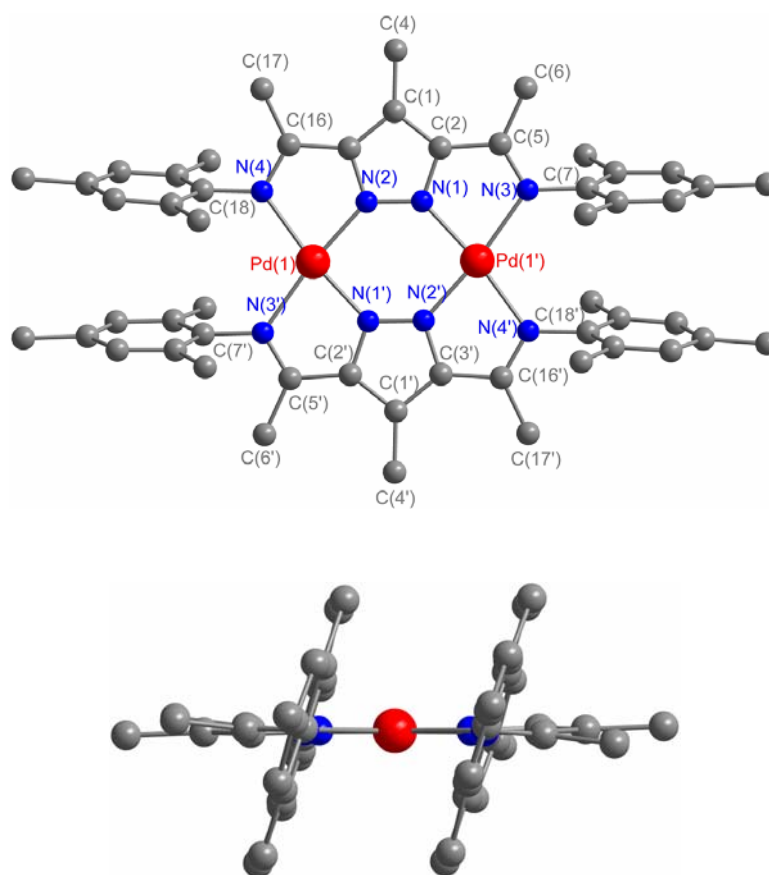


Abbildung 43: Struktur von $[L^{11}_2Pd_2]^{2+}$ (**11_{2a}**). Schrägansicht (oben) und Seitenansicht entlang der Metall-Metall-Achse (unten).

Die Molekülstruktur der kationischen dinuklearen Einheit $[L^{11}_2Pd_2]^{2+}$ (**11_{2a}**) ist in Abbildung 43 und die gesamte neutrale Struktur ist in Abbildung 44 dargestellt.

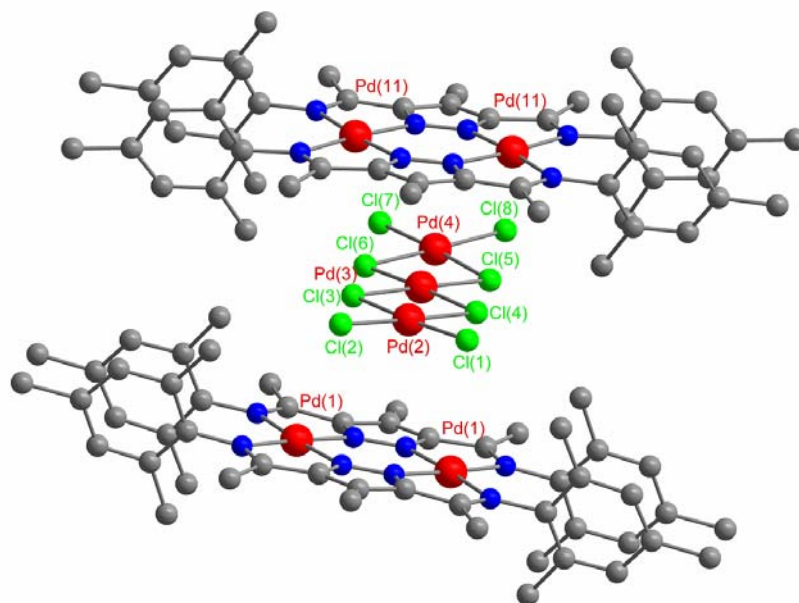


Abbildung 44: Gesamte Festkörperstruktur von **11_{2a}**·[Pd₃Cl₈].

Die Palladiumionen Pd(1) und Pd(1') sind quadratisch-planar koordiniert mit einem Abstand von 3.978 Å voneinander. Die Ecken der Quadrate werden jeweils von vier Stickstoffatomen gebildet. Beide Palladiumionen befinden sich genau in der Ebene der koordinierenden Stickstoffatomen N(1), N(2'), N(3), N(4') für Pd(1) und N(1'), N(2), N(3'), N(4) für Pd(1').

Abstände [Å]			
Pd(1)-N(2')	1.939(8)	Pd(2)-Cl(4)	2.339(3)
Pd(1)-N(1)	1.963(8)	Pd(2)-Cl(3)	2.348(3)
Pd(1)-N(3)	2.095(8)	Pd(3)-Cl(5)	2.304(3)
Pd(1)-N(4')	2.100(8)	Pd(3)-Cl(6)	2.308(3)
N(4)-Pd(1')	2.100(8)	Pd(3)-Cl(4)	2.310(3)
N(2)-Pd(1')	1.939(8)	Pd(3)-Cl(3)	2.315(3)
Pd(1)···Pd(1')	3.978(1)	Pd(4)-Cl(8)	2.278(3)
Pd(2)-Cl(1)	2.273(3)	Pd(4)-Cl(7)	2.292(3)
Pd(2)-Cl(2)	2.278(3)	Pd(4)-Cl(5)	2.387(3)

Winkel [°]			
N(2')-Pd(1)-N(1)	95.2(3)	Cl(5)-Pd(3)-Cl(6)	86.85(10)
N(2')-Pd(1)-N(3)	173.3(3)	Cl(5)-Pd(3)-Cl(4)	93.26(9)
N(1)-Pd(1)-N(3)	78.2(3)	Cl(6)-Pd(3)-Cl(4)	177.42(10)
N(2')-Pd(1)-N(4')	77.8(3)	Cl(5)-Pd(3)-Cl(3)	178.87(11)
N(1)-Pd(1)-N(4')	172.9(3)	Cl(6)-Pd(3)-Cl(3)	94.03(9)
N(3)-Pd(1)-N(4')	108.9(3)	Cl(4)-Pd(3)-Cl(3)	85.82(10)
Cl(1)-Pd(2)-Cl(2)	90.09(10)	Cl(8)-Pd(4)-Cl(7)	88.47(13)
Cl(1)-Pd(2)-Cl(4)	92.10(10)	Cl(8)-Pd(4)-Cl(5)	93.86(11)
Cl(2)-Pd(2)-Cl(4)	177.51(10)	Cl(7)-Pd(4)-Cl(5)	177.07(12)
Cl(1)-Pd(2)-Cl(3)	176.11(11)	Cl(8)-Pd(4)-Cl(6)	175.89(11)
Cl(2)-Pd(2)-Cl(3)	93.35(9)	Cl(7)-Pd(4)-Cl(6)	94.56(12)
Cl(4)-Pd(2)-Cl(3)	84.42(9)	Cl(5)-Pd(4)-Cl(6)	83.19(10)

Tabelle 9: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Bindungswinkel (°) von **11_{2a}**·[Pd₃Cl₈].

Wie in allen Verbindungen derartiger Iminchelatligenanden ist die Bindungslänge des Zentralmetalle Pd(1) und Pd(1') zu den Iminstickstoffatomen N(3), N(3'), N(4) und N(4') etwa um 10 % länger als zu den Stickstoffatomen N(1), N(1'), N(2) und N(2') der Heterozyklen, was mit der unterschiedlicher Hybridisierung dieser Atome erklärt

werden kann.^[152] Die bei der Komplexbildung entstehenden Chelatfünfringe sind planar. In der Struktur von **11_{2a}** liegen zwei symmetrieunabhängige Anionen $[\text{Pd}_3\text{Cl}_8]^-$ vor (s. Abbildung 44), deren Strukturen einem Ausschnitt aus der Struktur von $\alpha\text{-PdCl}_2$ ^[155] entsprechen, in der PdCl_4 -Quadrate über Kanten zu einer Bandstruktur verknüpft sind. H.-L. Keller und B. Schüpp^[156] hatten zuvor schon im CsPdCl_3 das Anion $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ nachgewiesen, in dem zwei PdCl_4 -Quadrate über eine gemeinsame Kante zu einer planaren Einheit kondensiert sind. Sie vermuteten, dass von der Reihe $[\text{Pd}_n\text{Cl}_{2n+2}]^{2-}$ noch weitere Glieder dargestellt werden können. In 2002 berichtete J. Strähle et al.^[157] erstmals über die Charakterisierung von $[\text{Pd}_3\text{Cl}_8]^{2-}$. In der Struktur von **11_{2a}** ist das Anion $[\text{Pd}_3\text{Cl}_8]^{2-}$ nahezu planar. Der Winkel zwischen den Ebenen des zentralen und des äußeren PdCl_4 -Quadrats beträgt ca. 4° . Dieser Wert stimmt mit der bislang einzigen vergleichbaren Verbindungen in der Literatur überein (3.4° bis 3.9°).^[157] Die Pd-Cl-Abstände zu den terminalen Chloratomen sind erwartungsgemäß etwas kürzer als in den Chlorobrücken.

Im Hinblick auf alle synthetisierten Palladium(II)komplexe mit den neuartigen Diiminpyrazolatliganden **HL^x** konnte gezeigt werden, dass diese Komplexverbindungen schwer löslich waren. Die Löslichkeit der Komplexe hängt von der Sperrigkeit bzw. Beweglichkeit der Seitenarme der verwendeten Liganden ab. Im Falle eines sperrigen Seitenarms wie z. B. des 2,6-Diisopropylphenyl- oder Zyklohexylrestes folgte eine Zusammensetzung der Palladium(II)komplexe des Typs LM_2 ; diese neutralen Komplexe sind gut löslich. Dagegen erwiesen sich die Palladium(II)komplexe der übrigen Liganden schwerlöslich. Die ionische Zusammensetzung, die bei **6_{2a}** und **11_{2a}** mit Hilfe der Röntgenstrukturanalysen ermittelt wurde, erklärt die schlechte Löslichkeit dieser Metallkomplexe.

3.2.5 Weitere Palladium(II)komplexe des Typs L_2M_2

Die Komplexe, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, konnten nicht röntgenographisch charakterisiert werden. Durch unterschiedliche Analysemethoden konnten die erhaltenen Komplexe jedoch untersucht und Hinweise auf ihre Konstitution erhalten werden.

3.2.5.1 Palladium(II)komplex des Liganden HL¹ – Synthese von [L¹₂Pd₂]_n²ⁿ⁺ (1_{2a})

Im Fall von [L¹₂Pd₂]_n²ⁿ⁺ (1_{2a}) wurde kein Komplexsystem des Typs LM₂ beobachtet. HL¹ trägt statt den Zylohexylringen (s. HL²) Phenylringe als Seitenarme. Aufgrund seines Aufbaus nimmt der flache Phenylring weniger Raum in Anspruch als der flexiblere Zylohexylring.

Das in Abbildung 45 dargestellte ESI⁺-Massenspektrum von 1_{2a} zeigt charakteristische Signale für die L₂M₂-Wiederholungseinheit.

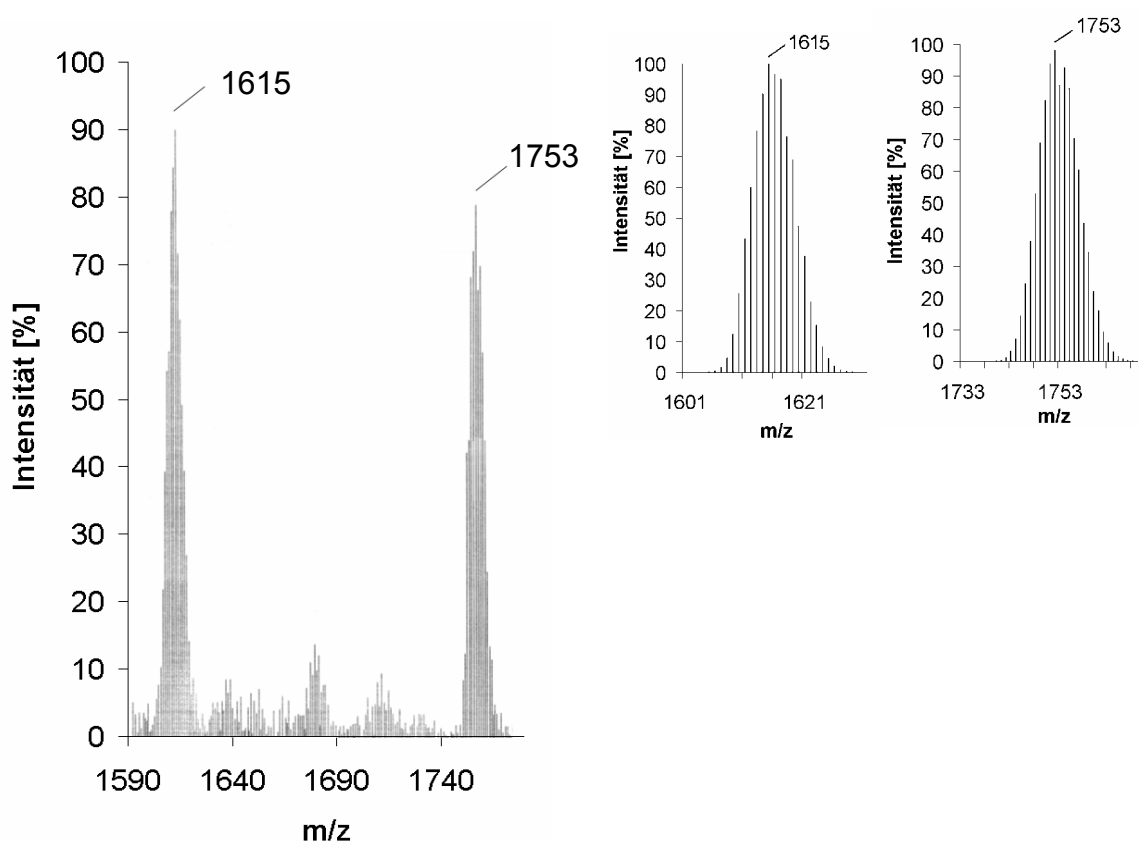


Abbildung 45: Ausschnitt aus dem ESI⁺-Massenspektrum von 1_{2a}. Berechnete Isotopenverteilungen der trinuklearen Spezies [L¹₄Pd₃Cl]⁺ (links) und tetranuklearen Spezies [L¹₄Pd₄Cl₂]⁺ (rechts).

In Abbildung 45 erkennt man die Signale für die Spezies [L¹₄Pd₄Cl₂]⁺ (mit $m/z = 1753$) und [L¹₄Pd₃Cl]⁺ (mit $m/z = 1615$). Die experimentellen Isotopenverteilungen entsprechen den berechneten.

Der Zylohexylring nimmt mehr Raum ein als der weniger anspruchsvollere Phenylring. Somit wird eine L_2M_2 -Zusammensetzung bei **2a** vermieden.

3.2.5.2 Palladium(II)komplexe der Liganden HL^3 , HL^4 , HL^7 und HL^8

Während der Darstellung der Komplexen mit HL^3 , HL^4 , HL^7 und HL^8 zeigte sich, dass die erhaltenen Palladiumspezies schwerlöslich in unterschiedlichen üblichen Lösungsmitteln waren. In diesen Fall konnten keine röntgenographischen Untersuchungen vorgenommen werden. Durch Massenspektrometrie könnten Hinweise auf ihre Konstitution erhalten werden, ob die erhaltenen Palladium(II)-Komplexe eine Zusammensetzung des Typs L_2M_2 oder LM_2 besitzen (s. Tabelle 10).

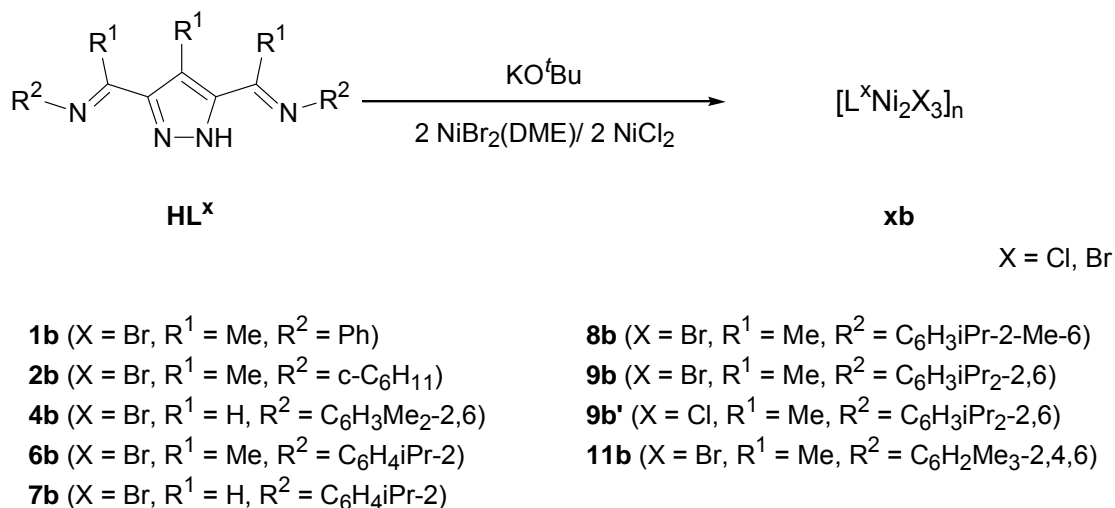
Ligand	MS-Methode	Befunde <i>m/z</i> (%)	Zusammensetzungstyp
HL^3	ESI (CH_3CN)	955 (10)	L_2M_2 (3a)
HL^4	FAB (Nibeol)	836 (26)	L_2M_2 (4a)
HL^7	ESI (CH_3CN)	641 (42)	LM_2 (7a)
HL^8	ESI (CH_3CN)	748 (25)	LM_2 (8a)

Tabelle 10: Massenspektrometrische Befunde für Palladium(II)-Komplexe der Liganden HL^3 , HL^4 , HL^7 und HL^8 .

Die genaue Zusammensetzung dieser Reihe an Palladium(II)-Komplexe konnte nicht ermittelt werden. Durch Massenspektrometrie und Infrarotspektroskopie konnten jedoch Hinweise auf die Zusammensetzung dieser Komplexe erhalten werden.

3.2.6 Darstellung von Nickel(II)komplexen

Durch die Umsetzung der deprotonierten Liganden HL^x mit Nickel(II)bromid(DME) oder Nickel(II)chlorid konnten die Nickel(II)komplexe **xb** bzw. **xb'** (s. Schema 17) erhalten werden.



Schema 17: In dieser Arbeit dargestellte Nickel(II)komplexe **xb**, mit n = Oligomerisationsgrad.

Wegen geringer Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln konnten nur bei einem Nickel(II)komplex messbare Kristalle erhalten werden. In diesem Kapitel wird die erhaltene Röntgenstrukturanalyse im Detail diskutiert.

3.2.6.1 Nickel(II)komplex des Liganden HL⁹ – Synthese von [L⁹₂Ni₄Br₅][TFA] (**9b**·TFA)

Durch die Umsetzung des deprotonierten Liganden HL⁹ mit Nickel(II)bromid(DME) ist ein Komplex des Typs LM₂ zu erwarten. Stattdessen wurde eine dimere Struktur des dinuklearen Nickelkomplexes des Typs [LM₂]₂ gefunden. Während der Darstellung dieses Komplexes zeigte sich, dass die erhaltene Nickelspezies ebenfalls schwerlöslich in unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln war. Durch langsame Diffusion von Petrolether in eine Dichlormethansuspension des Komplexes konnten grüne Kristalle von [L⁹₂Ni₄Br₅][TFA] (**9b**·TFA) erhalten werden. Der Komplex kristallisiert in der Raumgruppe P2₁/n, es befinden sich zwei tetranukleare Moleküle [L⁹₂Ni₄Br₅][TFA] **9b**·(TFA) in der monoklinen Zelle. Die TFA Moleküle stammen möglicherweise aus der Kondensationsreaktion von HL⁹ und 2,6-Diisopropylanilin.

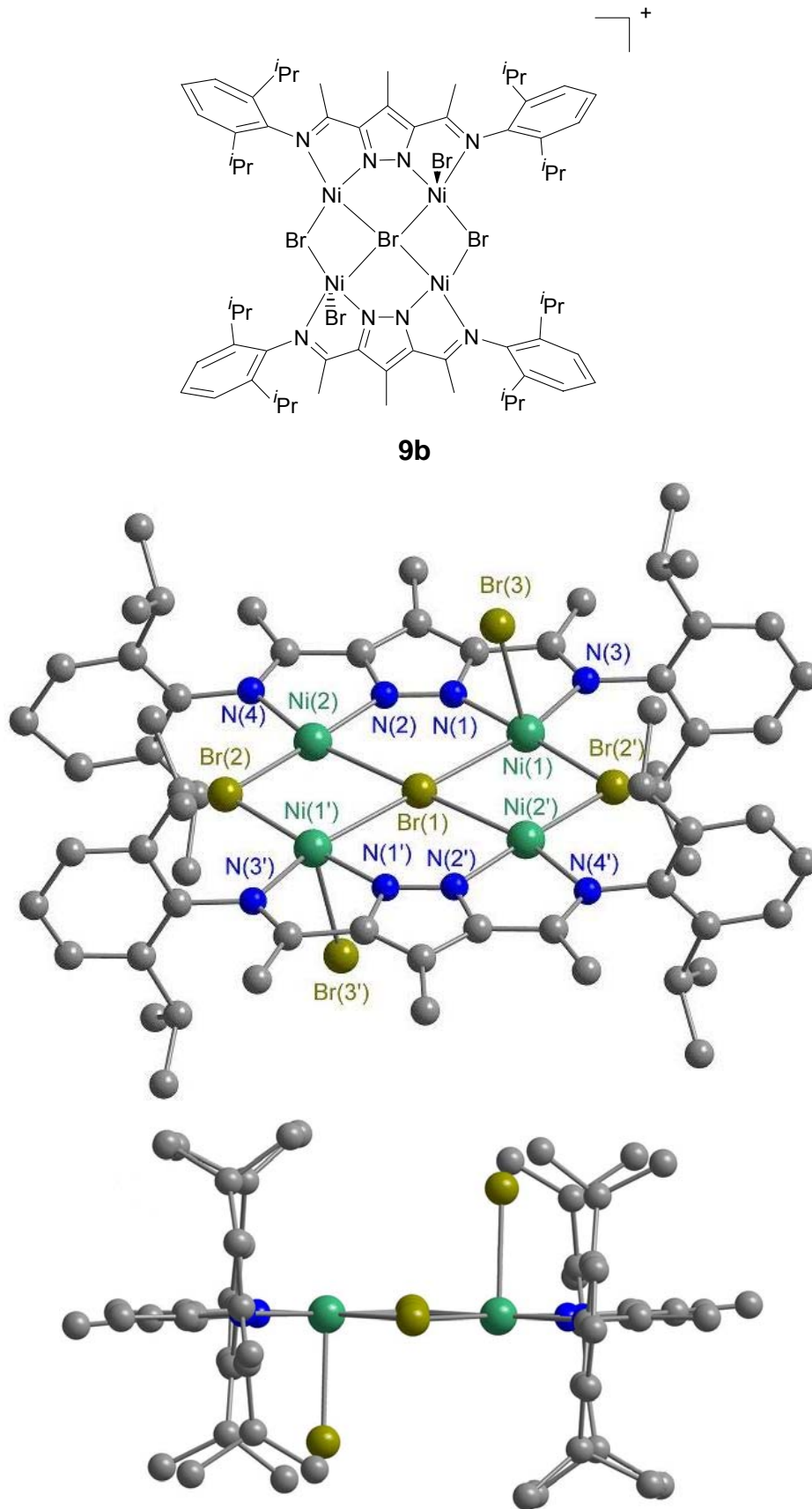


Abbildung 46: Festkörperstruktur von $[L_2Ni_4Br_5]^+$ (9b). Schrägansicht (oben) und Seitenansicht entlang der Metall-Metall-Achse (unten).

Hierbei handelt es sich um eine Dimerstruktur des Typs $[LM_2]_2$. Dabei ist zu bemerken, dass zwei Nickel(II)-Ionen (Ni(1) und Ni(1')) trotz sperriger Seitenarme eine pyramidale Koordination bevorzugen. Die anderen beide Nickel(II)-Ionen (Ni(2) und Ni(2')) bevorzugen eine quadratisch-planare Koordination. Tabelle 11 gibt einen Überblick über die Bindungslängen, Intermetallabstände und Bindungswinkel von $[L^9_2Ni_4Br_5]^+$ (**9b**).

Abstände [Å]			
Ni(1)-N(1)	1.968(5)	Ni(2)-Br(1)	2.6702(9)
Ni(1)-N(3)	2.094(5)	Br(1)-Ni(2')	2.6702(9)
Ni(1)-Br(2')	2.410(2)	Br(1)-Ni(1')	2.6985(9)
Ni(1')-Br(2)	2.530(3)	Br(2')-Ni(2')	2.429(2)
Ni(1)-Br(3)	2.607(3)	Ni(1)···Ni(1')	5.397(2)
Ni(1)-Br(1)	2.6985(9)	Ni(1)···Ni(2')	3.465(1)
Ni(2)-N(2)	2.429(2)	Ni(2)···Ni(2')	5.340(2)
Ni(2)-N(4)	2.564(4)	Ni(1)···Ni(2)	4.101(1)
Ni(2)-Br(2)	1.976(6)		

Winkel [°]			
N(1)-Ni(1)-N(3)	78.7(2)	N(1)-Ni(1)-Br(1)	85.33(15)
N(1)-Ni(1)-Br(2')	176.8(4)	N(3)-Ni(1)-Br(1)	163.95(15)
N(3)-Ni(1)-Br(2')	100.78(16)	Br(2')-Ni(1)-Br(1)	95.15(7)
N(1)-Ni(1)-Br(3)	83.51(18)	Br(3)-Ni(1)-Br(1)	83.14(6)
N(3)-Ni(1)-Br(3)	96.74(18)	Br(2')-Ni(1)-Br(3)	83.2(2)

Tabelle 11: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Bindungswinkel (°) von $[L^9_2Ni_4Br_5]^+$ (**9b**).

Wie bei $[L^9Pd_2Cl_3]$ (**9a**) sind die Bindungen der Iminstickstoffe N(3) und N(4) zu den Metallzentren um etwa 0.1 Å länger als die Bindungen zwischen den Metallen und den Pyrazolatstickstoffatomen N(1) bzw. N(2); in Übereinstimmung mit literaturbekannten Werten für Ni-N-Bindungen.^[152] Der Torsionwinkel zwischen dem Pyrazolatring und der Metallebene beträgt nur etwa 6°.

3.2.6.2 Nickel(II)komplex des Liganden HL⁹ – Synthese von [L⁹Ni₂Cl₃]₂ (9b')

Durch die Umsetzung des deprotonierten Liganden HL⁹ mit Nickel(II)chlorid ist wegen der sperrigen Isopropyl-Substituenten am Arylring ein Komplex des Typs LM₂ zu erwarten. Während der Darstellung dieses Komplexes zeigte sich, dass die erhaltene Nickelspezies in unterschiedlichen üblichen organischen Lösungsmitteln extrem schwerlöslich war. Durch langsame Diffusion von Petrolether in eine gesättigten Dichlormethansuspension des Komplexes konnten leider keine messbare Kristalle von [L⁹Ni₂Cl₃] **9b'** erhalten werden. Da keine röntgenographische Untersuchung durchgeführt werden konnte, ist die genaue Zusammensetzung bzw. Struktur der Nickel(II)-Komplexe nicht bekannt.

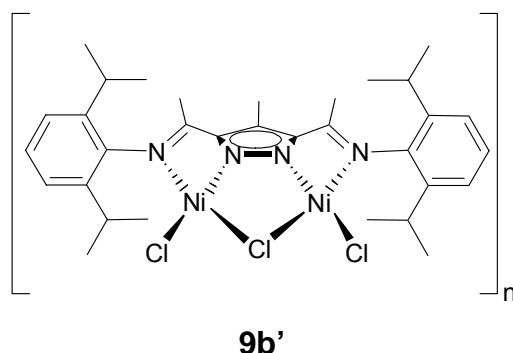


Abbildung 47: Darstellung von [L⁹Ni₂Cl₃]_n (**9b'**).

Der Index „n“ steht für eine mögliche Dimer- oder auch Trimer-Struktur der Nickel(II)-Komplexen.

Die magnetischen Eigenschaften von **9b'** wurden bei unterschiedlichen Feldern (1000 G und 2000 G) und im Temperaturbereich von 2 K bis 295 K untersucht. Es wurde keine signifikante Feldabhängigkeit beobachtet. Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes ist in Abbildung 48 dargestellt. Die Kurve lässt erkennen, dass zwischen die Nickelzentren des Komplexes eine schwache antiferromagnetische Austauschwechselwirkung vorliegt.

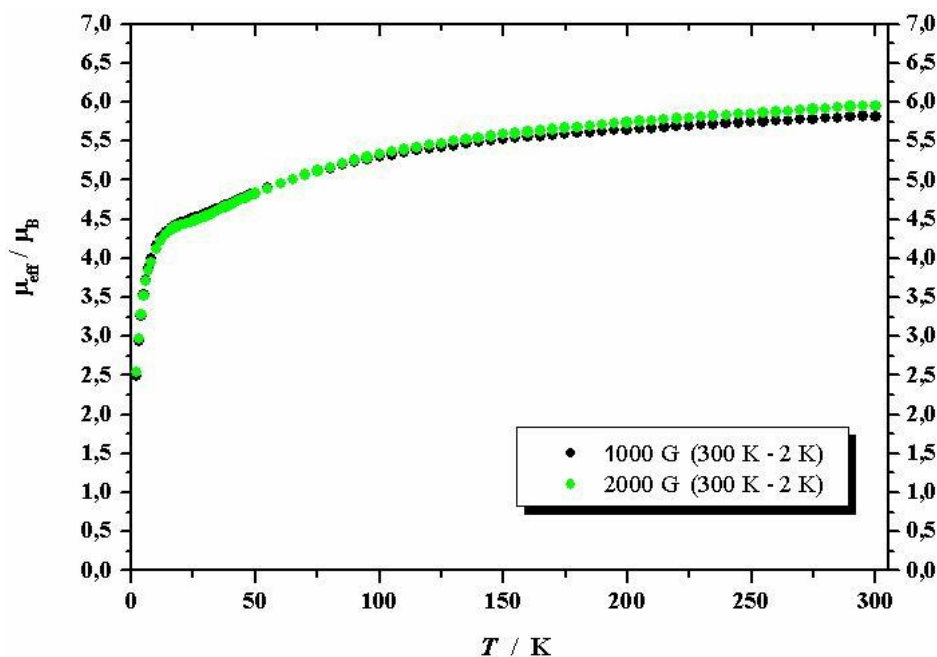


Abbildung 48: Messungen der magnetischen Eigenschaften von **9b'**. Temperatur-Abhängigkeit des magnetischen Momentes.

Der Wert des effektivem magnetischen Moments μ_{eff} bei Raumtemperatur beträgt ca. $5.9 \mu_{\text{B}}$. Verwendet man zur Berechnung von μ_{eff} Gleichung 1 und setzt für $g = 2$ und $S_{\text{A}} = S_{\text{B}} = S_{\text{C}} = S_{\text{D}} = 1$ (für high spin Nickel(II)) ein, so erhält man einen Wert von $\mu_{\text{eff}} = 5.7 \mu_{\text{B}}$. Dieser Wert ist nur geringfügig kleiner als der experimentell bestimmte und spricht bei Raumtemperatur für das Vorliegen von vier ungekoppelten Nickelzentren.

$$\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{S_{\text{A}}(S_{\text{A}} + 1) + S_{\text{B}}(S_{\text{B}} + 1) + S_{\text{C}}(S_{\text{C}} + 1) + S_{\text{D}}(S_{\text{D}} + 1)}$$

Gleichung 1

Somit konnte bestätigt werden, dass die Koordinationsumgebung der Nickel(II)ionen in **9b'** nicht quadratisch-planar ist.

Das ESI⁺-Massenspektrum von **9b'** (s. Abbildung 49) in Acetonitril zeigt eine tetranukleare Nickel(II)-Spezies. In Abbildung 49 erkennt man das Signal für den Kation $[\text{L}_2^9\text{Ni}_4\text{Cl}_5]^+$, dass durch Verlust eines Chloridions entstanden ist. Die experimentell gefundene Isotopenverteilung stimmt mit den berechneten Werten überein.

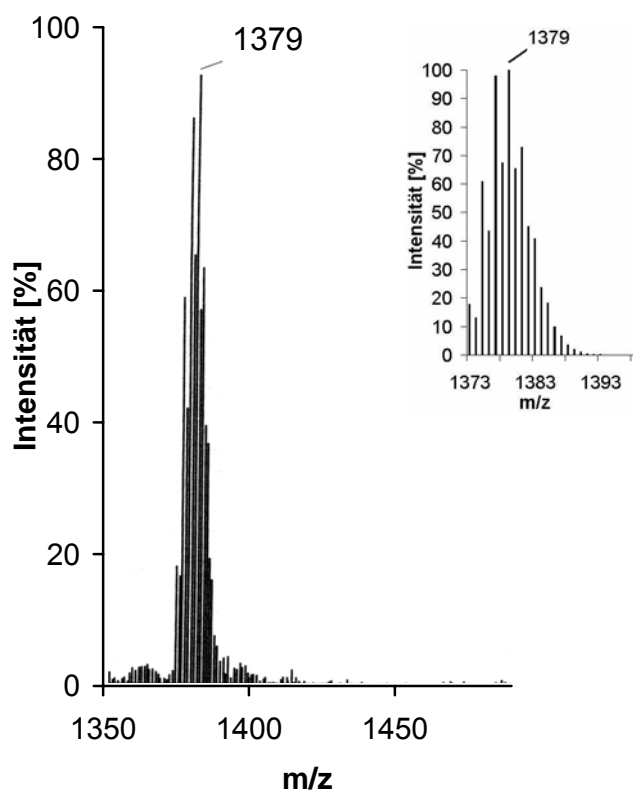


Abbildung 49: Ausschnitt aus dem ESI⁺-MS Spektrum von [L⁹Ni₂Cl₃] (**9b'**) in Acetonitril (links); die Vergrößerung (rechts) zeigt die berechnete Isotopenverteilung der dinuklearen Spezies [L⁹₂Ni₄Cl₅]⁺.

Weiterhin wurden die Komplexe durch Infrarot-Spektroskopie untersucht und miteinander verglichen. Die charakteristische Streckschwingung der Iminfunktion des freien Ligandes befindet sich in einem Bereich von 1626 bis 1646 cm⁻¹. Bei den untersuchten Palladium(II)komplexen verschiebt sich die Imin-Streckschwingung zu 1524 bis 1562 cm⁻¹ und entsprechend bei den Nickel(II)komplexen zu 1558 bis 1599 cm⁻¹ (s. Abbildung 50).

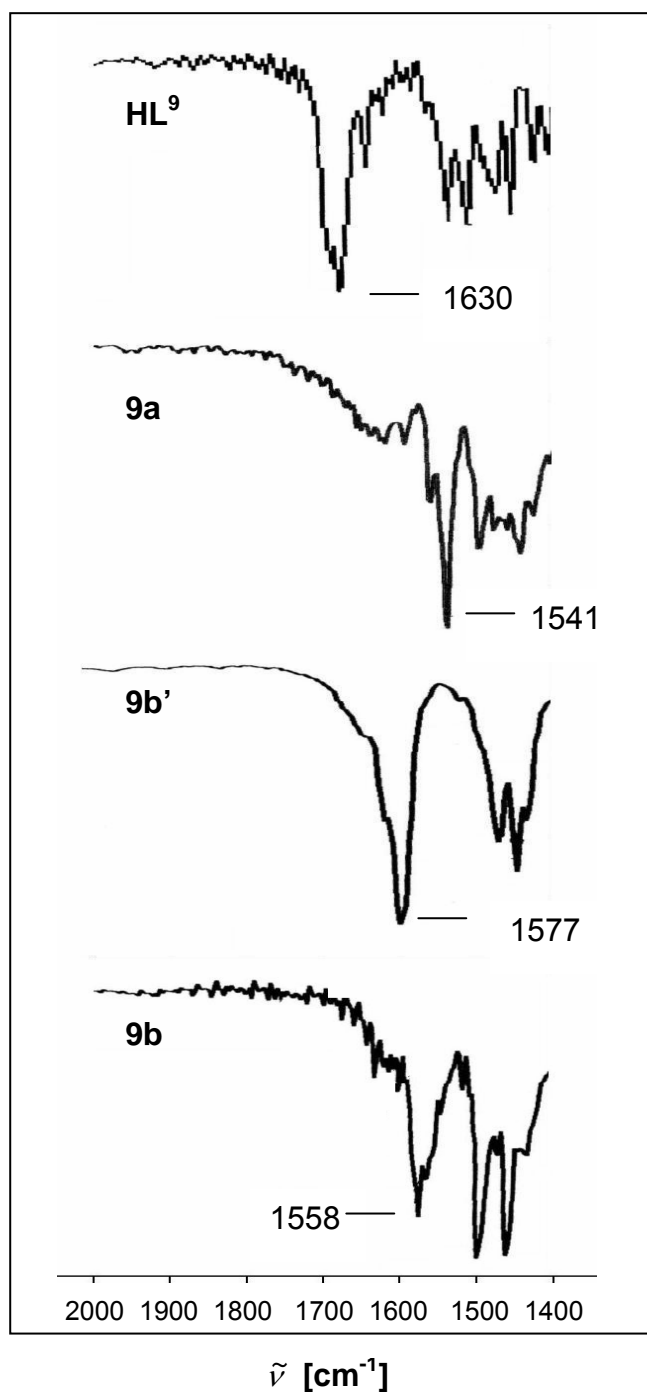


Abbildung 50: IR-Spektren von HL⁹, [L⁹Pd₂Cl₃] (**9a**), [L⁹Ni₂Cl₃] (**9b'**) und [L⁹Ni₂Br₃] (**9b**) (von oben nach unten).

In Tabelle 12 sind die ermittelten C=N-Streckschwingungen einiger ausgewählter neuer Liganden und ihrer Palladium(II)- bzw. Nickel(II)-Komplexe zusammengefasst.

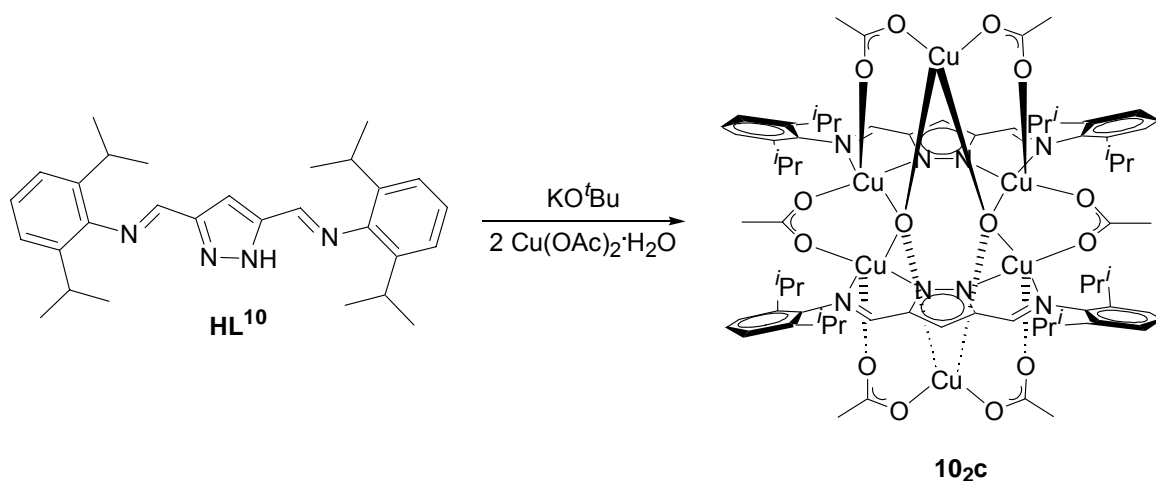
Ligand	Freier Ligand	Palladium(II)-Komplex	Nickel(II)-Komplex
	$\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{N})}$ [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{N})}$ [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{N})}$ [cm ⁻¹]
HL ¹	1636	1561	1558
HL ²	1626	1524	1561
HL ³	1643	1558	-
HL ⁴	1640	1562	1559
HL ⁶	1630	1561	1577
HL ⁷	1638	1558	1599
HL ⁸	1639	1556	-
HL ⁹	1630	1541	1558
HL ¹¹	1646	1561	1576

Tabelle 12: Ausgewählte Imin-Streckschwingungen für die freien Liganden und deren Palladium(II)- oder Nickel(II)-Komplexe.

3.2.7 Darstellung eines Kupfer(II)komplexes

In dieser Arbeit wurden außer mit Palladium und Nickel auch mit weiteren späten Übergangsmetallen wie z. B. Kobalt und Kupfer bimetallische Komplexe dargestellt. Diese neuartigen Metallkomplexe wurden synthetisiert um das Koordinationsverhalten der neuen Liganden im breiteren Rahmen zu untersuchen. In diesem Kapitel wird der neu synthetisierte Kupfer(II)-Komplex **10_{2c}** vorgestellt und diskutiert.

Durch die Umsetzung des deprotonierten Liganden **HL¹⁰** mit Kupfer(II)acetat Monohydrat konnte ein Komplex des Typs [LM₂]₂ erhalten werden (s. Schema 18). Während der Herstellung dieses Komplexes zeigte sich, dass die erhaltene Kupferspezies im Vergleich zu den Palladiumverbindungen in üblichen organischen Lösungsmitteln viel besser löslich war.



Schema 18: Synthese des Kupfer(II)-Komplexes **10_{2c}**.

Durch langsame Diffusion von Petrolether in eine konzentrierte Dichlormethanolösung des Komplexes konnten violette Kristalle von $[\text{L}^{10}_2\text{Cu}_6(\mu\text{-OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$ (**10_{2c}**) erhalten werden. Der Komplex kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$, es befinden sich zwei hexanukleare Moleküle $[\text{L}^{10}_2\text{Cu}_6(\mu\text{-OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$ (**10_{2c}**) und zehn Moleküle Dichlormethan in der monoklinen Zelle (s. Abbildung 51).

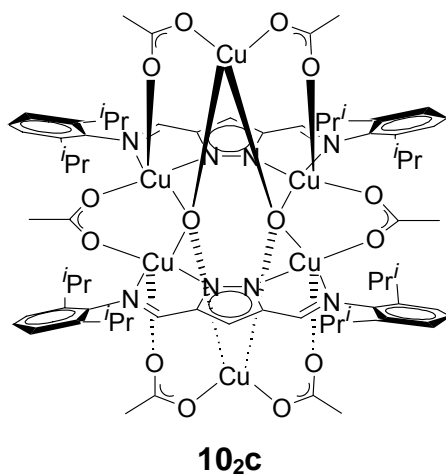


Abbildung 51: Kupfer(II)komplex **10_{2c}**.

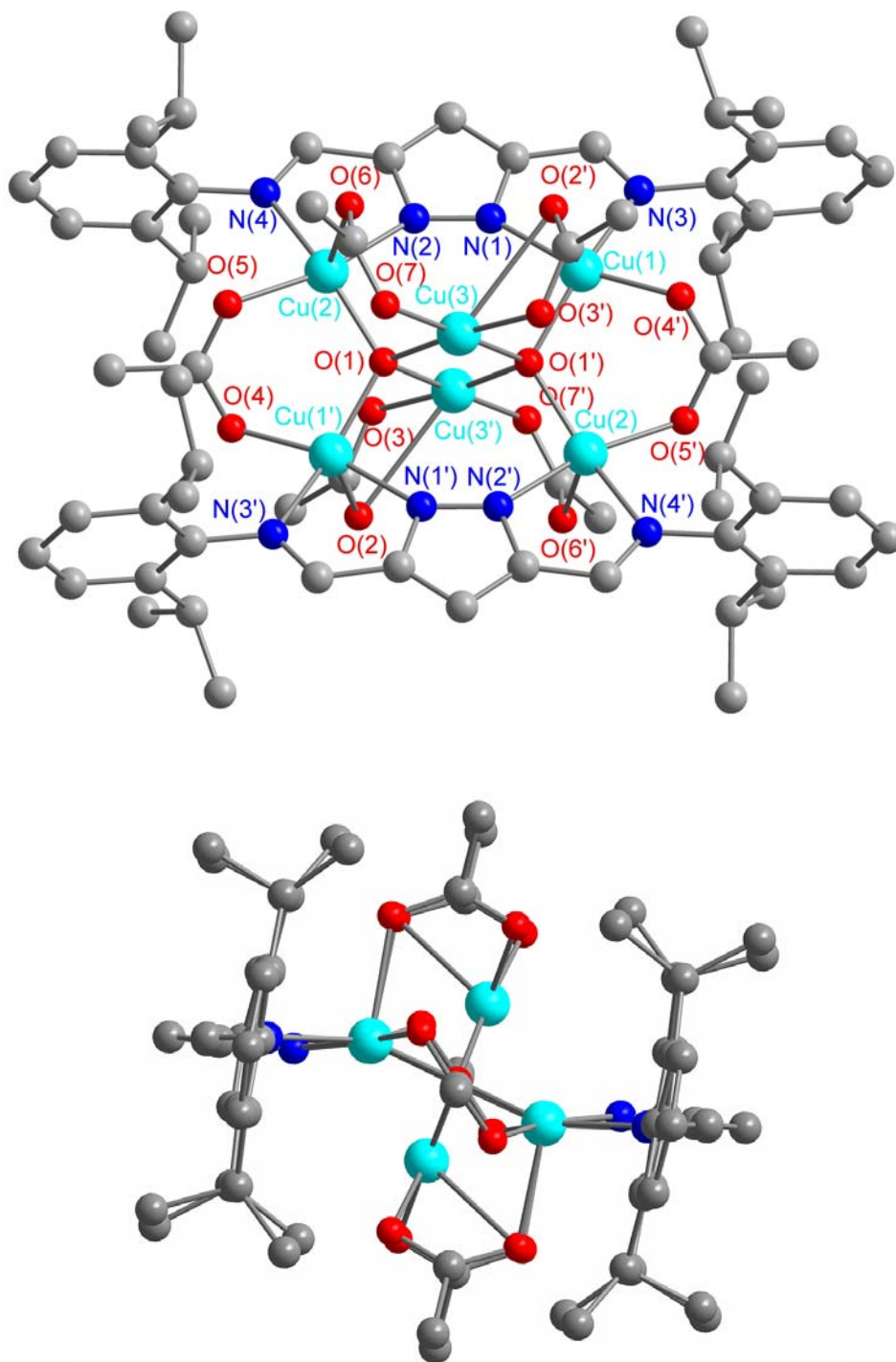


Abbildung 52: Struktur von $[L^{10}_2Cu_6(\mu-OAc)_6(\mu_4-O)_2]$ (**10_{2c}**). Schrägansicht (oben) und Seitenansicht entlang der Metall-Metall-Achse (unten).

DISKUSSION

Abstände [Å]			
Cu(1)-O(1)	1.9103(19)	Cu(3)-O(7)	1.947(2)
Cu(1)-O(4)	1.9514(19)	Cu(3)-O(3)	1.956(2)
Cu(1)-N(1)	2.042(2)	Cu(1)···Cu(2)	4.4446(4)
Cu(1)-N(3)	2.062(2)	Cu(1)···Cu(3)	3.0501(5)
Cu(1)-O(2)	2.258(2)	Cu(2)···Cu(3)	3.0962(5)
Cu(2)-O(1)	1.9148(19)	Cu(1)···Cu(3')	3.1866(5)
Cu(2)-O(5')	1.958(2)	Cu(2)···Cu(3')	3.1908(5)
Cu(2)-N(2)	2.049(2)	Cu(3)···Cu(3')	2.9083(7)
Cu(2)-N(4)	2.062(2)	O(1)-Cu(2')	1.9148(19)
Cu(2)-O(6)	2.224(2)	O(1)-Cu(3')	1.9288(18)
Cu(3)-O(1')	1.9288(18)	O(5)-Cu(2')	1.958(2)
Cu(3)-O(1)	1.9342(19)	O(1)···O(1')	2.5426(27)
Winkel [°]			
O(1)-Cu(1)-O(4)	97.44(8)	O(1')-Cu(3)-O(1)	82.32(8)
O(1)-Cu(1)-N(1)	96.44(8)	O(1')-Cu(3)-O(7)	95.54(9)
O(4)-Cu(1)-N(1)	166.11(9)	O(1)-Cu(3)-O(7)	177.79(8)
O(1)-Cu(1)-N(3)	159.28(9)	O(1')-Cu(3)-O(3)	174.93(9)
O(4)-Cu(1)-N(3)	86.72(9)	O(1)-Cu(3)-O(3)	94.08(8)
N(1)-Cu(1)-N(3)	80.23(9)	O(7)-Cu(3)-O(3)	88.08(9)
O(1)-Cu(1)-O(2)	95.39(8)	N(2)-N(1)-Cu(1)	139.45(18)
O(4)-Cu(1)-O(2)	88.12(8)	C(2)-N(1)-Cu(1)	111.90(17)
N(1)-Cu(1)-O(2)	90.72(8)	N(1)-N(2)-Cu(2)	139.41(18)
N(3)-Cu(1)-O(2)	105.06(9)	C(3)-N(2)-Cu(2)	112.02(17)
O(1')-Cu(2)-O(5')	97.37(8)	C(4)-N(3)-Cu(1)	113.43(18)
O(1')-Cu(2)-N(2)	95.69(8)	C(5)-N(3)-Cu(1)	127.25(18)
O(5')-Cu(2)-N(2)	166.18(9)	C(17)-N(4)-Cu(2)	114.11(18)
O(1')-Cu(2)-N(4)	160.00(9)	C(18)-N(4)-Cu(2)	125.94(18)
O(5')-Cu(2)-N(4)	86.27(9)	Cu(1)-O(1)-Cu(2')	120.35(9)
N(2)-Cu(2)-N(4)	79.91(9)	Cu(1)-O(1)-Cu(3')	112.20(9)
O(1')-Cu(2)-O(6)	98.17(8)	Cu(2')-O(1)-Cu(3')	107.32(9)
O(5')-Cu(2)-O(6)	90.03(9)	Cu(1)-O(1)-Cu(3)	105.00(9)
N(2)-Cu(2)-O(6)	92.60(8)	Cu(2')-O(1)-Cu(3)	111.99(9)
N(4)-Cu(2)-O(6)	101.50(8)	Cu(3')-O(1)-Cu(3)	97.68(8)

Tabelle 13: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Bindungswinkel (°) von $[\text{L}^{10}_2\text{Cu}_6(\mu\text{-OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$ (**10₂c**).

Die in $[L^{10}_2Cu_6(\mu-OAc)_6(\mu_4-O)_2]$ (**10_{2c}**) gefundene Koordination von Sauerstoff an Kupfer(II)ionen (s. Abbildung 53) wurde bereits in früheren Arbeiten ermittelt.^[158,159,160,161,162,163] Es handelt sich um ein Bis(μ_4-O)-Koordinationsmuster.

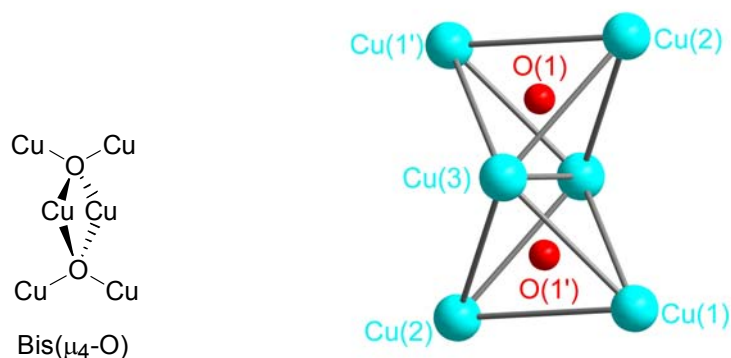


Abbildung 53: Bis(μ_4-O) Koordinationsmuster von Sauerstoff an Kupfer(II)ionen (links) und schematische Darstellung der zwei kantenverknüpften Tetraeder (rechts).

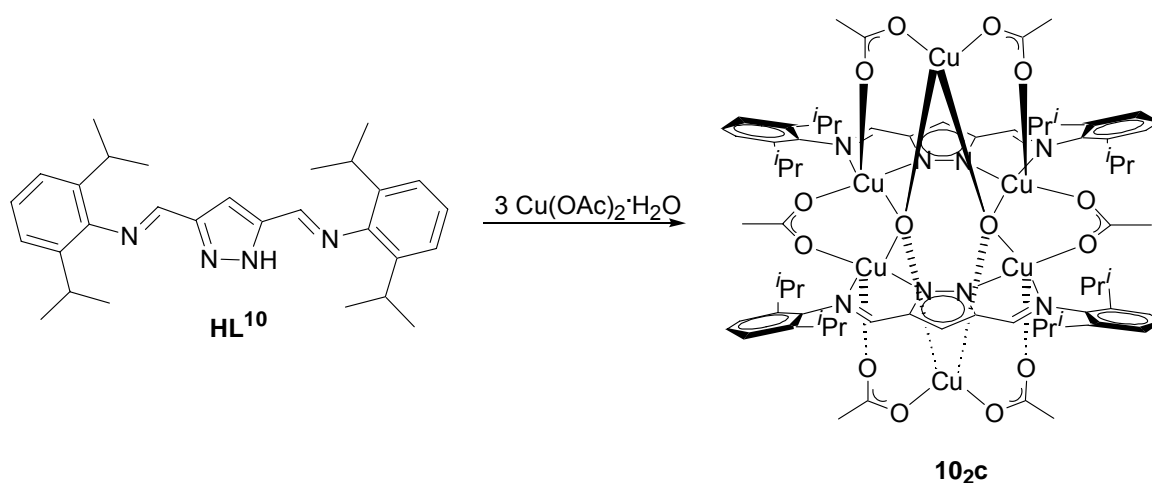
Bei diesem Koordinationsmuster befindet sich jedes Sauerstoffatom im Zentrum eines verzerrten Tetraeders, dessen Spitzen von den Kupferatomen gebildet werden. Die Kupfer-Sauerstoff-Abstände sind nahezu gleich ($d(Cu(3)-O(1)) = 1.93 \text{ \AA}$, $d(Cu(2)-O(1)) = 1.92 \text{ \AA}$, $d(Cu(1')-O(1)) = 1.91 \text{ \AA}$ und $d(Cu(3')-O(1)) = 1.93 \text{ \AA}$) und beweisen damit, dass sich das Sauerstoffatom im Zentrum des Kupfertetraeders befindet. R. E. P. Winpenny et al. haben über einen sehr ähnlichen Cu_6O_2 -Kern in einer anderen Komplexverbindung berichtet. Die von ihnen beobachteten Kupfer-Sauerstoff Abstände sind nahezu gleich mit den in dieser Arbeit für **10_{2c}** ermittelten Abstände (s. Tabelle 14).

	Abstände berichtet in der Literatur ^[163] [\AA]	Abstände in 10_{2c} [\AA]
$d(Cu(1')-O(1))$	1.94	1.93
$d(Cu(2)-O(1))$	1.90	1.92
$d(Cu(3)-O(1))$	1.90	1.91
$d(Cu(3')-O(1))$	1.95	1.93

Tabelle 14: Vergleich der ausgewählten Kupfer-Sauerstoff Abstände (\AA) berichtet von R. E. P. Winpenny et al. und denen in $[L^{10}_2Cu_6(\mu-OAc)_6(\mu_4-O)_2]$ (**10_{2c}**).

Der Abstand $d(\text{O}(1)-\text{O}(1')) = 2.54 \text{ \AA}$ ist für Bis($\mu_4\text{-O}$)-Komplexe am unteren Ende des bislang gefundenen Bereichs von 2.58 \AA bis 3.00 \AA .^[158-163]

Experimentell konnte gezeigt werden, dass zur Darstellung des Kupfer(II)-Komplexes **10_{2c}** keine zusätzliche Base wie z. B. KO^tBu notwendig ist. Die Basizität des Kupfer(II)acetat Monohydrats ist für die Deprotonierung der Liganden (**HL¹⁰**) ausreichend. Entsprechend wurde die Reaktion mit 3 Äq. Kupfersalz und einer Äq. **HL¹⁰** durchgeführt (s. Schema 19).



Schema 19: Synthese der Kupfer(II)komplex **10_{2c}** ohne Base.

Aus einer Dichlormethanolösung konnten durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels Kristalle erhalten werden. Eine röntgenographische Untersuchung zeigte, dass auch auf diesem Weg **10_{2c}** entstanden ist.

Ein bei Raumtemperatur gemessenes UV/Vis-Spektrum ist in Abbildung 54 dargestellt. Die durchgezogene Linie stellt das in Dichlormethan gemessene Spektrum dar. Man erkennt eine Bande mit zwei Schultern. Zur Bestimmung der exakten Wellenlänge der Maxima wurde ein Lorentz-Fit an die Kurve angelegt^[164], dieser ist in der Abbildung als gepunktete Linie dargestellt. Die einzelnen Lorentz-Kurven sind gestrichelt gezeichnet.

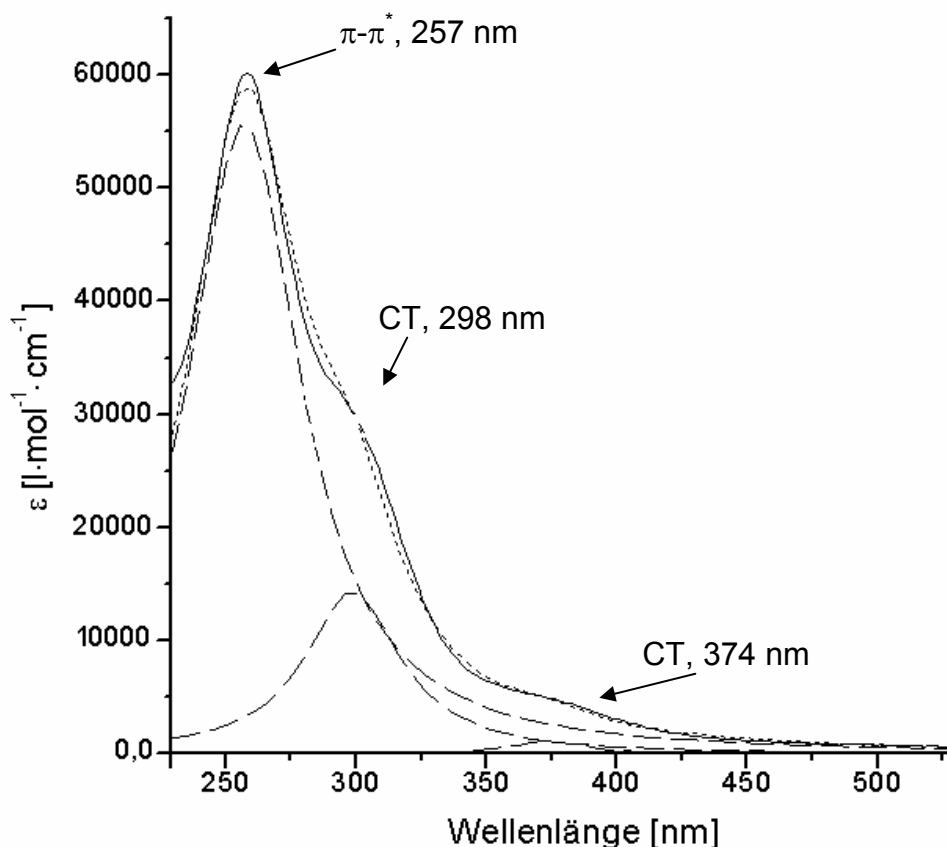


Abbildung 54: UV/Vis-Spektrum von $[L^{10}_2Cu_6(\mu-OAc)_6(\mu_4-O)_2]$ (**10_{2c}**) und vorgeschlagene Zuordnung der Banden.

Bei 257 nm ($\epsilon = 57000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) sieht man eine Bande, welche dem π - π^* -Übergang des Liganden zugeordnet werden kann. Die Banden bei 298 nm ($\epsilon = 14540 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 374 nm ($\epsilon = 1240 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) könnten von Charge-Transfer-Übergängen (CT) zwischen die Liganden und den Kupferzentren herrühren.

Die magnetischen Eigenschaften von **10_{2c}** wurden bei unterschiedlichen Feldern (2000 G und 5000 G) und im Temperaturbereich von 2 K bis 295 K untersucht. Es wurde keine bedeutende Feldabhängigkeit beobachtet. Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes und des Produktes $\chi_M T$ sind in Abbildung 55 dargestellt. Der Wert für $\chi_M T$ bei Raumtemperatur beträgt ca. $2.6 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dies liegt etwas über dem erwarteten Wert von $2.25 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ für sechs ungekoppelte Kupfer(II)ionen.

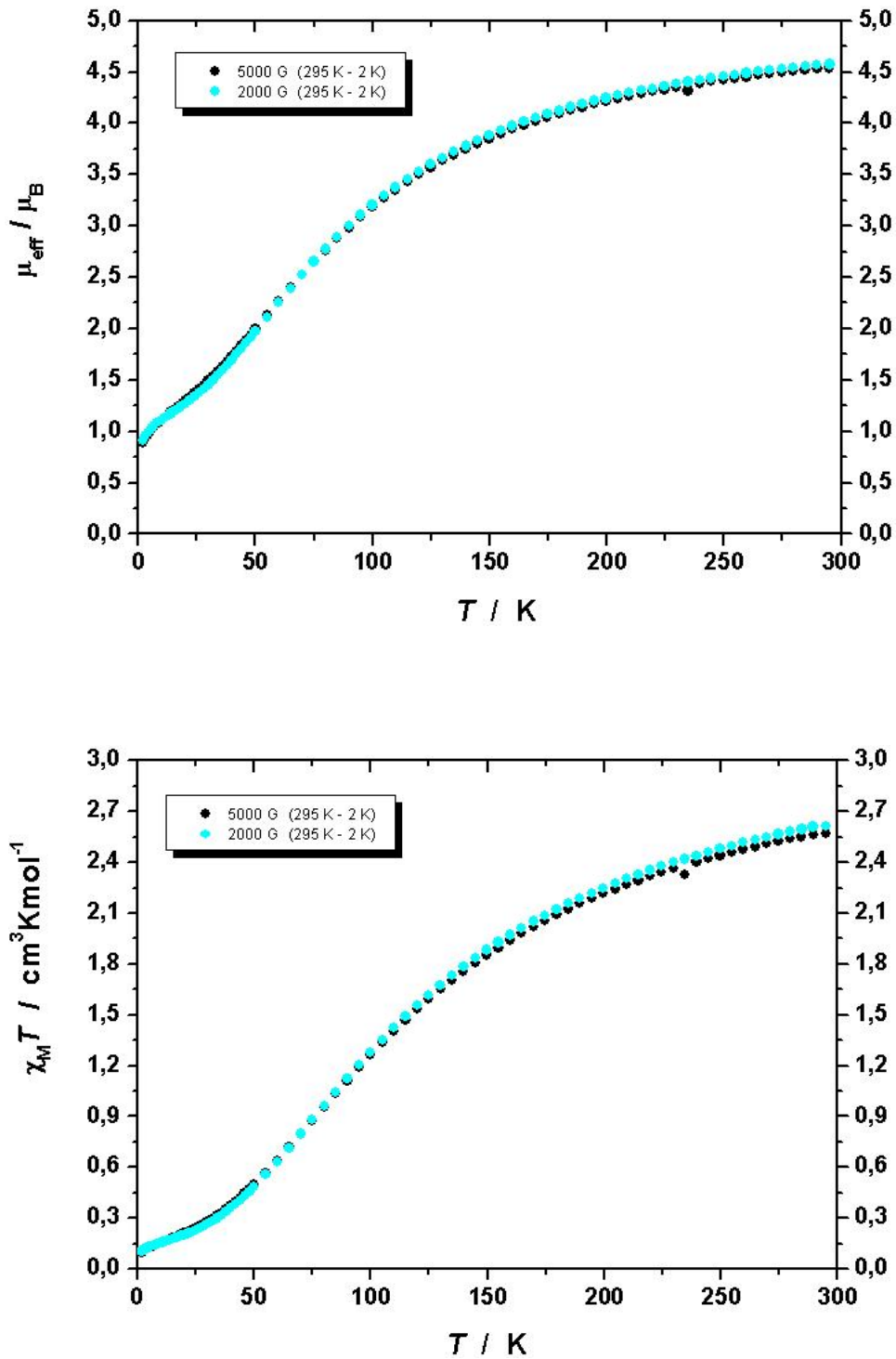
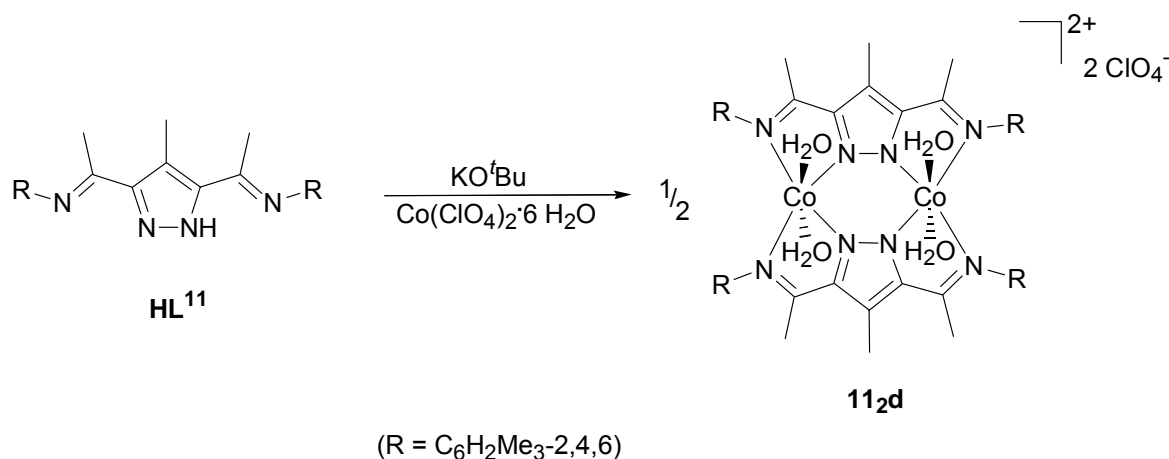


Abbildung 55: Messungen der magnetischen Eigenschaften von $[\text{L}^{10}_2\text{Cu}_6(\mu\text{-OAc})_6(\mu_2\text{-O})_2]$ (**102c**). Temperaturabhängigkeit des Magnetischen Momentes (oben) und des Produktes $\chi_{\text{M}}T$ (unten).

Die beiden Kurven haben einen für antiferromagnetisch gekoppelte Verbindungen typischen Verlauf. Weitere magnetische Parameter (J) wurden in diesem Fall nicht bestimmt, weil die Komplexität des Systems mit sechs Kupfer(II)ionen sehr hoch ist.

3.2.8 Darstellung eines Kobalt(II)komplexes

In dieser Arbeit wurde zudem ein neuer dinuklearer Kobalt(II)-Komplex synthetisiert. Die Darstellung des Kobalt(II)-Komplexes **11_{2d}** erfolgt durch die Deprotonierung von **HL¹¹** und Zugabe von Kobalt(II)perchlorat Hexahydrat (s. Schema 20). Der erhaltene Metallkomplex ist wie der dargestellte Kupferkomplex in unterschiedlichen Lösemitteln gut löslich.



Schema 20: In dieser Arbeit dargestellter Kobalt(II)-Komplex **11_{2d}**.

Eine kristalline Verbindung wurde erhalten; die Darstellungsweise muss jedoch noch auf Reproduzierbarkeit geprüft werden. Durch langsame Diffusion von Petrolether in eine konzentrierte Dichlormethanolösung des Komplexes konnten rote Kristalle von $[L^{11}Co_2(H_2O)_4][ClO_4]_2$ (**11_{2d}**·(ClO₄)₂) erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse eines hierzu geeigneten Einkristalls zeigte das Vorliegen eines Komplexes vom Typ L₂M₂. Trotz der Zugabe zweier Äquivalente des eingesetzten Kobaltsalzes wurde eine zweifach pyrazolatverbrückte Zweikernverbindung gebildet, wie bereits bei dem Palladium(II)-Komplex **11_{2a}** in 3.2.4.2. beschrieben wurde. Der Komplex kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$, es befinden sich zwei dikationische dinukleare Moleküle $[L^{11}_2Co_2(H_2O)_4]^{2+}$ (**11_{2d}**) und zwei Perchloratanionen in der monoklinen Zelle. Die

Molekülstruktur der kationischen dinuklearen Einheit $[L^{11}_2Co_2(H_2O)_4]^{2+}$ (**11_{2d}**) ist in Abbildung 56 dargestellt.

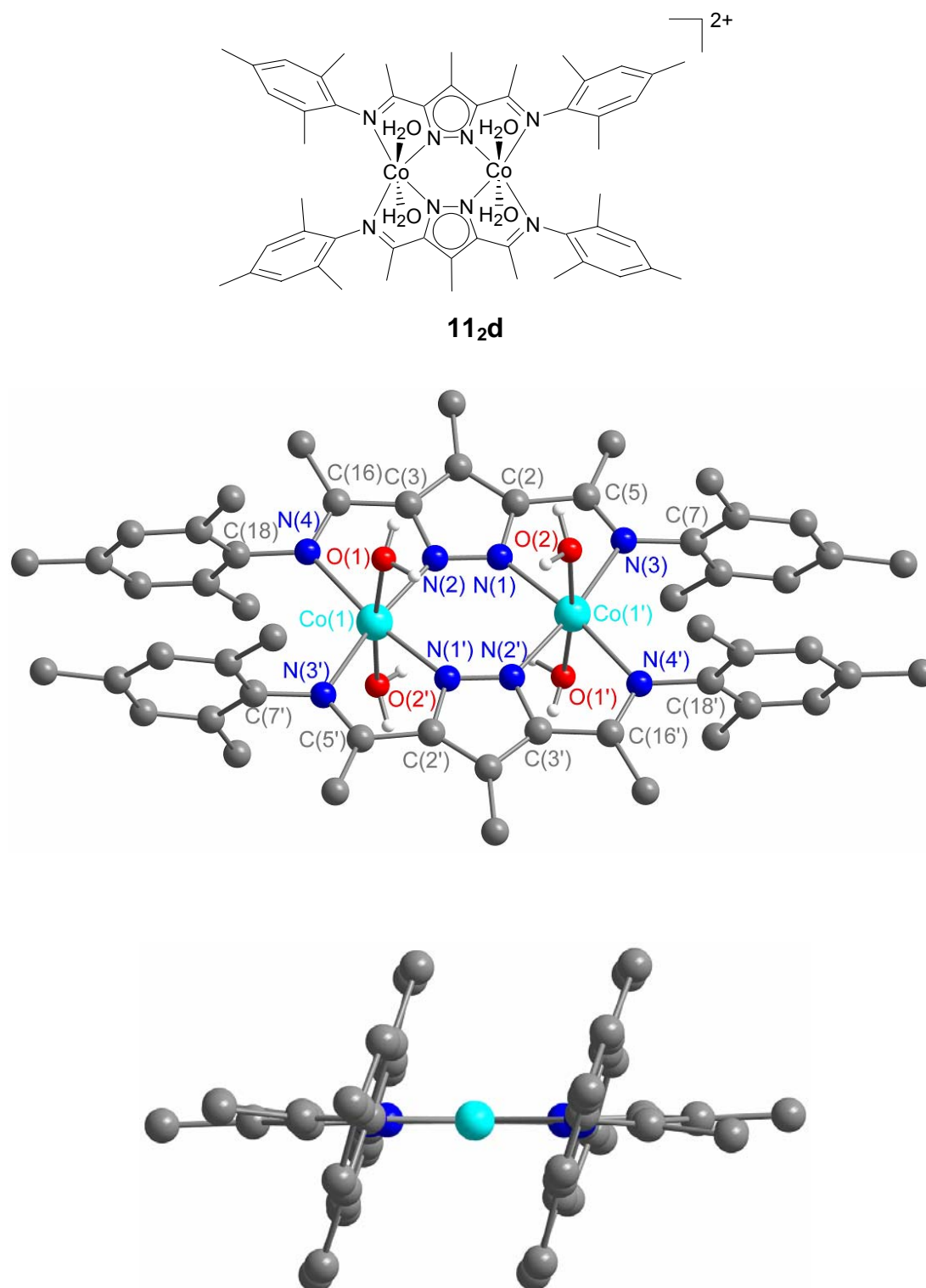


Abbildung 56: Dinukleare Einheit der Struktur des Kations von $[L^{11}_2Co_2(H_2O)_4]^{2+}$ (**11_{2d}**). Schrägansicht (oben) und Seitenansicht entlang der Metall-Metall-Achse (unten).

Die Kobaltionen Co(1) und Co(1') sind oktaedrisch koordiniert mit einem Abstand von 4.035 Å voneinander (s. Tabelle 15). Die Kobaltionen sind von jeweils vier Stickstoffatomen und zwei Wassermolekülen koordiniert. Beide Kobalt(II)-Ionen befinden sich genau in der Ebene der koordinierenden Stickstoffatome (N(1), N(2'), N(3), N(4') für Co(1') und N(1'), N(2), N(3'), N(4) für Co(1)). Wie in allen Verbindungen derartiger Iminchelatligenanden ist die Bindungslänge der Zentralmetalle Co(1) und Co(1') zu den Iminstickstoffatomen N(3), N(3'), N(4) und N(4') etwa um 10 % länger als zu den Stickstoffatomen N(1), N(1'), N(2) und N(2') der Heterozyklen, was mit der unterschiedlichen Hybridisierung dieser Atome erklärt werden kann.^[152] Die bei der Komplexbildung entstehenden Chelatfünfringe sind planar. Damit ähnelt dieser Komplex sehr stark die in 3.2.4.1 und 3.2.4.2 beschriebenen Palladium(II)komplexen.

Abstände [Å]			
Co(1)-N(2')	2.0360(16)	N(1)-C(2)	1.357(2)
Co(1)-N(1)	2.0391(16)	N(2)-C(3)	1.354(2)
Co(1)-O(2)	2.1627(15)	N(2)-Co(1')	2.0360(16)
Co(1)-O(1)	2.1671(15)	N(3)-C(5)	1.301(3)
Co(1)-N(3)	2.1855(16)	N(3)-C(7)	1.438(2)
Co(1)-N(4')	2.1862(16)	N(4)-C(16)	1.296(3)
Co(1)···Co(1')	4.0348(5)	N(4)-C(18)	1.445(3)
N(1)-N(2)	1.322(2)	N(4)-Co(1')	2.1862(16)

Winkel [°]			
N(2')-Co(1)-N(1)	96.42(6)	C(2)-N(1)-Co(1)	119.68(13)
N(2')-Co(1)-N(3)	171.15(6)	N(1)-N(2)-Co(1')	132.41(12)
N(1)-Co(1)-N(3)	75.04(6)	C(3)-N(2)-Co(1')	119.00(13)
N(2')-Co(1)-N(4')	75.72(6)	C(5)-N(3)-Co(1)	115.60(13)
N(1)-Co(1)-N(4')	171.96(6)	C(7)-N(3)-Co(1)	123.56(12)
N(3)-Co(1)-N(4')	112.74(6)	C(16)-N(4)-Co(1')	114.21(13)
N(2)-N(1)-Co(1)	130.86(12)	C(18)-N(4)-Co(1')	127.51(12)

Tabelle 15: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Bindungswinkel (°) von $[L^{11}_2Co_2(H_2O)_4]^{2+}$ (**11_{2d}**).

Das FAB⁺-Massenspektrum der Verbindung **11_{2d}** bestätigt, wie bereits im Festkörper gefunden, die L₂M₂-Zusammensetzung (s. Abbildung 57).

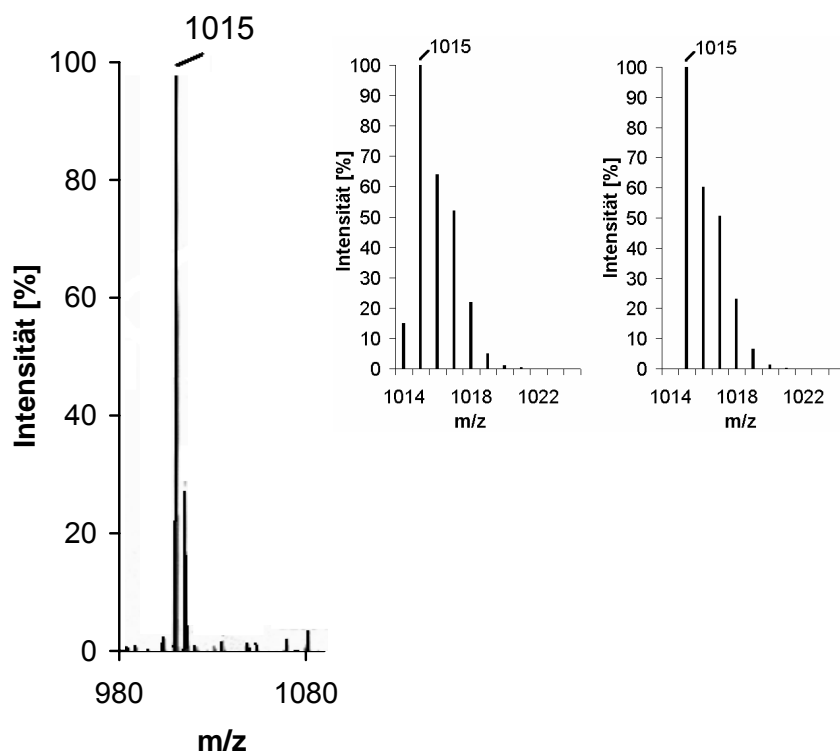


Abbildung 57: Ausschnitt aus dem FAB⁺-MS Spektrum von [L¹¹₂Co₂(H₂O)₄][ClO₄]₂ (**11₂d**·[ClO₄]₂) (links), die Vergrößerung zeigt die experimentell gefundene (Mitte) und berechnete (rechts) Isotopenverteilungen der Spezies [L¹¹₂Co₂(ClO₄)]⁺.

Das Signal bei $m/z = 1015$ gehört zu der Spezies [L¹¹₂Co₂(ClO₄)]⁺. Die experimentell ermittelte Isotopenverteilung entspricht der berechneten.

Die magnetischen Eigenschaften von [L¹¹₂Co₂(H₂O)₄]²⁺ (**11₂d**) wurden untersucht. Diese Eigenschaften wurden bei zwei unterschiedlichen Feldern (2000 G und 5000 G) und im Temperaturbereich von 2 K bis 295 K gemessen. Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes und des Produktes $\chi_M T$ sind in Abbildung 58 dargestellt. Der Kurvenverlauf zwischen 25 und 295 K, spiegelt die starke Spin-Bahn-Kopplung der zwei Kobalt(II)ionen wider, es kann aber auch eine intramolekulare antiferromagnetische Kopplung nicht ausgeschlossen werden. Das Vorhandensein einer hohen Spin-Bahn-Kopplung ist nicht ungewöhnlich für Kobalt(II)ionen. Der μ_{eff} Wert bei Raumtemperatur beträgt ca. $6.5 \mu_B$. Verwendet man zur Berechnung von μ_{eff} Gleichung 2 und setzt für $g = 2$ und $S_A = S_B = 3/2$ (für Kobalt(II) high spin) ein, so erhält man einen Wert von $\mu_{\text{eff}} = 5.48 \mu_B$.

$$\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{S_A(S_A + 1) + S_B(S_B + 1)}$$

Gleichung 2

Den Unterschied zwischen diesen spin-only-Wert und dem gemessenen höheren Wert ist auf die Spin-Bahn-Kopplung der Kobalt(II)ionen zurückzuführen.

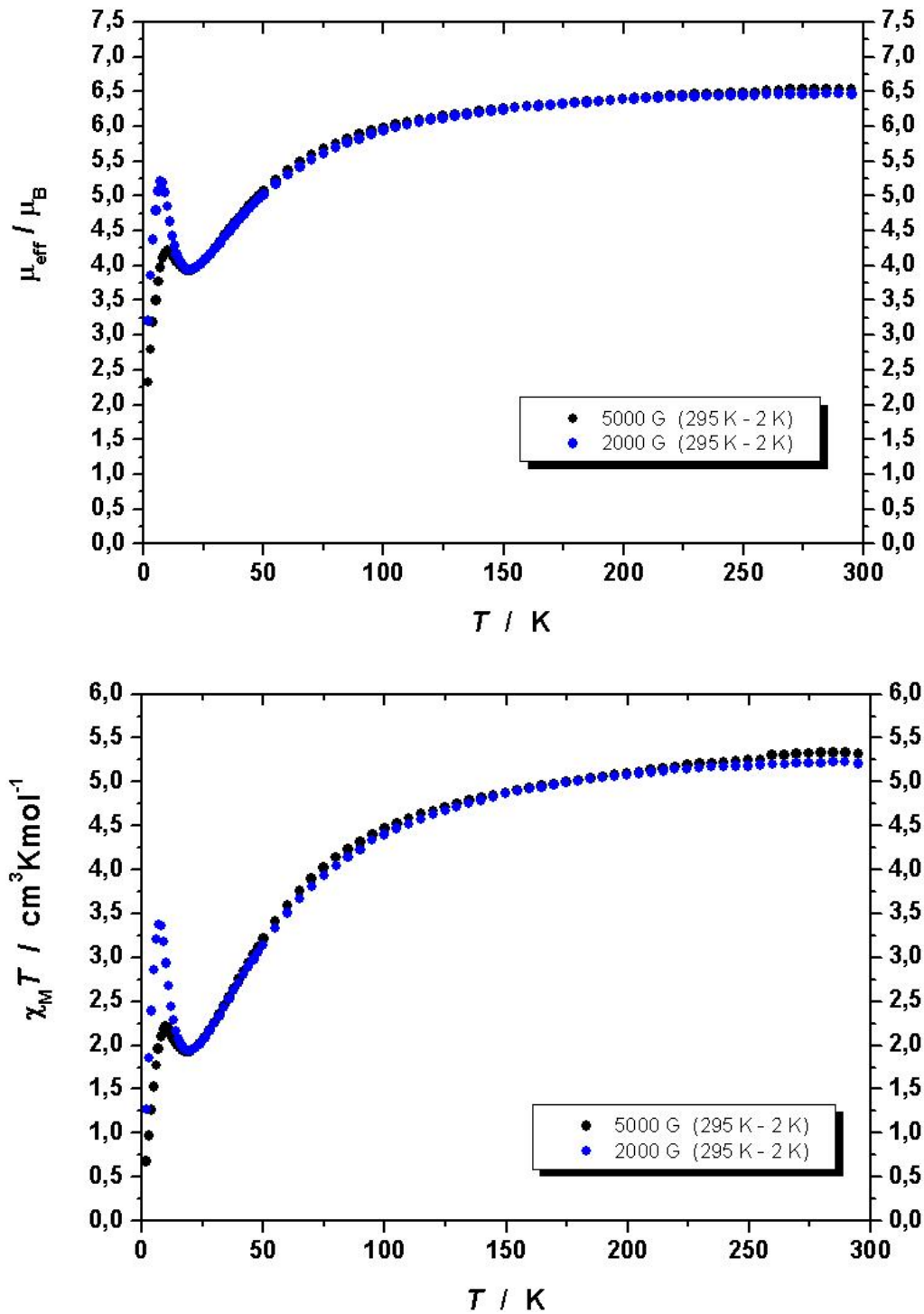


Abbildung 58: Messungen der magnetischen Eigenschaften von 11_2d . Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes (oben) und des Produktes $\chi_{\text{M}} T$ (unten).

Bei tiefen Temperaturen (2 K bis 25 K) wurde eine deutliche Feldabhängigkeit beobachtet. Dieses deutet auf eine dreidimensionale magnetische Kopplung hin. Dieser Effekt kann durch zwei Erklärungen gedeutet werden: Erstens könnte dieser Effekt durch anorganische Verunreinigungen (andere Kobalt(II)-Verbindungen) verursacht werden, da weniger als 1 % Verunreinigung ausreicht um solche Effekte zu erzeugen. Gegen diese Begründung spricht aber, dass die beiden Kurven im Hochtemperaturbereich keine signifikante Feldabhängigkeit zeigen.

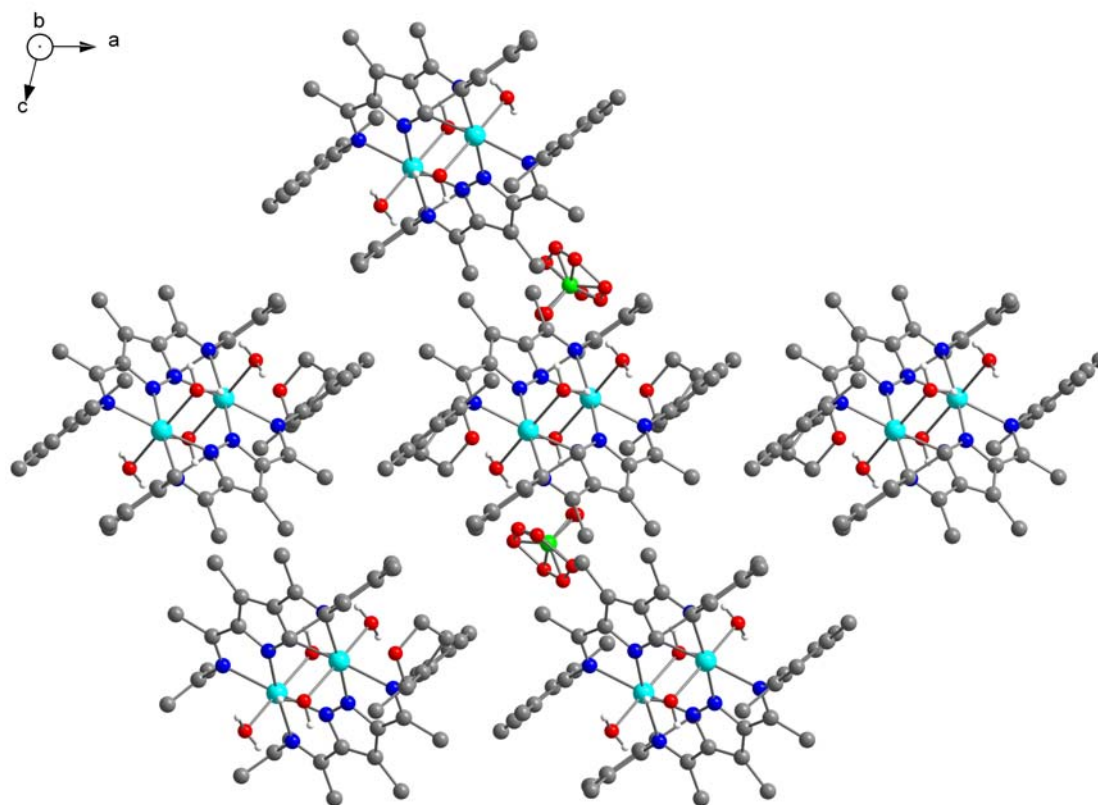


Abbildung 59: Dreidimensionaler Aufbau des Kristallgitters von **11_{2d}**.

Zweitens konnte diese Feldabhängigkeit auch durch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den **11_{2d}**-Molekülen verursacht werden. Die dafür möglicherweise verantwortlichen Wechselwirkungen sind z. B. Wasserstoffbrückenbindungen, van der Waals Bindungen, π - π -Wechselwirkungen (durch „stacking“ der Phenylringe) aber auch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Abbildung 59 gibt einen Überblick zur dreidimensionalen Anordnung der Moleküle in **11_{2d}**. Deutlich erkennt man hier die gestaffelte Anordnung der Moleküle. Es gibt aber zwischen den Molekülen keine Wasserstoffbrückenbindung. Die Phenylringe der Seitenarme sind

alle parallel zueinander angeordnet. Somit sind intermolekulare π - π -Wechselwirkungen durch „stacking“ der Phenylringe nicht auszuschließen.

3.3 Homopolymerisation von Ethylen

Schon seit mehreren Jahren ist die homogene Katalyse von großem Interesse. Seit den frühen achtziger Jahren ist das industrielle als auch das akademische Interesse an der Entwicklung von Organoübergangsmetallkatalysatoren zur Herstellung von Polymerprodukten, wie z. B. dem Polyethylen oder Polypropylen, gewaltig gestiegen. 1995 beschrieben M. Brookhart et al. Palladium(II)- und Nickel(II)-Katalysatoren, die auf kationischen Alkylverbindungen basieren und durch sperrige Diiminliganden stabilisiert werden.^[165] Diese ersten Katalysatoren der späteren Übergangsmetalle konnten sowohl Ethylen als auch höhere α -Olefine zu Verbindungen mit hohem Molekulargewicht polymerisieren.^[33]

An moderne, nicht auf Metallocenverbindungen basierende Katalysatoren werden heute folgende Anforderungen gestellt:

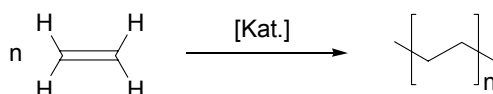
- 1) Hohe Polymerisationsaktivitäten und Katalysatorausbeuten.
- 2) Regulierbarkeit des mittleren Molekulargewichtes.
- 3) Steuerung der Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n .
- 4) Regulierbarkeit des Verzweigungsgrades des entstehenden Polymers.

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten neuen Präkatalysatoren, die auf dinuklearen Diiminpyrazolatmetallkomplexen basieren, wurden auf diese Anforderungen hin untersucht. Die Ergebnisse werden im folgenden Kapitel vorgestellt und diskutiert. Als Monomer wurde Ethylen verwendet, da es ein industriell weit verbreitetes Edukt ist und vorteilhafte Eigenschaften aufweist; so etwa dass es nicht im Reaktionsgemisch verbleibt und somit die Isolierung des Polymers vereinfacht. Ethylen wurde eingesetzt um eine grundlegende Eignung der

Präkatalysatoren für die Olefinpolymerisation zu überprüfen und um erste Struktur/Aktivitäts-Korrelationen aufzudecken.

3.3.1 Test-Apparatur und allgemeine Reaktionsbedingungen

Die in dieser Arbeit synthetisierten neuen Palladium(II)- und Nickel(II)-Komplexe wurden bezüglich auf ihre Aktivität in der Ethylenpolymerisation untersucht (s. Schema 21).



Schema 21: Allgemeines Prinzip der katalysierten Ethylenpolymerisation.

Dabei war es wichtig, zunächst alle Reaktionsbedingungen erst zu ermitteln und diese dann in einem zweiten Schritt zu optimieren. Zunächst wurden die Präkatalysatoren unter verschiedenen Bedingungen getestet und nach ihrer thermischen Stabilität untersucht. Folgende Reaktionsparameter mussten zunächst für den Polymerisationsprozess ermittelt und optimiert werden:

- Präkatalysatormenge,
- Cokatalysator/Katalysator-Verhältnis,
- Lösungsmittelmenge,
- und Reaktionstemperatur während des Experiments.

Alle Polymerisationstests wurden in Toluol als Lösungsmittel durchgeführt. Toluol gehört zu den Standardlösungsmitteln bei der Ethylenpolymerisation, da es hochsiedend ist und sich inert gegenüber dem Monomer, den Katalysator und dem Cokatalysator verhält. Vor jedem Experiment wurde eine Metallkomplexlösung (Präkatalysator) in Toluol hergestellt und unter Stickstoffatmosphäre mit einem Cokatalysator versetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Methylaminoxan (MAO) als Cokatalysator eingesetzt. Aus früheren Arbeiten war bekannt, dass zur Darstellung von Polyethylen eine Präkatalysatormenge von 5 μmol in 80 ml Lösungsmittel optimal ist. Das Ethylengas wurde bei der Polymerisation mit einem Druck von 2.5 bar in dem Reaktor eingeleitet.^[166]

Die Homopolymerisation von Ethylen wurde in einem 200 ml Glasreaktor (Büchi) durchgeführt. Ein vereinfachtes Schema dieses Reaktors ist in Abbildung 60 dargestellt. Dieser Reaktor hat verschiedene Anschlüsse für die benötigten Gase (Stickstoff, Ethylen), einen Vakuumanschluss und einen Zulauf für Flüssigkeiten (Zugabe von Präkatalysator-Lösung, Cokatalysator (MAO) und Lösungsmittel).

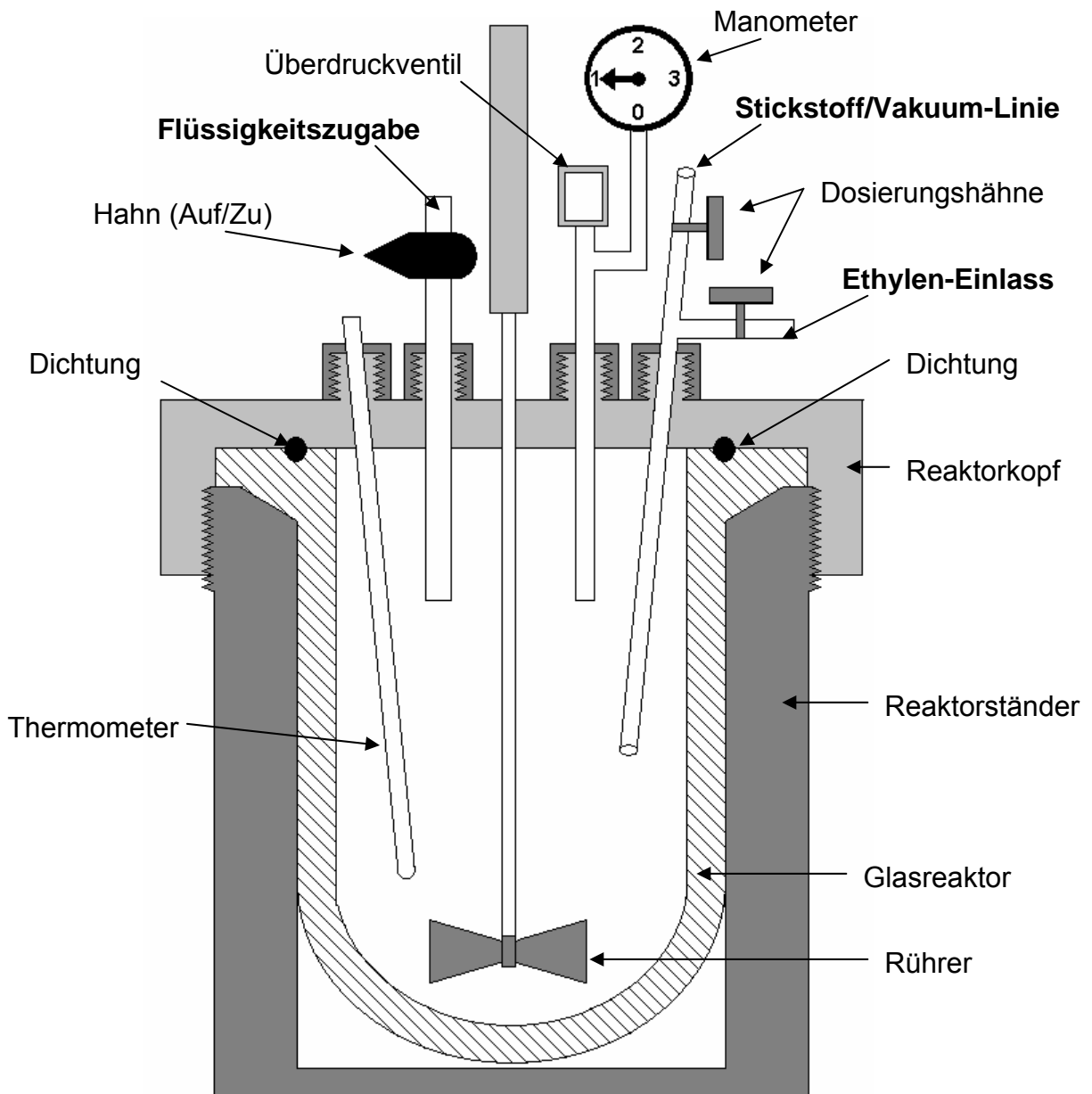


Abbildung 60: Schematisierte Darstellung des Polymerisationsreaktors von Büchi®.

Außerdem besteht die Möglichkeit, die Innentemperatur des Reaktors zu messen und somit die Exothermie der Reaktion zu ermitteln. Die Apparatur hat ein

Sicherheitsüberdruckventil, das sich bei einem Druck von 10 bar öffnet. Um die Reaktionstemperatur während der Polymerisationsreaktion konstant zu halten, wurde eine Kühlungsapparatur eingebaut. Diese besteht aus einem Kryostaten mit Wasser als Kühlmittel.

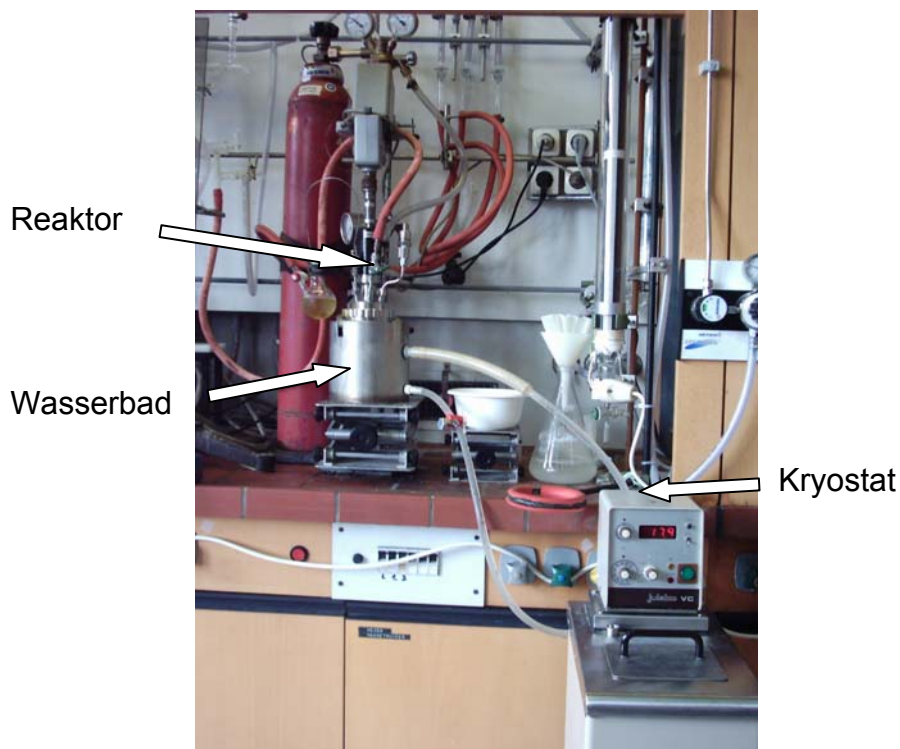


Abbildung 61: Foto des Versuchsaufbaus: Polymerisationsreaktor (Mitte) und Kühlungsapparatur (unten rechts).

Unter den Versuchsbedingungen (5 – 80 °C) ist Wasser als Kühlmittel geeignet. Die Verwendung eines Alkohols, wie z. B. Ethanol oder Isopropanol, als Kühlmittel wurde hierbei aus praktischen Gründen vermieden. Die komplette Reaktionsapparatur bis zum Reaktorkopf wird, wie Abbildung 61 zeigt, mit Hilfe eines selbstgebautes Wasserbades und des Kryostaten während des gesamten Polymerisationstests auf der gewünschten Temperatur konstant gehalten.

3.3.2 Der Cokatalysator

Der üblicherweise verwendete Cokatalysator für Olefinpolymerisationen ist Methylaluminoxan (MAO). Es handelt sich dabei um ein Oligomer mit der in Abbildung 62 gezeigten Wiederholungseinheit.^[167]

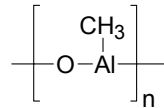
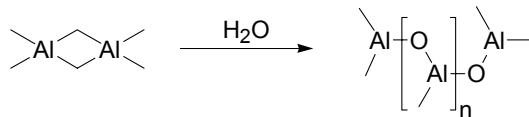


Abbildung 62: Weiderholungseinheit von MAO.

Aluminoxane sind seit über 30 Jahren als Initiatoren für die Polymerisation von Oxiranen bekannt. Trotz steigenden Interesses an durch MAO aktivierten homogenen Ziegler-Natta Katalysatoren ist die exakte Struktur oligomerer Methylaluminoxane bis heute unbekannt. Die Darstellung erfolgt durch partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium und verläuft idealisiert nach folgendem Schema:



Schema 22 : Darstellung von MAO.

Aluminoxane zeichnen sich durch eine hohe Reaktivität gegenüber Wasser und Sauerstoff aus. Sie sind aber nicht so reaktiv wie die Alkylaluminoverbindungen, aus denen sie hergestellt werden. Diese sind bei Kontakt mit Sauerstoff oder Wasser selbstentzündlich.

In der Literatur werden Wiederholungseinheiten von $n = 2$ bis 30 beschrieben, gewöhnlicherweise liegt n im Bereich von etwa 20.^[1] Der Oligomerisationsgrad ist dabei stark von den Hydrolysebedingungen abhängig. In Abbildung 63 sind unterschiedliche Aluminoxan-Strukturen dargestellt.

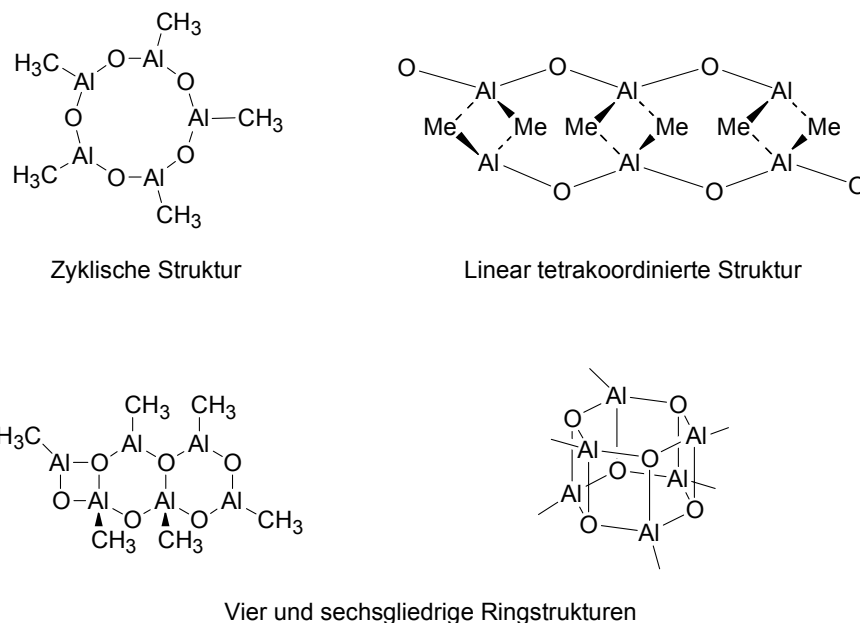
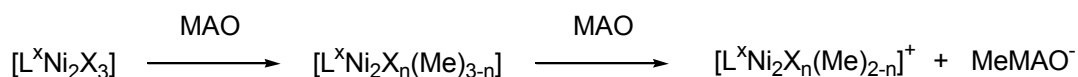


Abbildung 63: Postulierte Strukturen für MAO nach W. Kaminsky et al.^[167]

3.3.3 Reaktionsbedingungen – Erste Erkenntnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe neu synthetisierte Palladium(II)- und Nickel(II)-Präkatalysatoren unter Inertgasatmosphäre mit MAO als Cokatalysator aktiviert. Es konnte dabei beobachtet werden, dass sich nach Zugabe von MAO die angefertigten Palladium(II)-Komplexlösungen von orange nach dunkelrot verfärbten. Wurde ein Nickel(II)-Komplex verwendet, so konnte man eine Farbänderung der Reaktionslösung von grün nach rot beobachten. Diese Beobachtungen sind ein Hinweis darauf, dass sich während der Aktivierung mit MAO eine neue Spezies gebildet haben muss. Die rote Farbe des aktivierten Nickel(II)-Komplexes ist ein Hinweis darauf, dass die vorliegende Spezies nach Aktivierung mit MAO ein quadratisch-planares Nickel(II)-Zentrum besitzt, das entsprechend der Kristallfeldaufspaltung im low-spin-Zustand vorliegt. Die Änderung der Koordinationsumgebung des Metallatoms kann stattfinden, wenn die oligomeren Strukturen des Typs $[L^xM_2X_3]_x$ (s. Schema 23) während der Aktivierung mit dem Cokatalysator zu monomeren dinuklearen Verbindungen des Typs $[LM_2X_n(Me)_{3-n}]_x$ gespalten wird. Zudem wird angenommen, dass durch MAO eine Methylgruppe abstrahiert und eine freie Koordinationsstelle am Metall geschaffen wird, an die sich das Monomer anlagern kann; der erste Schritt im Polymerisationsprozess.



Schema 23: Mögliche Spaltung der dimeren Nickel(II)-Struktur $[\text{LM}_2]_2$ zu einer monomeren Einheit LM_2 während der Aktivierung mit MAO.

In Abbildung 64 ist eine vereinfachte Darstellung der im Ligandenfeld aufgespalteten d-Orbitale eines Ni^{2+} Ions (d^8), wiedergegeben. Hierbei soll anschaulich gezeigt werden, wie aus einem in Schema 23 abgebildeten $[\text{LM}_2]_2$ -Nickel(II)-Komplex ein quadratisch-planarer Komplex LM_2 mit low-spin Konfiguration gebildet wird. Die Entartung der fünf energetisch gleichen d-Orbitale des freien Ions wird im ersten Schritt durch die Annäherung von Liganden aus Richtung der sechs Spitzen eines Oktaeders aufgehoben. Hierbei werden zwei neue Energieniveaus gebildet, die als e_g - und t_{2g} -Orbitalen bezeichnet werden. Im Falle eines quadratisch-pyramidalen Nickel(II)-Komplexes mit der Symmetrie C_{4v} gibt es eine zusätzliche Aufspaltung der e_g - und t_{2g} -Orbitale. Komplexe mit der d^8 -Konfiguration (z.B. Nickel(II)- oder Palladium(II)-Komplexe), bilden häufig eine stabile quadratisch-planare Koordinationsgeometrie. Die Ligandenfeldaufspaltung dieser Low-spin-Komplexe mit der Lokalen Symmetrie D_{4h} ist in Abbildung 64 dargestellt.

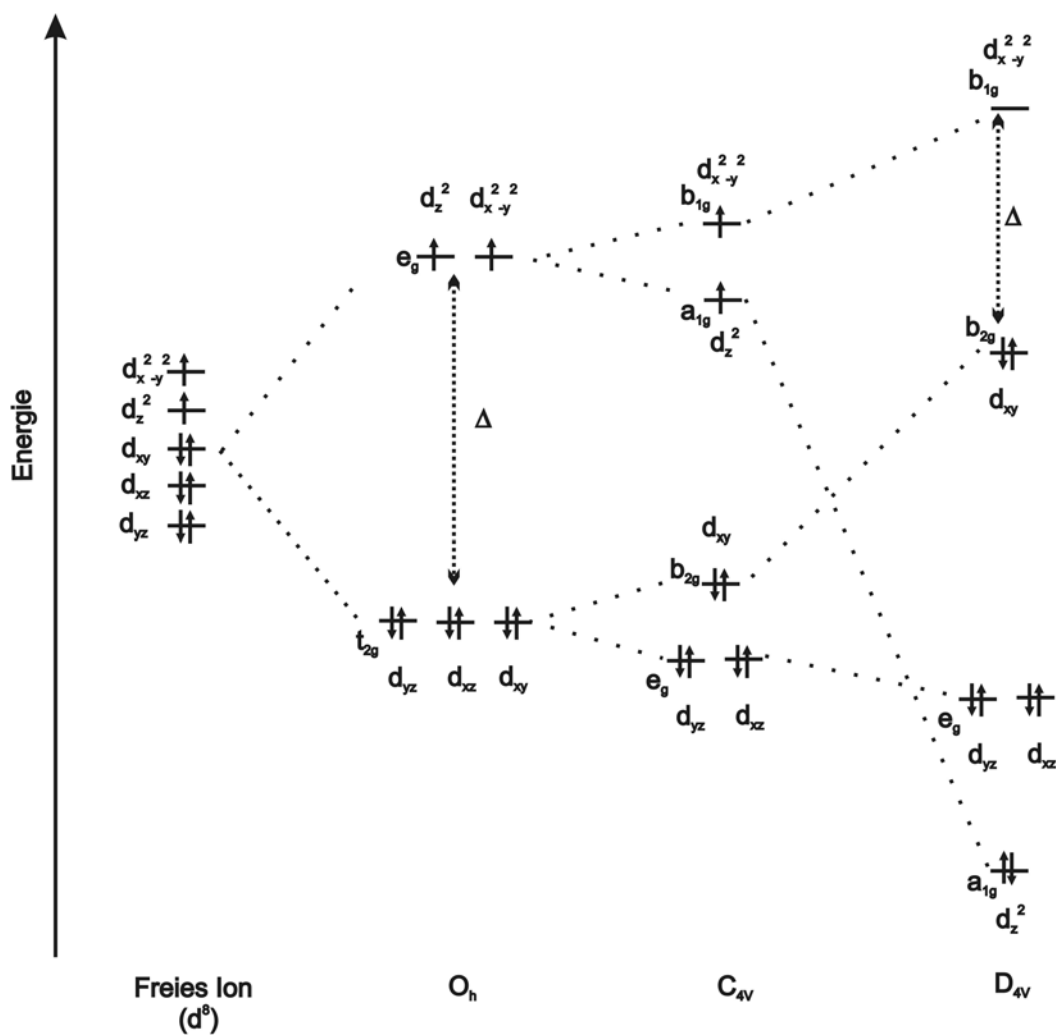
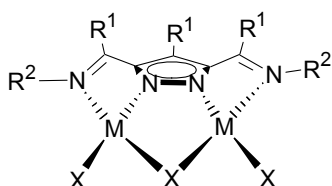
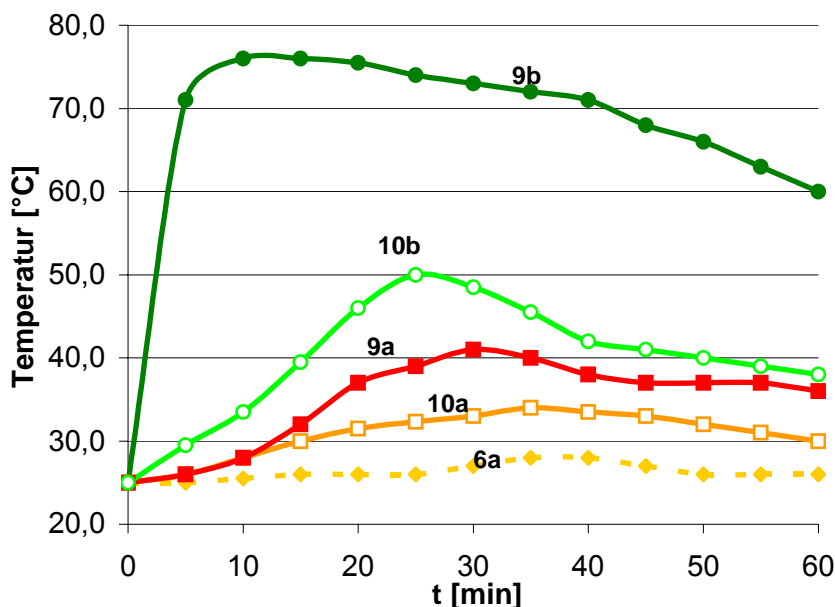


Abbildung 64: Ligandenfeldaufspaltung der d-Orbitale für Nickel(II)-Ionen (d^8) in verschiedene Koordinationsgeometrien unterschiedlicher Symmetrie.^[168]

3.3.3.1. Thermische Stabilität der Katalysatoren

Die neuen Katalysatoren mussten zuerst auf ihre thermische Stabilität geprüft werden. Um eine grobe Einschätzung der thermischen Stabilität Katalysatoraktivitäten zu erhalten, wurden die ersten Polymerisationstests ohne Konstanthaltung der Reaktorinnentemperatur durchgeführt. Die Temperatur im Inner des Reaktors wurde während der gesamten Reaktionszeit aufgezeichnet. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind für ausgewählte Präkatalysatoren in Abbildung 65 dargestellt. Es wurden zunächst fünf unterschiedliche Katalysatoren getestet.



6a (M = Pd, X = Cl, R¹ = Me, R² = C₆H₄iPr-2)

9a (M = Pd, X = Cl, R¹ = Me, R² = C₆H₃iPr₂-2,6)

9b (M = Ni, X = Br, R¹ = Me, R² = C₆H₃iPr₂-2,6)

10a (M = Pd, X = Cl, R¹ = H, R² = C₆H₃iPr₂-2,6)

10b (M = Ni, X = Br, R¹ = H, R² = C₆H₃iPr₂-2,6)

Abbildung 65: Temperaturverlauf während der Homopolymerisation von Ethylen.

In Abbildung 65 sind die Temperaturverläufe der Katalysatoren mit Palladium(II)-Komplexen mit gelben (**6a**), orangefarbenen (**10a**) und roten Linien (**9a**) dargestellt. Die Nickel(II)-Komplexen sind mit grünen Linien (**9b**, **10b**) gekennzeichnet. Trägt man den Temperaturverlauf gegen die Zeit auf, so ist zuerst eine Steigung der Temperatur bei allen fünf Katalysatoren zu beobachten. Aus Abbildung 65 erkennt man, dass die Polymerisationsreaktion exotherm abläuft. Vergleicht man den Temperaturverlauf der Nickel(II)-Spezies mit deren Palladium(II)-Analoge, so stellt man fest, dass die Temperaturerhöhung unterschiedlich groß ist. Die Nickel(II)-Katalysatoren zeigen schon nach geringer Zeit einen höheren Temperaturanstieg als die Palladium(II)-Katalysatoren. Nach einer Reaktionszeit von z.B. 10 Minuten steigt die Temperatur bei Verwendung von **9a** bis auf 28 °C und bei **9b** sogar bis auf 76 °C. Die Temperatur im Reaktor steigt bei allen Komplexen bis zu einem Maximum an und nimmt während des weiteren Reaktionsverlaufs wieder langsam ab. Diese Temperaturabsenkung deutet auf eine Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit hin, die auf eine Zersetzung des Katalysators bei höheren Temperaturen zurückzuführen ist.

Bei der Verwendung der Palladium(II)-Katalysatoren war die Zersetzung auch visuell zu erkennen. Die auf diese Weise hergestellten Polyethylene zeigten eine graue Färbung, die auf das Vorliegen von reduziertem, elementarem Palladium hinweist. In Abbildung 66 (links) ist ein Bild von getrocknetem Polyethylen, welches durch Verwendung von Komplex **10a** erhalten wurde. Die graue Farbe lässt sich vermeiden, wenn die Reaktionstemperatur während der gesamten Reaktionszeit konstant auf 18 °C gehalten wird. Solche Zersetzungsprozesse von Katalysatoren wurden in der Literatur für Palladium(II)-Spezies ab einer Temperatur von 50 °C und für Nickel(II)-Spezies bei 70 °C berichtet.^[169]



Abbildung 66: Unter Verwendung von Komplex **10a**. hergestelltes Polyethylen. Ohne Temperatursteuerung (links) und mit Konstanthaltung der Temperatur [18 °C] (rechts).

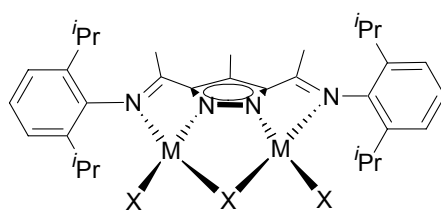
Ein wichtiges Kriterium für die Bestimmung der Qualität eines Katalysatorsystems ist seine Aktivität. In dieser Arbeit wurde die Aktivität bei der Herstellung von Polyethylen ausschließlich nach Gleichung 3 berechnet.

$$\text{Aktivität} = \frac{\text{Polyethylengewicht[g]}}{\text{Katalysatormenge[mol]} \times \text{Ethylendruck[bar]} \times \text{Zeit[h]}}$$

Gleichung 3

Die berechneten Aktivitäten werden danach in $\text{g}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ angegeben.

Die ersten Experimente zeigten, dass die Kontrolle der Reaktionstemperatur während der Polymerisationstests eine sehr wichtige Rolle spielt. Deswegen wurden die späteren Aktivitätsbestimmungen der Katalysatoren bei konstanter Temperatur durchgeführt. Hierbei wurde die Temperatur des Reaktors während der Polymerisationsreaktion von außen mit Hilfe eines Wasserbads, das eine vorgegebene Temperatur (18 °C) hatte, konstant gehalten. Anschließend wurden die Aktivitäten nach Gleichung 3 für die Komplexe **9a** und **9b** berechnet. Abbildung 67 zeigt ein Balkendiagramm, das die unterschiedlichen Aktivitäten dieser zwei Katalysatoren bei unterschiedlichen Temperaturen wiedergibt.



9a (M = Pd, X = Cl)
9b (M = Ni, X = Br)

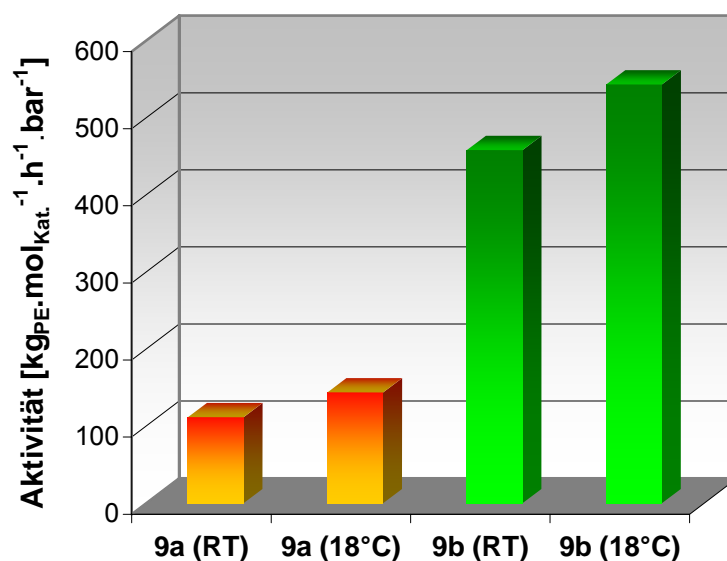


Abbildung 67: Einfluss der Temperatursteuerung auf die Aktivität der Nickel(II)- (**9b**) und Palladium(II)-Komplexe (**9a**).

Zunächst beobachtet man, dass der Nickel(II)-Komplex **9b**, der mit grüner Balkenfarbe dargestellt ist, eine deutlich höhere Aktivität besitzt als sein

Palladium(II)-Analogon **9a** (orange-rot). Diese Beobachtung gilt sowohl für den Versuch ohne Temperaturregelung (RT) als auch für die Tests bei Konstanthaltung der Temperatur (18 °C). Bei gleichen Katalysatoren ist ein Aktivitätsunterschied von ca. 10 % zwischen den Versuchen ohne und mit Temperaturregelung zu erkennen. Diese Aktivitätsdifferenz ist auf die Zersetzung des Katalysators bei zu hohen Temperaturen zurückzuführen. Die Vermutung, dass ebenfalls eine Zersetzung des Nickel(II)-Katalysators bei höheren Temperaturen stattfindet, konnte aus den berechneten Aktivitätswerten bestätigt werden.

3.3.3.2. Einfluss des Cokatalysators auf die Ethylenpolymerisation

Ein weiterer wichtiger Parameter bei der hier vorgestellten Ethylenpolymerisation ist neben der eingesetzten Katalysatorkonzentration auch die Cokatalysatormenge, welche einen großen Einfluss auf die Polymerisationsaktivität des Systems hat.

Beachtenswert ist die Tatsache, dass die MAO-Verbindung die teuerste Komponente im gesamten Katalyseprozess darstellt, so dass das Bestreben groß ist, möglichst wenig davon einzusetzen. Um den Einfluss dieser Parameter auf die Polymerisationsreaktion festzustellen, wurden verschiedene Versuche durchgeführt und dabei das MAO/Katalysator-Verhältnis zwischen 500 und 3000 variiert, wobei in allen Fällen die eingesetzte Katalysatorkonzentration konstant gehalten wurde. Aus Reaktivitätsgründen wurde das niedrigste Verhältnis auf 500 festgelegt. Die in Abbildung 68 dargestellten Aktivitäten wurden mit unterschiedlichen MAO/Katalysator-Verhältnissen erhalten.

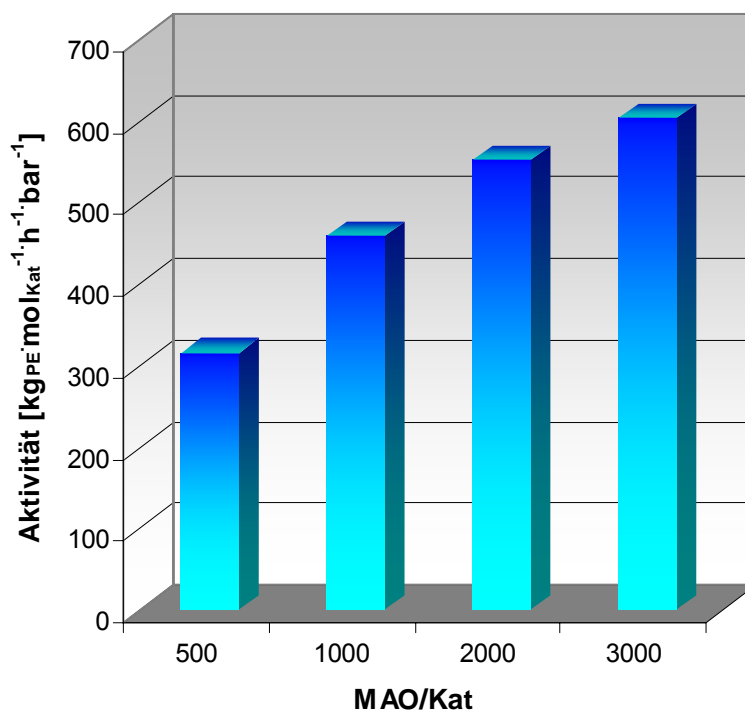


Abbildung 68: Einfluss des MAO/Katalysator-Verhältnisses auf die Polymerisationsaktivität des Präkatalysators **9b**. Reaktionsbedingungen: 5 μmol **9b**, 80 ml Toluol, 2.5 bar Ethylendruck, 1 Stunde Reaktionszeit bei 18 °C.

Die Polymerisationstests wurden mit 5 μmol des besonders aktiven Präkatalysator **9b** in 80 ml Toluol bei einem Ethylendruck von 2.5 bar und einer konstanten Temperatur von 18 °C durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug in allen Versuchen 1 Stunde. Aus dem Balkendiagramm in Abbildung 68 kann entnommen werden, dass die Polymerisationsaktivität mit steigender Menge an MAO zunimmt. Es wurde beobachtet, dass diese Aktivitätserhöhung keinen linearen Verlauf annimmt. Die Aktivität steigt zunächst für die MAO/Katalysator-Verhältnisse zwischen 500 und 2000 steil an. Anschließend erkennt man eine sehr geringe Veränderung der Aktivität, auch bei einem größeren Zusatz an MAO. Letztlich ergibt sich für die in dieser Arbeit untersuchten Katalysatorsysteme ein optimales MAO/Katalysator-Verhältnis von 1000.

3.3.3.3. Wiederverwendung der neu entwickelten Katalysatoren

Oft werden ähnliche Katalysatorarten nur für einen einzigen kontinuierlichen Polymerisationsprozess eingesetzt. Ein weiterer zu untersuchender Aspekt in dieser Arbeit war die Wiedereinsatzbarkeit der Katalysatoren in weiteren Polymerisationstests. Hierbei sollte die Lebensdauer der Metallkomplexe untersucht werden. Dabei wurde der aktivste Katalysator (**9b**) drei Mal hintereinander auf seine Polymerisationsaktivität geprüft. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 69 wiedergegeben. Die Reaktionsbedingungen blieben bei jedem neu gestarteten Versuch gleich.

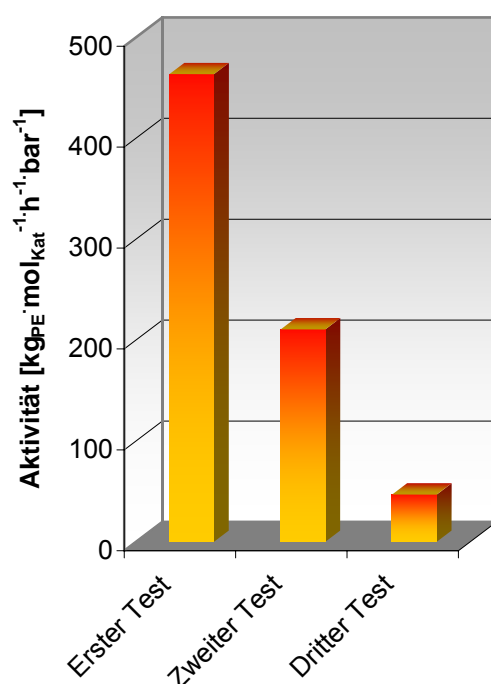


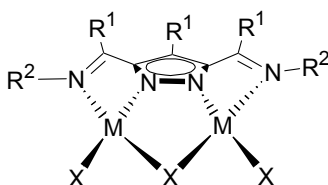
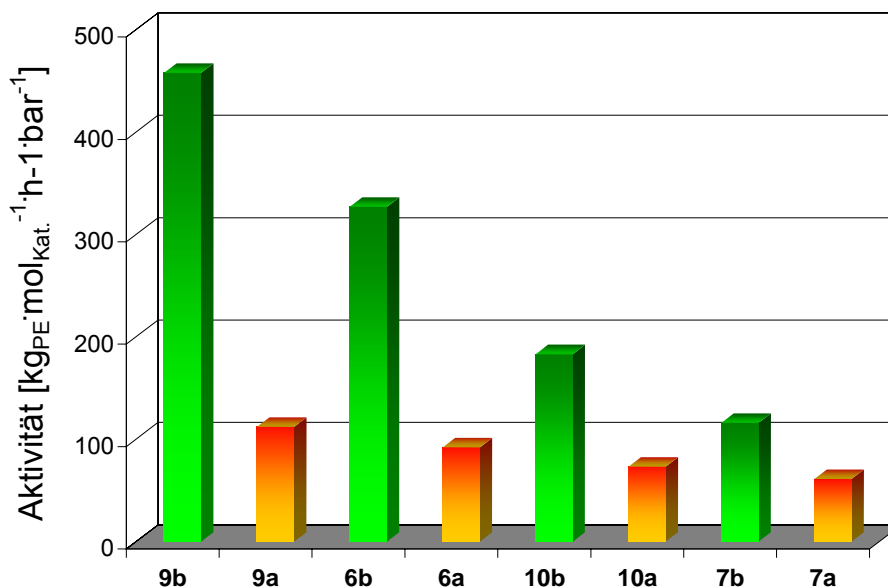
Abbildung 69: Wiederverwendung des Nickel(II)-Präkatalysators **9b**. Reaktionsbedingungen: 5 μmol Katalysator **9b**, 80 ml Toluol, 2.5 bar Ethylendruck, 1 Stunde Reaktionszeit bei 18 °C.

Mit dieser Versuchsreihe konnte gezeigt werden, dass nach der zweiten Polymerisationsreaktion die Wirkung des Katalysators kaum noch vorhanden war. Die Abnahme der Katalysatoraktivität kann unterschiedliche Gründe haben. Nach

dem ersten Polymerisationstest wird die Reaktion durch Zugabe von Methanol gestoppt. Hierbei fällt das entstandene Polymer in Form eines weißen Feststoffes aus. Nach Filtration kann das Polymer isoliert werden. Im Filtrat bleibt der Katalysator zurück, der nach Entfernung des Methanols unter vermindertem Druck wieder zurückgewonnen wird. Der Katalysator wird anschließend für den nächsten Polymerisationstest eingesetzt. Auch minimale Spuren an Methanol können die Polymerisationsaktivität drastisch senken. Weiter muss noch berücksichtigt werden, dass eine undefinierte Menge des Katalysators im entstandenen viskosen Polymer zurückbleiben kann. Dabei reduziert sich die Katalysatorkonzentration für den weiteren Test und damit scheinbar auch die Aktivität.

3.3.3.4. Einfluss des Ligandengerüsts auf die Aktivität

Eine Serie der hergestellten Katalysatoren wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen getestet. Dabei war es interessant herauszufinden, welchen Einfluss der strukturelle Aufbau der Komplexe auf die Polymerisationsaktivität ausübt. Dass die Nickel(II)-Komplexe eine höhere Aktivität als ihre Palladium(II)-Analoge zeigen, wurde bereits festgestellt. Es war noch zu klären, ob die Beschaffenheit der Liganden einen Einfluss auf die Katalysatoraktivität hat. Deswegen wurden acht unterschiedliche Metallkomplexe, die aus vier verschiedenen Liganden aufgebaut sind, auf ihre Polymerisationsaktivität untersucht. In Abbildung 70 sind die Polymerisationsergebnisse für diese Versuchsreihe dargestellt. Aus dem Ergebnissen kann entnommen werden, dass der Ligandenaufbau und die damit unterschiedlich starke Abschirmung der Metallionen in den Komplexen einen drastischen Einfluss auf die Reaktivität des Katalysators ausübt.



6a (M = Pd, X = Cl, R¹ = Me, R² = C₆H₄iPr-2)

6b (M = Ni, X = Br, R¹ = Me, R² = C₆H₄iPr-2)

7a (M = Pd, X = Cl, R¹ = H, R² = C₆H₄iPr-2)

7b (M = Ni, X = Br, R¹ = H, R² = C₆H₄iPr-2)

9a (M = Pd, X = Cl, R¹ = Me, R² = C₆H₃iPr₂-2,6)

9b (M = Ni, X = Br, R¹ = Me, R² = C₆H₃iPr₂-2,6)

10a (M = Pd, X = Cl, R¹ = H, R² = C₆H₃iPr₂-2,6)

10b (M = Ni, X = Br, R¹ = H, R² = C₆H₃iPr₂-2,6)

Abbildung 70: Aktivitätsvergleich der Nickel(II)-Komplexe (**6b**, **7b**, **9b**, **10b**) und Palladium(II)-Komplexe (**6a**, **7a**, **9a**, **10a**). Reaktionsbedingungen: 5 μ mol Katalysator, 80 ml Toluol, 2.5 bar Ethylen, 1 Stunde bei 18 °C.

Es ist zu erkennen, dass unter den Komplexen, die sich aus **HL**⁹ ableiten, besonders die Nickel(II)-Spezies viel versprechend für den Einsatz in der Homopolymerisation von Ethylen erfüllen. Dies zeigt das Balkendiagramm in Abbildung 70, in dem die Aktivitäten der acht ausgewählten Nickel(II)- bzw. Palladium(II)-Katalysatoren dargestellt sind. Wie man aus diesen Ergebnissen entnehmen kann, wird die Aktivität nicht nur von den unterschiedlichen Metallionen, sondern auch von dem räumlichen Aufbau der Liganden stark beeinflusst.

Alle vier Liganden, die zur Darstellung von Katalysatoren eingesetzt wurden, tragen Seitenarme mit unterschiedlich substituierten Phenylringen. Die Substituenten der

Phenylringe sind jeweils Isopropylreste. **HL**⁹ und **HL**¹⁰ tragen einem 2,6-Diisopropylphenyl substituenten, während **HL**⁶ und **HL**⁷ über 2-Isopropylphenylreste am Imin-Stickstoff verfügen. Zuerst wird die Metallabschirmung erörtert, die durch die Phenylsubstituenten am jeweiligen Komplex erfolgt. In Abbildung 71 sind zwei Modelle von $L^6M_2X_3$ und $L^9M_2X_3$ mit den unterschiedlichen Liganden abgebildet.^[170]

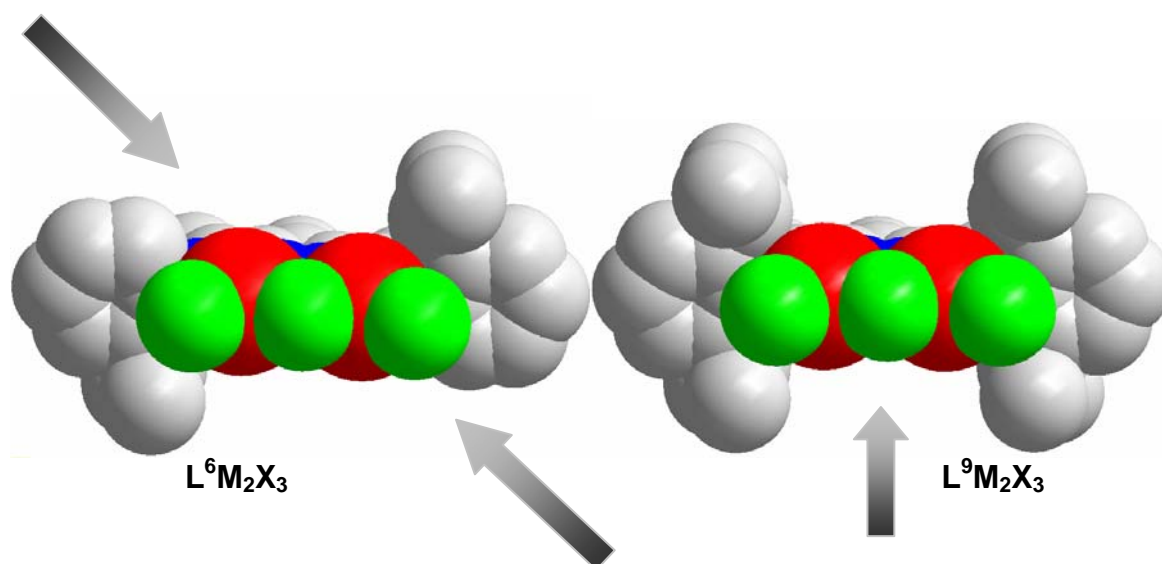


Abbildung 71: Spacefilling-Modelle von $L^6M_2X_3$ und $L^9M_2X_3$.

Im Fall von $L^6M_2X_3$ sind die Metallionen bei der Polymerisation relativ schwach abgeschirmt. Das Monomer hat mehrere Möglichkeiten, sich den Metallionen zu nähern und somit werden Abbruch Reaktionen wie β -H-Eliminierung begünstigt. Der starre Aufbau des Liganden **HL**⁹ zwingt das Monomer frontal an das Metall anzudocken. Hierbei läuft der Polymerisationsprozess offenbar effizienter ab.

Nicht nur die Phenylsubstituenten der Liganden haben einen Einfluss auf die Aktivität der Katalysatoren, sondern auch die Reste, die am Rückgrat des Liganden vorhanden sind. **HL**⁶ und **HL**⁹ tragen an der 4-Position des Pyrazolringes und an den Iminfunktionen Methylgruppen. Dagegen sind bei **HL**⁷ und **HL**¹⁰ an diesen Positionen nur Wasserstoffatome vorhanden. In Abbildung 72 sind Spacefilling-Modelle für $L^{10}M_2X_3$ und $L^9M_2X_3$ in der Aufsicht dargestellt.

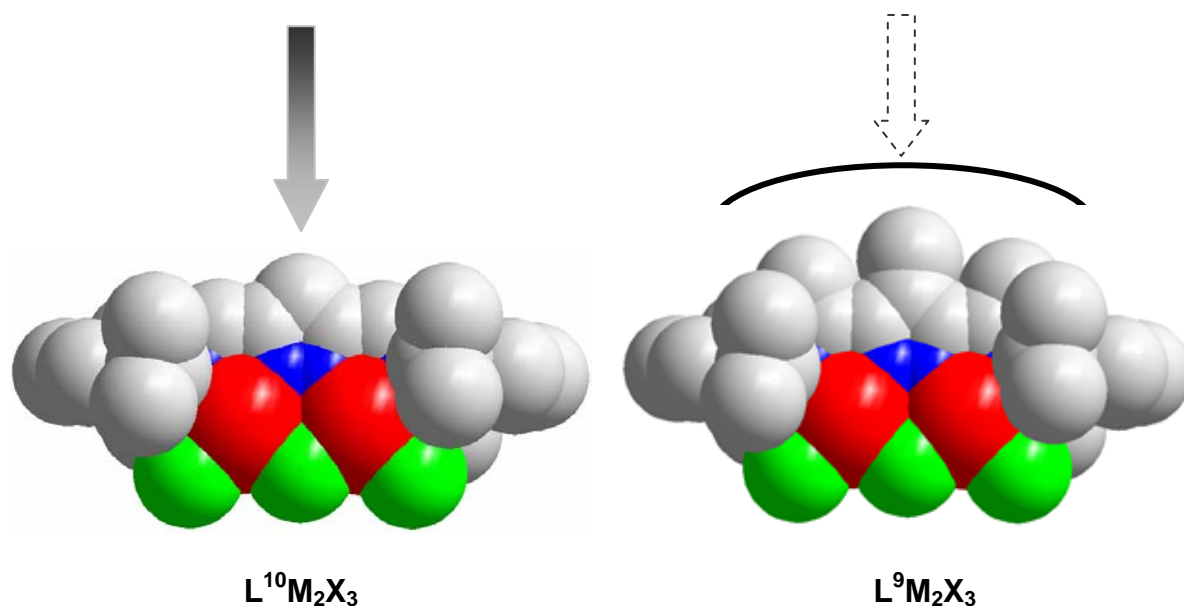


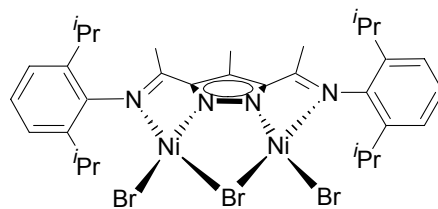
Abbildung 72: Spacefilling-Modelle von $L^{10}M_2X_3$ und $L^9M_2X_3$.^[170]

Durch die vorhandenen Methylgruppen bei $L^9M_2X_3$ am Rückgrat ist die Rotation der Phenylringen mehr verhindert als bei $L^{10}M_2X_3$. Vergleicht man z.B. die Aktivitäten des Komplexes **9b** mit der von **10b**, so stellt man fest, dass **9b** deutlich aktiver ist als **10b**. Dieser Aktivitätsunterschied ist höchstwahrscheinlich durch die ungleiche Abschirmung der Metallionen zurückzuführen.

3.3.3.5. Kinetische Untersuchungen

Eine weitere wichtige Eigenschaft eines Katalysators ist seine Fähigkeit, eine konstante Aktivität über eine längere Zeit zu bewahren. In diesem Zusammenhang wurden erste kinetische Untersuchungen durchgeführt. Hierbei wurde der Präkatalysator **9b** verwendet, der verglichen mit den restlichen Präkatalysatoren bei allen Tests die höchste Aktivität gezeigt hatte.

Unter gleichen Reaktionsbedingungen wurde der Präkatalysator $[L_9Ni_2Br_3]$ (**9b**) in einer Reihe von zwölf unterschiedlichen Polymerisationstests eingesetzt. Der einzige Parameter, der variiert wurde, war dabei die Reaktionszeit. Jeder dieser zwölf Polymerisationsversuche wurde mit einer unterschiedlichen Reaktionsdauer [$n \times 5$ Min.] durchgeführt.



9b

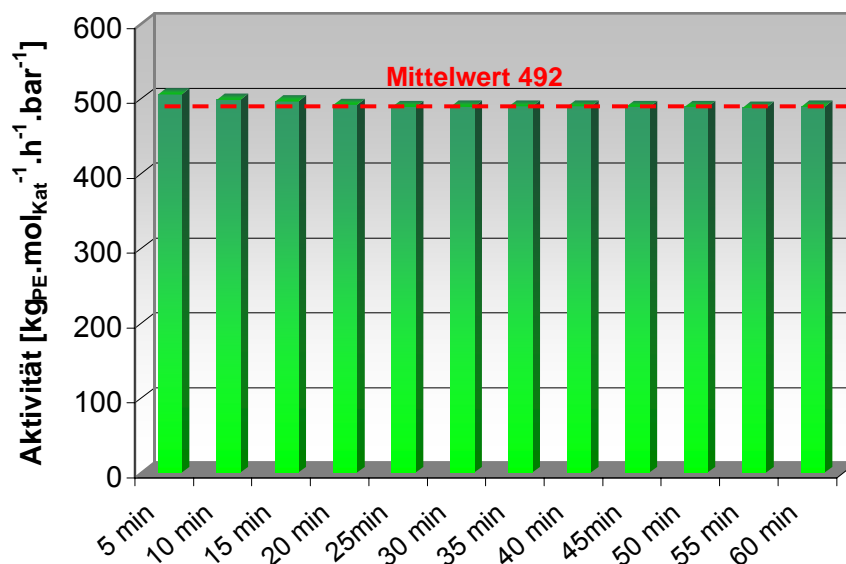


Abbildung 73: Gleichmäßiger Verlauf der Aktivität mit dem Präkatalysator **9b**. Versuchsbedingungen 5 μmol Katalysator **9b**, 80 ml Toluol, 2.5 bar Ethylendruck, 1 Stunde Reaktionszeit bei 18 °C.

Danach wurde die Reaktion abgebrochen und anhand der isolierten Polymermasse die Aktivität bestimmt. In Abbildung 73 sind die erhaltenen Ergebnisse dargestellt. Aus dem Balkendiagramm kann entnommen werden, dass trotz der unterschiedlich langen Reaktionszeit die Aktivität konstant bleibt. Hieraus lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass der Katalysator bei einer Reaktionszeit von bis zur einer Stunde unter diesen Reaktionsbedingungen stabil ist. Eine mögliche Zersetzung des Katalysators ist deshalb erst nach einer längeren Reaktionszeit zu erwarten. Das Katalysatorsystem mit Komplex **9b** zeigt somit eine gleichbleibende Leistung während des gesamten Polymerisationsprozesses.

Trägt man die erhaltene Polymermasse als Funktion der Reaktionszeit auf, so stellt man fest, dass die Masse proportional mit der Zeit ansteigt (s. Abbildung 74). Wie diese Auftragung zeigt, kann bei diesem Experiment ein linearer Verlauf beobachtet

werden. Die in Abbildung 74 dargestellten Fehlerbalken spiegeln die möglichen Abweichungen bei der Abwage des Polymers wieder.

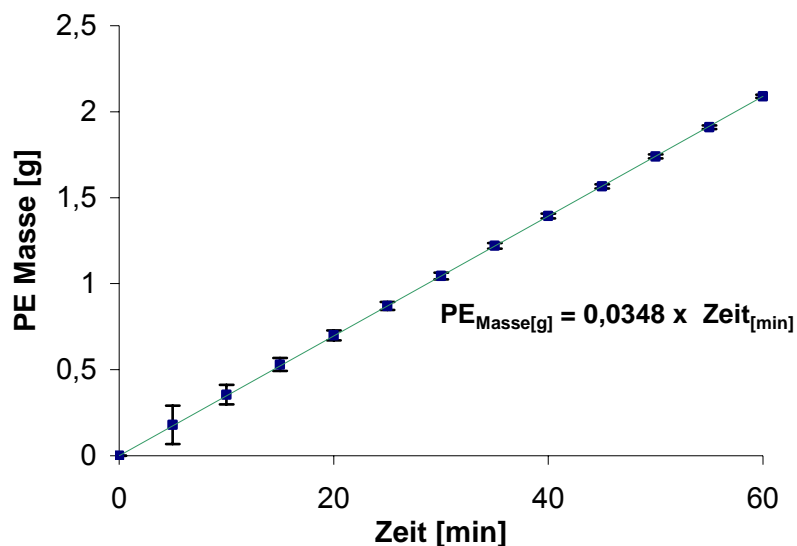


Abbildung 74: Auftragung der Polyethylenmasse gegen die Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen: 5 μmol Katalysator **9b**, 80 ml Toluol, 2,5 bar Ethylendruck, bei 18 °C.

Aus der Steigung der Geraden in dieser Auftragung ist es möglich, die Geschwindigkeitskonstante für die Polymerisationsreaktion zu bestimmen. Für Reaktionszeiten bis zu einer Stunde kann für den Komplex **9b** die Polymerisationsgeschwindigkeit (k_P) nach Gleichung 4 berechnet werden.

$$PE_{\text{Masse}} = k_P \cdot t$$

Gleichung 4 $\Leftrightarrow k_P = PE_{\text{Masse}} / t$

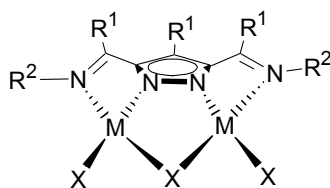
Für Komplex **9b** beträgt die Polymerisationsgeschwindigkeit (k_P) $35 \text{ mg}_{\text{PE}} \cdot \text{min}^{-1}$ beträgt bei einer eingesetzten Stoffmenge von 5 μmol .

3.3.4. Polymeranalytik

3.3.4.1. Differential Scanning Calorimetrie (DSC)

Bei der Bestimmung der Eigenschaften von polymeren Werkstoffen spielt die so genannte Glasübergangstemperatur eine wichtige Rolle. Sie ist eine der wichtigsten Kenngrößen von Polymeren, und sie vermittelt außerdem einen Anhaltspunkt über die Formbeständigkeit des Kunststoffes bei Wärmeeinwirkung. Die Glasübergangstemperatur hängt im Wesentlichen von der Struktur des Polymers ab. Zur Bestimmung von Glasübergangstemperaturen dient die Differential Scanning Calorimetrie (DSC) als thermische Messmethode. Das Messprinzip der DSC beruht darauf, dass sowohl die zu messende Probe als auch eine Referenzprobe derart erwärmt werden, dass beide stets die gleiche Temperatur aufweisen. In Abhängigkeit von der Temperatur wird nun die zum Ausgleich von physikalischen Änderungen der Probenmorphologie aufgewendete elektrische Leistung ($d\Delta Q/dt$) gemessen und aufgezeichnet. Dabei zeigen Vorgänge wie Kristallisation oder exotherme Reaktionen positive Signale. Schmelzvorgänge, Festkörper-Festkörper-Umwandlungen oder endotherme Reaktionen zeigen dabei negative Signale. Charakteristische Bewegungsprozesse der Makromoleküle sind Umlagerungen von Hauptkettensegmenten, Seitenkettenrotationen und Endgruppenrotationen. Beim Abkühlen einer polymeren, nicht ideal kristallinen Probe beobachtet man im Bereich der Glasübergangstemperatur eine Umwandlung, bei der sich sowohl die mechanischen als auch die thermodynamischen Eigenschaften erheblich ändern. Die Methoden zur Bestimmung der Glastemperatur (T_g) können in zwei Gruppen eingeteilt werden, wobei entweder das thermische oder das mechanische Verhalten der Probe gemessen wird. Bei den thermisch-statischen Messmethoden misst man die Temperaturabhängigkeit einer intensiven Eigenschaft (im thermodynamischen Sinne), wie z. B. den Ausdehnungskoeffizienten oder die Wärmekapazität, wobei man sehr langsam vorgeht, um der Probe die Möglichkeit zu geben, bei jeder Beobachtungstemperatur in einen Gleichgewichtszustand zu relaxieren. Bei den dynamisch-mechanischen Methoden zeigt eine Änderung der Moduln in einem geringen Temperaturintervall den Glasübergang an. Die Lage des Übergangsbereichs ist jedoch abhängig von der Frequenz der einwirkenden Kraft.

Eine Reihe ausgewählter Polymerproben wurden mittels DSC gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse (T_g) sind in Tabelle 16 zusammengefasst.



6a (M = Pd, X = Cl, R¹ = Me, R² = C₆H₄iPr-2)

6b (M = Ni, X = Br, R¹ = Me, R² = C₆H₄iPr-2)

7a (M = Pd, X = Cl, R¹ = H, R² = C₆H₄iPr-2)

7b (M = Ni, X = Br, R¹ = H, R² = C₆H₄iPr-2)

9a (M = Pd, X = Cl, R¹ = Me, R² = C₆H₃iPr₂-2,6)

9b (M = Ni, X = Br, R¹ = Me, R² = C₆H₃iPr₂-2,6)

10a (M = Pd, X = Cl, R¹ = H, R² = C₆H₃iPr₂-2,6)

10b (M = Ni, X = Br, R¹ = H, R² = C₆H₃iPr₂-2,6)

Präkatalysator	T_g [°C]	Präkatalysator	T_g [°C]
6a	72.2	9a	73.6
6b	73.1	9b	77.3
7a	71.9	10a	73.8
7b	72.4	10b	74.3

Tabelle 16: Gemessene Glastemperaturen von hergestelltem Polyethylen.

Wie Tabelle 16 zeigt wurden hierbei Polymere geprüft, die mit unterschiedlichen Katalysatoren hergestellt wurden. Die T_g ist die Temperatur, bei der amorphe oder teilkristalline Polymere vom festen in den flüssigen Zustand übergehen. Unterhalb der spezifischen T_g ist ein Polymer glasartig und hart, beim Überschreiten der T_g geht es in einen weichen, amorphen Zustand über. Alle untersuchten Polymerproben zeigen einen T_g -Werte, innerhalb eines schmalen Temperaturbereichs (71-77 °C). Vergleichen mit Literaturwerten für Polyethylen sind diese gemessenen T_g -Werte niedrig.^[171,172] Die niedrigen Glastemperaturen und die erhaltenen breiten DSC-Kurven deuten auf ein hochverzweigtes Polyethylen hin (s. Abbildung 75).

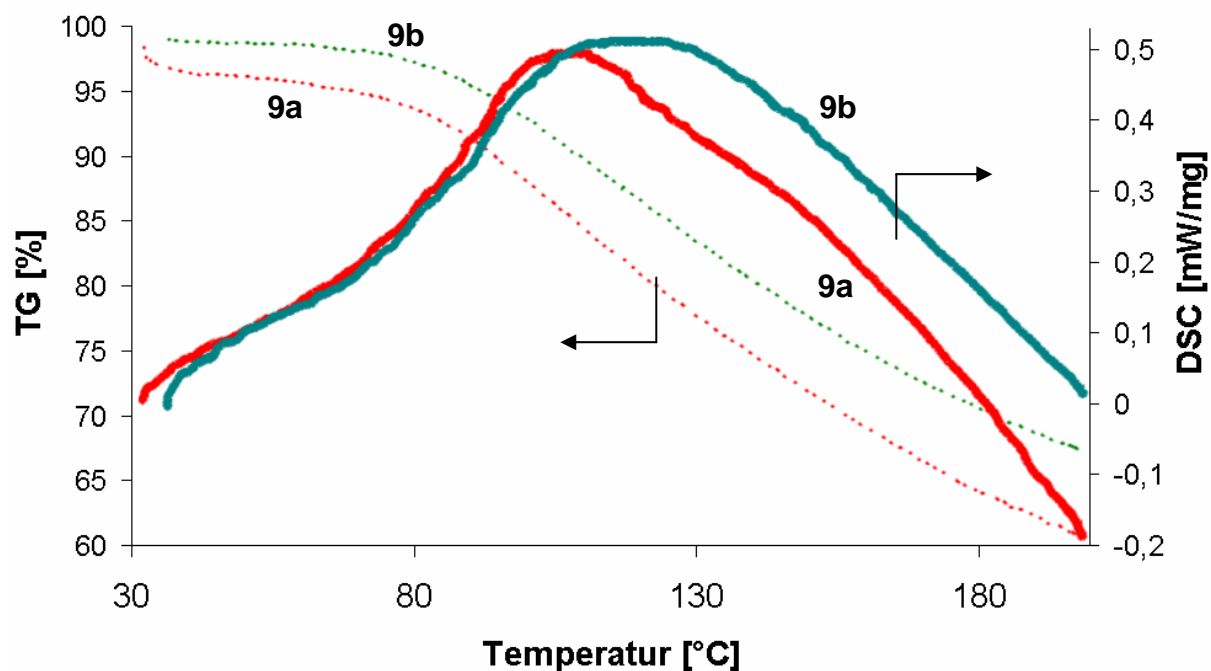


Abbildung 75: DSC-Kurven von Polyethylen, das mit den Komplexen **9a** (rot) bzw. **9b** (grün) hergestellt wurde.

3.3.4.2. Gelpermeations-Chromatographie (GPC)

Bei der Gelpermeations-Chromatographie (GPC) handelt es sich um eine Flüssigkeits-Säulenchromatographie, bei der man einen Lösungsmittelstrom mit konstanter Geschwindigkeit von 10 bis 100 ml pro Stunde durch eine oder mehrere Säulen (Länge von 0,5 bis 3 m, innerer Durchmesser von 2 bis 10 mm) fließen lässt.^[173] Die Säulen sind mit Füllkörpern aus in der Regel vernetzten Polymerkugeln erfüllt. Die Trennung gelöster Makromoleküle wird gewöhnlich darauf zurückgeführt, dass sich an den Oberflächen der Gelkugeln Vertiefungen und Löcher befinden, deren Porengrößen und Porengrößenverteilungen der zu trennenden Knäuelgröße der Makromoleküle entspricht.

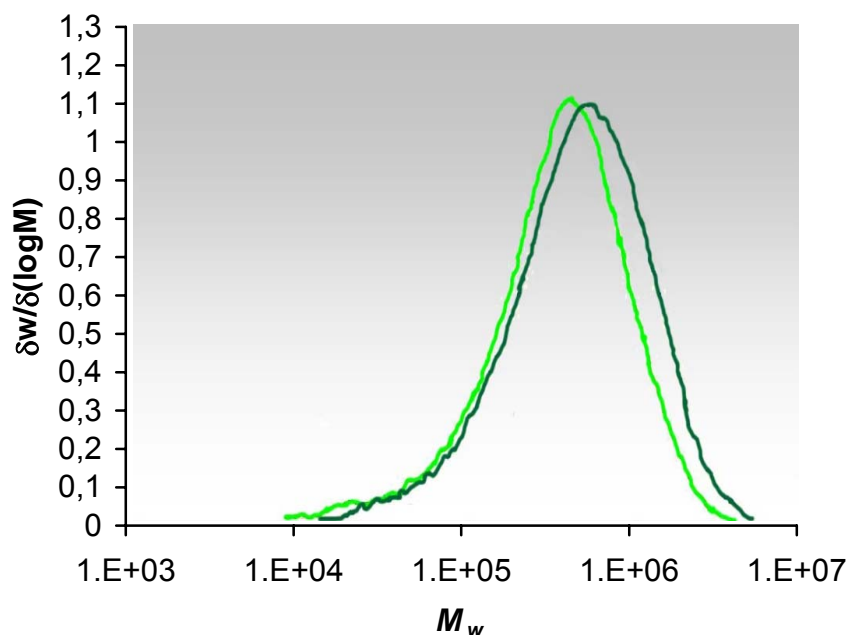


Abbildung 76: GPC-Kurven von Polyethylen, das mit den Komplexen **9b** (hellgrün) und **10b** (dunkelgrün) hergestellt wurde.

Die gewichtsmittlere Molmasse M_w und die zahlenmittlere Molmasse M_n werden nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$\text{Gleichung 5: } M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad \text{Gleichung 6: } M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

(N_i = Anzahl der Moleküle mit dem Molekulargewicht M_i).

In Abbildung 76 findet man von zwei Polyethylenproben (hergestellt aus den Katalysatoren **9b** und **10b**) die Molekulargewichtsverteilungskurven. Die daraus berechneten Werte für M_n und M_w sowie der Polydispersitätsindex (I_p) ist in Tabelle 17 aufgelistet. Die Polydispersität ist durch M_w/M_n gegeben.

Präkatalysator	M_n	M_w	I_p
9b	281 513	663 375	2.36
10b	210 086	500 172	2.38

Tabelle 17: Zahlenmittlere Molmasse M_n , gewichtsmittlere Molmasse M_w und Polydispersität I_p der hergestellten Polyethylene.

Die Werte für M_n und M_w weisen darauf hin, dass die hergestellten Polymere hohe Molekulargewichte haben. Die Polydispersität der beiden analysierten Polymerproben mit einem Wert von ca. 2.4 deutet darauf hin, dass eine relativ breite Molekulargewichtsverteilung vorhanden sein muss. Dies ist wohl auf die Verzweigung der Polymere zurückzuführen. Obwohl der räumliche Aufbau der Komplexe **9b** und **10b** unterschiedlich ist, werden trotzdem recht ähnliche Polymerverbindungen gebildet.

3.3.4.3. NMR-Untersuchung

Die NMR-Spektroskopie zählt zu den wichtigsten und am häufigsten eingesetzten Methoden zur Bestimmung der Struktur und der Eigenschaften von Makromolekülen. Mittels NMR-Spektroskopie erhält man qualitative und quantitative Informationen bezüglich der Zusammensetzung und der mittleren Konfiguration entlang der Polymerkette (s. Abbildung 77).^[174]

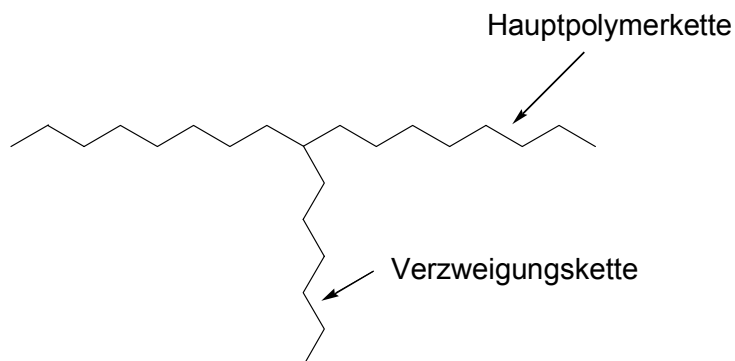


Abbildung 77: Vereinfachte Darstellung einer Verzweigung in einer Polyethylenkette.

Mit Hilfe der hochauflösenden NMR-Spektroskopie ermittelt man die Mikrostruktur von Polymeren und erhält weitreichende Informationen über deren Aufbau.^[175,176] Sowohl die konventionelle NMR-Spektroskopie in Lösung als auch die Festkörper-NMR-Spektroskopie gestatten Aussagen über die molekularen Bewegungen, die Beweglichkeit der Polymerkette, die Kristallinität und die Fähigkeit Netzwerke zu bilden. Die NMR-Spektroskopie ist gerade bei der Analytik von Polymeren biologischen Ursprungs sehr effektiv, da die dort auftretenden Sekundärstrukturen sehr ausgeprägte Signale verursachen. Beim Vergleich verschiedener Messungen

muss man darauf achten, dass die Spektren eines Moleküls vom Lösemittel abhängen. Dadurch ist durch die Verwendung geeigneter Lösungsmittel die Trennung einzelner Resonanzsignale und damit eine Bestimmung der chemischen oder sterischen Sequenzlängenverteilung möglich.

Einsatzgebiete der NMR-Spektroskopie in der Polymeranalytik sind somit:

- Konfiguration.
- Bestimmung der Kurzkettenverzweigungen.
- Bestimmung der Endgruppen.
- Bestimmung der Kristallinität.

NMR-Untersuchungen wurden für zwei Polyethylenproben durchgeführt, die mit den Komplexen **9b** und **10b** dargestellt wurden. Dabei handelte es sich um eine strukturelle Untersuchung der hergestellten Polyethylene. Aus diesen NMR-Analysen konnte bestimmt werden, welchen Verzweigungsgrad die synthetisierten Polymeren besitzen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 dargestellt.

Probe	Präkatalysator	Verzweigung pro 1000 C-Atome
1	9b	56
2	10b	51

Tabelle 18: NMR-Ergebnisse der Polyethylenproben, hergestellt mit den Komplexen **9b** und **10b**.

Aus den vorigen Analysen (DSC und GPC) konnte bereits gezeigt werden, dass die in dieser Arbeit hergestellte Polymere verzweigte Verbindungen sind. Wie hoch dieser Verzweigungsgrad ist konnte hier mit Hilfe der NMR-Spektroskopie ermittelt werden. Der Verzweigungsgrad der beiden Proben liegt bei ca. 55 Verzweigungen pro 1000 C-Atome. Zusammenfassend ergaben alle Polymeranalysen das Ergebnis, dass die hergestellten Polymere einen relativ hohe Verzweigungsgrad besitzen.

4. Zusammenfassung

4.1. Zielsetzung und Hintergrund

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Untersuchung neuartiger zweikerniger Metallkomplexe von Pyrazolatliganden mit Imin-Chelatarmen. Ziel der Arbeit war es, gemäß Abbildung 78 zweikernige Analoga **XLIII** von α -Diiminokomplexen **XLII** des Brookhart-Typs zu entwickeln, in denen ein Pyrazolat als zentrale Brückeneinheit wirkt.

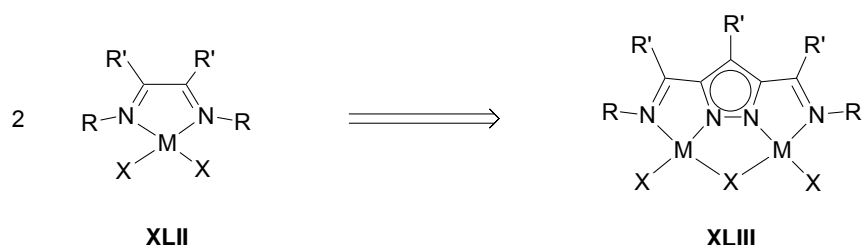


Abbildung 78: Einkerniger α -Diiminokomplex **XLII**^[73] und Pyrazolat-basierte dinukleare Variante **XLIII**.

Die Komplexe des Typs **XLIII** sind nicht nur wegen ihrer vielfältigen Koordinationschemie höchst interessante Verbindungen, sondern auch wegen ihres Einsatzes als Präkatalysatoren in der Olefinpolymerisation, wie es bereits von speziellen Vertretern der einkernigen Analoga des Typs **XLII** bekannt ist. Die Möglichkeit des Zusammenwirkens der benachbarten Metallionen in den komplexen **XLIII** lässt dabei besondere Reaktivitätsmuster erwarten.

In dieser Arbeit wurde die Synthese neuer Diiminpyrazolatliganden und ihrer Komplexe mit späten Übergangsmetallen erforscht. Diese dinuklearen Komplexe wurden auf ihre Aktivität in der Homopolymerisation von Ethylen untersucht. Die Aktivität der neuartigen Komplexe hängt sowohl von der Beschaffenheit der Liganden als auch von dem eingesetzten Metall ab. Aufgrund dessen wurde eine Serie von Diiminliganden dargestellt, die unterschiedliche Reste (R und R') tragen. Je nach Größe und Sperrigkeit der R-Gruppen erfahren die Metalle eine unterschiedlich starke Abschirmung.

4.2. Darstellung von Liganden

Die Grundbausteine für die Synthese der Diiminliganden sind in Abbildung 79 dargestellt. Die in der Literatur beschriebenen^[128,129,130] Syntheserouten dieser zwei Pyrazol-Verbindungen **1** und **2** wurden in dieser Arbeit weiterentwickelt und optimiert. In Kapitel 3.1.1 dieser Arbeit wird die Darstellung dieser zwei Schlüsselverbindungen diskutiert.

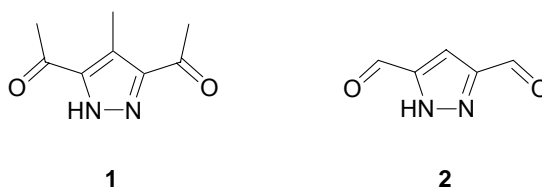
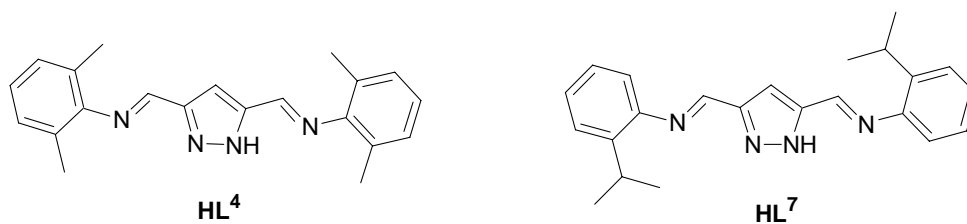


Abbildung 79: 3,5-Difunktionalisierte Pyrazol-Verbindungen **1** und **2** als Grundbausteine für die Synthese von Diiminpyrazolatliganden.

Diese zwei Pyrazolderivate haben sich als geeignete Ausgangsverbindungen zur Darstellung von Diiminpyrazolat-liganden durch Schiff-Base-Kondensation erwiesen. Sowohl aromatische als auch aliphatische primäre Amine wurden bei der Kondensationsreaktion erfolgreich eingesetzt. Eine Säure-Aktivierung hat sich bei der Verwendung von **2** als nicht notwendig erwiesen.

Ausgehend von **2** gelang es, die drei folgenden Diiminpyrazolatliganden zu synthetisieren: **HL⁴**, **HL⁷** und **HL¹⁰** (s. Abbildung 80). Ligand **HL¹⁰** ist aus einer früheren Arbeit bereits bekannt^[97], der aufwendige Syntheseweg jedoch wurde vereinfacht und verbessert.



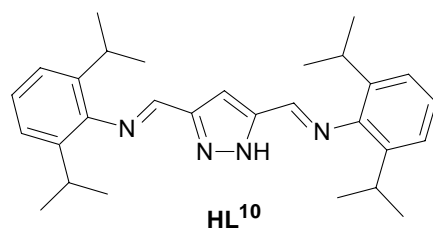


Abbildung 80: Aus **2** synthetisierte α -Diiminopyrazolatliganden.

Die Reaktivität des Diketons **1** unterscheidet sich wesentlich von der des Dialdehyds **2**. Bei der Schiff-Base-Kondensation eines primären Amins mit **1** als Ausgangssubstanz musste aufgrund der geringeren Reaktivität das Keton säurekatalytisch aktiviert werden – diese Reaktion verlief schwieriger als erwartet und erforderte eine sorgfältige Optimierung der reaktionsbedingungen. In **Abbildung 81** ist das Sortiment der synthetisierten neuen Diiminopyrazolatliganden, die mit **1** aufgebaut sind, abgebildet.

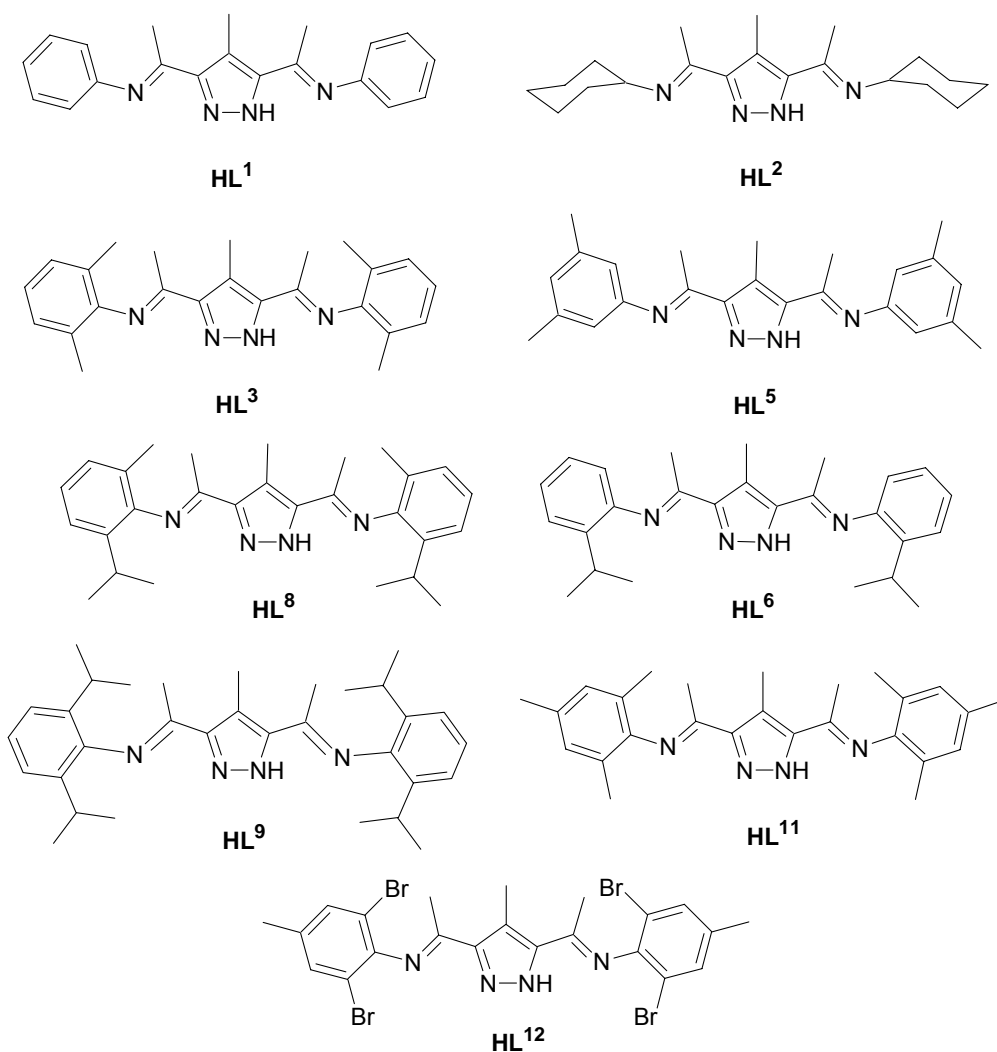


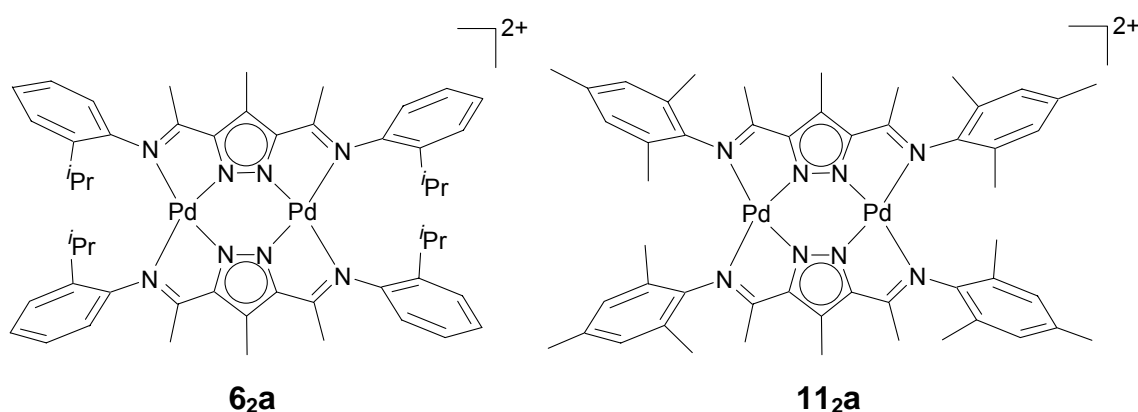
Abbildung 81: In dieser Arbeit aus **1** synthetisierte Diiminopyrazolatliganden.

Alle vorgestellten Liganden konnten isoliert und durch diverse spektroskopische Methoden charakterisiert werden. Von Verbindung **HL**⁷ und **HL**⁹ konnten außerdem Einkristalle isoliert werden, die röntgenographisch charakterisiert wurden.

4.3. Darstellung von Komplexen

Die in Abbildung 80 und Abbildung 81 gezeigten α -Diimin-Chelatliganden wurden in dieser Arbeit zur Darstellung von dinuklearen Metallkomplexen eingesetzt. Je nach Ligandenaufbau können grundsätzlich Komplexe des Typs LM_2 oder L_2M_2 , bei denen ein bzw. zwei Pyrazolateinheiten die beiden Metallionen überbrücken, erhalten werden. Die gezielte Darstellung von LM_2 -Komplexen wird durch starre Geometrievorgaben ermöglicht.

Die Synthese der Komplexe erfolgt durch Deprotonierung des Liganden mit Kalium-*tert*-butylat und anschließende Umsetzung mit Metallsalzen. Die mit unterschiedlichen Metallionen isolierten Komplexe des Typs L_2M_2 sind in Abbildung 82 wiedergegeben. Die Strukturen aller im Folgenden dargestellten Komplexe konnten durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden.



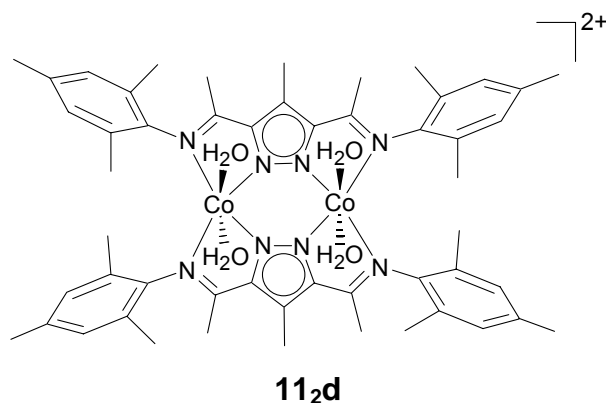
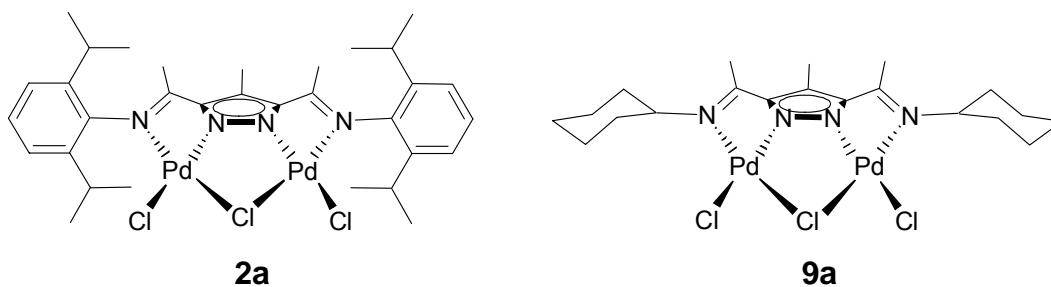


Abbildung 82: Dikationische L_2M_2 -Palladium(II)- und Kobalt(II)-Komplexe der Liganden HL^6 und HL^{11} .

Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit konnten von HL^6 und HL^{11} zwei neue dinukleare Palladium(II)-Komplexe bzw. ein Kobalt(II)-Komplex gewonnen werden, sie besitzen zwei Pyrazoleinheiten als Brückenliganden. Alle diese drei Komplexe haben sich in üblichen organischen Lösungsmitteln als schwerlösliche Verbindungen erwiesen. Die magnetischen Eigenschaften des Kobalt(II)-Komplexes **11_{2d}** wurden untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen und Experimente sind in Kapitel 3.2.8 diskutiert.

Gezielt konnten Komplexen des Typs LM_2 gebildet werden, indem Seitenarme mit sperrigen Resten verwendet werden. Komplexe des Typs LM_2 , bei denen eine Pyrazoleinheit die beiden Metallionen überbrückt, konnten ebenfalls so und strukturell charakterisiert werden (s. Abbildung 83).



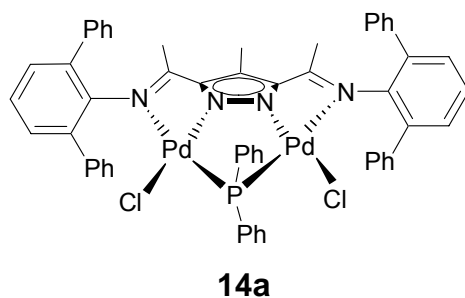


Abbildung 83: Dinukleare LM₂-Palladium(II)-Komplexe der Liganden **HL**², **HL**⁹ und **HL**¹⁴.

Abbildung 83 zeigt Komplexe des Typs LM₂ die erhalten werden, wenn sperrige Substituenten an den *ortho*-Positionen der Arylringe (z. B. Isopropyl (**2a**) oder Phenyl (**14a**)) oder statt der planaren Arylringe voluminösere Zyklohexylringe eingebaut werden. Der Vergleich der kristallographischen Daten der Bindungslängen zwischen **2a**, **9a** und **14a** zeigt, dass der Metall-Metall-Abstand vom zusätzlichen Brückenliganden abhängt. Der Pd···Pd-Abstand in **2a** beträgt 3.7421 Å, in **9a** 3.7636 Å und in **14a** 3.6715 Å.

Ein Sortiment an Nickel(II)-Komplexen wurde ebenfalls synthetisiert, jedoch konnte nur in einem Fall (**9b**) die genaue Zusammensetzung röntgenographisch ermittelt werden. Hinweise auf die Konstitution der restlichen Nickel(II)-Komplexe konnten durch Infrarotspektroskopie und Massenspektrometrie erhalten werden.

Komplex **10_{2c}** wurde durch Verwendung von Kupferacetat Monohydrat hergestellt. Dieser Kupfer(II)-Komplex des Liganden **HL**¹⁰ konnte röntgenographisch charakterisiert werden (s. Abbildung 84).

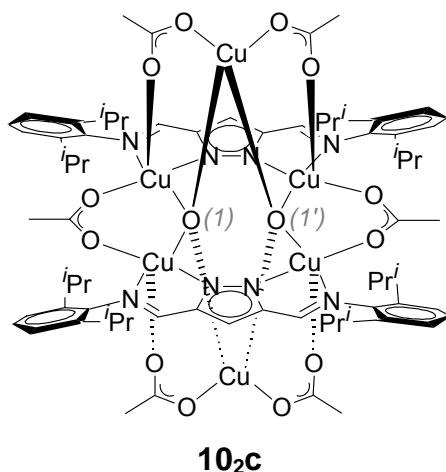


Abbildung 84: Kupfer(II)-Komplex von **HL**¹⁰.

Dabei wurde ein $\text{Cu}_6(\mu_4\text{-O})_2$ -Kern gefunden. In diesem hexanuklearen Komplex sind die Sauerstoffatome (O(1) und O(1')) jeweils tetraedrisch von vier Kupfer(II)-Ionen umgeben (s. Abbildung 85).

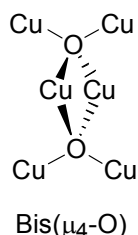
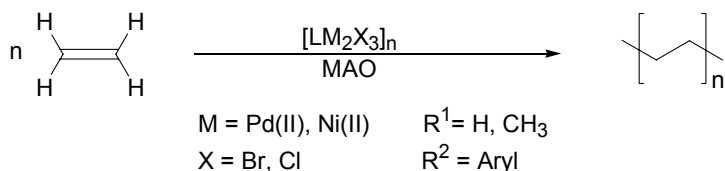


Abbildung 85: $\text{Cu}_6(\mu_4\text{-O})_2$ -Koordinationsmuster in **10_{2c}**.

Die magnetischen Eigenschaften dieses hexanuklearen Kupfer(II)komplexes wurden untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass die Kupfer(II)ionen in **10_{2c}** antiferromagnetisch miteinander gekoppelt sind. Die Synthese des Diiminpyrazolat-Kupfer(II)komplexes hat sich im Vergleich zu den Palladianaloga als leichter erwiesen. Die Kupferverbindungen ergeben schon nach kurzer Zeit messbare Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse.

4.4. Ethylenpolymerisation

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Testung der α -Diiminpyrazolatkomplexe als Präkatalysatoren in der Ethylenpolymerisation (s. Schema 24). Hierbei wurden ausgewählte Palladium(II)- bzw. Nickel(II)komplexe untersucht. Als Cokatalysator diente Methylaluminoxan (MAO).

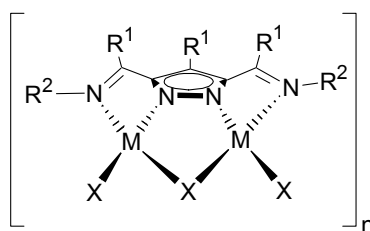
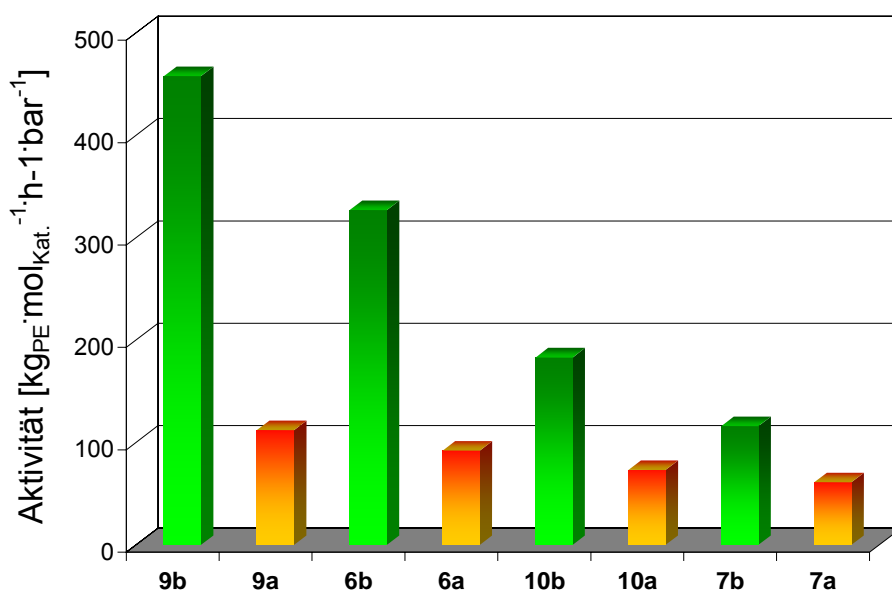


Schema 24: Ethylenpolymerisation mit Diiminpyrazolatkomplexen als Katalysatoren.

Im Laufe dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die hergestellten Diiminpyrazolatkomplexe aktive Präkatalysatoren bei der Homopolymerisation von Ethylen sind. Die für diese Katalysatoren geeigneten Polymerisationsbedingungen mussten im ersten Schritt herausgefunden und optimiert werden. Mehrere Parameter wie die Reaktionstemperatur, die Menge an eingesetztem Cokatalysator (MAO) und

die wiederholte Benutzung des bereits verwendeten Katalysators (Recycling) wurden untersucht. Die daraus erhaltenen Ergebnisse sind in Kapitel 3.3 dargestellt und diskutiert.

Eine Reihe von Experimenten hat gezeigt, dass alle Katalysatoren, die bei der Ethylenpolymerisation eingesetzt wurden, nur bis zu einer bestimmten Temperatur stabil waren. Einer der eingesetzten Nickel(II)-Katalysatoren (**9b**) zersetzt sich bei einer Reaktionstemperatur von ca. 75 °C. Dagegen zersetzten sich die getesteten Palladium(II)spezies schon bei einer Temperatur von 50 °C. Die Tests zeigten, dass die Nickel(II)katalysatoren deutlich aktiver als ihre Palladium(II)analoge sind (s. Abbildung 86).



6a (M = Pd, X = Cl, R¹ = Me, R² = C₆H₄iPr-2)

6b (M = Ni, X = Br, R¹ = Me, R² = C₆H₄iPr-2)

7a (M = Pd, X = Cl, R¹ = H, R² = C₆H₄iPr-2)

7b (M = Ni, X = Br, R¹ = H, R² = C₆H₄iPr-2)

9a (M = Pd, X = Cl, R¹ = Me, R² = C₆H₃iPr₂-2,6)

9b (M = Ni, X = Br, R¹ = Me, R² = C₆H₃iPr₂-2,6)

10a (M = Pd, X = Cl, R¹ = H, R² = C₆H₃iPr₂-2,6)

10b (M = Ni, X = Br, R¹ = H, R² = C₆H₃iPr₂-2,6)

Abbildung 86: Aktivitätsvergleich der Nickel(II)komplexe (**6b**, **7b**, **9b**, **10b**) und Palladium(II)komplexe (**6a**, **7a**, **9a**, **10a**). Reaktionsbedingungen: 5 µmol Katalysator, 80 ml Toluol, 2.5 bar Ethylen, 1 Stunde bei 18 °C.

In dieser Arbeit wurde auch der Einfluss des aufgrund ihres unterschiedlichen Ligandengerüsts verschiedenen Aufbaus der Komplexe bei der Ethylenpolymerisation erforscht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Kapitel 3.3.3.4 dargestellt. Der Aufbau der Diiminpyrazolatliganden unterscheidet sich im wesentlichen durch die Seitenarme an der Schiff-Basen-Funktion (R^2) und durch die Reste am Rückgrat des Pyrazolrings (R^1 , s. Schema 24). Die Substituenten an der Schiff-Basen-Funktion (R^2) sind meist substituierte Phenylgruppen (z. B. 2,6-Diisopropylphenyl oder 2-Isopropylphenyl). Die Reste R^1 können Wasserstoffatome oder Methylgruppen sein. Durch den unterschiedlichen Aufbau der Komplexe (aufgrund der Liganden) ist die relative Abschirmung der Metallionen verschieden. Die unterschiedlich starke Abschirmung kann einen enormen Einfluss auf die Aktivität der Katalysatoren haben. Die Katalysatoren mit 2,6-Diisopropylphenyl-Substituenten an der Schiff-Basen-Funktion waren in der Ethylenpolymerisation am aktivsten. Wenn nur eine dieser Positionen mit einem Isopropylrest besetzt ist, sinkt die Aktivität in der Ethylenpolymerisation drastisch. Damit wurde gezeigt, dass die Abschirmung der beiden Metalle ein bedeutender Parameter für die Aktivität der synthetisierten neuen Katalysatoren ist.

Das hergestellte Polyethylen wurde mit unterschiedlichen Messmethoden analysiert. Zur Bestimmung von Glasübergangstemperaturen diente die Differential Scanning Calorimetry (DSC) als thermische Messmethode. Mit Hilfe der Gelpermeations-Chromatographie (GPC) konnte die Molekulargewichtsverteilung (M_n bzw. M_w) und die Polydispersität (I_p) der Polymerproben zusätzlich analysiert werden.

Katalysator	$T_g^{[a]}$ [°C]	$M_n^{[b]}$	$M_w^{[b]}$	$I_p^{[b]}$	Verzweigung pro 1000 C-Atome ^[c]
9b	73.6	281 513	663 375	2.36	56
10b	77.3	210 086	500 172	2.38	51

^[a] Ermittelt durch DSC; ^[b] Ermittelt durch GPC; ^[c] Ermittelt durch NMR-Spektroskopie.

Tabelle 19: Ergebnisse der Polymeranalytik.

Auch Untersuchungen durch NMR-Spektroskopie wurden an ausgewählten Polymerproben durchgeführt. Die Polymeranalytik zeigte, dass die erhaltenen Polyethylene einen relativen hohen Verzweigungsgrad besitzen. Eine

Zusammenfassung dieser Analysen für die Polymere, die mit den aktivsten Präkatalysatoren **9b** und **10b** hergestellt wurden, sind in Tabelle 19 dargestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die zweikernigen Palladium(II)- und Nickel(II)-Komplexe von Pyrazolatliganden mit Imin-Chelatarmen geeignete Präkatalysatoren bei der Homopolymerisation von Ethylen sind. Zukünftige Arbeiten sollten sich hier auf die Polymerisation von weiteren Monomeren wie z. B. Propen oder *n*-Hexen konzentrieren. Schlussendlich stellt die Darstellung von weiteren Pyrazolatliganden mit substituierten Terphenylseitenarmen und deren Palladium(II)- und Nickel(II)-Komplexen eine Herausforderung für zukünftige Arbeiten dar. Zukünftige Forschungsarbeiten dürften sich außerdem darauf konzentrieren, weitere Metallkomplexe mit den neu entwickelten Pyrazolliganden und späten Übergangsmetallen darzustellen, um ihre interessanten magnetischen Eigenschaften zu untersuchen.

5. Experimenteller Teil

Allgemeines

Bei luftempfindlichen und wasserempfindlichen Substanzen wurde mit Schlenkrohrtechnik unter Stickstoffatmosphäre mit Stickstoff der Qualität 4.8 (Messer Griesheim gearbeitet (Trocknung mit Molekularsieb 3 Å und Sicapent mit Indikator (Merck KGaA), Sauerstoffentfernung durch CuO-Katalysator BTS (BASF)). Die dabei verwendeten Glasgeräte wurden am Hochvakuum evakuiert und mit reinem Inertgas gespült.

Absolute Lösungsmittel:

Alle Reaktionen wurden in frisch absolutierten, desoxygenierten und destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Folgende Trocknungsmittel fanden Verwendung:

Aceton:	Calciumchlorid	Pentan:	Natrium/Kalium
Acetonitril:	Phosphorpentoxid	Petrolether 40/60:	Calciumhydrid
Dichlormethan:	Phosphorpentoxid	Tetrahydrofuran:	Natrium/Kalium
Diethylether:	Natrium/Kalium	Toluol:	Natrium
Methanol:	Magnesiumspäne		

Analytik

Kernresonanzspektroskopie (NMR):

Die NMR-Spektren wurden mit Geräten des Typs Bruker Avance 500 (^1H : 500.13 MHz, ^{13}C : 125.77 MHz), 300 (^1H : 300.13 MHz, ^{13}C 75.47 MHz) und 200 (^1H : 200.13 MHz, ^{13}C : 50.32 MHz) bei 298 K aufgenommen. Die angegebenen Werte der Verschiebung δ [ppm] beziehen sich auf den internen Standard durch die deuterierten Lösungsmittel CDCl_3 ($\delta = 7.24$ für ^1H -NMR bzw. $\delta = 77.0$ für ^{13}C -NMR) und CD_2Cl_2 ($\delta = 5.32$ für ^1H -NMR bzw. $\delta = 53.8$ für ^{13}C -NMR) relativ zu externem Tetramethylsilan ($\delta = 0$).

Die ^{13}C -Spektren wurden ^1H -entkoppelt aufgenommen.

Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, dt = Dublett von Triplets, t = Triplett, sept = Septett, m = Multipllett.

Massenspektrometrie (MS):

Die Massenspektren wurden auf den Geräten Finnigan MAT 8200 für EI-Spektren, Finnigan MAT 95 für FAB-Spektren und Finnigan MAT LCQ für ESI-Spektren aufgenommen.

Elementaranalyse:

Die Elementaranalyse erfolgte durch das Mikroanalytische Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen mit einem CHN-O-Rapid der Firma Elementar. Sofern nicht anders vermerkt, sind die Werte für die angegebene Summenformel berechnet.

Schmelzpunktmessung:

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Büchi Melting point B-540 Gerät in offenen Glaskapillaren bestimmt und sind unkorrigiert angegeben.

Infrarotspektroskopie (IR):

Die Infrarotspektren wurden auf einem Digilab Excalibur Spektrometer aufgenommen. Die Feststoffe wurden als KBr-Preßling gemessen. Die Lage der Banden ist in Wellenzahlen angegeben ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}). Die Intensitäten sind wie folgt abgekürzt: m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, w = schwach.

Dünnschichtchromatographie (DC):

Für die dünnschichtchromatographische Analytik wurden Fertigfolien „Polygram Sil G/UV254“ der Firma Machery, Nagel & Co. verwendet. Die Detektion erfolgt unter UV-Licht (254 nm).

Säulenchromatographie:

Zur säulenchromatographischen Trennung wurde Kieselgel (0.063-0.100 mm, 60 Å) der Firma Merck KGaA verwendet.

Molekulare magnetische Suszeptibilität :

Die molekulare magnetische Suszeptibilität wurden auf einem Quantum-Design MPMS-5S SQUID Magnetometer gemessen. Der Temperaturbereich variiert von 295 bis 2 K. Die Proben wurden fein gemahlen und in einer Gel-Kapsel, indem sich ein nicht magnetischen Probenhalter befindet, fixiert. Die molekularen magnetischen Suszeptibilitäten wurden korrigiert mit Hilfe der Pascal Konstanten und der Inkrementmethode von Haberditzl.^[177,178]

UV/Vis-Spektren:

Die Messungen erfolgten auf einem Analytik Jena Specord S 100 Spektrometer. Die Spektren wurden in Lösung mit einer Quarzküvette der Dicke 1.0 cm gemessen. Die Wellenlängen λ sind in nm, die Extinktionskoeffizienten ε sind in $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ angegeben.

Polymeranalytik

Die Polymeranalytik (GPC- und NMR-Untersuchungen) wurden von Prof. Dr. S. Mecking und Mitarbeiter im Fachbereich Chemie, in der Universität Konstanz durchgeführt.

Reagentien:

Die nicht aufgeführten Verbindungen waren durch die Chemikalienausgabe des Anorganisch-Chemischen Institutes der Universität Göttingen erhältlich. Folgende Reagentien wurden über die angegebenen Firmen bezogen oder nach Literaturvorschriften hergestellt:

Acetylaceton

Aldrich

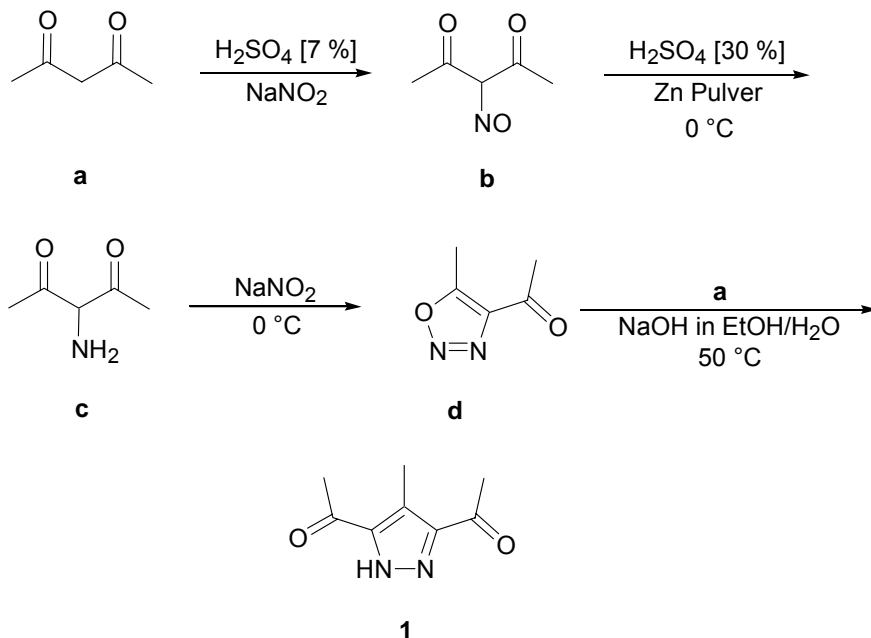
Brookhart Katalysator

Lit.^{179,180,181}

Kalium- <i>tert</i> -butylat	Aldrich
Naphtylboronsäure	Lit. ^[143]
(DME)NiBr ₂	Aldrich
NiCl ₂	Aldrich
PdCl ₂	Aldrich
(COD)PdCl ₂	Lit. ^{183,182}
(COD)PdMeCl	Lit. ^{183,184}
Phenylboronsäure	Aldrich
<i>p</i> -TSA	Aldrich
Pd(PPh ₃) ₄	Lit. ¹⁸⁵
TFA	Aldrich
<i>p</i> -Tolylboronsäure	Lit. ^[143]
Unterphosphorige Säure	Aldrich
Natriumnitrit	Aldrich

5.1. Ligandsynthese

5.1.1. Synthese von 3,5-Diacetyl-4-methyl-pyrazol (1)



Stufe 1^[130]: Zu einem Gemisch aus Acetylacetone **a** (100 g, 1.0 mol) in 7%iger Schwefelsäure (1.0 l) wird eine Lösung aus Natriumnitrit (69 g, 1.0 mol) in 500 ml Wasser innerhalb von 3 Stunden bei Raumtemperatur zugetropft und das Reaktionsgemisch anschließend über Nacht gerührt. Das wässrige Reaktionsgemisch wird mit 3×500 ml Diethylether extrahiert und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. 3-Nitrosopentane-2,4-dion **b** wird nach Entfernung des Lösungsmittels in Form von weißen Kristallen isoliert.

Ausbeute: 126 g, 0.98 mol (98%).

Stufe 2: 3-Nitrosopentane-2,4-dion **b** (50.0 g, 388 mmol) wird in 30%iger Schwefelsäure (1.0 l) gelöst. Hierzu wird Zinkpulver (75.0 g, 1.15 mol) innerhalb von 3 Stunden und unter Eiskühlung sorgfältig zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Überschuss an Zink wird abfiltriert und das Filtrat mit 3-Aminopentane-2,4-dion **c** wird ohne weitere Aufarbeitung in die nächste Stufe eingesetzt.

Stufe 3: Zu dem Filtrat aus der vorigen Stufe werden 250 g Eis und eine Lösung aus Natriumnitrit (58.0 g, 840 mmol) in 580 ml Wasser innerhalb von 3 Stunden und unter

Eiskühlung zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Die wässrige Reaktionslösung wird mit 4 × 500 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden zuerst mit einer verdünnten Natriumhydroxidlösung (0.05 M) gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das 4-Acetyl-5-methyl-[1,2,3]-Oxadiazol **d** wird nach Entfernung des Lösungsmittels als grüne Flüssigkeit isoliert.

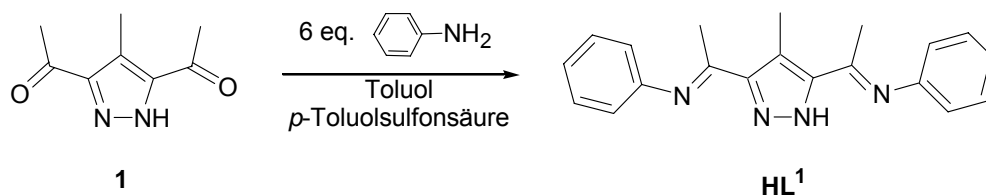
Ausbeute über Stufen 2 und 3: 19.1 g, 151 mmol (39%).

Stufe 4: **d** (19.1 g, 151 mmol) und Acetylaceton **a** (15.1 g, 151 mmol) werden zu 150 ml einer wässrigen Natriumhydroxidlösung (6.04 g, 151 mmol) zugegeben. Diese Reaktionsmischung wird 3 Stunden bei 50 °C erhitzt und anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Lösung wird mit 3 × 200 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das 3,5-Diacetyl-4-methylpyrazol **1** erhält man als hellbraunen Feststoff.

Ausbeute: 24.4 g, 147 mmol (98%).

Gesamtausbeute	24.4 g, 147 mmol, (37%).
Summenformel	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂
Molekulargewicht	166.2 g/mol.
¹ H-NMR (CDCl ₃ , 200 MHz)	δ = 2.59 (s, 6H, O=C-CH ₃), 2.62 (s, 3H, CH ₃ ^{pz,4}).
¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 50 MHz)	δ = 10.3 (CH ₃ ^{pz,4}), 28.3 (O=C-CH ₃), 121.8 (C ^{pz,4}), 155.9 (C ^{pz,03/5}), 195.1 (O=C-CH ₃).
MS (EI) m/z (%)	166 (100) [M] ⁺ , 151 (95) [M - Me] ⁺ .
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 57.82, H 6.07, N 16.86, O 19.25. gefunden: C 57.75, H 6.00, N 16.78.

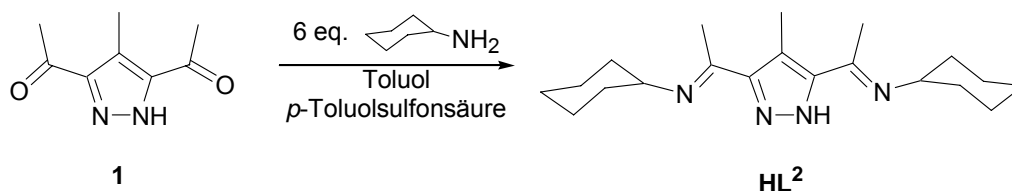
5.1.2. Synthese von 3,5-Bis(phenyliminoacetyl)-1H-4-methylpyrazol HL¹



1 (1.66 g, 0.01 mol) wird in Toluol (150 ml) gelöst, Anilin (5.58 g, 0.06 mol) und eine katalytische Menge *p*-Toluolsulfonsäure (14 Mol%, 0.25 g) werden hinzu gegeben. Die Reaktionslösung wird 72 Stunden an einem Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde sodann unter reduziertem Druck entfernt und der rote ölige Rückstand durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether (40/60)/Et₂O, 9:1; [R_f = 0.67 in Petrolether (40/60)/Et₂O, 1:1]) gereinigt. Das erhaltene Produkt wird schließlich aus Ethanol umkristallisiert und als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute	3.70 g, 8.40 mmol (84%).
Summenformel	C ₂₀ H ₂₀ N ₄
Molekulargewicht	316.4 g/mol.
¹ H-NMR (CDCl ₃ , 200 MHz)	δ = 2.15 (s, 6H, N=C-CH ₃), 2.56 (s, 3H, CH ₃ ^{pz,4}), 6.67-7.27 (m, 10H, CH ^{ph}).
¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 50 MHz)	δ = 11.4 (CH ₃ ^{pz,4}), 18.6 (N=C-CH ₃), 117.6 (C ^{pz,4}), 119.8 (CH ^{ph,4}), 123.7 (CH ^{ph,3/5}), 129.1 (CH ^{ph,2/6}), 136.1 (C ^{ph,1}), 145.8 (C ^{pz,3/5}), 150.4 (N=C-CH ₃).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ = 3280 vs, 3062 w, 2990 w, 2980 w, 2383 w, 1636 vs, 1616 vs, 1592 vs, 1483 m, 1443 w, 1385, 1299 w, 1246 w, 1217 w, 1167 m, 1060 w, 1024 w, 946 w, 780 m, 716 m, 708 m, 601 w cm ⁻¹ .
Schmelzpunkt	235 – 237 °C.
MS (EI) <i>m/z</i> (%)	316 (100) [M] ⁺ , 301 (85) [M - Me] ⁺ .
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 75.92, H 6.37, N 17.71. gefunden: C 75.78, H 6.24, N 17.52.

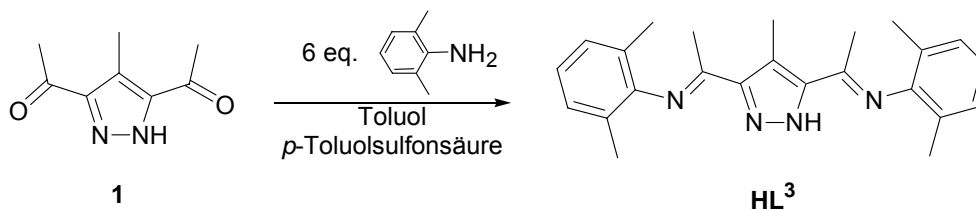
5.1.3. Synthese von 3,5-Bis(cyklohexyliminoacetyl)-1H-4-methylpyrazol HL²



Zu einer Lösung aus **1** (1.66 g, 0.01 mol) in 150 ml Toluol werden Cyclohexylamin (5.95 g, 0.06 mol) und eine katalytische Menge *p*-Toluolsulfonsäure (14 Mol%, 0.25 g) hinzu gegeben und das Reaktionsgemisch wird 72 Stunden über einen Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der rote ölige Rückstand wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Petrolether (40/60)/Et₂O, 9:1; [R_f = 0.49, Petrolether/Et₂O, 1:1]) gereinigt. Das Produkt **HL²** wird anschließend aus Ethanol umkristallisiert und ist als weißer Feststoff erhältlich.

Ausbeute	2.10 g, 6.4 mmol (64%).
Summenformel	C ₂₀ H ₃₂ N ₄
Molekulargewicht	328.5 g/mol.
¹ H-NMR(CDCl ₃ , 500 MHz)	δ = 0.95-1.71 (m, 20H, CH ₂), 2.13 (s, 3H, CH ₃ ^{pz,4}), 2.34-2.53 (s, 2H, N=C-CH ₃), 2.47 (s, 6H, N=C-CH ₃).
¹³ C-NMR(CDCl ₃ , 125 MHz)	δ = 10.3 (CH ₃ ^{pz,4}), 15.9 (N=C-CH ₃), 24.7, 25.1, 25.7, 33.6, 36.4 (CH ₂), 59.3 (CH), 121.7 (C ^{pz,4}), 154.9 (C ^{pz,3/5}), 157.2 (N=C-CH ₃).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ = 3280 m, 2926 s, 2852 m, 1626 s, 1577 vs, 1447 s, 1443 m, 1385 w, 1294 w, 1232 w, 1172 w, 1045 w, 1013 w, 953 w, 924 w, 887 w, 776 w, 718 w, 708 m, 650 w cm ⁻¹ .
MS (EI) <i>m/z</i> (%)	328 (100) [M] ⁺ , 313 (19) [M - Me] ⁺ , 245 (40) [M - C ₆ H ₁₁] ⁺ .
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 73.13, H 9.82, N 17.06. gefunden: C 71.98, H 9.78, N 17.07.

5.1.4. Synthese von 3,5-Bis(2,6-dimethylphenyliminoacetyl)- 1H-4-methylpyrazol HL³

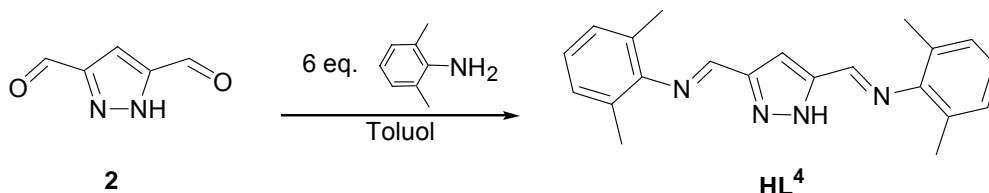


2,6-Dimethylanilin (7.27 g, 0.06 mol) und eine katalytische Menge an *p*-Toluolsulfonsäure (14 Mol%, 0.25 g) werden zu einer Lösung aus **1** (1.66 g, 0.01 mol) in 150 ml Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 72 Stunden über einen Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der rote ölige Rückstand über eine Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether/Et₂O, 9:1; [R_f = 0.62 in Petrolether/Et₂O, 1:1]) gereinigt. Das Produkt **HL³** wird anschließend aus Ethanol umkristallisiert und als hellbrauner Feststoff isoliert.

Ausbeute	25 mg, 0.07 mmol (1%).
Summenformel	C ₂₄ H ₂₈ N ₄
Molekulargewicht	372.5 g/mol.
¹ H-NMR (CDCl ₃ , 200 MHz)	δ = 2.03 (s, 12H, CH ₃), 2.11 (s, 6H, N=C-CH ₃), 2.75 (s, 3H, CH ₃ ^{pz,4}), 6.92-7.27 (m, 6H, CH ^{ph,3/4/5}), 10.84 (br, 1H, NH).
¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 50 MHz)	δ = 11.6 (CH ₃ ^{pz,4}), 18.1 (CH ₃ ^{Me}), 18.5 (N=C-CH ₃), 118.0 (C ^{pz,4}), 123.2 (CH ^{ph,1/4}), 125.9 (CH ^{ph,2/6}), 127.9 (CH ^{ph,3/5}), 144.6 (C ^{pz,3/5}), 161.1 (N=C-CH ₃).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ = 3143 m, 3013 m, 2917 m, 1643 vs, 1618 vs, 1598 vs, 1466 m, 1431 m, 1380 m, 1304 m, 1244 m, 1200 m, 1181 m, 1088 m, 1053 w, 1031 w, 938 w, 820 w, 784 m, 760 vs, 702 w cm ⁻¹ .
Schmelzpunkt	237 – 239 °C.

MS (EI) m/z (%) 372 (5) $[M]^+$, 357 (100) $[M - Me]^+$.

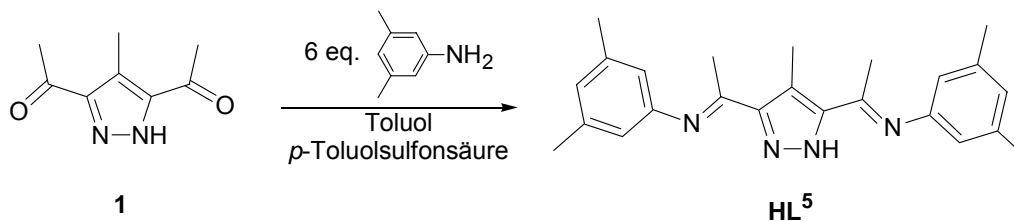
5.1.5. Synthese von 3,5-Bis(2,6-dimethylphenyliminomethyl)-1H-pyrazol HL⁴



In einer Lösung von **2** (1.24 g, 0.01 mol) in 150 ml Toluol werden 2,6-Dimethylanilin (7.27 g, 0.06 mol) hinzu gegeben und über einen Wasserabscheider 72 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wird, kann der rote ölige Rückstand über eine Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether/Et₂O, 9:1; [R_f = 0.61, Petrolether/Et₂O, 1:1]) gereinigt werden. Das Produkt **HL⁴** wird anschließend aus Ethanol umkristallisiert und als weißer Feststoff isoliert.

Ausbeute	32 mg, 0.1 mmol (1%).
Summenformel	C ₂₁ H ₂₂ N ₄
Molekulargewicht	330.4 g/mol.
¹ H-NMR (CDCl ₃ , 200 MHz)	δ = 2.14 (s, 12H, CH ₃), 6.58 - 7.11 (m, 6H, CH ^{ph,3/4/5}), 7.30 (s, 1H, CH ^{pz}), 8.25 (s, 2H, N=CH), 11.13 (br, 1H, NH).
¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 50 MHz)	δ = 18.2 (CH ₃ ^{Me}), 119.5 (C ^{pz,4}), 124.2 (CH ^{ph,3/5}), 127.0 (CH ^{ph,4}), 128.1 (C ^{ph,1/2/6}), (C ^{pz,3/5}) und (HC=N) nicht beobachtet.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ = 3143 m, 3013 m, 2917 m, 1643 vs, 1618 vs, 1598 vs, 1466 m, 1431 m, 1380 m, 1304 m, 1244 m, 1200 m, 1181 m, 1088 m, 1053 w, 1031 w, 938 w, 820 w, 784 m, 760 vs, 702 w cm ⁻¹ .
MS (EI) m/z (%)	329 (8) $[M]^+$, 315 (100) $[M - Me]^+$.

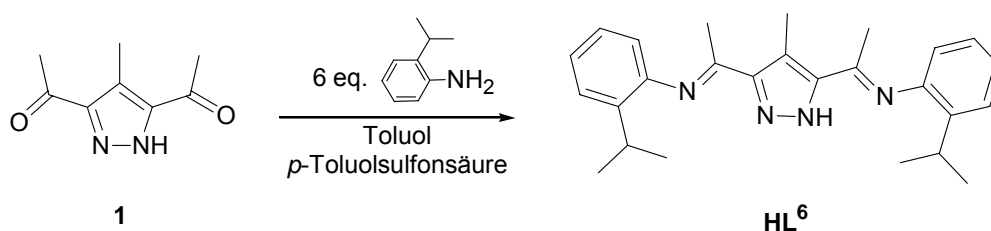
5.1.6. Synthese von 3,5-Bis(3,5-dimethylphenyliminoacetyl)- 1H-4-methylpyrazol HL⁵



In eine Lösung von **1** (1.66 g, 0.01 mol) in 150 ml Toluol werden 3,5-Dimethylanilin (7.27 g, 0.06 mol) und eine katalytische Menge *p*-Toluolsulfonsäure (14 Mol%, 0.25 g) hinzu gegeben und anschließend 72 Stunden über einen Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der rote ölige Rückstand über eine Säulenchromatographie (Petrolether/Et₂O, 9:1; [R_f = 0.62, Petrolether/Et₂O, 1:1]) gereinigt. Das Produkt **HL⁵** erhält man durch Umkristallisation aus Ethanol in Form eines hellbraunen Feststoffs.

Ausbeute	39 mg, 0.1 mmol (1%).
Summenformel	C ₂₄ H ₂₈ N ₄
Molekulargewicht	372.5 g/mol.
¹ H-NMR (CDCl ₃ , 200 MHz)	δ = 2.31 (s, 12H, CH ₃), 2.55 (s, 6H, N=C-CH ₃), 2.64 (s, 3H, CH ₃ ^{pz,4}), 6.37-6.82 (m, 6H, CH ^{ph,2/4/6}), 10.84 (s, 1H, NH).
¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 50 MHz)	δ = 11.6 (CH ₃ ^{pz,4}), 18.1 (CH ₃ ^{Me}), 18.5 (N=C-CH ₃), 118.0 (C ^{pz,4}), 123.2 (CH ^{ph,1/4}), 125.9 (CH ^{ph,2/6}), 127.9 (CH ^{ph,3/5}), 144.6 (C ^{pz,3/5}), 161.1 (N=C-CH ₃).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ = 3233 br, 3063 w, 3019 w, 2960 s, 2926 m, 2867 m, 1630 s, 1626 s, 1580 m, 1561 w, 1461 m, 1439 m, 1383 m, 1363 m, 1304 w, 1279 w, 1219 m, 1190 m, 1083 m, 1053 m, 1033 m, 941 m, 816 w, 783 m, 751 s, 706 w cm ⁻¹ .
MS (EI) <i>m/z</i> (%)	372 (100) [M] ⁺ , 357 (98) [M - Me] ⁺ .

5.1.7. Synthese von 3,5-Bis(2-isopropylphenyliminoacetyl)- 1H-4-methylpyrazol HL⁶

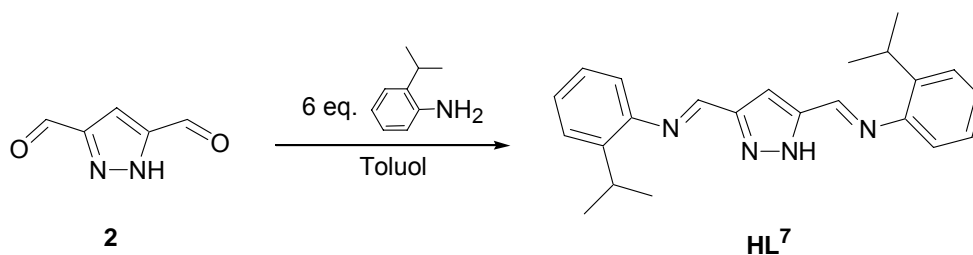


2-Isopropylanilin (6.42 g, 0.06 mol) und eine katalytische Menge *p*-Toluolsulfonsäure (14 Mol%, 0.25 g) werden in einer Lösung aus **1** (1.66 g, 0.01 mol) in 150 ml Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 72 Stunden über einen Wasserabscheider und unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der rote ölige Rückstand über eine Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether/Et₂O, 9:1; [R_f = 0.51 in Petrolether/Et₂O, 1:1]) gereinigt. Das Produkt **HL⁶** wird anschließend aus Ethanol umkristallisiert und als weißer Feststoff isoliert.

Ausbeute	3.27 g, 8.2 mmol (82%).
Summenformel	C ₂₆ H ₃₂ N ₄
Molekulargewicht	400.5 g/mol.
¹ H-NMR (CDCl ₃ , 500 MHz)	δ = 1.19 (d, ³ J = 6.9 Hz, 12H, CH ₃), 2.27 (s, 6H, N=C-CH ₃), 2.75 (s, 3H, CH ₃ ^{pz,4}), 3.01 (sept, ³ J = 6.9 Hz, 2H, CH ^{iPr}), 6.63 (dd, ³ J = 7.4 Hz, ⁴ J = 1.3 Hz, 2H, CH ^{ph,6}), 7.12 (ddd, ³ J = 7.4 Hz, ⁴ J = 1.3 Hz, 2H, CH ^{ph,4}), 7.19 (ddd, ³ J = 7.4 Hz, ⁴ J = 1.3 Hz, 2H, CH ^{ph,5}), 7.31 (dd, ³ J = 7.4 Hz, ⁴ J = 1.3 Hz, 2H, CH ^{ph,3}), 11.12 (br, 1H, NH).
¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 125 MHz)	δ = 11.3 (CH ₃ ^{pz,4}), 18.5 (N=C-CH ₃), 22.9 (CH ₃ ^{iPr}), 28.4 (CH ^{iPr}), 117.4 (C ^{pz,4}), 118.7 (CH ^{ph,6}), 124.0 (CH ^{ph,2}), 125.7 (CH ^{ph,3}), 126.1 (CH ^{ph,4/5}), 138.3 (C ^{ph,1}), 147.7 (C ^{pz,3/5}).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ = 3233 br, 3063 w, 3019 w, 2960 s, 2926 m, 2867 m, 1630 s, 1626 s, 1580 m, 1561 w, 1461 m, 1439 m, 1383 m, 1363 m, 1304 w, 1279 w, 1219 m,

	1190 m, 1083 m, 1053 m, 1033 m, 941 m, 816 w, 783 m, 751 s, 706 w cm ⁻¹ .
Schmelzpunkt	238 – 240 °C.
MS (EI) <i>m/z</i> (%)	399 (5) [M - H] ⁺ , 385 (22) [M - CH ₃] ⁺ , 357 (100) [M - ⁱ Pr] ⁺ .
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 77.96, H 8.05, N 13.99. gefunden: C 77.80, H 7.93, N 14.04.

5.1.8. Synthese von 3,5-Bis(2-isopropylphenyliminomethyl)-1*H*-pyrazol **HL⁷**

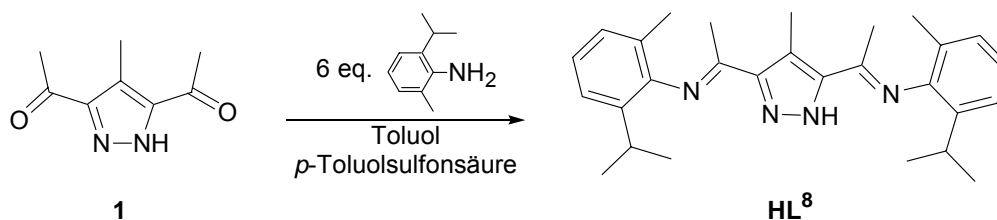


In eine Lösung von **2** (1.24 g, 0.01 mol) in 150 ml Toluol wird 2-Isopropylanilin (6.42 g, 0.06 mol) hinzu gegeben und über einen Wasserabscheider und unter Rückfluss 72 Stunden erhitzt. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wird, kann der rote ölige Rückstand über eine Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether/Et₂O, 9:1; [R_f = 0.61, Petrolether/Et₂O, 1:1]) gereinigt werden. Das Produkt **HL⁷** wird anschließend aus Ethanol umkristallisiert und als weißer Feststoff isoliert.

Ausbeute	3.29 g, 9.2 mmol (92%).
Summenformel	C ₂₃ H ₂₆ N ₄
Molekulargewicht	358.5 g/mol.
¹ H-NMR(CDCl ₃ , 500 MHz)	δ = 1.17 (d, <i>J</i> = 6.9 Hz, 12H, CH ₃ ^{iPr}), 3.45 (sept, <i>J</i> = 6.9 Hz, 2H, CH ^{iPr}), 6.88 (dd, ³ <i>J</i> = 7.3 Hz, ⁴ <i>J</i> = 1.6 Hz, 2H, CH ^{ph,6}), 7.17 (m, 4H, CH ^{ph,4/5}), 7.24 (s,

	1H, $\text{CH}^{\text{pz},4}$), 7.28 (dd, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz 2H, $\text{CH}^{\text{ph},3}$), 8.39 (s, 2H, N=CH), 11.44 (s, 1H, NH).
^{13}C -NMR(125 MHz, CDCl_3)	$\delta = 23.1$ (CH_3^{Pr}), 28.2 (CH^{Pr}), 107.1 ($\text{C}^{\text{pz},4}$), 117.1 ($\text{CH}^{\text{ph},6}$), 125.7 ($\text{CH}^{\text{ph},3}$), 126.6 ($\text{CH}^{\text{ph},4/5}$), 126.7 ($\text{C}^{\text{ph},2}$), 142.4 ($\text{C}^{\text{pz},3/5}$), 149.1 (N=CH).
IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3408$ br, 3225 br, 3062 w, 2962 vs, 2925 s, 2867 m, 1638 vs, 1591 s, 1457 s, 1427 m, 1383 m, 1362 m, 1260 m, 1241 m, 1192 s, 1100 s, 1049 s, 1030 s, 941 w, 801 m, 768 s, 704 w cm^{-1} .
Schmelzpunkt	157 – 159 °C.
MS (EI) m/z (%)	358 (5) $[\text{M}]^+$, 315 (100) $[\text{M} - \text{Pr}]^+$.
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 77.06, H 7.31, N 15.63. gefunden: C 76.89, H 7.24, N 15.71.

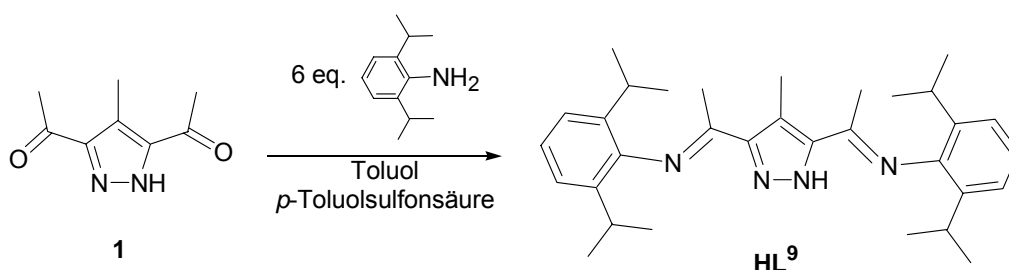
5.1.9. Synthese von 3,5-Bis(2-methyl-6-isopropylphenyliminoacetyl)-1H-4-methylpyrazol HL^8



2-Methyl-6-isopropylanilin (8.94 g, 0.06 mol) und eine katalytische Menge *p*-Toluolsulfonsäure (14 Mol%, 0.25 g) werden in eine Lösung aus **1** (1.66 g, 0.01 mol) in 150 ml Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 72 Stunden über einen Wasserabscheider und unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der rote ölige Rückstand über eine Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether/ Et_2O , 9:1; [$R_f = 0.62$ in Petrolether/ Et_2O , 1:1]) gereinigt. Das Produkt HL^8 wird anschließend aus Ethanol umkristallisiert und als hellbrauner Feststoff isoliert.

Ausbeute	91 mg, 0.02 mmol (2%).
Summenformel	C ₂₈ H ₃₆ N ₄
Molekulargewicht	428.6 g/mol.
¹ H-NMR (CDCl ₃ , 300 MHz)	δ = 1.17 (d, ³ J = 6.0 Hz, 12H, CH ₃ ^{iPr}), 2.16 (s, 6H, CH ₃ ^{Me}), 2.25 (s, 6H, N=C-CH ₃), 2.72 (s, 3H, CH ₃ ^{pz,4}), 3.01 (sept, ³ J = 6.0 Hz, 2H, CH ^{iPr}), 6.61 (t, ³ J = 6.0 Hz, 2H, CH ^{ph,4}), 7.15 (d, ³ J = 6.0 Hz, 2H, CH ^{ph,5}), 7.30 (d, ³ J = 6.0 Hz, 2H, CH ^{ph,3}), 11.14 (s, 1H, NH).
¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 125 MHz)	δ = 11.3 (CH ₃ ^{pz,4}), 18.1 (N=C-CH ₃), 18.5 (CH ₃ ^{Ph}), 22.9 (CH ₃ ^{iPr}), 28.4 (CH ^{iPr}), 117.4 (C ^{pz,4}), 118.7 (CH ^{ph,4}), 124.0 (CH ^{ph,6}), 125.7 (CH ^{ph,3}), 126.1 (CH ^{ph,5}), 138.3 (CH ^{ph,2}), 147.8 (CH ^{ph,1}), (N=CH) nicht beobachtet.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ = 2958 vs, 2908 m, 2864 w, 1639 vs, 1581 w, 1453 m, 1428 m, 1381 m, 1364 m, 1302 w, 1295 w, 1236 m, 1188 m, 1080 w, 1053 w, 941 w, 889 w, 804 w, 767 m, 733 m cm ⁻¹ .
MS (EI) <i>m/z</i> (%)	428 (3) [M] ⁺ , 413 (55) [M - Me] ⁺ , 385 (100) [M - ⁱ Pr] ⁺ .

5.1.10. Synthese von 3,5-Bis(2,6-diisopropylphenyliminoacetyl)-1*H*-4-methyl-pyrazol HL⁹

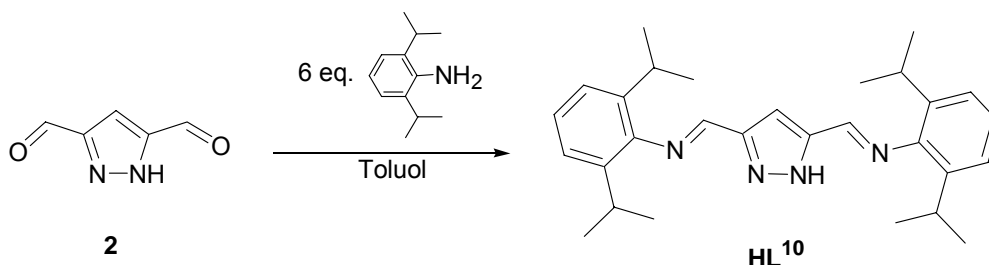


2,6-Diisopropylanilin (10.62 g, 0.06 mol) und eine katalytische Menge *p*-Toluolsulfonsäure (14 Mol%, 0.25 g) werden in eine Lösung aus **1** (1.66 g, 0.01 mol) in 150 ml Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 72 Stunden über

einen Wasserabscheider und unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der rote ölige Rückstand über eine Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether/Et₂O, 9:1; [R_f = 0.58 in Petrolether/Et₂O, 1:1]) gereinigt. Das Produkt **HL**⁹ wird anschließend aus Ethanol umkristallisiert und als weißer Feststoff isoliert.

Ausbeute	3.52 g, 7.3 mmol (73%).
Summenformel	C ₃₂ H ₄₄ N ₄
Molekulargewicht	484.72 g/mol.
¹ H-NMR (CDCl ₃ , 500 MHz)	δ = 1.16 (d, ³ J = 6.8 Hz, 12H, CH ₃ ^{iPr}), 1.18 (d, ³ J = 6.8 Hz, 12H, CH ₃ ^{iPr}), 2.17 (s, 6H, N=C-CH ₃), 2.81 (s, 3H, CH ₃ ^{pz,4}), 2.85 (sept, ³ J = 6.8 Hz, 4H, CH ^{iPr}), 7.12-7.22 (m, 6H, CH ^{ph,3/4/5}).
¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 125 MHz)	δ = 11.4 (CH ₃ ^{pz,4}), 19.1 (N=C-CH ₃), 22.9, 23.4 (CH ₃ ^{iPr}), 28.3 (CH ^{iPr}), 117.7 (C ^{pz,4}), 123.0 (CH ^{ph,3/5}), 123.7 (CH ^{ph,4}), 136.1 (C ^{ph,2/6}), 145.4 (C ^{pz,3/5}), 160.5 (N=C-CH ₃).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ = 3244 m, 2960 vs, 2912 m, 2868 w, 1630 vs, 1587 w, 1458 m, 1431 m, 1381 m, 1364 m, 1302 w, 1295 w, 1238 m, 1188 m, 1082 w, 1053 w, 941 w, 889 w, 806 w, 767 m, 733 m, 708 w cm ⁻¹ .
Schmelzpunkt	246 – 248 °C.
MS (EI) <i>m/z</i> (%)	484 (2) [M] ⁺ , 469 (4) [M - Me] ⁺ , 441 (100) [M - ⁱ Pr] ⁺ .
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 79.29, H 9.15, N 11.56. gefunden: C 79.17, H 9.19, N 11.47.

5.1.11. Synthese von 3,5-Bis(2,6-diisopropylphenylimino-methyl)-1H-pyrazol HL¹⁰

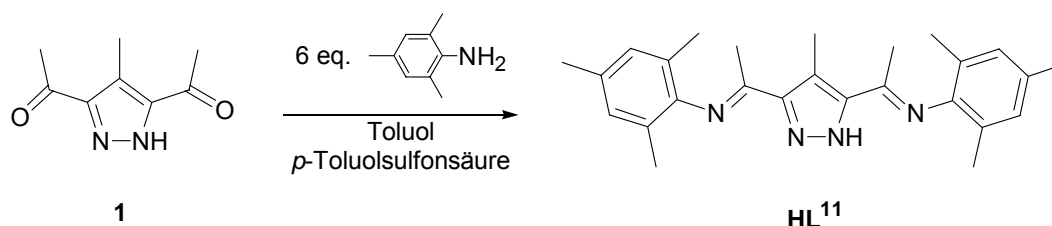


Zu einem Gemisch aus **2** (1.24 g, 0.01 mol) in 150 ml Toluol wird 2,6-Diisopropylanilin (10.62 g, 0.06 mol) hinzu gegeben. Die Lösung wird 72 Stunden über einen Wasserabscheider und im Rückfluss erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum, wird das Produkt **HL¹⁰** aus Ethanol umkristallisiert und als farblose Kristalle isoliert.

Ausbeute	3.76 g, 8.5 mmol (85%).
Summenformel	C ₂₉ H ₃₈ N ₄
Molekulargewicht	442.6 g/mol.
¹ H-NMR (CDCl ₃ , 500 MHz)	δ = 1.23 (d, ³ J = 6.8 Hz, 24H, CH ₃ ^{iPr}), 3.01 (sept, ³ J = 6.8 Hz, 4H, CH ^{iPr}), 7.20 (m, 6H, CH ^{ph,3/4/5}), 7.30, 7.36 (s, 1H, CH ^{pz,4[syn/anti-isomers]}), 8.29 (s, 2H, N=CH).
¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 125 MHz)	δ = 23.4 (CH ₃ ^{iPr}), 27.8 (CH ^{iPr}), 107.4 (CH ^{pz,4}), 122.9 (CH ^{ph,3/5}), 124.9 (C ^{ph,4}), 137.4 (CH ^{ph,1/2/6}), 153.0 (br, N=CH), (C ^{pz,3/5}) nicht beobachtet.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ = 3425 m, 3147 w, 3094 w, 3063 w, 2954 s, 2862 m, 1642 s, 1625 s, 1584 m, 1455 s, 1427 m, 1378 m, 1358 m, 1324 m, 1251 w, 1179 w, 1142 s, 1105 m, 994 m, 931 w, 859 s, 789 s, 745 s, 684 w, 621 w cm ⁻¹ .
Schmelzpunkt	146 – 148 °C.
MS (EI) m/z (%)	442 (15) [M] ⁺ , 399 (100) [M - ⁱ Pr] ⁺ .

Elementaranalyse (%) berechnet: C 78.69, H 8.65, N 12.66.
 gefunden: C 78.29, H 8.69, N 12.28.

5.1.12. Synthese von 3,5-Bis(2,4,6-trimethylphenyliminoacetyl)-1H-4-methylpyrazol HL¹¹

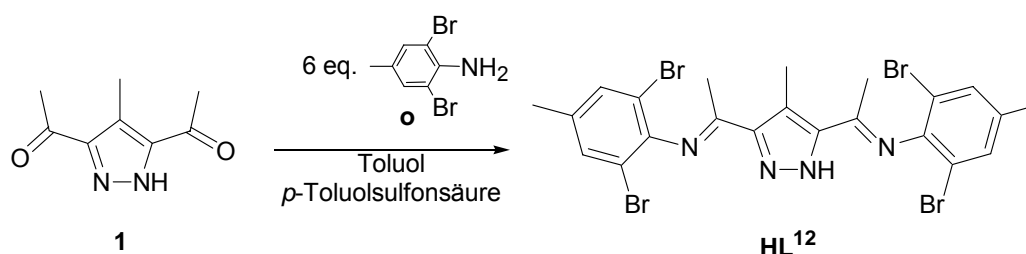


2,4,6-Trimethylanilin (8.10 g, 0.06 mol) und eine katalytische Menge *p*-Toluolsulfonsäure (14 Mol%, 0.25 g) werden zu einer Lösung aus **1** (1.66 g, 0.01 mol) in 150 ml Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 72 Stunden über einen Wasserabscheider und unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der rote ölige Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Petrolether/Et₂O, 9:1; [R_f = 0.58 in Petrolether/Et₂O, 1:1]) gereinigt. Das Produkt **HL¹¹** wird anschließend aus Ethanol umkristallisiert und als hellbrauner Feststoff isoliert.

Ausbeute	2.61 g, 6.5 mmol (65%).
Summenformel	C ₂₆ H ₃₂ N ₄
Molekulargewicht	400.3 g/mol.
¹ H-NMR (CDCl ₃ , 200 MHz)	δ = 2.00 (s, 12H, CH ₃ ^{ph,2/6}), 2.15 (s, 6H, CH ₃ ^{ph,4}), 2.28 (s, 6H, N=C-CH ₃), 2.75 (s, 3H, CH ₃ ^{pz,4}), 6.92-6.87 (s, 4H, CH ^{ph,3/5}).
¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 50 MHz)	δ = 12.6 (CH ₃ ^{pz,4}), 19.0 (CH ₃ ^{ph,2/6}), 19.5 (CH ₃ ^{ph,4}), 21.7 (N=C-CH ₃), 118.8 (C ^{pz,4}), 126.8 (CH ^{ph,2/6}), 129.6 (CH ^{ph,3/5}), 133.5 (CH ^{ph,4}), 146.1 (CH ^{ph,1}), (C ^{pz,3/5}) und (N=C-CH ₃) nicht beobachtet.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ = 3233 m, 3077 m, 2923 m, 1704 vs, 1646 m, 1616 vs, 1551 vs, 1487 s, 1438 m, 1379 w, 1341 m,

	1302 w, 1235 vs, 1202 vs, 1161 m, 1040 w, 939 w, 908 m, 853 vs, 802 w, 726 s, 707 s cm ⁻¹ .
Schmelzpunkt	226 – 228 °C.
MS (EI) <i>m/z</i> (%)	400 (7) [M] ⁺ , 385 (100) [M - Me] ⁺ .
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 77.96, H 8.05, N 13.99. gefunden: C 77.45, H 8.06, N 13.65.

5.1.13. Synthese von 3,5-Bis-(2,6-dibromophenyliminoacetyl)-1*H*-4-methylpyrazol HL¹²



2,6-Dibrom-4-Methylanilin **o** (15.89 g, 0.06 mol) und eine katalytische Menge *p*-TSA (14 Mol%, 0.25 g) werden zu einer Lösung aus **1** (1.66 g, 0.01 mol) in 150 ml Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 72 Stunden über einen Wasserabscheider und unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der rote ölige Rückstand über eine Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether/Et₂O, 9:1; [R_f = 0.47 in Petrolether/Et₂O, 1:1]) gereinigt. Das Produkt **HL¹²** wird anschließend aus Ethanol umkristallisiert und als weißer Feststoff isoliert.

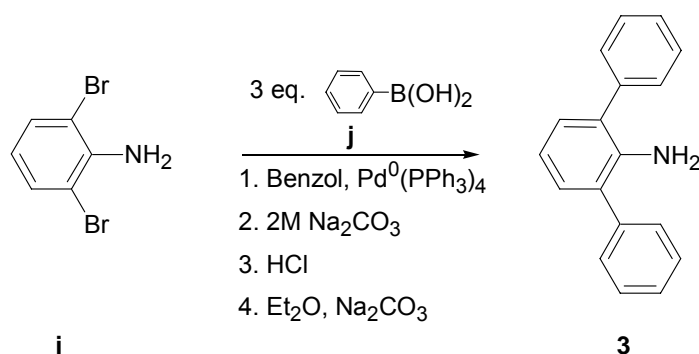
Ausbeute	33 mg, 0.05 mmol (1 %).
Summenformel	C ₂₂ H ₂₀ Br ₄ N ₄
Molekulargewicht	659.8 g/mol.
¹ H-NMR (CDCl ₃ , 200 MHz)	δ = 2.14 (s, 3H, CH ₃ ^{pz,4}), 2.29 (s, 6H, CH ₃ ^{Ph}), 2.61, 2.66 (s, 6H, N=C-CH ₃ ^[syn/anti-isomere]), 7.37 (s, 4H, CH ^{ph,3/5}).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ = 3415 br, 3041 w, 3028 w, 2963 m, 2942 w, 1679 s, 1624 s, 1549 m, 1509 m, 1478 m, 1437 m,

1384 s, 1302 m, 1256 m, 1192 m, 1130 w, 1098 w,
1082 w, 943 w, 812 w, 762 m, 698 s, 625 w, 576 w,
482 w cm^{-1} .

MS (EI) m/z (%)

659 (25) $[\text{M}]^+$, 644 (20) $[\text{M} - \text{Me}]^+$.

5.1.14. Synthese von 2,6-Diphenylanilin (**3**)



Zu einer Lösung aus 2,6-Dibromanilin **i** (24.0 mmol, 4.88 g) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (12 Mol%) in Benzol (200 ml) wird eine Mischung aus Natriumcarbonat-Lösung (2 M, 6 eq.) und Phenylboronsäure **j** (72 mmol, 8.78 g) in Ethanol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die organische Phase wird abgetrennt und mit 20 ml HCl (konz.) versetzt. Das gewünschte Produkt fällt hierbei als Hydrochlorid aus. Das **3**·HCl kann portionsweise in eine Ether Suspension, und durch langsames Zutropfen einer wässrigen Natriumcarbonatlösung unter Rühren neutralisiert werden. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wird nach Entfernung des Lösungsmittels als hellgelber Feststoff erhalten.^[186,187,188]

Ausbeute

5.41 g, 22.1 mmol (92%).

Summenformel

C₁₈H₁₅N

Molekulargewicht

245.3 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃)

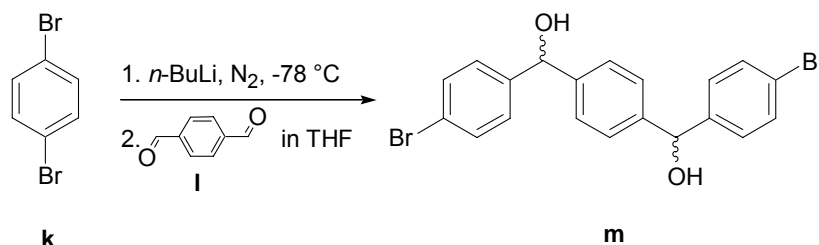
δ = 3.75 (s, 2H, -NH₂), 6.78 (t, CH^{ph,4}, 1H), 7.22 (d, CH^{ph,3/5}, 2H), 7.28-7.44 (m, CH^{arom.}, 10H).

MS (EI) m/z (%)

245 (100) $[\text{M}]^+$.

5.1.15. Versuch zur Synthese eines Zyklophanartiger Pyrazolligand

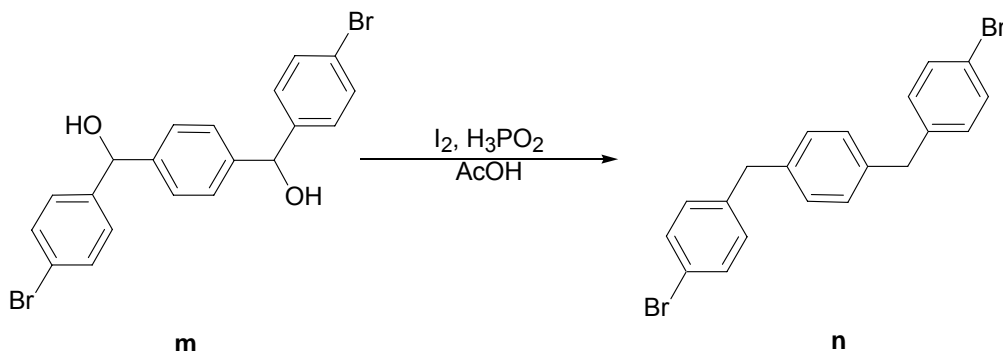
Stufe 1: 1,4-Bis(4-Bromphenylhydroxymethyl)benzol (**m**)^[189]



Zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von *p*-Dibrombenzol **k** (23.6 g, 0.10 mol) in 800 ml THF wird innerhalb von 30 Minuten *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 44 ml, 0.11 mol) unter Stickstoffatmosphäre zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 2 Stunden bei der gleichen Temperatur weiter gerührt. Anschließend wird eine Lösung von Terephthaldehyd **I** (6.71 g, 0.05 mol) in 200 ml THF bei -78 °C innerhalb von 30 Minuten zugegeben und über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen lassen. Die dabei entstandene Suspension wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum getrocknet. Das Produkt **m** wird als sehr visköses hellgelbes Öl isoliert.

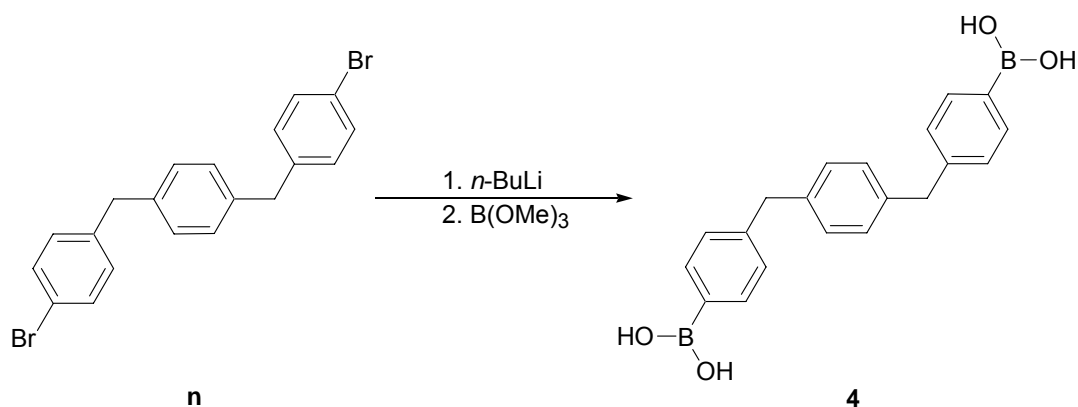
Ausbeute	16.09 g, 36 mmol (72 %).
Summenformel	C ₂₀ H ₁₆ O ₂ Br ₂
Molekulargewicht	447.9 g/mol.
MS (EI) <i>m/z</i> (%)	447.9 (40) [M] ⁺ .

Stufe 2: 1,4-Bis(4-Bromphenylmethyl)benzol (**n**)^[189, 190]



Zu einer Lösung von 1,4-Bis(4-Bromphenylhydroxymethyl)benzol **m** (16.1 g, 36.0 mmol) und Jod (9.13 g, 36.0 mmol) in Essigsäure (250 ml) wird bei Raumtemperatur Hypophosphorige Säure (50%ig, 18 ml, 173.7 mmol) sorgfältig zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei 60 °C erhitzt. Die hell gelbe Lösung mit Wasser (200 ml) verdünnt und mit 3 × 150 ml *n*-Hexan extrahiert. Nach Entfernung des *n*-Hexans im Vakuum wird das Produkt **n** als gelber Feststoff isoliert.

Ausbeute	14.7 g, 36.0 mmol (98 %).
Summenformel	C ₂₀ H ₁₆ Br ₂
Molekulargewicht	415.9 g/mol.
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ = 3.85 (s, 4H, CH ₂), 7.02-7.48 (m, 12H, CH ^{ph}).
MS (EI) <i>m/z</i> (%)	415 (40) [M] ⁺ , 336 (85) [M - Br] ⁺ .
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 57.72, H 3.88, Br 38.40. gefunden: C 57.78, H 3.94.

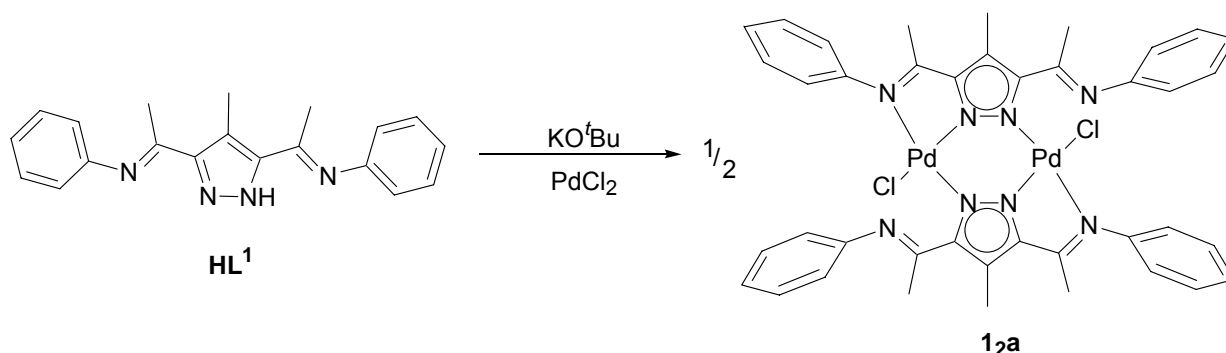
Stufe 3: 1,4-Bis(4-Boronsäurephenylmethyl)benzol (**4**)^[191]

Unter Stickstoffatmosphäre wird zu einer Lösung von 1,4-Bis(4-Bromphenylmethyl)benzol **n** (14.7 g, 35.3 mmol) in THF (100 ml) bei -78 °C *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 33.9 ml, 84.8 mmol) innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Nach 2 Stunden wird bei -78 °C Trimethylborat (9.65 ml, 85 mmol) zugetropft und anschließend lässt man das Reaktionsgemisch über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen lassen. Die Reaktionslösung wird anschließend mit einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung (100 ml) hydrolysiert. Die Lösung wird mit 3 × 200 ml Diethylether extrahiert. Nach Entfernung des Diethylethers im Vakuum wird das Produkt **4** als gelber Feststoff isoliert.

Ausbeute	6.35 g, 18.4 mmol (52 %).
Summenformel	C ₂₀ H ₂₀ B ₂ O ₄
Molekulargewicht	346.0 g/mol.
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ = 4.02 (s, 4H, CH ₂), 7.07-7.82 (m, 12H, CH ^{ph}), B(OH) ₂ nicht beobachtet.
MS (EI) <i>m/z</i> (%)	312 (40) [M-(OH) ₂] ⁺ , 256 (35) [M - 2(B(OH) ₂)] ⁺ .
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 69.42, H 5.83, O 18.50, B 6.25. gefunden: C 69.28, H 5.71.

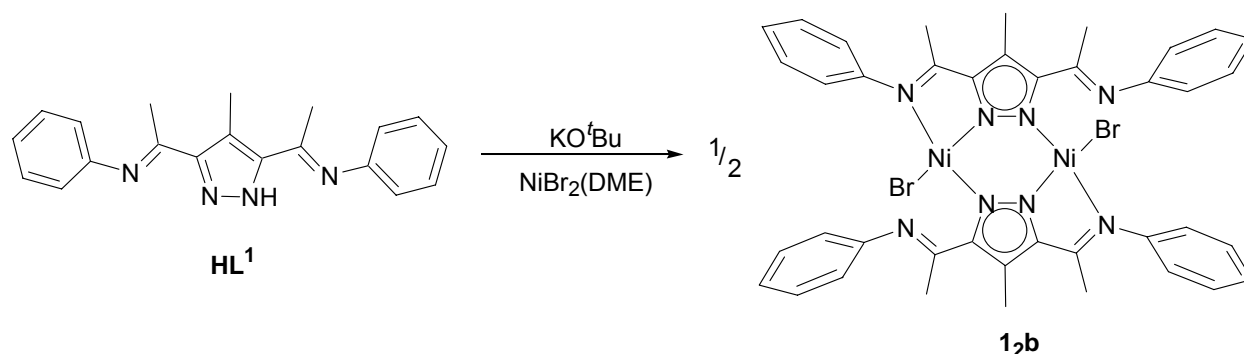
5.2. Komplexsynthese

5.2.1. Synthese von $[L^1_2Pd_2Cl_2]$ (**1_{2a}**)



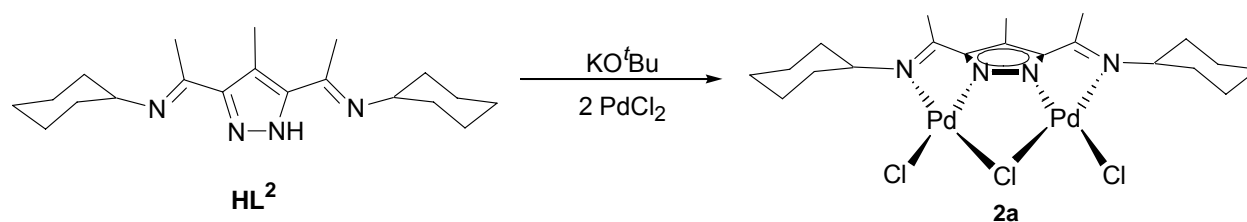
Zu einer Lösung von **HL¹** (158 mg, 0.50 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) wird KO^tBu (56.8 mg, 0.50 mmol) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird Palladium(II)chlorid (177 mg, 1.00 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung wird 2 Stunden gerührt. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wird der rote Feststoff in Dichlormethan (40 ml) gelöst und mit Petrolether (80 ml) überschichtet. Das Produkt $[L^1_2Pd_2Cl_2]$ (**1_{2a}**) wird als roter Feststoff isoliert.

Ausbeute	213 mg, 23.3 mmol (93 %).
Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{Pd}_2\text{Cl}_2$
Molekulargewicht	914.5 g/mol.
IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3062 \text{ w}, 2960 \text{ vs}, 2928 \text{ s}, 2868 \text{ m}, 1624 \text{ vs}, 1594 \text{ w}, 1561 \text{ s}, 1466 \text{ s}, 1434 \text{ s}, 1364 \text{ m}, 1323 \text{ w}, 1265 \text{ m}, 1225 \text{ s}, 1181 \text{ w}, 1099 \text{ w}, 1058 \text{ w}, 962 \text{ w}, 804 \text{ w}, 781 \text{ w}, 768 \text{ w}, 728 \text{ m cm}^{-1}$.
Schmelzpunkt	> 250 °C.
MS (ESI, THF) m/z (%)	1758.9 (10) $[L^1_4Pd_4Cl_2H]^+$, 1615.8 (11) $[L^1_4Pd_3Cl]^+$, 879.2 (10) $[L^1_2Pd_2Cl]^+$, 841.1 (100) $[L^1_2Pd_2H]^+$.
MS (EI) m/z (%)	843 (20) $[L^1_2Pd_2]^+$, 736 (6) $[L^1_2PdH]^+$, 420 (7) $[L^1Pd]^+$.
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 52.53, H 4.19, N 12.25, Cl 7.75, Pd 23.27. gefunden: C 51.98, H 4.02, N 12.16.

5.2.2. Synthese von $[L^1_2Ni_2Br_2]$ (**1_{2b}**)

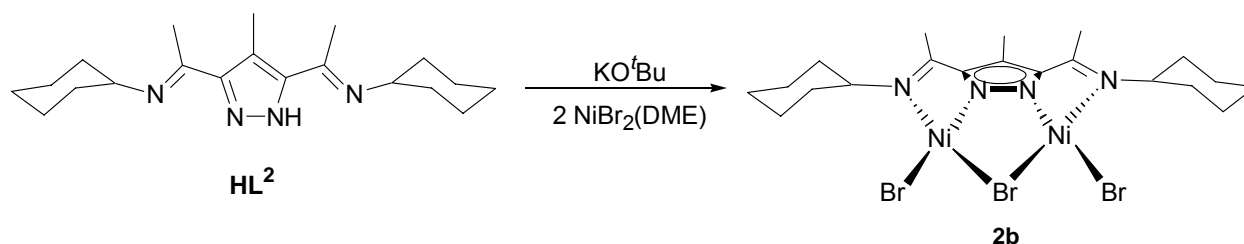
Zu einer Lösung von **HL¹** (158 mg, 0.50 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) wird KO^tBu (56.8 mg, 0.50 mmol) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird Nickel(II)bromid-DME (238 mg, 1.00 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung wird 2 Stunden gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der rote Rückstand in Dichlormethan (40 ml) gelöst und mit Petroleumether (80 ml) überschichtet. Das Produkt $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2\text{Br}_2]$ (**1_{2b}**) wird als grüner Feststoff isoliert.

Ausbeute	163 mg, 0.18 mmol (72%).
Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{Ni}_2\text{Br}_2$
Molekulargewicht	908 g/mol.
IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3062 \text{ w}, 3025 \text{ w}, 2961 \text{ s}, 2926 \text{ m}, 2869 \text{ m}, 1626 \text{ m}, 1558 \text{ s}, 1479 \text{ s}, 1445 \text{ s}, 1391 \text{ m}, 1362 \text{ m}, 1263 \text{ m}, 1227 \text{ m}, 1191 \text{ w}, 1086 \text{ s}, 1032 \text{ m}, 799 \text{ w}, 756 \text{ s cm}^{-1}$.
Schmelzpunkt	> 250 °C.
MS (ESI, MeOH) m/z (%)	828.2 (100) $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2\text{Br}]^+$.
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 52.91, H 4.22, N 12.34, Br 17.60, Ni 12.93 gefunden: C 52.87, H 4.31, N 12.21.

5.2.3. Synthese von $[L^2Pd_2Cl_3]$ (**2a**)

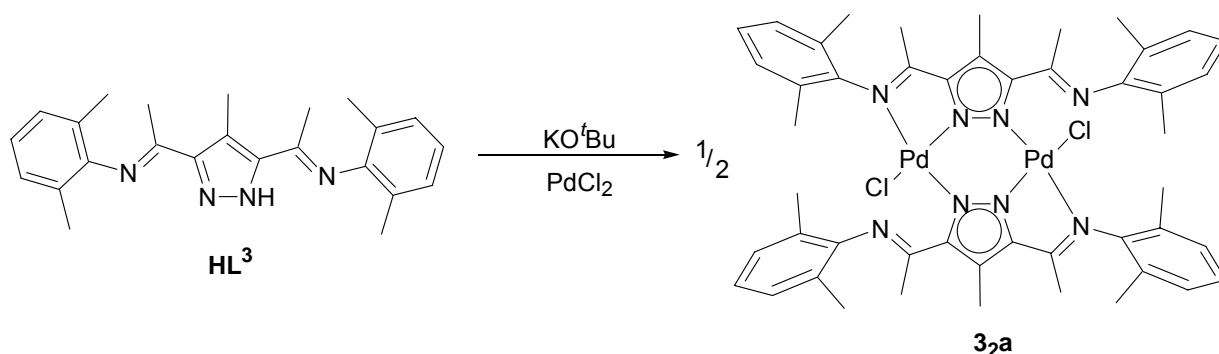
Zu einer Lösung von **HL²** (164 mg, 0.50 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) wird KO^tBu (56.8 mg, 0.50 mmol) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird Palladium(II)chlorid (177 mg, 1.00 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung wird 2 Stunden gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der rote Rückstand in Dimethylsulfoxid (40 ml) gelöst und mit Diethylether (80 ml) überschichtet. Es bilden sich im Laufe mehrerer Monate einige rote Kristalle des Produkts $[L^2Pd_2Cl_3]$ (**2a**), die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute	24 mg, 0.04 mmol (8%).
Summenformel	$C_{20}H_{31}N_4Pd_2Cl_3$
Molekulargewicht	646.8 g/mol.
IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3013 \text{ w}, 2990 \text{ w}, 2941 \text{ w}, 2884 \text{ w}, 1524 \text{ s}, 1479 \text{ m}, 1421 \text{ m}, 1343 \text{ s}, 1312 \text{ w}, 1262 \text{ w}, 1179 \text{ w}, 1089 \text{ m}, 1015 \text{ w}, 995 \text{ s}, 907 \text{ w}, 866 \text{ w}, 823 \text{ w}, 792 \text{ w}, 767 \text{ w}, 682 \text{ w cm}^{-1}$.
Schmelzpunkt	> 250 °C.
MS (ESI ⁻ , CH_2Cl_2) <i>m/z</i> (%)	647 (100) $[L^2Pd_2Cl_3 - H]^-$.
MS (ESI ⁺ , CH_2Cl_2) <i>m/z</i> (%)	866 (100) $[L^2Pd_2H]^+$, 434 (52) $[L^2Pd]^+$.
MS (EI) <i>m/z</i> (%)	866 (9) $[L^2Pd_2H]^+$.
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 37.15, H 4.83, N 8.66, Cl 16.45, Pd 32.91. gefunden: C 36.89, H 4.72, N 8.49.

5.2.4. Synthese von $[L^2Ni_2Br_3]$ (**2b**)

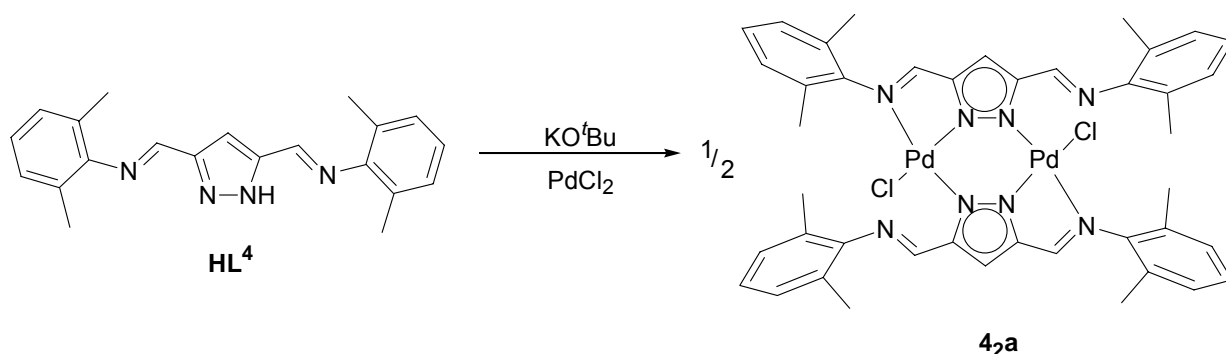
Zu einer Lösung von HL^2 (164 mg, 0.50 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) wird KO^tBu (56.8 mg, 0.50 mmol) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird Nickel(II)bromid-DME (353 mg, 1.00 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung wird 2 Stunden gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der rote Rückstand in Dichlormethan (40 ml) gelöst und mit Petrolether (80 ml) überschichtet. Das Produkt $[L^2Ni_2Br_3]$ (**2b**) wird als grüner Feststoff isoliert.

Ausbeute	126 mg, 0.18 mmol (36 %).
Summenformel	$C_{20}H_{31}N_4Ni_2Br_3$
Molekulargewicht	684,6 g/mol.
IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3062$ w, 2960 vs, 2928 s, 2868 m, 1624 vs, 1594 w, 1561 s, 1466 s, 1434 s, 1364 m, 1323 w, 1265 m, 1225 s, 1181 w, 1099 w, 1058 w, 962 w, 804 w, 781 w, 768 w, 728 m cm^{-1} .
Schmelzpunkt	> 250 °C.
MS (ESI ⁺ , CH_2Cl_2) m/z (%)	686 (100) $[L^2Ni_2Br_3H]^+$, 608 (8) $[L^2Ni_2Br_2]^+$, 525 (11) $[L^2Ni_2Br]^+$.
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 35.09, H 4.56, N 8.18, Br 35.02, Ni 17.15. gefunden: C 35.12, H 4.47, N 8.25.

5.2.5. Synthese von $[L^3_2Pd_2Cl_2]$ (**3_{2a}**)

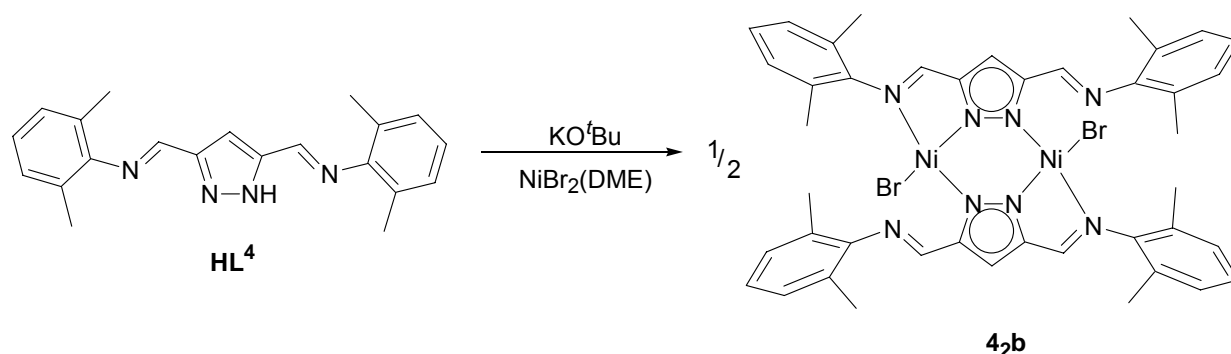
Zu einer Lösung von **HL³** (186 mg, 0.50 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) wird KO^tBu (56.8 mg, 0.50 mmol) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird Palladium(II)chlorid (177 mg, 1.00 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung wird 2 Stunden gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der rote Rückstand in Dichlormethan (40 ml) gelöst und mit Petrolether (80 ml) überschichtet. Das Produkt $[L^3_2Pd_2Cl_2]$ (**3_{2a}**) wird als orange-roter Feststoff isoliert.

Ausbeute	21 mg, 0.02 mmol (4 %).
Summenformel	$\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{Pd}_2\text{Cl}_2$
Molekulargewicht	1026,7 g/mol.
IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3062 \text{ w}, 2960 \text{ vs}, 2928 \text{ s}, 2868 \text{ m}, 1624 \text{ vs}, 1594 \text{ w}, 1558 \text{ s}, 1466 \text{ s}, 1434 \text{ s}, 1364 \text{ m}, 1323 \text{ w}, 1265 \text{ m}, 1225 \text{ s}, 1181 \text{ w}, 1099 \text{ w}, 1058 \text{ w}, 962 \text{ w}, 804 \text{ w}, 781 \text{ w}, 768 \text{ w}, 728 \text{ m cm}^{-1}$.
Schmelzpunkt	> 250 °C.
MS (ESI, CH_3CN) m/z (%)	955 (10) $[L^3_2Pd_2H]^+$, 477 (100) $[L^3Pd]^+$.

5.2.6. Synthese von $[L^4_2Pd_2Cl_2]$ (**4_{2a}**)

HL⁴ (165 mg, 0.5 mmol) wird mit KO^tBu (56.8 mg, 0.5 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) gelöst, Palladium(II)chlorid (177.4 mg, 1 mmol) wird nach 15 Minuten zugegeben, diese Reaktionsmischung wird dann 2 Stunden gerührt. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde wird der rote Feststoff in Dichlormethan (40 ml) gelöst und mit Petrolether (80 ml) überschichtet. Das Produkt $[L^4_2Pd_2Cl_2]$ (**4_{2a}**) wird als roter Feststoff isoliert.

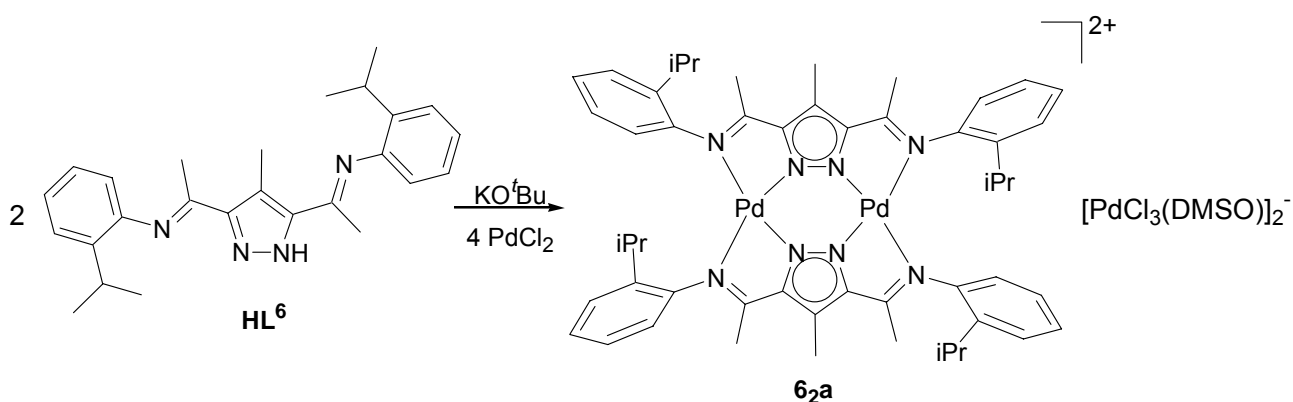
Ausbeute	10 mg, 0.01 mmol (2 %).
Summenformel	C ₄₂ H ₄₂ N ₈ Pd ₂ Cl ₂
Molekulargewicht	942,6 g/mol.
IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3062 \text{ w}, 2960 \text{ vs}, 2928 \text{ s}, 2868 \text{ m}, 1624 \text{ vs}, 1594 \text{ w}, 1562 \text{ s}, 1466 \text{ s}, 1434 \text{ s}, 1364 \text{ m}, 1323 \text{ w}, 1265 \text{ m}, 1225 \text{ s}, 1181 \text{ w}, 1099 \text{ w}, 1058 \text{ w}, 962 \text{ w}, 804 \text{ w}, 781 \text{ w}, 768 \text{ w}, 728 \text{ m cm}^{-1}$.
Schmelzpunkt	> 250 °C.
MS (FAB, Nibeol) <i>m/z</i> (%)	837 (26) $[L^4_2PdCl_2H]^+$.

5.2.7. Synthese von $[L^4_2Ni_2Br_2]$ (**4_{2b}**)

Zu einer Lösung von **HL⁴** (165 mg, 0.50 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) wird KO^tBu (56.8 mg, 0.50 mmol) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird Nickel(II)bromid-DME (353 mg, 1.00 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung wird 2 Stunden gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der rote Rückstand in Dichlormethan (40 ml) gelöst und mit Petrolether (80 ml) überschichtet. Das Produkt $[L^4_2Ni_2Br_2]$ (**4_{2b}**) wird als grüner Feststoff isoliert.

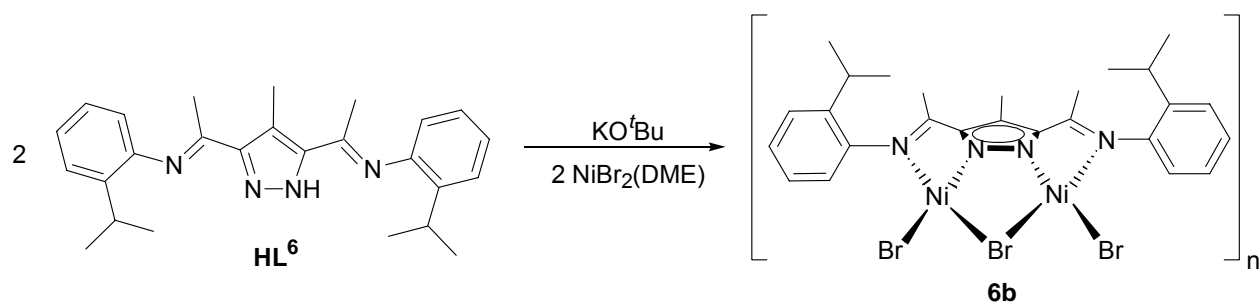
Ausbeute	26 mg, 0.03 mmol (6 %).
Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{Ni}_2\text{Br}_2$
Molekulargewicht	936,0 g/mol.
IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3062 \text{ w}, 3025 \text{ w}, 2961 \text{ s}, 2926 \text{ m}, 2869 \text{ m}, 1626 \text{ m}, 1559 \text{ s}, 1479 \text{ s}, 1445 \text{ s}, 1391 \text{ m}, 1362 \text{ m}, 1263 \text{ m}, 1227 \text{ m}, 1191 \text{ w}, 1086 \text{ s}, 1032 \text{ m}, 799 \text{ w}, 756 \text{ s cm}^{-1}$.
Schmelzpunkt	> 250 °C.
MS (ESI, CH_3OH) m/z (%)	995 (100) $[L^4_2Ni_3Br_2H]^+$, 959 (34) $[L^4_2Ni_2Br_2+Na]^+$

5.2.8. Synthese von $[L^6_2Pd_2][PdCl_3(DMSO)]_2$ (**6_{2a}**)· $[PdCl_3(DMSO)]_2$



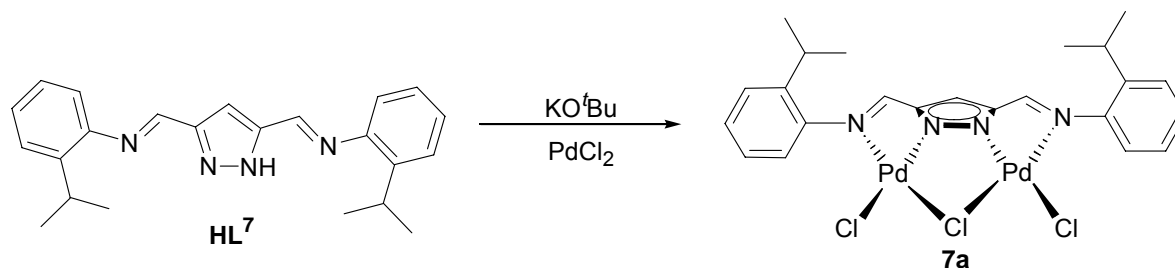
Zu einer Lösung von **HL⁶** (200 mg, 0.50 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) wird KO^tBu (56.8 mg, 0.50 mmol) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird Palladium(II)chlorid (177 mg, 1.00 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung wird 2 Stunden gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der rote Rückstand in DMSO (40 ml) gelöst und mit Diethylether (80 ml) überschichtet. Es bilden sich im Laufe einiger Monate einige rote Kristalle des Produkts $[L^6_2Pd_2][Pd_2Cl_3(DMSO)]_2$ (**6_{2a}**· $[Pd_2Cl_3(DMSO)]_2$), die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute	280 mg, 39 mmol (78 %).
Summenformel	C ₂₆ H ₃₁ N ₄ Pd ₂ Cl ₃
Molekulargewicht	718 g/mol.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ = 3062 w, 2960 vs, 2928 s, 2868 m, 1624 vs, 1594 w, 1561 s, 1466 s, 1434 s, 1364 m, 1323 w, 1265 m, 1225 s, 1181 w, 1099 w, 1058 w, 962 w, 804 w, 781 w, 768 w, 728 m cm ⁻¹ .
Schmelzpunkt	> 250 °C.
MS (ESI, CH ₃ CN) <i>m/z</i> (%)	1402 (5) $[L^6_2Pd_4Cl_5]^+$, 1047 (7) $[L^6_2Pd_2Cl]^+$, 505 (100) $[L^6Pd]^+$.
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 43.45, H 4.35, N 7.79. gefunden: C 43.65, H 4.49, N 7.64.

5.2.9. Synthese von $[L^6Ni_2Br_3]_2$ (**6b**)

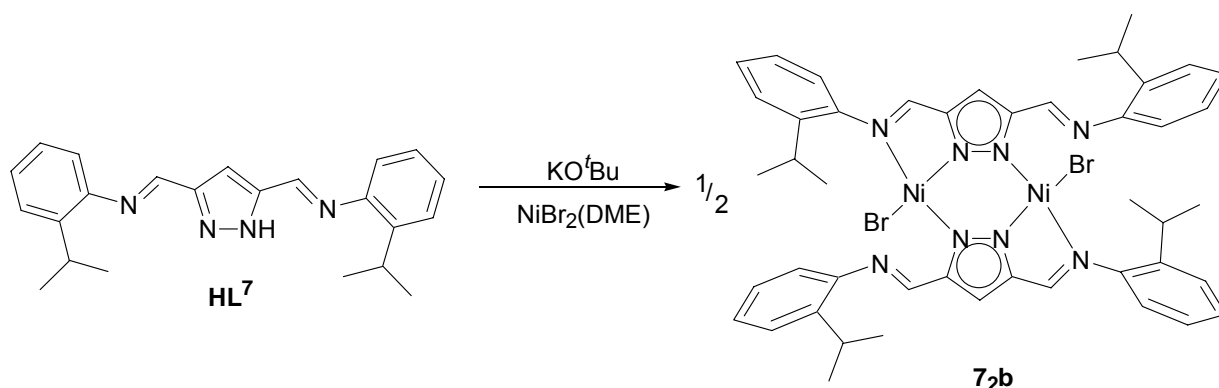
Zu einer Lösung von **HL**⁶ (200 mg, 0.50 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) wird KO^tBu (56.8 mg, 0.50 mmol) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird Nickel(II)bromid-DME (353 mg, 1.00 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung wird 2 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der grüne Rückstand in Dichlormethan (40 ml) gelöst und mit Petrolether (80 ml) überschichtet. Das Produkt $[L^6Ni_2Br_3]_2$ (**6b**) wird als grüner Feststoff isoliert.

Ausbeute	267 mg, 0.35 mmol (71 %).
Summenformel	$C_{26}H_{31}N_4Ni_2Br_3$
Molekulargewicht	756.6 g/mol.
IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3061 \text{ w}, 2965 \text{ s}, 2921 \text{ m}, 2868 \text{ m}, 1577 \text{ s}, 1462 \text{ s}, 1441 \text{ m}, 1386 \text{ s}, 1364 \text{ m}, 1334 \text{ m}, 1240 \text{ m}, 1182 \text{ m}, 1104 \text{ m}, 1070 \text{ w}, 972 \text{ w}, 934 \text{ w}, 846 \text{ w}, 800 \text{ m}, 772 \text{ s}, 728 \text{ m}, 586 \text{ w cm}^{-1}$.
Schmelzpunkt	> 250 °C.
MS (ESI, CH ₃ CN) <i>m/z</i> (%)	1433 (3) $[L^6_2Ni_4Br_5]^+$.
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 41.27, H 4.13, N 7.40. gefunden: C 41.09, H 4.26, N 7.37.

5.2.10. Synthese von $[L^7Pd_2Cl_3]$ (**7a**)

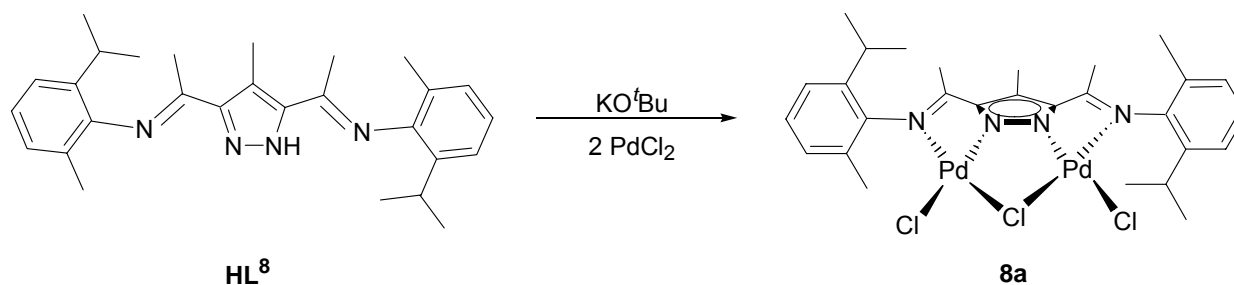
Zu einer Lösung von **HL⁷** (179 mg, 0.50 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) wird KO^tBu (56.8 mg, 0.50 mmol) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird Palladium(II)chlorid (177 mg, 1.00 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung wird 2 Stunden gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der rote Rückstand in Dichlormethan (40 ml) gelöst und mit Petroleumether (80 ml) überschichtet. Das Produkt $[L^7Pd_2Cl_3]$ (**7a**) wird als orange-roter Feststoff isoliert.

Ausbeute	276 mg, 0.41 mmol (82 %).
Summenformel	$C_{23}H_{25}N_4Pd_2Cl_3$
Molekulargewicht	676.7 g/mol.
IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3062$ w, 2961 s, 2928 m, 2868 m, 1626 m, 1594 w, 1558 s, 1510 w, 1479 s, 1443 s, 1404 m, 1362 m, 1262 m, 1229 m, 1086 m, 1033 m, 796 w, 756 m cm^{-1} .
Schmelzpunkt	> 250 °C.
MS (ESI, CH_3CN) m/z (%)	641 (42) $[L^7Pd_2Cl_2]^+$.
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 40.82, H 3.72, N 8.28. gefunden: C 41.09, H 3.86, N 8.37.

5.2.11. Synthese von $[L^7_2Ni_2Br_3]$ (**7_{2b}**)

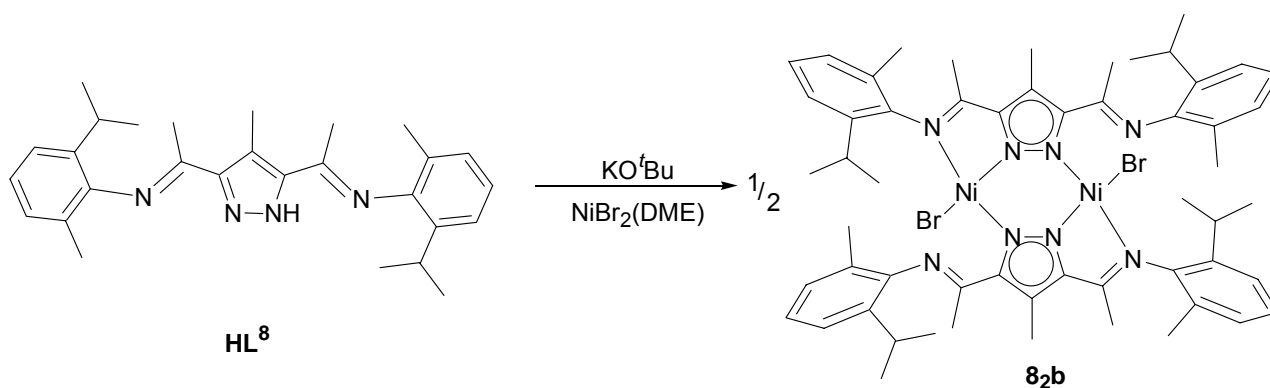
Zu einer Lösung von **HL⁷** (179 mg, 0.50 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) wird KO^tBu (56.8 mg, 0.50 mmol) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird Nickel(II)bromid-DME (353 mg, 1.00 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung wird 2 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der grüner Rückstand in Methanol (40 ml) gelöst und mit Diethylether (80 ml) überschichtet. Das Produkt $[L^7_2Ni_2Br_2]$ (**7_{2b}**) wird als grüner Feststoff isoliert.

Ausbeute	287 mg, 0.29 mmol (58 %).
Summenformel	$C_{46}H_{50}N_8Ni_2Br_2$
Molekulargewicht	992,1 g/mol.
IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3062$ w, 2963 s, 2906 m, 2868 m, 1769 w, 1719 w, 1599 s, 1584 s, 1462 m, 1451 w, 1384 w, 1360 m, 1330 w, 1304 w, 1260 w, 1181 w, 1133 w, 1099 m, 1075 m, 1056 m, 1036 m, 932 w, 905 m, 866 w, 802 m, 745 w cm^{-1} .
Schmelzpunkt	> 250 °C.
MS (ESI, CH_3OH) m/z (%)	943 (86) $[L^7_2Ni_2Br(CH_3OH)]^+$, 911 (100) $[L^7_2Ni_2Br]^+$.
Elementaranalyse (%)	berechnet für $C_{23}H_{25}N_4Ni_2Br_3$: C 38.66, H 3.53, N 7.84. gefunden: C 41.02, H 3.77, N 7.96.

5.2.12. Synthese von $[L^8Pd_2Cl_3]$ (**8a**)

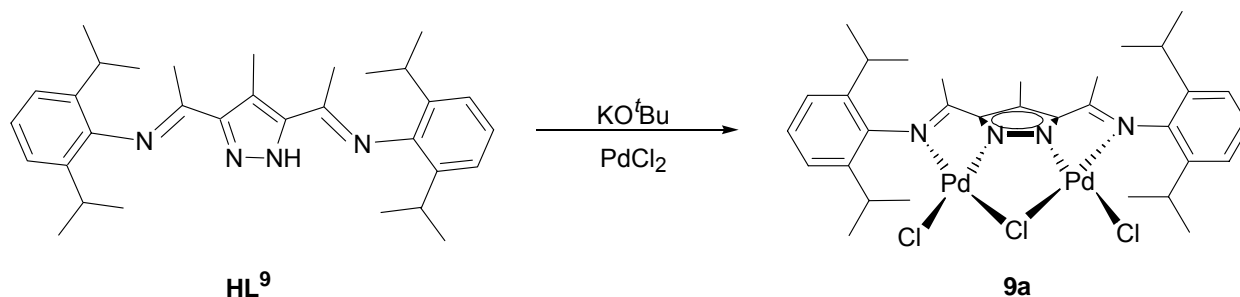
Zu einer Lösung von **HL⁸** (214 mg, 0.50 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) wird KO^tBu (56.8 mg, 0.50 mmol) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird Palladium(II)chlorid (177 mg, 1.00 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung wird 2 Stunden gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der rote Rückstand in Dichlormethan (40 ml) gelöst und mit Petrolether (80 ml) überschichtet. Das Produkt $[L^8Pd_2Cl_3]$ (**8a**) wird als orange-roter Feststoff isoliert.

Ausbeute	25 mg, 0.03 mmol (6 %).
Summenformel	$C_{28}H_{35}N_4Pd_2Cl_3$
Molekulargewicht	746.8 g/mol.
IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3062$ w, 2961 s, 2928 m, 2868 m, 1626 m, 1594 w, 1556 s, 1510 w, 1479 s, 1443 s, 1404 m, 1362 m, 1262 m, 1229 m, 1086 m, 1033 m, 796 w, 756 m cm^{-1} .
Schmelzpunkt	> 250 °C.
MS (ESI, CH ₃ CN) <i>m/z</i> (%)	748 (25) $[L^8Pd_2Cl_3H]^+$.

5.2.13. Synthese von $[L^8_2Ni_2Br_2]$ (**8_{2b}**)

Zu einer Lösung von **HL⁸** (214 mg, 0.50 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) wird KO^tBu (56.8 mg, 0.50 mmol) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird Nickel(II)bromid-DME (353 mg, 1.00 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung wird 2 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der grüner Rückstand in Dichlormethan (40 ml) gelöst und mit Petrolether (80 ml) überschichtet. Das Produkt $[L^8_2Ni_2Br_2]$ (**8_{2b}**) wird als grüner Feststoff isoliert.

Ausbeute	7 mg, 0.01 mmol (1 %).
Summenformel	$C_{56}H_{70}N_8Ni_2Br_2$
Molekulargewicht	1132,4 g/mol.
MS (EI) m/z (%)	976 (21) $[L^8_2Ni_2H_2]^+$.
IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3427$ br, 3063 w, 2922 w, 2963 w, 2854 w, 1634 m, 1599 s, 1481 vs, 1442 m, 1385 m, 1261 m, 1215 m, 1144 w, 1098 s, 1071 vs, 1037 vs, 1028 m, 873 w, 802 m, 768 m, 700 s, 625 w cm^{-1} .
Schmelzpunkt	> 250 °C.

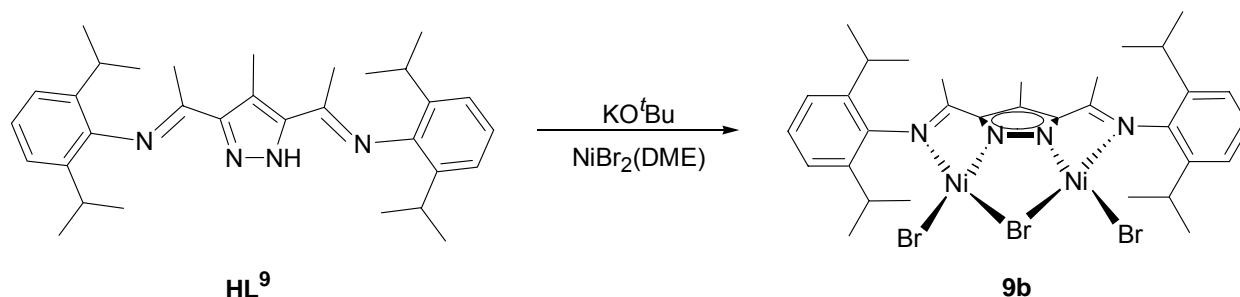
5.2.14. Synthese von $[L^9Pd_2Cl_3]$ (**9a**)


Zu einer Lösung von **HL⁹** (242 mg, 0.50 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) wird KO^tBu (56.8 mg, 0.50 mmol) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird Palladium(II)chlorid (177 mg, 1.00 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung wird 72 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der rote Rückstand in Dichlormethan (50 ml) gelöst und mit Petrolether (150 ml) überschichtet. Das Produkt $[L^9Pd_2Cl_3]$ **9a** wird als orange-roter Feststoff isoliert.

Ausbeute	324 mg, 0.40 mmol (80 %).
Summenformel	$C_{32}H_{43}N_4Pd_2Cl_3$
Molekulargewicht	802.9 g/mol.
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$	$\delta = 1.19$ (d, $^3J = 4.8$ Hz, 12H, CH_3^{iPr}), 1.44 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 12H, CH_3^{iPr}), 2.19 (s, 6H, $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$), 2.51 (s, 3H, $\text{CH}_3^{\text{pz},4}$), 3.18 (sept, 4H, CH^{iPr}), 7.22 (d, 4H, $\text{CH}^{\text{ph},3/5}$), 7.36 (t, 6H, $\text{CH}^{\text{ph},3/4/5}$).
$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$	$\delta = 9.9$ ($\text{CH}_3^{\text{pz},4}$), 19.3 ($\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$), $23.6\text{-}23.9$ (CH_3^{iPr}), 29.4 (CH^{iPr}), 123.4 ($\text{C}^{\text{pz},4}$), 124.2 ($\text{CH}^{\text{ph},3/5}$), 129.2 ($\text{CH}^{\text{ph},4}$), 140.4 ($\text{C}^{\text{ph},1}$), 141.3 ($\text{C}^{\text{ph},2/6}$), 146.3 ($\text{C}^{\text{pz},3/5}$), 175.7 ($\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3419$ m, 3063 w, 2962 vs, 2925 vs, 2866 m, 2361 w, 1620 w, 1541 m, 1536 vs, 1491 s, 1440 s, 1385 s, 1367 vs, 1324 w, 1263 m, 1180 w, 1102 m, 1055 m, 1028 m, 934 w, 802 s, 782 m, 738 w, 706 w, 601 w, 461 w cm^{-1} .
UV/Vis (CH_2Cl_2) λ (ϵ)	227 (45775), 246 (25860), 297 (28108) nm.
Schmelzpunkt	> 250 °C.

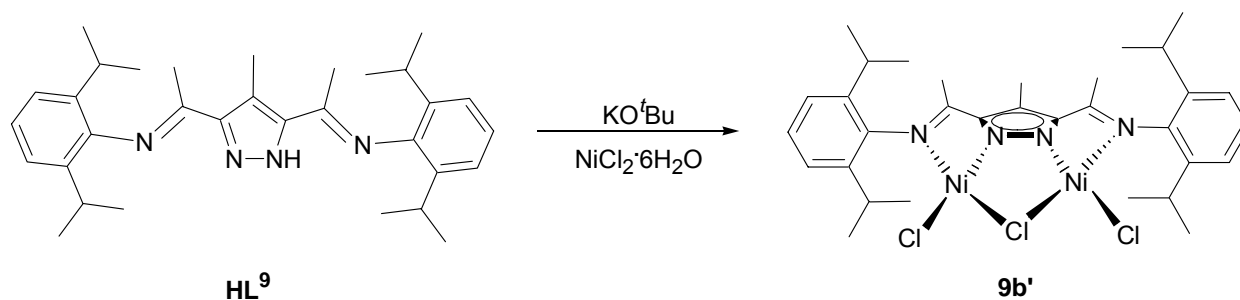
MS (FAB) m/z (%)	767.4 [$L^9Pd_2Cl_2$] $^+$.
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 47.87, H 5.39, N 6.98, Cl 13.25, Pd 26.51. gefunden: C 47.41, H 5.36, N 6.92.

5.2.15. Synthese von [$L^9Ni_2Br_3$] (**9b**)



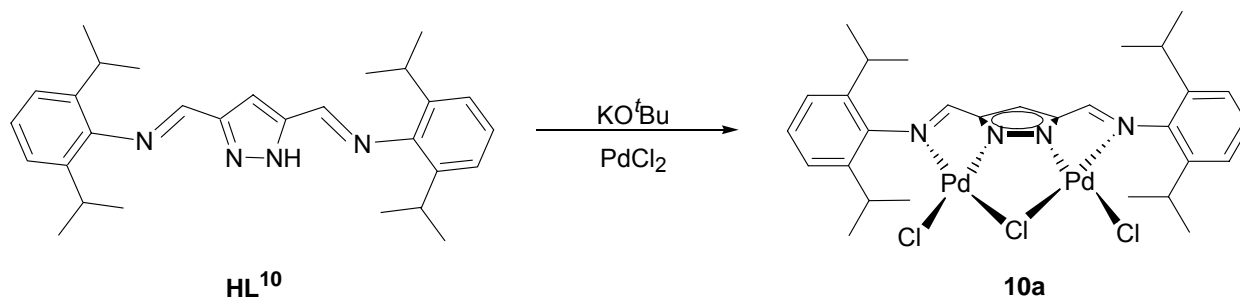
Zu einer Lösung von **HL⁹** (242 mg, 0.50 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) wird KO^tBu (56.8 mg, 0.50 mmol) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird Nickel(II)bromid-DME (353 mg, 1.00 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung wird 2 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der grüne Rückstand in Dichlormethan (40 ml) gelöst und mit Petrolether (80 ml) überschichtet. Das Produkt [$L^9Ni_2Br_3$] **9b** wird als grüner Feststoff isoliert.

Ausbeute	309 mg, 0.37 mmol (74 %).
Summenformel	$C_{32}H_{43}N_4Ni_2Br_3$
Molekulargewicht	840.8 g/mol.
IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3062\ w, 3025\ w, 2961\ s, 2926\ m, 2869\ m, 1626\ m, 1558\ s, 1479\ s, 1445\ s, 1391\ m, 1362\ m, 1263\ m, 1227\ m, 1191\ w, 1086\ s, 1032\ m, 799\ w, 756\ s\ cm^{-1}$.
Schmelzpunkt	> 250 °C.
MS (ESI, CH_3CN) m/z (%)	1601 (14) [$L^9Ni_4Br_5$] $^+$, 1243 (19) [$L^9_2Ni_2Br_2$] $^+$, 802 (100) [$L^9Ni_2Br_2(CH_3CN)$] $^+$, 763 (27) [$L^9Ni_2Br_2$] $^+$.
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 45.71, H 5.15, N 6.66. gefunden: C 45.48, H 5.22, N 6.57.

5.2.16. Synthese von $[L^9Ni_2Cl_3]$ (**9b'**)

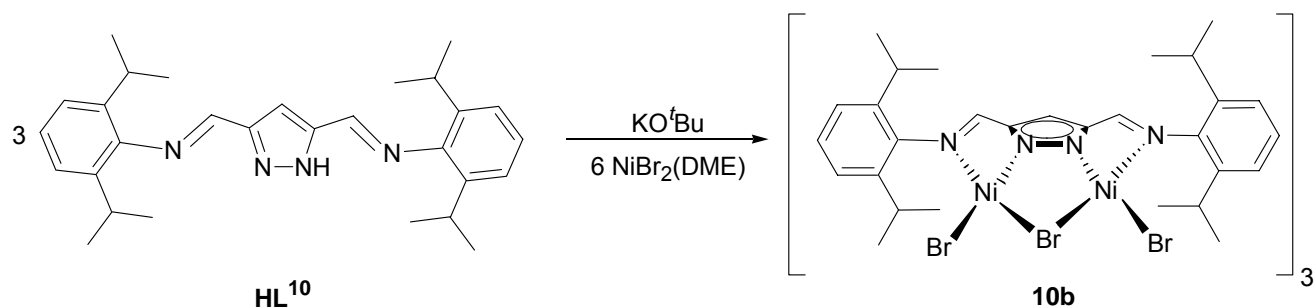
Zu einer Lösung von **HL⁹** (242 mg, 0.50 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) wird KO^tBu (56.8 mg, 0.50 mmol) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird Nickel(II)chlorid Hexahydrat (238 mg, 1.00 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung wird 2 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der grüne Rückstand in Dichlormethan (40 ml) gelöst und mit Petrolether (80 ml) überschichtet. Das Produkt $[L^9Ni_2Cl_3]$ **9b'** wird als grüner Feststoff isoliert.

Ausbeute	12 mg, 0.02 mmol (4 %).
Summenformel	$C_{32}H_{42}N_4Ni_2Cl_3$
Molekulargewicht	706.5 g/mol.
IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3061$ w, 2985 s, 2927 m, 2868 m, 1626 m, 1577 s, 1462 s, 1441 s, 1392 m, 1383 m, 1364 m, 1335 m, 1240 m, 1182 w, 1072 s, 1047 m, 972 w, 935 w, 846 w, 800 w, 772 m cm^{-1} .
Schmelzpunkt	> 250 °C.
MS (ESI, CH_3CN) m/z (%)	1379 (35) $[L^9_2Ni_4Cl_5]^+$, 1026 (11) $[L^9_2NiH]^+$.

5.2.17. Synthese von $[L^{10}Pd_2Cl_3]$ (**10a**)


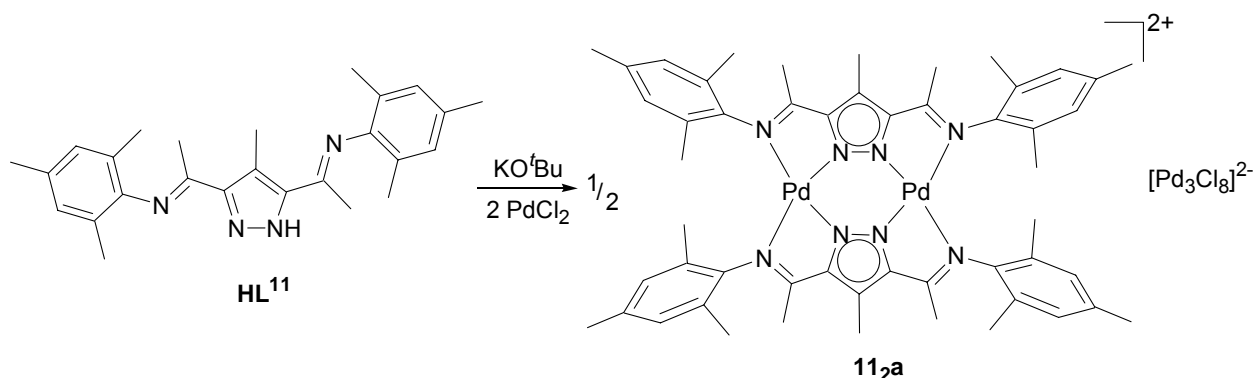
Zu einer Lösung von **HL¹⁰** (221 mg, 0.50 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) wird KO^tBu (56.8 mg, 0.50 mmol) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird Palladium(II)chlorid (177 mg, 1.00 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung wird 72 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der rote Rückstand in Dichlormethan (50 ml) gelöst und mit Petrolether (150 ml) überschichtet. Das Produkt $[L^{10}Pd_2Cl_3]$ **10a** wird als orange-roter Feststoff isoliert.

Ausbeute	334 mg, 0.44 mmol (88 %).
Summenformel	$C_{29}H_{37}N_4Pd_2Cl_3$
Molekulargewicht	760.8 g/mol.
1H -NMR($CDCl_3$)	$\delta = 1.18$ (d, $^3J = 6.8$ Hz, 12H, CH_3), 1.39 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 12H, CH_3), 3.44 (sept, $^3J = 6.8$ Hz, 4H, CH^{iPr}), 7.20 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 4H, $CH^{ph, 3/5}$), 7.33 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 2H, $CH^{ph, 4}$), 8.34 (s, 2H, $CH=N$).
^{13}C -NMR($CDCl_3$)	$\delta = 23.7$ - 23.9 (CH_3^{iPr}), 30.4 (CH^{iPr}), 113.8 ($C^{pz,4}$), 124.8 ($CH^{ph,3/5}$), 130.2 ($CH^{ph,4}$), 142.7 ($C^{ph,1}$), 145.3 ($C^{ph,2/6}$), 148.4 ($C^{pz,3/5}$), 169.4 ($N=C-CH_3$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3439$ m, 2953 vs, 2921 m, 2861 w, 1584 w, 1534 vs, 1456 m, 1361 m, 1323 w, 1254 w, 1178 w, 1133 m, 1091 m, 1056 w, 929 m, 798 m, 769 w, 724 m, 664 w, 600 w, 473 w, 461 w cm^{-1} .
Schmelzpunkt	> 250 °C.
MS (FAB) m/z (%)	724 (100) $[L^{10}Pd_2Cl_2]^+$.
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 45.78, H 4.90, N 7.36. gefunden: C 45.82, H 5.02, N 7.33

5.2.18. Synthese von $[L^{10}Ni_2Br_3]_3$ (**10b**)

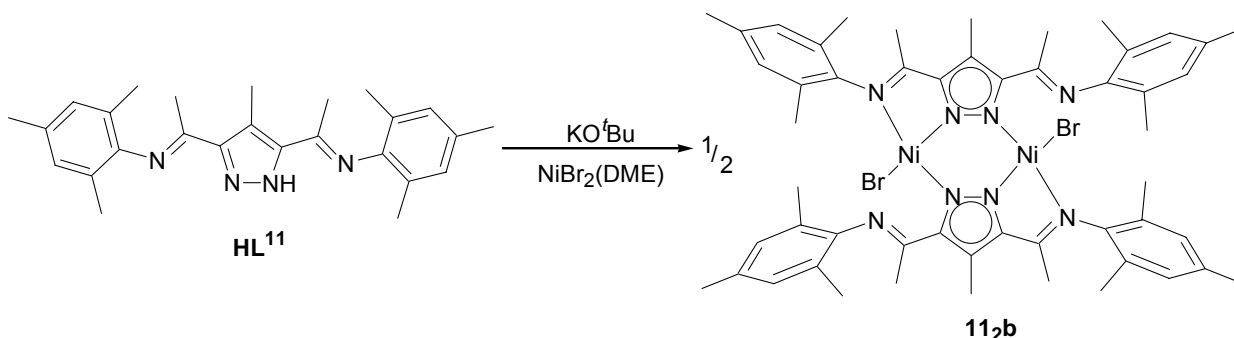
Zu einer Lösung von **HL**¹⁰ (221 mg, 0.50 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) wird KO^tBu (56.8 mg, 0.50 mmol) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird Nickel(II)bromid-DME (353 mg, 1.00 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung wird 2 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der grüne Rückstand in Dichlormethan (40 ml) gelöst und mit Petrolether (80 ml) überschichtet. Das Produkt $[L^{10}Ni_2Br_3]_3$ (**10b**) wird als grüner Feststoff isoliert.

Ausbeute	223 mg, 0.34 mmol (68 %).
Summenformel	$C_{29}H_{37}N_4Ni_2Br_3$
Molekulargewicht	798.7 g/mol.
IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3367 \text{ vs, } 2555 \text{ vs, } 2921 \text{ vs, } 2861 \text{ s, } 1611 \text{ vs, } 1593 \text{ vs, } 1579 \text{ vs, } 1454 \text{ s, } 1425 \text{ m, } 1379 \text{ w, } 1354 \text{ s, } 1305 \text{ w, } 1300 \text{ w, } 1253 \text{ w, } 1178 \text{ w, } 1129 \text{ m, } 1096 \text{ m, } 1072 \text{ m, } 931 \text{ w, } 905 \text{ s, } 800 \text{ s, } 775 \text{ w, } 756 \text{ w, } 743 \text{ w, } 600 \text{ w, } 464 \text{ w cm}^{-1}$.
Schmelzpunkt	> 250 °C.
MS (FAB) <i>m/z</i> (%)	2315 (2) $[L^{10}_3Ni_6Br_8]^+$, 1517 (5) $[L^{10}_2Ni_4Br_5]^+$.
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 43.60, H 4.67, N 7.02. gefunden: C 43.85, H 4.97, N 6.88.

5.2.19. Synthese von $[L^{11}_2Pd_2][Pd_3Cl_8]$ (**11_{2a}**)· $[Pd_3Cl_8]^{2-}$ 

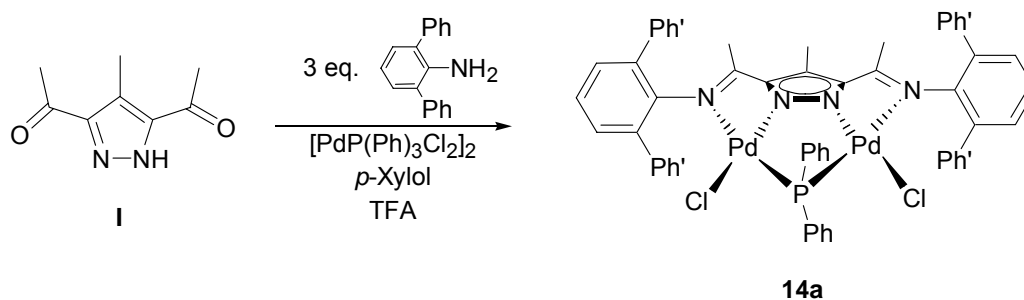
Zu einer Lösung von **HL¹¹** (200 mg, 0.50 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) wird KO^tBu (56.8 mg, 0.50 mmol) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird Palladium(II)chlorid (177 mg, 1.00 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung wird 2 Stunden gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der rote Rückstand in Dichlormethan (40 ml) gelöst und mit Petrolether (80 ml) überschichtet. Es bilden sich im Laufe einiger Monate einige rote Kristalle des Produkts $[L^{11}_2Pd_2][Pd_3Cl_8]$ (**11_{2a}**· $[Pd_3Cl_8]^{2-}$), die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute	280 mg, 0.17 mmol (69 %).
Summenformel	$C_{52}H_{62}N_8Pd_5Cl_8$
Molekulargewicht	1614,8 g/mol.
IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3062$ w, 2960 vs, 2928 s, 2868 m, 1624 vs, 1594 w, 1561 s, 1466 s, 1434 s, 1364 m, 1323 w, 1265 m, 1225 s, 1181 w, 1099 w, 1058 w, 962 w, 804 w, 781 w, 768 w, 728 m cm^{-1} .
Schmelzpunkt	> 250 °C.
MS (ESI, CH ₃ CN) <i>m/z</i> (%)	1402 (5) $[L^{11}_2Pd_4Cl_5]^+$, 1047 (7) $[L^{11}_2Pd_2Cl]^+$, 505 (100) $[L^{11}Pd]^+$.
Elementaranalyse (%)	berechnet für $C_{26}H_{31}N_4Pd_2Cl_3$: C 43.44, H 4.35, N 7.80, Cl 14.80, Pd 29.61. gefunden: C 43.65, H 4.49, N 7.64.

5.2.20. Synthese von $[L^{11}Ni_2Br_3]$ (**11_{2b}**)


Zu einer Lösung von **HL¹¹** (200 mg, 0.50 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) wird KO^tBu (56.8 mg, 0.50 mmol) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird Nickel(II)bromid-DME (353 mg, 1.00 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung wird 2 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der grüne Rückstand in Dichlormethan (40 ml) gelöst und mit Petrolether (80 ml) überschichtet. Das Produkt $[L^{11}_2Ni_2Br_2]$ (**11_{2b}**) wird als grüner Feststoff isoliert.

Ausbeute	207 mg, 0.25 mmol (77 %).
Summenformel	$C_{52}H_{62}N_8Ni_2Br_2$
Molekulargewicht	1076,3 g/mol.
IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3061$ w, 2965 s, 2921 m, 2868 m, 1576 s, 1462 s, 1441 m, 1386 s, 1364 m, 1334 m, 1240 m, 1182 m, 1104 m, 1070 w, 972 w, 934 w, 846 w, 800 m, 772 s, 728 m, 586 w cm^{-1} .
Schmelzpunkt	> 250 °C.
MS (ESI, CH_3OH) m/z (%)	1027 (100) $[L^{11}_2Ni_2Br(MeOH)]^+$, 995 (26) $[L^{11}_2Ni_2Br]^+$.
Elementaranalyse (%)	berechnet für $C_{26}H_{31}N_4Ni_2Br_3$: C 41.27, H 4.13, N 7.40, Ni 15.51, Br 31.68. gefunden: C 41.09, H 3.86, N 7.64.

5.2.21. Synthese von $[L^{14}\text{Pd}_2(\text{PPh}_2)\text{Cl}_2]$ (**14a**)

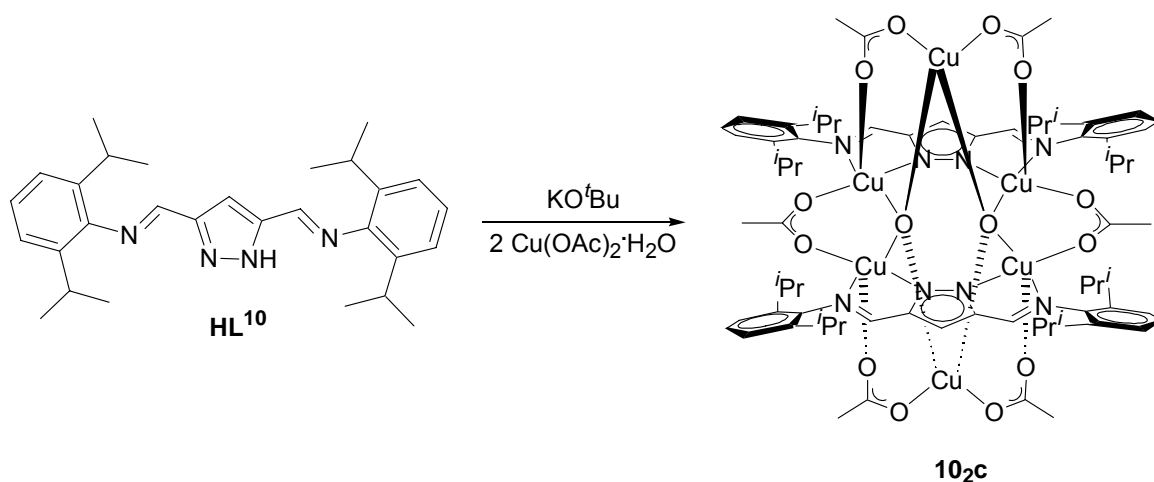
2,6-Diphenylanilin (7.35 g, 0.03 mol) und eine katalytische Menge TFA (14 Mol%, 0.25 ml) werden in eine Lösung aus **I** (1.66 g, 0.01 mol) in 150 ml *p*-Xylol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 14 Tage über einen Wasserabscheider und unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der rote ölige Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Petrolether/Et₂O, 9:1; [*R_f* = 0.38 in Petrolether/Et₂O, 1:1]) gereinigt. Das Produkt $[L^{14}\text{Pd}_2(\text{PPh}_2)\text{Cl}_2]$ (**14a**) wird anschließend aus Ethanol umkristallisiert und als hellbrauner Feststoff isoliert.

Ausbeute	14 mg, 0.01 mmol (<1 %).
Summenformel	C ₅₆ H ₄₅ N ₄ PPd ₂ Cl ₂
Molekulargewicht	1088.7 g/mol.
¹ H-NMR(CDCl ₃)	δ = 1.73 - 1.89 (s, 6H, N=C-CH ₃), 2.00 - 2.27 (s, 3H, CH ₃ ^{pz,4}), 7.17 - 7.51 (m, 20H, CH ^{ph}), 7.60 (d, ³ J = 3.0 Hz, 4H, CH ^{ph,3/5}), 7.95 (d, ³ J = 3.0 Hz, 2H, CH ^{ph,4}).
¹³ C-NMR(CDCl ₃)	δ = 10.5 (CH ₃ ^{pz,4}), 19.7 (N=C-CH ₃), 123.9 (C ^{pz,4}), 127.2, 127.5, 127.8, 127.9, 128.0, 128.4, 129.5, 130.2, 130.3, 130.9, 135.2, 135.3, 135.4, 135.8, 139.6 (C ^{ph,2/6}), 140.0 (C ^{ph,1}), 141.4 (C ^{ph,1}), 147.7 (C ^{pz,3/5}), 172.0 (N=C-CH ₃).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ = 3061 w, 2965 s, 2921 m, 2868 m, 1577 s, 1462 s, 1441 m, 1386 s, 1364 m, 1334 m, 1240 m, 1182 m, 1104 m, 1070 w, 972 w, 934 w, 846 w, 800 m, 772 s, 728 m, 586 w cm ⁻¹ .
Schmelzpunkt	> 250 °C.
MS (FAB) <i>m/z</i> (%)	1088 (75) $[L^{14}\text{Pd}_2(\text{PPh}_2)\text{Cl}_2]^+$.

MS(ESI, MeOH) m/z (%)	1088 (68) $[\text{L}^{14}\text{Pd}_2(\text{PPh}_2)\text{Cl}_2]^+$.
HR-MS(ESI, MeOH)	berechnet 1053.11559 $[\text{L}^{14}\text{Pd}_2(\text{PPh}_2)\text{Cl}]^+$.
	gefunden 1053.11540 $[\text{L}^{14}\text{Pd}_2(\text{PPh}_2)\text{Cl}]^+$.

5.2.22. Synthese von $[\text{L}^{10}_2\text{Cu}_6(\mu\text{-OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$ (**10_{2c}**)

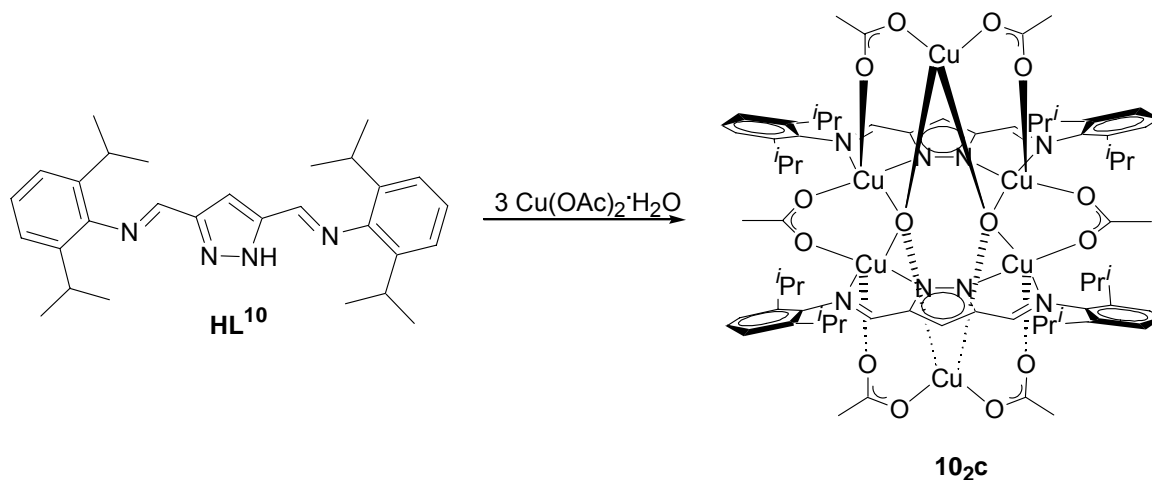
Synthesemethode 1:



Zu einer Lösung von **HL¹⁰** (220 mg, 0.50 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) wird KO^tBu (56.8 mg, 0.50 mmol) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird $\text{Cu(OAc)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (200 mg, 1.00 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung wird 2 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird langsam entfernt. Das Produkt $[\text{L}^{10}_2\text{Cu}_6(\mu\text{-OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$ (**10_{2c}**) wird als violett-braune Kristalle isoliert.

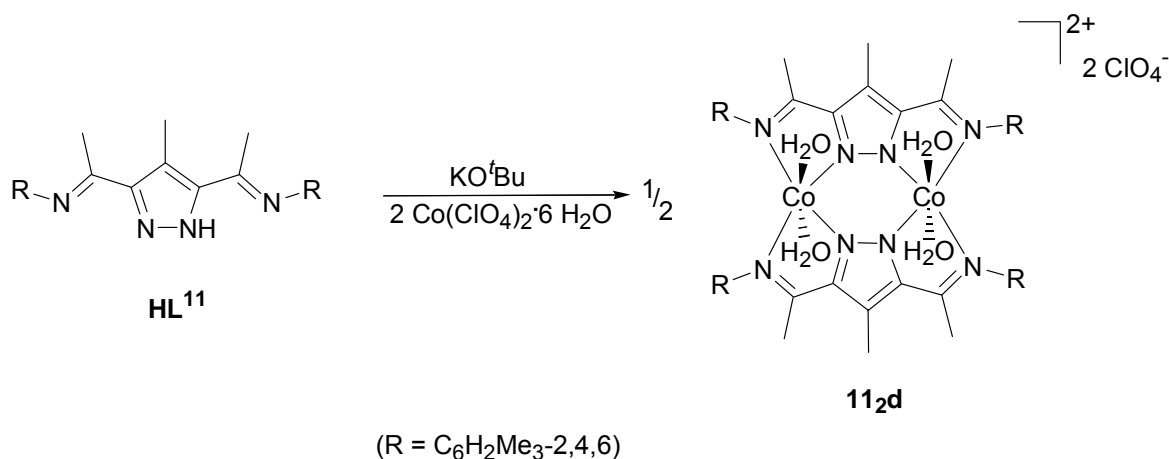
Ausbeute	3 mg, 0.01 mmol (1 %).
Summenformel	$\text{C}_{70}\text{H}_{92}\text{Cu}_6\text{N}_8\text{O}_{14}$
Molekulargewicht	1650.8 g/mol.
MS (FAB, Nibeol) m/z (%)	1577 (11) $[\text{L}^{10}_2\text{Cu}_6(\mu\text{-OAc})_4(\mu_4\text{-O})_2 - \text{H} + 2\text{Na}]^+$, 1514 (3) $[\text{L}^{10}_2\text{Cu}_5(\mu\text{-OAc})_4(\mu_4\text{-O})_2 + 2\text{Na}]^+$, 1162 (15) $[\text{L}^{10}_2\text{Cu}_4 + \text{Na}]^+$, 1073 (100) $[\text{L}^{10}_2\text{Cu}_3]^+$, 1010 (24) $[\text{L}^{10}_2\text{Cu}_2 + \text{H}]^+$.

Synthesemethode 2:



Zu einer Lösung von **HL¹⁰** (220 mg, 0.50 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) wird $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (299 mg, 1.50 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung wird 2 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird langsam entfernt. Das Produkt $[\text{L}^{10}_2\text{Cu}_6(\mu\text{-OAc})_6(\mu_4\text{-O})_2]$ (**10_{2c}**) wird als violett-braune Kristalle isoliert.

Ausbeute	359 mg, 0.22 mmol (87 %).
Summenformel	$\text{C}_{70}\text{H}_{92}\text{Cu}_6\text{N}_8\text{O}_{14}$
Molekulargewicht	1650.8 g/mol.
IR (KBr)	$\tilde{\nu} = 3446 \text{ br}, 3065 \text{ w}, 2964 \text{ m}, 2926 \text{ w}, 2869 \text{ w}, 2359 \text{ w}, 2336 \text{ w}, 2077 \text{ br}, 1622 \text{ vs}, 1586 \text{ vs}, 1437 \text{ s}, 1405 \text{ m}, 1352 \text{ w}, 1341 \text{ w}, 1308 \text{ w}, 1258 \text{ w}, 1182 \text{ w}, 1131 \text{ w}, 1105 \text{ w}, 1036 \text{ w}, 933 \text{ w}, 899 \text{ w}, 801 \text{ w}, 743 \text{ w}, 675 \text{ w}, 617 \text{ w}, 578 \text{ w}, 420 \text{ w cm}^{-1}$.
Schmelzpunkt	> 250 °C.
MS (FAB, Nibeol) m/z (%)	1577 (11) $[\text{L}^{10}_2\text{Cu}_6(\mu\text{-OAc})_4(\mu_4\text{-O})_2 - \text{H} + 2\text{Na}]^+$, 1514 (3) $[\text{L}^{10}_2\text{Cu}_5(\mu\text{-OAc})_4(\mu_4\text{-O})_2 + 2\text{Na}]^+$, 1162 (15) $[\text{L}^{10}_2\text{Cu}_4 + \text{Na}]^+$, 1073 (100) $[\text{L}^{10}_2\text{Cu}_3]^+$, 1010 (24) $[\text{L}^{10}_2\text{Cu}_2 + \text{H}]^+$.
UV/Vis λ (ϵ) (CH_2Cl_2)	257 (57000), 298 (14540), 374 (1240).
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 49.12, H 5.62, N 6.79. gefunden: C 49.03, H 5.85, N 6.82.

5.2.23. Synthese von $[L^{11}Co_2(H_2O)_4(ClO_4)_2] \cdot [ClO_4^-]_2$


Zu einer Lösung von **HL¹¹** (200 mg, 0.50 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) wird KO^tBu (56.8 mg, 0.50 mmol) gegeben und 15 Minuten gerührt. Hierzu wird Kobaltperchlorathexahydrat (365 mg, 1.00 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung wird 2 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der grüne Rückstand in Dichlormethan (40 ml) gelöst und mit Petrolether (80 ml) überschichtet. Das Produkt $[L^{11}Co_2(H_2O)_4][ClO_4]_2$ (**112d**· $[ClO_4^-]_2$) wird in Form roter Kristalle isoliert.

Ausbeute	nicht bestimmt.
Summenformel	C ₅₂ H ₆₂ N ₈ Co ₂ Cl ₂ O ₈
Molekulargewicht	1115.9 g/mol.
MS (FAB, Nibeol) <i>m/z</i> (%)	1015 (100) $[L^{11}Co_2(ClO_4)]^+$, 916 (47) $[L^{11}Co_2]^+$, 517 (10) $[L^{11}Co_2]^+$.

5.3. Ethylenpolymerisation

5.3.1. Testbedingungen

In einen, unter Stickstoffatmosphäre, 200 ml Glas Reaktor von Büchi® wird eine Ausgewählte Menge von Präkatalysatorlösung in Toluol (80 ml) kanuliert. Nach Zugabe von MAO (MAO/Kat. = 1000) wird die Stickstoff Atmosphäre durch Ethylen ersetzt. Der Ethylen druck im Reaktor wird auf 2 bar während der gesamten Reaktionszeit konstant gehalten. Schließlich wurde die Polymerisationsreaktion mit Methanol (50 ml) gestoppt. Der erhaltene Polyethylen wurde filtriert und unter Vakuum getrocknet. Wenn es keine Änderungen dem Polymergewichts, wurde die Aktivität berechnet.

5.3.2. Ergebnisse

	Katalysator	MAO/Kat.	Kat. Menge [μmol]	Temp. Kontrolle	Ausbeute PE [g]	Aktivität [$\text{kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$]
1	6a	1000	5.0	Nein	1.17	92
2	6b	1000	5.0	Nein	4.19	327
3	7a	1000	5.0	Nein	0.78	61
4	7b	1000	5.0	Nein	1.48	116
5	9a	1000	5.0	Nein	1.42	112
6	9a	1000	5.0	18 °C	1.83	144
7	9b	500	2.5	18 °C	2.02	316
8	9b	1000	5.0	Nein	5.84	458
9	9b	1000	2.5	18 °C	3.48	546
10	9b	2000	2.5	18 °C	3.54	553
11	9b	3000	2.5	18 °C	3.87	604
12	10a	1000	5.0	Nein	0.93	73
13	10b	1000	5.0	Nein	2.34	183

Tabelle 20: Ethylenpolymerisationsaktivitäten von ausgewählten Komplexen (Reaktionszeit 1 Stunde, $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 2.5 \text{ bar}$).

	Katalysator & MAO/Kat.	Test- zeit [min]	Kat. Menge [μmol]	Temp.	Ausbeute PE [g]	Aktivität [$\text{kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$]	
14	9b	1000	5	1.67	18 °C	0.173	496
15	9b	1000	10	1.67	18 °C	0.345	495
16	9b	1000	15	1.67	18 °C	0.515	494
17	9b	1000	20	1.67	18 °C	0.685	493
18	9b	1000	25	1.67	18 °C	0.858	493
19	9b	1000	30	1.67	18 °C	1.030	493
20	9b	1000	35	0.84	18 °C	0.605	493
21	9b	1000	40	0.84	18 °C	0.690	493
22	9b	1000	45	0.84	18 °C	0.803	492
23	9b	1000	50	0.84	18 °C	0.894	493
24	9b	1000	55	0.84	18 °C	0.981	492
25	9b	1000	60	0.84	18 °C	1.070	492

Tabelle 21: Ethylenpolymerisationsaktivitäten bei der kinetischen Untersuchung mit **9b** ($p(\text{C}_2\text{H}_4) = 2.5 \text{ bar}$).

	Katalysator & MAO/Kat.	Einsatz Nr.	Kat. Menge [μmol]	Temp.	Ausbeute PE [g]	Aktivität [$\text{kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$]	
26	9b	1000	1	0,84	18 °C	0,990	471
27	9b	1000	2	0,84	18 °C	0,451	214
28	9b	1000	3	0,84	18 °C	0,987	47

Tabelle 22: Ethylenpolymerisationsaktivitäten bei dem Wiederverwendbarkeitstest mit **9b** (Reaktionszeit 1 Stunde, $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 2.5 \text{ bar}$).

5.4. Röntgenstrukturanalyse

5.4.1. Allgemeines

Die Bestimmung der Elementarzelle und die Sammlung der Messdaten erfolgte an einem STOE IPDS II Gerät, einem Vierkreisdiffraktometer mit Offset-Eulerwiege der Firma Huber mit einem Bruker SMART 6K CCD-Zähler mit graphitmonochromatisierter Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.711 \text{ \AA}$).

Die Messwerte wurden bezüglich Lorentz- und Polarisierungseffekten korrigiert. Zusätzlich erfolgten Absorptionskorrekturen. Die Lösung und Verfeinerung wurde mit den Programmen SHELXS-97^[192] und SHELXL-97^[193] durchgeführt. Bei den angegebenen Kristalldaten und den folgenden Gitterkonstanten sind in Klammern hinter den jeweiligen Werten die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale angegeben.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden durchgeführt von Dr. Sebastian Dechert an der Georg-August-Universität Göttingen.

5.4.2. Kristalldaten und Angaben zur Struktur im Festkörper

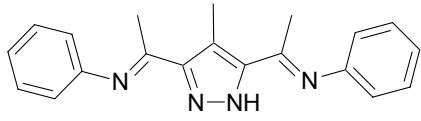
Verbindung	HL ⁹	HL ⁷
Formel	C ₃₂ H ₄₄ N ₄ · 0.5 CHCl ₃	C ₂₃ H ₂₆ N ₄
<i>M</i> [g/mol]	544.40	358.48
Kristallgröße [mm]	0.52 × 0.32 × 0.28	0.21 × 0.19 × 0.18
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (No. 2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (No. 2)
<i>a</i> [Å]	8.5084(1)	7.4314(13)
<i>b</i> [Å]	13.2381(2)	11.8412(19)
<i>c</i> [Å]	16.1319(2)	22.723(3)
α [°]	112.327(1)	97.311(12)
β [°]	90.317(1)	90.670(13)
γ [°]	106.465(1)	92.365(13)
<i>V</i> [Å ³]	1598.69(4)	1981.3(6)
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm ⁻³]	1.131	1.202
<i>Z</i>	2	4
<i>F</i> (000)	586	768
<i>T</i> [K]	133(2)	133(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073
<i>hkl</i> Bereich	±10, ±15, -19 bis 13	±7, ±12, ±24
θ Bereich [°]	2.52 bis 25.00	1.88 bis 24.74
Gemessene Reflexe	17818	7120
Unabhängige Reflexe [<i>R</i> _{int}]	5534 [0.0588]	4538 [0.0878]
Verfeinerte Parameter	392	499
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.569 / -0.449	0.513 / -0.404
goodness-of-fit	1.026	1.018
<i>R</i> 1 (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0773	0.1049
<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.2233	0.2752
Gerät	STOE IPDS II	STOE IPDS II

Verbindung	2a	9a
Formel	$C_{20}H_{31}Cl_3N_4Pd_2$	$C_{32}H_{43}Cl_3N_4Pd_2$
M [g/mol]	646.64	802.85
Kristallgröße [mm]	0.21 x 0.16 x 0.11	$0.32 \times 0.14 \times 0.12$
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i> (No. 61)
a [Å]	24.2552(8)	14.6265(3)
b [Å]	12.4949(4)	14.7343(4)
c [Å]	31.0311(13)	32.0992(8)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
V [Å ³]	9404.5(6)	6917.7(3)
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm ⁻³]	1.827	1.542
Z	16	8
$F(000)$	5152	3248
T [K]	133(2)	133(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073
hkl Bereich	$\pm 28, -13$ bis $14, \pm 36$	$\pm 17, -6$ bis $16, -38$ bis 27
θ Bereich [°]	1.31 bis 24.86	2.06 - 25.00
Gemessene Reflexe	60494	17074
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	8112 [0.0862]	5633 [0.0635]
Verfeinerte Parameter	528	381
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.894 / -0.883	0.605 / -1.341
goodness-of-fit	1.009	1.023
$R1$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0371	0.0477
$wR2$ (alle Daten)	0.0668	0.1300
Gerät	STOE IPDS II	STOE IPDS II

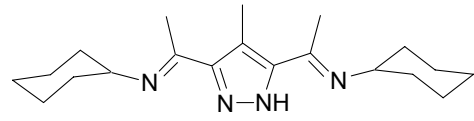
Verbindung	6_{2a}	11_{2a}
Formel	C ₆₀ H ₈₆ Cl ₆ N ₈ O ₄ Pd ₄ S ₄	C ₅₅ H ₆₉ Cl ₁₄ N ₈ O _{0.50} Pd ₅
<i>M</i> [g/mol]	1749.91	1878.48
Kristallgröße [mm]	0.22 x 0.14 x 0.11	0.13 x 0.10 x 0.07
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	13.8572(7)	13.4207(8)
<i>b</i> [Å]	21.4860(9)	15.0996(10)
<i>c</i> [Å]	13.3849(8)	17.3630(12)
α [°]	90	83.962(5)
β [°]	117.381(4)	73.535(5)
γ [°]	90	81.966(5)
<i>V</i> [Å ³]	3538.7(3)	3333.2(4)
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm ⁻³]	1.642	1.872
<i>Z</i>	2	2
<i>F</i> (000)	1768	1854
<i>T</i> [K]	133(2)	133(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073
<i>hkl</i> Bereich	±16, -25 bis 22, ±15	±15, ±17, -20 bis 18
θ Bereich [°]	1.65 bis 24.81	1.59 / 24.90
Gemessene Reflexe	29722	34342
Unabhängige Reflexe [<i>R</i> _{int}]	6062 [0.0433]	11496 [0.1215]
Verfeinerte Parameter	399	766
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.358 / -0.468	1.192 / -2.954
goodness-of-fit	1.016	1.001
<i>R</i> 1 (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0264	0.0648
<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0551	0.1744
Gerät	STOE IPDS II	STOE IPDS II

Verbindung	14a	9b
Formel	$C_{60}H_{53}Cl_2N_4OPPd_2$	$C_{66}H_{86}Br_5F_3N_8Ni_4O_2$
M [g/mol]	1160.73	1714.82
Kristallgröße [mm]	0.27 x 0.22 x 0.16	0.37 x 0.31 x 0.26
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a [Å]	20.3863(7)	15.1904(7)
b [Å]	12.0939(5)	19.1013(7)
c [Å]	22.0879(7)	16.5279(8)
α [°]	90	90
β [°]	109.619(2)	112.480(4)
γ [°]	90	90
V [Å ³]	5129.6(3)	4431.3(3)
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm ⁻³]	1.503	1.285
Z	4	2
$F(000)$	2360	1736
T [K]	133(2)	133(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073
hkl Bereich	-23 bis 24, ± 14 , -26 bis 25	± 17 , ± 22 , ± 19
θ Bereich [°]	1.67 bis 24.83	1.55 bis 24.79
Gemessene Reflexe	39901	55347
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	8788 [0.0698]	7591 [0.0578]
Verfeinerte Parameter	634	487
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.498 / -1.009	2.036 / -1.843
goodness-of-fit	1.033	1.049
$R1$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0407	0.0891
$wR2$ (alle Daten)	0.1186	0.2620
Gerät	STOE IPDS II	STOE IPDS II

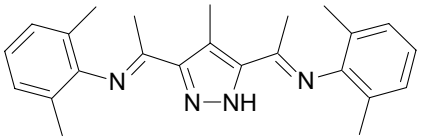
Verbindung	10₂c	11₂d
Formel	$C_{75}H_{102}Cl_{10}Cu_6N_8O_{14}$	$C_{60}H_{86}Cl_2Co_2N_8O_{14}$
M [g/mol]	2075.39	1332.13
Kristallgröße [mm]	0.41 x 0.33 x 0.27	0.45 x 0.36 x 0.23
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a [Å]	19.2213(6)	12.7158(5)
b [Å]	11.8722(4)	13.9438(5)
c [Å]	20.2856(6)	18.8437(8)
α [°]	90	90
β [°]	100.605(2)	104.470(3)
γ [°]	90	90
V [Å ³]	4550.1(2)	3235.1(2)
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm ⁻³]	1.515	1.368
Z	2	2
$F(000)$	2128	1404
T [K]	133(2)	133(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073
hkl Bereich	±22, ±13, ±23	±14, ±16, ±22
θ Bereich [°]	1.62 bis 24.83	1.75 bis 24.83
Gemessene Reflexe	70475	60085
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	7819 [0.0520]	5576 [0.0503]
Verfeinerte Parameter	534	450
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.978 / -0.591	0.248 / -0.353
goodness-of-fit	1.027	1.028
$R1$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0328	0.0396
$wR2$ (alle Daten)	0.0807	0.0765
Gerät	STOE IPDS II	STOE IPDS II



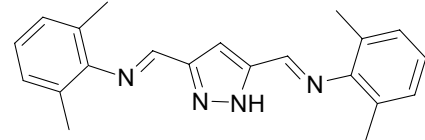
HL¹



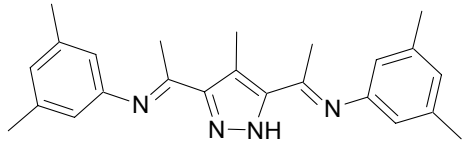
HL²



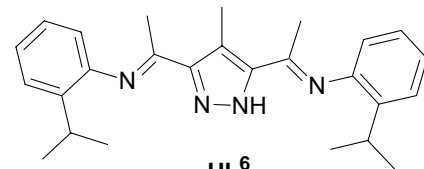
HL³



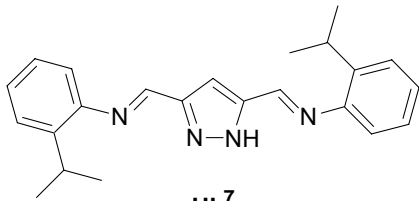
HL⁴



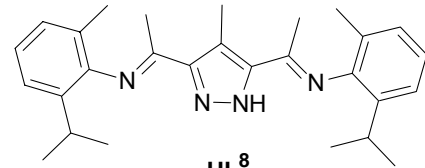
HL⁵



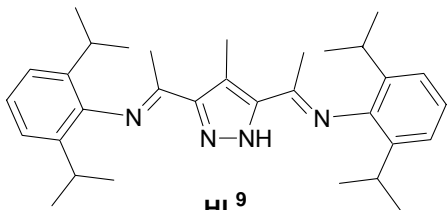
HL⁶



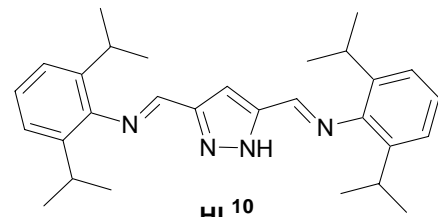
HL⁷



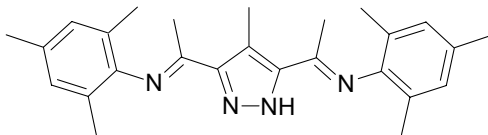
HL⁸



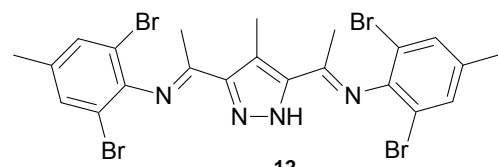
HL⁹



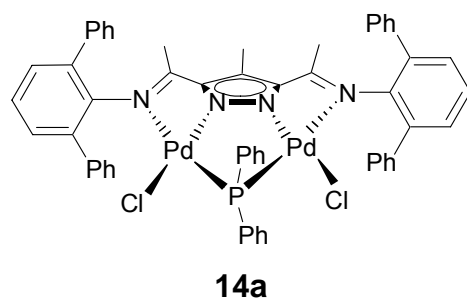
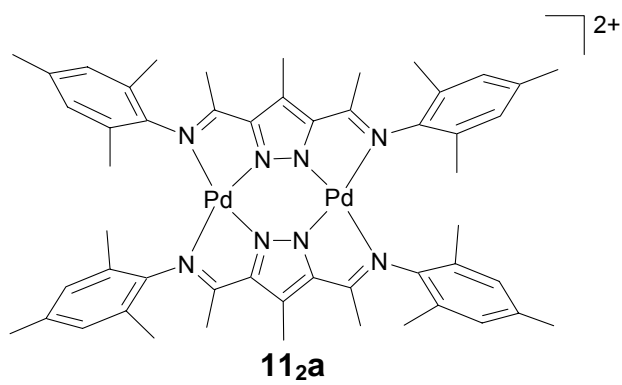
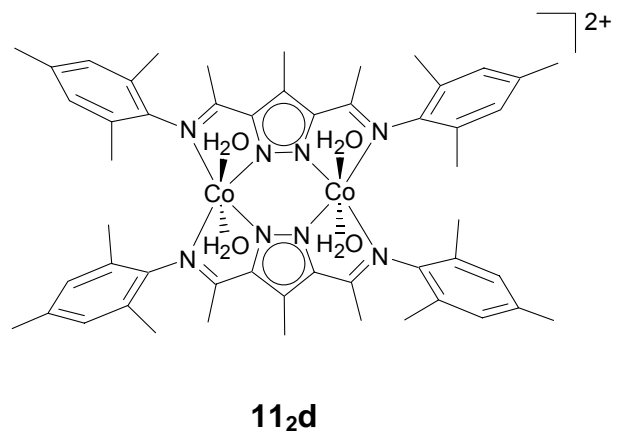
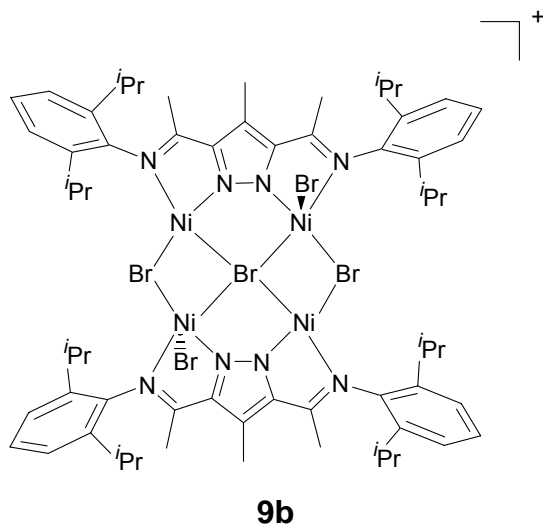
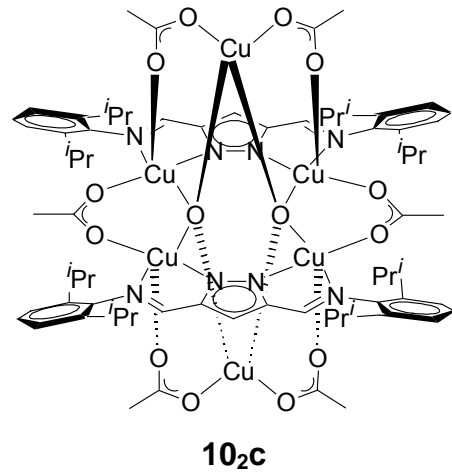
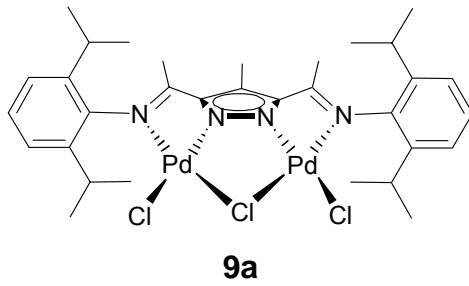
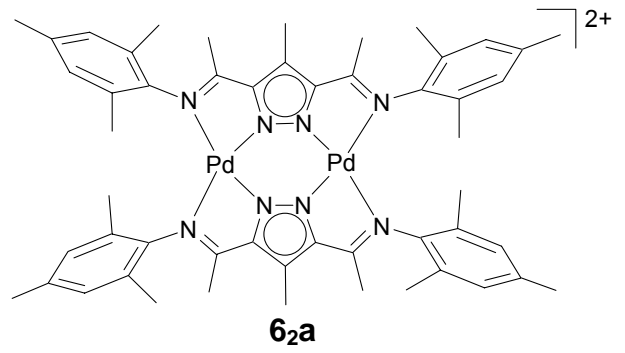
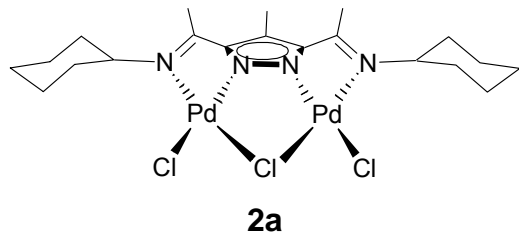
HL¹⁰



HL¹¹



HL¹²



6. Literaturverzeichnis

- [1] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1086-1094.
- [2] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3988-3989.
- [3] C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 203-209.
- [4] O. Kahn, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 837-839; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 834-850.
- [5] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1993**.
- [6] A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos, K. Wieghard, *Handbook of Metalloproteins*, Vol. 1, 2, Wiley, Weinheim, **2001**.
- [7] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie – Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 1. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **1988**.
- [8] D. Voet, J. G. Voet, *Biochemie*, 1. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, **1994**.
- [9] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1995**.
- [10] H. Bertagnolli, W. Kaim, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 847-849; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 771-773.
- [11] N. V. Kaminskaia, B. Spingler, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6555-6563.
- [12] B. Bauer-Siebenlist, Dissertation *Zweikernige Zinkkomplexe als Modellverbindungen für Hydrolasen*, Göttingen, **2004**.
- [13] B. Bauer-Siebenlist, F. Meyer, E. Farkas, D. Vidovic, S. Dechert, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4349-4360.
- [14] M. Shibasaki, H. Sasai, T. Arai, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1290-1310; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1236-1256.
- [15] B. M. Trost, H. Ito, E. R. Solcoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3367-3368.
- [16] B. M. Trost, V. S. C. Yeh, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 889-891.
- [17] C. K. Williams, N. R. Brooks, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *Chem. Commun.* **2002**, 2132-2133.
- [18] M. Deppner, R. Burger, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1194-1211.
- [19] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99-149.
- [20] H. G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205-1222.

- [21] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255-1283; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143-1170.
- [22] K. Hauffe, *Katalyse*, 1. Aufl, de Gruyter-Verlag, Berlin, **1976**.
- [23] S. Mecking, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 550-557; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 534-540.
- [24] F. Meyer, Vorlesung *Katalysechemie*, Göttingen, **2002**.
- [25] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner, Studienbücher, Stuttgart, **1993**, 494-495.
- [26] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1952**, *64*, 323-329.
- [27] F. R. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233-247.
- [28] W. Kaminsky, H. H. Brintzinger, K. Kuelper, F. R. W. P. Wild., *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507-508; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507-508.
- [29] W. Keim, F. H. Kowaldt, *Erdöl Erdgas Kohle* **1978**, *78-79*, 453-462.
- [30] D. Voigt in *Aqueous-Phase Organometallic Chemistry* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 541-547.
- [31] G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 189-211; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 185-206.
- [32] P. Chen, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2938-2954; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 2832-2847.
- [33] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448-468; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 428-447.
- [34] L. Wang, R. S. Lu, R. Bau, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6999-7000.
- [35] K. A. Ostoja Starzewski, J. Witte, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 610-612; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1985**, *24*, 599-601.
- [36] K. A. Ostoja Starzewski, J. Witte, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 76-77; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 63-64.
- [37] K. A. Ostoja Starzewski, J. Witte in *Transition Metal Catalyzed Polymerizations - Ziegler Natta and Metathesis Polymerization* (Hrsg.: R. P. Quirk), Cambridge University Press, Cambridge, **1988**, S. 472-496.

- [38] L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267-268.
- [39] C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11664-11665.
- [40] D. P. Gates, S. A. Svejda, E. Onate, C. M. Killian, L. K. Johnson, P. S. White, M. Brookhart, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2320-2334.
- [41] Z. Guan, P. M. Cotts, E. F. McCord, S. J. McLain, *Science* **1999**, *283*, 2059-2062.
- [42] C. M. Killian, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics* **1997**, *16*, 2005-2007.
- [43] T. V. Laine, M. Klinga, M. Leskela, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 959-964.
- [44] T. V. Laine, K. Lappalainen, J. Liimatta, E. Aitola, B. Lofgren, M. Leskela, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 487-491.
- [45] R. T. Stibrany, M. G. Matturo, S. Zushma, A. O. Patil, (Exxonmobil Research and Engineering Co., USA). *PCT Int. Appl. WO0174743*, **2001**; *Chem. Abstr.* **2001**, *135*, 289188.
- [46] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283-315.
- [47] T. Schareina, G. Hillebrand, H. Fuhrmann, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2421-2426.
- [48] L. Wang, W.-H. Sun, L. Han, Z. Li, Y. Hu, C. He, C. Yan, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *650*, 59-64.
- [49] P. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2741-2769.
- [50] S. Ikeda, F. Ohhata, M. Miyoshi, R. Tanaka, T. Minami, F. Ozawa, M. Yoshifuji, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4686-4687; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 4512-4513.
- [51] Z. Guan, W. J. Marshall, *Organometallics* **2002**, *21*, 3580-3586.
- [52] N. A. Cooley, S. M. Green, D. F. Wass, K. Heslop, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *Organometallics* **2001**, *20*, 4769-4771.
- [53] J. Heinicke, M. Z. He, A. Dal, H. F. Klein, O. Hetche, W. Keim, U. Florke, H. J. Haupt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 431-440.

- [54] J. Heinicke, M. Koesling, R. Brull, W. Keim, H. Pritzkow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 299-305.
- [55] A. Held, F. M. Bauers, S. Mecking, *Chem. Commun.* **2000**, 301-302.
- [56] R. Soula, C. Novat, A. Tomov, R. Spitz, J. Claverie, X. Drujon, J. Malinge, T. Saudemont, T. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2022-2026.
- [57] A. Tomov, J. P. Broyer, R. Spitz, *Macromol. Symp.* **2000**, *150*, 53-58.
- [58] R. Soula, B. Saillard, R. Spitz, J. Claverie, M. F. Llauro, C. Monnet, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1513-1523.
- [59] S. Mecking, A. Held, F. M. Bauers, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 564-582; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 544-561.
- [60] V. C. Gibson, A. Tomov, *Chem. Commun.* **2001**, 1964-1965.
- [61] E. Drent, R. van Dijk, R. van Ginkel, B. van Oort, R. I. Pugh, R. I. *Chem. Commun.* **2002**, 744-745.
- [62] C. M. Wang, S. Friedrich, T. R. Younkin, R. T. Li, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, M. W. Day, *Organometallics* **1998**, *17*, 3149-3151.
- [63] M. S. W. Chan, L.Q. Deng, T. Ziegler, *Organometallics* **2000**, *19*, 2741-2750.
- [64] T. R. Younkin, E. F. Conner, J. I. Henderson, S. K. Friedrich, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, *Science* **2000**, *287*, 460-462.
- [65] F. M. Bauers, S. Mecking, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3020-3022.
- [66] E. N. Jacobsen, R. Breinbauer, *Science* **2000**, *287*, 437-438.
- [67] E. F. Connor, T. R. Younkin, J. I. Henderson, S. Hwang, R. H. Grubbs, W. P. Roberts, J. J. Litzau, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2842-2854.
- [68] C. Carlini, M. Marchionna, R. Patrini, A. M. R. Galletti, G. Sbrana, *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, *216*, 1-8.
- [69] C. Carlini, M. Marchionna, A. M. R. Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *169*, 79-88.
- [70] C. Carlini, M. Marchionna, A. M. R. Galletti, G. Sbrana, *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, *206*, 1-12.
- [71] C. Carlini, M. Isola, V. Liuzzo, A. M. R. Galletti, G. Sbrana, *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, *231*, 307-320.
- [72] F. A. Hicks, M. Brookhart, *Organometallics* **2001**, *20*, 3217-3219.

- [73] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414-6415.
- [74] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169-1203.
- [75] A. C. Gottfried, M. Brookhart, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1140-1142.
- [76] K. A. Ostoja Starzewski, J. Witte, K. H. Reichert, G. Vasiliou in *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization* (Hrsg.: W. Kaminsky, H. Sinn), Springer, Berlin, **1988**, S. 349-360.
- [77] U. Klabunde, S. D. Ittel, *J. Mol. Catal.* **1987**, *41*, 123-134.
- [78] U. Klabunde, R. Mülhaupt, T. Herskovitz, A. H. Janowicz, J. Calabrese, S. D. Ittel, *J. Polym. Sci. Part A* **1987**, *25*, 1989-2003.
- [79] H. G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205-1222.
- [80] W. Kaminsky, M. Arndt, *Adv. Polym. Sci.* **1997**, *127*, 143-187.
- [81] L. K. Johnson, C. M. Killian, S. D. Arthur, J. Feldman, E. McCord, S. J. McLain, K. A. Kreutzer, M. A. Bennett, E. B. Coughlin, S. D. Ittel, A. Parthasarathy, D. Tempel, M. Brookhart (UNC-Chapel Hill/DuPont), WO 96/23010, **1996** [*Chem. Abstr.* **1996**, *125*, 222773t].
- [82] Auch im Falle der Palladium(II)-Katalysatoren kann die Ethylenkonzentration den Anteil der längeren Verzweigungen, und damit die Polymereigenschaften, beeinflussen.^[41, 40]
- [83] G. J. P. Britovsek, M. I. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Strömberg, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728-8740.
- [84] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 849-850.
- [85] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049.
- [86] B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143-7144.
- [87] G. J. P. Britovsek, S. Mastroianni, G. A. Solan, S. P. D. Baugh, C. Redshaw, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, M. R. J. Elsegood, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2221-2231.

- [88] V. Loranz, P.-G. Lassahn, C. Zhang, B. Wu, C. Janiak, G. Rheinwald, H. Lang, *Z. Naturforsch.* **2003**, *58b*, 1152-1164.
- [89] C. Zhang, C. Janiak, H. Brombacher, *Z. Naturforsch.* **2003**, *58b*, 1152-1164.
- [90] S. Jie, D. Zhang, T. Zhang, W.-H. Sun, J. Chen, Q. Ren, D. Liu, G. Zheng, W. Chen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1739-1749.
- [91] C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Chem. Commun.* **1997**, *6*, 541-542.
- [92] W.-K. Chang, S.-C. Sheu, G.-H. Lee, Y. Wang, T.-I. Ho, Y.-C. Lin, *Dalton Trans.* **1993**, *5*, 687-694.
- [93] I. A. Guzei, K. Li, G. A. Bikzhanova, J. Darkwa, S. F. Mapolie, *Dalton Trans.* **2003**, 715-722.
- [94] P. J. Steel, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *106*, 247-265.
- [95] A. P. Sadimenko, S. S. Basson, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 247-297.
- [96] A. R. Barron, G. Wilkinson, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1131-1134.
- [97] J. C. Röder, Dissertation, Zweikernkomplexe Multifunktionseller Pyrazolatliganden als Bimetallische Analoga von N-Chelatkomplexen, Heidelberg, **2001**.
- [98] N. Sakagami, M. Nakahanada, K. Ino, A. Hioki, S. Kaizaki, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 683-688.
- [99] E. Buchner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1889**, *22*, 842.
- [100] N. Masciocchi, M. Moret, P. Cairati, A. Sironi, G. A. Ardizzoia, G. L. Monica, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7668-7676.
- [101] G. La Monica, G. A. Ardizzoia, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *46*, 151-238.
- [102] T. Kamiyusuki, H. Okawa, E. Kitaura, M. Koikawa, N. Matsumoto, S. Kida, H. Oshio, *Dalton Trans.* **1989**, *11*, 2077-2081.
- [103] T. Kamiyusuki, H. Okawa, N. Matsumoto, S. Kida, *Dalton Trans.* **1990**, *1*, 195-198.
- [104] S. Buchler, F. Meyer, A. Jacobi, P. Kircher, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch.* **1999**, *54 b*, 1295-1306.
- [105] T. Kamiyusuki, H. Okawa, K. Inoue, N. Matsumoto, M. Koderä, S. Kida, *J. Coord. Chem.* **1991**, *23*, 201-211.

- [106] M. Itoh, K. Motoda, K. Shindo, T. Kamiyusuki, H. Sakiyama, N. Matsumoto, H. Okawa, *Dalton Trans.* **1995**, 22, 3635-3641.
- [107] T. G. Schenck, J. M. Downes, C. R. C. Milne, P. B. MacKenzie, H. Boucher, J. Whelan, B. Bosnich, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2334-2337.
- [108] M. Konrad, F. Meyer, K. Heinze, L. Zsolnai, *Dalton Trans.* **1998**, 2, 199-206.
- [109] F. Meyer, S. Beyreuther, K. Heinze, L. Zsolnai, *Chem. Ber. / Recueil* **1997**, 130, 605-613.
- [110] M. Konrad, S. Wuthe, F. Meyer, E. Kaifer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2233-2240.
- [111] M. Konrad, F. Meyer, A. Jacobi, P. Kircher, P. Rutsch, L. Zsolnai, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4559-4566.
- [112] F. Meyer, M. Konrad, E. Kaifer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1851-1855.
- [113] F. Meyer, E. Kaifer, P. Kircher, K. Heinze, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1617-1630.
- [114] F. Meyer, I. Hyla-Kryspin, E. Kaifer, P. Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 771-781.
- [115] F. Meyer, H. Pritzkow, *Chem. Commun.* **1998**, 15, 1555-1556.
- [116] J. C. Bayon, P. Esteban, G. Net, P. G. Rasmussen, K. N. Baker, C. W. Hahn, M. M. Gumz, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2572-2574.
- [117] M. Nakahanada, K. Ino, S. Kaizaki, *Dalton Trans.* **1993**, 3685-3684.
- [118] C. Acerete, J. M. Bueno, L. Campayo, P. Navarro, M. I. Rodriguez-Franco, A. Samat, *Tetrahedron* **1994**, 50, 4765-4774.
- [119] T. G. Schenck, J. M. Downes, C. R. C. Milne, J. F. Sawyer, B. Bosnich, L. Miller, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2338-2344.
- [120] F. Meyer, A. Jacobi, L. Zsolnai, *Chem. Ber. / Recueil* **1997**, 130, 1441-1447.
- [121] J. Ackermann, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg **1999**.
- [122] J. Ackermann, F. Meyer, E. Kaifer, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 247-258.
- [123] F. Meyer, K. Heinze, B. Nuber, L. Zsolnai, *Dalton Trans.* **1998**, 2, 207-214.
- [124] R. C. Mehrotra, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, New York, **1987**, 269.
- [125] P. Krumholz, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2163-2166.

- [126] D. Demoulin, I. Fischer-Hjalmars, A. Henriksson-Enflo, J. A. Pappas, M. Sundbom, *Int. J. Quantum. Chem.* **1978**, *12*, 351-369.
- [127] S. Mecking, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 325-351.
- [128] J. C. Röder, F. Meyer, H. Pritzkow, *Chem. Commun.* **2001**, 2176–2177.
- [129] J. C. Röder, F. Meyer, M. Konrad, S. Sandhöfner, E. Kaifer, H. Pritzkow, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4479–4487.
- [130] L. Wolff, *Liebigs Ann. Chem.* **1902**, *325*, 186-192.
- [131] M. Kumar, V. J. Arán, P. Navarro, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3159-3164.
- [132] V. J. Arán, M. Kumar, J. Molina, L. Lamarque, P. Navarro, E. García-España, J. A. Ramírez, S. V. Luis, B. Escuder, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6135-6146.
- [133] M. Konrad, Dissertation *Zweikernkomplexe unsymmetrischer, multidentater Pyrazolatliganden : Koordinationschemie, Magnetismus und Urease-Modellkomplexe*, Heidelberg, **1999**.
- [134] W. M. E. Koomen-van Oudenniel, R. A. G. de Graaf, J. G. Haasnoot, R. Prins, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1128-1133.
- [135] A. Escuer, R. Vicente, B. Mernari, A. E. Gueddi, M. Pierrot, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2511-2516.
- [136] J. E. Andrew, A. B. Blake, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1408-1415.
- [137] L. K. Thompson, F. L. Lee, E. J. Gabe, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 39-46.
- [138] F. S. Keij, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Dalton Trans.* **1984**, *10*, 2093-2097.
- [139] L. Rosenberg, L. K. Thompson, E. J. Gabe, F. L. Lee, *Dalton Trans.* **1986**, *13*, 625-631.
- [140] S. F. Palopoli, S. J. Geib, A. L. Rheingold, T. B. Brill, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2963-2971.
- [141] J. Casabó, J. Pons, K. S. Siddiqi, F. Teixidor, E. Molins, C. Miravittles, *Dalton Trans.* **1989**, *7*, 1401-1403.
- [142] V. I. Minkin, A. D. Garnovskii, J. Elguero, A. R. Katritzky, O. V. Denisko, *Adv. Heterocyclic Chem.* **2000**, *76*, 157-323.
- [143] M. Schmid, R. Eberhard, M. Klinga, M. Leskelä, B. Rieger *Organometallics* **2001**, *20*, 2321-2330.

- [144] J. Vicente, M. C. Lagunas, E. Bleuel, M. C. Ramirez de Arellano, *Private Communication* **1997**.
- [145] C. Sui-Seng, F. Belanger-Gariepy, D. Zargarian, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2003**, *59*, m618.
- [146] D. H. Camacho, E. V. Salo, J. W. Ziller, Z. Guan, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1857-1861.
- [147] W. Li, D. P. Nelson, M. S. Jensen, R. S. Hoerrner, D. Cai, R. D. Larsen, P. J. Reider, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5394-5397.
- [148] G. Hughes, C. Wang, A. S. Batsanov, M. Fern, S. Frank, M. R. Bryce, I. F. Perepichka, A. P. Monkman, B. P. Lyons, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 3069-3077.
- [149] F.-J. Zhang, C. Cortez, R. G. Harvey, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3952-3960.
- [150] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169-1204.
- [151] S. Mecking, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 325-351.
- [152] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *Dalton Trans.*, **1989**, *12*, S1-S83.
- [153] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414-6415.
- [154] A. Hazell, C. J. Mc Kenzie, L. P. Nielsen, *Dalton Trans.* **1998**, 1751-1756.
- [155] A. F. Wells, *Z. Kristallogr.* **1938**, *100 A*, 189-194.
- [156] B. Schüpp, H.-L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1944-1950.
- [157] S. Schwarz, J. Strähle, U. Weisser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2495-2499.
- [158] A. J. Blake, C. M. Grant, P. E. Y. Milne, J. M. Rawson, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **1994**, 169-171.
- [159] A. J. Blake, C. M. Grant, C. I. Gregory, J. M. Rawson, D. Reed, R. E. P. Winpenny, *Dalton Trans.* **1995**, 163-175.
- [160] V. McKee, S. S. Tandon, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2901-2902.
- [161] V. McKee, S. S. Tandon, *Dalton Trans.* **1991**, 221-230.
- [162] R. J. Butcher, C. J. O'Connor, E. Sinn, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 537-545.
- [163] A. J. Blake, C. M. Grant, C. I. Gregory, S. Parsons, J. M. Rawson, D. Reed, R. E. P. Winpenny, *Dalton Trans.* **1995**, 163-175.

- [164] OriginLab Corporation, *Origin 7.5 SR4*, Northampton (USA), **2004**.
- [165] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414-6415.
- [166] G. Noël, *Praktikumsbericht: Polymerisation von Ethylen im heterogenen Verfahren*, Merck KGaA, Darmstadt, **2001**.
- [167] W. Kaminsky, *Dalton Trans.* **1998**, *9*, 1414-1418.
- [168] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 232-235.
- [169] W. Kaminsky, M. Arndt, *Adv. Polym. Sci.* **1997**, *127*, 143-187.
- [170] Diamond – Crystal and Molecular Structure Visualization Crystal Impact – K. Brandenburg & H. Putz GbR, Postfach 1251, D-53002 Bonn.
- [171] S. Hocquet, M. Dosière, A. Thierry, B. Lotz, M. H. J. Koch, N. Dubreuil, D. A. Ivanov, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8376-8384.
- [172] J. Pak, B. Wunderlich, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4492-4503.
- [173] M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, *Polymeranalytik I: Makromolekulare Strukturen, physikalische Methoden, Anwendungskriterien*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1977**, 349-361.
- [174] M. Pollard, K. Klimke, R. Graf, H.W. Spiess, M. Wilhelm, O. Sperber, C. Piel, W. Kaminsky, *Macromolecules* **2004**, *37*, 813-825.
- [175] J. Dahlmann, *Acta Polymerica* **1989**, *40*, 139-142.
- [176] G. Müller, E. Schröder, L. Chudzynski, U. Wagnitz, *Acta Polymerica* **1983**, *34*, 345-351.
- [177] W. Haberditzl, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 277-288; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 288-298.
- [178] W. Haberditzl, *Magnetochemie*, Akademie-Verlag, Berlin, **1968**.
- [179] S. C. Bart, E. J. Hawrelak, A. K. Schmisser, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Organometallics* **2004**, *23*, 237-246.
- [180] H. t. Dieck, M. Svoboda, T. Greiser, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1981**, *36*, 823-832.
- [181] R. Van Asselt, E. E. G. C. Gielens, R. E. Rülke, K. Vrieze, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 977-985.
- [182] J. Chatt, L. M. Vallarino, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1957**, 3413-3416.

- [183] R. E. Rülke, J. M. Ernsting, A. L. Spek, C. J. Elsevier, P. W. N. M. Van Leeuwen, K. Vrieze, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5769-5778.
- [184] F. T. Lapido, G. K. Anderson, *Organometallics* **1994**, *13*, 303-306.
- [185] D. R. Coulson, *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 121-123.
- [186] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513-519.
- [187] A. Suzuki, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 213-222.
- [188] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [189] G. W. Gribble, C. F. Nutaitis, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *49*, 6023-6026.
- [190] P. E. Gordon, A. J. Fry, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 831-833.
- [191] G. Hughes, C. Wang, A. S. Batsanov, M. Fern, S. Frank, M. R. Bryce, I. F. Perepichka, A. P. Monkman, B. P. Lyons, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 3069-3077.
- [192] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1997**.
- [193] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.

Poster & Tagungen

14th International Symposium Homogeneous Catalysis (ISHC), München 2004.

“Dinuclear palladium(II) and nickel(II) complexes with pyrazole-diimine ligands: synthesis, structure and ethylene polymerisation behaviour.”

2nd Blue Sky Conference on Catalytic Olefin Polymerisation, Sorrento 2005, Italien.

“Pyrazolate-based dinuclear α -diimine-type palladium(II) and nickel(II) complexes a bimetallic approach in olefin polymerisation.”

Dank

Ich danke allen Mitgliedern des AK Meyer in Göttingen für das gute und freundschaftliche Arbeitsklima. Insbesondere für die netten Grill-Abende in Göttingen, und auch im „staatlichen anerkannten Erholungsort“.

Jörg Teichgräber und Dr. Maringgele danke ich für die großartige Unterstützung beim Aufbau vom Labor 232. Petra Unger danke ich zuerst für die „Administrative“-Hilfe, und für die angenehmen Unterhaltungen.

Danke an die NMR-, die MS-Abteilungen und dem Mikroanalytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie für die Analysen meiner Proben. Herrn Dr. Frauendorf danke ich für die HR-MS-Messungen.

Dr. Andreas Stasch, Dr. Dante Neculai, Dr. Bernhard Bauer, Dr. Sebastian Dechert, Achim Ballman, Dr. Guido Leibeling für die unterhaltsame Zeit während der Betreuung der ACF-Praktika.

Dr. Rosana Ferrari, Dr. Julia Klingele, Stamatia Katsiaouni, Miguel Alvariño Gil, Dr. Bernhard Bauer, Dr. Jens Ackermann, Ulrich Scheele, Nina Roth, Germund Glatz, Holger Müller, Joachim Ballmann (alias „Achim“), Dr. Marco Klingele, Andreas Schwarz, Dr. Guido Leibeling und Dr. Sebastian Dechert danke ich für die vielen unterhaltsamen und lustigen Gespräche (nicht nur über Chemie). „Achim“ danke ich für die Einladungen auf seinem sonnigen Balkon. Ulrich Scheele danke ich für die sehr angenehme Zusammenarbeit im Labor 232.

Ulrich Scheele, Holger Müller, Stamatia Katsiaouni, „Achim“, Dr. Guido Leibeling und Dr. Sebastian Dechert für das Korrekturlesen meiner Arbeit. Insbesondere bedanke ich mich bei Dr. Julia & Dr. Marco Klingele für die „Captain-Futurmässige“ bzw. ultraschnelle Korrektur meiner Arbeit und für ihre Unterstützung während ihrer Zeit in Göttingen.

Prof. Dr. Meyer danke ich dafür, dass er meine Arbeit in seiner Arbeitskreis ermöglicht hat und für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Dr. Sebastian Dechert danke ich für seinen regelmäßigen Kampf mit meine „nano“-Kristalline Verbindungen und Dr. Guido Leibeling für die SQUID-Messungen.

Danke an Panajota Katsiaouni für ihre Hilfe während der Zusammenschreibung dieser Arbeit mit ihren leistungsstarken Computer.

Un grand merci an meinen Eltern und Grosseltern für ihre Unterstützung. Ihr seid immer da, wenn ich Euch brauche.

Meiner Freundin Stamatia Katsiaouni danke ich für ihre Liebe und ihre Unterstützung
(besonders in der letzten Phasen dieser Arbeit).

Ευχαριστω παρα πολυ μαναριμου, φιλακια !

Lebenslauf

Name	Gilles Louis-Lucien Noël
Geburtsdatum	7. Januar 1977
Geburtsort	Guebwiller (Frankreich)
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	französisch
Schulbildung	
1983 - 1988	Ecole Municipale (Grundschule), Meyenheim, Frankreich.
1988 - 1992	College Victor Schölcher, Ensisheim, Frankreich.
1992 - 1995	Lycée Theodore Deck, Guebwiller, Frankreich.
07/1995	Abitur
Hochschulstudium	
09/1995 - 07/1997	Diplôme d'Etudes Universitaires Générales (Vordiplom) an der Université de Haute Alsace, Mulhouse, France.
09/1997 - 07/2002	Master Degree an der Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, Mulhouse, France.
02/2002 - 08/2002	Diplomarbeit bei Degussa, Hanau, Deutschland, mit dem Thema: „Synthese und Entwicklung pulverförmiger Katalysatoren für Hydrierungs- und Dehydrierungs-Reaktionen.“
Promotion	
ab 09/2002	An der Georg-August-Universität Göttingen Thema: „Pyrazolliganden mit Imin-Seitenarmen und ihre zweikernigen Palladium(II)- und Nickel(II)-Komplexe: neue bimetallische Katalysatoren für die Olefinpolymerisation.“

Beschäftigungsverhältnis

09/2002 - 12/2005 Als wissenschaftlicher Angestellter an der Georg-August-Universität Göttingen.

Praktika

08/2000 - 01/2001 Forschungspraktikum in der New Business-Specialty Chemicals Abteilung, BASF AG, Ludwigshafen, Germany. Forschungsprojekt: "Synthese von neue Isoxazoline."

02/2001 - 07/2001 Forschungspraktikum in der New Business-Specialty Chemicals Abteilung, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland. Forschungsprojekt: "Synthese von modifizierte Inorganische Materialien zur Anwendung in der Heterogen Olefin Polymerisation."